

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

302 989

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)
C04B 14/38 (2006.01)
C04B 16/06 (2006.01)
C04B 22/08 (2006.01)
C04B 22/16 (2006.01)
C04B 41/45 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-913**
(22) Přihlášeno: **09.12.2010**
(40) Zveřejněno: **08.02.2012**
(Věstník č. 6/2012)
(47) Uděleno: **29.12.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **08.02.2012**
(Věstník č. 6/2012)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ pv 2009-733 A; EP 2011838 A; WO 2006/091185 A; US 2009/0087661 A; WO 02/24596 A.

(73) Majitel patentu:

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad
Labem, CZ
České lupkové závody, a. s., Nové Strašecí, CZ

(72) Původce:

Bortnovsky Oleg Ing. Ph.D., Ústí nad Labem, CZ
Bělecký Pavel, Velké Březno, CZ
Hájková Pavlína Ing., Liberec, CZ

(74) Zástupce:

Mgr. Ing. Stanislav Babický, Budovatelů 2407, Most,
43401

(54) Název vynálezu:

**Tekutá geopolymerní pryskyřice s nanovlákný
a způsob její výroby**

(57) Anotace:

Tekutá geopolymerní pryskyřice s nanovlákný obsahuje hlavní složky v molárních poměrech $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7,7 \text{ až } 63 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,08 \text{ až } 0,20 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \text{ až } 9,1 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8,3 \text{ až } 60 : 1$ a fosforečnany nebo boritany. Lze ji uchovávat šest měsíců při teplotě nižší než -18°C . Obsahuje 0,01 až 1 % hmotn. nanovláken Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , polykaprolaktonu, polyakronitrilu, polyvinylalkoholu, polyamidu 6, polyaramidu, polystyrenu, polyamidimidu nebo polyuretanu.

Pryskyřice se vyrobí smícháním pevné složky obsahující až 3 % hmotn. oxidu hlinitého a kaolin s kapalnou složkou obsahující KOH, draselné vodní sklo a fosforečnany nebo boritany s homogenním přídavkem nanovláken, které lze přidat později, pokud je pryskyřice skladována při teplotě maximálně -18°C .

Pryskyřice s nanovlákný lze použít k impregnaci vláken s následným vytvrzením při 20 až 115°C po dobu nejméně 30 minut.

CZ 302989 B6

Tekutá geopolymerní pryskyřice s nanovlákný a způsob její výrobyOblast techniky

5

Vynález se týká tekuté geopolymerní pryskyřice s nanovlákný použitelné po dobu až šesti měsíců.

10 Dosavadní stav techniky

Geopolymery neboli anorganické polymery a pojiva z nich vyráběná jsou alkalicky aktivované hlinitokřemičitany. Na rozdíl od pojiv na bázi portlandského cementu, u kterých tvrdnutí probíhá hydratací slíkových minerálů, vytvrzování geopolymerního pojiva probíhá polymerací. Ta zahrnuje částečné rozpouštění hlinitokřemičitanů, transport orientaci rozpouštěných částic a jejich následnou polykondenzací. Všechny tyto kroky probíhají v silně alkalickém prostředí, které je podmínkou pro rozpouštění hlinitokřemičitanů. Alkalické hydroxidy a soli též katalyzují uvedené polykondenzační reakce.

Způsob přípravy geopolymerní v zásadě spočívá v přípravě reakční směsi složené z křemičitého nebo hlinitokřemičitého prášku s vodným roztokem silně alkalického rozpustného silikátu. Hlinitokřemičitý prášek je v podstatě tvořen hlinitokřemičitými oxidy, jejichž molární poměr hlavních složek je $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ až $40 : 1$. Vodný roztok silně alkalického silikátu obsahuje složky v molárním poměru $\text{M}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,5 : 1$ až $1 : 1$, kde M_2O je buď Na_2O , K_2O , nebo jejich směs. Smícháním práškových hlinitokřemičitých oxidů s vodným roztokem alkalického silikátu vzniká reakční směs, která se používá jako pryskyřice pro impregnaci vláken pro přípravu vyztužených kompozitů nebo jako pojivo pro aglomeraci jiných typů plniv.

Přípravou tekutých pryskyřic především pro impregnaci vláken, použitelných po dlouhou dobu při uchování při teplotách nižších než -18°C se zabývá přihláška vynálezu PV 2009-733. Nevýhodou pryskyřic dle této přihlášky zůstává fakt, že mechanické vlastnosti výsledných kompozitů nejsou pro některé aplikace dostatečné.

Aplikace nanovláken jako výztuží kompozitů je dokumentována v několika patentech a publikacích. Jedná se především o kompozity na bázi organických pryskyřic nebo cementových směsí.

Například patentový spis EP 2 011 838 popisuje použití více než 1 % uhlíkových nanovláken pro přípravu povrchů na bázi syntetické pryskyřice, a to fenolové, epoxidové, polyuretanové, silikonové, polyamidimidové nebo fluorinové pryskyřice na vodní bázi vytvrzované při zvýšené teplotě.

Patentová přihláška WO 2006 091 185 popisuje přípravu cementu/betonu vyztuženého 0,5 až 2 % hmotn. uhlíkovými vlákny včetně nanovláken.

Patentová přihláška US 2009/008 7661 popisuje polymerní kompozitní materiál vyrobený z organické matrice s 1 až 60 % obj. uhlíkových nanovláken, grafitovými částicemi a anorganickým plnivem ve formě silikátových nebo skelných částic.

V publikacích Tandor, G.P. and Ran, Y. (2002) In: Proceedings for the 17th Annual Technical Conference ASC, Glasgow, D.G. and Tibbetts, G.G. Sampe 2004, Longbeach, CA, Lafdi, K. SAMPE 2003, Finegan, C., Tibbetts, G.G., Glasgow, D. G. Ting., J. M. and Lake, M. L. (2003), Journal of Materials Science, 38: 3485 až 3490 a Gibson, T., Rice, B. and Ragland, W., SAMPE-2005, Longbeach, CA. jsou popsány způsoby zlepšení mechanických a termomechanických vlastností, například pevnosti v tahu, pevnosti v ohybu, modulu v tahu a v ohybu a tuhosti polymerních kompozitů s vláknennou výztuží přidáním uhlíkových nanovláken.

55

V žádném z uvedených spisů ani publikací však není uvedeno použití nanovláken jako výztuže geopolymerní matrice a v žádném s uvedených spisů rovněž není uvedeno použití nanovláken jako součástí tekuté anorganické pryskyřice použitelné po dlouhou dobu při uchování při teplotách nižších než -18°C .

5

Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje tekutá geopolymerní pryskyřice s nanovlákný a způsob její výroby podle vynálezu.

10 Podstata vynálezu

15 Tekutá geopolymerní pryskyřice s nanovlákný obsahující hlavní složky v molárních poměrech $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7,7 \text{ až } 63 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,08 \text{ až } 0,20 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \text{ až } 9,1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8,3 \text{ až } 60 : 1$ a nejméně jedno aditivum vybrané ze skupiny zahrnující fosforečnany a boritany, kterou lze uchovat při teplotě maximálně -18°C po dobu až šesti měsíců, charakterizována tím že obsahuje 0,01 až 1 % hmotn. nanovláken.

20 Výhodná tekutá geopolymerní pryskyřice s nanovlákný, charakterizovaná tím, že obsahuje anorganická nanovlákná, vybraná ze skupiny zahrnující nanovlákná oxidu hlinitého, oxidu křemičitého, oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého.

25 Výhodná tekutá geopolymerní pryskyřice s nanovlákný, charakterizovaná tím že obsahuje 0,01 až 0,5 % hmotn. organických nanovláken, vybraná ze skupiny zahrnující nanovlákná polykaprolaktonu, polyakronitrilu, polyvinylalkoholu, polyamidu 6, polyaramidu, polystyrenu, polyamidimidu a polyuretanu.

30 Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice s nanovlákný, sestávající z pevné složky obsahující alespoň jeden křemičitan s obsahem až 3 % hmotn. oxidu hlinitého a nejméně jednu další surovinu vybranou ze skupiny zahrnující kaolin a metakaolin, a z kapalné složky obsahující alespoň jeden alkalický roztok vybraný ze skupiny, zahrnující roztok hydroxidu draselného a draselné vodní sklo, a alespoň jedno aditivum vybrané ze skupiny zahrnující fosforečnany a boritany, charakterizovaný tím, že se pevná složka a kapalná složka smíchají, přičemž nanovlákná jsou homogenně dispergována během alespoň jednoho stadia vybraného ze skupiny zahrnující stadium po přípravě kapalné složky, stadium míchání pevné složky s kapalnou složkou, stadium po smíchání pevné složky s kapalnou složkou a stadium po uchování tekuté geopolymerní pryskyřice při teplotě maximálně -18°C po dobu nejméně 1 hodiny.

40 Použití tekuté geopolymerní pryskyřice s nanovlákný k impregnaci alespoň jednoho druhu výztužných vláken z výčtu, obsahujícího nekonečná vlákna, tkané textilie, netkané textilie a sekaná vlákna, a následnému vytvrzení kompozitu při teplotě 20 až 115°C po dobu nejméně 30 minut.

Výhodné použití tekuté geopolymerní pryskyřice s nanovlákný k impregnaci vláken a vytvrzení kompozitu pultruzní technologií..

45 Prokázalo se, že přidáním nanovláken, a to jak organických, tak i anorganických, v množství do 0,25 % hmotn. hmotnosti geopolymerní pryskyřice dochází až k 20% nárůstu pevnosti v ohybu kompozitů vyztužených jednosměrnými vlákny. Přitom vlastnosti geopolymerní pryskyřice dle přihlášky vynálezu PV 2009-733 zůstávají zachovány, tedy lze získat geopolymerní tekuté pryskyřice vhodné k uchování při teplotě maximálně -18°C po dobu až šesti měsíců v případě pryskyřic obsahujících fosforečnany a až čtyř měsíců v případě pryskyřic obsahujících boritany. V řadě případů však nelze vyloučit částečné rozpouštění jak anorganických (například vlákna oxidu křemičitého), tak organických nanovláken (například polyvinylalkoholu) a proto je dosažení optimálních mechanických vlastností vyztužených kompozitů nutno upravit dobu použitelnosti tekutou geopolymerní pryskyřice s nanovlákný. V tomto případě přidání nanovláken probíhá ve

stadiu po přípravě vlastní geopolymerní pryskyřice, která již může být po určitou dobu uchovávána při teplotě maximálně -18°C .

5 Výsledné kompozity vyztužené vlákny jsou objemově stabilní při teplotách v rozmezí od 250 do 900°C . Přítomnost nanovláken dále významně přispívá k zachování až 90% pevnosti v tahu ohybem po kalcinaci kompozitů vyztužených například čedičovými vlákny při teplotě 400°C po dobu 3 hodin.

10 Hlavní surovinou (cca 50 % hmotnostního podílu) pro výrobu modifikované tekuté geopolymerní pryskyřice je termální silika získaná vysokoteplotním zpracováním minerálu zirkon s obsahem nad 90 % hmotn. oxidu křemičitého a až 3 % hmotn. oxidu hlinitého o velikosti sférických primárních částic v rozmezí $0,1$ až $5\text{ }\mu\text{m}$, tedy nanočástice. Část těchto nanočástic zůstává neproreagovaná a nepropuštěná v geopolymerní matici a přispívá k dosažení výborných mechanických parametrů geopolymerních kompozitů. Aplikace nanovláken s vysokým poměrem jednoho rozměru (délky) k druhému (průměr) ve velmi malém množství, tedy nikoliv nanočástic se stejnými rozměry pro všechny směry, může významným způsobem měnit morfologii výsledné geopolymerní matrice a následně přispívat ke zlepšení mechanických vlastností kompozitů.

20 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

25 Tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná oxidu hlinitého a způsob její výroby.

Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná oxidu hlinitého obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

30 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 21 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,12 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 10,0 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 35,2 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,60 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 4,2 : 1$.

35 Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná oxidu hlinitého se připraví následujícím způsobem:

40 Nejprve se připraví alkalický aktivátor smícháním $47,0\text{ g}$ 49% hmotn. roztoku KOH, $11,1\text{ g}$ 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a $11,1\text{ g}$ vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 69 g . Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0°C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidá sypká směs obsahující 100 g termální siliky (93,8 % hmotn. SiO_2 a 3,0 % hmotn. Al_2O_3) a 17 g kaolinu KKAF (50,74 % hmotn. SiO_2 a 34,35 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a následně se uloží při teplotě maximálně -18°C v mrazicím boxu. Po 1 měsíci uložení v mrazicím boxu bylo ke 100 g tekuté geopolymerní pryskyřici přidáno $0,25\text{ g}$ Al_2O_3 nanovláken z produkce firmy Elmarco, Liberec, Česká Republika.

Výsledná směs byla cca 5 minut dispergována pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 s rozsahem otáček 3000 až $24\,000\text{ min}^{-1}$, čímž byla získána tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,25 % hmotn. nanovláken oxidu hlinitého.

Příklad 2

Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná oxidu zirkoničitého.

5

Pro přípravu tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující nanovlákná oxidu zirkoničitého byla použita výchozí tekuté geopolymerní pryskyřice dle příkladu 1. Po 20 dnech uložení v mrazicím boxu bylo ke 100 g tekuté geopolymerní pryskyřice přidáno 0,25 g ZrO_2 nanovláken z produkce firmy Elmarco, Liberec, Česká Republika.

10

Výsledná směs byla cca 5 minut dispergována pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 s rozsahem otáček 3000 až 24 000 min^{-1} , čímž byla získána tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,25 % hmotn. nanovláken oxidu zirkoničitého.

15

Příklad 3

Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná oxidu titaničitého.

20

Pro přípravu tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující nanovlákná oxidu zirkoničitého byla použita výchozí tekutá geopolymerní pryskyřice dle příkladu 1. Po 40 dnech uložení v mrazicím boxu bylo ke 100 g tekuté geopolymerní pryskyřice přidáno 0,1 g TiO_2 nanovláken z produkce firmy Elmarco, Liberec, Česká Republika.

25

Výsledná směs byla cca 5 minut dispergována pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 rozsahem otáček 3000 až 4000 min^{-1} , čímž byla získána tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující 0,1 % hmotn., nanovláken oxidu titaničitého.

30

Příklad 4

Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná polykaprolaktonu (PCL).

35

Pro přípravu tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující nanovlákná oxidu zirkoničitého byla použita výchozí tekuté geopolymerní pryskyřice dle příkladu 1. Po 30 dnech uložení v mrazicím boxu bylo ke 100 g tekuté geopolymerní pryskyřice přidáno 0,1 g nanovláken polykaprolaktonu z produkce firmy Elmarco, Liberec Česká Republika.

40

Výsledná směs byla cca 5 minut dispergována pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 s rozsahem otáček 3000 až 24 000 min^{-1} , čímž byla získána tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,1 % hmotn. nanovláken polykaprolaktonu.

45

Příklad 5

Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná polyvinylalkoholu (PVA) rozpustného ve vodě.

50

Pro přípravu tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující nanovlákná polyvinylalkoholu rozpustného ve vodě byla použita výchozí tekutá geopolymerní pryskyřice dle příkladu 1. Po 40 dnech uložení v mrazicím boxu bylo ke 100 g tekuté geopolymerní pryskyřice přidáno 0,1 g nanovláken polyvinylalkoholu rozpustného ve vodě z produkce firmy Elmarco, Liberec, Česká Republika.

55

Výsledná směs byla cca 5 minut dispergována pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 s rozsahem otáček 3000 až 24 000 min⁻¹, čímž byla získána tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,1 % hmotn. nanovláken polyvinylalkoholu rozpustného ve vodě.

5 Příklad 6

Tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující boritan a nanovlákná oxidu hlinitého a způsob její výroby.

10 Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující následující oxidy v molárních poměrech:

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 22,6 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,14 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,1 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 9,2 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 37,4 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 5,1 : 1$.

15 Tekutá geopolymerní pryskyřice se připraví následujícím způsobem:

Nejprve se připraví alkalický aktivátor rozpuštěním 6,4 g kyseliny borité v 83,6 g draselného vodního skla s molárním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$ (19 % hmotn. SiO_2 a 29,8 % hmotn. K_2O). Aktivátor se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 90 g. K 50 g
20 aktivátoru bylo přidáno 0,56 nebo 1,14 g Al_2O_3 nanovláken z produkce firmy Elmarco, Liberec, Česká Republika. Výsledná směs byla cca 5 minut dispergována pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 s rozsahem otáček 3000 až 24 000 min⁻¹.

50 g aktivátoru s obsahem nanovláken se vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu.
25 Pak se k aktivátoru postupně přidává sytká směs obsahující 55 g termální siliky (93,8 % hmotn. SiO_2 a 3,0 % hmotn. Al_2O_3) a 8 g metakaolinu Mefisto L05 (54,5 % hmotn. SiO_2 a 41,3 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut, čímž byla získána tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,5 nebo 1,0 % hmotn. nanovláken oxidu hlinitého.

30 Příklad 7

Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná oxidu hlinitého a způsob její výroby.

35 Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná oxidu hlinitého obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

40 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 21 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,12 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 10,0 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 35,2 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,60 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 4,2 : 1$.

Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovlákná oxidu hlinitého se připraví následujícím způsobem:

45 Nejprve se připraví alkalický aktivátor smícháním 47,0 g 49% hmotn. roztoku KOH, 11,1 g 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a 11,1 g vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 69 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává sytká směs obsahující 100 g termální siliky (93,8 % hmotn. SiO_2 a 3,0 % hmotn. Al_2O_3) a 17 g kaolínu KKAF (50,74 % hmotn. SiO_2 a 34,35 %
50 hmotn. Al_2O_3) a 0,465 g nanovláken oxidu hlinitého z produkce firmy Elmarco, Liberec, Česká Republika rozetřených v třecí misce.

Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a poté se cca 5 min disperguje pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 s obsahem otáček 3000 a 24 000 min⁻¹, čímž byla získána
55 tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,25 % hmotn. nanovláken oxidu hlinitého.

Příklad 8

Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovláčna oxidu křemičitého a způsob její výroby.

5

Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovláčna oxidu křemičitého obsahuje následující oxidy v molárních poměrech:

10

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 21 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,12 : 1$, $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5 : 1$, $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 10,0 : 1$, $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 35,2 : 1$, $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,60 : 1$ a $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 4,2 : 1$.

Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovláčna oxidu křemičitého se připraví následujícím způsobem:

15

Nejprve se připraví alkalický aktivátor smícháním 47,0 g 49% hmotn. roztoku KOH, 11,1 g 85% hmotn. kyseliny ortofosforečné a 11,1 g vody. Roztok se po zchlazení doplní vodou tak, aby byla zachována celková hmotnost 69 g. Pak se roztok vychladí na teplotu maximálně 0 °C v mrazicím boxu. Pak se k roztoku postupně přidává sypká směs obsahující 100 g ghermální siliky (93,8 % hmotn. SiO_2 a 3,0 % hmotn. Al_2O_3) a 17 g kaolinu KKAF (50,74 % hmotn. SiO_2 a 34,35 % hmotn. Al_2O_3). Výsledná směs se intenzivně míchá po dobu 10 minut a poté se k ní přidá 0,19 g nanovláken oxidu křemičitého z produkce Firmy Elmarco, Liberec, Česká Republika.

20

Výsledná směs byla cca 5 minut dispergována pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 s obsahem otáček 3000 až 24 000 min^{-1} , čímž byla získána tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,1 % hmotn. nanovláken oxidu křemičitého.

25

Příklad 9

30

Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující fosforečnan a nanovláčna oxidu hlinitého a nanovláčna polykaprolaktonu.

35

Pro přípravu tekuté geopolymerní pryskyřice obsahující nanovláčna oxidu hlinitého a nanovláčna polykaprolaktonu byla použita výchozí tekutá geopolymerní pryskyřice dle příkladu 1. Příprava probíhala tak, že nejprve byla v 50 g aktivátoru pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 dispergováno 0,34 g nanovláken oxidu hlinitého po dobu 5 minut. Po zchlazení na teplotu 0 °C byla přidána sypká směs obsahující 70 g mikrosiliky (96,4 % hmotn. SiO_2 a 0,01 % hmotn. Al_2O_3) a 14 g kaolinu KKAF (50,74 % hmotn. SiO_2 a 34,35 % hmotn. Al_2O_3) a výsledná směs se intenzivně míchala po dobu 10 minut. Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,25 % hmotn. nanovláken oxidu hlinitého byla poté uložena v mrazicím boxu při teplotě -24 °C po dobu 15 dní a poté k ní bylo přidáno 0,125 g nanovláken polykaprolaktonu z produkce firmy Elmarco, Liberec Česká Republika.

40

Výsledná směs byla cca 5 minut dispergována pomocí dispergačního zařízení TURRAX 25 s rozsahem otáček 3000 až 24 000 min^{-1} , čímž byla získána tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující 0,25 % hmotn. nanovláken oxidu hlinitého a 0,1 % hmotn. nanovláken polykaprolaktonu.

45

Příklad 10

50

Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci čedičových uhlíkových vláken a následnému vytvrzení vyztužených kompozitů.

55

Nekonečná čedičová vlákna neboli roving typu basaltex 2520 tex jsou i mpregnována tekutou geopolymerní pryskyřicí dle příkladů 1 až 5 v laboratorním smáčecím zařízení. Kompozit se

sestaví z 18 kusů rovingu o délce 15 cm. Zrání probíhá nejprve při teplotě 20 °C po dobu 1 hodiny a poté při teplotě 85 °C po dobu 5 hodin za tlaku vzduchu cca 5 kPa. Poté jsou vzorky kompozitu sušeny po dobu 5 hodin při teplotě 85 °C. Velikost vzorků kompozitů je 150 x 9 x 4 mm. Pro srovnání byl připraven kompozit s použitím geopolymerní pryskyřice dle příkladu 1 avšak bez přidání nanovláken. Tabulka 1 uvádí výsledky mechanických vlastností kompozitu dle příkladů 1 až 5 a srovnávacího kompozitu.

Tabulka 1

Příklad	Nanovlákná	Obsah nanovláken % hmotn.	Pevnost v ohybu MPa	Modul v ohybu GPa
1	Al ₂ O ₃	0,25	285 ± 20	48 ± 3
2	ZrO ₂	0,25	285 ± 65	49 ± 3
3	TiO ₂	0,10	286 ± 25	58 ± 2
4	PCL	0,10	278 ± 34	53 ± 3
5	PVA	0,10	227 ± 13	48 ± 4
Srovnávací příklad	není	-	235 ± 14	48 ± 4

Tabulka 2 uvádí výsledky mechanických vlastností kompozitů po 3 hodinách kalcinace při teplotě 400 °C.

Tabulka 2

Příklad	Nanovlákná	Obsah nanovláken % hmotn.	Pevnost v ohybu MPa	Modul v ohybu GPa
1	Al ₂ O ₃	0,25	265 ± 14	53 ± 1
2	ZrO ₂	0,25	222 ± 13	49 ± 3
3	TiO ₂	0,10	220 ± 1	61 ± 2
4	PCL	0,10	303 ± 5	52 ± 3
5	PVA	0,10	222 ± 13	49 ± 4
Srovnávací příklad	není	-	201 ± 27	50 ± 9

Z údajů obou tabulek je patrný nárůst pevnosti v ohybu až o 20 % u kompozitů připravených s použitím geopolymerních pryskyřic obsahujících nanovlákná oproti kompozitu připravenému s použitím geopolymerní pryskyřice bez nanovláken a rovněž patrný pozitivní efekt nanovláken na zachování mechanických parametrů po kalcinaci při 400 °C.

Příklad 11

Použití tekuté geopolymerní pryskyřice s obsahem nanovláken k impregnaci čedičové tkaniny a následnému vytvrzení vyztuženého kompozitu.

Čedičová tkanina typu tlas (220 g/m²) je ručně impregnována tekutou geopolymerní pryskyřicí obsahující 0,25 % hmotn. nanovláken oxidu hlinitého dle příkladu 1 s použitím válečku. Kompozit je připraven z 12 vrstev impregnované tkaniny. Zrání probíhá nejprve při teplotě 20 °C po dobu 1 hodiny a poté při teplotě 85 °C po dobu 5 hodin za tlaku vzduchu cca 5 kPa.

Poté se vzorek kompozitu ve formě plata o velikosti cca 120 x 120 x 2 mm suší po dobu 5 hodin při teplotě 85 °C.

Příklad 12

Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci krátkých čedičových vláken ve formě vlny a následnému vytvrzení vyztužených kompozitů.

5

Krátká čedičová vlna je impregnována tekutou geopolymerní pryskyřicí obsahující 0,25 % hmotn. nanovláken oxidu zirkoničitěho dle příkladu 2, ředěnou v poměru hmotnostních dílů pryskyřice : voda = 1 : 1, výsledný poměr $H_2O : K_2O = 59,5 : 1$. Impregnace probíhá za tlaku vzduchu cca 5 KPa a přebytek tekuté geopolymerní pryskyřice je následně odsát. Impregnovaná vlákna ve tvaru kelímku jsou následně sušena v sušárně při teplotě 85 °C po dobu 5 hodin. Obsah vláken po sušení je 50 %. Tento druh výrobku lze využít pro tepelnou izolaci.

10

Příklad 13

15

Použití tekuté geopolymerní pryskyřice k impregnaci svazků čedičových vláken a následnému vytvrzení vyztužených kompozitů pultruzní technologií.

20

Čtyři svazky čedičových vláken 4800 tex jsou kontinuálně impregnovány v lázni v tekutou geopolymerní pryskyřicí obsahující 0,1 % hmotn. nanovláken polykaprolaktonu dle příkladu 4 a následně jsou protahovány rychlostí 10 cm/min nerezovou trubicou o vnitřním průměru 5 mm o délce 80 cm při teplotě 95 °C. Celková délka vyhřívaného prostoru je 3 m, doba zdržení neboli doba tuhnutí kompozitu je 30 minut.

25

Průmyslová využitelnost

30

Tekutá geopolymerní pryskyřice obsahující nanovlákná pro výrobu vyztužených kompozitů je průmyslově použitelná pro výrobu vysokopevnostních kompozitů.

35

PATENTOVÉ NÁROKY

40

1. Tekutá geopolymerní pryskyřice s nanovlákný obsahující hlavní složky v molárních poměrech $SiO_2 : Al_2O_3 = 7,7$ až $63 : 1$, $K_2O : SiO_2 = 0,08$ až $0,20 : 1$, $K_2O : Al_2O_3 = 1$ až $9,1 : 1$ a $H_2O : K_2O = 8,3$ až $60 : 1$ a nejméně jedno aditivum vybrané ze skupiny zahrnující fosforečnany a boritany, kterou lze uchovávat při teplotě maximálně -18 °C po dobu až šesti měsíců, **v y z n a - č u j í c í s e t í m**, že obsahuje 0,01 až 1 % hmotn. nanovláken.

45

2. Tekutá geopolymerní pryskyřice podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje anorganická nanovlákná, vybraná ze skupiny zahrnující nanovlákná oxidu hlinitého, oxidu křemičitého, oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého.

50

3. Tekutá geopolymerní pryskyřice podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje 0,01 až 0,5 % hmotn. organických nanovláken, vybrané ze skupiny zahrnující nanovlákná polykaprolaktonu, polyakronitrilu, polyvinylalkoholu, polyamidu 6, polyaramidu, polystyrenu, polyamidimidu a polyuretanu.

55

4. Způsob výroby tekuté geopolymerní pryskyřice s nanovlákný podle nároku 1, sestávající z pevné složky, obsahující alespoň jeden křemičitan s obsahem až 3 % hmotn. oxidu hlinitého a nejméně jednu další surovinu vybranou ze skupiny zahrnující kaolin a metakaolin, a z kapalné složky, obsahující alespoň jeden alkalický roztok vybraný ze skupiny zahrnující roztok hydroxidů

draselného a draselné vodní sklo, a alespoň jedno aditivum vybrané ze skupiny zahrnující fosforečnany a boritany, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se pevná složka a kapalná složka smíchají, přičemž nanovlákná jsou homogenně dispergována během alespoň jednoho stadia vybraného ze skupiny zahrnující stádium po přípravě kapalné složky, stádium míchání pevné složky s kapalnou složkou, stádium po smíchání pevné složky s kapalnou složkou a stádium po uchování tekuté geopolymerní pryskyřice při teplotě maximálně $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu nejméně 1 hodiny.

5
10
15
5. Použití tekuté geopolymerní pryskyřice s nanovlákný podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 k impregnaci alespoň jednoho druhu výztužných vláken vybraných ze skupiny zahrnující neko-
nečná vlákna, tkané textilie, netkané textilie a sekaná vlákna, a následnému vytvrzení kompozitu při teplotě $20\text{ až }115\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu nejméně 30 minut.

6. Použití tekuté geopolymerní pryskyřice s nanovlákný podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 k impregnaci vláken a vytvrzení kompozitu pultruzní technologií.

20

Konec dokumentu
