

Detekce organických par za použití polymerních kompozitů/uhlíkových alotropů s řízenou selektivitou

Bc. Rostislav Slobodian

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Rostislav Slobodian**
Osobní číslo: **T14477**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Detekce organických par za použití polymerních kompozitů/uhlíkových alotropů s řízenou selektivitou.**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma.
2. Zhodnoťte dosavadní možnosti detekce organických par a plynů pomocí uhlíkových alotropů a také jejich kompozitů.
3. Navrhněte senzor organických par a prakticky prověřte měřením jeho funkci.
4. Vyberte několik vhodných polymerů a vytvořte vodivou kompozitní strukturu.
5. Vytvořte senzorické pole nejméně o dvou senzorických členech se specifickou odezvou.
6. Zpracujete naměřená data jak graficky tak písemně.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Jing Li, Yijiang Lu, Qi Ye, Martin Cinke, Jie Han, and, and M. Meyyappan, Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection, Nano Letters 2003 3 (7), 929–933, DOI: 10.1021/nl034220x

Erik J. Severin, Brett J. Doleman, and, and Nathan S. Lewis, An Investigation of the Concentration Dependence and Response to Analyte Mixtures of Carbon Black/Insulating Organic Polymer Composite Vapor Detectors, Analytical Chemistry 2000 72 (4), 658–668, DOI: 10.1021/ac9910278

Mark C. Lonergan, Erik J. Severin, Brett J. Doleman, Sara A. Beaber, Robert H. Grubbs,* and, and Nathan S. Lewis, Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black Polymer Resistors Chemistry of Materials 1996 8 (9), 2298–2312, DOI: 10.1021/cm960036j

P. Slobodian, P. Riha, A. Lengalova, P. Svoboda, P. Saha, Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection, Carbon, Volume 49, Issue 7, June 2011, Pages 2499–2507, ISSN 0008-6223, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.020>.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Robert Olejník, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

15. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: SLOBODIAN ROSTISLAV

Obor: INŽENÝRSTVÍ POLYMERŮ

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 13. 5. 2018



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce popisuje přípravu senzoru pro detekci organických par na bázi polymerní matrice a uhlíkových nanotrubic jako elektricky vodivého plniva. Aktivní snímací vrstva tvořená z polymerního kompozitu na bázi polymer/uhlíkové nanotrubic je vytvořena metodou máčení připravených elektrod do polymerního roztoku s dispergovaným plnivem. Tímto způsobem je připravena homogenní vrstva, která změnou své elektrické vodivosti citlivě reaguje na přítomnost par organických rozpouštědel. Tento senzor byl takto testován pro vybranou skupinu par organických rozpouštědel. Byly zvoleny takové rozpouštědla, které různě intenzivně interagují s matricí, tzn., bobtnají ji, rozpouštějí nebo jsou z tohoto pohledu inertní. Zde heptan, toluen a aceton bobtnají/rozpouští polymerní matrici, naopak etanol nereaguje/nerozpouští matrici. Testovaly se takové polymerní matrice, které mají specifickou odezvu dané organické páry. Měření ukazují, že takto připravený senzor má selektivní odezvu pro nasycené páry rozpouštědel, které s matricí interagují nejlépe.

Klíčová slova: detekce par, senzor, VOCs, uhlíkové nanotrubic, polymerní kompozit

ABSTRACT

This thesis describes the preparation of a sensor for detection of organic vapors based on a polymeric matrix and carbon nanotubes as an electrically conductive filler. Active sensing layer formed from a polymer based composite polymer / carbon nanotube is formed by dipping the electrodes into the prepared polymer solution dispersed filler. In this way, a homogeneous layer is ready to change their electrical conductivity is sensitive to the presence of vapors of organic solvents. This sensor has been tested in this way for a selected group of vapors of organic solvents. They were chosen such solvent that strongly interact differently with the matrix, ie. It swell, dissolve or are inert in this respect. Here, heptane, toluene and acetone to swell / dissolve the polymeric matrix, while ethanol react / dissolve matrix. Tested with such a polymer matrix having a specific response of the organic vapor. Measurements show that the thus prepared sensor has a selective response for saturated vapors of solvents, which preferably interact with the matrix.

Keywords: vapor detection, sensor, VOCs, carbon nanotubes, polymer composite

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Robertu Olejníkovvi Ph.D. za odborné vedení a spolupráci. Dále poděkování patří Ing. Jiřímu Matyáši za pomoc při sestavení elektrického obvodu.

Největší poděkování patří mým rodičům za podporu během mého studia.

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

„Kdo nezná přístav, do kterého se chce plavit, tomu není žádný vítr příznivý.“ – Lucius Annaeus Seneca

Tato diplomová práce byla podpořena v rámci Interní grantové agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, pod evidenčním číslem: IGA/CPS/2016/002 a také Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky – Program NPU I (LO1504).

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	12
1.1 STRUKTURA UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC	12
1.2 TYPY UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC.....	14
1.3 VÝROBA UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC	15
1.3.1 Výboj v elektrickém oblouku.....	15
1.3.2 Laserová ablace	16
1.3.3 Chemická depozice z plynné fáze	17
2 POLYMERY	18
2.1 KOPOLYMER STYREN-IZOPREN-STYREN (SIS).....	18
2.2 POLYURETAN (PU).....	19
2.3 ETYLEN-OKTEN KOPOLYMER (EOC)	22
3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	23
3.1 ROZDĚLENÍ KOMPOZITŮ	24
3.2 KOMPOZITY S POLYMERNÍ MATRICÍ A ČÁSTICOVÝMI PLNIVY	25
3.3 PERKOLAČNÍ TEORIE	26
3.4 VODIVOST NANOKOMPOZITŮ	28
3.5 NANOKOMPOZITY NA BÁZI POLYMER/UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	28
4 SENZORY	30
4.1 PODSTATA FUNKCE SENZORŮ	30
4.2 TŘÍDĚNÍ SENZORŮ	30
4.3 CHEMICKÉ SENZORY	31
4.3.1 Vlastnosti.....	32
4.3.2 Praktické využití chemických senzorů.....	32
4.4 SENZORY NA BÁZI UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC	33
4.5 SENZORY NA BÁZI POLYMER/UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	34

II PRAKTICKÁ ČÁST	35
5 CÍL PRÁCE	36
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	37
5.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ	41
5.3 POSTUP ANALÝZY VYBRANÝCH UHLÍKOVÝCH ALOTROPŮ	46
5.4 PŘÍPRAVA ELEKTROD PRO PERKOLACI.....	46
5.5 PŘÍPRAVA VZORKŮ K MĚŘENÍ PRO PERKOLACI	47
5.6 VÝPOČET ELEKTRICKÉ VODIVOSTI U SENZORŮ	51
5.7 PŘÍPRAVA MĚDĚNÝCH ELEKTROD PRO SENZORY	55
5.8 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍ VRSTVY	56
5.9 TEM ANALÝZA	57
5.10 SEM ANALÝZA.....	58
5.11 POSTUP PŘI MĚŘENÍ DETEKCE ORGANICKÝCH PAR.....	59
6 VÝPOČTY	61
7 VÝSLEDKY.....	62
7.1 KŘEHKÉ TERMOPLASTICKÉ MATRICE	63
7.2 ELASTOMERNÍ MATRICE	64
7.3 SROVNÁNÍ	70
7.4 PRAKTICKÉ VYUŽITÍ	72
ZÁVĚR	75
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	76
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	80
SEZNAM OBRÁZKŮ	82
SEZNAM TABULEK.....	86

ÚVOD

V posledních letech dochází k pravidelnému upřednostňování kompozitních materiálů oproti materiálům jiným. Tento stav lze vysvětlit díky novým či zlepšeným vlastnostem kompozitních materiálů. Jelikož se jedná o kombinaci matrice a plniva, můžou se navrhnout kompozity s ohledem na specifické vlastnosti, které budou výhodnější oproti ostatním materiálům.

V této práci je popsána příprava polymerního kompozitu, kde matici tvoří tři různé elastomerní polymery a plnivem je daná koncentrace mnohostěnných uhlíkových nanotrubic určená pro jednotlivou polymerní matici.

Takto připravený polymerní kompozit slouží jako aktivní vrstva na měděné elektrodě, která slouží jako senzor pro detekci par organických rozpouštědel. Sensory byly testovány na vybrané rozpouštědla, aby se analyzovala jejich citlivost vůči organickým parám a také selektivita každé polymerní matrice, což se během měření potvrdilo.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE

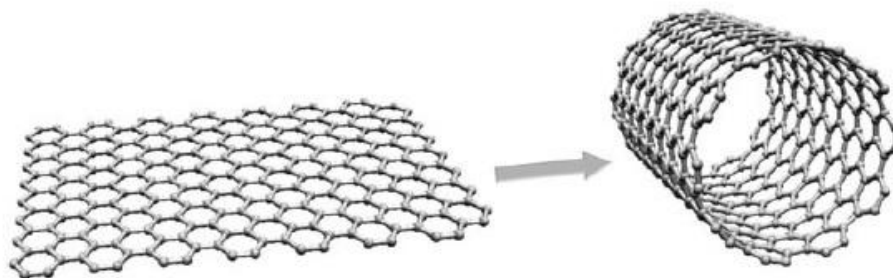
Uhlíkové nanotrubičky CNTs (Carbon NanoTubes) představují strukturované atomy uhlíku vypadající jako „včelí plástev“ - válcovitý grafenový list z uhlíku ve tvaru šestiúhelníku, které jsou stočeny do tvaru trubiček. CNTs byly objeveny v roce 1991 v Japonsku, kde mezi první objevitele patří japonský vědec Sumia Iimijima, který popsal složení uhlíkových nanotrubic [1]. CNT jsou jedním z mechanicky nejpevnějších materiálů. Jejich vysoká pevnost, tuhost a modul pružnosti slouží k přípravě nanokompozitních materiálů pro široké spektrum použití. Díky svým unikátním elektrickým a mechanickým vlastnostem se staly velmi populárními pro vědeckou činnost na celém světě. Příkladem uplatnění mohou být kompozitní materiály, senzorické členy, separační membrány či filtry, a najdou své uplatnění také v leteckém, vojenském a kosmickém průmyslu [1,2,3].

	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Pevnost v tahu (GPa)	Poměrné prodloužení (%)	Hustota (g/cm ³)
Uhlíkové vlákna	270 - 390	2,1	1,5	1,6 - 2,1
SWCNTs	1000 - 4500	< 100	15 - 23	1,3 - 1,4
MWCNTs	800 - 900	< 150	-	1,3 - 1,4

Tab. 1 – Srovnání mechanických vlastností CNTs a uhlíkových vláken [3]

1.1 Struktura uhlíkových nanotrubic

Struktura uhlíkových nanotrubic představuje hexagonální mřížku. Hybridizace je sp^2 . Nanotrubičky se tedy mohou vyskytovat ve třech různých typech hexagonální mřížky, a to na uspořádání armchair, zig zag a chiral. Typ mřížky rozdělujeme podle směru, ve kterém dojde k myšlenému sbalení grafenového listu.



Obr. 1 – Sbalení grafenové vrstvy do tvaru uhlíkové nanotrubičky [4]

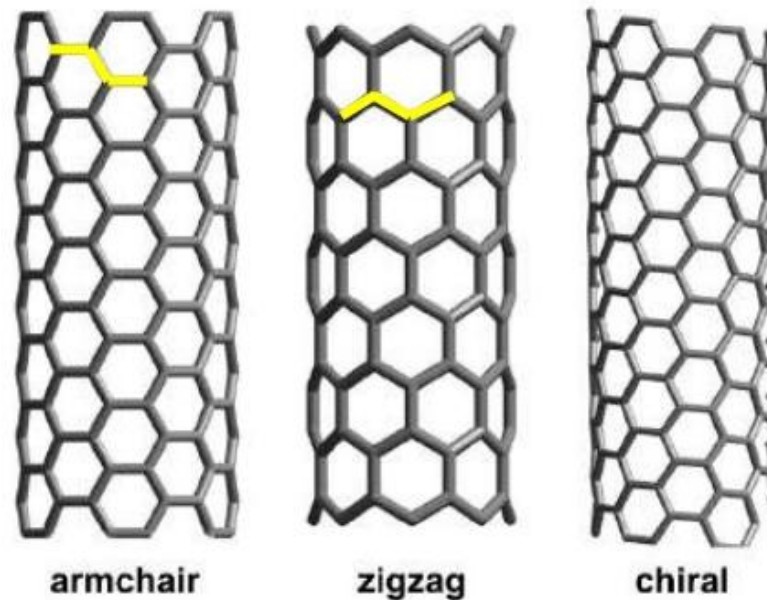
Armchair, neboli přímá struktura, představuje grafenovou vrstvu sbalenou do válce, jejíž přímka spojuje středy šestiúhelníků grafenové vrstvy a je rovnoběžná s osou.

Zig zag uspořádání je závislé na velikosti svírácí úhlu uvnitř mřížky.

Chiral je nepřímá struktura, která je charakteristická tím, že přímka spojující středy šestiúhelníků grafenové vrstvy není rovnoběžná s osou [4,5].

Typ CNTs	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Pevnost v tahu (GPa)	Poměrné prodloužení (%)
SWNTs	1000 - 4500	13 - 53	16
Armchair SWCNTs	940	126,2	23,1
Zig zag SWCNTs	940	94,5	15,6 - 17,5
Chiral SWCNTs	920	-	-
MWCNTs	800 - 900	11 - 150	-

Tab. 2 – Srovnání mechanických vlastností jednotlivých typů CNTs [5]

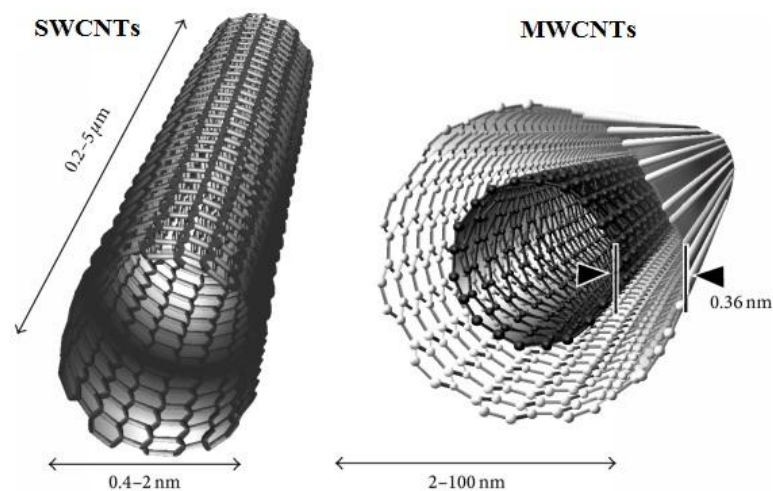


Obr. 2 – Typy CNTs podle strukturního uspořádání [5]

1.2 Typy uhlíkových nanotrubic

Uhlíkové nanotrubičky se řadí do dvou základních typů: Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky SWCNTs (Single Wall Carbon NanoTubes) a mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky MWCNTs (Multi Wall Carbon Nanotubes). SWCNTs vykazují základní válcovitou strukturu, stočení grafenu do trubičky. Průměr jednotěnných uhlíkových nanotrubic je v rozmezí 0,8 - 1,2 nm.

Naproti tomu MWCNTs jsou složeny z více stočených trubiček, které jsou uloženy v sobě, a vzdálenost mezi nimi je 0,34 nm. Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky mají průměr v rozmezí 2 - 100 nm. Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky mají velký specifický povrch a dobrou elektrickou vodivost [6].



Obr. 3 – Typy uhlíkových nanotrubic, jednotěnné (SWCNTs) a mnohostěnné (MWCNTs) [7]

1.3 Výroba uhlíkových nanotrubic

Výroba uhlíkových nanotrubic se dělí do tří základních metod, mezi které patří výboj v elektrickém oblouku, laserová ablace a chemická depozice z plynné fáze. Tyto procesy probíhají buď ve vakuu, nebo v inertní atmosféře plynu [8].

1.3.1 Výboj v elektrickém oblouku

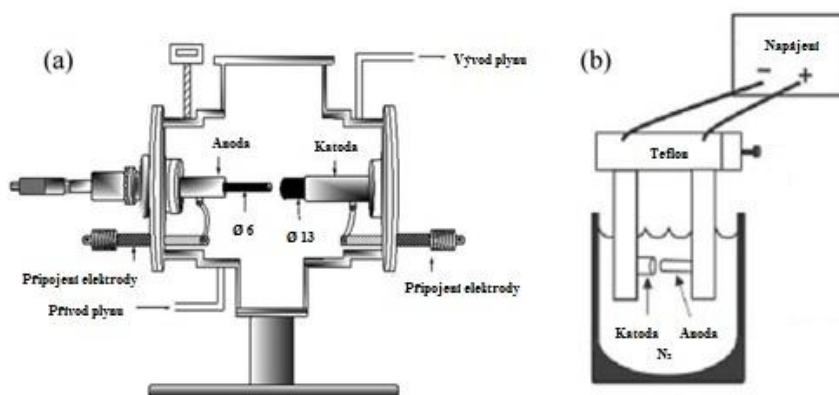
Tato metoda patří mezi nejjednodušší a nejlevnější způsob syntézy CNTs. Jde o první metodu, která se používá k výrobě CNTs. Tato metoda spočívá ve vytvoření elektrického oblouku mezi dvěma grafitovými elektrodami (anoda, katoda) o průměru 6 až 12 mm. Přiblížením elektrod dojde ke vzniku výboje, což vede ke vzniku plazmatu. První elektroda je naplněna kovovým práškem (Fe, Co, Ni, Mo), který slouží jako katalyzátor, druhá je grafitová [8,9].

CNTs vznikají tak, že použitím grafitové anody, obsahující kovový katalyzátor, s čistou grafitovou katodou, dojde k elektrickému výboji a vytvoří se páry uhlíku, ze kterých se vytváří uhlíkové nanotrubice.

Tyto kovové částice, jako jsou Fe, Ni, Co, Mo, jsou zapouzdřeny do grafitové elektrody a dochází tak k lepším výsledkům. Není-li použit žádný katalyzátor, vytváří se pouze saze. Množství katalyzátorů ovlivňuje parametry vyrobených trubic, především jejich průměr. MWCNTs mají vnitřní průměr 1 – 3 nm a vnější průměr 2 – 25 nm a jejich délka je okolo 1 μm .

Syntéza se provádí při nízkém tlaku (5 – 70 kPa) v inertní plynné atmosféře, nejčastěji helia (He). Vzdálenost mezi elektrodami se snižuje až do okamžiku, kdy hodnota stejnosměrného elektrického proudu je v rozmezí (50 – 150 A). Teplota při syntéze je vysoká, v rozmezí 3000 – 4000 °C. Syntézu CNTs při výboji v elektrickém oblouku ovlivňuje inertní plyn, teplota reaktoru a složení katalyzátoru.

Byla objevena i metoda vytvoření CNTs v kapalném dusíku (Obr. 4 b), při rozdílu potenciálů mezi elektrodami 20 V vytváří vysokou teplotu, kdy se odpařuje uhlík z jedné elektrody a ukládá se na elektrodě druhé [8,9,10,11].



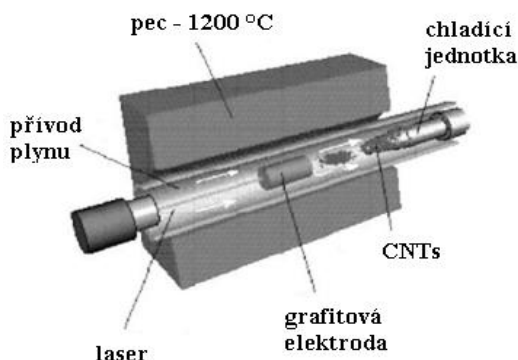
Obr. 4 – a) Schematické znázornění výboje v elektrickém oblouku, b) Výboj v elektrickém oblouku v kapalném N_2 [11]

1.3.2 Laserová ablace

Výroba CNTs pomocí laserové ablace se používá od roku 1996. Uhlíkové nanotrubičky vyrobené pomocí laserové ablace mají větší čistotu ($> 90\%$) a jejich struktura je lepší, než při syntéze pomocí výboje v elektrickém oblouku. Nevýhodou je nízkoobjemová výroba.

Laserový paprsek (532 nm) je zaměřen na grafitovou elektrodu (kompozitní materiál grafit-kov), kdy působením laseru dochází k odpařování uhlíku z grafitové elektrody. Laserový paprsek působí ve vysokoteplotní trubkové peci, kde je teplota $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (Obr. 5). Trubková pec je naplněna inertním plynem, a to argonem (Ar) nebo heliem (He). Uhlíkové páry při chladnutí kondenzují a tvoří složitější uhlíkové struktury.

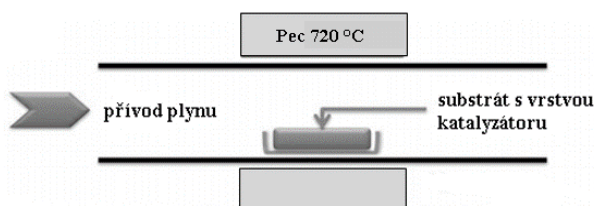
Dnešní studie prokázaly, že vlivem typu kovových katalyzátorů, tlakem a teplotou v reakční komoře a také samotným laserem, mohou tyto parametry ovlivnit kvalitu, strukturu a množství vyrobených CNTs [9,10,11].



Obr. 5 – Schematické znázornění laserové ablace [11]

1.3.3 Chemická depozice z plynné fáze

Třetí nejrozšířenější přípravou syntézy uhlíkových nanotrubic je chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition Method – CVD). Zdrojem uhlíku je plynná fáze v reaktoru a zdrojem energie je plazma, která slouží k rozštěpení molekul na reaktivní atomární uhlík, který se poté váže na substrát pokrytý vrstvou katalyzátorů (Fe, Co, Ni, Mo). Aby bylo možné CNTs vyrobit, musí být velikost nanočástic katalyzátoru menší než 3 nm a mít velkou interakci k danému substrátu. Zdrojem uhlíku je většinou metan (CH_4), oxid uhelnatý (CO) nebo acetylen (C_2H_2). Teplota při syntéze CNTs se pohybuje v rozmezí 500 – 1100 °C. Syntéza probíhá nejprve přípravou katalyzátoru a poté se syntetizují nanotrubičky. Vyrobené CNTs mohou vytvářet různé tvary, být přímé, zakřivené, nebo vytvářet rovinné spirály či šroubovice. Vše záleží na reakčních podmínkách při výrobě. Délka vyrobených nanotrubiček může být až 60 mm a průměr jednotlivých CNTs je v rozmezí 1 – 1,8 nm. Touto metodou lze při syntéze kontrolovat délku a strukturu vyrobených uhlíkových nanotrubic oproti dvěma předchozím metodám, a proto se jeví jako průmyslově nejvýznamnější [9,10,11].



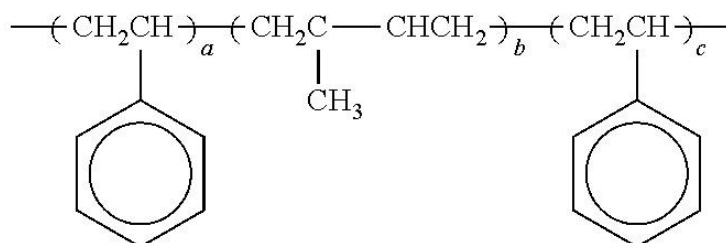
Obr. 6 – Schematické znázornění CVD metody [11]

2 POLYMERY

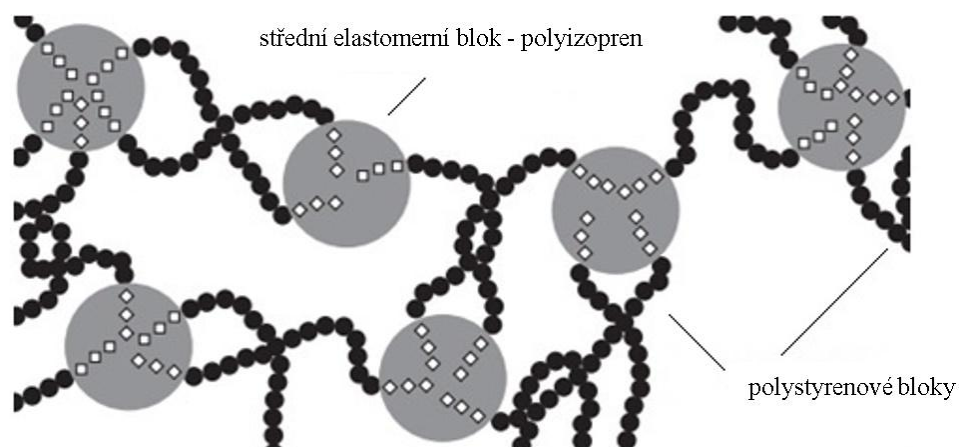
Polymery tvoří hlavní část kompozitního materiálu, kterým se zabývá tato práce. Bylo testováno více polymerů, avšak jako osvědčené se jevíly elastomerní polymery, jako je termoplastický polyuretan, kopolymer styren-izopren-styren a etylen-okten kopolymer.

2.1 Kopolymer styren-izopren-styren (SIS)

Kraton je obchodní název pro kopolymer SIS (styren-izopren-styren) patřící mezi termoplastické elastomery. Ve srovnání s ostatními plasty či kaučuky má unikátní molekulovou strukturu a také vlastnosti. Jsou tvořeny z čistých bloků polystyrenu (PS) s elastomerním polyizoprenovým blokem ve středu polymerního řetězce [12].



Obr. 7 – Vzorec styren-izopren-styren [13]



Obr. 8 – Molekulová struktura SIS [14]

Každý blok má svoji teplotu skelného přechodu, kdy styrenový blok má $T_g = 95\text{ °C}$ a izoprenový blok má $T_g = -60\text{ °C}$. Tato „dvoufázová struktura“ dává Kratonu vysokou elasticitu, nízkou viskozitu a snadné termoplastické zpracování nebo rozpouštění v organickém

rozpouštědla. Tyto výhodné vlastnosti jsou dosaženy řízenou molekulovou hmotností. Vystavením teplotě nad 100 °C, přechází SIS do formy taveniny a můžeme je zpracovávat, např. vytlačováním, lisováním.

Kaučukovité, izoprenové bloky udávají tento kopolymer měkký, s nízkou viskozitou a soudržností. Naopak k tomu styrenové bloky dodávají vysokou pevnost, tvrdost a tuhost.

SIS kopolymer se dělí na:

Kraton D – středový kaučukovitý blok je „nenasycený“ – (isopren, butadien)

Kraton G – středový kaučukovitý blok je „nasycený“ – (etylen-propylen, etylen-butylen)

Kraton SIS je dobře rozpustný, využívá se pro výrobu tavných lepidel, tmelů a nátěrových hmot. Používá se k výrobě telekomunikačních kabelů, které obsahují optická vlákna a velké uplatnění má také v automobilovém průmyslu. Může být připraven i s jinými přísadami, třeba pryskyřicemi, pigmenty, vosky, aj [14].

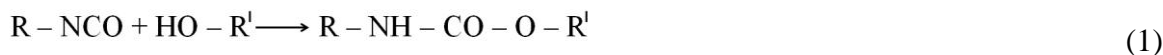
2.2 Polyuretan (PU)

Polyuretan (PU) je polymer, který patří do skupiny amorfních termoplastů, konkrétně polyesteramidů. Počátek historie polyuretanů spadá do roku 1937, když v Německu probíhal výzkum pod vedením Dr. Otto Bayera. V roce 1941 byl vyvinut lineární polyuretan a začala velká výroba [15].

Má charakter pryže, avšak vyrábí se jako běžné termoplasty a proto jej řadíme mezi jeden z nejvíce průmyslově používaných polymerů. Lineární polyuretany mají široké aplikační využití při normálních, pokojových teplotách, avšak nevhodné jsou aplikace při teplotách přes 125 °C. Trvalá teplotní odolnost je 80 °C. Vykazuje dobrou ohebnost i za mrazu. Mezi další významné vlastnosti lze zmínit z pohledu elastomerů vysoký modul pružnosti (až 600 MPa). Rozmezí tvrdosti je 85 – 98 Shore A. Teplota skelného přechodu je mezi -50 až -30 °C a teplota tání je od 135 °C. Má také dobré elektroizolační vlastnosti, odolnost proti UV záření a odolává také chemickým pohonným směsím a olejům. Neodolává kyselinám, zásadám, alkoholům, uhlovodíkům a horké vodě. Nejvíce se průmyslově používá v automobilovém průmyslu pro různá těsnění a tvarové součásti, ve stavebnictví pro tmely, lepidla a déle jako membrány, kladky, desky, podpatky apod. [15-18]

Výroba polyuretanů:

Polyuretany vznikají polyadiční reakcí vícefunkčních izokyanátů s polyalkoholy (polyoly). Touto reakcí vznikají uretany, což jsou estery kyseliny karbamové.



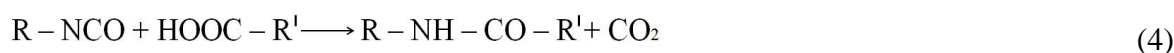
Tato hlavní růstová reakce může být doprovázena vedlejšími reakcemi. Isokyanáty reagují s mnoha sloučeninami obsahující vodíkové atomy a tak s aminy reagují za vzniku substituovaných močovín.



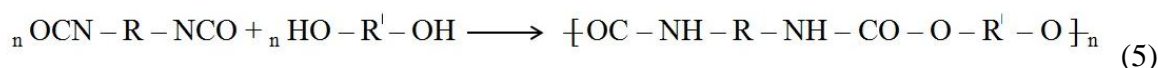
Při reakci s vodou vznikají aminy.



Vzniklý amin dále reaguje s molekulou izokyanátu za vzniku substituované močoviny.



Pro přípravu polyuretanů je nutno využívat di- nebo poly- izokyanáty a polyhydroxysloučeniny. Takto z diizokyanátů a diolu vzniká lineární polyuretan.



Kombinací různých polyizokyanátů a polyalkoholů se dá připravit řada produktů nejrůznějších vlastností. Adiční reakce izokyanátů s polyalkoholy se dají urychlit přidávkou sloučenin cínu a terc. aminů. Mezi nejvíce používané polyizokyanáty patří TDI: 2,4- a 2,6- toluendiizokyanát, a MDI: 4,4 - difenylmetandiizokyanát. Ovšem jejich nevýhodou je tendence jejich produktů ke žloutnutí vlivem světla a kyslíku. Mezi nejběžněji používané polyoly patří polyeteralkoholy a polyesteralkoholy [17,18].

Typy polyuretanů:

Vlákna a filmy z lineárních polyuretanů: používají se jako vstřikovací hmoty, pro výrobu vlasců, kartáčů, filtračních plachetek.

Lepidla: jsou mimořádně vhodné pro slepování různých materiálů, např: kaučuku s celulosovými vlákny, kovů, skla aj. Elastická vrstva lepidla pak má vynikající mechanické vlastnosti.

Lehčené hmoty: vznikají reakcemi diisokyanátů s polyhydroxysloučeninami a vodou a odštěpuje se CO_2 , který působí jako nadouvadlo. Rozdělujeme přípravu měkkých, polotvrdých a tvrdých pěn, kdy pro přípravu tvrdých pěn se používá větší množství izokyanátové složky (až 70% celkové hmotnosti). Měkké pěny se používají pro izolaci nebo jako těsnění. Polotvrdé pěny slouží k vyplňování dutin hlavně ve stavebnictví. Tvrdé, tzv. integrální pěny se používají nejvíce pro automobilový průmysl.

PU licí pryskyřice: jsou dvousložkové systémy. Tyto směsi lze plnit mnoha plnivými a používají se pro podlahoviny, pro zalévání kabelových koncovek nebo spár ve stavebnictví, pro přípravu atletických sportovních drah aj. [17,18]

Polyuretanové elastomery:

PU elastomery se získávají z předpolymeru obsahující koncové skupiny – NCO, který se připravuje smísením izokyanátu s polyesterem nebo polyéterem s koncovými skupinami – OH při 100 až 120 °C. Ve druhém stupni se pro prodloužení řetězce přidávají dioly a diaminy. Ve třetím stupni dochází při následném zahřívání k síťování. Konečné zesíťování vzniká po nalití do forem, kde se hmota udržuje při 100 °C 4 až 24 hodin. Lze připravit také PU kaučuky různých tvrdostí, které mají vysokou elasticitu a odolnost proti opotřebení, než mají ostatní elastomery, avšak nevýhodou je nízká teplotní odolnost.

Jsou zpracovávány nejčastěji vstřikováním okolo 190 - 230 °C. Mají výborné vlastnosti podobné pryžím, jako vysoká protažitelnost, odolnost proti světlu, kyslíku a mechanickému opotřebení, avšak mají nízkou teplotní použitelnost jako termoplasty, a to okolo 100 °C. Vstřikují se z nich nejčastěji moderní lyžařské boty či podešve [17,18].

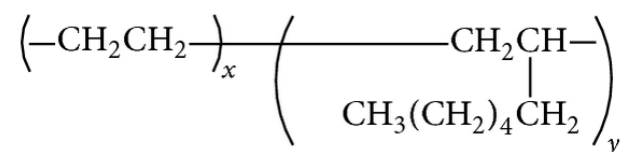
Desmopan:

Jedná se o typ polyuretanu. Je to termoplastický blokový kopolymer s širokou škálou vlastností. Jeho lineární polymerní řetězec se skládá ze střídajících se pružných, elastických segmentů s nízkou teplotou T_g , a tuhých krystalických segmentů s vysokou teplotou tavení.

Jedná se tedy o modifikaci těchto segmentů, které vytvářejí unikátní vlastnosti, jako pevnost, tvrdost, tuhost, pružnost a to vždy v závislosti na požadovaných aplikacích. Má také vysokou odolnost proti opotřebení, flexibilitu v širokém rozsahu teplot, vysokou elasticitu, má vynikající odolnost vůči olejům, tukům a rozpouštědlům, odolnost vůči povětrnostním vlivům a vysokoenergetickému záření [19].

2.3 Etylen-okten kopolymer (EOC)

EOC je kopolymer, který se skládá z polyetyleny (PE) a 45% oktenu, kdy okten má zásadní vliv na zlepšené vlastnosti tohoto kopolymeru. Přítomnost oktenu způsobuje nižší stupeň krystalinity a vyšší flexibilitu kopolymeru. Má velmi nízkou hustotu a nepříliš dobré mechanické vlastnosti. Má také výborné „kluzné“ a tokové vlastnosti při zpracování. Nejvíce je využíván technologií vstřikování pro automobilové exteriérové nebo interiérové díly. EOC vykazuje snadnou manipulaci a míchání a je dobře rozpustný v toluenu. V některých aplikacích je použit jako náhrada etylen-propylenových kaučuků [20,21].



Obr. 9 – Vzorec etylen-okten kopolymeru [21]

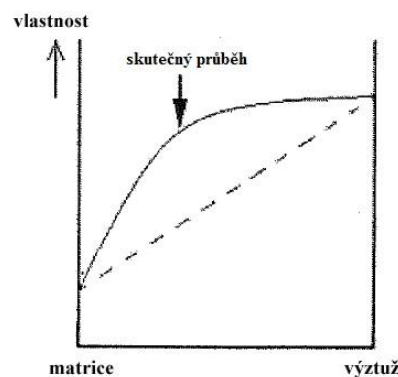
3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiály, zkráceně kompozity, představují heterogenní systémy, které jsou tvořené kombinací lišících se dvou či více materiálů. Jsou tedy tvořeny minimálně dvěma fázemi, s rozdílnými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Výsledný kompozit by měl být homogenní a mít ve všech místech stejné vlastnosti. Skládá se z hlavní fáze, polymerní matrice. Druhou fází tvoří plnivo.

Plnivo představují většinou částice rozmanitého tvaru (kulovitého, destičkového, vláknitého). Z mikrostrukturního pohledu lze za kompozit považovat materiál, u kterého bude velikost částice – plniva větší jak 10^{-8} m. Dále by se pak jednalo o nanokompozity.

Plnivo/výztuž, má obvykle lepší vlastnosti než samotná polymerní matrice, jako například modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd. a hlavním cílem plnění je tedy dosáhnout co nejlepších vlastností nebo získat materiál nových, požadovaných vlastností [22,23].

Pro kompozitní materiály je důležitý pojem tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti nového kompozitu jsou lepší, než součet vlastností jednotlivých složek. Synergismus vede k získávání nových vlastností v nových kompozitních materiálech [24].



Obr. 10 – Synergismus v kompozitním materiálu [24]

Mezi hlavní výhody kompozitů patří převážně zlepšené vlastnosti, jako např. dosažení vysokých modulů pevnosti. K dalším pozitivním vlastnostem patří zlepšená pružnost, tuhost, rozměrová stálost a snížení hustoty. Někdy se vyznačují anizotropními vlastnostmi, což znamená různé mechanické vlastnosti v různých částech zatížení kompozitu. Při zatížení v jednom směru se používá plnivo jednosměrně orientované, avšak při jiném zatížení se používají náhodně orientované výztuže. Všechny požadované vlastnosti lze řídit při sestavování nových kompozitních materiálů [24].

3.1 Rozdělení kompozitů

Kompozitní materiál se skládá z matrice, která určuje tvar a rozměry a drží kompozit pohromadě a z plniva, které je v matrici rozptýleno.

Rozdělení:

a) Podle materiálu tvořící matrici

- S kovovou matricí – MMC (Metal matrix composites)
- S polymerní matricí – PMC (Polymer matrix composites)
- S keramickou matricí – CMC (Ceramic matrix composites)

b) Podle disperzní fáze

- 1. typ – disperze z pevné fáze
- 2. typ – disperze z kapalně fáze (pórovité struktury)
- 3. typ – disperze z plynné fáze (pěnové materiály)

c) Podle tvaru disperze (plniva)

- Částicové (kulovité) – částice mají nepravidelný tvar
- Destičkové – matrice i disperze se skládají ze střídajících se desek
- Vlákenné – je ve tvaru vláken

[24]



Obr. 11 – Typy kompozitů podle tvaru částic a jejich uspořádání [25]

3.2 Kompozity s polymerní matricí a částicovými plnivy

Polymerní matrice rozdělujeme na termoplastické (PE, PP, PVC, PS aj.) a reaktoplastické (epoxidové, polyesterové pryskyřice aj.). Hlavní funkcí matrice je vytvoření spojitě fáze, ve které bude plnivo (výztuž) rovnoměrně rozdispergované.

Termoplastické matrice jsou většinou tvořeny lineárními řetězci spojené mezimolekulárními silami. Na rozdíl od reaktoplastických matric se dají opakovaně tvářet. Jedná se o matrice, které při zahřívání přecházejí do stavu plastického, tzn. do stavu vysoce viskózní kapaliny. Charakteristická teplota pro tento stav je teplota tání polymeru (T_m). Do stavu tuhého přejdou ochlazením. Charakteristická teplota pro amorfní plasty je teplota skelného přechodu (T_g) [25,26].

U tohoto druhu kompozitu jsou kromě tvaru částic důležité i jejich termomechanické vlastnosti (tepelná roztažnost, tuhost, deformační vlastnosti). Většina plniv je tužší a pevnější než polymerní matrice, proto i jimi vytvořené kompozity jsou tužší než matrice a získávají podle typu plniva speciální mechanické a fyzikální vlastnosti, jako je větší elektrická a tepelná vodivost, menší teplotní roztažnost apod.) Naopak málo tuhé částice zmenšují tuhost matrice a naopak zvětšují jejich houževnatost a odolnost proti namáhání [26].

Částicová plniva se charakterizují jako nevláknitý útvar a nedosahují velkých rozměrů. Částice přestávají mít zpevňující účinek od hodnot rozměrů částic 10 nm. Tyto částice tedy především zvyšují jiné vlastnosti budoucího kompozitu, jako je tuhost, mez kluzu (nebo mez pružnosti).

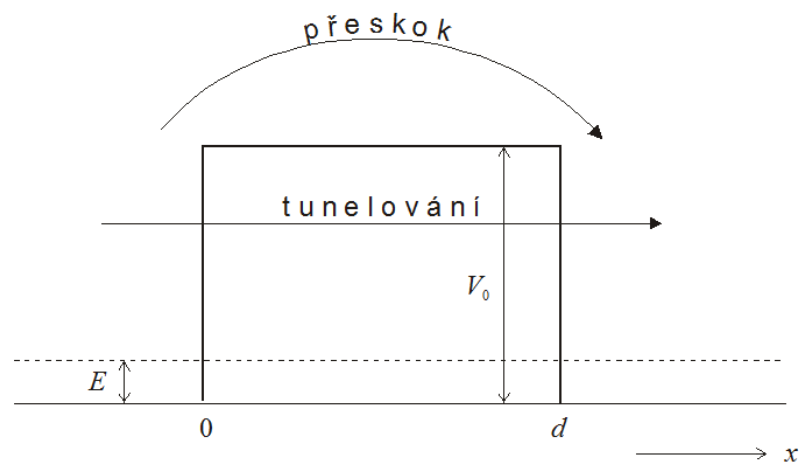
U křehkých polymerů zvyšují částice houževnatost plastů. Částice z levných prášků (kaolín, jíla, mastek) jsou většinou levné plniva a proto se často využívají k zlevnění výsledného materiálu. Většina těchto plniv má větší hustotu než samotný polymer a zvyšují tak hmotnost kompozitu. Proto se pro snížení hmotnosti používají duté plniva, např. duté skleněné kuličky.

Částice v reaktoplastech se používají obzvláště pro zvýšení tuhosti kompozitu, tlumení růstu trhlin, zvýšení elektroizolačních schopností, snížení hořlavosti a zvýšení pevnosti [25,26].

3.3 Perkolační teorie

U kompozitních materiálů se ke stanovení vodivosti kompozitu používá perkolační teorie. Hlavním faktorem je koncentrace elektricky vodivého plniva.

Mezi dvěma částicemi probíhá přenos náboje a rozhodující je vzdálenost mezi nimi. Při nízké koncentraci jsou vodivé částice plniva od sebe odděleny nevodivou polymerní matricí a přenos náboje probíhá pomocí principu přeskočení nebo tunelování. Při nízké koncentraci je vodivost kompozitu nízká. Princip přeskočení nebo tunelování může nastat, je-li vzdálenost částic menší než 10 nm. Pokud je vzdálenost větší, proces nemůže nastat a vodivost je dána podle vodivosti matrice [27,28].

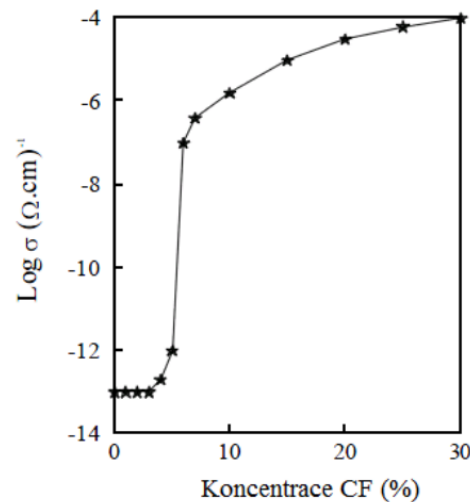


Obr. 12 – Princip přeskočení a tunelování [28]

Elektron s kinetickou energií E směřuje přes potenciální bariéru výšky $V > E$ a šířky d . Podle kvantové teorie existuje určitá nenulová pravděpodobnost, že se daný elektron ocitne na druhé straně potenciální bariéry. Tento jev se nazývá tunelovací mechanismus a ten závisí na výšce a šířce potenciální bariéry, ale na teplotě závislý není. Při vyšších intenzitách napětí (kolem $10^6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) se šířka potenciální bariéry zmenšuje, což podporuje mechanismus tunelování.

Závislost vodivosti kompozitu na koncentraci plniva lze vyjádřit pomocí perkolační teorie, která říká, že s rostoucí vzdáleností částic klesá převedení elektrického náboje mezi dvěma vodivými částicemi plniva.

Perkolační teorie se zabývá tzv. perkolačním prahem, což je minimální koncentrace vodivého plniva, neboli bod, ve kterém se vytvoří vodivý řetězec makroskopické délky. Zvyšování koncentrace částic v polymerní matrici vede k vytvoření makroskopické sítě vodivých „cest“ (oblast perkolace) a vzroste vodivost kompozitu o několik řádů [28].



Obr. 13 – Závislost logaritmu vodivosti kompozitu na procentuálním zastoupení koncentrace plniva [28]

Chování kompozitu vyjadřují dané tři vztahy:

- **Stav pod perkolačním prahem**

$$\sigma_c = \sigma_m (v_c - v)^{-q} \quad (6)$$

kde σ_c je vodivost kompozitu ($S.cm^{-1}$), σ_m je vodivost polymerní matrice kompozitu ($S.cm^{-1}$), v_c je při perkolačním prahu kritický objemový podíl, v je objemový podíl plniva, q je kritický exponent pod perkolačním prahem

Je-li objemový podíl menší než kritický objemový podíl (v_c), je vodivost kompozitu měnící se funkcí, jejíž hodnoty se přibližují hodnotám čistého polymeru, jelikož vzdálenost mezi částicemi je příliš velká a nemůže dojít k danému přenosu elektronu. Vodivost kompozitu se s rostoucí koncentrací plniva zvětšuje.

- **Stav na prahu perkolace**

$$\sigma_c = \sigma_f (\sigma_m / \sigma_f)^s \quad (7)$$

kde σ_c je vodivost kompozitu (S.cm^{-1}), σ_f je vodivost plniva (S.cm^{-1}), σ_m je vodivost polymerní matrice kompozitu (S.cm^{-1}), s je kritický exponent pro práh perkolace.

Při zvýšení objemového podílu vodivého plniva dojde ke kritickému objemovému podílu, kdy hodnota vodivosti rázem vzroste na hodnotu blížíící se hodnotě vodivosti čistého plniva.

- **Stav nad perkolačním prahem**

$$\sigma_c = \sigma_f (p - p_c)^t \quad (8)$$

kde σ_c je vodivost kompozitu (S.cm^{-1}), σ_f je vodivost plniva (S.cm^{-1}), p je objemový podíl plniva (%), p_c je objemový podíl plniva na prahu perkolace, t je kritický exponent nad prahem perkolace [28,29].

3.4 Vodivost nanokompozitů

Polymerní kompozitní materiály vykazují elektrickou vodivost díky svým vodivým plnivům, kdy nanočástice jsou na sebe úzce navázány a obsaženy v celém objemu matrice. Malý obsah plnění vodivých částic vykazuje nízkou vodivost kompozitu. Velké množství částic plniva způsobuje nižší hodnoty elektrického odporu. Elektrická vodivost kompozitů je citlivá na množství vodivých cest a vyskytuje se u vysoce plněných matric nebo u matric s nerovnoměrným rozložením nanoplňiv [29].

3.5 Nanokompozity na bázi polymer/uhlíkové nanotrubic

Díky výhodným vlastnostem uhlíkových nanotrubic mohou sloužit pro výrobu kompozitních materiálů. Matrici tvoří polymer a uhlíkové nanotrubic slouží jako částicové plnivo, kdy nanokompozitní materiál nabízí zlepšené vlastnosti. CNTs jsou nekompatibilní s polymerní matricí. Jsou-li uhlíkové nanotrubic v polymerní matrici rovnoměrně rozloženy po celém objemu matrice, umožňují dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, elektromagnetické stínění, zvýšenou pevnost, ale také citlivost na různé mechanické podněty a páry organických rozpouštědel [29].

Možnosti přípravy:

a) Z roztoku:

Patří mezi nejběžnější metody. Tato metoda spočívá ve smísení polymeru a CNTs ve vhodném rozpouštědle. Hlavním výhodou je dobré míchání a rozdispergování uhlíkových nanotubic v roztoku polymeru. Tato metoda se skládá ze tří kroků: 1) získání disperze uhlíkových nanotubic ve vhodném rozpouštědle, 2) smíchání s polymerem za pokojové nebo zvýšené teploty, 3) vznik polymerního nanokompozitu srážením, namáčením nebo odlitím na fólii.

Vhodná disperze CNTs v organickém rozpouštědle se nejlépe dosáhne pomocí ultrazvukové sonikace, kdy působením vysoce výkonného ultrazvuku po delší dobu lze dosáhnout lepší rozdispergování CNTs v rozpouštědle.

b) Z taveniny:

Tato metoda spočívá ve zpracování viskózní polymerní taveniny, kdy působením vyšších smykových sil dojde k dispergaci nanoplniv CNTs za vzniku kompozitního materiálu. Podmínky při této metodě musí být hlídány, například vlivem vysokých smykových sil může dojít k fragmentaci CNTs, anebo příliš vysokou teplotou můžeme zlepšit dispergaci CNTs, avšak může dojít k degradaci polymeru.

c) Polymerace In-situ:

Tato metoda spočívá v naroubování makromolekul polymeru na stěny CNTs. Tento typ polymerace byl převážně použit pro syntézu PMMA/CNTs nebo PA/CNTs nanokompozitů. Obecně platí, že in-situ polymerace může být využita pro téměř všechny polymerní nanokompozity s obsahem CNTs, které jsou vázány na polymerní matici [30].

4 SENZORY

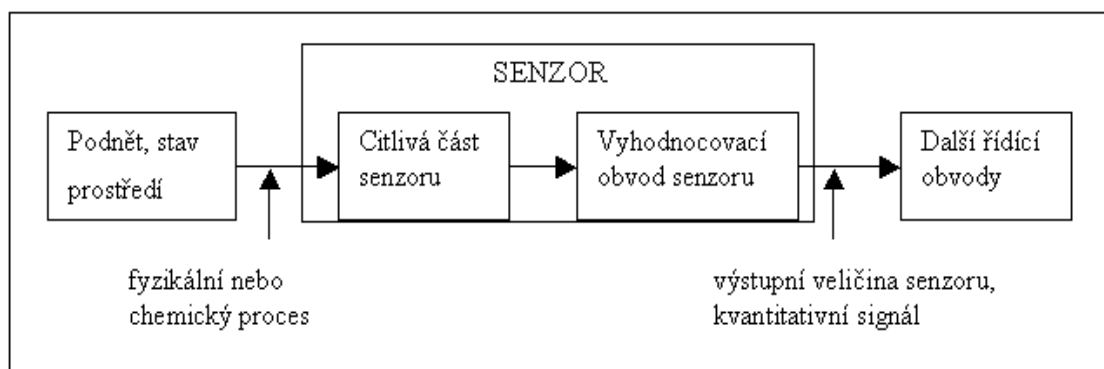
Hlavní funkcí senzoru je převod určitého fyzikálního jevu na elektrický signál. Tyto elektrické veličiny umožňují zajistit dobrou citlivost, velkou přesnost a přenos signálu. Senzory mají širokou škálu uplatnění, protože dokážou dokonale zobrazovat snímané data [31].

4.1 Podstata funkce senzorů

Princip spočívá v měření dané vlastnosti vnějšího stimulu, to je snímání měřené fyzikální, chemické nebo biologické veličiny a následné zaslání informace o výsledku měření. Základem je tedy snímač dat, převodník signálu a vyhodnocovací systém.

Snímačem se tedy rozumí vlastní senzor, který snímá podnět z vnějšího prostředí. Dále pak signál, který je získaný ze senzorů, je vyhodnocován převodníkem signálu. Jestli je potřeba získané data dále zpracovávat, slouží k tomu vyhodnocovací systém.

Senzory lze vyrobit velmi malých rozměrů a mají vysokou přesnost měření, citlivost, dálkový přenos signálu aj. [31]



Obr. 14 – Obecné znázornění funkce senzoru [32]

4.2 Třídění senzorů

Senzory můžeme rozdělit následovně:

- a) Podle druhu snímané veličiny
 - 1) Mechanické veličiny – (rychlost, síla, napětí aj.)
 - 2) Elektrické veličiny – (proud, odpor, frekvence aj.)
 - 3) Radiační veličiny

- b) Podle kontaktu s vnějším prostředím
 - 1) Dotykové
 - 2) Bezdotykové

- c) Podle změny parametrů senzoru
 - 1) Aktivní senzory – (působení vnějšího stimulu způsobuje generování v senzoru elektrickou energii)
 - 2) Pasivní senzory – (působením vnějšího stimulu senzor mění své parametry, např. elektrický odpor)

[33]

4.3 Chemické senzory

Senzory pro měření a detekci chemických látek patří k široké škále uplatnění. Často se vyskytovaly ve výfukových systémech automobilů pro monitorování znečištění ovzduší, nebo obsahu oxidu uhličitého v životním prostředí či pro sledování hladiny glukózy pro diabetiky.

Také je lze využít pro zjišťování kontaminujících látek v dané kapalině, například ke sledování a zjišťování kontaminujících látek v pitné vodě, která se nachází v blízkosti vojenských, civilních či průmyslových míst [33].

Tyto chemické senzory mají nyní největší zastoupení v laboratořích. Tyto senzory převážně slouží pro identifikaci a kvantifikaci různých chemických látek či chemických reakcí v plynném nebo kapalném skupenství. Průmyslově jsou tyto senzory využívány pro kontrolu řízení procesů při výrobě plastů nebo také pro stálou kontrolu zdraví lidí pracujících v nebezpečném a zdraví škodlivém prostředí.

Chemický senzor našel několik nových uplatnění, mezi které patří například tzv. elektronický nos [33,34].

4.3.1 Vlastnosti

Tyto senzory dosahují vynikajících vlastností, jako je stabilita během měření, opakovatelnost měření, hysterezi aj., ovšem mezi hlavní vlastnosti patří selektivita a senzitivita. Selektivita znamená, že daný senzor je vhodně vybrán pro určité měření a popisuje, jak senzor reaguje na určitý typ látky. Senzitivita neboli citlivost, popisuje minimální koncentraci a změnu koncentrace pozorované látky, která nastává během detekování. Senzitivita je často pro tyto senzory výsledná vlastnost, například pro detekci organických par se zjistí, jak moc je senzor citlivý na dané rozpouštědlo.

Chemické senzory můžeme rozdělit dle použití na:

- Senzor na měření elektrických a elektrochemických vlastností
- Senzor na měření změny fyzikálních vlastností
- Senzor pro měření optických absorpcí

4.3.2 Praktické využití chemických senzorů

Chemický senzor poskytuje informaci o koncentraci dané látky v analyzovaném vzorku. Chemické senzory s příslušnými elektronickými obvody vytvářejí měřicí systémy označované jako analyzátory. Pro laboratorní analýzu je laboratorní technika velkých rozměrů, avšak chemické analyzátory je snahou co nejvíce miniaturizovat. Tyto senzory vzhledem k malé velikosti, velké citlivosti a nízké ceně nachází široké pole uplatnění jako senzory na koncentraci plynů obsažených v atmosféře a v různých plynných nebo kapalných směsích. Jejich využití je v monitorování emisí při ochraně ovzduší, v prostředí s možným výskytem výbušných plynů, při analýze užitkových vod, při analýze výfukových plynů aj.

Absorpce plynů je jev, při kterém se na povrchu tuhé látky zachycuje (absorbují) určité množství molekul plynu v závislosti na vlastnostech a struktuře povrchu tuhé látky a na fyzikálních podmínkách. Jestli absorbovaná látka proniká dovnitř struktury tuhé látky, hovoří se o absorpci plynu. Opakem absorpce je desorpce, kdy se jedná o uvolnění absorbovaných molekul plynu z pevné látky, nebo absorbovaných molekul z objemu absorbentu. Desorpce se dosahuje snížením koncentrace absorbované látky v obklopujícím prostředí. Rychlost desorpce závisí hlavně na teplotě a tlaku prostředí a na povaze desorbované látky.

Selektivita je nejhlavnější vlastnost senzoru charakterizující schopnost senzoru analyzovat jmenovitou složku směsi bez ovlivnění ostatními složkami ve směsi.

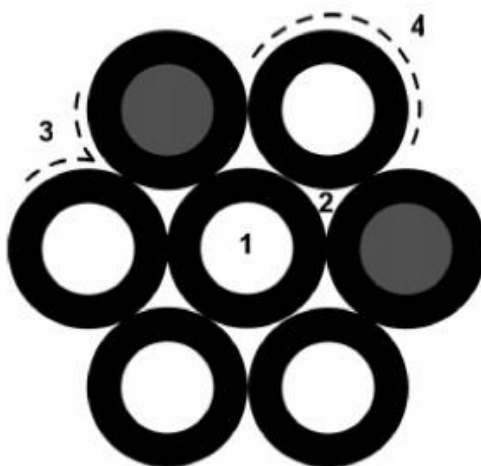
Senzory pracující na fyzikálních principech využívají celé řady fyzikálních veličin (hustota, vodivost aj.), které mají funkční závislost na koncentraci měřené složky. Tyto senzory jsou velmi rozšířené, avšak jejich velkou nevýhodou je špatná selektivita a vliv okolního prostředí.

Fyzikálně-chemický princip je princip, při kterém dochází ke vzájemnému působení povrchu senzoru a dané látky (interakce a výměna elektronů v molekulách obou materiálů). V průběhu dané chemické reakce se měří určitá fyzikální veličina (např. elektrický odpor). Vhodnou chemickou reakcí lze sledovat selektivitu senzoru na danou sledovanou látku a právě selektivita je u tohoto principu nejvýhodnější vlastnost [34,35].

4.4 Senzory na bázi uhlíkových nanotrubic

Uhlíkové nanotrubice jsou základní součástí nových typů senzorů, např. plynové, fyzikální, optické aj. Uhlíkové nanotrubice se využívají pro snímání dat, protože propletené CNTs jsou schopny detekovat makroskopickou změnu odporu, a proto slouží jako součást těchto senzorů. Například plynový senzor je založen na principu změny elektrického odporu při detekci par. Při vlastním detekování par se elektrický odpor zvyšuje. Když není senzor vystaven parám, elektrický odpor klesá. Vlastní detekce může být opakovatelná.

Uhlíkové nanotrubice mají čtyři různá absorpční místa: vnitřní kanál, intersticiální kanál, vnější drážka a vnější povrch [36].



Obr. 15 – Absorpční místa uhlíkových nanotrubic, 1 – vnitřní kanál, 2 – intersticiální kanál, 3 – vnější drážka, 4 – vnější povrch [37]

Absorpcí molekul plynu se vytvoří nevodivé vrstvy mezi nanotrubičkami, což vede k snížení množství kontaktů mezi nimi. Výsledkem je zvýšení elektrického odporu a snížení vodivosti.

Vodivost CNTs sítí je dána vzájemným propletením uhlíkových nanotrubic. CNTs jsou strukturně stabilní a jsou schopné vést elektrony. Mají velký specifický povrch a elektrochemickou stabilitu [38,39].

4.5 Senzory na bázi polymer/uhlíkové nanotrubičky

Polymerní materiály bývají často pokovovány, nebo pokryté kovovou fólií či kovovým nátěrem pro získání elektricky vodivých vlastností. Modernějším způsobem je ovšem vytvořit polymerní kompozit, obsahující elektricky vodivé plnivo (např. CNTs). Hlavní roli zde hraje interakce polymerní matrice a plniva.

Kompozitní materiál na bázi polymer/CNTs má převážně velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost. Tento typ senzorů lze využít jako tlakový či ohybový senzor, který snímá změnu deformace v reálném čase, nebo také senzor pro detekci par organických rozpouštědel, které pracují na principu změny elektrického odporu při absorpci/desorpci par [40].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je příprava senzorickeho členu s použitím některých alotropů uhlíku. Po provedení literární rešerše a po provedení testů byly vybrány uhlíkové nanotrubic jako vhodný materiál použitý jako elektricky vodivé plnivo. Senzor je na bázi polymerního kompozitu, který vyniká svojí elektrickou vodivostí. Kompozitní aktivní vrstva byla připravena máčením do disperze uhlíkových nanotrubic v roztoku polymeru. Aktivní vrstva byla nanesena na měděné elektrody, tzv. hřebenové typu s vysokou hustotou kontaktů. Elektrická vodivost, resp. elektrický odpor, je v tomto případě měřenou veličinou. Matrice senzorickech členu byly vybrány s ohledem na jejich schopnost interakce s vybranými organickými rozpouštědly. Následně byla vybrána dvojice elektrod, které selektivně reagují na dané organické páry tak, že v těchto parách rozpouštědel bobtná do různé míry, či vůbec nereaguje. Tímto způsobem bylo vytvořeno měřicí pole, které se skládalo z dvojice elektrod, kdy jedna z nich reagovala výraznou změnou odporu na vybrané páry a druhá z tohoto páru reagovala méně. Další organické páry obě z těchto elektrod ovlivňují jen málo. Další organické páry ovlivňují tyto elektrody různě. Naznačeným způsobem lze dosáhnout vysoce selektivní odezvy a lze ji navíc řídit výběrem matrice. Pak jednoduchým poměrem jejich odezev lze vyhodnotit, o jakou látku jde.

5.1 Použité materiály

Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs)

Pro přípravu polymerního kompozitu byly použity mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky vyrobené pomocí chemické depozice par (CVD) z acetylenového prekurzoru. Byly dodány od společnosti Sun Nanotech Co. Ltd., China. Průměr použitých nanotrubic je 10 – 30 nm, délka 1 – 10 μm , čistota > 90% a měrný elektrický odpor 0,12 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Styren-izopren-styren kopolymer (SIS)

Prvním polymerem pro přípravu polymerního kompozitu byl SIS – Kraton D 1165 PT.

Mechanické a termické vlastnosti (23 °C, 50 % r.v.)	Hodnota	Jednotka
Tvrdość - Shore A	54	-
Mez pevnosti v tahu	14,5	MPa
Protažení při přetržení	1100	%
Index toku taveniny	8	g/10 minut
Teplota tání	153	°C
Hustota	880 - 930	kg/m^3

Tab. 3 – Mechanické a termické vlastnosti SIS

Termoplastický polyuretan (PU)

Druhým polymerem pro přípravu polymerního kompozitu byl PU – Desmopan 385 S.

Mechanické a termické vlastnosti (23 °C, 50 % r.v.)	Hodnota	Jednotka
Tvrdość - Shore A	85	-
Tvrdość - Shore D	32	-
Mez pevnosti v tahu	40	MPa
Protažení při přetržení	450	%
Napětí při 100 % deformaci	6	MPa
Teplota tání	210 - 230	°C
Hustota	1200	kg/m^3

Tab. 4 – Mechanické a termické vlastnosti PU

Etylen-okten kopolymer (EOC)

Třetím polymerem pro přípravu polymerního kompozitu byl EOC – ENGAGE 8842 Polyolefin elastomer.

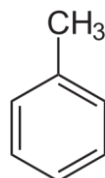
Mechanické a termické vlastnosti (23 °C, 50 % r.v.)	Hodnota	Jednotka
Tvrdość - Shore A	54	-
Mez pevnosti v tahu	3	MPa
Protažení při přetržení	1200	%
Napětí při 100 % deformaci	1,4	MPa
Teplota tání (T_m)	38	°C
Teplota skelného přechodu (T_g)	- 58	°C
Hustota	857	kg/m ³

Tab. 5 – Mechanické a termické vlastnosti EOC

Toluen

Je bezbarvá, čirá kapalina s aromatickým zápachem. Je těkavý a hořlavý. Patří mezi těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds - VOC). Teplota varu je 111 °C a hustota 867 kg/m³. Slouží jako rozpouštědlo v barvách, nátěrech, lepidlech.

Byl použit pro vytvoření polymerního roztoku SIS a EOC. Dále sloužil k vlastnímu měření, kdy byl detekován připravenými senzory.

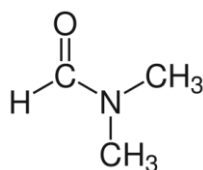


Obr. 16 – Vzorec toluenu

Dimethylformamid

Je bezbarvá, hořlavá kapalina. Teplota varu je 153 °C a hustota 944 kg/m³.

Byl použit pro vytvoření polymerního roztoku polyuretanu.

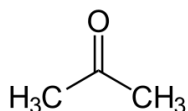


Obr. 17 – Vzorec dimethylformamidu

Aceton:

Je triviální název pro propan-2-on nebo dimethylketon. Je to bezbarvá, hořlavá kapalina mísitelná s vodou. Teplota varu má 56 °C a hustotu 791 kg/m³.

Byl použit k vlastnímu měření, kdy byl detekován připravenými senzory.



Obr. 18 – Vzorec acetonu

Etanol:

Jde o bezbarvou kapalinu ostré, ale po zředění příjemné vůně. Teplotu varu má 78 °C a hustotu 789 kg/m³.

Byl použit k vlastnímu měření, kdy byl detekován připravenými senzory.



Obr. 19 – Vzorec etanolu

Heptan

Uhlovodík s přímým řetězcem patřící do skupiny alkanů. Má teplotu varu 98 °C a hustotu 684 kg/m³.

Byl použit k vlastnímu měření, kdy byl detekován připravenými senzory.



Obr. 20 – Vzorec heptanu

Jednostranný plošný spoj – Cuprextit

Cuprextit je laminát tvořený z epoxidové pryskyřice plněný skelnými vlákny ve formě desky s fotocitlivou vrstvou o rozměrech 200x100x1,5 mm a s vrstvou mědi o tloušťce 35 μm. Cuprextit byl použit k výrobě elektrod.



Obr. 21 – Deska Cuprexit [41]

Hydroxid sodný (NaOH)

Je silně zásaditá anorganická sloučenina. Byl použit vodný roztok 1M – NaOH při přípravě měděných elektrod, pro zvýraznění osvětleného motivu na desce.

Destilovaná voda (H₂O)

Byla použita pro vytvoření lázně roztoku hydroxidu sodného

FeCl₃ – chlorid železitý – Leptací roztok na výrobu plošných spojů

Leptací roztok byl použit k rozpuštění mědi z desky Cuprexit při přípravě elektrod k měření.

Obr. 22 – Leptací roztok FeCl₃ [42]

HCl + H₂O₂ – leptací roztok

Tento leptací roztok byl použit pro rozpuštění měděné vrstvy na elektrodě pro měření perkolace.

UV osvitová jednotka

Osvitová jednotka byla použita pro osvit předlohy na Cuprexitovou desku. Vzdálenost mezi jednotlivými UV diodami je 1,5 cm.



Obr. 23 – Osvitová jednotka s předlohou

5.2 Použitá zařízení

Analytické váhy RADWAG® XA 82/220

Váhy disponují systémem interní automatické kalibrace reagující na změnu teploty i uplynutí časového intervalu.

Byly použity pro přesné navažování hmotnosti polymerů a uhlíkových nanotrubic.



Obr. 24 – Analytické váhy [43]

Magnetická míchačka MR Hei-Standard

Magnetická míchačka obsahuje pracovní plochu ze slitiny hliníku s keramickým povrchem a slouží k nepřerušovanému míchání látky. Maximální hodnota teploty desky je 300 °C. Rozsah otáček je 100 – 1400 /min.

Mag. míchačka byla použita pro míchání polymerních roztoků.



Obr. 25 – Magnetická míchačka [44]

Ultrazvukové laboratorní zařízení UP 400 s

Ultrazvukový sonikátor UP 400 S je zařízení obsahující ultrazvukový procesor s energií 400 wattů o frekvenci 24 kHz. Slouží jako výborný homogenizátor. Je vhodný pro objemy vzorků od 5 do 400 ml. Průměr tyčové sonotrody je od 3 do 40 mm.

Ultrazvukový sonikátor byl použit pro vytvoření disperze uhlíkových nanotrubic v roztoku polymeru.



Obr. 26 – Ultrazvukový sonikátor [45]

Digitální úchylkoměr Mahr MarCator 1080

Zařízení Mahr MarCator 1080 bylo použito na stanovení tloušťky vrstev nanesených na elektrodách.



Obr. 27 – Digitální úchylkoměr [46]

Pájecí stanice mikropájka ZD-931

Slouží k výrobě elektrod pro měření a k připájení drátů, které jsou součástí elektrody pro měření. Má extrémně krátkou dobu nahlátí hrotu. Teplota je nastavitelná od 150 - 450 °C.



Obr. 28 – Pájecí stanice [47]

Multiplexní datalogger Keysight 34980A

Datalogger se skládá ze dvou paralelně spojených měřících ústředěn. Měřící ústředna 34980A má vestavený rychlý multimetr s možností až 1000 přepínání měření za sekundu. Multimetr umožňuje měřit AC/DC napětí, proud, odpor, teplotu a frekvenci. Multiplexní datalogger je připojený k PC (Obr. 29), kde byl prováděn plně automatizovaný sběr dat odporu senzoru se vzorkovou frekvencí 1 Hz.



Obr. 29 – Multiplexní datalogger

Termostatická komora Lovibond 2428230

Termostatická komora byla použita pro detekci organických par, kdy jednotlivé Erlenmeyerovy baňky (s organickým rozpouštědlem) byly vloženy uvnitř komory během měření. Měření probíhalo při atmosférickém tlaku, při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti vzduchu 40%.



Obr. 30 – Termostatická komora [48]

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) – Jeol Jem 2100

Je druh elektronového mikroskopu, který umožňuje pozorovat vnitřní struktury tenkých vzorků. Strukturu vzorků lze sledovat ve velkém rozlišení a zvětšení.



Obr. 31 – Transmisní elektronový mikroskop [49]

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) – Phenom™ Pro

Je druh elektronového mikroskopu, který umožňuje zobrazení povrchu vzorku se zvětšením 20 – 100000x.



Obr. 32 – Skenovací elektronový mikroskop [50]

5.3 Postup analýzy vybraných uhlíkových alotropů

Prvotním testem této práce bylo vyzkoušet tři různé alotropy uhlíku pro případné materiálové použití na senzory k detekci par organických rozpouštědel. Byly vybrány tři alotropy uhlíku, a to saze (CB – Carbon Black), uhlíkové vlákna (CF – Carbon Fibers) a uhlíkové nanotrubicice (MWCNTs – Multi Wall Carbon Nanotubes).

Testované materiály:

CB: saze byly dodány společností Cabot Co. USA. Průměr částic sazí je 30 μm a jejich hustota je 1,67 g/cm^3 .

CF: vlákna byly dodány společností Showa Denko K.K. Japan. Průměr uhlíkových vláken je 150 nm, délka 10 μm , hustota 2,0 g/cm^3 a měrný elektrický odpor 0,012 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

MWCNTs: byly dodány od společnosti Sun Nanotech Co. Ltd., China. Průměr použitých nanotrubic je 10 – 30 nm, délka 1 – 10 μm , čistota > 90% a měrný elektrický odpor 0,12 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Z uhlíkových nanotrubic byly vybrány mnohostěnné uhlíkové nanotrubicice, které oproti jednostěnným nanotrubicím (SWCNTs) mají dostatečné vlastnosti pro tento experiment, jako je elektrická vodivost, specifický povrch aj. MWCNTs dobře tvoří disperze v roztocích polymerů a dají se různě chemicky upravovat. Dále mají minimální obsah zbytkových katalyzátorů a jsou cenově levnější.

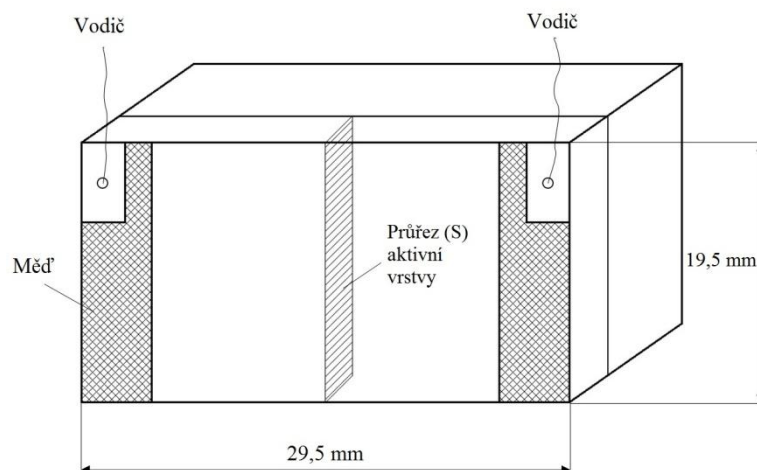
Pro vlastní sestavení polymerního kompozitu byly vybrány mnohostěnné uhlíkové nanotrubicice, protože vykazovaly největší citlivost na organické páry (viz. kapitola 7 – Výsledky)

5.4 Příprava elektrod pro perkolaci

Základem pro výrobu těchto elektrod je Cuprexitivová deska (laminát z epoxidové pryskyřice a skelných vláken s měděnou vrstvou). Prvním krokem je nalepení krycí pásky na elektrodu, kdy se zakryje páskou místo, které má být „prázdné“ pro následné leptání. Místa, která nejsou zakryta páskou, se natřou vrstvou nitrolaku a nechají se sušit po dobu 3 hodin v laboratorních podmínkách. Po uplynutí této doby se krycí páska odtrhne a na elektrodu se nalije leptací roztok ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ v poměru 1:1) a rozpustí se měděná vrstva na elektrodě. Následně se takto připravená elektroda umyje studenou vodou a poté acetonem, který od-

straní zbytky nitrolaku a dalších nečistot. Závěrem se nařežou elektrody na požadované rozměry a připájí se vodiče sloužící k měření.

Elektroda je tedy vybavena dvěma měděnými pásky (široké 5 mm a dlouhé 19,5 mm), které jsou umístěny rovnoběžně na kratších stranách elektrody. Velikost byla zvolena tak, aby měření bylo dostatečně přesné a pohodlné. Bylo nutné dosáhnout ideálně velké kompozitní vrstvy, aby tato plocha měla dostatečné rozměry pro výpočet vodivosti.



Obr. 33 – Elektroda pro měření perkolace

5.5 Příprava vzorků k měření pro perkolaci

Pro zjištění perkoláčnických křivek se připravovala velká řada vzorků. Nejprve se musel stanovit hmotnostní zlomek pro polymerní roztok.

$$w = \frac{m p.}{m p. + m r.} * 100 (\%) \quad (9)$$

w – hmotnostní zlomek (%)

$m p.$ – hmotnost polymeru (g)

$m r.$ – hmotnost rozpouštědla (g)

, kde $m r.$ se vypočítala dle vztahu:

$$\rho = \frac{m r.}{V} \rightarrow m r. = \rho * V \quad (10)$$

ρ – hustota organického rozpouštědla

V – objem organického rozpouštědla

Pro přípravu byly použity materiály:

SIS: 20 g SIS, 86,7 g toluenu, $\rho_{\text{toluen}} = 0,867 \text{ g/cm}^3$

PU: 20 g PU, 94,4 g DMF, $\rho_{\text{DMF}} = 0,944 \text{ g/cm}^3$

EOC: 20 g EOC, 173,4 g toluenu, $\rho_{\text{toluen}} = 0,867 \text{ g/cm}^3$

Příklad: **Roztok polymeru SIS v toluenu:**

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$m \text{ r.} = \rho * V$$

$$m \text{ r.} = 0,867 \text{ g/cm}^3 * 100 \text{ ml}$$

$$m \text{ r.} = 86,7 \text{ g}$$

$$w = \frac{m \text{ p.}}{m \text{ p.} + m \text{ r.}} * 100$$

$$w = \frac{20}{20 + 86,7} * 100$$

w = 18,7 % roztok SIS v toluenu

Polymer	Polymer. roztok (%)
SIS	18,7
PU	17,5
EOC	10,3

Tab. 6 – Výpočty procentuálních polymerních roztoků

Poté se vypočítalo množství CNTs (na množství polymeru) pro jednotlivé koncentrace:

$$w = \frac{x}{x + m \text{ p.}} \text{ (g)} \tag{11}$$

w – hmotnostní zlomek koncentrace CNTs (%)

$m \text{ p.}$ – hmotnost polymeru (g)

x – počítané množství CNTs (g)

Příklad: 2 % CNTs (na 20 g SIS):

$$0,02 = \frac{x}{x+20}$$

$$0,02 * (x + 20) = x$$

$$0,02x * 0,4 = x$$

$$0,4 = 0,98x$$

$$\underline{x = 0,408 \text{ g CNTs}}$$

Podle daného postupu byly vypočítány navážky CNTs pro jednotlivé koncentrace a pro každý typ polymeru (viz. Tab. 7 - 9).

SIS	
koncentrace CNTs (%)	m - CNTs (g)
2	0,408
5	1,052
8	1,739
11	2,472
14	3,255
17	4,096

Tab. 7 – SIS, CNTs navážky

PU	
koncentrace CNTs (%)	m - CNTs (g)
8	1,739
11	2,472
14	3,255
17	4,096
20	5,000
21	5,317
23	5,974

Tab. 8 – PU, CNTs navážky

EOC	
koncentrace CNTs (%)	m - CNTs (g)
21	5,317
24	6,316
27	7,397
30	8,571
33	9,851
36	11,250

Tab. 9 – EOC, CNTs navážky

Připravené elektrody sloužili k přípravě vzorků s různými % obsahy CNTs pro zjištění percolačního prahu. Po následném zjištění se sestavila percolační křivka pro každý polymer zvlášť s danými % obsahy CNTs. (viz. Tab. 10)

Polymer	obsah CNTs (%)
SIS	2, 5, 8, 11, 14, 17
PU	8, 11, 14, 17, 20, 21, 23
EOC	21, 24, 27, 30, 33, 36

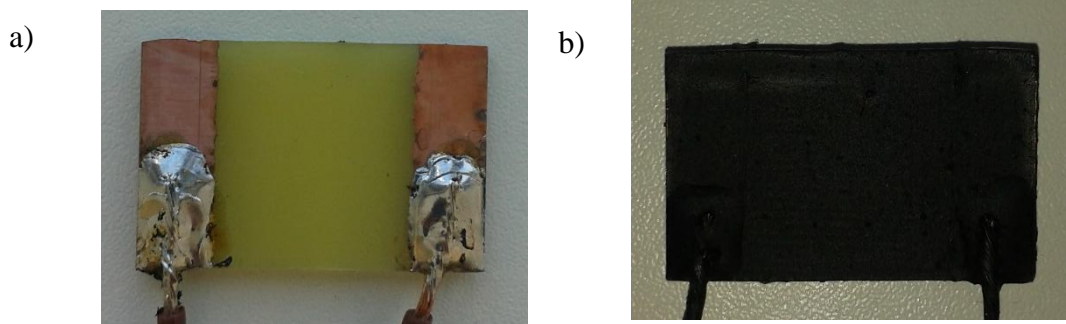
Tab. 10 – Obsah CNTs

Příprava vzorků pro perkolaci začala nejprve přípravou roztoku polymeru v příslušném rozpouštědle. Styren-izopren-styren (SIS) se rozpouštěl v toluenu, polyuretan (PU) v dimethylformamidu a etylen-okten kopolymer (EOC) také v toluenu. Roztok polymeru SIS se připravoval jako 18,3 %, roztok PU jako 17,5 % a roztok polymeru EOC jako 10,3 %. Všechny roztoky se nechaly míchat 24 hodin na magnetické míchače, kdy roztok PU se míchal při teplotě 70 °C, protože viskozita PU byla příliš vysoká.

Pro každý polymerní roztok se přidalo do roztoku příslušné množství plniva (CNTs) a pomocí magnetické míchačky se tato směs nechala míchat 3 minuty a poté následovala sonikace na ultrazvukovém sonikátoru UP 400 S při hodnotě pulzu 0,5 a výkonu sonikátoru 80 % po dobu 5 minut.

Mezitím se na elektrodách zakryla lepicí páskou druhá strana elektrod, aby byla první strana elektrod, která je opatřená mědí otevřená, a aby byla budoucí aktivní kompozitní vrstva jen na této straně elektrody. Po těchto procedurách byla připravená směs pro namočení elek-

trod. Elektroda se namáčela po dobu 10 sekund a následně se nechala vysušit 24 hodin při laboratorní teplotě. Takto se vytvořila aktivní vrstva na elektrodě. Z druhé strany elektrody byla odstraněna lepicí páska a elektroda byla připravená k měření tloušťky nanesené vrstvy. Takovýmto pracovním postupem byly připraveny všechny elektrody s příslušnou koncentrací CNTs k měření pro stanovení perkolační křivky.



Obr. 34 – a) Připravená měděná elektroda, b) elektroda pokrytá polymerním kompozitem s CNTs pro stanovení perkolační křivky

5.6 Výpočet elektrické vodivosti u senzorů

U senzorů, dochází na základě působení vnějšího činitele ke změně elektrického odporu. Vodič je pevná látka, kde odpor je závislý na měrném odporu (podle druhu látky vodiče), na průřezu a délce vodiče.

Pro výpočet vodivosti byly použity následující vztahy:

$$S = t * h \text{ (cm}^2\text{)} \quad (12)$$

,kde S je průřez vodiče (cm^2), t je tloušťka vrstvy (cm), h je šířka elektrody (1,95 cm)

Pro stanovení elektrické vodivosti byl použit následující vztah:

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{l}{S} \text{ (S/cm)} \quad (13)$$

,kde σ je elektrická vodivost (S/cm), l je délka vodiče (2,95 cm), S je průřez vodiče (cm^2), R je naměřený odpor (Ω).

Příklad: **Polyuretan + 21% CNTs:**

$$R = 2931,3 \, \Omega ; t = 0,021 \, \text{cm} ; l = 2,95 \, \text{cm} ; h = 1,95 \, \text{cm}$$

$$S = t * h$$

$$S = 0,21 \, \text{cm} * 1,95 \, \text{cm}$$

$$S = 0,4095 \, \text{cm}^2$$

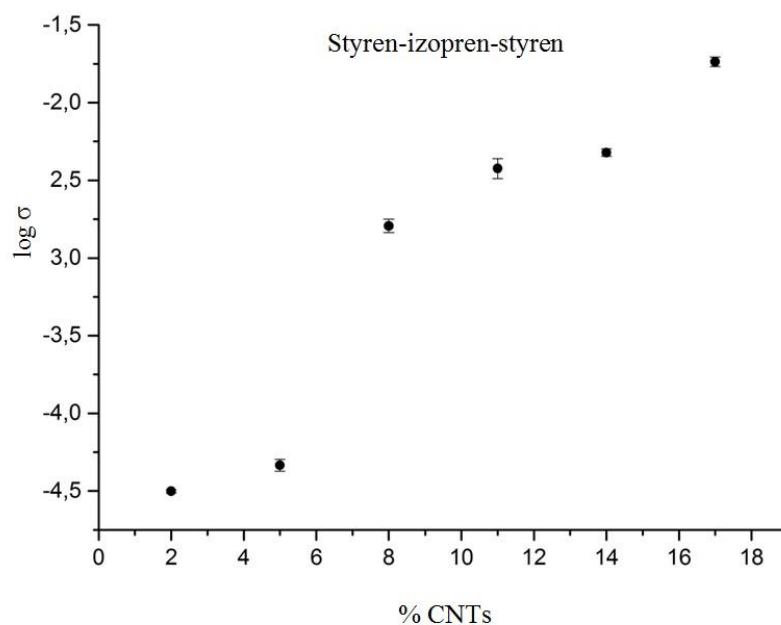
$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{l}{S}$$

$$\sigma = \frac{1}{2931,3} * \frac{2,95}{0,4095} = 0,001898 \, \text{S/cm}$$

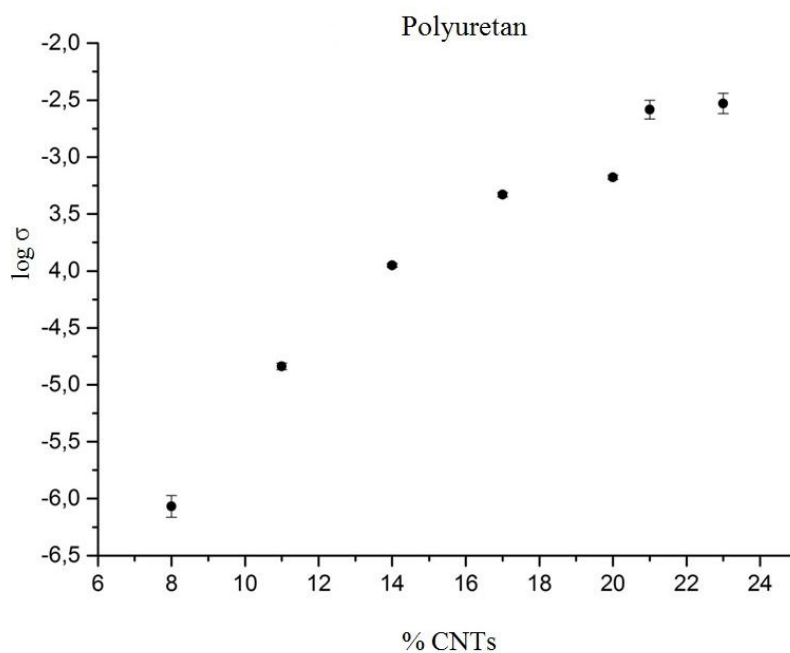
SIS			TPU			EOC		
% CNTs	σ - vodivost (S/cm)	log σ	% CNTs	σ - vodivost (S/cm)	log σ	% CNTs	σ - vodivost (S/cm)	log σ
2	$3,15 \cdot 10^{-5}$	-4,50	8	$8,55 \cdot 10^{-7}$	-6,07	21	$2,23 \cdot 10^{-5}$	-4,65
5	$4,63 \cdot 10^{-5}$	-4,33	11	$1,45 \cdot 10^{-5}$	-4,84	24	$4,67 \cdot 10^{-5}$	-4,33
8	$1,61 \cdot 10^{-3}$	-2,79	14	$1,12 \cdot 10^{-4}$	-3,95	27	$1,84 \cdot 10^{-4}$	-3,73
11	$3,76 \cdot 10^{-3}$	-2,42	17	$4,67 \cdot 10^{-4}$	-3,33	30	$3,70 \cdot 10^{-4}$	-3,43
14	$4,77 \cdot 10^{-3}$	-2,32	20	$6,65 \cdot 10^{-4}$	-3,18	33	$1,05 \cdot 10^{-3}$	-2,98
17	$1,83 \cdot 10^{-2}$	-1,74	21	$2,61 \cdot 10^{-3}$	-2,58	36	$3,52 \cdot 10^{-3}$	-2,45
			23	$2,95 \cdot 10^{-3}$	-2,53			

Tab. 11 – Tabulka vypočítaných vodivostí pro každý polymerní kompozit

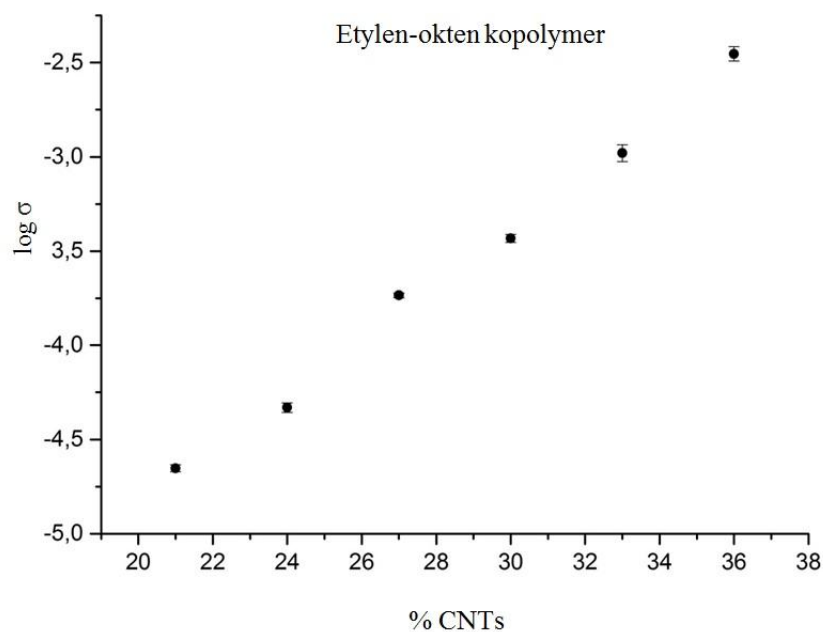
Grafické znázornění



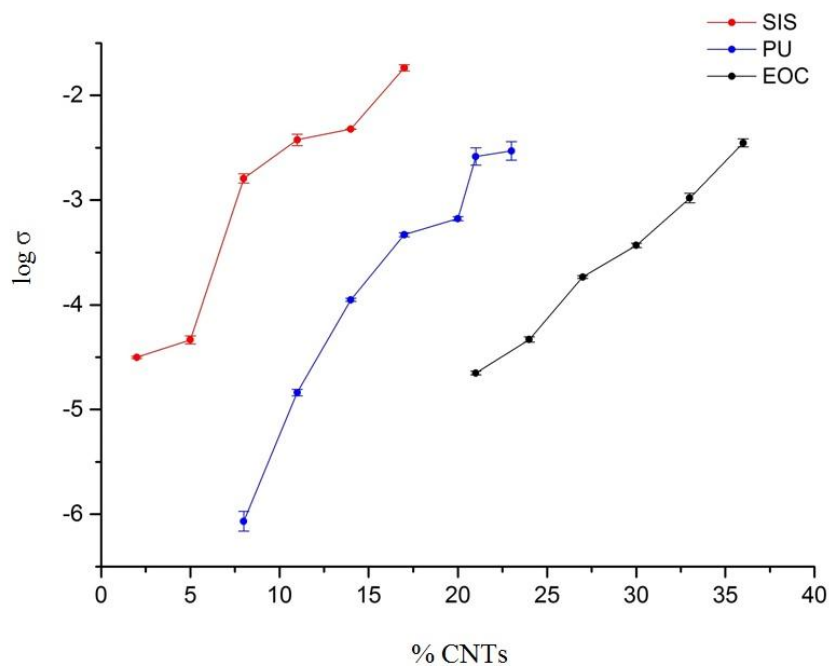
Obr. 35 – Perkolační křivka SIS - Graf závislosti elektrické vodivosti na koncentraci plniva



Obr. 36 – Perkolační křivka PU - Graf závislosti elektrické vodivosti na koncentraci plniva



Obr. 37 – Perkolační křivka EOC - Graf závislosti elektrické vodivosti na koncentraci plniva



Obr. 38 – Perkolační křivka - Graf závislosti logaritmu el. vodivosti na koncentraci plniva pro všechny typy polymerů

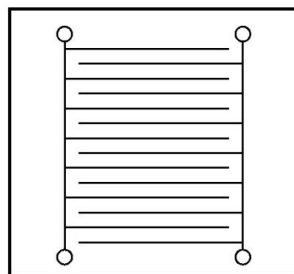
5.7 Příprava měděných elektrod pro senzory

Nejdříve si namícháme roztok hydroxidu sodného (7 g NaOH v 1 l destilované H₂O). Voda by měla mít teplotu 50 – 60 °C. Poté se zajistí motiv – předloha pro osvit na průhledné fólii. Vezme se osvitová jednotka, dále se z Cuprexitové desky (s fotocitlivou vrstvou) o daném rozměru strhne ochranná fólie, pod kterou je aktivní vrstva. Na ní se položí průhledná fólie s předlohou pro osvit a tahle celá sestava se položí na osvitovou jednotku směrem k UV diodám. Jednotka se zapne a osvicuje se po dobu 160 sekund v zatemněné místnosti. Po uplynutí času se oddělá předloha pro osvit z Cuprexitové desky a deska se ponoří do připravené lázně roztoku hydroxidu sodného, kde se poté za mírného míchání zvýrazní osvětlený motiv na desce. Dále se deska umyje studenou vodou pro odstranění zbytků/nečistot.

Následně se zahřeje leptací roztok FeCl₃ na teplotu 60 °C ve vodní lázni. Deska se ponoří do leptacího roztoku, občas se roztok promíchá až do rozpuštění mědi na desce. Nakonec se hotová deska opět umyje studenou vodou, nechá se usušit a nařeže se na jednotlivé hřebenové elektrody s příslušnými rozměry 23x16x1,5 mm.

Měřicí elektroda na principu tištěného spoje (Interdigitated electrode):

Používaná elektroda pro vlastní měření je z materiálu Cuprexit (epoxidová pryskyřice + skelné vlákna). Mezery mezi jednotlivými „hřebeny“ na elektrodě jsou ve vzdálenosti 0,5 mm. Elektroda pro vlastní měření byla vybrána, protože má velké množství kontaktních bodů, které se velmi dobře hodí pro přípravu elektrod na detekci organických par. Elektroda je lehká, má malé rozměry, její výroba je levná a vyhodnocování výsledků je rychlé a efektivní.



Obr. 39 – Měřicí elektroda – hřebenový typ

5.8 Příprava kompozitní vrstvy

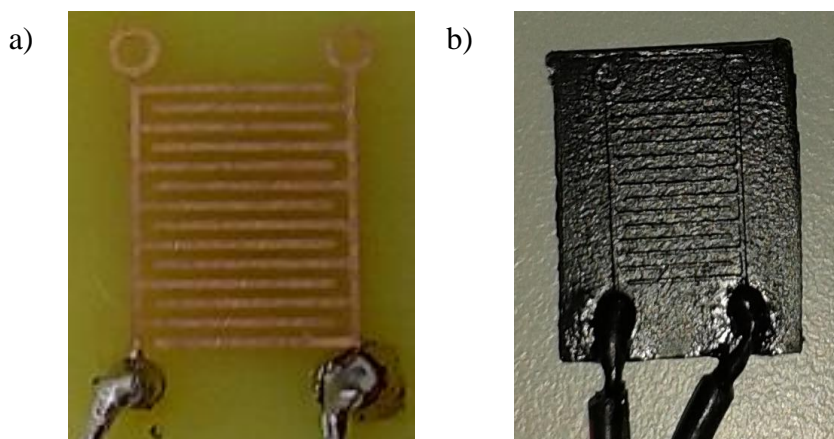
Nejprve se připravil roztok polymeru v příslušném rozpouštědle. Styren-izopren-styren (SIS) se rozpouštěl v toluenu, polyuretan (PU) v dimethylformamidu a etylen-okten kopolymer (EOC) také v toluenu. Roztok polymeru SIS se připravoval jako 18,7 %, roztok polymeru PU jako 17,5 % a roztok polymeru EOC jako 10,3 %. Všechny roztoky se nechaly míchat 24 hodin na magnetické míchačce. Roztok PU se míchal při teplotě 70 °C kvůli vyšší viskozitě roztoku.

Podle perkolační křivky jsme dále určili příslušné koncentrace uhlíkových nanotrubic (CNTs) tak, aby jednotlivé kompozity dosahovaly podobných hodnot vodivosti. Zvolený obsah CNTs v polymerech je uveden v Tab. 12.

Polymer	obsah CNTs (%)
SIS	11
PU	21
EOC	33

Tab. 12 – Vybrané koncentrace CNTs k vlastnímu měření detekce par

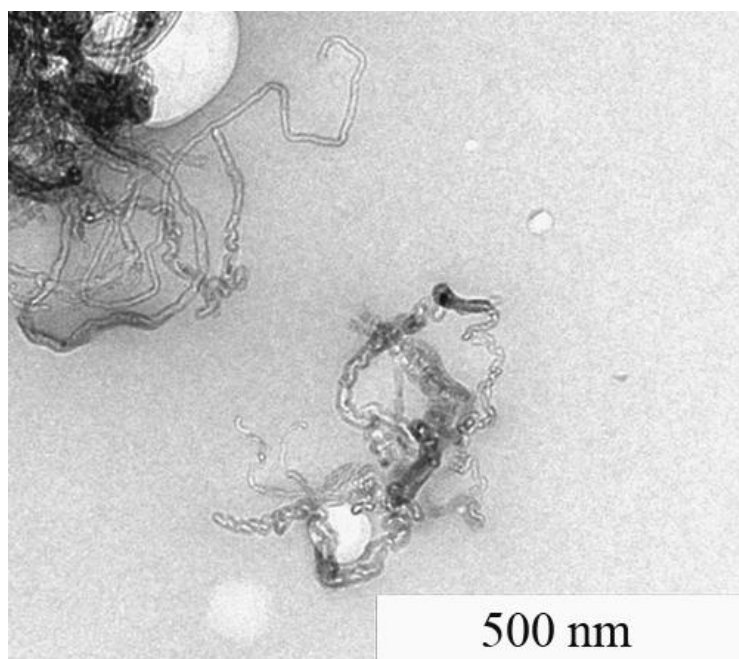
Po připravení polymerního roztoku se přidalo do roztoku příslušné množství plniva (CNTs) a pomocí magnetické míchačky se tato směs nechala míchat 3 minuty. Po uplynutí této doby se následně tato směs 5 minut sonikovala na ultrazvukovém sonikátoru UP 400 S při hodnotě pulzu 0,5 a výkonu sonikátoru 80 %. Mezitím se na elektrodách zakryla lepicí páskou druhá strana elektrod, aby byla první strana elektrod, která je opatřena mědí otevřená a aby byla budoucí aktivní kompozitní vrstva jen na této straně elektrody. Po těchto procedurách byla připravená směs pro namočení elektrod. Každá elektroda se namáčela zvlášť po dobu 10 sekund a následně se nechala vysušit 24 hodin. Po daném vysušení se vytvořila aktivní vrstva na elektrodě a z druhé strany elektrody byla odstraněna lepicí páska a elektroda byla připravená k měření.



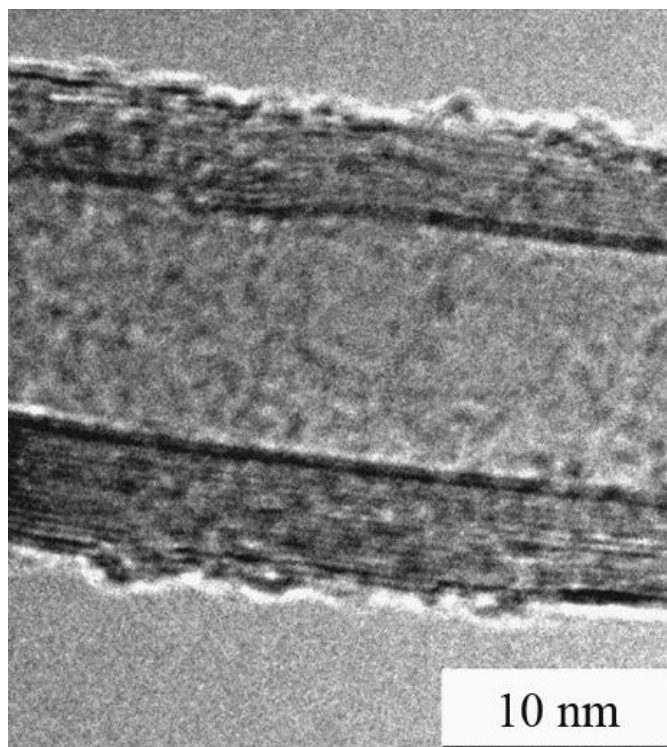
Obr. 40 – a) Připravená měděná elektroda, b) elektroda pokrytá polymerním kompozitem s CNTs pro detekci par organických rozpouštědel

5.9 TEM analýza

Struktura CNTs byla zobrazena pomocí transmisní elektronové mikroskopie.



Obr. 41 – Shluk uhlíkových nanotrubic pozorovaných na TEM (měřítko 500 nm)

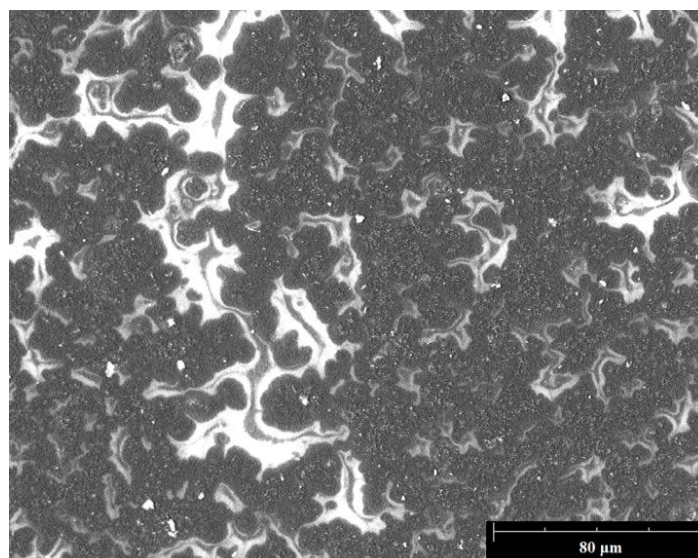


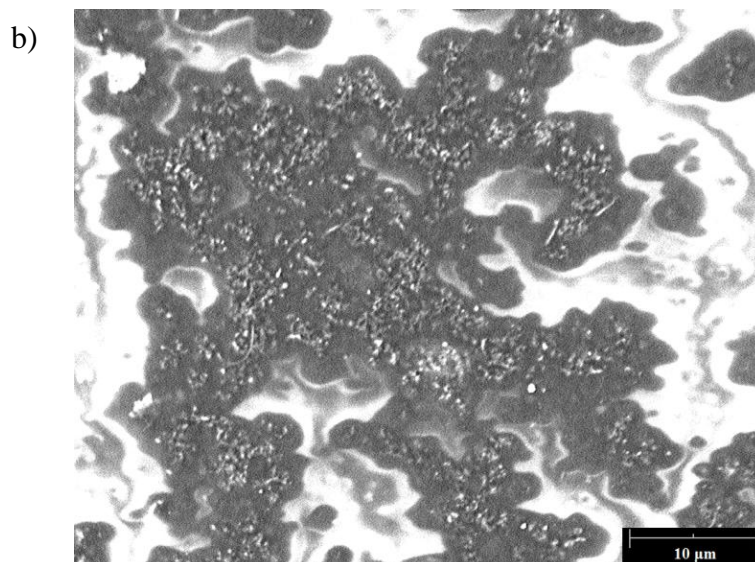
Obr. 42 – TEM analýza mnohostěnné uhlíkové nanotrubic (měřítko 10 nm)

5.10 SEM analýza

Povrch polymerní kompozitní vrstvy zobrazen skenovací elektronovou mikroskopií.

a)



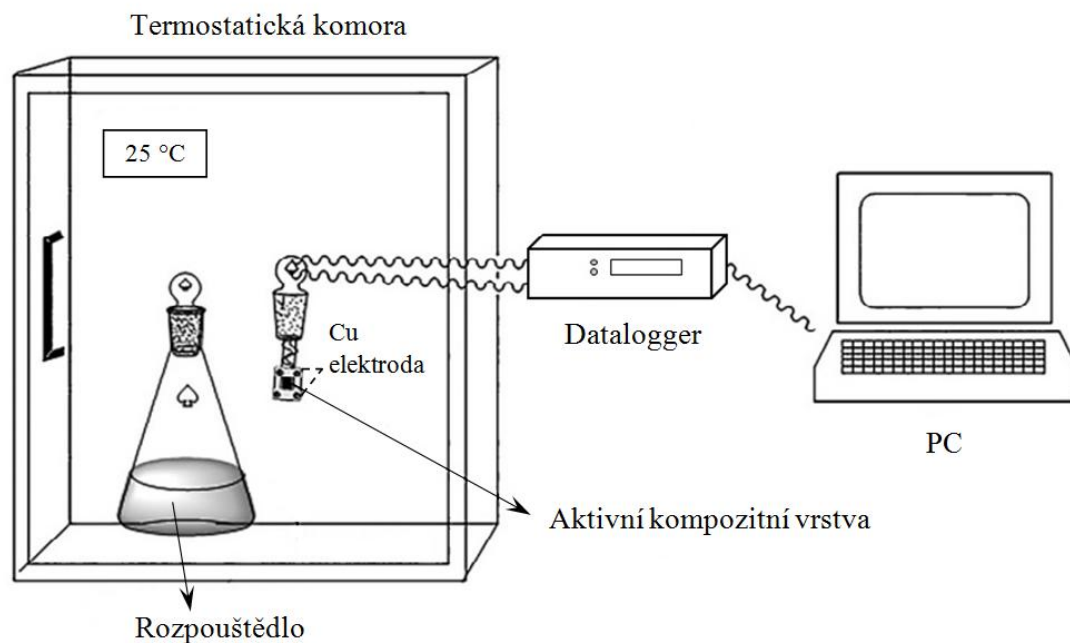


Obr. 43 – SEM snímek aktivní vrstvy, a) měřítko 80 μm, b) měřítko 10 μm

5.11 Postup při měření detekce organických par

Cílem této práce bylo vytvořit polymerní kompozit, který slouží jako senzorní člen pro detekci par organických rozpouštědel. Senzor byl testován s několika rozpouštědly. Byly zvoleny takové rozpouštědla, která různě reagují s polymerní maticí, tzn., bobtnají, rozpouštějí nebo nereagují.

Měděná elektroda je potažena vrstvou polymerního kompozitu obsahující uhlíkové nanotrubičky. Měrný odpor byl měřen pomocí Multiplexního dataloggeru 34980 připojeného k PC (Obr. 1.), kde byl prováděn plně automatizovaný sběr dat měrného odporu v intervalu 1 s. Elektroda s aktivní snímací vrstvou se uzavře do Erlenmeyerovy baňky, obsahující dané organické rozpouštědlo. Absorpční cyklus trvá 6 minut, kdy elektroda opatřená aktivní vrstvou detekuje organické páry rozpouštědla změnou svého elektrického odporu. Po uplynutí času se elektroda vytáhne z baňky ven, kde v termostatické komoře probíhá 6 minut desorpční cyklus při teplotě 25 °C. Tyto cykly, absorpce/desorpce se opakují celkem pětkrát. Měření probíhá v termostatické komoře při atmosférickém tlaku, při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti vzduchu 40%.



Obr. 44 – Experimentální sestava pro měření změny odporu

Měděná elektroda s aktivní vrstvou obsahující kompozitní materiál byla vystavena parám čtyř organických rozpouštědel, jako jsou etanol, aceton, toluen, a heptan. Při vystavení parám dochází k zvyšování elektrického odporu vrstvy. Při odstranění senzoru z baňky s parami rozpouštědla se elektrický odpor opět snižuje. Tuto odezvu můžeme znázornit pomocí citlivosti senzoru.

6 VÝPOČTY

Během vlastního měření, sběr dat byl nastaven jedenkrát za sekundu a byla měřena hodnota elektrického odporu. Absorpční i desorpční část měření trvala 6 minut, čili jeden měřicí cyklus byl 12 minut. Vlastní měření probíhalo v 5 cyklech, tedy po dobu 60 minut.

Výpočet citlivosti neboli senzitivity senzoru na organické páry je dán vztahem:

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} * 100 (\%) \quad (14)$$

S – senzitivita (citlivost) (%)

ΔR – změna elektrického odporu (Ω)

R_0 – elektrický odpor před měřením (Ω)

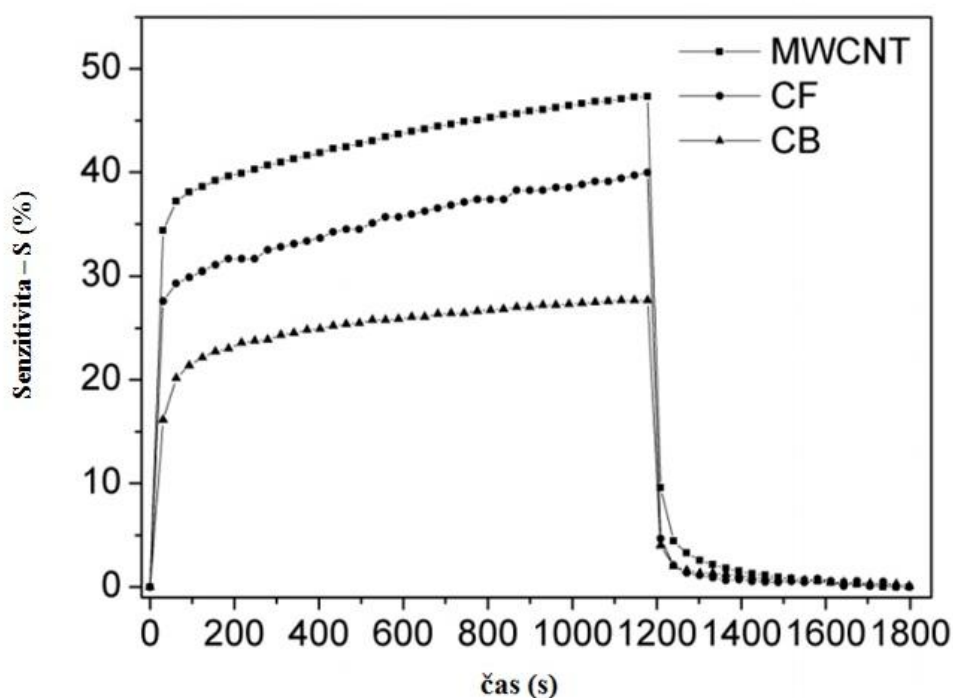
R – elektrický odpor v daném čase měření (Ω)

7 VÝSLEDKY

Prvním úkolem byl výběr správného plniva k polymerní matici. Jako plnivo byly vybrány tři alotropy uhlíku, a to saze (CB – Carbon Black), uhlíkové vlákna (CF – Carbon Fibers) a uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs – Multi Wall Carbon Nanotubes).

Z těchto tří typů uhlíkových alotropů byly vytvořeny disperze, které byly nakápnuté na elektrody. Tyto elektrody byly vystaveny parám etanolu a testovaly se absorpční a desorpční cykly. Zaznamenávala se makroskopická změna odporu. Odezvu na změnu odporu charakterizujeme senzitivitou (citlivostí) na páry etanolu.

Výsledek senzitivity pro saze (CB) byl 27,7 %, pro uhlíková vlákna (CF) byl 40 % a pro mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky 47,7 % (viz. Obr. 45)



Obr. 45 – Absorpční/desorpční cyklus pro tři různé uhlíkové alotropy, saze (CB – Carbon Black), uhlíkové vlákna (CF – Carbon Fibers) a mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs – Multi Wall Carbon Nanotubes)

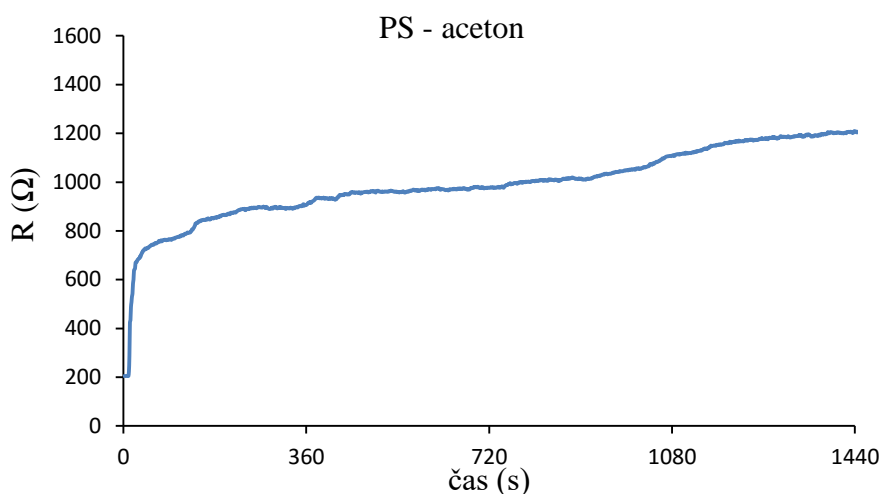
Z dosažených výsledků je patrné, že všechny tři testované uhlíkové alotropy na detekci organických par fungují, avšak nejvyšší senzitivity dosahovaly mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky, které byly vybrány pro praktické použití v této práci.

7.1 Křehké termoplastické matrice

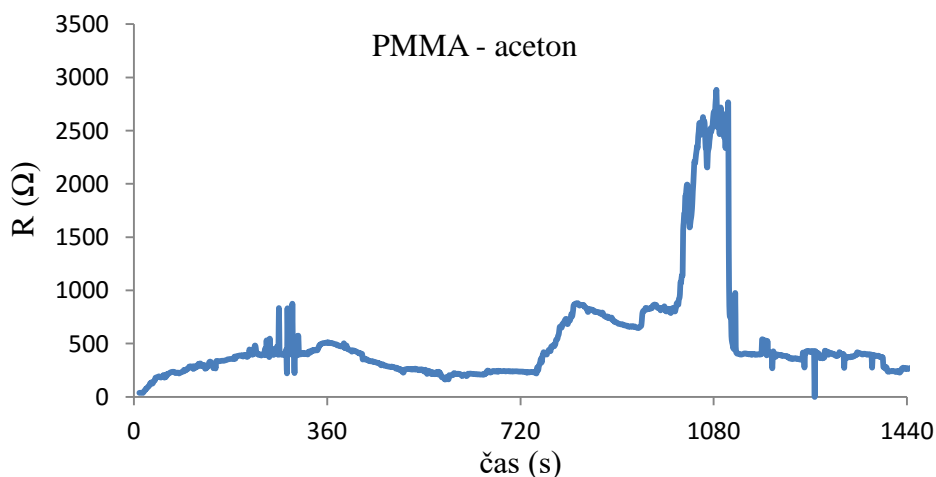
Na detekci organických par byla testována i skupina „křehkých“ termoplastů, jmenovitě polystyren (PS) a polymethylmetakrylát (PMMA).

Polymerní kompozity tedy tvořil PS a PMMA s 11 % CNTs a ty byly testovány na páry acetonu po 2 cyklech absorpce/desorpce, čili po dobu 24 minut (1440 sekund).

Grafické znázornění:



Obr. 46 – Graf naměřeného odporu v závislosti na čase pro polystyren/CNTs kompozit testovaný na páry acetonu



Obr. 47 – Graf naměřeného odporu v závislosti na čase pro polymethylmetakrylát/CNTs kompozit testovaný na páry acetonu

Z těchto grafů lze usoudit, že termoplastická „křehká“ matrice není vhodná pro senzorké použití. Polystyren a polymethylmetakrylát nemají elastomerní vlastnosti, jsou křehké a při detekování dochází k nabobtnání matrice. U tohoto druhu matrice není zajištěna opakovatelnost měření a senzitivita (citlivost) senzoru na organické páry.

7.2 Elastomerní matrice

Pro další experiment byly testovány senzory na bázi elastomerní polymerní matrice s daným obsahem CNTs. Jako matrice byly vybrány styren-izopren-styren (SIS), polyuretan (PU) a etylen-okten kopolymer (EOC).

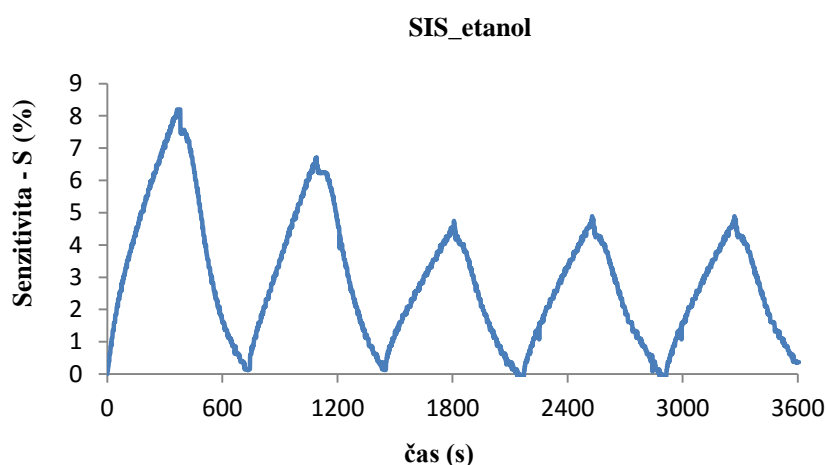
Absorpční i desorpční část měření trvala 6 minut. Jeden měřicí cyklus trval 12 minut. Vlastní měření probíhalo v 5 cyklech, tedy po dobu 60 minut.

Polymer	obsah CNTs (%)	Detekce na páry organických rozpouštědel
SIS	11	Etanol Aceton Toluen Heptan
PU	21	
EOC	33	

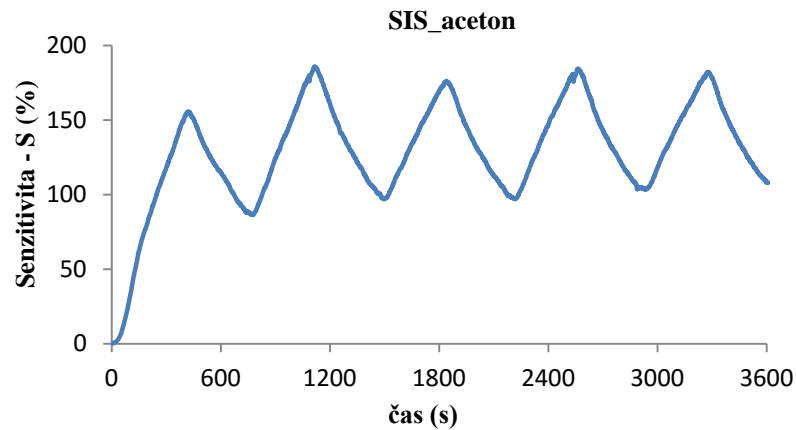
Tab. 13 – Vybrané koncentrace CNTs k vlastnímu měření

Grafické znázornění:

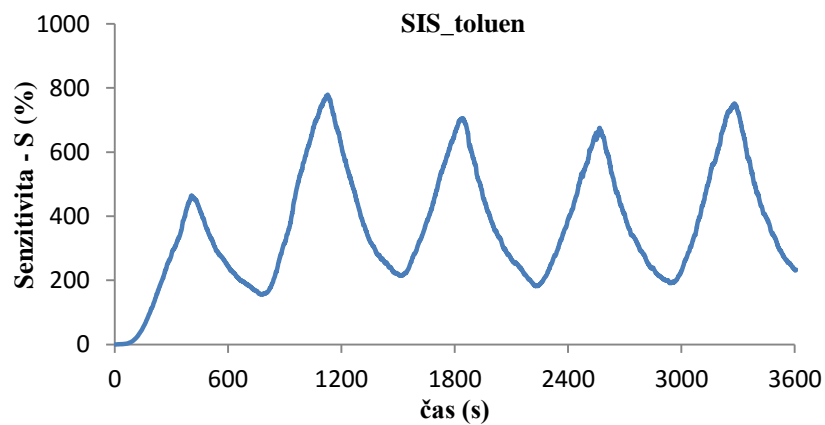
Styren-izopren-styren + 11% CNTs:



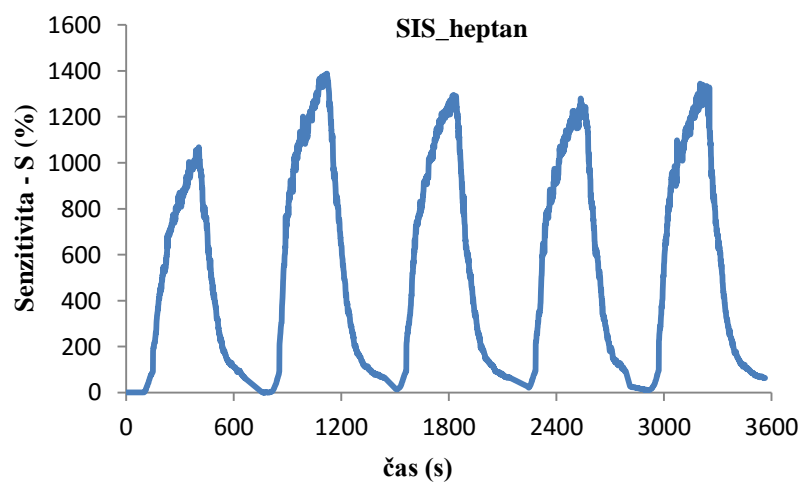
Obr. 48 – Graf senzitivity senzorkého členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách etanolu



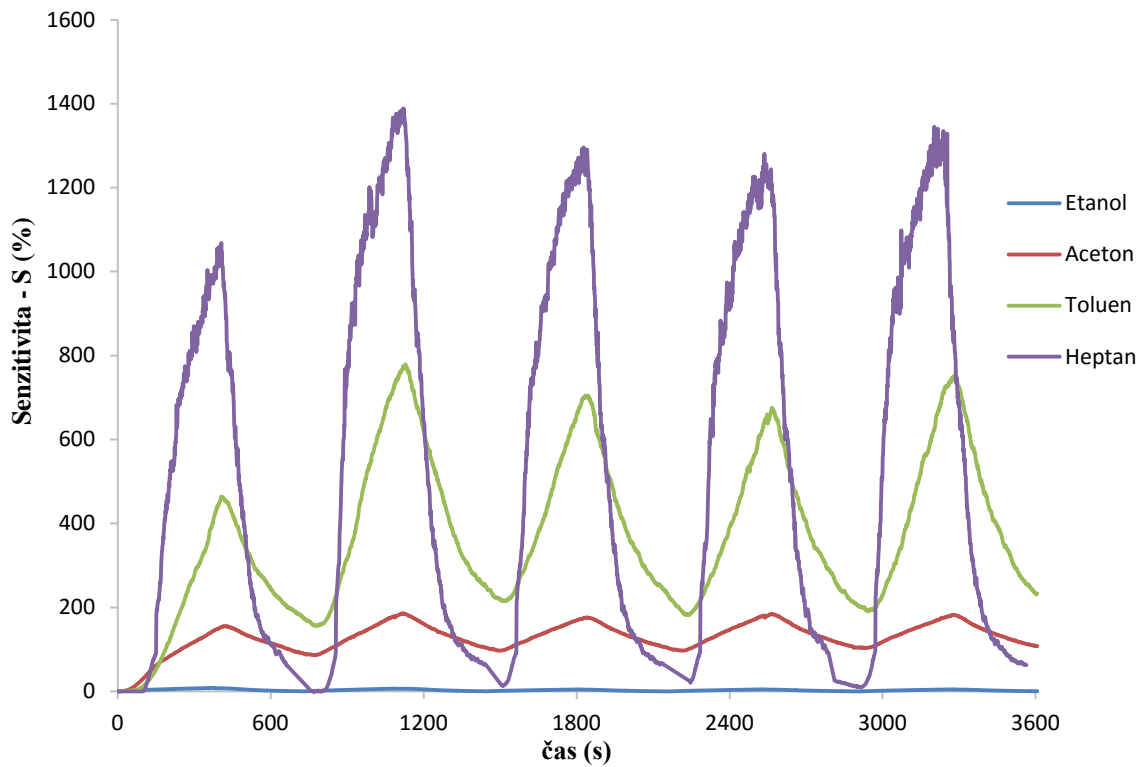
Obr. 49 – Graf senzitivity senzoričkého členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách acetonu



Obr. 50 – Graf senzitivity senzoričkého členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách toluenu

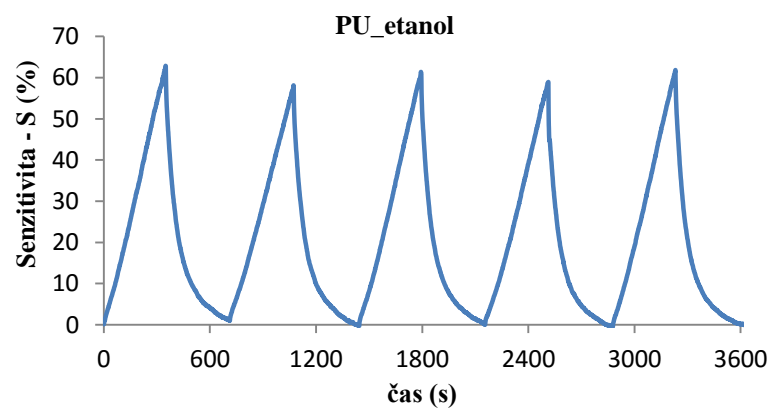


Obr. 51 – Graf senzitivity senzoričkého členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách heptanu

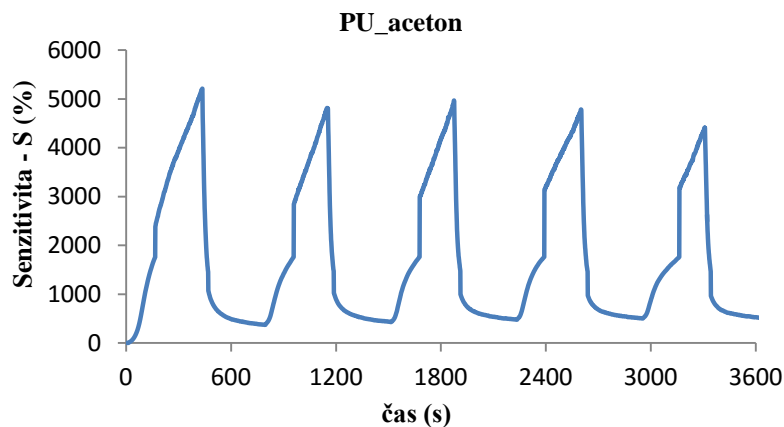


Obr. 52 – Graf senzitivity senzoričkého členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze pro páry všech rozpouštědel

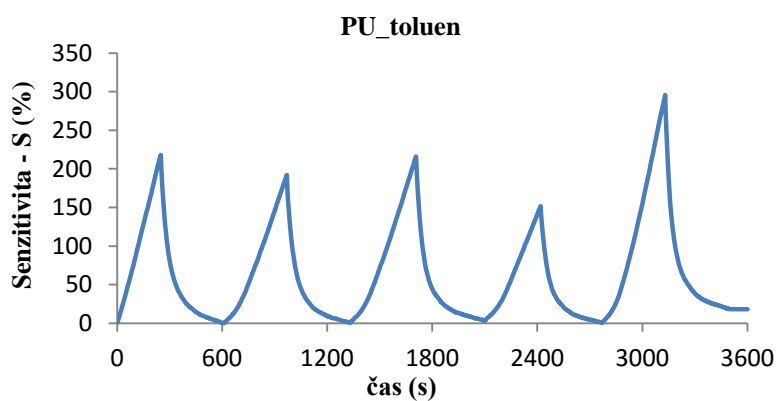
Polyuretan + 21% CNTs:



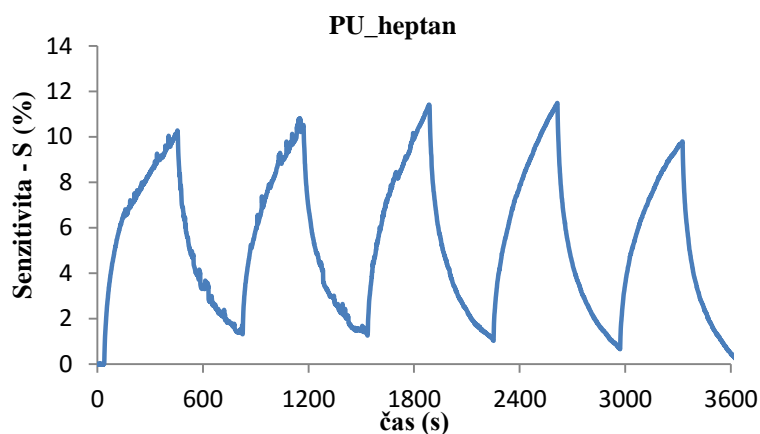
Obr. 53 – Graf senzitivity senzoričkého členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách etanolu



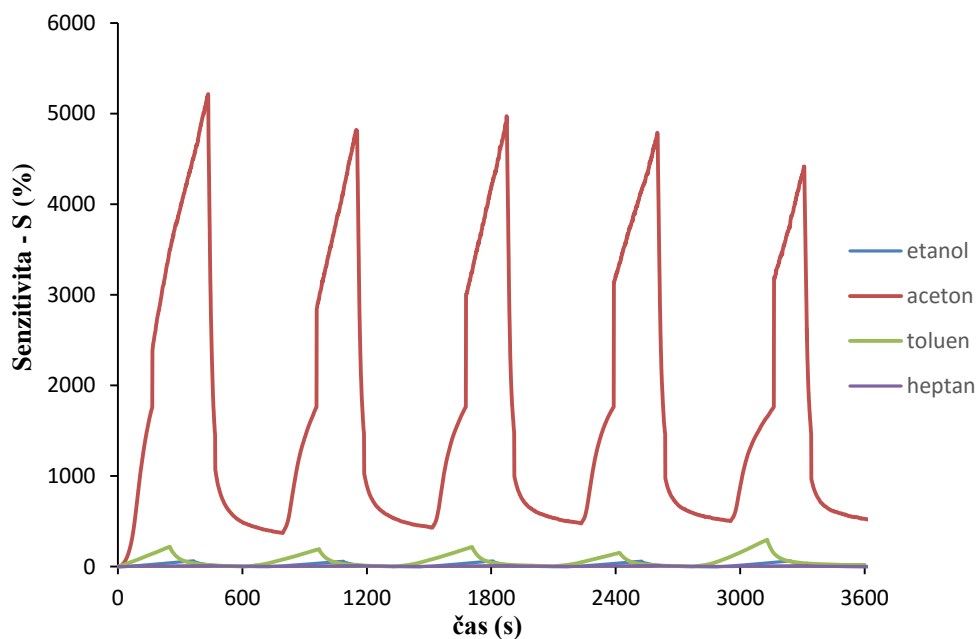
Obr. 54 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách acetonu



Obr. 55 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách toluenu

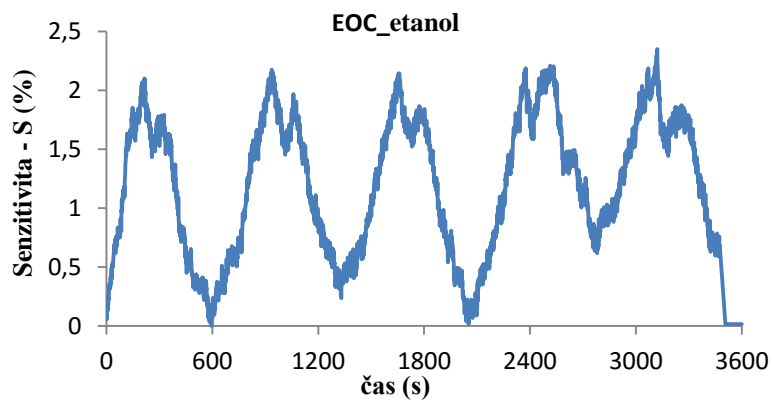


Obr. 56 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách heptanu

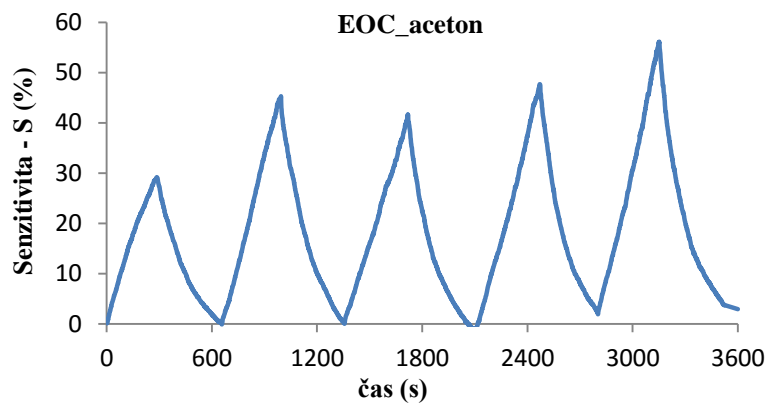


Obr. 57 – Graf senzitivity senzoričkého členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze pro páry všech rozpouštědel

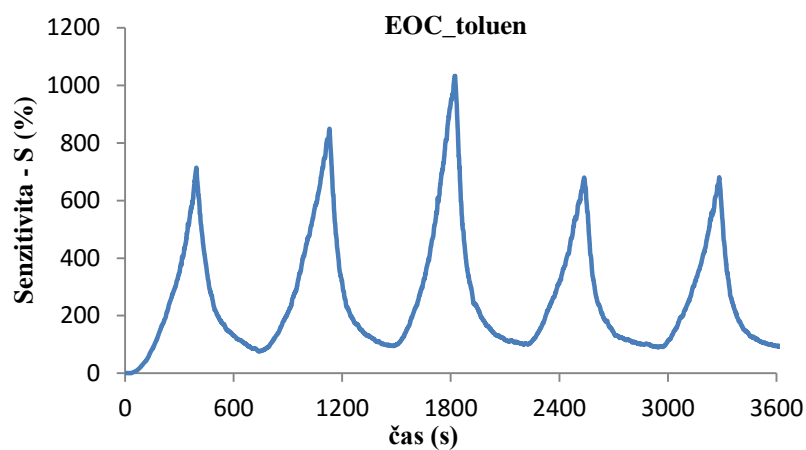
Etylen-okten + 33% CNTs:



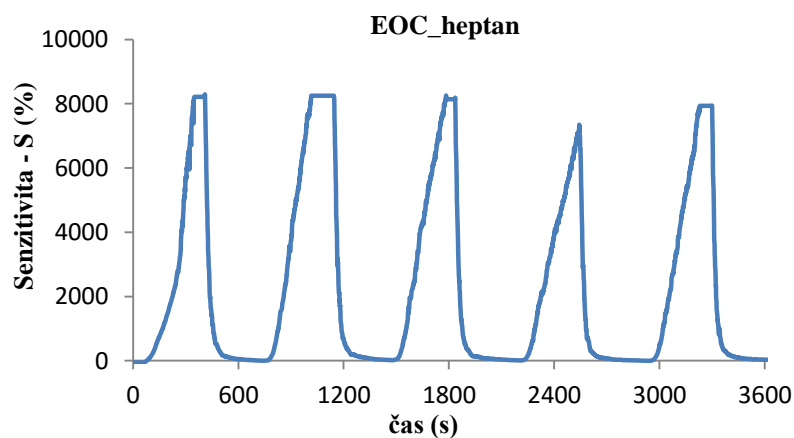
Obr. 58 – Graf senzitivity senzoričkého členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách etanolu



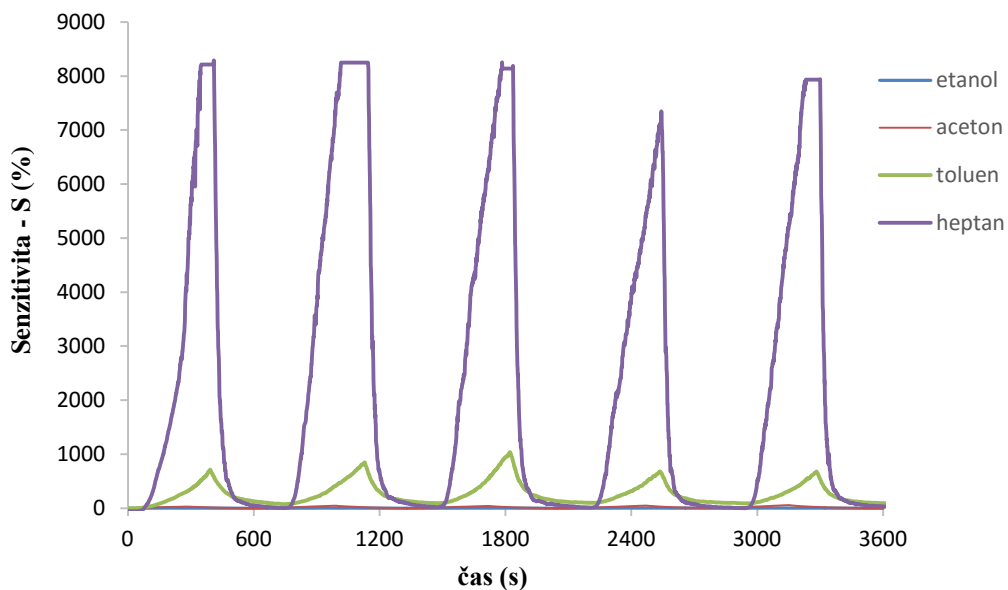
Obr. 59 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách acetonu



Obr. 60 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách toluenu



Obr. 61 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách heptanu



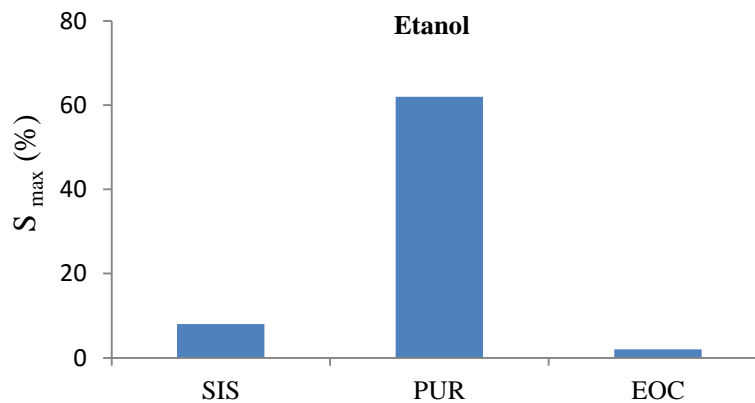
Obr. 62 – Graf senzitivity sensorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze pro páry všech rozpouštědel

7.3 Srovnání

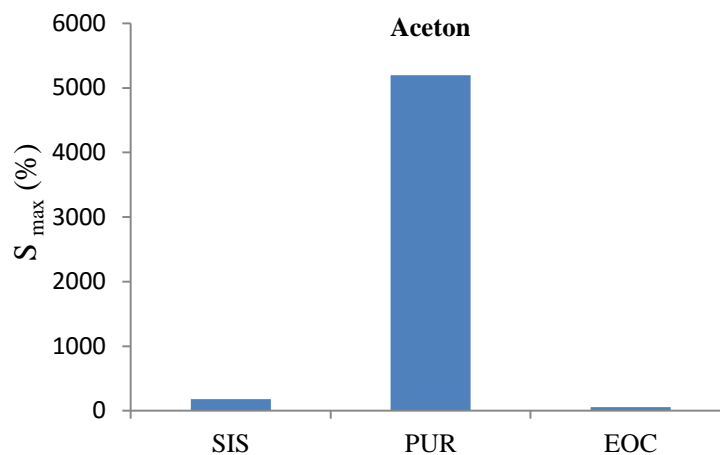
Výsledky max. hodnot senzitivity (S) kompozitních materiálů v daném rozpouštědle.

	SIS	PUR	EOC
	S_{\max} (%)	S_{\max} (%)	S_{\max} (%)
etanol	8	62	2
aceton	181	5198	56
toluen	761	291	1025
heptan	1388	11	8287

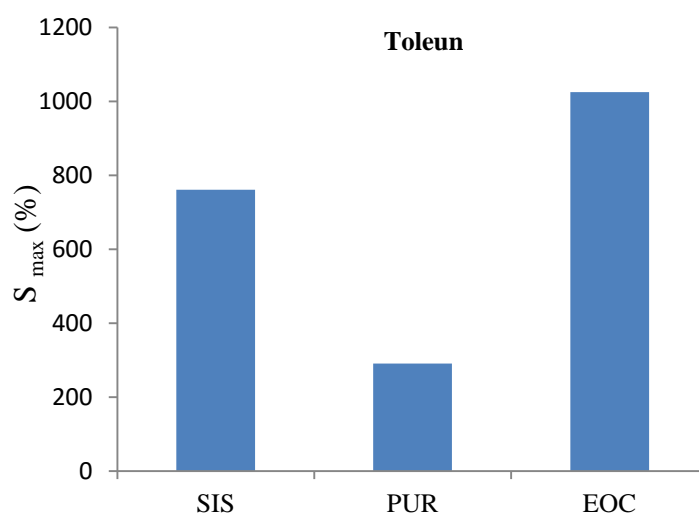
Tab. 14 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory



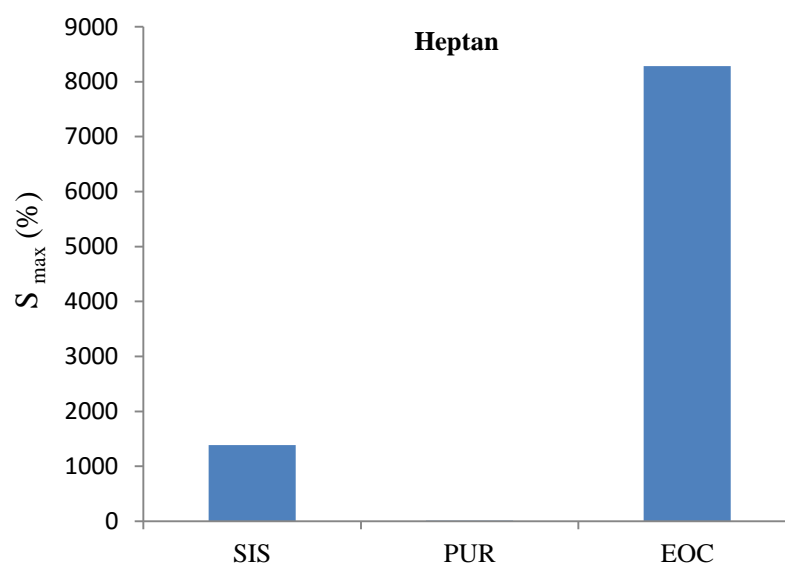
Obr. 63 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory v parách etanolu



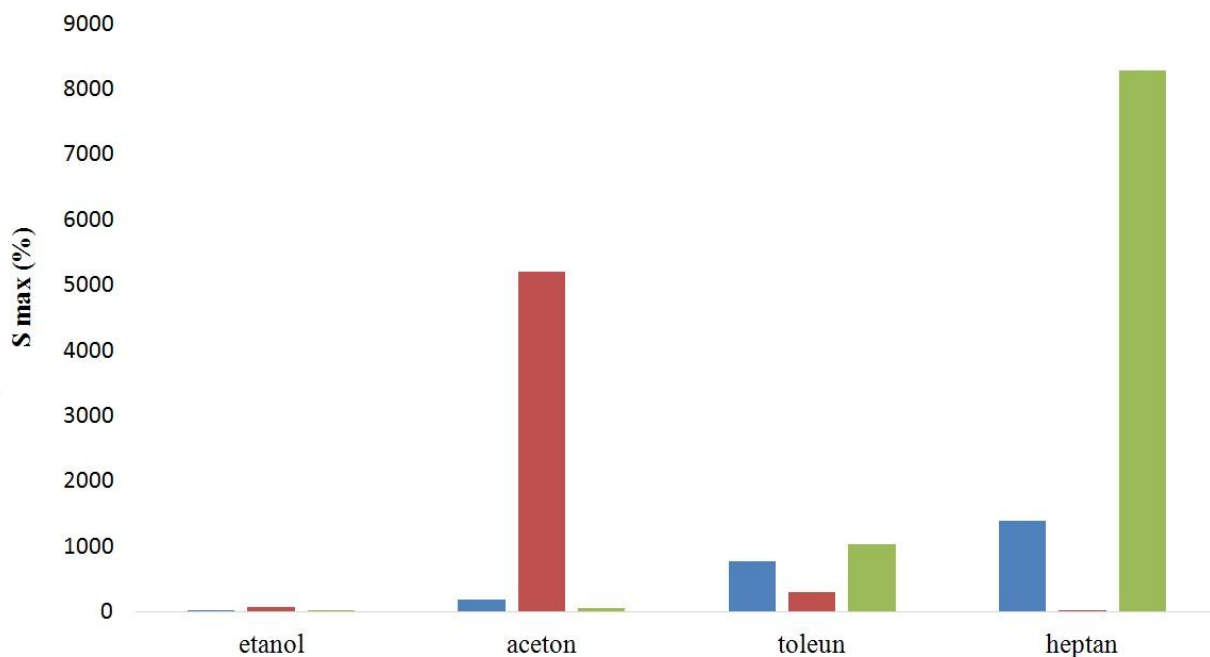
Obr. 64 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory v parách acetonu



Obr. 65 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory v parách toluenu



Obr. 66 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory v parách heptanu



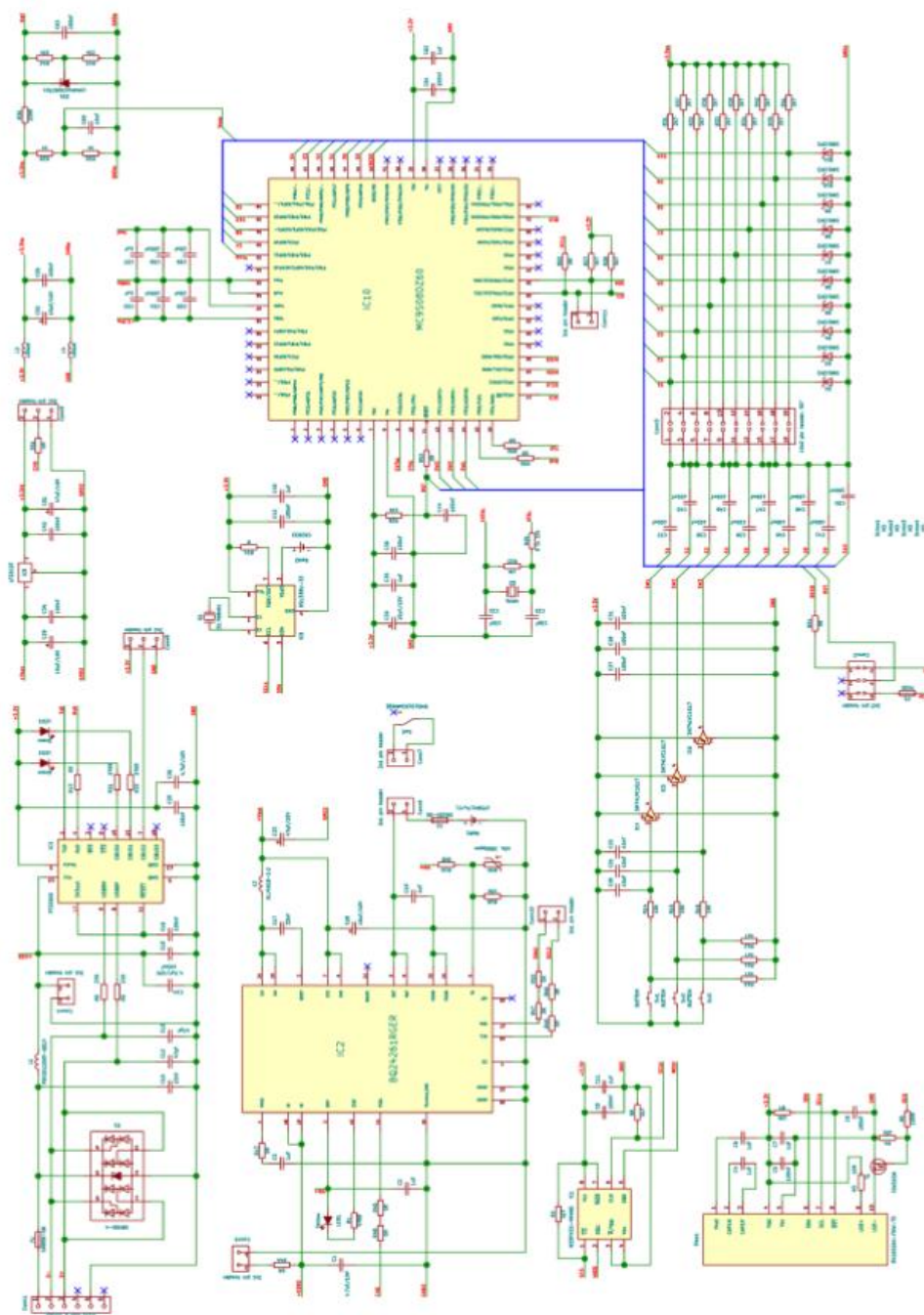
Obr. 67 – Sloupcový graf pro zobrazení selektivity senzorů

7.4 Praktické využití

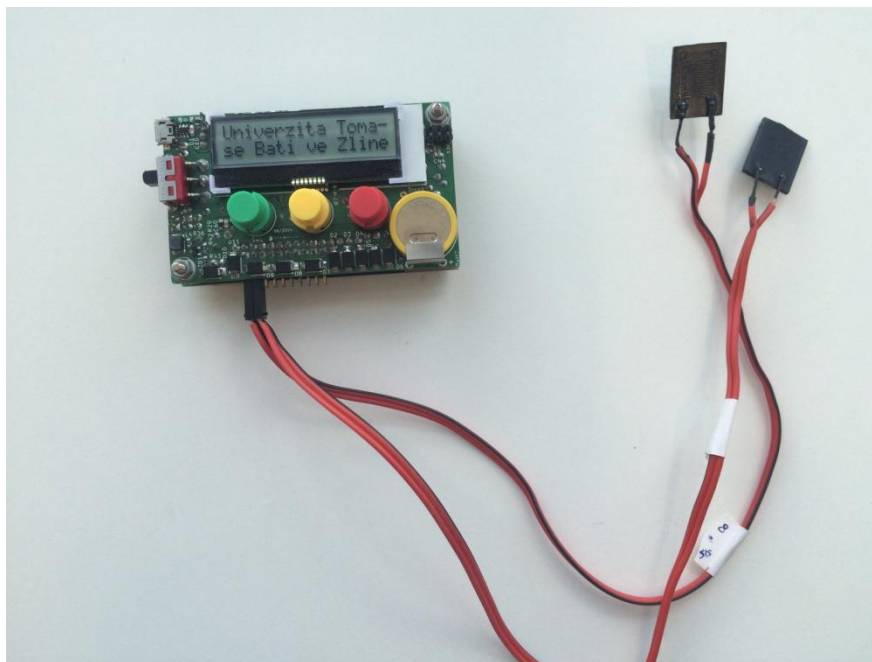
Vyhodnocovací zařízení na organické páry – „elektronický nos“

Vyhodnocovací zařízení na organické páry slouží k identifikaci vzorků organických rozpouštědel na základě měření změny elektrického odporu ze dvou elektrod vyrobených z uhlíkových nanotrubic v polymerní matrici. Toto vyhodnocovací zařízení pracuje na principu analytického nástroje, který dokáže rozpoznat na základě předem provedených měření druh organického rozpouštědla.

V paměti zařízení je uloženo několik intervalů, které byly předem stanoveny na základě měření, a poté byly tyto intervaly zapsány do vnitřní paměti zařízení. Po vystavení elektrod organickým parám, zařízení srovná změřenou hodnotu elektrického odporu a srovná ji s počáteční hodnotou. Na základě předem definovaného času zařízení vyhodnotí, jaké rozpouštědlo je měřeno a tuto informaci zobrazí přímo na displeji.

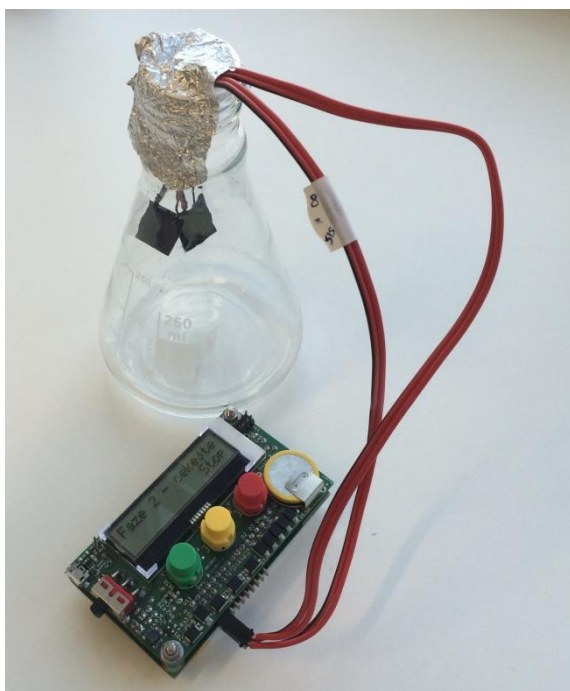


Obr. 68 – Schéma zařízení na vyhodnocování organických par



Obr. 69 – Zařízení na vyhodnocování organických par

a)



b)



Obr. 70 – Zařízení na vyhodnocování organických par, a) při vlastním vyhodnocování, b) zobrazení vyhodnoceného rozpouštědla

ZÁVĚR

Závěrem lze shrnout přínosy této diplomové práce pro oblast senzorů organických par do následujících vět. Po nastudování tematiky senzorů se zvolila vhodná oblast, ve které lze dané téma jednoduše a efektivně rozvíjet tak, aby se dosáhlo inovativního výsledku. Protože oblast senzorů organických par je široká, byla tato oblast zúžena na detektory par na principu změny elektrického odporu a polymerních kompozitů. Dále se hledal způsob přípravy aktivní vrstvy, kdy elektroda byla ponořena do disperze uhlíkových nanotrubic rozptýlených v polymerním roztoku. Tento úkol nebyl jednoduchý. Bylo potřeba vyřešit několik zásadních otázek, jako je volba rozpouštědla, koncentrace polymerního roztoku s ohledem na jeho viskozitu a zjistit vhodnou koncentraci s ohledem na vodivost výsledného kompozitu. Pro získání homogenní vrstvy je ještě zapotřebí použít vhodného míchacího nástroje, v tomto případě ultrazvukových vln, které jsou velmi efektivní, protože uhlíkové nanotrubic mají tendenci tvořit agregáty.

Homogenní vrstva je nanosenena na elektrodách s vysokým počtem kontaktních míst pro lepší výsledky při měření odezev. Takto vytvořené elektrody byly vystaveny organickým parám a byla měřena jejich změna odporu. Odezva se měřila při vystavení parám (absorpce) a při následném odstranění z par (desorpce). Tento cyklus se několikrát opakoval, aby se zjistily některé důležité vlastnosti senzorů, jako je vratnost a opakovatelnost. Také byla zjišťována selektivita, tedy specifická odezva na určitý druh par. Výsledný kompozit byl také analyzován pomocí nástrojů obrazové analýzy, konkrétně skenovacím elektronovým mikroskopem, aby byla zjištěna jeho povrchová stavba. Bylo zjištěno, že uhlíkové nanotrubic jsou v polymeru rovnoměrně rozptýleny.

Výsledkem práce je senzorický člen organických par s řízenou selektivitou pro vybranou skupinou těkavých organických rozpouštědel. Tyto látky byly vybrány tak, aby specificky reagovaly s matricemi kompozitních citlivých vrstev složených z uhlíkových nanotrubic, jako elektricky vodivého plniva a polymeru. Polymery byly vybrány s ohledem na to, jestli s organickými parami reagují (bobtnají, rozpouští se v nich, nebo jsou vůči nim netečné). Po proměření odezev na vybrané organické páry byla vybrána dvojice polymerů, které specificky reagují na daná rozpouštědla tak, že mají rozdílné odezvy. Pak lze také jednoduše analýzou dat vyhodnotit, o kterou látku se jedná a takto ji identifikovat. Dvojice senzorů má tedy řízenou selektivitu pro danou skupinu organických par, což je cílem této diplomové práce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Prášek, J., et al. „Methods for carbon nanotubes synthesis - review.“ *Journal of Materials Chemistry*, (2011), Pages: 15872 - 15884.
- [2] Slobodian, P., et al. „Poly(methyl methacrylate)/multi-wall carbon nanotubes composites prepared by solvent cast technique from different solvents and composites electrical percolation threshold.“ *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, (2007), Volume: 26
- [3] Duleba, B., et al. „Uhlíkové nanotrubic – materiál pre budúcnosť.“ *Transfer inovácií*, roč. 12, č. 21, (2011), Pages: 192 - 197.
- [4] Olejník, R., et al. „Multi-wall carbon nanotube network prepared from pure MWCNT and their oxidised forms effect of compressive strain on electric resistance.“ *NANOCON 2010, 2nd International conference*, (2010), Volume: 124, Pages: 78 - 82.
- [5] *Typy CNTs podle uspořádání* [online].[cit. 2016-05-02]. Dostupný z WWW: <<http://www.slideshare.net/NaghmeHPoorinmohamma/carbon-nanotubes-41647941>>
- [6] Hongjie, D., et al. „Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties.“ *Department of Chemistry*, (2002), Pages: 1035 - 1044.
- [7] *Typy uhlíkových nanotrubic, jednotěnné (SWCNTs) a mnohostěnné (MWCNTs)* [online].[cit. 2016-05-02]. Dostupný z WWW: <<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/917024/fig1/>>
- [8] Olejník, R. „Adaptace vlastností polymerních kompozitů na bázi uhlíkových nanotrubic z pohledu jejich možných senzorických vlastností.“ Teze disertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2013.
- [9] Choudhary, V. et Gupta, A. „Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites.“ *Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites*, (2011), [cit. 2016-03-24]. Dostupné z WWW: <<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>>
- [10] Slobodian, P., et al. „Enhancing effect of KMnO_4 oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electro-mechanical properties of composite.“ *Composites Science and Technology*, (2013), Volume: 81, Pages: 54 - 60.
- [11] Szabó, A., et al. „Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials.“ *Materials*, (2010), Pages: 3092 - 3140.

- [12] Špitalský, Z., et al. „Mechanical and electrical properties of styrene-isoprene-styrene copolymer doped with expanded graphite nanoplatelets.“ *Journal of nanomaterials*, (2015), Volume: 8.
- [13] *Vzorec SIS* [online].[cit. 2016-05-01]. Dostupný z WWW: <<https://www.google.com/patents/US8028656>>
- [14] *Kraton Polymers – Providing improved performance for adhesives, sealants and coatings* [online].[cit. 2016-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://docs.kraton.com/kraton/attachments/downloads/82021AM.pdf>>
- [15] Ducháček, V. *POLYMERY – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. VŠCHT, Praha 2006. ISBN: 80-7080-617-6
- [16] *Přehled základních termoplastů, reaktoplastů a termoplastických elastomerů* [online].[cit. 2016-04-30]. Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/VIP%20PLASTY.pdf>
- [17] Stoklasa, K. *Makromolekulární chemie II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2005. ISBN: 9858090156321, Počet stran: 114.
- [18] Mleziva, J. *POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobolátés, Praha 1993. ISBN: 9788090157040, Počet stran: 325.
- [19] *Product center thermoplastic polyurethanes* [online].[cit. 2016-04-30]. Dostupný z WWW: <<http://www.tpu.covestro.com/en/Products/Desmopan>>
- [20] Sedláková, Z., et al. „Carbon nanotube and carbon fiber-reinforcement of ethylene-octene copolymer membranes for gas and vapor separation.“ *Membranes* (2014), Pages: 20 - 39.
- [21] Tesaříková, A., et al. „Ethylene-Octene Copolymers/Organoclay Nanocomposites: Preparation and Properties.“ *Journal of nanomaterials* (2016), Volume: 13, Pages: 1 - 5.
- [22] Meissner, B. et Zilvar, B. *Fyzika polymerů – Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. SNTL, Praha 1987, [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: <<http://old.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>>
- [23] Bareš, R. *Kompozitní materiály*. SNTL, Praha 1988. ISBN: 80-03-00188-9, Počet stran: 326.
- [24] Daďourek, K. *Kompozitní materiály – druhy a jejich užití*. Technická Univerzita v Liberci, Liberec 2007. ISBN: 978-80-7372-279-1, Počet stran: 113.

- [25] Zelová, J. „Elektrická a tepelná vodivost uhlíkových polymerních kompozitů.“ Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2012
- [26] Ehrenstein, G. W. *Polymerní kompozitní materiály*. Scientia, Praha 2009, ISBN: 978-80-86960-29-6, Počet stran: 351.
- [27] Vilčáková, J. „Elektrické a magnetické vlastnosti polymerních kompozitů.“ Habilitační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2007, ISBN 978-80-7318-519-0, Počet stran: 40
- [28] Vilčáková, J. Přednášky: Polymerní kompozity, interní text, FT UTB, Zlín
- [29] Kickelbick, G. *Hybrid materials – Synthesis, characterization and application*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, ISBN 978-3-527-31299-3, Volume: 516.
- [30] Alexandre, M., et al. „Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and used of a new class of material“. *Laboratory of Polymeric and Composite Materials, University of Mons-Hainaut*, (2000), Pages: 1 - 63.
- [31] Hruška, F. *Senzory: Fyzikální principy, úpravy signálů, praktické použití*. 2. Vydání. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010. ISBN 978-80-7454-096-7, Počet stran: 200
- [32] *Obecné znázornění funkce senzoru* [online].[cit. 2016-04-19]. Dostupný z WWW: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/DATA/s_1_1.htm>
- [33] Wilson, J. *Sensor Technology Handbook*. Elsevier, Oxford 2005. ISBN 0080480845
- [34] Ripka, P. *Senzory a převodníky*. 2. Vydání. České vysoké učení technické v Praze, Praha 2005. ISBN 80-01-03123-3, Počet stran: 135.
- [35] Fraden, J. *Handbook of modern sensors – Physics, design, and applications*. Springer, London, 2010. ISBN 978-1-4419-6465-6
- [36] Zhang, R., et al. „Carbon nanotube polymer coatings for textile yarns with good strain sensing capability.“ *Sensors and actuators a-physical*, (2012), Volume: 179, Pages: 83 - 91
- [37] Agnitori, S., et al. „Theoretical and experimental investigation of morphology and temperature effects on adsorption of organic vapors in single-walled carbon nanotubes.“ *The Journal of Physical Chemistry B*, (2006), Pages: 7640 - 7647
- [38] Romanenko, A., et al. „Influence of helium, hydrogen, oxygen, air and methane on conductivity of multiwalled carbon nanotubes.“ *Sensors and Actuators A*, (2007), Volume: 420, Pages: 350 - 354.

- [39] Endo, M., et al. „Potencial applications of carbon nanotubes.“ *Claus Ascheron, Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*, Springer, (2008), ISBN 978-3-540-72864-1, Volume: 111.
- [40] Olejník, R., et al. „Electromechanical sensors based on carbon nanotube networks and their polymer composites.“ *New Developments and Applications in Sensing Technology*, Springer Verlag, (2011), Pages: 233-251.
- [41] *Deska Cuprexit* [online].[cit. 2014-05-02]. Dostupný z WWW:
<<http://www.ezk.cz/cuprexit.htm>>
- [42] *Leptací roztok* [online].[cit. 2014-05-02]. Dostupný z WWW:
<<http://www.gme.cz/leptaci-roztoky-na-dps>>
- [43] *Analytické váhy* [online].[cit. 2014-05-03]. Dostupný z WWW:
<<http://www.vahy-radwag.cz/Laboratorni-vahy>>
- [44] *Magnetická míchačka* [online].[cit. 2014-05-03]. Dostupný z WWW:
<<http://www.laboratorni-potreby.cz/magmichadla-s-ohrevem-jednomistna/magneticke-michadlo-heidolph-hei-standard/>>
- [45] *Ultrazvukový sonikátor* [online].[cit. 2014-05-04]. Dostupný z WWW:
<<https://www.hielscher.com/cs/lab.htm>>
- [46] *Digitální úchylkoměr* [online].[cit. 2014-05-04]. Dostupný z WWW:
<http://www.tm-technik.cz/doc/katalogy/mahr_05_marcator.pdf>
- [47] *Pájecí stanice* [online].[cit. 2014-05-05]. Dostupný z WWW:
<http://www.ame.cz/Pajeci-stance-mikropajka-ZD-931-ZD931-LS-450-_d181906_10699.aspx>
- [48] *Termostatická komora* [online].[cit. 2014-05-05]. Dostupný z WWW:
<<https://german.alibaba.com/product-tp/lovibond-2428230-et636-6-thermostatically-controlled-cabinet-50006679276.html>>
- [49] *Transmisní elektronový mikroskop* [online].[cit. 2014-05-05]. Dostupný z WWW:
<<http://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Transmission-Electron-Microscopes-TEM/200-kV/JEM-2100Plus>>
- [50] *Skenovací elektronový mikroskop* [online].[cit. 2014-05-05]. Dostupný z WWW:
<<http://www.phenom-world.com/microscopes/phenom-pro>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CNTs	Carbon NanoTubes, uhlíkové nanotrubičky
SWCNTs	Single Wall Carbon NanoTubes, jedностěnné uhlíkové nanotrubičky
MWCNTs	Multi Wall Carbon NanoTubes, mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky
Fe	Železo
Co	Kobalt
Ni	Nikl
Mo	Molybden
He	Helium
A	Ampér
V	Volt
Ar	Argon
CVD	Chemical Vapour Deposition Method, chemická depozice z plynné fáze
CH ₄	Metan
CO	Oxid uhelnatý
C ₂ H ₂	Acetylen
SIS	Styren-izopren-styren
PS	Polystyren
T _g	Teplota skelného přechodu
PU	Polyuretan
UV	Ultraviolet
TDI	toluen-diizokyanát
MDI	difenylmetandiizokyanát
CO ₂	Oxid uhličitý
EOC	Etylen-okten kopolymer
PE	Polyetylen

MMC	Metal Matrix Composites, kompozity s kovovou maticí
PMC	Polymer Matrix Composites, kompozity s polymerní maticí
CMC	Ceramic Matrix Composites, kompozity s keramickou maticí
PP	Polyetylen
PVC	Polyvinylchlorid
T_m	Teplota tání
PMMA	Polymethylmetakrylát
PA	Polyamid
VOC	Volatile Organic Compounds, těkavá organická látka
DMF	Dimethylformamid
NaOH	Hydroxid sodný
H ₂ O	Destilovaná voda
FeCl ₃	Chlorid železitý
HCl	Kyselina chlorovodíková
H ₂ O ₂	Peroxid vodíku
CB	Carbon Black, saze
CF	Carbon Fibers, uhlíková vlákna
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
SEM	Skenovací elektronový mikroskop

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Sbalení grafenové vrstvy do tvaru uhlíkové nanotrubic	12
Obr. 2 – Typy CNTs podle strukturního uspořádání	13
Obr. 3 – Typy uhlíkových nanotrubic, jednostěnné (SWCNTs) a mnohostěnné (MWCNTs)	14
Obr. 4 – a) Schematické znázornění výboje v elektrickém oblouku, b) Výboj v elektrickém oblouku v kapalném N ₂	16
Obr. 5 – Schematické znázornění laserové ablace	17
Obr. 6 – Schematické znázornění CVD metody	17
Obr. 7 – Vzorec styren-izopren-styren	18
Obr. 8 – Molekulová struktura SIS	18
Obr. 9 – Vzorec etylen-okten kopolymer	22
Obr. 10 – Synergismus v kompozitním materiálu	23
Obr. 11 – Typy kompozitů podle tvaru částic a jejich uspořádání	24
Obr. 12 – Princip přeskočků a tunelování	26
Obr. 13 – Závislost logaritmu vodivosti kompozitu na procentuálním zastoupení koncentrace plniva	27
Obr. 14 – Obecné znázornění funkce senzoru	30
Obr. 15 – Absorpční místa uhlíkových nanotrubic, 1 – vnitřní kanál, 2 – intersticiální kanál, 3 – vnější drážka, 4 – vnější povrch	33
Obr. 16 – Vzorec toluenu	38
Obr. 17 – Vzorec dimethylformamid	38
Obr. 18 – Vzorec acetonu	39
Obr. 19 – Vzorec etanolu	39
Obr. 20 – Vzorec heptanu	39
Obr. 21 – Deska Cuprextit	40
Obr. 22 – Leptací roztok FeCl ₃	40

Obr. 23 – Osvitová jednotka s předlohou	41
Obr. 24 – Analytické váhy	41
Obr. 25 – Magnetická míchačka	42
Obr. 26 – Ultrazvukový sonikátor	42
Obr. 27 – Digitální úchylkoměr	43
Obr. 28 – Pájecí stanice	43
Obr. 29 – Multiplexní datalogger	44
Obr. 30 – Termostatická komora	44
Obr. 31 – Transmisní elektronový mikroskop	45
Obr. 32 – Skenovací elektronový mikroskop	45
Obr. 33 – Elektroda pro měření perkolace	47
Obr. 34 – a) Přípravená měděná elektroda, b) elektroda pokrytá polymerním kompozitem s CNTs pro stanovení perkolační křivky	51
Obr. 35 – Perkolační křivka SIS - Graf závislosti elektrické vodivosti na koncentraci plniva	53
Obr. 36 – Perkolační křivka PU - Graf závislosti elektrické vodivosti na koncentraci plniva	53
Obr. 37 – Perkolační křivka EOC - Graf závislosti elektrické vodivosti na koncentraci plniva	54
Obr. 38 – Perkolační křivka - Graf závislosti logaritmu el. vodivosti na koncentraci plniva pro všechny typy polymerů	54
Obr. 39 – Měřicí elektroda – hřebenový typ	55
Obr. 40 – a) Přípravená měděná elektroda, b) elektroda pokrytá polymerním kompozitem s CNTs pro detekci par organických rozpouštědel	57
Obr. 41 – Shluk uhlíkových nanotrubic pozorovaných na TEM (měřítko 500 nm)	57
Obr. 42 – TEM analýza mnohostěnné uhlíkové nanotrubic (měřítko 10 nm)	58
Obr. 43 – SEM snímek aktivní vrstvy, a) měřítko 80 μm , b) měřítko 10 μm	59
Obr. 44 – Experimentální sestava pro měření změny odporu	60

- Obr. 45 – Absorpční/desorpční cyklus pro tři různé uhlíkové alotropy, saze (CB – Carbon Black), uhlíkové vlákna (CF – Carbon Fibers) a mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs – Multi Wall Carbon Nanotubes) 62
- Obr. 46 – Graf naměřeného odporu v závislosti na čase pro polystyren/CNTs kompozit testovaný na páry acetonu 63
- Obr. 47 – Graf naměřeného odporu v závislosti na čase pro polymethylmetakrylát/CNTs kompozit testovaný na páry acetonu 63
- Obr. 48 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách etanolu 64
- Obr. 49 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách acetonu 65
- Obr. 50 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách toluenu 65
- Obr. 51 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách heptanu 65
- Obr. 52 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi SIS při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze pro páry všech rozpouštědel 66
- Obr. 53 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách etanolu 66
- Obr. 54 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách acetonu 67
- Obr. 55 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách toluenu 67
- Obr. 56 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách heptanu 67
- Obr. 57 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi PU při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze pro páry všech rozpouštědel 68
- Obr. 58 – Graf senzitivity senzorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách etanolu 68

Obr. 59 – Graf senzitivity sensorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách acetonu	69
Obr. 60 – Graf senzitivity sensorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách toluenu	69
Obr. 61 – Graf senzitivity sensorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze v parách heptanu	69
Obr. 62 – Graf senzitivity sensorického členu na bázi EOC při průběhu cyklické absorpční/desorpční fáze pro páry všech rozpouštědel	70
Obr. 63 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory v parách etanolu	70
Obr. 64 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory v parách acetonu	71
Obr. 65 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory v parách toluenu	71
Obr. 66 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory v parách heptanu	71
Obr. 67 – Sloupcový graf pro zobrazení selektivity senzorů	72
Obr. 68 – Schéma zařízení na vyhodnocování organických par	73
Obr. 69 – Zařízení na vyhodnocování organických par	74
Obr. 70 – Zařízení na vyhodnocování organických par, a) při vlastním vyhodnocování, b) zobrazení vyhodnoceného rozpouštědla	74

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Srovnání mechanických vlastností CNTs a uhlíkových vláken	12
Tab. 2 – Srovnání mechanických vlastností jednotlivých typů CNTs	13
Tab. 3 – Mechanické a termické vlastnosti SIS	37
Tab. 4 – Mechanické a termické vlastnosti PU	37
Tab. 5 – Mechanické a termické vlastnosti EOC	38
Tab. 6 – Výpočty procentuálních polymerních roztoků	48
Tab. 7 – SIS, CNTs navážky	49
Tab. 8 – PU, CNTs navážky	49
Tab. 9 – EOC, CNTs navážky	50
Tab. 10 – Obsah CNTs	50
Tab. 11 – Tabulka vypočítaných vodivostí pro každý polymerní kompozit	52
Tab. 12 – Vybrané koncentrace CNTs k vlastnímu měření	56
Tab. 13 – Vybrané koncentrace CNTs k vlastnímu měření	64
Tab. 14 – Maximální hodnoty senzitivity pro jednotlivé senzory	70