

Dielektrická spektroskopie polymerních nanokompozitů na bázi uhlíkových nanotrubiček

Bc. Lukáš Klusáček

Diplomová práce
2012

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš KLUSÁČEK**

Osobní číslo: **T10501**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Dielektrická spektroskopie polymerních nanokompozitů na bázi uhlíkových nanotrubiček.**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Měření impedance, dielektrické konstanty a ztrátového úhlu v závislosti na frekvenci.
3. Popis chování polymerních kompozitů ve stejnosměrném a střídavém elektrickém poli.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. FRIEDRICH KREMER, ANDREAS SCHÖNHALS: Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003. ISBN 3-540-43407-0.
2. JAMES P. RUNT, JOHN J. FITZGERALD: Dielectric Spectroscopy of Polymers Materials. Fundamentals and Applications. American Chemical Society 1997. ISBN 0-8412-3335-7.
3. PULICKEL M. AJAYAN, LINDA S. SCHADLER, PAUL V. BRAUN: Nanocomposite Science and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2003.
4. E. GOTTFRIED W.: Polymerní kompozitní materiály. 1.vyd. V ČR. 2009. ISBN: 978-80-86960-29-6.
5. J. M. ANELI, L.M. KHANANASYILI, G. E. ZAIKOV: Structuring and Conductivity of Polymer Composites. Nova Science Publishers, Inc. 1998.
6. B. MEISSNER, V. ZILVAR: Fyzika polymerů. SNTL-Nakladatelství technické literatury Praha 1987. ISBN 04-634-87.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.
Centrum polymerních materiálů


Datum zadání diplomové práce:

10. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno: KOUŠNĚK LOMIL

UNIVERZITA
Obor: POLYMERY

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neuhájení práce.

Ve Zlíně 10. 5. 2012



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
²⁾ Vysoké školy například zveřejňují elektronicky diplomové, bakalářské a magisterské práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně nositelů ocenění a výsledek obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Úplněb zveřejnění stanoví většinou předpis vysoké školy.

12) Osobní údaje, kterými se a účastníci práce odvolané uchazečem k ubytování musí být už nejméně při pracovním úvodu
kvalifikace objektivně zúčastnění a možnosti veřejnosti v rámci veřejné soutěže předpokládá tyto údaje nebo rovněž tak údaje, a pokud
pracovní úkoly jsou, lze se na úrovni objektivně práce. Každý se může ze svého práva odvolat do své náležitosti výpisu, opisy nebo
rozpisování.

13) Má-li za odvoláním nebo jiné situací se zúčastněním své práce podle ohledu odvolání, bez ohledu na výše uvedené údaje

14) zákon č. 121/2002 Sb. o právu autoritativním, o právech souvisejících s právním autoritativním a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve
zvláštních právních předpisech, § 35 odst. 2.

15) Na základě ustanovení této směrnice je škola nebo školský či vzdělávací zařízení, jejichž účelem je učební předmět nebo resp. jiná
nepodřízená nebo ale jinými prostředky využití nebo k výskupu potřebné údaje vyžaduje zákonem nebo chytáním ke výkonu školních nebo
základních povinností vyplývajících z jiných právních předpisů nebo školních či vzdělávacích ustanovení školních úkolů.

16) zákon č. 121/2002 Sb. o právu autoritativním, o právech souvisejících s právním autoritativním a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve
zvláštních právních předpisech, § 35 odst. 2.

17) Škola nebo školský či vzdělávací zařízení mají za objektivně vyžadované údaje na základě uvedených ustanovení o úložišti údaje § 32
odst. 3). Dále-li autoritativní údaje učitelé nebo učitelé odvolání učitelé se tyto osoby domáhají nezískání výpisu, opisy nebo
rozpisování. Ustanovení § 35 odst. 2 zůstává zachováno.

18) Škola nebo školský či vzdělávací zařízení, může mít rovněž údaje učitelé či poskytnout jinému školskému, než-li to v rozporu s právními předpisy § 35
odst. 3). Dále-li autoritativní údaje učitelé nebo učitelé odvolání učitelé se tyto osoby domáhají nezískání výpisu, opisy nebo
rozpisování. Ustanovení § 35 odst. 2 zůstává zachováno.

19) Škola nebo školský či vzdělávací zařízení jsou rovněž vyžadovat, aby jim byly poskytnuty údaje z výše uvedených ustanovení v souvislosti s
základními či poskytnutými školními nebo ostatními z právních předpisů a zákonů náležitých, která se vztahují k údajům, a to podle
stanovení či do jejich vlastních výpisů, opisy nebo rozpisování. Ustanovení § 35 odst. 2 zůstává zachováno.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou nanokompozitního materiálu na bázi uhlíkových nanotrubiček (CNT) a charakterizací dielektrických a elektrických vlastností v závislosti na polaritě polymeru, jeho krystalizaci a teplotě zpracování. Jako matric bylo použito lineárního polyethylénu, polyamidu 6 a polyvinylalkoholu. Byly připraveny kompozitní materiály s 1 hm.% CNT a polymerní materiály bez plniva. Vzorky byly připraveny technologií lisování za studena při teplotě laboratorní (23 °C) a za tepla při teplotě tání ($T_m + 30$ °C). Na vzorcích byly naměřeny hodnoty permitivit, střídavé a stejnosměrné vodivosti. U nepolárního lineárního polyethylénu s 1 hm.% byl pozorován značný růst střídavé vodivosti oproti neplněnému vzorku. Také hodnota permitivity se lišila při nízkých frekvencích až o dva řády. Hodnoty permitivit a střídavé vodivosti se u semikrystalického polyamidu plněného a neplněného lišily jen o řád, kdy vyšších hodnot dosahoval plněný polyamid 6. U polyvinylalkoholu jsme mohli pozorovat změnu chování i s teplotou zpracování, kdy při lisování za studena se u plněného polyvinylalkoholu zvýšila střídavá vodivost o šest řádů oproti neplněnému polymeru. Pozorované rozdíly byly způsobeny technologickým aspektem zpracování a odlišným způsobem krystalizace polymeru v kompozitním systému.

Klíčová slova: polymerní nanokompozit, uhlíková nanotrubička, komplexní permitivita, elektrická vodivost, dielektrikum

ABSTRACT

This master thesis is engaged in fabrication of nanocomposite material based on carbon nanotubes and characterization of dielectric and electric properties in dependence on polymer polarity, crystallization and process temperature. Were used as a matrixes of linear polyethylene, polyamide 6 and polyvinylalcohol. Composite materials were prepared with 1 wt.% carbon nanotubes and polymeric material without fillers. Samples were prepared by technology of cold compressing moulding at laboratory (23 °C) and heat at melting point ($T_m + 30$ °C) temperature. The samples were measured values of permitivity, AC and DC conductivity. For non-polar linear polyetylene with 1 wt.% CNT was observed a signifiant increase in AC conductivity compared with unfilled sample. Also the value of permitivity was diferent about two orders of magnitude at low frequencies. The value of permitivity and AC conductivity for semicrystalline polyamide 6 (filled and unfilled) were diferent

about one order of magnitude, when filled polyamide 6 reached higher value. For polyvinylalcohol, we could observed the behaviour change with temperature processing. For filled polyvinylalcohol increased AC conductivity about orders of magnitude against unfilled polyvinylalcohol at the cold compressing moulding. The observed differences were caused by technological aspect of processing and a different way of crystallization of the polymer in the composite system.

Keywords: polymer, nanocomposite, carbon nanotube, kompleks permitivity, electric conductivity, dielectric

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

Rád bych poděkoval i Ing. Martině Hřibové, Ph.d. za obětavou pomoc v laboratořích.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 KOMPOZITNÍ MATERIÁL	13
1.1 ROZDĚLENÍ KOMPOZITŮ	13
1.2 TERMOPLASTICKÉ MATRICE.....	14
1.2.1 Lineární polyethylén IPE	14
1.2.2 Polyvinylalkohol PVAI	15
1.2.3 Polyamid 6.....	16
1.3 PLNIVA.....	17
1.3.1 Grafit	17
1.3.2 Uhlíková vlákna	18
1.3.3 Uhlíkové nanotrubičky.....	19
1.3.4 Příprava nanotrubiček	20
1.3.4.1 Obloukový výboj.....	20
1.3.4.2 Laserová ablace.....	21
1.3.4.3 CVD – Chemical vapour deposition.....	21
1.3.5 Vlastnosti.....	21
1.3.6 Interakce uhlíkových nanotrubiček s polymery.....	22
1.3.7 Praktické aplikace	22
2 ELEKTROSTATIKA	24
2.1 ELEKTRICKÝ NÁBOJ.....	24
2.2 COULOMBŮV ZÁKON	25
2.3 ELEKTRICKÉ POLE	25
2.3.1 Intenzita elektrického pole	25
2.3.2 Elektrický potenciál a elektrické napětí	27
2.4 DIELEKTRIKA.....	28
2.4.1 Polarizace dielektrika	28
2.4.2 Dielektrické ztráty	29
2.5 ELEKTRICKÁ VODIVOST	31
2.5.1 Vodivost v kovech.....	32
2.5.2 Vodivost polovodičů	32
2.5.3 Vodivost dielektrik.....	32
2.5.4 Elektronová vodivost v kompozitech.....	33
2.5.5 Perkolační teorie.....	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
3 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	36
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37

4.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	37
4.2	MATRICE	37
4.3	PLNIVA	38
4.4	NANOTRUBKY	38
4.4.1	Rozpouštědlo – Xylen	38
4.5	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	38
4.6	PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU	41
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	43
5.1	FREKVENČNÍ ZÁVISLOST SLOŽEK PERMITIVITY A STŘÍDAVÉ VODIVOSTI.....	43
	ZÁVISLOST STŘÍDAVÉ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI NA KONCENTRACI PLNIVA	51
5.2	V-A CHARAKTERISTIKA A STEJNOSMĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST	67
	ZÁVĚR	70
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	72
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	76
	SEZNAM OBRÁZKŮ	77
	SEZNAM TABULEK.....	78
	SEZNAM PŘÍLOH.....	79

ÚVOD

Kompozitní materiály se stále více dostávají do popředí ve využívání v praktických aplikacích. Podle druhu, tvaru a velikosti plniva zlepšujeme mechanické či elektrické vlastnosti. S rozvojem nanotechnologií se do zájmu dostala plniva v rozměru 10^{-9} , nanočástice. Jedním z takových materiálů jsou uhlíkové nanotrubky. Byly objeveny v roce 1991, kdy Dr. S. Iijima [28] objevil válcovité duté útvary, které měly rozměry v nanometrech. Protože jsou nanotrubky jedním z nejpevnějších materiálů, využíváme těchto vlastností při přípravě mechanicky namáhaných výrobků v různých více či méně náročných aplikacích například k výrobě vojenské techniky a výstroje, sportovního náčiní, části letadel nebo v elektrotechnickém průmyslu.

Struktura nanotrubek vychází z hexagonální mřížky grafitu a můžeme si ji představit jako rovinu grafitové struktury sbalenou do válcovitého tvaru na obou koncích zakončenou čepičkami z poloviny dříve známých fullerenu. Rozeznáváme nanotrubky jednostěnné (SWNT), a pokud máme sbaleno do válce více hexagonálních rovin, rozeznáváme nanotrubky víceštěnné (MWNT).

Tato diplomová práce je zaměřena na měření elektrických a dielektrických vlastností kompozitů, kde jako plnivo byly použity víceštěnné nanotrubky v různých polymerních maticích. Sledované veličiny byly voltampérové charakteristiky a permitivity, ze kterých byly vypočítány hodnoty stejnosměrné a střídavé vodivosti a hodnoty permitivit.

Právě molekulární dokonalost uhlíkových nanotrubek dává těmto kompozitním materiálům široké uplatnění v elektrotechnickém průmyslu při výrobě vodivých plastů, materiálů ke stínění elektromagnetického záření nebo materiálu vhodného k odvedení elektrostatického náboje. Pro své vyjimečné mechanické a elektrické vlastnosti lze očekávat v budoucnu rostoucí zájem o tyto kompozitní materiály.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITNÍ MATERIÁL

Kompozitní materiály jsou složeny ze dvou nebo více chemicky a fyzikálně odlišných složek (fází). Tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka se nazývá výztuž, spojitá a obvykle poddajnější, která zastává funkci pojiva výztuže, se nazývá matrice [2]. Fáze jsou od sebe geometricky oddělené, stejnorodé části soustavy s rozdílnými fyzikálními vlastnostmi.

1.1 Rozdělení kompozitů

Polymerní matrice dělíme na **termoplastické** (např. PP, PS, PE) a na **reaktoplastické** (např. epoxidová nebo nenasycené polyesterové pryskyřice). Funkcí matrice je vytvoření spojitě fáze, kde je výztuž (plnivo) rovnoměrně dispergováno. Funkcí matrice pro vláknové kompozity je dokonalé zafixování vlákna, aby docházelo k dokonalému přenosu namáhání, které je realizováno pomocí adhézních sil. Další funkcí je ochrana vlákna před vnějšími vlivy.

Plniva obecně dělíme na **částicová** (partikulová) a na **vláknová**.

Částicová plniva jsou definována jako nevláknový útvar. Částice nedosahují velkých hodnot a pro specifikaci se udává jejich průměr [3]. Dělíme je izometrické a anizometrické, které mohou ještě být děleny podle orientace náhodnou nebo preferovanou. U polymerních kompozitů s částicovými plnivými jsou kromě tvaru částic (sférického, destičkového, jehlicového, nepravidelného) důležité jejich termomechanické vlastnosti (teplotní roztažnost, tuhost, deformační vlastnosti). Anorganická plniva (např. uhličitán vápenatý, oxidy křemíku a hliníku, malé skleněné kuličky o průměru 5 až 500 μm , zvláště jemně mletá slída, mikroskopické částice kovů) jsou tužší a zpravidla i pevnější než polymerní matrice, přičemž jsou málo plastické (mimo částice kovů), proto i jimi vytvořené kompozity jsou tužší než matrice a získávají podle typu plniva některé speciální fyzikální a mechanické vlastnosti (větší elektrickou a tepelnou vodivost, menší teplotní roztažnost, lepší kluzné vlastnosti apod.). Málo tuhé elastomerní částice, které se snadno elasticky deformují, naopak zmenšují tuhost matrice a současně zvětšují jejich houževnatost a někdy zlepšují též odolnost proti cyklické únavě [1].

Vláknové kompozity dělíme podle kritérií jako je délka a prostorové uspořádání vyztužujících vláken. Z tohoto hlediska můžeme vláknové kompozity dělit na jednosměrné (vlákna jsou orientována v jednom směru) a na mnohosměrné (vlákna jsou náhodně nebo pravidelně orientována ve dvou nebo více směrech). Dále můžeme obě tyto skupiny rozdělit podle délky vláken na krátkovláknové (poměr délka/průměr je <100) a na dlouhovláknové (délka/průměr je > 100). Podle technologie výroby kompozitu pak vznikají např. prepregy (nevytvrzenou pryskyřicí preimpregnované vláknové rohože či tkaniny) nebo lamináty (střídání vrstev jednosměrných kompozitů s různými vzájemnými orientacemi vyztuže) [4].

1.2 Termoplastické matrice

Termoplasty jsou tvořeny převážně dlouhými lineárními řetězci, které jsou spojené mezimolekulárními silami a fyzikálními zapleteninami řetězců, které mohou být, na rozdíl od reaktoplastických maticí, opakovaně tvářeny. Jedná se o polymerní materiály, které při zahřívání přecházejí do plastického stavu, do stavu vysoce viskózních neneutronovských kapalin, kde je lze snadno tvářet a zpracovávat různými technologiemi. Do tuhého stavu přejdou ochlazením pod teplotu tání T_m (semikrystalické plasty), resp. teplotu skelného přechodu T_g (amorfní plasty). Protože při zahřívání nedochází ke změnám chemické struktury, lze proces měknutí a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení. Jedná se pouze o fyzikální proces [5].

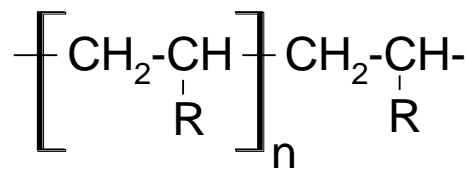
1.2.1 Lineární polyethylén IPE

Poprvé byl syntetizován v roce 1954. Vzniká polymerací α -olefinů. Polyethylén připravený vysokotlakým způsobem má nižší molekulovou hmotnost a částečně rozvětvené řetězce. Lineární polyethylén je produkt nízkotlaké polymerace a má vysokou molekulovou hmotnost. Těsné uspořádání makromolekulárních řetězců nízkotlakého, tedy lineárního polyethylénu má důsledky v řadě fyzikálních a fyzikálně-chemických vlastností, kterými se liší od polyethylénu vysokotlakého, tedy rozvětveného [7].

Vlastnosti:

$T_m = 125 - 136$ °C, $M_w = 100\ 000 - 200\ 000$, krystalinita 65 - 95 %

$E = 700 - 1400$ MPa, $\sigma_p = 20 - 33$ MPa, hustota $0,954 - 0,970$ g/cm³



Obr. 1 Polyethylén [8]

R = H (vodík)

LPE má dobré tokové vlastnosti, oproti nízkohustotnímu PE vyšší mechanické vlastnosti a vyšší odolnost vůči rozpouštědlům a vroucí vodě.

Zpracovává se hlavně technologií vstřikování, vytlačování a vyfukování [8]. Pro výrobu kompozitních materiálů se využívá i technologie lisování. Hlavní oblast použití je na výrobky denní spotřeby, trubky, desky, velkoobjemové nádoby, fólie, obalové materiály, pytle atd.

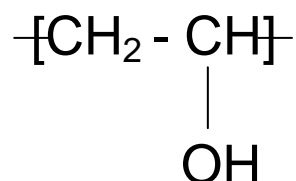
1.2.2 Polyvinylalkohol PVAI

Připravuje se hydrolýzou alkoholického roztoku polyvinylacetátu PVAC. Podle stupně hydrolýzy lze získat produkty, které obsahují jen alkoholické skupiny. Při neúplné hydrolýze lze získat polymery s různými fyzikálními vlastnostmi. PVAI se po hydrolýze získá ve formě bílého prášku. Má silné polární vazby a makromolekuly mezi sebou tvoří vodíkové můstky. S rostoucím stupněm hydrolýzy se zvyšuje obsah krystalické části [22].

Vlastnosti:

$T_g = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 228 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma_p = 35 - 50 \text{ MPa}$ (po dloužení se zvýší až na 400 MPa)

V amorfním stavu je rozpustný ve vodě, fenolu a kyselinách. V organických rozpouštědlech je nerozpustný.



Obr. 2 Polyvinylalkohol

Používá se především na výrobu vláken, kdy se zvlákňuje z vodného roztoku s přidávkou alkoholu do roztoku solí. Dále se používá k výrobě polyacetátu, k výrobě lepidel, šicího chirurgického materiálu nebo jako zahušťovadla [22].

1.2.3 Polyamid 6

Polyamid 6 je lineární polymer obsahující amidovou –CONH– skupinu v hlavním řetězci. Vzniká polymerací 6-kaprolaktamu.

a) hydrolytická – stupňovitá (i kontinuální)

1. stupeň – otevření laktamu vodou → k. kapronová

2. stupeň – vlastní polykondenzace k. kapronové → vzniká voda

Provedení výroby:

Laktam se roztaví a rozpustí v 5-10% H₂O, přidá se 1/200 mol CH₃COOH jako stabilizátor polymeračního stupně. Roztok se filtruje a v autoklávu v inertní atmosféře zahřeje na 250-260°C při tl. 1,5 MPa po dobu 1-2 hod. Pak se během 3 hod. odpouští H₂O pára a dopolymerovává se za podtlaku ještě další 3 hod. Tavenina se inertním plynem vytlačuje z kotle ve formě pásku a granuluje.

Vlastnosti:

tvrdý, světle žlutý polymer

$h=1,13$, $E=2.800$ MPa, $\sigma_p=70$ MPa, $\epsilon_p=100\%$, $T_m=215-220^\circ\text{C}$, $M_n=12.-15.000$

Použitelný -30°C až +100°C dlouhodobě, houževnatý, odolný vůči oděru, rozpustný ve fenolech, kyselině mravenčí a bezvodé kyselině octové. Neodolává anorganickým kyselinám, je navlhavý [8].

b) alkalická – při teplotách nad 150 °C – polymerace je rychlá, ale citlivá na nečistoty

Katalyzátory: 0,1-1 mol % alkal. kovy, jejich hydridy nebo přímo sloučeniny s KL (jako hlinitan Na).

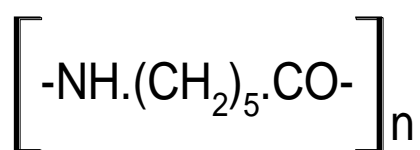
Provedení výroby:

odlitky z alkalického PA – polymerace proběhne za 2-30 minut! Laktam se roztaví, přidá katalyzátor a aktivátor, vše se zhomogenizuje – vakuově vysuší a nalije do formy, kde pro-

běhne vlastní polymerace. Přitom teplota extrémně stoupá až na 210°C a výrobek se smrští až o 12 %. Vzniklé vnitřní pnutí se odstraňuje temperací při 130 - 150°C po dobu závislou na tloušťce stěny.

Vlastnosti:

vysoký polymerační stupeň $P = 300 - 500$, krystalinita 40 – 50 %, nízký obsah nízkomolekulárních látek – pod 2 % (již se neextrahuje), je vysoce houževnatý a odolný vůči oděru. Vlastnosti lze modifikovat plnivý 6 – 60 % zejména skelnými vlákny.



Obr. 3 Polyamid 6 [8]

Používá se k výrobě konstrukčních dílů, jako jsou ozubená kola, vačky, řemenice, kladky, materiál na ložiska, textilní vlákna [8].

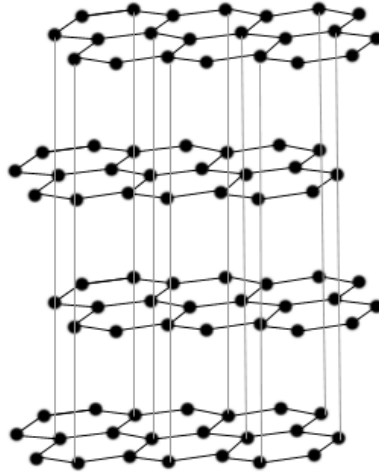
1.3 Plniva

Plniva se do matrice musí dávkovat v takových koncentracích, které negativně neovlivní ostatní, mechanické, tepelné, chemické a jiné vlastnosti. Musí tedy být dostatečně účinné již při malých koncentracích.

1.3.1 Grafit

Grafit patří mezi nekovové minerály, jeho chemický vzorec je tvořen atomy uhlíku C. Vzniká při přeměně organických látek, které jsou obsaženy v usazených horninách. Tvoří šupinky, ploténky nebo zemité výplně. Krystaly se vyskytují v přírodě vzácně, mají tvar hexagonálních tabulek. Velké množství grafitu se vyrábí uměle z odpadů po zpracování ropy, ze sazí či antracitu. Mezi hlavní producenty grafitu patří Čína, Indie a Brazílie [12].

Hlavní použití grafitu je na výrobu tužek, tuhé mazivo ložisek a pro přípravu vodivých kompozitů.



Obr. 4 Struktura Grafitu [27]

1.3.2 Uhlíková vlákna

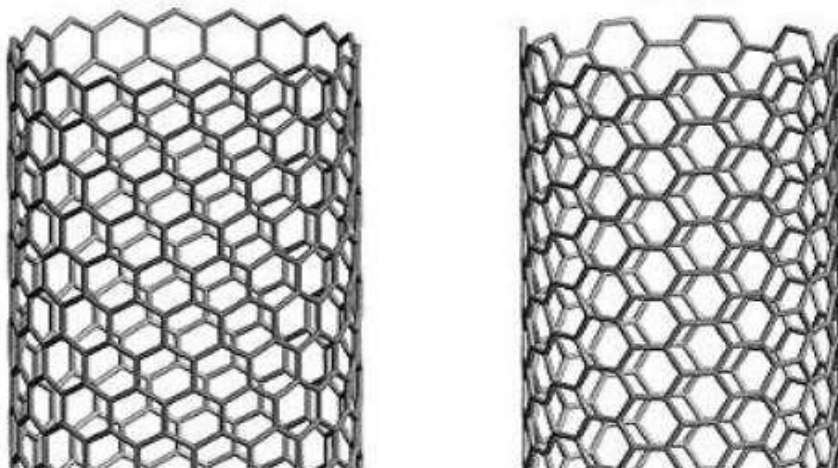
Název uhlíkové vlákno se používá pro vlákna obsahující uhlík v různých modifikacích. Je to dlouhý, tenký pramen o průměru 5-8 μm složeného převážně z atomů uhlíku. Atomy uhlíku jsou dohromady spojeny v mikroskopické krystaly, které jsou více méně orientovány paralelně k dlouhé ose vlákna. Krystalové uspořádání způsobuje, že je vlákno na svou tloušťku velmi pevné. Hustota vlákna je asi 1750 kg/m^3 [13].

Uhlíková vlákna se získávají záměrnou chemicko-fyzikální přeměnou výchozích organických materiálů (vláken nebo ze zbytků po zpracování ropy) pomocí pyrolýzy. Podle podílu uhlíku a teploty používané při pyrolýze se uhlíková vlákna dělí na:

- částečně karbonizované vlákna při teplotě $350 \text{ }^\circ\text{C}$, obsah uhlíku 90 %
- karbonizované vlákna při teplotách 900 až $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, obsah uhlíku 91 – 98 %
- grafitová vlákna grafitované při teplotě asi $3000 \text{ }^\circ\text{C}$, obsah uhlíku 98 % [14].

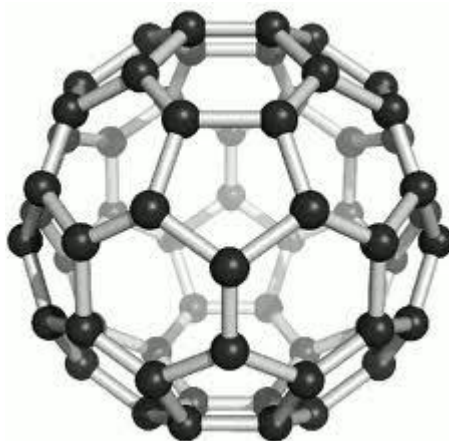
1.3.3 Uhlíkové nanotrubičky

Podobně jako u grafitu jsou nanotrubičky tvořeny atomovými rovinami, skládajícími se ze šestiúhelníkových buněk atomu uhlíku. U grafitu jsou jednotlivé atomové roviny k sobě slabě vázány (Van der Waalsovy síly) – kloužou po sobě, tuha se otírá. Naproti tomu vazby mezi uhlíky v atomové rovině jsou silné. Uhlíkovou trubičku lze chápat jako atomovou rovinu tuhy sbalenou do trubičky, na koncích uzavřenou „čepičkami“ z polovin fullerenu [15].



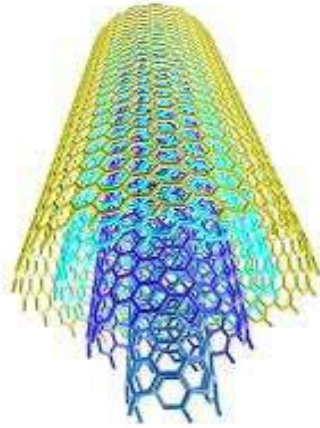
Obr. 5 Jednotěnná uhlíková nanotrubička [25]

Ke vzniku nanotrubiček vedl objev fullerenu v roce 1985, kdy prof. H. Kroto laserovým odpařováním grafitu dal vzniku uhlíkového klastru se sudým počtem atomů, přičemž mezi nimi výrazně vyčnívaly maxima odpovídající složení klastrů C_{60} . Vznikla tak uzavřená uhlíková struktura podobná fotbalovému míči složená z pěti- a šestiúhelníků.



Obr. 6 Molekula fullerenu C_{60} [26]

Nanotrubičky mohou vznikat vícestěnné (MWNT – Multi Walled NanoTubes) nebo jednostěnné (SWNT – Single Walled NanoTubes).



Obr. 7 Vícestěnná uhlíková nanotrubička (MWNT) [25]

1.3.4 Příprava nanotrubiček

Uhlíkové nanotrubičky jsou v zásadě připravovány třemi technikami: obloukovým výbojem, laserovou ablací a metodou CVD (chemical vapour deposition). Při použití obloukového výboje jsou výbojem mezi dvěma uhlíkovými elektrodami vytvořeny páry uhlíku, ze kterých se za přítomnosti katalyzátoru poskládají výsledné nanotrubičky. Při použití laserové ablace, dopadá na uhlík nasycený reakčním plynem (methanem nebo oxidem uhličitým) laserový paprsek o vysoké energii. Obloukový výboj oproti tomu produkuje větší množství ne příliš čistého materiálu. Při použití CVD vzniká velké množství MWNT nebo SWNT nízké kvality a s velkým průměrem. Tuto metodu lze však rozšířit pro průmyslové využití.

1.3.4.1 Obloukový výboj

Tato metoda byla původně používána k přípravě fullerenu C_{60} . Je nejběžnější a nejsnazší metoda přípravy nanotrubiček. Produkt je potřeba separovat od sazí a kovových katalyzátorů. Nanotrubičky jsou tvořeny pomocí obloukového odpařování dvou uhlíkových elektrod umístěných ve vzdálenosti cca 1 mm od sebe v reaktoru s inertním plynem (argon, helium) o nízkém tlaku (50 až 700 mbar). Stejnoseměrný proud 50 až 100 A vytváří pod napětím 20 V vysokoteplotní výboj mezi elektrodami. Výboj odpařuje uhlík z jedné elektrody a vytváří

nanotrubky na druhé elektrodě. Při použití čistých grafitových elektrod vznikají MWNT, při použití jedné z elektrod z niklu či kobaltu vznikají SWNT.

1.3.4.2 Laserová ablace

Používá se kontinuální nebo přerušovaný laserový paprsek k odpařování grafitového přípravku v peci při teplotě 1200 °C. Pec je naplněna argonem či heliem k udržování stálého tlaku. Horké výpary při chladnutí kondenzují a vytváří větší uhlíková seskupení. Katalyzátory kondenzují pomaleji a váží se na uhlíkové struktury a brání jejich uzavírání do klecí. Z těchto základních struktur pak vyrůstají nanotrubky, dokud nejsou částičky katalyzátoru příliš velké nebo dokud není okolí natolik chladné, že se uhlík na povrch katalyzátoru nedostane. Proces laserové ablace je podobný obloukovému výboji.

1.3.4.3 CVD – Chemical vapour deposition

Syntéza pomocí CVD je specifická tím, že zdrojem uhlíku je plynná fáze v reaktoru a zdrojem energie například plazma či odporově zahřívání spirála. Zdrojem uhlíku je běžně methan, aceton nebo oxid uhelnatý. Zdroj energie je v procesu používán na rozštěpení molekul na reaktivní atomární uhlík, který poté difunduje na vyhřívání substrát pokrytý vrstvou katalyzátoru (Ni, Fe, Co), na který se váže. Typ nanotrubek, jejich orientaci a průměr lze kontrolovat volbou katalyzátoru a reakčních podmínek. Celá syntéza probíhá ve dvou krocích. Nejprve se připraví katalyzátor a následně se syntetizují nanotrubky. Katalyzátor se většinou pokovuje na substrát a upravuje leptáním na menší částičky. Teploty u metody CVD jsou 650 – 900 °C, výtěžnost okolo 30% [16].

1.3.5 Vlastnosti

Nanotrubky mají průměry 1 nm až 50 nm a délku až 30 μm. Dále dělíme nanotrubky podle tloušťky stěny na MWNT a SWNT. Nanotrubky jsou pevné, pružné a tepelně stabilní. Jejich molekulární struktura ovlivňuje jejich vodivost, mohou být polovodivé nebo vodivé jako kov. Elektrický odpor nezávisí na jejich délce [16].

1.3.6 Interakce uhlíkových nanotrubiček s polymery

Díky vyjímečným mechanickým, elektrickým a tepelným vlastnostem se uhlíkovým nanotrubičkám v posledních letech přidává na významu [34-38]. Hlavně v poslední době se zvyšuje úsilí k zavedení CNT (Carbon NanoTubes) do polymerních systémů k přípravě vysoko výkonných nanokompozitních materiálů [39-41]. Už malý procentuální přírůstek CNT výrazně zlepšuje elektrické, tepelné a mechanické vlastnosti kompozitu v důsledku své grafické struktury a poměru délek stran nanotrubičky. 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 [42]. Aplikace CNT jako nukleačních center je omezena pro jejich častý výskyt ve tvaru svazku. Bylo navrženo mnoho metod, jak rozbalit svazky nanotrubiček včetně funkcionalizace kovalentními i nekovalentními vazbami, kyselinami nebo polymerními materiály [43]. Vedle se i snaha změnit charakter povrchu CNT pomocí funkčních skupin COOH, COCl, NH₂, nebo Cl [44-50].

Již mnoho experimentů naznačuje výrazný vliv CNT na růst nukleačních zárodků v krystalických polymerech. Přírůstek malého množství (0,1-2%) CNT urychluje růst nukleačních zárodků v polyethylénu [51]. Chae [52] zjistil, že 0,5-1% jednoděnných CNT v polyakrilonitrilové gelové hmotě vláken zvyšují krystalinitu a paměťový modul PAN a kompozit vykazuje vyšší odolnost proti rozpouštědlům. Cambeli [53] potvrdil, že přírůstek CNT funkcionalizovaných pomocí COOH skupiny, zlepšil mechanické vlastnosti a zvýšil krystalinitu PVAI. Zajímavé je to proto, že PVAI je obvykle amorfni nebo málo krystalický materiál.

1.3.7 Praktické aplikace

Molekulární dokonalost jednoděnných nanotrubeček dává tomuto materiálu vyjímečné vlastnosti jako je elektrická a tepelná vodivost, pevnost a tvrdost.

Nanotrubičky 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.

Pro jejich velký povrch a dobrou tepelnou vodivost se hodí jako nosiče katalyzátoru v palivových článcích.

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.

Jednostěnné nanotrubky mohou mít teoretický Youngův modul 1 TPa, vícestěnné nanotrubky jsou méně pevné, protože jednotlivé válce se po sobě mohou pohybovat. Vysoké pevnosti se tak bude využívat v kompozitních materiálech. Tím, že jsou nanotrubky flexibilní, dokážou absorbovat energii a zvýšit tak pevnost kompozitu.

Vlákna a tkaniny z jednostěnných nanotrubek mohou najít uplatnění ve vojenské technice jako osobní či vozidlové pancéřování nebo jako kabely pro přenos elektřiny.

2 ELEKTROSTATIKA

Elektrostatika popisuje elektrické jevy, které souvisí se vzájemným silovým působením elektricky nabitých částic. Částice jako je atom, obsahují protony a elektrony, což jsou nosiče elektrického náboje. Částice se na venek může jevit jako neutrální a to pokud je v atomu stejný počet protonů jako elektronů. Pokud jedna z částic převládá, mluvíme o iontu (kation, anion). V okolí každého tělesa s elektrickým nábojem vzniká elektrické pole, které se projevuje silovým působením na jiná zelektrovaná tělesa.

2.1 Elektrický náboj

Elektrický náboj mají protony a neutrony, je charakteristickou vlastností těchto částic stejně jako jejich hmotnost. Velikost náboje protonu a elektronu představuje nejmenší elektrický náboj základních stavebních částic látky. Proton má kladný elektrický náboj e , který označujeme jako **elementární elektrický náboj**. Elektron má záporný elektrický náboj $-e$. Neutrony jsou bez náboje.

Elementární elektrický náboj je definován jako náboj protonu $e = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ C}$ [17].

Protony a neutrony jsou v atomovém jádře vázány značně velkými přitažlivými silami. Mnohem menšími silami jsou k jádru poutány elektrony v elektronovém obalu (jde o síly, které pozorujeme při elektrování těles). Velmi malé síly působí zejména na elektrony, které jsou od jádra v největší vzdálenosti. U některých látek se mohou tyto elektrony odpoutat a stát se tak volnými elektrony. U zbývající části atomu převládá náboj protonů v jádře a vzniká tak kladný iont. Jestliže naopak volný elektron přijme jiný, původně neutrální atom, vzniká záporný iont. Těleso, které má nedostatek elektronů má pak kladný náboj a těleso, které má nadbytek má náboj záporný. Volné elektrony jsou u kovů příčinou elektrické vodivosti [17].

Tělesa můžeme elektrovat například třením. Při velmi těsném dotyku mezi skleněnou tyčí a hedvábím se přenáší malé množství náboje z jednoho předmětu na druhý a tím se naruší elektrická neutralita každého z nich. Pokud je předmět uzemněn má každý elektrický náboj tendenci se vyrovnat. Pokud zabráníme vyrovnání nábojů oddělením předmětů, vzniká tak elektrický potenciál neboli napětí. Záleží na materiálu tělesa, jestli se daný předmět nabije kladně nebo záporně. Na tělese pak převládá kladný nebo záporný náboj, který pak přitahuje, resp. odpuzuje jiné těleso opačně resp. stejně nabitě [18].

2.2 Coulombův zákon

Dvě nabité částice nazývané bodové náboje Q_1 a Q_2 ve vzdálenosti r se kvůli elektrostatické síle působící mezi nimi, navzájem přitahují nebo odpuzují stejně velkými elektrickými silami F_e , $-F_e$ opačného směru. Velikost každé síly je přímo úměrná druhé mocnině absolutní hodnotě součinu nábojů Q_1 a Q_2 a je nepřímo úměrná druhé mocnině jejich vzdálenosti r .

Tedy:

$$F_e = k \cdot \frac{|Q_1 Q_2|}{r^2} \quad (1)$$

Konstanta úměrnosti k závisí na prostředí, v němž na sebe elektrické náboje působí.

$$k = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \quad (2)$$

kde $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ je permitivita, ϵ_0 je permitivita vakua ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$) a ϵ_r je relativní permitivita. Relativní permitivita je látková konstanta, která vyjadřuje, kolikrát se zmenší elektrická síla, je-li těleso s elektrickým nábojem umístěno místo ve vakuu v látkovém prostředí [17].

2.3 Elektrické pole

Elektrické pole existuje v okolí každého tělesa s elektrickým nábojem a projevuje se silovým působením na jiná zelektrovaná tělesa. V elektrickém poli tělesa s kladným nábojem je k němu těleso se záporným nábojem přitahováno a těleso s kladným nábojem odpuzováno.

Existence elektrického pole je vždy spjata s elektrickým nábojem. Elektrické pole je kolem každého zelektrovaného tělesa. Elektrická pole mají tedy i protony a elektrony [17].

2.3.1 Intenzita elektrického pole

Elektrické pole charakterizuje fyzikální veličina **intenzita elektrického pole** E . Určujeme ji na základě silového působení elektrického pole. Vložíme-li do určitého místa elektrického pole vytvořeného nábojem Q kladný bodový náboj q , působí na něj elektrická síla F_e .

Intenzita elektrického pole E v daném místě pole je určena podílem elektrické síly F_e , která působí na kladný bodový náboj, a velikosti tohoto náboje q :

$$\varphi = \frac{E_p}{q} \quad (3)$$

Jednotka intenzity elektrického pole je $[V \cdot m^{-1}]$.

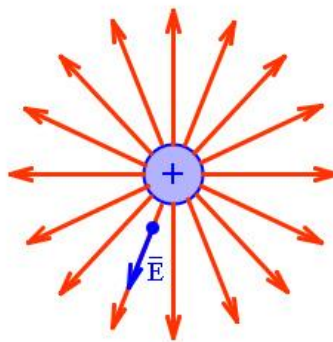
Intenzita elektrického pole E je vektorová veličina a má směr souhlasný se směrem elektrické síly F_e působící na kladný bodový náboj q . Jednotkou je $[N \cdot C^{-1}]$.

Velikost intenzity elektrického pole E ve vzdálenosti r od bodového náboje Q určíme, když do vztahu pro E dosadíme velikost síly F_e z Coulombova zákona:

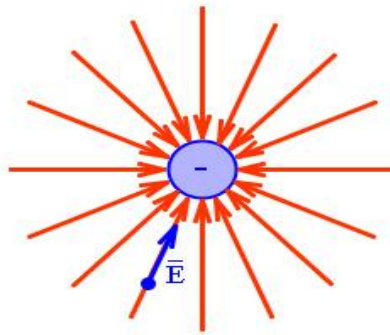
$$E = \frac{F_e}{q} = k \frac{Qq}{r^2} \frac{1}{q} = k \frac{Q}{r^2} \quad (4)$$

Ze vzorce vyplývá, že velikost intenzity elektrického pole se zmenšuje s druhou mocninou vzdálenosti od bodového náboje, který pole vytváří [17].

Elektrické pole znázorňujeme pomocí elektrických siločar, což jsou myšlené čáry, jejichž tečna určuje v každém místě pole směr intenzity elektrického pole.



Obr. 8 Elektrické pole v okolí kladně nabitého bodového náboje [24]



Obr. 9 Elektrické pole v okolí záporně nabitého bodového náboje [24]

2.3.2 Elektrický potenciál a elektrické napětí

Intenzita elektrického pole je vektorová veličina a umožňuje určit velikost a směr elektrické síly, která v určitém místě elektrického pole působí na bodový náboj. Jestliže se působením elektrické síly náboj přemísťuje, koná se práce, a tím se mění potenciální energie E_p náboje. Při přemístění náboje ve směru působící elektrické síly se potenciální energie zmenšuje. Při přemístění náboje proti směru působící elektrické síly se potenciální energie naopak zvětšuje (obdoba zvedání tělesa v tíhovém poli). V každém bodě elektrického pole má tedy náboj jinou potenciální energii [17].

Můžeme tedy zavést veličinu **elektrický potenciál**, který je definován jako podíl potenciální energie E_p bodového náboje v určitém místě elektrického pole a tohoto náboje q :

$$\varphi = \frac{E_p}{q} \quad (5)$$

Potenciální energii určujeme vzhledem k místu, v němž je tato energie nulová. Pro elektrické pole volíme za místo s nulovou potenciální energií zem a tělesa, která jsou s ní vodičově spojena tedy uzemněná. Jednotkou elektrického potenciálu je **volt**, značka V. Jestliže přemísťujeme elektrický náboj ve směru kolmém k elektrické síle, která na náboj působí tzn. kolmo k siločárám elektrického pole, nekoná se žádná práce. To také znamená, že se nemění jeho potenciální energie a ve všech bodech elektrického pole, kterými náboj prošel, je stejný potenciál. Tyto body vytvářejí plochu, kterou nazýváme **hladina stejného potenciálu** neboli **ekvipotenciální plocha**. Siločáry elektrického pole jsou vždy k ekvipotenciálním plochám kolmé [17].

Uvažujme elektrické pole mezi dvěma rozlehlymi vodivými deskami ve vzájemné vzdálenosti d . Jednu desku uzemníme, takže má nulový potenciál. Druhá deska má náboj $+Q$ a její povrch tvoří ekvipotenciální plochu s potenciálem φ . Jestliže přemístíme elektrický náboj q z nabitě desky na uzemněnou, vykoná elektrická síla práci $W = F_e d$, která odpovídá potenciální energii náboje na nabitě desce, čili na hladině potenciálu φ .

Tedy:

$$\varphi = \frac{W}{q} = \frac{F_e d}{q} = Ed \quad (6)$$

Čím jsou ekvipotenciální plochy dále od uzemněné desky, tím jsou potenciály větší. Při přemístění náboje z hladiny o potenciálu φ_1 na hladinu o potenciálu φ_2 vykoná elektrická síla práci W , která je rovna rozdílu potenciálních energií náboje na obou hladinách potenciálů. Tedy:

$$W = E_{p1} - E_2 = q(\varphi_1 - \varphi_2) = qU \quad (7)$$

Veličinu U nazýváme **elektrické napětí**, které definujeme jako rozdíl potenciálů mezi dvěma body elektrického pole:

$$U = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (8)$$

Jednotkou je [V] [17].

2.4 Dielektrika

Dielektrikum je izolant, který má schopnost se polarizovat. Na rozdíl od kovů zde jsou elektrony pevně vázány a jejich záporný náboj je vyrovnán kladným nábojem protonů. Jestliže těleso z izolantu vložíme do elektrického pole, působí elektrická síla na celý atom nebo molekulu a nastane v nich určitý posun elektrických nábojů. Z atomů a molekul se stávají elektrické dipóly a tento jev se nazývá elektrická polarizace. Elektrické náboje, které se indukují v atomech a molekulách dielektrika, jsou vázány na elektrické dipóly a nelze je z látky odvézt. Působením elektrického pole na elektrické dipóly dochází k jejich prostorovému uspořádání. Uvnitř dielektrika vzniká elektrické pole uspořádaných dipólů, které působí proti vnějšímu elektrickému poli a zeslabuje ho [17].

2.4.1 Polarizace dielektrika

Podle atomové a molekulové struktury dielektrika po vložení do vnějšího elektrického pole dochází k polarizaci tohoto dielektrika. V pevných látkách s nepolárními molekulami dochází k tzv. **elektronové polarizaci**, kdy působením elektrického pole dojde

k nesymetrickému rozložení náboje uvnitř atomů a molekul. Dojde k posunu vnějších elektronů a vzniku dipólu. Při **atomové polarizaci** dochází k posunu jader (blíží se ke druhé straně jádra atomu). **Orientační polarizace** je způsobena orientací v látce již existujících a původně nahodile orientovaných dipólů (polárních skupin) do směru elektrického pole. Tento děj je brzděn interakcí se sousedními skupinami a je proto časově závislý. Je-li dielektrikum fyzikálně nebo chemicky heterogenní, bude se v elektrickém poli hromadit náboj na rozhraní fází. Vzniklá polarizace se označuje jako **mezifázová** nebo jako Maxwell-Wagner-Sillarsova [1]. Každá z fází heterogenního systému je charakterizována svou vlastní permitivitou a svou vlastní vodivostí [33].

2.4.2 Dielektrické ztráty

Při umístění dielektrika do elektrického pole se část energie v tomto materiálu přemění na neúčinné teplo. Ve stejnosměrném poli se to projeví například zvýšením vodivosti. Působení střídavého elektrického pole na dielektrikum, jehož intenzita E se mění v závislosti na čase:

$$E_t = \lambda \cos \omega t \quad (9)$$

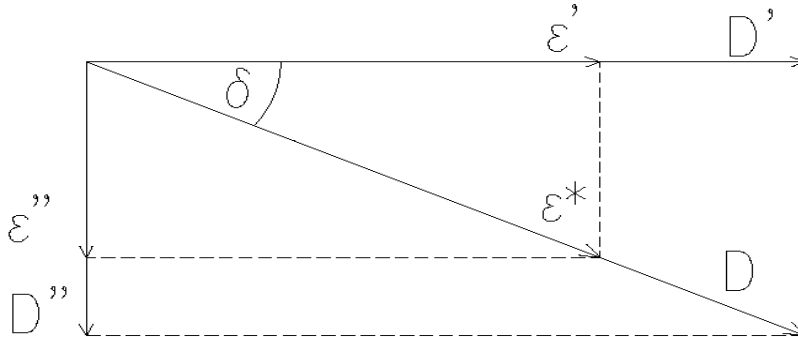
kde λ je amplituda, t čas a $\omega = 2\pi f$ je úhlový kmitočet.

Poměr mezi D a E , kde D je indukce, E je intenzita a **komplexní permitivitu** lze vyjádřit:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon'' \quad (10)$$

Reálná složka ε' komplexní permitivity je vlastní **relativní permitivita**, která je mírou kapacitního charakteru dielektrika. Imaginární složka ε'' , nazývána též ztrátové číslo, je mírou ztrát vzniklých v dielektriku namáhaném střídavým elektrickým polem. Komplexní permitivita je funkcí frekvence elektrického pole a popisuje chování dielektrika ve střídavém elektrickém poli. Časové zpoždění vektoru indukce za vektorem intenzity elektrického pole je dáno vztahem:

$$D_{(t)} = D \cos(\omega t - \delta) \quad (11)$$



Obr. 10 Vektorový diagram elektrické indukce D a komplexní permitivity ε^*

Z diagramu vyplývá pro ztrátové číslo vztah:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \alpha \quad (12)$$

kde δ je ztrátový úhel.

U nepolárních dielektrik nemá komplexní permitivita imaginární část a přestává být tak „komplexní“. Její reálná část navíc není frekvenčně závislá. U polárních dielektrik nemožou polarizační děje sledovat rychlé změny elektrického pole okamžitě, ale s určitým zpožděním. Mluvíme o tzv. **dielektrické relaxaci**.

Vztah pro komplexní permitivitu:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (13)$$

kde τ je relaxační doba závislá na teplotě a nezávislá na čase.

Pro reálnou a imaginární část obdržíme:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (14)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (15)$$

Reálná složka ε' je mírou kapacitního charakteru dielektrika a platí pro ni:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon' = \varepsilon_s \quad (16)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon' = \varepsilon_\infty \quad (17)$$

kde ε_s je statická relativní permitivita a ε_∞ je optická relativní permitivita.

Imaginární složka ε'' je úměrná polarizačním ztrátám v dielektriku ve střídavém elektrickém poli a platí pro ni:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'' = 0 \quad (18)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'' = 0 \quad (19)$$

Dielektrické polarizační ztráty se ztrácejí při limitních frekvencích, kdy se dielektrikum chová jako ideální kondenzátor [19].

2.5 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost nebo též konduktance charakterizuje schopnost látky vést elektrický proud. Čím je vodivost větší, tím větší velikost proudu při stejném napětí vodičem prochází. Proud procházející jednotkou plochy průřezu je proudová hustota:

$$J = \frac{I}{A_0} \quad (20)$$

kde I je proud v [A] a A_0 plocha [m^2], jednotkou proudové hustoty je [Am^{-2}].

Poměr proudu a napětí je:

$$G = \frac{I}{U} \quad (21)$$

a nazývá se **vodivost** tělesa neboli konduktance s jednotkou [S].

Převrácená hodnota vodivosti je odpor:

$$R = \frac{U}{I} \quad (22)$$

jednotkou odporu je [Ω]. Takto upravený vztah nazýváme **Ohmův zákon**.

2.5.1 Vodivost v kovech

V kovech jsou volné elektrony a jejich usměrněný pohyb znamená přenos náboje a vodičem tak protéká proud. Jakmile připojíme konce vodičů k pólům zdroje napětí, uvedou elektrické síly elektrického pole volné elektrony, které se pohybují v celém objemu látky, do usměrněného pohybu v jednom směru. Elektrony konají současně dva pohyby a to usměrněný pohyb v elektrickém poli a chaotický tepelný pohyb. Rychlost usměrněného pohybu elektronů vytvářejících elektrický proud je neočekávaně malá, činí jen několik $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Usměrněný pohyb elektronů se však projeví v celém vodiči hned a to proto, že elektrické pole se šíří rychlostí světla [17].

2.5.2 Vodivost polovodičů

Rozdíl v rezistivitě a tedy i kůnduktivitě polovodičů a kovových vodičů je v energiových hladinách. Energie elektronů je omezena jen na určité hodnoty neboli hladiny. Elektron může obsadit jakoukoliv energiovou hladinu, ale nemůže mít žádnou energii mezi hladinami. V kovech se nejvyšší obsazená hladina energie nachází blízko středu energiového pásu. Elektrony tak mohou snadno přejít na velké množství volných hladin výše v pásu, i když dostanou malé množství energie. Energii jim dodá elektrické pole. U polovodičů je zakázaný pás mezi nejvyšším zaplněným pásem (valenční) a prázdným pásem nad ním (vodivostní) úzký, takže pravděpodobnost, že tepelně excitovaný elektron přeskočí pás, není zanedbatelně malá [3].

2.5.3 Vodivost dielektrik

Rezistivita dielektrika by měla být nekonečně velká a měli bychom ho považovat za izolant. Reálné dielektrikum se ale chová jinak. Po vložení do elektrického pole jimi vždy určitý proud poteče, zpravidla velmi malý. Po vložení dielektrika mezi elektrody připojené na zdroj stejnosměrného napětí začne tímto téct elektrický proud, který se po proběhnutí přechodových jevů ustálí [20].

Elektrický proud v dielektriku je vyvolaný elektrickým polem, ve kterém se dielektrikum nachází. Silové účinky elektrického pole vyvolají uspořádaný pohyb těch částic, které nejsou nevykompenzovaný náboj a mohou se v dielektriku volně pohybovat. To znamená, že podmínkou existence elektrického proudu v dielektriku je přítomnost volných nosičů elektrického náboje [21].

Možnými nosiči nábojů u polymerů jsou ionty, elektrony a díry [9]. U nepolárních zcela čistých polymerů by proto vodivost měla být nulová. Velmi malá vodivost nepolárních polymerů a poněkud větší u polárních polymerů je způsobena ionty ve formě příměsí a nečistot apod. nebo vlhkostí [1].

2.5.4 Elektronová vodivost v kompozitech

Elektronovou vodivost v kompozitech můžeme popsat přeskokovým nebo tunelovacím mechanismem. 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 [3]. Podle některých studií nastává přenos náboje podél řetězce vodivých částic, které jsou v přímém kontaktu [31, 32]. Další teorie říká, že se přenos náboje uskutečňuje hlavně tepelnou emisí elektronů štěrbinami mezi sousedními částicemi [29].

2.5.5 Perkolační teorie

Perkolační teorie se zabývá výpočtem pravděpodobnosti vytvoření vodivých cest nebo řetězců v matici kompozitu. Klíčovým pojmem perkolační teorie je **perkolační práh**, který udává minimální koncentraci vodivého plniva v matici k vytvoření vodivého řetězce makroskopické délky [3].

Podle perkolační teorie se vodivost kompozitu nad perkolačním prahem p_c řídí vztahem:

$$\sigma = \sigma_0 (\Phi - \Phi_c)^t \quad (23)$$

σ – vodivost kompozitu [$S \cdot cm^{-1}$]

σ_0 – vodivost plniva [$S \cdot cm^{-1}$]

Φ – objemový podíl plniva [%]

Φ_c – objemový podíl plniva na perkolačním prahu [%]

t – kritický exponent

Perkolační práh je hlavní faktor určující vodivost kompozitního materiálu. Znamená to tedy, že se vytvoří řetězec, ve kterém jsou částice plniva v přímém kontaktu [33]. Zásadní informaci o vodivosti kompozitního materiálu nám poskytuje závislost elektrické vodivosti

na koncentraci plniva v matrici. Jedná se o závislost elektrické vodivosti, případně odporu na koncentraci plniva v matrici. U většiny materiálů má tradiční esovitý charakter, kde v inflexním bodě křivky můžeme odečíst kritickou koncentraci plniva respektive perkolační mez. Zvyšováním obsahu vodivých částic v polymeru při koncentraci, kdy se částice začnou dotýkat a vytváří tak makroskopickou síť vodivých řetězců, oblast perkolace, vodivost vzroste o několik řádů skokem a začne se postupně blížit k vodivosti plniva.

Praktické studie nás informují o tom, že hodnoty elektrického perkolačního prahu lze dosáhnout při koncentraci plniva 1 hm.%, kdy záleží na typu plniva (SWNT, MWNT), hodnotách elektrické vodivosti plniva a rovněž na typu matrice [42].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové je připravit polymerní kompozitní materiál s vodivými uhlíkovými nanotrubičkami, které působí jako nukleační centra při krystalizaci polymerní matrice. Jako polymerní matrice byly použity lineární polyethylen (IPE), polyamid 6 (PA 6) a polyvinylalkohol (PVAI). Kompozity byly vyrobeny technologickým postupem lisování za studena a za tepla s ohledem na matrici. Byly připraveny polymerní kompozity s 1 hm% CNT. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) byla sledována krystalizace polymerů (IPE, PA 6, PVAI). Efekt krystalizace byl sledován měřením dielektrických a elektrických vlastností. Na základě voltampérových charakteristik byla vypočítána měrná stejnosměrná elektrická vodivost.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

4.2 Matrice

Pro přípravu nanokompozitu byly použity IPE - LITEN VB 85, PA 6 – SILAMID® SV 30 a PVA1 – MOVIFLEX TC 232.

Tab. 1 – Vlastnosti IPE – LITEN VB 85

Mez pevnosti v tahu	27,4 MPa
Mez pružnosti v tahu	960 MPa
Rázová houževnatost Charpy (23 °C)	8 kJ.m-2
Elektrická pevnost	22 MV.m-1
Permitivita ϵ (1 MHz)	2,5
Hustota	945 Kg.m-3
Index toku taveniny (230 °C, 5 Kg)	0,5 g/10 min

Tab. 2 – Vlastnosti PA 6 – SILAMID SV 30

Mez pevnosti v tahu	170 MPa
Mez pružnosti v tahu	9500 MPa
Rázová houževnatost Charpy (23 °C)	65 kJ.m-2
Elektrická pevnost	18 kV.mm-1
Permitivita ϵ (1 MHz)	4,7
Hustota	1,36 g.cm-3
Index toku taveniny (230 °C, 2,16 Kg)	3 g/10 min

Tab. 3 – Vlastnosti PVA1 – MOVIFLEX TC 232

Střední molekulová hmotnost	24000
Teplota tání	200 °C
Hořlavost	nehořlavý
Teplota vzplanutí	nad 400 °C
Hustota (20 °C)	1,3 g.cm ⁻³
Hustota v tavenině	0,7 – 0,9 g.cm-3
Rozpustnost a mísitelnost s vodou (20 °C)	rozpustný a mísitelný

4.3 Plniva

4.4 Nanotrubky

Jako plniva bylo použito uhlíkových nanotrubek Conyuan Biochemical Technology Co. LTD. (Taiwan) – Multi-wall carbon nano-tubes MWNTs2040 COA – vícestěnné uhlíkové nanotrubky, vyrobené metodou CVD.

Tab. 4 – Vlastnosti nanotrubek

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

4.4.1 Rozpouštědlo – Xylen

Termín Xylen označuje směs tří izomerů aromatického uhlovodíku (dimethylbenzenu). Je to bezbarvá, čirá kapalina nasládlého zápachu, hořlavá. Obvykle se získává při rafinaci ropy. Používá se jako rozpouštědlo například v gumárenském nebo tiskařském průmyslu.

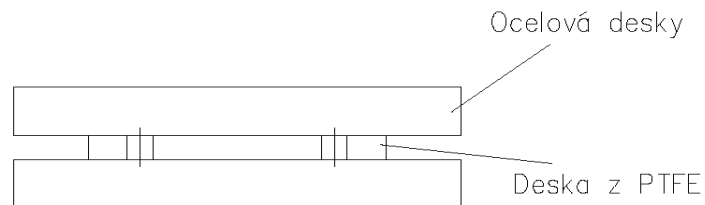
Tab. 5 – Vlastnosti xylenu

teplota varu	140°C
hustota	0,87 g/cm ³
teplota tání	13 - 48 °C

4.5 Použité přístroje a pomůcky

Pro vzorky lisované za studena byla použita forma s průměrem tvárnice a tvárníku 15 mm, tloušťka vzorku se pohybovala okolo 1 mm a byla zohledňována při každém měření. Pro vzorky připravené za tepla se použila jednoduchá forma z desky z PTFE o tloušťce 1 mm, v níž byly otvory o průměru 15 mm, dvou ocelových desek a separační fólie. Pro vyhřátí a

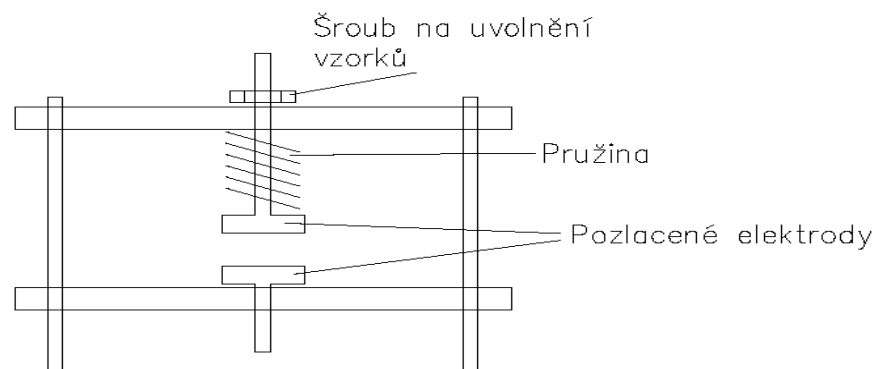
zalisování byl použit vyhřívaný lis s možností regulace teploty. Pro chlazení byl použit druhý nevyhřívaný lis.



Obr. 11 Jednoduché schéma formy na vzorky lisované za tepla

Měření voltampérových charakteristik použitých kompozitů se provádělo na elektrometru Keithley 6417 A (USA), který slouží jako zdroj stejnosměrného napětí. Držák na vzorky má pozlacené elektrody o průměru odpovídající průměru vzorku tedy 15 mm. Měření se provádělo po pěti respektive po dvou sekundových krocích v rozsahu napětí 1 – 30 V.

Elektrická vodivost se měřila i čtyřbodovou metodou na též přístroji dle van der Pauwa [23]. Tato metoda lépe eliminuje přechodové odpory tím, že každá ze čtyř elektrod je v přímém kontaktu s povrchem materiálu.



Obr. 12 Schéma držáku na elektrody pro měření stejnosměrné vodivosti dvou bodovou metodou



Obr. 13 Programovatelný elektrometr Keithley 6517A

Měření dielektrických vlastností a střídavé vodivosti probíhaly na přístrojích na impedančním analyzátoru Agilent 4294 A (USA) s rozsahem 40 Hz – 100 MHz, který měřil na principu R-C obvodu zapojeného paralelně. Výsledkem měření byly hodnoty veličin frekvence, impedance, kapacity a ztrátového úhlu. Z hodnoty kapacity jsem dle vztahů vypočítal hodnotu reálné složky komplexní permitivity a z hodnoty ztrátového úhlu hodnotu imaginární složky komplexní permitivity.

$$\varepsilon' = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (24)$$

$$\varepsilon'' = \operatorname{tg} \delta \cdot \varepsilon' \quad (25)$$

C – elektrická kapacita vzorku [F]

$\operatorname{tg} \delta$ – tangenta ztrátového úhlu

S – plocha elektrod resp. plocha vzorku [m^2]

4.6 Příprava kompozitního materiálu

Příprava samotného kompozitního materiálu probíhala následovně:

1. do 250 ml baňky bylo naváženo 1g polymeru a 1hm% CNT a přililo se 100 ml xy-
lenu
2. probíhalo rozpouštění za varu po dobu 2 – 3 hodin
3. baňka byla ponořena do ultrazvukové lázně po dobu 30 minut
4. po ochlazení se odebraly vzorky pro TEM
5. z baňky se odlila čirá vrchní vrstva
6. zbylá suspenze se vysrážela cca 10 násobným množstvím acetonu
7. opakovalo 2 x jako u bodu 4
8. přidal se aceton a zfiltrovalo se přes zvážený filtrační papír
9. po promytí se materiál vysušil a zvážil a vypočítal výtěžek

$$\rho_c = \rho_f \cdot \Phi_f + \rho_m \cdot \Phi_m \quad (26)$$

$$w_f = \frac{\rho_f}{\rho_c} \cdot \Phi_f; w_m = \frac{\rho_m}{\rho_c} \cdot \Phi_m \quad (27)$$

$$m_f = w_f \cdot m_c; m_m = w_m \cdot m_c \quad (28)$$

ρ_c – hustota kompozitu [g/cm^3]

ρ_m – hustota matrice [g/cm^3]

ρ_f – hustota plniva [g/cm^3]

Φ_m – objemový zlomek matrice v kompozitu

Φ_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_m – hmotnost plniva v kompozitu

Příprava vzorků za studena 23 °C:

vzorky se lisovaly na požadovanou tloušťku cca 1 mm a průměr 15 mm pomocí hydraulického laboratorního lisu.

Příprava vzorků za tepla $T_m + 30$ °C:

forma se nechala předeheat ve vyhřívaném lisu po dobu 20 minut, poté se přidal materiál a lisovalo se po dobu dalších 20 minut, po vyjmutí z vyhřívaného lisu se forma umístila do druhého lisu, kde se výlisek chladil po dobu dalších 20 minut. Pro každý materiál a každou teplotu bylo vyrobeno pět vzorků.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Frekvenční závislost složek permitivity a střídavé vodivosti

Dielektrická spektra byla naměřena při laboratorní teplotě 23 °C a z imaginární složky dle vzorce:

$$\sigma_{AC} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad (29)$$

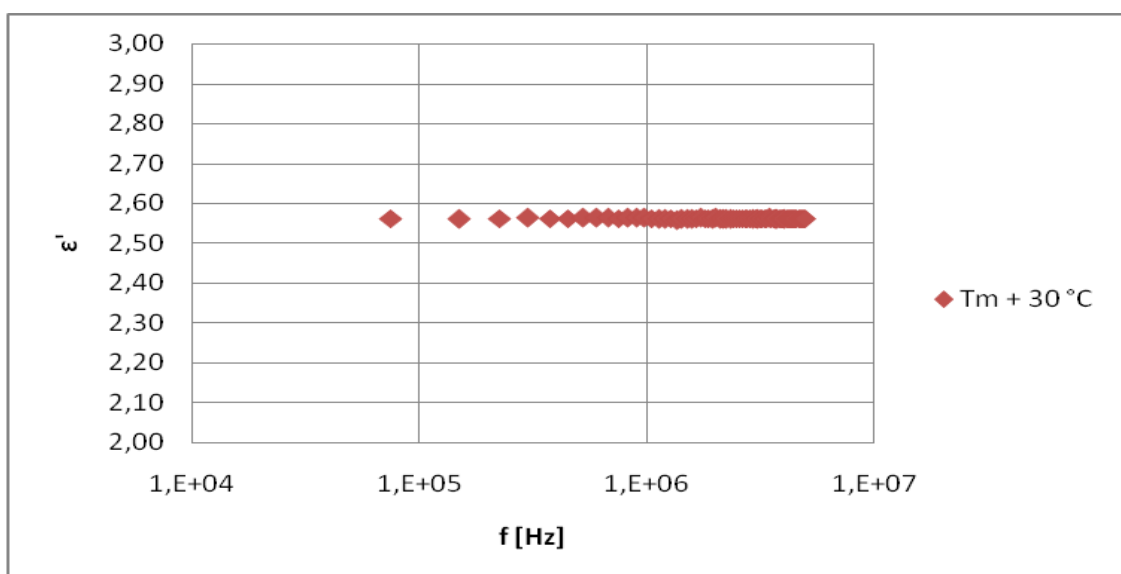
byla vypočítána střídavá vodivost [S/cm].

Kompozitní systém lineární polyethylén/CNT

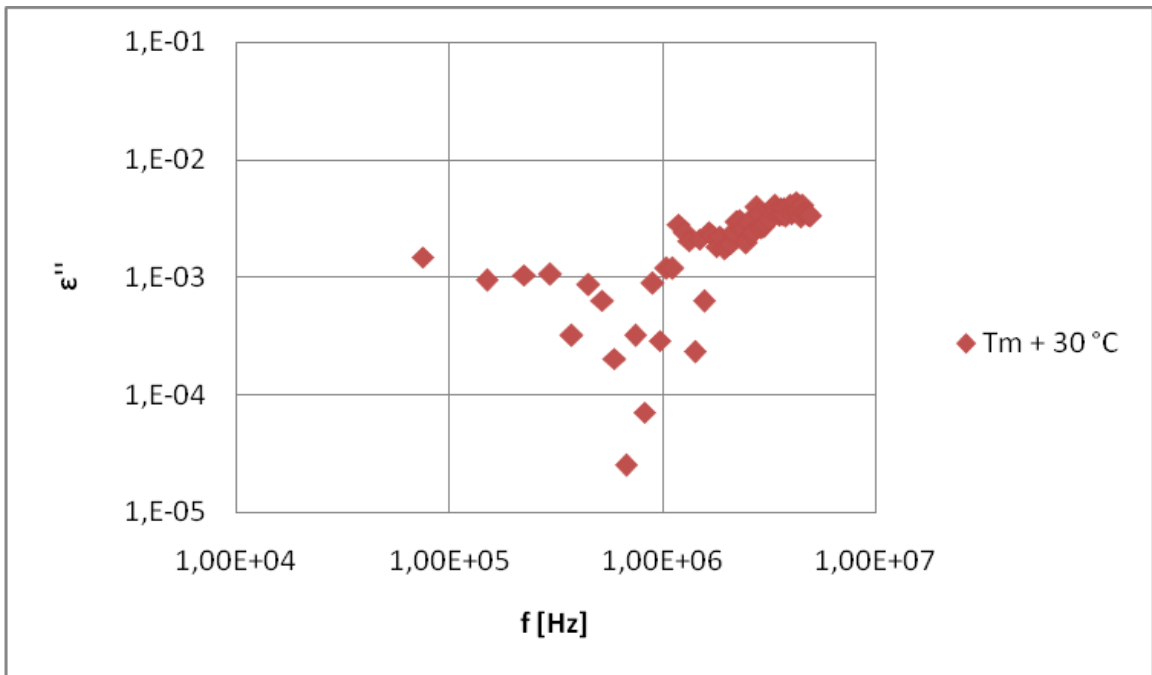
Z grafů č. 1,2,3 závislosti komplexní permitivity a střídavé vodivosti na frekvenci pro IPE bez plniva lze vidět chování nepolárního polymeru, kde hodnota permitivity dosahuje nízkých hodnot. U reálné složky se pohybuje v rozmezí 2,5-2,6 v měřitelném frekvenčním spektru, což je v souladu s materiálovými listy (viz Tab. 1), u imaginární složky je to v řádu 10^{-3} v měřitelném frekvenčním spektru a střídavá vodivost se pohybuje v řádu 10^{-10} S/cm. Na počátku frekvenčního intervalu ($10^1 - 10^4$ Hz) a na konci frekvenčního intervalu ($10^7 - 10^8$ Hz) přístroj nezaznamenal hodnoty, protože přístroj není schopen měřit komplexní permitivitu a střídavou vodivost v těchto frekvenčních intervalech.

V každém grafu je porovnán průměr naměřených hodnot vzorků vyrobených za studena (při teplotě 23 °C) a za tepla (při teplotě $T_m + 30$ °C), kde T_m je teplota tání polymeru.

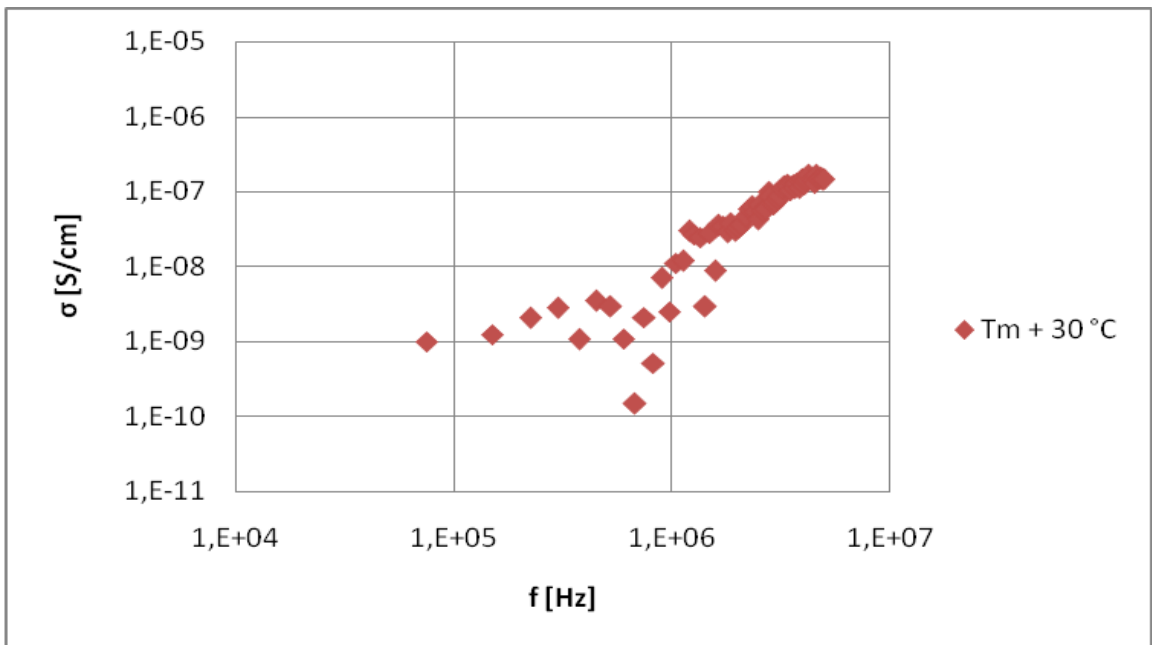
Lineární polyethylén neplněný



Graf č. 1 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity polymeru IPE



Graf č. 2 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity polymeru lPE

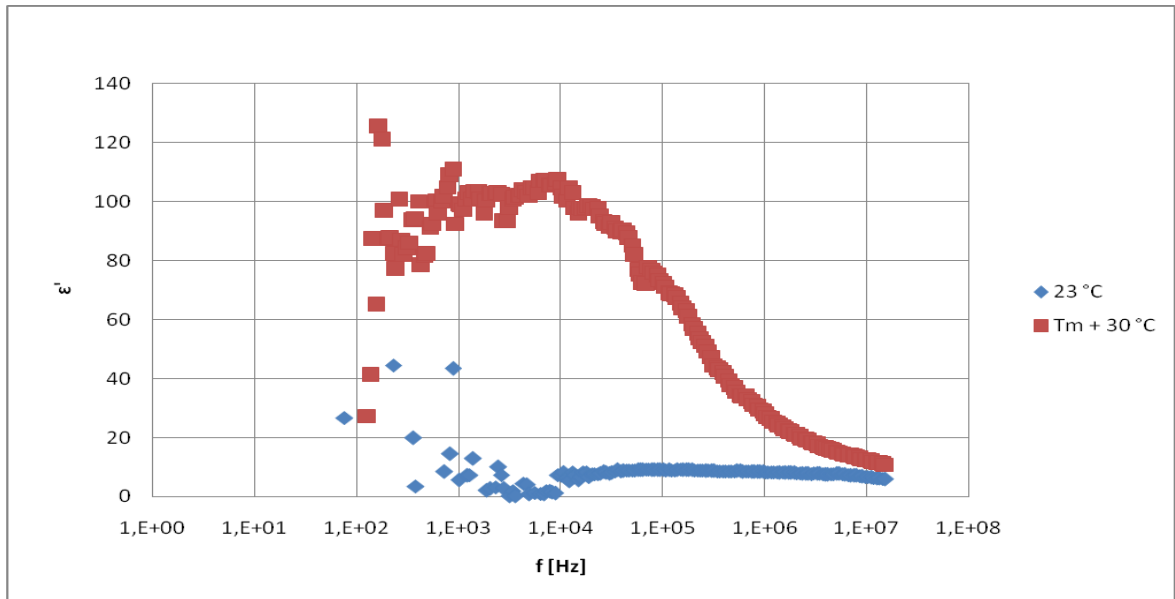


Graf č. 3 Závislost střídavé vodivosti na frekvenci - polymer lPE

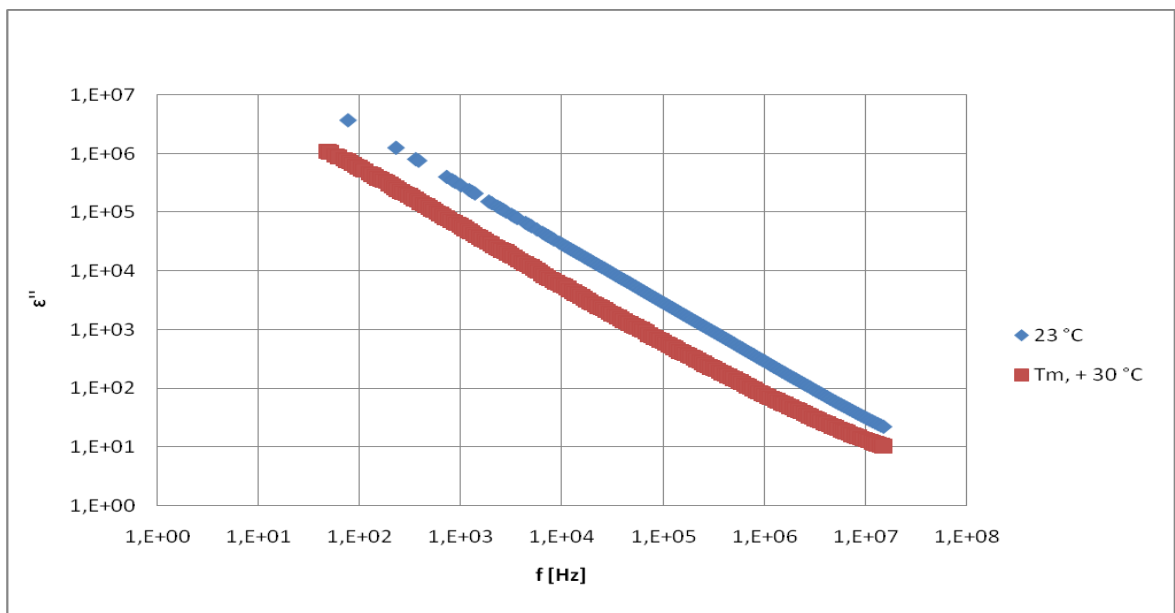
Na grafu č. 6 lze vidět kompozitní systém IPE/1 hm.% CNT, který vykazuje vysokou hodnotu střídavé vodivosti ($1 \cdot 10^{-3}$ S/cm), která se dále s rostoucí frekvencí výrazně nezvyšuje. Na základě tohoto výsledku byl vyroben další kompozitní materiál o koncentracích 0,7 hm.% a 0,5 hm.% CNT.

Z grafů závislosti reálné složky komplexní permitivity (Graf č. 4,7,10) lze vidět, že s klesající koncentrací 1 hm.% CNT až 0,5 hm.% CNT klesá hodnota dielektrické konstanty z hodnoty 100/100 Hz na hodnotu 4/100 Hz. Znamená to, že se snižující se koncentrací plniva se snižuje množství dipólů v materiálu. Při koncentraci 1 hm.% CNT můžeme z charakteru závislosti ztrátové složky permitivity (Graf č. 5) usuzovat, že materiál se chová jako vodič, když z vysokých hodnot ztrátové permitivity ($10^6/100$ Hz) klesá křivka za vyšších frekvencí do nízkých hodnot permitivity ($10^1/10^7$ Hz). Z hodnot vodivosti (Graf č. 6) pak můžeme usuzovat, že koncentrace CNT v kompozitu se nachází nad kritickým plněním, protože vodivost se s frekvencí nezvyšuje, je téměř konstantní (10^{-3} S/cm) v celém frekvenčním rozsahu. Nižší hodnota vodivosti při výrobě vzorků lisovaných za tepla ($T_m + 30$ °C) je zřejmě dána technologickým aspektem takového způsobu výroby, kdy polymerní fáze dokonaleji obalí uhlíkové nanotrubičky, než je tomu při lisování vzorků za studena (23 °C).

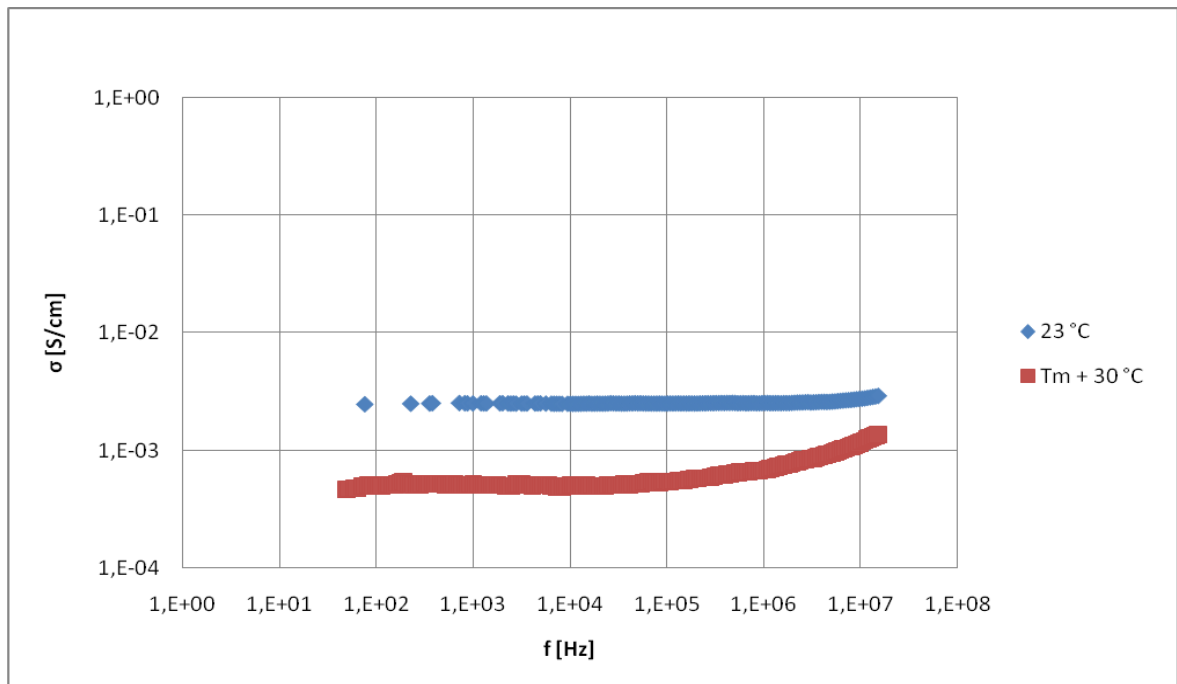
Na grafech č. 8, 9 lze vidět, že při koncentraci 0,7 hm.% CNT u vzorků lisovaných za tepla ($T_m + 30$ °C) se materiál chová jako vodič, kdežto u vzorků připravených lisováním za studena se kompozitní materiál chová jako dielektrikum, kdy se zvyšující se frekvencí roste vodivost. Lze zde vidět tzv. stejnosměrné vodivostní plató. Od $f = 10^4$ Hz lze vidět růst vodivosti s frekvencí, což je způsobeno polarizačním proudem, který vzniká orientačním oscilačním natáčením dipólů. Vyšší vodivost u vzorků připravených lisováním za tepla je zřejmě dána kritickým plněním (viz. Graf č. 14), kdy u těchto vzorků je 0,5 hm.% CNT. U vzorků připravených za studena je kritické plnění 0,7 hm.% CNT (Graf č. 13). U materiálu s koncentrací 0,5 hm.% CNT lze sledovat u obou způsobů výroby vodivostní stejnosměrné plató při frekvenci 10^2 Hz a postupný růst vodivosti s frekvencí (Graf č. 12). Na frekvenční závislosti ztrátové složky komplexní permitivity (Graf č. 11) lze vidět podobné chování u obou způsobů výroby, kdy ztrátová složka roste se zvyšující se frekvencí.

Kompozitní systém lineární polyethylen/1 hm.% CNT

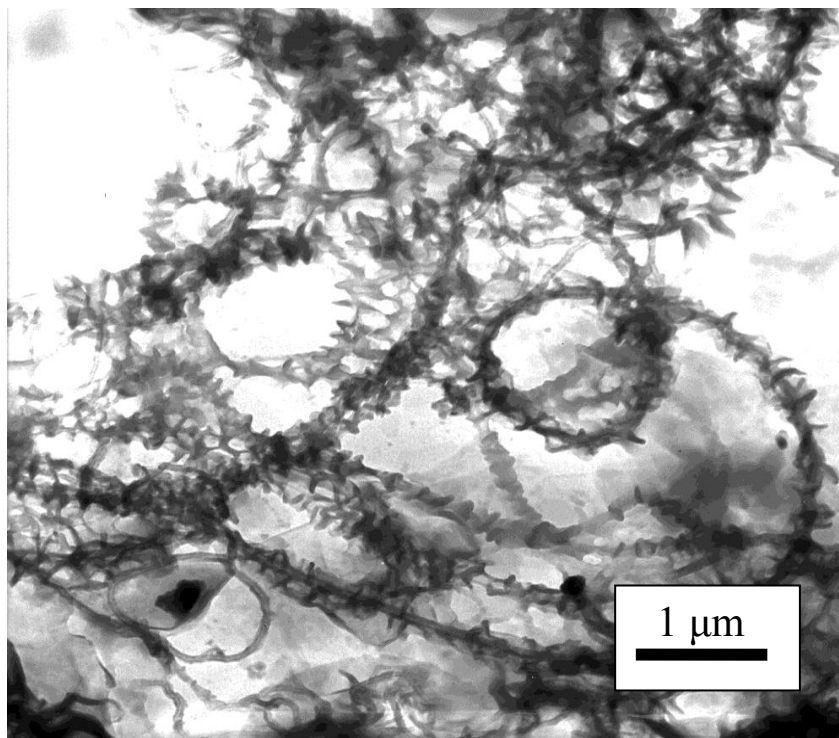
Graf č. 4 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity kompozitního systému lPE/1 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla



Graf č. 5 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity kompozitního systému lPE/1 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla



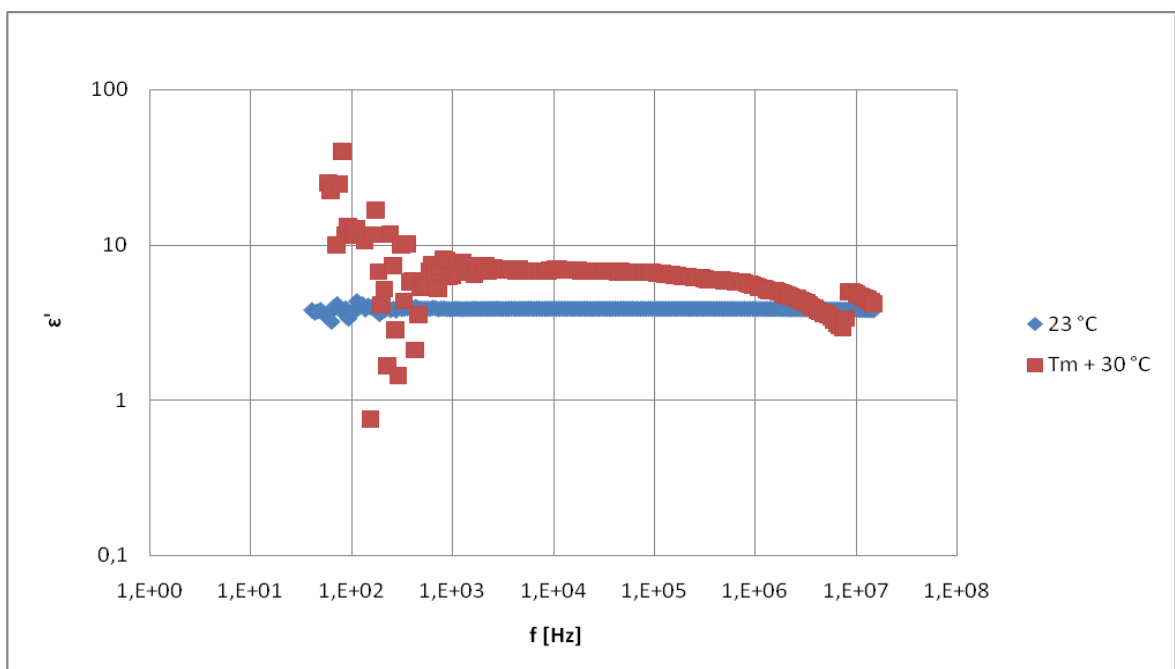
Graf č.6 Závislost střídavé vodivosti na frekvenci- kompozitní systém lPE/1 hm.% CNT připravený za studena a za tepla



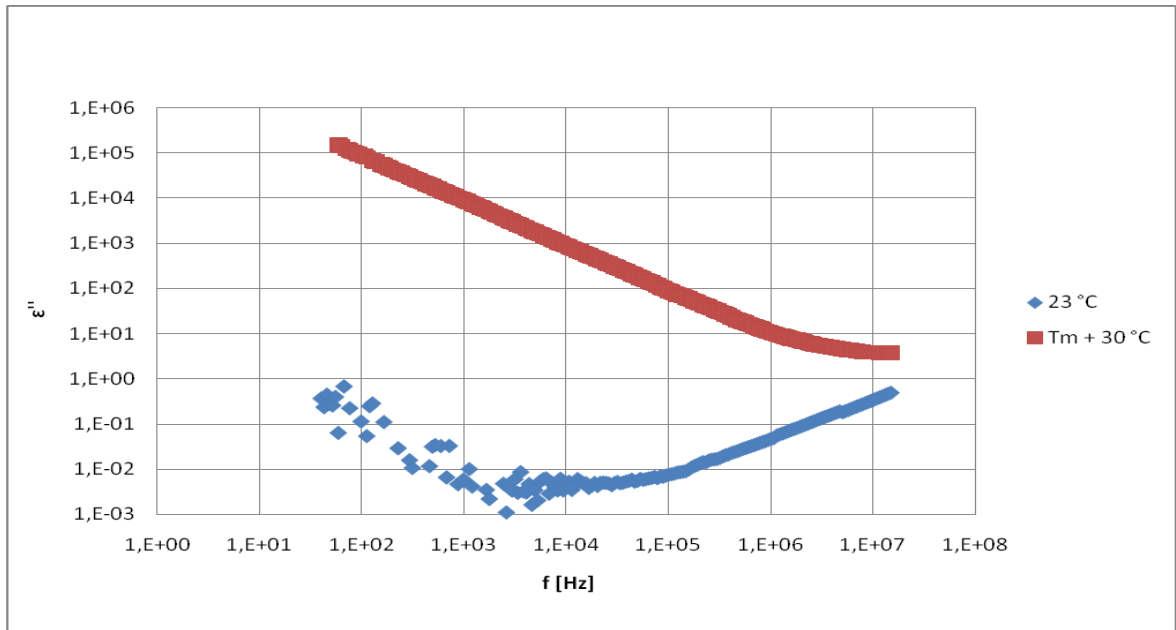
Obr. 14 Snímek z TEM – Kompozitní systém lPE/1 hm% CNT

Na obrázku č. 14 lze vidět snímek z TEM kompozitního systému IPE/1 hm.% CNT. Je zde uhlíková nanotrubička, na kterou kolmo vyrůstá krystalická struktura tzv. shish-kebaby, uhlíková nanotrubička působí tedy jako nukleační zárodek. Velikost těchto shish-kebabů je zřejmě dána tím, že krystalizace začne probíhat již při rozpouštění. Mezi jednotlivými shishkebably zřejmě zůstává odkrytá nanotrubička, což představuje místo pro přenos elektrického, který se podílí na elektrické vodivosti daného kompozitního materiálu.

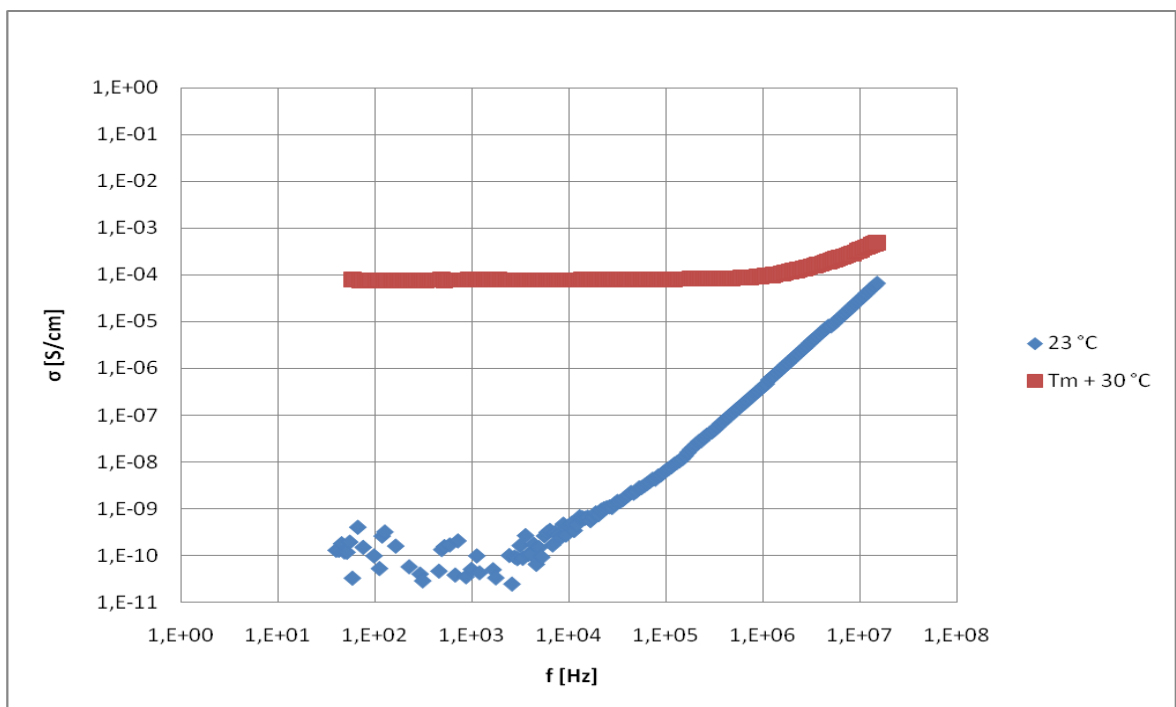
Kompozitní systém lineární polyethylen/0,7 hm.% CNT



Graf č. 7 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity kompozitního systému IPE/0,7 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla

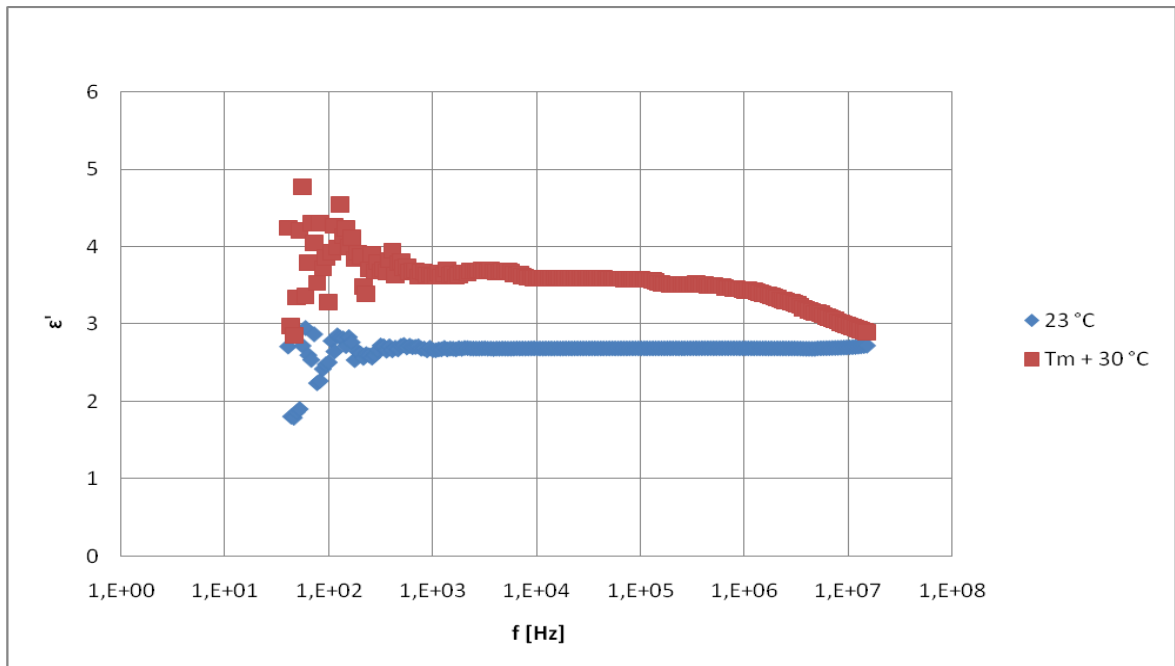


Graf č. 8 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity kompozitního systému lPE/0,7 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla

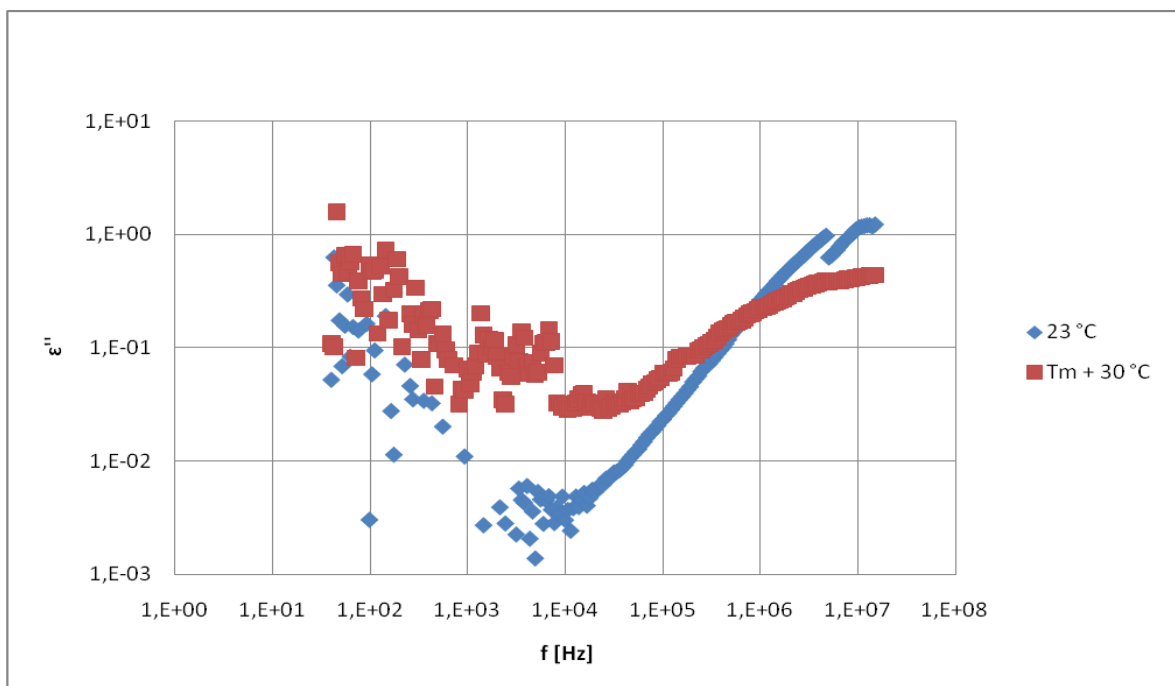


Graf č. 9 Závislost střídavé vodivosti na frekvenci-kompozitní systém lPE/0,7 hm.% CNT připravený za studena a za tepla

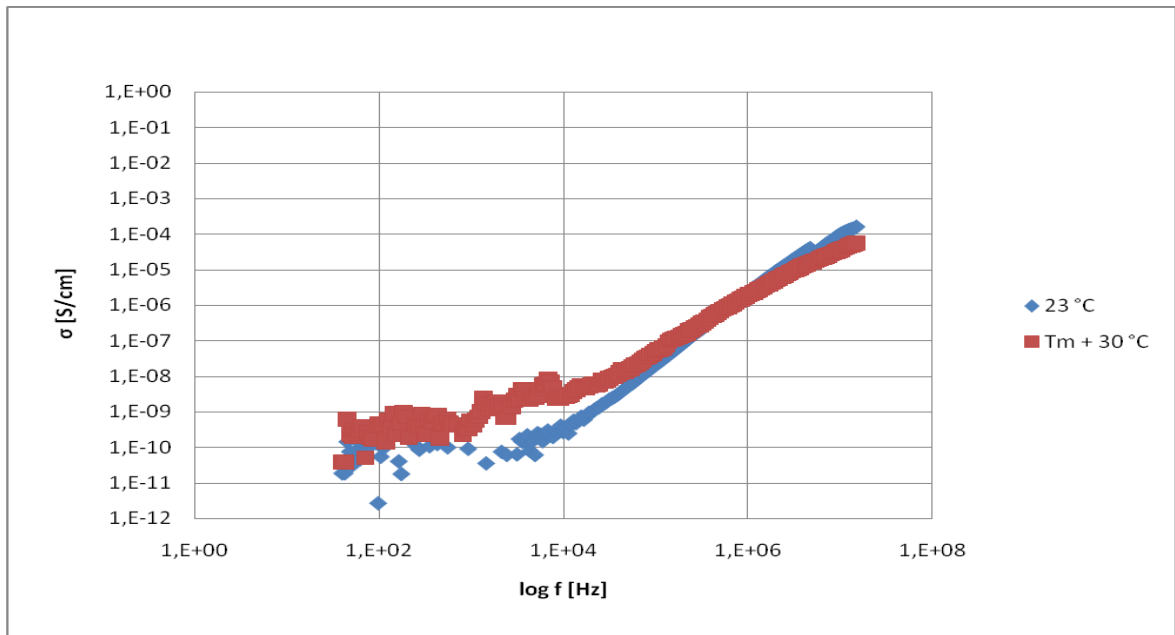
Kompozitní systém lineární polyethylén/0,5 hm.% CNT



Graf č. 10 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity kompozitního systému lPE/0,5 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla

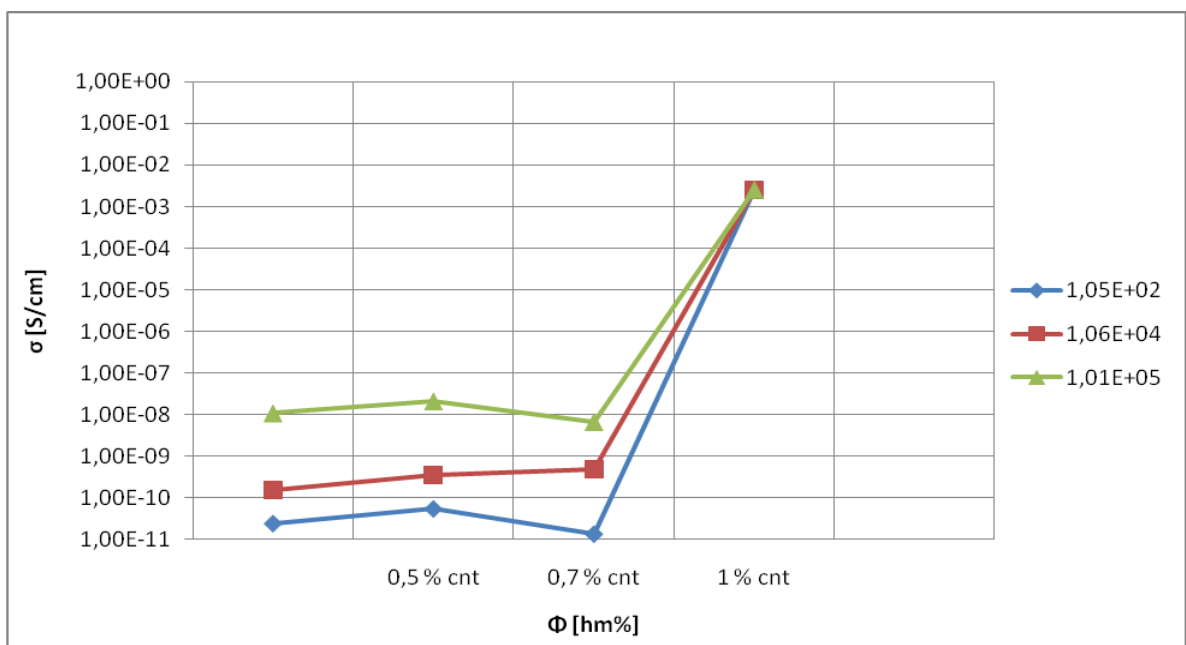


Graf č. 11 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity kompozitního systému lPE/0,5 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla

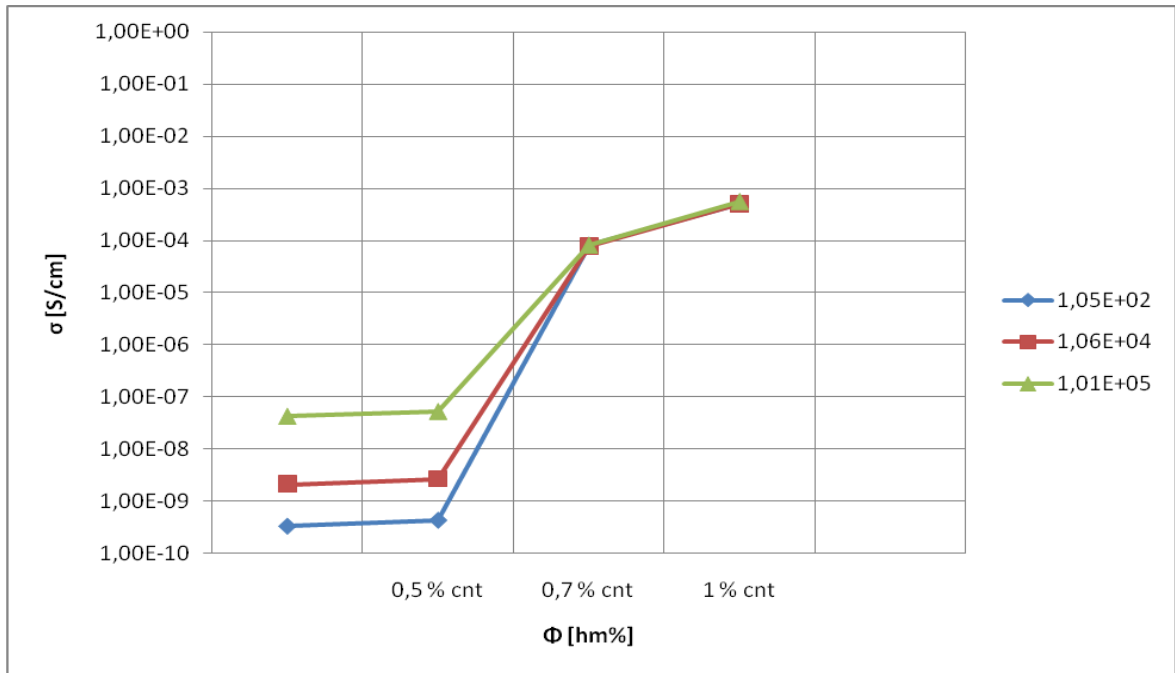


Graf č. 12 Závislost střídavé vodivosti na frekvenci-kompozitní systém IPE/0,5 hm.% CNT připravený za studena a za tepla

Závislost střídavé elektrické vodivosti na koncentraci plniva

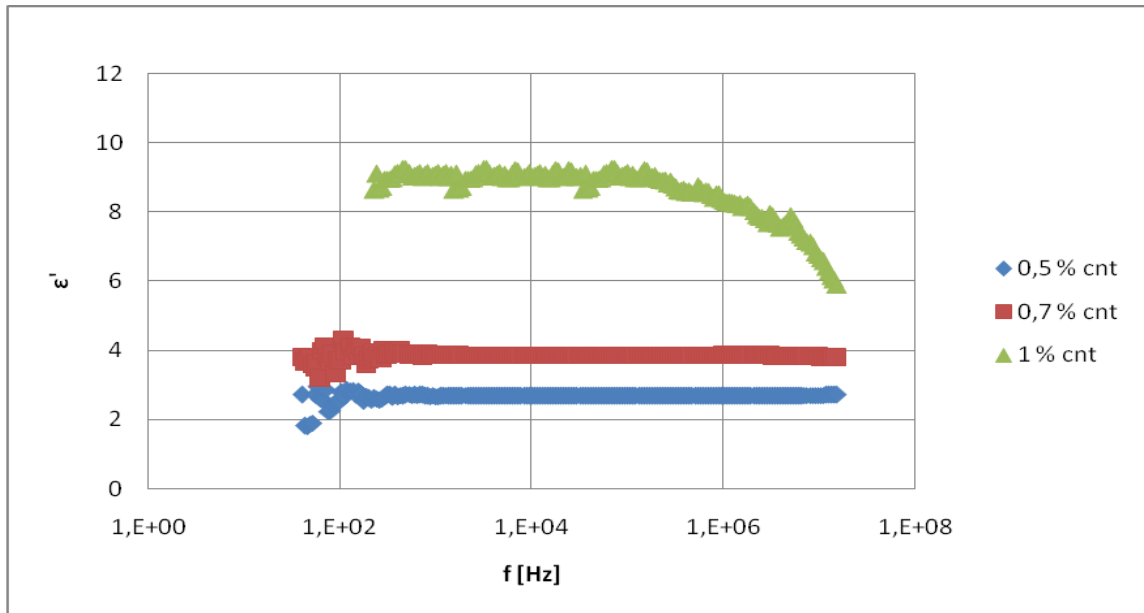


Graf č. 13 Závislost střídavé elektrické vodivosti na koncentraci plniva – kompozitní systém IPE/CNT připravený za studena



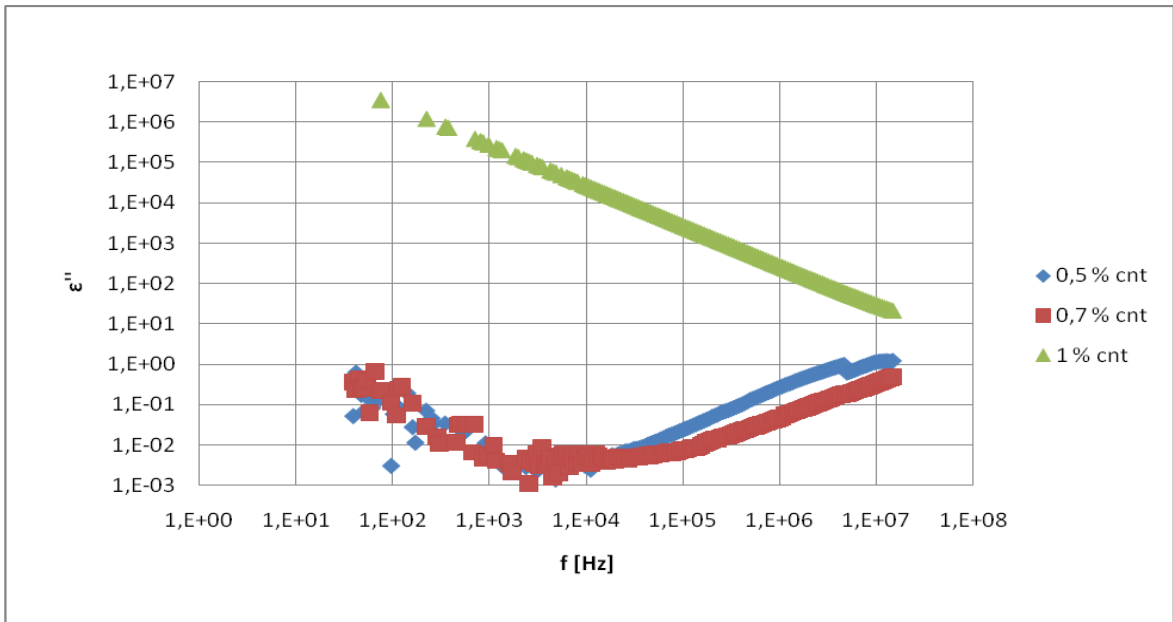
Graf č. 14 Závislost střídavé elektrické vodivosti na koncentraci plniva – kompozitní systém IPE/CNT připravený za tepla

Ze závislostí střídavé elektrické vodivosti na koncentraci plniva lze vidět, že u vzorků připravených lisováním za studena je kritické plnění při koncentraci 0,7 hm.% CNT (Graf č. 13). U vzorků připravených lisováním za tepla je kritické plnění při koncentraci 0,5 hm.% CNT (Graf č. 14). Rozdíl jednoho řádu u vodivosti je přisuzován fluktuaci koncentrace v oblasti kritického plnění. Nižší mez kritického plnění u vzorků připravených lisováním za tepla (0,5 hm.% CNT) je také dána tvorbou aglomerátů, a postupné zvyšování vodivosti s rostoucí koncentrací je dáno se zmenšující se vzdáleností těchto aglomerátů, což umožňuje snadnější přenos elektrického náboje z jednoho aglomerátu na druhý. Souhrnně pro porovnání lze vidět chování polymerního kompozitu IPE/CNT při různých koncentracích (0,5; 0,7; 1 hm.%). Frekvenční závislost pro reálnou složku komplexní permitivity na grafu č. 15, frekvenční závislost pro imaginární složku komplexní permitivity na grafu č. 16 a závislost střídavé vodivosti na grafu č. 17.

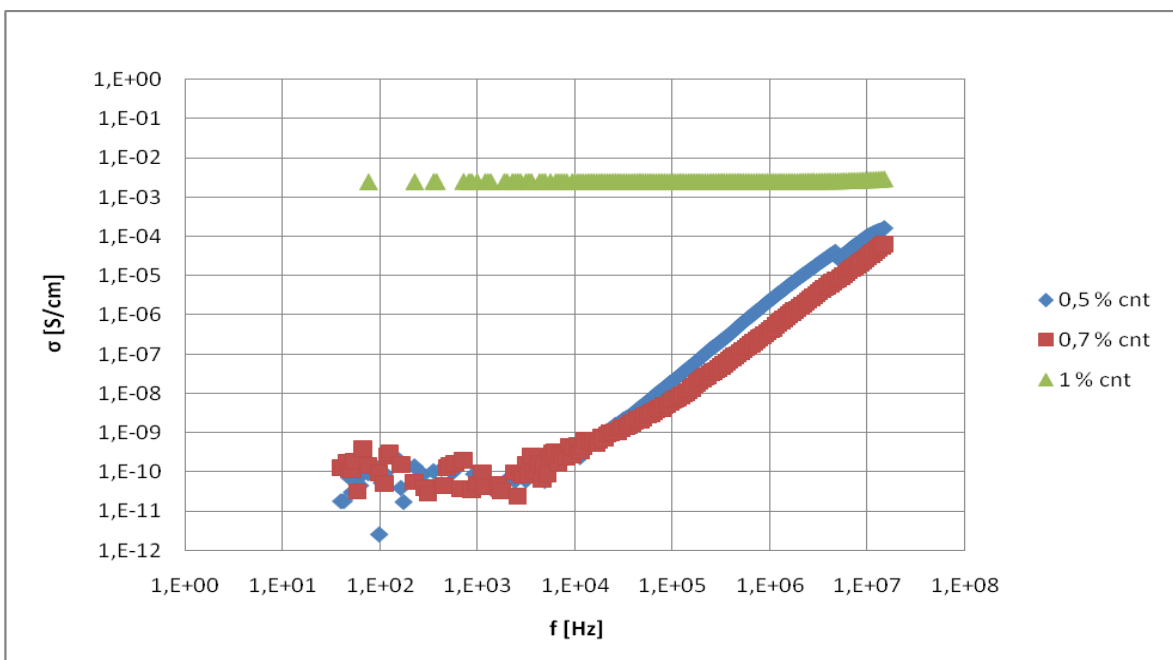


Graf č. 15 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity kompozitních systémů IPE/CNT připravených za studena

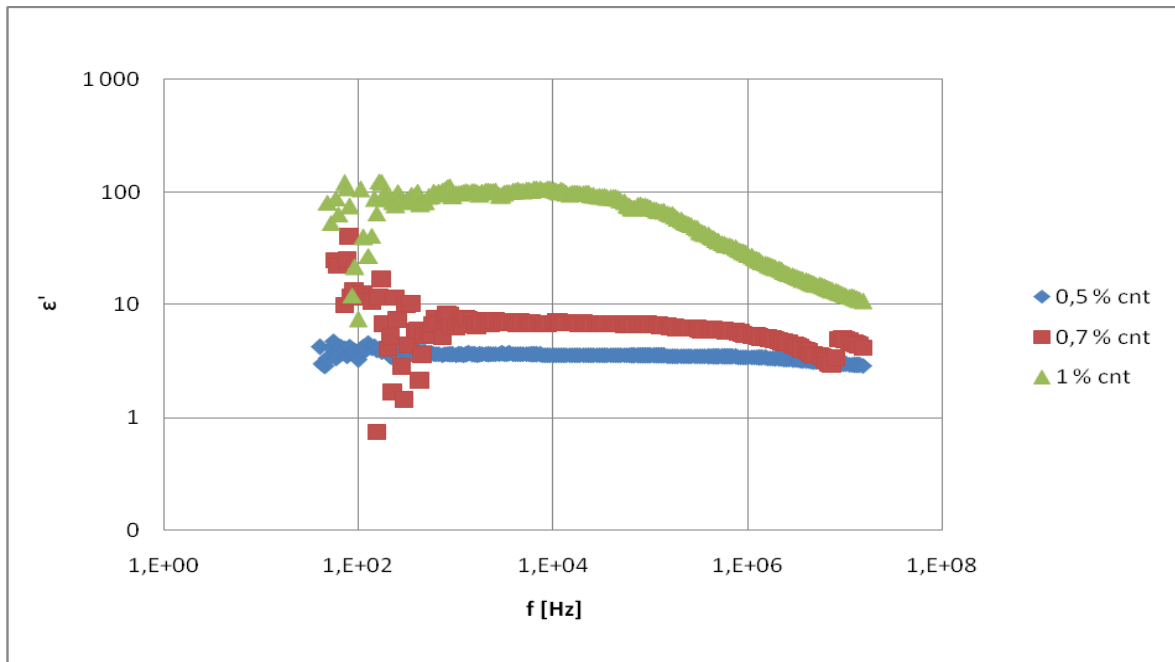
Z poklesu reálné složky komplexní permitivity a s klesající koncentrací CNT (1 – 0,5 hm.%) (Graf č.15) usuzujeme na snižující se množství dipólů v kompozitním materiálu. Z imaginární složky komplexní permitivity (Graf č. 16) u materiálu s koncentrací 1 hm.% CNT lze vidět chování vodiče, kdy hodnota permitivity klesá z hodnoty $10^6/100$ Hz na hodnotu $10^1/10^7$ Hz. Materiály o nižších koncentracích již vykazují chování dielektrika. Toto chování můžeme pozorovat i z grafu č. 17, kdy při koncentraci 1 hm.% CNT se vodivost téměř nemění a pohybuje se na hodnotě 10^{-3} S/cm.



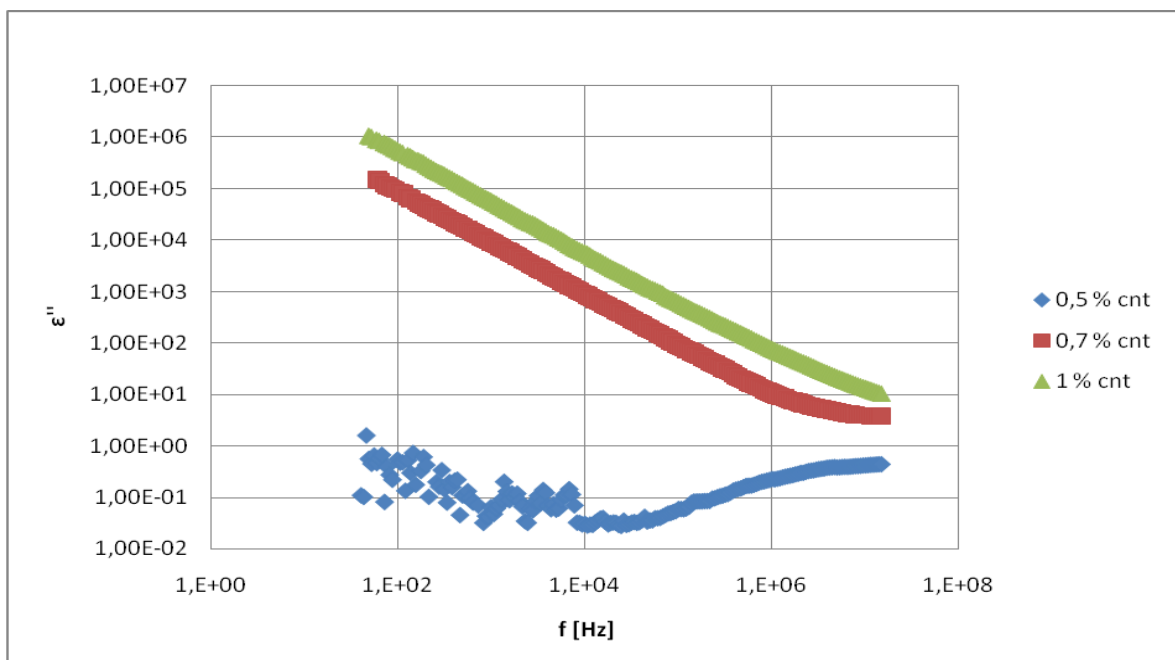
Graf č. 16 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity kompozitních systémů IPE/CNT připravených za studena



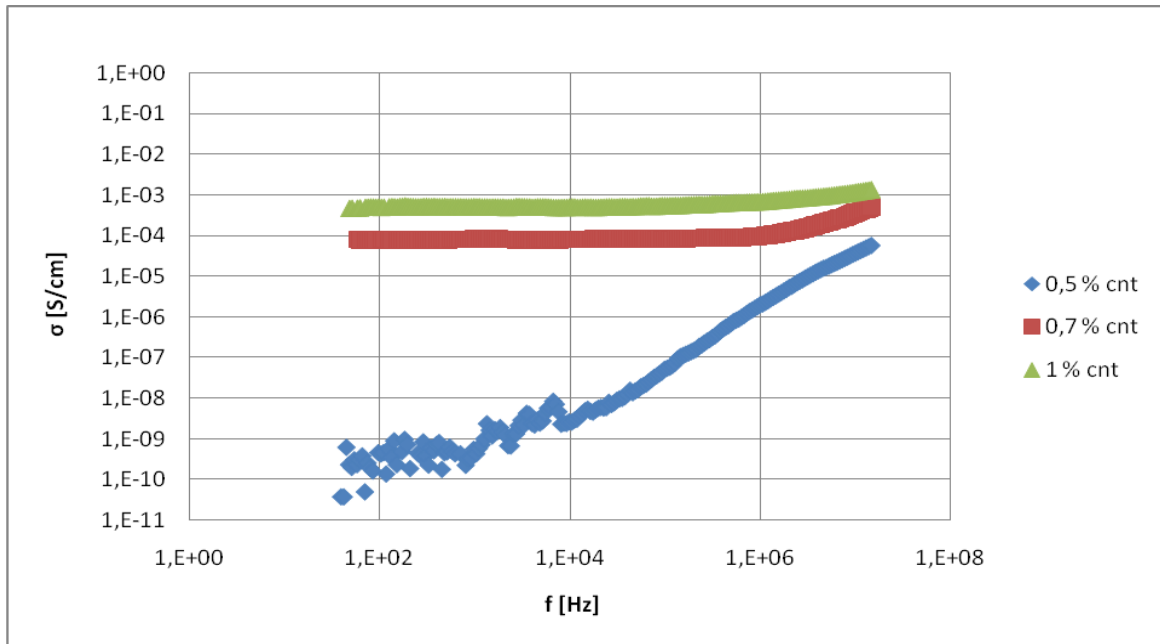
Graf č. 17 Závislost střídavé vodivosti na frekvenci-kompozitní systémy IPE/CNT připravené za studena



Graf č. 18 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity kompozitních systémů IPE/CNT připravených za tepla

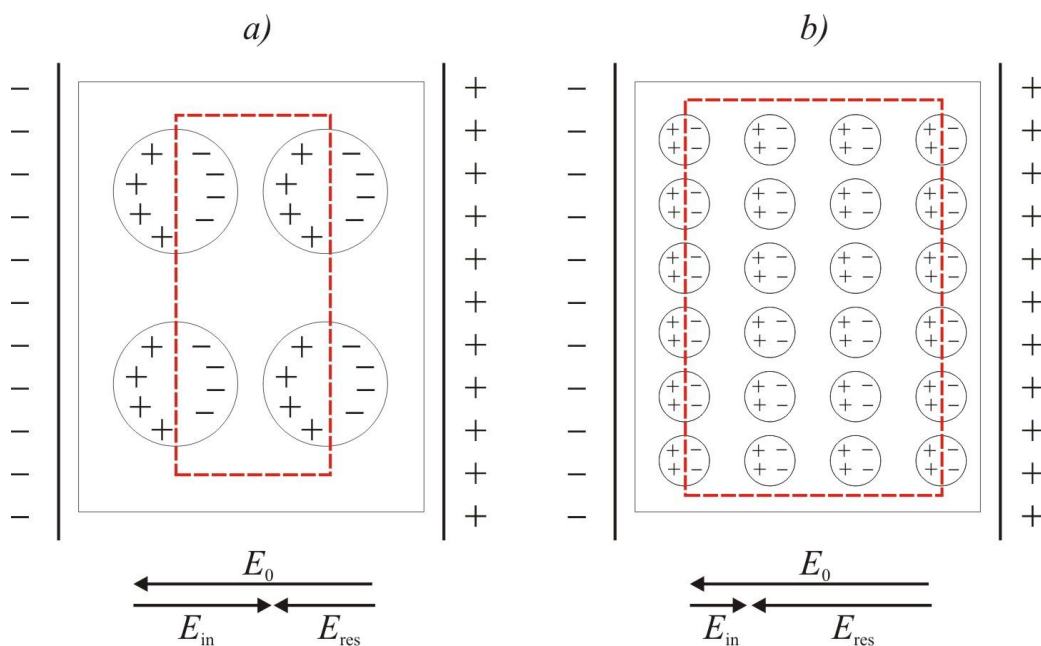


Graf č. 19 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity kompozitních systémů IPE/CNT připravených za tepla



Graf č. 20 Závislost střídavé vodivosti na frekvenci-kompozitní systémy IPE/CNT připravené za tepla

Souhrnně pro porovnání lze vidět chování polymerního kompozitu IPE/CNT vyrobeného za tepla při různých koncentracích (0,5; 0,7; 1 hm.%). Frekvenční závislost pro reálnou složku komplexní permitivity na grafu č. 18, frekvenční závislost pro imaginární složku komplexní permitivity na grafu č. 19 a závislost střídavé vodivosti na grafu č. 20. Rozdíl oproti vzorkům vyrobených za studena je u vzorku s koncentrací 0,7 hm.%. Je to dáno kritickým plněním, kdy u vzorků vyrobených za tepla je při koncentraci 0,5 hm.% (viz. Graf č. 14). Projevuje se to zvýšením střídavé vodivosti, která je blízká hodnotě při koncentraci 1 hm.% (Graf č. 20).



Obr. 15 Schéma polarizace kompozitu a) špatná dispergace (velké aglomeráty);

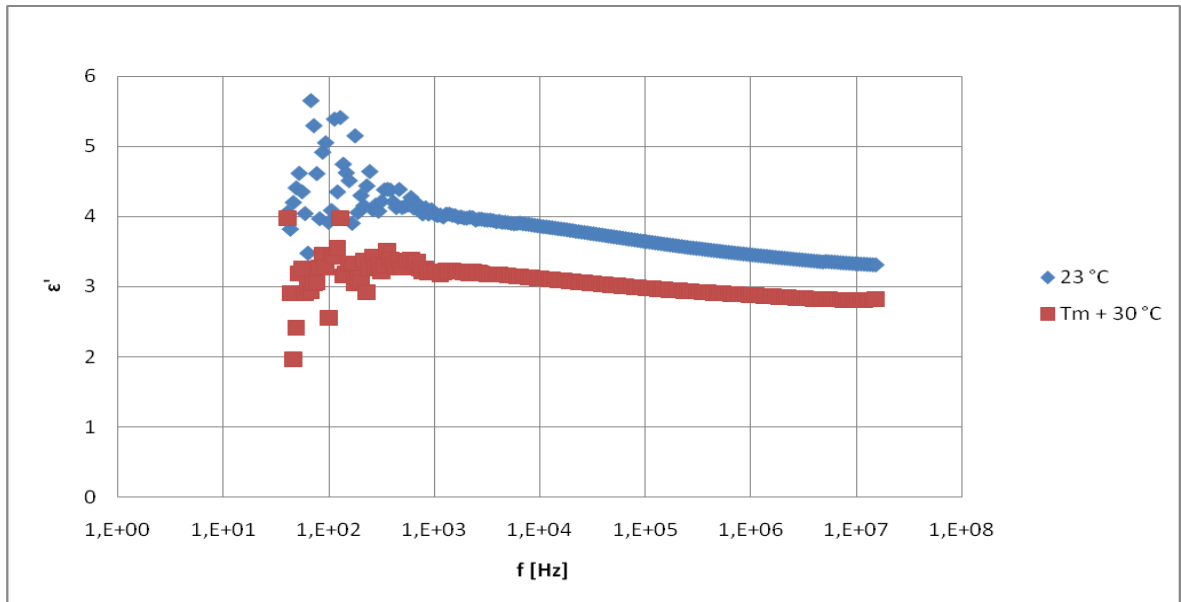
b) dobrá dispergace (malé nebo žádné aglomeráty)[54]

Vyšší hodnotu reálné složky komplexní permitivity při koncentraci 0,7 hm.% u vzorku vyrobeného lisováním za tepla (100/100 Hz) (Graf č. 18) oproti vzorku vyrobeného lisováním za studena (10/100 Hz) (Graf č. 15) si můžeme vysvětlit pomocí obrázku č. 16. Při tvorbě velkých aglomerátů tyto vytvoří velké dipóly (Obr. 16 a), které rychleji reagují na změny vnějšího elektrického pole než je tomu u dobře dispergovaných nanočástic (Obr. 16 b). Vyšší hodnota reálné složky komplexní permitivity u materiálu, kde se tvoří velké aglomeráty, je tak dána vyšší hodnotou indukovaného elektrického pole (E_{in}) uvnitř materiálu. Aglomeráty se tvořily jen u vzorků, které byly lisovány za tepla. Důvodem je zřejmě to, že při vyšší teplotě, která není přesně definována, došlo k uvolnění nanotrubky z krystalické struktury, která se na nanotrubce vytvořila a nanotrubka se sbalila do klubka, které je pro ni energeticky výhodnější.

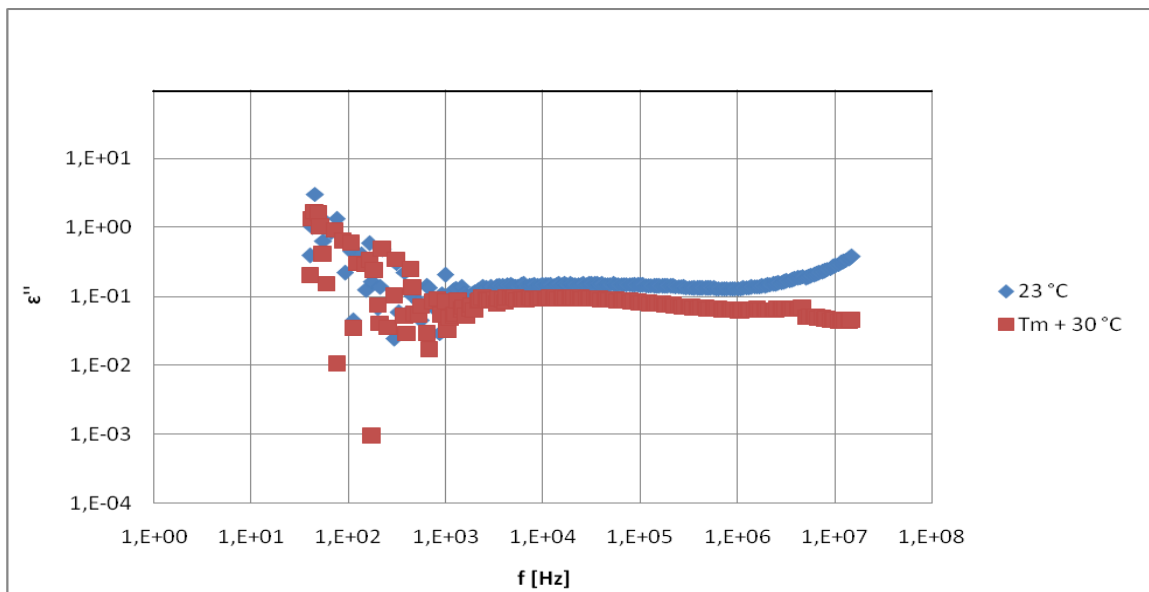
Kompozitní systém polyamid 6/CNT

U polárního PA 6 byly připraveny rovněž vzorky bez plniva, abych porovnal vlastnosti plněného kompozitu s neplněným polymerem.

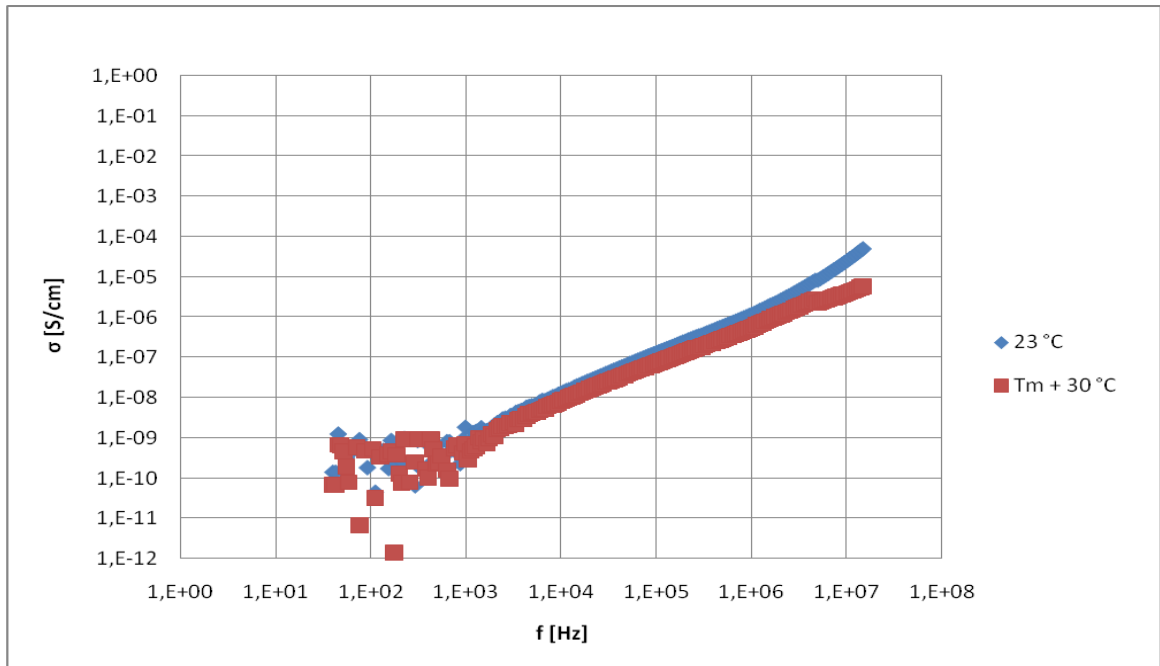
Polyamid 6 neplněný



Graf č. 21 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity polymeru PA 6 připraveného za studena a za tepla

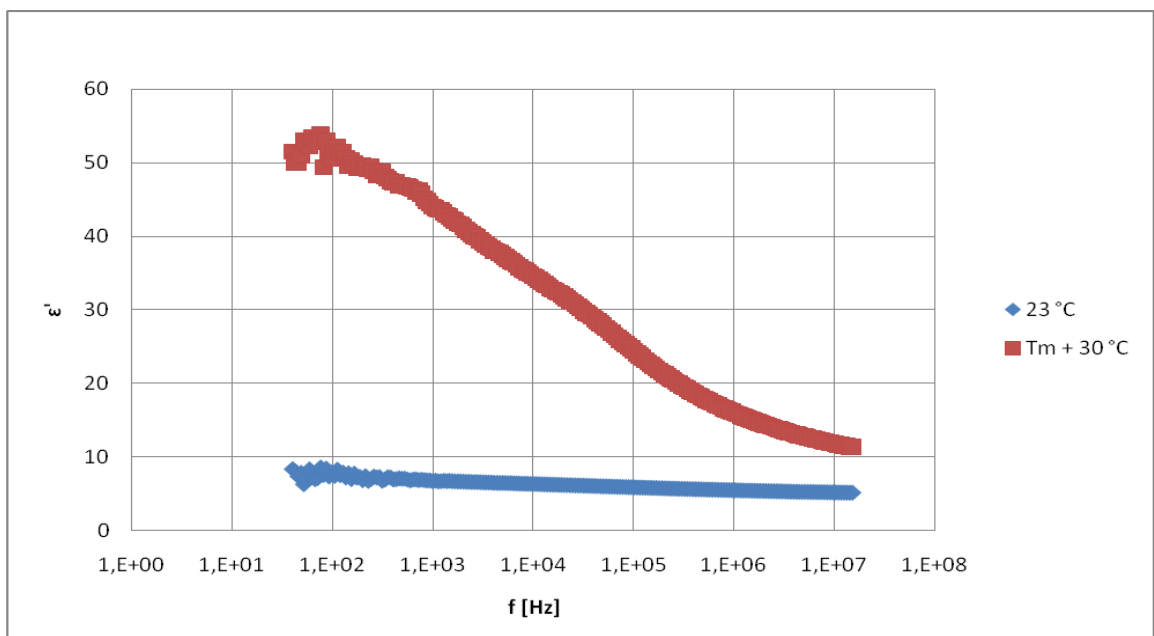


Graf č. 22 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity polymeru PA 6 připraveného za studena a za tepla

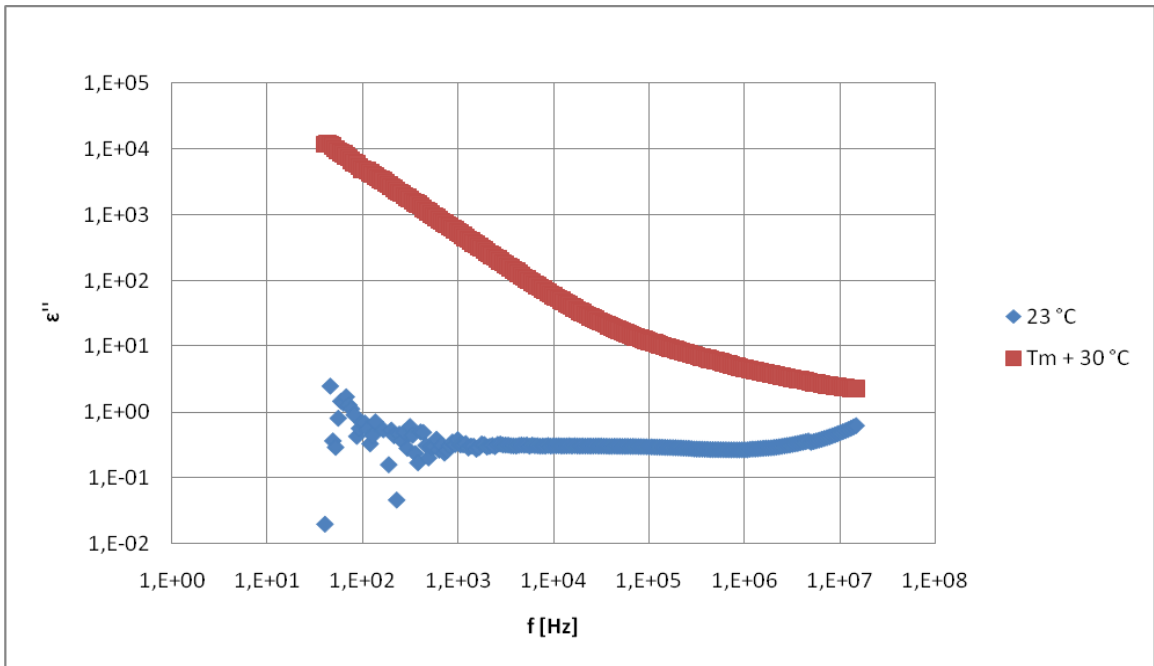


Graf č. 23 Závislost střídavé elektrické vodivosti na koncentraci plniva – polymer PA 6 připravený za studena a za tepla

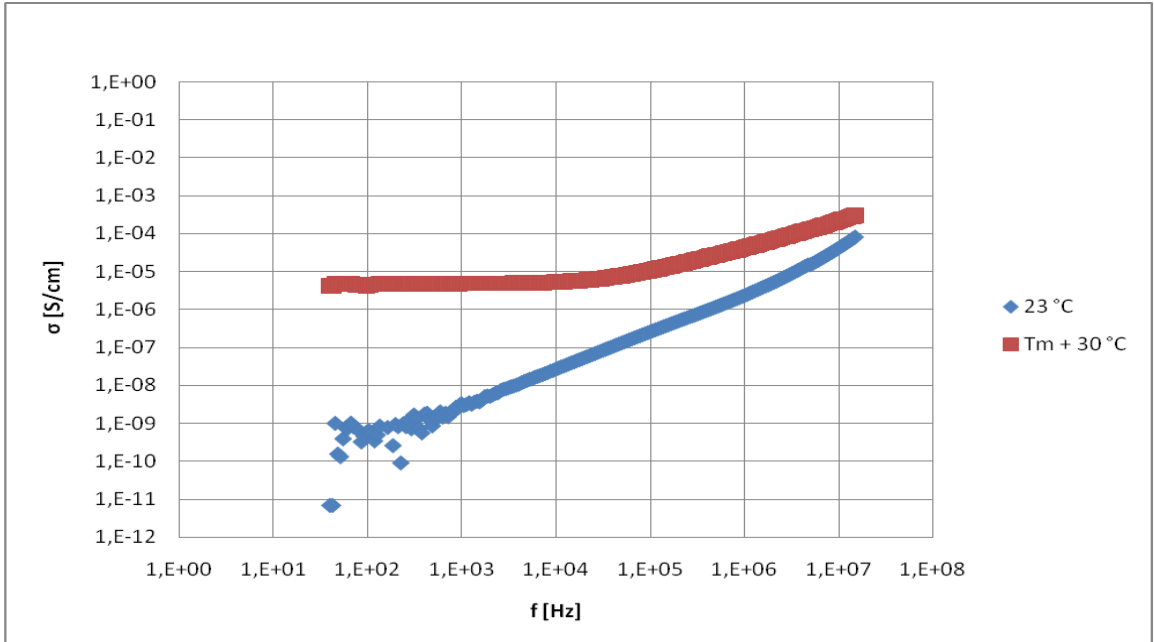
Kompozitní systém polyamid 6/1 hm.% CNT



Graf č. 24 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity kompozitního systému PA 6/1 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla



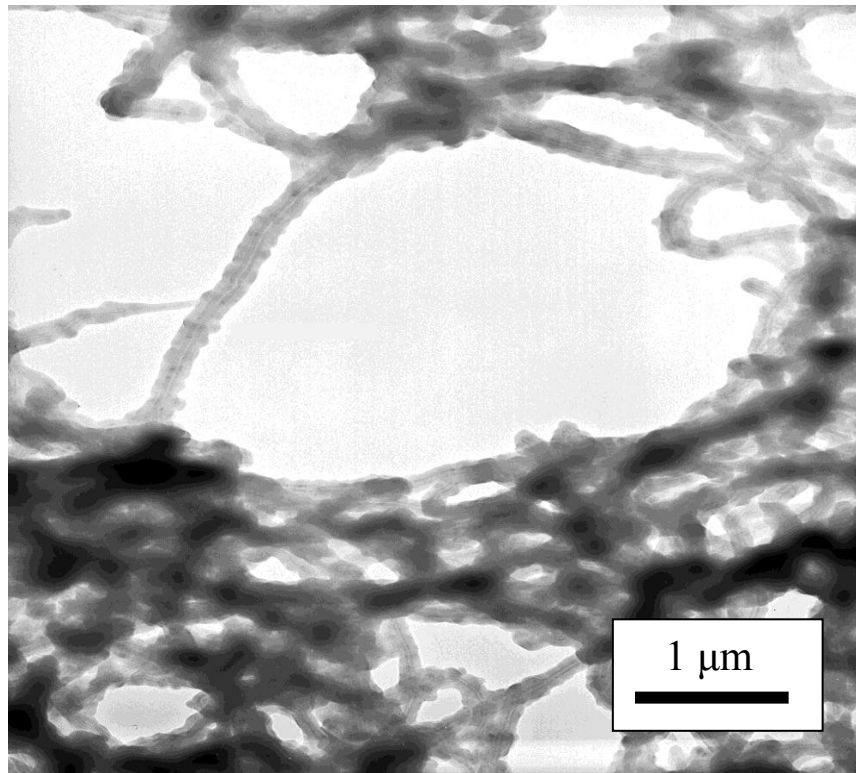
Graf č. 25 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity kompozitního systému PA 6/1 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla



Graf č. 26 Závislost střídavé vodivosti na frekvenci-kompozitní systém PA 6/1 hm.% CNT připravený za studena a za tepla

U PA 6 připraveného lisováním za studena jak neplněného materiálu, tak plněného 1 hm.% CNT, pozorujeme jen malý rozdíl v hodnotách permitivity a ve střídavé vodivosti. Neplněný PA 6 vykazoval hodnoty reálné složky komplexní permitivity v rozmezí hodnot 5-3 v celém frekvenčním rozsahu. Hodnoty ztrátové složky komplexní permitivity se pohybují v řádu 10^{-1} v celém frekvenčním rozsahu. Hodnoty střídavé vodivosti se pohybují od 10^{-10} S/cm při frekvenci 100 Hz a zvyšují se na 10^{-4} S/cm při frekvenci 10^7 Hz. PA 6 s 1 hm.% CNT vykazoval hodnoty reálné složky komplexní permitivity v rozmezí hodnot 10-5 v celém frekvenčním rozsahu. Hodnoty ztrátové složky komplexní permitivity se pohybují v řádu 10^{-1} v celém frekvenčním rozsahu. Hodnoty střídavé vodivosti se pohybují od 10^{-10} S/cm při frekvenci 100 Hz a zvyšují se na 10^{-4} S/cm při frekvenci 10^7 Hz (Grafy č. 21-26).

U vzorků připravených za tepla již můžeme vidět hodnotu reálné složky komplexní permitivity s frekvencí klesat z hodnoty 50/100 Hz na hodnotu 10/ 10^7 Hz (Graf č. 24). Toto chování je způsobeno relaxačními časy jednotlivých polárních částic, které se při vyšších frekvencích nestačí vrátit do svých původních poloh, zpožďují se, a to se projeví mírným nárůstem dielektrických ztrát. Stejnoseměrné vodivostní plató při měření střídavé vodivosti je u tohoto vzorku o čtyři řády větší než u vzorku připraveného za studena, avšak při frekvencích 10^7 Hz se vodivosti vyrovnají na hodnotě $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm (Graf č. 26).



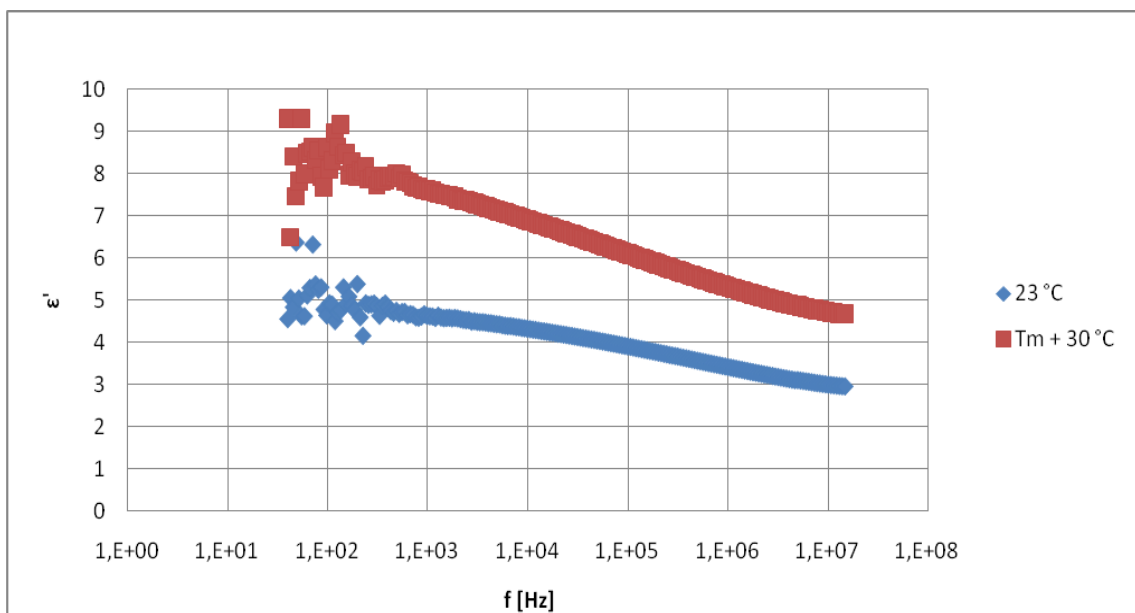
Obr. 16 Snímek z TEM – PA 6 + CNT

Na obrázku č. 16 vidíme snímek z TEM kompozitního systému PA 6/1 hm.% CNT. Také zde můžeme pozorovat strukturu kebabu, avšak ne tak rozvinutou jako u kompozitního systému IPE/1 hm.% CNT. Dáno je to zřejmě tím, že krystalizace probíhá až při odpařování rozpouštědla a také tím, že podíl krystalické fáze PA 6 je menší než u IPE [42].

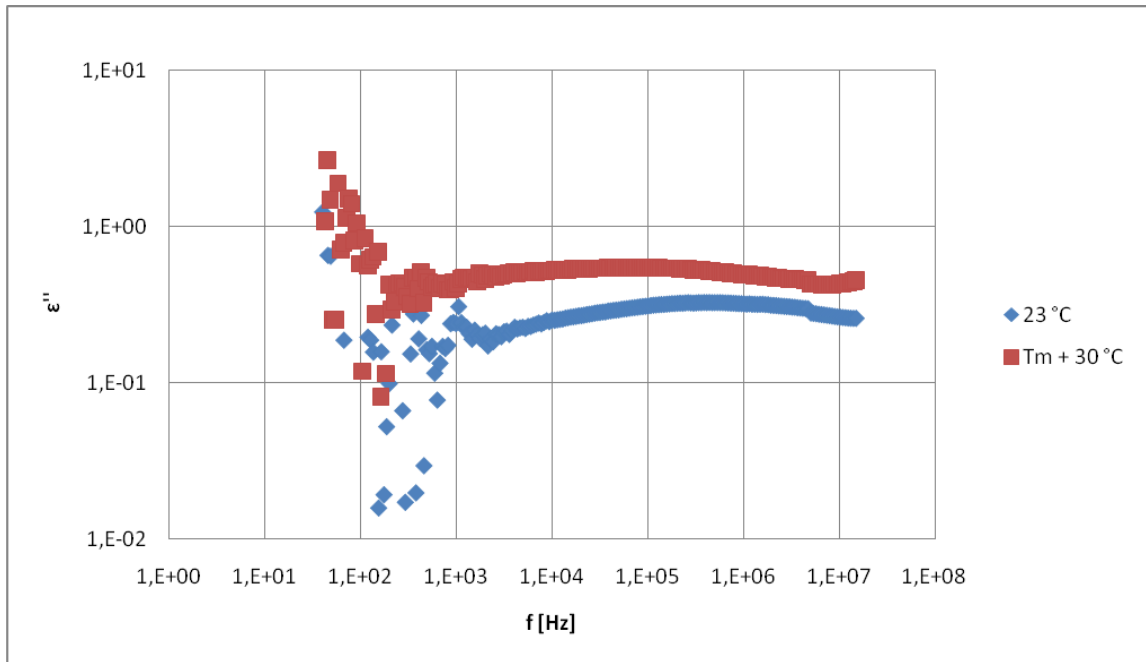
Kompozitní systém polyvinylalkohol/CNT

Rovněž u PVAI jsem připravil vzorky bez plniva, abych porovnal neplněný polymerní materiál s materiálem plněným uhlíkovými nanotrubičkami.

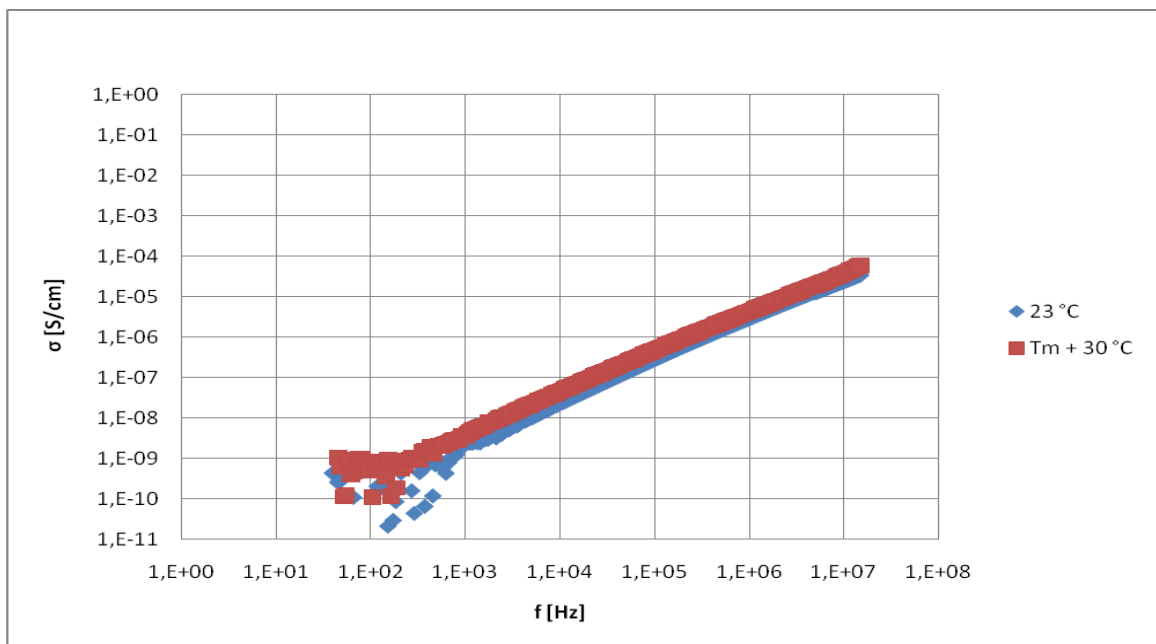
Polyvinylalkohol neplněný



Graf č. 27 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity polymeru PVAI připraveného za studena a za tepla

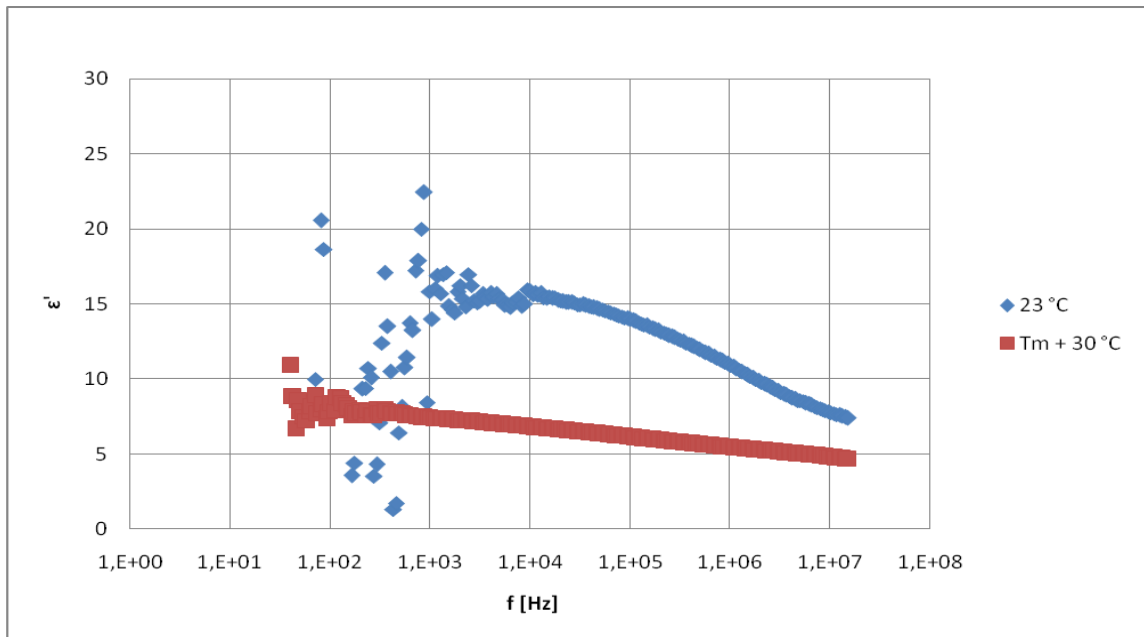


Graf č. 28 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity polymeru PVAI připraveného za studena a za tepla

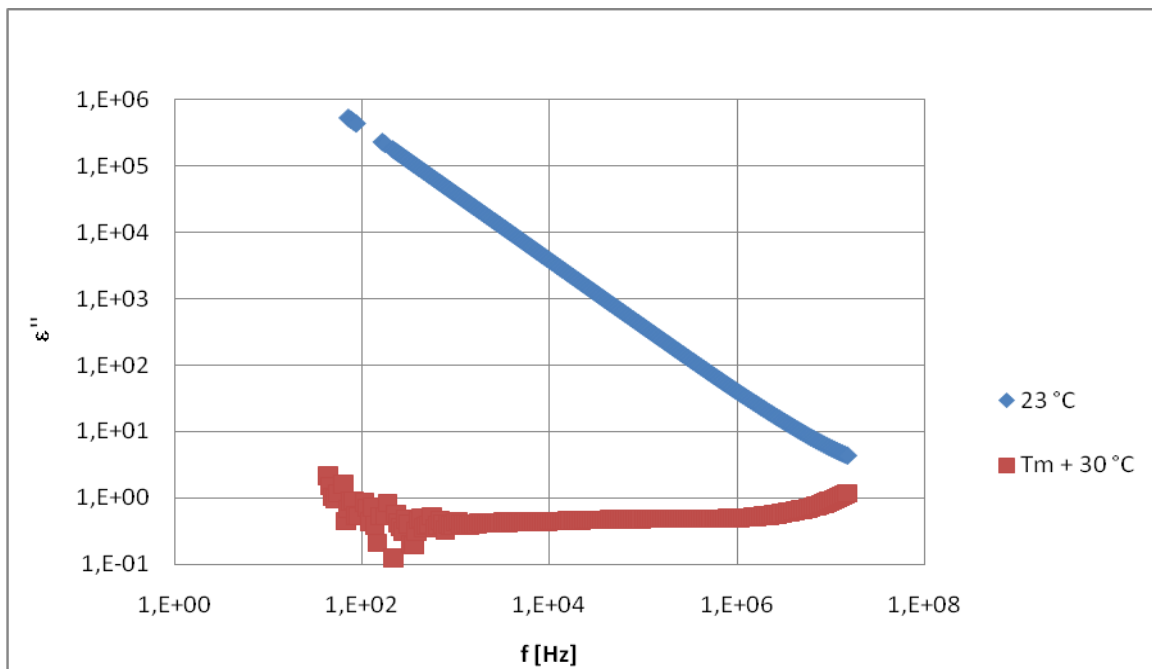


Graf č. 29 Závislost střídavé elektrické vodivosti na koncentraci plniva – polymer PVAI připravený za studena a za tepla

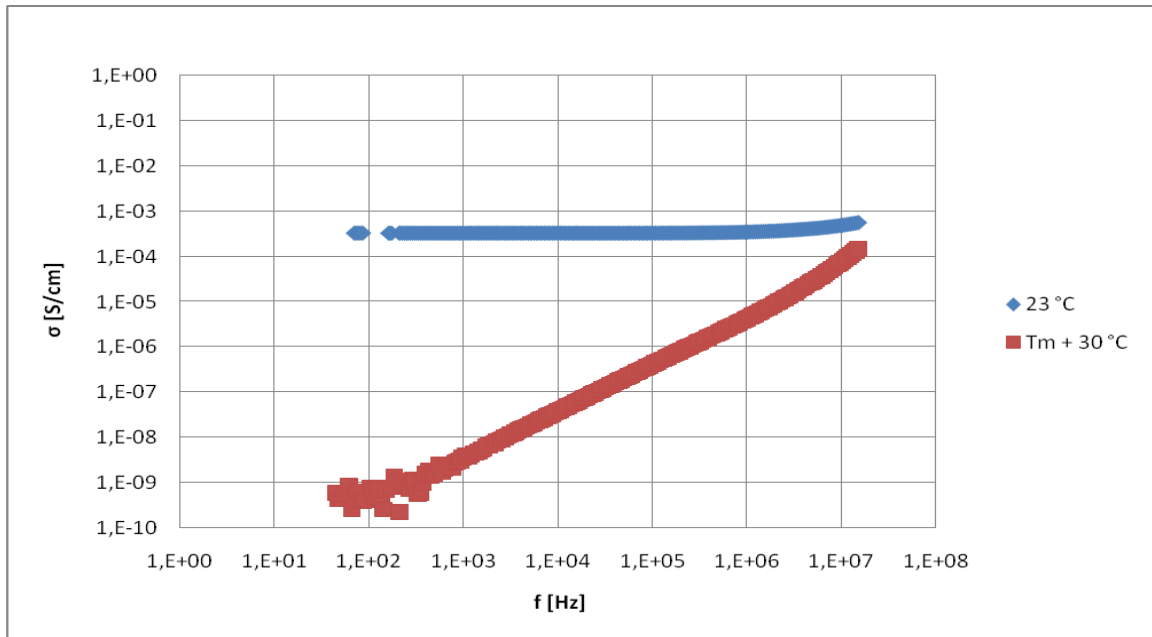
Kompozitní systém polyvinylalkohol/1 hm.% CNT



Graf č. 30 Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity kompozitního systému PVA/1 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla



Graf č. 31 Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity kompozitního systému PVA/6/1 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla



Graf č. 32 Závislost střídavé vodivosti na frekvenci-kompozitní systém PVAI/1 hm.% CNT připravený za studena a za tepla

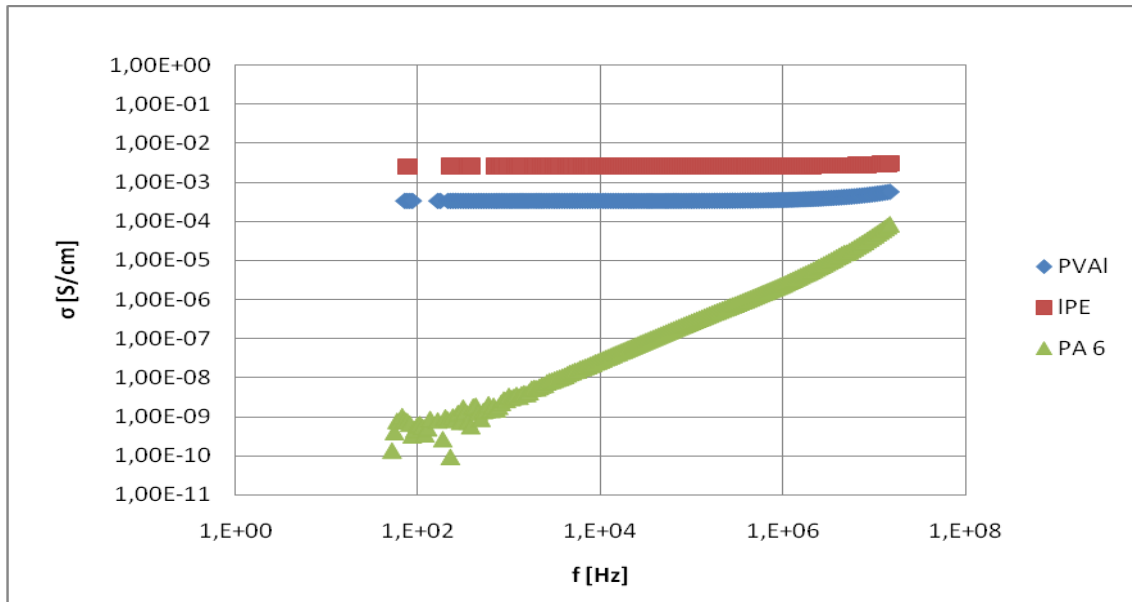
Na rozdíl od PA 6 se vzorek PVAI/1 hm.% CNT připravený za tepla choval podobně jako vzorek PVAI neplněný se stejnými hodnotami permitivit. Hodnota reálné složky komplexní permitivity byla v rozmezí 8-5 v celém frekvenčním rozsahu, hodnota ztrátové složky komplexní permitivity byla 10^{-1} v celém frekvenčním rozsahu (Graf č. 30, 31) a hodnoty střídavé vodivosti se pohybují od 10^{-10} S/cm při frekvenci 100 Hz a zvyšují se na 10^{-4} S/cm při frekvenci 10^7 Hz (Graf č. 29, 32).

Vzorky připravené za studena vykazují ve střídavém elektrickém poli chování vodiče, kdy hodnota ztrátové složky komplexní permitivity klesá s frekvencí z hodnoty $1 \cdot 10^6$ S/cm při frekvenci 100 Hz na hodnotu $1 \cdot 10^1$ S/cm při frekvenci $1 \cdot 10^7$ Hz. Hodnota střídavé vodivosti je na hodnotě $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm v celém frekvenčním rozsahu (Graf č. 32). Zřejmě je to způsobeno dokonalým obalením nanotrubeček při přípravě vzorků za tepla, kdežto za laboratorní teploty se vyskytují nanotrubečky i na povrchu vzorku, který tak vykazuje vyšší hodnoty střídavé vodivosti (10^{-3} S/cm).

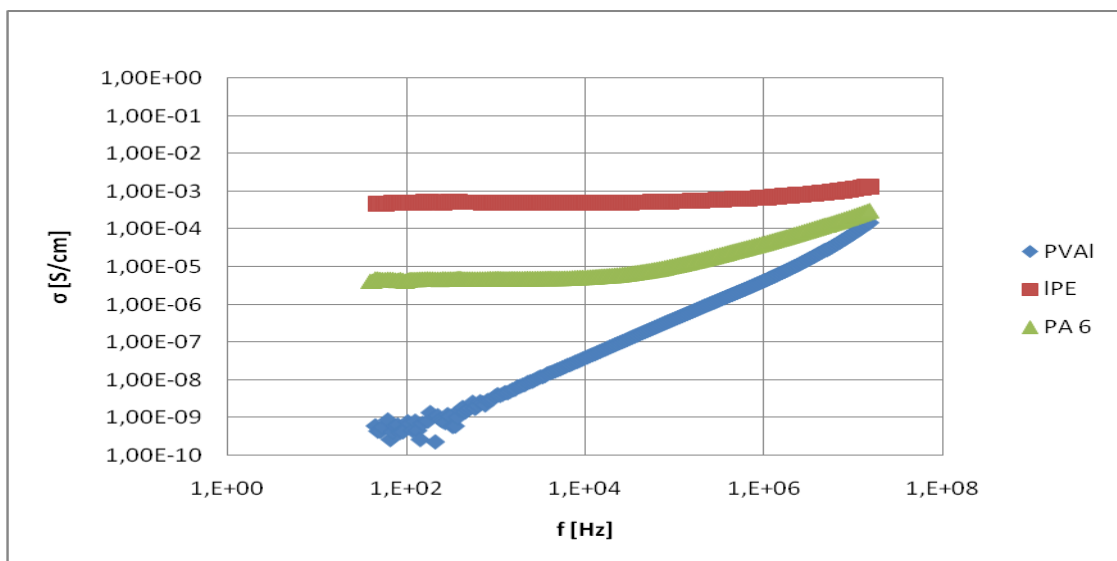
PVAI bez plniva vykazoval hodnoty reálné složky komplexní permitivity při lisování za tepla v rozmezí 9-5 v celém frekvenčním rozsahu a za studena v rozmezí 5-3 v celém frekvenčním rozsahu (Graf č. 27), ztrátová složka komplexní permitivity je při obou způsobech výroby hodnot 10^{-1} v celém frekvenčním rozsahu (Graf č. 28), kde se navíc při frekvenci

10^{-5} Hz projevila rezonance. Hodnoty střídavé vodivosti se pohybují od $1 \cdot 10^{-10}$ S/cm při frekvenci 100 Hz do $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm při frekvenci $1 \cdot 10^7$ Hz (Graf č. 29).

Pro porovnání všech nanokompozitních materiálů s 1 hm.% CNT přikládám grafy, kde lze vidět hodnoty střídavé vodivosti souhrnně (Grafy č. 33, 34).



Graf č. 33 Závislost střídavé vodivosti kompozitních systémů IPE, PA 6, PVAI/1 hm.% CNT připravených za studena



Graf č. 34 Závislost střídavé vodivosti kompozitních systémů IPE, PA 6, PVAI/1 hm.% CNT připravených za tepla

Vyšších hodnot střídavé vodivosti u kompozitního systému PVAI/1 hm.% CNT 10^{-4} S/cm/100 Hz vyrobeného za studena je zřejmě dána tím, že na povrchu vzorku se nachází nanotrubky, kdežto u vzorku vyrobeného za tepla je povrch dokonale izolován polymerem.

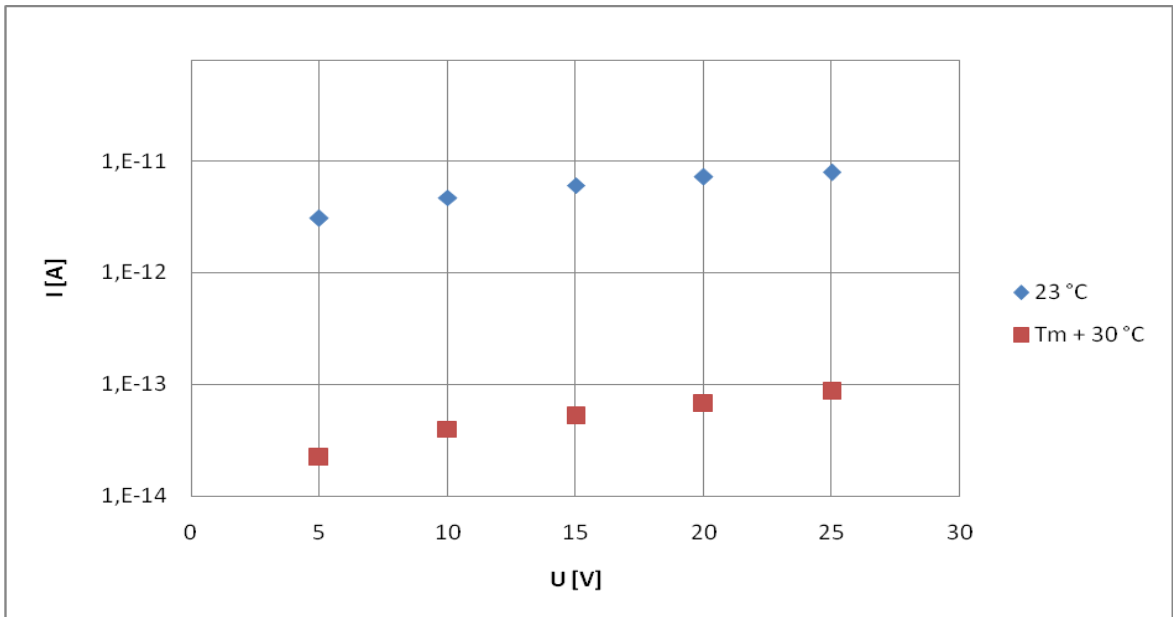
U kompozitního systému IPE/1 hm.% CNT se nacházíme nad mezi kritického plnění (viz Graf č. 13, 14), což vysvětluje vysokou vodivost u obou způsobů výroby.

Vyšší vodivost u vzorku vyrobeného za tepla 10^{-6} S/cm (Graf č. 33, 34) u kompozitního systému PA 6/1 hm.% CNT je zřejmě dána tvorbou větších aglomerátů.

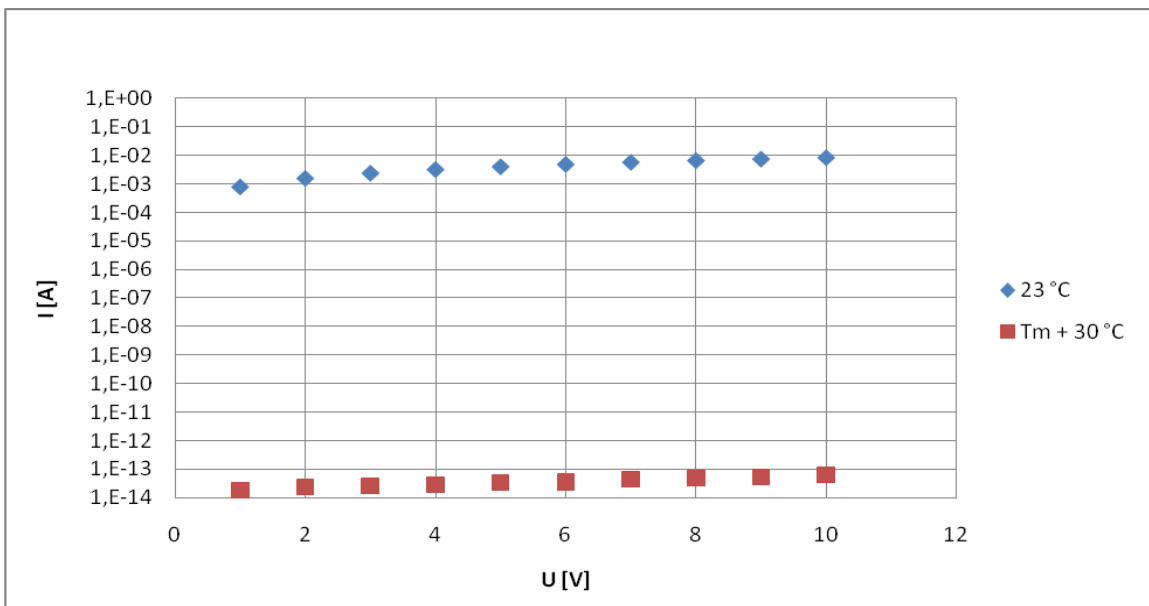
5.2 V-A charakteristika a stejnosměrná elektrická vodivost

Voltampérové charakteristiky

Na všech připravených kompozitních materiálech byla provedena měření voltampérových charakteristik. K popisu charakteristického chování byly vybrány kompozity – PA 6 /1 hm.% CNT a IPE/1 hm.% CNT. Z naměřených hodnot je patrné, že závislost napětí na elektrickém proudu se u obou kompozitů liší. Zatímco u PA 6/1 hm.% CNT je rozdíl závislosti u vzorků zpracovaných za studena a u vzorků zpracovaných tepla dva řády a vodivé cesty se nevytvořily. Hodnoty vodivosti jsou $1 \cdot 10^{-11}$ S/cm u vzorku lisovaného za studena a $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm u vzorku lisovaného za tepla (Graf č. 35). U IPE/1 hm.% CNT a to zejména u vzorků, které byly zpracovány za studena, se vytvořila spojitá cesta, kterou by bylo možno vést elektrický proud. Hodnota stejnosměrné vodivosti byla $1 \cdot 10^{-2}$ S/cm (Graf č. 36). Tuto skutečnost můžeme vysvětlit pomocí mikrosnímků, kde můžeme vidět, že kompozit PA 6 + 1 hm.% CNT má nanotrubky dokonale obalené polymerem a izoluje se tak vodivá cesta, kdežto u IPE můžeme vidět tzv. shishkebaby, kde nanotrubka působí jako krystalizační zárodek a kolmo na tuto nanotrubku začínají vyrůstat krystaly polymeru. Mezi těmito „výrůstky“ se zřejmě nacházejí místa po délce nanotrubka, kde zůstane tato nanotrubka neobalena polymerem a může se tak vytvořit vodivá cesta. Poněkud nižší hodnoty vodivosti u kompozitů připravených za tepla je dosaženo dokonalejším povrchem takto připraveného vzorku, kde se na povrchu tohoto vzorku nenachází téměř žádné nanotrubky.



Graf č. 35 V-A charakteristika kompozitního systému PA 6/1 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla



Graf č. 36 V-A charakteristika kompozitního systému lPE/1 hm.% CNT připraveného za studena a za tepla

Stejnoseměrná elektrická vodivost

Podle rovnice:
$$\sigma_{DC} = I./U.S \quad (30)$$

byly vypočítány hodnoty stejnosměrné vodivosti a vypracovány tabulky, ve které byly porovnány hmotnostní koncentrace, stejnosměrné vodivosti a směrodatné odchylky.

Zejména u vzorku IPE + 1 hm.%, který byl připraven lisováním za studena lze vidět, že zde je již souvislá vodivá cesta, když vodivost vzrostla o pět řádů oproti nižší koncentraci. Ostatní kompozity se chovají jako polovodiče, neboť závislost V-A měření má exponenciální charakter.

Tab. 6 – Vzorky připravené lisováním za studena

	hm % cnt	$\bar{\sigma} = (\bar{\sigma} \pm \delta\bar{\sigma})$ [S/cm]
PA 6	1	$(1,42 \pm 0,64) 10^{-8}$
PVAI	–	$(4,34 \pm 1,83) 10^{-9}$
PVAI	1	$(4,59 \pm 1,90) 10^{-9}$
IPE	1	$(1,25 \pm 0,50) 10^{-3}$
IPE	0,7	$(1,06 \pm 0,48) 10^{-8}$
IPE	0,5	$(1,63 \pm 0,80) 10^{-8}$

Tab. 7 – Vzorky připravené lisováním za tepla

	hm % cnt	$\bar{\sigma} = (\bar{\sigma} \pm \delta\bar{\sigma})$ [S/cm]
PA 6	–	$(6,19 \pm 2,68) 10^{-9}$
PA 6	1	$(6,53 \pm 2,90) 10^{-9}$
PVAI	–	$(6,15 \pm 2,78) 10^{-9}$
PVAI	1	$(5,84 \pm 2,67) 10^{-9}$
IPE	1	$(1,26 \pm 0,57) 10^{-8}$
IPE	0,7	$(6,81 \pm 2,98) 10^{-9}$
IPE	0,5	$(7,50 \pm 3,24) 10^{-9}$

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit tři kompozitní materiály o různých matricích plněných 1 hm% uhlíkových nanotrubiček. Kompozitní systém IPE byl poté vyroben i s nižšími koncentracemi a to 0,5 a 0,7 hm.% CNT. Tyto kompozitní materiály se pak zpracovaly technologií lisování a to za laboratorní teploty 23 °C a teploty $T_m + 30$ °C. Na těchto vzorcích se pak porovnávaly technologické aspekty zpracování s dielektrickými a elektrickými vlastnostmi.

Hodnoty dielektrických konstant při plnění 1 hm.% CNT v polymerních matricích IPE, PA 6 a PVAI činily hodnoty 10, 9, 15 při frekvenci 100 Hz, při lisování za studena. Pro tytéž polymerní kompozity lisované za tepla činily hodnoty dielektrických konstant 100, 50, 8 při stejné frekvenci. S rostoucí frekvencí hodnoty reálné složky komplexní permitivity klesaly.

Hodnoty elektrické vodivosti naměřené ve střídavém elektrickém poli při frekvenci 100 Hz pro kompozitní systém s nepolárním IPE/1 hm.% CNT vykazoval chování vodiče pro oba způsoby výroby (10^{-3} S/cm). Kompozitní systém polárního PA 6/1 hm.% CNT vykazoval rozdíly v hodnotách střídavé vodivosti podle způsobu výroby vzorků. Při lisování za studena hodnota vodivosti činila 10^{-9} S/cm, při lisování za tepla byla hodnota vodivosti 10^{-5} S/cm. Opačné chování jsme sledovali u kompozitního systému polárního PVAI/1 hm.% CNT, než tomu bylo u kompozitního systému PA 6/1 hm.%. U kompozitního materiálu s PVAI/1 hm.% CNT lisovaného za studena bylo dosaženo hodnoty střídavé vodivosti 10^{-4} S/cm a při lisování za tepla hodnoty 10^{-9} S/cm.

Podle teorie perkolace byla stanovena hodnota perkolačního prahu elektrické vodivosti u kompozitního systému IPE/CNT v oblasti plnění 0,5 hm.% CNT pro lisování za tepla a 0,7 hm.% CNT pro lisování za studena. Proto se kompozitní materiál IPE/1 hm.% CNT chová v elektrickém střídavém poli jako vodič neboť se z pohledu koncentrace plniva nachází v oblasti nad kritické.

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie potvrdily předpoklad vyšších hodnot střídavé vodivosti u kompozitního systému IPE/CNT, kde můžeme pozorovat vznik tzv. shish-kebabů, kde nanotrubka působí jako krystalizační zárodek a kolmo na tuto nanotrubku začínají vyrůstat krystaly polymeru. Mezi těmito „výrůstky“ se zřejmě nacházejí místa po

délce nanotrubky, kde tato zůstává neobalena polymerem a umožňuje tak přenos elektrického náboje.

Získaných poznatků je možno využít při hledání, jak zlevnit výrobu použitím nižších koncentrací plniva a tyto materiály lze v praxi použít například v oblasti obalových materiálů a textilních oděvů s antistatickými účinky.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] B. MEISSNER A V. ZILVAR; 1987; Fyzika polymerů; SNTL; Vydavatelství Alfa; Bratislava; ISBN 04-634-87.
- [2] Z. KOŘÍNEK; Kompozity; Dostupné z <<http://www.volny.cz/zkorinek/>>
- [3] J. VILČÁKOVÁ; Polymerní kompozity přírodní a syntetické; UTB Zlín.
- [4] J. JANČÁŘ; 2003; Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů (1. vyd.); Vysoké učení technické (VUT); Brno; 194 pp.; ISBN 80-214-2443-5 (brož.).
- [5] P. LENFELD; Technologie II; TU Liberec; Dostupné z <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm> [citováno dne: 3. 2. 2012].
- [6] J. KŘENA; Termoplastové kompozity v leteckých aplikacích; Dostupné z <<http://www.csm-kompozity.wz.cz/RTLaplikace.pdf>> [citováno dne: 18. 2. 2012].
- [7] Lineární polyethylén; Dostupné z <<http://www.zones.sk/studentske-prace/chemia/5300-polyethylen-pe-plasty/>> [citováno dne: 23. 11. 2011].
- [8] K. STOKLASA; Makromolekulární chemie II.; UTB Zlín; Skriptum.
- [9] S. Ghose, K. A. Watson, D. C. Working, J. W. Connell, J. G. Smith jr., Y. P. Sun; 2008; Thermal conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer/nanofiller blends; Composites Science and Technology (7-8 vyd.); 1843-1853 pp.
- [10] Basell Polyolefins; Polybutene-1 [online]. © 2008; Dostupný z <<http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx> > [citováno dne: 22. 1. 2012].
- [11] PRAJZA, R.; Vlastnosti opětovně zpracovaného poly-1-butenu; Diplomová práce, 2010.
- [12] D. VELEBIL; Grafít; Dostupné z <<http://www.velebil.net/minerality/grafit>; Grafít> [citováno dne: 23. 1. 2012].

- [13] Uhlíkové vlákno; Dostupné z
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A9_vl%C3%A1kno;
[citováno dne: 23. 1. 2012].
- [14] M. JAMBRICH, A. PIKLER, I. DIAČIK; 1987; Fyzika vlakien (1. vyd.); Alfa, vydavateľství technické a ekonomické literatury; Bratislava.
- [15] Nanotrúbky; Dostupné z
<<http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2001-2002/Zima01/procs/nanotubes.pdf>; Nanotrúbky a ďalší uhlíkové makromolekuly> [citováno dne: 2. 3. 2012].
- [16] R. Andrews, D. Jacques, A. Rao, M., F. Derbyshire, D. Qian, X., J. Dickley,;
Chem. Phys. Lett., 303, s. 467 (1999).
- [17] O. LEPIL, M. BEDNAŘÍK, R. HÝBLOVÁ; 2006; Fyzika II (3. vyd.); Praha: Nakladatelství Prometheus; 311 s; ISBN 80-7196-185-X.
- [18] D. HALLIDAY, R. RESNICK, J. WALKER; 1997; (5. vyd.); John Wiley; 882 s;
přeloženo VUT Brno nakladatelství Vitium; ISBN 80-214-1869-9.
- [19] J. HANGYA; Vliv korekčních činitelů na složky komplexní permitivity;
Bakalářská práce; 2010.
- [20] J. HUBENĚK; Elektřina a magnetismus; 2002; (1. vyd.); Gaudeamus; Hradec Králové; 204 pp; ISBN 80-7041-089-2.
- [21] POLJAK, F.; Dielektriká – Izolanty; 1983; (1. vyd.); Alfa; Bratislava; 169 pp.
- [22] Z. ZÁMORSKÝ; Nauka o polymerech II; 1980; (1. vyd.); VUT; Brno; 235 s.
- [23] L. J. Van der Pauw; Philips Res. Rep.; 13; 1; 1958.
- [24] http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/el_pole/el_napeti.html.
- [25] http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube.
- [26] <http://www.ch.ic.ac.uk/local/projects/unwin/Fullerenes.html>.
- [27] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADk>.
- [28] S. Iijima; Nature 354; s. 56 ;1991.

- [29] Y. Gemgchen; T. Renrui; P. Xiao: Polym. Com.; 18; 4; s. 477; 1997.
- [30] P. B. Jana; S. Chaudhuri, A. K. Pal; K., De, S., K.; Polym. Eng. Sci. 32; 6, s. 448; 1992.
- [31] M. Polley; H., Boonstra, B. B.; Rubber Chem. Technolog.; 30; s. 170; 1957.
- [32] L. K. Van Beek; B. I. Van Pul; J. Appl. Polym. Sci.; 6; s. 651; 1962.
- [33] F. Kremer, A. Schonhals; 2002; Broadband Dielectric Spectroscopy; New York: Springer; 729 s; ISBN 3-540-43407-0.
- [34] J. Hone; B. Batlogg; Z. Benes; A. T. Johnson; J. E. Fisher; Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes; Science 2000, 289, 1730.
- [35] W. A. de Heer; A. Chatelain; D. A. Ugaarte; Carbon nanotube field-emission electron source; Science 1995, 270, 1179.
- [36] S. Frank; P. Poncharal; Z. L. Wang; W. A. de Heer; Carbon nanotube quantum resistors; Science 1998, 280, 1744.
- [37] P. G. Collins; M. S. Arnold; P. Avouris; Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown; Science 2001, 292, 706.
- [38] 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.
- [39] L. A. Girifalco; M. Hodak; R. S. Lee; Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential; Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000, 62, 13104.
- [40] 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.
- [41] K. D. Ausman; R. Piner; O. Lourie; R. S. Ruoff; M. J. Korobov; Organic solvent dispersions of single-walled nanotubes: Towards solutions of pristine nanotubes; J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8911.
- [42] M. Hřibová; F. Rybníkář; J. Vilčáková; Interaction of carbon nanotubes with some polymers; Journal of macromolecular science; Phys. 2011, 50.
- [43] S. Giordani; S. Bergin; V. Nicolosi; S. Lebedkin; W. J. Blau; J. N. Coleman; Fabrication of stable dispersions containing up to 70% individual carbon nanotubes in a common organic solvent; Phys. Stat. Sol. (b) 2006, 243, 3058.
- [44] 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.

- [45] J. Xiong; D. Zhou; Z. Zheng; X. Yang; X. Wang; Fabrication and distribution characteristics of polyurethane/single-walled carbon nanotube composite with anisotropic structure; *Polymer* 2006, 47, 1763.
- [46] T. M. Wu; Y. W. Lin; Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties; *Polymer* 2006, 47, 3576.
- [47] 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.
- [48] C. Zhi; Y. Bando; C. Tang; H. Kuwahara; D. Golberg; Grafting boron nitride nanotubes: From polymers to amorphous and graphitic carbon; *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 1230.
- [49] C. Gao; Y. Z. Jin; H. Kong; R. L. D. Whitby; S. F. A. Acquah; G. Y. Chen; H. Qian; A. Hartschuh; S. R. P. Silva; S. Henley; P. Fearon; H. W. Kroto; D. R. M. Walton; Polyurea-functionalized multiwalled carbon nanotubes: Synthesis, morphology and Raman spectroscopy; *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1125.
- [50] A. Hirsch; Functionalization of single-walled carbon nanotubes; *Angew Chem. Internat. Ed.* 2001, 41, 1853.
- [51] C. Wei; D. Srivastava; K. Cho; Structural ordering in nanotube polymer composites; *Nano Letters* 2004, 4, 1949.
- [52] J. Y. Kim; H. Park; S. H. Kim; Unique nucleation of multi-walled carbon nanotube and poly(ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites during non-isothermal crystallization; *Polymer* 2006, 47, 1379.
- [53] S. Ruan; P. Gao; T. X. Yu; Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers reinforced using multiwalled carbon nanotubes; *Polymer* 2006, 47, 1604.
- [54] M. Ilčíková; Fyzikálně-mechanické vlastnosti uhlíkových nanokompozitů; Diplomová práce; 2009

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CNT - carbon nanotubes (uhlíkové nanotuby)

CVD - chemical vapor deposition (chemické nanášení par)

V-A - voltampérové charakteristiky

PA 6 - polyamid 6

PVA1 - polyvinyalkohol

IPE - lineární polyethylén

PP – polypropylen

PS – polystyren

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

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

M_w – molekulová hmotnost

T_g – teplota skelného přechodu

T_m - teplota tání

σ_p – pevnost v tahu

E – modul pružnosti v tahu

ρ – hustota

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr.1 Polyethylén.....</i>	15
<i>Obr.2 Polyvinylalkohol.....</i>	15
<i>Obr.3 Polyamid 6.....</i>	17
<i>Obr.4 Struktura Grafitu.....</i>	18
<i>Obr.5 Jednotěnná uhlíková nanotrubička.....</i>	19
<i>Obr.6 Molekula fullerenu C60.....</i>	19
<i>Obr.7 Vícestěnná uhlíková nanotrubička (MWCT).....</i>	20
<i>Obr.8 Elektrické pole v okolí kladně nabitého bodového náboje.....</i>	26
<i>Obr.9 Elektrické pole v okolí záporně nabitého bodového náboje.....</i>	27
<i>Obr.10 Vektorový diagram elektrické indukce D a komplexní permitivity ϵ^*.....</i>	30
<i>Obr.11 Jednoduché schéma formy na vzorky lisované za tepla.....</i>	39
<i>Obr.12 Schéma držáku na elektrody.....</i>	39
<i>Obr.13 Schéma držáku na elektrody pro měření stejnosměrné vodivosti dvou bodovou metodou.....</i>	40
<i>Obr.14 Snímek z TEM – IPE + CNT.....</i>	47
<i>Obr. 15 Schéma polarizace kompozitu a) špatná dispergace (velké aglomeráty); b) dobrá dispergace (malé nebo žádné aglomeráty).....</i>	57
<i>Obr.16 Snímek z TEM – PA6 + CNT.....</i>	61

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 – Vlastnosti lPE – LITEN VB 85.....</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 2 – Vlastnosti PA 6 – SILAMID SV 30.....</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 3 – Vlastnosti PVAL –</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 4 – Vlastnosti nanotrubek.....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 5 – Vlastnosti xylenu.....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 6 – Vzorky připravené při 23 °C.....</i>	<i>69</i>
<i>Tab. 7 – Vzorky připravené při 23 °C.....</i>	<i>69</i>

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY