

# Elektrický perkolační práh a dielektrické vlastnosti elastomerních nanokompozitů

Electric percolation treshold and dielectric properties

Bc. Martin Winkler

---

Diplomová práce  
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

\*\*\*nascannované zadání s. 1\*\*\*

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá problematikou přípravy silikonového nanokompozitu plněného uhlíkovými nanotubami a saze. Značná pozornost byla věnována dispergaci nanotub v silikonové matrici pomocí organických rozpouštědel. Na výsledných vzorcích kompozitů byly naměřeny volt-ampérové charakteristiky, měrná stejnosměrná a střídavá elektrická vodivost a dielektrické vlastnosti. Dále byly stanoveny hodnoty perkolačního prahu u jednotlivých kompozitů.

Výsledkem této práce je polymerní kompozitní materiál vykazující dostatečnou elektrickou vodivost, při zachování elasticity. Z čehož vyplývá, že by takový materiál mohl sloužit při návrhu absorbéru elektromagnetického záření nebo jako inteligentní materiál v oblasti mikroelektroniky.

Klíčová slova: nanokompozity, elastomery, elektrická vodivost, permitivita, uhlíkové nanotuby, saze, silikonový elastomer

## **ABSTRACT**

The diploma work deals with preparation of silicone nanocomposite filled by carbon nanotubes and carbon black. Considerable attention was paid to dispersion of nanotubes in silicone matrix by using organic solvents.

Current – voltage characteristics, specific DC and AC electric conductivity, dielectric properties of prepared samples were measured. Moreover, percolation thresholds of all composites were determined.

The result of this work is polymer composite material exhibiting sufficient electrical conductivity as well as fair elasticity. As a results of these properties such a material could be used for designing electromagnetic wave absorber or utilized in area of microelectronics.

Keywords: nanocomposites, elastomers, electric conductivity, permittivity, carbon nanotubes, carbon black, silicone elastomer

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí mé diplomové práce doc., Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a nekonečnou trpělivost, kterou mi poskytovala po celou dobu.

Rád bych poděkoval i Ing. Robertu Moučkovi, Ing. et Ing. Ivo Kuřítкови, PhD. a Ing. Alexandru Lopatinovi za obětavou pomoc v laboratořích

Souhlasím s tím, že výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 19.5. 2008

.....podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
1.1 NANOKOMPOZITY .....	12
1.2 MATRICE .....	13
1.2.1 Silikonové kaučuky .....	13
1.3 PLNIVA .....	14
1.3.1 Uhlíkové nanotuby .....	15
1.3.2 Saze .....	23
1.4 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ PLNĚNÝCH UHLÍKOVÝMI NANOTUBAMI .....	24
1.5 PERKOLAČNÍ TEORIE .....	26
1.6 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI .....	29
<b>2 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>32</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>33</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>34</b>
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	34
3.1.1 Matrice .....	34
3.1.2 Plniva – nanotuby .....	34
3.1.3 Dispergace nanotub .....	35
3.1.4 Plniva – saze .....	36
3.1.5 Rozpouštědla - aceton .....	37
3.1.6 Rozpouštědla - N-methyl-1-pyrrolidon (NMP) .....	38
3.1.7 Rozpouštědla - Dimethylsulfoxid (DMSO) .....	38
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY .....	39
3.3 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY KOMPOZITŮ .....	43
3.3.1 Kompozity plněné uhlíkovými nanotubami .....	43
3.3.2 Kompozity plněné sazemi .....	45
3.4 MĚŘENÍ VOLTAMPÉROVÝCH (V-A) CHARAKTERISTIK .....	46
3.5 MĚŘENÍ DIELEKTRICKÝCH CHARAKTERISTIK A STŘÍDAVÉ VODIVOSTI .....	47
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>49</b>
4.1 V-A CHARAKTERISTIKA A STEJNOSMĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST KOMPOZITŮ .....	49
4.1.1 V-A charakteristiky nanokompozitu MWCNT/silikonový kaučuk .....	49
4.1.2 V-A charakteristiky kompozitu CB/silikonový kaučuk .....	54
4.1.3 Závislost elektrické vodivosti na koncentraci plniva u kompozitu MWCNT/silikonový kaučuk a CB/silikonový kaučuk .....	58

4.2	FREKVENČNÍ ZÁVISLOSTI PERMITIVIT.....	62
4.3	STŘÍDAVÁ VODIVOST KOMPOZITŮ.....	68
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>75</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>80</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>82</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>84</b>



## ÚVOD

Tak jako se příroda vyvíjela od jednoduchých forem života až po složité organismy jako jsou savci, tak se lidská společnost vyvíjela od kmenových kultur až po technologickou společnost 21. století. Už pravěcí lidé si chtěli zjednodušit život nějakým nástrojem a začali hledat vhodný materiál, který by mohli využít a za daných okolností zdokonalit.

Vraťme se ale o pár tisíciletí zpátky, kdy ve starověkém Sumeru začali lidé používat jednoduché geopolymery smíchané se slámou a na světě byly první kompozitní materiály.

Lidstvo si za tu dobu osvojilo mistrovství synergie a uvědomilo si, že rovnice  $1+1 = 2$  nemusí vždy platit. Kompozitní materiály nabírají v současnosti stále většího významu na poli materiálového inženýrství.

Rok 1991 se stal z pohledu nanomateriálů více než důležitý, neboť v tomto roce Dr. Sumiijo Iijima [1] objevil duté válcovité útvary, jejichž rozměry jsou v řádech  $10^{-9}$  m, tzv. nanotuby.

Struktura nanotub vychází z hexagonální mřížky známých fullerenů, ale místo kulovitého tvaru jsou nanotuby jedno i vícevrstvé pláty hexagonální mřížky stočené do cylindrické, resp. válcovité struktury. Tyto částice jsou v poslední době sledovány, nejen mnoha vědci, po celém světě. Jejich unikátní elektrické, mechanické, optické nebo izolační vlastnosti, z nichž činí přelomový objev na poli materiálového výzkumu.

Tato diplomová práce je zaměřena na technologii přípravy nanokompozitního materiálu a měření jeho elektrických a dielektrických vlastností. Primárním krokem při přípravě nanokompozitního materiálu, je důkladná dispergace nanotub do matrice, nejedná se však o jednoduchý proces z důvodu množství aglomerátů. Zaměřil jsem se tedy na výběr vhodných rozpouštědel, která usnadňují dispergaci nanotub v matrici, resp. v silikonovém kaučuku.

Při práci jsem používal ultrazvukového vlnění, které umožňuje kvalitnější rozdispergování nanotub do rozpouštědla a následného míchání roztoku v matrici. Na připraveném materiálu jsem naměřil voltamperové charakteristiky a permitivity, z naměřených výsledků jsem vypočítal měrnou elektrickou vodivost, hodnoty permitivity a střídavé elektrické vodivosti.

Široké uplatnění elektrovodivých kompozitů jako komponentů elektronických zařízení našlo uplatnění v mnoha vědeckých a technologických oblastech až po medicínské aplikace. Tyto systémy mohou být vhodné jako teplotně závislé senzory, materiály ke stínění elektromagnetického záření, jako antistatické hmoty, součásti mikroelektronických zařízení, samoregulující topné folie, ochranné vrstvy vysokonapěťových kabelů a pod. Tato situace naznačuje, že v budoucnu lze očekávat mimořádně rostoucí význam těchto materiálů a je nesporné, že předpokladem jejich dalšího rozvoje je systematický výzkum této oblasti polymerních nanokompozitů.

## I. TEORETICKÁ ČÁST

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Nanokompozity

Nanokompozitní materiály jsou širokou skupinou materiálů, v nichž alespoň jedna dimenze plniva padá do rozmezí *nano* ( $10^{-9}$  m). Chemicko-fyzikální charakteristiky nezávisí pouze na vlastnostech matrice a plniva, ale také na morfologii a mezifázových interakcích mezi plnivem a matricí. Polymérní nanokompozity můžeme podle plniva zařadit mezi dvě hlavní skupiny :

**A) Jílové a silikátové nanokompozity**, připravují se několika způsoby:

1. Exfoliace – adsorpce. K přípravě kompozitu se používá rozpouštědlo, ve kterém je rozpuštěný polymer a jednotlivé nelaminované vrstvy silikátu. Po odstranění rozpouštědla (odpaření, srážení) se buď zachovává delaminovaná (exfoliovaná) struktura silikátů nebo se vytvoří uspořádaná vrstva -mnohvrstevná struktura.
2. In – situ polymerace. Neupravené nebo organicky upravené plnivo je nabotnáno monomerem matrice. Polymerace je iniciována teplem, zářením, difúzí iniciátoru, popřípadě katalyzátoru do mezivrstvy během iontové polymerace.
3. Interkalace v tavenině. Jedná se o mechanické míchání plniva a matrice. Ochota polymerů k interkalaci je výsledkem entropických a entalpických faktorů.
4. In situ příprava silikátů. Při této metodě obsahuje daný systém kapalný polymer a základní stavební části silikátů. Polymer způsobuje nukleaci a růst anorganických krystalů, ve kterých zůstává polymerní matrice [2,3].

**B) Nanokompozity plněné nanotubami**, co se týče přípravy těchto progresivních materiálů, je věda stále na počátku vývoje. Bylo již do-

saženo dostatečného množství technologií příprav, ale k dokonalé dispergaci, resp. distribuci plniv v matrici je stále co dodat (viz. Kapitola 1.4 a 3.3)[4].

## 1.2 Matrice

Jedná se o kontinuální fázi kompozitu, kterou představuje polymerní materiál. Elastomery jsou materiály, které si zachovávají viskoelastickou povahu v širokém intervalu teplot. Mají značnou entropickou elasticitu, z důvodů mnoha konformací makromolekul elastomeru. Lze je vulkanizovat, což je chemické nebo fyzikální zesíťování makromolekul [6].

Kaučkový stav je definován, jako schopnost materiálu se po uvolnění deformace vrátit do původního stavu. Velké množství těchto materiálů je na bázi dienů, ale existuje i široké spektrum nedienových elastomerů jako např. silikonové, polyuretanové, etylen-propylenové nebo polyéterové kaučuky.

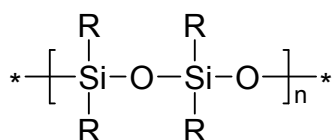
### 1.2.1 Silikonové kaučuky

Silikonové kaučuky zaujímají přední místo mezi polymery s vysokými izolačními vlastnostmi ( $10^{13}$  -  $10^{15}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ ) a vynikají i dielektrickými vlastnostmi (dielektrická pevnost Sylgardu 184 je 21 kV/mm). 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. Nejběžnějším plnivem jsou pyrogenické křemičité prášky, produkované v plynné fázi se specifickým povrchem (100-400  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [7].

Vzhledem k nízké hodnotě kohezní energie mají silikonové kaučuky nižší pevnost v tahu než dienové kaučuky. Lze ji zvýšit až na 10 MPa jsou-li plněné pyrogenním  $\text{SiO}_2$ . Hlavní výhodou silikonových kaučuků v porovnání s dienovými je je-

jich vysoká teplotní odolnost, již při teplotách okolo 100° C mají silikonové kaučuky lepší mechanické vlastnosti než dienové.

Kaučuky s polyalkylsiloxanovými řetězci křehnou a ztrácejí kaučukovitou elasticitu pod -50°C a při -66°C dochází ke spontánní krystalizaci těchto řetězců (Obr. 1). Trvalá odolnost silikonových kaučuků je do 200° C až 250° C, krátkodobě až 300° C. Jsou hydrofobní, neabsorbují vodu a rychle schnou. Velmi dobře odolávají povětrnostním vlivům, účinkům záření, ozónu a různým chemickým látkám. Jsou chemicky a biologicky inertní a nekorodují [8].



Obr. 1: Chemická struktúra polyalkylsiloxanu.

### 1.3 Plniva

Plniva představují diskontinuální fázi kompozitních materiálů. Zavedení plniv do polymerů ovlivňuje mnoho fyzikálních, chemických i mechanických vlastností kompozitního materiálu, jako např. pevnost, tvarovou stálost, tepelnou a elektrickou vodivost, propustnost par a plynů a mnoho dalších charakteristik.

Plniva můžeme rozdělit na aktivní a neaktivní. Aktivita je podmíněna v podstatě vzájemnou adhezí polymer – plnivo. Adheze odpovídá fyzikálně chemickému charakteru povrchů na fázovém rozhraní a určuje rozsah sorpčních procesů na tuhém povrchu i druh vazeb polymer – plnivo [9].

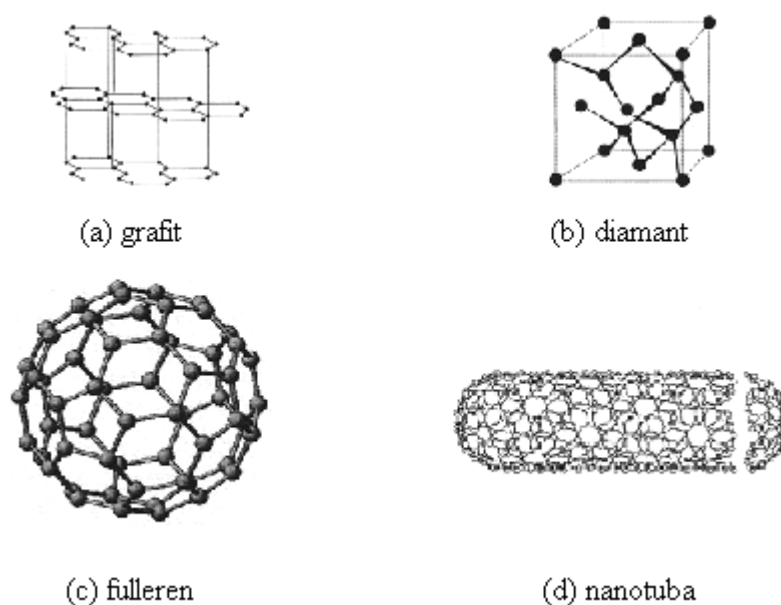
Jednou z variant možností rozdělení plniv je podle jejich tvaru. Štíhlostní poměr částic je dán poměrem maximální délky částice  $l$  a její tloušťkou  $d$ . Podle této klasifikace  $l/d = 1$  platí pro symetrické částice (např. kulového tvaru). Nabývá-li štíhlostní poměr intervalu ( $1 < l/d < 1000$ ) tak se jedná o dlouhá vlákna [10].

U lineárních a síťovaných polymerů je základním výsledkem adsorpční interakce v podstatě omezení pohybu segmentů a mírné zvětšení pohybu postranních skupin. Omezení pohyblivosti makromolekul a snad i nadmolekulárních struktur plnivem komplikuje průběh relaxačních procesů a způsobuje zvětšení modulu pružnosti a vzrůst hodnoty  $T_g$ . Naopak pokud plnivo pohyblivost segmentů neovlivňuje nebo jen nepatrně, nenastává žádné (nebo jen nepodstatné) zvětšení Youngova modulu pružnosti [8].

Co se týče výsledných vlastností daného kompozitního materiálu je důležitý druh, množství, velikost, tvar částic a typ použité matrice.

### 1.3.1 Uhlíkové nanotuby

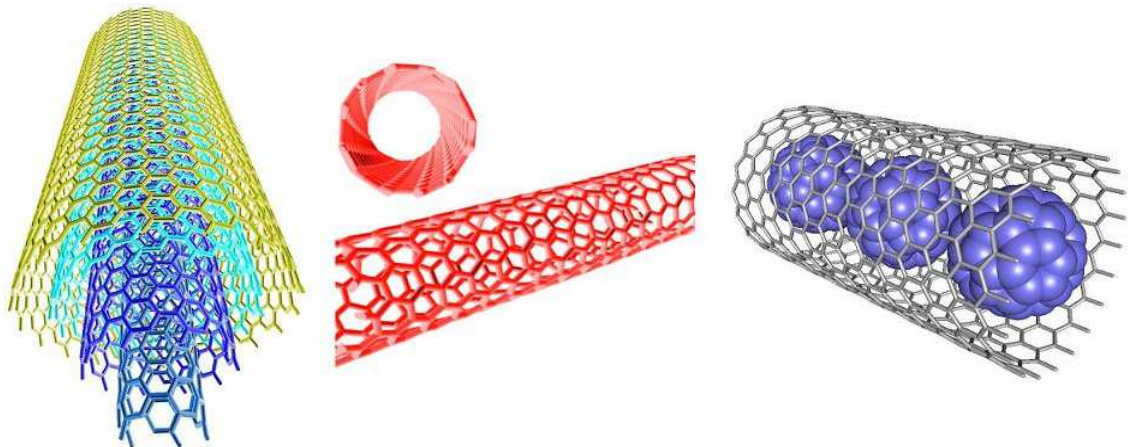
Uhlík je velmi zvláštní prvek, který je schopen tvořit různé chemické vazby a dlouhé řetězce, není náhodou, že je nosným prvkem našich organických těl. Nejhojnější forma čistého uhlíku na zemi je grafit, je to lehká, vrstevnatá pevná látka, která dobře vede elektrický proud (obr. 2a). V podmínkách vysokých tlaků a teplot uhlík tvoří diamant, což je nejpevnější přírodní látka na zemi, atomy uhlíku jsou zde přítomny v tetrahedrálním uspořádání (Obr. 2b). Dalšími formami čistého uhlíku jsou fullereny a buckminsterfullereny [11], ve kterých jsou atomy uhlíku v hexagonální struktuře. Výrobou a stericými vlastnostmi fullerenů se blížíme (obr. 2c) uhlíkovým nanotubám. V roce 1991 Dr. Sumiijo Iijima při zpracování zbytku materiálu, který se vytvořil při obloukovém výboji mezi dvěma grafitovými elektrodami objevil uhlíkové nanotuby (Obr. 2.d - CNT - carbon nanotubes)[1].



Obr. 2: Formy čistého uhlíku.

Prvními zkoumanými a objevenými nanotubami byly vícevrstvé nanotuby (MWCNT - multi-walled carbon nanotubes), které se skládají z dvou a více grafitových vrstev. Grafitové vrstvy jsou od sebe vzdáleny 0,34 nm jako v normálním grafitu, tyto vrstvy jsou stočeny do válce, jehož vnitřní část tvoří volný prostor, jak vidíme na Obr. 3a [11]. Dalším typem nanotub jsou jednovrstvé nanotuby (SWCNT – single-walled carbon nanotubes), jedná se o jednu vrstvu grafitu stočenou do válce jako v případě MWCNT. Distribuce průměru těchto nanotub je velmi úzká (1 – 2 nm) viz. Obr. 3b. Dalším specifickým typem těchto nanotub jsou dvouvrstvé nanotuby (DWCNT – dual-walled carbon nanotubes) a tzv. peapod což jsou tuby plněné neuhlíkovými atomy nebo ionty, které můžeme vidět na Obr. 3c. Zakončením hexagonální struktury každé nanotuby nebo jedné vrstvy je půlkulovitá ‘čepička’ fullerenu viz. Obr. 2d.

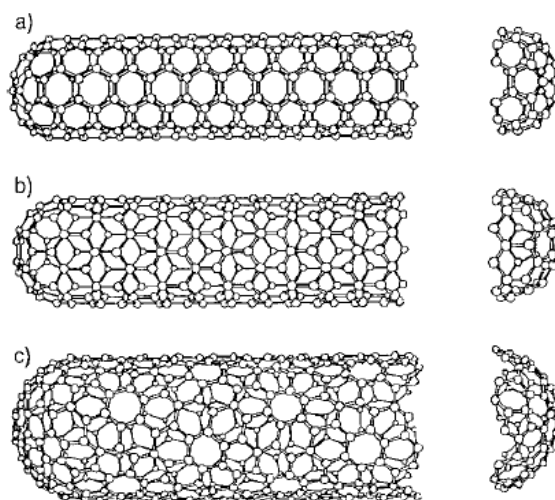




(a) vícevrstvé nanotuby – MWCNT, (b) jednovrstvé nanotuby – SWCNT, (c) peapod.

Obr. 3: Druhy jednotlivých nanotub.

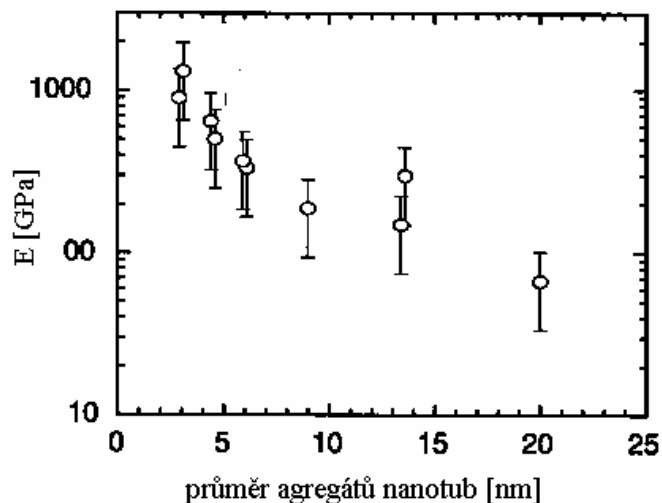
Všechny druhy nanotub mají fyzikální vlastnosti pevných látek a jsou mikrokristaly, přestože jejich průměr se blíží rozměrům molekul. Hexagonální mřížka uhlíkových atomů v nanotubách poskytuje více možností prostorového uspořádání. Rozeznáváme tři základní druhy hexagonálních mřížek nanotub: a) armchair (angl.) b) zigzag a c) chirální uložení atomů uhlíku (Obr. 4)[12].



Obr. 4: Rozložení atomů uhlíku v hexagonální mřížce nanotub, a) armchair  
b) zigzag c) chirální uložení.

Přestože je grafit polokov, tak mohou tuby vykazovat kovový charakter a elektrickou vodivost. Tuby s armchair rozložením hexagonální mřížky jeví charakter kovů a tuby s zig-zag a chirálním rozložením zase polokovů. Elektrické vlastnosti koncových – půlkruhových částí nanotub vykazují chování polokovů, z důvodu větších defektů v těchto oblastech. Válcové části zase charakteristiku kovů, z důvodu skoro 100 % pravidelnosti hexagonální mřížky [13].

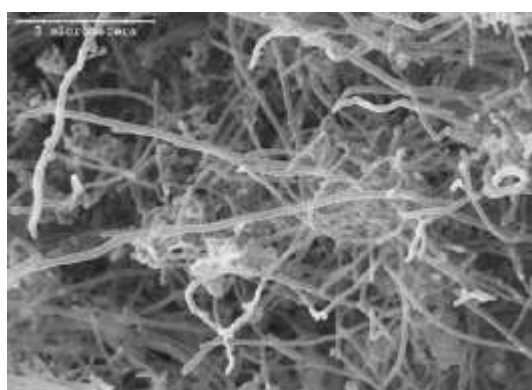
Typ SWCNT vykazuje vyšší mechanické vlastnosti, Younguv modul pružnosti okolo 1 TPa a pevnost (50 – 500) GPa, MWCNT mají mechanické vlastnosti nižší, modul (0,3 – 1) TPa a pevnost (10 – 60) GPa, ale jsou vratně deformovatelné. Vratná deformovatelnost MWCNT je způsobena volným prostorem mezi jednotlivými sousými tubami [14]. K měření mechanických vlastností nanotub se používá AFM (atomic force microscopy - mikroskopie atomárních sil). Z měření je patrné, že s rostoucím průměrem agregátů nanotub se mechanické vlastnosti snižují (Obr.5).



Obr. 5: Závislost Youngova modulu na průměru shluků nanotub.

Nejčastějšími metodami výroby nanotub patří **laserové ozařování** materiálu (laser ablation) a výboj **elektrického oblouku mezi dvěma elektrodami**, z nichž jedna bývá většinou grafitová. Principem první metody je ozařování kapalin nebo pevných látek paprskem laseru. Materiál je zahříván absorbovaným teplem z paprsku, začne se odpařovat a následně sublimovat. Při větších výkonech laseru, se materiál převádí do plazmového skupenství. Nevýhodou těchto metod je množství produkováných nanotub, které zdaleka nemůže dosáhnout množství potřebného pro průmyslovou výrobu.

V poslední době se zájem vědců z oblasti výroby nanotub ubírá cestou **chemického nanášení par** (CVD - chemical vapor deposition). Jako substrátu se při této metodě používají uhlovodíky a katalyzátory na bázi kovových iontů. Touto metodou se dá připravit mnohem větší množství nanotub než v předchozích případech, ale stinnou stránkou je nečistota a nepravidelnost hexagonální mřížky. Jednou z příčin těchto problémů je nízká teplota nanášení par v porovnání s laserovou nebo obloukovou výrobou (cca 600-1000°C pro CVD a cca 2000°C pro laser nebo obloukový výboj) [15,18].



Obr. 6: SEM (rastrovací elektronový mikroskop) mikroskopie nanotub připravených metodou CVD.

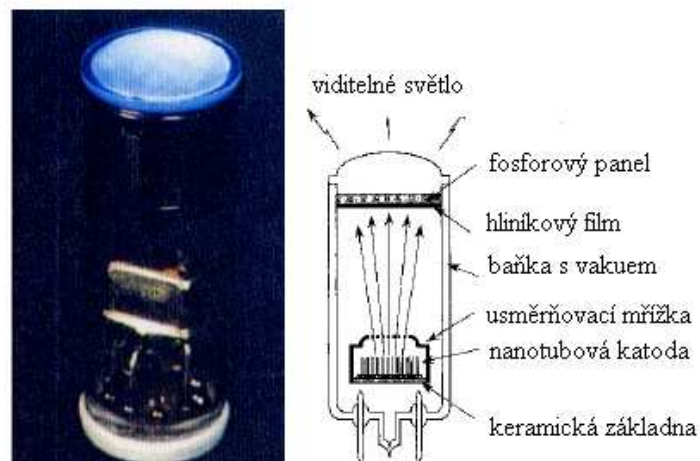
Dalším způsobem přípravy, který se jeví velmi slibně z hlediska čistoty i množství nanotub je **HiPCO** (High pressure CO Conversion – vysokotlaká konverze oxidu uhelnatého) metoda. Princip metody spočívá v použití vysokých tlaků (několik atmosfér) oxidu uhelnatého v prostředí plynných kovových katalyzátorů. Výsledný produkt obsahuje nanotuby o cca 80 % čistotě, což ale nevadí, protože zbývajících dvacet procent jsou zbytky železných katalysátorů, které se dají jednoduše odstranit např. vařením a následnou filtrací silných minerálních kyselin [16,17].

Jednou z mála nevýhod nanotub je jejich čistota, respektive obsah amorfního uhlíku, grafitových struktur, fullerenů, zbytku katalysátorů apod. Nanotuby jsou nerozpustné, tudíž metody čištění musí být založené na mikro- nebo nano- filtraci. Všechny typy pročišťovacích metod obsahují některý nebo všechny z následujících kroků: mikrofiltrace (odstranění velkých nečistot), činění v organických rozpouštědlech (odstranění fullerenů), vaření v minerálních kyselinách (odstranění zbytků katalyzátorů), centrifugaci a následnou sedimentaci větších shluků a chromatografii k separaci nanotub od zbytků uhlíkových nečistot [19].

### **Možnosti využití nanotub :**

**mikroelektronika** – zdroj elektronů založený na kvantovém efektu. Jsou - li nanotuby vystaveny dostatečně vysoké hodnotě elektrického pole, elektrony v blízkosti Fermiho úrovně energie, mohou překonat energetickou bariéru a dostat se do vakuu.

 **světelné diody**

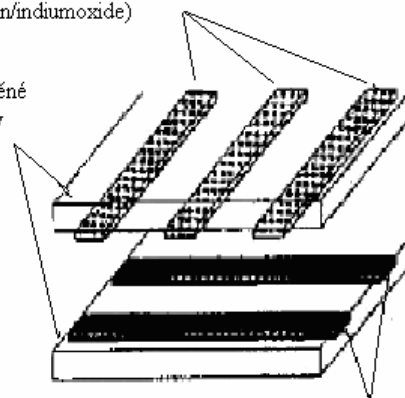


Obr. 7: Zdroj viditelného světla na bázi nanotub [20].

### 🌈 ploché obrazovky

plátky složené z oxidu cínu a india (z angl. TIN, tin/indiumoxide)

skleněné desky



plátky epoxidového kompozitu plněného CNT



Obr. 8: Prototyp displeje, který jako zdroj elektronů používá CNT [21].

**energetické články** - uhlíkové materiály (jsou grafit nebo uhlíková vlákna), jsou již delší dobu používané k produkci a uchování energie. Nanotuby jsou prozatím nejvýhodnějšími uhlíkovými materiály produkujícími a uchovávajícími energii, z dů-

vodu jejich prostorové symetrie a transféru elektronů ve valenčních vrstvách podle Nernstianovy teorie [22].

Uplatnění těchto poznatků se dá využít např. v biochemických reakcích (oxidace dopaminu) [23,24] nebo jako článků uchovávajících atomy vodíku [25].

**kompozitní materiály** – nanotuby jsou jedním z mechanicky nejpevnějších materiálů, které se vyskytují na zemi. Jejich vysoká pevnost, tuhost a modul jim propůjčují ideální mechanické vlastnosti, které se zúročí při přípravě kompozitních materiálů pro široké spektrum použití. Luxusní sportovní náčiní, části letadel, raket, hi-tech materiálů pro vojenský průmysl a v neposlední řadě medicinského zařízení otevírá široké spektrum použití nanotub jako plniva pro polymerní i anorganické matrice [26,27].

Mechanické vlastnosti nanotub jsou tak unikátní, že NASA (National Aeronautics and Space Administration – Národní ústav pro letectví a kosmonautiku) vyvíjí lano složené z nanotub, které umožní sestrojít výtah na oběžnou dráhu. Toto lano umožní za pomoci Coriolisovy síly (síla působící na objekt v určité výšce od zemského povrchu – čím je vzdálenost předmětu od země větší, tím se objekt pohybuje rychleji a naopak), která bude na výtahu působit na každý vytahovaný nebo klesající náklad, dostat kabinku s nákladem nebo kosmonauty na oběžnou dráhu. Tímto může začít objevování a dobývání vesmíru [28].

Vysoká elektrická vodivost nanotub ( $10 - 10^3$  S/m), umožňuje přípravu elektrovodivých kompozitních materiálů s vysokými mechanickými vlastnostmi. Jako jeden z příkladu využití těchto vlastností, můžu uvést nanokompozitní materiál MWCNT/polydialkylsiloxan, který vykazuje vysokou elektrovodivost, elasticitu a možnost použití tohoto materiálu jako flexibilního emitru elektronů [29].

### 1.3.2 Saze

Z používaných plniv kaučukových směsí mají dnes největší význam saze (CB – carbon black), které se vyrábějí v širokém sortimentu. Mezi hlavní druhy patří saze kanálové, retortové – olejové a plynové, acetylenové, termické, lampové a for-sunkové [8].

Saze mají v kaučuku ztužující účinek, který je tím větší, čím menší jsou částice a čím je větší měrný povrch sazí. Plnivo snižuje zpravidla deformační možnosti, ovlivňuje disipaci energie a strukturní pevnost.

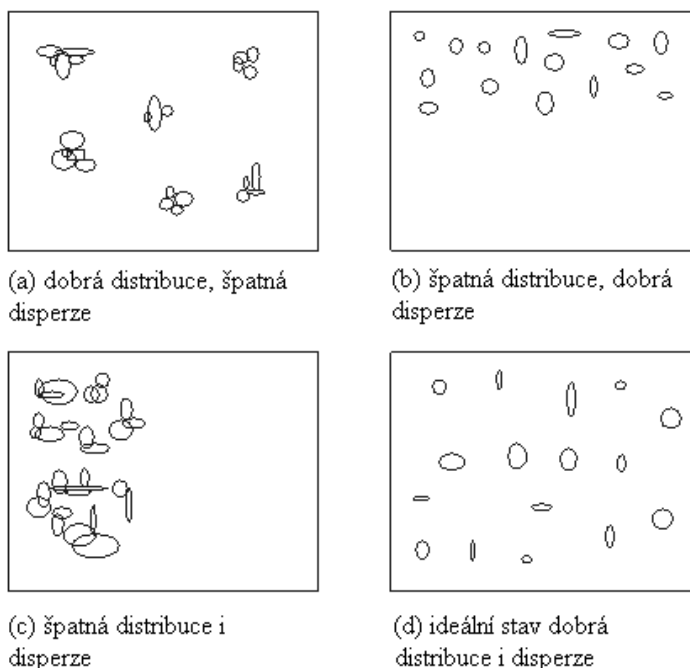
- ✚ **velikost částic sazí, měrný povrch** – ovlivňuje zejména ztužující vlastnosti – pevnost v tahu, strukturní pevnost, odrazovou pružnost a odolnost vůči oděru
- ✚ **struktura sazí** – ovlivňuje převážně tuhost směsí a vulkanizátů, tuhost má vliv na vlastnosti jakou jsou Mooneyho viskozita, srážení při vytlačování, tvrdost a modul
- ✚ **chemické složení povrchu** – má převážně vliv na vulkanizaci a částečně ovlivňuje ztužení
- ✚ **vliv porozity a distribuční křivky** – není ještě zcela objasněn, ale víme, že porozita má vliv na destrukční vlastnosti vulkanizátů, zejména na vznik a růst trhlin, rozložení distribuční křivky má pak vliv na oděr

Saze se vyrábějí neúplným spalováním nebo tepelným rozkladem uhlovodíkových sloučenin. Největší technický význam mají procesy využívající neúplného spalování. Nejdůležitější suroviny jsou: oleje ropného původu, kapalné produkty odpadající při zpracování uhlí, zemní plyn a acetylen. Neúplným spalováním vznikají saze lampové, kanálové a retortové. Lampové saze se vyrábějí z kapalných surovin, kanálové a retortové se mohou vyrábět z obou typů surovin, avšak u retortových

sazí mají mnohem větší význam kapalné suroviny. Termickým rozkladem zemního plynu vznikají saze termické, z acetylenu acetylenové. Největší význam má výrobní způsob retortový, hlavně ze dvou důvodů: větší výtěžnost suroviny, a možnost vyrábět více druhů sazí na jednom zařízení [7].

#### 1.4 Příprava nanokompozitů plněných uhlíkovými nanotubami

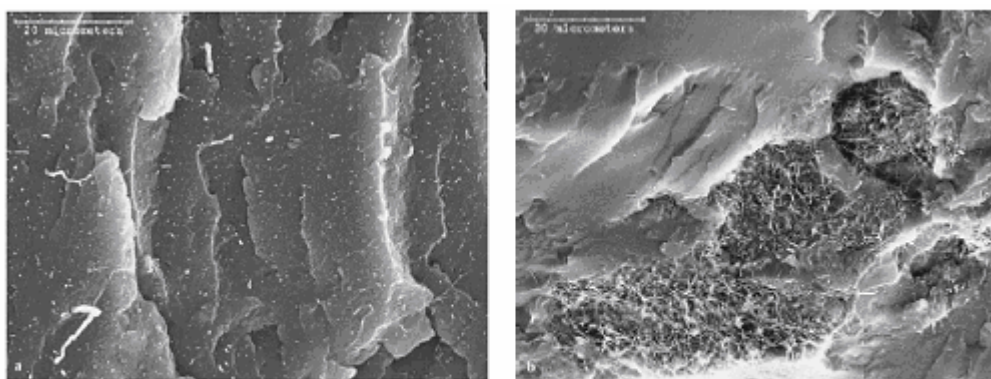
Příprava nanokompozitů s nanotubami je centrem zájmu mnoha vědeckých týmů. Existuje mnoho typů kompozitů s nanotubami, ale u většiny není dořešen problém dispergace a distribuce nanotub v matrice jak je vidět na (Obr. 8 a 9). Schopnost deaglomerace, resp. dispergace a distribuce nanotub do matrice ovlivňuje nejvíce vlastnosti vzniklého materiálu [4,5].



Obr. 9: Distribuce a disperze nanoplňiva do matrice [4].



Kvalitní disperze nanotub se provádí pomocí ultrazvukového míchání nanotub ve vhodném rozpouštědle. Množství individuálních nanotub v roztoku závisí na použitém rozpouštědle, času, frekvenci a amplitudě ultrazvukového míchání. Při použití vhodného rozpouštědla lze dosáhnout až 90 % individuálních nanotub o průměru 1,5 nm nebo menším, např. roztok SWCNT/o-dichlorbenzen [30]. Dalšími vhodnými rozpouštědly jsou N-methylpyrrolidon, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, cyclopentan, tetramethylsulfoxid,  $\epsilon$ -kaprolaktam. Všechna tato rozpouštědla jsou silné Lewisovy zásady, bez donoru vodíku, ale ne všechna rozpouštědla z této kategorie jsou vhodná k dispergaci nanotub.



(a) kvalitní distribuce i disperze plniva

(b) shluky plniva v matrici, resp.  
nekvalitní distribuce a disperze plniva

Obr. 10: SEM mikroskopie nanokompozitu polystyren/nanotuby [5].

Varianta použití rozpouštědlové metody je přímé míchání nanotub v rozpouštědle a následné vmíchání matrice do roztoku. Důležitým aspektem je chemická inertnost rozpouštědla a matrice, kdyby rozpouštědlo napadalo vazby polymerního řetězce, tak by sice nanotuby byly kvalitně rozdispergované, ale materiál by měl přílišnou viskozitu [31].

Další variantou vhodné úpravy nanotub před vmícháním nanotub do matrice je chemická úprava povrchu, ať už koncových částí nebo válcovité části

nanotub. Chemická funkcionalizace nanotub se provádí z důvodu kvalitnější interakce na rozhraní nanotuba/matrice, z čehož vyplývá, že každá matrice potřebuje specifické surfaktanty nanotub. K chemické funkcionalizaci se používají např. alifatické aminy [32] nebo alkany [33].

K přípravě nanokompozitu je možné použít mechanické míchání nanotub a matrice, buď ve šnekovém vytlačovacím stroji nebo v podobných alternativách. Příkladem může být míchání polyfenylen-ether/polyamidové matrice s nanotubami ve dvoušnekovém vytlačovacím stroji. Výhodou takového materiálu je elektrická vodivost laku bez ztráty mechanických vlastností [34].

## 1.5 Perkolační teorie

Mechanismus elektrické vodivosti kompozitních materiálu je studován v mnoha publikacích [35-38]. Bylo zjištěno, že elektrická vodivost závisí na typu částic, dispergaci v polymeru a teplotě. Dle některých studií nastává přenos nábojů podél řetězce vodivých částic, které jsou v přímém kontaktu [39,40]. Jiná teorie vychází z toho, že vedení se uskutečňuje hlavně tepelnou emisí elektronů štěrbinami mezi sousedními částicemi [41,42]. Přenos nábojů mezi částicemi oddělenými nevodivou vrstvou polymerní matrice lze popsat přeskokovým mechanismem. Podle této teorie se nosiče náboje pohybují mezi polymerními řetězci sousedních částic přeskokem přes energetickou bariéru, přičemž jejich střední volná dráha je určena vzdáleností přeskokových míst.

Hlavním faktorem určujícím vodivost daného kompozitního materiálu je perkolační práh, jedná se o kritický obsah částic plniva, při kterém se začne daný materiál chovat jako vodič. Znamená to, že se vytvoří řetězec, ve kterém jsou částice plniva v přímém kontaktu.[54] Zásadní informaci o vodivosti kompozitního materiálu vypovídá perkolační křivka, jedná se o závislost elektrické vodivosti, popří-

padě odporu na koncentraci plniva v matrici. U většiny materiálů má tradiční esovitý charakter, v inflexním bodu křivky můžeme odečíst kritickou koncentraci resp. perkoláční mez. Zvyšováním obsahu částic v polymeru při koncentraci, kdy se částice začnou dotýkat a vytváří makroskopickou síť vodivých řetězců (oblast perkolace) vodivost vzroste o několik řádů skokem (Obr. 11) a postupně se pak blíží vodivosti plniva. Perkolační teorie vede ke třem základním vztahům mezi stejnosměrnou vodivostí kompozitu  $\sigma$  a objemovou koncentrací částic  $v$  :

$$\sigma = \sigma_m (v_{crit} - v)^{-q} \text{ pro } v < v_{crit} \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_p (\sigma_m / \sigma_p)^s \text{ pro } v = v_{crit} \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_p (v - v_{crit})^t \text{ pro } v > v_{crit} \quad (3)$$

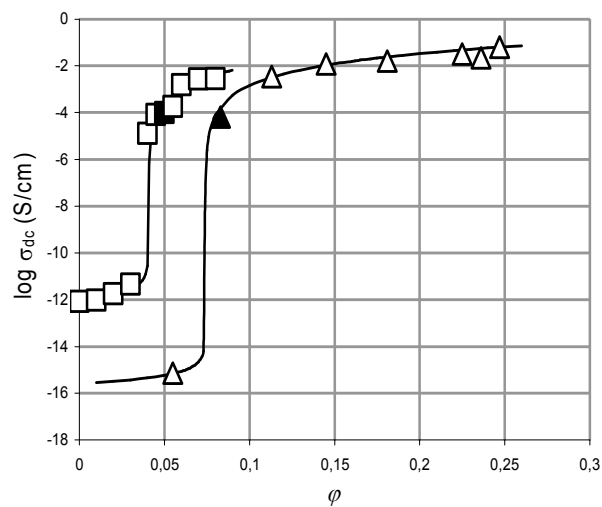
$\sigma_m$  - vodivost matrice [S/m]

$\sigma_p$  - vodivost plniva [S/m]

$v$  - objemová koncentrace plniva

$v_{crit}$  - objemová koncentrace plniva na mezi perkolace

$q, s, t$  - exponenty rovnice  $q = t ((1/s) - 1)$  (4)



Obr. 11: Závislost stejnosměrné vodivosti ( $\sigma_{dc}$ ) na koncentraci sazí -  $\varphi$ , v kompozitu EBA – etylen-butylakrylát ( $\Delta$ ) a PMMA – polymetylmetakrylát ( $\square$ ) [54].

## 1.6 Dielektrické vlastnosti

Dielektrika jsou izolanty, které mají schopnost polarizace. 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 [44]. Může mít různý mechanismus:

- a) elektronová polarizace – posuv elektronů vůči kladným jádrům, nastává při frekvencích v intervalu ( $10^{13}$ - $10^{16}$  Hz).
- b) atomová polarizace – vzájemný posuv atomů v molekule, nastává ve frekvenčním intervalu ( $10^{11}$ - $10^{14}$  Hz).
- c) orientační polarizace – nastává u polárních dielektrik, jedná se o natáčení dipólů ve směru elektrického pole, tento typ polarizace se objevuje při frekvencích ( $10^0$ - $10^{11}$  Hz).

Polarizace dielektrika je časově závislá, dipóly potřebují čas k uspořádání dipólů, ten je různý podle mechanismu polarizace. Jedna z hlavních charakteristik dielektrických materiálů je relativní permitivita. Jedná se o látkovou konstantu, která vyjadřuje, kolikrát je intenzita elektrického pole v dielektriku menší než intenzita elektrického pole ve vakuu což vyplývá z rovnice 5. Relativní permitivitu lze rovněž chápat jako hodnotu kolikrát se zvětší kapacita kondenzátoru, umístí-li se mezi elektrody dielektrikum [45].

$$\varepsilon_r = \frac{E_o}{E} \quad (5)$$

$\varepsilon_r$  - relativní permitivita

$E_o$  - intenzita elektrického pole va vakuu [ $V.m^{-1}$ ]

$E$  - intenzita elektrického pole v dielektriku [ $V.m^{-1}$ ]

Ve střídavém elektrickém poli, jsou dielektrické vlastnosti testovaného materiálu v závislosti na úhlové frekvenci  $\omega$  a jsou charakterizovány komplexní permitivitou podle rovnice 6.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (6)$$

$\omega$  - úhlová frekvence [ $rad^{-1}$ ]

$\varepsilon'$  neboli  $\varepsilon_r$  - reálná složka komplexní permitivity, resp. relativní permitivita

$\varepsilon''$  - imaginární složka komplexní permitivity, resp. ztrátový faktor

$\varepsilon^*$  - komplexní permitivita

Reálná složka komplexní permitivity představuje relativní permitivitu a imaginární složka vyjadřuje proudy, které jsou ve fázi s napětím, neboli ztráty dle vztahu (7).

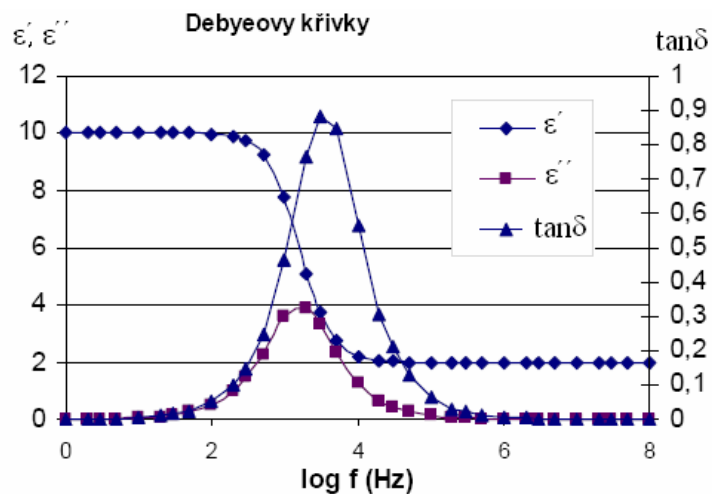
$$\sigma_{AC} = \omega\varepsilon_o\varepsilon''(\omega) \quad (7)$$

$\sigma_{AC}$  - střídavá vodivost [ $S.m^{-1}$ ]

Podíl mezi ztrátovým faktorem a relativní permitivitou udává tangenta ztrátového úhlu.(8)

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (8)$$

Ztrátový faktor je maximální při kritické frekvenci  $f_{krit}$  a odpovídá relaxačnímu času  $\tau$ . Frekvenční závislosti složek relativní permitivity, ztrátového faktoru a tangenty ztrátového úhlu popisují model podle Debye, tzv. Debyeovy křivky, jedná se o jeden z více modelů frekvenční závislosti, který můžeme vidět na Obr. 12. Relaxační frekvence  $f_{krit}$  nastává v inflexním bodu frekvenční závislosti relativní permitivity a maximu tangenty ztrátového úhlu (ztrátového faktoru). Relaxační frekvence odpovídá přibližně frekvenci vlastních brzděných rotací elektrických dipólů [46].



Obr. 12: Ukázka frekvenční závislosti složek komplexní permitivity dielektrika dle Debye.

## 2 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

- ❖ vypracování literární rešerše na dané téma
- ❖ výběr a realizace vhodné technologie přípravy nanokompozitu silikonový kaučuk/  
MWCNT (0,5 - 7 obj. % MWCNT)
- ❖ příprava kompozitu silikonový kaučuk/saze (1 - 12 obj. % sazí)
- ❖ měření volt-ampérových (V-A) charakteristik a výpočet a stejnosměrné elektrické vodivosti obou typů kompozitů
- ❖ diskuze k závislosti měrné elektrické vodivosti na koncentraci plniva
- ❖ měření dielektrických charakteristik kompozitů (resp. reálné a imaginární složky permittivit) a výpočet střídavé vodivosti
- ❖ diskuze frekvenčních závislostí dielektrických parametrů jednotlivých typů kompozitních materiálů



## II. PRAKTICKÁ ČÁST

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité materiály

##### 3.1.1 Matrice

Při přípravě kompozitu byl použit **Dow Corning Sylgard® 184** Silicon Elastomer – dvousložkový hydrofóbní a transparentní silikonový elastomer vhodný pro elektronické aplikace. Použitelný při teplotách od -50°C do 200°C. Vynikající dielektrické vlastnosti a flexibilita i při cyklickém namáhání.

Tab. 1: Vlastnosti eleastomeru Sylgard 184

dielektrická pevnost	21 kV/mm
dielektrická konstanta při 100 Hz	2,65
dielektrická konstanta při 100 kHz	2,65
dynamická viskozita při 25° C	3900 mPa.s
mísící poměr (síťovadlo:elastomer)	1:10
čas potřebný pro sesíťování	10 min/150° C, 20 min/125° C, 45 min/100° C
specifická hustota (25° C)	1,03
tepelná vodivost	0,18 W/mK
povrchový odpor	$1,2 \cdot 10^{12}$ Ohm/cm
tvrdost Shore A	50 Shore A
protažení při přetržení	140 %
pevnost v tahu	7,1 MPa

##### 3.1.2 Plniva – nanotuby

Jako uhlíkových nanotub bylo použito **Conyuan Biochemical Technology Co. LTD. (Taiwan) - Multi-wall carbon nano-tubes MWCNTs2040 COA** – vícestěnné uhlíkové

nanotuby, vyrobené metodou CVD.

Tab. 2: Vlastnosti nanotub.

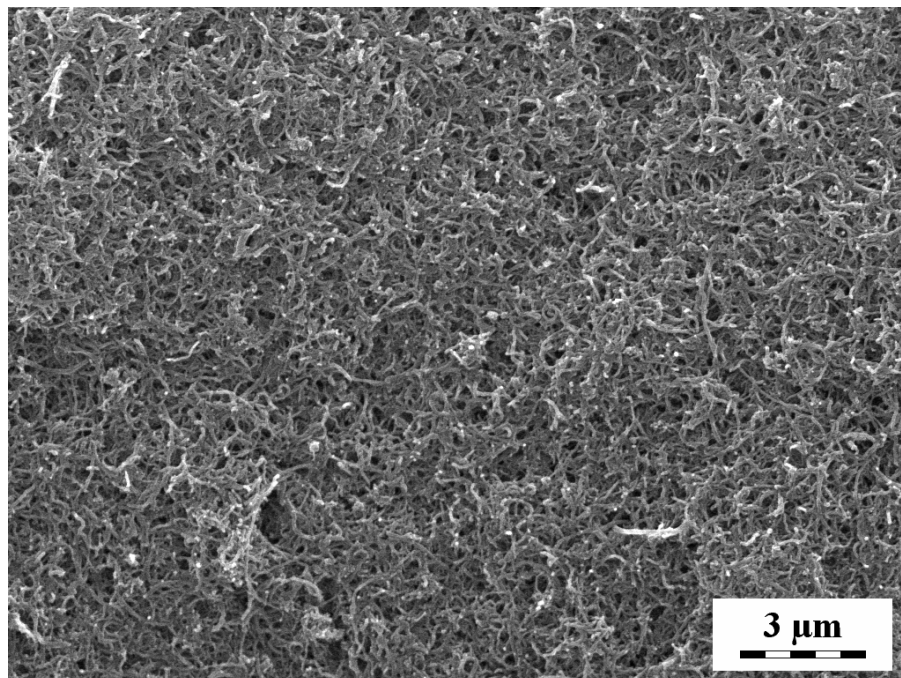
vnější průměr	20 - 40 nm
čistota nanotub	≥ 95%
obsah amorního uhlíku	< 2%
obsah prachu (hmot. %)	≤ 0,2
délka	5 - 15 μm
specifický povrch	40 – 300 m <sup>2</sup> /g
vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami	0,344 nm
elektrická vodivost	10 <sup>4</sup> S/cm
tepelná vodivost	2800 W/mK
specifická hustota (25°C)	1,9 g/cm <sup>3</sup> [47]

### 3.1.3 Dispergace nanotub

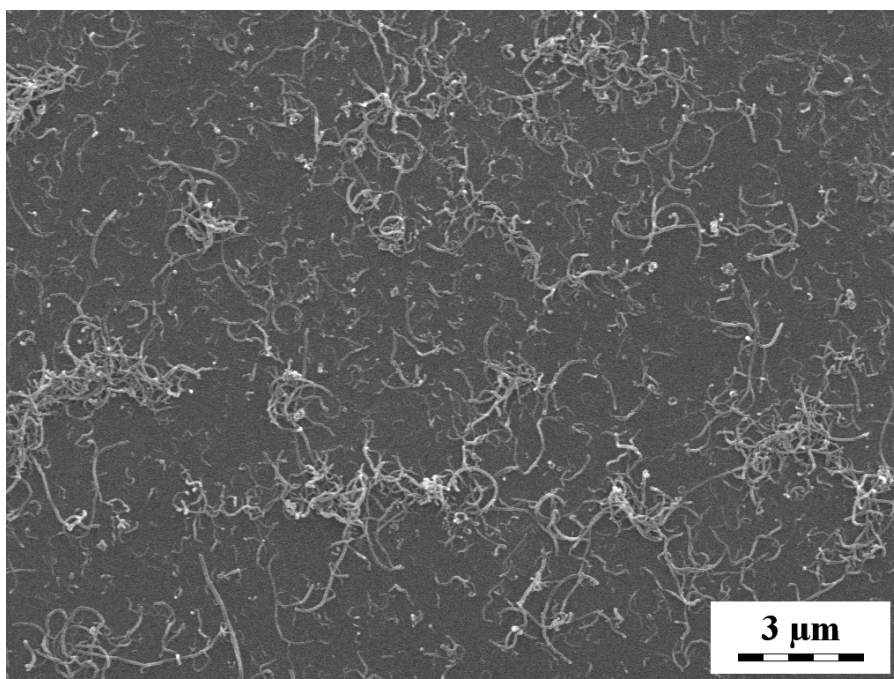
Nanotuby byly 1 hodinu dispergovány pomocí ultrazvukové míchačky UP 400-S při amplitudě 0,4 a cyklu 40 (hodnoty nastavené na ovládacím panelu míchačky). K dispergaci jsem použil NMP (N-methylpyrrolidon) a DMSO (dimethylsulfoxid). Na Ústavu makromolekulární chemie Akademie Věd České republiky byly pořízeny SEM snímky MWCNTs2040 COA v roztocích NMP a DMSO. Ze snímků (Obr. 13 a 14) je patrné, že NMP je vhodnější dispergační činidlo než DMSO, z důvodu větší individuality jednotlivých nanotub a menšího množství agregátů.

### 3.1.4 Plniva – saze

**Vulcan CABOT XC-72R** – retortové saze se zvýšenou elektrickou vodivostí i při nízkých koncentracích plnění a sníženým obsahem síry. Nejvhodnější způsob použití: součást baterií, energetických článků, elektrovodivých kompozitů ( hustota 1,7 – 1,9 g/cm<sup>3</sup>) [48].



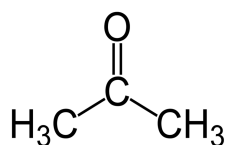
Obr. 13: SEM mikroskopie MWCNT v roztoku DMSO.



Obr. 14: SEM mikroskopie MWCNT v roztoku NMP.

### 3.1.5 Rozpouštědla - aceton

Jedná se o významné organické rozpouštědlo, jehož charakteristickou skupinou je karbonyl, který způsobuje jeho reaktivitu. Aceton je bezbarvá kapalina specifického zápachu, hořlavá, s vodou neomezeně mísitelná. Směs par s kyslíkem je výbušná. Ve směsi se silikonem a plnivem plnil funkci mediátoru, který snižoval viskozitu systému a tím umožňoval kvalitnější dispergaci nanotub do kompozitu. [49]



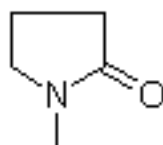
Obr. 15: Chemická struktura acetonu.

Tab. 3: Fyzikální vlastnosti acetonu

molární hmotnost	58,08 g/mol
teplota varu	56 °C
teplota tání	- 98 °C
hustota	0,7899 g/cm <sup>3</sup>

### 3.1.6 Rozpouštědla - N-methyl-1-pyrrolidon (NMP)

Organické rozpouštědlo s pětičlenným laktámovým cyklem, transparentní lehce nažloutlá vodou ředitelná kapalina. Náleží mezi aprotické (není donorem protonu vodíku) vysoce polární rozpouštědla (např. dimethylsulfoxid, dimethylformamid) [50].



Obr. 16: Chemická struktura NMP.

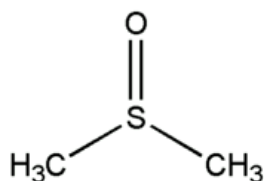
Tab. 4: Fyzikální vlastnosti NMP.

molární hmotnost	99,13 g/mol
teplota varu	204 °C
teplota tání	- 24 °C
hustota	1,028 g/cm <sup>3</sup>

### 3.1.7 Rozpouštědla - Dimethylsulfoxid (DMSO)

Dimethylsulfoxid je polární aprotické rozpouštědlo, je méně toxické než ostatní rozpouštědla z této skupiny (DMF, DMA, NMP). Rozpouští polární i nepo-

lární látky, je mísitelný s širokou škálou organických rozpouštědel, stejně tak i s vodou. Používá se jako katalyzátor alkylace fenolů a indolů a také v medicíně jako prekurzor organicky vázané síry [51].



Obr. 17: Chemická struktura DMSO.

Tab. 5: Fyzikální vlastnosti DMSO.

molární hmotnost	78,13 g/mol
teplota varu	189 °C
teplota tání	18,5 °C
hustota	1,1 g/cm <sup>3</sup>

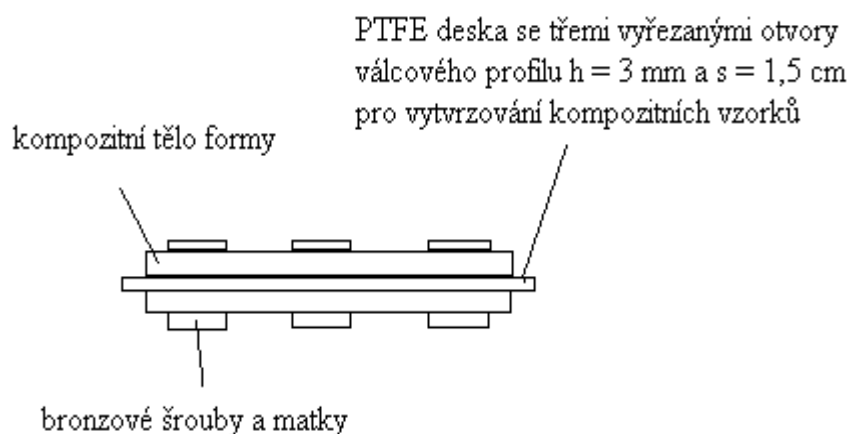
## 3.2 Použité přístroje a pomůcky

### Formy na vytvrzování kompozitů

Jednoduchá forma složena z dvou kompozitních dílů (epoxidová pryskyřice/skelná vlákna), jedné PTFE vrstvy, spojená bronzovými šrouby. Výhody této for-

my jsou menší odpady (nezesíťovaného kompozitu) a vysoká teplotní odolnost.

(Obr. 18)



Obr. 18: Jednoduché schéma formy na síťování kompozitů.

### Varič s regulovatelnou rychlostí ohřívání a teploty – Shott SLK-6 a sušárna Binder ED (Obr. 19)



Obr. 19: Schott SLK-6 a Binder ED.

### Ultrazvuková míchačka UP 400-S (Obr. 20)



Ultrazvuková míchačka kapalin o výkonu 400W a maximální frekvenci 24kHz vhodná pro dispergaci, homogenizaci, extrakci a odpařování kapalných vzorků.



Obr. 20: UP400-S.

### **Elektrometr Keithley 6517A (Obr. 21)**

Slouží jako zdroj stejnosměrného napětí a měří V-A charakteristiky materiálů.



Obr. 21: Keithley 6517A.

### **Zařízení na měření dielektrických a magnetických vlastností Hioki 35-22 LCR**

### **HiTester a Agilent 4911A (Obr. 22)**

Frekvenční rozsah měření dielektrických vlastností Hioki 10 Hz – 100 kHz, Agilent 1 MHz - 3 GHz.



Obr. 22: Agilent 4911A a Hioki 35-22 LCR HiTester.

### **Ostatní pracovní pomůcky**

PTFE fólie (izolace vzorků od stěn formy), exikátor s odsáváním vzduchu, digitální váhy, Büchnerova nálevka, kádinky, Petriho misky, skalpel, magnetické míchadlo, lžíce, krystalizační misky, nůžky, silikonový olej

### 3.3 Technologie přípravy kompozitů

#### 3.3.1 Kompozity plněné uhlíkovými nanotubami

1. Navážení 1 g nanotub do 40 ml NMP a deaglomerace pomocí ultrazvukové míchačky UP 400-S. Jednu hodinu při amplitudě 40 a cyklu 0,4 (nastavené hodnoty amplitudy a cyklu na UP 400-S). Kádinku je nutné chladit pomocí vody s kousky ledu, z důvodu odvodu tepla.
2. Filtrace roztoku NMP a MWCNT na Büchnerově nálevce (velikost pórů filtračního papíru 125  $\mu\text{m}$ ) a následné promývání acetonem.
3. Zbytek na filtračním papíru vysušený v Binderu ED (umístěném v digestoři) při 202° C (bod varu NMP). Vysušené nanotuby nesmí obsahovat žádný podíl NMP – brání síťovací reakci).
4. Odejmutí vysušených nanotub z filtračního papíru do zásobní nádoby.

(v této fázi jsou připravené zásobní nanotuby, které se použijí v následujících krocích pro přípravu kompozitů o více koncentracích)

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

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

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

$\rho_c$  – hustota kompozitu [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$\rho_m$  – hustota matrice [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$\rho_f$  – hustota plniva [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$\phi_m$  – objemový zlomek matrice v kompozitu

$\phi_f$  – objemový zlomek plniva v kompozitu

$w_m$  – hmotnostní zlomek matrice v kompozitu

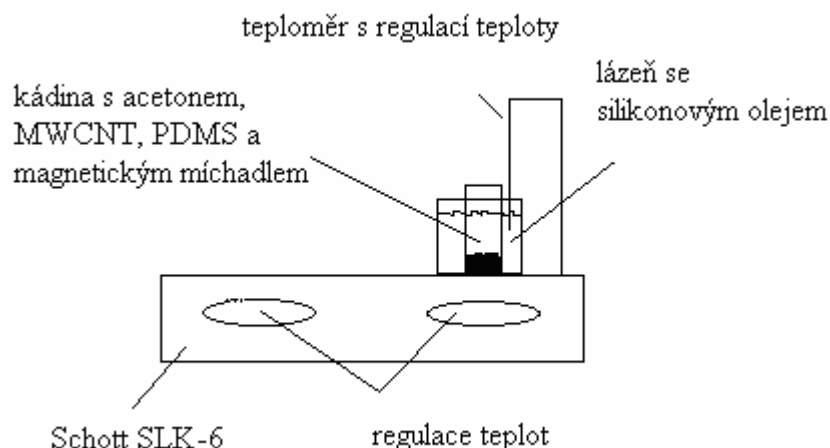
$w_f$  – hmotnostní zlomek plniva v kompozitu

$m_c$  – hmotnost kompozitu (vztažené na objem)

$m_m$  – hmotnost matrice v kompozitu

$m_f$  – hmotnost plniva v kompozitu

5. Navážení potřebného množství nanotub dle (rovnice 9, 10, 11) do 50 ml kádinky, přilítí 15 ml acetonu a koncentraci odpovídajícího množství elastomeru.
6. Činění této směsi v UP 400-S při amplitudě 90 a cyklu 0,9 po dobu maximálně 5 minut (delší dobu již UP 400-S není schopen dispergovat z důvodu vysoké viskozity systému).
7. Vhození magnetického míchadla do kádinky, temperace vařiče na 60° C (nad bod varu acetonu resp. 56 °C) a vložení do lázně silikonového oleje a uvedení do varu viz Obr. 23. Po odpaření veškerého acetonu je připraveny meziproduct, do kterého je nezbytné přidat síťovací činidlo.



Obr. 23: Způsob vaření směsi MWCNT/silikonový kaučuk /aceton.

8. Odlít připraveného kompozitního materiálu do formy. Tyto formy byly opatřeny izolační PET fólií z důvodu hladkosti povrchu vzorků.
9. Kombinace mechanického odstraňování vzduchových bublin a odsávání vzduchu v exikátoru (při 30 kPa).
10. Přikrytí vrstvy materiálu PET fólií, zašroubování forem a síťování v Binderu ED po dobu 12 hodin a teplotě 70° C. Po uplynutí potřebné doby vytažení vzorku z forem. Dobu potřebnou k síťování jsem volil mnohem delší než je doporučena výrobcem elastomeru z důvodu chemické heterogenity systému (zbytky rozpouštědel).

### 3.3.2 Kompozity plněné sazemi

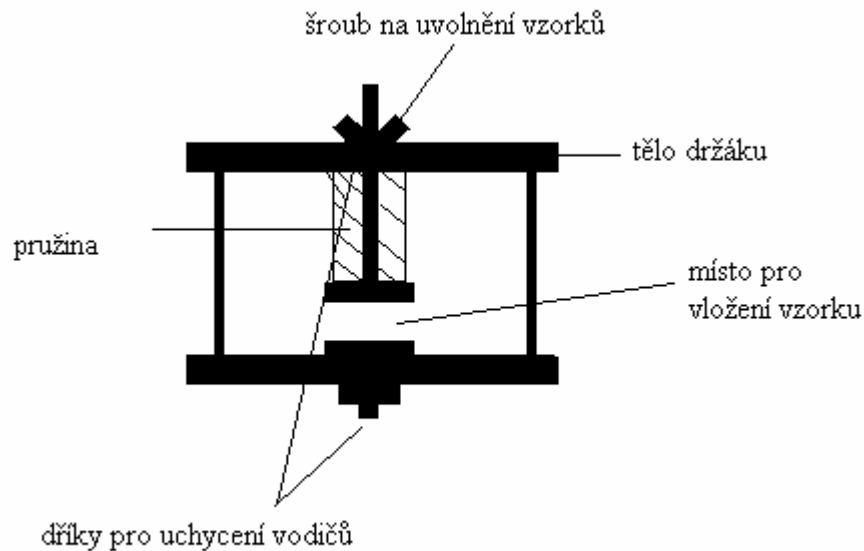
1. Výpočet navážky na objemová procenta plniva dle rovnic 9, 10, 11.
2. Navážení ingrediencí (+50 hm. % na přetoky) na digitálních vahách a mechanické míchání sazí s elastomerem v krystalizační misce. Po dostatečné homogenizaci materiálu přikapání síťovadla do systému.
3. Plnění forem opatřených izolační PET fólií.

4. Kombinace mechanického odstraňování vzduchových bublin a odsávání vzduchu v exikátoru (tlak v exikátoru 30 kPa).
5. Přikrytí vrstvy materiálu PET folií, zašroubování forem a sítování v Binderu ED po dobu 12 hodin a teplotě 70° C. Po uplynutí potřebné doby vytažení vzorku z forem.

### 3.4 Měření voltampérových (V-A) charakteristik

Měření voltampérových charakteristik kompozitů se provádělo v jednoduchém RC obvodu na programovatelném elektrometru Keithley 6517A, který sloužil jako zdroj stejnosměrného napětí. Pro odrušení nežádoucích proudů a jiných rušivých elementů se vodivost i nižší frekvenční závislosti (Hioki 35-22 LCR HiTester) měřily v ocelové cele vystlané PTFE fólií (trezor s vyřezanými otvory pro vodiče), Agilent 4911A má svou vlastní komoru na uchycení měřených vzorků. Dr-

žák na vzorky, resp. měřicí elektrody mají plochu odpovídající velikostem vzorků (tzn.  $R = 1,5 \text{ cm}$  a  $t = 3 \text{ mm}$ ), je znázorněn na (Obr. 24).



Obr. 24: Držák na vzorky.

Vodivostní měření probíhalo po sekundových krocích  $+1\text{V}/\text{sec}$  do hodnoty  $10 \text{ V}$ , výsledné hodnoty proudu v A, byly přepočítány na hodnotu vodivosti dle vztahu:

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

$I$  – proud procházející vzorkem [A]

$U$  – napětí na vzorku [V]

$d$  – tloušťka vzorku [m]

$S$  – průřez vzorku [ $\text{m}^2$ ]

### 3.5 Měření dielektrických charakteristik a střídavé vodivosti

Měření reálné a imaginární složky permitivity probíhaly v intervalu  $100 \text{ Hz} - 100 \text{ kHz}$  na Hioki 35 - 22 LCR HiTester v ocelové cele a držáku stejně jako vodi-

vostní měření. Výsledkem měření bylo 5 sloupců, z nich každý představoval určitou fyzikální veličinu (resp.  $f$  - frekvence [Hz],  $Z$  – impedance [Ohm],  $C_p$  – kapacita [F],  $G$  – stejnosměrná vodivost [S],  $D$  – hodnota ztrátového úhlu [-]). Z hodnoty kapacity jsem dle vztahů vypočítal hodnotu relativní permitivity a z hodnoty ztrátového úhlu hodnotu ztrátové permitivity :

$$\varepsilon_r = \frac{C_p \cdot d}{S \cdot \varepsilon_0} \quad (13)$$

$$\varepsilon'' = D \cdot \varepsilon_r \quad (14)$$

$C_p$  – elektrická kapacita vzorku [F]

$D$  – tangenta ztrátového úhlu

$S$  – plocha elektrod resp. povrch vzorků [m<sup>2</sup>]

Hodnotu permitivit u frekvencí v intervalu 1 MHz – 1GHz nebylo třeba přepočítávat, Agilent 4911A vypočítával hodnoty automaticky.

Při měření stejnosměrné vodivosti se vycházelo z měření permitivit na Hioki 35 - 22 LCR HiTester a Agilent 4911A. Hodnoty střídavé vodivosti jsem vypočítal z rovnice (7).



## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 V-A charakteristika a stejnosměrná elektrická vodivost kompozitů

#### 4.1.1 V-A charakteristiky nanokompozitu MWCNT/silikonový kaučuk

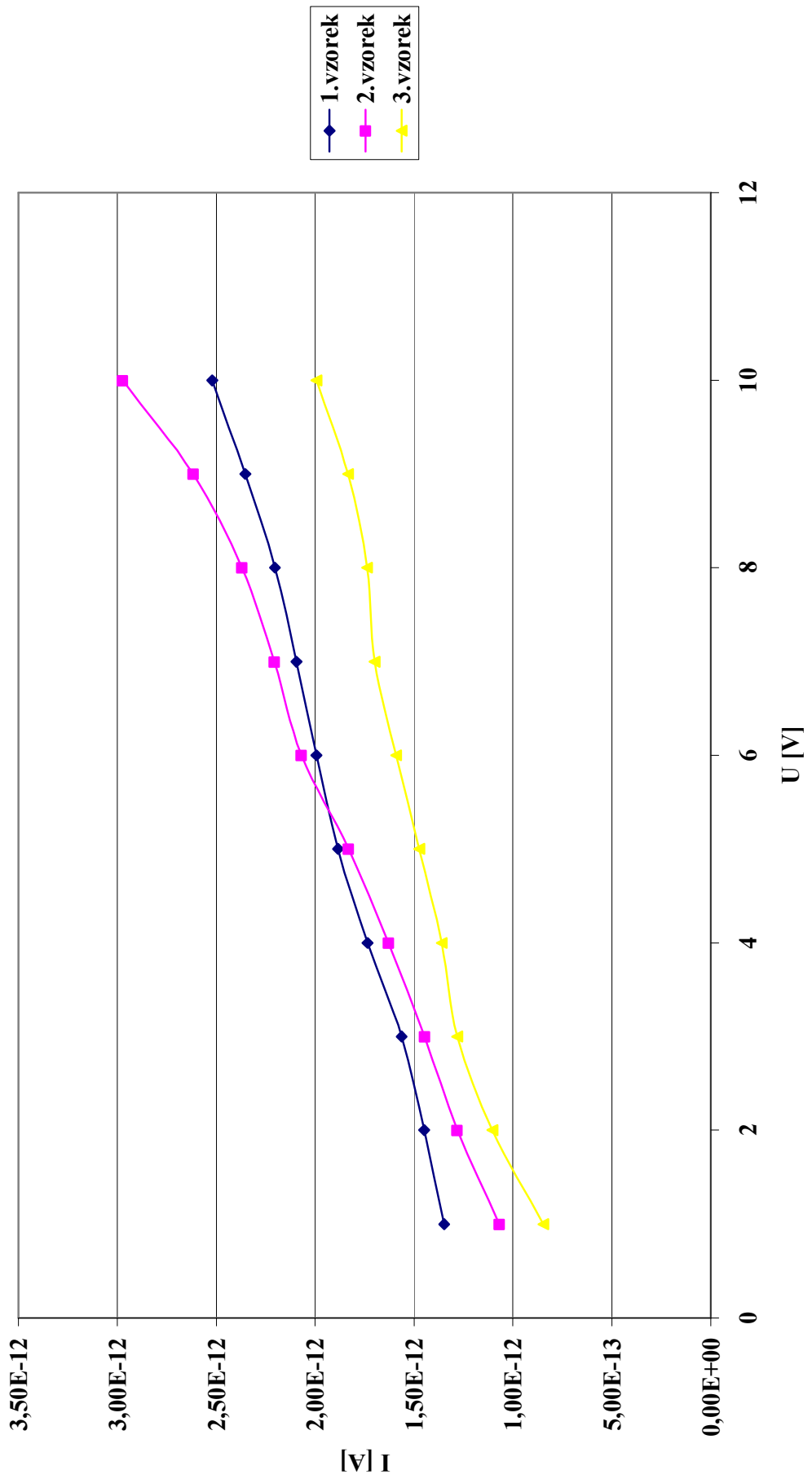
Na kompozitu MWCNT/silikonový kaučuk jsem provedl měření volt – ampérových charakteristik. Z naměřených dat je patrné, že závislosti napětí na elektrickém proudu vykazují odlišné charakteristiky, které je možno rozlišit podle množství plniva v matrici. Tyto charakteristiky se dají rozdělit do tří základních skupin:

- 1) V oblasti malého množství plniva v matrici (resp. 1 % - 3 % hm. MWCNT v kaučuku) se ještě nevytvořila spojitá cesta skrze matrici, kterou by bylo možno vést elektrický proud, a tudíž se daný materiál chová jako polovodič s malými odchylkami elektrické vodivosti. Což v praxi znamená, že jednotlivé části plniva se nedotýkají a daný kompozitní materiál nevede elektrický proud, ale chová se jako polovodič. Přenos elektrického proudu je pravděpodobně způsoben tepelnou emisí elektronů štěrbinami mezi sousedními částicemi elektrovedivého plniva odděleného matricí. Přenos nábojů je způsoben tzv. přeskokovým mechanismem. Dle této teorie se nosiče náboje pohybují mezi polymerními řetězci sousedních částic přeskokem přes energetickou bariéru, přičemž jejich střední volná dráha je určena vzdáleností přeskokových míst. Typické chování kompozitu o takové koncentraci elektrovedivých částic je znázorněno na Grafu číslo 1.
- 2) Se zvyšující se koncentrací plniva, roste pravděpodobnost, že se jednotlivé částice plniva začnou přímo dotýkat a vzniknou první elektrovedivé cesty skrze kompozit.

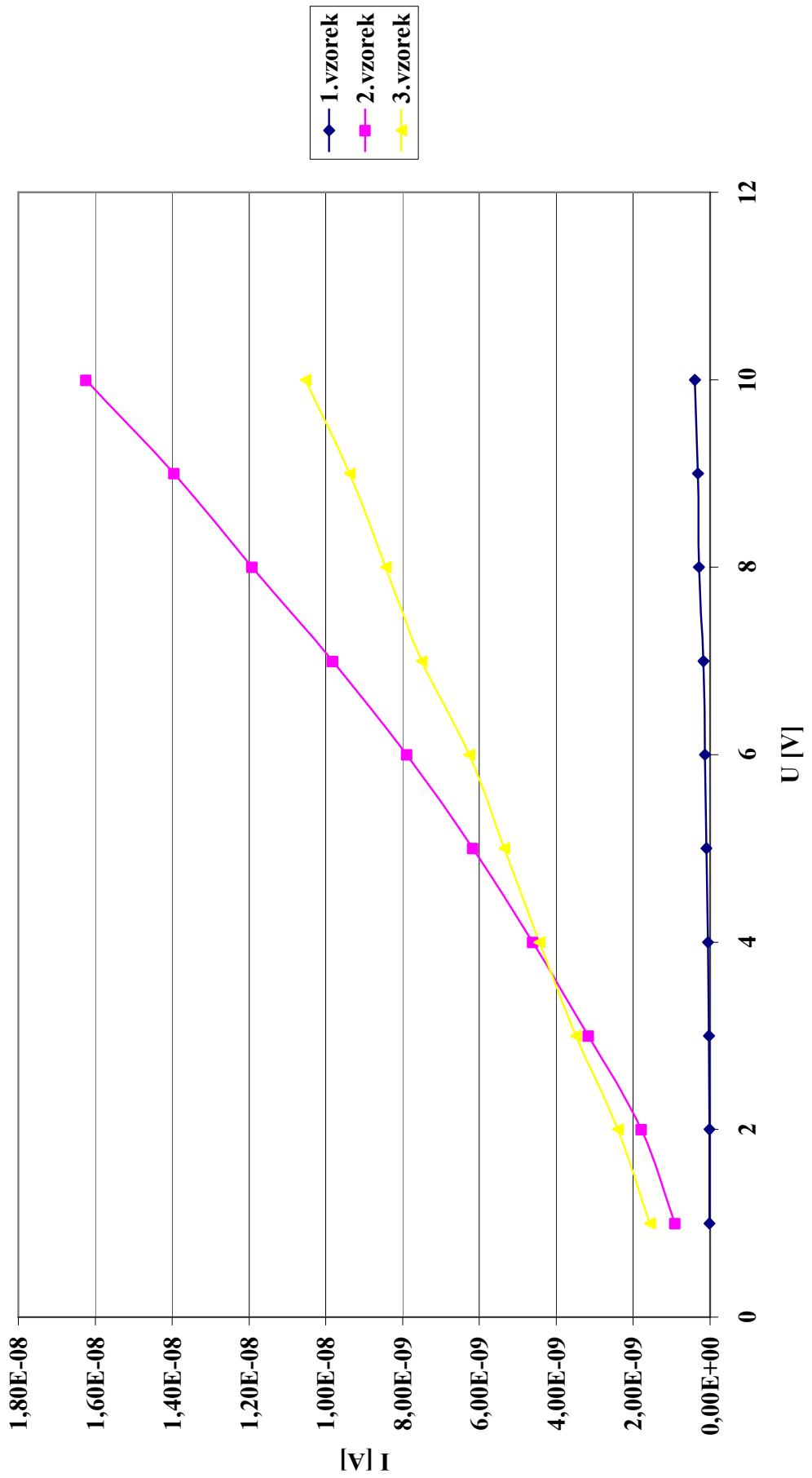
Mezi koncentrací, kdy kompozitní materiál nevede elektrický proud a chová se jako polovodič a koncentrací, při které se již vytvořila elektrovedivá cesta existuje hraniční oblast, která se nazývá *oblast perkolace* (Viz. Kapitola 1.5). Je to množství koncentrace plniva, při které se daný kompozit, resp. různé vzorky o stejné koncentraci plniva chovají při stejné koncentraci jako polovodič nebo jako vodič elektrického proudu (4 % - 6 % hm. MWCNT v kaučuku). Tato anomálie je způsobena přípravou, resp. dispergací a distribucí plniva v matrici. V určitých případech se již objevila spojitá cesta plniva skrze matrici (jednotlivé částice plniva se dotýkají a tudíž vedou elektrický proud) a jiných případech se při stejném množství plniva nepodařilo dosáhnout této vlastnosti. V této oblasti jsou typické vysoké směrodatné odchylky jednotlivých volt – ampérových charakteristik z důvodu fluktuace elektrovedivých cest skrze materiál. Typické chování kompozitu o této koncentraci plniva je patrné z Grafu č. 2.

- 3) Třetí oblast je charakteristická vysokou elektrickou vodivostí kompozitního materiálu, resp. vytvořením spojitě elektrovedivé cesty skrze materiál (7 % - 12 % hm. MWCNT v kaučuku). V této oblasti nejsou patrné skoro žádné směrodatné odchylky volt – ampérových charakteristik při stejné koncentraci a dané chování jeví Ohmickou závislost. Chování kompozitu o této koncentraci je patrné z Grafu č. 3.

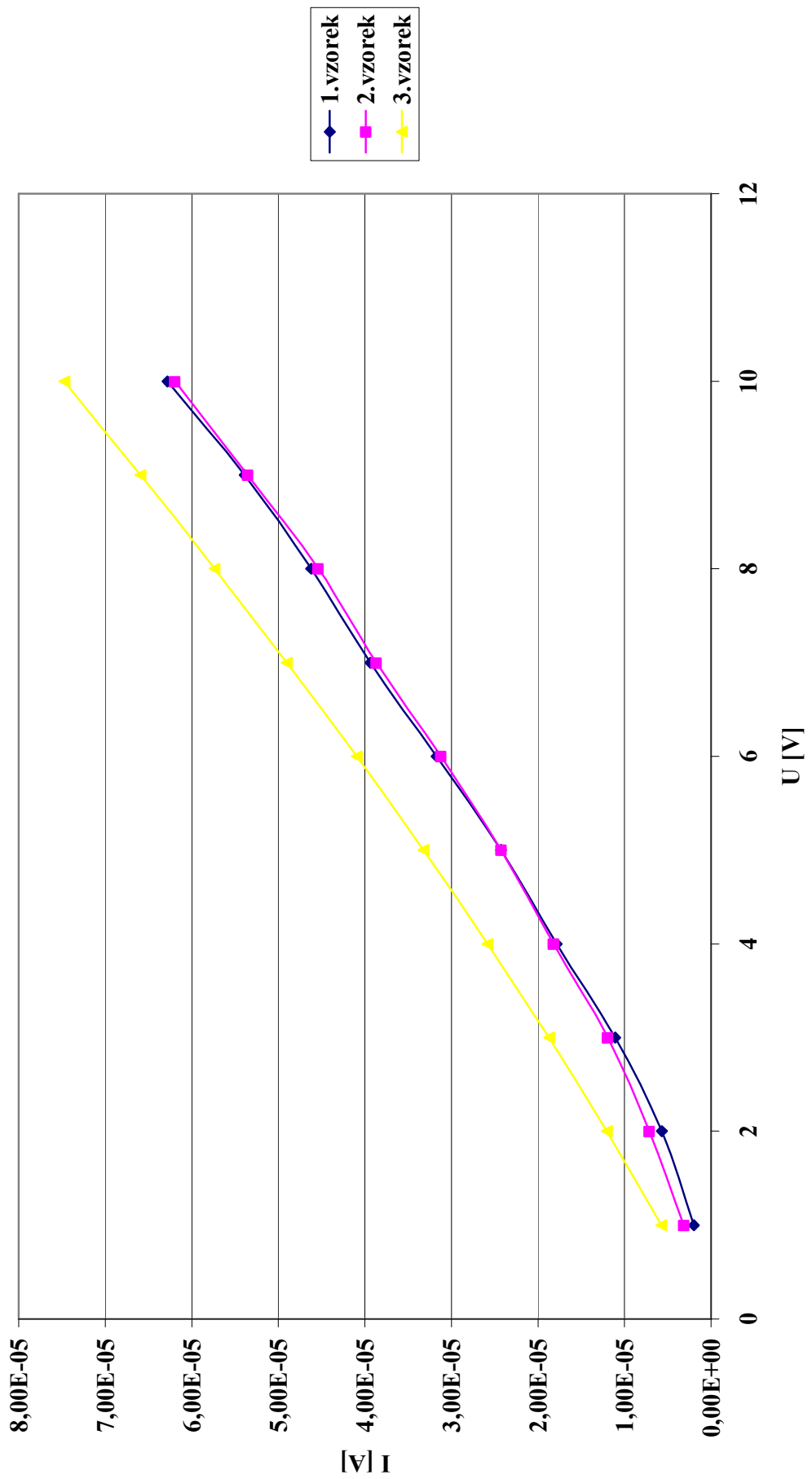
Graf č.1 : V - A charakteristika kompozitu 1,1 obj. % MWCNT/silikonový kaučuk



Graf č. 2 : V - A charakteristika kompozitu 3,4 obj. % MWCNT/silikonový kaučuk



Graf č. 3 : V - A charakteristika kompozitu 7 obj. % MWCNT/silikonový kaučuk

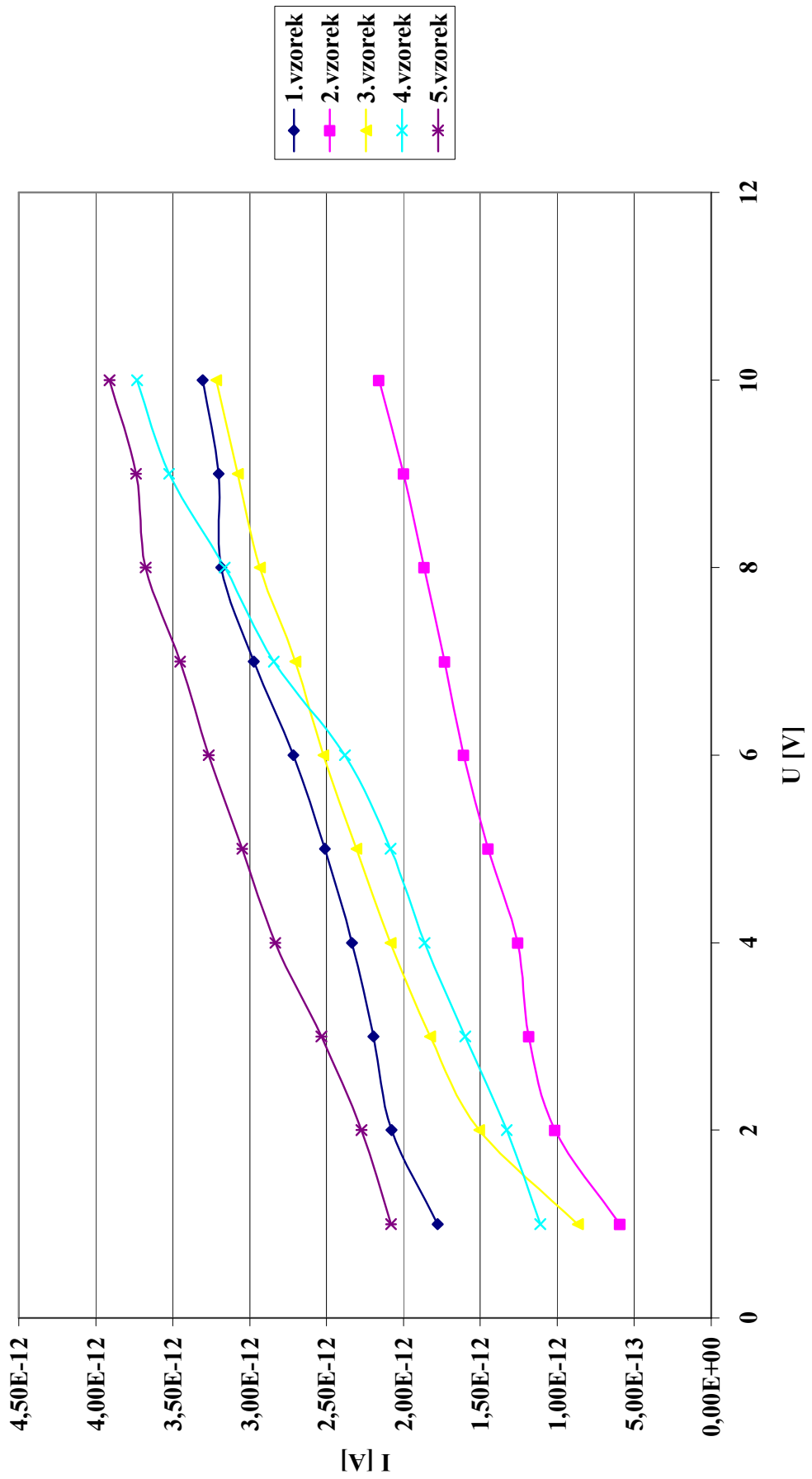


#### 4.1.2 V-A charakteristiky kompozitu CB/silikonový kaučuk

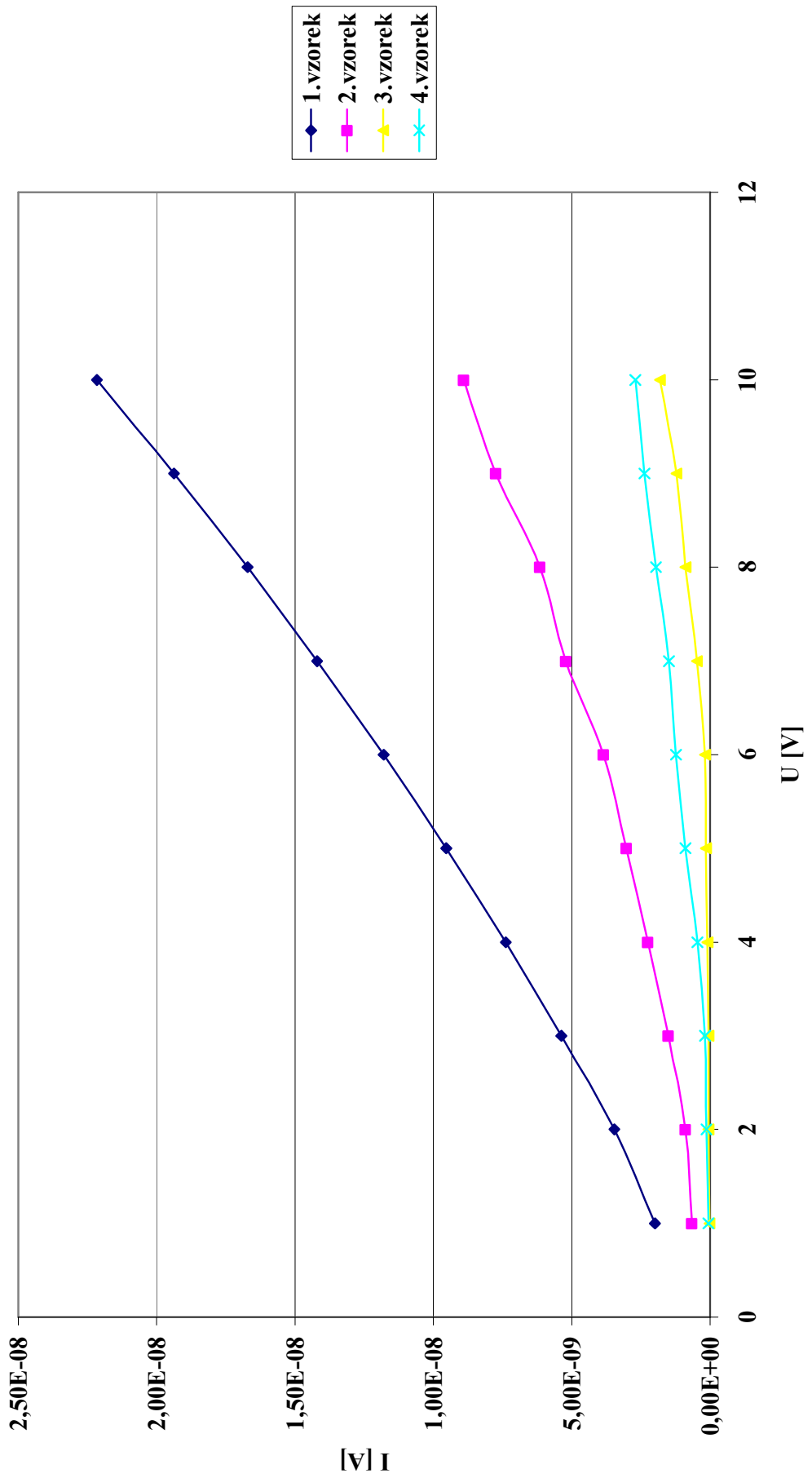
Kompozitní materiál saze/kaučuk vykazuje stejné chování volt – ampérových charakteristik jako výše uvedený kompozitní materiál MWCNT/kaučuk. V – A charakteristiky můžeme rovněž rozdělit do tří základních skupin (Viz. 4.1.1).

- 1) V oblasti nízkého plnění matrice sazemi (1 % - 5 % obj. sazí v kaučuku) se ještě nevytvořila žádná spojitá cesta (částice sazí nejsou v přímém kontaktu) skrze matrici. Daný kompozitní materiál se chová jako polovodič a vedení elektrického proudu je realizováno přeskokovým mechanismem (viz. 1.5). Typické chování kompozitu o této koncentraci je znázorněno na Grafu č. 4.
- 2) Mezi 7 % obj. a 8 % obj. se již vytvořily první elektrovedivé cesty sazí skrze matrici, ale stejně jako u předešlého kompozitního materiálu množství těchto elektrovedivých 'dálnic' silně fluktuuje (viz. Graf č. 5). Důvodem těchto fluktuací jsou rozdíly v distribuci jednotlivých elektrovedivých částic, resp. sazí u vzorků se stejnou koncentrací plniva. V určitých případech se již částice dotýkají v celém objemu daného vzorku, v jiných nikoliv. Charakteristickou vlastností jsou vysoké směrodatné odchylky jednotlivých volt- ampérových měření. Tuto oblast můžeme nazvat oblastí perkolace, neboli perkolačním prahem.
- 3) V oblasti vysokého plnění kompozitu sazemi, resp. v intervalu 9 % obj. až 12 % obj. se již vytvořily elektrovedivé cesty sazí skrze matrici a daný materiál vede elektrický proud (viz. Graf č. 6).

Graf č. 4 : V - A charakteristika kompozitu 3 obj. % CB/silikonový kaučuk

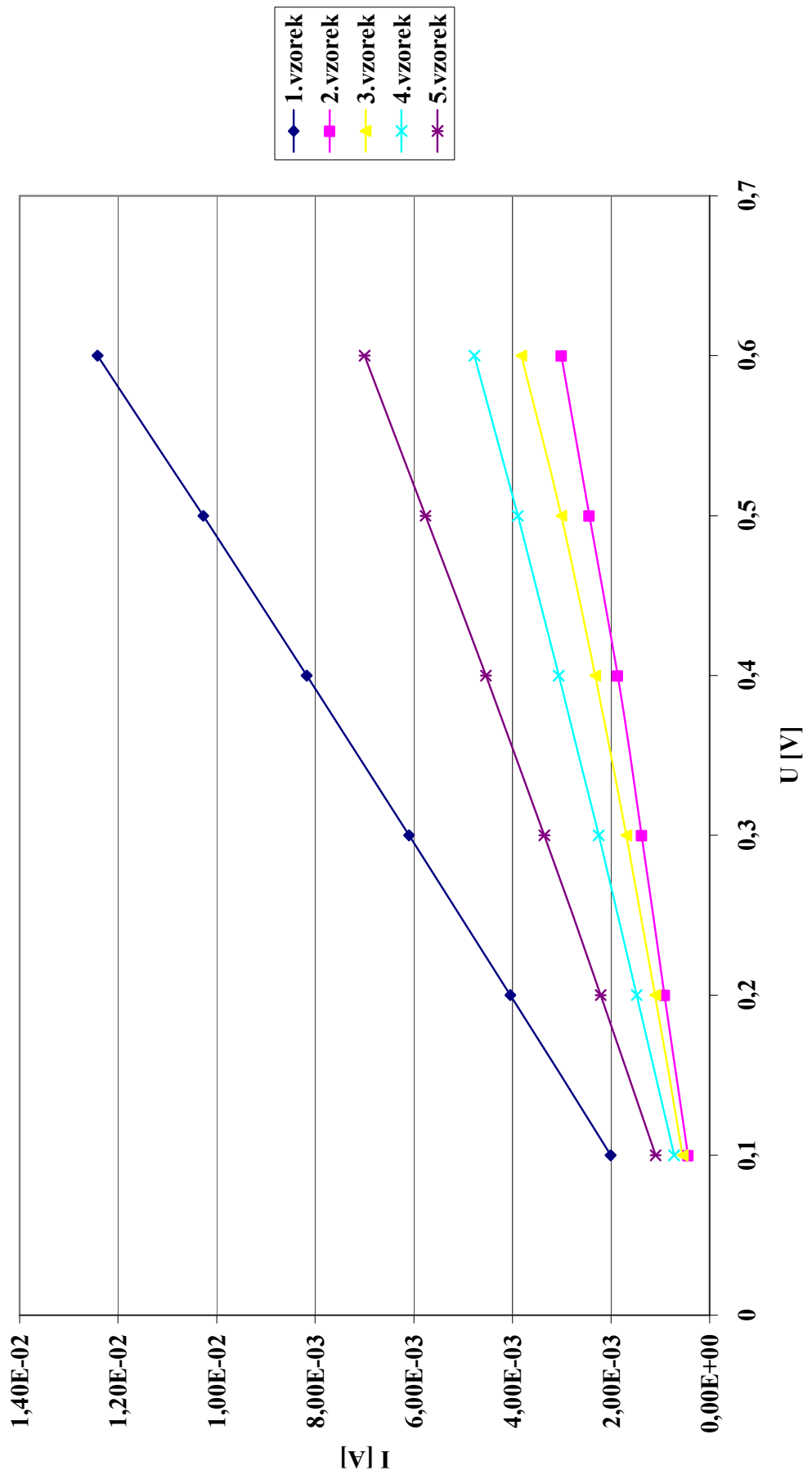


Graf č. 5 : V - A charakteristika kompozitu 7 obj. % CB/silikonový kaučuk





Graf č. 6 : V - A charakteristika kompozitu 12 obj. % CB/silikonový kaučuk



### 4.1.3 Závislost elektrické vodivosti na koncentraci plniva u kompozitu MWCNT/silikonový kaučuk a CB/silikonový kaučuk

Podle rovnice (12) jsem z V-A charakteristik vypočítal hodnoty stejnosměrné vodivosti a vypracoval grafy jejich závislostí na koncentraci plniva. Hodnoty stejnosměrné vodivosti jsou průměrem z pěti (saze) a tří (MWCNT) vzorků jednotlivých kompozitů o stejné koncentraci. V oblastech nízkého plnění (viz. kapitola 4.1.1. a 4.1.2.) se dané kompozity chovají jako polovodiče a elektrický proud je veden přeskokovým mechanismem. Z grafu č. 7 a tabulek č. 5 a 6 je zřejmé, že největší směrodatné odchylky elektrické vodivosti jsou v oblasti perkolačního prahu, což koreponduje s perkolační teorií (viz. 1.5). Z perkolační křivky (Graf č. 8) je patrné, že kompozity plněné nanotubami perkolují již při nižších koncentracích než kompozity plněné saze. Specifický rys perkolační křivky MWCNT/silikonový kaučuk je zdvojená perkolace, resp., že koncentrace 2,8 obj. % a 3,4 obj. % nanotub vykazuje skoro stejnou vodivost (viz. graf č. 8) a to v půli perkolační křivky. Důvodem tohoto nestandardního chování může být heterogenita systému nebo specifické chování MWCNT, což je ovšem pouze moje domněnka.

Hodnoty stejnosměrné vodivosti a jejich směrodatných odchylek u obou typů kompozitů jsem zaznamenal v Tab. 5 a Tab. 6.

Tab. 6: Hmotnostní koncentrace MWCNT, objemová koncentrace MWCNT, stejnosměrná vodivost a směrodatné odchylky stejnosměrné vodivosti kompozitu MWCNT/silikonový kaučuk.

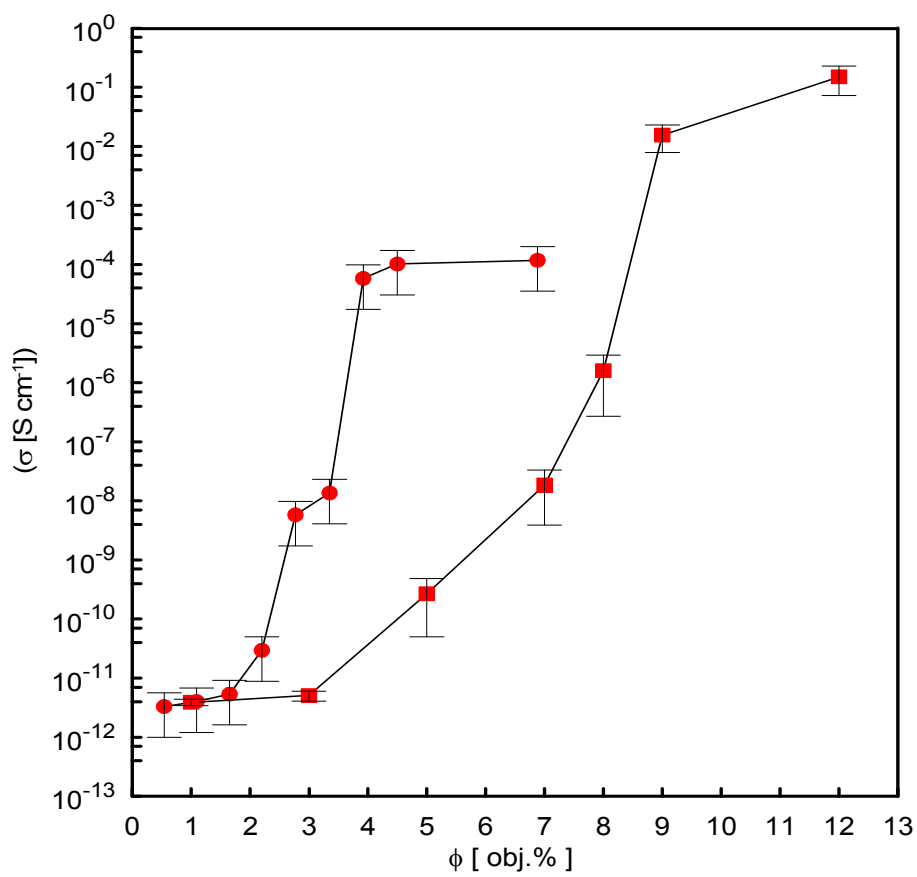
w, hm. % MWCNT	$\phi$ , obj. % MWCNT	$\sigma$ [S/m]
1	0,5	$(3,3 \pm 1,21) \cdot 10^{-12}$
2	1,1	$(4,01 \pm 0,66) \cdot 10^{-12}$
3	1,7	$(5,35 \pm 0,209) \cdot 10^{-12}$
4	2,2	$(2,95 \pm 2,12) \cdot 10^{-11}$
5	2,8	$(5,77 \pm 7,42) \cdot 10^{-9}$
6	3,4	$(1,36 \pm 1,3) \cdot 10^{-8}$

7	3,9	$(5,82 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
8	4,5	$0,0001 \pm 3 \cdot 10^{-5}$
12	7	$0,00012 \pm 7,42 \cdot 10^{-5}$

Tab. 7: Objemová koncentrace CB, hmotnostní koncentrace CB, stejnosměrná vodivost a směrodatné odchytky stejnosměrné vodivosti kompozitu CB/silikonový kaučuk.

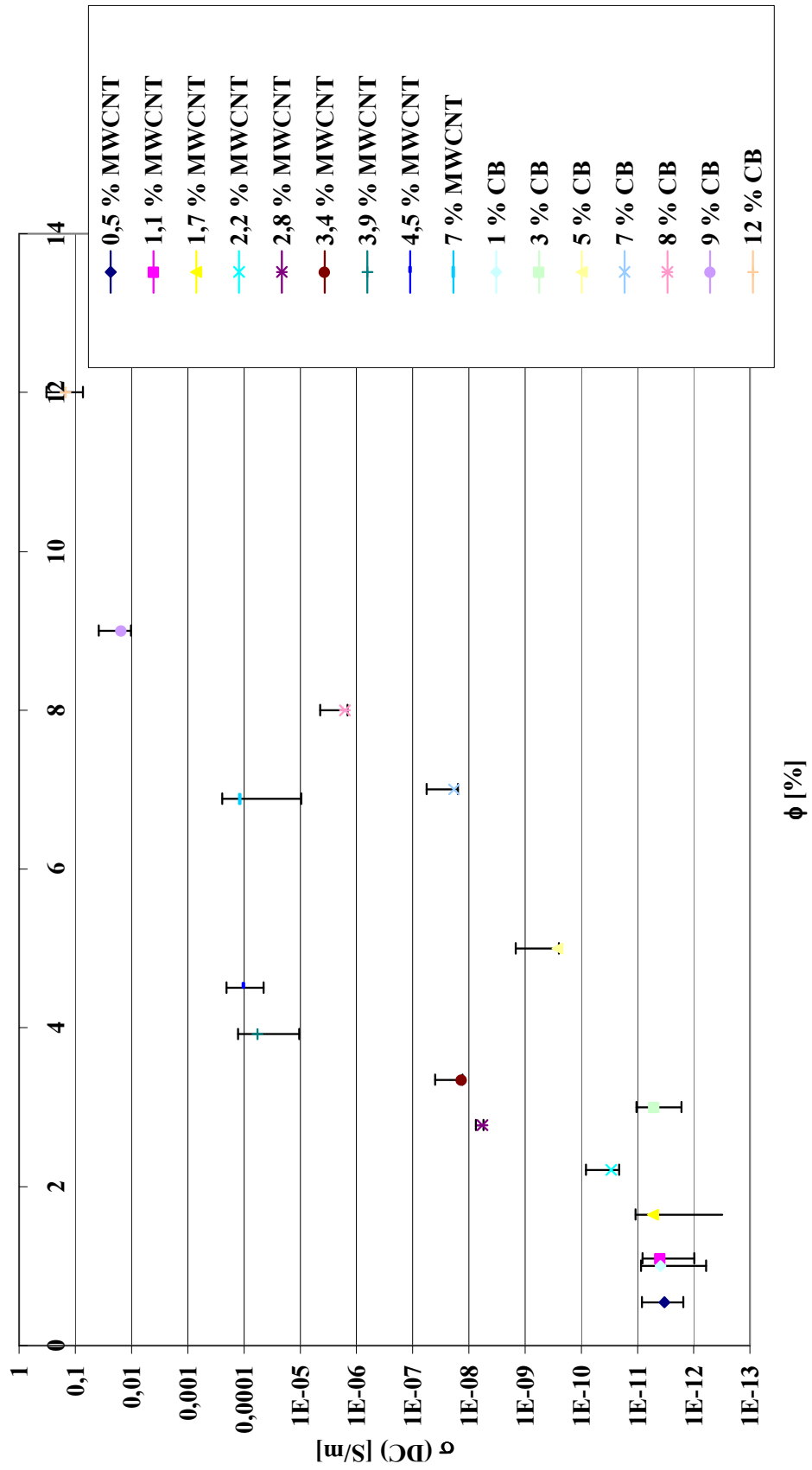
$\phi$ , obj. % CB	w, hm. % CB	$\sigma$ [S/m]
1	1,7	$(3,90 \pm 0,5) \cdot 10^{-13}$
3	5	$(5,06 \pm 0,97) \cdot 10^{-13}$
5	8,2	$(2,66 \pm 4,67) \cdot 10^{-10}$
7	11	$(1,85 \pm 1,46) \cdot 10^{-8}$
8	13	$(1,60 \pm 1,33) \cdot 10^{-6}$
9	15	$(1,55 \pm 0,76) \cdot 10^{-2}$
12	19	$(1,56 \pm 0,86) \cdot 10^{-1}$

**Graf č. 7: Perkolační křivka kompozitů MWCNT/silikonový kaučuk a CB/silikonový kaučuk**



● ---- nanokompozit MWCNT/silikonový kaučuk, 
 ■ ---- nanokompozit CB/saze

Graf č. 8 : Závislost elektrické vodivosti na objemové koncentraci plniva kompozitů MWCNT/silikonový kaučuk a CB/silikonový kaučuk s udáním směrodatných odchylek vodivosti



## 4.2 Frekvenční závislosti permitivit

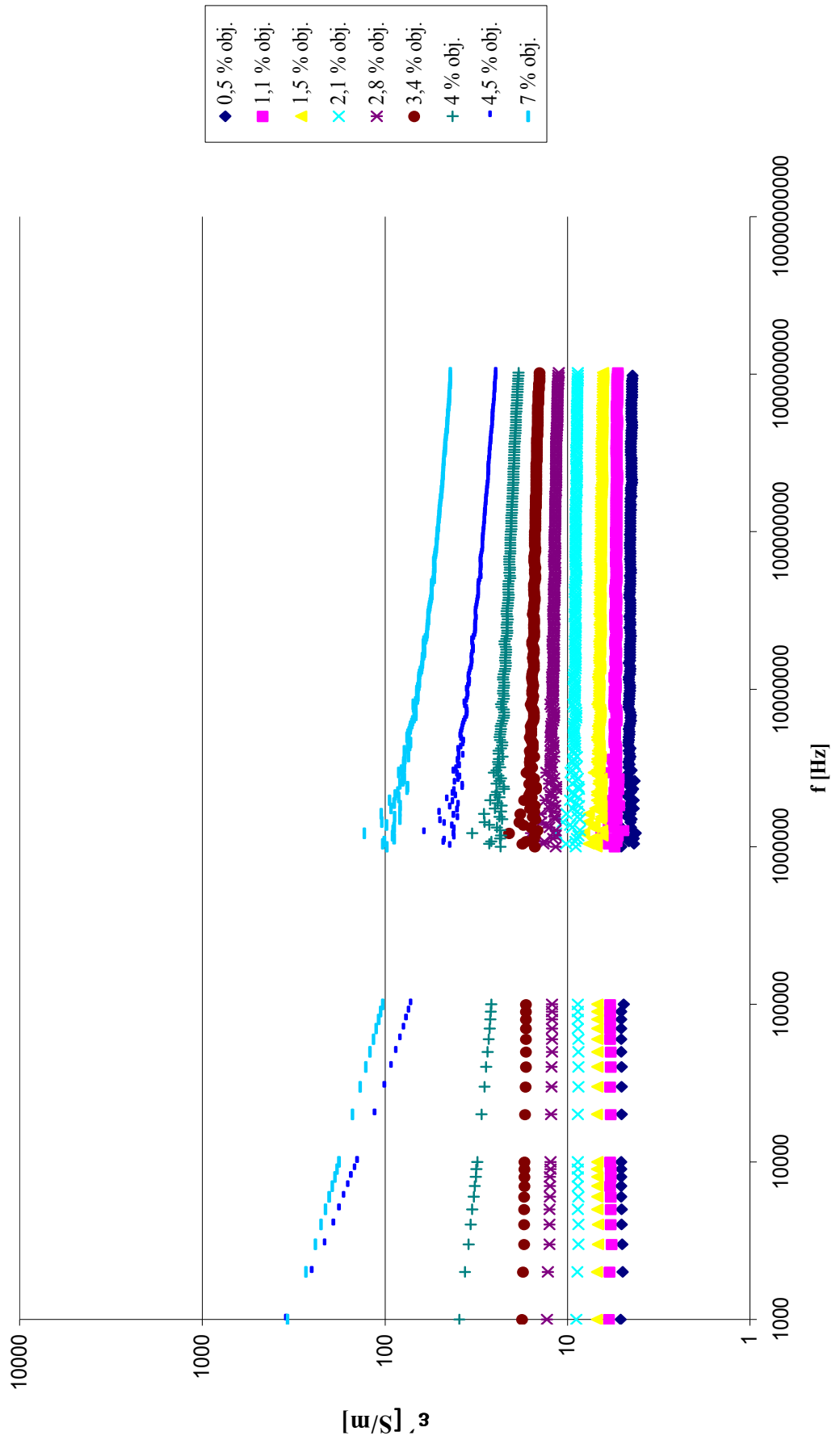
Naměřil jsem hodnoty relativní a imaginární složky komplexní permitivity. Níže jsou uvedeny frekvenční závislosti reálných složek komplexní permitivity na frekvenci (grafy č. 9 a 10) a porovnání vybraných frekvenčních závislostí permitivit obou typů kompozitních materiálů (Graf č. 11). Ze všech závislostí je patrné, že při stejných frekvencích vykazuje materiál plněný uhlíkovými nanotubami vyšších hodnot relativní permittivity. Permitivita, jako schopnost molekul obsahujících dipóly, roste se zvyšujícím se obsahem elektrovedivých částic.

Ve frekvenčním rozsahu  $10^0$ - $10^{11}$  Hz, což je de facto rozsah, který můžeme pozorovat z grafů č. 9, 10, 11 a 12 se objevuje **relaxační polarizace**. Tento druh polarizace je charakteristický natáčením permanentních dipólů v elektrickém poli. Se vzrůstající hodnotou frekvence, klesá permitivita. Hlavním důvodem tohoto chování jsou relaxační časy, resp. pohyblivost jednotlivých polárních částic. Tyto elementární částice totiž ztrácejí při vyšších frekvencích schopnost vrátit se do své původní polohy – relaxovat.

Jak je zjevné z grafů tak v oblastech nižších frekvencí (100 - 1000 Hz) nabývají permitivity vyšších hodnot. V těchto oblastech vykazuje daný kompozitní materiál **mezifázovou polarizaci**. Tento druh polarizace se nejčastěji objevuje u heterogenních materiálů jako jsou kompozity. Hlavním faktorem ovlivňující tento druh polarizace je nahromadění polárních částic na mezifázovém rozhraní. Toto rozhraní charakterizuje rozdílná hodnota elektrické vodivosti a permitivit různých typů materiálů. Občas se v literatuře objevuje místo mezifázové polarizace termín **Maxwell-Wagner-Sillars** efekt [52]. Tento efekt nenastává pouze u kompozitních materiálů, ale objevuje se i u materiálů, ve kterých není dosažena 100 % homogenita. V těchto případech ji způsobují mezifázové heterogenity jako jsou zbytky katalyzátorů, monomerů nebo rozpouštědel. Nanokompozitní materiál

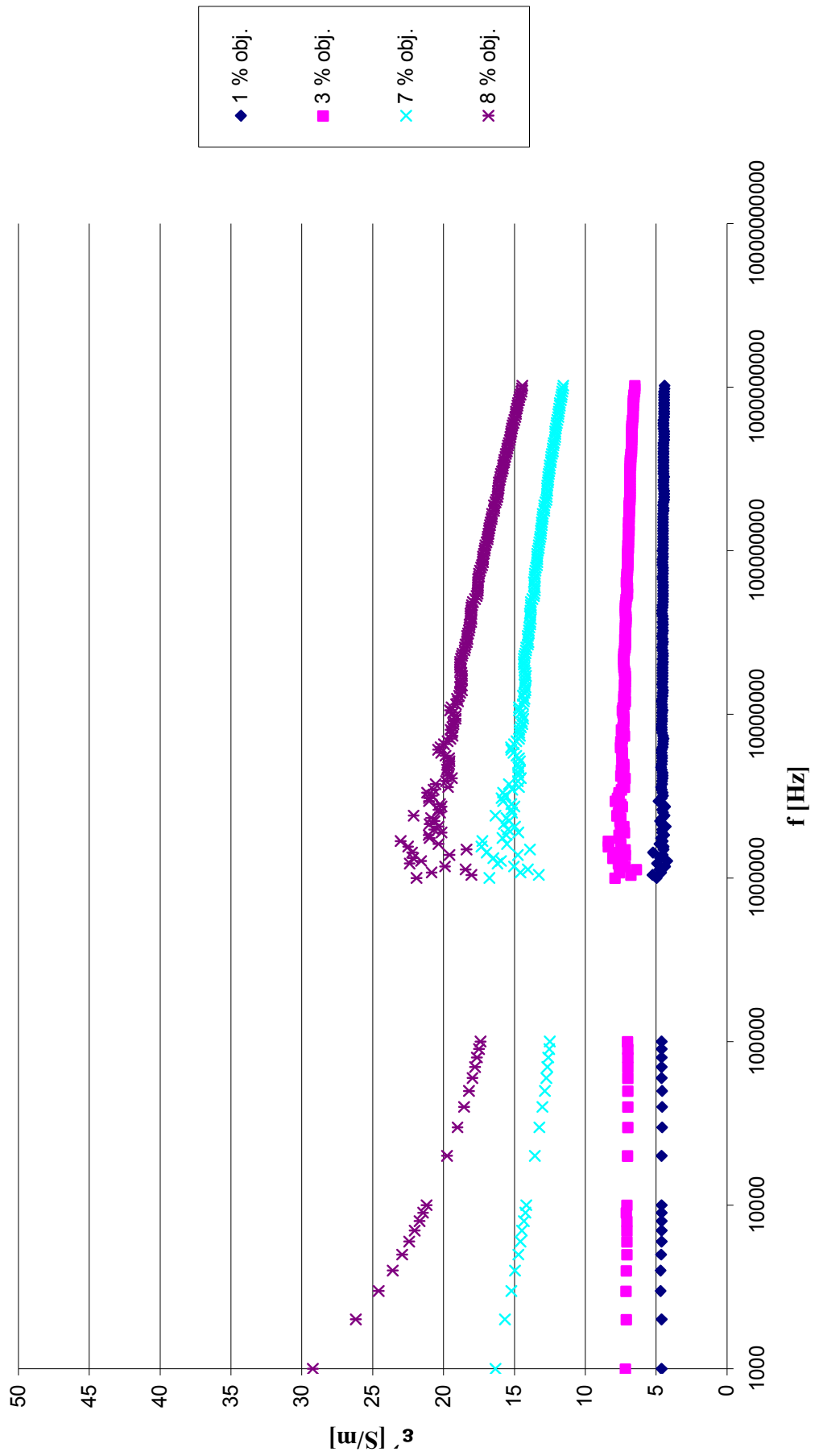
připravený za pomoci rozpouštědel, proto vykazuje vysoké hodnoty permitivit právě z těchto důvodů. Jak je patrné z grafů č. 11 a 12 tak hodnoty permitivit u kompozitu plněného nanotubami vykazují za nižších frekvencí velmi vysoké hodnoty permitivit v porovnání s kompozitem plněným sazemi. Tento fakt je mnohem zřetelnější u imaginární než u reálné složky permitivity. Jestli je toto chování vlastností samotných nanotub, nebo obsahem heterogenit (NMP, aceton) nemůžu ničím určit.

Graf č. 9 : Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity na frekvenci u kompozitu MWCNT/silikonový kaučuk

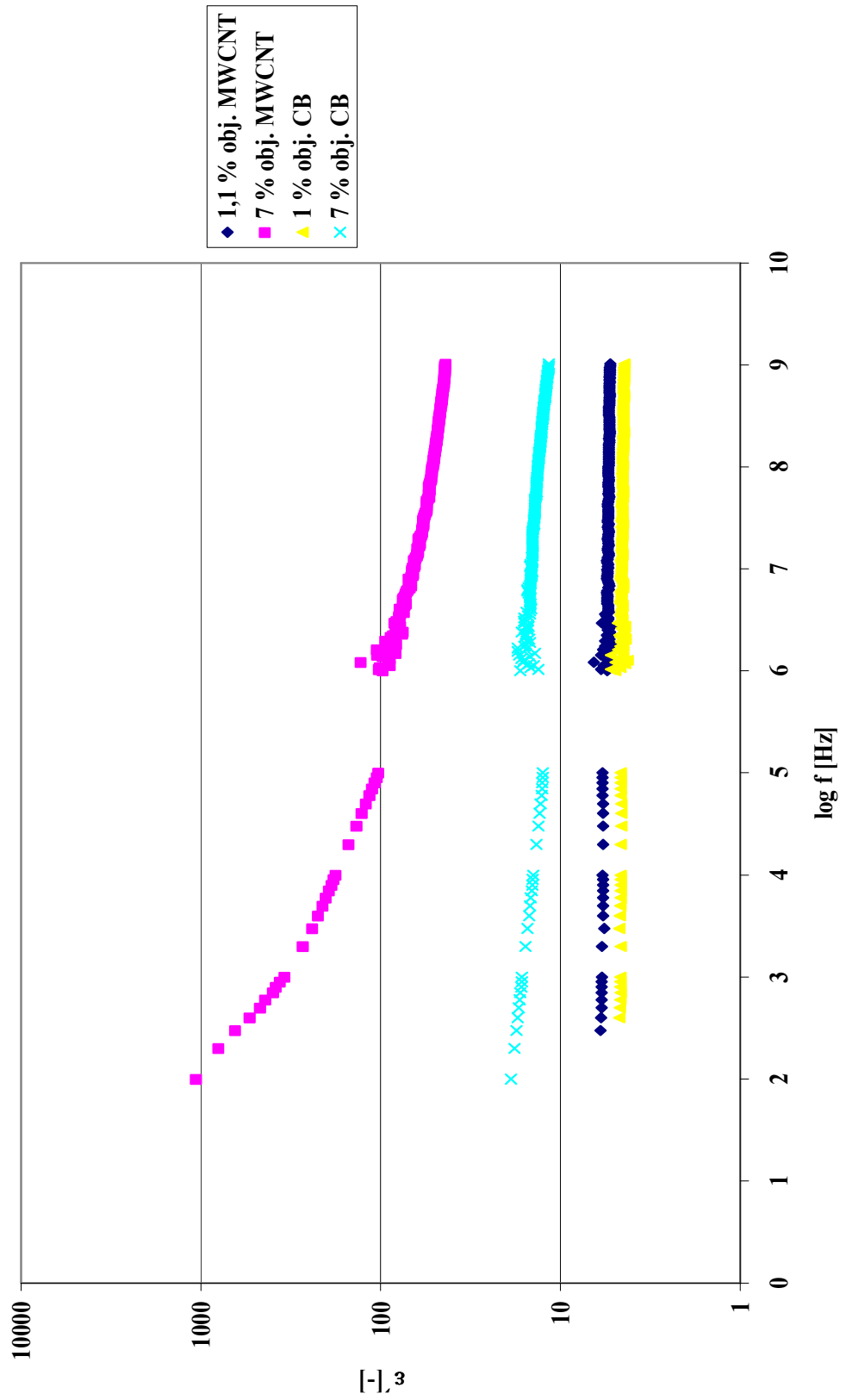




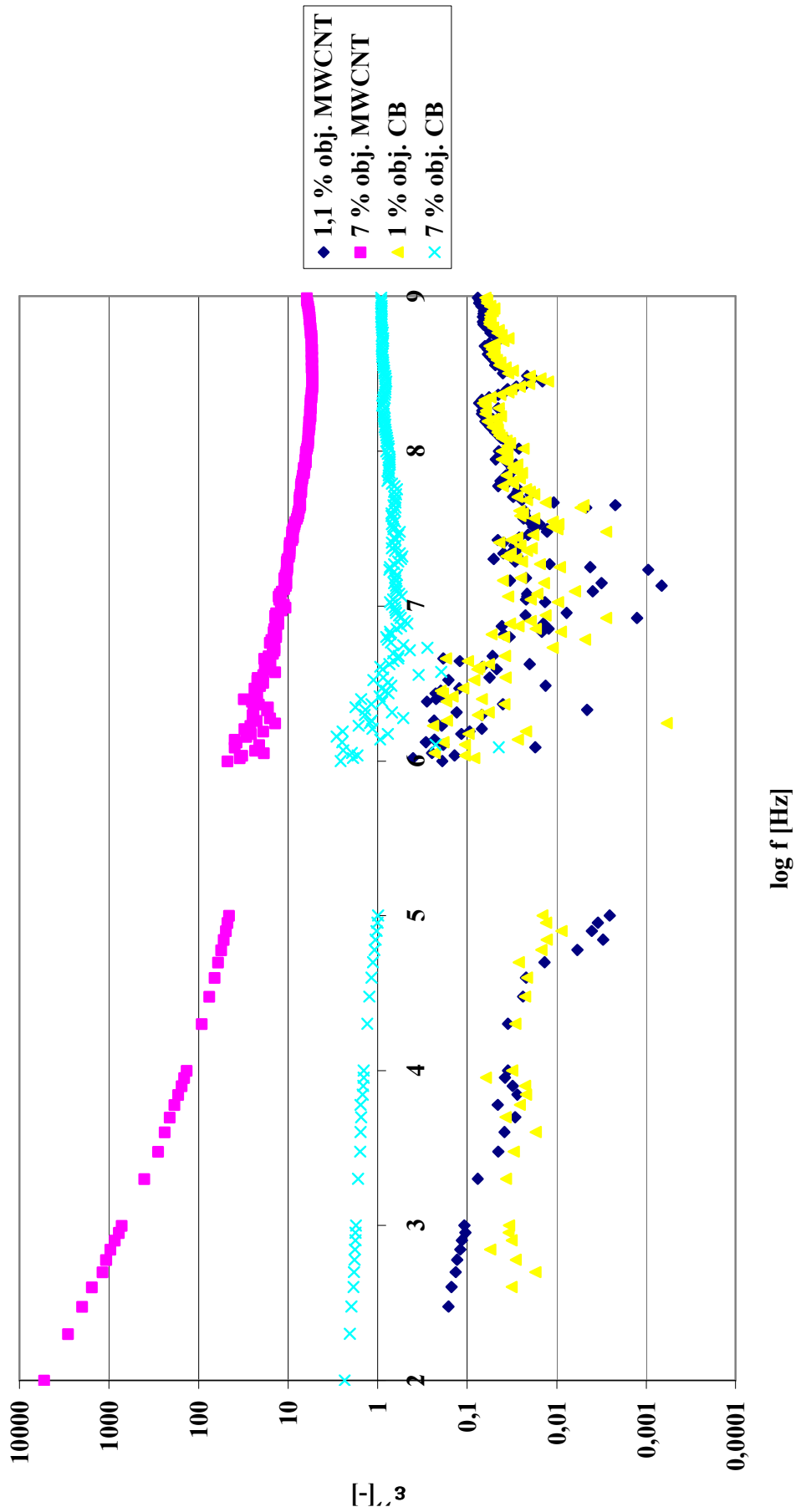
Graf č. 10 : Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity na frekvenci u kompozitu CB/silikonový kaučuk



Graf č. 11 : Porovnání závislosti reálných složek relativní permittivity na frekvenci u kompozitů MWCNT/silikonový kaučuk a CB/silikonový kaučuk



Graf č. 12 : Porovnání závislosti imaginárních složek komplexní permitivity na frekvenci u kompozítu MWCNT/silikonový kaučuk a CB/silikonový kaučuk



### 4.3 Střídavá vodivost kompozitů

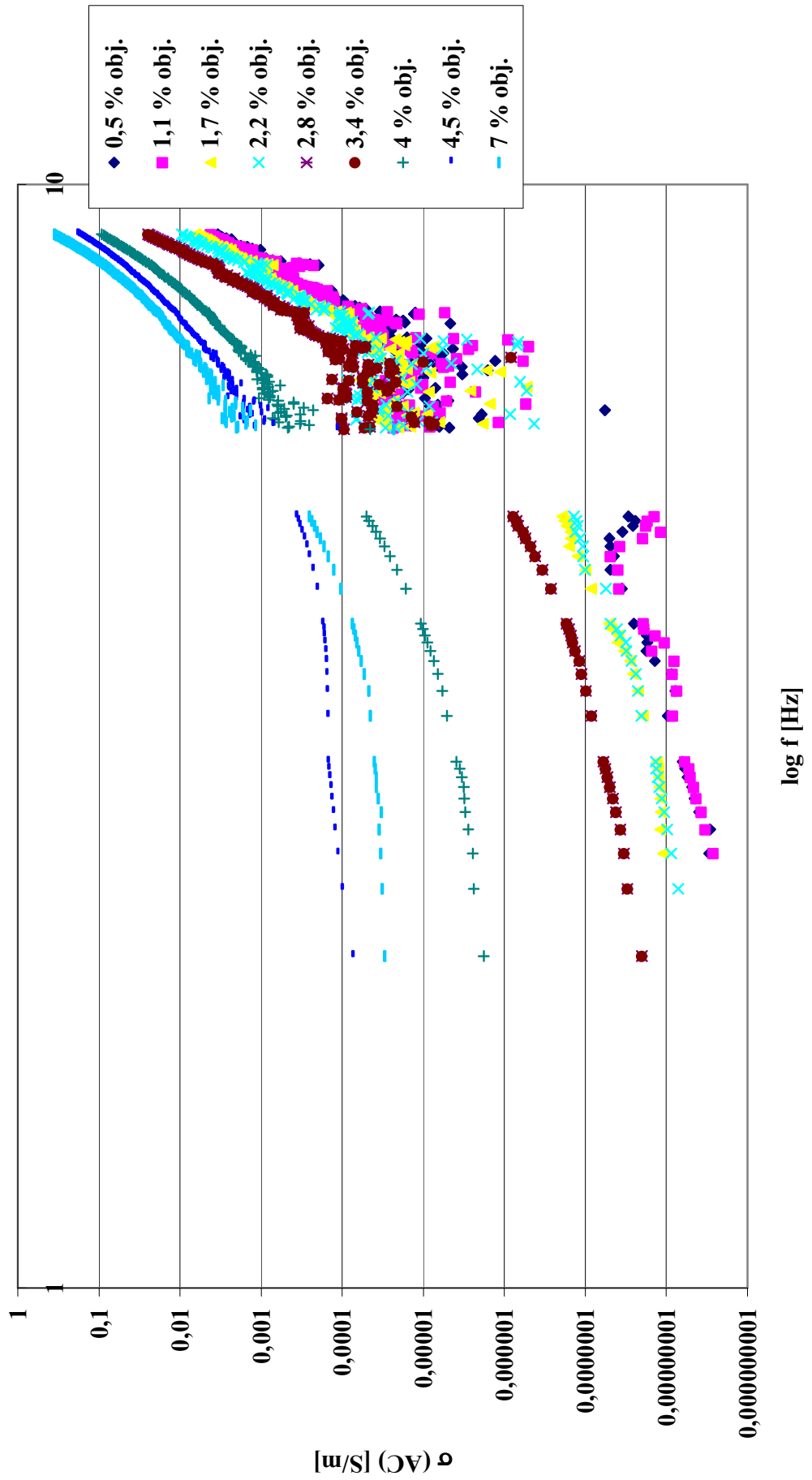
Naměřil jsem frekvenční závislosti imaginární složky komplexní permitivity a z jejich hodnot jsem dle rovnice (7) vypočítal hodnoty střídavé vodivosti. Frekvenční závislosti střídavé vodivosti obou typů kompozitů jsem znázornil ve grafech č. 13 a 14. K porovnání hodnot střídavé vodivosti kompozitu plněného nanotubami a sazemi je přiložen graf č. 15. Z obou křivek je patrné, že střídavá vodivost je vyšší než stejnosměrná vodivost a roste se zvyšující se koncentrací plniva a s rostoucí frekvencí.

Střídavá vodivost kompozitu plněného uhlíkovými nanotubami je při stejné koncentraci vyšší až o dva řády jak je vidět na grafu č. 15. Tento jev můžeme vysvětlit Maxwell-Wagner-Sillers (viz. kapitola 4.2) efektem nebo specifickým chováním uhlíkových nanotub v elektrickém poli.

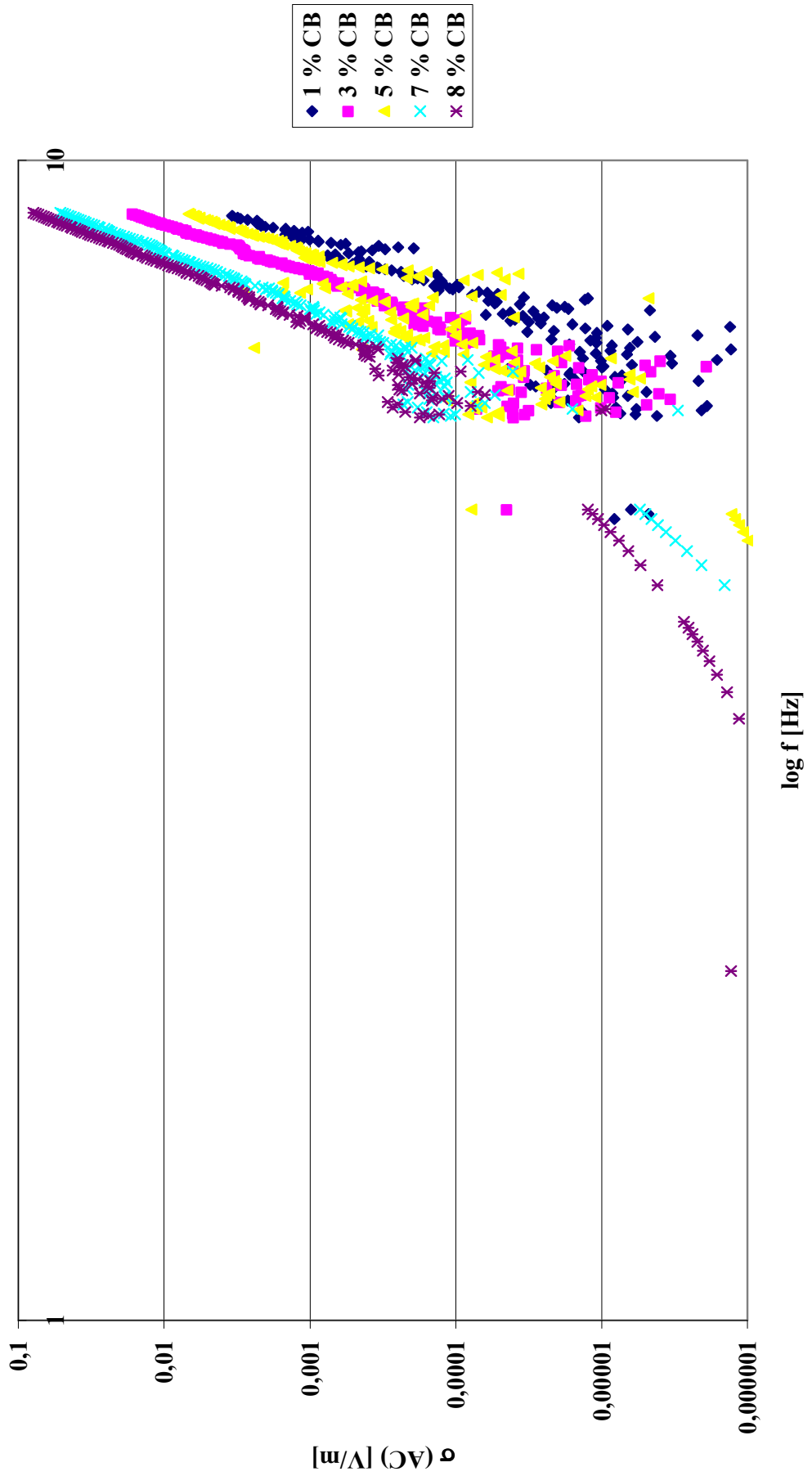
Zajímavým rysem frekvenčních závislostí střídavé vodivosti je, že v oblasti nižších frekvencí není křivka strmá jako v oblastech vyšších frekvencí. Tento efekt se připisuje **vlivu stejnosměrné vodivosti**. Tento vliv je patrný až při vyšších koncentracích plniva, kdy jednotlivé částice at' už sazí nebo uhlíkových nanotub nemají prostor relaxovat. Frekvence není ještě dostatečně velká, aby jednotlivé částice rozkmitala a umožnila jim vézt střídavý proud. Jelikož jsou částice blízko sebe proud protéká přeskokovým mechanismem. Náboj se přenáší z částice plniva na sousední částici jako při stejnosměrném vedení elektrického proudu. Za nižších frekvencí se z tohoto důvodu objevuje DC – plató (viz graf č. 13, 14, 15). Toto DC plató je patrnější u koncentrací prahových a nadprahových, při kterých daná závislost vykazuje konstantní charakter (křivka je v těchto oblastech rovnoběžná s osou X). U kompozitu plněného nanotubami je taková oblast zřejmá od koncentrace 2,8 % obj. nanotub a u kompozitu plněného sazemi v oblastech 7 – 8 % obj. sazí, tedy od koncentrací při kterých daný materiál perkoluje. Při vyšších frekvencích jsou již jednot-

livé nanotuby, resp. saze rozkmitány dostatečně a frekvenční závislost jeví lineární, rostoucí charakter [53].

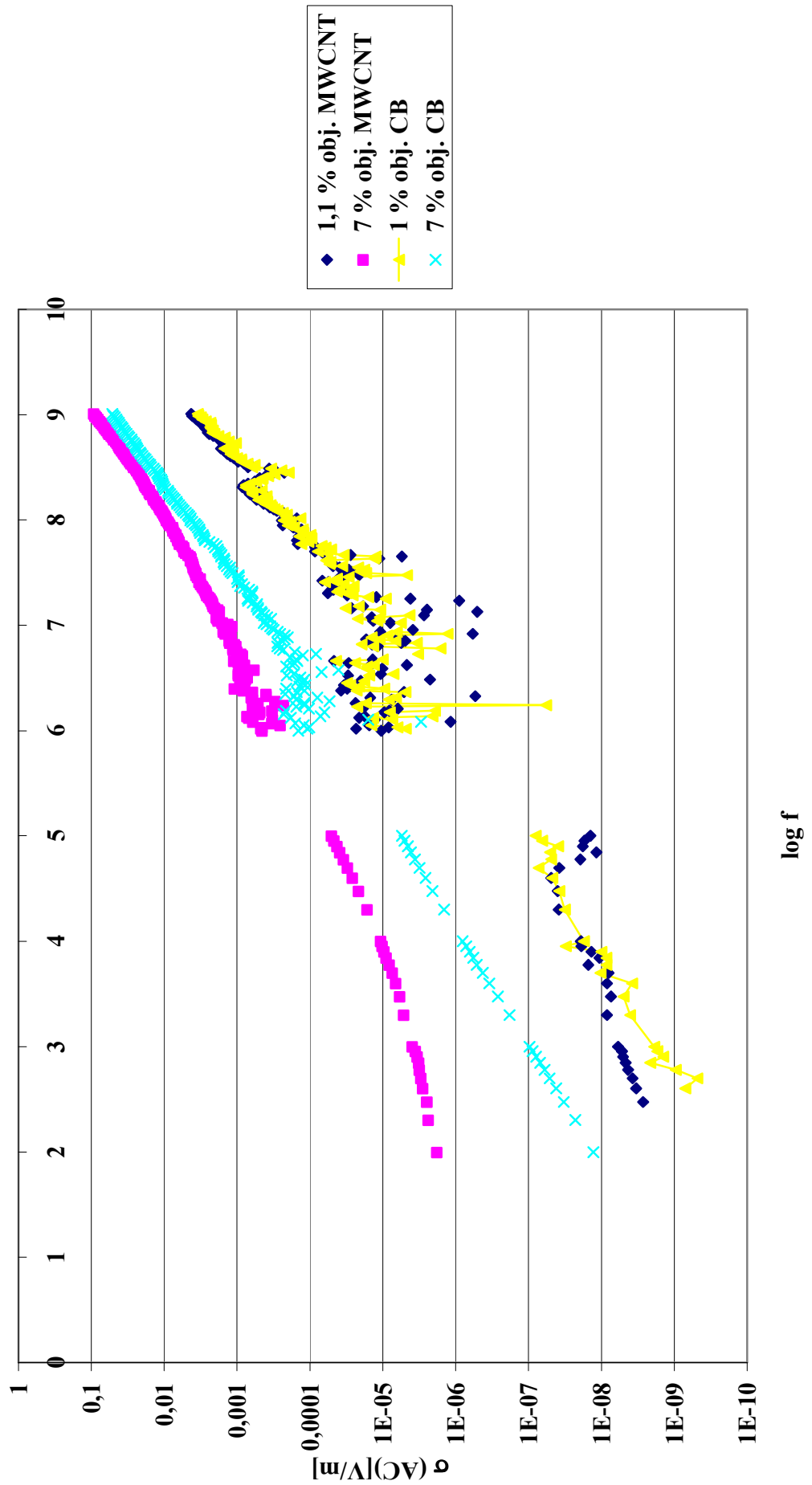
Graf č. 13: Frekvenční závislost střídavé vodivosti kompozitu MWCNT/silikonový kaučuk



Graf č. 14: Frekvenční závislost střídavé vodivosti u kompozitu CB/silikonový kaučuk



Graf č. 15: Porovnání závislosti střídavé vodivosti na frekvenci u kompozítu MWCNT/silikonový kaučuk a CB/silikonový kaučuk





## ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce bylo navrhnout a realizovat technologii přípravy nanokompozitu, jehož matricí je silikonový kaučuk a plnivem uhlíkové nanotuby a porovnat jeho elektrické vlastnosti se silikonovým kompozitem plněným elektrovodivými sazemi.

Pomocí rozpouštědel jsem připravil kompozit plněný nanotubami a mechanickým mícháním jsem připravil kompozit plněný sazemi. Na obou typech kompozitních materiálů jsem naměřil volt – ampérové charakteristiky a uvedl závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci daných plniv. Prahu elektrické vodivosti (tzv. perkolační práh) u kompozitu plněného sazemi bylo dosaženo mezi 7 a 8 % obj. plniva a u kompozitu plněného uhlíkovými nanotubami při 2,8 % obj. plniva. Možnosti praktického využití nanokompozitu bych spatřoval zvláště v oblastech, kde je potřeba elastického materiálu s vysokou hodnotou stejnosměrné vodivosti.

Na obou typech kompozitu jsem naměřil reálnou i imaginární složku komplexní permitivity. Rozsah frekvenčních závislostí permitivit je v oblasti orientační polarizace. Hodnoty permitivit u kompozitu plněného nanotubami jsou při stejné koncentraci až o dva řády vyšší než u kompozitu plněného sazemi, zvláště v oblastech nižších frekvencí (100-1000 Hz). To lze vysvětlit jednak odlišnou vodivostí plniv a různou strukturou kompozitů, která následně podmiňuje velikost polarizace na rozhraní fází (Maxwell – Wagner – Sillars efekt).

Z hodnot imaginární složky komplexní permitivity jsem vypočítal střídavou elektrickou vodivost. Z frekvenčních závislosti střídavé elektrické vodivosti je zřejmé, že se zvyšující se koncentrací plniva roste hodnota vodivosti. Kompozity plněné uhlíkovými nanotubami vykazují při stejné koncentraci vyšší střídavou vodivost. Tento jev lze vysvětlit jednak odlišnou vodivostí plniv a také samotnou strukturou

kompozitů, zvláště v oblastech nízkých frekvencí (100-1000 Hz), kde je střídavá vodivost vyšší až o dva řády. Toto chování mohu připsat stejnému vlivu jako u frekvenčních závislosti permitivit. Těchto poznatků se může využít při návrhu materiálu pro elektromagnetické stínění nebo jako inteligentního materiálu v mikroelektronice a výpočetní technice.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Iijima, S.: Nature 354, s. 56 (1991).
- [2] Fortelný, I.: Přednášky z předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie, Praha (2002).
- [3] <http://www.cem.msu.edu/~kanatzid/Nanocomposites.html>.
- [4] Ajayan, M., Schadler, L.S., Braun, V.: Nanocomposite Science and Technology, WILEY-VCH, Weinheim, s. 101 (2004).
- [5] Andrews, R., Jacques, D., Minot, M., Rantell, T.: Macromolecular Material Engineering, 287, s. 395 (2002).
- [6] Zámorský, Z.: Nauka o polymerech II, SNTL, Praha (1985).
- [7] Franta, I. a kol.: Gumárenské suroviny, SNTL, Praha (1979).
- [8] Špaček, J.: Technologie gumárenská a plastikářská II, SNTL, Praha (1986).
- [9] Mleziva, J.: Polymery – struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles, Brno (1993).
- [10] Vilčáková, J.: Electrical percolation threshold of composite materials, Doctoral thesis, FT – VUT, Zlín (2000).
- [11] Ajayan, P.M., Ebbensen, T.W.: Rep. Prog. Physics, 60, s. 1025 (1997).
- [12] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C.: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, s. 756 ± 917 (1996).
- [13] Bower, R., Rosen, R., Jin, L., Han, J., Yhou, O.: Appl. Phys. Lett., 72, s. 3317 (1996).
- [14] Carroll, D.L., Redlich, P., Ajayan, P.M., Charlier, J.L., Blase, X., De Vita, A.:

- Phys. Rev. Lett., 78, s. 2811 (1997).
- [15] Anrews, R., Jacques, D., Rao, A., M., Derbyshire, F., Qian, D., X., Dickley, J.:  
Chem. Phys. Lett., 303, s. 467 (1999).
- [16] Bronikowski, M., J., Willis, P., A., Colbert, D., T., Smith, K., A., Smalley, R.,  
E., Vac, J.: Sci. Technol., 19, s. 1800 (2001).
- [17] Nikolaev, P., Bronikowski, M., J., Bradley, R., K., Rohmund, F., Colbert, D.,  
T., Smith, K., A., Smalley, R., E.: Chem. Phys. Lett. 313, s. 91 (1999).
- [18] Cooper, C., A., Ravich, D., Lips, D., Mayer, J., Wagner, H., D.: Comp. Sci.  
Technol. 62, s. 1105 (2002).
- [19] Ago, H., Kugler, T., Cacially, F., Salaneck, W., R., Shaffer, M., S., P.,  
Windler, A., H., Friend, H.: J. Phys. Chem. B, 103, s. 8116 (1999).
- [20] Saito, Y., Uemura, S., Hamaguchi, K., J. Appl. Phys. 37, s. 346 (1998).
- [21] Wang, Q., H., Setlur, A., A., Lauerhaas, J., M., Dai, J., Y., Seelig, E., W.,  
Chang, R., H.: Appl. Phys. Lett. 72, s. 2912 (1998).
- [22] Li, W., Z., Xie, S., S., Qian, L., X., Chang, B., H., Zou, B., S., Zhou, W., Y.,  
Zhao, R., A., Wang, g., Science 274, s. 1701 (1996).
- [23] Britto, P., J., Santhanam, K., S., V., Ajayan, M.: Bioelectrochem. Bioenergetics  
41, s. 121 (1996).
- [24] García, A., Bustero, L., Muñoz, R., Goikotxea, L., Obieta, I.: Phys. Stat. Sol.  
A 203, s.1117–1123 (2006).
- [25] Dresselhaus, M., S., Williams, K., A., Eklund, P., C.: MRS Bull., 24, s. 45  
(1999).
- [26] Overney, G., Zhong, W., Tomanek, D.: Z. Phys. D 27, s. 93 (1993).

- [27] Yakobson, B., I., Brabec, C., J., Bernholc, J.: Phys. Rev. Lett. **76**, s. 2511 (1996).
- [28] Bradley, C., E.: The Space Elevator NIAC Phase II Final Report (2003)  
URL:  
<http://www.spaceelevator.com/docs/521Edwards.pdf>.
- [29] Yung, J., J., Swastik, K., Talapatra, S., Soldano, C., Viswanathan, G., Li, X., Yao, Z., Ou, F., S., Avadhanula, A., Vajtai, R., Curran, S., Nalamasu, O.:  
Aligned Carbon Nanotube-Polymer Hybrid Architectures for Diverse Flexible  
Electronic Applications, Nano Let. 0, 0, (2006).
- [30] Kim, D., S., Nepal, D., Geckeler, K., E.: Small Nano Micro **1**, **11**, s. 1117 (2005).
- [31] Ausman, K., D., piner, R., Lourie, O., Ruoff, R., S., Korobov, M.: J. Phys. Chem. B, **104**, s. 8911 (2000).
- [32] Chen, J., Hamon, M., A., Hu, H., Chen, Y., Rao, M., Eklund, P., C.: Science, **282**, s. 95 (1998).
- [33] Boul, P., J., Liu, J., Mickelsen, E., T., Huffman, C., B., Erickson, L., M., Chiang, I., W., Smith, K., A., Colbert, D., T., hauge, R., H., Margrave, R., E., Smalley, R., E.: Chem. Phys. Lett. **310**, s. 367 (1999).
- [34] Scobbo, J., Grimes, D., Lemmen, T., Umamaheswaren, V.: 'Conductive Thermoplastc resin for ellectrostatically painted applications' Proc. SAE Int. Cong. & Exposition (1998).
- [35] Dechkovskaya, K., A., Millman, T., B., Dogatkin, B., A.: Colloid J. USSR, **14**, s. 251 (1952).

- [36] Reboul, J., P., Moussalli, G.: *Int. J. Poly. Mater.*, 5, s. 133 (1976).
- [37] Scarisbrick, R., M.: *J. Phys. D.*, 6, s. 2098 (1973).
- [38] Dogatkin, B., A., Dechkovskaya, K., A.: Third All-Union conference on Colloidal Chemistry, ANSSSR, s. 371 (1950).
- [39] Polley, M., H., Boonstra, B., B.: *Rubber Chem. Technolog.*, 30, s. 170 (1957).
- [40] Van Beek, L., K., Van Pul, B., I.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, s. 651 (1962).
- [41] Gemgchen, Y., Renrui, T., Xiao, P.: *Polym. Com.*, 18, 4, s. 477 (1997).
- [42] Jana, P., B., Chaudhuri, S., Pal, A., K., De, S., K.: *Polym. Eng. Sci.* 32, 6, s. 448 (1992).
- [43] Sherman, R., D., Middleman, L., M., Jacobs, S., M.: *Polym. Eng. Sci.*, 23. s. 36 (1983).
- [44] Stoklasa, K.: Přednášky z předmětu Vlastnosti polymerních materiálů, FT-UTB, Zlín.
- [45] Chen, L., F., Ong, C., K., Neo, C., P., Varadan, V., V., Varadan, V., K.: *Microwave Electronics*, WILEY-VCH, Weinheim, s. 12, (2005).
- [46] [http://k312.feld.cvut.cz/vyuka/UEM/laborator146/dielektrika\\_navod.pdf](http://k312.feld.cvut.cz/vyuka/UEM/laborator146/dielektrika_navod.pdf).
- [47] Konyushenko, E., N., Stejskal, J., Trchová, M., Hradil, J., Kovářová, J., Prokeš, J., Cieslar, M., Hwang, J., Y., Chen, K., H., Sapurina, I.: *J. Polym. Sci*, 47, s. 5716, (2006).
- [48] <http://www.cabotcorp.com/cws/product.nsf/MSDSEY/VXC72R~EN~Europe>.
- [49] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Aceton>.
- [50] <http://www.silbermann.de/download/SDB/06176000.pdf>.

[51] [http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl\\_sulfoxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfoxide).

[52] Psarras, G., C., Manolakaki, E., Tsangaris, G., M.: Electrical relaxation in Polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles, Composites Part A 33, s. 375-384, (2002).

[53] Psarras, G., C., Manolakaki, E., Tsangaris, G., M.: Dielectric dispersion and ac

Conductivity in-Iron particles loaded-polymer composites, Composites Part A

34, s. 1187-1198, (2003).

[54] Jager, K., M., McQueen, D., H, Vilcakova, J.: Ac conductance and capacitance of carbon black polymer composites during thermal cycling and isothermal annealing, Journ. of Ph. D-applied physics, Vol. 35, Issue 10, s. 1068-1075, (2002).

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AC – alternativní proud (střídavá vodivost)

AFM – atomic force microscopy (mikroskopie atomárních sil)

CB – carbon black (saze)

CNT – carbon nanotubes (uhlíkové nanotuby)

CVD – chemical vapor deposition (chemické nanášení par)

DC – direct current (stejnoseměrná vodivost)

DMA – dimethylacetamid

DMF – dimethylformamid

DMSO – dimethylsulfoxid

DWCNT (DWNT) – dual-walled carbon nanotubes (dvoustěnné uhlíkové nanotuby)

EBA – etylenbutylakrylát

HiPCO – high pressure CO conversion (vysokotlaká konverze oxidu uhelnatého)

MWCNT (MWNT) – multi-walled carbon nanotubes (vícestěnné uhlíkové nanotuby)

NASA – National Aeronautics and Space Administration (Národní úřad pro letectví  
a

kosmonautiku)

NMP – N-methylpyrrolidon

PET – polyethylentereftalát

PMMA – polymethylmetakrylát

PTFE – polytetrafluoroethylen

SEM – scanning electron microscopy (rastrovací elektronová mikroskopie)



SWCNT (SWNT) – single-walled carbon nanotubes (jednostěnné uhlíkové nanotuby)

$T_g$  – teplota skelného přechodu

TIN – tin indium oxide (oxid titanu a india)

V-A – voltampérové

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1: Chemická struktúra polyalkylsiloxanu.....	14
Obr. 2: Formy čistého uhlíku.....	16
Obr. 3: Druhy jednotlivých nanotub.....	17
Obr. 4: Rozložení atomů uhlíku v hexagonální mřížce nanotub, a) armchair b) zigzag c) chirální uložení. ....	17
Obr. 5: Závislost Youngova modulu na průměru shluků nanotub.....	18
Obr. 6: SEM (rastrovací elektronový mikroskop) mikroskopie nanotub připravených metodou CVD.....	19
Obr. 7: Zdroj viditelného světla na bázi nanotub [20].....	21
Obr. 8: Prototyp displeje, který jako zdroj elektronů používá CNT [21]. ....	21
Obr. 9: Distribuce a disperze nanoplniva do matrice [4]. ....	24
Obr. 10: SEM mikroskopie nanokompozitu polystyren/nanotuby [5]. ....	25
Obr. 11: Závislost stejnosměrné vodivosti ( $\sigma_{dc}$ ) na koncentraci sazí - $\varphi$ , v kompozitu EBA – etylen-butylakrylát ( $\Delta$ ) a PMMA – polymethylmetakrylát ( $\square$ ) [54].....	28
Obr. 12: Ukázka frekvenční závislosti složek komplexní permitivity dielektrika dle Debye.....	31
Obr. 13: SEM mikroskopie MWCNT v roztoku DMSO.....	36
Obr. 14: SEM mikroskopie MWCNT v roztoku NMP.....	37
Obr. 15: Chemická struktura acetonu.....	37
Obr. 16: Chemická struktura NMP.....	38
Obr. 17: Chemická struktura DMSO.....	39
Obr. 18: Jednoduché schéma formy na síťování kompozitů. ....	40
Obr. 19: Schott SLK-6 a Binder ED.....	40
Obr. 20: UP400-S.....	41
Obr. 21: Keithley 6517A.....	41
Obr. 22: Agilent 4911A a Hioki 35-22 LCR HiTester.....	42

Obr. 23: Způsob vaření směsi MWCNT/silikonový kaučuk /aceton. ....45  
Obr. 24: Držák na vzorky. ....47

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1: Vlastnosti eleastomeru Sylgard 184 .....	34
Tab. 2: Vlastnosti nanotub.....	35
Tab. 3: Fyzikální vlastnosti acetonu .....	38
Tab. 4: Fyzikální vlastnosti NMP. ....	38
Tab. 5: Fyzikální vlastnosti DMSO. ....	39
Tab. 6: Hmotnostní koncentrace MWCNT, objemová koncentrace MWCNT, stejnoseměrná vodivost a směrodatné odchyly stejnosměrné vodivosti kompozitu MWCNT/silikonový kaučuk.....	58
Tab. 7: Objemová koncentrace CB, hmotnostní koncentrace CB, stejnosměrná vodivost a směrodatné odchyly stejnosměrné vodivosti kompozitu CB/silikonový kaučuk.....	59