

Vysoce deformovatelný kompozitní materiál na bázi polyuretanu a elektricky vodivé sítě z uhlíkových trubiček pro detekci deformace

Bc. Zdeněk Beran

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zdeněk BERAN**
Osobní číslo: **T090279**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Vysoce deformovatelný kompozitní materiál na bázi polyuretanu a elektricky vodivé sítky z uhlíkových trubiček pro detekci deformace.**

Zásady pro vypracování:

1. S využitím odborné literatury vypracujte odbornou studii na dané téma.
2. Připravený kompozitní materiál otestujte na citlivost změny jeho elektrické vodivosti na deformaci v tahu a ohybu.
3. Optimalizujte tloušťku CNT vrstvy a druh použitých uhlíkových trubiček s cílem dosažení co nejvyšší citlivosti.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] PETER J.F. HARRIS Carbon nanotube science : synthesis, properties and applications, 301 stran, ISBN 978-0-521-82895-6

[2] GOGOCI, JURIJ GEORGIEVIČ, Carbon nanomaterials, 326 stran, ISBN 978-0-8493-9386-0

[3] DEBORAH D.L. CHHUNG, Carbon fiber, Composites, 217 stran ISBN 0-7506-9169-7

[4] HAASZ VLADIMÍR, MILOŠ SEDLÁČEK, Elektrická měření přístroje a metody, 2.vyd., 337 stran, ISBN 80-01-02731-7

[5] HOŠEK J., Úvod do nanotechnologie, skriptum, ČVUT Praha, 2010, ISBN: 978-80-01-04555-8

[6] ROZSYPÁLEK M., Změna elektrické vodivosti stlačením uhlíkového papíru za zapletných nanotubic, Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2010, p. 77.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů

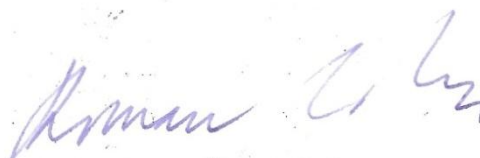
Datum zadání diplomové práce: **10. února 2012**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2012**

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 25. 2012

Beran Zdeněk

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Tato diplomová práce popisuje výrobu kompozitu na bázi polyuretanu a sítě ze zapletených vícevrstvých uhlíkových nanotrubiček (MWCNT). Na tomto připraveném tenzometru, byla dvoubodovou metodou měřena odporově-deformační odezva při postupném navyšování mechanické deformace v ohybu a v tahu.

Klíčová slova:

Uhlíkové nanotrubičky, nanovlákná, elektrospinning, uhlíkový papír, polyuretan, elektrická vodivost.

ABSTRACT

This thesis describes the production of polyurethane-based composite and network of entangled carbon nanotubes (MWCNT). This prepared the strain gauge was measured using two-point resistance-strain response during gradual increase of mechanical deformation in bending and tensile strength.

Keywords:

Carbon nanotube, nanotubes, electrospinning, bucky paper, polyurethan, electric conductivity.

Na tomto místě bych chtěl zejména poděkovat svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Slobodianovi Ph.D. za podporu a mnoho cenných rad při vedení diplomové práce a čas strávený při konzultacích. Dále bych rád poděkoval Ing. Robertu Olejníkovi za technickou výpomoc při provádění experimentu.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	12
1.1 HISTORIE OBORU	12
1.2 ROZDĚLENÍ CNT.....	13
1.2.1 Struktura uhlíkových nanotrubic.....	14
1.3 TECHNOLOGIE VÝROBY CNT	15
1.3.1 Mechanismus růstu CNT	16
1.3.2 Výboj v elektrickém oblouku.....	16
1.3.3 Laserové odpařování	18
1.3.4 Chemická depozice z par (CVD)	19
1.3.5 Separace nečistot.....	21
1.4 VLASTNOSTI CNT	21
1.4.1 Elektrické vlastnosti	22
1.4.2 Chemické vlastnosti	22
1.4.3 Mechanické vlastnosti.....	23
1.4.4 Magnetické.....	24
1.4.5 Absorpční vlastnosti.....	24
1.4.6 Tepelné vlastnosti.....	24
1.4.7 Optické vlastnosti.....	25
1.5 APLIKACE CNT	25
1.5.1 Senzory.....	25
1.5.2 Elektronické aplikace	26
1.5.3 Energetické aplikace	26
1.5.4 Mechanické aplikace.....	26
1.5.5 Biologické aplikace.....	27
1.5.6 Další aplikace	27
2 ANALYTICKÉ A CHARAKTERIZAČNÍ METODY	28
2.1 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	28
2.2 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)	29
2.4 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	31
2.1.1 Princip metody	31
2.1.2 Využití metody.....	32
3 DISPERGACE	33

3.1	POUŽITÍ POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK PRO DISPERGACI	33
3.2	DISPERGACE MWCNT	33
4	POLYURETAN (PUR)	35
4.1	VÝROBA POLYURETANŮ	36
4.1.1	Polyuretanová reakce	36
4.1.2	Vstupní suroviny	37
4.2	TYPY PUR MATERIÁLŮ	38
4.2.1	Vlákna a filmy z lineárních polyuretanů:	38
4.2.2	Lehčené hmoty:	38
4.2.3	Integrální pěny:	39
5	ELEKTRICKÁ VODIVOST	40
5.1	ELEKTRICKÝ PROUD V PEVNÝCH LÁTKÁCH	40
5.2	ELEKTRICKÝ PROUD VE VODIČÍCH.....	40
5.3	OHMŮV ZÁKON	41
5.4	ZÁVISLOST NA TVARU A MATERIÁLU VODIČE	41
5.5	WHEATSTONEŮV MŮSTEK	42
5.6	ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI SÍŤE MWCNT	44
6	ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ	45
6.1	PŘÍPRAVA PUR ROZTOKU	45
6.2	PODMÍNKY ZVLÁKŇOVÁNÍ	45
6.3	PRŮBĚH PROCESU ELEKTROSTATICKEHO ZVLÁKŇOVÁNÍ.....	46
7	TENZOMETR	47
7.1	POUŽITÍ	47
7.2	POPIS TENZOMETRU A DRUHY	48
7.3	FAKTOR MĚŘIDLA.....	49
7.4	KOVOVÝ TENZOMETR.....	50
7.5	POLOVODIČOVÝ TENZOMETR	50
7.6	RUŠIVÉ VLIVY PŮSOBÍCÍ PŘI MĚŘENÍ S TENZOMETRY.....	51
7.7	DYNAMIKA MĚŘENÍ.....	51
7.8	ZÁSADY PŘI POUŽITÍ TENZOMETRŮ K MĚŘENÍ MECHANICKÉHO NAPĚTÍ.....	52
8	MĚŘENÍ KRÍPU V TAHU	53
II	PRAKTICKÁ ČÁST	55
9	VYTYČENÍ CÍLŮ PRÁCE	56
10	POUŽITÉ MATERIÁLY	57
10.1	UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	57
10.2	POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY.....	58
10.3	REAKČNÍ PROSTŘEDÍ	60
10.4	ÚPRAVA pH PROSTŘEDÍ.....	60
10.5	POLYURETAN	61
11	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	62

11.1	PRO PŘÍPRAVU DISPERZE MWCNT	62
11.2	PRO PŘÍPRAVU PU MEMBRÁNY A ANALÝZU STRUKTURY NANOVLÁKNA	62
11.3	PRO FILTRACI DISPERZE MWCNT A ANALÝZU UHLÍKOVÉHO PAPIRU.....	62
11.4	PRO LISOVÁNÍ ZKUŠEBNÍHO TĚLÍSKA.....	62
11.5	MULTIMETR	63
11.6	ZKUŠEBNÍ STOLICE	63
11.7	STABILIZOVANÝ ZDROJ	64
11.8	ODPOROVÝ MŮSTEK.....	64
11.9	ROZHRANÍ VERNIER LABQUEST	65
12	PŘÍPRAVA DISPERZE MWCNT.....	66
12.1	POSTUP PŘÍPRAVY DISPERZE.....	66
12.2	SLOŽENÍ DISPERZE.....	66
13	PŘÍPRAVA POLYURETANOVÉ FILTRAČNÍ MEMBRÁNY.....	67
13.1	SEM ANALÝZA PUR NANOVLÁKENNÉ VRSTVY	67
14	FILTRACE DISPERZE	68
14.1	POSTUP PROCESU FILTRACE DISPERZE MWCNT	68
14.2	ANALÝZA STRUKTURY UHLÍKOVÉHO PAPIRU	69
15	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍHO TĚLÍSKA	70
15.1	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	70
15.1.1	Příprava a vážení vzorku	70
15.2	LISOVÁNÍ	70
15.3	KOMPLETACE ZKUŠEBNÍHO TĚLÍSKA	71
16	MĚŘENÍ ODPOROVĚ DEFORMAČNÍ ODEZVY	73
16.1	MĚŘÍCÍ APARATURA	73
16.2	POSTUP MĚŘENÍ DEFORMACE A ELEKTRICKÉ VODIVOSTI.....	73
17	VÝPOČTY	74
17.1	VÝPOČET TAHOVÉ SÍLY PŮSOBÍCÍ NA TĚLESO	74
17.2	VÝPOČET POMĚRNÉHO PRODLOUŽENÍ	75
17.3	VÝPOČET CITLIVOSTI TENZOMETRU	75
18	EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY.....	76
18.1	Z FILTRACE DISPERZE MWCNT.....	76
18.2	Z OPTIMALIZACE TLOUŠŤKY CNT VRSTVY	78
18.3	Z MĚŘENÍ DEFORMACE V OHYBU	79
18.4	Z MĚŘENÍ ELEKTRICKÉHO ODPORU UHLÍKOVÉHO PAPIRU PŘI POSTUPNÉM NATAHOVÁNÍ A RELAXACI.....	80
18.5	Z VÝPOČTU CITLIVOSTI TENZOMETRU	82
	ZÁVĚR	83
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	84
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	88
	SEZNAM OBRÁZKŮ	91
	SEZNAM TABULEK.....	92
	SEZNAM GRAFŮ	93

ÚVOD

Možná se to zdá příliš fantastické, ale už v roce 1959 napsal nositel Nobelovy ceny americký fyzik Richard P. Feynman, který nastínil vizi nanotechnologie, svůj slavný článek s názvem „*Tam dole je spousta místa*“ („*There's plenty of room at the bottom*“).

V této publikaci prohlásil, že: "*Nevidí ve fyzikálních zákonech nějakou překážku při manipulaci s jednotlivými atomy*". A dále hovoří také o možnostech umístování atomu tam, kam si chemik bude v budoucnosti přát.

Uhlík se v přírodě vyskytuje ve třech formách: amorfni uhlík (saze), grafit (tuha) a diamant. Liší se uspořádáním atomů a díky tomu mají tyto formy odlišné vlastnosti. Například grafit je černý a měkký, kdežto diamant je transparentní a tvrdý. Díky pokroku v zobrazovacích metodách byly objeveny zcela nové formy uhlíku: fullerény, uhlíkové nanotrubičky a nanodiamanty. [1]

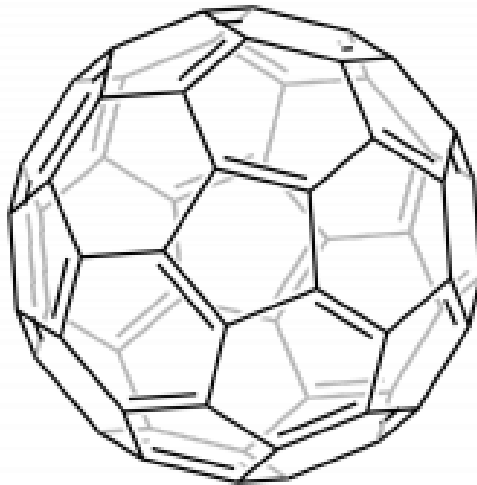
Díky symetrické struktuře, skládající se pouze z uhlíkových atomů, mají nanotrubičky velmi zajímavé vlastnosti (např. elektronické, mechanické) a tím jsou atraktivní pro různé aplikace. Výzkumy ukázaly, že vodivost sítí z uhlíkových nanotrubiček jsou citlivé na změnu mechanického napětí, a jakou součást kompozitu mají potenciál pro použití jako tenzometry.

Cílem této práce je studium změny rezistivity mechanickým natažením uhlíkového papíru tvořeného z volně zapletených vícečetných uhlíkových nanotrubic (MWCNT) připravené vakuovou filtrací na tloušťku několika desítek mikrometrů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE

Uhlíkové nanotrubičky jsou podlouhlé útvary složené z atomů uhlíku. Nejprve si připomeňme fyzikální poměry v tuze (grafitu). Tato látka je tvořena atomovými rovinami skládajícími se ze šestiúhelníkových buněk. Jednotlivé buňky jsou mezi sebou poměrně slabě vázány (Van der Waalsovy síly), kloužou po sobě, tuha se otvírá. Naproti tomu vazby mezi uhlíky v atomové rovině jsou silné. Uhlíkovou nanotrubičku lze chápat jako atomovou rovinu tuhy sbalenou do ruličky, na konci uzavřenou. Její struktura je podobná fullerenům (např.: C_{60} , C_{76} , C_{100}), což jsou velké molekuly tvaru kopacích míčů, strany tvořené pěti a šestiúhelníky v jejichž vrcholech se nachází uhlík, na rozdíl od nich však mají nanotrubičky válcovitý tvar. Průměr nanotrubiček je 1 až 100 nm a jejich délka může být až 100 μm . Uhlíkové nanotrubičky mohou být jednostěnné či vícevěnné. Lze vyrobit nanotrubičky s vodivými nebo polovodivými vlastnostmi. [2]



Obrázek 1.1. Molekula fullerenu C_{60}

1.1 Historie oboru

1985 – Objev fullerenů.

1991 – Objev nanotrubiček – Sumio Iijima (NEC, Japan) zkoumal „saze“, které vznikaly, při obloukovém výboji mezi uhlíkovými elektrodami. Jednalo se o jeden ze způsobů přípravy fullerenů. Pod elektronovým mikroskopem však pozoroval něco, co sám nazval nanotrubičkami. V tomto případě se jednalo o vícevěnné nanotrubičky (Multi - Walled Carbon Nano Tubes, MWCNT).

1991 – Nezávisle na tom Ústav chemické fyziky v Moskvě objevil mnohem kratší nanotrubic (prakticky jen protáhlejší fullereny), nazvané tzv. „barrelerenes“ (od slova „barel“).

1993 – Iijima (NEC), Bethume (IBM) – vyvinutí technologie výroby jednostěnných nanotubic (SWCNT).

1996 – Rice University – vypařování uhlíkového terče laserovými pulsy v peci při 1200°C, Co-Ni katalyzátor, protéká argon, který odnáší nanotrubic do měděné separační nádoby. Výhodou jsou kontrolovatelnější podmínky (tj. lépe předpokládané výsledky), vyšší homogenita výtěžku, 80-90% uhlíku přeměněno v nanotrubic, velké procento jednostěnných nanotubic. Ve stejném roce byla objevena možnost výroby svazků nanotubic.

1998 – Profesor Jean-Piere Colinge z Tyndall National Institute se svým týmem dokázal vyrobit tranzistor na bázi grafénu.

2003 – Byla demonstrována změna vodivosti při deformaci CNT.

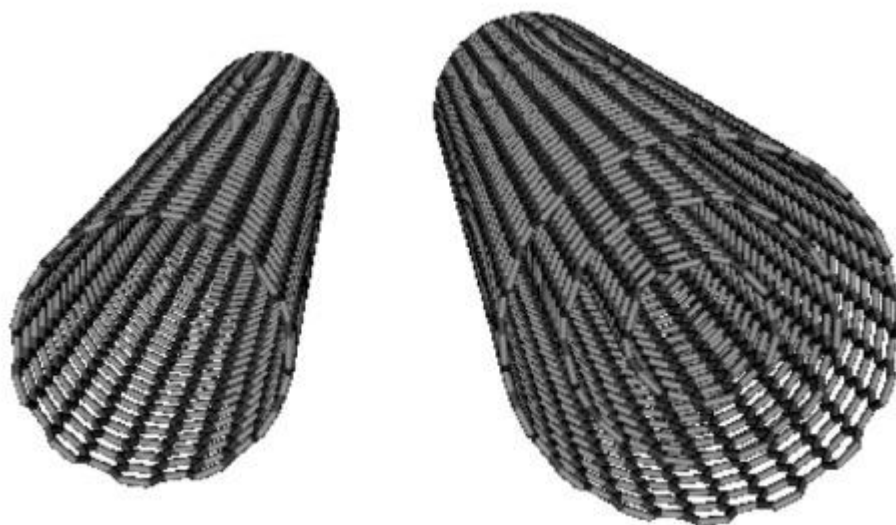
2004 – Tsinghua University a Louisiana University nahradili wolframové vlákno v žárovce uhlíkovými nanotubicemi.

2006 – IBM oznámila, že staví elektronický obvod z CNT. Nové technologie výroby nanotubic depozicí z par.

Pole výzkumu nanotrubice je velmi aktivní, protože uhlíkové nanotrubic mají zajímavé vlastnosti využitelné v elektrotechnice, termodynamice a mechanice. [2]

1.2 Rozdělení CNT

Nanotrubic se liší tloušťkou stěny, dále rozeznáváme nanotrubic jedno (SWCNT) a vícevěstěnné (MWCNT). Existuje i speciální typ uhlíkové nanotubic skládající se ze dvou stěn, nazývané dvojstěnné uhlíkové nanotubic (DWCNT), kdy uvnitř jednostěnné nanotubic narůstá druhá z vloženého fullereny. Zajímavá makromolekula příbuzná nanotrubkám je tzv. torus-nanotrubic zatočená do sebe (podobná nafouknuté duši jízdního kola).

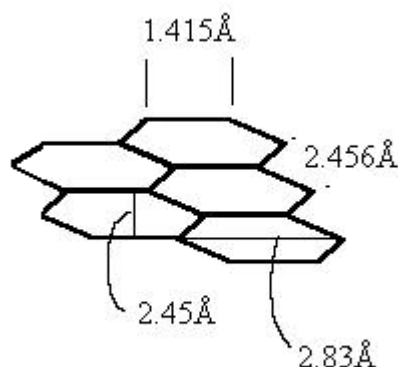


Obrázek 1.2. Jednostěnné nanotrubic (SWCNT) a víceštěnné nanotrubic (MWCNT)

1.2.1 Struktura uhlíkových nanotubic

SWCNT tvoří uhlíkové struktury sestavené do hexagonální mřížky a sbalené do tuby. Skládají se z jedné stěny s průměrem 1-2 nm a délkou až několika μm . Mnohostěnné nanotuby MWCNT mají silnější stěny tvořené z několika (5 – 20) souosých grafitových cylindrických vrstev, které mají mezi sebou rozestup kolem 0,34 nm. Průměr mnohostěnné nanotuby se pohybuje mezi 1,2-25 nm, vnitřní otvor má rozměr mezi 1-8 nm, délka se pohybuje se od desítek mikrometrů, až po stovky mikrometrů nebo i více. Jednostěnné nanotuby mohou, ale nemusí mít uzavřené konce.

Z geometrických zákonů vyplývá, že pouze ze šestiúhelníků nelze vytvořit zcela uzavřený prostorový útvar. Pro uzavření nanotrubice na obou koncích je tedy nezbytná přítomnost 12 pětiúhelníků (stejně jako je tomu u fullerenu C_{60}), což má za následek příslušné zakřivení plochy. [3]



Obrázek 1.3. Vzdálenosti mezi uhlíkovými atomy uvnitř grafitové mřížky [4]

1.3 Technologie výroby CNT

Uhlíkové nanotuby byly poprvé spatřeny ve formě MWCNT na koncích uhlíkových elektrod použitých při elektrickém obloukovém výboji. Později byly podmínky optimalizovány tak, aby vznikaly částice dlouhého cylindrického tvaru. Typický nános vznikl na katodovém povrchu při odpařování během obloukového výboje mezi čistými uhlíkovými elektrodami při tlaku 66,5 kPa, napětí 20V a proudu 50-100A. Výtěžek závisel na stabilitě oblouku [5].

V současné době se pro výrobu uhlíkových nanotrubic (SWCNT, MWCNT) používá tři hlavních technologií:

- elektrickým obloukem. (Arc Discharge) Rozklad uhlovodíkového plynu pomocí kovových katalyzátorů lze využít k produkci uhlíkových nanotub. Tato metoda se vyznačuje lepší strukturální dokonalostí.
- laserovým odpařováním (Laser ablation), metoda přípravy SWCNT, při které je možné dosáhnout vysoké čistoty produktu (méně než 10% nečistot).
- katalytická chemická depozice par uhlíku (CVD – chemici vapor deposition), vyznačuje se hlavně možností produkce vysokého množství tub za relativně nízké náklady. [1]

Každá z těchto metod produkuje CNT rozdílných vlastností, které závisí i na podmínkách dané metody. Všechny tyto metody syntézy uhlíkových nanotrubic vyžadují vysoké teploty. [6, 7]

1.3.1 Mechanismus růstu CNT

Při výrobě CNTs je často nutné používat katalyzátory zejména na bázi kovů (kovy, oxidy kovů) – pevné látky, kapaliny (taveniny). Kovy jsou schopny reagovat za určitých podmínek (teplota, tlak) s uhlíkem na svém povrchu. Fungují jako dehydrogenační činidla. Typ katalyzátoru a jeho morfologie ovlivňuje strukturu vznikajícího objektu. [8]

Mechanismus růstu lze rozdělit na tři fáze: nejprve se na povrch metalického katalyzátoru naváže prekurzor C_2 , poté začne z tohoto metastabilního karbidu vyrůstat tyčovitý produkt, jehož stěna nakonec projde pomalou „grafitizací“, kterou se vytvoří struktura nanotrubičky.

Rozeznáváme dva mechanismy:

- ze špičky „tip-growth“
- ze základu „base-growth“

podle velikosti částic metalického katalyzátoru, pak mohou vznikat jednostěnné nebo vícestěnné uhlíkové nanotrubičky.

1.3.2 Výboj v elektrickém oblouku

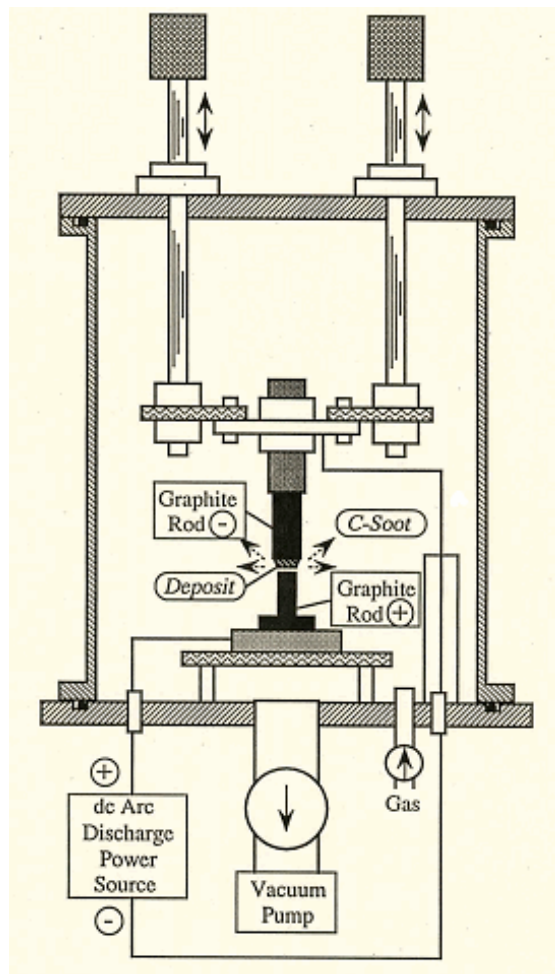
Touto metodou připravil v roce 1991 profesor Iijima první mnohostěnné nanotrubičky. Metoda úzce souvisí s postupem, který použil profesor W. Krätschmer pro výrobu fullerenu v makroskopickém množství v roce 1990. Metoda je založena na kondenzaci uhlíkových atomů odpařených z grafitových elektrod v inertní atmosféře a za sníženého tlaku. Anoda je pevná s průměrem 6 – 7 cm. Katoda je posuvná a její průměr se pohybuje mezi 9 – 20 cm. Vzdálenost mezi elektrodami je několik milimetrů. Silné elektrické pole způsobí vytrhávání elektronů z atomů a molekul plynu (ionizaci plynu). Elektrický proud za této podmínky se nazývá elektrický výboj a je tvořen směsí volných elektronů a kladných, příp. záporných iontů v plynu. Elektrický výboj trvá většinou krátce – do doby vybití vnějšího elektrického pole. V průběhu reakce se záporně nabitá katoda spotřebovává, a na kladné anodě vznikají CNT.

Pro výrobu CNT se v současnosti nejčastěji používá stejnosměrného elektrického proudu cca 50 – 100 A. Napětí mezi elektrodami se pohybuje mezi 25 – 35 V a teplota v komoře dosahuje cca 3000 – 4000 °C.

Jako inertního plynu se nejčastěji používá helium (He), případně argon (Ar). Tlak plynu se pohybuje mezi 5 – 70 kPa (pro He se nejčastěji používá tlak 66,7 kPa).

Pokud jsou použity elektrody pouze z čistého uhlíku, obsahuje uhlíkový depozit na stěnách aparatury fullereny. Mimo toho se z části materiálu uvolněného z anody vytvoří na katodě depozit, který obsahuje MWCNT.

Tímto způsobem se podařilo připravit MWCNT ve větších množstvích. Tyto nanotrubičky se nacházejí jak na povrchu, tak uvnitř depozitu. Pokud uhlíková anoda obsahuje kovový katalyzátor (Fe, Ni, Co apod.) a katoda je z čistého uhlíku, jsou výsledkem depozice jednostěnné nanotrubičky. Množství přidaného kovového katalyzátoru ovlivňuje průměr vyro-



Obrázek 1.4. Schéma aparatury pro přípravu MWCNT v elektrickém oblouku [9]

bených CNT. Vzniklé vrstvy nebo depozity obvykle obsahují mimo nanotrubiček také amorfni uhlík, případně částice kovového katalyzátoru. Tyto nečistoty lze obvykle odstranit pomocí infračerveného záření, zahřátím na vzduchu na teplotu 500 °C, nebo pouze propláchnutím v slabém roztoku kyseliny. Obecně je poměrně obtížné vytvořit v obloukovém výboji uspořádanou vrstvu CNT. Naopak velkou výhodou této metody je díky vysoké teplotě možnost produkovat nanotrubičky s velmi dobrou krystalografií a ve velkých množstvích s výtěžkem 30 – 90%. [1, 10, 11, 12]

Vlastnosti CNT

Vznikají dlouhé CNT s konci uzavřenými polovinou fullerénové molekuly. Jejich délka se pohybuje kolem 10 μm a průměr mezi 5 – 30 nm. CNT vytvářejí pevné, vzduchotěsné a stabilní svazky s pevnou krystalografickou strukturou.

Výhody

Metoda výboje elektrického oblouku má mnoho modifikací, díky nimž je možné velmi efektivně a jednoduše vyrábět velice kvalitní CNT. Vyrobené množství CNT se pohybuje řádově v gramech. Přítomností katalyzátoru lze kontrolovat průměr CNT.

Nevýhody

Vyrobené CNT jsou poměrně krátké a mají mnoho defektů. Druhou nevýhodou je vznik velkého množství vedlejších produktu, které je možné alespoň částečně, odstranit žháním ve vzduchu.

1.3.3 Laserové odpařování

Druhá nejpoužívanější metoda je založena na kondenzaci uhlíkových atomů, které se odpařují z grafitových elektrod působením paprsku pulzního nebo kontinuálního laseru. Proces probíhá v trubkové peci při teplotě 1200°C. Hlavní rozdíl mezi pulzním a kontinuálním paprskem je v tom, že pulzní vyzařuje mnohem větší světelnou hustotu (100 kW/cm² proti 12 kW/cm² pro kontinuální způsob). Pec je naplněna heliem či argonem kvůli udržování tlaku na 66,5 kPa. Z povrchu se odpařují velmi horké výpary, které v rychlém sledu expandují a při chladnutí kondenzují a tvoří větší uhlíková uskupení, společně i s fullerény. Pomaleji kondenzují katalyzátory, které se váží na uhlíkové struktury a brání jejich uzavírání do klecí. Katalyzátory mohou dokonce takto uzavřené klecovité struktury otevírat, když se na ně naváží. Z těchto základních struktur pak vyrůstají SWCNT dokud nejsou částičky katalyzátoru příliš velké, nebo dokud okolí nezchladne natolik, že se uhlík nedostane na povrch katalyzátoru. Také je možné, že se katalyzátor pokryje takovým množstvím uhlíku, že jej již nemůže více přijmout, což zastaví růst nanotrubičky. Takto vzniklé nanotrubičky jsou spolu svázané Van der Waalovými silami. Vznikající materiál s vysokým podílem SWCNT je zachycen na chladiči na konci pece. Proces laserové ablace je velmi podobný procesu obloukového výboje a reakce probíhají stejným mechanismem. Proto je potřeba stejné atmosféry a směsi katalyzátorů. [1, 3, 7, 10, 12, 13, 14]

Vlastnosti CNT

Vznikají svazky SWCNT mající hexagonální uspořádání a jsou vázány silnými Van der Waalovými silami. Průměr CNT se pohybuje kolem 1,2 – 1,4 nm.

Výhody – Kvalita CNT připravených pomocí laserové ablace je vyšší (až 90% čistota). Výtěžnost se pohybuje řádově v gramech (1 – 10 g na proces). Přítomností katalyzátoru lze kontrolovat průměr vznikajících CNT.

Nevýhody – Metoda je limitována relativně vysokou cenou. Podobně jako u předchozí metody vzniká mnoho vedlejších produktů. Vědci se snaží navrhnout nové modely laserové ablace, protože jsou touto metodou produkovány nanotrubičky v dobré kvalitě. Vznikají nové metody (např. s ultra rychlými impulsy volných elektronových paprsků nebo kontinuálních vln laseru do uhlíkového prášku, použití jiskrového výboje, sluneční pece).

1.3.4 Chemická depozice z par (CVD)

Další používanou metodou výroby CNT je syntéza pomocí chemické depozice z par - CVD. Zdrojem k výrobě nanotrubiček procesem CVD je uhlík v plynné fázi, který vzniká rozkladem kapalin obsahujících uhlík (metan, acetylen, oxid uhelnatý) často ve směsi s vodíkem. K přenosu energie na plynné molekuly uhlíku se používá plazma nebo vyhřívaná cívka.

Zdroj energie je v procesu používán k rozštěpení molekul na reaktivní atomární uhlík, který poté difunduje na vyhřívaný substrát pokrytý vrstvou katalyzátoru (většinou je katalyzátorem Ni, Fe či Co), na který se váže. Katalyzátor musí být vysoce pórovitý (zvyšuje růst CNT) s velkou aktivní plochou a silnou interakcí se substrátem. Tyto vlastnosti si musí uchovávat i za vysokých teplot. Uhlíkové nanotrubičky se zde budou tvořit pouze tehdy, když zůstanou zachovány správné parametry. Typ CNT, jejich orientaci a průměr lze kontrolovat vhodnou volbou katalyzátoru a reakčních podmínek.

Celý proces probíhá ve dvou krocích. Nejprve se připraví katalyzátor a následně se syntetizují nanotrubičky. Katalyzátor se většinou nanáší na substrát pokovováním a následným chemickým leptáním či žiháním, které rozdělí katalyzátor na menší částičky. Teploty při syntéze nanotrubiček metodou CVD se pohybují v rozmezí 650 – 900 °C. Výtěžek se může pohybovat od 20 % až po 100%. Rychlost růstu CNT můžeme kontrolovat. [1, 7, 10, 11, 12, 13]

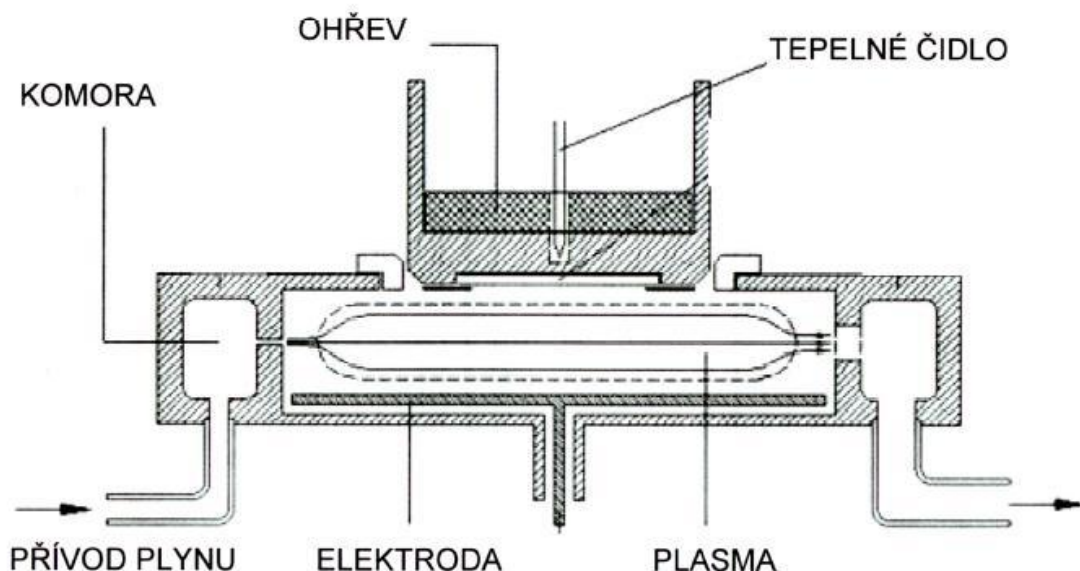
Vlastnosti CNT – Vyrobené CNT mají v porovnání s ostatními metodami větší průměr a mnohem více defektů.

Výhody – Výhodou jsou relativně nízké náklady na zařízení a řízení procesu při uspokojivé kvalitě. Vhodnou úpravou katalyzátoru a nastavením parametru (teploty a tlaku) lze kontrolovat rychlost růstu vznikajících CNT. Navíc tato metoda umožňuje získat velké množství orientovaných CNT. Z toho vyplývá vhodnost pro velkovýrobu i střední výrobu a slučitelnost s ostatními výrobními postupy.

Výroba je možná i za přítomnosti vzduchu (open air synthesis). Metoda výboje elektrického oblouku má mnoho modifikací, díky nimž je možné velmi efektivně a jednoduše vyrábět velice kvalitní CNT. Vyrobené množství CNT se pohybuje řádově v gramech. Přítomností katalyzátoru lze kontrolovat průměr CNT.

Nevýhody

Značnou nevýhodou této metody je velké množství defektů v krystalografické struktuře a náhodné uspořádání CNT o velkých průměrech.



Obrázek 1.5 Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou CVD[15]

Některé modifikace CVD metody

- PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – plazmou podpořená chemická depozice par).
- Termická CVD (Thermal CVD).
- HF CVD (Hot filament CVD).
- Aerogel-supported CVD
- ACCVD (Alkohol catalytic CVD).
- Vapor Phase Growth

MWCNT se získávají z „plasma-enhance“

1.3.5 Separace nečistot

CNT saze, které jsou vyprodukovány výše uvedenými metodami, obsahují mnoho nečistot. Hlavními nečistotami jsou nanotrubičky zatočené do sebe (tzv. torusy), grafitové desky, amorfni uhlík, menší fullereny s částice z kovových katalyzátorů. Tyto nečistoty ovlivňují nežádoucím způsobem většinu vlastností CNT. Cílem je získat CNT, s co největší čistotou. Separace (oddělení) nečistot probíhá ve dvou krocích:

- separace podle struktury
- separace podle velikosti částic

V prvním kroku jsou separovány CNT od nečistot a v druhém kroku je CNT dán homogenní průměr a distribuce velikosti.

K technikám, které se používají k separaci nečistot, patří:

- Odstranění katalyzátoru zpracováním v kyselinách (často plus působení ultrazvuku) například HCl nebo HNO₃ po 24h = vyleptání kovových katalyzátorů, teplotní oxidace, magnetická separace.
- Odstranění menších fullerenů mikrofiltrací, extrakcí s CS₂ (sirouhlík – sulfid uhličitý) – páry síry přes rozžhavený uhlík.
- Odstranění dalších uhlík obsahujících látek teplotní oxidací, žháním.

1.4 Vlastnosti CNT

Nanotrubičky mají průměry typicky v oblasti 1nm až 50nm a délku až 300 μ m, extrémně velký poměr délka/šířka je jednou z jejich zajímavých vlastností. Nanotrubičky mohou mít jak kovový, tak polovodičový charakter v závislosti na tom, jak se uhlíkový plát sbalí. Výjimečná je též vysoká mechanická pevnost a tepelná vodivost nanotrubeček. [13]

1.4.1 Elektrické vlastnosti

Uhlík ve vhodné formě je vysoce vodivý, elektrochemicky inertní a poddajný k chemickým funkcionalizacím měnící elektrochemické chování. Elektronická struktura uhlíkových nanotrubiček je úzce spjata se strukturou grafenu (rovinná síť jedné vrstvy atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků spojených pomocí sp^2 vazeb). Elektrochemické vlastnosti mohou být využity v aplikacích, jako jsou senzory, zařízení pro uchovávání (skladování) energie, baterie, elektromechanické ovládací členy.

V závislosti na chirálním vektoru mohou být SWCNT buď kovově vodivé, nebo polovodivé. Nanotrubičky tedy mohou vytvářet jak vodiče, tak PN přechody, tedy i tranzistory a v budoucnu pravděpodobně i mikroprocesory (s úrovní miniaturizace o několik řádů vyšší než v případě v současné době používané technologie napařování). V závislosti na chirálním vektoru mohou být SWCNT buď kovově vodivé, nebo polovodivé. Ukázalo se, že SWCNT typu *Armchair* je vždy kovového charakteru, typ *Chiral* je vždy polovodivého charakteru, u typu *Cik-cak* jsou dvě třetiny polovodivého a jedna třetina kovového charakteru. U MWCNT se předpokládá, že alespoň jedna vrstva nanotrubičky má vodivý charakter (*Armchair*). Rozdíly ve vodivosti jsou tedy způsobeny molekulární strukturou, kde natočení grafenové vrstvy ovlivňuje směr vodivostních pásů. Bylo dokázáno, že elektrický odpor CNT nezávisí na jejich délce [13]. Elektrická vodivost je pro SWCNT i MWCNT stejná a uvádí se $10 - 10^3$ S/m při 30°C . Měrný odpor CNT je v rozmezí od 10^{-1} do 10 S/m, zatímco proudová hustota dosahuje výše 10^{13} A/m² [1]. Redukce křehkosti v kombinaci s vysokou elektrickou a tepelnou vodivostí CNT z nich dělají také zajímavé přísady do keramických a kovových kompozitů [15]. U dobře krystalizovaných nanotrubiček byl pozorován balistický transport elektronů [1].

1.4.2 Chemické vlastnosti

CNT jsou chemicky inertní a nejsou napadány silnými kyselinami nebo zásadami. Stejně jako u grafitu a fullerenu je hybridizace CNT sp^2 [16]. Chemická reaktivita CNT přímo souvisí se změnou π -orbitalů způsobenou zvýšenou zakřiveností [13]. Chemická reaktivita je spojena i s množstvím defektů v nanotrubičkách – čím více „defektů“ tím větší reaktivita, která závisí na syntéze nanotrubiček a na jejich typu [17]. CNT mají velký štíhlostní poměr (délka / průměr trubičky), tzn. velký specifický povrch, kterým mohou interagovat se svým okolím (tzn. větší reaktivitu). Díky silným Van der Waalovým silám dochází u CNT k samovolnému shlukování a

vytváření agregátu. Jsou proto obtížně dispergovatelné. Dispergovatelnost CNT snižujeme pomocí tzv. funkcionalizace. [10, 18]

Funkcionalizace - Vzhledem k blízkému vztahu ke grafitu jsou uhlíkové nanotrubičky většinou chemicky inertní. Chemickými reakcemi dochází k tvorbě silné kovalentní nebo iontové vazby, a to přednostně v blízkosti defektů a na koncích nanotrubiček. Funkcionalizace uhlíkových nanotrubiček způsobuje nejen změnu jejich chemické reaktivity, ale také změnu jejich mechanických, tepelných a transportních vlastností.

Existuje několik druhů funkcionalizace, a to kovalentní a nekovalentní. Další fyzikálně-chemické metody funkcionalizace jsou např. mechanochemická reakce, elektrochemická depozice či bezproudová depozice.

Je realizována, buď fyzikální nebo chemickou cestou, prostřednictvím kovalentních vazeb, či nekovalentních interakcí (např. π vazby). Při procesu funkcionalizace se prostřednictvím kovalentních vazeb vážou funkční karboxylové (-COOH) a hydroxylové skupiny (-OH) na otevřené konce, nebo na volná místa v uhlíkové síti přímo na povrch CNT [10, 18]. Tímto způsobem může být ovlivňována smáčivost v různých rozpouštědlech (zlepší se reaktivita povrchu nanotrubičky s jinými látkami). Funkcionalizaci prostřednictvím nekovalentních interakcí, která je založena na Van der Walsových silách, můžeme popsat jako obalení povrchu CNT pomocí tenzidů, či různých typů polymerů [3, 10, 18].

Oxidace CNT - je jednou z možností chemické reakce funkcionalizace. K oxidačním reakcím dochází v místě otevření uhlíkového cyklu, nebo na koncích CNT. Reakce začíná na chemicky reaktivnějších (nestabilních) pětiúhelnících přes kovalentní vazby, na které se naváže oxidační činidlo (používá se kyseliny, peroxidu, manganistanu, plasmu, UV záření atd.). Tím se oslabí elektronová hustota na okolních vazbách, přestane je chránit obal z π elektronů, a ty se pak mohou snadněji oddělit (dojde k otevření CNT) [17, 18].

1.4.3 Mechanické vlastnosti

CNT díky vazbě uhlík – uhlík mají extrémně vysokou mechanickou pevnost a jsou velmi dlouhé a pružné. Mechanická pevnost dosahuje 50 - 100 násobku pevnosti oceli, proto uhlíkové nanotrubičky jsou potencionálně vhodné pro aplikace v oblasti konstrukčních a nanokompozitních materiálů [1, 10, 13].

Pevnost vazby (její narušitelnost) souvisí s délkou vazby (0,142 nm). Čím delší vazba tím snadněji je narušitelná [17]. Nanotrubičky jsou také velmi odolné proti rázu a ohybu.

MWCNT můžeme opakovaně ohýbat, aniž by u nich došlo k defektu, což napovídá, že jsou pozoruhodně pružné a houževnaté [1]. Vratná deformovatelnost MWCNT je způsobena volným prostorem mezi jednotlivými souosými tubami [7]. Vady ve struktuře způsobují prudký pokles hodnot mechanických vlastností [17]. Experimentální měření mechanických vlastností CNT je obtížné vzhledem k jejich rozměrům, proto se častěji používá teoretické hodnocení Youngova modulu, které lze získat buď přímo výpočtem mechanické odezvy, nebo odvozením analyticky.

Teoreticky může Youngův modul dosahovat u jednotlivých nanotrubiček hodnot až 1 TPa. Experimentálním měření dává hodnoty o několik řádů nižší [18]. Typ SWCNT vykazuje vyšší mechanické vlastnosti, Youngův modul pružnosti okolo 1 TPa a pevnost 50 – 500 GPa, MWCNT mají mechanické vlastnosti nižší, modul 0,3 – 1 TPa a pevnost 10 – 60 GPa. [19]

Vysoký modul pružnosti je pozitivní vlastností u kompozitů plněných nanotrubičkami. Je ovšem zásadní je zajistit přenos zatížení mezi maticí a nanotrubičkami.

1.4.4 Magnetické

CNT mají diamagnetické chování zeslabující účinky magnetického pole.

1.4.5 Absorpční vlastnosti

CNT jsou díky své struktuře a malým rozměrům s velkým specifickým povrchem, schopny absorbovat plyny a kapaliny. V současnosti se věnuje pozornost schopnosti absorbovat vodík. V praxi je tato metoda využívána při výrobě palivových článků. Akumulační schopnost CNT je ze všech dosud známých uhlíkových materiálů nejlepší. Pro SWCNT se akumulační schopnost udává 110 mAh/g. Absorpce plynu je u CNT doprovázena změnou elektrických vlastností, zejména změnou elektrického odporu. CNT se proto mohou používat i jako senzory plynu. [10, 20, 21, 22]

1.4.6 Tepelné vlastnosti

Tepelná vodivost i teplotní roztažnost je u CNT anizotropní povahy. Závisí tedy na směru, ve kterém se měří. Ve směru podélném, tzn. podél osy, je tepelná vodivost vyšší, než ve směru napříč, tj. směr kolmý k ose. Tepelná vodivost nanotrubiček podél jejich osy může dosáhnout i vyšších hodnot, než je tepelná vodivost diamantu (3500 W/m·K), a to díky

silné chemické vazbě mezi atomy uhlíku. Pro srovnání, měď, kov používaný pro svou dobrou tepelnou vodivost má 385 W/m·K. [1, 10, 15, 22]

Teplotní stabilita uhlíkových nanotrubic se odhaduje až na 2800 °C ve vakuu a přibližně 750 °C ve vzduchu (při delším působení nastává de-gradační oxidace). V inertní atmosféře (N₂, Ar) jsou CNT stabilní do 1500 - 1800 °C, dále dojde k přetvoření na polyaromatickou pevnou látku.

1.4.7 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček jsou zajišťovány π plazmony při $h\nu \approx 6$ eV a σ plazmony při $h\nu \approx 15-20$ eV. Optické vlastnosti nanotrubiček jsou velmi praktickým nástrojem k identifikaci distribuce chiralidy nanotrubiček ve vzorku. Absorpce světla polarizovaného kolmo k ose je výrazně potlačena, protože se zde projevuje silný účinek depolarizace ve srovnání se světlem polarizovaným rovnoběžně s osou. Klíčovou roli zde hrají Coulombovy interakce. [10, 15]

1.5 Aplikace CNT

Uhlíkové nanotrubice představují materiál se zajímavým využitím. Z jejich předností vyniká např. zajímavá elektronická struktura, extrémně vysoká mechanická pevnost a Youngův modul.

1.5.1 Senzory

Výzkum a vývoj v této oblasti může brzy poskytnout senzory pro praktické využití. Typy senzorů, které se vyvíjí, jsou fyzikální, plynové, optické a biosenzory. Princip senzorů je založen na změně elektrických vlastností [46].

Senzory k detekci plynů

U uhlíkových nanotrubiček již byla prokázána citlivost na plyny H₂, NH₃, NO₂ či O₂.

Makroskopické objekty uhlíkových nanotrubiček obsahují čtyři různá absorpční místa: vnitřní a intersticiální kanály, vnější drážky a vnější povrch. Molekuly plynu adsorbované na povrch uhlíkových nanotrubiček způsobují výraznou změnu elektrického odporu nanotrubiček. Měření elektrického odporu je jednoduchý a pohodlný způsob zaznamenání odpovědi na absorpci/desorpci plynů.

Molekuly navázané fyzisorpčně u sítí vytvořených z CNT v místech křížení nanotrubiček (přes tato křížení jsou do značné míry určeny elektrické vlastnosti) mají velký vliv na vodivost těchto CNT sítí. Absorpcí molekul plynu dochází k tvorbě nevodivých vrstev mezi nanotrubičkami. Tento proces snižuje množství kontaktů mezi nanotrubičkami a vede tak ke snížení počtu vodivých cest. Výsledkem toho je zvýšení elektrického odporu a snížení vodivosti. Při desorpci molekul plynu se kontakty opět obnoví a vodivost vzroste.

1.5.2 Elektronické aplikace

Díky nanorozměrům a vynikajícím vlastnostem nanotrubiček se tyto ukázaly jako slibný prvek pro elektronické materiály. Nanotrubky mohou vytvářet jak vodiče, tak PN přechody, tedy i tranzistory a v budoucnosti pravděpodobně i mikroprocesory (s úrovní miniaturizace o několik řádů vyšší než v případě v současné době používané techniky napařování).

Možnosti využití v elektronice:

- Paměťový prvek, z obou stran uzavřená nanotrubka s molekulou fullerenu uvnitř může vykazovat dva stabilní stavy: fulleren na jednom/druhém konci trubky = jeden bit s přepínáním/čtením elektrickým polem na konci nanotrubek. Kapacita řádově terabity v cm^3 .
- Field emission display - elektrony vystřelované z nanotrubek, trojice miniděl na každý bod; ve srovnání s klasickou katodovou obrazovkou odpadá nutnost vychylování a urychlování paprsku. Zde je hlavním problémem vývoj vysoce účinných nízkonapěťových luminoforů a výroba cenově přístupných FED.
- Chlazení i pro stávající elektroniku (výjimečná tepelná vodivost podél trubek, malý přestup mezi jednotlivými trubkami, možnost odvádět teplo z malého horkého jádra procesoru na větší plochu).[2]

1.5.3 Energetické aplikace

Protože uhlíkové nanotrubičky mají výhodné elektrické a elektronické vlastnosti, elektrochemickou stabilitu a velký povrch, jsou alternativou materiálů pro elektrody. Nanotrubičky jsou nadějně pro aplikace, jako jsou superkondenzátory, lithium-iontové baterie, solární články, palivové články.[2]

1.5.4 Mechanické aplikace

CNT vykazují vysoké hodnoty pevnosti v tahu a modulu pružnosti. Uhlíkové nanotrubice jsou již využívány pro kompozitní materiály jako výztužná vlákna s řádově 100 x vyšší

mez pevnosti při 6 x nižší hmotnosti, tj. 600 x vyšší poměr pevnosti ke hmotnosti než v případě oceli (teoretická možnost sestrojení kosmického výtahu, lana mezi asteroidem obíhajícíím nad geostacionární drahou a zemským povrchem, po němž by bylo možné vytahovat do kosmu náklad s nižšími náklady než pomocí raket).

1.5.5 Biologické aplikace

Nanotrubičky mají vyšší poměr plochy povrchu ku objemu než koule a může se tedy na ně připojit více funkčních skupin než na fullereny (tvar koule). Proto by se nanotrubičky mohly využít pro systémy dodávající léky (DDS – drug delivery system).

Je ovšem potřeba rozsáhlý výzkum dlouhodobého efektu konjugovaných nanotrubiček in-vivo, převážně z pohledu toxicity a interakce nanotrubiček s krví a tkáněmi. [23]

1.5.6 Další aplikace

- nanopumpa , laserem řízená, osvitem laserem se rozvlíí nanotrubka, doprava několika málo atomů látky na přesně určené místo.
- nelineární optika (nad jistou mezí prudce klesá propustnost světla)
- ochranné pomůcky pro zrak při sváření, práci s laserem atd.
- přepínače v optických počítačích
- membránové filtry. Aktivní uhlí se tradičně využívá na filtry (např. čištění vody). Výhodou filtrů z uhlíkových nanotrubiček (SWCNT i MWCNT) je jednotná velikost velmi malých pórů (z toho plyne možnost separace velmi malých molekul). Jak molekulová, tak i plynová separace pomocí těchto membrán je stále ve fázi výzkumu. [23]

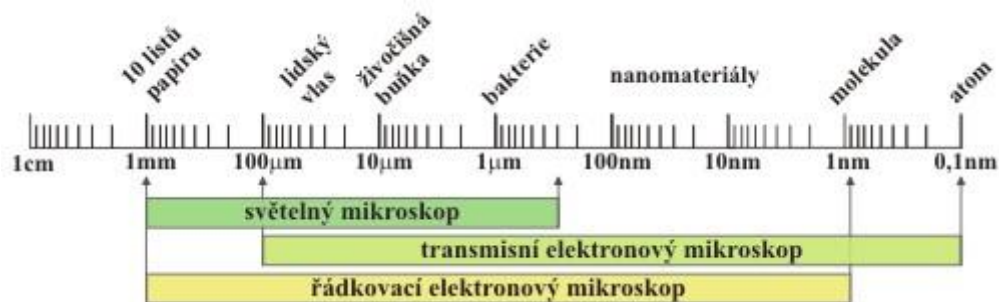
2 ANALYTICKÉ A CHARAKTERIZAČNÍ METODY

Analytických a charakterizačních metod pro studium vlastností CNT a PUR se používá celá řada. V této části budou popsány ty nejpoužívanější.

2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronová mikroskopie posunula možnosti zvětšení a zobrazování daleko za hranice klasických optických mikroskopů [24].

Skenovací elektronový mikroskop (dále SEM), je přístroj určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Jednou z hlavních charakteristik mikroskopů je mezní rozlišovací schopnost, jež je úměrná vlnové délce použitého záření. Elektronové záření s podstatně kratší vlnovou délkou ($\sim 0,01\text{--}0,001\text{ nm}$), než má viditelné světlo ($400\text{--}700\text{ nm}$), umožňuje dosáhnout mnohem vyššího rozlišení.



Obrázek 2.1. Rozsah využitelnosti mikroskopů

Na obrázku 2.1. je znázorněna typická velikost objektů, které lze pozorovat elektronovým mikroskopem. Pro srovnání je uveden i rozsah světelného mikroskopu.

Název je odvozen od způsobu skenování povrchu materiálu, proto se používá i označení rastrovací, nebo řádkovací (REM). Metoda se používá nejčastěji pro zobrazení povrchu vzorků, kde primární elektronový paprsek skenuje povrch vzorku řádek po řádku. Detektor pak zaznamenává úroveň odražených sekundárních elektronů synchronně s elektronovým paprskem v pozorovací obrazovce. Takto vzniká bod po bodu obraz skenované oblasti. Díky tomu je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. [7, 24, 26]

Velkou předností SEM v porovnání se světelným mikroskopem je jeho velká hloubka ostrosti, v důsledku které lze z dvojrozměrných fotografií ze SEM nalézt jistý trojrozměrný aspekt. Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, např. RTG záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. Aby nedocházelo k interakcím elektronů s atmosférou, která ovlivňuje dráhu letících elektronů, musí být pozorovaný vzorek i svazek elektronů umístěn v ultravakuu řádu 10^{-7} až 10^{-8} Pa.

Při přípravě vzorku není třeba žádných speciálních úprav (někdy je ale potřeba vodivého pokrytí či fixace).

Skenovací elektronová mikroskopie má také velké využití zvláště v mikroelektronice (především při studiu a konstrukci polovodičů), ale hlavním cílem SEM bylo připravit dobrý základ pro rozvoj nanotechnologie. [7, 24, 26]

2.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

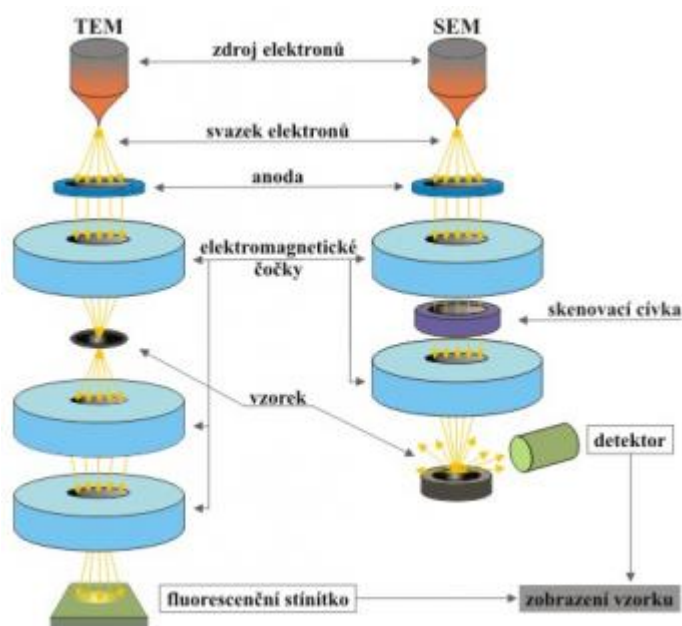
Transmisní elektronový mikroskop můžeme popsat jako složité technické zařízení, které umožňuje pozorování vzorku od tloušťky několik desetin nanometru až do tloušťky 200 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností až 0,15 nm.

Vzhledem k příbuznosti paprskových diagramů lze TEM považovat za analogii světelného mikroskopu v procházejícím světle. Oba přístroje mají společnou i řadu součástí - zdroje světla nebo elektronů, čočky skleněné nebo elektromagnetické a v obou se preparát umísťuje na mechanický stůl. TEM potřebuje ke své činnosti i mnoho dalších systémů, které u světelného mikroskopu nejsou, např. vysokonapěťové zdroje, elektroniku k řízení mikroskopu a výkonný vakuový systém pro vyčerpání jeho vnitřních prostor mikroskopu na hodnotu, která zabezpečí střední volnou dráhu elektronu alespoň v délce 3 m.

Transmisní elektronové mikroskopy nacházejí využití při pozorování a analýze vnitřní struktury vzorku a pro zobrazení jednotlivých atomů. Nutnou podmínkou pro použití TEM je, že vzorek musí být dostatečně tenký (10-500 nm), aby elektrony nebyly vzorkem zcela pohlceny. Elektrony jsou emitovány, buď žhavou wolframovou katodou, nebo autoemisní

tryskou. Termoemisní elektronová tryska s wolframovým vláknem produkuje elektrony se směrovou proudovou hustotou kolem $10^9 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) se liší od (SEM) tím, že se "prozařuje" celý vzorek najednou elektrony o energii řádově stovek kV. Viditelný obraz se vytváří na fluorescenčním stínítku svazkem elektronů, které prochází daným vzorkem.

Pro přípravu chemickou cestou vzorky pro TEM nesmí obsahovat vodu, protože v mikroskopu jsou vystaveny vysokému vakuu a z mokřích preparátů by se voda bouřlivě uvolňovala. Tento problém by vedl jednak k jejich degradaci, ale zároveň by ztěžoval práci urychleným elektronům. Tyto elektrony by se při sražení s molekulami vody brzdily. Proto je vhodné, aby se materiál, který obsahuje vysoké procento vody, před pozorováním v mikroskopu dostatečně vysušil.



Obrázek 2.2. Schématické znázornění principu transmisního (vlevo) a řádkovacího (vpravo) elektronového mikroskopu.

Bez nadsázky lze říci, že elektronové mikroskopy patří mezi nejvšestrannější přístroje pro pohled do mikrosvěta, a to nejen v oblasti materiálového výzkumu. Mohou poskytnout komplexní informaci o mikrostruktuře, krystalografii, chemickém složení, ale i o dalších vlastnostech zkoumaného vzorku. [7, 24, 26]

2.4 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Polymery, které mohou tát, nazýváme semikrystalické termoplasty. Jestliže vzorek, který byl ochlazen pod teplotu skelného přechodu, budeme zahřívat, dojde nejprve ke skelnému přechodu, někdy doprovázenému endotermní entalpickou relaxací. Poté dochází k exotermní krystalizaci (devitrifikaci). Při ještě vyšší teplotě pak dochází k tání polymeru.

Řada termoanalytických metod je založena na indikaci změn entalpie zkoumaného materiálu. Metody indikující tuto změnu se rozlišují podle experimentálního uspořádání a podle sledovaných tepelných toků. Klasické techniky jsou přímé, kdy přístroj proměřuje pouze vlastnosti cely se vzorkem. Ve většině případů je však v hlavě přístroje vedle cely se vzorkem ještě další cela naplněná referenčním materiálem. Toto diferenciální zapojení je pochopitelně citlivější než metoda přímá. Hodnota hledané veličiny, tj. entalpie ΔH nebo měrné teplo C_p , se získává z měřených veličin – teploty, kompenzačního tepelného toku, případně spontánního tepelného toku.

Diferenciální skenovací kalorimetrie patří mezi termoanalytická techniky k určení rozdílu množství dodaného tepla mezi vzorkem a referencí jako funkcí teploty. Vzorek i reference jsou během měření udržovány na prakticky identické teplotě. Obecně je teplotní program pro DSC nastaven pro lineární růst teploty s časem. Reference by měla mít dobře definovanou tepelnou kapacitu ve skenovaném rozsahu teplot. Pro zjištění vhodné teploty pro lisování zkušebního tělíska jsme použili přímou metodu, kdy přístroj zjišťoval pouze vlastnosti cely se vzorkem PUR. [27]

2.1.1 Princip metody

Měřenou veličinou je v tomto případě diference tepelných toků, která udržuje vzorek ve zvoleném teplotním programu. Měří se zde ΔT .

Základní sledovanou veličinou u kalorimetrických měření (bez chemických či fázových změn) je měrné teplo C , což je teplo Q absorbované systémem při vzrůstu teploty o 1 K:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

DSC křivky jsou závislosti rozdílů v příkonech tepelné energie do měřeného a do referenčního vzorku na čase, takže plocha křivky odpovídá energii studované přeměny. Konverzní faktor pro přepočítání plochy na entalpickou změnu se získává za využití speciálních materiá-

lů, které jsou termodynamicky dobře definovány a inertní a mají přesně definovanou závislost entalpie na teplotě. [27]

2.1.2 Využití metody

DSC je velmi užívaná metoda, neboť většina fyzikálních procesů je doprovázena dostatečnou změnou tepelné kapacity nebo tepelného obsahu, která je vhodná pro detekci, pakliže se analýzy provádějí dostatečně rychle.

- Aplikace DSC zahrnují především:
- Určení měrného tepla CP.
- Určení entalpie H a entropie S.
- Stanovení teploty skelného přechodu T_g .
- Určení teploty tání T_m a stability krystalitů.
- Sledování kinetiky termické či oxidační degradace.
- Sledování kinetiky polymerace.
- Určení krystalinity x_c , tepla krystalizace H_f a rychlosti krystalizace v_c .

3 DISPERGACE

Uhlíkové nanotrubic jsou bohužel ve většině látek nerozpustné. Proto je jejich obtížné rozptýlení v kapalně matrici. To komplikuje úsilí o využití fyzikálních vlastností nanotrubic při výrobě kompozitních materiálů a v dalších aplikacích, které vyžadují jednolitých disperzí CNT s anorganickými, organickými a polymerními materiály.

3.1 Použití povrchově aktivních látek pro dispergaci

Micely s velkým obsahem solubilizátu (látka, včleněná do asociativní micely, např. CNT) tvoří přechod mezi emulzemi a micelárními koloidy. Vznikají spontánně při vysokých koncentracích povrchově aktivní látky (surfaktantu např. dodecylsulfát sodný) a velkém obsahu solubilizátu v micelle za přítomnosti tzv. ko-surfaktantu (alkoholu o střední délce řetězce např. 1 – Pentanol), což způsobuje další snížení mezifázového napětí.

Ve vodném prostředí tvoří jádro micely navzájem propletené uhlovodíkové řetězce molekul povrchově aktivní látky. Jejich polární skupiny jsou rozmístěny na vnějším povrchu micely. Nepochopitelné látky, které jsou v čistém vodném disperzním prostředí nerozpustné nebo slabě rozpustné, vstupují do jádra micely (např. MWCNT).

Na rozdíl od většiny běžných emulzí mohou být mikroemulze průhledné. Jsou termodynamicky stabilní. Na velikost micel a jejich distribuci má vliv druh, množství a poměr hydrofobní látky k množství surfaktantu a ko-surfaktantu a také sonikace mikroemulze. Tento způsob navázání povrchově aktivních látek je výhodný k přípravě disperzí nanotrubic. [7, 28, 29]

3.2 Dispergace MWCNT

Dispergace MWCNT zahrnuje v sobě složité jevy, jelikož uhlíkové nanotrubic tvoří agregáty a aglomeráty. Dispergace je ovlivněna nejméně dvěma na sebe vzájemně působícími silami, a to: interakce van der Waalsových sil mezi vlákny uhlíkových nanotrubic a interakce mezi vlákny uhlíkových nanotrubic a disperzním prostředím.

Sonikace uhlíkových nanotrubic (působení ultrazvukových vibrací) vede většinou k rozbití aglomerátů a ke vzniku samostatných nanotrubic, ale nanotrubic se zkracuje na délku 100-300 nm s otevřenými zakončeními. Skupiny karboxylových kyselin se nachází na konci nanotrubic a bočních stěnách. Tyto dokážou vázat nanotrubic s organickým materiálem, při čemž se tvoří kovalentní vazby.

Daná metoda má mnoho výhod pro dosažení dispergace nanotrubic protože van der Waalovy síly mezi nanotubicemi jsou omezené a povrchové vlastnosti se mění působením kyseliny. Nicméně oxidace kyselin způsobuje vady na stěnách nanotrubic a krácení nanotrubic, což snižuje elektrické a mechanické vlastnosti. Rozptýlení nanotrubic bez rozpadu vazby π - π nebo jejich délek může usnadnit použití uhlíkových nanotrubic [29, 30].

4 POLYURETAN (PUR)

Polyuretan je elastomer, vyráběný polyadící vícefunkčních izokyanátů a dvoj- nebo více-sytných alkoholů za vzniku karbamátové (uretanové) vazby. Uretany = estery kyseliny karbamové.

Polyuretany (PUR) jsou jedním z nejvíce užívaných plastů na světě. Největší výhodou, kterou polyuretany poskytují, je jejich variabilita, jak v oblasti hotových výrobků, tak ve snadnosti výroby a použití [31, 32]. Vzhledem ke svým vlastnostem se polyuretan nabízí jako výhodný polymer pro výrobu zkušebního tělíska.

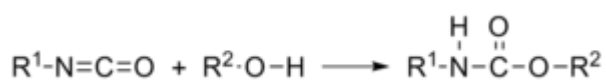
Materiál	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Mez pevnosti materiálu v tahu [MPa]
PUR - polyuretan	900	50
HDPE - vysoko hustotní polyetylen	1040	28
LDPE - nízkohustotný polyetylen	280	-
PS – polystyren	3200	51
PA6 – polyamid	1300	32
PC - polykarbonát	2300	71
PMMA – polymethylmetakrylát	3300	74
PVC – tvrzený polyvinylchlorid	3200	50
PP – polypropylen	1300	34
ABS – akrylonitrilbutadienstyren	2400	38
POM – polyoxymetylen	3000	68
PET – polyethyltereftalát	2700	40
SAN - styrenakrylonitril	3700	76
PP + mastek	3000	190
PP + křída	3000	32
PVC + křída	3200	32
UF – močovinnová pryskyřice	8750	44
nenasyčené polyesterové pryskyřice	3700	53
epoxidová pryskyřice	2840	62
silikonová pryskyřice	10400	24

Tabulka 4.1 Mechanické vlastnosti vybraných polymerů

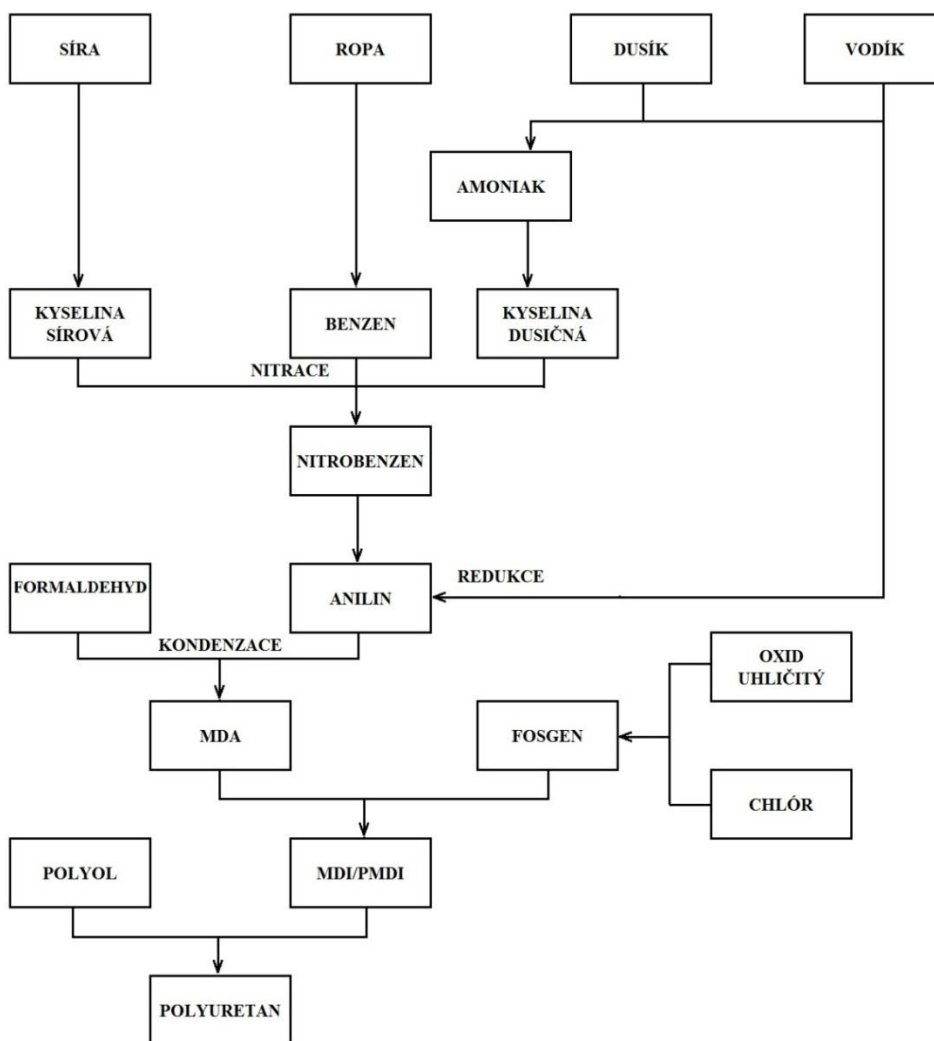
4.1 Výroba polyuretanů

4.1.1 Polyuretanová reakce

Polyuretany vznikají reakcí vícefunkčních izokyanátů s alkoholy. V praxi musí reakce izokyanátů s polyhydroxisloučeninami provádět v bezvodém prostředí, neboť může dojít k odštěpení CO₂ a ke vzniku močovinových vazeb. Reakce probíhají za teploty 20 °C kvantitativně, za silného tepelného zbarvení, kde nevznikají žádné vedlejší produkty. Kombinací různých polyisokyanátů s polyalkoholem se dají připravit produkty nejrůznějších vlastností. [31]



Všeobecná polyuretanová reakce [31]



Obrázek 4.1 Schéma látek vstupujících do výroby polyuretanu

4.1.2 Vstupní suroviny

Základními surovinami pro přípravu PUR jsou polyisokyanáty, polyoly, extendery, katalyzátory a silikonové olejové povrchové aktivátory.

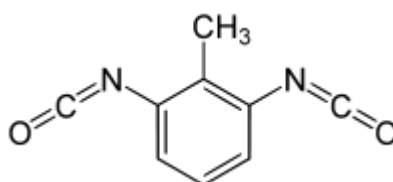
Polyisokyanáty, diisokyanáty

Z 95 % jsou aromatické – jsou reaktivnější a levnější než alifatické. Nevýhodou aromatických diisokyanátů je žloutnutí vlivem světla a kyslíku.

Nejdůležitějšími typy jsou:

- Diisokyanátotoluen TDI, který se používá pro výrobu měkkých pěn a zčásti elastomerů.
- Diisokyanátodifenylmetan MDI, který slouží pro přípravu elastomerů, polotvrdých a tvrdých integrálních pěn.
- Diisokyanátonaftalen – je vysoce reaktivní a používá se pro mechanicky náročné elastomery.

Isokyanáty jsou dráždivé jedy, protože snadno reagují se sloučeninami obsahující aktivní vodík, tedy také s tkáněmi lidského těla. Dráždivé účinky se projevují na kůži jako alergie nebo dermatózy, dále mohou pálit nebo slzet oči, dráždit ke kašli, který může předcházet plicním otokům.



2,6-Diisokyanátotoluen

Polyoly

Polyoly jsou sloučeniny o vyšší molekulové hmotnosti vyrobené z monomerních stavebních bloků. Používají se jako polyolové složky pro výrobu měkkých blokových PUR pěn.

Extendery

Ovlivňují povahu a hustotu fyzikálního i chemického zesíťování, hrají důležitou roli v konečných vlastnostech PUR. Reaktivnější jsou aromatické diaminy, které se používají v

kombinaci s méně reaktivními předpolymery na bázi TDI. Naproti od hydroxysloučenin, ty jsou méně reaktivní a používají se v kombinaci s reaktivnějšími produkty na bázi MDI.

Katalyzátory

Použitím vhodných katalyzátorů je možno ovlivnit nejen celkovou rychlost reakce, ale i poměr rychlostí reakce vedoucích k prodloužení lineárního řetězce, které uvolňují CO₂ pro tvorbu pěny. Polyuretanové katalyzátory jsou rozděleny do dvou širokých kategorií: aminové sloučeniny a organokovové komplexy.

Silikonový olejový povrchový aktivátor

Povrchový aktivátor je velmi důležitý pro řízení procesu zpěňování. Má dvě funkce:

- Napomáhat směšování složek na vytvoření homogenní kapaliny
- Stabilizovat bubliny v pěně během rozpínání a tak zabránit zhroucení před polymerací kapalinové fáze.

4.2 Typy PUR materiálů

4.2.1 Vlákná a filmy z lineárních polyuretanů:

K přehřátému diolu (90 °C) se nechá přitékat 30 až 60 min diisokyanát, důsledkem exotermické reakce vystoupí teplota na 190 až 200 °C, kde se udržuje až do žádoucího polymeračního stupně (sleduje se měřením viskozity). Získaný produkt se vytlačuje ve formě pásků, vláken. Lze zpracovávat i za přítomnosti vzduchu, vzdušný kyslík nezpůsobuje hnědnutí a odbourávání roztaveného polyuretanu. Je výhodné přidávat nepatrné množství antioxidantů. [31, 32]

4.2.2 Lehčené hmoty:

- **Měkké** – z celkového objemu výroby tvoří asi 50 %. Téměř 90 % z nich se připravuje v blocích, jako hydroxylovou složku můžeme použít lineární nebo slabě rozvětvené polyestery kyseliny adipové a diethylenglykol, nebo polyetery, které dávají stálejší výrobek. Připravují se kontinuálně v pracujících zpěňovacích strojích s míchací hlavou, do které se přivádí všechny potřebné látky včetně pomocných. Zde se míchadlem za vysokých otáček vytvoří homogenní kapalina, která se lije do forem, kde bez přívodu tepla napění vzniklým CO₂. Zvětšování objemu probíhá krátce (1 - 2 minuty), ale výrobek může být z formy vyjmut až po 10 – 20 min. – vzniká „MOLITAN“.

- **Tvrdé** – z celkového objemu výroby tvoří 30 %. Hydroxylová složka je silně rozvětvená. Přípravuje se v uzavřených nebo otevřených formách. Mají uzavřené póry, vzhledem k rychlejší výstavbě polymerní sítě. Pracuje se dvoustupňově – napřed se připraví předpolymer, který se může omezeně skladovat. Později se vypěňuje přidáním H_2O .
- **Polotvrdé** – připravuje se v blocích o hustotě 100 – 150 kg/m³, používají se jako izolační desky (bloky).

4.2.3 Integrální pěny:

Jedná se o lehčené hmoty, v nichž se během přípravy ve formě vytvoří pórovité jádro a nepórovitá kůra, která je integrální součástí výrobku. Hustota pěny od středu ke kraji vzrůstá. Jako nadouvadlo slouží $CClF_3$. V závislosti na teplotním gradientu mezi teplotou formy a vnitřku pěny dochází k rozdělení pórů: čím nižší je teplota formy, tím tlustší je kůra [31, 32].

- **Měkké integrální pěny** – k jejich výrobě se používají výšemolekulární polyetery a přidává se jen nepatrné množství nízkomolekulárních polyolů jako síťovadel.
- **Tvrdé integrální pěny** – při jejich přípravě se pracuje s kratšími polyetery pro dosažení silného zesílení [31, 32].

5 ELEKTRICKÁ VODIVOST

5.1 Elektrický proud v pevných látkách

Elektrický proud v pevných látkách může protékat, ale nemusí. Důležitou podmínkou vedení elektrického proudu je přítomnost volných částic s elektrickým nábojem.

Pevné látky se podle schopnosti vést elektrický proud dělí na vodiče, izolanty a polovodiče.

V kovech je proud přenášen volnými elektrony, tzv. vodivostními elektrony. Ty vzniknou uvolněním jednoho nebo více elektronů z atomů (oproti izolantům je tento počet výrazně vyšší). Zbývající elektrony vázané v atomech nebo iontech se elektrického proudu neúčastní.

Elektrický proud v polovodičích je přenášen volnými elektrony a kladnými dírami; jejich počet lze ovlivňovat vnějšími podmínkami. Za určitých podmínek se v polovodičích volné nabitě částice vyskytují jen v malém množství - vodivost je nízká, dodáním energie z vnějšku (např. teplem, světlem) lze díky zvýšenému tepelnému pohybu uvolnit některé elektrony z atomů - vodivost se zvýší. Místo, které zůstane po uvolněném elektronu, se označuje jako kladná díra - vykazuje kladný náboj (kladný elektrický potenciál) a chová se jako částice (např. se pohybuje). V příměsových polovodičích se vodivostní elektrony nebo kladné díry vytvářejí pomocí příměsí.

Izolanty nevedou elektrický proud, protože se v nich nevyskytují volné částice s elektrickým nábojem, nebo se vyskytují v zanedbatelném množství. Ionizační energie izolantů je relativně vysoká. Za izolanty se považují látky, jejichž rezistivita je řádově 10^6 - krát vyšší než u vodičů. [33]

5.2 Elektrický proud ve vodičích

Důvod vodivosti el. proudu ve vodičích popisuje elektronová teorie (Drude, Lorentz). Elektrony vnější slupky elektronového obalu – *valenční elektrony*, lze velmi snadno odtrhnout. Vznikne volný elektron a kladný iont. Krystalová mřížka vodiče je tedy tvořena kladnými ionty a mezi nimi se volně pohybují odtržené valenční elektrony – *elektronový plyn*. Připojením vodiče ke zdroji napětí se pohyb elektronů usměrní a budou se pohybovat od záporného ke kladnému pólu zdroje. [33]

5.3 Ohmův zákon

Ohmův zákon vyjadřuje vztah mezi elektrickým odporem, napětím a proudem.

Elektrický proud v kovovém vodiči je při stálém odporu přímo úměrný napětí na koncích vodiče. Je-li napětí na koncích vodiče stálé, je proud nepřímo úměrný odporu vodiče.

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

$$U = I \cdot R \quad (2)$$

kde I je elektrický proud, U je elektrické napětí a R je elektrický odpor. Jako zdroj napětí byl použit stabilizovaný zdroj Metrix AX502.

Pokud se teplota vodiče nemění, je proud jím procházející přímo úměrný napětí mezi konci vodiče ($I \sim U$). Konstantou úměrnosti je el. odpor R (rezistence), [Ω (ohm) = V · A⁻¹].

Elektrický odpor můžeme popsat na základě elektronové teorie. Kladné ionty, které tvoří krystalovou mřížku vodiče, nejsou v klidu, ale vykonávají kolem uzlových (rovnovážných) bodů mřížky tepelné kmity. Při průchodu elektronového plynu objemem vodiče dochází ke srážkám jednotlivých elektronů s kmitajícími ionty mřížky – důsledkem je el. odpor. S rostoucí teplotou se amplituda kmitů zvětšuje a srážky jsou častější – odpor vodiče roste. Při srážkách ztrácí elektronový plyn kinetickou energii potřebnou k pohybu.

Elektrická vodivost G (konduktivita), [S (siemens) = Ω^{-1}] je převrácený poměr el. odporu.

5.4 Závislost na tvaru a materiálu vodiče

Velikost odporu vodiče závisí na materiálu, ze kterého je vyroben, na jeho délce a na průřezu.

$$R = \frac{l\rho}{S} \quad (3)$$

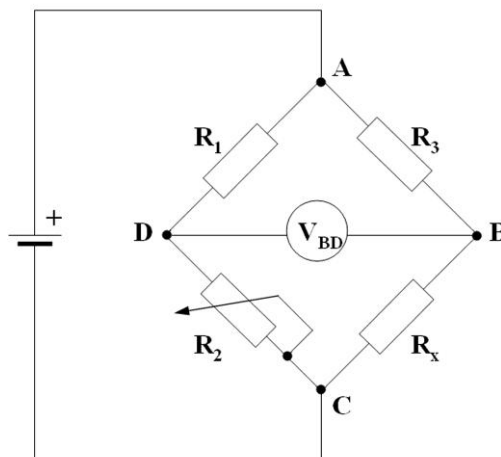
S – průřez vodiče, l – délka vodiče, ρ – je měrný el. odpor (rezistivita), [$\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$]. Je to vlastnost materiálu vodiče, její hodnoty jsou tabelovány. Čím delší je vodič, tím větší je jeho odpor. A čím je jeho průřez větší, tím menší je odpor. [33]

5.5 Wheatstoneův můstek

Můstek se obvykle zakresluje dle schématu na obrázku 5.1. Skládá se ze dvou větví (větev R_1, R_2 a větev R_3, R_x) připojených na stejnosměrný napájecí zdroj. Větve se chovají jako děliče napětí. Zjednodušenou úvahou (pro případ odpojeného měřidla V_G) snadno dojdeme k závěru, že pokud je napětí mezi body D a B nulové (vyvážený můstek), musí platit:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_x} \quad (4)$$

Wheatstoneův můstek se používá i pro výchylková měření, kdy odpor R_x může být realizován například odporovým teploměrem, nebo v našem případě, odporovým tenzometrem. Výstupní napětí můstku (mezi body D a B) je pak nelineární funkcí velikosti odporu R_x .



Obrázek 5.1. Schéma Wheatstoneova můstku

Na obrázku 5.1 je R_x neznámý odpor, jehož velikost se zjišťuje, R_1, R_2 a R_3 rezistory známých hodnot, s tím, že velikost odporu R_2 je nastavitelná. Pokud je poměr dvou odporů ve známé větvi (R_2/R_1) roven poměru v měřené větvi (R_x/R_3), pak napětí mezi oběma středy (B a D) bude nulové, a přes voltmetr V_G nebude protékat žádný proud. Pokud je můstek nevyvážený, směr proudu označuje, zda je hodnota nastavitelného odporu R_2 příliš vysoká nebo naopak příliš nízká.

Jsou-li hodnoty R_1 , R_2 a R_3 známy, pak velikost R_x může být změřena s vysokou přesností. Velmi malé změny v R_x narušují rovnováhu a jsou voltmetrem snadno a přesně detekovány.

Bod rovnováhy nastane, pokud je poměr

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{R_x}{R_3} \quad (5)$$

Potom,

$$R_x = \frac{R_2}{R_1} \cdot R_3 \quad (6)$$

V našem případě je R_x proměnný v závislosti na deformaci zkušebního tělíska.

Případně, pokud odpory R_1 , R_2 a R_3 jsou známé, ale R_2 není nastavitelný, rozdíl napětí U_{BD} zjistitelný voltmetrem může být použit pro výpočet hodnoty R_x , pomocí Kirchhoffových zákonů.

První Kirchhoffův zákon se používá k nalezení proudů v uzlech B a D:

$$I_3 - I_x + I_g = 0 \quad (7)$$

$$I_1 - I_2 - I_g = 0 \quad (8)$$

Kirchhoffův druhý zákon se používá pro zjištění napětí ve smyčkách ABD a BCD:

$$(I_3 \cdot R_3) - (I_g \cdot R_g) - (I_1 \cdot R_1) = 0 \quad (9)$$

$$(I_x \cdot R_x) - (I_2 \cdot R_2) + (I_g \cdot R_g) = 0 \quad (10)$$

Je-li můstek vyvážený a proud protékající voltmetrem je zanedbatelně malý ($I_g = 0$), druhý soubor rovnic může tak být přepsán jako:

$$I_3 \cdot R_3 = I_1 \cdot R_1 \quad (11)$$

$$I_x \cdot R_x = I_2 \cdot R_2 \quad (12)$$

Po úpravě rovnic dostaneme:

$$R_X = \frac{R_2 \cdot I_2 \cdot I_3 \cdot R_3}{R_1 \cdot I_1 \cdot I_X} \quad (13)$$

Pokud jsou známy hodnoty všech čtyř odporů a vlastní odpor voltmetru je dostatečně vysoký, naměřené napětí odpovídá rovnici:

$$U_{BD} = \frac{R_X}{R_3 + R_X} U_{AC} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} U_{AC} \quad (14)$$

Tato může být zjednodušena:

$$U_{BD} = \left(\frac{R_X}{R_3 + R_X} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) U_{AC} \quad (15)$$

a neznámý odpor R_X spočítáme:

$$R_X = \left(\frac{-U_{BD} \cdot R_3}{U_{BD} - U_{AC} - R_X} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) U_{AC} \quad (16)$$

5.6 Elektrické vlastnosti sítě MWCNT

Elektrickou vodivost uhlíkového papíru ovlivňuje především dispergace, štíhlostní poměr a uspořádání vodivých MWCNTs, která je samozřejmě výsledkem složení a procesem výroby. Větší štíhlostní poměr a menší rozměry nanotrubic vedou ke zlepšení elektrické vodivosti, při nižší koncentraci nanotrubic.

Vedení v této síti je prostřednictvím segmentů MWCNT a prostřednictvím kontaktů při křížení MWCNT.

6 ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ

Je atraktivní a velmi progresivní metoda pro průmyslovou výrobu nanovláknenných vrstev. Využívá se zde samoorganizace kapalně hmoty pomocí vnějšího elektrického pole velké intenzity. Vlákna připravená technologií elektrostatického zvlákňování mají téměř kruhový průřez, hladké plochy a průměr dosahující od několika nanometrů, až po několik mikrometrů. [33, 34, 35, 36]

Nanospider je unikátní technologie, která umožňuje průmyslovou výrobu netkaných textilií tvořených nanovláknem. Využití těchto materiálů je velmi široké. Dají se používat k filtraci, ve zdravotnictví, automobilovém průmyslu, energetice a dalších odvětvích jako je stavebnictví, automobilový průmysl, kosmetika, ochrana životního prostředí, ochranné pomůcky atd.

6.1 Příprava PUR roztoku

Polyuretanová nanovláknna s průměrem 350 nm se připravuje technologií elektrostatického zvlákňování z PUR dimethylformamidového roztoku. Polyuretan rozpuštěný v dimethylformamidu se syntetizuje z monomerů 4,4'-metylenbisphenyl izokyanát, polyester diol ($M_n \sim 2 \times 10^3$) a 1,4-butandiol v molárním poměru 6:1:5 při 90°C po dobu 5 hodin. Připravený roztok vhodný pro elektrostatické zvlákňování měl celkovou koncentraci PUR asi 13 hm %, viskozitu $\eta = 1,4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, vodivost $\chi = 140 \text{ }\mu\text{S/cm}$ (vodivost byla nastavená tetraetylamonium bromidem). [41, 42]

6.2 Podmínky zvlákňování

Experimentální podmínky procesu elektrostatického zvlákňování byly následující:

- relativní vlhkost vzduchu $RH \sim 29 \%$,
- teplota $T \sim 25^\circ\text{C}$,
- vzdálenost mezi elektrodami $L = 18 \text{ cm}$,
- elektrické napětí $U \sim 75 \text{ kV}$
- otáčky elektrody $ES = 7 \text{ ot/min}$,
- rychlost odtahu antistatické PP netkané textilie, na níž se hromadí nanovláknna, byla 0,16 m/min.
- Hmotnost na čtvereční metr jedné připravené nanovláknenné vrstvy byla naměřena $\sim 900 \text{ mg/m}^2$ (připravené rotační elektrodou).

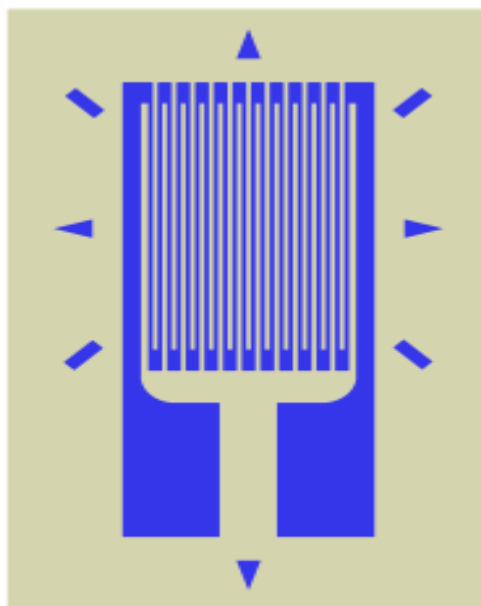
6.3 Průběh procesu elektrostatického zvlákňování

Technologie Nanospider [37] je založena na revolučním objevu, že je možné vytvořit Taylorův kužel a následný proud hmoty nejen z vrcholu kapiláry, ale také z tenké vrstvy roztoku polymeru. Tento způsob byl nazván elektrospining.

Čistá PUR nanovlákná pomocí přístroje NanoSpider využívající jedné rotační elektrody s jehlami byla připravena z PUR roztoku v DMF. Působením elektrického napětí ~ 75 kV, dochází k vytahování nanovláken z kapiček roztoku zachycených elektrospiningovou elektrodou s jehlami. Zformovaná PUR nanovlákná byla zachycena kolektorem a mají střední průměr 350 nm. Vzhledem k tomu, že se póry PU vrstvy pohybují v mikrometrech a délka uhlíkových nanotrubic MWCNT od desetin mikrometrů až 3 μm , je PU nanovláknenná netkaná textilie vhodná pro filtraci disperze MWCNT.

7 TENZOMETR

V současnosti obvyklý elektrický tenzometr je pasivní elektrotechnická součástka používaná k nepřímému měření mechanického napětí na povrchu součásti prostřednictvím měření její deformace. [33]



Obrázek 7.1. Fóliový tenzometr [33]

7.1 Použití

Elektrický tenzometr patří mezi převodníky sloužící k elektrickému měření neelektrických veličin. Jako součást měřicího řetězce - tedy vždy spolu s dalšími přístroji - se tenzometry používají ve dvou oblastech:

- pro zjišťování a analýzu namáhání konstrukčních prvků (např. vlivu tvarových podrobností na pevnost), součástí i celých konstrukcí (svařence jako jsou tlakové nádoby či karosérie vozidel, rámy strojů, mostní konstrukce,...)
- ve vývoji a konstrukci pro praktické ověření návrhu konstrukce v simulovaných i reálných podmínkách
- v praxi pro ověření skutečného provozního zatížení konstrukce

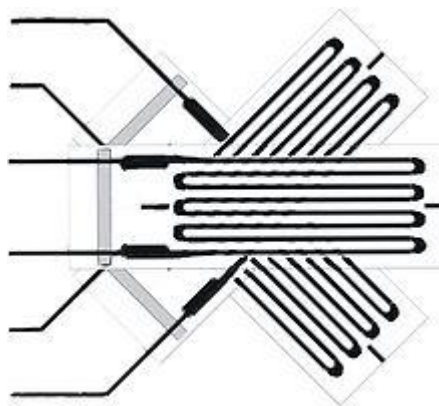
jako pevně zabudovaná součást jiných přístrojů a zařízení, kde měřenou veličinou je často síla: tenzometrické siloměry, jim podobné tenzometrické váhy, jako čidla pro diagnostiku poruch, deformační tlakoměry apod. [33]

Obor, který využívá měření materiálové deformace ke studiu napjatosti, se nazývá tenzometrie.

7.2 Popis tenzometru a druhy

Dříve používané mechanické, optické ale i akustické a pneumatické tenzometry byly vytlačeny tenzometry elektrickými odporovými a polovodičovými, což jsou pasivní čidla nalepená na povrchu součásti (páskové tenzometry) nebo pevně spojená s měřeným tělesem (průmyslové tenzometry pro váhy, trvalé sledování mostních konstrukcí), která převádějí mechanickou deformaci na změnu elektrického odporu.

Je-li vodič tenzometru pevně spojený s povrchem měřeného namáhaného objektu, má stejné deformace jako objekt. Tedy při natahování se zvětšuje jeho délka, zmenšuje průřez a podle použitého materiálu se mění i jeho měrný elektrický odpor. U kovových odporových tenzometrů je měrný elektrický odpor jejich materiálu prakticky nezávislý na deformaci, tedy veličina ρ je konstantní. Na změny odporu kovového tenzometru mají pak vliv jen rozměry jeho vodiče. U polovodičových odporových tenzometrů, v nichž vodičem je například křemíkový pásek, se výrazněji projevuje piezorezistivní jev, tj. závislost měrného odporu ρ na mechanické deformaci. [33]



Obrázek 7.2. Tenzometrická růžice [33]

Pro snímání deformace ve více směrech jsou vyráběny tenzometry s více vzájemně natočenými mřížkami na jedné podložce - tenzometrické růžice Obrázek 7.2. K úplnému určení napjatosti v daném místě povrchu jsou zapotřebí tři mřížky; dva základní druhy růžic mají rozložení mřížek buď $0^\circ - 120^\circ - 240^\circ$ nebo $0^\circ - 45^\circ - 90^\circ$. Jednotlivé mřížky jsou vzájemně galvanicky odděleny (izolovány).

7.3 Faktor měřidla

Faktor měřidla (GF – gauge factor) je poměr relativní změny elektrického odporu na mechanické deformaci ε nebo relativní změně délky. Je určující vlastností kvality všech tenzometrů.

Závislost změny odporu na deformaci je u kovových tenzometrů lineární. Používají se pro měření deformací s ε rovným až 2000 $\mu\text{m/m}$, kdy je ještě zaručena stálost vlastností nalepeného tenzometru.

$$GF = \frac{\frac{\Delta R}{R}}{\varepsilon} = \frac{\frac{\Delta \rho}{\rho}}{\varepsilon} + 1 + 2\nu \quad (17)$$

V praxi je odpor závislý také na teplotě. Celkový efekt je

$$\frac{\Delta R}{R} = GF\varepsilon + \alpha\theta \quad (18)$$

Kde:

- ε = mechanické napětí = $\Delta L/L$ (ΔL – absolutní změna délky, L – původní délka)
- ν = poissonův poměr
- ρ = rezistivita
- ΔR = změna odporu tenzometru při poměrném prodloužení ε
- R = odpor nezatíženého tenzometru
- α = teplotní koeficient
- θ = změna teploty

Materiál tenzometru	Faktor měřidla
konstantan	2 - 5
polovodičový monokrystal	300 - 2500
rezistory s tlustou vrstvou	100
MWCNT	25 - 35

Tabulka 7.1 Faktor měřidla (GF – gauge factor)

7.4 Kovový tenzometr

Kovové odporové tenzometry mají obvykle vodič z konstantanu (kvůli malé závislosti jeho odporu na změnách teploty). Pro splnění různých požadavků na vlastnosti tenzometrů se ale používají i jiné kovové materiály.

Drátky tenzometru mívají průměr kolem 0,01 mm, jsou přilepeny na nevodivé podložce (speciální papír) a jejich konce jsou s přívodními vodiči spojeny svařením.

Kromě drátkových se často používají tenzometry fóliové, u nichž je vodičem kovová fólie (tloušťky kolem 0,001 mm) na nosné izolační podložce.

Tenzometr se přilepí na povrch měřeného objektu speciálním lepidlem. Spojení se nesmí utrhnout v celém rozsahu měřených deformací. Pro zvýšení odporu tenzometru (na hodnotu vhodnou pro připojení k vyhodnocovacímu přístroji) a zachování jeho přijatelné délky (pro bodové měření deformace) má tenzometr více rovnoběžných úseků vodiče spojených příčnými úseky. Krátké příčné úseky s větším průřezem jsou málo citlivé na deformaci kolmou na podélnou osu měření. [33]

7.5 Polovodičový tenzometr

Polovodičové tenzometry jsou tvořeny páskem vyříznutým z monokrystalu křemíku nebo germania znečištěného difuzí jiného materiálu. Mechanické namáhání krystalické mřížky ovlivňuje výrazně pohyblivost nosičů náboje a tím i měrný odpor materiálu tenzometru. Podle typu znečištění odpor materiálu s deformací roste, nebo klesá.

Křemíkový pásek má typicky tloušťku v setinách mm, šířku v desetinách mm a délku v jednotkách mm. Citlivost polovodičového tenzometru je až o dva řády vyšší, než u kovového tenzometru. Dolní velikost měřených deformací začíná u $\mu = 10^{-6}$ (to jest 1 μm na 1m)

Difuzí nečistot lze vytvořit tenzometrickou strukturu přímo na deformačním tělese snímače (například na křemíkové membráně snímače tlaku). Tyto metody pronikly i do mikromechaniky, kdy je nosník nesoucí setrvačnou hmotu snímače zrychlení součástí čipu s vyhodnocovacími obvody.

Kromě monokrystalických existují i polykrystalické (naprašované) polovodičové tenzometry. [33]

7.6 Rušivé vlivy působící při měření s tenzometry

Teplota.

Teplota ovlivňuje nejen vodivost materiálu tenzometru, ale její změna způsobuje i teplotní roztažnost tenzometru. Nejčastějším způsobem kompenzace vlivu teploty je vhodné spojení více tenzometrů do můstku. Proud tekoucí tenzometrem z vyhodnocovacích obvodů musí být také zvolen dostatečně malý, aby tenzometr zahříval jen zanedbatelně.

Tečení.

Tenzometr, na který působí konstantní mechanické zatížení, po čase ztrácí citlivost. Je to způsobeno jevy v materiálech tenzometru, měřeného objektu a lepidla.

Hystereze.

Samotný tenzometr má obvykle zanedbatelnou hysterezi. Větší hysterezi může vykazovat materiál, na který je tenzometr nalepen.

Vlhkost.

Hygroskopická nosná podložka mění s obsahem vody své rozměry. Také některá lepidla mění s vlhkostí své vlastnosti. Po nalepení tenzometru je třeba jej překrýt ochranou proti vlhkosti.

Elektromagnetické pole.

Elektrickou složku pole lze snadno odstínit. Problémy může způsobovat silné střídavé magnetické pole a s ním spojená indukce v přívodních kabelech.

Vyhodnocení signálu z tenzometrů. Nejčastěji se tenzometry spojují do Wheatstoneova můstku. Přístroje pro připojení tenzometrů v sobě obsahují odpory pro doplnění můstku. Tenzometry jsou běžně vyráběny ve standardní řadě hodnot odporů, 120, 300, nebo 600 Ohmů. Používá se napájení tenzometrů stejnosměrným i střídavým proudem. Výhodou střídavého napájení je snadné odstranění vlivu velmi pomalých rušivých změn (teploty apod.). Velikost nosné frekvence ovšem omezuje snímání frekvenční rozsah měřeného děje. [33]

7.7 Dynamika měření

Proměnné mechanické namáhání se v materiálu pod tenzometrem šíří ve formě mechanického vlnění. Pokud by ve speciálním případě byla vlnová délka tohoto vlnění právě rovna délce tenzometru, výstupní signál tenzometru by byl nulový (polovina tenzometru natažena, druhá polovina stejně stlačena).

Tenzometr ve snímači je nalepen na deformační element (nosník, membrána), jehož vlastní mechanická frekvence kmitání musí být dostatečně vysoká, aby element stačil změny měřené veličiny sledovat.

Třetím vlivem omezujícím dynamiku měření je již zmíněná velikost nosné frekvence napájecího proudu. [33]

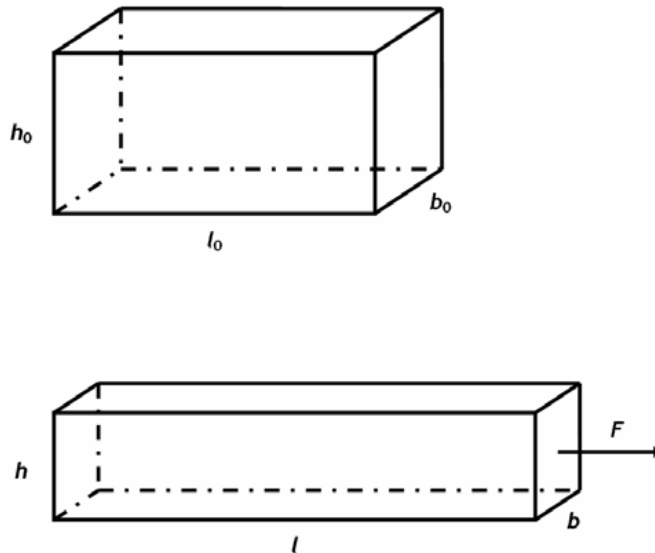
7.8 Zásady při použití tenzometrů k měření mechanického napětí

Mechanické napětí nelze měřit přímo, a proto se přepočítává ze změřené deformace. K tomu je nutná znalost modulu pružnosti zkoumaného materiálu, při analýze plošné napjatosti také jeho Poissonova konstanta. Protože jde o konstanty, zjištěné hodnoty napětí jsou platné jen v oblasti jeho lineární závislosti na relativní deformaci. Při plánování experimentu a interpretaci jeho výsledků to experimentátor má na zřeteli: do programu zkoušky se zařazují cykly zatížení a odlehčení tak, aby pokud došlo ke zplastizování materiálu, projevilo se to po odlehčení jako zbytkové napětí (prvotně samozřejmě deformace). Hodnota "napětí" při příslušném zatížení je jen fiktivní a experimentátor ji označí jako neplatnou.

Přepočet deformace na mechanické napětí se v praxi obvykle děje analogově, nastavením konstantního zesílení měřicího zesilovače, takže uvedené skutečnosti nejsou příliš zjevné. Přístroje navenek udávají mechanické napětí, po překročení meze úměrnosti tedy jen fiktivní. [33]

8 MĚŘENÍ KRÍPU V TAHU

Tahová zkouška patří k základním metodám sloužícím k hodnocení mechanických vlastností materiálů. Deformaci zkušební tělesa si lze nejlépe přiblížit na chování hranolu s definovaným průřezem, které se zatíží jednosměrnou tahovou silou (Obrázek 8.1).



Obrázek 8.1. Jednosměrná deformace tělesa tahem. Původní rozměr tělesa a jeho rozměry po tahové deformaci

$$A_0 = b_0 \cdot h_0 \quad [\text{m}^2] \quad (19)$$

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \right] \quad (20)$$

Po zatížení se začne zkušební hranol deformovat a v důsledku toho měnit své rozměry až do okamžiku rovnováhy mezi deformací a vyvozeným napětím, pokud však předtím nedojde k celkové destrukci vzorku.

Prodloužením zkušební tělesa se mění jeho původní délka a nastalá délková změna se definuje jako poměrné (relativní) prodloužení.

$$\varepsilon_L = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad [-] \quad (21)$$

Současně se však mění také velikost průřezu tělesa, které se vyjadřuje jako poměrné zkrácení.

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta b}{b_0}, \varepsilon_h = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (22)$$

Vztah mezi poměrným zkrácením a poměrným prodloužením je tzv. Poissonův poměr

$$\nu = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_L} = \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_L} \quad [-] \quad (23)$$

charakterizující změnu do určité míry změnu objemu protažením, která je dána

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx (1 - 2\nu) \frac{\Delta l}{l_0} \quad (24)$$

V případě, že s objem tělesa během tahové zkoušky nemění, tak ν nabývá hodnoty 0,5. Ve většině případů se však průřez zmenšuje méně než by odpovídalo protažení, v důsledku čehož narůstá objem a hodnoty Poissonova poměru klesají. Vyšší hodnoty vypovídají o vyšší poddajnosti materiálu.

Poměrné protažení se často vyjadřuje také v procentech jako protažení:

$$\varepsilon_L = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (25)$$

Podobně je definována mezní hodnota deformace, tedy protažení při přetržení, která se zkráceně označuje jako tažnost:

$$\varepsilon_L = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (26)$$

Kde l_t je délka zkušebního tělesa při přetržení. Hodnota tažnosti je důležitou materiálovou hodnotou z pohledu zamýšlených aplikací.

Ze zkoušení v jednosměrném tahu lze stanovit dvě hodnoty tahového napětí, a to efektivní napětí vztahující se na okamžitý průřez zkušebního tělesa (náročné na přesnost měření průřezu) anebo smluvní napětí vztažené na původní průřez vzorku (jednodušší).

Chování elastických materiálu v oblasti malých deformací lze popsat Hookovým zákonem, který definuje přímo úměrný vztah mezi napětím a deformací. Konstantou úměrnosti je modul pružnosti E (Youngův modul):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [\text{Pa}] \quad (27)$$

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 VYTYČENÍ CÍLŮ PRÁCE

Cílem diplomové práce je:

- S použitím dostupné literatury vypracovat odbornou studii na dané téma.
- Za použití vhodných povrchově aktivních látek a ultrazvukové sonikace připravit disperzi čistých MWCNT.
- Provést vhodnou filtraci disperze MWCNT a získání 2D objektu (uhlíkový papír) tvořeného z čistých volně zapletených vícevrstevných uhlíkových nanotrubic (MWCNT). Posouzení struktury povrchu uhlíkového papíru pomocí charakterizační metody SEM analýzy.
- Optimalizovat tloušťku CNT vrstvy a druh použitých uhlíkových trubiček s cílem dosažení co nejlepší citlivosti.
- Vyrobit zkušební tělísko.
- Pomocí dvoubodové metody změřit na připraveném zkušebním tělísku citlivost změny elektrické vodivosti, při jejím natahování a odlehčování.
- Stejným způsobem změřit elektrickou vodivost při ohybu.
- Posoudit, zda uhlíkový papír nanesený na polyuretanové matrici, lze využít jako tenzometr z pohledu parametrů jako jsou citlivost, vratnost a opakovatelnost.

10 POUŽITÉ MATERIÁLY

10.1 Uhlíkové nanotrubičky

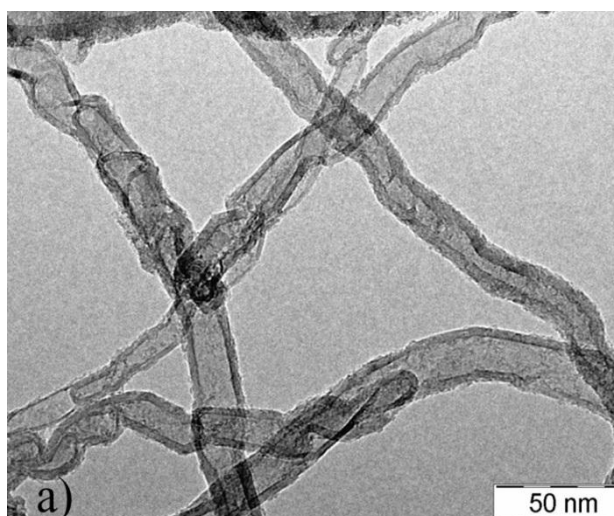
Uhlíkové nanotrubičky byly vyrobeny firmou Sun Nanotech Co Ltd., Čína pod obchodní značkou SUNNANO s parametry uvedenými v *Tabulka 4.1*.

produkt	MWNT-L-P
čistota	>90%
zbytek (po kalcinaci)	<5%
průměr	10-30nm
vzhled	černý prášek
metoda výroby	CVD
objemový odpor	0,12 Ω .cm

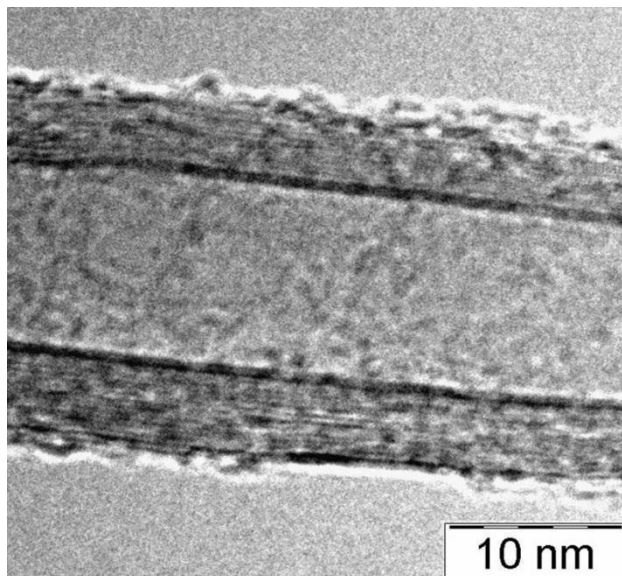
Tabulka 10.1 Vlastnosti uhlíkových nanotrubiček [54]

Použité nanotrubičky byly vyrobeny chemickou depozicí par (CVD; chemical vapor deposition). Tento proces poskytuje aglomeráty s vysokou sypanou hmotností, a pokud je optimalizován, získá se produkt s vysokým stupněm čistoty tj. s nízkou koncentrací zbytkového katalyzátoru a s absencí volného amorfního uhlíku.

Více o výrobní metodě CVD je uvedeno v podkapitole 1.3.4.



Obrázek 10.1 TEM snímek zapletené sítě MWCNT



Obrázek 10.2 TEM snímek MWCNT SUNNANO

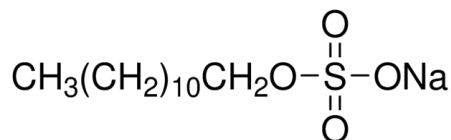
10.2 Povrchově aktivní látky

Jelikož uhlíkové nanotrubičky jsou ve formě aglomerátů, je zapotřebí tyto aglomeráty rozrušit a získat tak jednotlivé nanotrubičky. K tomu slouží sonikace (ultrazvuk) a surfaktant, který napomáhá k dobrému rozdispergování uhlíkových nanotrubiček ve vodě při sonikaci. Sonikací získáme homogenní disperzi a při její filtraci dosáhneme rovnoměrné vrstvy uhlíkových nanotrubiček na PUR membráně. Použitý aniontový surfaktant dodecylsulfát sodný (SDS) má amfifilní charakter, což znamená, že obsahuje polární (hydrofilní) i nepolární (hydrofobní) skupiny.

SDS umožňuje dobré rozmíchání uhlíkových nanotrubiček snížením povrchového napětí.

Surfaktant: Dodecyl sulfát sodný (SDS)

Jedná se o derivát kyseliny sulfonové. Anionaktivní tenzid disociující ve vodě za vzniku iontů. Byl dodán firmou Sigma – Aldrich Co., Česká Republika. Podle dodavatele má SDS parametry uvedené v tabulce 10.2. [55].

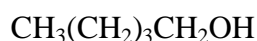


Obrázek 10.3 Vzorec dodecyl sulfátu sodného

produkt	Dodecyl sulfát sodný
čistota	≥ 98,5%
bod tání	204 - 207 °C
anionty	chloridy (Cl ⁻): ≤500 ppm, fosfáty (PO ₄ ³⁻): ≤10 ppm
kationty	Pb: ≤10 ppm
molekulová hmotnost	288,38 g/mol
hustota	0,370 g/cm ³

Tabulka 10.2 Vlastnosti dodecyl sulfátu sodného[41]

Ko-surfaktant: 1-Pentanol – byl dodán firmou Sigma – Aldrich Co., Česká Republika. Podle dodavatele má Pentanol parametry uvedené v tabulce 10.3. Jedná se o jednomocný nasycený alifatický alkohol (amylalkohol). Kapalina charakteristického zápachu, rozpustná v alkoholu a éteru, málo rozpustná ve vodě (5,5 g/100 ml, při 30°).



produkt	1-Pentanol
čistota	≥ 99,0 %
bod tání	-78 °C
bod varu	136 – 138 °C
molekulová hmotnost	88.15 g/mol
hustota	0.811 g/cm ³ při 25 °C

Tabulka 10.3 Vlastnosti 1-Pentanolu [41]

10.3 Reakční prostředí

Jako reakční prostředí bylo použito demineralizované vody. Demineralizovaná voda nebo taky deionizovaná voda je voda zbavená všech iontově rozpustných látek a křemíku (obvykle se vyskytuje ve formě oxidu křemičitého). Její konduktivita je nižší než $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

10.4 Úprava pH prostředí

Hydroxid sodný: NaOH je silně zásaditá anorganická sloučenina. V čistém stavu je to pevná bílá látka ve formě peciček, lístečků nebo granulí. Ve vodném roztoku jsou „molekuly“ hydroxidu sodného plně disociovány na sodné ionty a hydroxylové anionty. Dodavatelem je Sigma – Aldrich Co., Česká Republika. Použitý NaOH má parametry uvedené v tabulce 10.4. [40]

Sumární vzorec	NaOH
Molekulová hmotnost	40.00 g / mol
Čistota	≥ 99 %
Hustota	2,13 g / cm ³
Bod tání	318 °C

Tabulka 10.4 Vlastnosti hydroxidu sodného[41]

10.5 Polyuretan

Výrobce polyuretanu použitého na zkušební tělísko je firma Bayer, obchodní název Desmopan DP 2590A.

tvrdost shore, metoda a		ISO 868	92	
mez pevnosti v tahu	200 mm/min	DIN 53504	48,9	MPa
deformace při přetržení	200 mm/min	DIN 53504	442,2	%
napětí při 10 % zátěži	200 mm/min	DIN 53504	4,3	MPa
napětí při 50 % zátěži	200 mm/min	DIN 53504	9,4	MPa
napětí při 100 % zátěži	200 mm/min	DIN 53504	11,9	MPa
napětí při 300 % zátěži	200 mm/min	DIN 53504	30,1	MPa
deformace tlakem	24 h; 70 °C	ISO 815	53	%
deformace tlakem	72 h; 23 °C	ISO 815	24	%
odolnost proti oděru		ISO 4649	60	mm ³
objemová hmotnost		ISO 1183-1	1205	kg/m ³
teplota tání pro vstřikování do formy			220	°C
teplota tání pro vytlačování			200	°C
maximální teplota sušení			80	°C

Tabulka 10.5 Vlastnosti polyuretanu Desmopan DP 2590A

11 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY

11.1 Pro přípravu disperze MWCNT

Analytické váhy, odměrné válce 25 ml, 50 ml a 250 ml, kádinky 50 a 500 ml, Erlenmeyerova baňka, lžička na práškové materiály, třecí miska, tlouček, sonikátor Dr. Hiel-scher GmbH – UP 400s (výkon 400W/cm², frekvence 24 kHz, amplituda 50 μm a cyklus 0,5).

11.2 Pro přípravu PU membrány a analýzu struktury nanovláknna

Nanospider s rotační elektrodou s jehlami, skenovací elektronový mikroskop Vega Easy Probe (Tescan s.r.o., Česká Republika).

11.3 Pro filtraci disperze MWCNT a analýzu uhlíkového papíru

Odměrný válec 250 ml, kádinka 25 ml, PU filtrační membrána, kovový nadstavec s pryžovým těsněním, vodováha, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, vodní vývěva, filtrační papír ze skleněných vláken, pinzeta, lisovací desky, papír, Petriho miska, skenovací elektronový mikroskop Vega Easy Probe, transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM 2010.

11.4 Pro lisování zkušební tělíska



Obrázek 11.1. Temperovaný lis

Ruční temperovaný vulkanizační lis, 220 V, 50 Hz, 2200 VA, v.č.: 44924.

Ruční lis bez elektrického vyhřívání.

11.5 Multimetr

Multimetr METEX TRUE RMS M-3860-D s rozhraním RS232 a softwarem. Osvědčilo se měření napětí přes Wheatstoneův můstek a dodatečný převod na žádanou veličinu. Při přímém měření odporu docházelo ke zkreslení díky zpoždění při výpočtu multimetrem.

11.6 Zkušební stolice

Zkušební stolice vybavená digitálním úchylkoměrem Mahr 1080 s univerzálním datovým výstupem (USB, Digimatic, RS232C). Závaží o hmotnosti 146 g, 147 g, 175 g, 250 g, 454 g, 594 g, 903 g, 1054 g, 1484 g a 1493 g.



Obrázek 11.2. Zkušební stolice

11.7 Stabilizovaný zdroj

Stabilizovaný zdroj METRIX AX 502 sloužil jako zdroj stabilizovaného napětí pro odporový můstek.

- Výstupní napětí 2×0 až 30 V / 0 až 2,5 A
- Sériový režim 0 až 60 V / 0 až 2,5 A
- Paralelní režim 0 až 30 V / 0 až 5 A
- Stabilita při ± 10 % napětí sítě $\pm 0,03$ % / výstup 1 a 2
- Stabilita při 0 až 100 % zátěže $\pm 0,02$ % / výstup 1 a 2
- Stabilita při ± 10 % napětí sítě pro pevný výstup ± 4 mV
- Displej LCD, samostatné zobrazení napětí a proudu
- Rozlišení displeje 100 mV



Obrázek 11.3. Stabilizovaný zdroj

11.8 Odporový můstek

Vlastní výroba. Zapojen dle schématu na obrázku 5.1.

- $R_1 = 119 \Omega$
- $R_2 = 120 \Omega$
- $R_3 =$ potenciometr nastavitelný v hodnotách 0 – 5 k Ω
- $U_{AC} = 5,06$ V

11.9 Rozhraní Vernier LabQuest

Dvanáctibitové rozhraní Vernier LabQuest se zabudovaným procesorem 416 MHz a vestavěnou pamětí spolupracovalo s analogovým voltmetrem Vernier.

Napětí bylo snímáno se vzorkovací frekvencí 10 Hz a 100 Hz. LabQuest byl pomocí kabelu připojen k PC. Naměřená data byly uloženy ve formátu .qmb1 exportovány do Excelu.



Obrázek 11.4 Rozhraní Vernier LabQuest

12 PŘÍPRAVA DISPERZE MWCNT

12.1 Postup přípravy disperze

Nanotrubice tvoří shluky v důsledku působení Van der Walsových sil. Z toho důvodu bylo nutné rozptýlit nanotrubice do kapalné suspenze za použití vhodných povrchově aktivních látek a ultrazvukové sonikace. Sonikace uhlíkových nanotrubic (působení ultrazvukových vibrací) vede většinou k rozbití aglomerátů na menší shluky a k izolaci jednotlivých CNT. K tomu, aby bylo možné získat tenkou zapletenou strukturu čistých nanotrubic vzájemně zapletených do sebe (buckypaper), se vzniklá disperze následně filtrovala, přes jemnou PU membránu.

Vodná MWCNT pasta byla připravena za použití 1,6 g čištěných MWCNT a ~ 50 ml deionizované vody použitím třecí misky s tlučkem. Pasta byla zředěná 480 ml deionizované vody s 15,4 g dodecylsulfátu sodného a 8,4 ml 1 – pentanolu. Do vodného roztoku bylo přidáno 15 ml 1M NaOH v kapalné formě k úpravě PH = 10. Konečná koncentrace nanotrubic v suspenzi byla 0,3 hm%. Koncentrace dodecylsulfátu sodného a 1 – pentanolu byly 0,1 M a 0,18 M. Suspenze byla sonikována pomocí přístroje Dr. Hielscher GmbH (UP 400s) nastaveného na parametry (výkon 400W/cm², frekvence 24 kHz, amplituda 50 μm a cyklus 0,5) po dobu 2 hodin, během které se teplota zvýšila, až na ~ 50°C.

12.2 Složení disperze

složka	množství
SDS-dodecylsulfát sodný	15,4 g
MWCNTS	1,6 g
deionizovaná voda	530 ml
pentanol	8,4 ml
1M hydroxid sodný	15 ml

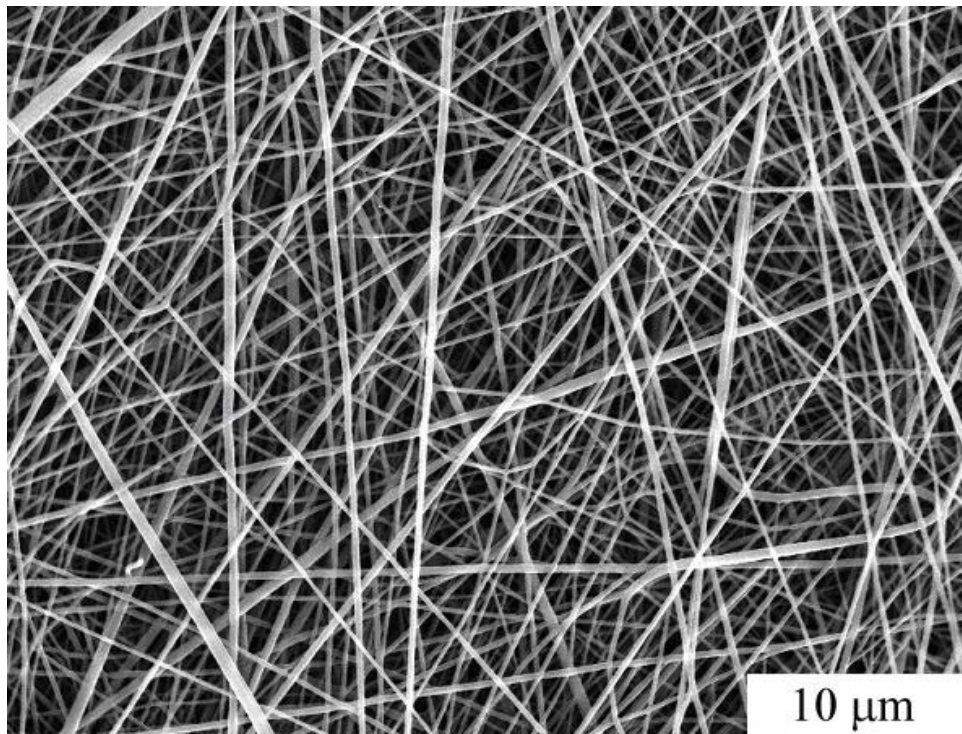
Tabulka 12.1 Přehled složek disperze.

13 PŘÍPRAVA POLYURETANOVÉ FILTRAČNÍ MEMBRÁNY

K tomu, aby bylo možné disperzi s MWCNT přefiltrovat a získat uhlíkový papír, bylo nutné získat PU filtrační membránu. Ta byla na zakázku vyrobena odborným pracovištěm SPUR a.s., Zlín.

13.1 SEM analýza PUR nanovlákněné vrstvy

Analýza PUR nanovlákněné struktury byla provedena skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Cílem analýzy PUR nanovlákněné struktury ve větším detailu bylo především posouzení vhodnosti použití, jako filtrační membrány pro filtraci disperze MWCNT.



Obrázek 13.1. SEM snímek nanovlákněné PUR membrány

14 FILTRACE DISPERZE

Disperze MWCNT byla vakuově filtrována na pružné PU netkané filtrační membráně. Po shromáždění MWCNT v požadované vrstvě na podpurné membráně byla tato vysušena a dále použita jako nedílný podpurný element.

14.1 Postup procesu filtrace disperze MWCNT

Před samotnou filtrací se disperze MWCNT sonikovala pomocí ultrazvuku UP 400s s těmito parametry: výkon 400 W, frekvence 24 kHz, amplituda 50 μm a cyklus 0,5. Sonikace probíhala po dobu 30-ti minut.

Takto připravené disperze se odlilo 250 ml do odměrného válce. Byla připravena filtrační aparatura a pomocí vodní váhy umístěna do vodorovné polohy tak, aby tloušťka filtračního koláče byla rovnoměrná. Nejprve se na PU filtrační membránu nalévala deionizovaná voda, aby PU filtrační membrána dokonale slinula s filtračním papírem. To proběhlo, při puštění odsávacím zařízením (vodní vývěva) nastaveném na nízkou rychlost průtoku vody. Na filtrační membránu se nalévala disperze 7 ml MWCNT, tak, aby membrána byla stále pod hladinou. Podtlak vyvolaný vodní vývěvou se zvyšoval kohoutem nastavující rychlost průtoku vody. Filtrace probíhala po dobu dvou hodin. Tím, jak se MWCNT postupně zaplétaly, tloušťka filtračního koláče během filtrace narůstala.

Ukončení filtrace značilo zahájení odpadávaní metanolu.

Zformovaná zapletená struktura ve tvaru disku se důkladně promývala deionizovanou vodou a poté metanolem, aby se odstranily veškeré zbytky surfaktantu. Promývání probíhalo, při puštění odsávacím zařízením do té doby, až z Büchnerovy nálevky do odsávací baňky přestala proudit pěna a začala protékat deionizovaná voda. Stejně tak i u následného promývání metanolem. Po důkladném promytí následovalo sejmutí filtračního koláče tak, že z kovového nadstavce se sundalo pryžové těsnění a PU filtrační membrána s filtračním koláčem ve tvaru disku. PU membrána s filtračním koláčem se opatrně položila na filtrační papír, překryla se dalším filtračním papírem a zatížila mezi kovové desky po dobu 20 s. Po obrácení desek a odtížení se pomocí pinzety opatrně sejmula pinzetou PU filtrační membrána z filtračního koláče (filtrační koláč je dole). Sejmутý filtrační koláč se zatížil skleněnou deskou, aby během sušení nedošlo k jeho zvlnění. Sušení probíhalo 24 h při teplotě 20 °C. Po usušení se z filtračního koláče nůžkami vystříhaly proužky 8 × 30 mm.

Podobný postup jsme použili i pro výrobu kompozitu o větší tloušťce vrstvy MWCNT. Filtrované množství disperze jsme zvýšili ze 7 ml na 15 a 50 ml. Mikrometrem byla naměřena tloušťka kompozitu.

Množství disperze [ml]	Tloušťka kompozitu[μm]
7	8,2
15	18,6
50	54,1

Tabulka 14.1 množství nafiltrované disperze a tloušťka kompozitu PUR/MWCNT

14.2 Analýza struktury uhlíkového papíru

Struktura sítě MWCNT byla snímána skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Vzorek byl uložen na uhlíkový terč, který byl pokryt tenkou vrstvou Au/Pb. Pozorování bylo provedeno v režimu sekundárních elektronů.

MWCNT disperze připravená ultrazvukem v acetonu byla nanášena na měděnou mřížku s uhlíkovým filmem (SPI, USA), usušena a použita jako vzorek pro analýzu TEM. Transmisním elektronovým mikroskopem (TEM) byly analyzovány čisté MWCNT pomocí elektronového mikroskopu JEOL JEM 2010, při urychlující napětí 160 kV.

15 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍHO TĚLÍSKA

15.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

Pro zjištění fázových přechodových teplot u polyuretanu pro výrobu zkušebního tělíska jsme použili diferenční skenovací kalorimetr DSC.

15.1.1 Příprava a vážení vzorku

Vzorek byl rovnoměrně rozmístěn na dno pánvičky a pomocí čisté tyčinky upěchován.

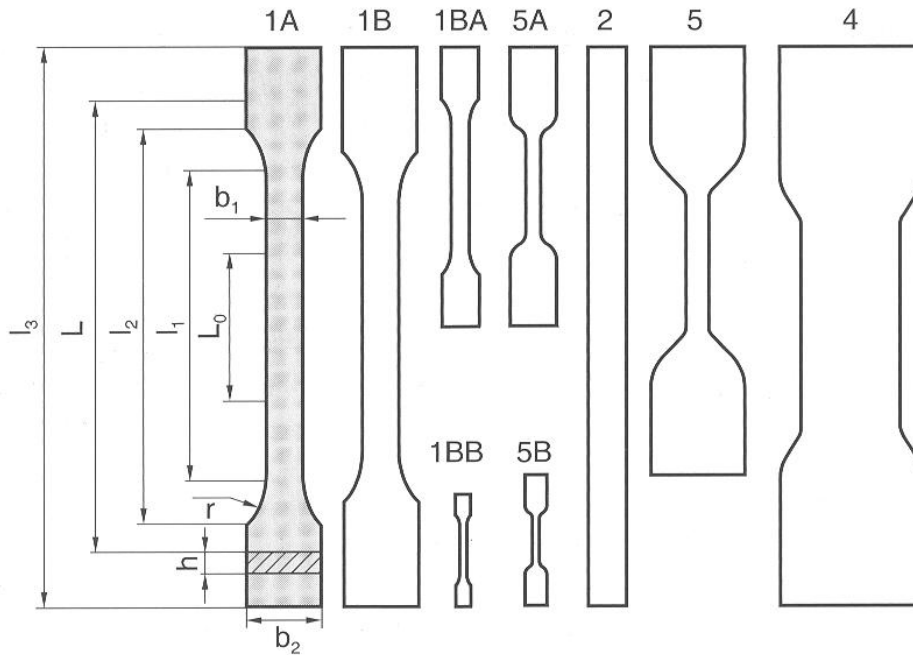
Měření proběhlo za následujících podmínek:

- pánvičky: Al hermetické
- vzorek: 8 mg PUR ELASTOLLAN
- doba pokusu: 40 minut
- počáteční teplota 30°C
- ohřev rychlostí 10°C/min na teplotu 200°C

Byly naměřeny dva vrcholy v oblasti 154 °C a 180 °C.

15.2 Lisování

Spotřeba granulátu PUR byla vypočítána dle objemu výsledného tělíska a objemové hmotnosti materiálu. Na přetoky bylo odhadem navýšeno celkové množství o 10% a to se posléze ukázalo jako dostatečné. Granulát byl navážen a nasypán rovnoměrně do lisovací formy. Tato byla uzavřena, doplněna separační fólií a vložena do předehřátého vulkanizačního lisu. Lisování probíhalo při teplotě 170°C po dobu 5 min. Tvar a rozměry zkušebních těles pro tahové zkoušky jsou přesně definovány normou pro konkrétní polymerní materiál. Většinou se však používají zkušební tělesa tvaru oboustranných lopatek, takzvaných osmiček (*Obrázek 15.1*). Tvar lopatiček je zvolen záměrně, protože dovoluje dostatečně pevné uchycení vzorku v čelistech a napětí je přitom koncentrováno do zúžené části, kde je v našem případě umístěn vzorek uhlíkového papíru.



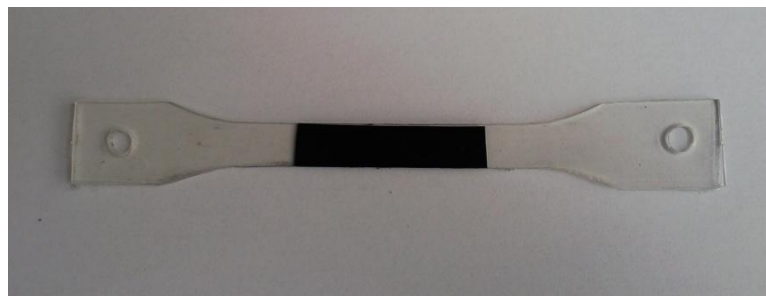
Obrázek 15.1. Různé tvary zkušebních těles pro tahové zkoušky

15.3 Kompletace zkušebního tělíska

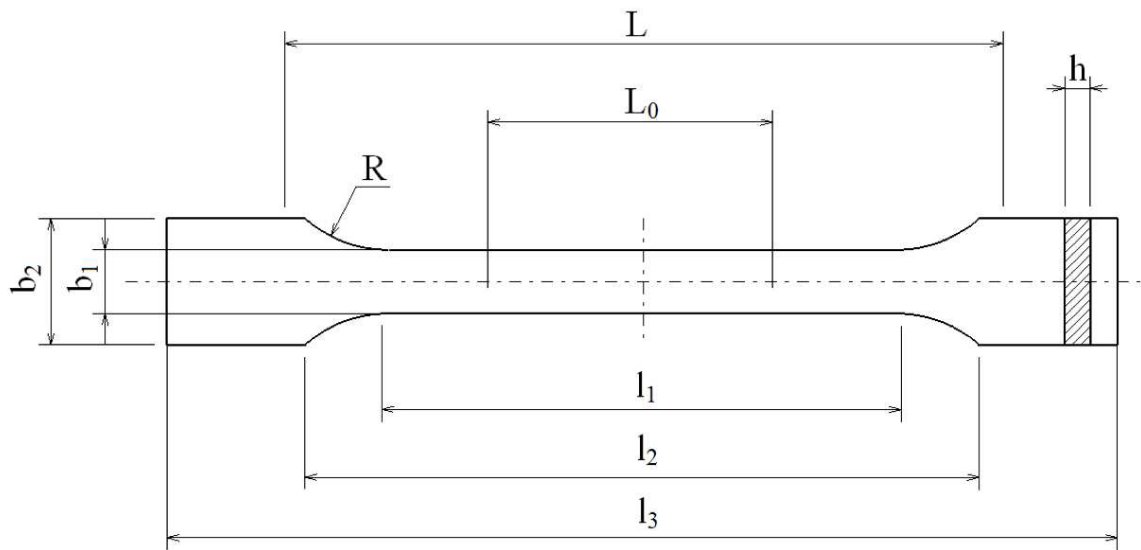
Po 24 hodinovém sušení byl disk z vyrobeného kompozitu zkontrolován, ořezána okrajová místa s trhlinami, a z nepoškozené a nezvrásněné části vystřiženy vzorky o délce 25 a šířce 8 mm. Byla změřena tloušťka uhlíkového papíru tloušťkoměrem s přesností 0,01 mm. Hodnota činila 0,41 mm.

Pásek byl pinzetou přiložen podélně na střed polyuretanového zkušebního tělíska typu 1A a pod tlakem za teploty 120 °C nataven.

Jako elektrody jsou použity měděné vodiče o průřezu 0,12 mm² nalepené z obou stran k okraji vzorku pomocí elektricko-vodivého laku Dotite D – 550 (SPI Suplies).



Obrázek 15.2 Zkušební tělísko bez nalepených elektrod



Obrázek 15.3. Zkušební těleso 1A

Rozměry [mm]		
b ₁	šířka pracovní části	10 ± 0,2
b ₂	šířka upínací část	20 ± 0,2
l ₁	délka měřené části	80 ± 2
l ₂	rozpětí mezi širokými částmi	104 až 113
l ₂	celková vzdálenost	≥ 150
L ₀	počáteční měřená vzdálenost	50 ± 0,5
L	počáteční vzdálenost čelistí	115 ± 1
h	tloušťka	4 ± 0,2
R	poloměr	20 až 25

Tabulka 15.1 Rozměry zkušebního těliska typ 1A

16 MĚŘENÍ ODPOROVĚ DEFORMAČNÍ ODEZVY

16.1 Měřicí aparatura

Zkušební těleso se pomocí čelistí upnulo do zkušební stolice a elektrický odpor jsme zkoušeli měřit podél vzorku dvoubodovou metodou multimetrem METEX TRUE RMS M-3860-D. Během prvních měření se ukázalo, že přímé zjišťování odporu tělíska digitálním ohmmetrem je v případě rychlých dynamických změn nemožné. Číslicový ohmmetr potřebuje určitý malý čas k provedení výpočtu. Rozhodli jsme se zjišťování rezistivity zkušebního tělíska provádět nepřímo, měřením rozdílového napětí U_{DB} na Wheatstonově můstku.

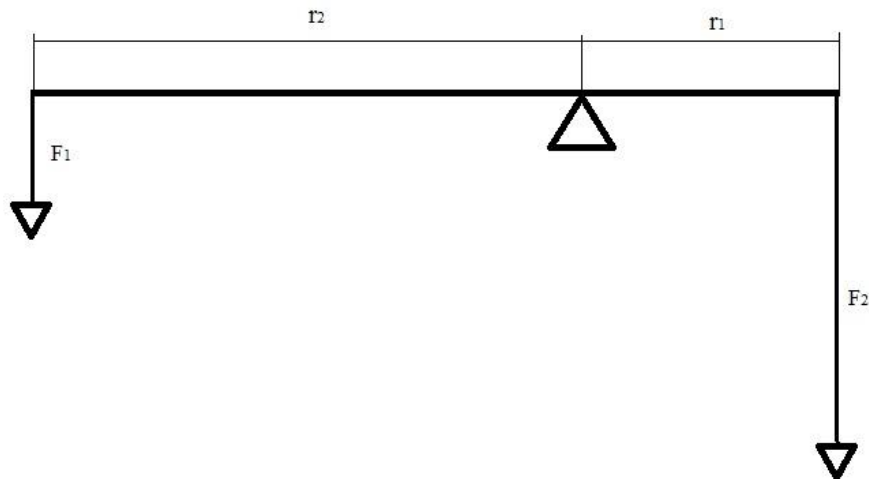
16.2 Postup měření deformace a elektrické vodivosti

Byla měřena odezva jednoho vzorku a to v 12-ti cyklech (natažení/relaxace) po 10-ti minutách. Naměřené napětí se exportovalo do souboru .xls. Měření deformace probíhalo pomocí digitálního úchylkoměru Mahr 1080 v závislosti na čase a data byly taktéž exportována do souboru .xls. Naměřené napětí bylo přepočítáno na elektrický odpor a prodloužení na poměrné prodloužení.

Zkušební stolice pro měření elektrického odporu vzorků je zobrazena na obrázku 11.2.

17 VÝPOČTY

17.1 Výpočet tahové síly působící na těleso



Obrázek 17.1. Princip dvojzvrtné páky.

Pro rovnováhu na páce (Obrázek 17.1) platí vztah:

$$r_1 \cdot F_1 = r_2 \cdot F_2 \quad , \text{ kde} \quad (28)$$

r_1, r_2 – jsou vzdálenosti sil od osy otáčení:

$$r_1 = 0,07 \text{ m}$$

$$r_2 = 0,21 \text{ m}$$

F_1 a F_2 představují rozložení sil na páce.

Tíhová síla:

$$F_1 = G = m \cdot g \text{ [N]} \quad , \text{ kde} \quad (29)$$

m – je hmotnost použitého závaží

g – tíhové zrychlení = 9,81 m/s²

Síla působící na rameno v čase $t = 2400$ s je:

$$m_{2400} = 0,846 \text{ kg}$$

$$F_2 = 0,846 \cdot 9,81 = 8,3 \text{ N} \quad (30)$$

Moment síly ve vzdálenosti r_1 pak bude:

$$M = r_1 \cdot F_2 \text{ [N} \cdot \text{m]} \quad (31)$$

$$M = 0,07 \cdot 8,3 = 0,581 \text{ N} \cdot \text{m} \quad (32)$$

Síla F_1 působící na pohyblivou čelist stolice ve vzdálenosti r_2 pak bude:

$$F_1 = \frac{M}{r_2} \text{ [N]} \quad (33)$$

$$F_1 = \frac{0,581}{0,21} = 2,77 \text{ N} \quad (34)$$

Při hmotnosti závaží 846 g na těleso působí síla 2,77 N

17.2 Výpočet poměrného prodloužení

$$\varepsilon_L = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (35)$$

kde $l_0 = 114$ mm a odpovídá původní délce zkušební tělesa a Δl je naměřené prodloužení tělesa, která se měnilo v závislosti na zatížení a odtížení.

např. při $l_0 = 0,8$ mm bude deformace:

$$\varepsilon_L = \frac{0,8}{114} \cdot 100 = 0,7\% \quad (36)$$

17.3 Výpočet citlivosti tenzometru

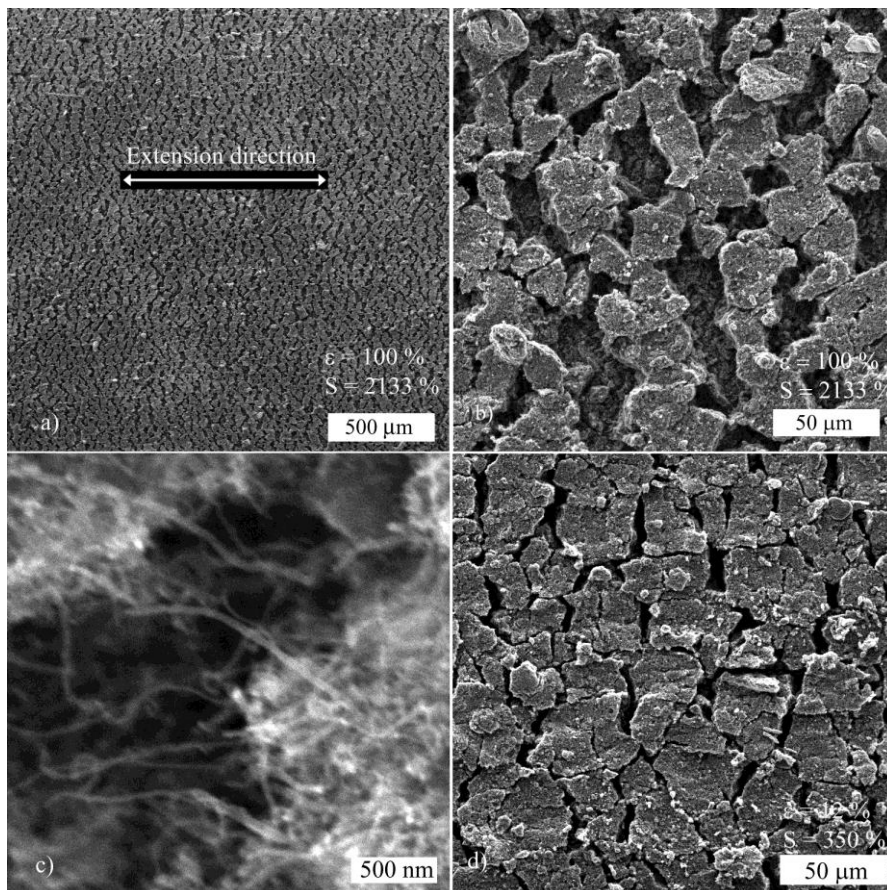
$$GF = \frac{\frac{\Delta R}{R}}{\varepsilon} \quad (37)$$

Prodloužení 0,7 % odpovídala velikost odporu zkušební tělíska odvozeného z naměřeného $U_{DB} 125,9 \Omega$. Původní R byl 96Ω .

$$GF = \frac{\frac{125,9 - 96}{96}}{0,007} = 44,5 \quad (38)$$

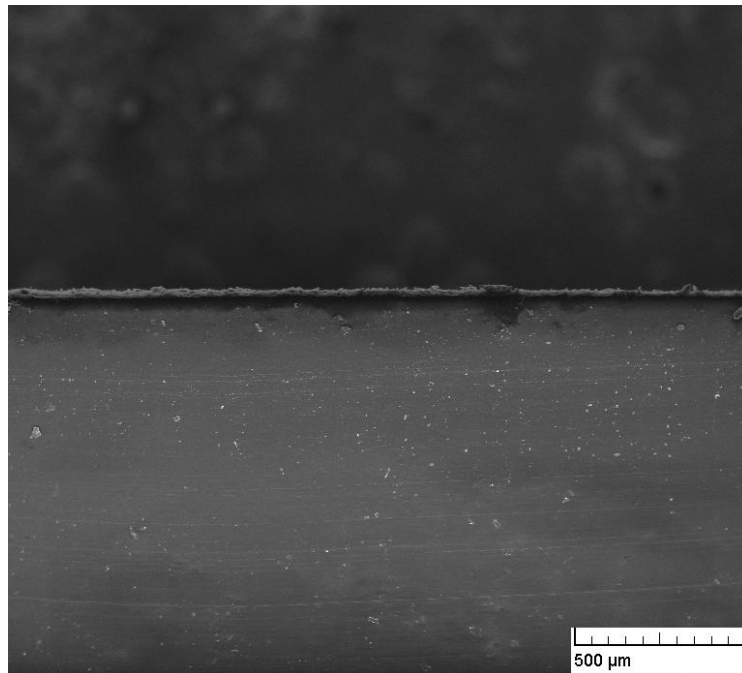
18 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

18.1 Z filtrace disperze MWCNT



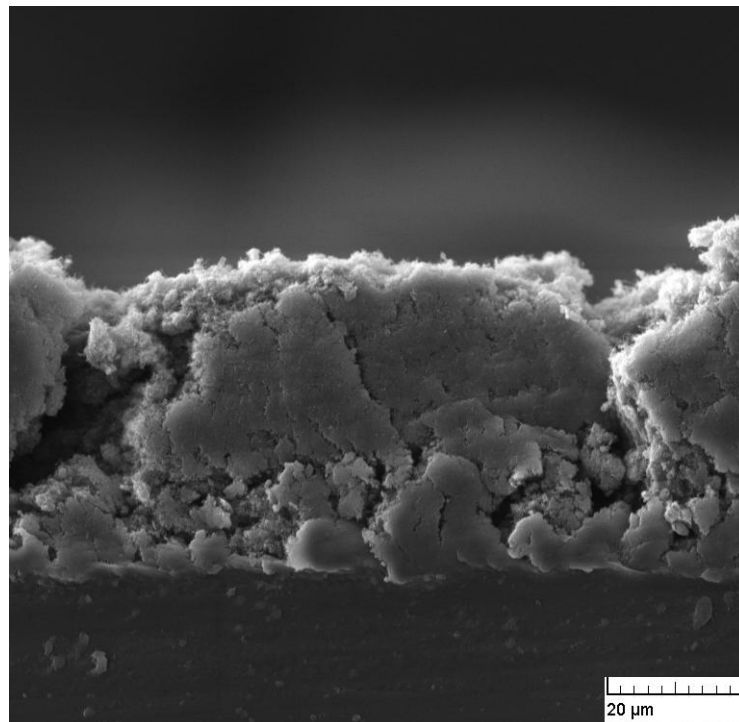
Obrázek 18.1 SEM snímek povrchu zapletené sítě MWCNT uhlíkového papíru

Podle obr. 18.1 b), d) dochází během natahování mezi nanotrubicemi ke změně struktury a tvorbě ostrůvků, což má za následek snížení vodivosti. Ostrůvky nejsou zcela izolované, ale dle obr. 18.1 c) zůstávají vodivě propojeny jednotlivými nanotrubicemi. Množství a délka těchto vodivých spojení ovlivňují výslednou rezistivitu a jsou úměrné velikosti protažení zapletené sítě MWCNT.



*Obrázek 18.2 SEM snímek kompozitu MWCNT/PUR naliso-
vaných na PUR matrici*

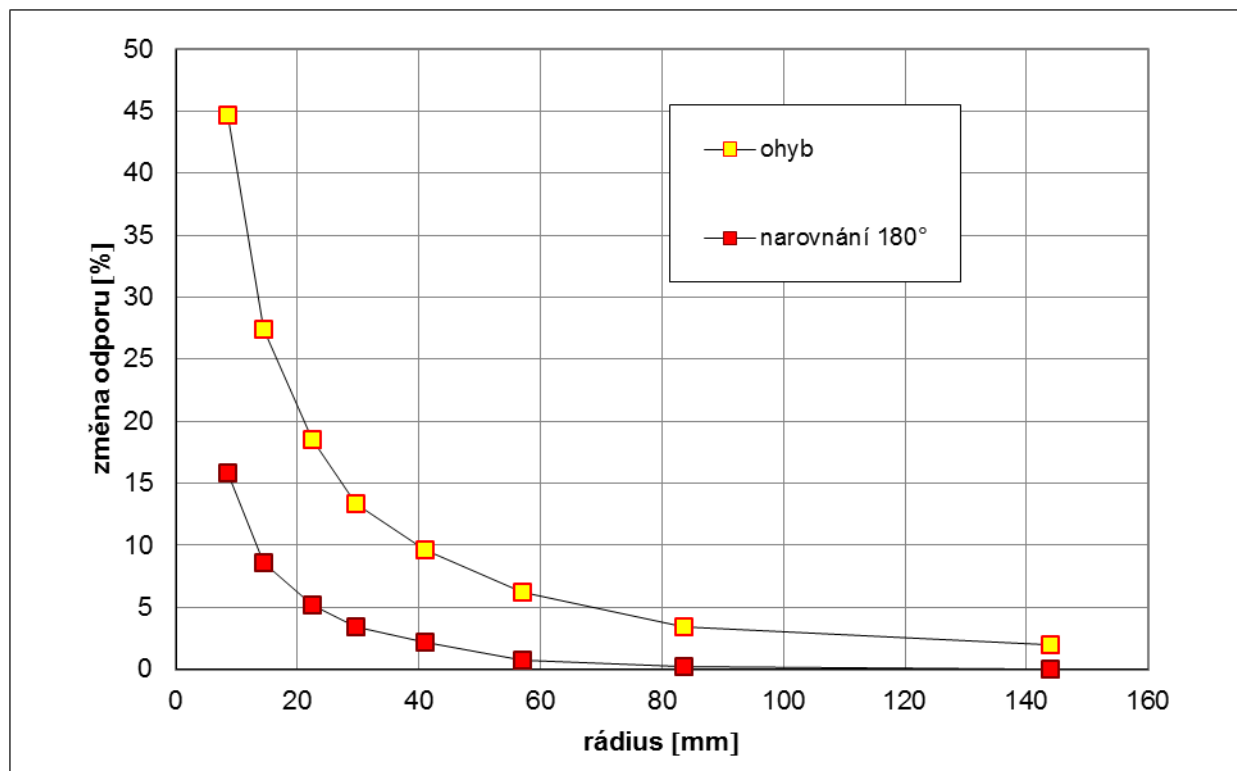
Na snímcích 18.2 a 18.3 je kompozit (sít' zapletených MWCNT / PUR nanovláknenná membrána / PUR matrice) v řezu. Těleso je po provedené tahové zkoušce již s narušenou strukturou odpovídající snímku 18.1 d).



*Obrázek 18.3 SEM snímek kompozitu MWCNT/PUR naliso-
vaných na PUR matrici*

18.2 Z optimalizace tloušťky CNT vrstvy

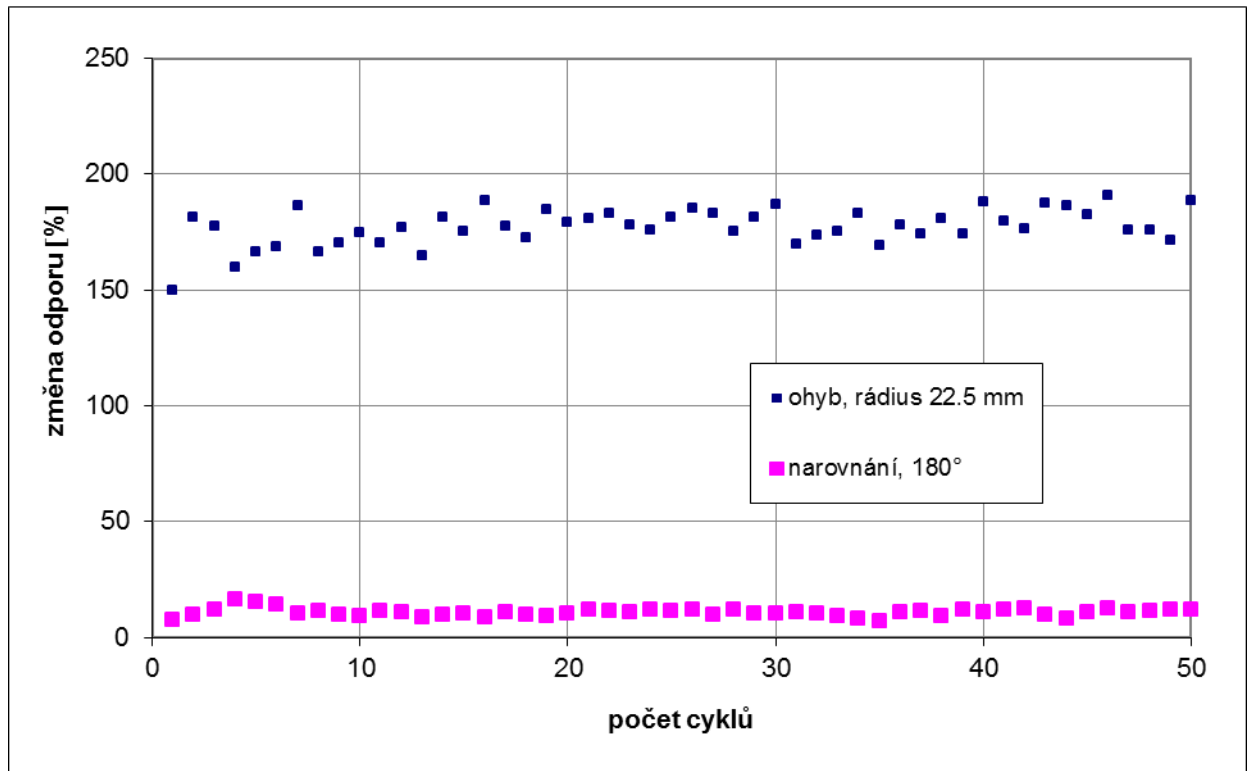
Měřením rezistivity při cyklickém ohybu a narovnání kompozitů o různé tloušťce se ukázala jako ideální tloušťka vrstvy CNT 40 – 60 μm . Při silnější vrstvě dochází k poklesu citlivosti, při menší tloušťce dochází k rozpraskání již při malém prodloužení a ke ztrátě elektromechanických vlastností. Během souběžného výzkumu bylo zjištěno, že citlivost zapletené sítě MWCNT na deformaci lze zvýšit oxidací použitých nanotrubic.



Graf 18.1 – změna rezistivity sítě MWCNT při postupném ohybu do rádiusu 144; 83,5; 57,41; 29,5; 22,5; 14,4 a 8,5 mm a narovnání do 180°

Měření bylo prováděno na zkušebním tělísku s nalisovanou vrstvou 18,6 μm kompozitu MWCNT/PUR ručně, pomocí válcových těles o různém průměru. Z grafu 18.2 je zřejmé, že při snížení rádiusu pod 57,41 mm již dochází k poškození vrstvy zapletených MWCNT, ke tvorbě lokálních deformací a ostrůvků, a nevratná složka po narovnání se zvyšuje nad použitelnou mez.

18.3 Z měření deformace v ohybu



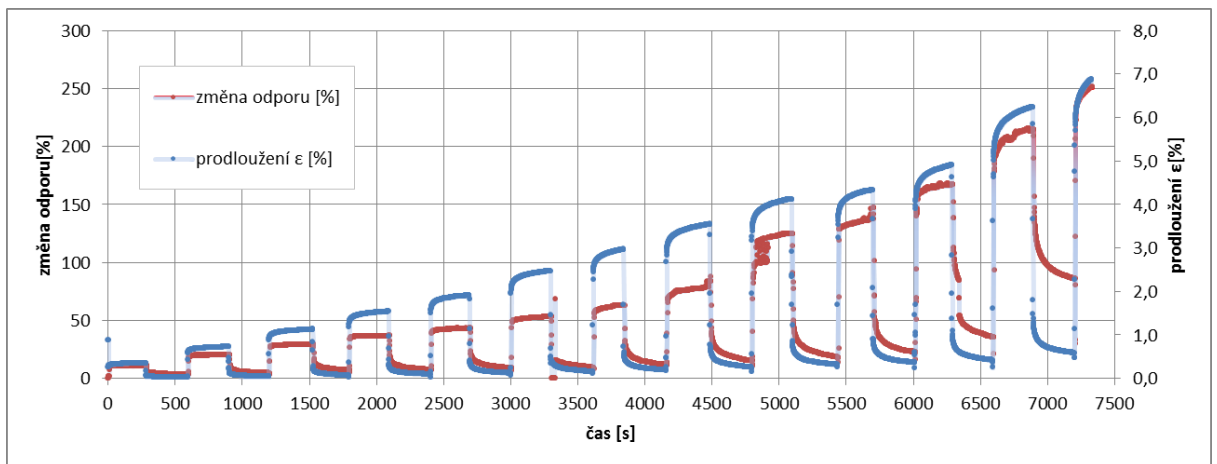
Graf 18.2 – změna rezistivity sítě MWCNT při cyklickém ohybu do rádiusu 22,5 mm a narovnání do 180°

Měření bylo prováděno na zkušebním tělísku s nalisovanou vrstvou 54,1 μm kompozitu MWCNT/PUR ručně, pomocí skleněného válcového tělesa. Vrstva zapletených nanotrubic byla ve vzdálenější polovině od osy ohybu, docházelo pouze k natahování a relaxaci do počáteční polohy, nikoliv ke stlačování. Rozptyl zjištěných hodnot mohl být způsoben nepřesnostmi při ručním měření.

18.4 Z měření elektrického odporu uhlíkového papíru při postupném natahování a relaxaci

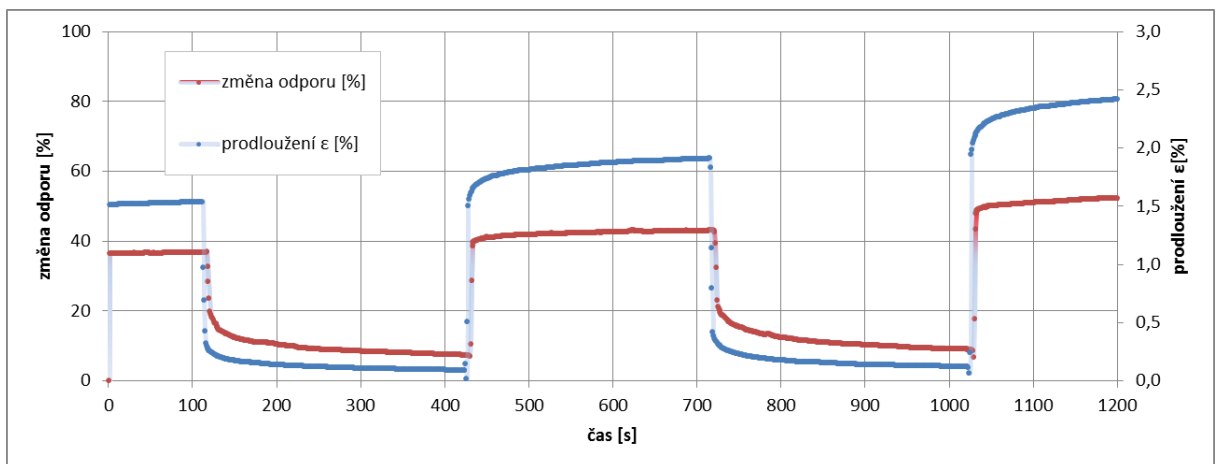
Čas měření [min]	Zátěž [g]	napětí [MPa]	Prodloužení [mm]	U_{BD} [V]	R_x [Ω]	ε [-]	GF [%]
0	175	1,29	0,455	0,131	96,000	0,350	3106
5	0	0	0,055	0,061	100,720	0,008	11824
10	350	2,58	0,880	0,228	114,934	0,001	2555
15	0	0	0,110	0,081	102,325	0,012	6828
20	525	3,86	1,390	0,316	123,281	0,001	2331
25	0	0	0,165	0,122	105,687	0,017	6972
30	699	5,14	1,890	0,387	130,512	0,002	2168
35	0	0	0,190	0,128	106,189	0,021	6368
40	846	6,22	2,385	0,442	136,450	0,002	2014
45	0	0	0,240	0,148	107,880	0,028	5878
50	1054	7,75	3,200	0,532	146,869	0,002	1888
55	0	0	0,245	0,136	106,862	0,033	5265
60	1279	9,41	3,710	0,594	154,606	0,003	1876
65	0	0	0,305	0,175	110,207	0,039	5531
70	1454	10,70	4,480	0,705	169,766	0,003	1955
75	0	0	0,390	0,208	113,125	0,046	5214
80	1579	11,62	5,280	0,970	214,624	0,005	2668
85	0	0	0,550	0,286	120,362	0,049	5260
90	1648	12,13	5,600	1,030	226,967	0,005	2777
95	0	0	0,550	0,297	121,423	0,054	5489
100	1819	13,38	6,200	1,145	253,591	0,006	3018
105	0	0	0,640	0,431	135,238	0,069	7280
110	2169	15,95	7,840	1,290	294,144	0,008	3001
115	0	0	0,860	0,790	182,674	0,079	11968
120	2343	17,24	8,950	1,400	331,789	0,000	3128

Tabulka 18.1 Naměřená a vypočtená data při postupném zvyšování mechanického napětí a relaxaci bez zatížení



Graf 18.3 – závislost rezistivity sítě MWCNT na prodloužení při postupném zvyšování mechanického napětí a relaxaci bez zatížení

Měření začínala od napětí 1,29 MPa vyvolané vahou dvojitě zatížené páky zatížené závažím o hmotnosti 175g. Postupným zatěžováním prodloužení roste, až na maximální hodnotu 7 %, při maximálním aplikovaném napětí 17,24 MPa. Nevratná složka polyuretanové matrice se s každým cyklem zvyšovala až na hodnotu 0,7%.



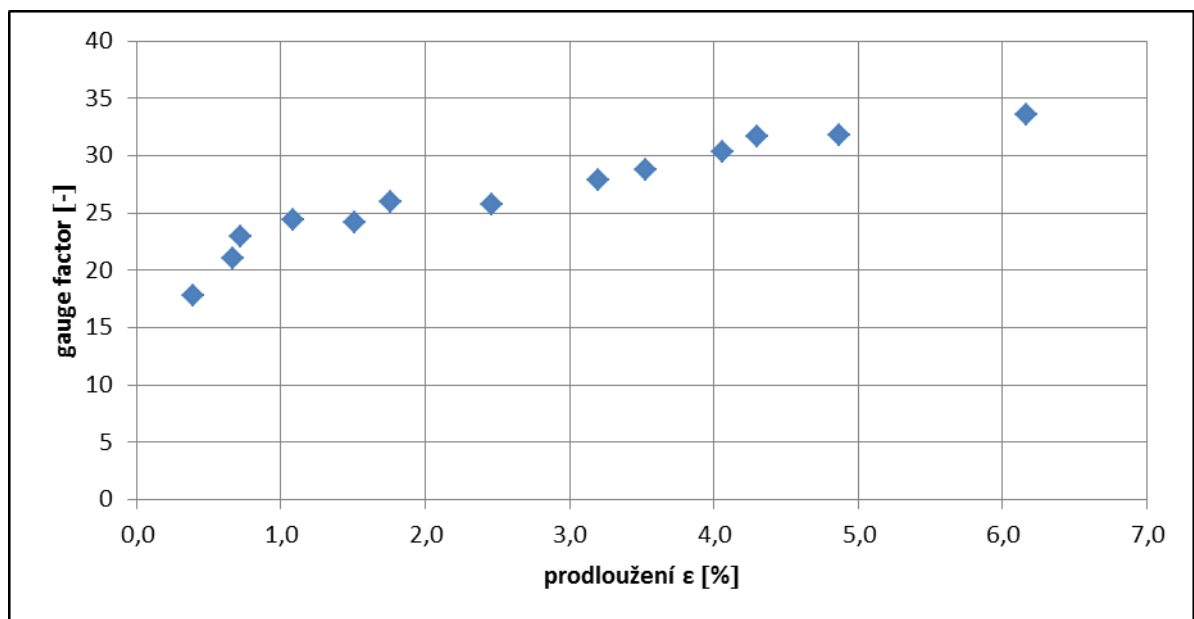
Graf 18.4 – závislost rezistivity sítě MWCNT na prodloužení (detail grafu 18.1)

Graf 18.3 a jeho detailní výřez v grafu 18.4 ukazuje změnu rezistivity a prodloužení v závislosti na mechanickém napětí v tělese. Velikost mechanického napětí je uvedena v tabulce č.:18.1.

Docházelo k postupnému zatěžování a odlehčování tělesa až do hodnot 17,24 MPa. Je patrné, že změna rezistivity kompozitu MWCNT a PU membrány je úměrná zatížení tělesa. Tenzometr pracuje s vysokou citlivostí.

Detail grafu naznačuje průběh deformace a rezistivity v čase. V $t = 420\text{s}$ došlo k zatížení tělesa, materiál se postupně natahoval a tento efekt byl sledován v čase i změnou ve vodivosti. Po relaxaci byla relativní délka tělesa stejným způsobem sledována a zaznamenána. Průběh prodloužení a změna rezistivity má stejný charakter.

18.5 Z výpočtu citlivosti tenzometru



Graf 18.5 – Poměr citlivosti tenzometru v závislosti na prodloužení.

Faktor tenzometru (gauge factor - poměr relativní změny elektrického odporu na mechanické deformaci) se při prodloužení 1,0 – 7,0 % pohybuje v intervalu 25 - 35.

Při prodloužení o více jak 20% docházelo k natržení filmu MWCNT, vytvoření mezer ve struktuře a s dalším nárůstem prodloužení se odpor nevratně zvyšoval.

ZÁVĚR

Byly studovány elektromechanické vlastnosti kompozitu MWCNT. Sítě uhlíkových nanotrubiček byly v tomto experimentu vyrobeny vakuovou filtrací disperze vícestěnných uhlíkových nanotrubiček (MWCNT) přes polyuretanovou membránu, na které byla tato síť ponechána, a nalisována na zkušební tělísko. Pomocí SEM analýzy byly pořízeny snímky povrchu disku po filtraci disperze MWCNT. Analýza ukázala, že vyrobený uhlíkový papír má strukturu tvořenou ze vzájemně zapletených vícevrstevných uhlíkových nanotrubic MWCNT. Předchozí výzkum ukázal, že komprese/relaxace uhlíkového papíru způsobuje změnu elektrické vodivosti. Bylo hodnoceno použití těchto kompozitních materiálů jako deformační senzory a zjištěna velká změna vodivosti sítí z MWCNT při zatížení v ohybu a v tahu. Po první prodloužení sledovaného kompozitu je změna elektrické vodivosti v následujících cyklech prodloužení / zkrácení stabilizována a křivky elektrické vodivosti vykazují ustálený průběh.

Faktor tenzometru (gauge factor - poměr relativní změny elektrického odporu na mechanické deformaci) se při prodloužení 1,0 – 7,0 % pohybuje v intervalu 25 – 35 což je například v porovnání s drátovými tenzometry vysoká hodnota.

Limitní prodloužení sítě z MWCNT o ideální tloušťce 40 – 50 μm je 20%, poté dochází k nevratným změnám ve struktuře.

Ze zjištěných údajů předpokládám, že papír z volně zapletených uhlíkových nanotrubic je mnohem lepší jako drátový tenzometr, jelikož je mnohem citlivější. Může být použit jako cenově dostupný tahový senzor pro spoustu aplikací:

- Sledování dilatací ve stavebních konstrukcích.
- Sledování zdravotního stavu, pohyblivosti kloubů.
- Detekce poruch u polymerů a kompozitních struktur atd...

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Prnka T., Šperlink K.: *Bionanotechnologie, Nanobiotechnologie, Nanomedicína*, vyd. Repronis, 9/2006, Ostrava, ISBN 80-7329-134-7, p. 177.
- [2] Purkrt A.: *Nanotrubky a další uhlíkové makromolekuly* [on-line].[cit. 2012-02-27] <<http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2001-2002/Zima01/procs/nanotubes.pdf>>
- [3] Lhoták P.: *Chemie fullerenu*, Ústav Organické Chemie, VŠCHT Praha [on-line].[cit. 2012-02-21], p. 208. <http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf>
- [4] Spires T., Brown R. M.: *High Resolution TEM Observations of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Department of Botany, The University of Texas at Austin, Austin,Tx., 78713, 1996. <http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/ongres/tspires/hexa.htm>
- [5] H. S. Nalwa, *Nanostructured Materials and Nanotechnology*, ACADEMIC PRESS, 329-360, ISBN 0-12-513920-9
- [6] Tománek D., Jorio A., Mildred S. and Dresselhaus, G.: *Introduction to The Important and Exciting Aspects of Carbon-Nanotube Science and Technology*, Volz, S., Ascheron, C. E. Duhm: *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*, Springer, 2009, ISBN 978-3-642-04257-7, p. 569.
- [7] Rozsypálek M.: *Změna elektrické vodivosti stlačením uhlíkového papíru ze zapletených uhlíkových nanotrubic*. Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2010, p. 77.
- [8] Gohier A., Ewels C. P., Minea T. M. and Djouadi, T. M.: *Carbon Nanotube Growth Mechanism Switches From Tip- to Base-growth With Decreasing Catalyst Particle Size*, Carbon, Vol. 46, No. 10, 2008, p. 1331 – 1338.
- [9] Ando Y., Zhao X., Sugai T., Kumar M.: *Growing Carbon Nanotubes*, Review Feature, Materials today, Vol. 22, p. 22 – 29, 2004.
- [10] Snášelová H.: *Nanokompozit na bázi PVAc/MWNT připravený metodou roztokové polymerace, příprava nanovláken technologií elektrospinning*, Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2008, p. 106.
- [11] Harris P. J. F.; *Carbon Nanotubes and Related Structures - New Materials for 21st Century*, Department of Chemistry university of Reading, 1999, Cambridge UK, ISBN 0-521-55446-2, p. 277.

- [12] Komarov F. F., Mironov A. M.: *Carbon Nanotubes: Present and Future*, Physics and chemistry of solid state, Vol. 5, No. 3, 2004, p. 411 – 429.
- [13] Daenen M., Fouw, R. D., Hamers, B., Janssen, P. G. A., Schouteden, K., Veld, M. A. J.: *The Wondrous World of Carbon Nanotubes* (a review of current carbon nanotube technologies), Eindhoven University of Technology, 2003, p. 89.
- [14] Harris P. J. F.: *Solid State Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes*, Carbon, Vol. 45, 2007, p. 229 – 239.
- [15] Moisala A.: *Studies on Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Gas-Phase Chemical Vapour Deposition*, Helsinki University Printing House, 2006, Helsinki, ISBN 952-91-9966-X, p. 43.
- [16] Yacobson B. I.: *Mechanical Relaxation and „Intramolecular Plasticity“ in Carbon Nanotubes*, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 5, 1998, p. 918 – 920.
- [17] Košťálová E.: *Uhlíkové nanotrubičky (Syntéza-výroba, vlastnosti a uplatnění)*, NANOTEX, prezentace č.3, KNT, FT, TU Liberec, p. 32.
- [18] Jiménes L. L.: *Carbon Nanotube Polymer Composites: Mechanical, Electrical and Photorefractive Properties*, Chalmers university of technology, Švýcarsko, 2007, ISBN 978-91-7291-937-2.
- [19] Winkler M.: *Elektrický perkolační práh a dielektrické vlastnosti elastomerních nanokompozitů*, Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2008, p. 84.
- [20] Kissinger P. T., Heineman, W. R.: *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, McCreery, R. L., Cline, K. K.: *Carbon Electrodes*, Marcel Decker Inc., USA, 1996, ISBN-0824794451, p. 986.
- [21] Ruoff R. S., Lorents, D. C.: *Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes*, Carbon, Vol. 33, No. 7, 1995, p. 925 – 930
- [22] Hatakeyama T., Quinn F. X.: *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd Edition, Elsevier, 1999, Liverpool, ISBN 0-471-98362-4, p. 180.
- [23] Gajdušková L.: *Detekce par organických rozpouštědel sítěmi z volně zapletených uhlíkových nanotrubiček*, Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2011, p. 84.

- [24] Jiné metody studia povrchů látek, [online], [cit. 11. 2. 2012]. Dostupný z WWW: <http://atmilab.upol.cz/vys/JineMet.html>
- [25] Karlík M.: *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů*, Československý časopis pro fyziku, Vol. 55, p. 457 – 464, 2005.
- [26] Zobrazování pomocí elektronového svazku, [online], [cit. 23. 2. 2012]. Dostupný z WWW: <https://physics.fme.vutbr.cz/files/159/SPI/mikroskop.pdf>
- [28] Mikroemulze, [online], [cit. 23. 2. 2012]. Dostupný z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mikroemulze.html
- [29] Bittner J.: *Příprava a charakterizace kompozitu na bázi polymer uhlíková nanotrubičice (PS/MWNT) metodou mikroemulzní polymerizace*, Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2008, p. 65.
- [30] Ham H. T., Choi, Y. S., Chung, I. J.: *An Explanation of Dispersion States of Single-walled Carbon Nanotubes in Solvents and Aqueous Surfactant Solutions Using Solubility Parameters*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 286, p. 216 – 223, 2005.
- [31] Stoklasa K., *Vlastnosti polymerních materiálů*, FT UTB Zlín, 2006, p. 187.
- [32] Stoklasa K., *Zpracovatelské inženýrství - I*, FT UTB Zlín, 2007, p. 169.
- [33] Encyklopedie fyziky – Elektřina a magnetismus [online], [cit. 21.3. 2012]. Dostupný z WWW: <http://fyzika.jreichl.com/index.php?sekce=browse&page=241>
- [34] http://en.wikipedia.org/wiki/Wheatstone_bridge
- [35] Licea-Jimenez L., Henrio P. Y.; Lund A., Laurie T. M., Perez-Garcia S. A., Ny-borg L., Hassander H., Bertilsson H., Rychwalski R. W.: *MWNT Reinforced Me-lamine-Formaldehyde Containing Alpha-Cellulose*, Composites Science and Technologz, Vol. 67, p. 844 – 854, 2007.
- [36] Ha J. U., Kim, M., Lee, J., Choe, S., Cheong, I. W., Shim, S. E.: *A Novel Synthesis of Polymer Brush on Multiwall Carbon Nanotubes Bearing Terminal Mono-meric Unit*, Journal of polymer science part a polymer chemismy, Vol. 44, No. 21, p. 6394-6401, 2006.
- [37] Elmarco-nano for life, [online], [cit.17.2.2012]. Dostupný z WWW: <http://www.elmarco.com/>

- [38] Anionaktivní tenzidy, [online], [cit. 18.2.2012]. Dostupný z WWW: <http://projektysipvz.gytool.cz/ProjektySIPVZ/Default.aspx?uid=400>
- [39] Chemical Safety Data: Pentanol, [online], [cit. 18.2.2012]. Dostupný z WWW: <http://cartwright.chem.ox.ac.uk/hsci/chemicals/pentanol.html>
- [40] Sodium Hydroxide (NaOH), [online], [cit. 18.2.2012]. Dostupný z WWW: <http://www.buzzle.com/articles/sodium-hydroxide-naoh.html>
- [41] Sigma-aldrich, Product [online], [cit. 19.2.2012]. Dostupný z WWW: www.sigma-aldrich.com
- [42] Georgievič J., Gogoci, *Carbon Nanomaterials*, Boca Raton : Taylor & Francis, 2006, ISBN 978-0-8493-9386, p.326
- [43] Deborah D., L., Chhung, *Carbon fiber, Composites*, 1994, ISBN 0-7506-9169-7, p.217
- [44] Haasz V., Sedláček M., *Elektrická měření, přístroje a metody*, ČVUT, 2005, ISBN 80-01-02731-7, p.337
- [45] Rein M.D., Breuer, O., Wagner, H.D., *Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices*, *Composites Science and Technology*, Vol. 71, p. 373 - 381, 2011.
- [46] Yamada T., Hayamizu Y., Yamamoto Y. *A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection*, *Nature nanotechnology*, Vol. 6, p. 296 - 301, 2011.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

C	Uhlík
CNT	Uhlíková nanotrubičice (Carbon nanotubes)
PUR	Polyuretan
SWCNT	Jednostěnné uhlíkové nanotrubičice (Single waled carbon nanotube)
MWCNT	Vícestěnné uhlíkové nanotrubičice (Multi waled carbon nanotubes)
DWCNT	Dvoustěnné uhlíkové nanotrubičice (Double wall carbon nanotubes)
NEC	Networks & System Integration Engineering Corporation
IBM	International Business Machines Corporation
He	Helium
Ar	Argon
Fe	Železo
Ni	Nikl
Co	Kobalt
CO	Oxid uhelnatý
CVD	Chemická depozice z par (Chemical Vapour Deposition)
PECVD	Plazmou zesílená chemická depozice z par (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
HF CVD	Chemická depozice z par žhavicím vláknem (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)
ACCVD	Alkoholová katalýza chemické depozice z par (Alkohol Catalytic Chemical Vapor Deposition)
p	Tlak
T	Teplota
sp ₂	Hybridizace π pí
-COOH	Karboxylové funkční skupiny

-OH	Hydroxylové funkční skupiny
H	Vodík
O ₂	Kyslík
NaOH	Hydroxid sodný
NH ₃	Amoniak
HCl	Kyselina chlorovodíková
HNO ₃	Kyselina dusičná
TDI	Diisokyanátotoluen
MDI	Diisokyanátodifenylmetan
FED	Emisní displej (field emission display)
DDS	Systém dodávající léky (drug delivery system)
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
REM	Rastrovací nebo řádkovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
λ	Vlnová délka
RTG	Rentgenové záření
E	Energie
ΔE	Přírůstek energie
NO ₂	Oxid dusičitý
R	Elektrický odpor
G	Elektrická vodivost
ρ	Měrný elektrický odpor
S	Průřez vodiče
l	Délka vodiče
I	Elektrický proud

U	Elektrické napětí
ε	Mechanické napětí
ν	Poissonův poměr
θ	Změna teploty
GF	Faktor tenzometru (gauge factor)
F	Síla
G	Tíhová síla
g	Gravitační zrychlení

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1.1. Molekula fullerenu C₆₀</i>	12
<i>Obrázek 1.2. Jednotěnné nanotrubky (SWCNT) a vícetěnné nanotrubky (MWCNT)</i>	14
<i>Obrázek 1.3. Vzdálenosti mezi uhlíkovými atomy uvnitř grafitové mřížky</i>	15
<i>Obrázek 1.4. Schéma aparatura pro přípravu MWCNT v elektrickém oblouku</i>	17
<i>Obrázek 1.5 Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou CVD</i>	20
<i>Obrázek 2.1. Rozsah využitelnosti mikroskopů</i>	28
<i>Obrázek 2.2. Schématické znázornění principu transmisního (vlevo) a řádkovacího (vpravo) elektronového mikroskopu</i>	30
<i>Obrázek 4.1 Schéma látek vstupujících do výroby polyuretanu</i>	36
<i>Obrázek 5.1. Schéma Wheatstoneova můstku</i>	42
<i>Obrázek 7.1. Fóliový tenzometr</i>	47
<i>Obrázek 7.2. Tenzometrická růžice</i>	48
<i>Obrázek 8.1. Jednosměrná deformace tělesa tahem. Původní rozměr tělesa a jeho rozměry po tahové deformaci</i>	53
<i>Obrázek 10.1 TEM snímek zapletené sítě MWCNT</i>	57
<i>Obrázek 10.2 TEM snímek MWCNT SUNNANO</i>	58
<i>Obrázek 10.3 Vzorec dodecyl sulfátu sodného</i>	59
<i>Obrázek 11.1. Temperovaný lis</i>	62
<i>Obrázek 11.2. Zkušební stolice</i>	63
<i>Obrázek 11.3. Stabilizovaný zdroj</i>	64
<i>Obrázek 11.4 Rozhraní Vernier LabQuest</i>	65
<i>Obrázek 13.1. SEM snímek nanovlákně PUR membrány</i>	67
<i>Obrázek 15.1. Různé tvary zkušebních těles pro tahové zkoušky</i>	71
<i>Obrázek 15.2 Zkušební tělísko bez nalepených elektrod</i>	71
<i>Obrázek 15.3. Zkušební těleso 1A</i>	72
<i>Obrázek 17.1. Princip dvojjvratné páky</i>	74
<i>Obrázek 18.1 SEM snímek povrchu zapletené sítě MWCNT uhlíkového papíru</i>	76
<i>Obrázek 18.2 SEM snímek kompozitu MWCNT/PUR nalisovaných na PUR matrici</i>	77
<i>Obrázek 18.3 SEM snímek kompozitu MWCNT/PUR nalisovaných na PUR matrici</i>	77

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 4.1 Mechanické vlastnosti vybraných polymerů</i>	35
<i>Tabulka 7.1 Faktor měřidla (GF – gauge factor)</i>	49
<i>Tabulka 10.1 Vlastnosti uhlíkových nanotrubic</i>	57
<i>Tabulka 10.2 Vlastnosti dodecyl sulfátu sodného</i>	59
<i>Tabulka 10.3 Vlastnosti 1-Pentanolu</i>	59
<i>Tabulka 10.4 Vlastnosti hydroxidu sodného</i>	60
<i>Tabulka 10.5 Vlastnosti polyuretanu Desmopan DP 2590A</i>	61
<i>Tabulka 12.1 Přehled složek disperze</i>	66
<i>Tabulka 14.1 množství nafiltrované disperze a tloušťka kompozitu PUR/MWCNT</i>	69
<i>Tabulka 15.1 Rozměry zkušebního tělíska typ 1A</i>	72
<i>Tabulka 18.1 Naměřená a vypočtená data při postupném zvyšování mechanického napětí a relaxaci bez zatížení</i>	80

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 18.1 – změna rezistivity sítě MWCNT při postupném ohybu do rádiusu 144; 83,5; 57, 41; 29,5; 22,5; 14,4 a 8,5 mm a narovnání do 180°</i>	<i>78</i>
<i>Graf 18.2 – změna rezistivity sítě MWCNT při cyklickém ohybu do rádiusu 22,5 mm a narovnání do 180°</i>	<i>79</i>
<i>Graf 18.3 – závislost rezistivity sítě MWCNT na prodloužení při postupném zvyšování mechanického napětí a relaxaci bez zatížení.....</i>	<i>81</i>
<i>Graf 18.4 – závislost rezistivity sítě MWCNT na prodloužení (detail grafu 18.1).....</i>	<i>81</i>
<i>Graf 18.5 – Poměr citlivosti tenzometru v závislosti na prodloužení.....</i>	<i>82</i>