

Elektrické a tepelné vlastnosti multikomponentních polymerních nanokompozitů

Bc. Jelena Špolcová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jelena Špolcová**
Osobní číslo: **T10914**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Elektrické a tepelné vlastnosti multikomponentních polymerních nanokompozitů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na zadané téma.
2. Příprava multikomponentních polymerních nanokompozitů na bázi elektrovedoucích uhlíkových nanotub v systémech epoxidová pryskyřice/silikonový elastomer.
3. Měření elektrických vlastností ve stejnosměrném a střídavém elektrickém poli.
4. Měření tepelných vlastností multikomponentních polymerních nanokompozitů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

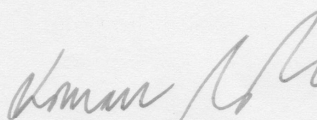
1. MAY, Clayton A. Epoxy resins: chemistry and technology. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, c1988, x, 1242 s. ISBN 0-8247-7690-9.
2. SPERLING, L. Interpenetrating polymer networks and related materials. New York: Plenum Press, c1981, xi, 265 s. ISBN 0-306-40539-3.
3. KULSHRESTHA, A a Cornelia VASILE. Handbook of polymer blends and composites. Shrewsbury: Rapra Technology, 2003, s. 331-674. ISBN 1-85957-303-73.
4. FREED, Karl F a N CLARKE. Phase behavior of polymer blends. Berlin: Springer, c2005, x, 199 s. ISBN 3540256806.
5. KRICHELDORF, H. Silicon in Polymer Synthesis. Berlin: Springer, 1996, 491 s. ISBN 3540582940.
6. HARRIS, Peter J. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century. Cambridge: Cambridge University Press, c1999, xiii, 279 s. ISBN 0521005337.
7. RUPRECHT, Larry. Conductive polymers and plastics in industrial applications. Norwich: Plastics Design Library, 1999, 285 s. ISBN 1884207774.

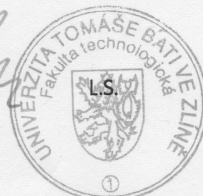
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lenka Kutějová**
Centrum polymerních materiálů

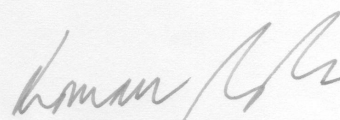
Datum zadání diplomové práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno: ŠPOLCOVÁ, VELENA.....

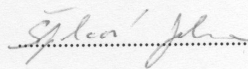
Obor: ..I.P......

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 užit 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, považuji 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 17.5.2013.....


.....

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 nevydělečně 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 vzdělávacímu 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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá studiem vlivu přídavku nemísitelné a částečně mísitelné složky v polymerním systému plněného různým množstvím uhlíkových nanotub. Na připravených vzorcích byly naměřeny elektrické a tepelné vlastnosti. Bylo nalezeno, že vliv na elektrické a tepelné vlastnosti má nejenom obsah uhlíkových nanotub, ale také fázová struktura systému. A byla sledována změna hodnot elektrického perkolačního prahu v závislosti na změnách fázové struktury, což rovněž potvrdily mikroskopické snímky. Aplikační využití námi navržené nanokompozity mohou nacházet uplatnění v oblasti antistatických nátěrů s řízenou elektrickou a tepelnou vodivostí.

Klíčová slova: multikomponentní polymerní nanokompozity, uhlíkové nanotuby, fázová struktura, tepelná vodivost, elektrické vlastnosti.

ABSTRACT

The thesis deals with the influence of the addition of immiscible and partially miscible components into the polymer systems filled with different amount of carbon nanotubes. Electrical and thermal properties of the samples were measured. We found out that the electrical and thermal properties are influenced not only by the content of the carbon nanotubes but also by the phase structure of the system. Furthermore, changes of the electrical percolation threshold depending on changes of the phase structure were observed, which was also confirmed by the SEM images. The developed nanocomposites can be used in preparation of antistatic coatings with controllable electrical and thermal conductivity.

Keywords: multicomponent polymer nanocomposites, carbon nanotubes, phase structure, thermal conductivity, electrical properties.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Operačního programu výzkumu a vývoje pro inovaci, spolufinancovaného z Evropského fondu pro regionální rozvoj (EFRD) a ze státního rozpočtu České republiky v rámci projektu Centra polymerních systémů (reg. č. : CZ.1.05/2.1.00/03.0111). Dále také vznikla za podpory Interního grantu Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (IGA/FT/2013/024). Poděkování patří také vedoucí mé diplomové práce slečně Ing. Lence Kutějové a dále paní doc. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. za spolupráci. Za velkou podporu děkuji své kamarádce Janě a svému malému synovi za trpělivost.

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

OBSAH

| | | |
|-----------|---|-----------|
| I | TEORETICKÁ ČÁST | 12 |
| 1 | NANOKOMPOZITY | 13 |
| 1.1 | MATRICE | 14 |
| 1.1.1 | Typy polymerních matric pro CNT nanokompozity | 14 |
| 1.1.2 | Epoxidové pryskyřice | 14 |
| 1.1.3 | Silikonové elastomery | 17 |
| 1.2 | MULTIKOMPONENTNÍ POLYMERNÍ SYSTÉM | 19 |
| 1.2.1 | Interpenetrating polymer networks (IPN) | 21 |
| 1.2.2 | Silikon-epoxidová pryskyřice | 23 |
| 1.2.3 | Multikomponentní polymerní systémy plněné uhlíkovými nanotubami | 23 |
| 1.3 | NANOPLNIVA | 24 |
| 1.3.1 | Uhlíkové nanotuby | 25 |
| 1.3.2 | Výroba uhlíkových nanotub | 27 |
| 1.3.3 | Funkcionalizace uhlíkových nanotub | 28 |
| 2 | NANOKOMPOZITY S UHLÍKOVÝMI NANOTUBY | 30 |
| 2.1 | ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH NANOKOMPOZITŮ | 30 |
| 2.1.1 | Elektrická vodivost uhlíkových nanokompozitů | 30 |
| 2.1.2 | Perkolační teorie | 32 |
| 2.2 | DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI | 33 |
| 2.2.1 | Polarizace dielektrika | 34 |
| 2.3 | TEPELNÉ VLASTNOSTI | 36 |
| 2.3.1 | Tepelná vodivost | 36 |
| 2.4 | MORFOLOGIE MULTIKOMPONENTNÍCH POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ | 37 |
| 2.5 | SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE | 38 |
| 3 | APLIKACE NANOKOMPOZITŮ | 39 |
| 4 | STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE | 40 |
| II | PRAKTICKÁ ČÁST | 41 |
| 5 | PŘÍPRAVA MULTIKOMPONENTNÍCH NANOKOMPOZITŮ | 42 |
| 5.1 | MATERIÁL A ZAŘÍZENÍ | 42 |
| 5.2 | TECHNOLOGICKÝ POSTUP PŘÍPRAVY UHLÍKOVÝCH MULTIKOMPONENTNÍCH NANOKOMPOZITŮ | 45 |
| 6 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 47 |
| 6.1 | ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI | 47 |
| 6.1.1 | Měření ve stejnosměrném elektrickém poli (DC) | 47 |
| 6.1.2 | Měření ve střídavém elektrickém poli (AC) | 56 |
| 6.2 | SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ | 60 |
| 6.3 | TEPELNÁ VODIVOST | 64 |
| | ZÁVĚR | 67 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 69 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ | 75 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 77 |

ÚVOD

Vodivé elektrické kompozity jsou materiály, které jsou složené z nevodivé matrice, do které je začleněno vodivé plnivo. Tyto kompozity nacházejí obrovské uplatnění ve všech průmyslových oblastech, a to pro jejich vynikající vlastnosti, kterými je dobrá elektrická vodivost, výborné mechanické vlastnosti, nízká hmotnost a odolnost vůči povětrnostním vlivům. Nejčastěji používanými vodivými plnivy jsou v současnosti saze (CB), grafit, uhlíková vlákna a uhlíkové nanotuby (CNT). V této diplomové práci jsou použity jako vodivé plnivo uhlíkové nanotuby, protože u nich bylo prokázáno účinnější zlepšení elektrických vlastností polymerních kompozitů ve srovnání s ostatními plnivy z důvodu jejich velkého poměru stran a dobré vnitřní elektrické vodivosti. Vyšší elektrickou vodivost lze dosáhnout s výrazně nižším obsahem plniva CNT než u jiných plniv.

Uhlíkové nanotuby (CNT) byly vyvinuty v roce 1991, a jsou stále předmětem mnoha studií. Důvodem jsou jejich již zmíněné vynikající elektrické, tepelné a mechanické vlastnosti, které mohou být využity pro zlepšení vlastností matric plněných uhlíkovými nanotuby. Právě molekulární dokonalost uhlíkových nanotub dává těmto kompozitním materiálům široké uplatnění v elektrotechnickém průmyslu při výrobě vodivých polymerů, materiálů ke stínění elektromagnetického záření nebo materiálu vhodného k odvedení elektrostatického náboje. Ve stejnosměrném elektrickém poli mohou být kompozity s CNT využity pro přípravu polovodičových součástí. Ve střídavém elektrickém poli, kompozity s uhlíkovými nanotubami vykazují dielektrické ztráty, což dělá materiál vhodný pro absorbery elektromagnetických vln. Z hlediska mechanických vlastností jsou uhlíkové nanotuby přidávány do polymerní matrice především aby zvýšily modul pružnosti a tuhost. Tyto materiály zůstávají lehké a současně prokazují vysoký stupeň tuhosti. Další zajímavá vlastnost uhlíkových nanotub je vysoká tepelná vodivost. Nicméně, schopnost vést tepelnou energii se výrazně snížila začleněním uhlíkových nanotub do polymerní matrice, neboť ty, jak je dobře známo mají vysoké izolační vlastnosti.

Strategie vedoucí ke zlepšení elektrických vlastností při dané koncentraci plniva polymerních nanokompozitů, se v poslední době, od roku 2005 opírají o vývoj materiálů s dvojitým perkolačním prahem. Jedná se o směsi polymerů, dvou, či více, ve kterých je vodivé plnivo (částicové, vláknité) a s rostoucím množstvím jedné složky v druhé dojde k hodnotě perkolačního prahu elektrické vodivosti mnohem dříve, než by tomu bylo u jednotlivých složek, které by byly plněny stejným množstvím vodivého plniva. Obecně je známo, že na

elektrické vlastnosti nemá vliv jen množství vodivého plniva, ale i typ struktury připraveného systému. Perkolační práh elektrické vodivosti nastane v první i v druhé složce, proto tedy název dvojitý perkolační práh. Tento jev probíhá nejvýrazněji u nemísitelných polymerů.

Tato diplomová práce se zaměřuje na přípravu nemísitelných multikomponentních polymerních systémů a částečně mísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných uhlíkovými nanotubami. Tedy byl zkoumán vliv mísitelnosti jednotlivých složek a uhlíkových nanotub v jednotlivých systémech z hlediska elektrických a tepelných vlastností. Pro přípravu nemísitelných multikomponentních polymerních systémů byla použita epoxidová pryskyřice (DGEBA), která má vysokou afinitu vůči všem složkám se silikonovým elastomerem (S184-nízká afinita), pro přípravu částečně mísitelného multikomponentního polymerního systému byla také použita DGEBA, avšak jako druhá složka silikon-epoxidová pryskyřice (SEF). Primárním krokem při přípravě nanokompozitního materiálu byla důkladná dispergace uhlíkových nanotub do matric z důvodu tvorby aglomerátů. Použití organického rozpouštědla vedlo k usnadnění dispergace aglomerátů v matrici. Byly připraveny multikomponentní systémy epoxidové pryskyřice s různou koncentrací nemísitelné složky silikonového elastomeru a částečně mísitelné složky silikon-epoxidové pryskyřice. Tyto multikomponentní systémy byly plněny různým objemovým množstvím uhlíkových nanotub.

Pro své výjimečné elektrické vlastnosti a tepelné vlastnosti lze očekávat v budoucnu rostoucí zájem o tyto kompozitní materiály.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 NANOKOMPOZITY

Kompozity jsou heterogenní systémy tvořené minimálně dvěma fázemi, obvykle rozdílného chemického složení, které se od sebe liší svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Jedna z fází má funkci pojivové matrice, další jsou fázemi sekundárními, u polymerních kompozitů nazývané plniva [1].

Nanokompozity jsou materiály, v nichž se vyskytuje alespoň jedna z obsažených složek ve formě částic o velikosti jednotek až desítek nanometrů. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí jednak od složení, ale zároveň od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání [2]. V ideálním nanokompozitu jsou v homogenní matici rovnoměrně rozptýleny částice plniva o rozměrech řádově nanometrů. Vzdálenost mezi částicemi klesá s jejich vzrůstající koncentrací. Při malém průměru částic je tento pokles velmi rychlý už při nízkých koncentracích. Vzdálenost však nezávisí jen na koncentraci částic, ale také na vzájemném poměru hustot plniva a matrice [3]. Mezi výhody nanokompozitních materiálů patří úspora hmotnosti, z níž vyplývá snadná manipulace, vysoká pevnost v porovnání s vlastní hmotností a nepodléhání korozi. Další vlastností, kterou se nanokompozitní materiály vyznačují je tzv. synergismus, kdy spojením vlastností obou složek kompozitu vzniká materiál, který má lepší vlastnosti, než při pouhém poměrném sečtení vlastností jednotlivých složek. Vznikají tak materiály, které mají zcela nové vlastnosti [4].

Příprava vodivých elektrických nanokompozitů je již velmi dobře zavedená technologie, avšak vzhledem k neustálým technologickým inovacím a novým požadavkům na materiály, i tady dochází k tvorbě nových kompozitů, složených z různých směsí polymerů a plniv. Usiluje se o snížení hodnot perkolačního prahu se zachováním vysokých hodnot elektrické vodivosti. Hlavním cílem je tedy optimalizovat vlastnosti elektricky vodivých nanokompozitů s ohledem na zpracovatelnost a náklady. Velmi důležitými faktory pro přípravu těchto nanokompozitů je velikost, tvar, složení a agregace chování vodivého plniva [5]. Také je nutné v tomto případě, kdy dochází k mísení dvou a více polymerů, vzít v úvahu termodynamické a reologické vlastnosti polymerních matic a podmínky zpracování [6,7]. Neustále pokračující pokusy lokalizovat částice plniva na rozhraní dvou fází, nebo v jedné z fází u nemísitelných polymerů ukázaly, že hodnoty perkolačního prahu mohou být výrazně sníženy tímto způsobem pro dané plnivo [8]. V některých studiích se zaměřili na snížení perkolačního prahu, použitím různých polymerních směsí [9].

1.1 Matrice

Matrice v kompozitním materiálu spojuje výztuže dohromady a chrání výztuž před mechanickým či chemickým poškozením. Druh matrice určuje vlastnosti, jako je odolnost proti korozi, elektricko-izolační vlastnosti, odolnost proti teplotě a ohni atd. [10].

Podle povahy matrice dělíme kompozity do pěti následujících skupin:

- s kovovou maticí (MMCs),
- s polymerní maticí (PMCs) – termoplasty, reaktoplasty,
- s keramickou maticí (CMCs),
- se skleněnou maticí,
- s uhlíkovou maticí.

1.1.1 Typy polymerních matic pro CNT nanokompozity

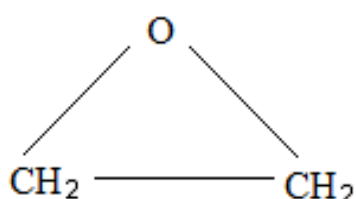
Při výrobě nanokompozitů plněných uhlíkovými nanotubami se používají nejčastěji polymerní matrice semi-krystalických termoplastických polymerů jako polyetylen (PE), polypropylen (PP), polyamid 6, polyamid 66, polyethyltereftalát (PET). Bylo prokázáno, že uhlíkové nanotuby mohou působit jako nukleační látky, které vyvolávají krystalizace a tak posilují nanokompozitů [11,12]. Na druhou stranu, mezi běžně používané amorfnní polymerní matrice patří polykarbonát (PC), polymethylmetakrylát (PMMA), polyvinylchlorid (PVC) a polystyren (PS). Příkladem reaktoplastické polymerní matrice jsou epoxidové pryskyřice, polyamidy a polyuretany [13,14].

Cílem této diplomové práce je rozšířit znalosti o vlastnostech multikomponentních nanokompozitů CNT/epoxid, CNT/epoxid/silikon a CNT/epoxid/silikon-epoxid.

1.1.2 Epoxidové pryskyřice

První epoxidové pryskyřice byly syntetizovány v roce 1930 a od té doby se velmi rychle rozšířily, díky jejich velké reaktivitě a vynikajícím vlastnostem, zejména k velké adhezi k většině ostatních materiálu, chemické odolnosti i minimálnímu smrštění při vytvrzování, velkou nevýhodou tohoto materiálu je jeho křehkost. Proto se usiluje neustále o úpravu tohoto materiálu, aby došlo ke zvýšení odolnosti vůči nárazu. Jednou významnou

metodou je vytvořit směs se silikonovými elastomery, proto i v naší práci používáme na vytvoření multikomponentních polymerních systémů silikonový elastomer (S184) [15]. Epoxidové pryskyřice jsou látky, jejichž řetězce obsahují zpravidla více než jednu epoxidovou skupinu, obr. 1. Tato skupina je velmi reaktivní kvůli energeticky bohatému epoxidovému kruhu, který se ochotně otevírá [16]. Vytvrzené produkty mají výbornou přilnavost na kovy, sklo, keramiku a dřevo. Vykazují velmi dobré vlastnosti v poměrně široké oblasti teplot, mají nejlepší mechanické a především elektrické vlastnosti. Cenná je i jejich značná odolnost vůči vodě, roztokům kyselin a alkálií, některým rozpouštědlům [17].



Obr. 1 Chemická struktura epoxidové skupiny

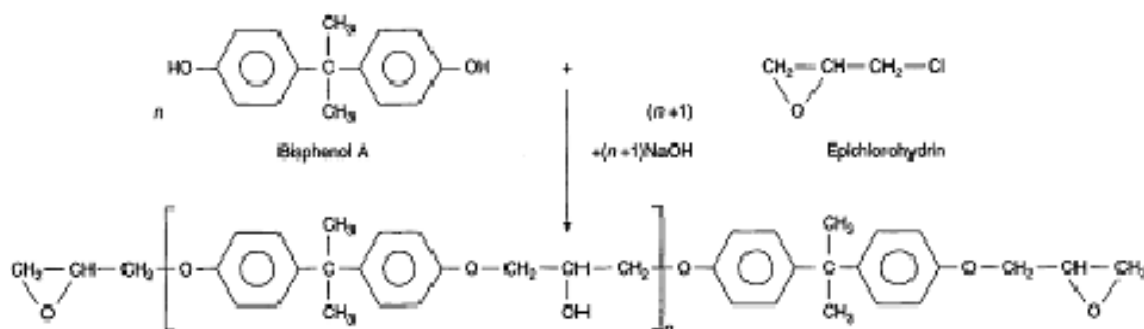
Epoxidové pryskyřice jsou nejvšestrannější reaktoplasty pro konstrukční použití. Mají dobrou houževnatost, odolnost proti únavě a tečení, výbornou adhezi k vláknům, dostatečnou tepelnou a chemickou odolnost, dobré elektrické vlastnosti a malé smrštění při vytvrzování [18].

Základní typy epoxidových pryskyřic pro kompozity:

- glycidily bisfenolu A, např. diglycidylether bisfenolu A DGEBA
- novolakové pryskyřice, např. glycidylether fenolického novolaku
- trifunkční epoxidy, např. triglycidylethertrifenylmethan (TGETPM)
- tetrafunkční epoxidy, např. tetraglycidylmethyldianilin (TGMDA)

Pro tuto diplomovou práci byla vybrána epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A, a to diglycidylether bisfenolu A (DGEBA), který vznikne kondenzační reakcí mezi bisfenolem A a epichlorhydrinem v přítomnosti hydroxidu sodného, obr. 2. V závislosti na chemické struktuře a použitém tvrdidle, popřípadě modifikujících složkách mají nejširší rozsah vlastností [19]. Podle molárního poměru dienu k epichlorhydrinu se získávají prys-

kyřice s různou molekulovou hmotností. DGEBA se vytvrzoval alifatickými aminy a to, protože jsou levné, mají nízkou viskozitu, snadno se s nimi pracuje, reakce probíhá velmi rychle.



Obr. 2 Polykondenzační reakce bisphenolu A a epichlorhydrinu za vzniku DGEBA

Vytvrzování je proces, při kterém je lineární pryskyřice za přítomnosti tvrdidla převedena do zesíťovaného stavu. Závisí na teplotě a reaktivitě pryskyřic [20]. Vytvrzování epoxidových pryskyřic lze uskutečnit polyadící sloučenin s aktivním vodíkovým atomem na epoxidové skupiny, polykondenzací přítomných hydroxylových skupin a polymerací epoxidových skupin. Jako tvrdidla se používají polythioly, polyaminy, anhydridy polykarboxylových kyselin a pryskyřice obsahující reaktivní methylolové skupiny, jako jsou fenol-, močovino- a melaminoformaldehydové.

Správná volba pryskyřice a tvrdidla závisí na aplikaci a na jejich charakteristikách jako

- viskozita,
- tvrdicí čas,
- teplota,
- mechanické vlastnosti,
- elektrické vlastnosti,
- toxikologické vlastnosti,
- limitace z hlediska ochrany životního prostředí
- náklady

Tvrdidlo se stane nedílnou součástí vytvrzené pryskyřice a má velmi výrazný vliv na jeho tepelné vlastnosti. Tedy, vytvrzovací reakce probíhá přes cykly, kdy vlivem aktivního vodíku dojde k jeho otevření a dále proběhne nukleofilní adice. Díky zapojení adiční reakce se během tvrzení pryskyřice netvoří žádné nestálé meziprodukty [15].

Díky všestrannosti epoxidové pryskyřice vzhledem k širokým možnostem chemických reakcí, pryskyřice může být vytvrzena použitím rozličných typů létek. Široce používaná tvrdidla pro epoxidové pryskyřice jsou *aminy*. Mohou být rozděleny do tří kategorií – alifatické, cykloalifatické, aromatické.

Výhody aminových tvrdidel jsou jejich nízká cena, nízká viskozita, jsou snadno mísitelné, vytvrzení probíhá při pokojové teplotě (alifatické aminy), mají rychlou tvrdící reakci. Mezi nevýhody se řadí krátká životnost, vysoká nestálost, zesíťovaný produkt je použitelný do 80°C a jejich toxicita [15].

Mezi další tvrdidla se nejčastěji využívají:

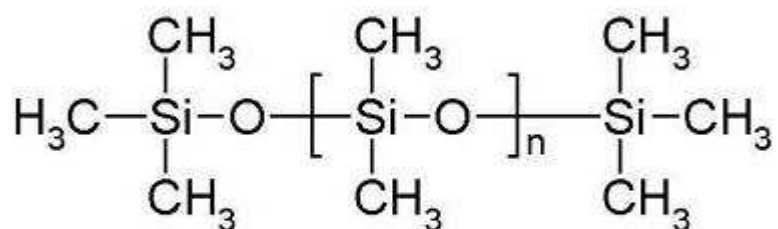
- Alifatické aminy, např. DETA (diethylentriamin), TETA (triethyltetraamin) pro vytvrzování za pokojových teplot.
- Polyamidy
- Cykloalifatické aminy, např. AEP (aminoethylpiperazin)
- Aromatické aminy, např. MPDA (methafenyldiamin) a jejich eutektické směsi
- Anhydridy karboxylových kyselin, např. HHPA (hexahydroftalový anhydrid), TMA (trimelitanhydrid), BTDA (benzofenontetra- karboxylový dianhydrid)
- Lewisovy tvrdidla, především komplex BF₃-MEA (trifluorid bóru s monoethylaminem)
- Kyanamidy, především DICY (dikyandiamid)

1.1.3 Silikonové elastomery

Historie silikonový elastomerů není tak dlouhá, byly vyvinuty teprve nedávno, napomáhají vyřešit mnoho složitých problémů moderních technologií.

Silikonové elastomery zahrnují širokou škálu kaučuků, které mají v hlavním řetězci vazbu Si-O –. Monomerem pro přípravu silikonových elastomerů jsou cyklické siloxany, které polymerují za přítomnosti silných kyselin (HCl) nebo zásad (KOH). V nevulkanizovaném

stavu jsou bezbarvé, často tekuté, po vulkanizaci pružné [21]. Tyto elastomery jsou velmi odolné vůči vysokým a nízkým teplotám: nízké teploty (-90-270°C) a vysoké (350-400°C-krátká doba). Odolnost vůči nízkým teplotám se vysvětluje tím, že mobilní molekuly z elastomeru jsou v normálním stavu navinuté spirálovitě a Si-O-Si řetězce jsou chráněny organickými radikály. Toto také vysvětluje hydrofobní vlastnosti elastomeru a oslabení mezimolekulárních interakcí (snižuje se mezimolekulární pohyblivost řetězců). Pokud se teplota zvýší, dojde k uvolnění spirály a některé části Si-O-Si řetězce ztrácejí ochranu organickými radikály, což zvyšuje adhezní síly mezi molekulami a ty se stávají více mobilní. Pokud jde o vysokou odolnost vůči teplotě, je to způsobeno silou vazby Si-C.



Obr. 3 Polydimethylsiloxan, strukturní vzorec

Silikonové elastomery mohou být rozděleny do tří skupin, tj.:

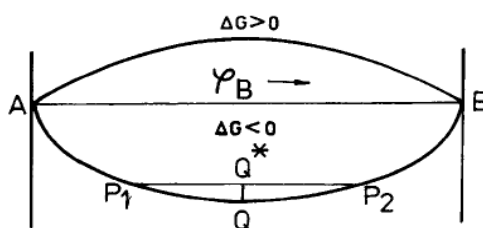
- Polydimethylsiloxany, obr. 3
- Polydimethylsiloxany s fenolovými substituenty
- Polydimethylsiloxany s 1, 1, 1 trifluorpropylovými substituenty

Silikony se používají tam, kde se požaduje vysoká tepelná odolnost nebo velká ohebnost za nízkých teplot. Silikony mají velmi nízkou strukturní pevnost a obecně se nehodí pro aplikace za dynamických podmínek. Silikonové kaučuky zauímají přední místo mezi polymery s vysokými izolačními vlastnostmi (10^{13} - 10^{15} $\Omega \cdot \text{cm}$). Čisté siloxanové polymery s viskozitou (10^5 Pa.s) mají po zesíťování velmi malou pevnost (0,5 MPa), z tohoto důvodu je pro mechanicky náročnější aplikace nutné použít vyztužující plnivo [19]. Odolnost silikonů proti kyselinám, zásadám a dalším kapalinám není dobrá. Při vysokých teplotách může působit hydrolyzu i vzdušná vlhkost. Odolnost proti kapalinám lze zlepšit zavedením fluorových atomů, ale zhorší se tím současně zpracovatelnost [22].

Mezi výhody silikonových matric patří dobrá tepelná stabilita, stálé vlastnosti v širokém teplotním rozsahu (-100 až 250 ° C), vynikající odolnost vůči kyslíku, ozónu a slunečnímu záření, flexibilita, dobrá elektrická izolace, anti-adhezivní vlastnosti, nízká chemická reaktivita a nízká toxicita. Mezi nevýhody silikonů patří špatné tahové vlastnosti vulkanizované gumy, špatná odolnost proti rozpouštědlům, vysoká propustnost pro plyny a poměrně vysoké náklady [23].

1.2 Multikomponentní polymerní systém

Obecně jsou syntézy homopolymeru a kopolymeru z technologického hlediska nejenom velmi nákladné ale i nově syntetizované polymery jsou omezeny cenami výchozích monomerů. Proto usilujeme o smíchání již získaných polymerů a pracujeme s předpokladem, že směsi polymerů budou mít lepší vlastnosti, než měly původní složky [24]. Lze tedy říci, že v závislosti na koncentracích složek a podmínkách přípravy je možné i s omezeným počtem výchozích složek připravit prakticky neomezený počet polymerních směsí. Toto je hlavní důvod, proč je polymerním směsím věnována stále větší pozornost, jak z hlediska průmyslového, tak z hlediska vědeckého výzkumu [25]. Vycházíme z teorie přípravy polymerních blendů. Pokud si tedy budeme definovat blend, jedná se o směs dvou, či více polymerů nebo kopolymerů skládající se z více než 2 obj. % jedné polymerní složky v druhé, tyto blendy můžeme tvořit na molekulární úrovni, anebo vytvořením dvou-fázové struktury. Mísitelnost je schopnost látek se míchat v jakémkoliv poměru a vytvořit tak homogenní směs. Dalším důležitým aspektem v mísitelnosti je rozpustnost látek. Pojem mísitelnost můžeme také definovat z hlediska morfologie, potom se jedná o homogenní velikost všech domén. Mísitelnost je kontrolována Gibbsovou volnou energií (G_M). Potom tedy můžeme mísitelnost také definovat z hlediska rovnovážné termodynamiky ($\Delta G_M = 0$), musí být však uvažována pouze v rozsahu nezávisle proměnných (teplota, tlak, molekulová hmotnost atd.). Rychlost, při které je dosaženo termodynamické rovnováhy může být dosaženo v závislosti na hnací síle (interakční parametr mezi polymery) a na odolávající reologické síle (difuzivita). Gibbsovu energii (G) charakterizuje rovnovážný stav (reverzibilní děj) při konstantním teplotě a tlaku. Nemísitelné polymerní směsi mají kladnou hodnotu volné energie mísení-horní křivka, mísitelné zápornou hodnotu volné energie mísení – dolní křivka, obr. 4.

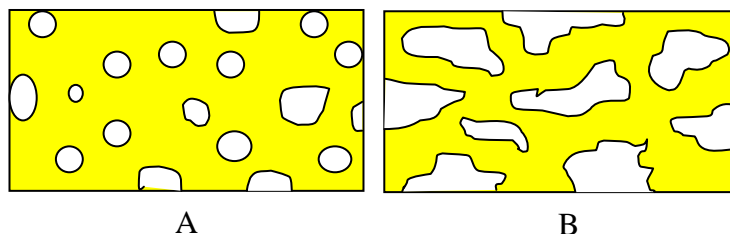


Obr. 4 Závislost Gibbsovy volné energie mísení (ΔG_m) binární směsi na objemovém zlomku složky 2

Směsi můžeme rozdělit na mísitelné směsi, částečně mísitelné a nemísitelné směsi polymerů. V případě, že $\Delta G > 0$, pak se jedná o nemísitelné směsi – fázové separace s mezifází jsou u kompatibilních směsí, bez mezifáze jsou u nekompatibilních směsí.

V případě, že $\Delta G < 0$, pak se jedná o plně mísitelné směsi, kde volná Gibbsova energie mísení je dána vztahem: $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$, kde ΔH_M – entalpie směřování, ΔS_M – změna entropie – proplétání řetězců A s řetězců B (jediná hnací síla) [26].

Hlavní příčinou nemísitelnosti polymerů je *entropie* a s tím úzce spojen druhý termodynamický zákon (těleso o vyšší teplotě nemůže při tepelné výměně samovolně přijímat teplo od tělesa chladnějšího), tato skutečnost se projevuje separační tendencí přítomných polymerů, což vede k hrubé fázové struktuře systému a špatné adhezi mezi jednotlivými fázovými útvary [27,28]. Mnoho polymerů je mísitelných jen tehdy, když je jednoho polymeru mnohem více než druhého. Existují ovšem určitá omezení. Ale tato omezení můžeme dále eliminovat teplotou. Pro některé polymery, pokud je teplota míchání vyšší než teplota skelného přechodu (T_g) může dojít ke snížení nemísitelnosti, popřípadě může úplně vymizet [29]. Nemísitelnost resp. omezená mísitelnost umožňuje vznik různých morfologií systémů (obou fází), které mohou udělit finálnímu materiálu vlastnosti jinými způsoby nedosažitelné, čehož budeme využívat při plnění elektrovodivým či elektromagnetickým plnivem [30]. Díky fázové separaci dojde ke tvorbě různě velkých inkluzí, podle vzrůstajícího množství jedné nemísitelné složky ve druhé, obr. 5A. Podle měnící se koncentrace (pákové pravidlo) se mění i koncentrace fáze jedné ve fázi druhé (matrice), obr. 5B. Míchání budeme provádět v tavenině. Nevýhodou této metody je možnost chemických změn a také energetická náročnost [31].



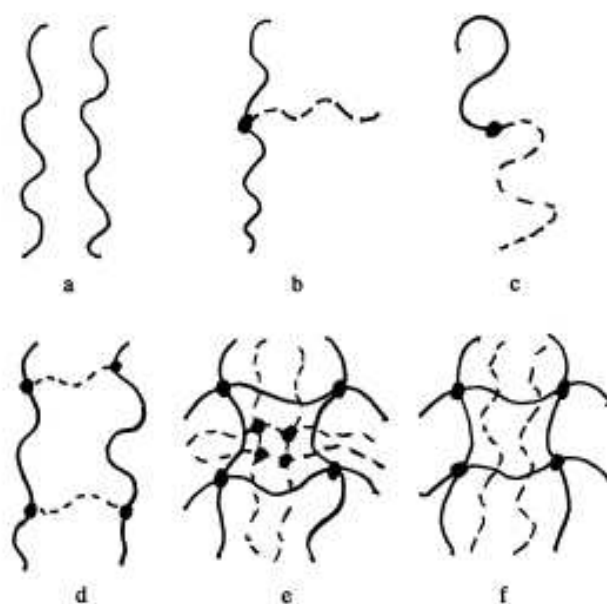
Obr. 5 Morfologie systémů

Epoxidové pryskyřice (DGEBA) byly zvoleny kvůli jejich největší všestrannosti pro konstrukční použití. Jako druhou složku tohoto systému byly použity silikonové elastomery (S184). S184 díky své pružnosti a tepelné stabilitě je jedním z nejlepších kandidátů pro použití k úpravě mechanických vlastností DGEBA. Nicméně termodynamická nemísitelnost mezi DGEBA a S184 tuto modifikaci podstatně omezuje [32]. Mezi DGEBA a S184 vzniká vysoké mezifázové rozhraní. Jako částečně mísitelnou složku budeme používat silikon-epoxidovou pryskyřici (SEF). SEF je do jisté míry v DGEBA mísitelná a s rostoucím množstvím této složky v systému se vytváří nemísitelná fáze, vznikají inkluze (sférické kapky, částičky) [33].

1.2.1 Interpenetrating polymer networks (IPN)

Polymerní sítě jsou molekulové sítě, jejichž struktura sítí je závislá na kovalentních vazbách a fyzikálních mezimolekulárních interakcích mezi makromolekulami [34].

Pojem interpenetrating polymer network (IPN) je definován jako směs dvou, či více polymerů ve formě sítí, kdy je alespoň jedna z nich syntetizována nebo zesíťována v bezprostřední blízkosti ostatních. Existuje zde několik typů prolínání (interpenetration) sítí, obr 6. Většina IPN se prolínají na molekulární úrovni, jsou schopné vytvořit jemné fáze jen několik nanometrů velké [35].



Obr. 6 Základní kombinace dvou polymerů: a) polymerní blend- bez vazeb mezi řetězci, b) roubovaný kopolymer, c) blokový kopolymer, d) AB-roubovaný kopolymer, e) IPN, f) semi IPN (a-c jsou termoplasty, d-f jsou termosety)

Několik typů IPN:

- **Sekvenční IPN:** Zaprvé je polymerní síť I syntetizována. Poté monomer II plus síťovadlo a aktivátor nabotnají do sítě I a jsou zpolymerizováni *in situ*
- **Simultánní prostupování sítě (SIN):** Monomer nebo prepolymer plus síťovadlo a aktivátor z obou složek jsou smíchány, následuje simultánní polymerizace. Typická syntéza zahrnuje řetězovou a krokovou polymerační kinetiku. Když jsou oba polymerizační procesy simultánní, rychlosti reakce jsou jen zřídka stejné.
- **Latex IPN:** Polymery jsou vytvořeny ve formě latexu, každá část tvoří mikro-IPN (ve formě mřížek). Poté mohou být smíchány dohromady a zesíťovány.
- **Gradient IPN:** Ve kterém se celkové složení nebo hustoty zesíťování v IPN liší od jednoho místa k druhému na makroskopické úrovni.
- **Termoplastické IPN:** Hybridní polymerní směs a IPN mohou být mezi sebou fyzikálně (méně chemicky) nasíťovány a následně zesíťovány do formy IPN

Hlavní úlohou při výrobě výkonných vícefázových polymerních systémů je kontrola morfologie. Velikost, tvar a kontinuita fáze, popřípadě přítomnost mezifázového rozhraní mezi jednotlivými složkami polymerů má vliv na konečné vlastnosti systémů [34].

1.2.2 Silikon-epoxidová pryskyřice

Jednou z možností přípravy silikon-epoxidové pryskyřice je hydrolytickou kondenzací 2-(3,4-epoxycyclohexylethyl) methyldiethoxysilane (EMDS) a kohydrolytickou kondenzací EMDS s dimethyldiethoxosilanem. Tedy reakcí alifatického epoxidu s polysiloxanem [36]. Objevování neorganických chemikálií na bázi silikonu vedlo k vývoji těchto silikon-epoxidových hybridních polymerů, které kombinují výhody obou komponent. Ovšem informace o přípravě tady jsou zmíněny jen okrajově, neboť jsou velmi rozsáhlé. Důležité jsou jejich vlastnosti jako:

- UV-stabilita
- barevná stálost
- hydrofobní vlastnost
- nízké povrchové napětí
- dobré izolační vlastnosti

1.2.3 Multikomponentní polymerní systémy plněné uhlíkovými nanotubami

Míchání již existujících polymerů se stalo novou metodou v přípravě nových materiálů s požadovanými vlastnostmi, které rozšiřují použitelnost polymerů o další aplikace. Ačkoliv některé směsi polymerů jsou zcela nebo částečně mísitelné. Ve velké většině případů vykazují směsi polymerů nemísitelnou fázi [32]. Vzhledem k narůstajícím požadavkům na aplikace polymerů, běžný způsob slučování polymerů je nedostačující. Proto, pokud usilujeme o zvýšení výkonu polymerních směsí, musíme do nich zavést nanoplňivo. Uhlíkové nanotuby (CNT) vloženy do nemísitelného a částečně mísitelného polymerního systému přitahují velkou pozornost v posledních letech. Většina studií uvádí, že CNT naplněné do multikomponentních polymerních systému vykazují vynikající elektrickou vodivost v důsledku selektivní distribuce CNT v jedné fázi, i v případě, že obsah CNT je velmi nízký [37]. Ve směsi dvou nemísitelných polymerů, může být umístěna plniva, buď na rozhraní obou fází, nebo v obou fázích. Dalším důležitým aspektem vývoje těchto multikomponentních polymerních kompozitů je afinita vodivého plniva vůči jednotlivým složkám. Bylo zjištěno, že například uhlíkové saze mají různou afinitu pro každou polymerní složku ve směsi, z toho vyplývá, že se budou rozptylovat v jedné fázi ze dvou a na rozhraní obou fází se budou hromadit [38, 39].

Obecně platí, že u nemísitelného systému je jeden polymer rozptýlen v jiném polymeru a vlivem nemísitelnosti vytváří silikonový elastomer sférické kapky. S rostoucím množstvím nemísitelné složky v matrici počet sférických kapek roste a jejich tvar se stává anizometrickým [40]. Pokud se množství silikonové elastomeru i nadále zvyšuje, vzniká ko-kontinuální fáze, která má velmi významný vliv na vytvoření vodivých cest. Přídavkem plniva do tohoto systému můžeme regulovat velikost sférických inkluzí. V mísitelném systému jsou homogenně distribuovány silikonové inkluze a systém vytváří tzv. *sea-island mikrostrukturu.*, počet inkluzí narůstá s rostoucím množstvím mísitelné složky v epoxidové matrici [41,42].

Tato práce se bude zabývat komplexní studií, vlivu morfologie na elektrické vlastnosti. Snížení množství plniva v důsledku nemísitelnosti systému může pozitivně ovlivnit nejen náročnost technologie výroby kompozitního systému, ale rovněž i ekonomickou stránku celého výrobního procesu. K popisu chování námi připravených elektricky vodivých polymerních kompozitů nám bude sloužit tzv. teorie perkolace, která se zabývá popisem chování neuspořádaných heterogenních soustav.

1.3 Nanoplňniva

Úkolem plniva (výztuže) v kompozitním materiálu je především zvýšit pevnost, tvrdost, tvarovou stálost, zlepšit zpracovatelnost, snížit hořlavost a smrštění, získat speciální požadované vlastnosti [43]. Nanoplňniva jsou plniva s částicemi o velikosti 1-100 nm a již řadu let mají velký význam v plastikářském průmyslu. Jsou v podstatě považovány za přídavné látky v pevné formě, která se liší od polymerní matrice, pokud jde o jejich složení a strukturu. Jsou obvykle složeny z anorganických materiálů, méně často z organických materiálů. Neaktivní plniva zvyšují množství materiálu a snižují ceny, a zároveň aktivní plniva přináší zlepšení v některých mechanických nebo fyzikálních vlastnostech. Tato činnost aktivních plniv může mít celou řadu příčin, jako je například vytvoření chemické vazby nebo vyplňování určitého objemu aj. [44].

V této diplomové práci jsou použity organické nanoplňniva a to uhlíkové nanotuby, což je nejperspektivnější materiál, který mají nanotechnologie k dispozici.

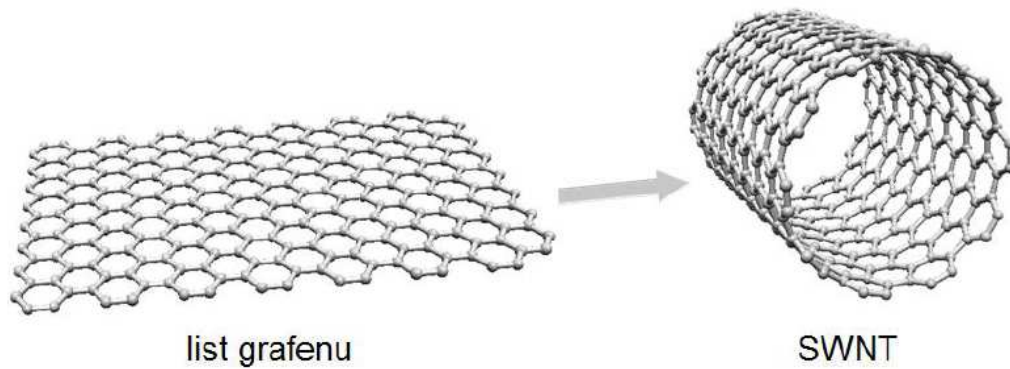
1.3.1 Uhlíkové nanotuby

Objev uhlíkových nanotub je připisován Iijimovi, jako prvnímu vědci, který v roce 1991 popsal výrobní proces vícevláknových uhlíkových nanotub (MWNT), jako výsledek náhodného procesu během testu nového procesu přípravy fullerenů C_{60} [45]. Nejvýznamnějšími vlastnostmi uhlíkových nanotub jsou obrovská pevnost v tahu, vysoká elektrická a tepelná vodivost, vysoká tepelná odolnost a vysoká mechanická poddajnost. Nutno dodat, že každá vlastnost se mění s typem, rozměrem nebo funkcionalizací dané nanotuby [46]. Například mechanická pevnost jednovláknových nanotub SWNT se při vakanci jediného C atomu snížila o 30%. Tyto vakance, ale zároveň zvyšují elektrickou vodivost nanotub. Různé typy uhlíkových nanotub vykazují různé elektrické vlastnosti, kdy některé CNT se chovají jako kovy jiné jako polovodiče. Ty jsou závislé vnitřním uspořádáním jednotlivých uhlíkových atomů v nanotubě, kterou si lze představit jako stočený grafénový list [47].

CNT obvykle vykazují velké aglomeráty v polymerní matici, protože vysoké van der Waalsovy síly mezi CNT vedou do určité míry ke zvýšení perkolacího prahu vznikem tvorbě shluku. Proto je velmi důležitá dobrá distribuce vláken, aby mohly být plně využity vlastnosti uhlíkových nanotub [48]. Pro distribuci uhlíkových nanotub existuje mnoho metod. V naší práci byla použita sonifikace při dané frekvenci a cyklu za použití rozpouštědla [49,50].

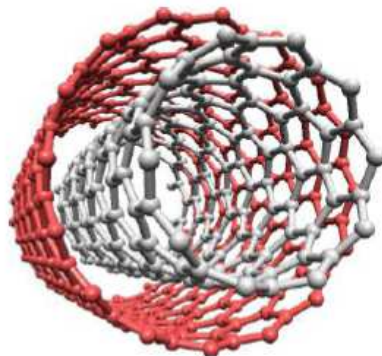
Uhlíkové nanotuby lze rozdělit na dvě skupiny:

- **Jednovláknové nanotuby** (single-walled carbon nanotubes = SWNT) - Jednovláknové uhlíkové nanotuby se skládají z jedné grafénové nanotuby složené do prostorového tvaru, který může a nemusí být na koncích uzavřený, obr. 7. Z geometrických zákonů vyplývá, že pouze ze šestiúhelníků nelze vytvořit zcela uzavřený prostorový útvar. Typická jednovláknová uhlíková nanotuba má vnitřní průměr od 1,2 do 1,4 nm, přičemž délka může dosahovat až několika μm . Představíme-li si vznik SWNT jednoduchým zkroucením planární struktury grafitu, můžeme získat několik základních topologií. Bylo zjištěno, že vlastnosti takových systémů (např. vodivost) skutečně významně závisí na jejich topologii [51].



Obr. 7 SWNT - single-walled carbon nanotubes

- **Vícevrstvé nanotuby** (multi-walled carbon nanotubes = MWNT) - Vícevrstvé MWNT jsou složeny z několika soustředných grafenových nanotub vložených do sebe. Nejjednodušším příkladem MWNT jsou dvoustěnné uhlíkové nanotuby DWNT, obr. 8. Pokud jde o vícevrstvé nanotuby, jejich vnitřní průměr je obvykle od 1 do 3 nm, vnější průměr se pohybuje mezi 2 až 20 nm. Délka těchto nanotub může být řádově v μm . Bylo zjištěno, že jednotlivé vrstvy se mohou svoji topologií lišit, takže výsledný systém může být složitou „směsí“ všech tří ideálních topologií [51].



Obr. 8 DWNT (dvojtěnné nanotuby) jako nejjednodušší příklad MWNT

Je třeba zdůraznit, že uhlíkové nanotuby jsou dnes již komerčně dostupné pro vědecké účely, ovšem jejich cena je mnohem vyšší, než je cena zlata. Další nevýhodou je fakt, že tyto nanostruktury nejsou dostupné jako čistá individua z hlediska délky, šířky, popř. počtu vrstev, ale vždy se jedná o směs vykazující nejrůznější statistické rozložení jmenovaných parametrů [52].

1.3.2 Výroba uhlíkových nanotub

Historicky nejstarším způsobem přípravy nanotub je metoda elektrického výboje mezi grafitovými elektrodami. Touto technologií je produkována směs uhlíkových nanomateriálů včetně fullerenů, kde podíl směsi SWNT a MWNT tvoří přibližně 30% získávaného materiálu [53].

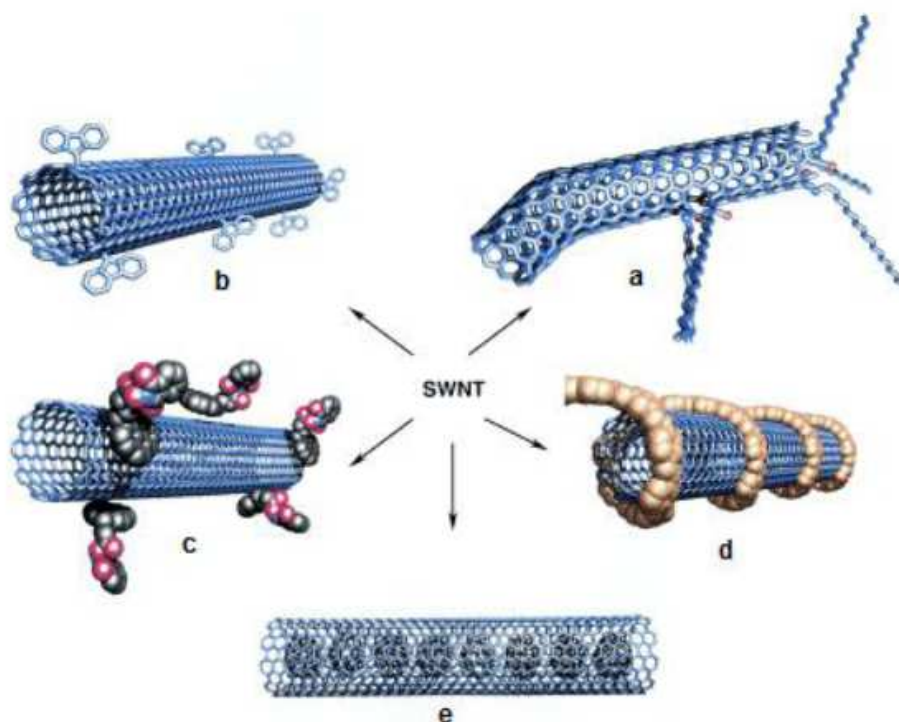
V současné době se pro výrobu uhlíkových nanotub používají tři hlavní technologie:

- **Výboj elektrického oblouku** - produkce uhlíkového materiálu - 70% nanotub, zbytek je amorfni uhlík a nanočástice katalyzátoru. Nanotuby se musí následně vhodným procesem čištění extrahovat. Výboj elektrického oblouku probíhá mezi dvěma grafitovými elektrodami v ochranné atmosféře helia, z nich jedna je naplněna katalytickým kovovým práškem - katalyzátorem (např. nikl, železo, kobalt). Katalyzátor působí jako templát, na kterém rostou nanotub. Řízením rozměru, typu katalyzátoru a reakční doby se může snadno upravovat jak průměr nanotub, tak i jejich délka.
- **Laserová ablace** - Laserová ablace používá k odpaření grafitového terče laser. Terč je rovněž naplněn katalyzátorem. Katalyzátor opět působí jako nosič, na kterém rostou nanotuby. Řízením rozměru, typu katalyzátoru a reakční doby se může snadno upravovat jak průměr nanotub, tak i jejich délka.
- **Chemická depozice par (CDV)** - Chemická depozice par (CDV) používá při reakci s uhlíkovým plynem jako katalyzátor kovové nanočástice při teplotách 500 – 900°C. Variantou tohoto procesu je pásmem podporovaná CDC (PECDV), při které mohou snadno růst vertikálně vyrovnané uhlíkové nanotuby. Touto metodou byly vytvořeny nanotuby použité v naší práci.

Nezávisle na použité metodě během přípravy CNT vznikají nečistoty, jejichž typ a množství závisí na použité technice. Většina ze zmíněných technik vytváří prášek, který obsahuje malé množství CNT. Mimo jiné obsahují jiné uhlíkové částice jako nanokrystalický grafit, amorfni uhlík, fullereny a různé kovy. Tyto nečistoty pak ovlivňují požadované vlastnosti CNT a způsobují tak vážné problémy při aplikaci. Proto je jedním ze základních problémů v oblasti CNT vyvinutí efektivních a jednoduchých čistících metod. Většina ze základních čistících metod je založena na čištění vyrobených CNT pomocí kyselin [54].

1.3.3 Funkcionalizace uhlíkových nanotub

I přesto, že uhlíkové nanotuby mají sami o sobě jedinečné vlastnosti, je nutné je pro většinu aplikací funkcionalizovat. Funkcionalizací se rozumí modifikace povrchu uhlíkových nanotub tak, aby byly schopné na sebe vázat další organické nebo anorganické molekuly a tím měnit své vlastnosti (povrchovou aktivitu). Jedná se obvykle o zvýšení rozpustnosti a biokompatibility CNT nebo dosažení požadovaných fyzikálních a chemických vlastností [55]. Možnosti funkcionalizace jsou uvedeny na obr 9.



Obr. 9 Možnosti funkcionalizace jedinstěnných nanotub - SWNT. a) funkcionalizace v místě defektu, b) kovalentní funkcionalizace bočních stěn, c) nekovalentní funkcionalizace surfaktanty, d) nekovalentní exohedrálční funkcionalizace polymery, e) endohedrálční funkcionalizace (např. fulleren C_{60})

Funkcionalizaci lze rozdělit do dvou skupin:

- **Funkcionalizace endohedrání (vnitřní)** – nanotuby jsou funkcionalizovány za pomoci chemického vyplnění nanočásticemi
- **Funkcionalizace exohedrání (vnější)** – zde jsou funkcionalizovány stěny nanotub. Tuto skupinu lze ještě rozdělit do tří skupin podle mechanismu vazby různých skupin a látek na povrch stěn. Jsou to kovalentní funkcionalizaci navázáním funkčních skupin na konce nanotub, kovalentní funkcionalizace bočních stěn a nekovalentní funkcionalizace např. potažením polymery [56].

Plný potenciál ve využití CNT jako kompozitního prvku záleží hlavně na dvou faktorech. Na účinné dispergaci CNT v polymerní matrici a na charakteru a úrovni interakcí mezi CNT a polymerem [57]. Aplikace CNT jako nukleačních center je omezena pro jejich častý výskyt ve tvaru shluku. Bylo navrženo velmi mnoho metod, jak rozdispergovat shluky nanotub včetně funkcionalizace kovalentními i nekovalentními vazbami, kyselinami nebo polymerními materiály.

2 NANOKOMPOZITY S UHLÍKOVÝMI NANOTUBY

Uhlíkové nanotuby patří do skupiny velmi slibných materiálů pro využití v širokém spektru aplikací díky svým jedinečným elektrickým, mechanickým, chemickým a dalším vlastnostem. Své uplatnění nacházejí také jako multifunkční nanokompozitní materiály. Díky těmto vlastnostem se řadí uhlíkové nanokompozity mezi zcela mimořádné materiály pro použití v chemickém průmyslu a v kombinaci s elektrickou vodivostí jsou pozoruhodným materiálem pro elektrochemii [58].

2.1 Elektrické vlastnosti uhlíkových nanokompozitů

Elektrické vlastnosti charakterizují chování kompozitu ve stejnosměrném (DC) a střídavém (AC) elektrickém poli. Tato práce se zabývá studiem specifické elektrické vodivosti v AC a DC elektrickém poli a také studiem dielektrických vlastností nanokompozitních materiálů [59].

2.1.1 Elektrická vodivost uhlíkových nanokompozitů

Elektrická vodivost je fyzikální veličina, která popisuje vedení elektrického proudu daným materiálem. Polymery vykazují velmi nízké hodnoty specifické vodivosti (10^{-12} - 10^{-15} S cm^{-1}), proto jsou označovány za izolanty. Nicméně tato vodivost může být zvýšena přidáním vodivých plniv v polymerní matici. Aby se stal kompozit elektricky vodivý, musí obsahovat takové komponenty, které vykazují dobrou elektrickou vodivost a jsou vodiči [60,61].

Specifická elektrická vodivost je popsána vztahem (1),

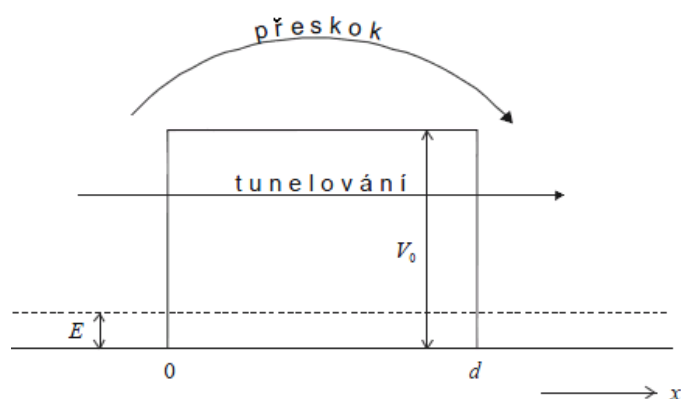
$$i = \sigma \cdot E \tag{1}$$

,kde i je proudová hustota, σ je specifická elektrická vodivost, E je intenzita elektrického pole.

Elektronovou vodivost v kompozitech můžeme popsat přeskokovým nebo tunelovacím mechanismem, Obr 10. Vzdálenost mezi dvěma sousedními částicemi je rozhodující pro přenos náboje. Při nízké koncentraci částic vodivého plniva jsou částice od sebe separovány vrstvou nevodivé matrice a přenos náboje se děje na principu tunelování nebo přeskočků [62].

Tunelovací mechanismus - jestliže nastane stav, že dvě částice budou od sebe dále než 10 nm, elektrická vodivost bude definována pouze vodivostí matrice. Jestliže se tato vzdálenost zmenší pod 10 nm, můžeme předpokládat s jistou pravděpodobností, že dochází k přenosu náboje pomocí tohoto mechanismu. Tento jev nastává při vysoké intenzitě elektrického pole a proud protékající skrz kompozit je i_{tunel} .

Skokový mechanismus – o tomto jevu lze hovořit v souvislosti, kdy je přenos tepelně iniciován a skrze kompozit je protékající proud označován i_{skok} .



Obr. 10 Princip tunelování a přeskočů

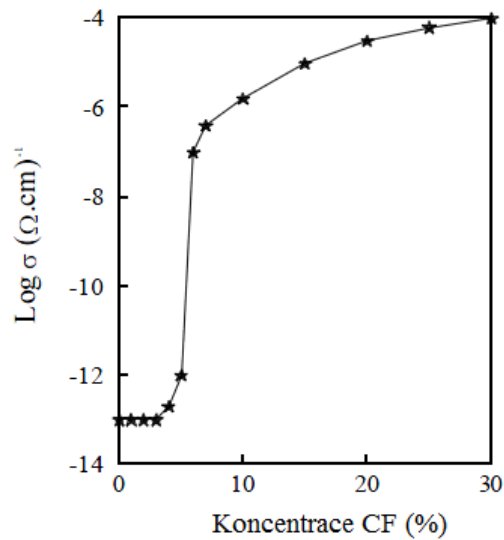
Elektron ve formě vlny s kinetickou energií narazí na potenciálovou bariéru výšky h a šířky d . Existuje jistá pravděpodobnost, že se elektron ocitne na druhé straně bariéry. Tomuto jevu se říká tunelovací mechanismus a závisí na výšce a šířce potenciálové bariéry, ale není závislý na teplotě [63,64].

Elektrická vodivost multikomponentních polymerních kompozitů je závislá na geometrických parametrech plniva, na kvalitě jejich vzájemných kontaktů, neboli homogenitě vodivých částic v kompozitu a interakcí mezi plnivem a matricí. Tvorba vodivé sítě v kompozitu je ovlivněna nejen objemovým podílem plniva, ale také podmínkami přípravy. V případě nemísitelných systémů může působit nanoplivo jako povrchově aktivní látka.

2.1.2 Perkolační teorie

Perkolační teorie se zabývá výpočtem pravděpodobnosti vytvoření vodivých cest nebo řetězců v matrici kompozitu. Hlavním faktorem určujícím vodivost daného kompozitního materiálu je koncentrace plniva a jeho kritický podíl, který se nazývá perkolační práh. Znamená to, že se vytvoří první vodivý řetězec, ve kterém jsou částice plniva v přímém kontaktu [65,66].

Zvyšováním koncentrace částic plniva v polymerním nanokompozitu až do koncentrace, kdy se částice začnou dotýkat a vytvářet makroskopickou síť vodivých řetězců (oblast perkolace) vzroste vodivost nanokompozitu o několik řádů, obr. 11.



Obr. 11 vytváření vodivých cest [66]

Závislost vodivosti na koncentraci plniva lze popsat pomocí perkolační teorie. Podle perkolační teorie se vodivost nanokompozitu pod perkolačním prahem řídí vztahem 2., kdy při objemovém podílu plniva menším než kritickém je hodnota vodivosti nanokompozitu se pomalu blíží k hodnotám čisté matrice. Vzdálenosti mezi částicemi jsou velké a přenos náboje není možný [67]. Vodivost se s rostoucí koncentrací zvyšuje jen mírně.

$$\sigma_c = \sigma_m (\varphi_{krit} - \varphi_f)^{-q} \quad (2)$$

,kde φ_{krit} je kritický objemový podíl při perkolačním prahu, φ_f je objemový podíl plniva, q je kritický exponent pod oblastí perkolačního prahu.

Při postupném zvyšování objemového podílu vodivého plniva, dojdeme ke kritickému objemovému podílu, kde hodnota vodivosti skokem vzroste téměř na hodnotu vodivosti čístejšího plniva a platí vztah (3),

$$\sigma_c = \sigma_f (\sigma_m / \sigma_f)^s \quad (3)$$

kde σ_m je vodivost matrice [$S \text{ cm}^{-1}$], s je kritický exponent pro oblast perkolace.

Podle perkolační teorie se vodivost kompozitu a koncentrace vodivého plniva nad perkolačním prahem řídí vztahem (4),

$$\sigma_c = \sigma_f (\varphi_f - \varphi_{krit})^t, \quad (4)$$

kde σ_c je vodivost kompozitu [$S \text{ cm}^{-1}$], σ_f je vodivost plniva [$S \text{ cm}^{-1}$], φ_f je objemový podíl plniva (%), φ_{krit} je objemový podíl plniva na perkolačním prahu (%), t je kritický exponent pod oblastí perkolačního prahu. Obvykle se předpokládá, že kritický exponent t nezávisí na typu perkolace, ale jen na dimenzi prostoru [68].

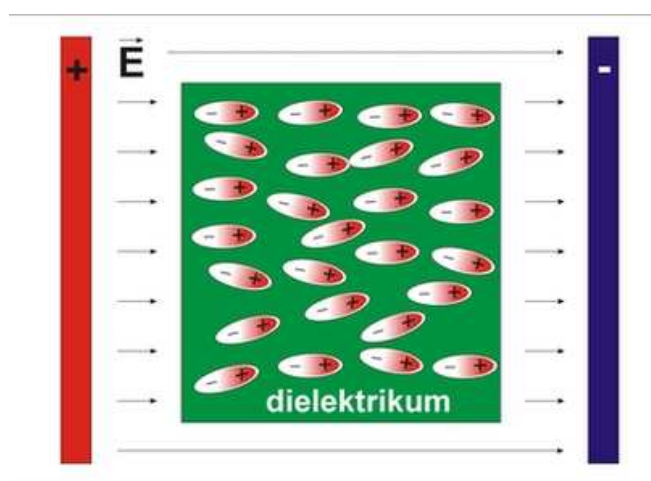
2.2 Dielektrické vlastnosti

Dielektrika jsou izolanty, které mají schopnost polarizace. Tyto látky objevil roku 1873 Faraday a zavedl pojem dielektrikum (z řeckého dia = skrz), aby se dala označit látka, skrze kterou může procházet elektrické pole. Přestože dielektrikum neobsahuje žádné volné elektrické náboje a jeví se navenek jako neutrální, je složeno z velkého množství elementárních částic, které elektrický náboj obsahují (např. atomy, funkční skupiny, ionty apod.). Vnější elektrické pole, které působí na elementární částice v dielektriku, ovlivňuje rozložení elektrického náboje v dielektriku. Změněné rozložení nábojů pak zpětně ovlivňuje působící pole. Vložení dielektrika do elektrického pole nastává jev, který se nazývá polarizace dielektrika [69].

2.2.1 Polarizace dielektrika

Vložení dielektrika do elektrického pole nastává jev, který se nazývá polarizace dielektrika, obr. 12. Polarizace dielektrika může mít různý **mechanismus**:

- posuv elektronů vůči kladným jádrům tzv. *elektronová polarizace*
- vzájemný posuv atomů v molekule tzv. *atomová polarizace*
- natočení dipólů ve směru elektrického pole tzv. *orientační polarizace* [70]
- u heterogenních systémů je dominantní polarizace na mezifázovém rozhraní, kdy dochází k akumulaci nosičů náboje na mezifázovém rozhraní a nazývá se *mezifázovou polarizací* nebo jako Maxwell-Wagner-Sillarsova polarizace [70].

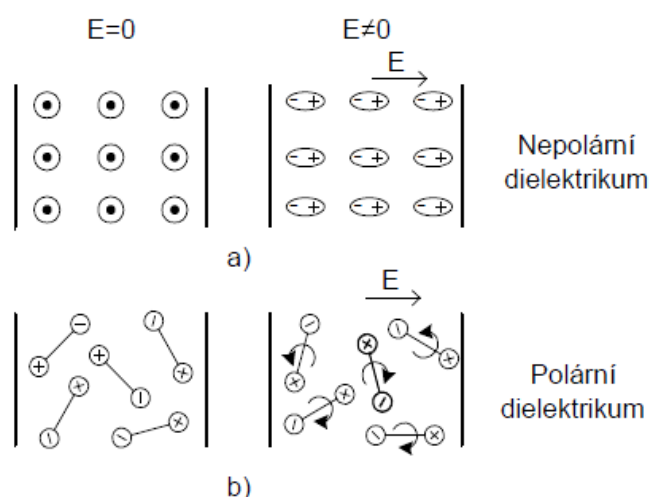


Obr. 12 Polarizace dielektrika

Pro vysvětlení chování dielektrika v elektrostatickém poli budeme rozlišovat dva případy dielektrik a to **polární** a **nepolární** dielektrikum. Jako polární dielektrikum označujeme dielektrika, jejichž molekuly mají náboje rozloženy tak, že jako celek vykazují vlastnosti elektrického dipólu a mají tedy vlastní elektrický dipólový moment. Příkladem je molekula vody, amoniak, kyselina chlorovodíková. Není-li polární dielektrikum v elektrickém poli, jsou vektory těchto dipólových momentů nahodile orientovány. Po vložení polárního dielektrika do vnějšího elektrostatického pole se jeho molekuly budou stáčet vlivem rotačního účinku sil pole tak, aby směr vektorů jejich dipólového momentu se shodoval se směrem intenzity vnějšího elektrostatického pole [69].

Dielektrika, jejichž atomy a molekuly nemají vlastní elektrické dipólové momenty, nazýváme nepolární dielektrika. Po vložení nepolárních dielektrik do vnějšího elektrosta-

tického pole probíhá jejich polarizace odlišným mechanismem, obr. 13. Síly vnějšího pole způsobí prostorové přerozdělení kladného a záporného náboje tak, že atomy nebo molekuly ve vnějším poli získají dipólový moment. Vzniklý dipól lze představit tak, že těžiště kladného náboje se posune ve směru těžiště záporného náboje proti směru vektoru intenzity elektrostatického pole. Směr vektoru dipólových momentů je proto shodný se směrem vektoru intenzity elektrického pole [72]. Tento druh polarizace je označován jako **iontová polarizace**, popř. jako orientační polarizace, neboť polarizace vzniká orientací dielektrika. Vlastní dipólové momenty polárních dielektrik jsou o několik řádů větší ve srovnání s indukovanými momenty nepolárních dielektrik. **Orientační polarizace** je závislá také na jiných vlivech, především tepelném pohybu částic nebo vzájemné působení částic. To způsobuje, že polarizace dielektrika není nikdy úplná, tzn., nedojde k úplnému natočení všech částic ve směru působícího pole [73].



Obr. 13 Dielektrikum v elektrickém poli

a) Elektronová polarizace, b) Orientační (dipólová) polarizace

2.3 Tepelné vlastnosti

Tepelné vlastnosti polymerů jsou určovány především strukturou makromolekul. Rozhodujícím způsobem ovlivňuje tepelné vlastnosti poměr hlavních vazebných sil působících podél molekulárních řetězců k vedlejším vazebným silám, které působí mezi atomy sousedních molekul. Velký význam má tvar jednotlivých makromolekul, jejich vzájemné uspořádání (amorfní nebo částečně krystalická struktura), pohyblivost molekul a molekulárních segmentů atd. [74]. Tato diplomová práce se zabývá studiem tepelné vodivosti nanokompozitů.

2.3.1 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost nám charakterizuje schopnost látek vést teplo. Mechanismus tepelné vodivosti závisí na struktuře materiálů. Zatímco v kovech je přenos tepelné vodivosti pomocí volných elektronů, v nekovových materiálech, polymerech, je teplo vedeno pomocí fononů. Tepelná vodivost představuje rychlost, s jakou se teplo šíří z jedné zahřáté části látky do jiných, chladnějších částí. Tepelná vodivost se značí řeckým písmenem λ a její základní jednotka je $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$. Tepelná vodivost také závisí na struktuře látek, vlhkosti, měrné hmotnosti a elektrickém poli [75]. Zákon, který definuje tepelnou vodivost, se nazývá Fourierův zákon vedení tepla a jeho základní tvar je dán rovnicí (5),

$$q = -\lambda \text{ grad}T \quad (5)$$

kde λ je tepelná vodivost $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$, ∇T je gradient teploty $[\text{K m}^{-1}]$, q je intenzita toku tepla $[\text{W.m}^{-2}]$.

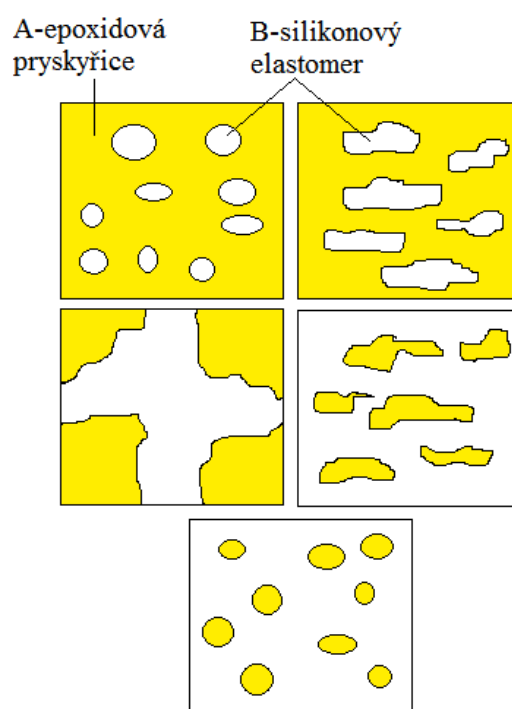
Tepelná vodivost hmoty, tedy její schopnost vést teplo, udává množství tepla ve W, které projde při ustáleném stavu zkoušenou deskou jednotkové plochy a tloušťky za 1 s při teplotním gradientu 1K m^{-1} [76].

Pro měření tepelné vodivosti se využívají metody stacionární a nestacionární. Základ těchto metod je stejný. Teplo přechází od povrchu vyhřívané desky, válce nebo koule izolační vrstvou k chladnějšímu povrchu, kde se odvádí. Při měření se pak zjišťuje tloušťka vzorku, obě povrchové teploty a množství tepla nejčastěji převodem elektrické energie spotřebované ve vyhřívacím zařízení. Na starších přístrojích se určovalo množství tepla z

oteplení nebo ochlazení a množství přiváděné kapaliny [77,78]. Tepelná vodivost polymerů je důležitá pro stanovení parametrů zpracování a je zásadní pro pochopení toku taveniny při ochlazení polymerních materiálů v průběhu tvarovacího procesu. Kromě toho, tato vlastnost je důležitá pro konkrétní aplikace. V případě směsí kompozitu, je zajímavé pozorovat, jak zavedení nových prvků ovlivňuje tuto vlastnost. Stejně jako ve všech tepelných vlastnostech polymerů, tepelná vodivost je závislá na hustotě, molekulové hmotnosti, stupni krystalinity, orientaci plniva a na dalších faktorech. V našem případě bude tepelná vodivost ovlivňována nejenom interakcí: mezi uhlíkovými nanotubami a uhlíkovými nanotubami a polymerem, ale také interakcí polymer/polymer.

2.4 Morfologie multikomponentních polymerních systémů

Pokud použijeme při přípravě multikomponentních polymerních systémů dva polymery. Polymer A je epoxidová pryskyřice, polymer B je silikonový elastomer. S nízkým obsahem polymeru B tvoří polymer B sférické kapky (kuličky). S rostoucím množstvím polymeru B se velikost sférických kapek zvětšuje a jejich tvar se stává anizometrickým. S dalším rostoucím obsahem polymeru B se struktura systému mění v ko-kontinuální. S dalším rostoucím množstvím polymeru B se struktura převrátí a dominantním polymerem je polymer B a polymer A tvoří sférické kapky. U částečně mísitelného polymeru dochází jen ke vzniku kapek ve tvaru anizometrického, další struktura nevzniká. Ke vzniku těchto struktur dochází s vyšším obsahem částečně mísitelného polymeru než by tomu bylo u nemísitelného polymeru. Vznik těchto struktur vidíme za pomoci Skenovací Elektronové Mikroskopie.



Obr. 14 Struktura nemísitelných multikomponentních polymerních systémů

2.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací neboli rastrovací elektronový mikroskop slouží k prohlížení povrchových detailů buněk a dalších struktur. Funguje na principu ohybu a lomu elektronového paprsku v elektromagnetickém poli. Základním principem elektronové mikroskopie je to, že světelné paprsky jsou zde nahrazeny svazkem urychlených elektronů, jejichž vlnová délka je závislá na urychlujícím napětí. Tato vlnová délka je mnohem nižší, než vlnová délka světla [79].

Rozeznáváme dva základní typy elektronových mikroskopů – transmisní a skenovací. Ve skenovacím (rastrovacím) elektronovém mikroskopu (SEM) neprochází svazek elektronů preparátem (jako je tomu u transmisního elektronového mikroskopu), ale řádkuje (rastruje) po jeho povrchu. Nutnou podmínkou pro tento typ mikroskopie je to, že povrch preparátu musí být elektricky vodivý, a proto se pokovuje zlatem. Získaný obraz je pak díky velké hloubce ostrosti zdánlivě trojrozměrný. Rozlišovací schopnost skenovacího elektronového mikroskopu je menší než u transmisního elektronového mikroskopu a činí 5 – 10 nm, výhodou je však velká hloubka ostrosti [80].

3 APLIKACE NANOKOMPOZITŮ

Od publikace Iijimova objevu se CNT začaly v širokém měřítku používat v mnoha aplikacích díky svým jedinečným vlastnostem. Aplikace je dána právě strukturou CNT. Možné aplikace CNT zahrnují vodivé vrstvičky, solární články, displeje, senzory, atd.

Nanotuby jsou používány k výrobě vodivých plastů pro jejich velký poměr mezi délkou a průměrem, kdy je zapotřebí mnohem menšího množství plniva k dosažení určité úrovně vodivosti. Toho se využívá v materiálech používaných ke stínění, k rozptylu elektrostatického náboje a pro různé antistatické (i průhledné) nátěry a materiály pohlcující radarové záření [81]. Dobré tepelné vodivosti se také využívá tam, kde je potřeba převést teplo z jednoho místa na druhé. Například ve výpočetní technice, kde teploty nechlazených procesorů překračují teploty 100 °C. Zajímavé využití mají i pro stávající elektroniku v oblasti chlazení. Využijeme výjimečné tepelné vodivosti podél nanotub a malého přestupu mezi jednotlivými nanotubami, dávají tak možnost odvádět teplo z malého horkého jádra procesoru na větší plochu.

V poslední době se do uhlíkových kompozitů přidávají uhlíkové nanotuby, aby se zvětšila lomová houževnatost laminátu, nanotuby totiž přemostí trhlínu. CNT také zlepšují antibalistické vlastnosti tkanin. Samozřejmě najdou využití jako výztužná vlákna, protože mají řádově 100x vyšší mez pevnosti při 6x nižší hmotnosti, tj. 600x vyšší poměr pevnosti ke hmotnosti než v případě oceli. V oblasti nanokompozitních materiálů se jedná např. o výrobu lehkých raketoplánů nebo vesmírných výtahů z nanokompozitů s obsahem CNT, které mají výborný poměr mezi pevností a hmotností [82]. Nanokompozitní materiál CNT v epoxidové matici se využívá na výrobu listů větrných elektráren nebo v leteckém průmyslu na zesílení trupu letadel. Stále více se používají nanomateriály v otěru vzdorných a korozi vzdorných povlacích.

Vysoká elektrická vodivost nanotub, umožňuje přípravu elektrovodivých kompozitních materiálů s vysokými mechanickými vlastnostmi. Jako jeden z příkladu využití těchto vlastností, lze uvést nanokompozitní materiál MWCNT/polydialkylsiloxan, který vykazuje vysokou elektrovodivost, elasticitu a možnost použití tohoto materiálu jako flexibilního emitoru elektronu [83]. Nanotuby mohou sloužit jako paměťový prvek v budoucnu. Molekula fullerenu uvnitř, z obou stran uzavřené nanotuby vytvoří dva stabilní stavy: fulleren na jednom/druhém konci tuby = jeden bit – přepínání/čtení elektrickým polem.

4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je napsat literární rešerši na dané téma. Připravit nemísitelné a částečně mísitelné multikomponentní polymerní nanokompozity. Jako matrice byly použity kombinace epoxidové pryskyřice a silikonového eleastomeru a kombinace epoxidové pryskyřice a silikon-epoxidové pryskyřice. Jako plnivo bylo použito různé objemové množství uhlíkových nanotub.

Cílem bylo na takto připravených polymerních nanokompozitech naměřit elektrické vlastnosti ve střídavém a stejnosměrném elektrickém poli a porovnat specifickou elektrickou vodivost jednotlivých nanokompozitů CNT/epoxid/silikon a CNT/epoxid/silikon-epoxid v závislosti na koncentraci plniva. Dále také stanovit dielektrické vlastnosti v závislosti na frekvenci při změně směšovacího poměru jednotlivých složek a koncentraci uhlíkových nanotub. V neposlední řadě porovnat tepelnou vodivost jednotlivých připravených polymerních nanokompozitů CNT/epoxid/silikon a CNT/epoxid/silikon-epoxid v závislosti na různém směšovacím poměru složek s konstantním množstvím uhlíkových nanotub.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 PŘÍPRAVA MULTIKOMPONENTNÍCH NANOKOMPOZITŮ

Polymerní multikomponentní nanokompozity plněné uhlíkovými nanotuby byly připraveny optimalizovaným technologickým postupem. Tento technologický postup je detailně popsán v následující kapitole. Jako matrice pro přípravu polymerních nanokompozitů byla vybrána epoxidová pryskyřice, silikonový elastomer a silikon-epoxidová pryskyřice. V závislosti na chemické struktuře matrice, použitém tvrdidle a případně přídavku modifikujících složek, mají tyto polymerní multikomponentní nanokompozity velmi široký rozsah vlastností v různých aplikacích.

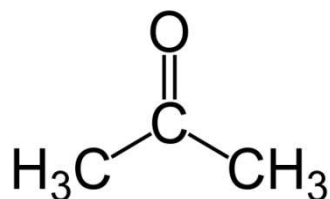
5.1 Materiál a zařízení

Plnivo použité v multikomponentních polymerních nanokompozitech byly vícečetné uhlíkové nanotuby, které byly vyrobeny metodou CVD z Conyuan Biochemical Technology Co. LTD. (Taiwan) – Multi-wall Carbon Nanotubes MWCNT s 2040 COA. Toto plnivo bylo zvoleno, protože kombinuje vlastnosti, kterými je vysoká pevnost, dobrá elektrická a tepelná vodivost a při zpracování se uhlíkové nanotuby dobře zamíchávají, s použitím sonifikace, do použité matrice. Jejich další vlastnosti jsou popsány v tabulce 1.

Tab. 1 Základní vlastnosti uhlíkových nanotub

| | |
|------------------------|--|
| Specifická hustota | 1.9 g/cm ² [wink.47] |
| Čistota nanotub | ≥ 95% |
| Vnější průměr | 20-40 nm |
| Obsah amorfního uhlíku | < 2% |
| Obsah prachu | ≤ 0.2% |
| Délka | 5 – 15 μm |
| Elektrická vodivost | 10 ⁴ S/cm |
| Tepelná vodivost | 2800 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

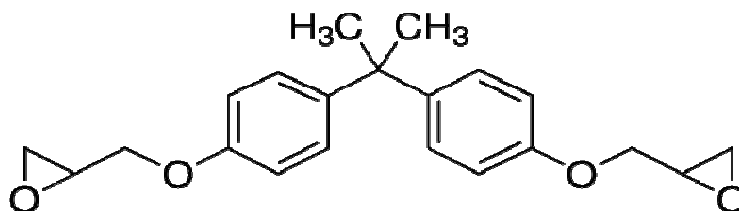
Funkcionalizace uhlíkových nanotub způsobuje nejen změnu jejich chemické reaktivity, ale také změnu jejich mechanických, tepelných a transportních vlastností. K funkcionalizaci jsme použili aceton (propan-2-on), obr. 14. Je to bezbarvá kapalina charakteristického zápachu, hořlavá s vodou neomezeně mísitelná. Používá se jako rozpouštědlo organických látek. Reaktivitu acetonu způsobuje přítomnost karbonylové skupiny.



Obr. 15 Strukturní vzorec acetonu

Pro přípravu multikomponentního polymerního systému ze dvou vzájemně nemísitelných složek, byla jako matrice použita epoxidová pryskyřice DGEBA D3415 a silikonový elastomer SYLGARD 184.

Epoxidová pryskyřice DGEBA D3415 (Sigma Aldrich, USA) s epoxidovým hmotnostním ekvivalentem 172 – 176 g, obr. 15. Tato matrice byla vybrána pro její vynikající vlastnosti, jakými jsou vysoká tepelná a chemická odolnost, vysoká pevnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům, vynikající přilnavost na různé povrchy a také kvůli jednoduchému vytvrzování bez vzniku těkavých látek.

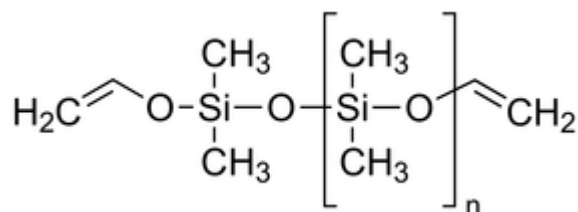


Obr. 16 Strukturní vzorec Bisphenol A diglycidyl ether

Silikonový elastomer Sylgard 184 (S184), transparentní silikonový elastomer na bázi polydimetylsiloxanu, který je vhodný pro elektronické aplikace kvůli svým výborným dielektrickým vlastnostem. Vlastnosti Sylgard 184 jsou popsány v tabulce 2. Strukturální vzorec znázorňuje obr. 16. Přesné chemické složení látky není známo, neboť se jedná o komerční přípravek, takže se jedná o směs různých látek, aby se docílilo požadovaných vlastností.

Tab. 2 Vlastnosti silikonového elastomeru Sylgard 184

| | |
|------------------------------|----------------------------|
| Dielektrická pevnost | 21kV/mm |
| Dynamická viskozita při 25°C | 3900 mPa.s |
| Specifická hustota (25°C) | 1.03 |
| Tepelná vodivost | 0.18W/mK |
| Povrchový odpor | $1.2 \cdot 10^{12}$ Ohm/cm |
| Teplotní rozsah | -45°C - 200°C |



Obr. 17 Strukturální vzorec Sylgard 184

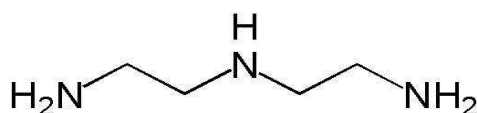
Pro přípravu multikomponentního polymerního systému z částečně mísitelných složek byla jako matrice použita již zmiňovaná epoxidová pryskyřice DGEBA a silikon-epoxidová pryskyřice SilikononEF.

Silikon-epoxidová pryskyřice SilikononEF(SEF) je čirý kapalný silikon-epoxidový hybridní systém. Má vynikající odolnost proti korozi, odolnost proti povětrnostním vlivům a je vysoce odolný vůči chemikáliím. Co se týká této látky, taky se jedná o komerční vzorek, kde neznáme přesné složení.

Tab. 3 Vlastnosti Silikopon EF

| | |
|---------------------------------|------------|
| Obsah netěkavých složek | 98% |
| Viskozita (25°C) | 1500 mPa.s |
| Epoxidový hmotnostní ekvivalent | 450g |

Pro vytvrzení pryskyřice jsme zvolili tvrdidlo *dietylentiain DETA (Sigma Aldrich, USA)*, které se řadí mezi alifatické aminy, obr. 17, jsou levné, mají nízkou viskozitu, velmi snadno se s nimi pracuje a reakce probíhá již za pokojové teploty.



Obr. 18 Strukturální vzorec Dietylentiain

5.2 Technologický postup přípravy uhlíkových multikomponentních nanokompozitů

Na přípravu multikomponentních polymerních systémů bylo potřeba navázat potřebného množství epoxidové pryskyřice do baňky, do ní bylo následně vloženo požadované množství druhé složky (nemísitelný systém - Sylgard 184, částečně mísitelný - SilikoponEF). Baňka s oběma složkami byla vložena do vyhřáté olejové lázně na 80°C. Pomocí mechanické míchačky (Heidolph RZR 2052 control, Německo) a kotvového míchadla byl systém míchán při 300 otáčkách za minutu po dobu 1 h. Celá příprava tohoto systému proběhla pod vakuem za pomoci membránové vývěvy, kvůli omezení tvorby bublin. Výsledný systém byl následně nalit do 50 ml kádinky a ochlazen na pokojovou teplotu. V průběhu míchání multikomponentního polymerního systému docházelo k dispergaci nanotub ve stejném časovém rozsahu. Požadované množství nanotub pro přípravu kompozitu bylo vloženo do 50 ml kádinky a společně s 20 ml acetonu byly funkcionalizovány pomocí ultrazvukové míchačky (UP 400s, Hielscher, Německo) po dobu 1 hodiny při amplitudě 0.4 a cyklu 40.

Po uplynutí požadované doby byly tyto rozdispergované nanotuby v acetonu přelity do kádinky s multikomponentním polymerním systémem a všechny složky byly funkciona-

lizovány při amplitudě 90 a cyklu 0.9 po dobu 3 minut. Pro lepší rozdispergování byla vložena tato kádinka s multikomponentním polymerním systémem a nanotubami do ultrazvukové lázně po dobu 20 minut. Poté byla kádinka se systémem a nanotubami vložena do sušárny (UFE 400 Memmert, Německo) při teplotě 58°C po dobu 2 dnů (s občasným promícháním systému). Kde došlo k odstranění zbytků acetonu, který by nám bránil v zesíťování systému. Do nemísitelného i částečně mísitelného systému s odstraněným acetonem bylo vloženo tvrdidlo DETA v poměru 100:6 (vypočítáno podle stochiometrického poměru). Celý systém byl zamíchán a vložen do formy. Forma byla vložena do sušárny (UFE 400 Memmert, Německo), kde se systémy nechaly vytvrzovat po dobu 8 h při teplotě 58°C.

Množství jednotlivých složek kompozitu bylo počítáno dle vztahů (9), (10), (11),

$$\rho_c = \rho_f \varphi_f + \rho_m \varphi_m \quad (9)$$

$$w_f = \frac{\rho_f}{\rho_c} \varphi_f ; w_m = \frac{\rho_m}{\rho_c} \varphi_m \quad (10)$$

$$m_f = w_f m_c ; m_m = w_m m_m \quad (11)$$

kde ρ_c je hustota kompozitu, ρ_f je hustota plniva-uhlíkových vláken, ρ_m je hustota matrice, φ_f je objemový podíl plniva, φ_m je objemový podíl matrice, w_f je hmotnost podíl plniva, w_m je hmotnostní podíl matrice, m_f je hmotnost plniva, m_c je hmotnost kompozitu, m_m je hmotnost matrice.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Elektrické vlastnosti

Pro testování elektrických vlastností byly použity vzorky ve tvaru válce, s rozměry: průměr = 16 mm a výška 3 mm. Elektrické vlastnosti byly zkoumány, jak ve stejnosměrném tak i ve střídavém elektrickém poli. Ve stejnosměrném elektrickém poli (DC) byl měřen stejnosměrný elektrický odpor. Dielektrické vlastnosti uhlíkových nanokompozitů byly měřeny ve střídavém elektrickém poli (AC).

6.1.1 Měření ve stejnosměrném elektrickém poli (DC)

Pro měření vzorků ve stejnosměrném elektrickém poli byl používán elektrometr (Keithley 6517A, USA). Na základě proudových charakteristik byla vypočítána specifická elektrická vodivost σ_{DC} dle vztahu (12),

$$\sigma_{DC} = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{A} \quad (12)$$

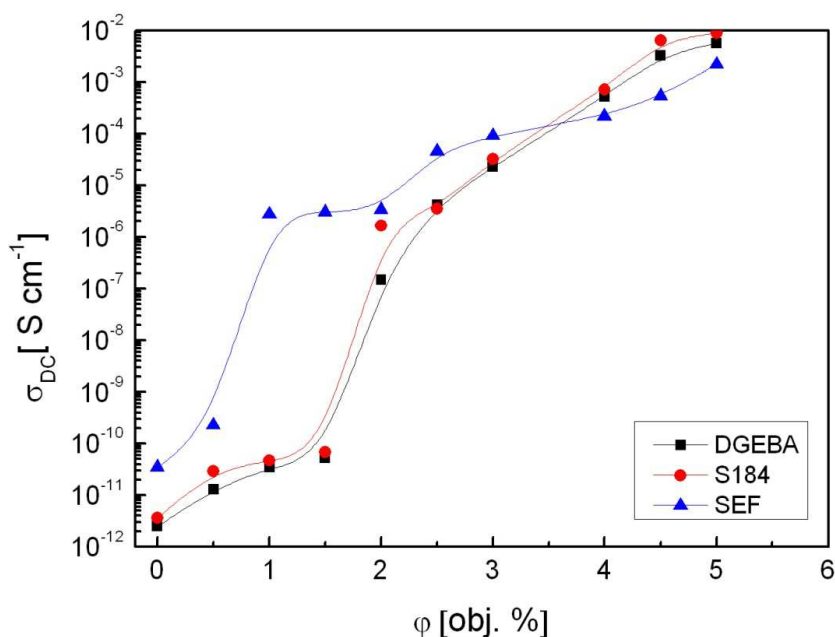
kde I je elektrický proud, U je napětí, A je plocha elektrod a d je tloušťka vzorku

Elektrická vodivost multikomponentních polymerních systémů závisí nejenom na obsahu plniva uhlíkových nanotub, ale také na kontinuitě fází v systému. Specifická elektrická vodivost se přímo vztahuje k morfologii vodivých sítí, tj. k lokalizaci vodivých plniv.

Prvním cílem této DP bylo stanovit konstantní množství uhlíkových nanotub, kterým byly plněny multikomponentní polymerní systémy. Závislosti stejnosměrné vodivosti na koncentraci uhlíkových nanotub pro 3 kompozitní systémy jsou uvedeny na grafu č. 1 a vypočtené hodnoty vodivosti jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Specifická elektrická vodivost kompozitu z čistých složek DGEBA, S184, SEF plněných uhlíkovými nanotubami

| φ (obj. %) | Specifická elektrická vodivost, σ_{DC} | | |
|--------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | DGEBA | S184 | SEF |
| 0 | $(3.03 \pm 0.71) \times 10^{-12}$ | $(3.65 \pm 0.47) \times 10^{-12}$ | $(3.45 \pm 0.71) \times 10^{-11}$ |
| 0.5 | $(1.29 \pm 0.06) \times 10^{-11}$ | $(2.89 \pm 0.31) \times 10^{-11}$ | $(2.29 \pm 0.31) \times 10^{-10}$ |
| 1 | $(3.45 \pm 0.37) \times 10^{-11}$ | $(4.76 \pm 0.18) \times 10^{-11}$ | $(2.73 \pm 0.22) \times 10^{-6}$ |
| 1.5 | $(5.23 \pm 0.11) \times 10^{-11}$ | $(6.89 \pm 0.24) \times 10^{-11}$ | $(3.05 \pm 0.15) \times 10^{-6}$ |
| 2 | $(1.5 \pm 0.36) \times 10^{-7}$ | $(1.65 \pm 0.40) \times 10^{-6}$ | $(3.39 \pm 0.09) \times 10^{-6}$ |
| 2.5 | $(4.2 \pm 0.34) \times 10^{-6}$ | $(3.54 \pm 0.54) \times 10^{-6}$ | $(4.53 \pm 0.45) \times 10^{-5}$ |
| 3 | $(2.34 \pm 0.51) \times 10^{-5}$ | $(3.21 \pm 0.20) \times 10^{-5}$ | $(9.18 \pm 0.12) \times 10^{-5}$ |
| 4 | $(5.21 \pm 0.12) \times 10^{-4}$ | $(7.21 \pm 0.27) \times 10^{-4}$ | $(2.18 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ |
| 4.5 | $(3.23 \pm 0.13) \times 10^{-3}$ | $(6.43 \pm 0.06) \times 10^{-3}$ | $(5.34 \pm 0.20) \times 10^{-4}$ |
| 5 | $(5.67 \pm 0.30) \times 10^{-3}$ | $(8.98 \pm 0.34) \times 10^{-3}$ | $(2.21 \pm 0.57) \times 10^{-3}$ |



Graf 1 Závislost specifické elektrické vodivosti kompozitu na různém množství uhlíkových nanotub v kompozitu

Z průběhu křivek lze vidět, že přechod z nevodivého do vodivého stavu se odehrává na relativně úzkém koncentračním úseku u všech připravených kompozitů, což je dáno tvarem plniva, tedy jeho štíhlostním poměrem. Všechny kompozity byly připraveny stejným technologickým postupem. Neboť hodnoty elektrické vodivosti se pohybují u DGEBA a S184 v přibližně stejných hodnotách, u SEF je tato hodnota vyšší o jeden řád a kompozity byly plněny stejným množstvím CNT u všech systémů. Hodnoty elektrického prahu byly stanoveny u DGEBA/CNT při 2 obj. % CNT ($\sim 1.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) hodnota specifické elektrické vodivosti se zvýšila o 4 řády, S184/CNT také při 2 obj. % ($\sim 1.65 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) avšak hodnota elektrické vodivosti se zvýšila o 5 řádů, SEF/CNT dosáhl perkolace při 1 obj.% CNT ($\sim 2.73 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) a hodnota elektrické vodivosti se zvýšila o 5 řádů. Rozdílné dosažení hodnot perkolačního prahu u SEF může být způsobeno morfologií matrice, která se skládá ze dvou složek na sebe navázaných. U všech tří kompozitních systémů se hodnota elektrické vodivosti pohybovala v intervalu $\sim 1 \times 10^{-11}$ do $9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Lze tedy konstatovat, že se jedná o polovodivé materiály. Ze zjištěných výsledků byly poté naplněny multikomponentní polymerní systémy konstantním množstvím při podílu 2 obj. % CNT.

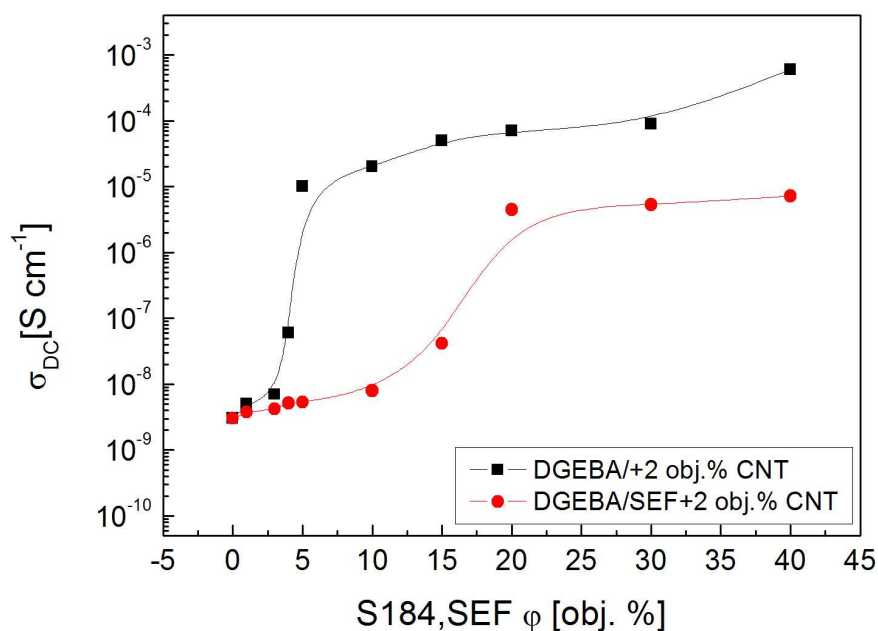
Dalším krokem bylo připravit multikomponentní polymerní systémy (mísitelné, částečně mísitelné) a je naplnit konstantním množstvím uhlíkových nanotub tj. 2 obj. % CNT. Průměrné hodnoty \bar{x} a standardní odchylky δ ze tří měření multikomponentních nemísitelných polymerních systémů (DGEBA/S184) jsou uvedeny v tabulce 5 a měření multikomponentních částečně mísitelných polymerních systémů (DGEBA/SEF) uvádí tabulka 6. Závislost specifické elektrické vodivosti na různém objemovém podílu matric s konstantním množstvím CNT je znázorněna na grafu č. 2.

Tab. 5 Specifická elektrická vodivost nemísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných konstantním množstvím uhlíkových nanotub

| <i>Směšovací poměr</i> | <i>Specifická elektrická vodivost, σ_{DC}</i> |
|---|---|
| DGEBA/S184 (<i>obj. %</i>) | $\bar{x} \pm \delta$ |
| <i>konstantní množství uhlíkových nanotub</i> | $(S \cdot cm^{-1})$ |
| <i>(2 obj. %)</i> | |
| 100/0 | $(3.03 \pm 0.71) \times 10^{-9}$ |
| 99/1 | $(5.26 \pm 0.90) \times 10^{-9}$ |
| 97/3 | $(7.20 \pm 0.27) \times 10^{-9}$ |
| 96/4 | $(3.22 \pm 0.34) \times 10^{-6}$ |
| 95/5 | $(5.45 \pm 0.36) \times 10^{-5}$ |
| 90/10 | $(6.04 \pm 0.44) \times 10^{-5}$ |
| 85/15 | $(6.91 \pm 0.31) \times 10^{-5}$ |
| 80/20 | $(7.45 \pm 0.34) \times 10^{-5}$ |
| 70/30 | $(9.34 \pm 0.50) \times 10^{-5}$ |
| 60/40 | $(6.02 \pm 0.34) \times 10^{-4}$ |

Tab. 6 Specifická elektrická vodivost částečně mísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných konstantním množstvím uhlíkových nanotub.

| <i>Směšovací poměr</i> | <i>Specifická elektrická vodivost, σ_{DC}</i> |
|---|---|
| DGEBA/SEF (<i>obj. %</i>) | $\bar{x} \pm \delta$ |
| <i>konstantní množství uhlíkových nanotub</i> | $(S \cdot cm^{-1})$ |
| <i>(2 obj. %)</i> | |
| 100/0 | $(3.03 \pm 0.71) \times 10^{-9}$ |
| 99/1 | $(3.78 \pm 0.23) \times 10^{-9}$ |
| 97/3 | $(4.21 \pm 0.67) \times 10^{-9}$ |
| 96/4 | $(5.15 \pm 0.30) \times 10^{-9}$ |
| 95/5 | $(5.37 \pm 0.10) \times 10^{-9}$ |
| 90/10 | $(7.94 \pm 0.23) \times 10^{-9}$ |
| 85/15 | $(4.17 \pm 0.12) \times 10^{-8}$ |
| 80/20 | $(4.49 \pm 0.42) \times 10^{-6}$ |
| 70/30 | $(5.31 \pm 0.18) \times 10^{-6}$ |
| 60/40 | $(7.20 \pm 0.34) \times 10^{-6}$ |



Graf 2 Závislost specifické elektrické vodivosti na různém objemovém podílu matric s konstantní koncentrací uhlíkových nanotub

Elektrická vodivost multikomponentních polymerních systémů závisí nejenom na obsahu plniva uhlíkových nanotub, ale také na kontinuitě fází v systému. Specifická elektrická vodivost se přímo vztahuje k morfologii vodivých sítí, tj. k lokalizaci vodivých plniv. Jak lze vidět na grafu č. 2 elektrická vodivost nemísitelných a částečně mísitelných systémů plněných konstantním množstvím 2 obj% uhlíkových nanotub se mění se změnou složení v systému. Z průběhu křivek je jasně vidět přechod z nevodivého do polovodivého stavu. Připravené systémy vykazují typické znaky pro perkolaci. Lze vidět, že při nízkém obsahu (1-5 obj. % S184, 1-15 SEF) je změna morfologie v systému nepatrná a s tím úzce spojeny i hodnoty specifické elektrické vodivosti, které narůstají velmi pomalu, je to způsobené tím, že se nanotuby nedotýkají. Obsah nemísitelné složky pod 5 obj. % a u částečně mísitelné pod 20 obj. %, se elektrická vodivost σ_{DC} mění nepatrně, nanokompozit má izolační vlastnosti. Toto může být vysvětleno tím, že vodivé nanotuby v systému jsou široce oddělené a formovány do shluků. Specifická elektrická vodivost v hodnotě 5 obj. % nemísitelné složky v systému a 20 obj. % částečně mísitelné, v blízkosti perkolačního prahu dochází k dramatickému zvýšení elektrické vodivosti. Hodnota perkolačního prahu u DGEBA/S184+2obj.% CNT je při 5 obj. % S184 v systému a u částečně mísitelného systému DGEBA/SEF+2obj. % CNT je dosaženo hodnoty perkolačního prahu až při 20 obj.

% SEF v systému. U nemísitelného systému se elektrická vodivost zvýší o 4 řády a u částečně mísitelného systému o 3 řády. Což naznačuje vytvoření vodivých cest v systému. Nanotuby mohou mít mezi sebou fyzický kontakt, nebo jsou od sebe vzdáleny na takovou vzdálenost, že může docházet k přeskokům elektronu a tak k vytvoření kontinuální vodivé cesty. Jakmile bylo dosaženo perkolace, další zvyšování množství uhlíkových nanotub jen nepatrně zvýšilo hodnotu σ_{DC} , neboť vodivé cesty byly již vytvořeny.

U čisté DGEBA plněné CNT bylo dosaženo perkolačního prahu v 2 obj. % CNT při hodnotě elektrické vodivosti $\sim 1.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. U nemísitelného multikomponentního systému bylo dosaženo perkolačního prahu při konstantním plnění 2 obj. % CNT u systému DGEBA s 5 obj. % S184, avšak hodnota elektrické vodivosti byla $\sim 5.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. V částečně mísitelném multikomponentním systému bylo dosaženo perkolace při 20 obj. % přídavku SEF a konstantním plnění 2 obj. % CNT, hodnota elektrické vodivosti byla $\sim 4.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Z toho vyplývá, že morfologie má vliv na hodnoty elektrické vodivosti, při stejném plnění uhlíkových nanotub dosáhneme vyšších hodnot elektrické vodivosti přídavkem S184 a SEF. Výsledky ukazují, že přídavek SEF a S184 působí synergicky, mají výrazný vliv na elektrickou vodivost systémů ve srovnání s čistými maticemi plněnými stejným množstvím uhlíkových nanotub.

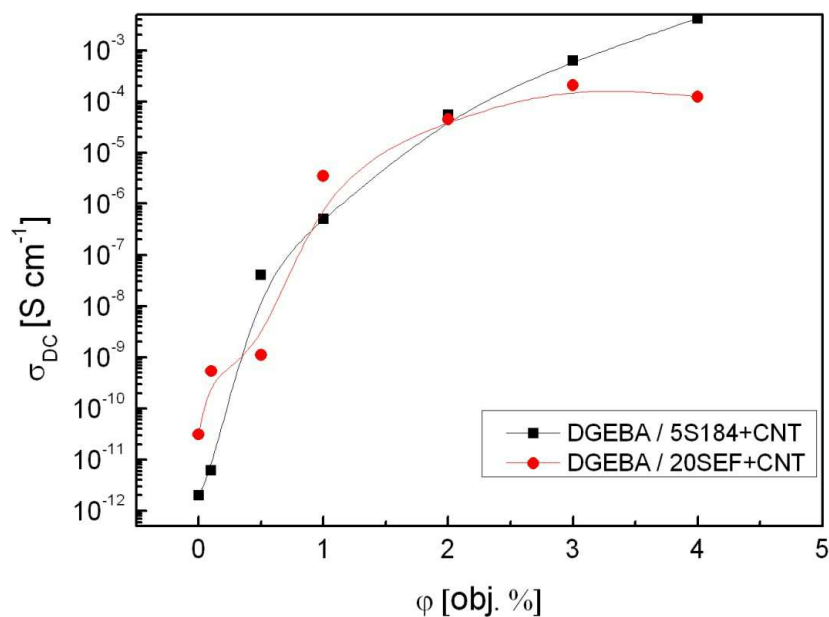
Dalším krokem bylo do námi vybraných systémů, což je DGEBA/5S184 a DGEBA/20SEF, vložit různé množství uhlíkových nanotub. A stanovit hodnoty kritického plnění CNT. Následující dvě tabulky s grafem podávají informaci o závislosti specifické elektrické vodivosti na různém objemovém podílu uhlíkových nanotub multikomponentních polymerních systémech. Tato závislost je znázorněna na grafu č. 3. Průměrné hodnoty \bar{x} a standardní odchylky δ ze tří měření multikomponentních polymerních systémů plněných různým množstvím uhlíkových nanotub jsou uvedeny v tabulce 7 a 8.

Tab. 7 Specifická elektrická vodivost nemísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných různým množstvím uhlíkových nanotub.

| <i>Směšovací poměr</i> | <i>Specifická elektrická vodivost, σ_{DC}</i> |
|--|---|
| DGEBA/S184- 95/5 obj. % | $\bar{x} \pm \delta$ |
| <i>různé množství uhlíkových nanotub</i> | $(S \cdot cm^{-1})$ |
| φ (obj.%) | |
| 0 | $(2.03 \pm 0.61) \times 10^{-12}$ |
| 0.1 | $(6.05 \pm 0.62) \times 10^{-12}$ |
| 0.5 | $(4.02 \pm 0.15) \times 10^{-8}$ |
| 1 | $(5.15 \pm 0.43) \times 10^{-7}$ |
| 2 | $(5.45 \pm 0.36) \times 10^{-5}$ |
| 3 | $(6.25 \pm 0.69) \times 10^{-4}$ |
| 4 | $(4.22 \pm 0.69) \times 10^{-3}$ |

Tab. 8 Specifická elektrická vodivost částečně mísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných různým množstvím uhlíkových nanotub.

| <i>Směšovací poměr</i> | <i>Specifická elektrická vodivost, σ_{DC}</i> |
|--|---|
| DGEBA/SEF – 80/20 obj.% | $\bar{x} \pm \delta$ |
| <i>různé množství uhlíkových nanotub</i> | $(S \cdot cm^{-1})$ |
| φ (obj.%) | |
| 0 | $(3,09 \pm 0.15) \times 10^{-11}$ |
| 0.1 | $(5,34 \pm 0.12) \times 10^{-10}$ |
| 0.5 | $(1,09 \pm 0.25) \times 10^{-9}$ |
| 1 | $(3.52 \pm 0.92) \times 10^{-6}$ |
| 2 | $(4.49 \pm 0.13) \times 10^{-5}$ |
| 3 | $(2.07 \pm 0.19) \times 10^{-4}$ |
| 4 | $(1.24 \pm 0.09) \times 10^{-4}$ |



Graf 3 Závislost specifické elektrické vodivosti na různém objemovém podílu uhlíkových nanotub v multikomponentních systémech

Na grafu č. 3 u nemísitelného systému DGEBA/5S184 byla zaznamenána skoková změna při hodnotě plnění 0.5 obj. % CNT, kdy bylo dosaženo hodnot elektrické vodivosti $\sim 4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Tuto hodnotu bychom dosáhly u čisté DGEBA až při plnění ~ 2 obj. % CNT. Hodnota elektrického prahu u částečně mísitelného systému DGEBA/20SEF byla stanovena při plnění 1 obj. % CNT ($\sim 3.52 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Této hodnoty specifické elektrické vodivosti bychom dosáhli až při plnění 2.5 obj. % CNT v DGEBA.

6.1.2 Měření ve střídavém elektrickém poli (AC)

Dielektrické vlastnosti multikomponentních uhlíkových nanokompozitů byly měřeny na přístrojích *Impedance Material Analyzer* (Agilent 4991A, USA), který má frekvenční rozsah od 1MHz do 3 GHz a na *Precision Impedance Analyzer* (Agilent 4294A) s frekvenčním rozsahem od 40Hz do 110MHz.

Agilent 4991A umožňuje měřit C_p a D ($\tan \delta$), ze kterých bylo vypočítána reálná část permitivity ϵ' a imaginární část permitivity ϵ'' z následujících vztahů (13, 14, 15),

$$\epsilon' = \frac{C_p \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (13)$$

$$\epsilon'' = D \cdot \epsilon' \quad (14)$$

$$D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (15)$$

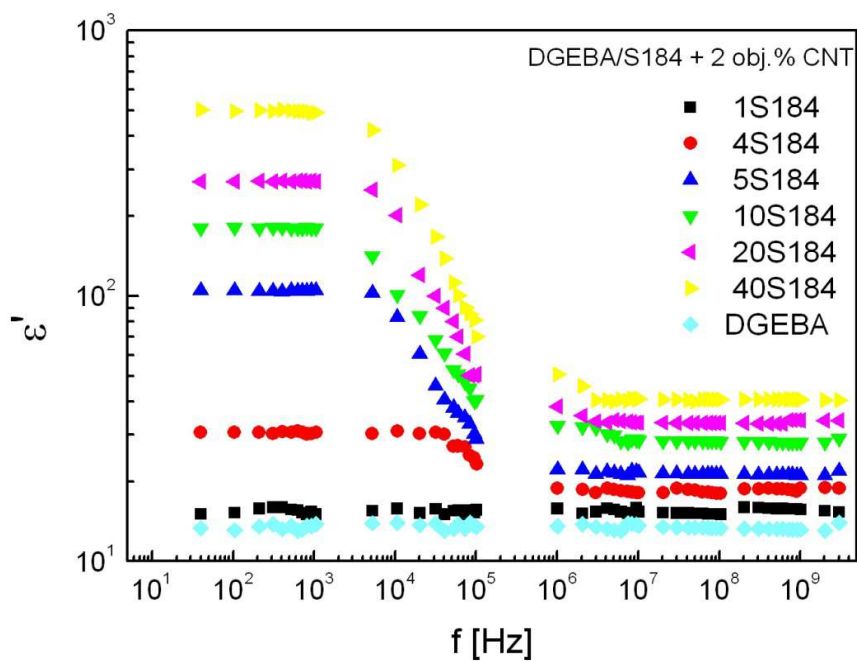
kde C_p je paralelní kapacita, d -průměr vzorku, S je plocha vzorku kde D ($\tan \delta$) vyjadřuje dielektrické ztráty.

Agilent 4294A umožňuje měřit ϵ' , ϵ'' a $\tan \delta$. Specifická vodivost σ_{AC} byla následně vypočítána z obou frekvenčních rozsahů ze vztahu (16),

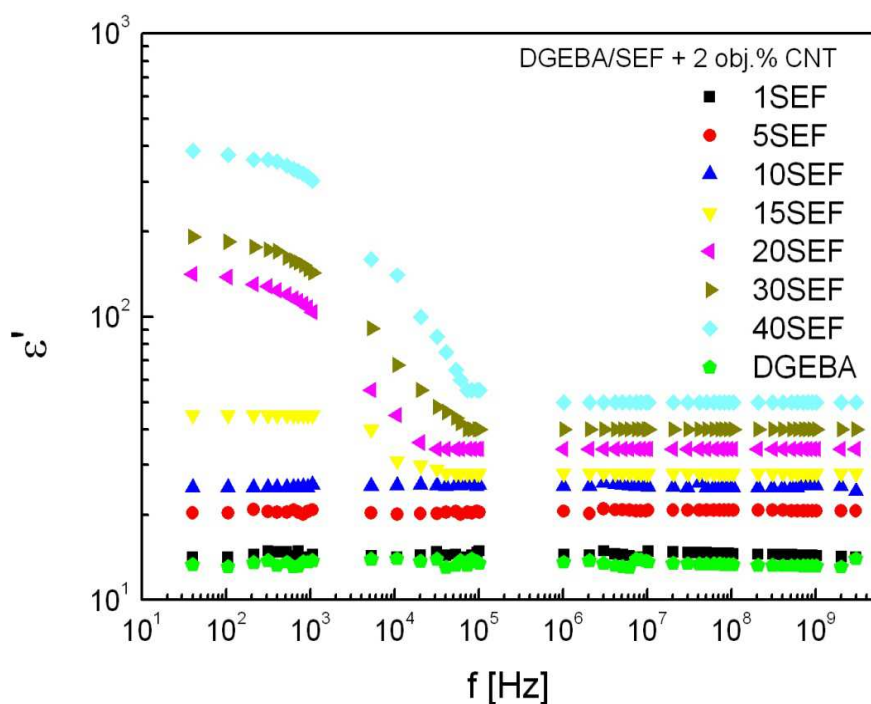
$$\sigma_{AC} = 2\pi f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad (16)$$

kde f je frekvence a ϵ_0 je permitivita vakua.

Závislost reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace nemísitelné složky v multikomponentním polymerním nanokompozitu plněným 2 obj. % uhlíkových nanotub, lze vidět na grafu č. 4 a závislost reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace částečně mísitelné složky v multikomponentním polymerním nanokompozitu plněným 2 obj. % uhlíkových nanotub, lze vidět na grafu č. 5.

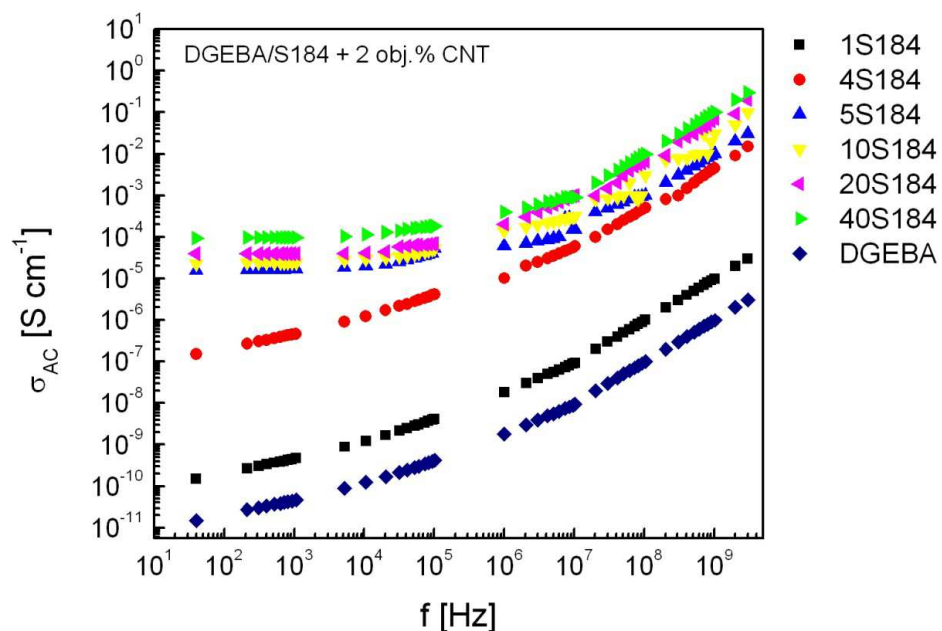


Graf 4 Závislost reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace nemísitelné složky Sylgard184 v multikomponentním nanokompozitu plněném 2 obj. % CNT

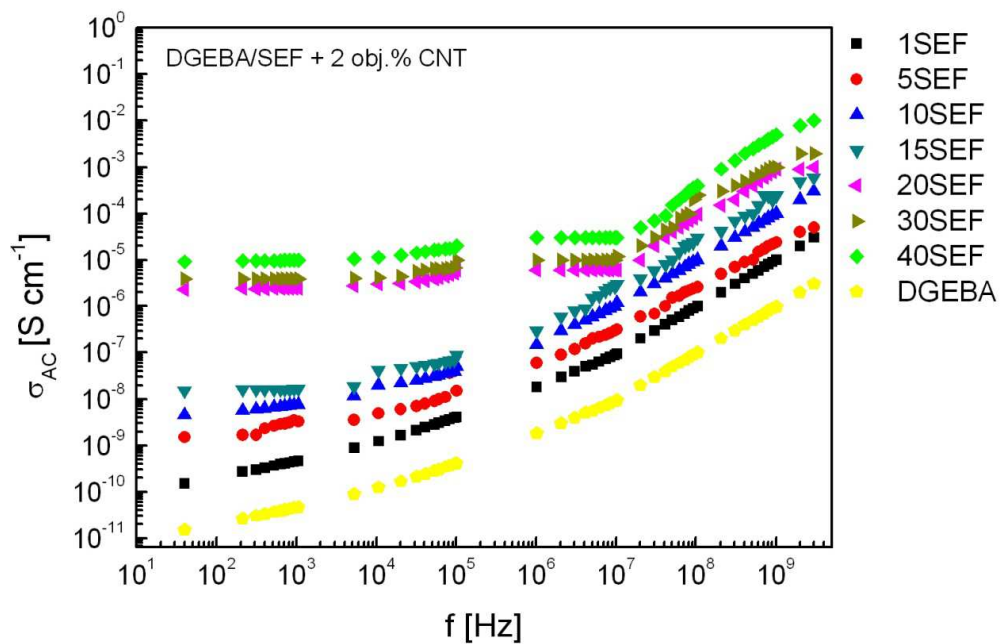


Graf 5 Závislost reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace částečně mísitelné složky silikon-epoxid v multikomponentním nanokompozitu plněném 2 obj. % CNT

Na grafech č. 4, 5 jsou prezentovány závislosti reálné permitivity (ϵ') a střídavé vodivosti (σ_{AC}) na frekvenci. Koncentrace uhlíkových nanotub udává množstvím nábojů v systémech a tím hodnotu ϵ' . Avšak na tuto hodnotu má vliv nejenom množství nábojů, ale také celková heterogenita systémů. Tyto dva aspekty mají za následek podstatný nárůst mezifázové polarizace. Pokud se přidává nemísitelná a mísitelná složka do systému zvyšuje se heterogenita systému, tzn., že lze pozorovat změny i při stejném množství CNT. Je dobře pozorovatelná oblast perkolace a přechod z nevodiče na polovodič. U kompozitu DGEBA/2 obj. % CNT dosáhne hodnota ϵ' ~13, v nemísitelném multikomponentním systému DGEBA/5S184 dosáhne ϵ' ~120 (což je hodnota perkolace). Nejvyšší hodnotu dosáhne DGEBA/40S184, a to ϵ' ~500. U částečně mísitelného systému DGEBA/20SEF dosáhneme hodnot ϵ' ~141 (hodnota perkolace) a nejvyšší hodnota je dosažena u systému DGEBA/40SEF ϵ' ~385. Lze sledovat, že nemísitelný systém dosáhne vyšších hodnot ϵ' než částečně mísitelný systém a při nižším množství S184, což je způsobeno heterogenitou systému. Dále se vlivem změny heterogenity posune hodnota ϵ' přibližně o dva řády při konstantním plnění uhlíkových nanotub u obou systémů.



Graf 6 Závislost střídavé elektrické vodivosti kompozitního materiálu na frekvenci při různé koncentraci nemísitelné složky Sylgard184 v multikomponentním nanokompozitu plněným 2 obj.% CNT



Graf 7 Závislost střídavé elektrické vodivosti kompozitního materiálu na frekvenci při různé koncentraci částečně mísitelné složky silikon-epoxid v multikomponentním nanokompozitu plněným 2 obj.% CNT

Na grafech č. 6,7 je vidět střídavá elektrická vodivost (σ_{AC}) v závislosti na frekvenci (f) pro nemísitelný a částečně mísitelný multikomponentní polymerní systém plněný 2 obj. % CNT. Podle rostoucí frekvence lze vidět, že s rostoucím množstvím nemísitelné a částečně mísitelné složky v systému při konstantním množství 2 obj. % CNT se stává postupně z nevodivé polovodič, což je způsobeno polarizačním proudem, který vzniká oscilačním natáčením dipólů a také heterogenitou systému. σ_{AC} byla vypočítána z dielektrické ztrátové složky (ϵ'') podle rovnice č. 16. Na grafu č. 6 σ_{AC} se posunula o 7 řádů (10^{-11} - 10^{-4} S cm $^{-1}$). U částečně mísitelného systému (graf č. 7) je posun σ_{AC} o 6 řádů (10^{-11} - 10^{-5} S cm $^{-1}$).

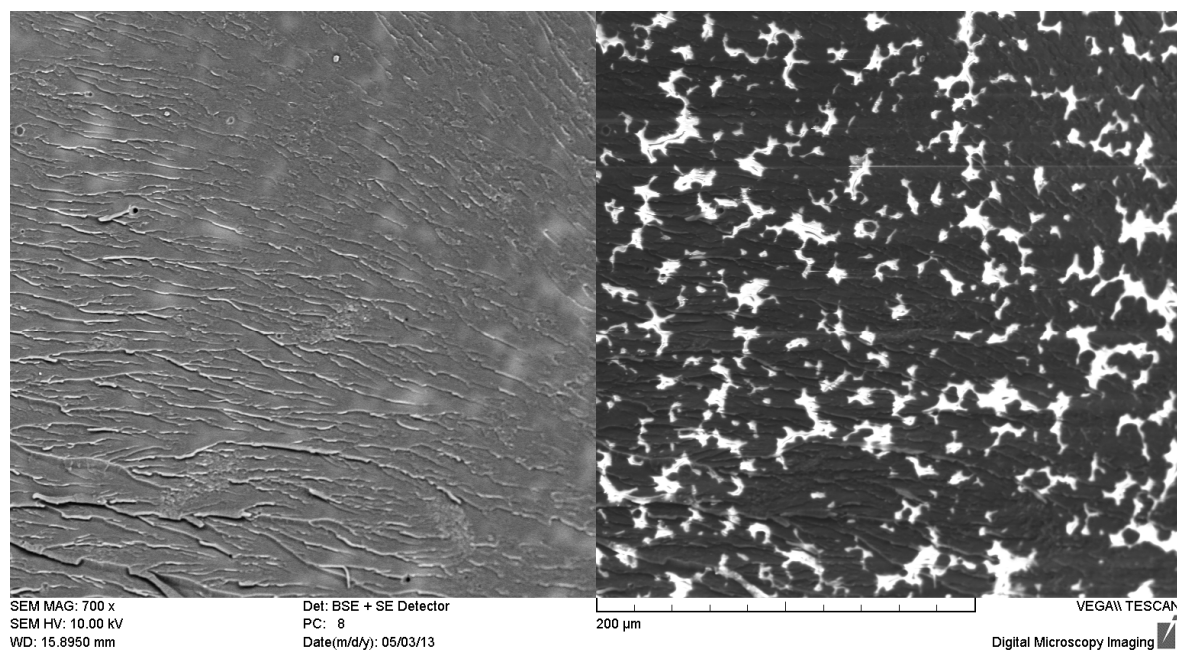
Rovněž na grafech 6,7 lze vidět nekontinuální průběh závislosti z důvodu využití dvou přístrojových zařízení s různým frekvenčním rozsahem. V daném frekvenčním rozsahu se střídavá elektrická vodivost mění v rozmezí od 10^{-11} do 10^{-1} S.cm $^{-1}$. Jak můžeme pozorovat v obou grafech, tak se projevuje DC elektrická vodivost ve formě plateau při frekvenčním rozsahu 40 - 10^5 pro koncentraci 20 - 40 obj. % SEF v DGEBA. Toto DC pleateau úzce souvisí s kritickou koncentrací plniva, tedy se vznikem vodivé cesty v systému. Na grafu č.

6 toto plateau můžeme pozorovat až při obsahu 5obj% S184 v nanokompozitech. Nanokompozity, které mají nižší obsah S184, nemají vytvořené vodivé cesty, a vodivost je způsobena polarizačním proudem pevných, neměnných dipólů. DC plateau můžeme vidět na grafu č. 7 až při plnění 20 obj. % SEF v nanokompozitech. Výsledky nám korelují s měřeními ve stejnosměrném elektrickém poli.

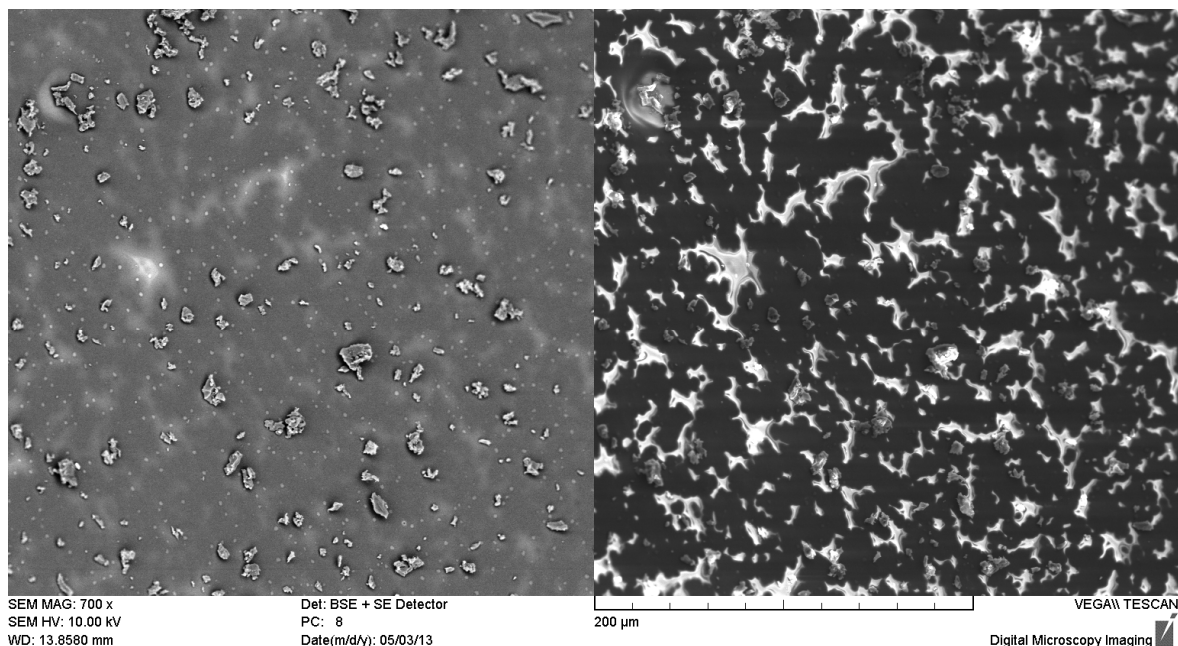
6.2 Skenovací Elektronová Mikroskopie polymerních nanokompozitů

SEM je v současnosti jedna z nejpoužívanějších metod studia topografie povrchu materiálu. V literatuře se kromě názvu skenovací, používá i označení rastrovací, nebo řádkovací. Název je odvozen od způsobu skenování povrchu materiálu (svazek primárních elektronů se pohybuje po ploše vzorku v tzv. řádcích). Pro přípravu vzorku na měření skenovací elektronové mikroskopie byl využit již zpracovaný vzorek po měření elektrické vodivosti, který byl rozdrčen kleštěmi na menší části. Tím pádem byly vzorky měřeny v lomu.

Vzorky byly změřeny na Skenovacím Elektronovém Mikroskopu VEGA II LMU, Tescan (Czech Republic), který je k dispozici na Fakultě technologické, Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně.

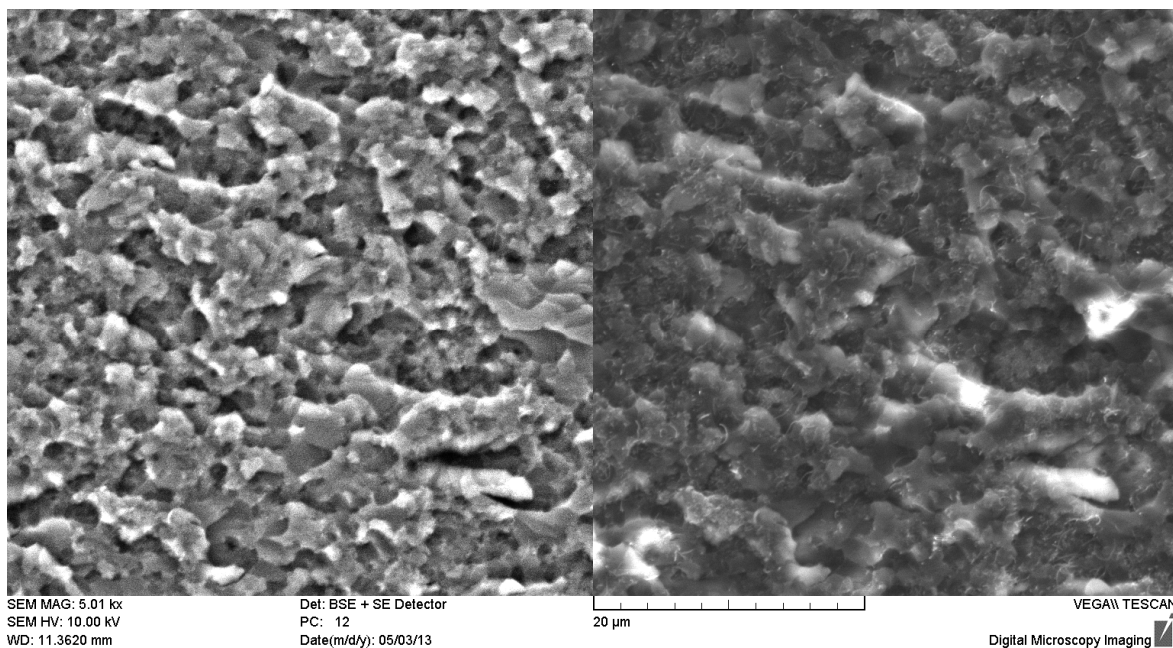


Obr. 19 SEM obrázek nemísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/5S184+2 obj. % CNT)



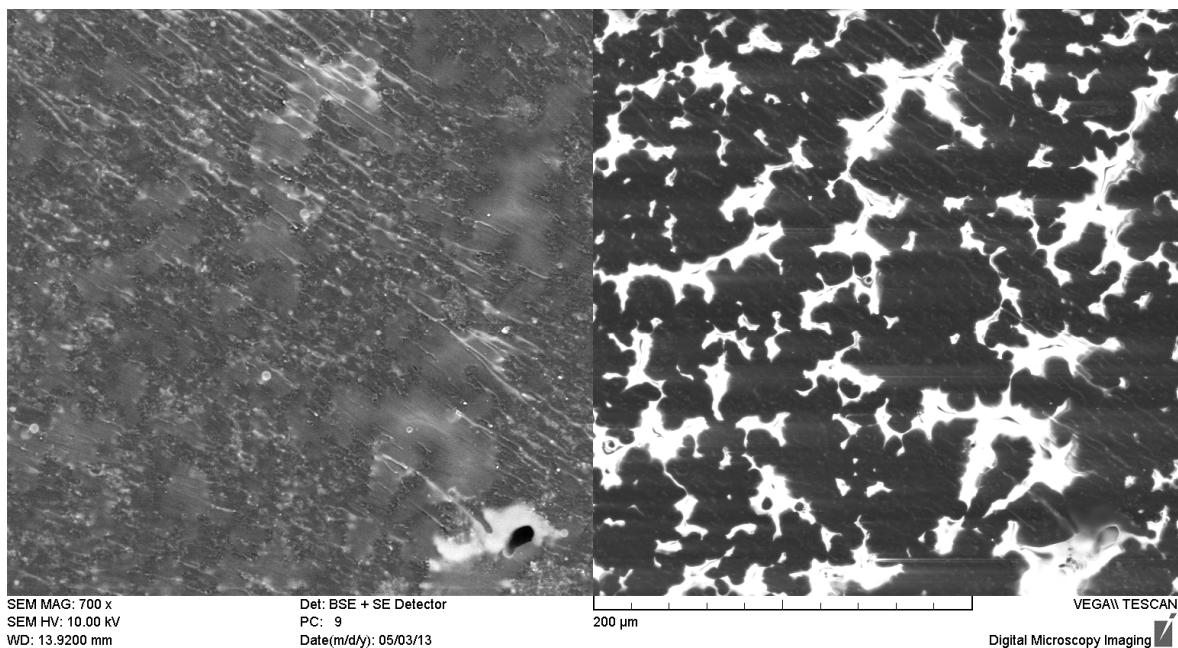
Obr. 20 SEM obrázek částečně mísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/20SEF+2 obj. % CNT)

Na obr. 19 a 20 lze vidět fázovou strukturu v místě, kde docházelo ke skokové změně elektrické vodivosti (graf 2) u nemísitelného systému (DGEBA/5S194+2 obj. % CNT) s obsahem nemísitelné složky 5obj. % a u částečně mísitelné systému (DGEBA/20SEF+2 obj. % CNT) s obsahem částečně mísitelné složky 20 obj. % SEF. Oba systémy tvořily kapky ve tvaru anizometrickém. U systému DGEBA/5S184+2 obj. % CNT je vidět křehká struktura DGEBA a v ní rozdispergovaný S184. DGEBA/20SEF+2 obj. % CNT vykazuje odlišnou strukturu, je zde vidět „*sea-island*” struktura, tedy silikonové elastomery tvoří začleněné rovnoměrně rozdispergované kuličky v DGEBA, můžeme tedy vidět mísitelnost mezi DGEBA a SEF, avšak došlo i k vyseparování části silikonové složky, která má tvar anizometrických kapek. To nám ukazuje, že je náš systém částečně mísitelný. Oba systémy mají rovnoměrně rozdispergované silikonové kapky, důkaz zvolené vhodné metody přípravy.

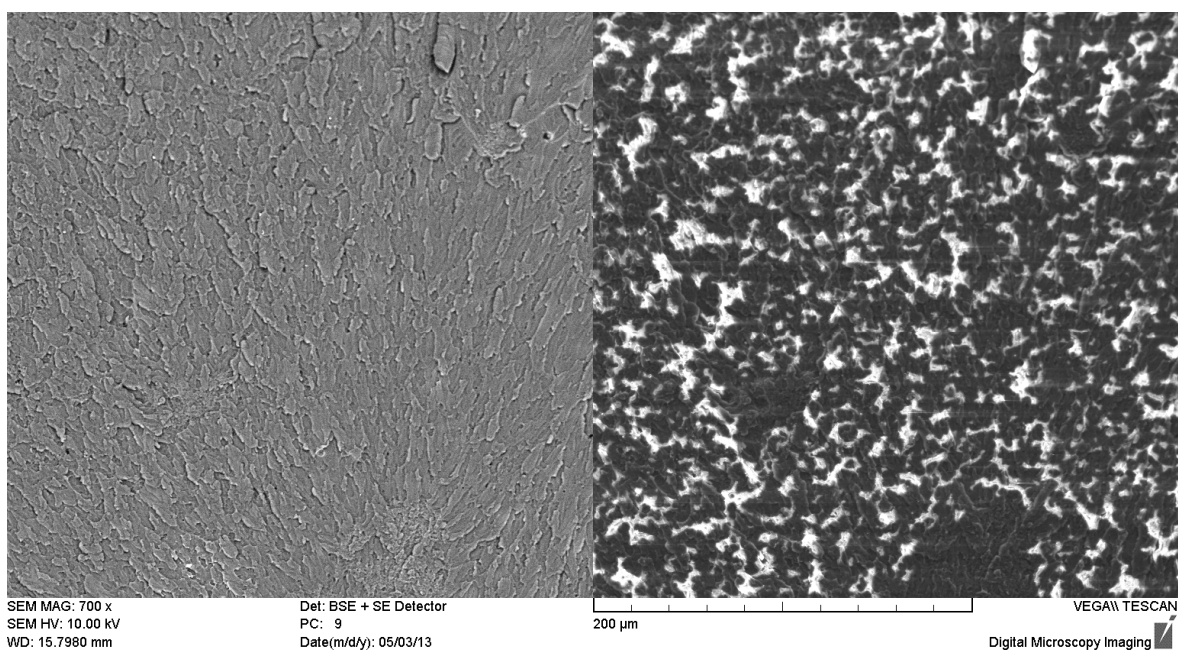


Obr. 21 SEM obrázek nemísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/40S184+2 obj. % CNT)

Na obr. 21 je vidět struktura, která se již blíží ko-kontinuální, ale pořád se jedná ještě o kapky ve tvaru anizometrickém, jejichž velikost se zvětšuje, u nemísitelného polymerního systému (DGEBA/40S184+2 obj. % CNT). Bylo zvoleno větší přiblížení (20 μm) z důvodu viditelnosti rozdispergování uhlíkových nanotub. Je vidět, že CNT byly dobře rozdispergovány v systému, netvoří shluky a jsou rovnoměrně rozptýleny celým systémem. Sonifikace v acetonu je vhodná metoda pro rozdispergování uhlíkových nanotub [23].



Obr. 22 SEM obrázek nemísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/40S184+2 obj. % CNT)



Obr. 23 SEM obrázek částečně mísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/40SEF+2 obj. % CNT)

Na obr. 22 a 23 lze srovnat oba systémy s vysokým obsahem tj. 40 obj. % nemísitelné a částečně mísitelné složky. U systému DGEBA/40S184+2 obj. % CNT je patrné, že velikost kapek s anizometrickým tvarem se zvětšuje a při dalším přidavku této složky by

s největší pravděpodobností nastala ko-kontinuální fáze. Dle obr. 22, kde je systém DGEBA/40SEF+2 obj. % CNT tvar anizometrických kapek se nezvyšuje, spíše se zvyšuje jejich počet, což je dáno částečnou mísitelností obou systémů, v tomto případě by neměla vzniknout ko-kontinuální fáze s další přídavkem SEF.

6.3 Tepelná vodivost

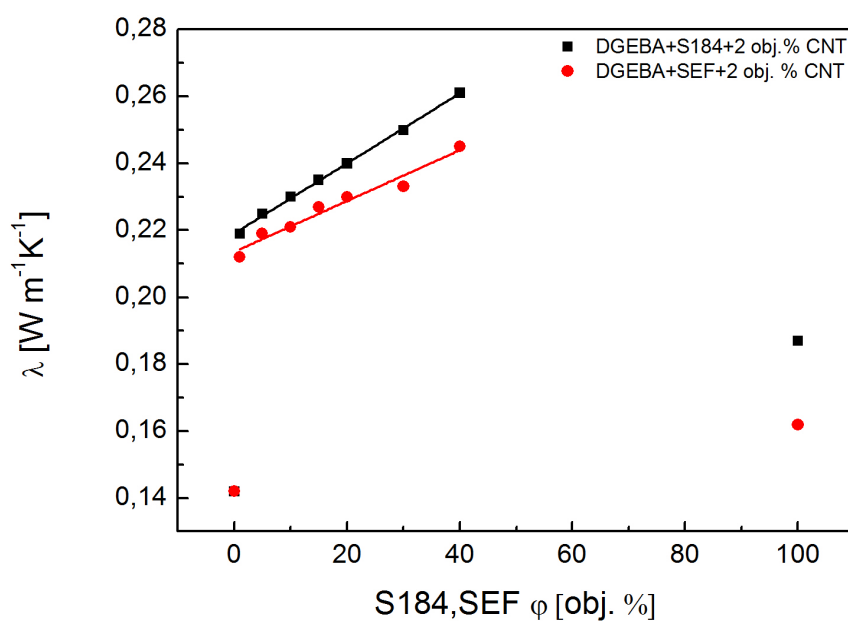
Vodivost byla měřena ve spolupráci se Slovenskou Akademií Věd v Bratislavě. Tepelná vodivost byla měřena na přístroji Isomet 2114 (Applied Precision, s.r.o. Bratislava, Slovenská republika). Je to mikroprocesorem řízený, komerční, přenosný, ruční měřicí přístroj pro přímé měření součinitele tepelné vodivosti materiálů, prostřednictvím výměnných měřících sond. Měření bylo provedeno na povrchu sondy s vestavěnou pamětí, kde byly také uloženy kalibrační konstanty. V zásadě je analyzována časová závislost teplotní odezvy na impuls z tepelného toku do měřícího materiálu. Tepelný tok je generován za pomoci rozptýlené energie pomocí sondy, která je v přímém kontaktu s měřícím materiálem. Tepelná závislost na odporu je snímána polovodičovým čidlem, čas změny teploty je zkoušen v jednotlivých bodech. Měřicí rozsah je od 0.04 do 6.00 W·m⁻¹·K⁻¹.

Testované vzorky byly ve tvaru válce s rozměry: průměr 50mm a výška 5 mm. Pro čistý DGEBA byla zjištěna hodnota tepelné vodivosti ~ 0.111 W m⁻¹K⁻¹ pro S184 ~ 0.156 W m⁻¹K⁻¹ a pro SEF ~ 0.132 W m⁻¹K⁻¹.

Průměrné hodnoty \bar{x} a standardní odchylky δ ze tří měření multikomponentních polymerních systémů plněných konstantním množstvím CNT jsou uvedeny v tabulce 9. Závislost tepelné vodivosti na obsahu S184 a SEF v DGEBA s konstantním množstvím uhlíkových nanotub je znázorněno na Graf 8.

Tab. 9 Tepelná vodivost multikomponentních polymerních nanokompozitů

| Směšovací poměr DGEBA/S184,SEF (obj. %) konstantní množství CNT (2obj.%) | Tepelná vodivost, λ | |
|---|---|--------------|
| | $\bar{x} \pm \delta$ ($W \cdot m^{-1} K^{-1}$) | |
| | S184 | SEF |
| 100/0 | 0.142 ±0.002 | 0.142 ±0.002 |
| 0/100 | 0.187±0.003 | 0.162±0.003 |
| 99/1 | 0.219±0.002 | 0.212 ±0.002 |
| 95/5 | 0.225±0.003 | 0.162±0.003 |
| 90/10 | 0.230±0.002 | 0.212 ±0.002 |
| 85/15 | 0.235±0.002 | 0.227±0.002 |
| 80/20 | 0.240±0.003 | 0.230 ±0.002 |
| 70/30 | 0.250±0.002 | 0.233±0.001 |
| 60/40 | 0.261±0.002 | 0.245±0.003 |



Graf 8 Závislost tepelné vodivosti na různém objemovém podílu matric s konstantní koncentrací uhlíkových nanotub.

Křivky grafu jsou aproximovány lineárním modelem: $y = a + b \cdot x$
 $a=0.21093$, $b=0.00105$, $a=0.2136$, $b=7,58625^{-4}$

Tepelná vodivost je vyšší u nanokompozitů s nemísitelnou složkou než u nanokompozitech s částečně mísitelnou složkou, to je způsobeno pevností sítí v systémech. DGEBA/S184+CNT vykazuje slabší mezivazebné síly než DGEBA/SEF+CNT. Jak lze vidět z grafu s rostoucím množstvím S184 a SEF s konstantním množstvím CNT roste tepelná vodivost. Systémy DGEBA/S184 dosáhnou hodnot $\sim 0.261 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ při obsahu nemísitelné složky 40 obj. %, což je nárůst o 145 % oproti čisté DGEBA plněné 2 obj. % CNT. Při stejném množství částečně mísitelné složky (SEF) je dosaženo hodnot tepelné vodivosti $\sim 0.245 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Komplexní chování multikomponentních polymerních systémů, jakož i profil křivky (lineárně roste) tepelné vodivosti v závislosti na obsahu S184,SEF, odráží morfologické rozdíly a přítomnost jednotlivých fází. Přídavkem 1 obj% S184 do nanokompozitu se λ zvýšila o 65%, z hodnoty ~ 0.142 na $0.219 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. U částečně mísitelného systémů je toto číslo o něco nižší ($\sim 0.212 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Tepelná vodivost systémů závisí v první řadě na dispergaci plniva. Předpokládá se, že redukce přenosu tepla je způsobena rozptylem fononů na rozhraní plnivo/plnivo, plnivo/matrice, matrice/matrice. Poté se vyšší redukce vyskytuje v případě lépe homogenizovaných systémů, kde dochází ke snížení plochy rozhraní a tím urychlení přenosu tepla vlivem fononů. U nemísitelného systému byla zjištěna horší dispergace a slabší mezivazebné síly oproti částečně mísitelnému systému. V nanokompozitu lze pozorovat synergický efekt nejenom přidáním uhlíkových nanotub do nanokompozitu, ale i vliv přídavku nemísitelné a částečně mísitelné složky.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala studiem multikomponentních polymerních nanokompozitů. Byly připraveny nemísitelné (epoxidová pryskyřice/silikonový elastomer) a částečně mísitelné (epoxidová pryskyřice/silikon-epoxidová pryskyřice) systémy plněné různou koncentrací uhlíkových nanotub (CNT). U těchto nanokompozitů bylo studováno elektrické chování ve stejnosměrném a střídavém elektrickém poli. Dále byla také věnována pozornost měření tepelné vodivosti. Velmi důležitým úkolem této práce bylo navrhnout optimální technologický způsob přípravy systémů a vhodnou metodu pro rozdispergování CNT v systémech.

V první řadě byly nalezeny vhodné složky pro tvorbu systémů. Pro nemísitelný systém epoxidová pryskyřice (DGEBA) a silikonový elastomer (S184) a pro částečně mísitelný DGEBA a silikon-epoxidová pryskyřice (SEF), jako tvrdidlo bylo použito diethylentriamin (DETA). U obou systémů byl zvolen stejný způsob přípravy a to mechanické míchání složek za definovaných podmínek. Mezi důležité podmínky patřilo najít vyhovující teplotu, při které docházelo ke smíchávání složek, tlak, dobu a rychlost míchání. Míchání systémů probíhalo při teplotě 80°C, pod vakuem, po dobu 1h při rychlosti 300 otáček za minutu. Při přípravě nanokompozitů, došlo k naplnění těchto systémů CNT. Z důvodů dobré dispergace byly CNT sonifikovány v acetonu.

Na základě měření závislosti elektrické vodivosti na koncentraci CNT, byly stanoveny hodnoty perkolačních prahů. Hodnota elektrického perkolačního prahu pro DGEBA byla stanovena při 2 obj. % CNT ($\sim 1.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$), u systému S184 také při 2 obj. % CNT ($\sim 1.65 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) a pro SEF při ~ 1 obj. % CNT ($\sim 3.05 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$).

Z těchto výsledků byl určen objemový podíl CNT (2 obj. %) pro přípravu multikomponentních polymerních systémů (DGEBA/S184) a (DGEBA/SEF). Zde byl sledován vliv přísady S184 a SEF na změnu hodnoty elektrického perkolačního prahu. Pro DGEBA/S184 + 2 obj. % CNT došlo k perkolaci při obsahu 5 obj. % S184 v systému při hodnotě σ_{DC} ($\sim 5.45 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) a u DGEBA/SEF při obsahu 20 obj. % SEF v systému ($\sim 4.49 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Toto je jasný důkaz, že fázová struktura systémů má velmi výrazný vliv na hodnoty elektrické vodivosti, při stejném plnění CNT dosáhneme vyšších hodnot elektrické vodivosti přísadkou jak S184 tak SEF. Mikroskopické snímky polymerních nanokompozitů vypovídají o fázové struktuře námi připravených polymerních systémů. S rostoucím podílem nemísitelné složky S184 dochází k tvorbě a nárůstu velikosti kapek

s anizometrickým tvarem a struktura systémů se blíží ko-kontinuální struktuře. Pro částečně mísitelný systém s rostoucím množstvím přísady SEF narůstá počet kapek s přibližně stejným tvarem.

U těchto nanokompozitů byly rovněž studovány dielektrické vlastnosti v závislosti na frekvenci. S rostoucím množstvím jak SEF tak S184 při konstantním množství CNT roste reálná složka permitivity (ϵ'). Z toho vyplývá, že vliv na ϵ' má nejenom množství nábojů, dispergace nanotub, ale také celková heterogenita systémů, která zvyšuje mezifázovou polarizaci na rozhraní fází. Pro systém DGEBA/2 obj. % CNT bylo dosaženo hodnoty $\epsilon' \sim 12$ a pro DGEBA/40S184 byla $\epsilon' \sim 500$ a u DGEBA/40SEF $\epsilon' \sim 385$. Z toho vyplývá, že vlivem heterogenity je možné zvýšit ϵ' přibližně o dva řády. Střídavá vodivost studovaných polymerních nanokompozitů (σ_{AC}) narůstá s frekvencí a koreluje se stejnosměrnou elektrickou vodivostí. Nárůst hodnot σ_{AC} je způsoben polarizačním proudem a heterogenitou systému. Hodnoty σ_{AC} se posunuly u DGEBA/40S184 o ~ 7 řádů (10^{-11} - 10^{-4} S cm⁻¹). U DGEBA/40SEF je posun σ_{AC} o ~ 6 řádů (10^{-11} - 10^{-5} S cm⁻¹) oproti DGEBA.

Tepelná vodivost nanokompozitů vzrůstá s rostoucím množstvím S184 a SEF při konstantním množství CNT (2 obj. % CNT). Pro DGEBA/40S184 bylo dosaženo hodnoty $\lambda \sim 0.261$ W m⁻¹K⁻¹ což je nárůst o 183 % oproti DGEBA/2 obj. % CNT. Při stejném množství částečně mísitelné složky (SEF) bylo dosaženo hodnot tepelné vodivosti ~ 0.245 W m⁻¹K⁻¹. Přídavkem 1 obj. % S184 v nanokompozitu se nám λ zvýšila o 145% a totéž platí při stejném podílu SEF.

Aplikační využití námi navržených materiálů mohou nacházet uplatnění v oblasti anistatických a protikorozních nátěrů. Dosažené výsledky ukázaly, že vlivem přísady polymerní složky můžeme účinně snížit množství vodivého plniva při zachování stejných elektrických a tepelných vlastností, což by mohlo mít i pozitivní dopad na ekonomickou stránku a tak snížit náklady na výrobu materiálů při návrhu antistatických nátěrů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] R. A. BAREŠ: *Kompozitní materiály*, Praha SNTL, 1988.
- [2] NIELSEN L.E.: *Mechanical properties of Polymers and Composites*. Marcel Dekker, New York 1974.
- [3] K.K. CHAWLA: *Composite Materials Science and Engineering*, 2nd Edition, Springer, New York, 1998.
- [4] K. VESELÝ a kol.: *Polymerní kompozity*, Edice Macro, rada Nmonografie, svazek N-17.
- [5] C. Calberg, S. Blacher, F. Gubbels, F. Brouers, R. Deltour, R. Jérôme J Phys D: Appl Phys, 32 (1999), p. 1517
- [6] K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa J Mater Sci, 17 (1982), p. 1610
- [7] J.C. Huang, C.L. Wu, S.J. Grossman J Polym Eng, 20 (2000), p. 213, A.R. Hopkins, J.R. Reynolds Macromolecules, 33 (2000), p. 5221
- [8] F. Gubbels, R. Jérôme, R. Teyssié, E. Vanlathem, R. Deltour, A. Calderone, V. Parenté, J. Brédas Macromolecules, 27 (1994), p. 1972, F. Gubbels, S. Blacher, R. Jérôme, R. Deltour, F. Brouers, P. Teyssié Macromolecules, 28 (1995), p. 1559
- [9] R. Tchoudakov, O. Breuer, M. Narkis, A. Siegmann, Polym Eng Sci, 36 (1996), p. 1336, X.W. Zhang, R. Huang, B.H. Cai, S.M. Lai, W.Y. Fan Prog Natl Sci, 6 (1996), p. 346, K. Cheah, M. Forsyth, G.P. Simon, J Polym Sci B: Polym Phys, 38 (2000), p. 3106
- [10] STOKLASA K., *Makromolekulární chemie II*, interní text na Ft UTB ve Zlíně
- [11] O'CONNOR, I., DE, S., COLEMAN, J.N., GUN'KO, Y. K.: Carbon, doi:10.1016/j.carbon.2009.03.048, 2009.
- [12] JIN, S.H., PARK, Y., ZOON, K.H.: Composites Science and Technology, **67**, 3434–3441, 2007.
- [13] COLEMAN, J.N., KHAN, U., BLAU, J., GUNKO, Y.K.: Carbon, **44**, 1624–1652, 2006.
- [14] PÖTSCHKE, P., KRETZSCHMAR, JANKE, A.: Composites Science and Technology, **67**, 855-860, 2007.

- [15] C.A. MAY, *Epoxy resins: chemistry and technology*. 2nd ed., rev. and expanded. New York : Marcel Dekker, 1988. ISBN 0-8247-7690-9
- [16] TANAKA, Y. and BAUER, R.S. *Curing reactions ch.3 in Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, (C.A. May, Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1988, pp.285-463.
- [17] K.L.HAWTHORNE and F.C. HENSON, *Epoxy Resin Chemistry-2*, ACS Symposium Series, 1983, 221, 135.
- [18] B. ELLIS, editor. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Blackie Academic and Professional, London, 1993.
- [19] DUCHÁČEK, V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, VŠCHT, Praha, 2006. ISBN: 80-7080-617-6.
- [20] BHOWMICK, A.K., STEPHENS, H.L.: *Handbook of elastomers*, Marcel Dekker, New York, 2001. ISBN: 0-8247-0383-9.
- [21] CH. A. HARPER: *Handbook of plastics, elastomers, and composites*. McGraw-Hill 1996.
- [22] MLEZIVA, J.: *Polymery- struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, Brno, 2000. ISBN: 80-85920-72-7.
- [23] MATĚJ MIČUŠÍK, *Polymérne mikro- a nano-kompozity s modifikovanými plnivami*, Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Bratislava (2007)
- [24] O. OLABISI, L. ROBESON, M. SHAW, T. Montgomery, *Polymer-polymer miscibility*. New York : Academic Press, 1979. p. 370 . ISBN 0-12-525050-9.
- [25] L. A. UTRACKI, *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Munich: Hanser, 1989. p. 356 ISBN 3446142002.
- [26] MARK, BIKALES, OVERBERGER, MENGES, EDS. *Encyklopedia of Polymer Science and Engineering Chapters: Compatibility*, p. 758; New York 1985-1989; *Polymer blends* 12, p. 399 ; *Miscibility*, p. 455.
- [27] I. FORTELNÝ, *Vývoj fázové struktury ve směsích nemísitelných polymerů: (soubor publikovaných vědeckých prací doplněný komentářem) : habilitační práce*. Zlín, 2002.

- [28] Z. HORÁK, Z. KRULIŠ, J. BALDRIAN, I. FORTELNÝ, D. KONEČNÝ, *Compatibilization of Polyamide/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymer Blends*, Polym. Networks Blends 7, p. 43,(1997).
- [29] KRICHELDORF. H, *Silicon in Polymer Synthesis*. Berlin : Springer, 1996. p. 491.ISBN 3540582940.
- [30] L. CHIKH, et al., *(Semi-) Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes*, J. Membr. Sci.(2010), doi:10.1016/j.memsci.2010.11.020
- [31] M.GONZALES, P.KADLEC, A.STRACHOTA, L. MATĚJKA, *Crosslinking of epoxy-polysiloxane system by reactive blending*, Polymer 45 (2004) p. 5534.
- [32] W.J. WANG, L.H. PERNG, G.H. HSIUE, F.C. Chang, *Characterization and properties of new-silicone-containing epoxy resin*, Polymer 41 (2000) p. 6115.
- [33] W. HUANG, Y. ZHANG, Y. YU, Y. YUAN, *Studies on UV-Stable Silicone-Epoxy Resins*, J.Appl. Polym. Sci. 104 (2007) p. 3994.
- [34] R.F.T Stepto in Polymer networks. Principles of their formation, structure and properties, Blackie academic and professional, London, 1998, p.1-13
- [35] Sperling, L. H. *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*;Plenum: New York, 1981
- [36] GOODWIN J.W., MARKHAM G.M., VINCENT B., *J.Phys.Chem.***1997**, B 101, 1961
- [37] S. Bose, A.R. Bhattacharyya, R.A. Khare, A.R. Kulkarni, T.U. Patro, P. Sivaraman Nanotechnology, 19 (33) (2008), pp. 3357041–3357048, P. Pötschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke Carbon, 42 (5-6) (2004), pp. 965–969, P. Pötschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke Polymer, 44 (26) (2003), pp. 8061–8069
- [38] Sumita, M., Sakata, K., Hayakawa, Y., et al. *Polym Bull*; **25**: 265–271 (1991)
- [39] Li, Y.J., and Shimizu, H., *Macromolecules*; **41**: 5339–5344 (2002)
- [40] Goldel, A., Marmur, A., Kasaliwal, G.R., et al. *Macromolecules*; **44**: 6094–6102 (2011)
- [41] Guo Ma, C., Zong Xi, D., and Liu, M., *Journal of Composite Materials*,(2012)
- [42] Sumita, M., Sakata, K., Hayakawa, Y., et al. *Colloid Polym Sci* **270**: 134–139 (1992)
- [43] R. A. BAREŠ: *Kompozitní materiály*, Praha SNTL, 1988

- [44] Matej Mičušík, *Polymérne mikro- a nano-kompozity s modifikovanými plnivami*, Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Bratislava (2007)
- [45] O. Breuer, U. Sundararaj, POLYMER COMPOSITES, 25, 6, (2004), 630-641
- [46] Yuri Gogotsi, *Carbon nanomaterials*, A CRC PRESS BOOK, 266-268, ISBN 0-8493- 9386-8
- [47] RYAN, K.P., CADEK, M, NICOLOSI, V.: *Composite Science and Technology*, **67**, 1640–1649, 2007.
- [48] DUCHÁČEK, V.: *Polymery –výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, VŠCHT, Praha, 2006. ISBN: 80-7080-617-6.
- [49] P.C. Ma, M.Y. Liu, H. Zhang, S.Q. Wang, R. Wang, K. Wang *et al.* *Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black* ACS Appl Mater Interfaces, 1 (5) (2009), pp. 1090–1096
- [50] J. Sumfleth, X.C. Adroher, K. Schulte *Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black* J Mater Sci, 44 (12) (2009), pp. 3241–3247
- [51] W. A. de Heer; A. Chatelain; D. A. Ugaarte; *Carbon nanotube field-emission electron source*; Science 1995, 270, 1179.
- [52] P.G. Collins; M. S. Arnold; P. Avouris; *Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown*; Science 2001, 292, 706.
- [53] J. Hu; T.W. Odom; C. M. Lieber; *Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes*. Acc. Chem. Res. 1999, 32, 435.
- [54] J. Chen; M. A. Hamon; H. Hu, H; Z. Chen; A. M. Rao; P. C. Eklund; Haddon, R.C. *Solution properties of single-walled carbon nanotubes*; Science 1998, 282, 95.
- [55] M. Hřibová; F. Rybníkář; J. Vilčáková; *Interaction of carbon nanotubes with some polymers*; Journal of macromolecular science; Phys. 2011, 50.
- [56] R. Haggemueller; F. Du; J. E. Fisher; K. I. Winey; *Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites*; Polymer 2006, 47, 2381.
- [57] R. Czerw; Z. Guo; P. M. Ajayan; Z. P. Sun; D. L. Carroll; *Organization of polymers onto carbon nanotubes: A route to nanoscale assembly*; Nanoletters 2001, 1, 423.
- [58] C. Wei; D. Srivastava; K. Cho; *Structural ordering in nanotube polymer composites*; Nano Letters 2004, 4, 1949.

- [59] J. N. ANELI, L.M. KHANANASVILI AND G. E. ZAIKOV: *Structuring and Conductivity of Polymer Composites*. Nova Science Publishers, Inc. 1998.
- [60] KU, C.C., LIEPIENS, R., *Electrical properties of polymers*, Hanser, London, 1987
- [61] BLYTHE, A.R., *Electrical properties of polymers*, Cambridge University Press, 1979
- [62] MOUCKA R. *Electromagnetic properties in composite materials*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne, Technologická fakulta, téma disertační práce, 2009, 60 s ISBN 978-80-7318-814-6
- [63] JILES D.: *Introduction to the electronic properties of materials*. Champan and Hall, New York (1994).
- [64] J. N. ANELI, L.M. KHANANASVILI AND G. E. ZAIKOV: *Structuring and Conductivity of Polymer Composites*. Nova Science Publishers, Inc. 1998.
- [65] STAUFFER D.: *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis, London, p 89
- [66] VILČÁKOVÁ J. *Elektrické a magnetické vlastnosti polymerních kompozitů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne, Technologická fakulta UTB ve Zlíne, téma habilitační práce, 2007, 40 s. ISBN 978-80-7318-519-0
- [67] SOLYMAR L., WALSH D., (1984) *Lectures on the electrical properties of materials*, 3rd edn. Oxford University, London, p 112
- [68] DELMONTE, J., *Elektric properties of epoxy resins*, J. Appl, Polym.Sci. 1959, 2, 108-113
- [69] KAO, K.C., *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronics processes*. 2004: Elsevier Academic Press.
- [70] NAKAMURA S., MINAMI T., SAWA G., KITAGAWA K (1997) In: *Conference of electrical insulation and dielectric phenomena*, Oct 19-22, p 201
- [71] JANÁČEK, Zdeněk; PONÍŽIL, Petr. *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vyd. Brno : PC DIR, 1995. 127 s. ISBN 802140700X.
- [72] KREMER, F., SHÖNHALS, A.: *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, Berlin, 2003. ISBN: 3-540-43407-0.
- [73] B. MEISSNER, V. Zilvar *Fyzika polymerů*; SNTL (1987), 255, ISBN 04-634-87
- [74] GEBHART, B., *Composites transport regions. In heat conduction and muss difusion*, McGrawhill: New York: london 1993, 400-456.

- [75] BIGG D.M., *Thermal conductivity of heterophase polymer compositions*. Adv Polym Sci 1995;119:1–30.
- [76] LEONTOVIČ, D.: *Úvod do termodynamiky*. ČSAV, Praha 1957, 1.vydání.
- [77] ZHOU H, ZHANG S, YANG M., *The effect of heat-transfer passages on the effective thermal conductivity of high filler loading composite materials*. Compos Sci Technol 2007;67:1035–40.
- [78] KREHLING R.P., KLINE D.E.: *Thermal conductivity, specific heat and dynamic mechanical behavior of diglycidyl ether of bisphenol A*. J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13, 2411-2425.
- [79] JOSEF KRIŠTÍN, MILAN BOBÁK. *Elektrónovo optické metody -- 1*. vyd. Bratislava : Univerzita Komenského, 2005. -- 206 s. :.ISBN: 80-223-1996-1
- [80] KUDĚLKA, Josef; MARTÍNEK, Tomáš. *Skenovací mikroskopie*. In *Sborník STOČ 2011*. Ostrava : Vysoká škola Báňská - Technická univerzita Ostrava, 2011. s. 19.
- [81] M. PETRTÝL: *Mechanika kompozitních těles*, CVUT 1991
- [82] MALLICK P.K., NEWMAN S. : *Composite Materials Technology: Processes and Properties*, Carl Hanser Publ., Mnichov, 1990
- [83] MATHEWS F.L., RAWLINGS R.D.: *Composite Materials: Engineering and Science*, Chapman&Hall, London, 1993

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|--------------|---|
| CB | saze |
| CNT | uhlíkové nanotuby |
| S184 | silikonový elastomer Sylgard 184 |
| SEF | silikon - epoxidová pryskyřice EF |
| DGEBA | diglycidylether bisfenolu A |
| DETA | diethylentriamin |
| IPN | interpenetrating polymer network |
| SiE | silikon-epoxidová pryskyřice |
| MWNT | jednovrstvé nanotuby |
| SWNT | vícevrstvé nanotuby |
| DWNT | dvoustěnné nanotuby |
| i | proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$] |
| σ | specifická elektrická vodivost [$S \cdot m^{-1}$] |
| E | intenzita elektrického pole [$V \cdot m^{-1}$] |
| v_f | objemový podíl plniva (%) |
| v_{krit} | objemový podíl plniva na perkolačním prahu (%) |
| C | kapacita [F] |
| λ | tepelná vodivost [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$] |
| q | intenzita toku tepla [$W \cdot m^{-2}$] |
| ρ | hustota [$kg \cdot m^{-3}$] |
| ϵ_0 | permitivita vakua [-] |
| I | proud [A] |
| T | teplota [$^{\circ}C$] |
| U | napětí [V] |

| | |
|---|---------------------------------------|
| K | tepelná kapacita [J K ⁻¹] |
| F | frekvence [Hz] |
| L | délka [m] |
| G | elektrická vodivost [S] |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obr. 1 Chemická struktura epoxidové skupiny | 15 |
| Obr. 2 Polykondenzační reakce bisphenolu A a epichlorhydrinu za vzniku DGEBA | 16 |
| Obr. 3 Polydimethylsiloxan, strukturní vzorec | 18 |
| Obr. 4 Závislost Gibbsovy volné energie mísení (ΔG_m) binární směsi na objemovém zlomku složky 2..... | 20 |
| Obr. 5 Morfologie systémů..... | 21 |
| Obr. 6 Základní kombinace dvou polymerů: a) polymerní blend- bez vazeb mezi řetězci, b) roubovaný kopolymer, c) blokový kopolymer, d) AB-roubovaný kopolymer, e) IPN, f) semi IPN (a-c jsou termoplasty, d-f jsou termosety) | 22 |
| Obr. 7 SWNT - single-walled carbon nanotubes..... | 26 |
| Obr. 8 DWNT (dvojstěnné nanouby) jako nejjednodušší příklad MWNT..... | 26 |
| Obr. 9 Možnosti funkcionizace jednostěnných nanotub - SWNT. a) funkcionizace v místě defektu, b) kovalentní funkcionizace bočních stěn, c) nekovalentní funkcionizace surfaktanty, d) nekovalentní exohedrálční funkcionizace polymery, e) endohedrálční funkcionizace (např. fulleren C_{60})..... | 28 |
| Obr. 10 Princip tunelování a přeskočení | 31 |
| Obr. 11 vytváření vodivých cest [66] | 32 |
| Obr. 12 Polarizace dielektrika | 34 |
| Obr. 13 Dielektrikum v elektrickém poli..... | 35 |
| Obr. 14 Struktura nemísitelných multikomponentních polymerních systémů | 38 |
| Obr. 15 Strukturní vzorec acetonu..... | 43 |
| Obr. 16 Strukturní vzorec Bisphenol A diglycidyl ether | 43 |
| Obr. 17 Strukturní vzorec Sylgard 184..... | 44 |
| Obr. 18 Strukturní vzorec Dietyltriamin | 45 |
| Obr. 19 SEM obrázek nemísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/5S184+2 obj. % CNT)..... | 60 |
| Obr. 20 SEM obrázek částečně mísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/20SEF+2 obj. % CNT)..... | 61 |
| Obr. 21 SEM obrázek nemísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/40S184+2 obj. % CNT)..... | 62 |
| Obr. 22 SEM obrázek nemísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/40S184+2 obj. % CNT)..... | 63 |

| | |
|---|----|
| Obr. 23 SEM obrázek částečně mísitelného multikomponentního polymerního systému (DGEBA/40SEF+2 obj. % CNT)..... | 63 |
|---|----|

SEZNAM GRAFŮ

| | |
|---|----|
| Graf 1 Závislost specifické elektrické vodivosti kompozitu na různém množství uhlíkových nanotub v kompozitu | 48 |
| Graf 2 Závislost specifické elektrické vodivosti na různém objemovém podílu matric s konstantní koncentrací uhlíkových nanotub | 52 |
| Graf 3 Závislost specifické elektrické vodivosti na různém objemovém podílu uhlíkových nanotub v multikomponentních systémech | 55 |
| Graf 4 Závislost reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace nemísitelné složky Sylgard184 v multikomponentním nanokompozitu plněným 2 obj. % CNT..... | 57 |
| Graf 5 Závislost reálné části permitivity na frekvenci pro různé koncentrace částečně mísitelné složky silikon-epoxid v multikomponentním nanokompozitu plněným 2 obj. % CNT..... | 57 |
| Graf 6 Závislost střídavé elektrické vodivosti kompozitního materiálu na frekvenci při různé koncentraci nemísitelné složky Sylgard184 v multikomponentním nanokompozitu plněným 2 obj.% CNT..... | 58 |
| Graf 7 Závislost střídavé elektrické vodivosti kompozitního materiálu na frekvenci při různé koncentraci částečně mísitelné složky silikon-epoxid v multikomponentním nanokompozitu plněným 2 obj.% CNT | 59 |
| Graf 8 Závislost tepelné vodivosti na různém objemovém podílu matric s konstantní koncentrací uhlíkových nanotub. | 65 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. 1 Základní vlastnosti uhlíkových nanotub..... | 42 |
| Tab. 2 Vlastnosti silikonového elastomeru Sylgard 184 | 44 |
| Tab. 3 Vlastnosti Silikopon EF..... | 45 |
| Tab. 4 Specifická elektrická vodivost kompozitu z čistých složek DGEBA, S184, SEF plněných uhlíkovými nanotubami | 48 |
| Tab. 5 Specifická elektrická vodivost nemísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných konstantním množstvím uhlíkových nanotub..... | 50 |
| Tab. 6 Specifická elektrická vodivost částečně mísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných konstantním množstvím uhlíkových nanotub..... | 51 |
| Tab. 7 Specifická elektrická vodivost nemísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných různým množstvím uhlíkových nanotub. | 54 |
| Tab. 8 Specifická elektrická vodivost částečně mísitelných multikomponentních polymerních systémů plněných různým množstvím uhlíkových nanotub. | 54 |
| Tab. 9 Tepelná vodivost multikomponentních polymerních nanokompozitů | 65 |