

Elektromagnetické a mechanické vlastnosti kompozitů s různou polymerní maticí

Bc. Petr Cviček

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr Cviček**
Osobní číslo: **T15728**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Elektromagnetické a mechanické vlastnosti kompozitů s různou polymerní maticí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii na dané téma s využitím dostupné odborné literatury a internetových zdrojů
2. Připravte polymerní kompozit s různou koncentrací plniva
3. Proveďte mechanické a elektrické měření na daných vzorcích
4. Vypočtete koeficient odrazivosti pro stanovení celkové účinnosti stínění proti elektromagnetickému záření
5. Výsledky vyhodnoťte, proveďte jejich analýzu a shrňte v DP.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. A. V. Lopatin, N. E. Kazantseva, Y. N. Kazantsev, O. A. D'yakonova, J. Vilčáková, and P. Sába. The efficiency of application of magnetic polymer composites as radio-absorbing materials. *Journal of Communications Technology and Electronics*, Volume 53, Issue 5, May 2008, Pages 487-496.
2. Ch. Caloz, T. Itoh *Electromagnetic Metamaterials*, New Jersey: John Wiley & Sons Inc. 2006 ISBN 978-0-471-66985-2
3. A. V. Lopatin, Y. N. Kazantsev, N. E. Kazantseva, J. Vilčáková, and P. Sába. Microwave absorber with a frequency selective surface. Submitted for publication to *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Manuscript no. APO8101073.
4. G. W. Ehrenstein. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Nakladatelství Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
5. C. R. Paul. *Introduction to Electromagnetic Compatibility*, Wiley-Interscience, 2006, ISBN-13: 978-0-471-75500-5
6. elektronické zdroje (ScienceDirect, Wiley)

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2017

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá změnou elektromagnetických a mechanických vlastností kompozitních materiálů plněných grafitem v závislosti na koncentraci plniva a na typu použité matrice. Jako polymerní matrice byly použity epoxidová pryskyřice Bisfenol A diglycidyl ether (DGEBA), polydimetylsiloxan (PDMS), termoplastický polyuretan (TPU) a polyetylen-vinylacetát (EVA). Kompozitní materiály byly připraveny na bázi vodivého plniva grafitu v koncentraci (0-39 obj.%). Na připravených kompozitech byly změřeny dielektrické, elektrické, mechanické vlastnosti a byla prostudována jejich morfologie. Na základě dielektrických parametrů měření byl vypočten koeficient odrazivosti pro stanovení celkové účinnosti stínění proti elektromagnetickému záření. Jako optimální absorbér byl navržen kompozit s polydimetylsiloxanem a grafitem při koncentraci 39 obj. % s tloušťkou 2 mm.

Klíčová slova: grafit, polyetylenvinylacetát, termoplastický polyuretan, DGEBA, polydimetylsiloxan, dielektrické a mechanické vlastnosti, koeficient odrazivosti elektromagnetického záření

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the change of electromagnetic and mechanical properties of graphite-filled composite materials, depending on the concentration of the filler and the type of matrix used. As polymeric matrix were used epoxyresin Bisfenol A Diglycidyl ether (DGEBA), polydimethylsiloxane (PDMS), thermoplasticPolyurethane (TPU) and polyethylene vinyl acetate (EVA). Composite materials were prepared on the basis of a graphite conductive filler in a concentration (0-39 vol. %). The dielectric, electrical, mechanical properties were measured on the prepared composites and their morphology was studied. Based on the dielectric parameters of the measurement, a reflection coefficient was calculated to determine the efficiency of the shielding against electromagnetic radiation. The composite with polydimethylsiloxane and graphite at a concentration of 39 vol. % with a thickness of 2 mm was designed as an optimal absorber.

Keywords: graphite, polyethylene-vinyl acetate (EVA), thermoplasticpolyurethane (TPU), DGEBA, polydimethylsiloxane, dielectric and mechanical properties, reflection coefficient of electromagnetic radiation

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval všem, kteří mě svojí podporou, radou, nebo poskytnutím podkladů umožnili vypracování této diplomové práce. Především děkuji vedoucí práce doc. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. za vedení a užitečné rady při vypracování této diplomové práce. Vladimírovi Babayanovi M.Sc. Ph.D. za pomoc při výpočtu reflexních koeficientů absorbérů. Ing. Markovi Gořalíkovi za spolupráci při přípravě vzorků a zpracování DMA zkoušek.

Motto:

Úspěch je z 1 % inspirace, z 98 % pot a práce, a ze 2 % pozornost k detailům

Phil's-osophy, ModernFamily

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

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	10
1.1 PLNIVA.....	12
1.1.1 Grafit	12
1.2 MATRICE.....	13
1.2.1 Polyetylenvinylacetát	13
1.2.2 Termoplastický polyuretan.....	14
1.2.3 Epoxidová pryskyřice.....	15
1.2.4 Polysiloxan.....	16
2 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ	17
2.1 POLARIZACE DIELEKTRIKA.....	17
2.1.1 Perkolační teorie.....	20
2.2 ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ.....	21
2.2.1 Ochrana před elektromagnetickým zářením	21
2.2.2 Výpočet reflexního koeficientu.....	22
3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	25
3.1 CHOVÁNÍ MATERIÁLŮ V TAHU	25
3.2 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	27
3.3 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	33
4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	34
5 TECHNOLOGICKÁ ZAŘÍZENÍ A PŘÍSTROJE PRO MĚŘENÍ	35
5.1 LABORATORNÍ HNĚTAČ	35
5.2 LIS NA VZORKY	35
5.3 MĚŘENÍ TAHOVÉ ZKOUŠKY	35
5.4 MĚŘENÍ DIELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ	35
5.5 MĚŘENÍ STEJNOSMĚRNÉ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI.....	36
6 SIMULACE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ V PROGRAMU CES SELECTOR 2012	38
7 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	40
7.1 PLNIVO GRAFIT	40
7.2 TERMOPLASTICKÁ MATRICE EVA A GRAFIT.....	40
7.3 TERMOPLASTICKÁ MATRICE TPU A GRAFIT	41
7.4 EPOXIDOVÁ MATRICE DGEBA A GRAFIT	42
7.5 SILIKONOVÁ MATRICE PDMS A GRAFIT	43
8 MORFOLOGIE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	45
9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE	48

9.1	STEJNOSMĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST	48
9.2	DIELEKTRICKÁ MĚŘENÍ	51
9.2.1	Komplexní permitivita kompozitu: EVA a grafit	51
9.2.2	Komplexní permitivita kompozitu: TPU a grafit	52
9.2.3	Komplexní permitivita kompozitu: EP a grafit	54
9.2.4	Komplexní permitivita kompozitu: PDMS a grafit	55
9.3	VÝPOČET STRÍDAVÉ VODIVOSTI	57
10	MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	61
10.1	TERMOPLASTICKÁ MATRICE EVA A GRAFIT	61
10.2	TERMOPLASTICKÁ MATRICE TPU A GRAFIT	62
10.3	REAKTOPLASTOVÁ MATRICE EP A GRAFIT	63
10.4	ELASTOMERNÍ MATRICE PDMS A GRAFIT	64
11	DYNAMICKO-MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA)	66
12	VÝPOČET REFLEXNÍHO KOEFICIENTU KOMPOZITŮ	70
	ZÁVĚR	74
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	75
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	78
	SEZNAM OBRÁZKŮ	79
	SEZNAM TABULEK	82
	SEZNAM PŘÍLOH	83

ÚVOD

Historie kompozitů započala již v dávnověku výrobou hliněných cihel vyztužených slámou. Lidé si již tehdy všimli, že využitím dvou materiálů může vzniknout materiál s výhodnějšími vlastnostmi.

V současnosti se kompozitní materiály řadí mezi lehké materiály v porovnání s klasickými surovinami jako je dřevo nebo kovy. Jejich nízká hmotnost je důležitá při využití v automobilovém a leteckém průmyslu, kde nižší hmotnost vede k nižší spotřebě paliva nebo k vyšší rychlosti. Výhodou polymerních kompozitů je možnost změny vlastností formou změny matrice nebo plniva. Výběrem plniva můžeme ovlivnit pevnost, nehořlavost (v oblasti protipožárních bariér), tepelnou a elektrickou vodivost (ochrana proti tvorbě statického náboje) nebo odolnost proti nárazu (neprůstřelné vesty).

Dopravní prostředky a zvláště letadla (např. Boeing 787, Dreamliner) jsou dnes vyrobena ve větší míře z kompozitních materiálů než kovových. Letadla a automobily také obsahují čím dál více elektronických zařízení a důležitou otázkou se stává možnost stínění elektrických a magnetických polí, a to jak od vnějších zdrojů (radary, blesky), tak i od vzájemného rušení navzájem.

Historicky byly ke stínění používány kovy, ale jejich nevýhodou je příliš vysoká hodnota hustoty a také jejich odrazivost, kde elektromagnetického vlna se dále šíří do okolí. To je nevýhodné, pokud má být zařízení neviditelné pro radary. Od druhé světové války proto započal výzkum absorpčních materiálů na bázi polymerní matrice a plniv.

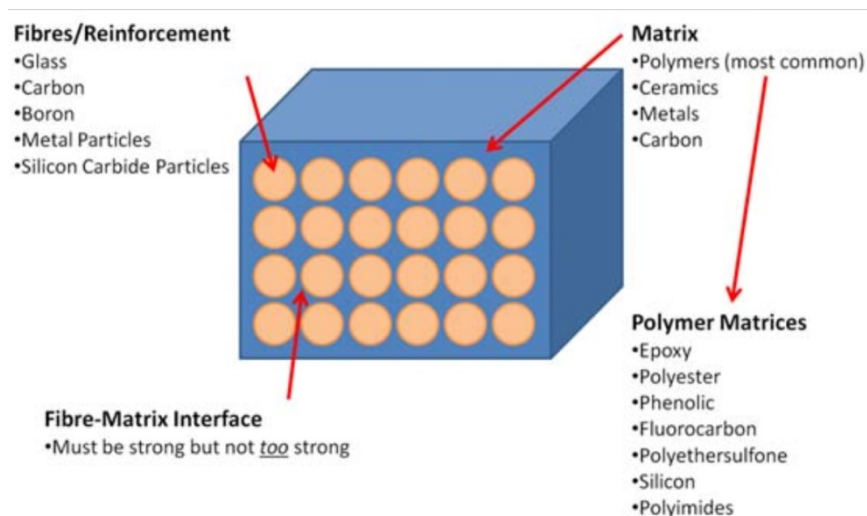
Důležitým faktem ve vývoji kompozitů je to, že plniva musí být elektricky vodivá jako např. (uhlíková vlákna, grafit, saze, uhlíkové nanotrubičky).

V rámci diplomové práce se budu věnovat vlivu polymerní matrice v kompozitech plněných grafitem na výsledné elektromagnetické a mechanické vlastnosti. Cílem mé studie bude navrhnout vhodný absorbér elektromagnetického záření.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Struktura kompozitních materiálů je relativně jednoduchá. Kompozity se skládají ze dvou fází a to fáze spojitě (matrice) a nespojitě (plniva). Fáze nespojitá tzv. plnivo má převážně vyztužující účinek. Naproti tomu fáze spojitá má funkci ochrany výztuže proti mechanickému poškození celého kompozitu a zajišťuje zafixování plniva a slouží k přenosu mechanického namáhání do výztuže.



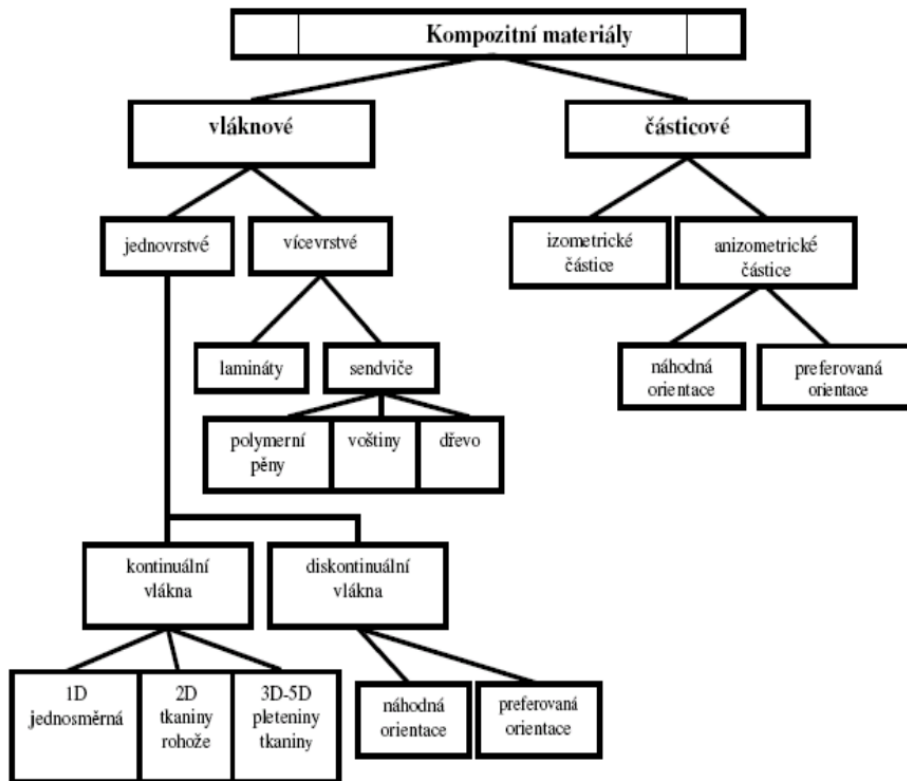
Obr. 1 Obecná struktura kompozitního materiálu [1]

Mezi výhody kompozitních materiálů patří kombinace vlastností matrice a plniva, jejímž cílem je úspora hmotnosti, zvýšení pevnosti, zlepšení stínících vlastností proti elektromagnetickému záření nebo zvýšení elektrické vodivosti, snížení celkové hmotnosti výsledného produktu atd. Další výhodou polymerních kompozitů je jejich odolnost proti korozi na rozdíl od kovových materiálů.

Kompozitní materiály, zvláště ty s vláknitými plnivy, se vyznačují odlišnými mechanickými vlastnostmi pro různé směry zatížení. Tuto vlastnost nazýváme anizotropie. Pro zatížení v jednom směru se používají jednosměrně orientované plnivo, pro složitější zatížení se používá více vrstev různě orientované výztuže.

Některé kompozitní materiály se vyznačují tzv. synergismem, kdy spojením vlastností obou složek kompozitu vzniká materiál, který má lepší vlastnosti, než při pouhém poměr-

ném sečtení vlastností jednotlivých složek. Vznikají tak materiály se zcela novými vlastnostmi.



Obr. 2 Rozdělení kompozitů [2]

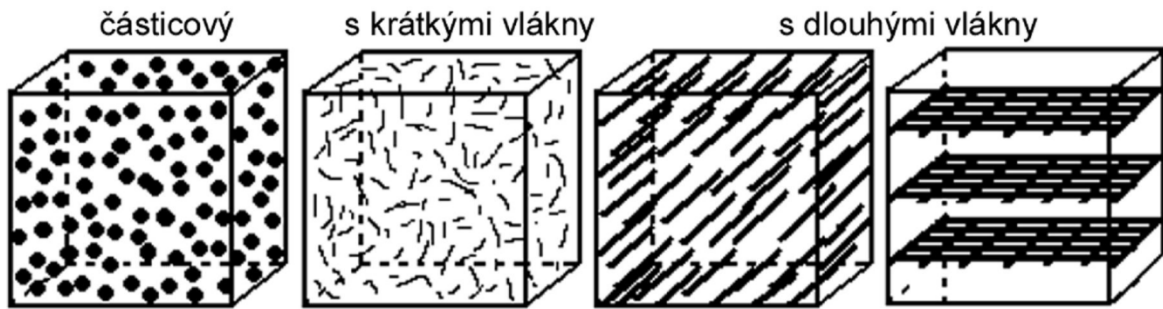
Kompozity dělíme dle různých parametrů.

Podle tvaru plniva

Mezi prakticky použitelné typy plniv podle tvaru patří:

- a) částicové
- b) vláknové
 - s krátkými vlákny
 - s dlouhými vlákny

Rozměry části v částicových kompozitech jsou ve všech směrech přibližně stejné a převážně sférického tvaru, ale mohou mít i nepravidelný tvar (tyčinky, destičky a vločky). Pokud je tvar výztuže vlákno, jedná se vláknové kompozity. Různé typy uspořádání vláken v kompozitu lze sledovat na následujícím obrázku.



Obr. 3 Kompozity s různými typy výztuže

Dle použité délky vláken se často rozdělují na materiály vyztužené krátkými vlákny - krátkovláknové (L/D menší než 100) a materiály vyztužené dlouhými vlákny – dlouhovláknové (L/D větší než 100). Použití krátkovláknových výztuží je běžné u výrobků vytlačovaných, naproti tomu se dlouho vláknové plniva používají spíše u pultruzních profilů.

1.1 Plniva

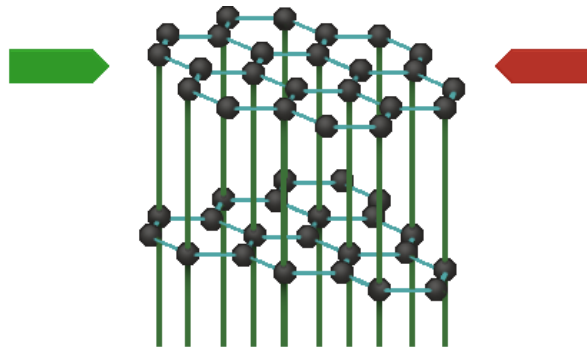
Mají za úkol nejen zlepšit mechanické vlastnosti, ale dají se také využít jiné fyzikální vlastnosti použitého plniva. Mezi takové vlastnosti patří: elektrická a tepelná vodivost. Zástupcem těchto plniv jsou například uhlíková vlákna, saze, grafit a nanotrubičky. Na rozdíl od použití kovových plniv nabízí plniva typu grafit, saze apod. úsporu hmotnosti. Tyto kompozity pak lze využít v oblasti gumárenského průmyslu, elektroniky a optoelektroniky a dále pak jako absorbéry elektromagnetického záření.

1.1.1 Grafit

Grafit je nerost obvykle obsahující příměsi jílových minerálů nebo organických složek. Je tvořen uhlíkem stejně jako saze, diamant, uhlíkové nanotrubičky nebo fullereny. Jejich rozdílné vlastnosti jsou určeny různou strukturou uspořádání atomů. Grafit je tvořen kovalentně spojenými uhlíky v hexagonální struktuře, tvořící rovnoběžné vrstvy. Ty jsou navzájem propojeny slabými van der Waalsovými silami. To způsobuje jeho nízkou tvrdost a snadný otěr. Grafit tvoří šupinky. Barva je černá s kovovým leskem. Grafit se používá na výrobu tužek, elektrod, kelímků pro hutnictví nebo na maziva ložisek [3].

Grafitové krystaly jsou složeny z vrstev. Každá vrstva se skládá z šesti členných kruhů uhlíkových atomů. Každý atom uhlíku používá 3 valenční elektrony na vytvoření vazby se

sousedními atomy. Čtvrté delokalizované elektrony se mohou volně pohybovat ve vrstvě a mohou tak vést elektrický proud.



Obr. 4 Vodivost grafitu ve vrstvě [4]

Grafit tak může vést proud pouze uvnitř uhlíkové vrstvy. Kolmo na vrstvu je grafit izolant. Tyto různé vlastnosti v různých směrech se nazývají anizotropie. V komerčně dostupném grafitu je množství náhodně uspořádaných malých krystalů, takže dochází k dotyku vrstev a proud je pak veden ve všech směrech [4].

Využití grafitu v plastikářském průmyslu je široké. Používá se jako plnivo zvyšující elektrickou vodivost polymerů, zpomalovač hoření, absorbér infračerveného záření, pro stínění elektromagnetické radiace, mazivo, přísada zvyšující tepelnou vodivost [5].

Při přípravě vodivých kompozitů se používá i expandovaný (exfoliovaný) grafit [6]. Ten vzniká úpravou grafitu. Mezi grafénové vrstvy v grafitu se interkalují látky, které se po vystavení prudkému růstu teploty přemění v plyn a tlakem od sebe oddělí vrstvy grafitu. Tím dojde ke zvýšení objemu 300x, snížení hustoty a k 10-ti násobnému zvýšení povrchové plochy [7].

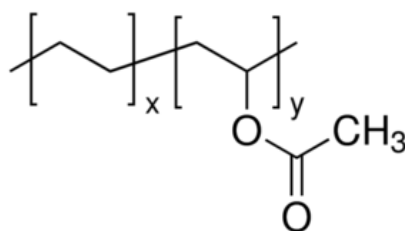
1.2 Matrice

1.2.1 Polyetylenvinylacetát

Polyetylenvinylacetát (EVA) je kopolymer polyetylenu a polyvinylacetátu. Podíl vinylacetátu významně ovlivňuje vlastnosti kopolymeru. Jedná se extrémně elastický materiál podobný kaučuku s dobrou houževnatostí, který je obecně považován za netoxický. Eva je 3x flexibilnější než nízkohustotní PE (LDPE). Je možné ji prodloužit až o 750% a dosahuje teploty tečení T_f při 96°C. Zároveň má dobré bariérové vlastnosti, transparentnost, nízkoteplotní houževnatost, odolnost proti UV záření a při používání neuvolňuje žádný nebo

minimální zápach. Z materiálu je možné vyrobit EVA pěnu používanou ve sportovních výrobcích na cyklistická sedadla, držadla, výplně pro helmy a wakeboardy [8].

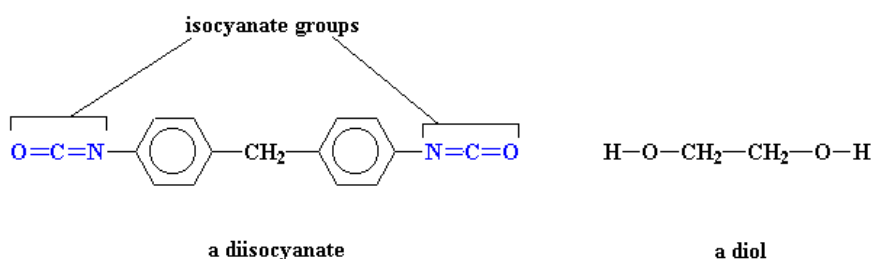
Tento termoplastický materiál se používá pro výrobu podešví v obuvnictví, pro izolaci kabelů a drátů. Polymer EVA v medicíně nahrazuje PVC u katetrů a obalů na roztoky. Vzhledem k dobrým vlastnostem při nízkých teplotách se používá na těsnění nebo se v potravinářském průmyslu využívá jako elastický obalový materiál, který zabraňuje vzniku trhlin v obalech [9] [10].



Obr. 5 Strukturální vzorec etylen vinylacetát kopolymeru

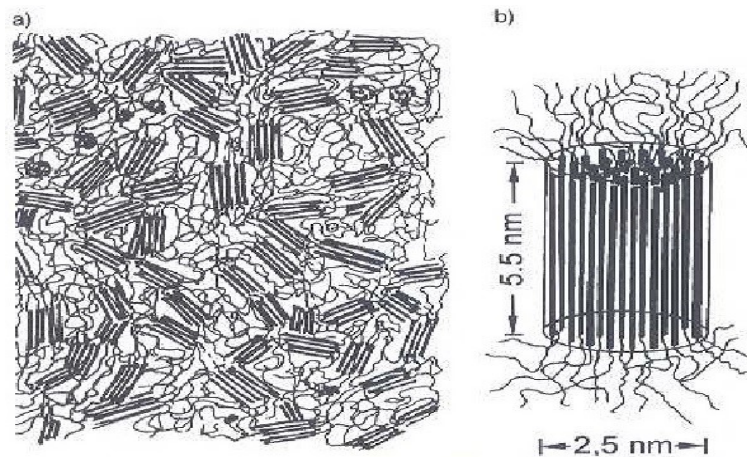
1.2.2 Termoplastický polyuretan

Termoplastický polyuretan (TPU) má mnoho způsobů využití, zahrnující automobilové díly (panely, pěny), sportovní zboží, obuv, nafukovací rafty nebo extrudované folie a profily. Je oblíben i mezi výrobci obalů na mobilní telefony nebo notebooky. Využívá se pro výrobu vstříkovaných dílů nebo identifikačních čipů pro zvířata.



Obr. 6 Strukturální vzorec diisokyanátu a diolu [11]

Termoplastické polyuretany jsou lineární blokové kopolymery složené z tvrdých a měkkých segmentů vytvořených reakcí diisokyanátů s dioly.



Obr. 7 Terciární struktura rozptýlených tvrdých segmentů propojených a) lineárními měkkými segmenty a b) válcový model tvrdé domény [12]

Měkké segmenty jsou spíše dlouhé a s nízkou polaritou, zatímco tvrdé segmenty jsou vysoce polární a kratší. Polarita tvrdých segmentů způsobuje jejich přitažlivost a shlukování do pseudokrystalických oblastí umístěných v pružné matici. Pseudokrystalické oblasti fungují jako fyzikální zesíťování, které má za důsledek elastické vlastnosti TPU. Na rozdíl od kaučuků však toto síťování zmizí po zahřátí a umožňuje tak použití metod extruze, vstřikovávání a lisování a znovu zpracování odpadu z výroby [13].

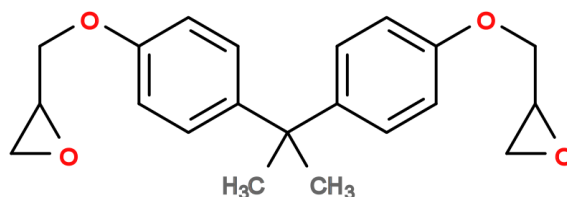
1.2.3 Epoxidová pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou definovány jako látky obsahující více než jednu epoxidovou skupinu. Tato skupina je vysoce reaktivní. Epoxidové pryskyřice jsou reaktoplasty (termosety) a po vytvrzení je není možné dále upravovat. Používají se jako lepidla, laky, povrchové úpravy, zapouzdření materiálů a lamináty. Epoxidy jsou velmi dobrými izolanty a mají nízké smrštění, dobrou přilnavost ke kovům, odolnost k vlhkosti a teplotním a mechanickým šokům.

Epoxidy dělíme na skupiny:

- Glycidylové
- Glycidylaminové
- Novolakové

Mezi nejpoužívanější epoxidové pryskyřice patří Bisphenol-A diglycidyl ether (DGEBA).



Obr. 8 Strukturní vzorec DGEBA [14]

Jedná se bezbarvou, tekutou látkou, která taje těsně nad pokojovou teplotou. DGEBA je v centru pozornosti jako potenciální endokrinní disruptor, tj. látka která zasahuje do normální funkce endokrinního systému člověka a zvířat a proto je její vliv pozorně sledován.

Pryskyřice se vytvrzuje pomocí polyaminů, aminoamidů nebo fenolů.

1.2.4 Polysiloxan

Silikony se řadí mezi anorganicko-organické polymery s chemickým vzorcem $[R_2SiO]_n$ kde R představuje organickou skupinu jako např. metyl, etyl nebo fenyl, která je známá jako polymerní siloxan nebo polysiloxan. Jejich hlavní řetězec je složen z křemíku a kyslíku tzv. siloxanové skupiny ($-Si-O-$), kde na křemík jsou navázány organické skupiny.

Monomerem pro přípravu silikonových kaučuků jsou cyklické siloxany, které polymerují za přítomnosti silných kyselin nebo zásad.

Polysiloxany vynikají možností aplikace v širokém teplotním intervalu.

V nevulkanizovaném stavu jsou bezbarvé, často tekuté, po vulkanizaci pružné. Tyto elastomery se vyznačují vysokou tepelnou odolností a vysokou ohebností za nízkých teplot. Teplota použití pro dlouhodobé aplikace je přibližně do 205 °C, krátkodobě mohou být použity do 400 °C. Běžný teplotní rozsah pro použití silikonových kaučuků je od – 60 °C do 180 °C. Jsou odolné proti povětrnosti a ozonu. Ke kladným vlastnostem toho materiálu patří výborné elektroizolační vlastnosti. Jsou méně odolné proti kyselinám a zásadám. Nevýhodou těchto materiálů je také vysoká cena. Mezi nejčastější použití patří medicínské aplikace, elektroizolace, letectví a kosmonautika.

2 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ

Polymery v oblasti elektroniky a elektrotechniky našly uplatnění jako: ochranné materiály, dielektrika (izolanty), konstrukční plasty. Dále plněné polymery vodivým plnivem nachází uplatnění pro antistatické účely a jiné.

Dielektrikum (z řeckého dia = skrz) zavedl roku 1839 M. Faraday, aby se dala označit látka, skrze kterou může procházet elektrické pole. Náboje v dielektriku jsou víceméně vázány a nemohou se vlivem elektrického pole pohybovat tak jako je tomu u vodičů. Bez speciálních úprav se prakticky všechny polymerní materiály chovají jako nevodiče. Polymerní látky se chovají jako dielektrika elektricky polarizovatelná a to různě dle toho zda jde o elektrické pole stejnosměrné, nebo střídavé.

2.1 Polarizace dielektrika

Přestože dielektrikum neobsahuje žádné volné elektrické náboje a jeví se navenek jako neutrální, je složeno z velkého množství částic, které vázaný elektrický náboj obsahují (např. atomy, molekuly, ionty apod.). Vnější elektrické pole může na tyto částice působit, čímž je ovlivňováno rozložení elektrického náboje v dielektriku. Změněné rozložení nábojů pak zpětně ovlivňuje působící pole. Chování dielektrika ve vnějším elektrickém poli udává komplexní permitivita [15].

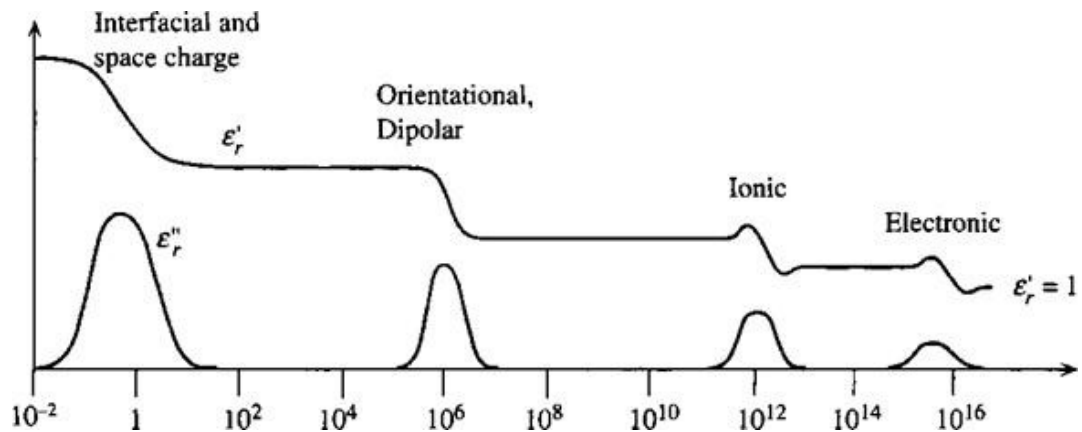
$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1)$$

ε – komplexní permitivita, ε' – reálná část permitivity, ε'' – imaginární část permitivity.

Užitečné je vyjádřit poměr mezi imaginární a reálnou částí permittivity:

$$\operatorname{tg} \delta_E = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2)$$

kde δ_E je ztrátový úhel. Ten lze použít ke klasifikaci materiálů. Materiály s $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \gg 1$ jsou považovány za vodiče, zatímco $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \ll 1$ jsou dielektrika (izolátory). Frekvenční závislost reálné a imaginární permitivity pro dielektrika je schematicky znázorněna na obr. 9. Permitivita je schopnost dipólového momentu změnit orientaci podle změny externího elektrického pole. Při vysokých frekvencích již nejsou některé dipóly schopné rotovat tak rychle jako externí pole a reálnou část permitivity již neovlivňují.



Obr. 9 Frekvenční závislost reálné a imaginární části permitivity pro dielektrika [16]

Reálná část zvaná též relativní permitivita (dielektrická konstanta) vyjadřuje poměr kapacity kondenzátoru s dielektrikem a s vakuem. Imaginární část ϵ'' souvisí s dielektrickými ztrátami potažmo elektrickou vodivostí.

Vložení dielektrika do elektrického pole nastává jev, který se nazývá polarizace dielektrika. Polarizace dielektrika může vzniknout různým mechanismem:

- a) posuvem elektronů vůči kladným jádrům - elektronová polarizace
- b) vzájemným posuvem atomů v molekule - atomová polarizace

V praxi se vyskytují společně. U polárních dielektrik se ještě může uplatnit

- c) natočení dipólů ve směru elektrického pole - orientační polarizace

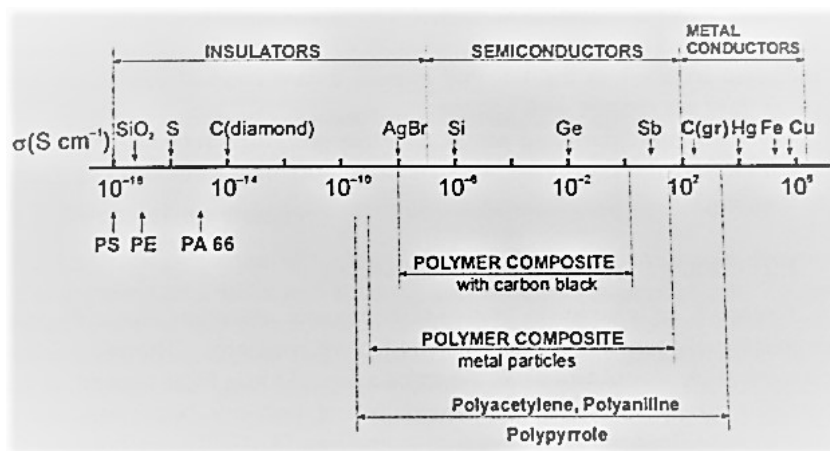
U heterogenních systémů je dominantní polarizace na mezifázovém rozhraní

- d) akumulace nosičů náboje na mezifázovém rozhraní - mezifázovou polarizací [17]

Elektrická vodivost materiálů. S postupnou zvyšující se tendencí použití plastů v oblasti elektroniky a elektrotechniky stoupá poptávka po nových materiálech vhodných pro tyto účely. Výzkum zahrnuje modifikaci již známých plastů pomocí plnění, kopolymerace atd. Dále také zkoumá technologie zpracování - nové zpracovatelské stroje, formy, způsoby polymerace apod [18].

Látky jsou elektricky vodivé, pokud obsahují elektricky nabitě částice, které se mohou volně pohybovat. U kovů vodivost zajišťuje kovová vazba, kterou tvoří volný pohyb valenčních elektronů (sdílených kovovými atomy) v celém kovovém krystalu. Nazýváme je elektronovým plynem. Pokud kovy připojíme k napětí, mohou se elektrony volně pohybo-

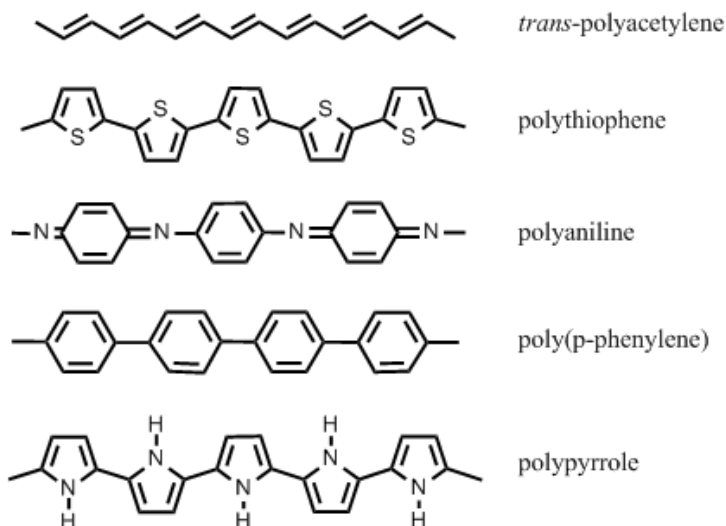
vat skrz kov ve směru napětí a vytváří tak elektrický proud. Pohyb elektronů v kovech nemá vliv na vlastnosti vodiče a vodivost s vyšší teplotou klesá. Dalším typem vodivosti je vedení proudu v iontových roztocích. Iontové roztoky např. soli, kyseliny a zásady obsahují kladně a záporně nabitě ionty. Kladně nabitě ionty nazýváme kationty a záporně nabitě nazýváme anionty. V pevném stavu jsou ionty vázány v krystalové mřížce a nemohou se tak pohybovat. Po rozpuštění nebo roztavení dojde k uvolnění iontů. Pokud připojíme napětí, dojde k pohybu iontů (kationtů ke katodě a aniontu k anodě) ve směru napětí a tím k vedení elektrického proudu [4].



Obr. 10 Klasifikace materiálů dle elektrické vodivosti [19]

Dle elektrické vodivosti rozlišujeme materiály na izolanty, polovodiče a vodiče. Většina polymerů jsou izolanty a pro dosažení jejich elektrické vodivosti je potřeba přidat vodivá plniva (grafit, saze, CNT, kovové částice).

Existuje i skupina vodivých polymerů tzv. „syntetických kovů“, které byly poprvé objeveny potvrzením elektrické vodivosti polyacetylénu v roce 1977. Následovala syntéza vodivého polypyrrolu Diazem v roce 1979.



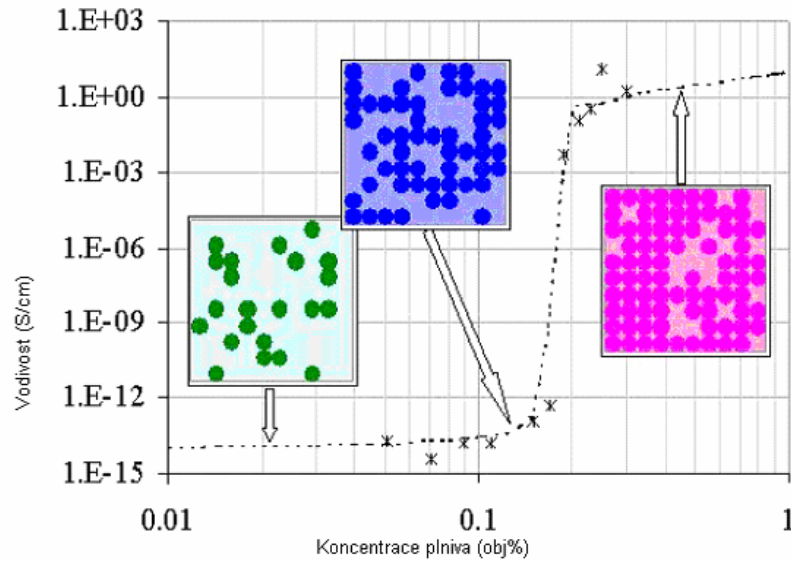
Obr. 11 Vodivé polymery

Podmínkou vodivosti u těchto polymerů je řada konjugovaných střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb, která je charakteristická pro vodivé polymery. Vodivost je však při pokojové teplotě nízká. Většina těchto polymerů, pokud není dopována elektrochemickou oxidací nebo redukcí, je považována za izolant. [20]

2.1.1 Perkolační teorie

Perkolační teorie popisuje souvislost mezi vodivostí a koncentrací plniva náhodně rozptýlených vodivých částí v nevodivé matici. Perkolační teorie přináší možnost studia neuspořádaných struktur a objektů složitých, nepravidelných tvarů (amorfní látky, příměsové polovodiče, polymery atd.). Převážná část polymerů patří do skupiny izolantů. Izolantem se rozumí takový materiál, u kterého pravděpodobnost přenosu náboje mezi dvěma vodivými místy klesá se šířkou vrstvy mezi nimi. Přenos proudu je závislý na existenci řetězce, který je tvořen vodivými částicemi [21].

Perkolační teorie se zabývá výpočtem pravděpodobnosti vytvoření vodivé cesty. Perkolačním prahem je pak nazvána minimální koncentrace plniva, při které dochází k vytvoření první vodivé cesty, přes celý objem měřeného materiálu. Na následujícím obrázku je příklad závislosti elektrické vodivosti na koncentraci plniva.



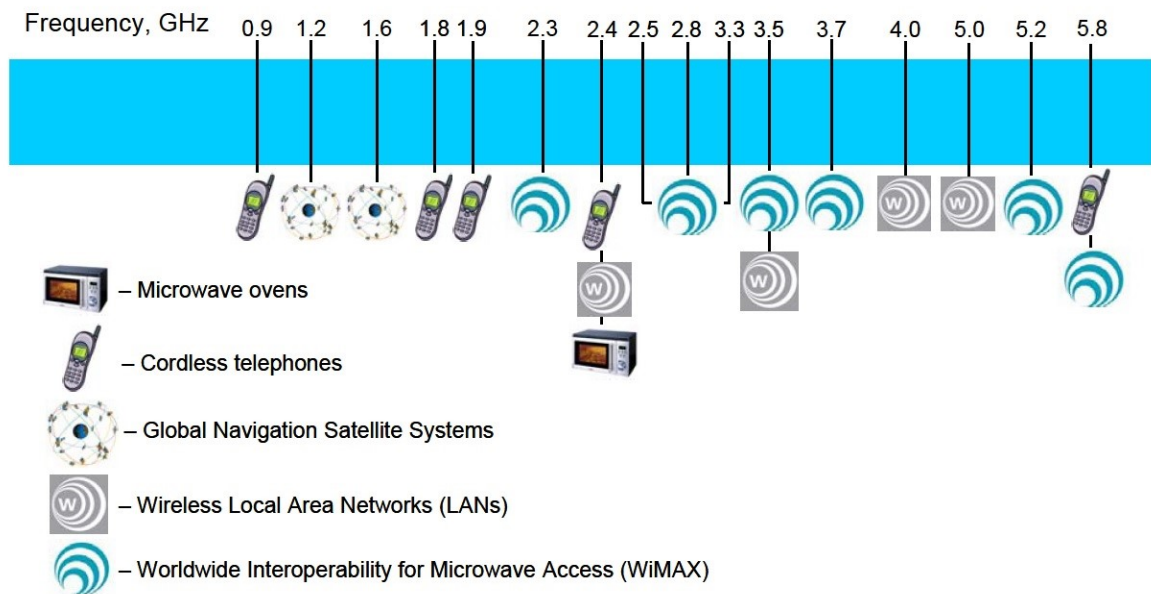
Obr. 12 Závislost měrné elektrické vodivosti na koncentraci plniva [22]

2.2 Elektromagnetické stínění

Polymerní kompozity mohou sloužit jako absorbery elektromagnetických vln v pásmu radiových vln (RF) a mikrovln (MW). Těm byla věnována pozornost v oblasti výzkumu již od 2. světové války. Uplatnění nacházely v oblasti vojenského průmyslu při maskování periskopů a šnorchlů ponorek (tzv. Jaumanův absorber). Ve dvacátém století se jejich rozvoj dále zrychlil s cílem vyrobit radarem neviditelná letadla (stealth) a také s rozšířením elektronických zařízení v průmyslu a v domácnostech (počítače, mobilní telefony). Snahou je ochránit lidský organismus od vyzařovaného elektromagnetického záření [23].

2.2.1 Ochrana před elektromagnetickým zářením

Do současnosti zatím nebyly prokázány škodlivé vlivy RF a MW záření na člověka. Pásmo v oblasti frekvencí mezi 1-10 GHz je však využíváno ke komunikaci základnových stanic, mobilních telefonů, bezdrátového internetu a vzdálenost k těmto vysílačům se zvláště v městské výstavbě snižuje.



Obr. 13 Využití frekvence v pásmu GHz [23]

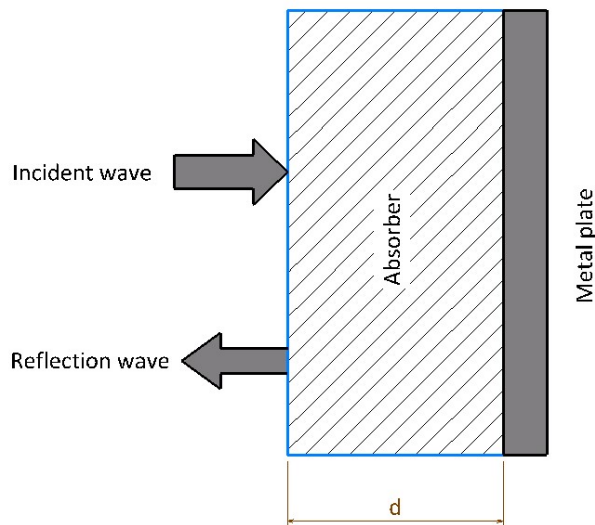
Světová zdravotnická organizace (WHO) konstatuje ve zprávě z října 2014: „K dnešnímu dni nebyly prokázány žádné škodlivé zdravotní účinky vlivem používání mobilních telefonů“. S ohledem na následující fakta je sledování vlivu dále bedlivě a podrobně sledováno a zkoumáno.

- mobilní telefony používá celosvětově 6,9 miliardy obyvatel
- elektromagnetická pole produkovaná mobilními telefony jsou Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) klasifikována jako možný karcinogen pro člověka
- studie sledující dlouhodobé vlivy používání mobilních telefonů stále pokračují

Kromě tepelného vlivu radiového záření je tato oblast dále bedlivě sledována a jsou zkoumány hlavně vlivy tzv. netermálních efektů, které zahrnují RF/MW záření v intenzitách pod úroveň tepelného efektu [24].

2.2.2 Výpočet reflexního koeficientu

Účinnost stínění je daná převážně absorpční složkou, která je výrazně větší než útlum odrazem. Pro výpočet reflexního koeficientu jsme použili model jednovrstvého absorbéru, který se skládá z vrstvy kompozitního materiálu o tloušťce d , spolu s kovovou vrstvou (obr.14) [25].



Obr. 14 Schéma absorberu s kovovou odrazivou vrstvou

Pro tento model je absorpce elektromagnetické energie funkcí frekvence záření. Reflexní koeficient (R) může být vypočítán ze změřených hodnot komplexní permitivity a permeability v daném frekvenčním rozsahu a tloušťce absorberu dle následujících rovnic:

$$R = 20 \log \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right| \quad (3)$$

Z_0 – impedance vlny okolního prostředí před a za stínící přepážkou [Ω], kde $Z_0 = 1$,

Z – impedance vodivého prostředí kovové vrstvy [Ω], R – reflexní koeficient [dB]

Normalizovaná vstupní impedance může být spočtena dle rovnice:

$$Z_n = j \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tan \left(\frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu^* \epsilon^*} d \right) \quad (4)$$

Z_n - vstupní impedance na rozhraní vzduch kompozit, c - rychlost světla,

f - frekvence [Hz], d - tloušťka vrstvy absorberu [m],

ϵ^* a μ^* - komplexní permitivita a permeabilita

Pokud je splněna podmínka $Z=1$, pak nedochází k odrazu záření od absorberu. Pro skutečné materiály jsou výpočty pouze přibližné. Abychom získali požadovanou frekvenci, f_0 , a tloušťku absorberu, d_0 , které vyhovují nejlépe požadovaným podmínkám, používáme numerickou metodu.

f_0 – požadovaná frekvence, d_0 – minimální potřebná tloušťka

$$d = d' + jd'' = \frac{c}{2\pi\sqrt{\mu^*\varepsilon^*}} \arctan\left(-j\sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}}\right) \quad (5)$$

Rovnice (5) představuje výpočet parametru d v závislosti na frekvenci f [23].

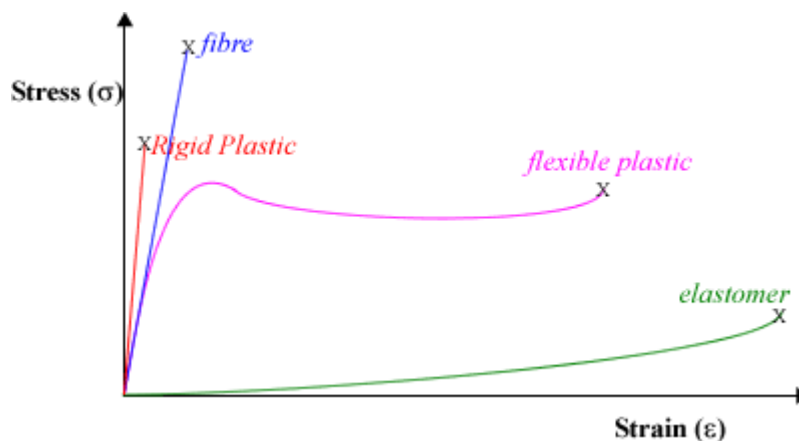
3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Polymery projevují různé druhy chování pod vlivem tlakových a tahových sil. Podle tvaru tahové křivky je rozdělujeme na:

- křehké (pevné)
- flexibilní plasty
- vlákna
- elastomery [26]

3.1 Chování materiálů v tahu

Tahová zkouška patří mezi nejrozšířenější metody k získání mechanických vlastností materiálů. Předpisy pro její provedení určuje norma ČSN EN 10002. Vzorek kruhového nebo obdélníkového průřezu je upnut na obou koncích a namáhán silou posunem čelistí. V těch je umístěn senzor, který detekuje tahovou sílu. Výsledkem tahové zkoušky je diagram závislosti napětí na deformaci jak ukazuje následující obrázek.



Obr. 15 Tahová křivka polymerů [26]

Tahová křivka popisuje chování polymeru pod vlivem napětí při vznikající deformaci. Začátek křivky až po mez úměrnosti určuje Youngův modul. Křivka je v této oblasti lineární a deformace jsou vratné. Jedná se o chování materiálu, které je v souladu s Hookovým zákonem. Rozpětí modulu je u polymerů široké od několika MPa u elastomerů, až po 130 GPa jako např. u Kevlaru. Chování vláken a pevných plastů je podobné a oba druhy vykazují vysokou odolnost proti deformaci. Na rozdíl od flexibilních polymerů se pevné

plasty prodlouží před prasknutím jen velmi málo (1 až 3 %) a jsou proto křehké. Toto chování je charakteristické pro amorfni a semikrystalické polymery při teplotách pod skelným přechodem. Mezi ně patří materiály jako je polystyren (PS) nebo polymetylmakrylát (PMMA), které mají vysokou teplotu skelného přechodu a chovají se jako pevné plasty [26] [27].

Podobně se projevují i vlákna jako je Nylon nebo Kevlar, které mají vysokou hodnotu pevnosti v tahu, ale dosahují nízké hodnoty prodloužení při deformaci. Vláknité polymery jsou vysoce krystalické díky silným mezi molekulovým vazbám (např. polární vazba nebo vodíkové můstky v polyamidech). Mechanické protahování (dloužení) je používáno k získání vysoce orientovaných vláken.

Flexibilní plasty mají střední hodnotu modulu a dosahují vysoké hodnoty protažení (až 800 %). Polyetylén (PE) a polypropylén (PP) jsou příklady flexibilních plastů schopných velkého prodloužení před přetržením. Flexibilní plasty jsou většinou semikrystalické polymery jejichž amorfni oblast je nad teplotou skelného přechodu. Jak je vidět na tahové křivce, při malých deformacích se chovají elasticky a deformace je vratná. Při další deformaci se změna stává trvalou (nevratnou). Tím se odlišují od elastomerů, které se vracejí do původního stavu, když napětí povolí.

Elastomery jako je polyisoprén nebo polybutadien (PB) mají nízký modul a jsou snadno deformovatelné. Jsou schopné extrémního prodloužení (500 až 1000 %). A vracejí se do původního tvaru poté, co přestane působit deformační síla. Mezi elastomery patří také termoplastický polyuretan (TPU) a polysiloxan [26].

Tahová zkouška funguje na principu deformace vzorku oddalováním čelistí, kterou vzniká napětí ve vzorku

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6)$$

kde

σ je vyhodnocovaná hodnota tahového napětí, vyjádřená v MPa;

F je příslušná naměřená hodnota síly, vyjádřená v N;

A je plocha počátečního příčného průřezu zkušební tělesa, vyjádřená v mm²

Prodloužení vzorku je vypočteno dle vzorce:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \text{ a } \varepsilon = 100 \times \frac{\Delta L_0}{L_0} (\%) \quad (7)$$

kde

ε je vyhodnocovaná hodnota poměrného prodloužení, vyjádřená jako bezrozměrný poměr nebo v procentech;

L_0 je počáteční měřená délka zkušebního tělesa, vyjádřená v milimetrech;

ΔL_0 je zvětšení délky zkušebního tělesa, vyjádřená v milimetrech

Z naměřeného tahového napětí a poměrného prodloužení lze vypočítat modul pružnosti v tahu (Youngův modul)

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (8)$$

kde

E_t je modul pružnosti v tahu, vyjádřený v MPa;

σ_1 je napětí v MPa, naměřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,0005$;

σ_2 je napětí v MPa, naměřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_2 = 0,0025$;

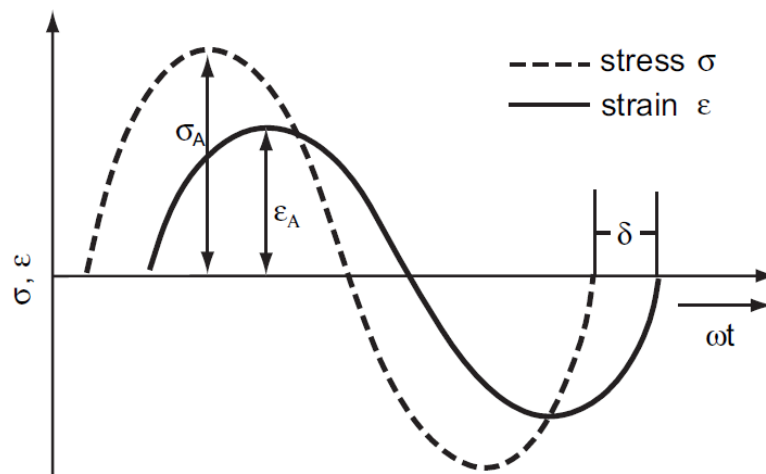
3.2 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) patří k nejčastěji využívaným metodám při zkoumání viskoelastického chování polymerů. Sledování dynamicko-mechanických vlastností polymerů přispívá ke znalostem polymerních systémů .

DMA může být definována jako aplikace oscilační síly na vzorek a následná analýza materiálové odezvy na působící sílu. Vzorek je cyklicky namáhán měnícím se napětím nebo je cyklicky deformován na určitý stupeň deformace.

Stejně jako u statických zkoušek lze vzorek zatěžovat v tlaku, tahu, smyku nebo ohybu.

DMA vytváří oscilační sílu, způsobující sinusoidální namáhání aplikované na vzorek, který generuje sinusoidální deformaci. Měřením amplitudy deformace na vrcholu sinusové vlny a zpoždění mezi napěťovými a deformačními vlnami, mohou být vypočítány položky jako moduly, viskozita a tlumení [28].



Obr. 16 Průběh napětí a deformace pro čistě elastický materiál [28]

Komplexní modul pružnosti E^* je definován jako poměr napěťové amplitudy k deformační amplitudě a reprezentuje tuhost materiálu. Velikost komplexního modulu je definována jako:

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (9)$$

Komplexní modul se skládá ze soufázového modulu E' (reálná část) a ztrátového modulu E'' (imaginární část). Jsou to dynamicko-elastické charakteristiky a jsou materiálově specifické. Jejich velikost závisí na frekvenci stejně jako na podmínkách měření a historii vzorku.

Soufázový modul E' představuje tuhost viskoelastického materiálu a je úměrný energii uchované během zatěžovacího cyklu. Zhruba odpovídá elastickému modulu pro jediné, rychlé namáhání při nízkém zatížení a reverzibilní deformaci.

Ztrátový modul E'' je úměrný energii rozptýlené během jednoho zatěžovacího cyklu. Představuje například energii ztracenou jako je teplo a je tedy měřítkem vibrační energie, která byla během vibrací přeměněna a nemůže být obnovena. Hodnoty modulu jsou vyjádřeny v MPa.

Reálná část modulů může být použita pro hodnocení elastických vlastností a imaginární část pro viskózní vlastnosti.

Fázový úhel δ vyjadřuje fázový rozdíl mezi dynamickým napětím a dynamickou deformací ve viskoelastickém materiálu vystavenému sinusoidálním oscilacím. Fázový úhel je udáván v radiánech (rad)

Ztrátový faktor $\tan \delta$ je poměr ztrátového modulu k soufázovému modulu. Je to míra ztracené energie, vyjádřená z hlediska znovu využitelné energie, a představuje mechanické tlumení, nebo vnitřní tření ve viskoelastickém systému. Ztrátový faktor $\tan \delta$ je uváděn jako bezrozměrné číslo. Vysoká hodnota $\tan \delta$ říká, že materiál má vysokou, neelastickou deformační složku, zatímco nízká hodnota ukazuje na takový, který je více elastický.

Měřící principy

Existují dva základní principy DMA měření. Deformačně řízené testy, které zavádějí sinusoidální deformaci na vzorek a měřící napětí. Silově řízené testy zavádějí dynamické sinusoidální napětí a měřící deformaci. Dynamického zatížení může být v podstatě dosaženo při volných vibracích, nebo při silových vibracích. Rozlišujeme dva typy přístrojů: na krut; na ohyb, tah, tlak smyk

Volné vibrace

Při volných torzních vibracích je jeden konec vzorku pevně uchycen, zatímco torsní vibrační disk na druhém konci volně osciluje. Výsledná frekvence a amplituda oscilací spolu s rozměry vzorků jsou použity k výpočtu torsního modulu. Měření se provádí při různých teplotách, aby se zjistilo, jakým způsobem se torzní modul mění s teplotou.

Další metodou volných vibrací je ohybová vibrace. V tomto případě je vzorek pevně upnut mezi dvěma rovnoběžnými oscilačními rameny. Modul je vypočten z rezonanční frekvence, výsledné amplitudy a rozměrů vzorku.

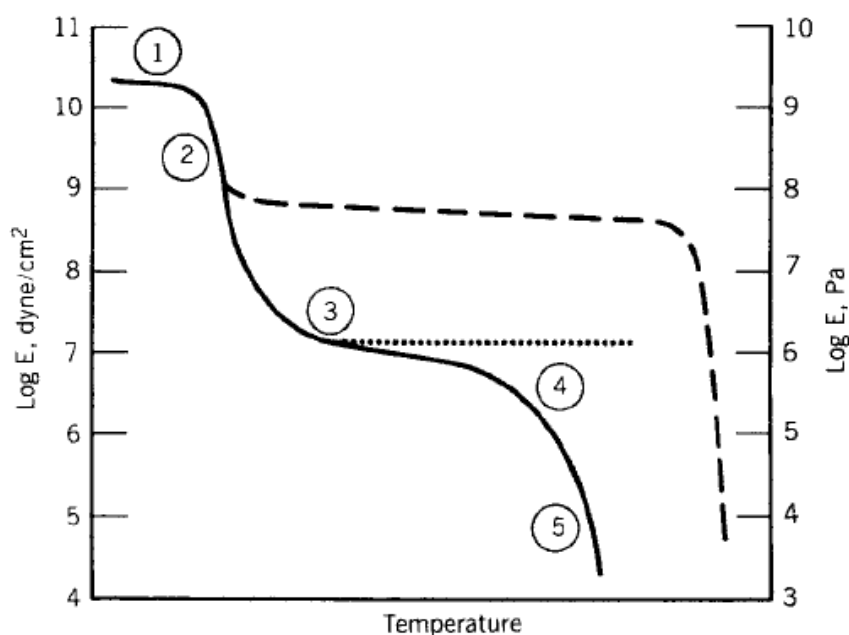
Silové vibrace

Přístroj s proměnnou frekvencí vytváří konstantní amplitudu (napětíovou, nebo deformační amplitudu). Během měření se frekvence může měnit. Vzorek by měl být rozměrově stabilní a měl by mít obdélníkový, nebo válcový průřez. Vyhovující vzorky mají hodnoty modulů v rozmezí od velmi vysokých (vláknové kompozity) až po nízké (elastomery). Je možné měřit i měkké želatinové látky a viskózní kapaliny.

Stav semikrystalických a amorfních polymerů závisí na teplotě a době experimentu. Při dostatečně nízkých teplotách jsou všechny amorfní polymery tuhé a sklovité. Tuto fázi označujeme jako sklovitý stav. Při zvyšování teploty se polymery změkčují při charakteristickém teplotním rozmezí známém jako teplota skelného přechodu. Při vyšších teplotách

se polymery chovají kožovitým způsobem. Pro amorfnní polymery představuje teplota skelného přechodu T_g jednu z důležitých vlastností.

Viskoelastické materiály vykazují současně kombinaci elastického a viskózního chování. Zatímco všechny látky jsou do určité míry viskoelastické, u polymerů je toto chování obzvláště významné. Obecně, viskoelastická se vztahuje k časové i teplotní závislosti mechanického chování. Stavby sloučenin s nízkou molekulovou hmotností jsou dobře známé: krystalické, kapalné a plynné. Přechody prvního řádu, které oddělují tyto stavy jsou: tání a var. Dalším přechodem prvního řádu je krystalizace.



Obr. 17 5 oblastí viskoelastického chování pro lineární, amorfnní polymer. Jsou také zobrazeny efekty krystalinity (přerušovaná čára) a zesíťování (tečkovaná čára) [28]

1 Skelná (sklovitá) oblast

Na obrázku je ukázáno 5 oblastí viskoelastického chování pro lineární amorfnní polymery. V oblasti 1 je polymer sklovitý a často křehký. Ve sklovitém stavu jsou molekulární pohyby do značné míry omezeny na vibrace a rotaci v krátkém rozsahu.

2. Oblast skelného přechodu

Oblast 2 je oblastí skelného přechodu. Skelný přechod je fázovým pseudopřechodem 2. řádu oddělující pevnou a kapalnou fázi polymeru, kdy se charakteristický čas moleku-

lárních pohybů zodpovědný za přeuspořádání konformační struktury stane delším než celkový čas experimentu. Chování polymerů v této oblasti lze popsat jako kožovité. Často je teplota skelného přechodu definována jako teplota, kde koeficient teplotní roztažnosti prochází diskontinuitou.

3. Oblast kaučukovitého plateau

Oblast 3 je oblast kaučukovitého plateau. Po ostrém poklesu v oblasti skelného přechodu se modul v kaučukovitém plateau stává znovu téměř konstantní. V oblasti kaučukovitého plateau vykazují polymery široký rozsah kaučukovité elasticity, což znamená, že elastomer může být natažen až o několik stovek procent a vrátet se zpět do původní délky.

4. Oblast kaučukovitého toku

Protože teplota za oblastí kaučukovitého plateau pro lineární amorfnní polymery narůstá, je dosaženo oblasti kaučukovitého toku. V této oblasti má polymer jak kaučukovitou elasticitu, tak tokové vlastnosti v závislosti na časové délce experimentu. Je třeba zdůraznit, že oblast 4 se nevyskytuje u zesíťovaných polymerů.

5. Oblast tekutého toku

Při vyšších teplotách se dosáhne oblasti tekutého toku. Polymer snadno teče. Pro semikrystalické polymery závisí modul na stupni krystalinity. Amorfnní části procházejí skelným přechodem, ale krystalická část zůstává tvrdá. Teplota tavení T_m je vždycky nad teplotou skelného přechodu. Při teplotě tání velikost modulu rychle klesá na hodnotu odpovídající amorfnnímu materiálu, nyní v tekuté oblasti.

3.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je druh elektronového mikroskopu, který zobrazuje vzorky pomocí skenování povrchu ostrým paprskem elektronů. Reakcí elektronů s povrchem (pohlčení, odraz) vznikají signály, jejichž vyhodnocení poskytuje informaci o povrchu a topografii vzorku.

Proud elektronů se pohybuje po povrchu v rastru a tak postupně vytváří obraz. SEM dosahuje rozlišení lepší než 1 nm. Vzorky musí být většinou umístěny při skenování ve vakuové komoře.

Vzorky proto musí vydržet ve vakuu a odolat energii elektronům a zachovat si tvarovou stálost. Vzorky se na zobrazovací desku upevňují pomocí vodivého lepidla. Nevodivé vzorky se pro skenování upravují nanášením ultratenkých elektricky vodivých vrstev. SEM je používána pro kontrolu polovodičových desek, biologických vzorků nebo při sledování struktury materiálů [29].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je připravit vodivý polymerní kompozitní materiál na bázi grafitu. Jako polymerní matrice jsou použity: polyetylenvinylacetát (EVA) a termoplastický polyuretan (TPU) ze skupiny termoplastů, polydimetylsiloxan (PDMS) zastupuje elastomery a epoxidová pryskyřice (DGEBA) patří mezi reaktoplasty.

Podstatná část práce je věnována přípravě polymerních materiálů s rozdílnou koncentrací vodivého plniva grafitu v rozmezí (0-39 obj.%). Polymerní kompozity, které jsou připraveny pomocí dvou technologií.

Na takto připravených kompozitních materiálech je provedeno měření dielektrických (komplexní permitivita, střídavá elektrická vodivost), elektrických (stejnoseměrná elektrická vodivost) a mechanických (stanovení tuhosti a tažnosti) vlastností. Morfologie kompozitní materiálů je studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Výpočet koeficient odrazivosti pro stanovení celkové účinnosti stínění proti elektromagnetickému záření je proveden na základě dielektrických parametrů testovaných materiálů.

5 TECHNOLOGICKÁ ZAŘÍZENÍ A PŘÍSTROJE PRO MĚŘENÍ

5.1 Laboratorní hnětač

Laboratorní hnětač Brabender Plastographs objemem komory 40 cm³, s temperovanou komorou a regulací otáček sloužil pro přípravu termoplastických kompozitů.

5.2 Lis na vzorky

Ruční lis na desky 400 x 400 mm s regulovatelnou teplotou horní a dolní topné desky a ručním uzavíráním. Na přípravu vzorků byla použita zkušební plotnička o rozměru 6x6cm s tloušťkou 1mm.

5.3 Měření tahové zkoušky

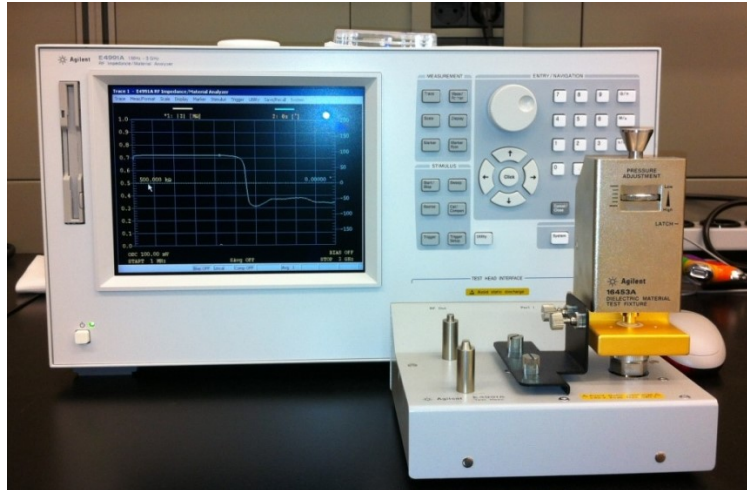
Tahové zkoušky byly provedeny na přístroji Testometric M350-SCT, který je určený k měření mechanických vlastností materiálů. Vzorky byly připraveny a měřeny dle standardu ASTM D3039 viz tabulka

Tab. 1 Požadavky na vzorky

Tvar vzorku	konstantní obdélníkový průřez
Min. délka	2x šířka
Doporučená šířka	15 mm
Doporučená rychlost posuvu	2 mm/min

5.4 Měření dielektrických vlastností

Impedanční analyzátor (Agilent E4991A, USA) byl použit na měření komplexní permitivity vzorků ve frekvenčním rozsahu 1MHz až 3GHz. Měřené vzorky o tloušťce do 3mm se umístí do měřící cely, viz obr. 18. Jedná se o měření impedance materiálu pomocí RC obvodu. Hodnotu permitivity získáme na základě zadané tloušťky vzorků a měřené kapacity kondenzátoru.



Obr. 18 Agilent E4991A včetně měřící cely na permitivitu

5.5 Měření stejnosměrné elektrické vodivosti

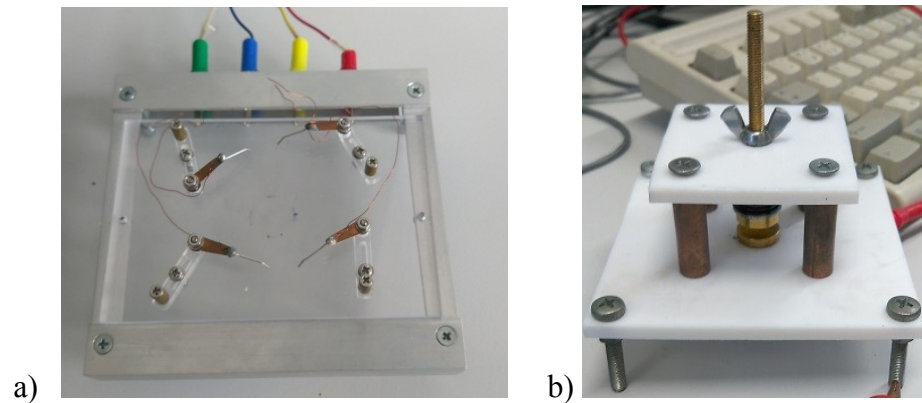
Stejnosemřná elektrická vodivost byla měřena pomocí dvou metod

- čtyřbodovou metodou dle Van der Pauwa [30]
- dvoubodovou metodou

Čtyřbodová metoda měření stejnosměrného elektrického odporu dle Van der Pauwa probíhá pomocí přístrojů

- scanner Keithley K7002
- spínací karta Keithley K7011-S
- programovatelný zdroj proudu Keithley K2410
- elektrometr Keithley K6517

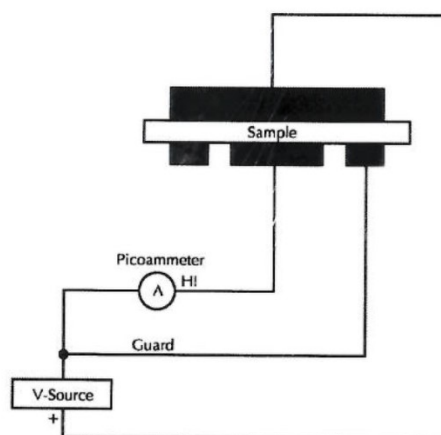
Výhodou této metody je možnost měřit i nepravidelně tvarované vzorky pokud jsou přibližně dvojrozměrné (tloušťka je mnohem menší než rozměr vzorku) a nemají otvory. 4 pružné měřící elektrody jsou umístěny na jednu stranu vzorku po jeho obvodu do přípravku viz (obr.19a).



Obr. 19 Přípravek pro měření a) 4 bodovou metodou a b) 2 dvo-
bodovou metodou

Nastaví se maximální napětí (50-100 V), které bude použito pro ustanovení měřicího proudu. Maximální měřicí proud činí 0,01 A. V aplikaci pak odečteme naměřený měrný odpor.

Měření *dvoubodovou metodou* probíhá pomocí programovatelného elektrometru Keithley 6517A a měřicího přípravku viz obr. 19b. Výhodou dvoubodové metody je vyšší citlivost a možnost měření vyšších odporů než u čtyřbodové metody. Dvoubodová metoda je založena na měření vodivosti materiálu, který je vložen mezi dvě elektrody. Na základě tloušťky materiálu, plochy elektrod, přiloženého napětí a protékajícího proudu je dopočtena hodnota stejnosměrné vodivosti dle rovnice (9). Povrchová vodivost je eliminována uzemňujícím prstencem umístěným okolo jedné elektrody, který odvádí povrchový proud. Pak je měřen pouze materiálem procházející elektrický proud viz obr. 18.

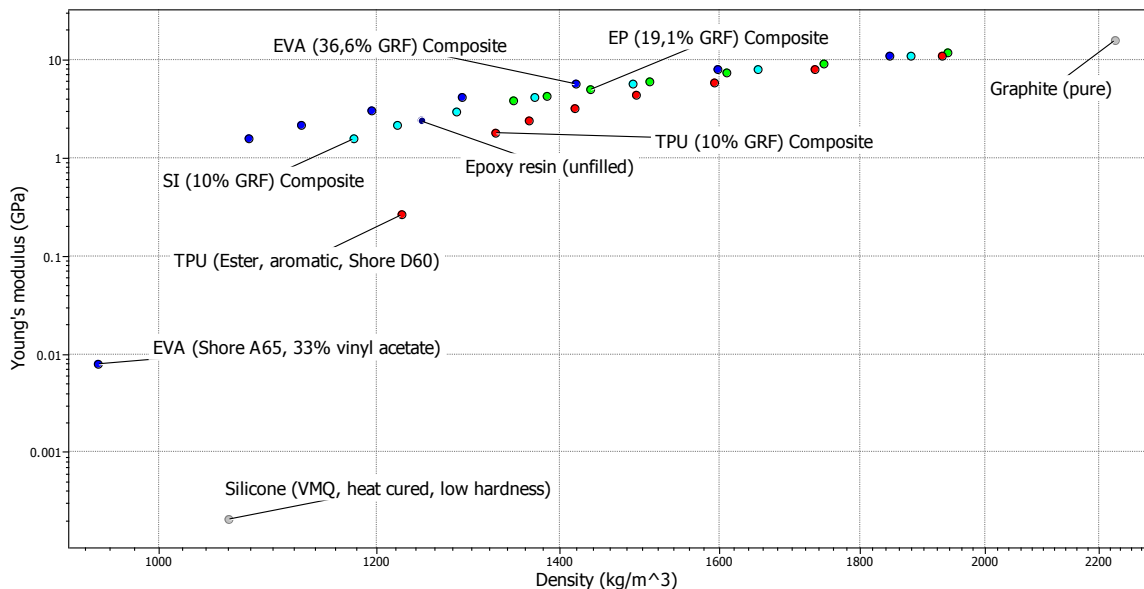


Obr. 18: Dvoubodová metoda měření VA charakteristik

6 SIMULACE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ V PROGRAMU CES SELECTOR 2012

Program CES Selector představuje širokou materiálovou databázi, která slouží k simulaci složených materiálů a prvků (např. kompozitních materiálů). Je založena na výběru jednotlivých plniv a matic. Na základě matematických modelů (např. směšovací rovnice) nám dopočítá požadované fyzikální veličiny.

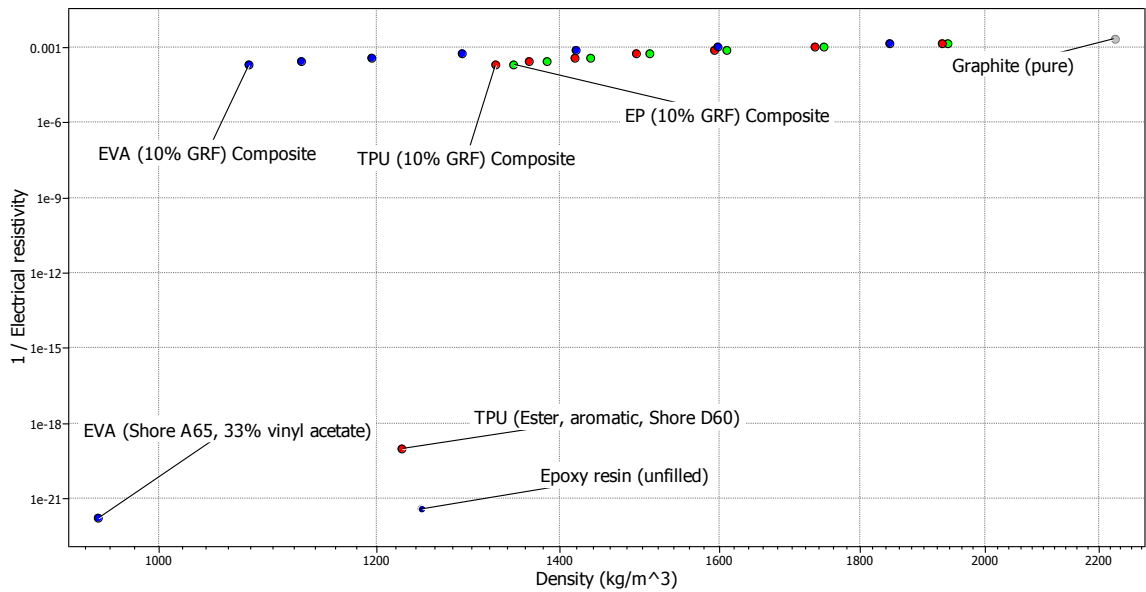
Před experimentálním měřením jsme provedli simulaci vlastností kompozitu v programu CSE. Byly vybrány materiály, které se co nejvíce blížily použitým matricím: EVA (33% vinyl acetate), Silicone (lowhardness), Epoxyresin, TPU (ester, aromatic) a Grafít (pure).



Obr. 20 Simulace Youngova modulu pro vybrané matrice

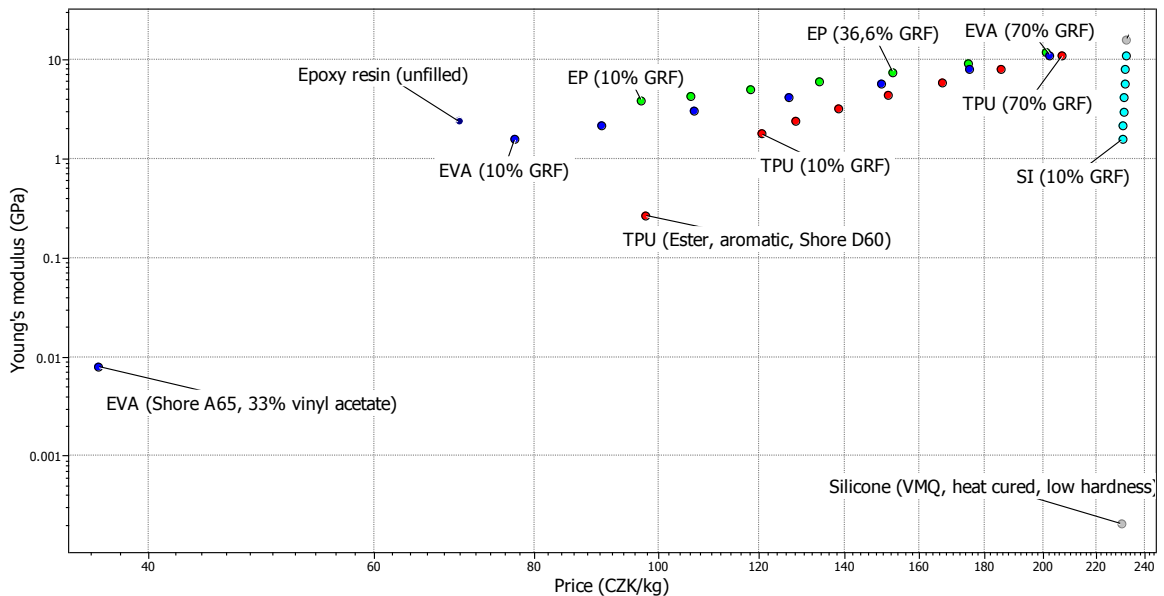
Simulace byly připraveny s plnivem od 10 % do 70 hm. % v matrici. Jako první jsme provedli simulaci Youngova modulu pro vybrané matrice. Vypočtené hodnoty modulu stouply například u matrice EVA z 8 MPa na 2 GPa u matrice EVA/GRF 10% až na hodnotu 10 GPa. U matrice Epoxy došlo k nárůstu z 2,5 GPa u čisté až na 10 GPa u plněné 70 % grafítu.

Ve druhé simulaci jsme vypočetli hodnoty stejnosměrné elektrické vodivosti pro zvolené matrice a plnění.



Obr. 21 Simulace elektrické vodivosti v závislosti na hustotě pro vybrané matrice

Vypočtené hodnoty stejnosměrné elektrické vodivosti stouply například u matrice EVA z $6 \times 10^{21} \text{ S.m}^{-1}$ na 10^{-3} S.m^{-1} u matrice EVA/GRF 70. Z grafu vyplývá, že vypočtené hodnoty se blížili hodnotě vodivosti grafitu.



Obr. 22 Simulace Youngova modulu ve vztahu k ceně matrice

Z další simulace vyplynulo, že cenově nejvýhodnější je matrice EVA v ceně 36 Kč/Kg, zatímco cena siloxanu je 230 Kč/Kg, tedy 6x dražší.

Z databáze CES Selector jsme uložili hodnoty elongace, dielektrické konstanty a teploty skelného přechodu.

7 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

Byla připravena série polymerních kompozitních materiálů s využitím čtyř polymerních matic a vodivého plniva grafitu.

7.1 Plnivo Grafit

Jako plnivo byl použit grafit od výrobce Graphite Týn typ VR 995 [31]. Hustota grafitu činí hodnotu $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

7.2 Termoplastická matrice EVA a grafit

První vzorky byly připraveny z matrice EVA. Byl použit kopolymer s obchodní značkou Greenflex ML 60 F od výrobce Versalis S.p.A. Dodává se jako granulát a je výrobcem doporučen k vstřikováním, lisování nebo extruzi.

Tab. 2 Základní vlastnosti Etylen vinylacetát kopolymeru [9]

	Hodnota
Index toku (190 °C/2,16 kg)	2,5 g/10 min (dle ISO 1133)
Obsah vinyl acetátu	28 %
Teplota tání	74 °C

Aby bylo možné sledovat vliv plnění grafitem na vlastnostech kompozitu, byly připraveny vzorky s různou koncentrací grafitového plniva.

Navržené koncentrace byly 30%, 40%, 50%, 60% a 70% hmotnostních procent plniva. Objem komory v mini hnětači Brabender Plastograph je 40cm^3 . Na tento objem byly vypočteny navážky viz tabulka 3.

Tab. 3 Podíl složek v kompozitním materiálu EVA a Grafit

ρ (g.cm^{-3}) EVA	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	hustota
ρ (g.cm^{-3}) Grafit	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	hustota
w% EVA	70,0%	60,0%	50,0%	40,0%	30,0%	hm. zlomek
w% Grafit	30,0%	40,0%	50,0%	60,0%	70,0%	hm.zlomek
w _v EVA	84,5%	77,8%	70,1%	60,9%	50,1%	obj. zlomek
w _v Grafit	15,5%	22,2%	29,9%	39,1%	49,9%	obj. zlomek

Vzorky byly připraveny na hnětači Brabender Plastograph při teplotě 100 °C. Rychlost otáček byla nastavena na 30 otáček za minutu. Po zahřátí na nastavenou teplotu byly do hnětače postupně nasypány granule EVA a míchány 2 minuty. Poté byl po částech domíchán grafit a po dobu 10 minut dále míchán.

Při přípravě vzorku s hmotnostním zlomkem 70 % grafitu se nepodařilo grafit do matrice zamíchat (nedošlo ke spojení matrice a plniva) a proto bylo rozhodnuto jako nejvyšší koncentraci použít w% Grafitu 60 %.

Aby byly výsledky srovnání vlastností kompozitů s různou matricí srovnatelné, změnili jsme u přípravy dalších vzorků výpočet navážky z hmotnostního na objemový zlomek. Tedy ve všech vzorcích s různou matricí, ale stejným objemovým zlomkem plniva, bude stejné množství plniva v daném objemu.

7.3 Termoplastická matrice TPU a grafit

Další vzorky byly připraveny z matrice TPU. Byl použit termoplastický polyuretan s obchodní značkou Estane GP 60DB od výrobce Lubrizol Advanced Materials. Jedná se o aromatický na polyesteru založený polyuretanu. Před zpracováním je třeba materiál vysušit při 105 °C po dobu 2-3 hodin. V opačném případě dochází při zpracování k tvorbě bublin v materiálu [32].

Tab. 4 Základní vlastnosti TPU

	Hodnota	Norma
Index toku (210 °C/8,7 kg)	5-20 g / 10 min	-
Tvrdost Shore D	60	ISO 868
Hustota	1,23 g.cm ⁻³	ISO 2781
Teplota zpracování	200-225 °C	-

Navážky byly vypočteny tak, aby odpovídaly objemovým zlomkům ze vzorku EVA+grafit. Připravované objemové koncentrace plniva tedy byly 15,5 %, 22,2 %, 29,9 % a 39,1 %. Vzorky TPU byly připraveny také na hnětači Brabender v objemu 40 cm³.

Vzorky byly míchány na hnětači při teplotě 210 °C. Rychlost otáček byla nastavena na 30 otáček za minutu. Po zahřátí na nastavenou teplotu byly do hnětače postupně nasypány

granule TPU a míchány 2 minuty. Poté byl postupně domíchán grafit a následovalo domíchávání po dobu 10 minut.

Ze vzorků EVA/GRF a TPU/GRF byly na lisu 400x400 vylisovány plotničky o rozměru 6x6 centimetrů a tloušťce 1mm. Vzorek EVA byl lisován po dobu 5 minut při teplotě 100 °C pomocí separační PE folie. Vzorek TPU byl lisován po dobu 5 minut při teplotě 210 °C mezi Al folií.

Vzorky pro měření DMA zkoušky byly u čisté matrice EVA a TPU vylisovány s rozměry 80x10x4mm.

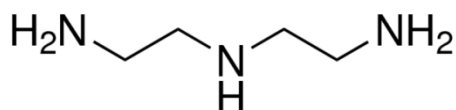
7.4 Epoxidová matrice DGEBA a grafit

Na přípravu epoxidové matrice byl použit Bisphenol-A diglycidyl ether (DGEBA) od dodavatele Sigma-Aldrich.

Tab. 5 Základní vlastnosti DGEBA

	Hodnota
Molární hmotnost ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1500
Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,13
Teplota skelného přechodu T_g (°C)	99

Na vytvrzení epoxidové matrice byl použit dietylentriamin (DETA, Sigma-Aldrich).



Obr. 23 Strukturální vzorec DETA [33]

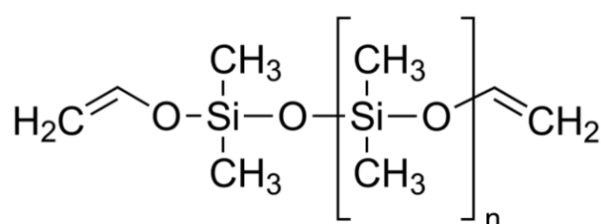
Poměr monomeru (DGEBA) k tvrdidlu (DETA) byl 100:12,1. Navážky byly vypočteny tak, aby odpovídaly objemovému zlomku grafitu z předchozích vzorků tedy byly připraveny: 15,5 %, 22,2 %, 29,9 % a 39,1 %.

Epoxid (DGEBA) byl před přípravou vzorků zahřán na 60 °C, aby došlo ke snížení viskozity. Po ochlazení byl 10 minut pomocí mechanického míchadla míchán s tvrdidlem a poté byl přidán grafit a míchán dalších 10 minut. Připravená směs byla vložena do teflonové

formy. Vývěvou byly odstraněny bubliny a mezi deskami vytvrzena v sušárně po dobu 2 hodin a teplotě 100 °C. Po vyjmutí z formy byly vzorky temperovány 2 hodiny při 80 °C, aby došlo k odstranění vnitřního napětí.

7.5 Silikonová matrice PDMS a grafit

Poslední vzorky byly připraveny vytvrzením matrice silikonu (Sylgard 184). Jedná se o polydimetylsiloxan od výrobce Dow Corning, USA. Výrobce je doporučen na aplikaci k zapouzdření LED světel a senzorů, izolaci konektorů, zapouzdření solárních článků a obaly na ochranu pinů integrovaných obvodů při manipulaci.



Obr. 24 Strukturální vzorec PDMS vinyl terminovaný [34]

Sylgard 184 se skládá ze složky B vytvrzovač a složky A základu, který je průmyslovou směsí několika složek: dimetylsiloxan, dimetyl-vinyl terminovaný siloxan, dimethylvinylovaný a trimethylvinylovaná silika, tetrakis (trimethylsilyl) silan [35]

Tab. 6 Základní vlastnosti Sylgard 184

	Hodnota
Vzhled	viskózní tekutina
Barva	bezbarvý
Vytvrzení 100°C	30 minut
Hustota (vytvrzený)	1,03g.cm ⁻³

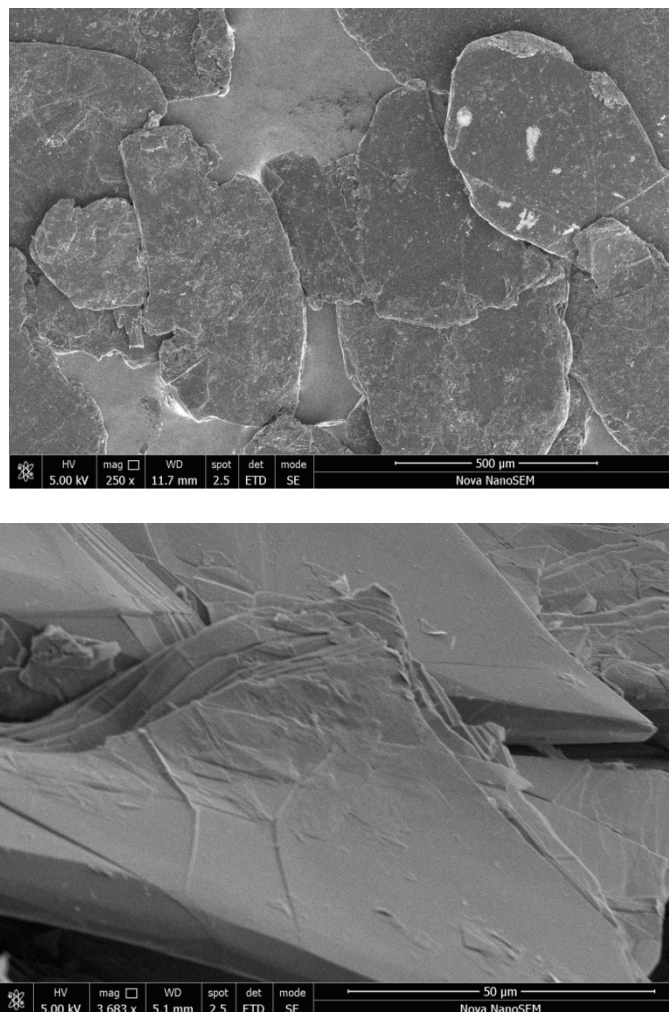
Na vytvrzení byla použita složka B navažovaná v poměru 1:10 k monomeru (složka A). Navážky byly vypočteny tak, aby odpovídaly objemovým zlomkům grafitu ve výši 15,5 %, 22,2 %, 29,9 % a 39,1 %.

Obě složky byly míchány mechanickým míchadlem po dobu 10 minut s tvrdidlem, a poté byl přidán grafit a míchán dalších 10 minut. Připravená směs byla vložena do teflonové formy. Vývěvou byly odstraněny bubliny a mezi kovovými deskami vytvrzena v sušárně po dobu 2 hodiny při teplotě 100°C.

8 MORFOLOGIE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

Vzorky kompozitů byly po ochlazení tekutým dusíkem připraveny křehkým lomem pro SEM pozorování. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Nova NanoSEM 450 (FEI) byla sledována struktura polymerních kompozitů a samotného plniva.

Na obr. 25 SEM snímek grafitu demonstruje velikost částic kolem 0,5 mm a jejich „2D“ charakter, tedy velký poměr mezi délkou a tloušťkou. Na hranách vloček je vidět vrstevnatá strukturu plniva.



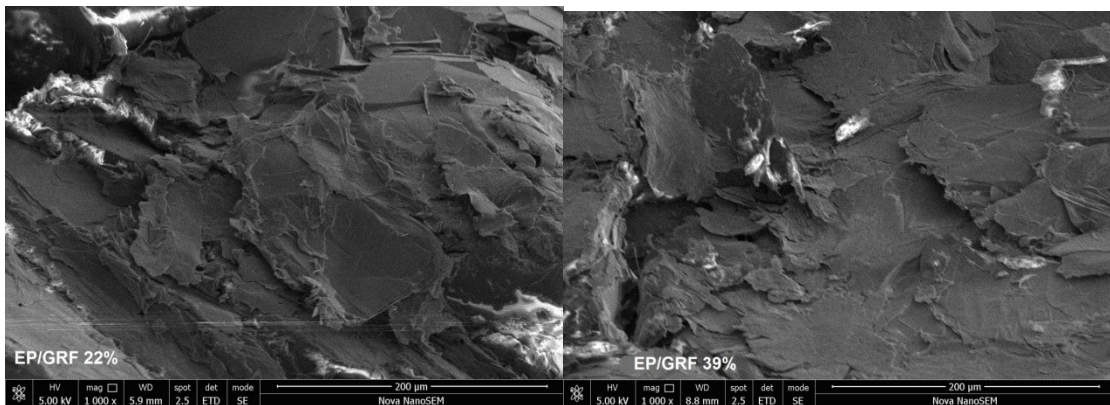
Obr. 25 SEM snímky grafitu s různým měřítkem

Na obr. 26 je zachycena struktura polymerního kompositu epoxidové matrice s grafitem (EP/GRF) při dvou objemových koncentracích 22 % a 39 %. Na pořízeném snímku můžeme pozorovat částice grafitu pokryté vrstvou epoxidu. I přes křehkost polymerní matrice

jsou grafitové destičky dobře smáčeny tímto polymerem, což svědčí o dobré adhezi mezi plnivem a matricí. Mezi strukturou kompozitu koncentrací 22 % a 39 % nebyl pozorován výrazný rozdíl v přilnavosti obou komponent. Povrch matrice je souvislý a ukazuje na dobrou přilnavost k plnivu.

a)

b)

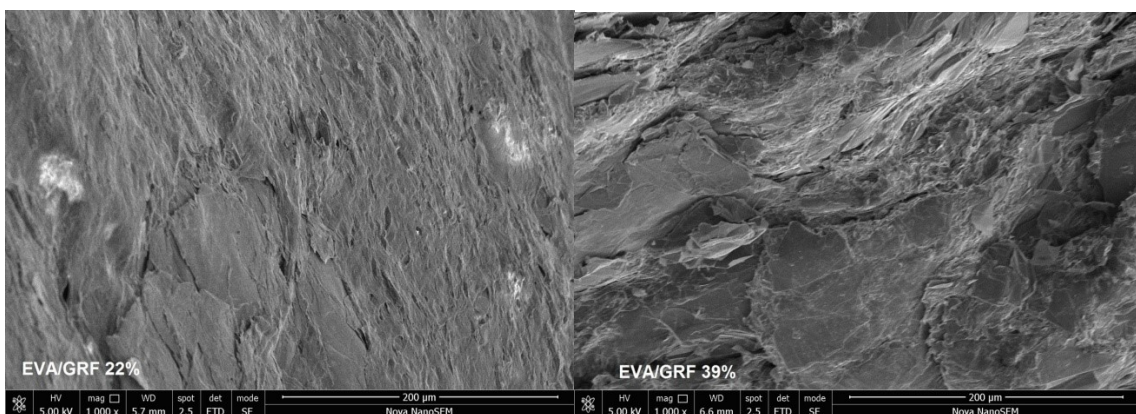


Obr. 26 SEM snímky kompozitu EP/GRF: a) 22% a b) 39 obj.% plniva

Na snímcích (obr.27), lze pozorovat strukturu polymerního kompozitu s matricí polyethylvinylacetátu a grafitu při stejných koncentracích plniva, jako na předešlém obr. 26. Na základě viskoelastického charakteru polymerní matrice lze sledovat velmi dobrou adhezi mezi plnivem a matricí, což svědčí o velmi dobré homogenitě zobrazeného vzorku, který byl připraven pomocí hnětacího zařízení.

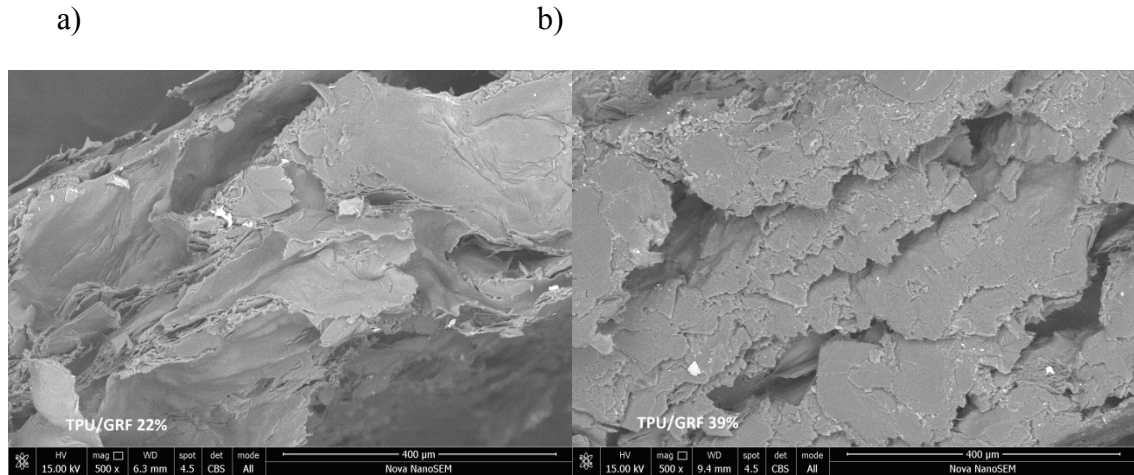
a)

b)



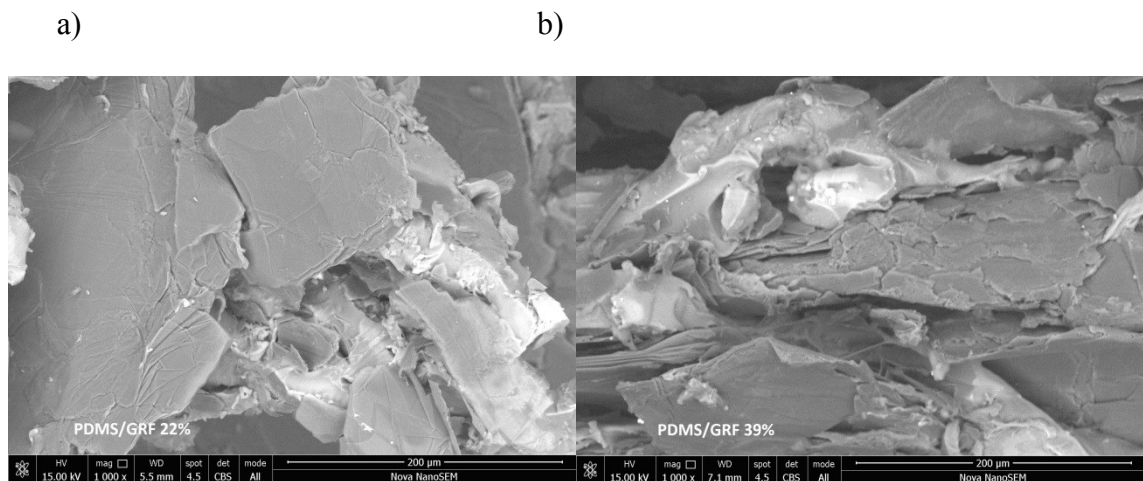
Obr. 27 SEM snímky kompozitu EVA/GRF: a) 22 % a b) 39 obj.% plniva

Na snímcích obr. 28 vidíme strukturu kompozitu s termoplastickým polyuretanem a grafi-tem. Můžeme sledovat, že s rostoucí koncentrací plniva (od 22 % do 39 %) dochází k sepa-raci matrice a plniva, což je dobře vidět na (obr. 28 b). Rovněž i tento kompozit byl přípra-ven pomocí hnětacího zařízení, čímž byla získána dobrá homogenita materiálu.



Obr. 28 SEM snímky kompozitu TPU/GRF: a) 22% a b) 39 obj.% plniva

Naopak u kompozitu s elastomerní matricí polydimethylsiloxanu a grafitu nelze sledovat dobrou homogenitu mezi plnivem a matricí, což může být zapříčiněno nepolárním charakte-rem polymerní matrice.



Obr. 29 SEM snímky kompozitu PDMS/GRF: a) 22% a b) 39 obj.% plniva

9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

Na připravených vzorcích kompozitních materiálů byly provedeny následující měření.

9.1 Stejnosměrná elektrická vodivost

Na vzorcích byl čtyř bodovou metodou podle Van der Pauwa naměřen stejnosměrný elektrický odpor a ten přepočten na stejnosměrnou vodivost. Pro méně plněné a čisté matrice byla použita citlivější dvou bodová metoda.

Vzorec pro měření stejnosměrné měrné vodivosti měřené dvoubodovou metodou je daná rovnicí (9), kde

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{l}{S} \quad (9)$$

I je naměřený proud [A]

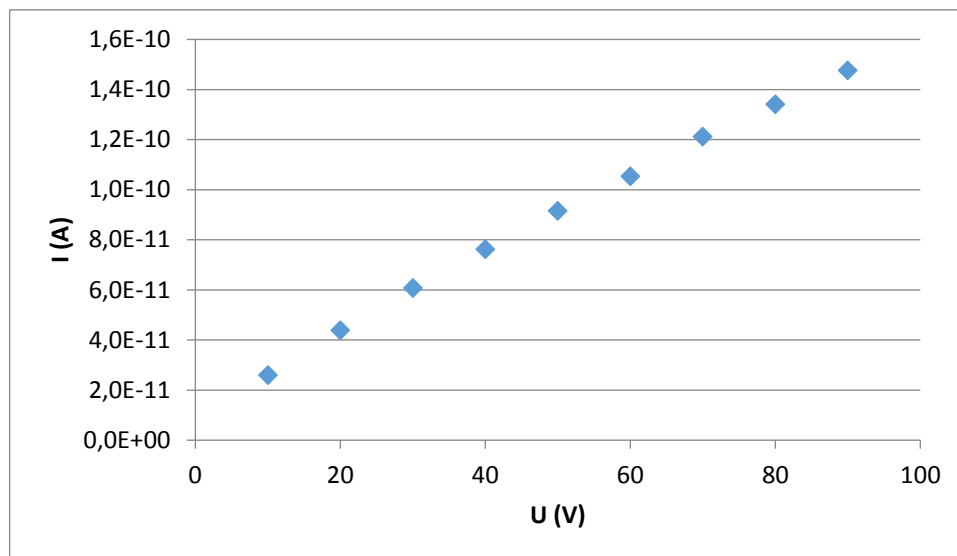
U připojené napětí [V]

l tloušťka vzorku [m]

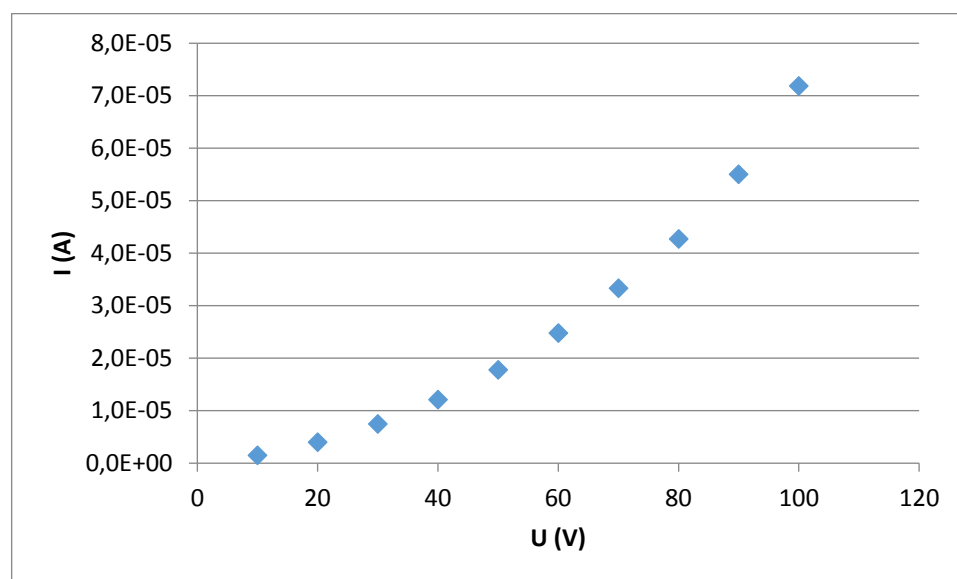
S plocha vzorku [m²]

Na obr. 30. závislosti proudu na napětí vidíme příklad V-A charakteristiky čisté matrice TPU. Lze na ní vidět, že s rostoucím napětím od 10 V do 90 V přibližně lineárně stoupá hodnota procházejícího elektrického proudu v rozsahu od 2×10^{-13} do $1,5 \times 10^{-10}$ A. Přenos proudu v čisté matrici je pravděpodobně způsoben nečistotami (příměsemi). Můžeme mluvit o tzv. iontové vodivosti. Výsledná hodnota vodivosti dosahuje hodnoty odpovídající chování izolantů.

Voltampérová charakteristika kompozitního vzorku TPU/GRF 22%, znázorněná na obr. 31. Vykazuje nelineární je závislost proudu na napětí. Přenosu náboje mezi jednotlivými částicemi grafitu může být založen na tzv. tunelovém jevu, který probíhá z částice na částici skrze polymerní bariéru. Naměřená vodivost proti čisté matrici stoupla o 5 řádů na $5 \times 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$.

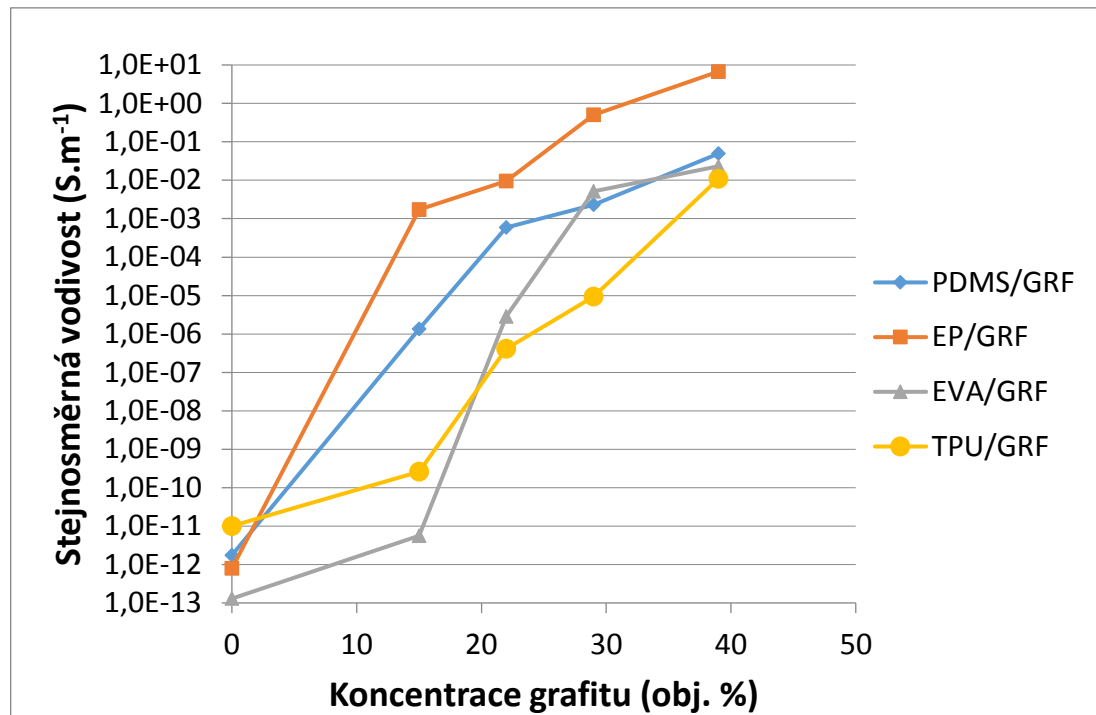


Obr. 30 V-A charakteristika kompozit TPU/GRF 0%



Obr. 31 V-A charakteristika kompozit TPU/GRF 22%

Na základě měření voltampérových charakteristik polymerních kompozitů byla vypočítána hodnota stejnosměrné vodivosti a vynesena do grafu viz obr. 27 v závislosti na koncentraci plniva pro 4 různé matrice.



Obr. 32 Závislost stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci plniva

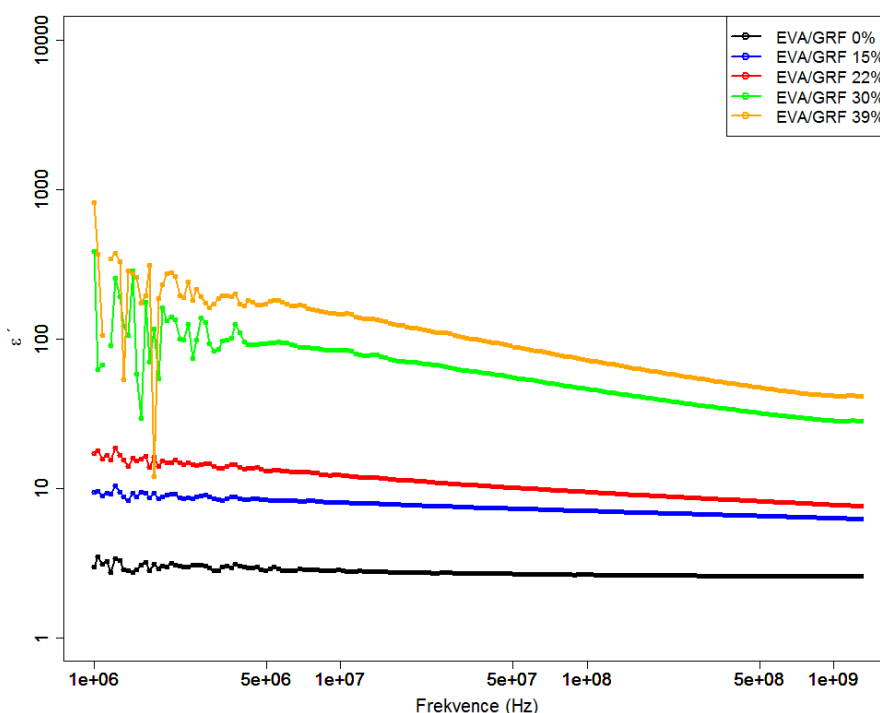
Stejnosemřná vodivost projevuje strmý exponenciální růst pod vlivem zvyšující se koncentrace plniva. Vodivost u vzorku epoxidové matrice DGEBA stoupla o 13 řádů v rozmezí plniva od 0 % do 39 % a u ostatních matric o 11 řádů. Perkolační prahu pro kompozit s epoxidovou maticí bylo dosaženo pod hodnotu koncentrace 15 %. U silikonového kompozitu je hodnota perkolační prahu stanovena při koncentraci 15 obj. % grafitu. Pro polymerní kompozity s termoplastickou maticí EVA a TPU bylo hodnot perkolační prahu u EVA dosaženo při 20 obj. % (10^{-6} S.m⁻¹). U matrice EVA došlo ke zvýšení stejnosměrné vodivosti až u objemové koncentrace grafitu 22 %. U kompozitu s termoplastickým polyurethanem nebyl sledován tak strmý nárůst vodivosti s koncentrací plniva tak jako u ostatních kompozitů. Rozdíl ve vodivosti u stejné koncentrace může být způsoben rozdílem v adhezi mezi grafitem a maticí a nebo technologií přípravy polymerních kompozitů. Pro přesnější stanovení hodnot elektrického perkolačního prahu vodivosti by bylo vhodné připravit kompozitní materiály s nižší koncentrací než 15 obj. % plniva.

9.2 Dielektrická měření

U připravených vzorků byla změřena reálná část (ϵ') a imaginární část (ϵ'') komplexní permitivity (ϵ^*) na přístroji Agilent (E4991A, USA). Naměřené hodnoty byly zobrazeny do grafů.

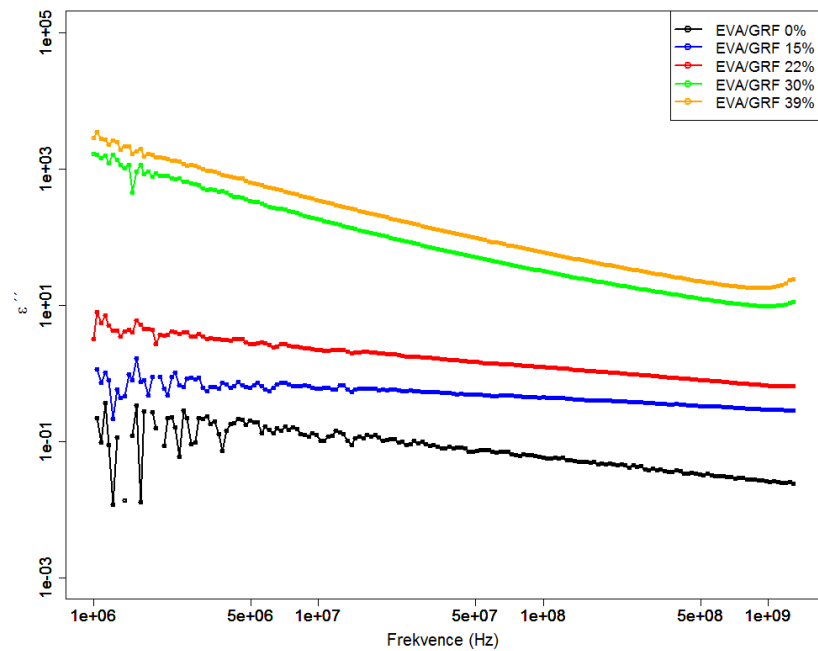
9.2.1 Komplexní permitivita kompozitu: EVA a grafit

Výsledky měření permitivity potvrdily vliv plniva na permitivitu. Na grafu č. 33 vidíme závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro kompozit EVA/GFR. U reálné složky permitivity došlo vlivem plniva k růstu permitivity z hodnoty 3 na 900 při frekvenci 1 MHz a nárůstu hodnoty z 3 na 80 na frekvenci 1 GHz. Dále můžeme pozorovat, že permitivita s rostoucí frekvencí klesá. To je způsobeno ztrátou schopností částic reagovat na rychlé změny vnějšího elektrického pole. Jedná se o tzv. disperzi permitivity.



Obr. 33 Závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro poly-merní kompozit EVA/GRF

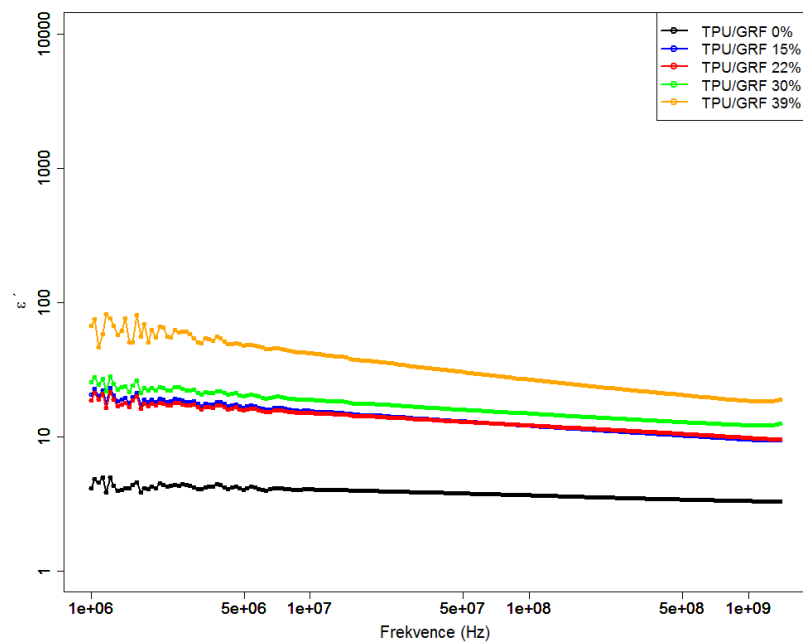
Hodnoty imaginární (ztrátové) složky lze rozdělit do dvou skupin. První skupina dosahuje hodnot v rozmezí (1-10) pro koncentrace (0-22 obj. %), naproti tomu druhá skupina pro koncentrace 30-39 obj. %, dosahuje hodnot podstatně vyšších a to 1000, což představuje vysoce ztrátové materiály.



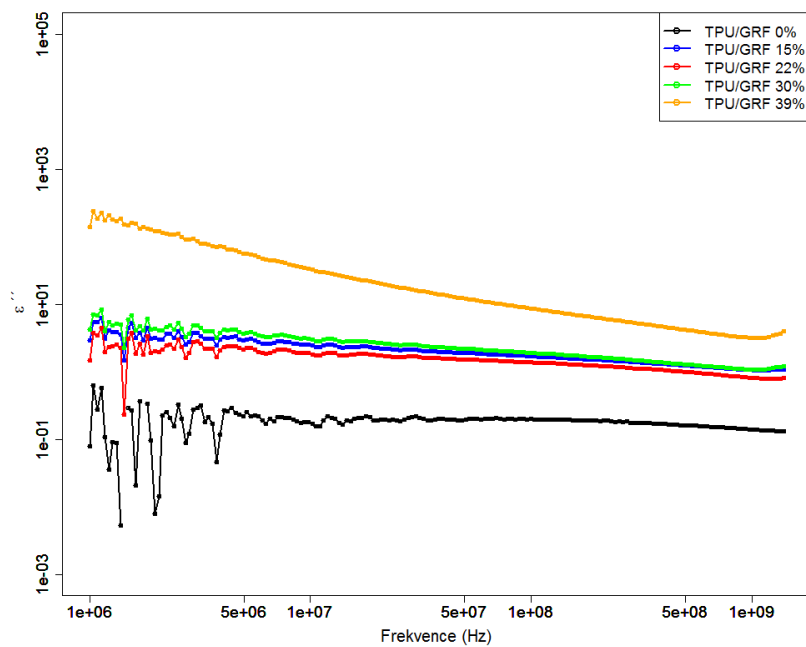
Obr. 34 Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit EVA/GRF.

9.2.2 Komplexní permitivita kompozitu: TPU a grafit

U reálné složky permitivity kompozitu TPU/GRF byla naměřena maximální reálná část permitivity ve výši 100. Hodnoty permitivit lze rozdělit do dvou skupin. První skupina dosahuje hodnot pro koncentrace (0 - 30 obj. %), naproti tomu druhá skupina pro koncentraci 39 obj. %, která dosahuje vyšších hodnot.



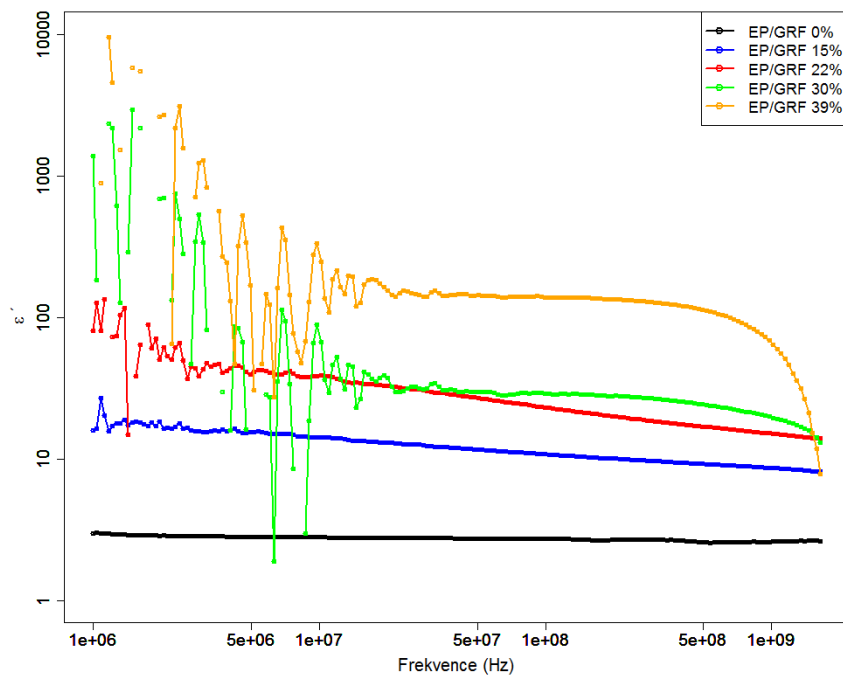
Obr. 35 Závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit TPU/GRF



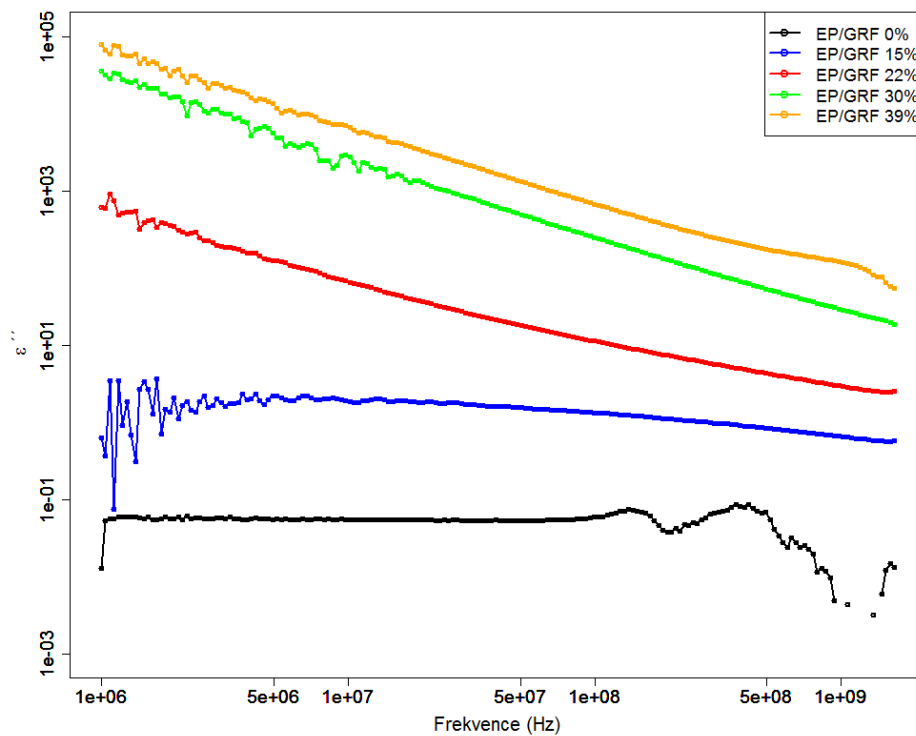
Obr. 36 Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit TPU/GRF.

9.2.3 Komplexní permitivita kompozitu: EP a grafit

Kompozitní materiál s plněním 30 a 39 dosahuje reálné složky permitivity ve výši 10^5 . Vzhledem k vysoké hodnotě permitivity pro kompozity 39 % a 30 % dochází k velkým fluktuacím hodnot na počátku měřicího frekvenčního rozsahu, což je dáno konstrukcí měřicí metody, kdy každá metoda na počátku a konci měřicí frekvenčního pásma vykazuje fluktuace.



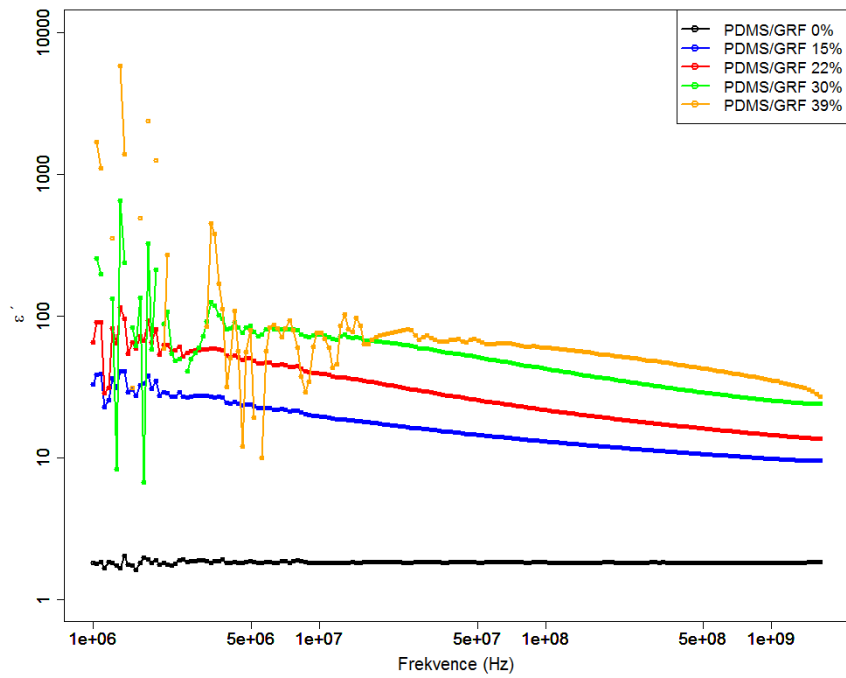
Obr. 37 Závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit EP/GRF



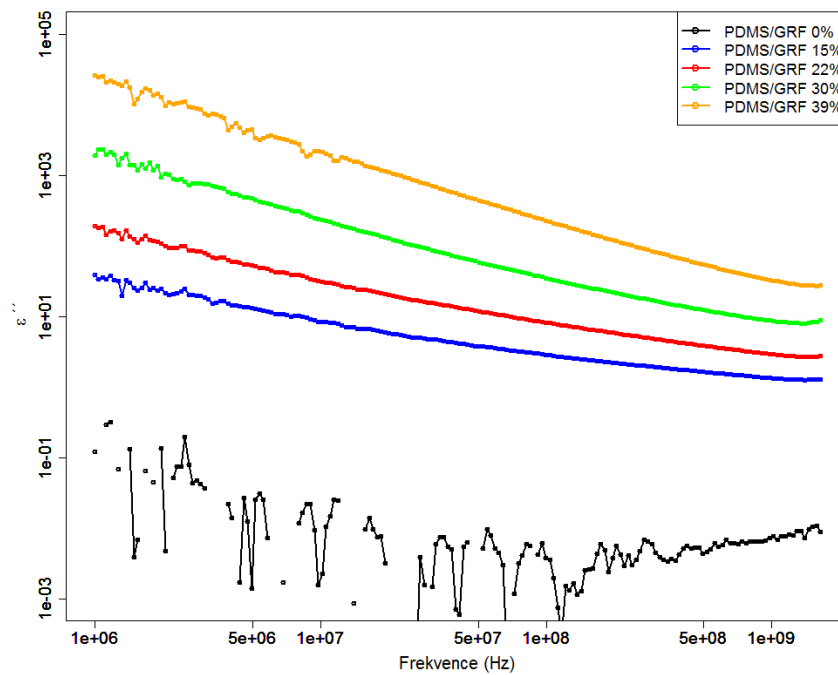
Obr. 38 Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit EP/GRF.

9.2.4 Komplexní permitivita kompozitu: PDMS a grafit

Na grafu č. 39 vidíme závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro kompozit PDMS/GFR. U reálné složky permitivity došlo vlivem plniva k růstu permitivity z hodnoty 3 na 900 při frekvenci 1 MHz a nárůstu hodnoty z 2 až přes 10^3 u plnění 39 % na frekvenci 1 GHz. S rostoucí frekvencí reálná část permitivity klesá. Hodnoty imaginární (ztrátové) složky dosahují hodnot od 0 do 10^4 frekvenci 1 MHz a klesají na hodnoty 0 - 10^2 .



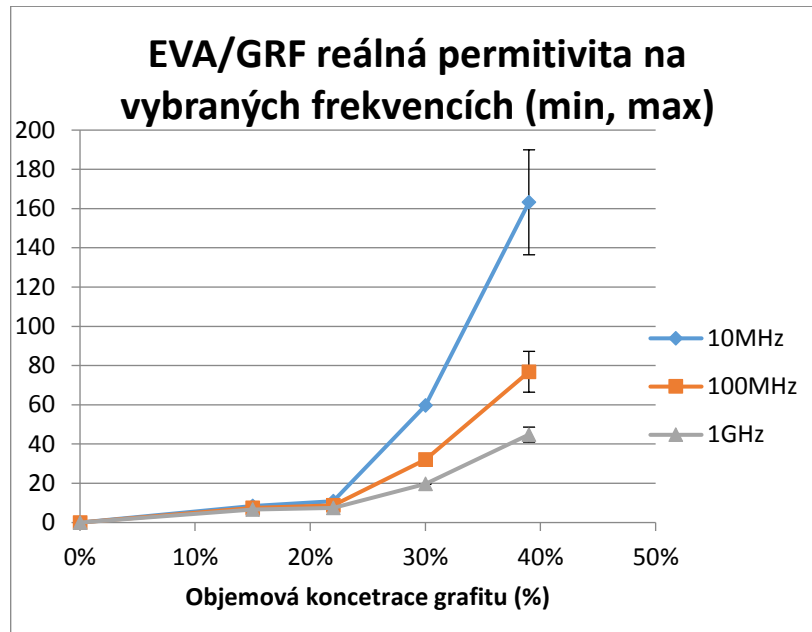
Obr. 39 Závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit PDMS/GRF



Obr. 40 Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit PDMS/GRF.

Hodnoty reálné permitivity pro vybrané frekvence: 10MHz, 100MHz, 1GHz byly vyneseny do grafu k demonstraci perkolace pro dané koncentrace pro polymerní matici EVA.

Stejně jako v případě střídavé vodivosti je perkolační chování výraznější u nižší frekvence 10 MHz než u vyšší frekvence 1 GHz z měření reálné složky permitivity.



Obr. 41 Závislost reálné složky permitivity na koncentraci grafitu v matrici EVA

9.3 Výpočet střídavé vodivosti

Dle změřených dielektrických vlastností kompozitních materiálů (komplexní permitivity) na přístroji Agilent (E4991A, USA) bylo možné vypočítat střídavou vodivost dle vztahu:

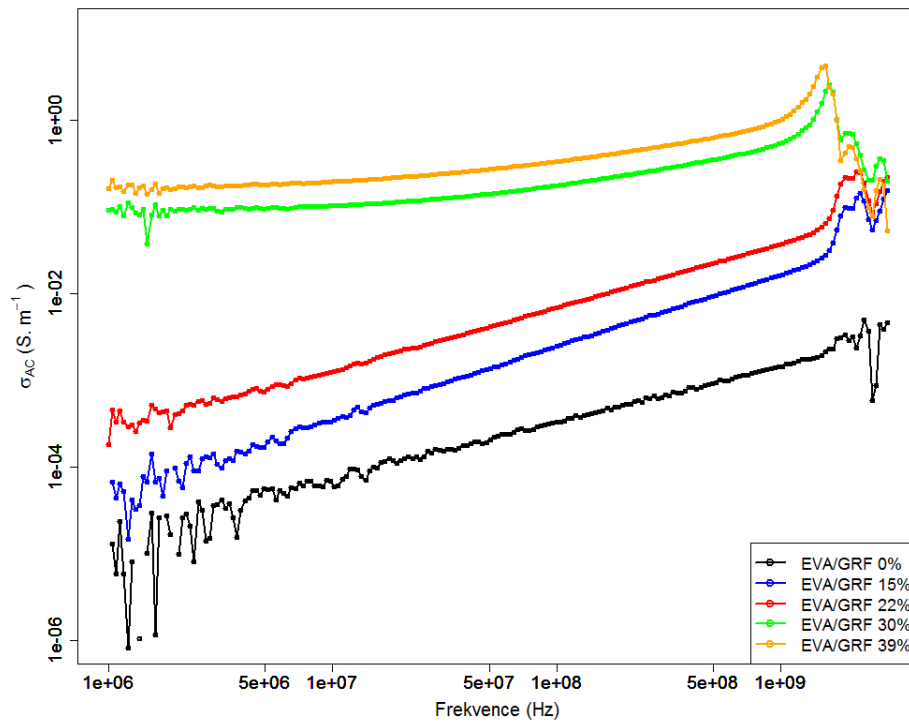
$$\sigma_{AC} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' \quad (15)$$

kde

σ_{AC} střídavá vodivost ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$), f frekvence elektromagnetického záření (Hz)

ϵ_0 permitivita vakua ($8,845 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), ϵ'' imaginární část komplexní permitivity

Obecně pro plněné polymery s vodivým plnivem platí, že s rostoucí frekvencí roste hodnota střídavé vodivosti. Nárůst vodivosti s frekvencí je způsoben přítomností polarizačního proudu, který vzniká orientačním pohybem dipólů. Celková hodnota střídavé vodivosti je tedy daná součtem stejnosměrné vodivosti a polarizační dipólovou vodivostí. Její hodnota roste se zvyšující se frekvencí.

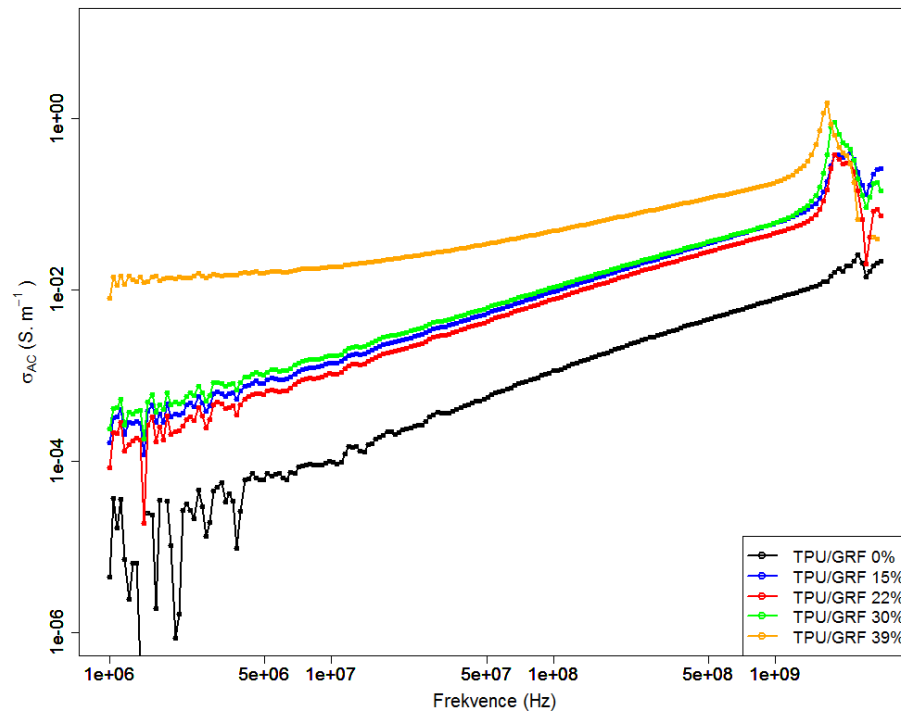


Obr. 42 Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozit EVA/GRF

Na grafech vypočtené střídavé vodivosti vidíme růst hodnot se zvyšující se frekvencí. U méně plněných kompozitů mají křivky prudší sklon na rozdíl od vysoce plněných vzorků, které mají křivky plošší, což je způsobeno vyšším podílem stejnosměrné vodivosti.

Na obr. č. 42 můžeme sledovat hodnoty střídavé vodivosti pro kompozit EVA/GRF, u které se hodnoty pohybují v rozmezí 10^{-5} po 10^{-1} $S \cdot m^{-1}$ na frekvenci 1 MHz až po rozmezí 10^{-3} až 10 $S \cdot m^{-1}$ na frekvenci 1 GHz.

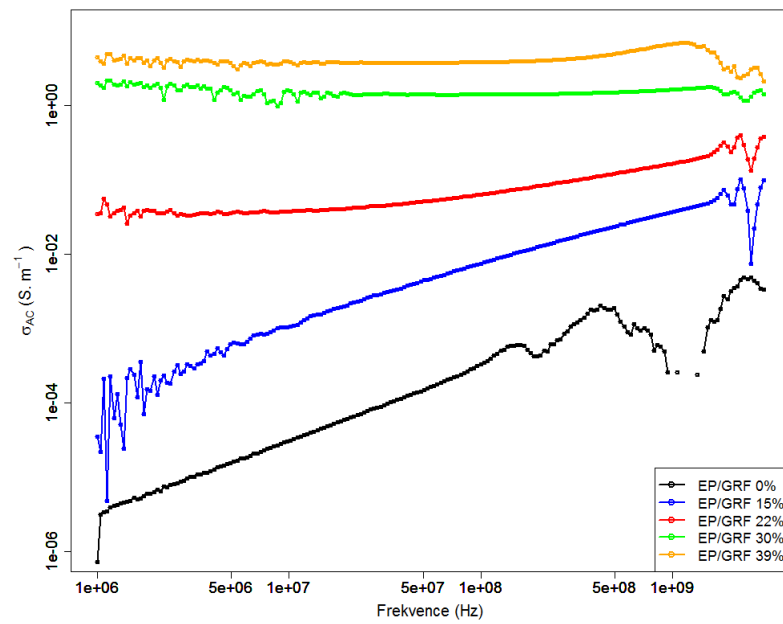
U kompozitu TPU/GRF na obr. č. 43 vidíme hodnoty střídavé vodivosti, které se pohybují v rozmezí 10^{-6} po 10^{-2} $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ na frekvenci 1MHz až po rozmezí 10^{-2} až 10^{-1} $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ na frekvenci 1 GHz.



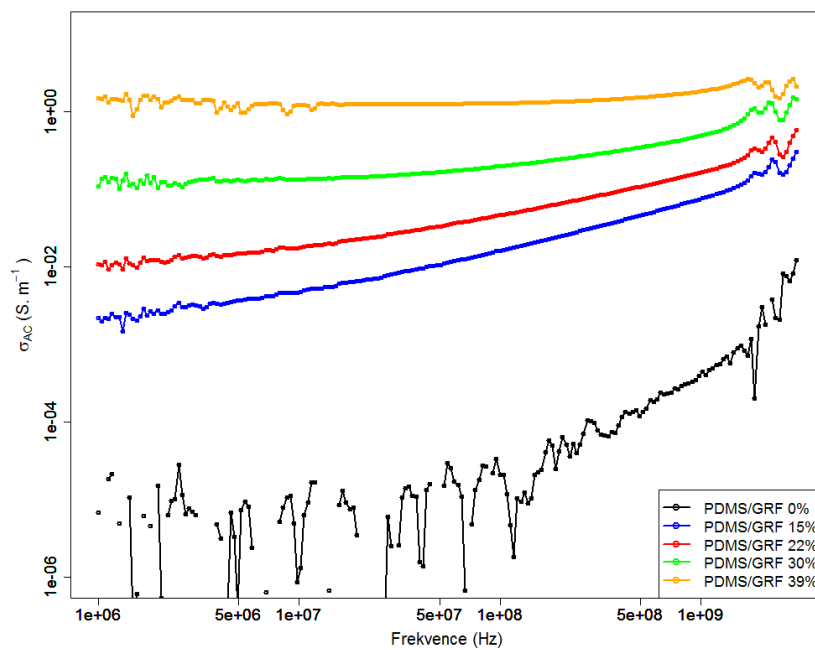
Obr. 43 Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozit TPU/GRF

Pro kompozitní materiály s epoxidovou maticí na obr. 44 lze sledovat velký rozsah hodnot vodivosti s koncentrací (10^{-6} – 10 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) a horizontální tvar hodnot pro koncentraci 30 % a 39 % grafitu.

U málo plněných vzorků viz obr. 45 PDMS/GRF 0% roste střídavá vodivost z 10^{-5} na 10^{-2} $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, zatímco u vzorků s vysokým plněním např. PDMS/GRF 39% roste pouze mírně nad hodnotou 1 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Pro tyto koncentrace (30 a 39 %) vidíme téměř konstantní hodnotu vodivosti, což je způsobeno převážně stejnosměrnou vodivostí nazývanou jako DC-plató.



Obr. 44 Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozit EP/GRF



Obr. 45 Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozit PDMS/GRF

10 MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

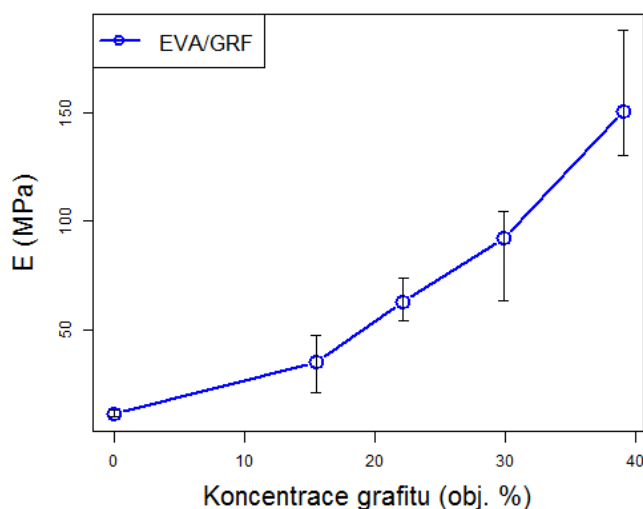
10.1 Termoplastická matrice EVA a grafit

Na měřicím přístroji Testometric M350 byly měřeny pomocí tahové zkoušky mechanické vlastnosti vzorků. Výsledkem byl protokol z programu winTestAnalysis.

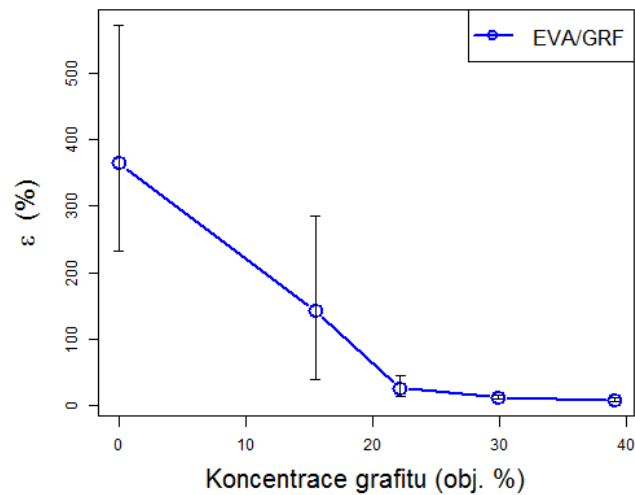
Z každého měření jsem získal hodnoty: Youngův modul (MPa), pevnost v tahu (N/mm), napětí při přetržení (MPa), prodloužení při přetrhu (mm), tažnost při přetrhu (%).

Pro srovnání změn vlastností po přidání plniva byly vybrány hodnoty Youngova elastického modulu a tažnosti při přetrhu.

Jak vyplývá z naměřených hodnot, má přidavek plniva výrazný vliv na mechanické vlastnosti EVA/GRF kompozitu. Tuhost kompozitu vyjádřená Youngovým modulem se zvýšila z 11 MPa u čisté matrice (EVA) na 151 MPa u kompozitu s objemovým podílem 39 % grafitu (tedy 14x). Přidání plniva také ovlivnilo tažnost kompozitu při přetrhu, která klesla z 365 % u čisté matrice na 8 % u kompozitu plněného 39 obj. % grafitu.



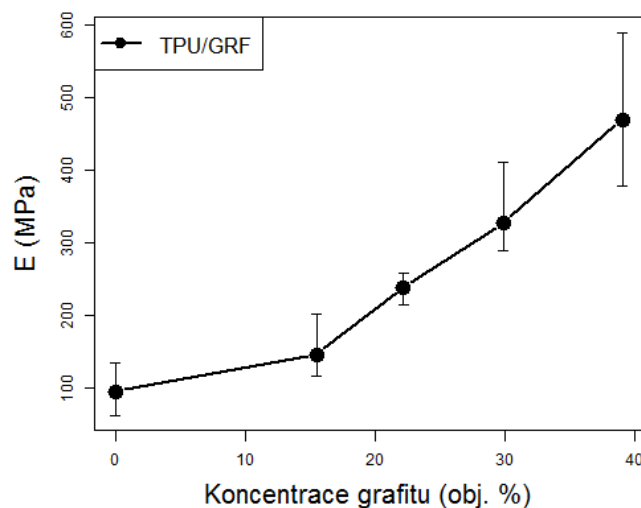
Obr. 46 Závislost Youngova modulu na koncentraci plniva kompozitu EVA/GRF



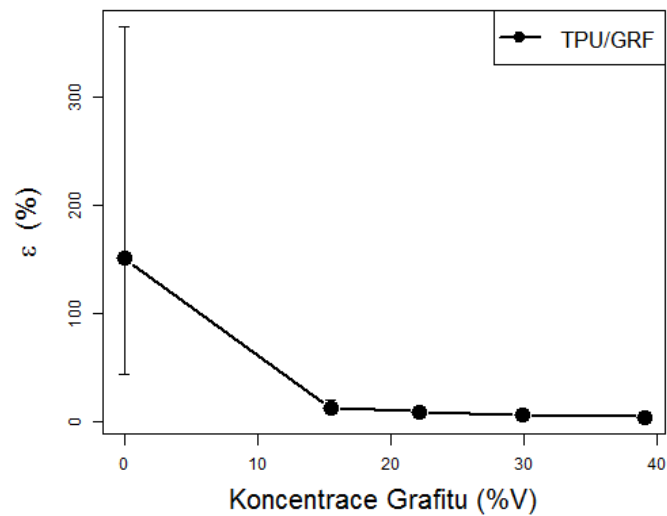
Obr. 47 Závislost tažnosti na koncentraci plniva kompozitu EVA/GRF

10.2 Termoplastická matrice TPU a grafit

Podobný jev byl sledován u kompozitu TPU/GRF, kde přidavkem grafitu došlo k výraznému zvýšení tuhosti materiálu. Hodnota Youngova modulu vzrostla z 95 MPa u čisté matrice TPU na 470 MPa u kompozitu plněného 39 % grafitu (tj. na pětinasobek). Zároveň s rostoucím plněním matrice grafitem poklesla maximální tažnost ze 151 % až na 4 %.

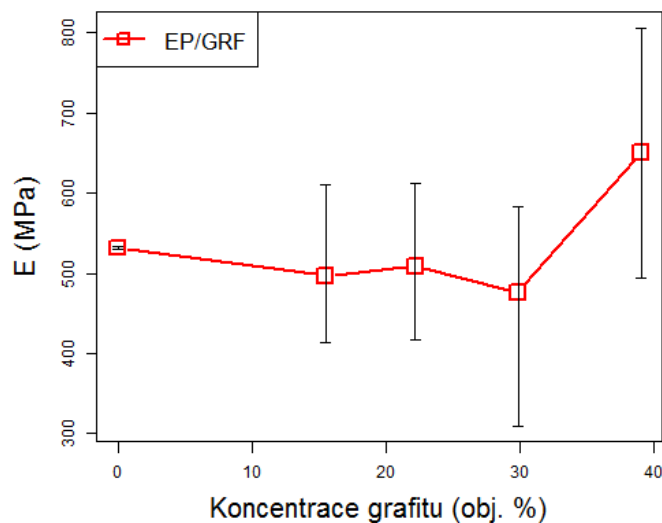


Obr. 48 Závislost Youngova modulu na koncentraci plniva kompozitu TPU/GRF



Obr. 49 Závislost tažnosti na koncentraci plniva kompozitu TPU/GRF

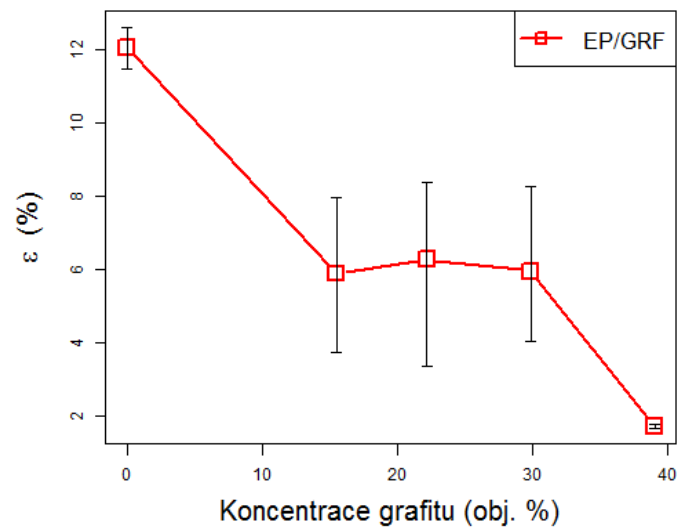
10.3 Reaktoplastová matrice EP a grafit



Obr. 50 Závislost Youngova modulu na koncentraci plniva kompozitu EP/GRF

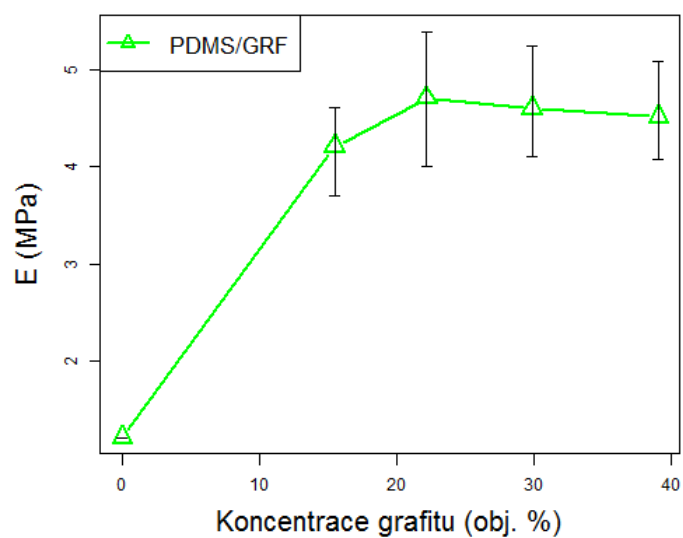
Vliv plniva na mechanické vlastnosti byl u kompozitu EP/GRF méně výrazný než u termoplastických matic. Přídavkem grafitu v rozsahu 15 % až 30 % nedošlo k výrazné změně tuhosti kompozitního systému a modul vzrostl až u plnění 39% na hodnotu 650 MPa. Částicové plnivo (ve formě vloček) nemá výrazný vliv na tuhost epoxidového kompozitu vzhledem k vysoké tuhosti čisté matrice. Tažnost kompozitu plněného 15 – 30 % grafitu

poklesla z 12% u čisté matrice na 6 % a u nejvíce plněného vzorku EP/GRF 39% klesla až na 2 %.

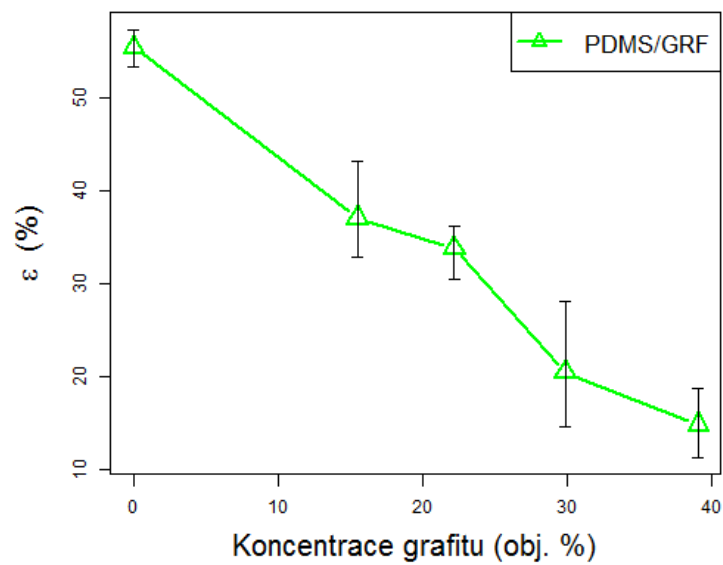


Obr. 51 Závislost prodloužení na koncentraci plniva kompozitu EP/GRF

10.4 Elastomerní matrice PDMS a grafit



Obr. 52 Závislost Youngova modulu na koncentraci plniva kompozitu PDMS/GRF



Obr. 53 Závislost prodloužení na koncentraci plniva kompozitu PDMS/GRF

Vliv plniva na mechanické vlastnosti byl u kompozitu PDMS/GRF výrazný. Přídavkem grafitu v rozsahu 15 % až 39 % došlo k výrazné změně tuhosti na 4 – 5 MPa. Tažnost kompozitu plněného 15 – 39 % grafitu poklesla z 57% u čisté matrice na 15 % a u nejvíce plněného vzorku PDMS/GRF 39%.

11 DYNAMICKO-MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA)

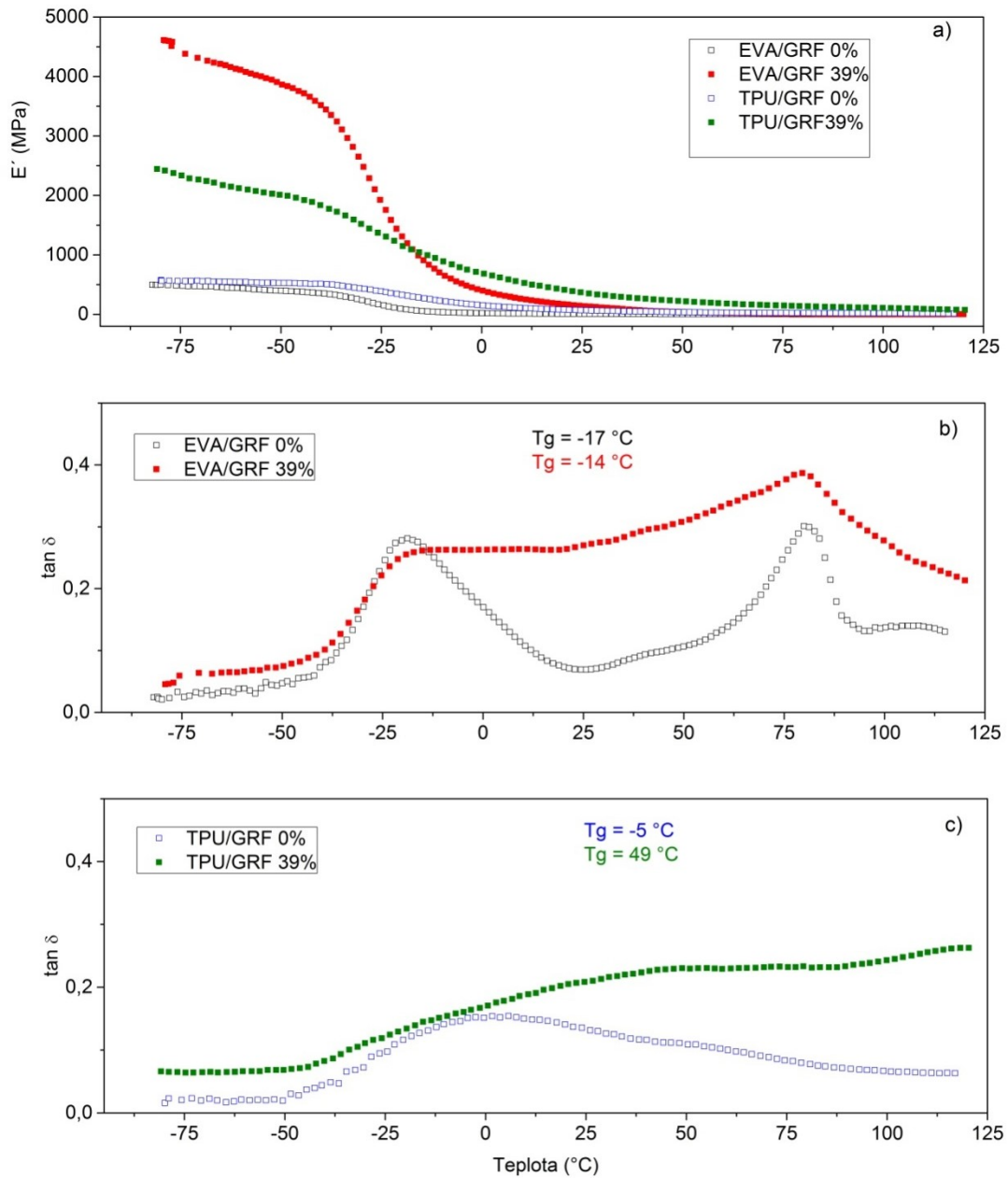
Vzorky kompozitních materiálů byly podrobeny dynamicko-mechanické analýze (DMA) na přístroji DMA 1 STAR Systém od firmy Mettler Toledo. Použita byla geometrie dvojnásobného ohybu (dual cantilever), při které je vzorek upevněn na okrajích a ve středu svorkami, z nichž prostřední periodicky mění polohu a deformuje materiál.

Měřicí metoda DMA je nejpoužívanější pro charakteristiku dynamicko-mechanického chování polymerních materiálů jako funkce teplot nebo frekvence. Pro účely měření byly vyrobeny 4 polymerní směsi o různých koncentracích. U měřených vzorků sledujeme vliv matrice a koncentrace plniva na velikost souřazového modulu, hodnotu $\tan \delta$ a velikost a změnu T_g . Měření bylo provedeno při frekvenci 1 Hz, rychlosti ohřevu 3 °C/min v rozmezí teplot (-120 až +180 °C).

Výsledek měření metodou DMA je prezentován na obrázku 52. U čistého polyethylenvinylacetátu vidíme, že křivka souřazového modulu vykazuje mírný pokles při teplotě -35 °C. Tato změna je doprovázena nárůstem ztrátového úhlu ($\tan \delta$) a v oblasti (-17 °C) je dosaženo teploty skelného přechodu T_g , což koreluje s výrazným poklesem souřazového modulu. Při teplotě 81 °C můžeme pozorovat druhou změnu v chování matrice, jedná o endotermický vrchol, který je typický pro tavení krystalické struktury (T_m). Pro kompozit (EVA/GRF 39 obj. %) v oblasti záporných teplot dochází k malému poklesu souřazového modulu společně se změnou $\tan \delta$ při teplotě -75 °C. Porovnáním křivek souřazového modulu pro čistou EVA a plněnou (EVA/GRF 39 %) můžeme vidět výrazný vliv grafitového plniva na výslednou tuhost vyrobené směsi. Na počátku měření tuhost pro čistou EVA činí zhruba 500 MPa, v porovnání s plněným systémem lze pozorovat nárůst tuhosti na hodnotu 4,5 GPa. Hodnoty T_g jsou pro oba vzorky prakticky totožné, bez výrazného posunu teploty skelného přechodu u kompozitů s plnivem.

Čistá termoplastická matrice TPU vykazuje oblast T_g zhruba v okolí (-5 °C). Vzhledem k tomu, že měření bylo provedeno pouze do teploty 120 °C, nelze sledovat oblast měknutí materiálu, který uvádí materiálový list pro 132 °C. Navržené zpracovatelské teploty jsou v okolí 200 °C. U kompozitních vzorků s termoplastickou matricí (TPU/GRF 39 obj.%), lze sledovat širokou oblast pro stanovení T_g , což je dáno plnivem. Přidání grafitu se zvýší hodnota tuhosti z 500 MPa na 2,5 GPa. Hodnota ztrátového úhlu pro polymer EVA je 0,3 a pro TPU je pouze 0,17. Nižší hodnota ($\tan \delta$) koresponduje s vyšší elasticitou materiálu.

U kompozitních systémů plnivo grafitových částic omezuje pohyblivost segmentů hlavního řetězce.



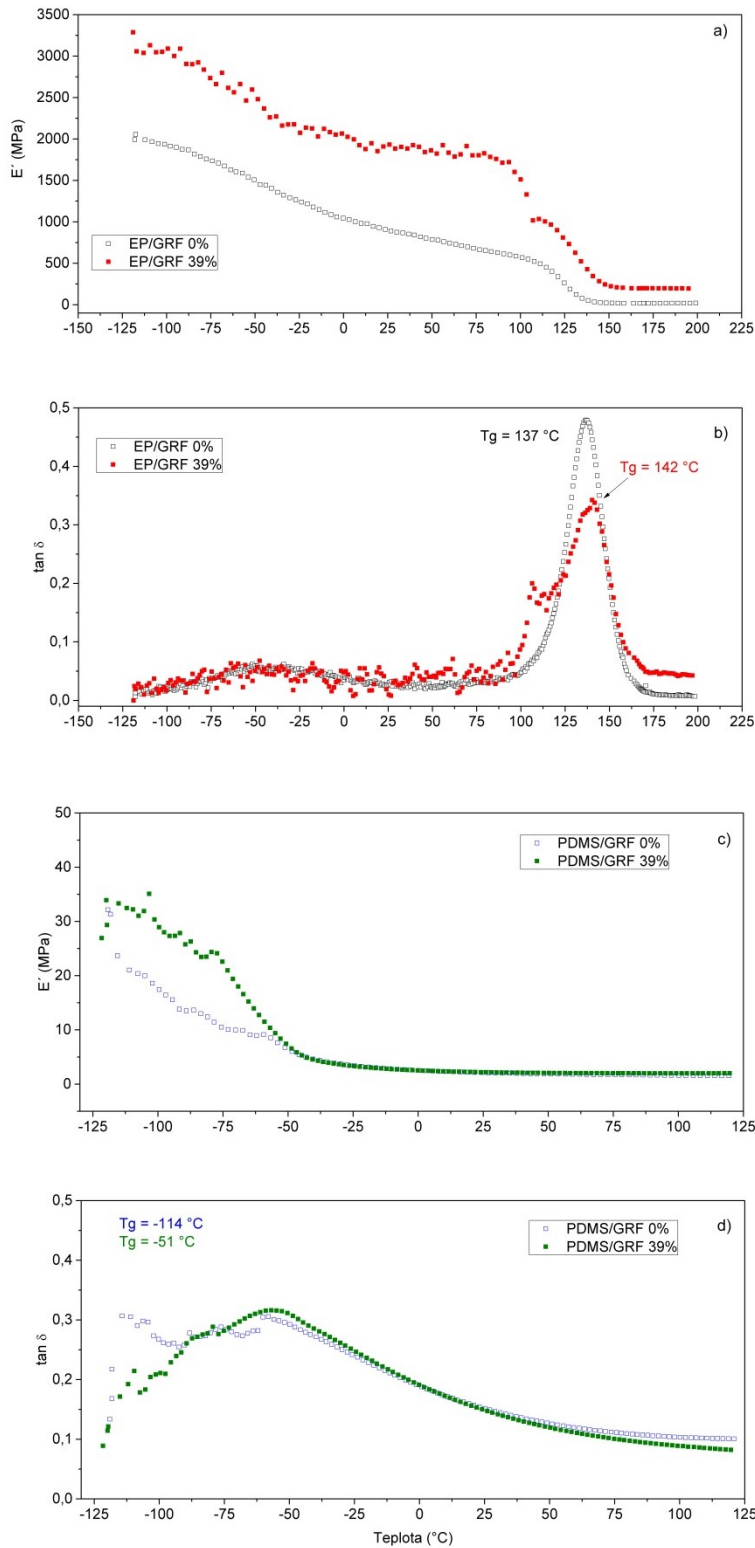
Obr. 54 Závislost a) souřazového modulu b) ztrátového úhlu na teplotě pro kompozitní materiály EVA/GRF a TPU/GRF

Jak vidíme na obr. 53 a) čistá epoxidová pryskyřice při teplotě (-120 °C) vykazuje souřá-
zový modul v hodnotě 2 GPa, nicméně v oblasti teploty -37° C pozorujeme první pokles na
hodnotu 1 GPa, který koresponduje s pohybem vedlejších skupin polymerního řetězce. Při
teplotě 90 °C dochází k náhlému poklesu E' , který je způsoben pohybem segmentů hlavní-
ho polymerního řetězce v epoxidové pryskyřici. Hodnota T_g odpovídá maximální hodnotě
ztrátového úhlu 0,48 a pohybuje se okolo 137 °C.

Přidáním plniva se zvýší hodnota E' na 3,2 GPa při teplotě -120 °C. Stejně jako u čisté
epoxidové pryskyřice můžeme pozorovat první pokles na hodnotu $E' \sim 2,2$ GPa při teplotě
100 °C s následným významným poklesem hodnoty E' při teplotě 100 °C. Velikost teploty
skelného přechodu je v oblasti 142 °C při maximální hodnotě $\tan \delta \sim 0,35$. Při porovnání
obou vzorků s EP vyplývá, že přidáním plniva dochází ke zvýšení tuhosti. U kompozitní-
ho materiálu nepozorujeme výrazného změnu u T_g , posun pouze o 5 °C do vyšších teplot
(142 °C).

Jak můžeme pozorovat na obr. 53 c) hodnota E' pro čistý polydimethylsiloxan začíná klesat
již při teplotě (-114 °C) a s rostoucí teplotou se dále snižuje. Zároveň s tím můžeme pozoro-
vat nárůst $\tan \delta$ na maximální hodnotu 0,3, která odpovídá teplotě skelného přechodu T_g
(-114 °C).

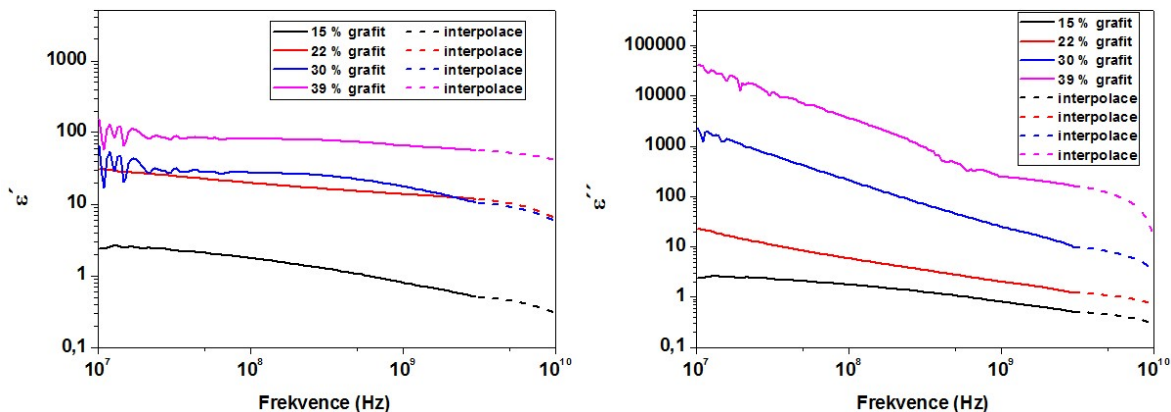
U kompozitních vzorků (PDMS/GRF 39 obj.%), sledujeme podobně rychlý pokles souřá-
zového modulu. Maximální hodnota E' se pro čistou a plněnou PDMS se pohybuje okolo
32 MPa. Teplota skelného přechodu se pohybuje kolem (-56 °C) při maximální hodnotě
 $\tan \delta 0,34$. Porovnáním obou vzorků můžeme pozorovat, že zvýšení koncentrace plniva
nemá zásadní vliv na velikost souřá-
zového modulu a $\tan \delta$, ale ovlivňuje hodnotu T_g , která
se posunuje do vyšších teplot.



Obr. 53 Závislost a) souřazového modulu b) ztrátového úhlu na teplotě pro kompozitní materiály EP/GRF a PDMS/GRF

12 VÝPOČET REFLEXNÍHO KOEFICIENTU KOMPOZITŮ

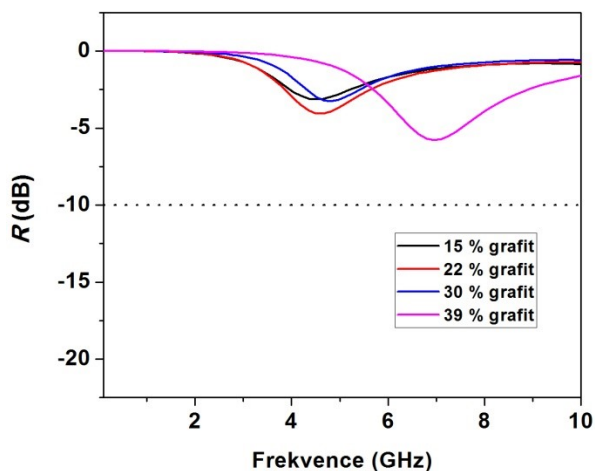
Na základě získaných hodnot z dielektrických měření (reálné a imaginární části komplexní permitivity) byly dle vztahů viz rovnice (5) vypočteny numerickými metodami (interpolací) reflexní koeficienty.



Obr. 55 Závislost reálné a imaginární permitivity na frekvenci kompozitu EP/GRF

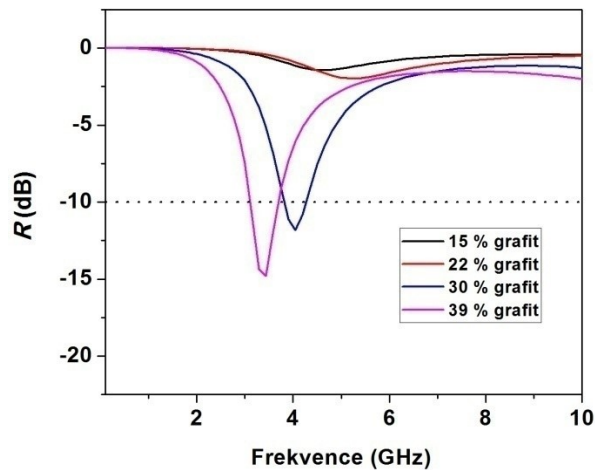
Vypočteny byly hodnoty tloušťky absorberu pro stínění ve výši minimálně -10dB v maximální šíři frekvenčního pásma. Grafy vypočtených reflexních koeficientů pro testované kompozitní materiály jsou vyneseny na následujících grafech.

U kompozitu TPU/GRF s plněním 15 – 22 % hodnota reflexního koeficientu nedosáhla požadovaného útlumu -10 dB a pohybuje se na hodnotě -4 dB. S koncentrací 39 % dochází k mírnému zvýšení na hodnotu -6 dB a k posunu do vyšších frekvencí.



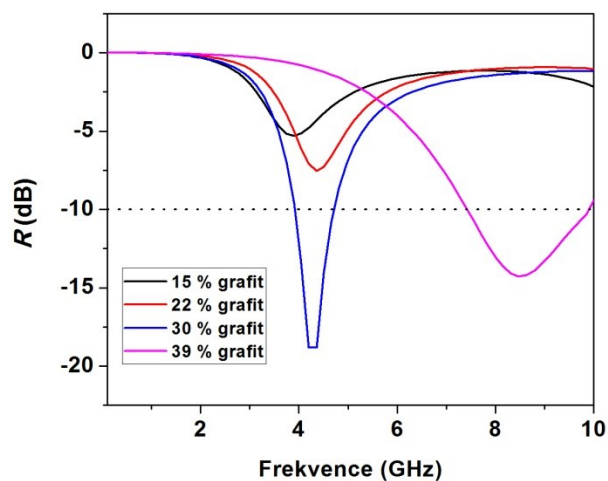
Obr. 56 Závislost reflexního koeficientu na frekvenci u kompozitu TPU/GRF

U kompozitu EVA/GRF můžeme pozorovat velmi nízký reflexní koeficient u koncentrací 15 a 22 %. U kompozitního systému s plněním 30 % dochází ke zvýšení reflexního koeficientu na hodnotu -12 dB ve frekvenčním rozsahu 3,8 – 4,2 GHz. Se zvýšením koncentrace na 39 % dochází ke zvýšení reflexního koeficientu na -15 dB.



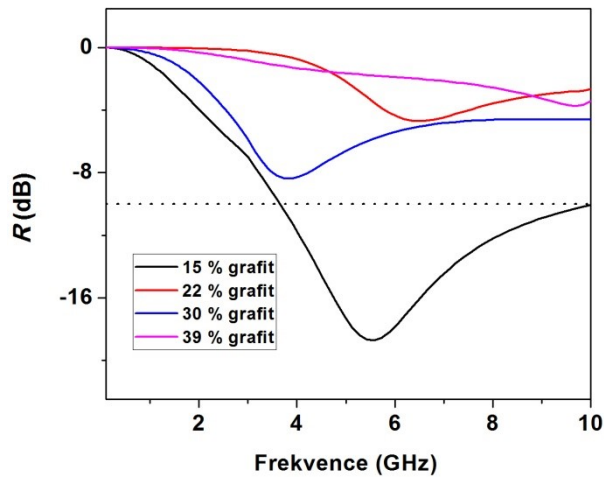
Obr. 57 Závislost reflexního koeficientu na frekvenci u kompozitu EVA/GRF

Na grafu kompozitu PDMS/GRF pozorujeme, že reflexní koeficient pro koncentrace 15 a 22 % dosahuje maximální hodnoty -7 dB, přičemž se křivka reflexního koeficientu mírně posouvá do vyšší frekvence. U koncentrace 30 % dochází k výraznému zvýšení hodnoty R na -18 dB v úzkém frekvenčním pásmu 3,9 - 4,7 GHz. Reflexní koeficient u koncentrace 39 % se pohybuje v nejširším frekvenčním rozsahu 7,4 – 9,9 GHz.



Obr. 58 Závislost reflexního koeficientu na frekvenci u kompozitu PDMS/GRF

U kompozitu EP/GRF se reflexní koeficient pro plnění 15 % pohybuje na hodnotě -19 dB v širokém frekvenčním pásmu 3,6 – 10 GHz. Křivky reflexního koeficientu pro koncentrace 22 a 39 % se posouvají do vyšších frekvencí a nedosahují požadovaného útlumu -10 dB. U vzorku s koncentrací 30 % byl vypočten reflexní koeficient pro tloušťku absorbéru 6 mm.



Obr. 59 Závislost reflexního koeficientu na frekvenci u kompozitu EP/GRF

Z vypočtených výsledků jsme získali tabulku vhodných rozměrů absorbéru, která jako absorbér s nejširším pásmem útlumu navrhuje matici EP/GRF 15 % s tloušťkou 30 mm, která má útlum větší než 10 dB v pásmu frekvencí od 3,6 GHz do 10 GHz.

Tab. 7 Vypočtené hodnoty absorbérů

Matrice	Grafit (obj. %)	Tloušťka (mm)	$f_{\text{centrální}}$ (GHz)	f_{min} (GHz)	f_{max} (GHz)	$f_{\text{max}} / f_{\text{min}}$
EP	15	30	5.5	3.6	10	2.8
	22	7	6.4	–	–	–
	30	6	3.7	–	–	–
	39	1.5	9.6	–	–	–
EVA	15	7	4.5	–	–	–
	22	6	5.2	–	–	–
	30	5	4	3.8	4.2	1.1
	39	4	3.4	3.1	3.7	1.2

PDMS	15	7	3.8	–	–	–
	22	5	4.4	–	–	–
	30	4	4.3	3.9	4.7	1.2
	39	2	8.5	7.4	9.9	1.3
TPU	15	7	4.5	–	–	–
	22	6	4.6	–	–	–
	30	5	4.8	–	–	–
	40	3	7	–	–	–

Cílem návrhu je získat absorbér minimální tloušťky, který má nejnižší možnou odrazivost v co nejširší možné frekvenční šířce pásma.

Tyto požadavky jsou však navzájem protichůdné: je známo, že skutečné absorbéry elektromagnetického záření mají dobrý útlum (dB) pouze v omezeném frekvenčním pásmu. Nicméně poměr okrajových frekvencí těchto absorbérů (na úrovni koeficientu odrazu rovný -10 dB) je v rozmezí 2,8-1,1. Jednou z výhodných vlastností takových absorpčních činidel je to, že rozsah pracovních kmitočtů může být zde měněn změnou velikosti částic a jejich koncentrace v polymerní matici.

Cílem práce bylo navrhnout a připravit polymerní kompozity s termoplastickou, reaktoplastickou a elastomerní maticí a sledovat jejich vliv na velikost reflexního koeficientu elektromagnetického záření.

Nejtenčí navržený absorbér byl s elastomerní kompozit s maticí PDMS s plněním 39 % a tloušťkou 2 mm. Kompozitní materiál s epoxidovou maticí a plněním 15 % absorbuje na hranici -10 dB v nejširším frekvenčním rozsahu (3,6-10 GHz).

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala problematikou změny elektromagnetických a mechanických vlastností kompozitních materiálu plněných grafitem (GRF) v závislosti na koncentraci plniva a na typu použité matrice. Jako polymerní matrice byly použity epoxidová pryskyřice Bisfenol A diglycidyl ether (DGEBA) označená jako EP, polydimetylsiloxan (PDMS), termoplastický polyuretan (TPU) a polyetylen-vinyl acetát (EVA). Kompozitní materiály byly připraveny na bázi vodivého plniva grafitu v koncentraci (0-39obj.%).

Podstatná část práce byla věnována přípravě polymerních materiálů, které byly připraveny pomocí dvou technologií míchání: i) hnětací zařízení, ii) mechanické míchadlo. Na připravených kompozitech byly změřeny dielektrické, elektrické, mechanické vlastnosti a byla prostudována jejich morfologie pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM).

Elektrického perkolačního prahu bylo dosaženo při objemových koncentracích: pro EP/GRF pod 15 %; pro PDMS/GRF při 15 %; TPU/GRF při 22%; EVA/GRF v rozmezí 22-30 %, který byl rovněž v souladu s výsledky dielektrické spektroskopie. Studie pomocí SEM potvrdila vliv technologie přípravy na morfologii kompozitních materiálů. Míchání pomocí hnětače zlepšilo homogenitu materiálu a adhezi mezi plnivem a matricí, což vedlo ke zvýšení Youngova modulu. Z dynamicko-mechanické analýzy jsme získali informace o viskoelastickém chování kompozitů v závislosti na teplotě a stanovili teploty skelného přechodu.

Na základě naměřených dielektrických parametrů byl vypočten koeficient odrazivosti pro stanovení celkové účinnosti stínění proti elektromagnetickému záření.

- Jako tenký absorbér byl navržen kompozit PDMS/GRF s plněním 39 % pracující ve frekvenčním rozsahu od 7,4-9,9 GHz s tloušťkou materiálu 2 mm.
- Jako širokopásmový absorbér byl navržen kompozit EP/GRF s plněním 15 % pracující ve frekvenčním rozsahu 3,6 – 10 GHz s tloušťkou 30 mm.

Při návrhu byly zohledněny i cenové podmínky dle databáze CES Selector, kde PDMS/GRF je 6x dražší než EP/GRF. Vzhledem k tomu, že cena se vztahuje na hmotnost, lze konstatovat, že tenčí absorbér byl i cenově výhodnější.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] An Introduction to Composite Materials
<https://perseengage.files.wordpress.com/2015/11/crest-poster-anokh-v.pdf>
- [2] Milan Vnouček, Co je kompozit. [Online] [Citace: 2017-05-02]
https://www.opi.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf.
- [3]. Grafit. *Multimediální studijní texty z mineralogie*. [Online] Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno. [Citace: 2017-05-02]
http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_2_prvky/kap_7_2_prvky.htm#7.2.3.1..
- [4] The electrical conductivity. [Online] [Citace: 2017-05-02]
<http://www.kwthielmann.de/en/graphites/conductivity.php>.
- [5] Mdarhri, A. a Brosseau, C. Electronic conduction and microstructure in polymer composites filled with carbonaceous particles. *Journal of Applied Physics*. 2012, 112.
- [6] Svoboda, Petr a Theravalappil, Rajesh. A Study on Electrical and Thermal Conductivities of Ethylene–Octene Copolymer/Expandable Graphite Composites. *Polymer Engineering and Science*. 2012.
- [7] Goyal, R K a Samant, S D. Electrical properties of polymer/expanded graphite nanocomposites with low percolation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010, Sv. 43.
- [8] Ethyl vinyl acetate (EVA). *porex.com*. [Online] [Citace: 2017-05-02]
<http://www.porex.com/technologies/materials/porous-plastics/ethyl-vinyl-acetate/>.
- [9] GREENFLEX ML 60 F. [Online] [Citace: 2017-05-02]
https://www.versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/Contenuti%20Versalis/EN/Documenti/Prodotti/Polietilene/Schede%20Tecniche/EVA/Technical%20Data%20Sheet_GREENFLEX_ML%2060%20F_EN.pdf.
- [10] Elvax EVA Copolymer Resin . [Online] [Citace: 2017-05-02]
<http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/elvax-ethylene-vinyl-acetate.html>.
- [11] Making polyurethane. [Online] Polymer Science Learning Center. [Citace: 2017-05-02] <http://pslc.ws/macrog/uresyn.htm>.

- [12] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry 7th ed.* místo neznámé : Wiley-VCH, 2005.
- [13] Harper, Charles A. *Handbook of plastics, elastomers, and composites.* : McGraw-Hill, 1996. ISBN 0-07-026693-X.
- [14] Bisfenol-A. [Online] [Citace: 2017-05-02]
<http://polymerdatabase.com/polymers/bisphenol-adiglycidyletherepoxyresin.html>.
- [15] Meisner, Bohumil a Zilvar, Václav. *Fyzika polymerů.* : SNTL, 1987. stránky 254-271.
- [16] Frequency dependence: dielectric constant and dielectric loss. [Online] [Citace: 2017-05-02] <http://elektroarsenal.net/frequency-dependence-dielectric-constant-and-dielectric-loss.html>.
- [17] Williams, G., Duch, C. a Fournier, J. *Polymer Spectroscopy.* New York : John Wiley and Sons, 1997. ISBN 0 471 96029 2.
- [18] Scott, Kirkpatrick. Percolation and conduction. *American Physical Society. Rev. Mod. Phys.* 1973, Sv. 45, 4.
- [19] Moučka, Robert. *Electromagnetic properties of composite materials, Doctoral thesis.* Zlín : UTB, 2008.
- [20] Material study of conducting polymers. *Institute of Technology, University of Tartu.* [Online] [Citace: 2017-05-02] <https://www.tuit.ut.ee/et/material-study-conducting-polymers>.
- [21] Efros, A.L. a Shklovskii, B.I. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold. *physica status solidi.* 1976.
- [22] Ajayan, Pulickel M., Schadler, Linda S. a Braun, Paul V. *Nanocomposites Science and Technology.* místo neznámé : Wiley-VCH, 2003. ISBN 3-527-30359-6.
- [23] Lopatin, Alexander V. *Polymer magnetic composites for microwave absorbers, Doctoral Thesis.* Zlín : UTB, 2009.
- [24] WHO. Electromagnetic fields and public health: mobile phones. [Online] World health Organization. [Citace: 2017-05-02]
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs193/en/>.
- [25] Kaiser, Kenneth L. *Electromagnetic shielding.* Boca Raton : CRC Press, 2006. ISBN 0-8493-6372-1.

- [26] Stress Strain Behaviour of Polymers . [Online] [Citace: 2017-05-02]
<http://www.che.hw.ac.uk/teaching/B11MS1/Material/Week%206/Week7StressStrainBehaviourOfPolymers.htm>.
- [27] Pevnost a lom látek. [Online] [Citace: 2017-05-02]
http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_6.
- [28] Ehrenstein, Gottfried W, Riedel, Gabriela a Trawiel, Pia. *Thermal Analysis of Plastics*. : Carl Hanser Verlag GmbH, 2004. ISBN: 978-3-446-22673-9.
- [29] Egerton, Ray F. *Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM*. místo neznámé : Springer, 2005. ISBN: 9780387258003.
- [30] Van der Pauw, L.J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Research Reports*. 1958, 20, 220-224, stránky 13: 1-9.
- [31] *Výrobní specifikace grafit VR 955*. Bromová, Hana. 2014 : Graphite Týn, spol. s r.o.
- [32] Estane GP 60DB. [Online] [Citace: 2017-05-02] https://www.lubrizol.com/-/media/Lubrizol/Engineered.../Estane-GP_60DB.pdf.
- [33] Diethylenetriamine. *SIGMA-ALDRICH*. [Online] [Citace: 2017-05-02]
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/d93856?lang=en®ion=CZ>.
- [34] Sylgard 184. [Online] SIGMA-ALDRICH. [Citace: 2017-05-02]
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/761036?lang=en®ion=CZ&gclid=CJ73m9flrNMCFUieGwodzP8Fbw>.
- [35] Sylgard 184. [Online] [Citace: 2017-05-02] <http://drajput.com/research/sylgard184->

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CNT	uhlíkové nanotrubičky
DETA	dietyltriamin
DGEBA	bisfenol A diglycidyl ether
DMA	dynamická mechanická analýza
EVA	polyetylen-vinyl acetát
GRF	grafit
IARC	Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny
LDPE	nízko hustotní polyetylen
LED	světelné diody
MW	mikrovlny
PB	polybutadien
PDMS	polydimetylsiloxan
PE	polyetylen
PMMA	polymethylmetakrylát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
RF	radio frekvenční
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
TPU	termoplastický polyuretan
UV	ultrafialové záření
WHO	Světová zdravotnická organizace

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Obecná struktura kompozitního materiálu [1].....	10
Obr. 2 Rozdělení kompozitů [2]	11
Obr. 3 Kompozity s různými typy výztuže.....	12
Obr. 4 Vodivost grafitu ve vrstvě [4].....	13
Obr. 5 Strukturní vzorec etylen vinylacetát kopolymeru.....	14
Obr. 6 Strukturní vzorec diisokyanátu a diolu [11]	14
Obr. 7 Terciární struktura rozptýlených tvrdých segmentů propojených a) lineárními měkkými segmenty a b) válcový model tvrdé domény [12].....	15
Obr. 8 Strukturní vzorec DGEBA [14].....	16
Obr. 9 Frekvenční závislost reálné a imaginární části permitivity pro dielektrika [16]	18
Obr. 10 Klasifikace materiálů dle elektrické vodivosti [19].....	19
Obr. 11 Vodivé polymery	20
Obr. 12 Závislost měrné elektrické vodivosti na koncentraci plniva [22].....	21
Obr. 13 Využití frekvence v pásmu GHz [23]	22
Obr. 14 Schéma absorbéru s kovovou odrazivou vrstvou	23
Obr. 15 Tahová křivka polymerů [26]	25
Obr. 16 Průběh napětí a deformace pro čistě elastický materiál [28].....	28
Obr. 17 5 oblastí viskoelastického chování pro lineární, amorfní polymer. Jsou také zobrazeny efekty krystalinity (přerušovaná čára) a zesíťování (tečkovaná čára) [28]	30
Obr. 18 Agilent E4991A včetně měřící cely na permitivitu	36
Obr. 19 Přípravek pro měření a) 4 bodovou metodou a b) 2 dvobodovou metodou	37
Obr. 20 Simulace Youngova modulu pro vybrané matrice	38
Obr. 21 Simulace elektrické vodivosti v závislosti na hustotě pro vybrané matrice	39
Obr. 22 Simulace Youngova modulu ve vztahu k ceně matrice.....	39
Obr. 23 Strukturní vzorec DETA [33].....	42
Obr. 24 Strukturní vzorec PDMS vinyl terminovaný [34]	43
Obr. 25 SEM snímky grafitu s různým měřítkem	45
Obr. 26 SEM snímky kompozitu EP/GRF: a) 22% a b) 39 obj.% plniva	46
Obr. 27 SEM snímky kompozitu EVA/GRF: a) 22 % a b) 39 obj.% plniva.....	46
Obr. 28 SEM snímky kompozitu TPU/GRF: a) 22% a b) 39 obj.% plniva.....	47
Obr. 29 SEM snímky kompozitu PDMS/GRF: a) 22% a b) 39 obj.% plniva	47

Obr. 30 V-A charakteristika kompozit TPU/GRF 0%.....	49
Obr. 31 V-A charakteristika kompozit TPU/GRF 22%.....	49
Obr. 32 Závislost stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci plniva	50
Obr. 33 Závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit EVA/GRF.....	51
Obr. 34 Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit EVA/GRF.....	52
Obr. 35 Závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit TPU/GRF.....	53
Obr. 36 Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit TPU/GRF.	53
Obr. 37 Závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit EP/GRF	54
Obr. 38 Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit EP/GRF.	55
Obr. 39 Závislost reálné složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit PDMS/GRF	56
Obr. 40 Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci pro polymerní kompozit PDMS/GRF.....	56
Obr. 41 Závislost reálné složky permitivity na koncentraci grafitu v matrici EVA.....	57
Obr. 42 Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozit EVA/GRF.....	58
Obr. 43 Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozit TPU/GRF.....	59
Obr. 44 Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozit EP/GRF	60
Obr. 45 Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci pro polymerní kompozit PDMS/GRF	60
Obr. 46 Závislost Youngova modulu na koncentraci plniva kompozitu EVA/GRF	61
Obr. 47 Závislost tažnosti na koncentraci plniva kompozitu EVA/GRF	62
Obr. 48 Závislost Youngova modulu na koncentraci plniva kompozitu TPU/GRF.....	62
Obr. 49 Závislost tažnosti na koncentraci plniva kompozitu TPU/GRF	63
Obr. 50 Závislost Youngova modulu na koncentraci plniva kompozitu EP/GRF.....	63

Obr. 51 Závislost prodloužení na koncentraci plniva kompozitu EP/GRF	64
Obr. 52 Závislost Youngova modulu na koncentraci plniva kompozitu PDMS/GRF	64
Obr. 53 Závislost prodloužení na koncentraci plniva kompozitu PDMS/GRF	65
Obr. 54 Závislost a) souřazového modulu b) ztrátového úhlu na teplotě pro kompozitní materiály EVA/GRF a TPU/GRF	67
Obr. 55 Závislost reálné a imaginární permitivity na frekvenci kompozitu EP/GRF	70
Obr. 56 Závislost reflexního koeficientu na frekvenci u kompozitu TPU/GRF	70
Obr. 57 Závislost reflexního koeficientu na frekvenci u kompozitu EVA/GRF	71
Obr. 58 Závislost reflexního koeficientu na frekvenci u kompozitu PDMS/GRF	71
Obr. 59 Závislost reflexního koeficientu na frekvenci u kompozitu EP/GRF	72

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Požadavky na vzorky	35
Tab. 2 Základní vlastnosti Etylen vinylacetát kopolymeru [7].....	40
Tab. 3 Podíl složek v kompozitním materiálu EVA a Grafit.....	40
Tab. 4 Základní vlastnosti TPU	41
Tab. 5 Základní vlastnosti DGEBA	42
Tab. 6 Základní vlastnosti Sylgard 184	43
Tab. 7 Vypočtené hodnoty absorberů	72

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY