

C04B 18/14 (2006.01)
C04B 28/26 (2006.01)
C04B 14/10 (2006.01)
B05D 3/14 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2021-473
(22) Přihlášeno: 08.10.2021
(40) Zveřejněno: 22.06.2022
(Věstník č. 25/2022)
(47) Uděleno: 11.05.2022
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 22.06.2022
(Věstník č. 25/2022)

(56) Relevantní dokumenty:
US 2011060402 A1; JP 6398958 A; CZ 1463-94 A3.

(73) Majitel patentu:
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Petr Louda, CSc., Dlouhý Most, CZ
Ing. Katarzyna Ewa Buczkowska, Ph.D., Liberec,
Liberec XXX-Vratislavice nad Nisou, CZ
Ing. Vojtěch Růžek, Liberec, Liberec XII-Staré
Pavlovice, CZ

(74) Zástupce:
STRNAD Patentová a známková kancelář, Ing.
Václav Strnad, patentový zástupce, Rychtářská
375/31, 460 14 Liberec 14, Ruprechtice

(54) Název vynálezu:
**Úprava geopolymerního materiálu pro
zvýšení smáčivosti vodou**

(57) Anotace:
Úprava geopolymerního materiálu pro zvýšení smáčivosti
vodou spočívá v tom, že povrch geopolymerního
kompozitu se podrobí působení nízkoteplotního plazmatu
po dobu alespoň jedné vteřiny a toto působení
nízkoteplotního plazmatu na geopolymerní kompozit po
dobu alespoň jedné vteřiny se jednou či vícekrát
zopakuje, přičemž se použije atmosférické plazma o
teplotě nejvýše do 80 °C. Aplikací atmosférického
plazmatu se dosáhne modifikace povrchové vrstvy
geopolymerního kompozitu nanášením reaktivních a
hydrofilních hydroxylových částic a povrch
geopolymerního kompozitu se současně nitriduje.

Úprava geopolymerního materiálu pro zvýšení smáčivosti vodou

Oblast techniky

5

Vynález se týká úpravy geopolymerního materiálu a geopolymerních výrobků pro zvýšení smáčivosti a nasákavosti vodou. Navrhovaný postup může být využit například jako předúprava těchto materiálů pro následnou povrchovou funkcionalizaci či nanesení politur na bázi vody. Předložený postup vede k výraznému zvýšení smáčivosti geopolymerních kompozitů, a vyvolává u nich hydrofilitu.

10

Dosavadní stav techniky

Geopolymery, tedy materiály vznikající anorganickou polykondenzací hlinitokřemičitanů v alkalickém prostředí, jsou velmi perspektivní materiály pro nejrůznější aplikace, například pro stavebnictví. Mezi jejich hlavní výhody oproti portlandskému cementu patří vyšší odolnost vůči vlivům prostředí, především proti teplu, UV záření či chemikáliím. Dále mají oproti cementu nižší tepelnou vodivost a vyšší pevnost v tlaku. Horší je naopak pevnost v tlaku, nicméně ta může být kompenzována využitím výztuží, například tyčí z nerezové oceli. Jejich výroba je též oproti cementu výrazně méně energeticky náročná, i když je v současné době dražší.

20

Krom přírodních materiálů, například metakaolinů lze geopolymery syntetizovat například z bezuhlíkových popílků z tepelných elektráren (anglicky *fly ash*). Proces jejich přípravy tedy geopolymery v podstatě imituje přírodní procesy zpevňování hornin a vzniká při něm zeolitická trojrozměrná struktura.

25

Plazma, tedy směs delokalizovaných elektronů a iontů, se běžně využívá pro povrchové úpravy nejrůznějších materiálů, přičemž se používá za různé teploty, to je horké či studené, jako vysokoteplotní je označováno plazma využívané při experimentech s jadernou fúzí, různých tlaků, nízkotlaké, vysokotlaké či za atmosférického tlaku a atmosféry, kdy se využívají různé pracovní plyny nebo atmosféra. Speciálním druhem plazmatu je pak studené atmosférické plazma (cold atmospheric plasma), které se generuje přímo z atmosféry a jeho teplota je blízká pokojové teplotě. Toto plazma je dostatečně šetrné pro použití přímo na živých tkáních, což umožňuje jeho využití v medicíně, například pro podporu léčby ran či určitých nádorů, například kožních.

35

Pro povrchové úpravy je plazma využíváno například na čištění povrchů, ať už pro odstraňování organického znečištění či oxidaci (kyslík), redukci zoxidované vrstvy (vodík) či pro mechanickou mikroabrazii (argon). Dále je využíváno pro povrchovou aktivaci, kdy jsou na povrch nanášeny reaktivní skupiny, což zvyšuje smáčivost a zlepšuje možnost funkcionalizace povrchu, leptání, kdy je měněna topografie povrchu, či pro nanášení tenkých vrstev pomocí metod jako PVD (physical vapor deposition) či PACVD (plasma-assisted chemical vapor deposition).

40

Navrhované řešení si klade za úkol zlepšit smáčivost geopolymerní vodou pomocí předúpravy studeným atmosférickým plazmatem, pro následné povrchové úpravy či nanášení politur na bázi vody.

45

Podstata vynálezu

50

Předmětem vynálezu je úprava geopolymerního materiálu povrchovým studeným atmosférickým plazmatem. Geopolymerní kompozit je připravován pomocí krátkodobého, řádově několik vteřin trvajícího působení plazmatu či působení plazmatu v kontinuálním provozu na geopolymerní materiál, přičemž je nutné využít systémy umožňující plazmatickou úpravu kovů a jiných vodivých materiálů, neboť geopolymery jsou samy o sobě vodivé a používání běžných systémů by mohlo

55

vést k jejich poškození v důsledku elektrických výbojů. Konkrétně byl pro povrchovou úpravu kompozitních materiálů použit Piezobrush PZ2 s near-field tryskou. Toto zařízení produkuje plazma o teplotě pod 50 °C (dle technických údajů přístroje) z atmosféry. Aplikace atmosférického plazmatu modifikuje povrchovou vrstvu geopolymerů a nanáší na ni reaktivní a hydrofilní hydroxylové skupiny (vliv kyslíku) a povrch částečně nitriduje (vliv dusíku).

Podstata vynálezu spočívá v tom, že takto povrchově upravený geopolymer je hydrofilní a silně nasákavý pro vodu, bez ohledu na původní povrchové vlastnosti, což mimo jiné zlepšuje jeho smáčivost roztoky pro povrchovou funkcionalizaci či pro užití komerčních politur na vodním základě. Pro aktivaci povrchu geopolymerů je dostačující krátkodobé vystavení studenému plazmatu, není tedy nutné provádět úpravu horkým plazmatem, dlouhodobému působení plazmatu či jinými energeticky náročnými či agresivními metodami, např. termickou aktivací.

Povrch geopolymerního kompozitu se podrobí působení nízkoteplotního plazmatu po dobu nejméně 1 vteřiny a toto působení nízkoteplotního plazmatu na geopolymerní kompozit po dobu nejméně jedné vteřiny se jednou či vícekrát zopakuje, přičemž se použije atmosférické plazma o teplotě do 80 °C.

Intenzita působení plazmatu zde nehraje roli, neboť i při jeho nízké teplotě je povrchová vrstva zcela aktivována při velmi krátkém vystavení geopolymerů působení plazmatu a není nutné geopolymerní materiál ozářit do hloubky.

Při aplikaci atmosférického plazmatu se modifikuje povrchová vrstva geopolymerního kompozitu nanášením reaktivních a hydrofilních hydroxylových částic a povrch geopolymerního kompozitu se částečně nitriduje, a to za účelem zvýšení smáčivosti geopolymerů.

Příklady uskutečnění vynálezu

Následující příklady provedení vynálezu slouží k jeho objasnění, aniž by jimi byl vynález, jakkoliv omezen. Složení geopolymerního materiálu se může případ od případu lišit, jeho základem je geopolymerní cement na bázi hlinitokřemičitého pojiva a alkalický aktivátor představovaný zpravidla vodným roztokem křemičitanu sodného nebo draselného. Dalšími složkami geopolymeru jsou sklářský písek v množství až 250 % hmotn. z použitého množství cementu, oxid křemičitý v množství 10 % hmotn. z použitého množství cementu, čedičová vlákna mohou tvořit až 15 % hmotn. z použitého množství cementu, vysokouhlíkový odletový popílek v množství do 10 % hmotn. z celkového množství připraveného geopolymerního materiálu. V případě vytvoření vypěněných geopolymerních materiálů se přidává do směsi práškový hliník do 3 % hmotn. z použité hmotnosti cementu. Alkalického aktivátoru se může použít zpravidla 65 % hmotn. až 112 % hmotn. z hmotnosti použitého cementu. Uváděná hmotnostní procenta jednotlivých složek geopolymerního materiálu jsou maximální, některé shora uváděné složky geopolymerního materiálu nemusí být použity, jsou vynechány a jejich obsah v geopolymeru je potom nulový. Z tohoto důvodu není uváděna spodní hranice obsahu jednotlivých složek geopolymerního materiálu, která může být až nulová.

Příklad 1

Geopolymerní materiál byl vytvořen na bázi geopolymerního cementu a obsahuje 1000 g cementu složeného z hlinitokřemičitého pojiva na bázi metakaolinu a mleté vysokopecní granulované strusky, 900 g alkalického aktivátoru tvořeného vodným roztokem křemičitanu sodného nebo draselného, 1000 g sklářského písku o zrnitostním rozsahu 0,1 mm až 0,63 mm, 50 g siliky o zrnitostním rozsahu 0,1 μm až 0,3 μm a 70 g čedičových mikrovláken o délce 6 mm a průměru 13 ± 1 μm. Namísto čedičových mikrovláken je možno použít 160 g elektrárenského odletového popílku s obsahem 77 % hmotn. uhlíku.

Do promíchané směsi cementu a písku jako plniva byl přidán aktivátor a celá směs byla míchána, dokud nezískala tekutou konzistenci. Následně do směsi byly přidány další složky pro daný typ geopolymerního materiálu a směs byla dále míchána, dokud nezískala tekutou konzistenci z důvodu uvolnění vody v důsledku zahájení polykondenzace. Tato směs pro kompaktní geopolymer byla setřesena, aby byla zbavena vzduchových bublin, a potom byla nalita do forem.

Naplněné formy geopolymerem byly poté zabaleny do fólie, označeny a ponechány po dobu jednoho dne, načež byly vloženy na 5 hodin do sušárny při teplotě 45 °C. Po vysušení byly odlité vzorky geopolymeru vybaleny z fólie a ponechány v peci při teplotě 82 °C po dobu 15 hodin. Vzorky byly následně rozřezány, propláchnuty vodou a ponechány v sušárně na dalších 5 hodin při teplotě 45 °C.

Celý povrch geopolymerního kompozitu se podrobil působení nízkoteplotního plazmatu po dobu pěti až šesti vteřin a toto působení nízkoteplotního plazmatu na geopolymerní kompozit se ještě jednou zopakovalo, přičemž se použilo atmosférické plazma o teplotě do 50 °C.

Neupravený povrch geopolymeru nízkoteplotním atmosférickým plazmatem v tomto příkladu dosahoval zdánlivé hydrofobity, kdy byl opakovaně změřen vysoký počáteční úhel, v průměru 69,86°, avšak postupně se snižoval až na průměrnou hodnotu 48,68° po dvou minutách od nanesení kapky vody. Po provedené plazmatické povrchové úpravě byl povrch geopolymerního vzorku silně hydrofilní a nanesená kapka se během několika vteřin zcela vsákla do povrchu geopolymerního vzorku, přičemž změřený povrchový úhel byl bezprostředně po nanesení výrazně nižší než u povrchu vzorku neupraveného plazmatem. V případě měření na řezu geopolymerního vzorku byla zjištěna hydrofilita i bez úpravy plazmatem, byť kapka se do plazmatem upraveného povrchu vzorku vsakovala mnohem rychleji.

Příklad 2

Příklad se týká povrchové úpravy vypěněného geopolymeru s příměsí sklářského písku, siliky a čedičových mikrovláken. Do směsi pro přípravu vypěněného geopolymeru bylo přidáno 15 g vypěňovacího činidla ve formě hliníkového prášku a směs byla nalita do formy. Složení geopolymerní směsi odpovídalo složení směsi uvedené v příkladu 1 a rovněž postupu ošetřování a zrání geopolymerního materiálu.

Plazmatická úprava byla prováděna po dobu 25 vteřin na celém povrchu geopolymerního vzorku a byla ještě jednou zopakována, přičemž bylo použito atmosférické plazma o teplotě nejvýše 50 °C.

Výsledky měření byly u vypěněného geopolymeru při stejném postupu prakticky shodné, jako u kompaktního geopolymeru podle příkladu 1. Bez plazmatické úpravy byl změřen průměrný počáteční kontaktní úhel 71,32° s poklesem na 56,44° za dvě minuty. Aplikace plazmatu vedla k hydrofilizaci povrchu vzorku, kdy se kapka vody po nanesení zcela vsákla během jedné vteřiny. Při měření v nastavených intervalech jedné vteřiny byla kapka vody zachycena pouze jednou. V případě měření na řezu geopolymerního vzorku nebylo možné kapku vody zachytit v případě neupraveného řezu vzorku, a to i plazmatem upraveného řezu vzorku.

Příklad 3

Příklad se týká povrchové úpravy kompaktního geopolymeru s příměsí sklářského písku, siliky a 160 g odletového popílku z tepelné elektrárny s vysokým obsahem uhlíku ve výši 77 % hmotn. Geopolymerní materiál byl vytvořen na bázi geopolymerního cementu a obsahuje 1000 g cementu složeného z hliníkokřemičitého pojiva na bázi metakaolinu nebo odletového popílku. Dále jej tvoří 900 g alkalického aktivátoru z vodného roztoku křemičitanu sodného nebo draselného, 1 000 g sklářského písku o zrnitostním rozsahu 0,1 mm až 0,63 mm, 50 g siliky o zrnitostním rozsahu 0,1 µm až 0,3 µm a 70 g čedičových mikrovláken o délce 6 mm a průměru 13 ± 1 µm. Připravená směs pro kompaktní geopolymer byla setřesena, aby byla zbavena vzduchových bublin, a potom

byla nalita do formy. Naplněná forma geopolymery byla zabalena do fólie a ponechána po dobu jednoho dne, načež byla vložena na 5 hodin do sušárny při teplotě 45 °C. Po vysušení byl odlitý vzorek geopolymery vybalen z fólie a ponechán v peci při teplotě 82 °C po dobu 15 hodin. Získaný vzorek byl následně propláchnut vodou a ponechán v sušárně dalších 5 hodin při teplotě 45 °C.

5

Plazmatická úprava vzorku byla prováděna podobu deseti až jedenácti vteřin na celém povrchu geopolymerního vzorku a byla jednou zopakována.

10

Geopolymer s odletovým popílkem vykazoval bez plazmatické úpravy oproti dvěma předchozím příkladům větší počáteční povrchový úhel, konkrétně 40,99°, který ale klesal pomaleji, za dvě minuty poklesl na 21,11°. Na rozdíl od předchozích případů se kapka vody při aplikaci na plazmatem neupraveném geopolymerním řezu vsakovala pomaleji než na řezu vzorku bez elektrárenského odletového popílku. Aplikace plazmatu opět vedla k hydrofilizaci povrchu vzorku a kapka se vsakovala během jedné sekundy jak na povrchu, tak na řezu vzorku.

15

Příklad 4

Příklad se týká úpravy kompaktního geopolymery s příměsí sklářského písku a siliky. Geopolymerní materiál byl vytvořen na bázi geopolymerního cementu a obsahuje 1000 g cementu složeného z hlinitokřemičitého pojiva na bázi metakaolinu. Dále jej tvoří 900 g alkalického aktivátoru z vodného roztoku křemičitanu sodného nebo draselného, 1000 g sklářského písku o zrnitostním rozsahu 0,1 mm až 0,63 mm a 50 g siliky o zrnitostním rozsahu 0,1 µm až 0,3 µm. Připravená směs pro kompaktní geopolymer byla setřesena, aby byla zbavena vzduchových bublin, a potom byla nalita do formy. Naplněná forma geopolymery byla zabalena do fólie a ponechána po dobu jednoho dne, načež byla vložena na 5 hodin do sušárny při teplotě 45 °C. Po vysušení byl odlitý vzorek geopolymery vybalen z fólie a ponechán v peci při teplotě 82 °C po dobu 15 hodin. Získaný vzorek byl následně propláchnut vodou a ponechán v sušárně dalších 5 hodin při teplotě 45 °C.

30

Plazmatická úprava vzorku byla prováděna po dobu dvou až tří vteřin na celém povrchu geopolymerního vzorku a byla jednou zopakována.

35

Takto připravený geopolymer vykazoval bez plazmatické úpravy počáteční povrchový úhel 71,9° s poklesem na 57,7° po dvou minutách. Aplikace plazmatu opět vedla k hydrofilizaci povrchu a kapka se vsakovala během jedné sekundy jak na povrchu, tak na řezu vzorku.

Příklad 5

Příklad se týká kompaktního geopolymery vyrobeného pouze ze základních surovin, tedy geopolymerního cementu na bázi metakaolinu a tekutého aktivátoru. Materiál byl vytvořen z 1000 g cementu a 900 g aktivátoru, směs byla míchána po dobu 5 minut a následně nalita do formy. Naplněná forma geopolymery byla zabalena do fólie a ponechána po dobu jednoho dne, načež byla vložena na 5 hodin do sušárny při teplotě 45 °C. Po vysušení byl odlitý vzorek geopolymery vybalen z fólie a ponechán v peci při teplotě 82 °C po dobu 15 hodin. Získaný vzorek byl následně propláchnut vodou a ponechán v sušárně dalších 5 hodin při teplotě 45 °C.

45

Plazmatická úprava vzorku byla prováděna po dobu jedné vteřiny a nebyla opakována, pro ověření, zda k hydrofilizaci povrchu geopolymery postačuje i takto krátké vystavení plazmatu.

50

Takto připravený geopolymer vykazoval vyšší hydrofilitu, než geopolymerní vzorky s příměsemi. Počáteční povrchový úhel dosahoval pouze 48,6° a kapka se zcela vsakovala do povrchu. Nicméně plazmatická úprava, byť velice krátká, povrch zcela hydrofilizovala.

Příklad 6

5 Použitá geopolymerní směs a postup přípravy jsou shodné, jako v příkladu 5, nicméně plazmatická úprava probíhala po dobu třiceti vteřin a nebyla opakována, pro ověření, zda takto dlouhá plazmatická úprava změní výsledné vlastnosti oproti kratším úpravám.

10 Po takto dlouhé plazmové úpravě povrchu geopolymerní vzorek stále vykazoval silnou hydrofilitu a kapka se vsakovala do jedné vteřiny.

Průmyslová využitelnost

15 Řešení podle vynálezu nabízí možnost využití předúpravy geopolymerního pomocí studeného atmosférického plazmatu před nanášením vodních roztoků, například ochranných epoxidových politur. Použité plazma zajistí lepší smáčivost geopolymerního pro vodu, a tedy snadnější a efektivnější nanášení epoxidových politur i v případě samovolně nesmáčivých geopolymerních.

PATENTOVÉ NÁROKY

5 1. Úprava geopolymerního kompozitu pro zvýšení smáčivosti vodou, **vyznačená tím**, že povrch geopolymerního kompozitu se podrobí působení nízkoteplotního plazmatu po dobu alespoň jedné vteřiny a toto působení nízkoteplotního plazmatu na geopolymerní kompozit po dobu alespoň jedné vteřiny se jednou či vícekrát zopakuje, přičemž se použije atmosférické plazma o teplotě nejvýše do 80 °C.

10 2. Úprava geopolymerního materiálu pro zvýšení smáčivosti vodou podle nároku 1, **vyznačená tím**, že aplikací atmosférického plazmatu se modifikuje povrchová vrstva geopolymerního kompozitu nanášením reaktivních a hydrofilních hydroxylových částic a povrch geopolymerního kompozitu se nitriduje.