Kompozitní materiál na bázi termoplastického polyuretanu a sítě z uhlíkových nanotrubiček pro detekci pohybu lidského těla

Bc. Eva Doležalová

Diplomová práce
2013

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Eva Doležalová**
Osobní číslo:	**T11017**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Inženýrství polymerů**
Forma studia:	**kombinovaná**
Téma práce:	**Kompozitní materiál na bázi termoplastického polyuretanu a sítě z uhlíkových nanotrubiček pro detekci pohybu lidského těla**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii na dané téma s využitím dostupné odborné literatury a internetových zdrojů.
2. Vyrobte polymerní kompozitní člen filtrací a lisováním citlivý na deformační podmět.
3. Otestujte citlivost připravených senzorů a proveďte vhodné zkoušky připravených materiálů při aplikaci na koleno dobrovolníka.
4. Výsledky vyhodnoťte, proveďte jejich analýzu a shrňte v DP.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Rein M.D., Breuer O., Wagner H.D. Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices. Compos Sci Technol 2011;71:373–381.
[2] Yamada T., Hayamizu Y., Yamamoto Y., Yomogida Y., Izadi-Najafabadi A., Futaba D.N., Hata K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. Nature Nanotech 2011;6:296–301.

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

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

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

Ve Zlíně dne 11. února 2013

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Příjmení a jméno: Doležalová Eva Obor: IP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 14.5.2013

.....

[1)] zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:
(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.
(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce popisuje výrobu kompozitu na bázi polyuretanu a sítí ze zapletených vícevrstvých uhlíkových nanotrubiček (MWCNT) za použití vhodných povrchově aktivních látek a ultrazvukových vibrací.
Filtrací a následným zalisováním byl získán kompozitní člen. Vzniklý kompozit byl poté testován na různé deformační podněty.

Klíčová slova: kompozitní materiál, polyuretan, uhlíkové nanotrubičky, deformace

ABSTRACT

This thesis describes the production of polyurethane-based composite and multiwall carbon nanotube (MWCNT) mesh using suitable surfactants and ultrasonic sonication.
By filtration and subsequent compressing a composite member was obtained. This composite was then tested for various deformation stimuli.

Keywords: composite material, polyurethane, carbon nanotubes, deformation

Ráda bych touto cestou poděkovala svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Slobodianovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a spolupráci při tvorbě diplomové práce.
Poděkování patří také všem, kteří mi vytvářeli potřebné podmínky pro vypracování této práce, především rodičům.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně 14. 5. 2013 .....

podpis

OBSAH

ÚVOD **11**
1 KOMPOZITNÍ MATERIÁL **13**
1.1 KOMPOZITY S KOVOVOU MATRICÍ 14
1.2 KOMPOZITY S KERAMICKOU MATRICÍ 15
1.3 KOMPOZITY S POLYMERNÍ MATRICÍ 16
1.4 METODY VÝROBY KOMPOZITŮ 17
1.4.1 Použití tkaniny 17
1.4.2 Použití spojitých vláken 18
1.4.3 Vstřikování a vyfukování - užití nespojitých vláken 19
2 POLYURETANY **20**
2.1 HISTORIE POLYURETANU A JEHO VÝROBA 20
2.2 DRUHY POLYURETANŮ 22
2.2.1 Termoplastický polyuretan (TPU) 24
3 NANOMATERIÁLY **25**
3.1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE 26
3.1.1 Mechanické vlastnosti 27
3.1.2 Elektrické vlastnosti 28
3.2 VÝROBA NANOTUB 28
4 CHARAKTERIZAČNÍ METODY CNT **30**
4.1 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM) 30
4.2 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM) 31
5 SENZORY **33**
5.1 VÝZNAM SENZORŮ 33
5.2 ROZDĚLENÍ SENZORŮ 33
5.3 SONDY A SENZORY NA BÁZI CNT 34
6 CÍL PRÁCE **37**
6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY 37
6.1.1 Zařízení 39
7 PŘÍPRAVA KOMPOZITU **40**
7.1 PŘÍPRAVA VODNÉ DISPERZE MWCNT 40
7.2 FILTRACE VODNÉ DISPERZE MWCNT 40
7.3 ZALISOVÁNÍ POLYURETANU 40
8 PŘÍPRAVA VZORKU **41**
9 SEM A TEM ANALÝZA **42**
9.1 TEM ANALÝZA 42
9.2 SEM ANALÝZA 43
10 MĚŘENÍ **46**

10.1 TESTOVÁNÍ CITLIVOSTI PŘIPRAVENÉHO KOMPOZITU 46
10.2 DYNAMICKO-MECHANICKÉ NAMÁHÁNÍ KOMPOZITU 49
10.3 TESTOVÁNÍ SENZORU POMOCÍ BANDÁŽE 50
10.3.1 Grafický záznam měření 51
ZÁVĚR 54
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 55
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 59
SEZNAM OBRÁZKŮ 61

ÚVOD

V poslední době patří mezi jedny z nejpoužívanějších materiálů kompozitní materiály. Mezi jejich výhodu v oblasti použití patří především jejich lehkost a zároveň vysoká pevnost, dále chemická odolnost a výjimečné mechanické vlastnosti.

Při použití kompozitů hraje významnou úlohu jejich chemické složení a vzájemné uložení výztuže. Matricí, tedy materiálem, který vyplňuje výztuž, může být reaktoplast, termoplast, keramika apod. Výztuží, tedy materiálem, který vyztužuje-vyplňuje matrici, mohou být nejrůznější vlákna, ať už skleněná, uhlíková, plastová případně i jiná.

Při výrobě kompozitních materiálů se využívá tzv. synergického efektu. Znamená to, že výsledné vlastnosti produktu jsou mnohem lepší, než by odpovídalo pouhému součtu vlastností jednotlivých složek.

Uhlíkové nanotrubice mají velmi dobré mechanické, elektrické a chemické vlastnosti. Proto se předpokládá expanze jejich produkce a zavádění kompozitů plněných MWNT do široké škály různých aplikací.

Cílem dané diplomové práce byla příprava nanokompozitního materiálu na bázi polymer/uhlíková nanotrubice. Jako polymer byl použit termoplastický polyuretan a mnohostěnné uhlíkové nanotrubice tzv. MWCNT (Bayer C70; Sun Nanotech).

K měření byl použit kompozit, který vykazoval výjimečné vlastnosti a dovoloval deformaci až o 400% bez ztráty funkčních vlastností. Naproti tomu u japonské studie byl použit jiný systém, kde použili SWCNT a deformace byla maximálně 20%, při použití speciálních tenzometrů až 280% (50 krát více než u běžných kovových měřidel deformace)[33].

U vytvořeného kompozitu byly sledovány změny odporu s deformací a jeho citlivost při různých druzích pohybů a zároveň byly porovnány vlastnosti obou typů použitých MWCNT.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITNÍ MATERIÁL

Kompozitem (kompozitním materiálem) je nazýván materiál v pevné fázi, ve kterém jsou daným způsobem kombinovány dvě nebo více heterogenních složek, výrazně se lišících ve fyzikálních a chemických vlastnostech. Obvykle je jedna fáze kompozitu spojitá, tu nazýváme matricí. Druhou fázi, která je nespojitá, nazýváme výztuží.

Důvodem současného vývoje výroby a použití kompozitních materiálů je zlepšení fyzikálních, mechanických nebo chemických vlastností původního materiálu matrice s využitím vlastností přidávaného materiálu plniva. Pro kompozity je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti vzniklého kompozitu jsou vyšší než by odpovídalo poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek. [1,2]

Podle *geometrického tvaru výztuže* dělíme kompozity na :

- *Částicové* - jeden z rozměrů útvarů výztuže nepřesahuje výrazně ostatní rozměry. Vyztužující částice pak mohou mít tvar destičkový, tyčinkovitý, kulovitý i nepravidelný.

- *Vláknové* - výztuž je v jednom ze směrů výrazně rozměrnější.
  - *s krátkými vlákny* - délka vláken je výrazně kratší v porovnání s velikostí daného výrobku
  - *s dlouhými vlákny* – délka vláken je srovnatelná s velikostí daného výrobku

Podle *povahy matrice* dělíme kompozity do daných skupin:

- S kovovou matricí
- S polymerní matricí
- S keramickou matricí [1,2,3]

1.1 Kompozity s kovovou matricí

Kovové kompozitní materiály našly uplatnění v mnoha oblastech každodenního života. Pro mnoho vědců jsou kovové matice kompozitů často přirovnávány s pojmem lehké kompozity s kovovou matricí (MMCs = Metal Matric Composites). Významného pokroku v rozvoji lehkých kompozitů s kovovou matricí bylo dosaženo v posledních desetiletích, tak, aby mohly být zavedeny do nejdůležitějších aplikací.

V dopravním inženýrství, zejména v automobilovém průmyslu, MMCs byly komerčně použity ve vlákny vyztužených pístech a hliníkových klikových skříních se zesílenými povrchy válců, stejně jako částicově posílené brzdové kotouče. Tyto inovativní materiály otevírají neomezené možnosti pro moderní materiály vědy a vývoje.

Výztuž z lehkých kovů otevírá možnost použití těchto materiálů v oblastech, kde má nejvyšší prioritu redukce hmotnosti. Předpokladem použití je především zlepšení některých z vlastností, kterými jsou např.: [1,4]

• Zvýšení meze kluzu a pevnosti v tahu při pokojové teplotě
• Zvýšení odolnosti proti tečení při vyšších teplotách ve srovnání s konvenčními slitinami
• Zlepšení tepelné odolnosti proti nárazům
• Zlepšení odolnosti proti korozi

Dalším cílem použití a zároveň podmínkou zachování odpovídající funkce materiálu je:
• Zlepšení nízkým odporem tečení (bezreakční materiály)
• Zlepšení chování vyhoření (spínací kontakt)
• Zlepšení chování vůči opotřebení (posuvný kontakt)

[1,4]

1.2 Kompozity s keramickou matricí

Použití keramických matric (CMCs = Ceramic Matric Composites) je pro jejich mechanické vlastnosti, ale přínosem mohou být i ostatní vlastnosti, jako je elektrická vodivost, koeficient tepelné roztažnosti, tvrdost atd.
Standardní kontinuální vláknové kompozity mají vynikající anizotropní strukturní vlastnosti v kombinaci s nízkou hustotou, ale jejich výroba je omezena na jednoduché tvary.

Metody výroby keramických kompozitních materiálů jsou dány vysokou hodnotou teploty tavení keramických materiálů. Při výrobě bývá využíván i chemický postup výroby, pomocí technologie CVD (Chemical Vapor Deposition). V daném případě jsou všechny složky kompozitu vytvářeny přímo chemickými reakcemi prekurzorů na odbouratelné podložce, kdy lze složení kompozitu průběžně měnit vzájemným poměrem reaktantů. Reakční produkt vytváří na substrátu tenkou vrstvu. CVD probíhá za zvýšené teploty, kdy vedlejší produkty chemických procesů jsou odsáty vakuem nebo odstraněny proudem vzduchu.
Tímto způsobem se například z prekurzorů $SiCl_4$, C_3H_8 a H_2 vyrábí velkoobjemové SiC/C kompozity známé jako náběžné hrany křídel a trupů raketoplánu, které zajišťují tepelnou a mechanickou ochranu jeho hliníkovo-titanové konstrukce. [1,5,6]

1.3 Kompozity s polymerní matricí

Kompozity s polymerní matricí patří k jedněm z nejběžněji používaných. Svým objemem produkce a šířkou využití se zařazují po železobetonu mezi druhý nejpoužívanější typ kompozitního materiálu.

Výhodou jejich použití je nízká energetická náročnost výroby, snadná barvitelnost, nízká tepelná vodivost, nízká hustota, výborné elektroizolační vlastnosti a další. Mají ale i spoustu nevýhod použití, kam patří především jejich nízká mechanická pevnost, hořlavost, tvarová nestálost za tepla apod.

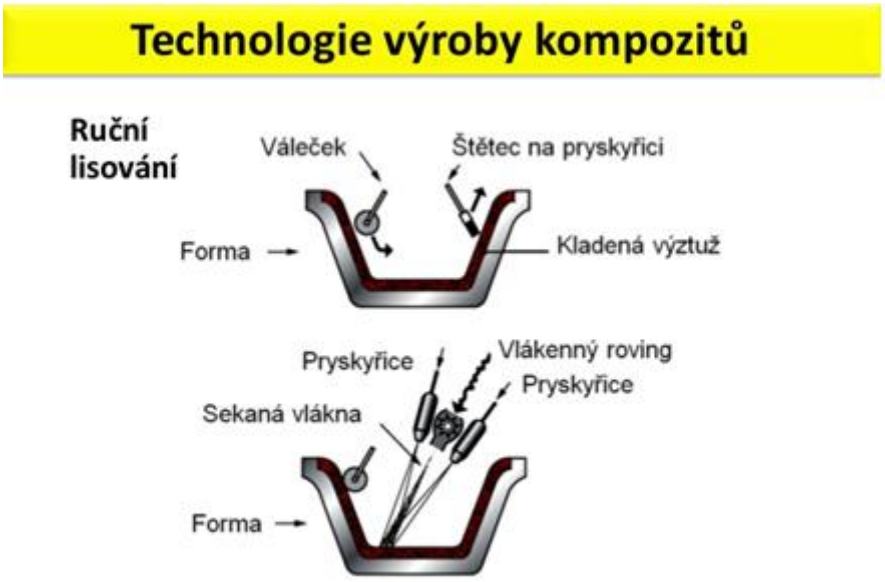
Mechanické vlastnosti základní polymerní matrice jsou dány hlavně tvarem a složením molekulárních řetězců polymeru – jejich síťováním a větvením, typem vzájemných vazeb a také jejich vzájemnou vnitřní uspořádaností do nadmolekulárních struktur.

V běžných kompozitních materiálech se pro modifikaci plastů používá řada různých typů a struktur anorganických materiálů. Mezi nejběžnější patří částicová plniva mletého vápence – křídy $CaCO_3$ nebo křemene SiO_2. Při obsahu plniva v kompozitu v rozmezí 30- 40% dochází sice ke zvýšení modulu pružnosti a tuhosti materiálu, ale vysoký obsah plniva způsobuje nárůst hustoty a křehkosti kompozitního materiálu, bez nárůstu nebo dokonce se snížením jeho mechanické pevnosti. [1]

1.4 Metody výroby kompozitů

1.4.1 Použití tkaniny

Jedná se o nejčastější a klasický způsob výroby vláknového kompozitu s polymerní matricí, kdy se používá tkanina z vláken (nejčastěji skleněná). Tkanina zaručuje přibližně stejnou orientaci všech vláken a zároveň umožňuje i částečně potlačit anizotropii – vlákna jsou ve dvou hlavních směrech. Ve většině případů jsou vlákna spojitá. Je možné použití jak ručních, tak poloautomatických technologií. [7]

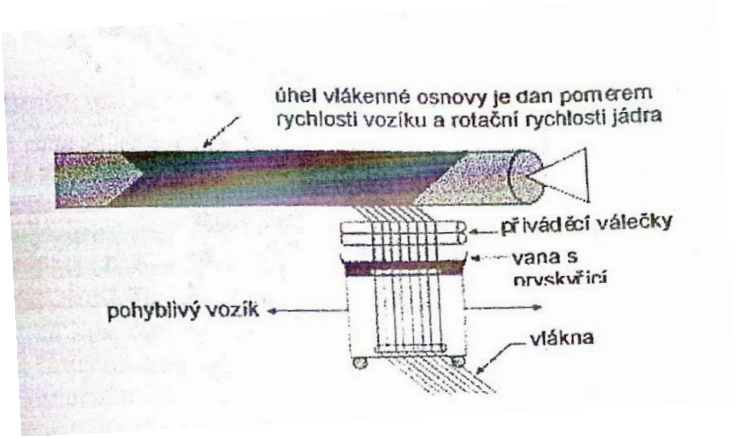


[31]

Obrázek 1 – ruční výroba kompozitů

1.4.2 Použití spojitých vláken

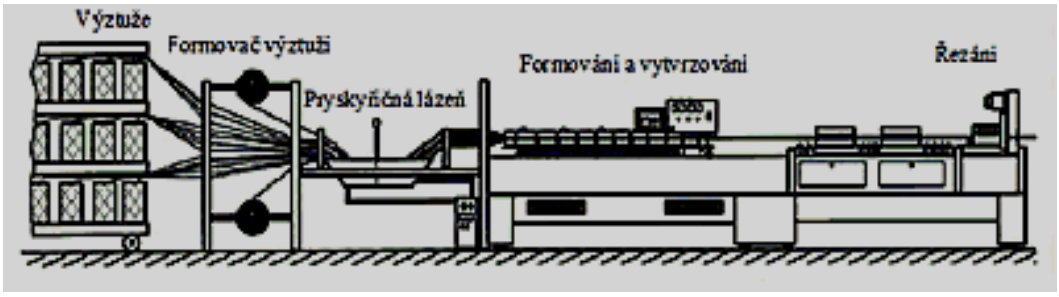
Hlavně pro duté, rotačně symetrické součásti se využívá metoda navíjení spojitých vláken na vhodnou formu a současné nebo následné zalití polymerem. Tímto způsobem je možné vyrobit i značně velké součásti. [7]



[7]

Obrázek 2 – princip výroby kompozitů navíjením spojitých vláken na jádro

Pro výrobu různých profilů z plastových kompozitů se spojitými vlákny byla vyvinuta speciální metoda výroby zvaná *pultruze.* Jedná se o kontinuální proces výroby vyztužených plastů různých tvarů a délek. Technologie výroby je založena na tažení svazků vláken, rohoží a tkanin (výztuže) pryskyřičnou lázní, kde dochází k prosycení výztuže. Pryskyřičná lázeň může obsahovat barviva, plniva, retardéry hoření popř. další přísady pro zlepšení vlastností. V další fázi pultruze je prosycená výztuž vedena do formy podle požadovaného výsledného tvaru a zároveň je celý kompozit vytvrzen v kontinuální vytvrzovací hlavě. Nakonec je profil rozřezán na požadovanou délku. Metoda je plně automatizovatelná a velmi produktivní. [7,8]

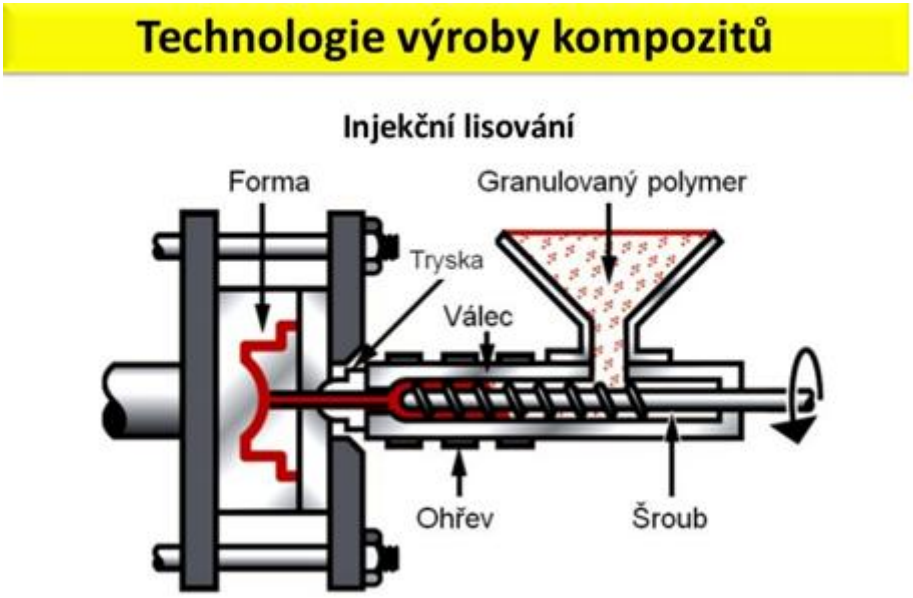


[7]

Obrázek 3 – schéma pultruze

1.4.3 Vstřikování a vyfukování - užití nespojitých vláken

Mnoho výrobců polymerů dodává přímo granulát polymeru s vlákny v jednotlivých granulích, ať už termoplastů nebo i reaktoplastů. Tavenina plastu má během zpracování (např. vstřikování) zpravidla relativně vysokou viskozitu. Díky tomu se jednotlivá vlákna orientují ve směru toku taveniny, takže je možné dosáhnout částečné orientace vláken ve výrobku, případně tuto orientaci ovládat vhodným uspořádáním toku taveniny. [7]



[31]

Obrázek 4 – vstřikování polymerních kompozitů

2 POLYURETANY

Polyuretan (PUR) je polymer složený z řetězce organických jednotek spojených vazbami karbamátu (uretanu). Může vzniknout více způsoby, ale průmyslově je využívaná reakce isokyanátových skupin se sloučeninami, které obsahují aktivní vodík, jako jsou – COOH, -OH, $-NH_2$.

Polyuretany jsou díky svým vlastnostem používány v mnoha odvětvích a jejich použití se nadále rozšiřuje s vývojem nových druhů a snižováním ceny. Používají se například v automobilovém průmyslu (těsnění, pružné manžety), v důlním průmyslu (jako součástky na pásové dopravníky, čerpadla, mlýny), jako podložka při tlakovém tváření kovů apod.. Nejdůležitější vlastností polyuretanů je jejich vysoký modul pružnosti v rozmezí tvrdostí 85 a 95 Shore A a při tom nejsou sníženy jejich elastické vlastnosti.

Polyuretany jsou použitelné v rozmezí teplot – 30 až 80° C. Omezeně snesou i teploty do 100° C, ale jen po krátkou dobu. Vyšší teplota výrazně zkracuje jejich životnost následkem odbourávání. [9,10,11]

2.1 Historie polyuretanu a jeho výroba

Historie PUR sahá před II. světovou válku do Centra výzkumu v Leverkusenu (Německo), kde ho vynalezl profesor Dr. Otto Bayer společně se svými spolupracovníky. Cílem bylo vyvinout vlákna stejných nebo podobných vlastností, než má nylon. Byly vyvinuty lineární polyuretany a v roce 1941 se začaly vyrábět ve dvou typech: „Perlon U" se používal k přípravě syntetických vláken a žíní a z „Igamidu U" se připravovaly plasty. Uplatnění PUR se našlo také při výrobě lepidel, pěnových hmot, laků a nátěrových hmot atd. O praktické uplatnění plastických hmot se zajímaly také USA.

Již v roce 1937 byla skupině kolem Otty Bayera udělena patentová práva, ale až později roku 1952 byl započat výzkum a následná aplikace. Roku 1954 se německá společnost Bayer spojila s americkou firmou Monsanto a vznikla společnost Mobay. Do Spojených států tak byly přeneseny jak německé technické zkušenosti, tak také potřebná zařízení.

[10,12]

Výroba polyuretanu

Polyuretany vznikají reakcí isokyanátů s alkoholy, uretany = estery kyseliny karbamové:

[11]

V praxi se musí reakce izokyanátů s polyhydroxisloučeninami provádět v bezvodém prostředí, jelikož může dojít k odštěpení CO_2 a ke vzniku močovinových vazeb. Reakce probíhají kvantitativně, za silného tepelného zbarvení, kdy nevznikají žádné vedlejší produkty. Kombinací různých polyisokyanátů s polyalkoholy se dají připravit produkty nejrůznějších vlastností.

Základními surovinami pro výrobu PUR jsou polyisokyanáty, polyoly, extendery a katalyzátory. V literatuře je uváděno, že 95 % produkce polyuretanů je založeno na aromatických polyisokyanátech, z toho dominují toluen-diisokyanát (TDI) a difenylmethan-diisokyanát (MDI). TDI se používá pro výrobu měkké pěny, zatímco MDI na výrobu tvrdé pěny. [11]

2.2 Druhy polyuretanů

Polyuretany se dělí do několika skupin, a to na základě jejich struktury a možnosti jejich použití.

Lineární polyuretany

Tyto PUR patří mezi první obchodně dostupné a jsou reprezentovány pod názvy Igamid U a Perlon U. Ve své struktuře jsou podobné polyamidům, oproti nim jsou ale méně krystalické a vázané jen uratanovými vazbami. Např. Perlon U, připravený na bázi hexametylendiisokyanátu a 1,4- butylenglykolu má složení:

-O-CO-[-NH-$(CH_2)_6$- NH-CO.O$(CH_2)_4$O-CO-]-$_n$NH-$(CH_2)_6$NH-

Jeho bod tání je asi 180° C. Lze dobře zvlákňovat a orientovat, přičemž dosahuje pevnosti až 250 MPa při protažení v rozmezí 8-12%. Vzhledem k tomu, že vlastnosti lineárních polyuretanů jsou velmi podobné polyamidům, tak se jako vstřikovací hmoty používají poměrně málo. [9,13]

Licí polyuretany

Představují největší podíl z pevných polyuretanů. Vytváří dvousložkový systém, složený z diisokyanátodifenylmetanu a polyolu (ten řídí výslednou tuhost délkou řetězce). Používá se i přísada zeolity => vytvoří se 50% ní suspenze (jako ochrana proti zpěnění při aplikaci) v ricinovém oleji vážou H_2O tak, že nereaguje s –NCO a tudíž nedochází k uvolnění CO_2.

[9,11]

Pozn. Zeolit je přírodní kámen, který vypadá jako velmi porézní houba (s různě velkými otvory). Nejmenší otvory mají velikost molekul. Dokáže absorbovat určité sloučeniny a funguje na bázi výměny iontů.

Termoplastické polyuretany

Chemicky jsou podobné licím polyuretanům, v mnoha případech obsahují volné isokyanátové skupiny, které vytváří slabé síťování. Diisokyanáty jsou voleny takové, aby vytvářely termofilní síťování, takže při teplotách zpracování kolem 160° C se vazby ruší a materiál se chová jako termoplast. Po ochlazení se příčné vazby opět obnoví. Jejich výhodou je rychlé a levné tvarování vstřikováním, vytlačováním, válcováním a vyfukováním. [9,13]

Porézní polyuretany

Většina tuhých polyuretanů má objemovou hmotnost v rozmezí 1 100 až 1 300 kg/m^3, měkké a tvrdé polyuretanové pěnovky mají objemovou hmotnost mezi 20 až 200 kg/m^3. Tuhé polyuretanové elastomery mohou být ovšem připraveny jako porézní se specifickou hmotností 350 až 650 kg/m^3. Jedná se o materiály, které jsou měkčí a ohebnější formou tuhých polyuretanů, ze kterých jsou odvozeny, ale nejsou srovnatelné s běžnými polyuretanovými pěnovkami.

Jako nadouvadlo se u nich používá CO_2 vyvinutý reakcí vody s diisokyanátem, a také jiných nadouvadel. Dále se může použít nízkovroucí kapalina, která se při zahřátí odpaří a vytvoří tak póry. [9,13]

Stříkatelné polyuretany

Používají se u složitých a velkých předmětů, kde by použití licích PUR dělalo potíže.
Stříkání je prováděno za zvýšené nebo pokojové teploty, kdy lze za použití vhodných katalyzátorů dosáhnout nánosů tloušťky až 1,3 mm. Od běžných polyuretanových nátěrových hmot se liší nepřítomností rozpouštědla. [13]

2.2.1 Termoplastický polyuretan (TPU)

Jedná se o lineární nebo málo zesíťovaný PUR, který má podobné charakteristické vlastnosti jako jiné plastické hmoty. Polyuretanové elastomery spojují vlastnosti kaučuků, termoplastů a termosetů.

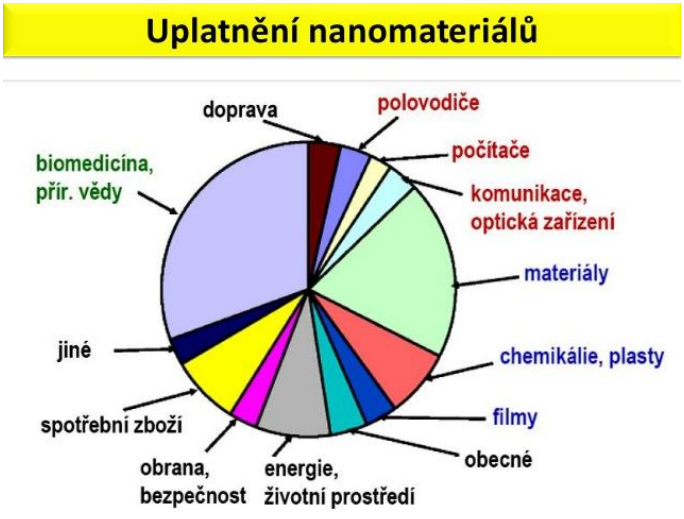
TPU mají vysokou odolnost proti obrušování, vůči olejům, tukům, rozpouštědlům a také extrémní odolnost proti povětrnostním vlivům, v kombinaci s vysokou elasticitou. Ovšem neodolávají působení horké vody a hydrolyzujících kapalin a při teplotách nad 75° C dochází ke zhoršení jejich mechanických vlastností. [14]

3 NANOMATERIÁLY

Nanomateriály se vyznačují tím, že mají alespoň jeden rozměr menší než 100 nm. Velmi známým příkladem nanomateriálů jsou saze, které jsou vyráběny nedokonalým spalováním organických látek bohatých na uhlík. Jsou to částice amorfního uhlíku o velikosti 10 - 500 nm. Průmyslová výroba sazí je stará více než 100 let. Celosvětově se jich vyrobí asi 6 mil. tun a patří k jednomu z dosud nejpoužívanějších nanomateriálů. Přibližně 90% vyrobených sazí se používá v gumárenském průmyslu a pro výrobu technické pryže (hadice, řemeny, pryžové kabely, barvy aj.). Nanomateriály se uplatňují i v jiných oblastech.

Použití nanomateriálů v konstrukci chemických senzorů a biosenzorů umožňuje nové technologie signální transdukce (*signální transdukce = obecný mechanismus přenosu informace mezi buňkami jednotlivých soustav*), jednoduché a rychlé analýzy s vysokou citlivostí a selektivitou, jakož i analýzy in vivo.

V posledních deseti letech je vyvíjeno enormní úsilí v oblasti základního výzkumu, zejména v oblasti nanoelektroniky. Některé objevy ve fyzice, např. objev obří magnetické rezistence (GMR) ve vrstvách rozměru nanometrů, vedl již k praktickému využití jevu při konstrukci senzorů nové generace, které se využívají při vyšetření nádorových onemocnění mozku, dále ke konstrukci proudových senzorů nebo tenzometrů. [1,15]



[31]

Obrázek 5 – uplatnění nanomateriálů

3.1 Uhlíkové nanotrubice

Uhlíkové nanotrubice (CNT) byly objeveny v r. 1991, profesorem Sumio Iijimou. Jsou tvořeny válcovým grafitovým listem složeným z uhlíku ve tvaru šestiúhelníků. Nejvýznamnějšími vlastnostmi uhlíkových nanotub jsou obrovská pevnost v tahu, vysoká tepelná a elektrická vodivost, vysoká tepelná odolnost, což je shrnuto v následující tabulce: [16]

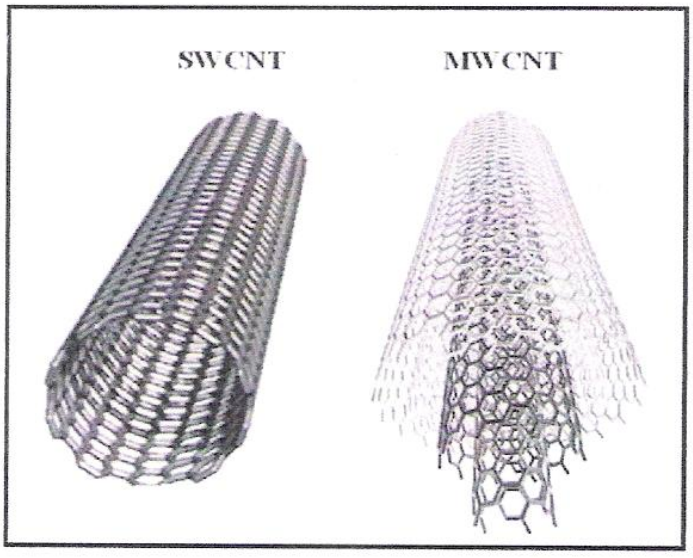
Vlastnost	Hodnota	Jednotka
Pevnost v tahu SWNT	13 – 53	GPa
Pevnost v tahu MWNT	až 150	GPa
Maximální prodloužení	14 – 16	%
Youngův modul	~ 1	TPa
Hustota	1 300 – 2 200	kg/m^3
Velikost aktivního povrchu	$1 – 5.10^5$	m^2/kg
Nejvyšší proudová hustota	$\sim 10^{14}$	A/m^2
Měrný elektrický odpor	$\sim 10^{-2}$	Ω/m
Tepelná vodivost podél NT	2000 – 4000 (6600)	W/m.K
Tepelná stabilita na vzduchu	do 600	°C
Tepelná stabilita ve vakuu	do 2800	°C

[7]

Obrázek 6 – vlastnosti uhlíkových nanotrubic

Existuje několik druhů uhlíkových nanotubic, které mají odlišné vlastnosti. Například mechanická pevnost *jednostěnné nanotuby* SWCNT (Single Wall Carbon NanoTube) se při vakanci (pozn. vakance = neobsazený uhel mřížky) jediného C atomu sníží o 30%. Současně tyto vakance zvyšují elektrickou vodivost nanotub. Naopak nejvyšší pevnosti dosahují dvoustěnné nanotuby DWCNT (Double Wall Carbon NanoTube), které jsou tvořeny dvěma sbalenými listy grafenu. [16,17]

U *mnohostěnných nanotubic* MWCNT (Multi Wall Carbon NanoTube), složených z grafenových koaxiálních válců uspořádaných kolem centrální dutiny jádra se vzdáleností vrstev 0,34 nm dochází k poklesu mechanické pevnosti a postupně se přibližují vlastnostem grafitu [16,17]



[16]

Obrázek 7 – schéma jednostěnných a mnohostěnných nanotub

3.1.1 Mechanické vlastnosti

Vzhledem k tomu, že C-C kovalentní vazby patří mezi nejsilnější vazby v přírodě, na základě struktury dokonalého uspořádání těchto nanotrubic vytváří velmi odolný materiál s velmi vysokým poměrem síla: hmotnostní poměr. Mechanické vlastnosti různých typů CNTs byly důkladně studovány v teoretických a experimentálních studiích. V roce 1993, Overney et al. nejprve vypočetl tuhost krátkých SWCNTs a vypočítaný Youngův modul byl odhadnut do asi 1500 GPa, podobně jako u grafitu. Experimentální výzkumy prokázaly vyjímečné mechanické vlastnosti jednotlivých nanotrubic s Youngovým modulem přes 1 TPA a pevnost v tahu 10 až 200 GPa. [18,19]

3.1.2 Elektrické vlastnosti

Elektronické vlastnosti uhlíkových nanotrubic jsou velmi úzce spojeny s jejich strukturou. V závislosti na chirálním vektoru mohou být SWCNT buď kovově vodivé, nebo polovodivé. U MWCNT je předpoklad, že alespoň jedna vrstva nanotrubice má vodivý charakter.

Rozdíly ve vodivosti jsou tedy způsobeny molekulární strukturou, kde natočení grafenové vrstvy ovlivňuje směr vodivostních pásů. Malá změna v chiralitě může například přeměnit nanotrubici z vodivé na polovodivou. Bylo prokázáno, že elektrický odpor CNT nezávisí na jejich délce.

Elektrická vodivost je pro SWCNT i MWCNT stejná a uvádí se v rozmezí $10 – 10^3$ S/m při 300 K. [18,20]

3.2 Výroba nanotub

Historicky mezi nejstarší způsob přípravy nanotub patří *metoda elektrického výboje* mezi grafitovými elektrodami. Touto technologií je produkována směs uhlíkových nanomateriálů, včetně fullerenů, kde podíl směsi jak SWCNT a MWCNT tvoří kolem 30% získávaného materiálu. Pro zvýšení podílu tvorby uhlíkových nanotub se přidávají do uhlíkového materiálu elektrod kovové částice katalyzátorů, především Fe, Co, Ni a další, které slouží jako zárodečná místa růstu jednotlivých nanotub ze zplyněného grafitu. Nicméně použití katalyzátorů zhoršuje proces čištění výsledné směsi uhlíkových materiálů a získané CNT navíc prokazují řadu strukturních defektů.

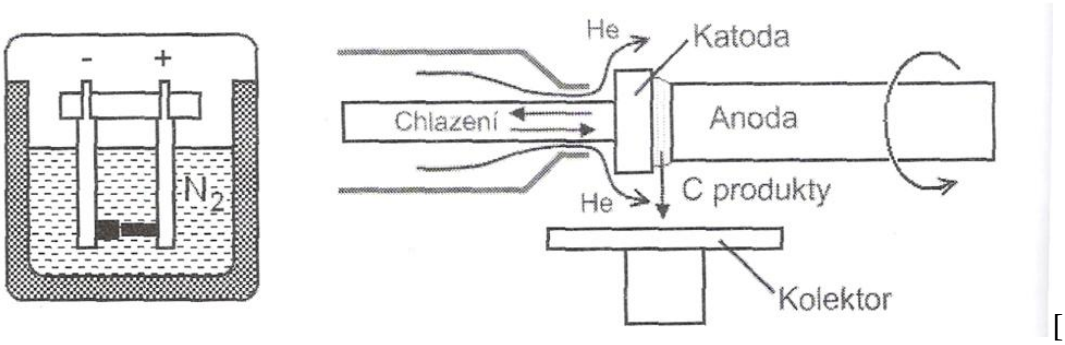
Pro dosažení tvorby nanotub daných parametrů, je potřeba přesně nastavit parametry celého procesu, kam patří teplota a homogenita vytvářeného náboje, čistota a homogenita elektrod a dodržení přesného poměru směsi plynů.

Za těchto podmínek lze mezi dvěma grafitovými elektrodami tvořit multivrstvé nanotuby o vnitřním průměru 1-3 nm a vnějším průměru do 10 nm. Pro vytvoření vysoce čistých nanotub bez přítomnosti defektů se používá metoda obloukového výboje řízeného magnetickým polem mezi vysoce čistými (až 99,999%) grafitovými elektrodami. V tomto případě získáváme MWCNT s čistotou okolo 95% a proces čištění není nutný.

Množství získávaného materiálu těmito obloukovými metodami je relativně malý, a proto byly vyvinuty účinnější metody tvorby MWCNT. Mezi takové metody patří *metoda výboje s rotující plazmou*, kdy mezi stabilní chlazenou katodou a rychle rotující anodou dochází

vlivem pasivních odporů v mezní vrstvě plazmy k rotaci a homogenizaci výboje a vlivem odstředivých sil k separaci vznikajících nanotub na kolektor mimo vlastní výboj. Za teplot v rozmezí 1000-1500° C lze získat velké množství MWCNT s čistotou mezi 60-90%.

Další komerčně úspěšnou metodou výroby MWCNT je *syntéza CNT výbojem v kapalném dusíku.* V tomto případě byla dosažena čistota získávaných CNT až 70%.
Na obrázku vlevo je znázorněna výroba výbojem v dusíku, vpravo metoda výroby rotujícího náboje: [7]



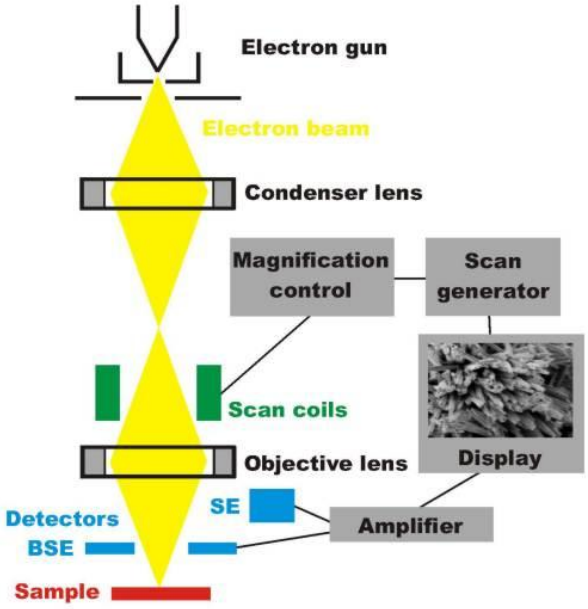
[7]

Obrázek 8 – schéma principu výroby MWCNT

4 CHARAKTERIZAČNÍ METODY CNT

4.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

V současnosti je SEM jedna z nejpoužívanějších metod studia topografie povrchu materiálů. Místo názvu skenovací můžeme v literatuře objevit i označení rastrovací nebo řádkovací. Název je odvozen od způsobu skenování povrchu materiálu (svazek primárních elektronů se pohybuje po ploše vzorku v tzv. řádcích). „Scanning Electron Microscope“ (SEM) byla patentována v roce 1934. Komerčně se začala požívat až kolem roku 1965. [21,22]



[22]

Obrázek 9 – skenovací elektronový mikroskop

Elektrony jsou emitovány buď žhavou wolframovou katodou, nebo autoemisní tryskou a přitahovány směrem k anodě (kladný pól). Prolétají jejím kruhovým otvorem, v němž jsou urychleny a směřují do soustavy elektromagnetických čoček. Soustava je tvořena kondenzorovými a objektivovou čočkou. Čočkami soustředěný svazek primárních elektronů je před dopadem na povrch vzorku rozpohybován párem vychylovacích cívek, což mu umožňuje snímat povrch vzorku po řádcích. Rychlost snímání je obvykle 25 obrazů za sekundu. [21,22]

Vzorky, využívané pro SEM musejí mít nulový obsah vody. Je to z toho důvodu, že by v prostředí vakua docházelo k bouřlivému uvolňování molekul vody a následným degradačním reakcím uvnitř vzorku. Povrch nesmí být znečištěn a musí být stabilní v prostředí vakua při působení záření.

SEM má v mnoha ohledech lepší vlastnosti než transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Příprava vzorku je jednodušší - není nutné vzorek řezat na tenkou vrstvu. Můžeme dosáhnout širokého spektra využitelných zvětšení (~ 20-100 000x).

Nevýhodou zůstává, že vzorek je stále vystaven působení vakua, což znamená celkovou dehydrataci vzorku. [21,22]

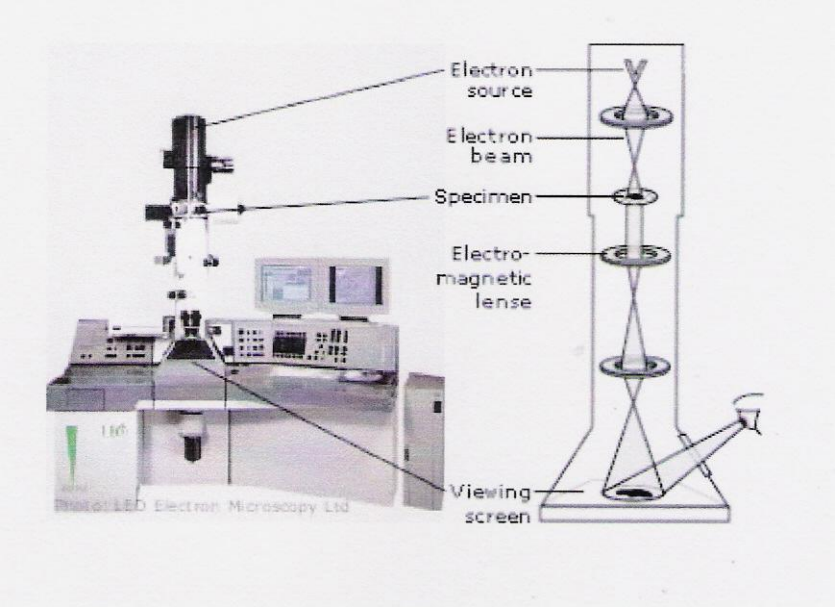
4.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Jednoduché TEM existovaly již kolem roku 1930 a brzy se zjistilo, že mají lepší rozlišení než světelné mikroskopy. První transmisní elektronový mikroskop postavil Ernst Ruska v rámci své doktorské práce v roce 1933 a díky významu svého objevu společně s Gerdem Binnigem a Heinrichem Roherem získali Nobelovu cenu za fyziku. První komerčně dostupný TEM poté Ernst Ruska vytvořil při svém působení ve fy. Siemens v roce 1939.

TEM je obdobou světelného mikroskopu. Světelný zdroj optického mikroskopu je zde nahrazen zdrojem elektronů (elektronovým dělem), skleněné čočky jsou nahrazeny čočkami elektromagnetickými a místo okuláru je použito fluorescenční stínítko. Celá dráha elektronů od elektronového děla až po stínítko musí být ve vakuu, což je hlavní rozdíl mezi světelným a elektronovým mikroskopem. Nutnost vakuového prostředí, spolu s potřebou silného elektronového paprsku výrazně omezuje typy vzorků, které mohou být sledovány.

Vzorky pro TEM nesmí obsahovat vodu, protože v mikroskopu jsou vystaveny vysokému vakuu a z mokrých preparátů by se voda bouřlivě uvolňovala. To by vedlo k jejich degradaci. Druhou podmínkou je, že tloušťka vzorku nesmí překročit 100 nm. Silnějšími vzorky elektrony neprojdou, a pokud ano, je obraz zatížený značnou chromatickou vadou a nelze jej zaostřit. [21,23,24]

Dále je možné použití také mikroskopů s vysokým rozlišením High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), které jsou schopny dosáhnout rozlišení až 0,08 nm.



[24]

Obrázek 10 – transmisní elektronový mikroskop

5 SENZORY

5.1 Význam senzorů

Systémy automatického řízení a informatiky se neustále rozvijí a aplikují v průmyslu, službách, ve zdravotnictví, ve vědě i v domácnostech. Tyto systémy mají své funkce založené na kvalitních vstupních datech a informacích, tj. na kvalitním podsystému měření nebo snímání.

Senzor je funkční prvek tvořící vstupní blok měřícího řetězce, který je v přímém styku s měřeným prostředím. Citlivá část senzoru je občas označována jako čidlo. Senzor jako primární zdroj informace snímá sledovanou fyzikální, chemickou nebo biologickou veličinu a dle určitého definovaného principu ji transformuje na měřicí veličinu - nejčastěji na veličinu elektrickou. Dále existují senzory, u nichž je neelektrická veličina přímo transformována na číslicový signál. [25]

5.2 Rozdělení senzorů

Senzory pracují podle různých fyzikálních nebo fyzikálně chemických, mechanických a dalších principů. Dělíme je do několika skupin:

- *Dle měřené veličiny*:

senzory teploty, tlaku, průtoku, radiačních veličin ve viditelném, infračerveném a jiném spektru, mechanických veličin (posunutí, rychlosti, zrychlení, síly, mechanického napětí aj.), senzory pro analýzy látek, kapalin a plynů, senzory elektrických a magnetických veličin atd.

- *Dle fyzikálního principu:*

senzory odporové, indukční, kapacitní, magnetické, piezoelektrické, pyroelektrické, optoelektronické, chemické, biologické aj.

- *Dle styku senzoru s měřeným prostředím:*

bezdotykové, dotykové

- *Dle výrobní technologie:*

elektromechanické, mechanické, pneumatické, elektrické, elektronické, elektrochemické, polovodičové, mikroelektronické, optoelektronické atd.[25]

Další dělení může být na aktivní a pasivní senzor.

Aktivní senzor je takový senzor, který se působením snímané veličiny chová jako zdroj elektrické energie.

Pasivní senzor je senzor, u kterého je nutné elektrickou veličinu (indukčnost, kapacitu, odpor) dále transformovat na analogový napěťový nebo proudový signál, přičemž měřicí veličinou je amplituda, kmitočet, fáze aj. Pasivní senzory musíme na rozdíl od aktivních senzorů napájet [25]

5.3 Sondy a senzory na bázi CNT

Pro zobrazovací metody se používá jediná MWCNT, která je připojená k hrotu na konci skenovací sondy mikroskopu. Vzhledem k tomu, že MWCNT hroty jsou vodivé, mohou být použity v STM (Scanning Tunnelling Microscope), AFM (Atomic Force Microscopy) nástrojích, ale i v dalších skenovacích sondách. Výhodou CNT hrotu je jeho štíhlost a možnost zobrazit obrysy (např. velmi malé, praskliny hluboko pod povrchem), což je téměř nemožné s hroty kovovými. Bio-molekuly jako jsou DNA, mohou být rovněž zobrazovány s vyšším rozlišením pomocí CNT hrotů. MWCNT a SWCNT hroty byly použity také k zobrazení biologických molekul jako je beta-amyloid (ve výzkumu v souvislosti s Alzheimerovou chorobou).

CNT se díky malým rozměrům, vysoké mechanické pevnosti, pružnosti (schopnosti snadno se ohýbat elasticky) a vysoké vodivosti staly nepostradatelné jako senzory.

Nedávné výzkumy také ukázaly, že CNT mohou být použity jako miniaturizované chemické senzory. Elektrický odpor SWCNT je citlivý na přítomnost molekul plynů jako NO_2, NH_3 a O_2. Sledováním změn vodivosti CNT je přesně určována přítomnost těchto plynů.

SWCNT jsou používány jako výhodná plynová čidla díky jednodimenzionální elektronové struktuře se všemi atomy umístěnými pouze na povrchu.

Široká škála senzorů byla vyvinuta na bázi skelných uhlíkových elektrod, modifikovaných pomocí CNT, CNT zapuštěných do vodivé polymerní matrice. Mnoho snímacích metod zahrnuje imobilizační enzymy na CNT elektrodě, a to buď prostřednictvím elektrostatických sil, nebo prostřednictvím kovalentního připojení. Detekce glukózy byla hlavní impulzem rozvoje elektrochemických biosenzorů. Většina elektrochemických

detektorů glukózy využívá enzymu glukózy oxidázy (GOx), který poté katalyzuje oxidaci β-D-glukózy na D-glukono-1,5-lakton s peroxidem vodíku (H_2O_2), jako vedlejším produktem reakce. Generovaný H_2O_2 je pak oxidován na elektrodě a detekován měřením průtoku proudu. První senzor využívající takovou konfiguraci byl vyroben Sotiropoulem a Chaniotakisenem pomocí vícevrstvých uhlíkových nanotrubic (MWNTs) ukotvených přímo na elektrodě. Přístroj byl vyroben adsorbcí GOx do skupin karboxylových kyselin funkcionalizovaných na MWNTs. Vědci Wang a Musameh zapouzdřili MWNTs v teflonové matrici spolu s GOx na sklouhlíkové elektrodě, a prokázaly výrazné zvýšení citlivosti detekce glukózy v porovnání s obdobným zařízením vyrobeným s grafitem.

Jiným příkladem jsou elastické materiály zahrnující polymerní compozity s vodivými plnivy a extrémně tenkými kovovými filmy na pružném elastickém podkladu. V takových roztažných zařízení jsou samotné funkční materiály přímo vystaveny napětí, a tím nataženy. Tato funkce dává příležitost pro měření deformace v závislosti na změně výkonu zařízení pro sledování pohybu, například lidského těla.
Tímto způsobem byl v Japonsku realizován nový napěťový senzor, který dokáže odolávat napětí až 280%, s vysokou životností (10000 cyklů při 150% napětí), rychlou odezvou (doba zpoždění 14 ms) a nízkým tečením (3,0% při 100% zátěži).
Tyto vlastnosti umožňují využití materiálu k přesnému sledování rychlého pohybu člověka ve velkém měřítku, jak bylo ukázáno implantováním různých tenzometrických senzorů do oblečení, které se nosí na kůži a jejich následným používáním k detekci pohybu, psaní na klávesnici, dýchání a fonace (řeči). [5,26,27,28,33]

Obrázek 11 – upevnění tenzometrického senzoru na koleni

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo připravit disperzi čistých MWCNT za použití k tomu vhodných povrchově aktivních látek a ultrazvukové sonikace.

Následně vyrobit polymerní kompozitní člen pomocí filtrace a lisování, citlivý na deformační podnět. Byla testována citlivost kompozitního materiálu z PUR/MWCNT na velikost vložené deformace a schopnost reagovat i na dynamickou deformační změnu.

Připravený senzor se následně testoval pomocí umístění na koleno dobrovolníka a sledovala se změna odporu v závislosti na různém pohybu.

6.1 Použité materiály

Mnohostěnné uhlíkové nanotrubice (MWCNT)

K přípravě kompozitu byly použity čištěné MWCNT vyrobené metodou CVD, od společností Sun Nanotech Co Ltd., Čína s čistotou větší jak 90% a dále MWCNT (Bayer C70) z Německa.

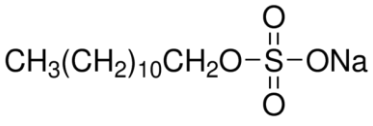
Polyuretan

Byl použit termoplastický polyuretan od fy. Bayer, Desmopan DP 2590A. Daný PUR je použitelný jak pro vytlačování, tak vstřikování. Neobsahuje žádné antihydrolýzní činidlo a je možné jej použít v aplikacích ve styku s potravinami. Je vysoce elastický s deformací při přetržení přibližně 440%.

Obsahuje max. 0,05% vody, teplota sušení se pohybuje v rozmezí 70-110° C.

Dodecylsulfát sodný (SDS)

Aniontová povrchově aktivní látka (dodána společností Sigma-Aldrich, Česká Republika).



[29]

Obrázek 12 – vzorec SDS

1-pentanol (amylalkohol)

Byl použit společně s SDS jako společně působící povrchově aktivní látka (dodán společností Sigma-Aldrich, Česká Republika). Jedná se o kapalinu charakteristického zápachu, rozpustnou v alkoholu a éteru, málo rozpustnou ve vodě.

Hydroxid sodný (NaOH)

Byl použit spolu s SDS pro úpravu pH na hodnotu 10. NaOH je silně zásaditá anorganická sloučenina.

6.1.1 Zařízení

Digitální multimetr RC UNI-T UT71C

Jedná se o digitální multimetr s funkcí měření odporu. Vstupní impedance pro DC nebo AC napětí: 10 MOhm, pro DC 400mV: 2.5 GOhm. S přesností měření 0,06%.

Ultrazvukové zařízení UP400S

Ultrazvukový homogenizátor UP400S je vhodný pro homogenizaci, deaglomeraci, emulzifikaci tekutin, proteinovou extrakci a další aplikace. Můžeme používat objemy od 5 do 4000 ml. S výkonem 400 W (frekvence 24 kHz) je nejsilnější mezi laboratorními ultrazvukovými homogenizátory. Časovač umožňuje předdefinovat dobu trvání sonikace. [30]

[30]

Obrázek 13 – ultrazvukové zařízení

7 PŘÍPRAVA KOMPOZITU

7.1 Příprava vodné disperze MWCNT

Vodná disperze MWCNT byla připravena za použití 15,4 g SDS, který byl smíchán s 530 ml destilované vody. Dále bylo použito 8,0 ml 1- pentanolu a k úpravě pH na hodnotu 10 bylo použito 15 ml 1M NaOH. Jako poslední bylo přidáno 1,6 g MWCNT.
Disperze byla sonikována pomocí ultrazvukového zařízení UP400S po dobu 15 minut.
Sonikace (působení ultrazvukových vibrací) uhlíkových nanotrubic vede většinou k rozbití aglomerátů na menší shluky a k izolaci jednotlivých CNT.

7.2 Filtrace vodné disperze MWCNT

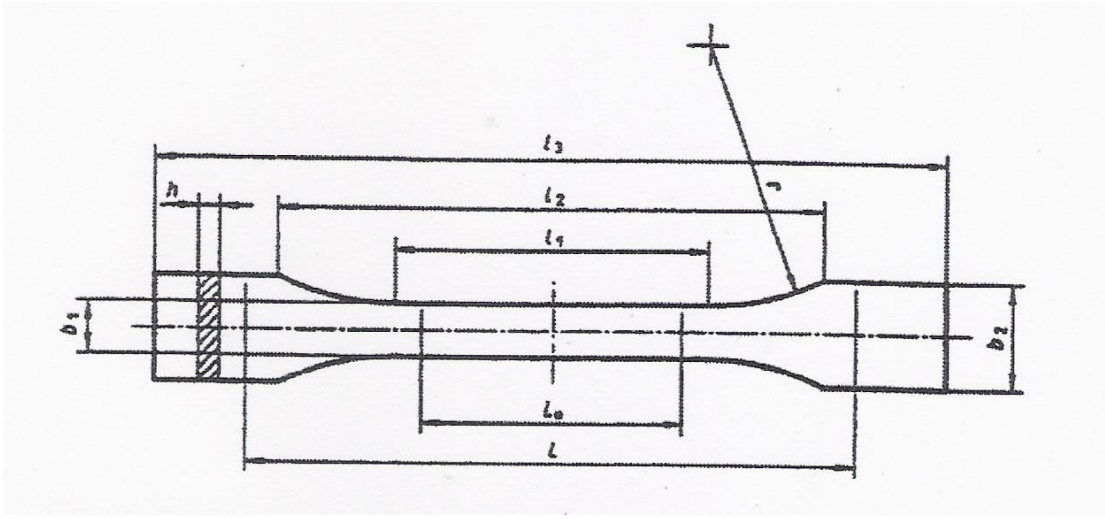
Vodná disperze MWCNT byla filtrována přes netkanou PUR filtrační membránu technikou vakuové filtrace. Tato metoda byla použita, aby vznikla MWNCT síť ze zapletených nanotrubic na porézní filtrační membráně. Zapletené MWCNT nejprve infiltrovaly do PUR filtru a poté co byl filtr zanesen, se MWCNT shromažďovaly na povrchu filtru, kde vytvořily souvislou vrstvu MWCNT-sítí. Následně byly několikrát promyty horkou destilovanou vodou a následně metanolem. Po filtraci byly PUR filtrem vyztužené MWCNT sítě umístěny do sušárny po dobu 24 hodin při 45 °C.
Tloušťka testovaného netkaného PUR filtru byla 25 μm. Tloušťka MWCNT sítě se pohybovala ~ 30 μm podle použitého množství disperze. PUR membrána byla vyrobena na zakázku ve fy. SPUR a.s. technologií elektrostatického zvlákňování z roztoku PUR.

7.3 Zalisování polyuretanu

Nejdříve byla vylisována destička z polyuretanu (Desmopan DP 2590A) při teplotě 175° C po dobu 8 minut. PUR filtrační membrána propletená s vrstvou MWCNT byla nalisována na destičku z PUR při 175° C po dobu 8 minut a následně ochlazen po dobu 3 minut. Během lisování se PUR filtrační membrána transformovala do formy tenkého PUR filmu.

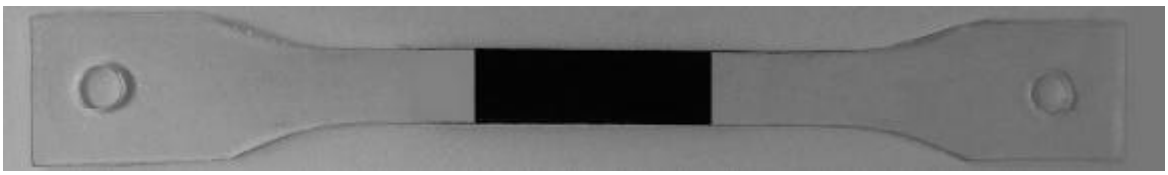
8 PŘÍPRAVA VZORKU

Vzorky pro testování citlivosti kompozitu byly připraveny nejdříve lisováním při 175 °C, kdy se vylisovala destička a následně se vysekly zkušební tělesa, podle normy ČSN EN ISO 3167. Zkušebním vzorkem byla oboustranná lopatička, do které byla vyvrtána na obou koncích díra pro uchycení daného vzorku do čelistí použitého zkušebního přístroje.



[32]

Obrázek 14 – zkušební těleso



Obrázek 15 – oboustranná lopatička s MWCNT senzorickou vrstvou

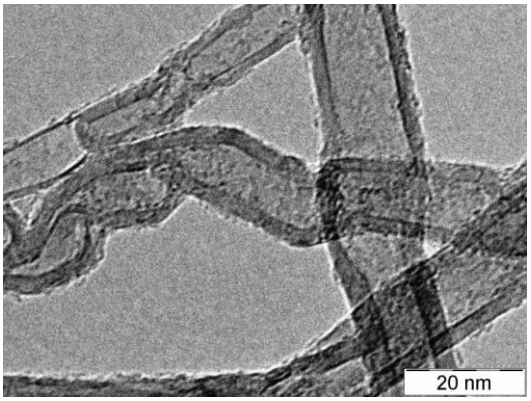
9 SEM A TEM ANALÝZA

9.1 TEM analýza

TEM analýzy bylo využito k e studování délky, tloušťky, počtu stěn a vad MWCNT. Průměr jednotlivých trubic je mezi 10 a 60 nm. Jejich délka je od desetin mikrometrů až 3 μm.

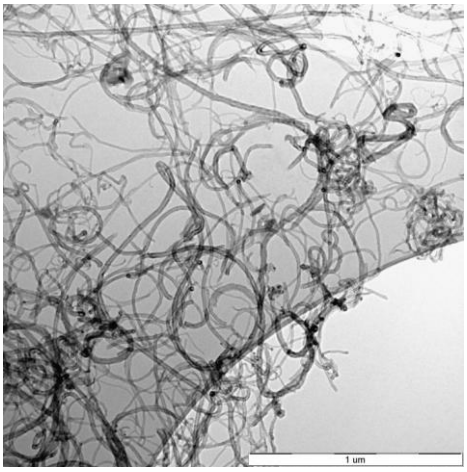
Na následujícím obrázku (obr.15) je názorně vidět, že MWCNT China se skládají z „graphenů“ („Graphene“ je jedna vrstva atomů uhlíku uspořádaných v šestiúhelníkové mřížce grafitu. „Graphene“ obsahuje jednoduché i dvojné vazby.[34]).

Vzdálenost mezivrstvy je kolem 0,35 nm. U viditelného mírně zvrásněného povrchu nanotubice může jít o hranu stočené CNT.



Obrázek 16 - HRTEM snímek shluku CNT (China

Na obr. 16 můžeme vidět reprezentativní vzorek nanotrubiček Bayer C70 uložených na uhlíkové mřížce. Jsou zde patrné menší shluky a izolované CNT, které vznikly rozbitím aglomerátů působením ultrazvukových vibrací. Jejich délka se pohybuje od desetin mikrometrů po cca 3 μm.



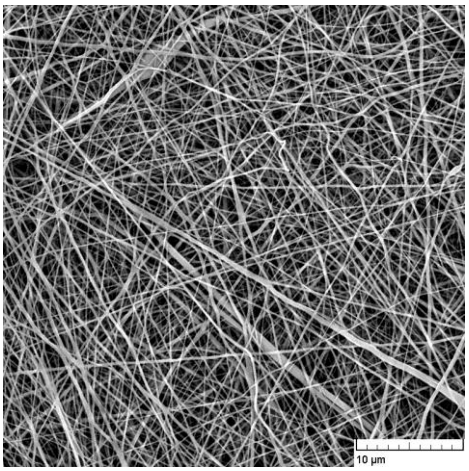
Obrázek 17- TEM snímek shluku CNT (Bayer)

9.2 SEM analýza

Struktura kompozitu obsahujícího nanotrubice byla pozorována skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM).

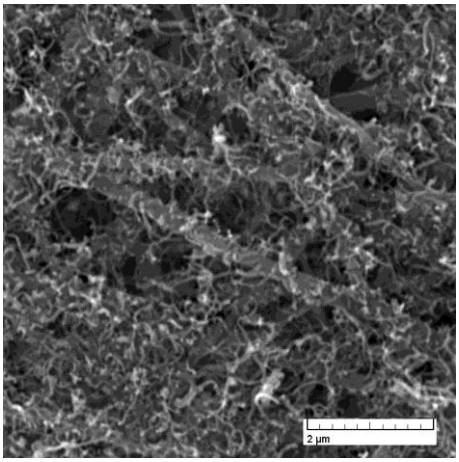
PUR/MWCNT kompozit byl připraven filtrační technikou, kdy byly sítě z mnohostěnných uhlíkových nanotrubic uloženy na PUR filtru jako filtrační koláč.

Z prvního snímku (Obr. 17) je patrná nahodile orientovaná struktura (typická pro netkané textilie) a křížení PUR nanovláken, kde černá místa znázorňují póry PUR membrány. Také můžeme pozorovat vrstvení nanovláken.



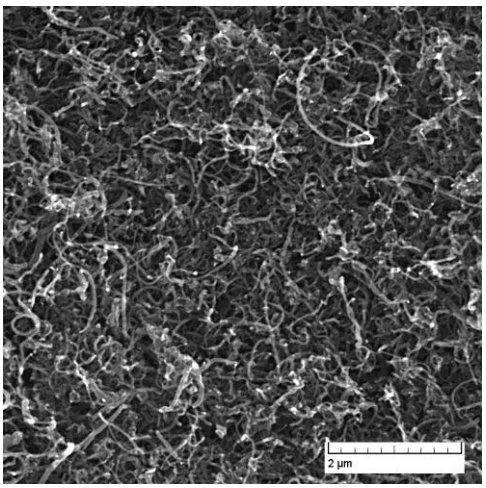
Obrázek 18 - SEM analýza PUR filtrační membrány

Na obr. 18 je počáteční fáze filtrace CNT (China) disperze přes PUR membránu, kdy jsou CNT zachycovány na PUR vláknech. Jsou zde viditelná světlá místa s větším nahuštěním nanotrubic a tmavá místa s menším nahuštěním CNT. To je způsobeno filtrováním připravené disperze obsahující nanotrubice v podobě menších shluků a izolovaných CNT. Zároveň lze pozorovat jejich vzájemné propletení.



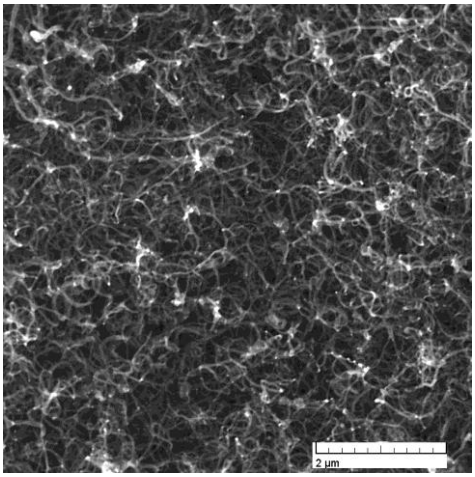
Obrázek 19 - SEM analýza počáteční fáze filtrace CNT (China) přes membránu

Obr. 19 ukazuje SEM snímek volného povrchu sítě ze zapletených uhlíkových nanotrubic Sun Nanotech. Na velmi malém povrchu je patrný velký shluk zapletených MWCNT.



Obrázek 20 - SEM analýza povrchu CNT vrstvy (China)

Na obr. 20 je SEM snímek volného povrchu sítě ze zapletených uhlíkových nanotrubic Bayer C70. Oproti CNT Sun Nanotech je vidět menší množství nanotrubic, což může být způsobeno větším výskytem vzduchu uvnitř struktury CNT , při použití stejného měřítka zobrazení.



Obrázek 21 - SEM analýza povrchu CNT vrstvy (Bayer)

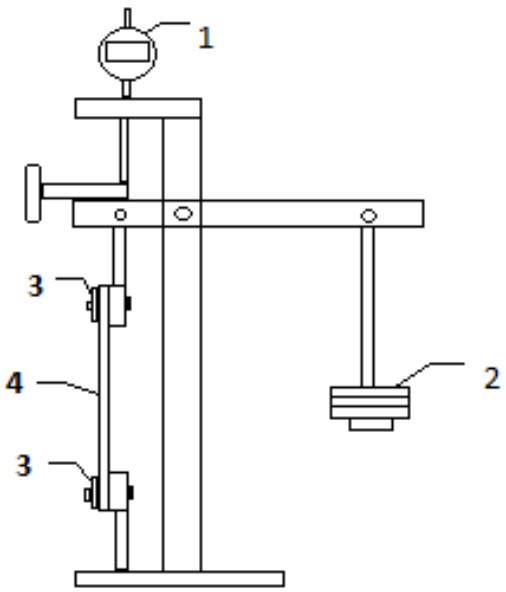
10 MĚŘENÍ

10.1 Testování citlivosti připraveného kompozitu

Všechny vzorky byly měřeny při konstantní teplotě, která byla 23°C v časovém rozpětí 300 sekund od vložení napětí. Po této době se postupně přidávalo závaží (v g). Na indikátoru bylo zaznamenáno prodloužení ΔL (v mm).

Testování bylo prováděno na zařízení pro měření krípu => měření změny délky vzorku na čase v cyklech zatížení (při konstantním napětí) / odlehčení, při postupně se zvyšujícím napětí. Vzorek byl opatřen měděnými elektrodami pro měření elektrického odporu vzorku (citlivé CNT vrstvy).

U všech vzorků se vždy postupně přidávala stejná řada závaží o hmotnostech 219g, 454 g, 594 g, 769 g a 1054 g, vyvolávající příslušné napětí ve vzorku.



1- indikátor
2- závaží
3- čelisti pro upnutí vzorku
4- vzorek

Obrázek 22 – zařízení pro vyvození krípové deformace vzorku

Nejdříve byl měřen kompozit, vytvořený z CNT Bayer C70, jehož záznam měření je na obr. 22. Daná struktura je citlivá na deformační podnět, jak je ovšem patrné z grafu, tak měření je vratné. Změna prodloužení je pouze kolem 7,5%, zatím co změna odporu při zatížení u daného kompozitu je kolem 25%.

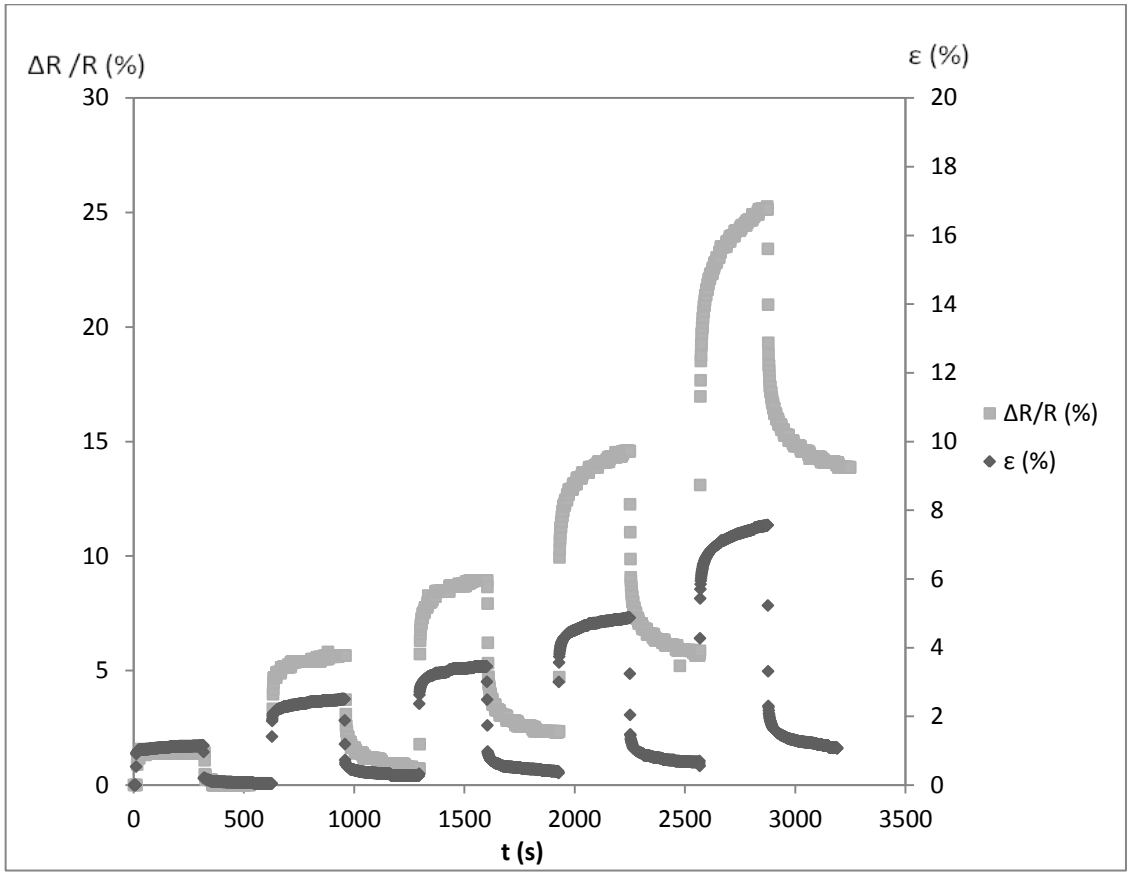
K výpočtu byly použity vztahy:

Poměrné prodloužení:

$\varepsilon_{(\%)} = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100$ kde : ΔL …změna délky vzorku; L_0 … počáteční délka vzorku

Relativní změna odporu senzorické vrstvy:

$S_{(\%)} = \frac{\Delta R}{R_0} \cdot 100$ kde: ΔR …změna odporu vzorku; R_0 … počáteční odpor vzorku



Obrázek 23- graf závislosti poměrného prodloužení vzorku a relativní změny jeho odporu na čase v průběhu 5-ti cyklů zatížení kompozitu PUR/CNT Bayer C70

Obr. 23 znázorňuje chování kompozitu složeného z uhlíkových nanotrubiček Sun Nanotech, které vykazovaly lepší vlastnosti oproti předchozímu kompozitu. Měření bylo opět vratné, se vzrůstající tendencí, kdy zkušební lopatička zůstala mírně protažena. CNT Sun Nanotech byly přibližně 2x citlivější, což se dalo vypočítat pomocí *citlivostního poměru* (gauge factor).

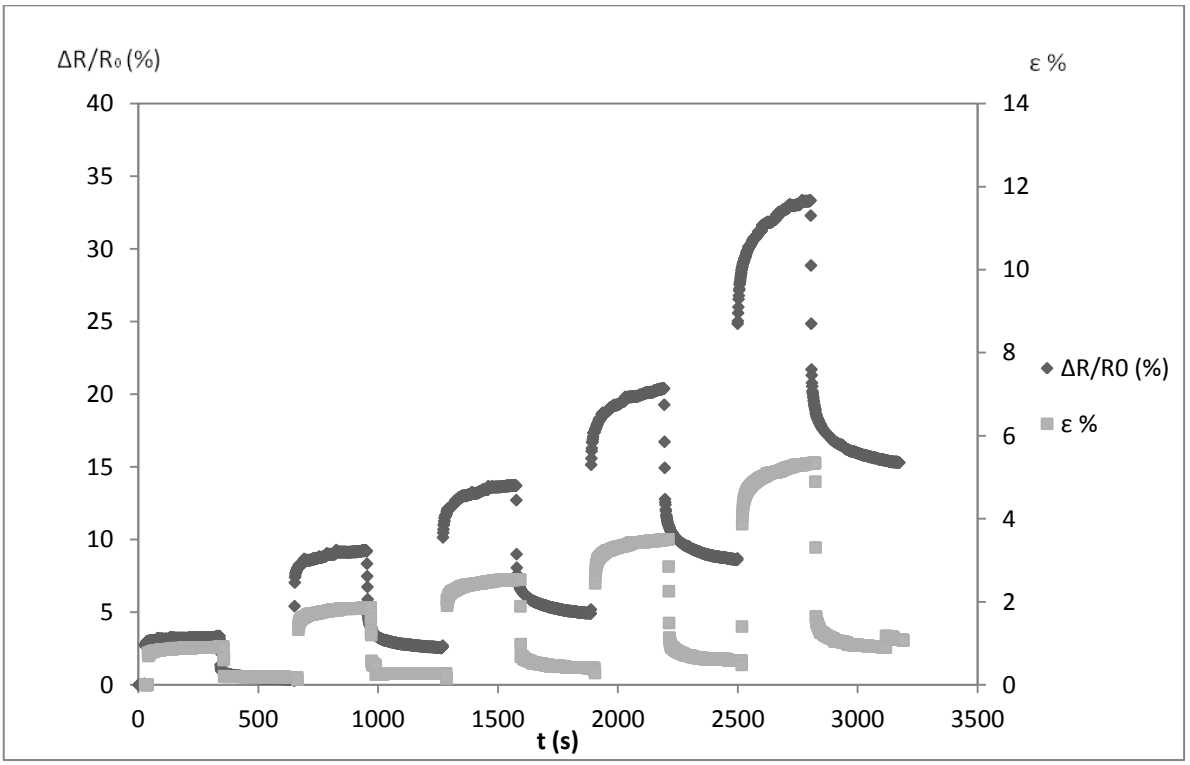
$$GF = \frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\varepsilon}$$

GF pro Bayera C70:

Při největší deformaci (7,4) je citlivost 25,1 => GF = 25,1 / 7,4 = 3,4

GF pro Sun Nanotech:

Při největší deformaci (5,3) je citlivost 33,0 => GF = 33,0 / 5,3 = 6,2



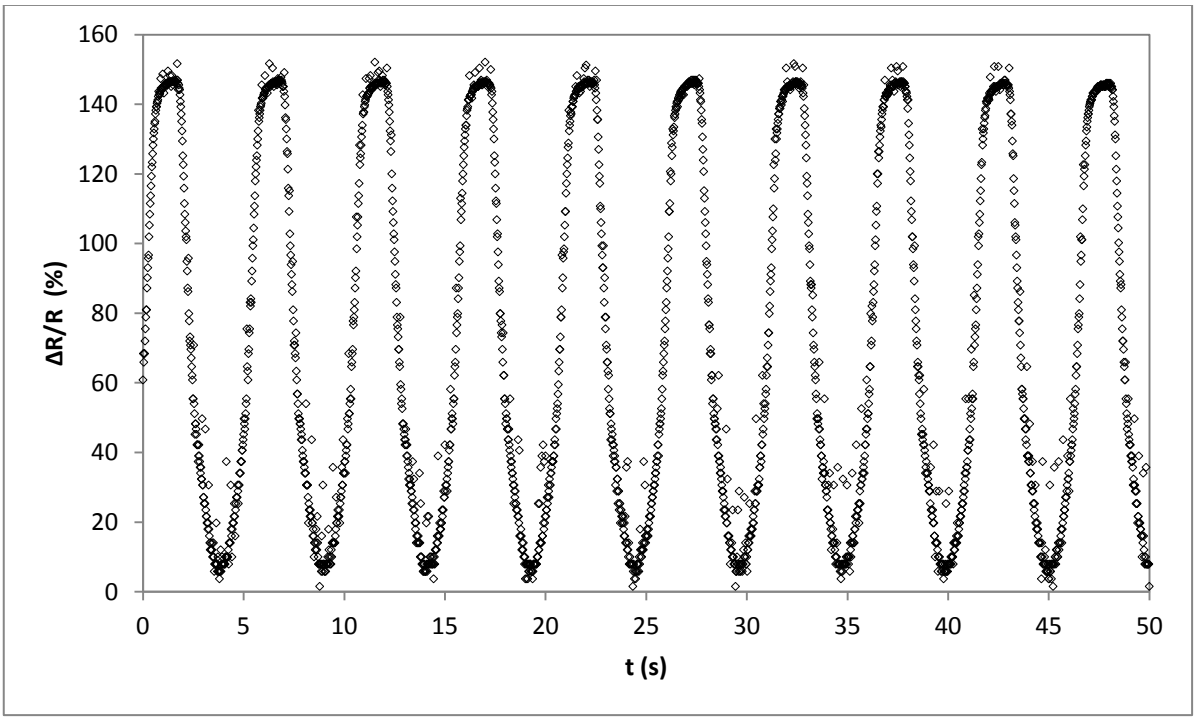
Obrázek 24 – graf závislosti poměrného prodloužení vzorku a relativní změny jeho odporu na čase v průběhu 5-ti cyklů zatížení kompozitu PUR/CNT Sun Nanotech

10.2 Dynamicko-mechanické namáhání kompozitu

Připravené lopatičky s kompozitem byly umístěny do měřícího zařízení, kde byl připojen motor, u něhož byla konstantní rychlost otáčení.

Prostřednictvím krípového zařízení opatřeného motorem byla vzorku udělena deformace se sinusovým průběhem. Vzorek byl natahován v rozmezí ε ~ 1-10% s frekvencí 1 Hz.

Grafy měly spojitý průběh ve tvaru sinusoidy. Na následujícím grafu (obr. 24) je zaznamenám průběh měření kompozitu vyrobeného z CNT Sun Nanotech, který vykazoval vynikající vlastnosti. Sinusoida byla bez nějakých odchylek, s max. změnou odporu kolem 150%.



Obrázek 25- odezva v relativní změně odporu na vložený sinusový deformační podnět kompozitu z CNT Sun Nanotech

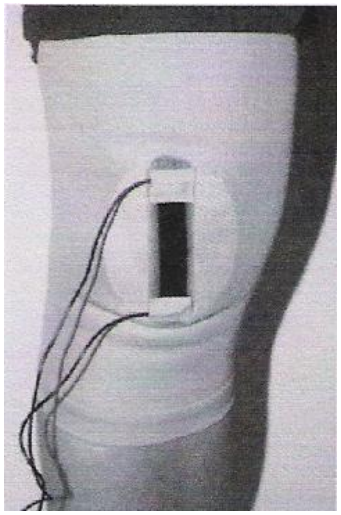
10.3 Testování senzoru pomocí bandáže

K měření detekce pohybu a následné citlivosti připraveného senzoru byla použita elastická bandáž na koleno (z polyamidu a elastomeru). Vyseknutá lopatička byla upravena tak, aby jako senzor byla použita pouze střední část, kde jsou zalisovány CNT.

K upevnění senzoru na bandáž byl použit roztok MIBK (methyl isobutyl keton) a DMF (dimethylformamid) v poměru 1:3. Senzor byl následně opatřen vývody, které vedly do měřícího přístroje, zaznamenávajícího změnu napětí (resp. následně přepočítanou na změnu odporu). Tímto způsobem byla detekována chůze, dřepy a „propínání“, které jsou popsány v dalších kapitolách.

Pro měření byly zvoleny CNT od Sun Nanotech Co Ltd., Čína, které vykazovaly lepší vlastnosti.

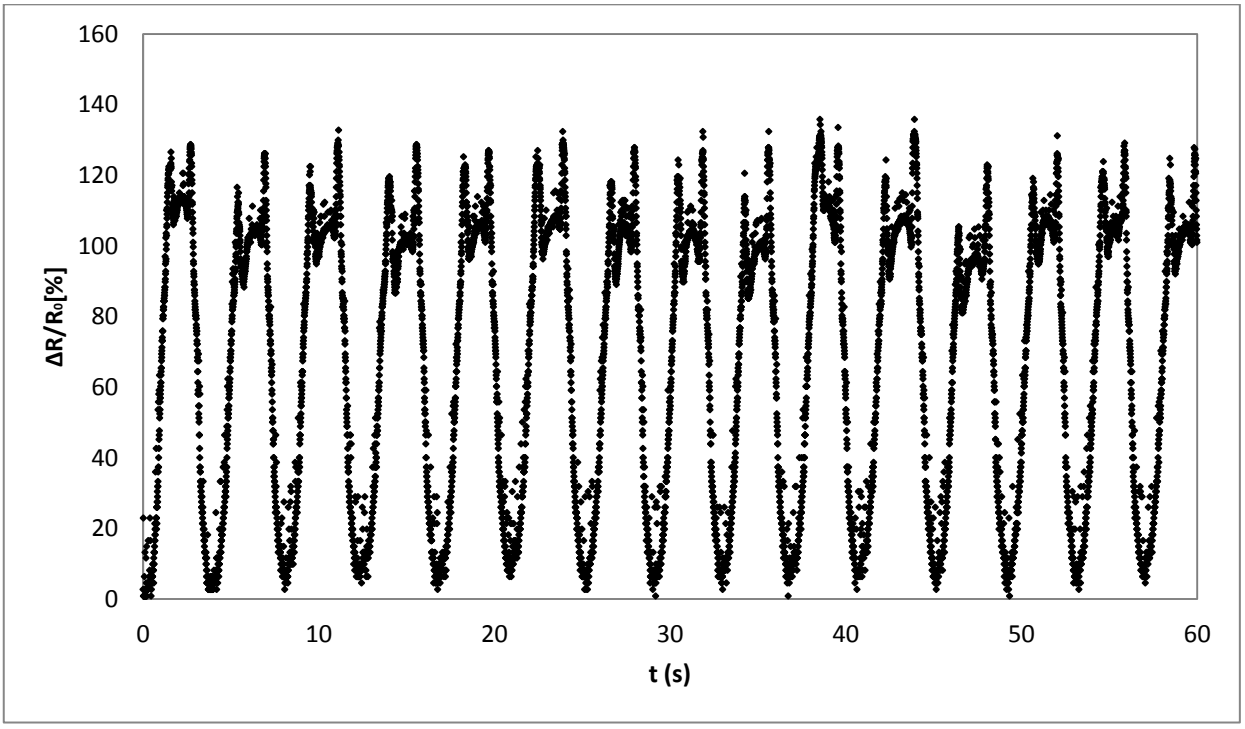
Výhodou daného senzoru je jeho vysoká elasticita, která mu dovoluje se deformovat až o 400% bez ztráty funkčních vlastností.



Obrázek 26 – detail senzoru umístěného na koleni

10.3.1 Grafický záznam měření

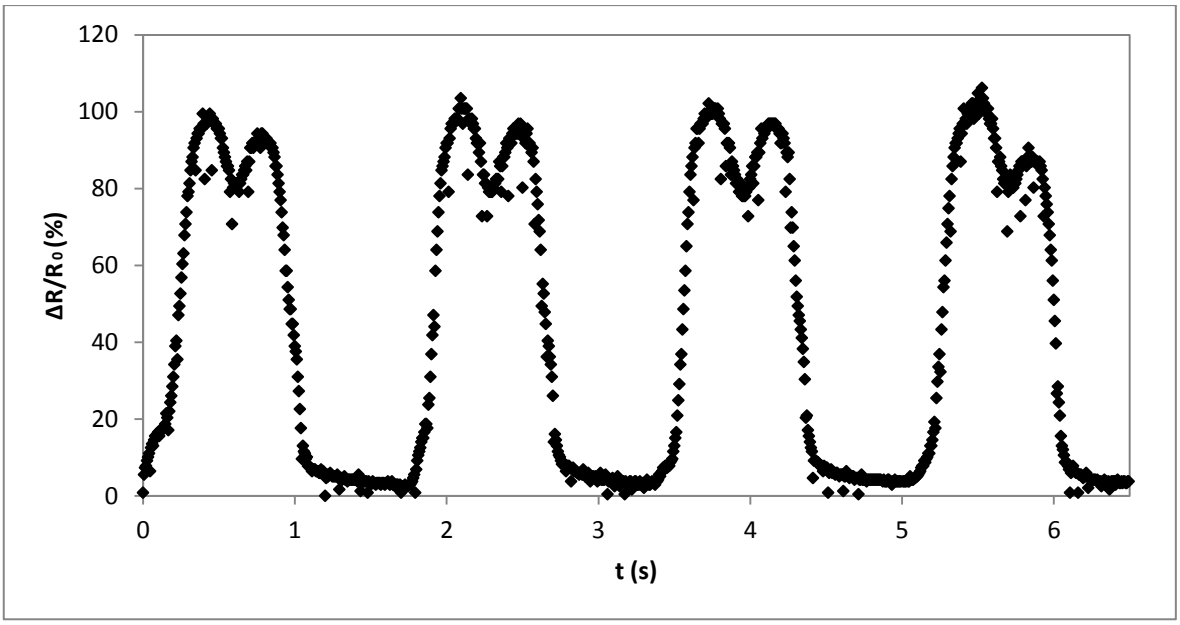
Pomocí připraveného senzoru byla měřena změna odporu, která byla vyvolána při dřepu, jak je patrné z obr. 26. Počáteční odpor se postupně zvyšoval, až došlo k nárůstu odporu o cca 130%. Na grafu jsou patrné u maxima poklesy odporu, což bylo vyvoláno navrácením čéšky jablka částečně do původní polohy. Při dřepu dochází k vybočení čéšky ze své osy a veškeré drobné odchylky byly zaznamenány jako pokles odporu.



Obrázek 27 – Relativní změna odporu CNT/PUR senzorického členu v průběhu cyklických dřepů

Na obr. 27 je znázorněn graf záznamu chůze, kde senzor vykazoval stejné vlastnosti jako při dřepu, ovšem změna odporu byla nižší díky menšímu rozsahu pohybu.

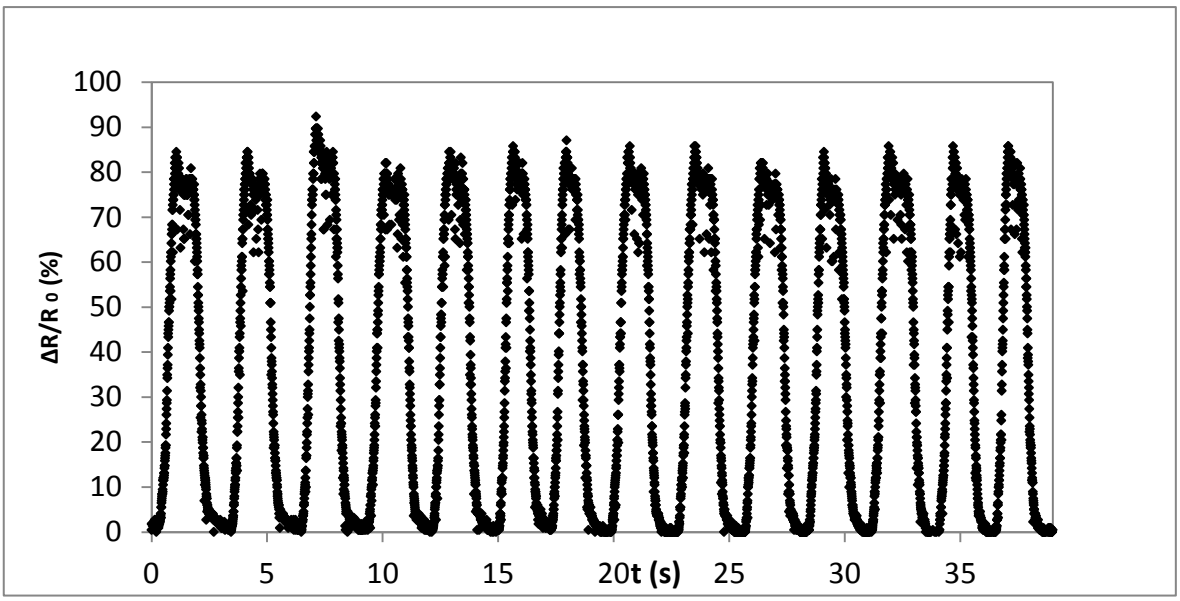
V závislosti na délce vývodů, které vedly do měřícího přístroje a délce jednoho kroku byl zkrácen měřený čas. V grafu jsou patrné opět poklesy v maximu, způsobené pohybem čéšky.



Obrázek 28 – Relativní změna odporu CNT/PUR senzorického členu v průběhu cyklické chůze

Jako poslední bylo zvoleno pro detekci pohybu propínání (znázorněno na obr. 28).

Dobrovolník seděl na židli s propnutou nohou a poté ohýbal nohu pod úhlem 90°. Spodní hranice grafu znázorňuje propnutí nohy, vrchní hranice grafu pokrčení pod úhlem 90° a následný nárůst odporu o ~ 80%.



Obrázek 29 – Relativní změna odporu CNT/PUR senzorického členu v průběhu cyklického propínání

Největší změna odporu byla prokázána při detekci dřepu, díky velkému rozsahu pohybu a vysokému úhlu ohnutí senzoru.

ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce bylo vytvořit kompozit, tvořený z TPU a sítě z volně zapletených uhlíkových nanotubic (MWCNT), u kterého byl následně měřen odpor a schopnost deformace.

Nejdříve byla připravena vodná disperze MWCNT za použití aktivních látek, kterými byly SDS a 1-pentanol. Působením ultrazvukových vibrací došlo k rozbití aglomerátů MWCNT na menší shluky a k izolaci jednotlivých CNT. Následnou filtrací a lisováním byl připraven kompozit pro dané testování. K tomuto účelu byly použity CNT od dvou výrobců (Sun Nanotech a Bayer C70).

Pomocí TEM a SEM analýzy byl sledován povrch připraveného kompozitu. Díky SEM analýze bylo patrné větší propletení u nanotrubiček fy. Sun Nanotech, které v následujících měřeních prokázaly lepší vlastnosti oproti Bayeru C70.

Při testování deformace pomocí přidávání závaží se oba připravené kompozity ukázaly jako vodivé, s nárůstem odporu ~25-35% a prodloužením v rozmezí 5-7,5%. Pomocí citlivostního poměru bylo zjištěno, že CNT Sun Nanotech jsou dvakrát citlivější. Během měření lze sledovat schopnost materiálu navrátit se do svého původního stavu. Je u něj patrná trvalá deformace, kdy zůstává trvalá složka v odporu.

Při dynamicko-mechanickém namáhání měl graf sinusový průběh a nárůst odporu byl u kompozitu vyrobeného z CNT Sun Nanotech kolem 150%. Pro srovnání byl připraven i kompozit z CNT Bayer C70, ovšem došlo k chybám měření vzhledem k poškozené uhlíkové vrstvě na PUR .

Jako poslední byl testován senzor pomocí bandáže při různých pohybech. Senzor byl umístěn na koleno dobrovolníka a byl testován dřep, chůze a propínání. U všech druhů pohybu měl graf stejný průběh, kdy byly patrné u maximálního ohnutí senzoru poklesy změny odporu, způsobené pohybem čéšky. Daného senzoru by šlo využít nejen při sledování pohybu kolene, ale i při dalších různých pohybech kde dochází k prohnutí.

Jako velmi citlivý se ukázal kompozit z CNT Sun Nanotech, který ve všech testovaných měřeních ukázal nejlepší vlastnosti, především co se týče změny odporu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. 1. vydání. Praha: ČVUT, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.

[2] *Kompozity* [online]. [cit. 2013-04-21]. Dostupný z WWW: < http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf >

[3] *Úvod do materiálového inženýrství kompozitů* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupný z WWW: < http://wood.mendelu.cz/cz/sections/Props/files/verejny/MVD/Jancar - Uvod do materialoveho inzenyrstvi kompozitu/skripta_1.doc >

[4] KAINER, K.U.. *Metal Matrix Composites.* Weinheim, 2006. ISBN 3-527-31360-5

[5] A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus (Eds.): *Carbon Nanotubes, Topics Appl.* Physics111, 13–62 (2008)

[6] *Ceramic matrix composites* [online].[cit. 2013-04-16]. Dostupný z WWW: <https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/10109/4/Shaffer,%20M%20-%20Ceramic%20matrix%20composites%20containing%20carbon%20nanotubes.pdf.>

[7] DAĎOUREK, Karel. *Kompozitní materiály- druhy a jejich užití.* Liberec: Technická univerzita, 2007.

[8] *Pultruze* [online]. [cit. 2013-05-01]. Dostupný z WWW: < http://www.volny.cz/zkorinek/technologie.pdf >

[9] Kolektiv autorů. *Pružné polyuretanové hmoty: Sborník přednášek*. Hradec Králové, 1972.

[10] *Polyuretan* [online]. [cit. 2013-04-06]. Dostupný z WWW:

< http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane >

[11] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie II*. Zlín.

[12] *Z historie polymerů* [online]. [cit. 2013-04-23]. Dostupný z WWW:

< www.david-kozler.ic.cz/odborne-prace/Z_historie_polymeru.pdf >

[13] ZÁMORSKÝ, Zdeněk. *Nauka o polymerech*. 1. vydání. Brno: Vysoké učení technické, 1980.

[14] *Termoplastický polyuretan* [online]. [cit. 2013-04-27]. Dostupný z WWW:

<http://tpe-u.com/tpu/emea/de/produkte/TPU_material/TPU_Das_flexible_high-tech_Material.html>

[15] *Senzory*. Praha:VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-86238-20-3

[16] *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites* [online].[cit. 2013-04-29]. Dostupný z WWW:

< http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites >

[17] Bethune, D.S., et al. *Cobalt- catalysed Crowth of Carbon Nanotubes with Single-atomic-layer*.Walls.Nature. 1993,363,6430, p. 605-607

[18] Tianxi Liu, Shuzhong Guo. *Properties of Polyurethane/Carbon Nanotube Nanocomposites.* V. Mittal (ed.) Polymer Nanotube Nanocomposites, p.141-176

[19] Rein M.D., Breuer O., Wagner H.D. *Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices.* Compos Sci Technol 2011;71:373-381.

[20] SAITO, R., et al. *Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules.* Applied Physics Letters. 1992, Vol.60, 18, p. 2204 - 2206 .

[21] *Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací* [online]. [cit.2013-05-01]. Dostupný z WWW: < http://www.people.vcu.edu/~glbowlin/electrospinning.htm >

[22] *Skenovací elektronová mikroskopie* [online].[cit.2013-05-02]. Dostupný z WWW: < http://www.microscopy.ethz.ch/sem.htm >

[23] *Transmisní elektronový mikroskop* [online]. [cit. 2013-05-02]. Dostupný z WWW: < http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/3.0.html >

[24] *Transmisní elektronový mikroskop* [online].[cit. 2013-05-03]. Dostupný z WWW: <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/index.html>

[25] HRUŠKA, František. *Senzory:Fyzikální principy, úpravy signálů, praktické použití.* 2. vydání. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2010. ISBN 978-80-7454-096-7.

[26] DHARAP, P., et al. *Nanotube Film Based on Single-wall Carbon Nanotubes for Strain Sensing.* Nanotechnology. 2004, 15, 3, p. 379-382.

[27] DAI, H., et al. *Nanotubes As Nanoprobes in Scanning Probe microscopy*. Nature. 1996, 384, 6605, p. 147-150.

[28] WONG, Stanislaus S., et al. *Carbon Nanotube Tips: High-Resolution Probes for Imaging Biological Systems*. Journal of The American Chemical Society. 1998, 120, 3, p. 603–604.

[29] *Vzorec SDS* [online]. [cit. 2013-05-03]. Dostupný z WWW:
< http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/l3771?lang=en&region=CZ >

[30] *Ultrazvukové zařízení* [online].[cit. 2013-05-03]. Dostupný z WWW:
<http://www.poziadavka.sk/ponuky/ponuka-175874/Ultrazvukovy-homogenizator-UP400S>

[31] *Kompozity, nanotechnologie* [online].[cit. 2013-05-02]. Dostupný z WWW:
<http://www.slideshare.net/kchtul/che-kompozity-nanotechnologie>

[32] ČSN EN ISO 3167, Plasty – zkušební tělesa

[33] Yamada T., Hayamizu Y., Yamamoto Y., Yomogida Y., Izadi-Najafabadi A., Futaba D.N., Hata K. *A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection.* Nature Nanotech 2011;6:296-301.

[34] *Graphene* [online].[cit. 2013-05-12]. Dostupný z WWW:
<http://www.equark.sk/index.php?cl=article&iid=2265>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MMC … Metal Matrix Composites, kompozity s kovovou matricí

CMC … Ceramic Matric Composites, kompozity s keramickou matricí

CVD … Chemical Vapor Deposition, chemická depozice z plynné fáze

C … uhlík

CNT … Carbon NanoTubes, uhlíkové nanotrubice

$SiCl_4$ … tetrachlorsilan

C_3H_8 … propan-butan

H_2 … vodík

SiC … karbid křemíku

$CaCO_3$ … uhličitan vápenatý

SiO_2 … oxid křemičitý

CO_2 … oxid uhličitý

NO_2 … oxid dusičitý

NaOH … hydroxid sodný

NH_3 … amoniak

SDS … dodecylsulfát sodný

PUR … polyuretan

TPU … termoplastický polyuretan

STM … Scanning Tunnelling Microscope, řádkovací tunelový mikroskop

AFM … Atomic Force Microscopy, mikroskopie atomárních sil

SWCNT … Single Wall Carbon NanoTube, jednostěnné nanotuby

MWCNT …Multi Wall Carbon NanoTube, mnohostěnné nanotuby

DWCNT … Double Wall Carbon NanoTube, dvoustěnné nanotuby

SEM … Scanning Electron Microscope, skenovací elektronová mikroskopie

TEM … Transmission Electron Microscope, transmisní elektronová mikroskopie

HRTEM … High Resolution Transmission Electron Microscopy, vysoce rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – ruční výroba kompozitů 17
Obrázek 2 – princip výroby kompozitů navíjením spojitých vláken na jádro 18
Obrázek 3 – schéma pultruze 18
Obrázek 4 – vstřikování polymerních kompozitů 19
Obrázek 5 – uplatnění nanomateriálů 25
Obrázek 6 – vlastnosti uhlíkových nanotrubic 26
Obrázek 7 – schéma jednostěnných a mnohostěnných nanotub 27
Obrázek 8 – schéma principu výroby MWCNT 29
Obrázek 9 – skenovací elektronový mikroskop 30
Obrázek 10 – transmisní elektronový mikroskop 32
Obrázek 11 – upevnění tenzometrického senzoru na koleni 35
Obrázek 12 – vzorec SDS 37
Obrázek 13 – ultrazvukové zařízení 39
Obrázek 14 – zkušební těleso 41
Obrázek 15 – oboustranná lopatička s MWCNT senzorickou vrstvou 41
Obrázek 16 - HRTEM snímek shluku CNT (China 42
Obrázek 17- TEM snímek shluku CNT (Bayer) 43
Obrázek 18 - SEM analýza PUR filtrační membrány 43
Obrázek 19 - SEM analýza počáteční fáze filtrace CNT (China) přes membránu 44
Obrázek 20 - SEM analýza povrchu CNT vrstvy (China) 44
Obrázek 21 - SEM analýza povrchu CNT vrstvy (Bayer) 45
Obrázek 22 – zařízení pro vyvození krípové deformace vzorku 46
Obrázek 23- graf závislosti poměrného prodloužení vzorku a relativní změny jeho odporu na čase v průběhu 5-ti cyklů zatížení kompozitu PUR/CNT Bayer C70 47
Obrázek 24 – graf závislosti poměrného prodloužení vzorku a relativní změny jeho odporu na čase v průběhu 5-ti cyklů zatížení kompozitu PUR/CNT Sun Nanotech 48
Obrázek 25- odezva v relativní změně odporu na vložený sinusový deformační podnět kompozitu z CNT Sun Nanotech 49
Obrázek 26 – detail senzoru umístěného na koleni 50
Obrázek 27 – Relativní změna odporu CNT/PUR senzorického členu v průběhu cyklických dřepů 51

Obrázek 28 – Relativní změna odporu CNT/PUR senzorického členu v průběhu cyklické chůze 52
Obrázek 29 – Relativní změna odporu CNT/PUR senzorického členu v průběhu cyklického propínání 53