Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Teze přednášek ke jmenování profesorem

Polymerní nanokompozity pro technologii senzorů a nové metody pro zlepšení detekce

Polymer nanocomposites for sensing technology and novel methods for improving detection

Autor: doc. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.

Obor: Technologie makromolekulárních látek

Zlín, 2017

© Petr Slobodian

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.**
Publikace byla vydána v roce 2017

Klíčová slova: *polymerní kompozity, uhlíkové nanotrubice, senzory deformace, senzory par, termoelektrické materiály, termické vlastnosti*

Key words: *polymer composites, carbon nanotubes, strain sensors, gas sensors, thermoelectric materials, thermal properties*

ISBN 978-80-7454-645-7

Obsah

1. Abstrakt 4
2. Abstract - (in English) 4
3. Přehled 5
   3.1. Pružné a ohebné kompozitní materiály pro detekci deformace 5
   3.2. Citlivé a selektivní detekce par a plynů strukturami a kompozity s CNT 7
   3.3. Polymerní kompozity s termoelektrickými vlastnostmi 8
   3.4. Polymerní kompozity s elektricky vodivými nanočásticemi pro mikropáskové antény 9
   3.5. Multifunkční polymerní kompozity 10
4. Polymerní nanokompozity pro technologii senzorů a nové metody pro zlepšení detekce 11
   4.1. Elastické senzory pro detekci deformace 11
   4.2. Stimulace citlivosti na deformační a napěťový podmět 15
   4.3. Popis tlakové deformace kompozitu s vrstvou z uhlíkových nanotrubic 18
   4.4. Popis elektrické vodivosti polymer/CNT vrstveného kompozitu při deformaci 20
   4.5. Popis stavu PMMA při skelném přechodu a strukturní relaxaci 22
5. Senzory pro detekci par VOC 24
   5.1. MWCNT senzory 25
   5.2. Senzory s polymerní matricí 26
   5.3. Senzory na bázi elektricky vodivých polymerů 27
6. Polymerní nanokompozity jako termoelektrické materiály 28
7. Multifunkční kompozity 31
8. Přínos práce pro vědu a praxi 34
9. Závěr 36
10. Seznam použité literatury 37
11. Seznam obrázků 45
12. Seznam použitých symbolů a zkratek 48
13. Publikační aktivity autora 50
14. Odborný životopis autora 67

1. Abstrakt

Nano-alotropické modifikace uhlíku (nano-trubice, nano-stěny, nano-vlákna) jsou významné složky polymerních nano-kompozitů s ohledem na jejich inovační vlastnosti, které mají značný potenciál pro vytváření nových typů materiálů a nanotechnologických aplikací. V kombinaci s polymerními materiály mohou být inovační vlastnosti stimulovány k tomu, aby se tyto nano-kompozity prosadily v mnoha různorodých oblastech použití. Může to být například detekce vysokých deformací a organických plynů a par, termoelektrické materiály, pasivní antény, programovatelné membrány anebo také samotvarovací materiály s vlastnostmi iniciovanými odporovým ohřevem. Můžeme tedy o nich obecně mluvit i o jako multifunkčních polymerních kompozitech. Všechny výše uvedené multifunkčnosti těchto uhlíkových alotropů a jejich polymerních kompozitů závisí na fyzikálních parametrech, jako je například morfologie a topologie kompozitu. Multifunkce je také závislá na chemických parametrech spojených s adsorpcí molekul na povrch uhlíku a na interakcích na přechodu uhlík/polymer. Platí, že chemické a fyzikálně-chemické parametry zásadně ovlivňují užitné funkce takovýchto kompozitů a to ve všech fázích jejich přípravy. Při úpravě vstupních surovin, metodě jejich zpracování, postupu výroby a konečné finalizaci funkčního celku. Tyto funkční vlastnosti mohou být dále stimulovány k dosažení lepších parametrů přes zpětnou vazbu a analýzu jejich funkčnosti s cílem dosažení vyšší detekční schopnosti mechanického a tepelného zatížení, reakci na páry a plyny nebo v oblasti termoelektrických vlastností a interference s elektromagnetickými či elektrickými poli.

2. Abstract

Carbon nano-allotropes (carbon nanotubes, nanofibers, nanowalls) are exceptional constituents of nano-composites, with respect to their remarkable properties, holding great potential in a new nano-composites design and nanotechnologies. When combined with polymers, these properties can be stimulated to fulfil the demand in domains as diverse as highly deformable strain and gas sensing, as thermoelectric materials or passive antennas, programmable membranes and materials with self-molding properties initiated by the resistive heating, an generally as a multifunctional polymer composites. All the above mentioned multi-functionality of carbon allotropes or their electrically conductive polymeric nano-composites depends on the physical parameters as the structural morphology and topology. The multi-functionality depends also on the chemical parameters linked with the adsorption of molecules on the carbon surface and the carbon/polymer interaction. Generally, the chemical and physical-chemical conditions will affect the composite functionalities already in the course of treatment, processing, fabrication and final forming. The composite properties may be further stimulated in feedbacks with analyses of

the proper use for the detection of chemical surrounding, thermal or mechanical loading, thermoelectric features and interference with electro-magnetic or electrical fields.

3. Přehled

Současný vývoj technologií je do značné míry závislý na využití nových materiálů, které umožňují dosažení progresivních konstrukčních a funkčních vlastností. V tomto ohledu mají polymerní kompozity s plnivem na bázi uhlíkových nanotrubic (Carbon Nanotubes - CNT) potenciál stát se pokročilými a multifunkčními materiály. Pokud budou efektivně využity v kompozitu jedinečné vlastnosti CNT, mohly by být připraveny materiály, které jsou pevnější a tužší, než jakékoli materiály dnes běžně používané [1-6]. Současně polymer/CNT nanokompozity mohou být významné i pro jiné technické vlastnosti, jako je tepelná a elektrická vodivost [1-6] či schopnost elektromagnetického stínění [7]. Dále může CNT plnivo integrované v polymerní matrici sloužit také jako materiál pro technologii senzorů sloužící pro detekci například teplotního [8,9] anebo mechanického [8,10] zatížení. Jejich makroskopické vlastnosti mohou být dále ovlivněny v závislosti na změně chemického složení okolní atmosféry [8], můžou sloužit ke konstrukci kompozitních termoelektrických materiálů [11], pasivních antén [12], ale také jako integrované prvky k monitorování procesu výroby konstrukčního celku. Jako například proces síťování [9] nebo tok pryskyřice při procesu vakuové infuse.

3.1. Pružné a ohebné kompozitní materiály pro detekci deformace

Pružné a ohebné kompozitní materiály se schopností detekce deformace získávají značnou pozornost pro své jedinečné vlastnosti, které v některých ohledech přesahují konvenční senzory. Jejich potenciální aplikace mohou být z oblastí jako jsou, flexibilní nositelná elektronika [14], “soft” robotika [15], inteligentní textilie [16], sledování stavu konstrukčních celků [17] nebo také jako různá bio-interaktivní elektronická zařízení se schopností detekovat extrémně velké namáhání [18]. Mezi různými principiálními řešeními a druhy mechano-elektrických převodníků jsou piezorezistivní deformační kompozitní materiály jednou ze skupin nejvýrazněji se rozvíjejících [19]. Zde se obvykle používají vodivé polymerní kompozity (conductive polymer composites, CPCs), připravené integrováním vodivých nanomateriálů (např., uhlíkových nanotrubiček, grafénu, stříbrných nanodrátků atd.) do elastomerní matrice. Nano-plnivo může být také umístěno na povrchu pružného substrátu za použití různých metod, jako je přímý tisk [19] nebo přenesení vrstvy tvořené nanočásticemi z jiného substrátu [20,21]. Filmy tvořené z uhlíkových nanotrubic se obvykle nanáší na flexibilní polymerní substrát, který působí jako

mechanická opora, a také poskytuje přenos deformace na tuto CNT funkční vrstvu [19-29]. Tyto nové materiály mohou ve svých funkčních vlastnostech překonat některá omezení tradičních senzorů pro detekci deformace založených na deformaci kovových nebo polovodičových členů, které nejsou vhodné pro flexibilní aplikace, protože schopnost jejich deformace obyčejně nepřesahuje ~ 5%, aniž by došlo k jejich poškození [19]. Na druhou stranu nanostrukturované deformačně citlivé uhlíkové filmy a jejich polymerní nanokompozity mohou být použity jako flexibilní senzory deformace s velmi vysokou citlivostí na aplikovanou deformaci definovanou citlivostním faktorem (gauge factor, GF; změna odporu senzoru vztažená na aplikovanou deformaci). Navíc s nízkými výrobními náklady a snadným způsobem jejich zhotovení. Uveďme sendviče z CNT vrstvy integrované v pryži z přírodního kaučuku, který je schopný efektivně detekovat deformaci až do opravdu vysokých hodnot deformace dosahujících 620% s GF ~300 [27]. Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky integrované v termoplastickém polyuretanu až do výše tažnosti polymerní matrice 400% s GF ~ 69 [24]. CNT vrstva integrovaná do silikonového kaučuku do 280%, což je přibližně 50 krát větší deformace než u běžných kovových tenzometrů [28]. Nebo PMDS senzor ve tvaru vlákna se schopností detekce ohybu vyvolaného prouděním vzduchu s hodnotou citlivosti ~ 8%/Pa [23]. V případě senzorů s polyuretanovou matricí byly deformačně citlivé kompozity připraveny také infiltrací orientovaných CNT (nanotubes forests) polyuretanovým pojivem, kdy bylo dosaženo vysoce reprodukovatelné změny v odporu s deformací do prodloužení 40% [29]. Uhlíková nanostrukturovaná vrstva připravená laserovou pyrolýzou polyimidu na PDMS substrátu dosahuje GF až 20 000 [19] a CPC s obsahem hybridního plniva na bázi CNT a sazí GF dokonce 140 000 [21].

Mechanismus detekce deformace těchto vrstvených CPCs kompozitů je obvykle dán deformací sítě tvořené z uhlíkových nanotrubic společně s vytvořením mikrotrhlin v CNT/polymer kompozitní vrstvě. To má za následek zvýšení makroskopického elektrického odporu vrstvy. Tato změna je pak vratná, opakovatelná v mnoha cyklech, s rychlou časovou odezvu odporu s deformací [28,30]. Elektrický odpor MWCNT sítí je ovlivněn především kontaktním odporem v křížení jednotlivých nanotrubic, neboť vodivé nanotrubice jsou kratší než makroskopický rozměr senzoru a jednotlivá CNT nevytváří souvislou vodivou cestu [26]. Bylo zjištěno, že maximální vzdálenost pro tunelování elektronu mezi přechody nanotrubiček je asi 1,8 nm [31]. Podmínky přípravy senzorického členu a jeho materiálové vlastnosti mohou významně ovlivnit citlivost polymer/CNT kompozitních senzorů na deformační podnět. Autoři práce [32] ukázali za použití numerických výpočtů a experimentálních měření, že vyšší tunelovací odpor, či vyšší poměr odporu tunelování k celkovému odporu senzoru vede k vyšší citlivosti senzoru. To je v dobrém souladu s našimi vlastními měřeními, kdy chemická nebo plazmou asistovaná oxidace CNT

zvyšuje kontaktní odpor v křížení nanotrubic a následně vede k zvýšení citlivosti na deformační podmět [24,25].

Pro další zvýšení citlivosti CPCs senzorů bylo navrženo několik následujících metod. Například, hybridní plniva na bázi MWCNT a sazí snižují zapletení částic vodivostní sítě a tím zvyšují citlivost změny odporu na deformaci. Kromě toho, začlenění dalších funkcionalizovaných MWCNT do CPCs zvýší interakci mezi plnivem a polyuretanovou termoplastickou matricí, což povede k dalšímu zvýšení citlivosti [21]. Nedávné experimentální úsilí v oblasti pružných a ohebných kompozitních materiálů se schopností detekce deformace směřovalo k použití hybridních nanoplniv na principu MWCNT s nanočásticemi stříbra (AgNPs-silver nanoparticles) a to jak chemicky deponovaných na povrchu uhlíkových nanotrubiček [33], tak s použitím směsi nanočástic stříbra a MWCNT [34] nebo aplikací AgNPs inkoustu [23]. Nano-kompozity na bázi CNT/AgNPs nanoplniv integrovaných do PDMS elastické matrice vykazují snížený počáteční odpor senzoru [23,33,34], kde jednotlivé AgNPs částice působí jako elektronické můstky spojující jednotlivé nanotrubice a snižují tak odpor kontaktu mezi CNT [34]. Je-li pak aplikována deformace, vzdálenost mezi AgNPs modifikovanými trubicemi roste, což vede k strmé změně elektrického odporu a tím vyšší citlivosti senzoru ve srovnání s kompozity s integrovanými neupravenými CNT. Tento nanokompozit také vykazuje lepší vratnost odezvy při uvolnění napětí a zpětné relaxaci kompozitu. Vedení elektrického proudu těmito strukturami je především realizováno tunelováním přes AgNPs části kompozitu [34]. Citlivost na deformační podmět je tedy způsobena především změnou vzdálenosti mezi AgNPs ovlivňující pravděpodobnost tunelování elektronů. Dvojvrstvá struktura založená na integrování CNT/AgNPs do polyuretanu s tvarovou pamětí (shape memory polyurethane) představuje jiný způsob, jak zvýšit citlivost polymerních nanokompozitů na deformační podnět [34]. U elektricky vodivých kompozitních materiálů s tvarovou pamětí [34], může být paměťové chování spuštěno například i elektrickým stimulem. To může přinést další zlepšení citlivosti senzoru na aplikovanou deformaci tak zvaným procesem termo-mechanického programování tvarové paměti. Morfologické a strukturální uspořádání nanočásticové sítě může být dočasně fixováno vedoucí k tvarově závislé změně elektrické vodivosti, je-li následně aplikován paměťový cyklus, kdy se kompozit vrací do trvalého tvaru v průběhu detekce deformace.

3.2. Citlivé a selektivní detekce par a plynů strukturami a kompozity s CNT

Obecné vize aplikací polymerních kompozitů s obsahem uhlíkových nanotrubic ukazují na velký potenciál, tak i velké výzvy do budoucna. Ne jinak je tomu v oblasti, kdy struktury z CNT a jejich polymerní nanokompozity vykazují citlivost ke změně chemického složení okolního prostředí. Tento fakt může být použit jako základ pro potenciální aplikaci uvedených struktur, jako

jsou senzory na páry [35,36], adsorbenty [37,38] nebo permeační membrány pro separaci plynů [39,40]. Svědčí o tom i zvýšení počtu publikovaných prací zabývajících se nanomateriály pro detekci par a plynů [41]. Tyto uhlíkové nanomateriály a jejich polymerní kompozity jsou používány jako vlastní senzory, senzorová pole nebo ke konstrukci tak zvaných elektronických nosů [42].

Adsorpce molekul plynů a par, jakož i proces jejich desorpce obvykle probíhají za vysokých rychlostí a velkých adsorbovaných množství [43]. Molekuly jsou adsorbovány na povrch uhlíkových nanotrubice prostřednictvím Van der Waalsových sil, což vede k výrazným změnám v elektronických vlastnostech CNT. Měření elektrické vodivosti se pak nabízí jako jednoduchý a pohodlný způsob, jak tyto procesy zaznamenávat a kvantifikovat. Předchozí výzkumy zjistily, že fyzisorbované molekuly ovlivňují, jak elektronické vlastnosti izolovaných CNT, tak také kontaktní odpor na křížení nanotrubuc [44-46]. Elektrický odpor makroskopických CNT objektů jako jsou agregáty nebo struktury s perkolující sítí CNT, je pak převážně určen tímto kontaktním odporem. Zde křížení působí jako paralelní odpory mezi vysoce vodivými CNT segmenty. Dominantní způsob ovlivňování makroskopického odporu plyny a parami je jejich adsorpce do prostoru mezi nanotrubicemi, vytvářejíce nevodivé vrstvy mezi křížením nanotrubic. Tento proces snižuje množství i kvalitu kontaktů a následně zvyšuje makroskopický elektrický odpor [35].

Adsorpční kapacita, mechanismus adsorpce a vlastnosti senzoru plynu z CNT mohou být výhodně modifikovány chemickou úpravou povrchu nanotrubic s cílem získání vyšší citlivosti odezvy a tím selektivity pro danou skupinu látek. K těmto modifikacím mohou patřit metody, jako je například oxidace kyselinami [47] za použití kyselého roztoku $KMnO_4$ [48] termickou úpravou [49] reakcí s fluorem [47,48], plazmou asistovanou oxidací kyslíkem [49-50] za použití aminů [51,53] atd.

Detekční vlastnosti původních i funkcionalizovaných CNT byly testovány pro mnoho druhů par a plynů jako například helium, kyslík, metan, vodík [37], iso-pentan, dietyléter, aceton, metanol [48,51], etanol [51], toluen [51], kyslík dusík [46], oxid dusičitý (NO_2) a amoniak (NH_3), [52], formaldehyd [53], sulfan [54] a jiné.

3.3. Polymerní kompozity s termoelektrickými vlastnostmi

Termoelektrická zařízení jsou schopna přeměnit tepelnou energii na energii elektrickou v případě teplotního rozdílu na studeném a teplém konci, které vytvoříme spojením dvou různých vodivých nebo polovodivých materiálů. Toto generování elektřiny je založeno na termoelektrickém neboli Seebeckovu jevu [55]. V atomovém měřítku způsobuje teplotní rozdíl přenos nosičů náboje v materiálu, který difunduje z horkého konce ke konci studenému. Mezi klasické termoelektrické materiály používané v těchto zařízeních patří kovy a kovové

slitiny, např., Al, Cu, Ni, Bi, Sb, chromel, alumel, stejně jako polovodiče např. PbTe a Bi_2Te_3. Společným rysem těchto materiálů je jejich vysoká termoelektrická účinnost. Na druhou stranu mají vysoké výrobní náklady, vysokou hmotnost, jsou křehké a jsou méně dostupné. V důsledku těchto nedostatků jsou zkoumány alternativní termoelektrické materiály, včetně organických polymerů plněných uhlíkovými nanotrubicemi [56-62], které mají některé unikátní vlastnosti. I když je v současné době termoelektrická účinnost organických termoelektrických materiálů výrazně nižší než u materiálů anorganických, může být žádoucí v aplikacích, kde se vyžaduje například jejich pružnost a ohebnost, a nízká hmotnost. Dále mají nízkou tepelnou vodivost, nízké výrobní náklady, snadno se syntetizují a zpracovávají a mají příznivý environmentální dopad [63,64]. Navíc se plniva dávají do kompozitních materiálů s účely, jako je ovlivnění mechanických vlastností nebo zvýšení tepelné a elektrické vodivosti. A jen vhodnou kombinací a uspořádáním plniva může tento kompozit také získat termoelektrické vlastnosti a generovat elektrický signál při vytvoření teplotního gradientu na výrobku.

Tyto materiály mohou sestávat z kombinace čistých organických vodivých polymerů [63] nebo kopolymerů [65] nebo i jako kombinace polymeru s elektricky vodivými plnivy [66]. Jako elektricky vodivá plniva se používají kovové nanočástice [64] nebo různé druhy uhlíkových nanotrubic zamíchané do elektricky nevodivých polymerních matric [61,67,68] nebo i do vodivých polymerních matric [62,69,70]. Polymerní kompozity obsahující původní nebo upravené CNT např. v polyvinylidenfluoridu [56,57], polyesteru [58], polyanilínu [59], polyvinylacetátu [60,61], poly (3-hexylthiofenu) [62] mají slibný termoelektrický potenciál n-typu nebo p-typu. Termoelektrická účinnost (ZT-Thermoelectric figure of merit) se u polymerních kompozitů pohybuje typicky v rozmezí 0,001-0,01 při pokojové teplotě. I když je tato účinnost podstatně nižší než u klasických termoelektrických materiálů, mohou být tyto termoelektrické kompozitní materiály, a to s ohledem na výše zmíněné jiné vlastnosti, žádoucí jako technologické a ekologické alternativy.

3.4. Polymerní kompozity s elektricky vodivými nanočásticemi pro mikropáskové antény

Mnohá elektronická zařízení jako jsou mobilní telefony, tablety, notebooky, navigace, ale i aplikace se souhrnným názvem nositelná elektronika, používají pro přenos informací pasivní antény. V současné době se často konstruují tak zvané mikropáskové antény využívající nejčastěji měděné materiály a jejich nejrůznější modifikace. Je však také možné vyrobit antény mající jako vodivou vrstvu strukturu z elektricky vodivých nanočástic, jako jsou CNT. Ty mají uspokojivou přenosovou efektivitu, nízkou hmotnost a s možným umístěním, jako například součást plastového krytu zařízení [71]. Takovým

příkladem mohou být antény dipólové konstrukce na bázi tenkých flexibilních vrstev z MWCNT či SWCNT, které jsou navíc opticky transparentní a s předpoklady jejich dobré integrace do zařízení. Následná chemická úprava vede k nízké elektrické vodivosti poskytujíc dobré rezonanční charakteristiky vrstvy aplikované jako anténa [72]. Širokopásmová anténa na bázi CNT/epoxid kompozitu má dobrý zisk v daném měřeném frekvenčním pásmu a je mnohem lehčí než její měděný ekvivalent [73]. U vertikálně zarovnaných CNT, které byly integrovány do polymerního kompozitu, byly získány dobré radiofrekvenční charakteristiky. Kompozit je dále flexibilní a jako anténa si zachovává funkčnost i při ohybu pásku o více než 100° či protažení o 13% [74]. Antény jsou také velmi často připraveny tiskem na flexibilní substrát, jako je tisk částicemi PANI dopovanými MWCNT na polymer Kapton (polyimide). Výsledná anténa je velmi flexibilní s vysokou rychlostí přenosu dat a aplikovatelná pro přímé nošení na lidském těle [75].

3.5. Multifunkční polymerní kompozity

Souhrnem je velmi žádaný směr výroby polymerních kompozitů s „přidanými“ vlastnostmi nebo také jinak podáno s více funkcemi, které se takto stávají multifunkčními. Takovým příkladem může být skleněnými vlákny vyztužený CNT epoxidový kompozit [76]. Postupuje se přes klasickou přípravu vysoce vyztuženého epoxidového kompozitu (fiber-reinforced composite, FRC), který má velmi vysoké pevnostní charakteristiky. V první fázi jsou vyrobeny sklo vlákenné prepregy s naneseným epoxid/CNT kompozitem prostřednictvím kalandru které jsou následně nasyceny pryskyřicí při vakuové infuzi a celek je pak vytvrzen. Mimo dobrých mechanických vlastností má kompozit také dobrou elektrickou a teplotní vodivost a také kombinace více druhů uhlíkových plniv dodává celku termoelektrické vlastnosti, které by mohly sloužit ke generování elektrického proudu z odpadního tepla.

Dalším příkladem může být samonosný CNT kompozitní aerogel, který má vysokou porozitu, je ultra lehký, s velkým specifickým povrchem, s excelentní elektrickou vodivostí a s póry, které mohou být lehce vyplněny polymerem infiltrací. Infiltrace PDMS nezničí 3D perkolující CNT síť. Vzniklý polymerní kompozit má slibný potenciál aplikací v oblastech, jako jsou bio-integrovaná zařízení a flexibilní kompozity [77].

Jednou ze soudobých i budoucích výzev v oblasti elektroniky je vyvinout vhodné kompozitní a multifunkční materiály, které mohou současně řešit několik parametrů, jako je flexibilita, nízká hmotnost, elektrická vodivost, nízký dopad na životní prostředí a také například nízké výrobní náklady. Tato polymerní elektronika znamená nové aplikační pole s vysokým potenciálem v oblasti technologie a mnoha nových aplikací a produktů z oblasti elektrotechniky a optoelektrotechniky, zahrnují senzory, aktuátory, stínění proti

EMI (elektro magnetická interference), elektrolyty pro superkondenzátory a baterie. Materiály s tvarovou pamětí a obecně tisknutelná elektrotechnika [78].

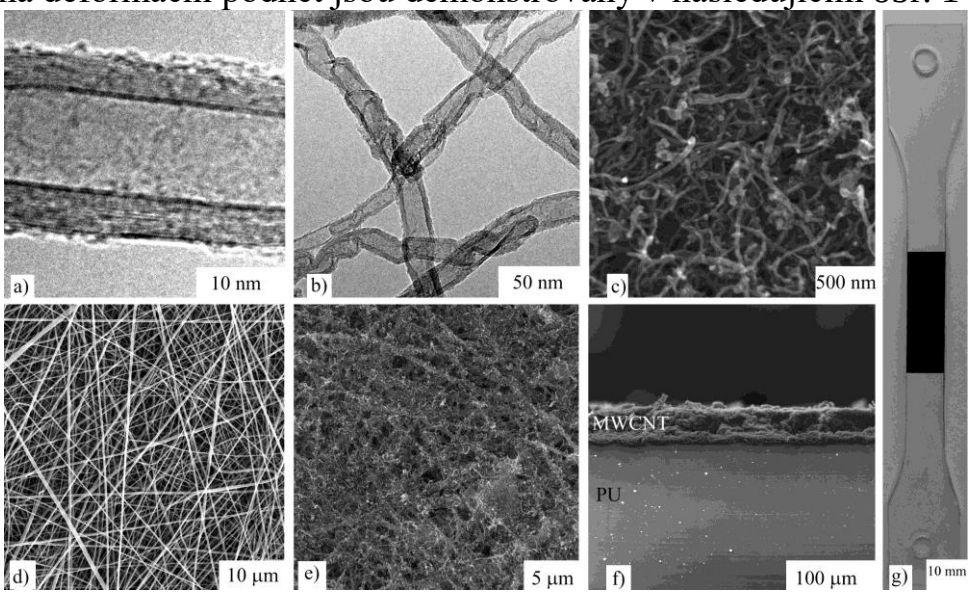
Dalším aktuálním příkladem je vývoj polymerních kompozitů obsahujících různé druhy uhlíkových plniv, vytvářející v polymerní matrici elektricky vodivou a vyztužující síť, které jsou dále prostřednictvím Joule ohřevu elektricky ovládanými polymery s tvarovou pamětí [79].

Nebo může jít například i o membrány, kde vmíchané CNT plnivo přináší bariérové vlastnosti a selektivitu permeace pro různé skupiny par a také zlepšuje mechanické vlastnosti membrány [80].

4. Polymerní nanokompozity pro technologii senzorů a nové metody pro zlepšení detekce

4.1. Elastické senzory pro detekci deformace

Experimentální prací byly připraveny senzory založené na termoplastických a vysoce deformovatelných polyuretanových elastomerech, TPU, (většinou nakoupených od firmy Bayer s produktovým označením Desmopan) [24,25,81-83]. Do těchto byla integrována síť vytvořená z uhlíkových nanotrubiček MWCNT. Zde se postupovalo přes proces výroby termoplastické filtrační membrány z TPU složené ze sub-mikronových vláken, jako netkaná textilie připravená procesem elektrostatického zvlákňování z roztoků Desmopanu. Takto byl získán vrstvený kompozit, který při aplikaci deformace mění svoji makroskopickou elektrickou vodivost. Jedná se o vysoce elastický senzor (deformace až 400%) citlivý a vratný, se schopností detekovat deformaci v mnoha cyklech. Použité nanotrubice, proces přípravy a vzorek pro testování citlivosti na deformační podnět jsou demonstrovány v následujícím obr. 1 [24].



Obr. 1 a) TEM mikrofotografie jednotlivé vícestěnné nanotrubice, MWCNT; b) TEM mikrofotografie spleti nanotrubic; c) SEM snímek povrchu zapletené sítě z

MWCNT; d) SEM polyuretanové netkané filtrační membrány; e) filtrační membrána v počáteční fázi procesu filtrace MWCNT se zachycenými nanotrubicemi; f) průřez vrstveným kompozitem složeným z TPU podložky, nanokompozitní TPU/MWCNT vrstvy (cca 3 μm tlusté) a čisté vrstvy ze zapletených MWCNT; g) fotografie zkušebního vzorku z MWCNT/TPU kompozitu pro testování citlivosti změny elektrického odporu na vloženém deformačním podnětu [24].

Výsledky měření je pak dobré vyjadřovat jako relativní změnu odporu vypočítanou jako změna odporu, ΔR, vztažená k počáteční hodnotě odporu R_0, rovnice 1.

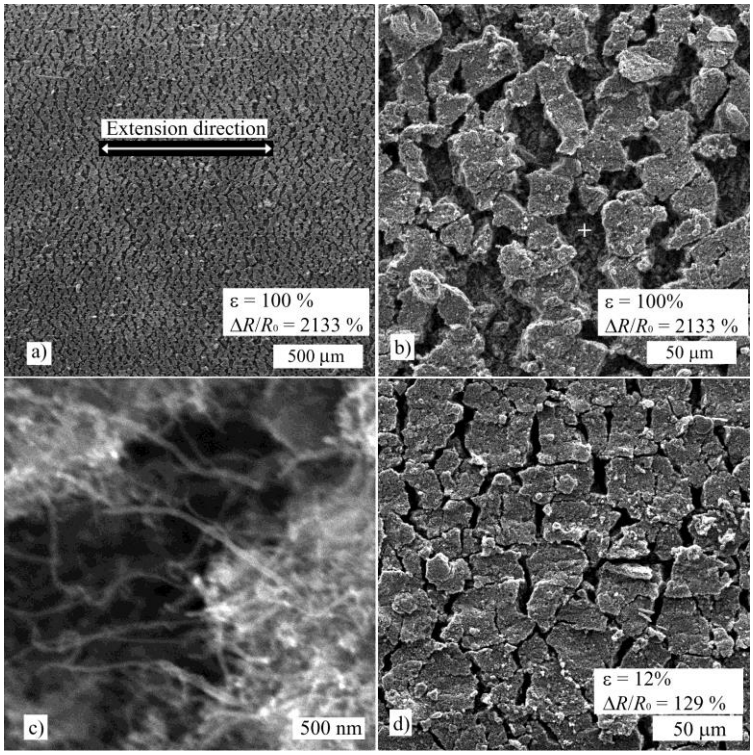
$$\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0 \quad (1)$$

Elektrický odpor se pak mění velmi citlivě s aplikovanou deformací a roste spojitě až do hodnot tažnosti použitého TPU v oblasti deformace kolem 400%. Tato změna je dána jednak deformací MWCNT sítě a pak hlavně vytvořením mikroprasklin ve struktuře MWCNT vrstvy a nanokompozitní TPU/MWCNT vrstvy. Tyto praskliny jsou i při velkých deformacích překlenuty jednotlivými nanotrubicemi zajišťujícími spojitost změny elektrického odporu s deformací. Po uvolnění napětí se vrací TPU nosič do nenataženého stavu. Dochází tak také k relaxaci MWCNT vrstvy, mikropraskliny se uzavírají a odpor MWCNT vrstvy opět klesá. Částečná ireverzibilní složka je dána nevratným poškozením MWCNT sítě a plastickou a viskoelastickou složkou deformace TPU. Nevratná složka se stabilizuje aplikací deformace podobného řádu v následujících zatěžovacích cyklech. Dosahované citlivosti senzoru jsou relativně vysoké. Při srovnání s klasickými tenzometry (GF = 2-5), v tomto případě dosahují až hodnot GF = 69 při deformaci ~400% (GF je gauge factor - citlivostní faktor definovaný rovnicí 2, kde ε představuje relativní (poměrné) prodloužení.

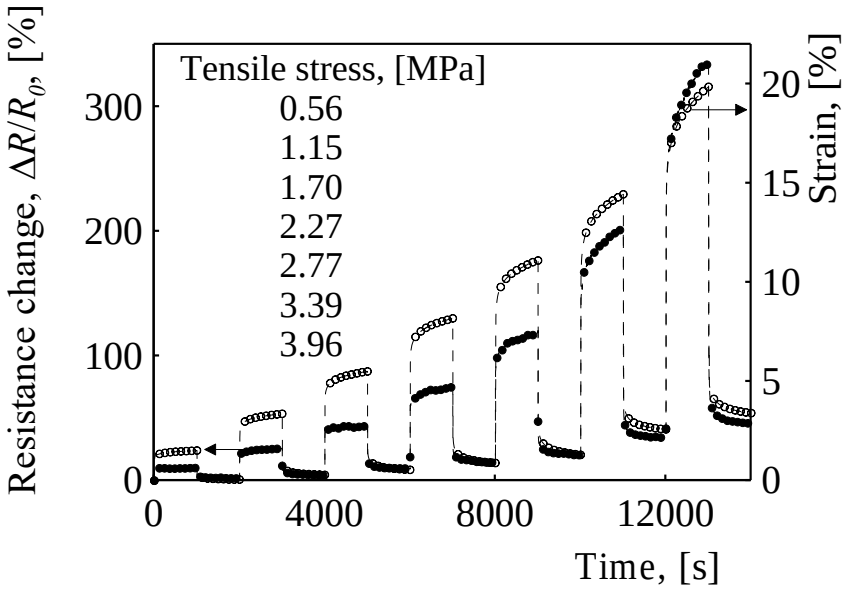
$$GF = (\Delta R/R_0)/\varepsilon \quad (2)$$

Princip detekce deformace TPU/MWCNT kompozitem popisují názorně SEM analýzy v následujícím obr. 2. Příklad měření při aplikování různého rozsahu deformace a zaznamenané změny makroskopické elektrické vodivosti jsou demonstrovány na následujícím obr. 3. Příklad aplikace vyrobeného senzoru umístěním na koleno dobrovolníka a testování cyklického zatěžování senzoru při šlapání na cyklistickém trenažéru a různé pohyby kolena jsou demonstrovány v obr. 4-6.

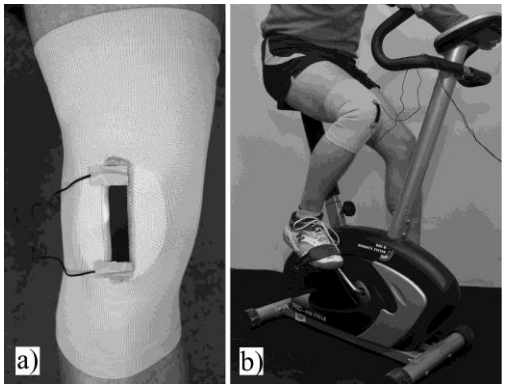
Podobně byly testovány i jiné materiály, jako je například PS/MWCNT kompozit [84] a dále pak i odezvy při aplikaci tlakového namáhání pro samostatné sítě z MWCNT i jejich kompozitů [85,86], jak demonstruje obr. 7, představující záznam dopadu plastovo-keramické 6 mm kuličky vystřelené airsofovou zbraní úsťovou rychlostí 95 m/s (část *a* je tlakový senzor, část *b* je časový záznam změny odporu).



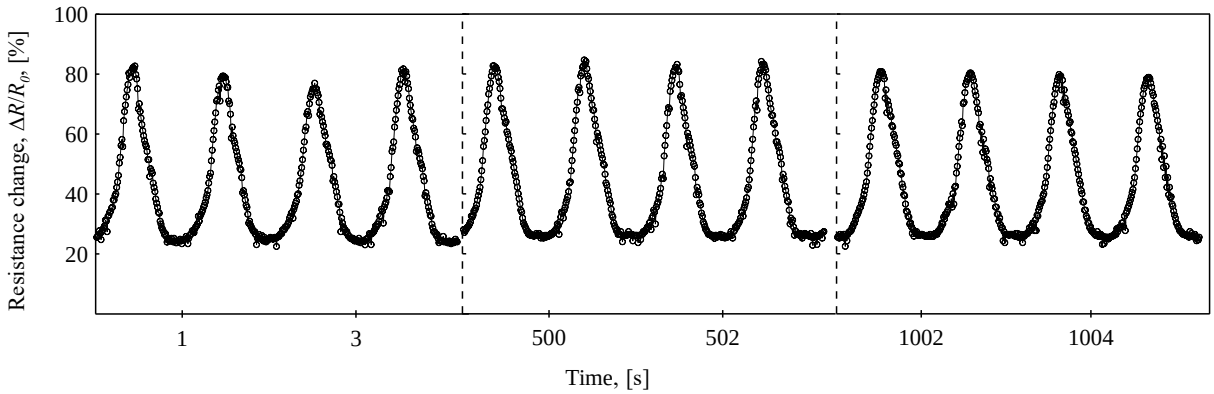
Obr. 2 SEM mikrofotografie sítě povrchu TPU/MWCNT kompozitu: a, b) podélné mikro-praskání struktury vrstvy MWCNT při aplikaci relativního prodloužení na hodnotu 100%, c) jednotlivá nanotrubice překlenující mikro-trhlinu, d) uzavření mikroprasklin po uvolnění napětí demonstrující i nevratné složky v případě předchozí aplikace relativního prodloužení na hodnotě 100% [24].



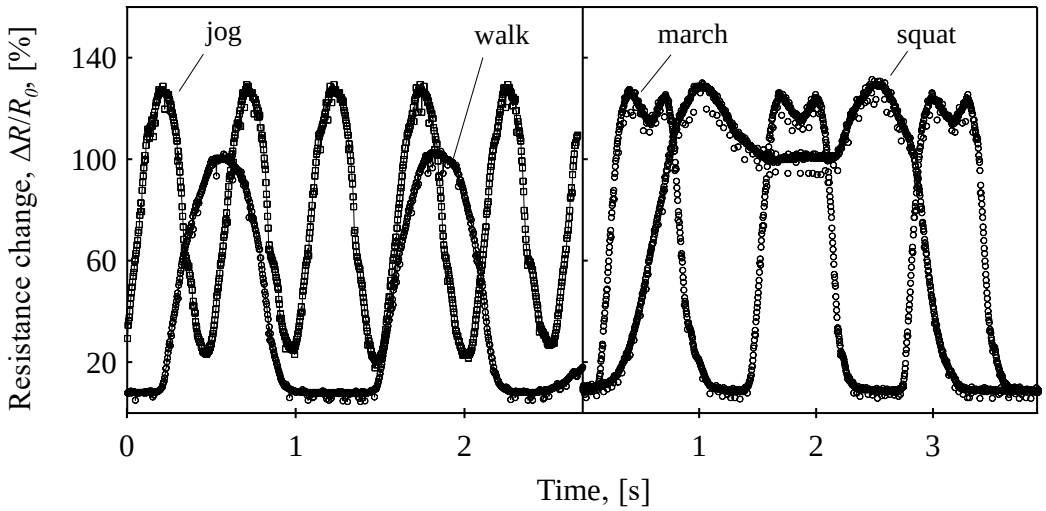
Obr. 3 Závislost relativní změny odporu TPU/MWCNT kompozitu na skokové zvýšení tahového napětí vyvolávajícího krípový typ deformační odezvy. Hodnoty aplikované deformace jsou vyznačeny prázdnými kolečky a relativní změny odporu kolečky plnými [24].



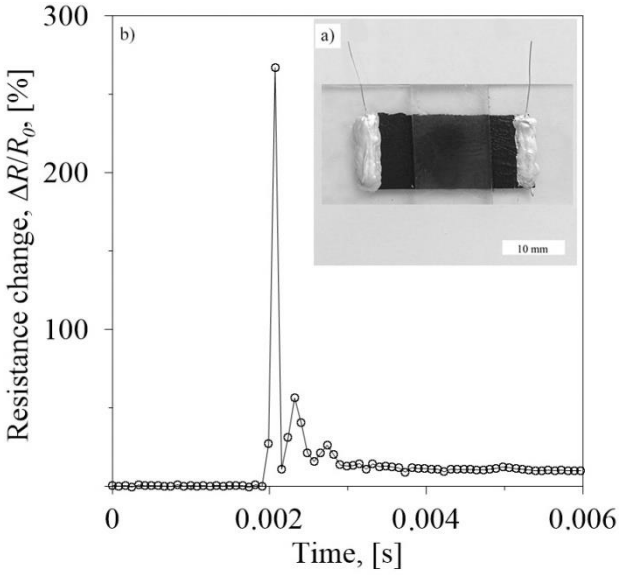
Obr. 4 a) umístění TPU/MWCNT senzorického kompozitu na elastickou kolenní bandáž, b) simulace dynamického namáhání senzoru při šlapání na rotopedu [24].



Obr. 5 Průběh relativní změny odporu během šlapání dobrovolníka na rotopedu v rozsahu 10^3 cyklů [24].



Obr. 6 Průběh relativní změny odporu při různých pohybech nohy jako záznam odezvy ze senzoru umístěného na elastickou kolenní bandáž, viz Obr. 4 a) [24].



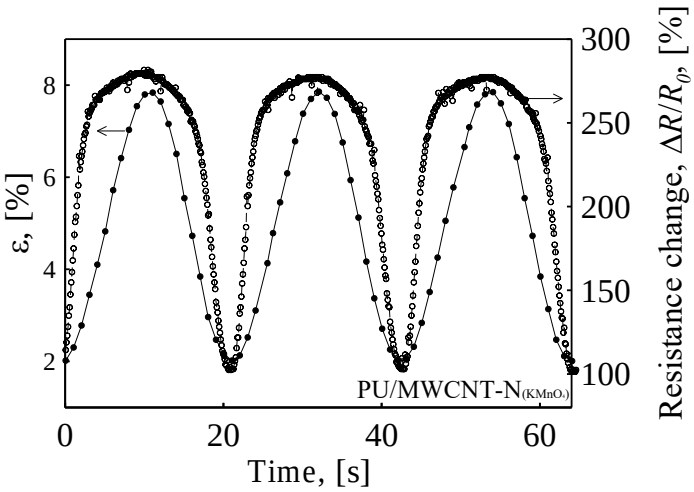
Obr. 7 Záznam dopadu plastovo-keramické 6 mm kuličky vystřelené airsofovou zbraní úsťovou rychlostí 95 m/s na TPU/MWCNT tlakový senzor [87].

4.2. Stimulace citlivosti na deformační a napěťový podnět

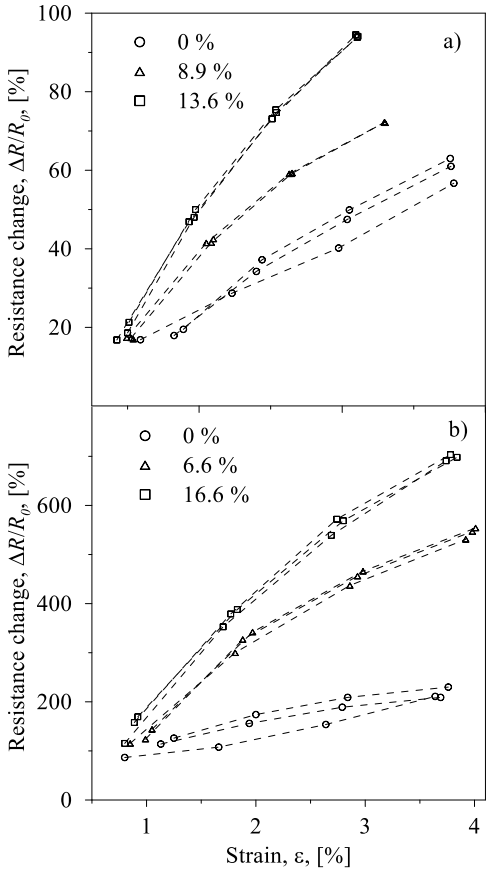
Zvýšení citlivosti na aplikovanou deformaci pak bylo docíleno řízenou oxidací MWCNT a to především roztokem na bázi $KMnO_4/H_2SO_4$. Tato oxidace vede k vyššímu podílu kyslíkatých skupin kovalentně navázaných na povrch MWCNT zvyšující kontaktní odpor na křížení nanotrubic. To vede k „strmější“ změně elektrického odporu při deformaci. Tento kontaktní odpor může být kvatifikován podle následující rovnice 3, kde m a A představují hmotnost a průřez MWCNT sítě kolmý na průchod elektrického proudu, d je střední průměr jednotlivé MWCNT trubice, R je elektrický odpor vzorku, φ je objemový zlomek CNT ve vzorku definovaný jako $\varphi = 1-\phi$, kde ϕ je porozita vzorku a ρ_{net} je měřená zdánlivá hustota vzorku [88].

$$R_{contact} = \frac{\rho_{net} A^2}{m} \frac{\pi}{16d} \varphi R \qquad (3)$$

Hodnoty $R_{contact}$ oxidací vzrostly například z 3.1±0.3 kΩ na 8.8±0.5 kΩ po oxidaci MWCNT $KMnO_4/H_2SO_4$ [24]. Pro podobný systém to bylo dokonce z 3.1±0.4 kΩ na 18.2±0.8 kΩ [25]. V obr. 8 je záznam odezvy na sinusový průběh deformace takovéhoto TPU/MWCNT kompozitu připraveného z oxidovaných trubic, kdy hodnoty relativní změny odporu dosahují pro oxidované trubice a aplikovanou deformaci hodnot okolo 270% ve srovnání s 27 % pro původní MWCNT and obdobný test [25].

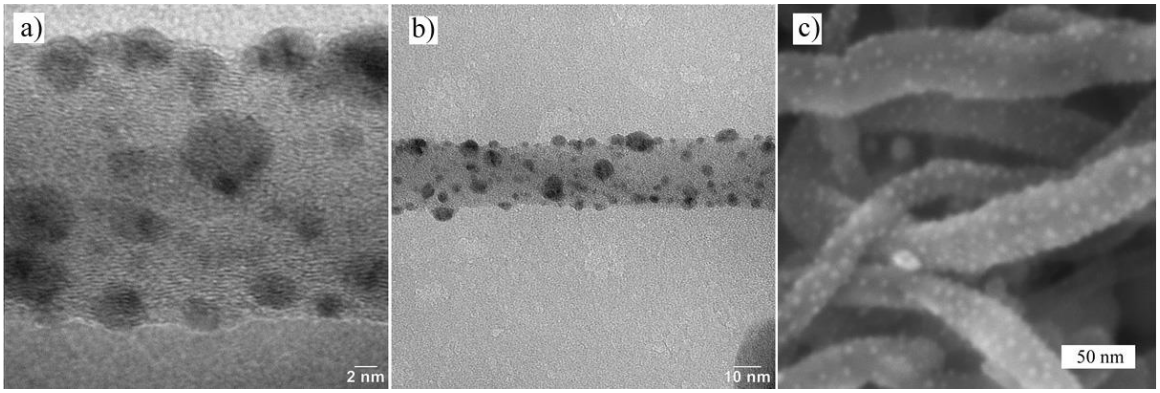


Obr. 8 Relativní změna odporu vyvolaná sinusovým průběhem deformace v tahu pro TPU/MWCNT kompozit s frekvencí kmitů ~ 0,05 Hz. Hodnoty deformace jsou označeny plnými kolečky a relativní změna odporu prázdnými kolečky [25].

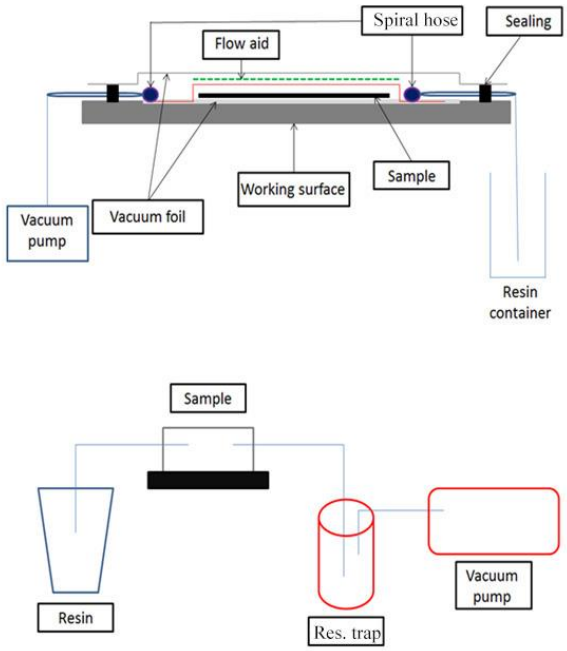


Obr. 9 Závislost relativní změny odporu na aplikovaném relativním prodloužení pro původní (část a) a $KMnO_4$ oxidované MWCNT a různé hodnoty aplikovaného mechanického předpětí [89].

Dalšího významného pokroku ve zvýšení citlivosti kompozitu bylo dosaženo aplikováním předpětí před vlastním použitím TPU/MWCNT senzoru [89]. Obr. 9 dokazuje, že dochází v průběhu předpětí k formování mikro-trhlin, které se v dalších cyklech „snadněji“ rozestupují a zvyšují tak citlivost senzoru. Také dobré vratnosti v cyklech, s malou reziduální složkou, je dosahováno vhodným předpětím na vyšší hodnoty deformace, než jaké jsou aplikovány v průběhu použití senzoru [83]. Spojení oxidace a aplikace předpětí přináší pak další zvýšení citlivosti, kdy mohou být připraveny materiály opravdu s extrémními hodnotami změny makroskopického elektrického odporu, jak ukazuje příklad v obr. 9 Zde při deformaci ~4,8 % pro $KMnO_4$ oxidované MWCNT a po aplikovaném předpětí na hodnotu 16,6% je změna odporu ~700%.

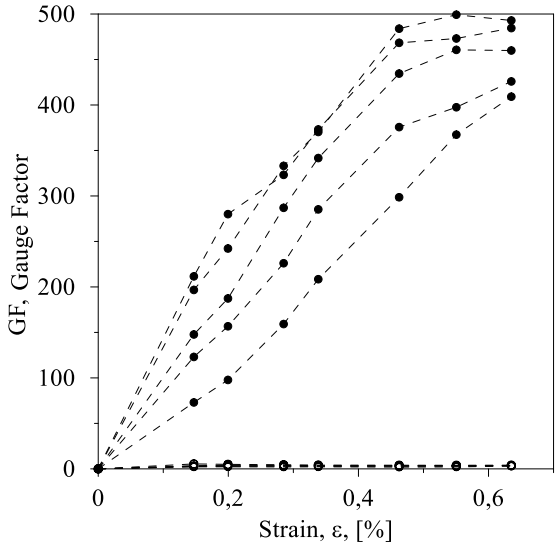


Obr. 10 TEM (a,b) a SEM (c) analýza MWCNT s deponovanými AgNPs klastry [90].



Obr. 11 Schématické znázornění výrobního procesu epoxidového kompozitního materiálu se skleněnou výztuží (FRC) s integrovanou deformačně citlivou TPU/ MWCNT vrstvou [90].

Jak bylo uvedeno v úvodní části, tak je spatřován i jistý potenciál v aplikaci hybridních plniv za použití stříbrných nanočástic, AgNPs. Takto bylo připraveno MWCNT plnivo chemickou redukcí roztoku $AgNO_3$ pomocí citronanu sodného. Struktura AgNPs klastrů deponovaná na povrch MWCNT je zobrazena na SEM a TEM snímcích v obr. 10. Následně byl připraven epoxidový kompozit vyztužený skleněnými vlákny s integrovanou deformačně citlivou TPU/MWCNT-Ag vrstvou procesem vakuové infiltrace pryskyřice podle schématu na obr. 11. Graf závislosti GF na deformaci, obr. 12, demonstruje výrazné zlepšení detekce vlivem přítomnosti AgNP společně s aplikovaným předpětím, kdy pro původní MWCNT jsou dosahovány hodnoty GF kolem 4 při maximální deformaci, pro $KMnO_4$ oxidované MWCNT kolem 25 a pro CNT s Ag (v pěti po sobě jdoucích cyklech) ~400-500.



Obr. 12 Kompozitní materiál na bázi epoxidové matrice vyztužené skleněnými vlákny s integrovanou MWCNT senzorickou vrstvou s deponovanými Ag klastry. Pět po sobě jdoucích zatěžovacích/odlehčovacích cyklů. Prázdná kolečka pro původní kompozit a plná pro kompozit po aplikovaném předpětí ε = 1,2% [90].

4.3. Popis tlakové deformace kompozitu s vrstvou z uhlíkových nanotrubic

Stávající popisy tlakové deformace vrstvy uhlíkových nanotrubic jsou založeny na zjednodušeném předpokladu, že pohyb kontaktů nanotrubic je afinní, tj. sleduje makroskopickou deformaci kompozitu. Ve skutečnosti však dochází k relativnímu pohybu nanotrubic. Výsledné celkové napětí je obecně ovlivněno vlivem ohybu nanotrubic a třecí síly při vzájemném pohybu nanotrubic [85,86].

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_f \quad . \tag{4}$$

Publikované analýzy deformace vláknových svazků odvozují mocninovou závislost napětí na objemu vláknové složky, kde mocnina *n* je rovna 3 v případě

náhodné 3D struktury svazku [91,92] a 5 pro plošnou strukturu svazku [92]. Tato závislost vyjádřená pomocí deformace je:

$$\sigma = k_E\left(\varepsilon^n - \varepsilon_r^n\right) \ , \tag{5}$$

kde ε označuje deformaci, ε_r reziduální deformaci, $k_E = kE$, E označuje modul pružnosti nanotrubic a k je parametr, který reprezentuje distribuci orientace nanotrubic, stupeň jejich vlnitosti a směr deformace.

Třecí napětí je proporcionální kontaktní síle mezi nanotrubicemi. Poněvadž kontaktní síly jsou úměrné stlačení nanotrubic, je třecí napětí považováno za úměrné deformaci

$$\sigma_f = \mu(\varepsilon - \varepsilon_r) \ , \tag{6}$$

kde μ označuje koeficient tření.

Obecně, reakce třecích sil na tlakovou deformaci není okamžitá, ale může být ovlivněna mechanismem závislým na uspořádávání nanotrubic ve svazku. Tento mechanismus je vložen do rovnice (6) pomocí skalárního parametru λ charakterizujícího okamžitý stav struktury svazku nanotrubic a jeho změna je vyjádřena kinetickou rovnicí prvního řádu

$$d\lambda/d\varepsilon = -\lambda \quad , \lambda = \exp(-\varepsilon) \ . \tag{7}$$

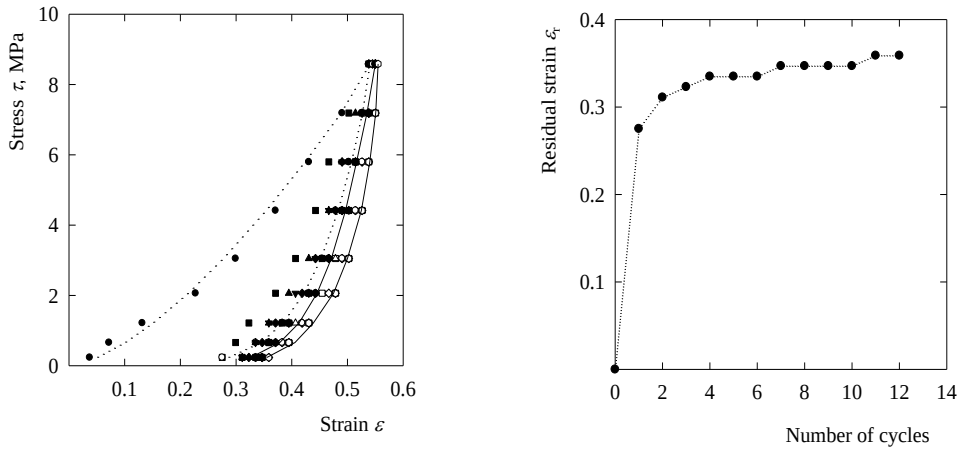
Strukturální parametr určuje relativní význam tření v kontaktních místech v závislosti na deformaci svazku

$$\sigma_f = \mu(\varepsilon - \varepsilon_r)\{\exp[-(\varepsilon - \varepsilon_r)]\} \ . \tag{8}$$

Současně tlaková deformace snižuje pohyb nanotrubic, takže se zvyšuje ohyb nanotrubic a napětí ohybu

$$\sigma_e = k_E\left(\varepsilon^n - \varepsilon_r^n\right)\{1 - \exp[-(\varepsilon - \varepsilon_r)]\} \cdot \tag{9}$$

K prověření popisu byla stlačována mřížka uhlíkových nanotrubic ve dvanácti po sobě jdoucích stlačovacích a relaxačních cyklech. Výsledky ve formě závislosti tlakového napětí vs. tlaková deformace jsou v obr 13. Současně jsou znázorněny popisy pomocí rovnice (9).



Obr. 13 Průběh závislosti napětí na deformaci při stlačování mřížky z uhlíkových nanotrubic během 12 cyklů stlačení/uvolnění (tloušťka 0,418 mm).

Tečkovaná křivka a plná křivka zobrazují popis prvního cyklu a dvanáctého cyklu popsaného pomocí rovnice (4). A závislost absolutní hodnoty reziduální deformace na počtu cyklů.

4.4. Popis elektrické vodivosti polymer/CNT vrstveného kompozitu při deformaci

Deformací kompozitu, jak natažením, tak uvolněním deformace se nanotrubice současně uvolňují ze vzájemných kontaktů a vytvářejí nové kontakty. Odpovídající základní rovnice, jejíž klesající pravděpodobnost a rostoucí pravděpodobnost p_n počtu kontaktů n měnící se působením vnější síly je charakterizována přechodovými pravděpodobnostmi za jednotku času mezi sousedními stavy počtu kontaktů ve tvaru [85,86]

$$dp_n/dt = g_{n-1}p_{n-1} + r_{n+1}p_{n+1} - (g_n + r_n)p_n \ , \qquad (10)$$

kde g_n je přechodová pravděpodobnost, že počet kontaktů nanotrubic n se sníží skokově na počet n-1 a r_n je přechodová pravděpodobnost, že počet kontaktů nanotrubic n se zvýší skokově na n + 1.

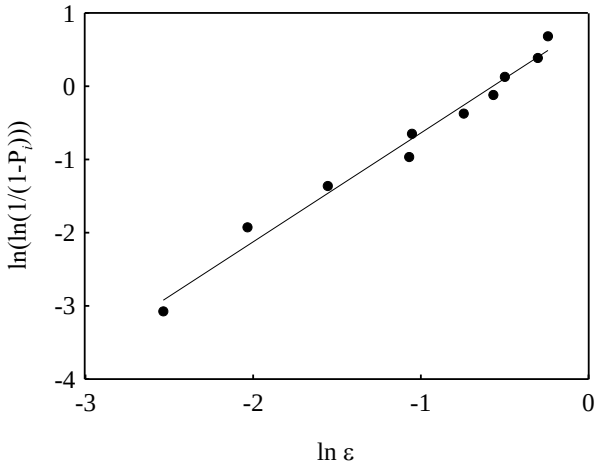
Působení sil na propletené nanotrubice v kompozitu ovlivňuje rozložení přechodové pravděpodobnosti g_n, jejíž aproximace funkcí přežití stavu n pomocí experimentálně ověřeného Weibullova rozložení je $g_n \propto \exp\left[-(\gamma/\gamma_0)^m\right]$, kde γ je vztažena k deformaci ε a m a γ_0 jsou Weibullovy koeficienty. Výsledný tvar přechodové pravděpodobnosti lze uvažovat ve tvaru

$$g_n = g_0 \exp\left[-(\gamma/\gamma_0)^m\right](N-n) = g(\gamma)(N-n) \ , \qquad (11)$$

kde g_0 označuje přechodovou pravděpodobnost za jednotku času v případě absence působení vnějších sil, N označuje maximální počet kontaktů a (N-n) omezuje rozsah počtu kontaktů n, 0, 1, 2,…, N, a zároveň podmiňuje $g_n > 0$.

Vhodnost předpokladu, že elektrický odpor kompozitu je úměrný Weibulovu rozložení vyplývá z níže uvedeného obrázku, obr. 14. Z něho je zřejmé, že experimentální hodnoty $\Pr(\varepsilon)$-$\ln\varepsilon$ jsou dobře popsány Weibullovým rozložením vyneseným ve Weibullových souřadnicích $\ln(\ln(1/(1-\Pr_i)))$ a $\ln\varepsilon$, kde $\Pr_i = (i-0.5)/n$ a i je v rozsahu i až n, kde n je počet měření.

Změna elektrické vodivosti kompozitu úměrná pravděpodobnosti změny $\Pr(\varepsilon)$ popsaná Weibullovým rozložením $R/R_i = \alpha + \beta\Pr(\varepsilon)$, kde $\Pr(\varepsilon) = F(\varepsilon) = 1 - \exp\left[-(\varepsilon/\varepsilon_0)^m\right]$, nejlépe vystihuje všechna naše publikovaná experimentální měření.



Obr. 14 Experimentální hodnoty $\Pr(\varepsilon)$ - $\ln\varepsilon$ vynesené ve Weibullových souřadnicích.

Kontakty mezi trubicemi mohou i vznikat za působení vnějších sil na kompozit, ale počet vzniklých kontaktů není významný. Z toho důvodu přechodová pravděpodobnost, že počet kontaktů nanotrubic *n* se zvýší skokově na *n*+1 lze předpokládat nepřímo úměrnou deformaci $r_n \propto n/\gamma$, kde *n* podmiňuje $r_n > 0$.

Navržené tvary přechodových pravděpodobností jsou lineární funkcí *n*, ale současně jsou závislé na čase, neboť $\gamma = \gamma(t)$. Z toho důvodu jiné než časově nezávislé explicitní řešení rovnice (10) není možné. Aproximace přechodových pravděpodobností quasi-stacionárními funkcemi pak umožňuje její řešení v uzavřené formě pomocí vytvářející funkce $F(z,t)$, definovanou pro uvažovaný děj,

$$F(z,t) = \sum_{n=0}^{N} z^n p_n(t) \ , \tag{12}$$

kde *z* je pomocná proměnná. Vyjádření rovnice (10) pomocí $F(z,t)$ (po vynásobení $F(z,t)$ a součtem přes všechny stavy *n*) je řešením této diferenciální rovnice ve tvaru,

$$F(z,t) = (1+r/g)^{-N}\left\{z + r/g + (1-z)\exp\left[-(g+r)t\right]\right\}^N , \tag{13}$$

pro případ, kdy na počátku je maximální počet kontaktů *N*.

První moment stochastické proměnné *n* odpovídá její průměrné hodnotě. Derivace $F(z,t)$ vůči proměnné z, kdy $z \to 1$, dává první moment *n*,

$$n^*(t) = \langle n \rangle_t = \sum_{n=0}^{N} n p_n(t) = \lim_{z \to 1} \partial(F)/\partial z \ . \tag{14}$$

Vývoj průměrného počtu ubývajících kontaktů nanotrubic $n^*(t)$ až do maximálního počtu zrušených kontaktů *N* je pak

$$n^*(t) = N\left\{1 - exp\left[-(g+r)t\right]\right\} . \tag{15}$$

Elektrický odpor kompozitu se zvyšuje deformací, kdy jsou uvolňovány kontakty nanotrubic. Vzhledem ke složitému mechanickému provázání nanotrubic nelze vazbu mezi odporem kompozitu a deformací vyjádřit pomocí prvotních principů. Nicméně všechny stavy odporu *n*, včetně konečného stavu *n* < *N*, korespondují proporcionálně se změnou odporu kompozitu. První aproximaci vztahu mezi změnou odporu a počtem porušených kontaktů nanotrubic lze navrhnout ve tvaru

$$\Delta R/R_0 = \left\{\left[N(1+\alpha\varepsilon)\right]/\left(N-n^*\right)\right\}-1\ , \tag{16}$$

kde $\Delta R/R_0$ je relativní změna odporu a N je maximální počet kontaktů a n^* je počet ubývajících kontaktů.

Navržená první aproximace pro změnu odporu (16) je v případě časově nezávislého vztahu odpor-deformace závislá na množství uvolněných kontaktů nanotrubic. Vývoj množství kontaktů v závislosti na deformaci je dobře popsán Weibullovým rozložením

$$n^* = N\left\{1-\exp\left[-\left(\varepsilon/\beta\right)^m\right]\right\}\ . \tag{17}$$

Pak relativní změna odporu v závislosti na deformaci (16) je

$$\Delta R\big/R_0 = (1+\alpha\varepsilon)\exp\left[-\left(\varepsilon/\varepsilon_0\right)^m\right]^{-1}-1\ , \tag{18}$$

kde α je konstanta proporcionality a m, ε_0 jsou Weibull parametry.

4.5. Popis stavu PMMA při skelném přechodu a strukturní relaxaci

Studium fyzikálního stárnutí termoplastů předcházelo studiu jejich plnění uhlíkovými nanotrubicemi. Změny vlastností polymerů při změně teploty přes teplotu skelného přechodu ovlivňují vlastnosti plněných kompozitů při použití jako čidla deformace nebo chemických par. Byl vypracován termodynamický popis stavu sklotvorného polymeru při skelném přechodu a strukturní relaxaci. Popis přechodu vychází z obecné termodynamicky konzistentní nelineární viskoelastické teorie termomechanického chování polymerů při skelném přechodu. Popis přechodu je modifikován definovaným tvarem relaxační funkce, kdy přechod nastává v klastrech odpovídajícím Bose-Einsteinově teorii náhodných jevů.

Konstitutivní rovnice pro napětí při skelném přechodu PMMA za atmosférického tlaku bez působení vnějších sil je [93-95]

$$S_{ij} = S_{ij}^{\infty} + \rho_{ref}\psi_1\int_0^t ds f_1\left(t^*-s^*,0\right)\frac{dI_H}{ds}(s)I_{ij}\,, \tag{19}$$

kde celkové napětí $S_{ij}=0$ a rovnovážný příspěvek k napětí

$$S_{ij}^{\infty} = S_{ij\,ref}^{\infty} + \rho_{ref}\psi_{II}I_H I_{ij}\,, \tag{20}$$

je v rovnováze se změnou objemu (druhý člen v rovnici (19)). $S_{ij\,ref}^{\infty}$ označuje rovnovážné napětí v referenčním stavu, I_{ij} jednotkový tenzor a $I_H \approx (v-v_0)/v$ je

první invariant Henckyho deformace. Faktor ψ_1 je pro řešení rovnice (19) považován za konstantní. Normalizovaná relaxační funkce $f_1\left(t^*-s^*, t^*-u^*\right)$ je dána Frechetovým rozvojem volné energie a jeho omezení na integrální členy druhého řádu. Výsledkem je exponenciální funkce [93-95]

$$f_1\left(t^*-s^*\right)=\exp\left[-\left(\frac{t^*-s^*}{\tau_1}\right)^{\beta 1}\right] \quad , \tag{21}$$

kde τ_1 označuje relaxační čas a β_1 je exponent.
Uvažování materiálového času t^* znamená, že relaxace polymeru v průběhu fázového přechodu je závislá nejen na laboratorním čase, ale také na teplotě a měrné hmotnosti polymeru. Materiálový čas je definován $t^*=\int_0^t dx/a(x)$, kde viskoelastický faktor a pomáhá stlačit nebo roztáhnout časové měřítko ve srovnání s aktuálním časovým intervalem měřeným v referenčním stavu. Faktor a je vyjádřen pomocí potenciální energie U_c, $\log a = C_1\left(U_c^{ref}/U_c - 1\right)$, kde C_1 označuje první WLF (Williams, Landel, Ferry) koeficient a U_c^{ref} označuje rovnovážnou potenciální konfigurační energii vnitřní energie při referenční teplotě vyjádřené pomocí druhého WLF koeficientu.

Normalizovaná relaxační funkce f_1 v rovnicích (19) a (21) je vyjádřena vztahem odpovídajícím časové Bose-Einsteinově distribuci [95]

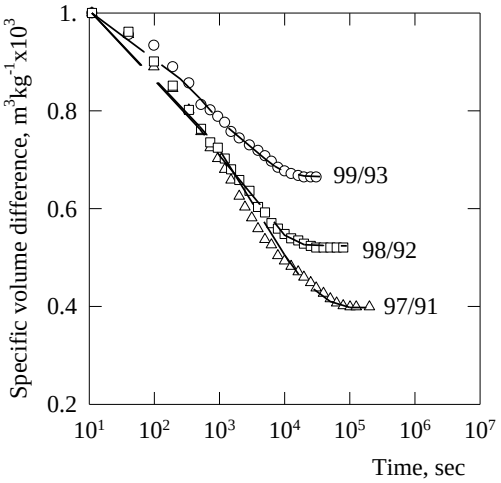
$$\frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_0}=-\frac{\lambda_1}{b_1\dot{n}_0}\frac{1}{\left(1-\lambda_1/b_1\,\dot{n}_0\right)\exp\left(\lambda_1 t\right)-1} \quad , \tag{22}$$

kde n_1 je celkový počet relaxujících monomerních jednotek, $\dot{n}_1 = dn_1/dt$ označuje celkovou rychlost přechodu, $\dot{n}_0 \ (<0)$ počáteční celková rychlost přechodu, $\lambda_1 = 1/\tau_1$ rychlost jednoho přechodu a $A=1-\lambda_1/\left(b_1\dot{n}_0\right)=1+\varepsilon_1$ určuje šířku distribuce vyplývající z kooperačního mechanismu.
Rovnice (22) je integrálem rovnice

$$\frac{d\dot{n}_1}{dt}=-\lambda_1\dot{n}_1\left(1+\frac{b_1}{\lambda_1}\dot{n}_1\right) \quad , \tag{23}$$

kde v závorce je tzv. posilující faktor stejný jako v Bose-Einstein distribuci. Stejnost mechanismu vyplývá z toho, že základní idea statistické distribuce Bose-Einsteinovy je obecného charakteru a není *apriori* vhodná jen k popisu jevů kvantové mechaniky. Návrh použití Bose-Einsteinovy statistiky k modelování časově závislých přechodů v pevných látkách je zatím první v tomto oboru, i když nezávislé přechody v pevných látkách jsou nepravděpodobné. Zde předpokládáme kooperativní relaxaci jednotek, kdy přechod jedné jednotky umožňuje simultánní přechod dalších jednotek v její blízkosti. To je základní idea vyjádřená rovnicí (23).

Vliv náhlého poklesu teploty na časovou změnu objemu $1+\left(v-v_0\right)$ byl určen numerickým řešením rovnice (19) a je popsán křivkami v obr. 15.



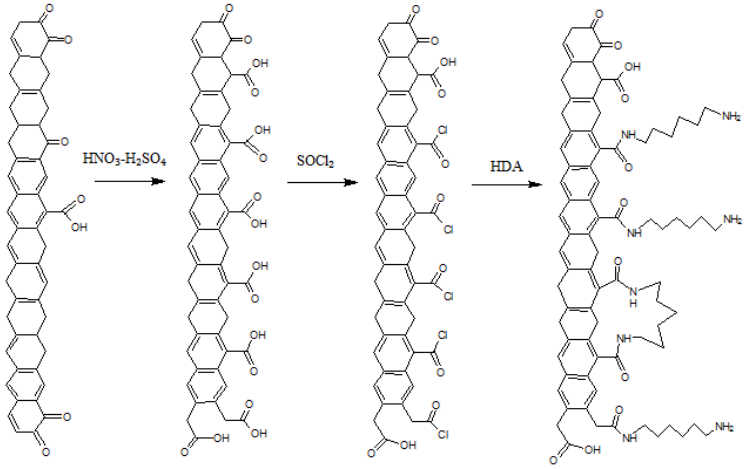
Obr. 15 Srovnání měření změny specifického objemu $(1+v-v_0)$ při různých teplotách stárnutí T_a s výpočty pomocí rovnice (19) pro PMMA. Označení 99/93 atd. označují počáteční teplotu T_a + 6°C a teplotu fyzikálního stárnutí (strukturní relaxace) T_a.

5. Senzory pro detekci par VOC

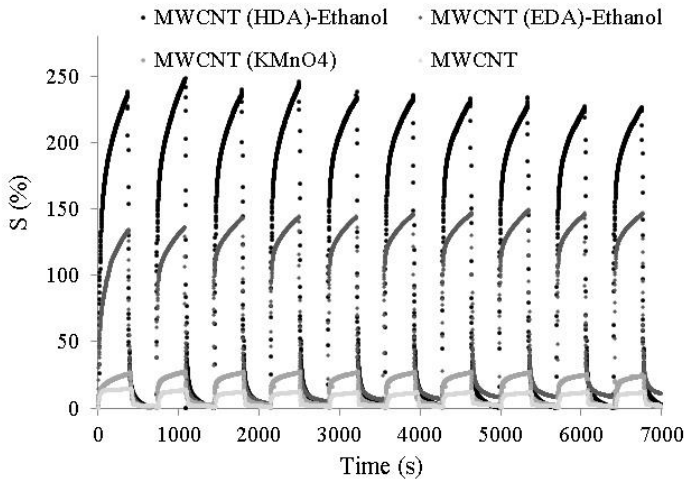
Senzory pro měření a detekci chemických látek, jako jsou páry těkavých organických sloučenin, VOC (Volatile Organic Compounds) mohou obecně být použity k identifikaci nebo určení množství látky. Senzor je pak zařízení, které přijímá stimul a reaguje změnou výstupního signálu, jako jsou napětí, proud, odpor atd. Signál je dále zesilován, upravován a vyhodnocován. Je dále důležité, aby senzor splňoval některá základní kritéria, jako je stabilita, opakovatelnost odezvy, reprodukovatelnost, pokud možno linearita odezvy, malá hystereze a krátká doba odezvy. Nejdůležitějšími parametry jsou pak citlivost a dále selektivita pro cílové druhy analyzovaných látek [96]. Elektricky vodivé polymerní kompozitní materiály označované jako PCs (polymer conductors) detekují na principu změny elektrického odporu kompozitu (resistive gas sensors) [48,97,98,99]. V našich pracích byly testovány různé konstrukce senzorů od čistých uhlíkových vrstev na bázi zapletených MWCNT a jejich struktur při deponaci na polymerní podložku (případně uhlíkové nanostěny [100]), polymerní kompozity s distribuovaným plnivem v objemu matrice a dále pak i kompozitní materiály založené na použití elektricky vodivých polymerů jako jsou PANI a PPy.

5.1. MWCNT senzory

Jednou ze skupin výše popsaných materiálů vhodných pro detekci par VOC mohou být vrstvy vytvořené z MWCNT a jejich polymerní vrstvené kompozity. Příslušná citlivost detekce je dána především změnou kontaktních odporů v křížení jednotlivých MWCNT. Tento vliv může být podstatně měněn vhodnou chemickou funkcionalizací MWCNT vedoucí ke zvýšení citlivosti a tím dosažení žádoucí selektivity odezvy pro danou skupinu látek. Takovým příkladem může být konečná úprava diaminy vedoucí ke zvýšení odezvy na polární látky, jako jsou alkoholy [98]. Podle následujícího reakčního schématu, obr. 16, oxidací směsí kyselin, reakcí s thyonyl chloridem a navázáním HDA (hexametylen diamin), případně EDA (etylendiamin) byly MWCNT kovalentně funkcionalizovány. Tato úprava vedla až k třicetinásobnému zvýšení citlivosti pro etanol a HDA trubice ve srovnání s původními nanotrubicemi, viz obr. 17.



Obr. 16 Reakční schéma chemické funkcionalizace MWCNT přes oxidaci směsí kyselin, reakcí s thyonyl chloridem ($SOCl_2$) a finálním navázáním HDA (hexametylen diamin) [98].

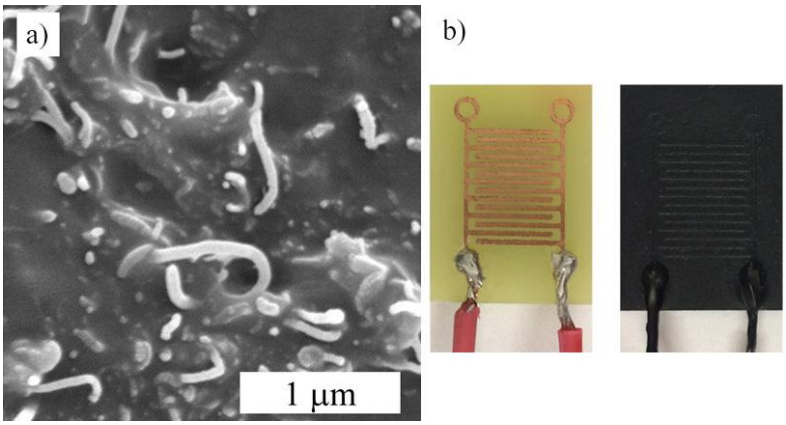


Obr. 17 Deset adsorpčních/desorpčních cyklů pro původní MWCNT, $KMnO_4$ oxidované MWCNT a HDA funkcionalizované MWCNT vystavené nasyceným

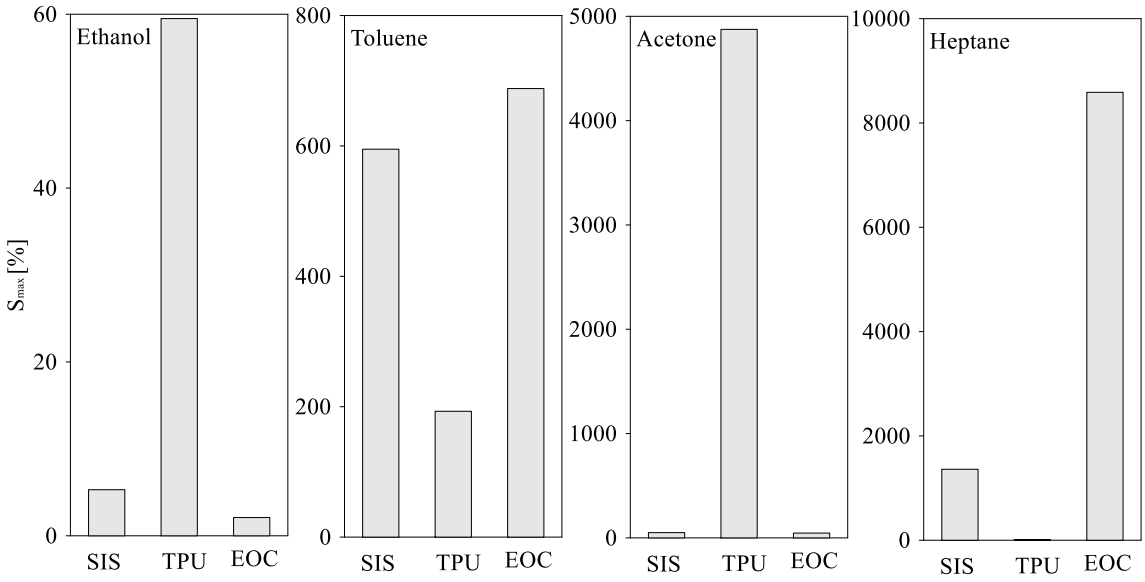
parám etanolu při teplotě 25°C. Hodnota *S* představuje citlivost senzoru (Senzor responce). Podobně jako v rovnici 1 se počítá jako změna odporu vztažená k odporu počátečnímu [98].

5.2. Senzory s polymerní matricí

Byly připraveny polymerní kompozity s obsahem MWCNT dispergací nanotrubic v polymerních roztocích prostřednictvím ultrazvuku. Z těchto pak může být získána polymerní tenká vrstva odléváním filmu [101], po vysrážení přelisováním v tavenině [102] či namáčením elektrod (IDEs-interdigitated electrodes) do připravené disperze. Posledně zmíněný postup byl použit pro přípravu polymerních senzorů, kdy byla selektivita řízena použitou polymerní matricí. Ta na základě afinity k testovaným VOC parám mění různě svůj objem bobtnáním, čímž dochází ke změnám kontaktů CNT v objemu matrice a tím i makroskopické elektrické vodivosti vrstvy. K tomuto účelu byly použity různé polymerní matrice, jako jsou termoplastický polyuretan (TPU), kopolymer etylen-okten (EOC) a kopolymer styren-isopren-styren (SIS) pro detekci par čtyř různých analytů (etanol, aceton, toluen, heptan). Použitím různých matric byla získána požadovaná selektivita senzoru. Příklad struktury takto připravených kompozitů demonstruje obr. 18 část a) pro EOC/MWCNT kompozit spolu s IDEs elektrodou a hotovým senzorem k testování, část b). Vhodnost použitého předpokladu, který by měl vést k zvýšení citlivosti detekce pro polymer a VOC páry s větší vzájemnou afinitou a následně tak získání selektivity senzoru je potvrzena experimentálními výsledky prezentovanými v obr. 19.



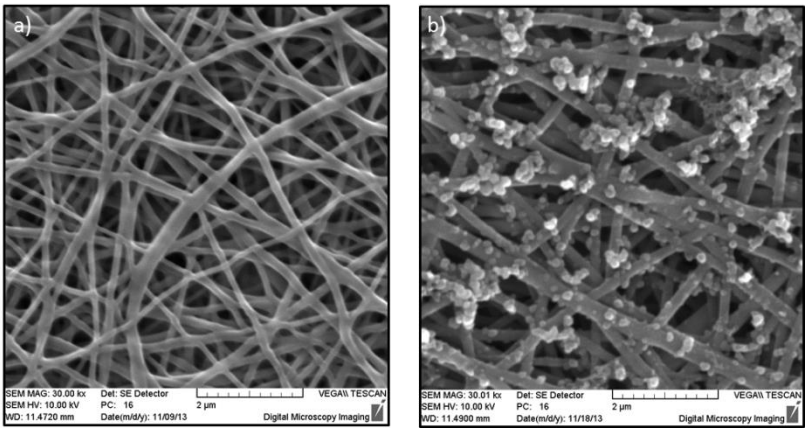
Obr. 18 SEM analýza řezu elektricky vodivým polymerním nanokompozitem z EOC matrice a dispergovaných MWCNT a použitá IDEs elektroda a elektroda s nanesenou kompozitní vrstvou máčením z CNT disperze v roztoku polymeru.



Obr. 19 Maximální hodnoty odezvy na páry kompozitních polymer/MWCNT senzorů pro různé matrice a použitá těkavá organická rozpouštědla.

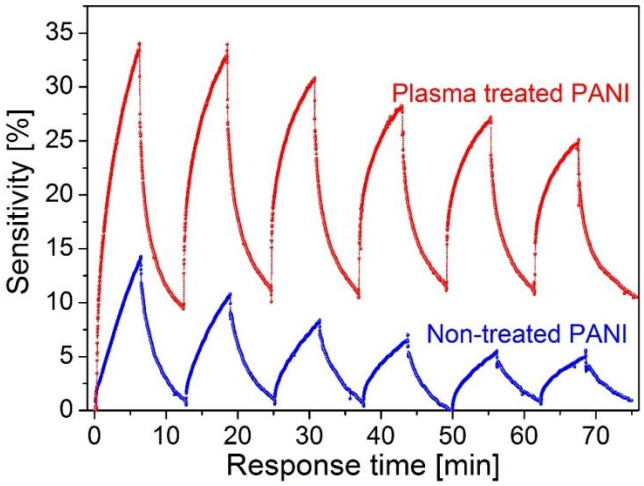
5.3. Senzory na bázi elektricky vodivých polymerů

Pro detekci VOC byly také úspěšně testovány struktury na bázi vodivých polymerů, jako je polyanilín (PANI) a to jako částice deponované na PET fólii [99] či PANI vrstva polymerovaná na povrch vláken připravených elektrostatickým zvlákňováním, obr. 20 [103]. Byly detekovány páry aminů, amoniaku, močoviny, dimetylformamidu, akrylamidu či hexametylenfosforamidu (HMPA). Mechanismus makroskopické změny elektrického odporu je zde na principu vratné protonace a deprotonace PANI. Citlivost těchto detekcí je vysoká, kdy například pro HMPA, který je za pokojové teploty málo těkavý, vytváří koncentraci par 92 ppm, dosahuje odezva senzoru velmi dobré úrovně změny odporu o 150% po 2 minutách expozice parám [102].



Obr. 20 Netkaná membrána z TPU připravená technologií elektrostatického zvlákňování a tatáž membrána potažená vrstvou PANI použitá pro detekci HMPA [103].

Citlivost a tím selektivita senzoru na zvolenou skupinu detekovaných látek může být následně zvýšena chemicky jako je nukleofilní substituce na aromatický kruh [104] nebo také plazmou asistovanou oxidací PANI [99]. Zde má He atmosférická plasma určitý vliv na detekční mechanismus, kdy se atom kyslíku připojený k aromatickému kruhu polymeru koordinuje s molekulou močoviny vedoucí ke zvýšené detekční citlivosti, a to 2,4 krát při srovnání s původním PANI, testovaných vždy v nasycených parách močoviny za laboratorní teploty s koncentrací močoviny 15 ppm, obr. 21[99].



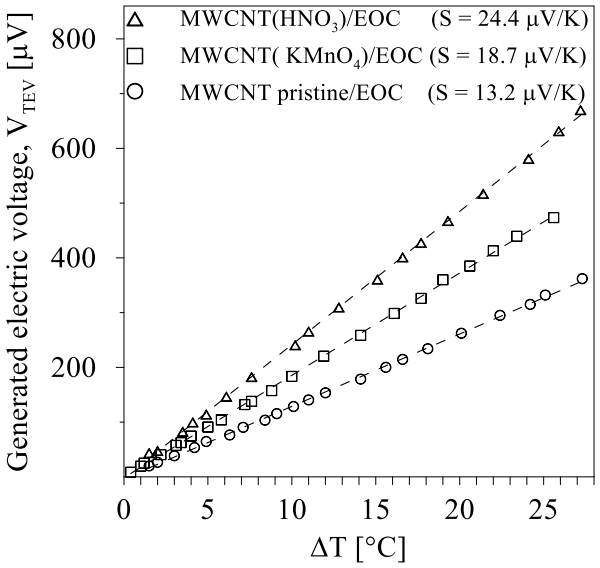
Obr. 21 Šest adsorpčních/desorpčních cyklů senzorů na bázi PANI na močovinu s koncentrací nasycených par 15 ppm, a to pro původní PANI vrstvu a pro vrstvu upravenou He atmosférickou plazmou [99].

6. Polymerní nanokompozity jako termoelektrické materiály

Byly připraveny polymerní nanokompozity obsahující MWCNT, případně uhlíkové vlákna (CNF-carbon nanofibres) metodou dispergace plniva v roztoku polymeru s následným vysrážením a to smícháním disperze s rozpouštědlem, které nerozpouští polymer, ale neomezeně se mísí s původním rozpouštědlem. Při koncentracích plniva nad 30 hm. % je kompozit dobře elektricky vodivý (perkolační práh ~10 hm. %) a při kombinaci s jiným elektricky vodivým materiálem může být zkonstruován materiál s termoelektrickými vlastnostmi [105,106]. Platí pak, že jiným materiálem může být i stejný polymerní kompozit obsahující jen pozměněnou formu plniva, například oxidací MWCNT [105], která mění koncentraci přenašečů náboje a MWCNT je více *p* polovodivý. Následující obrázek, obr. 22, pak ukazuje závislost termoelektrického napětí generovaného vloženým teplotním rozdílem mezi teplým a studeným koncem u termočlánku sestaveného z EOC/MWCNT nanokompozitu s mědí jako materiálem druhého vodiče. Z těchto lineárních závislostí může být jako směrnice v závislosti generovaného termoelektrického napětí na teplotním rozdílu spočítána termoelektrické síla, *S*, definovaná rovnicí 19. Jak je vidět

z grafu, je toto generované termoelektrické napětí, V_{TEV}, vůči mědi zvyšováno oxidací a toto zvýšení je podle XPS analýzy přímo úměrné množství kyslíkatých skupin navázaných oxidací na povrch MWCNT, tedy více pro oxidaci HNO_3 než $KMnO_4$.

$$S = V_{TEV}/\Delta T \tag{19}$$

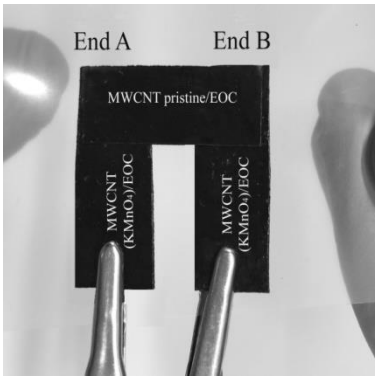


Obr. 22 Generované termoelektrické napětí v závislosti na rozdílu teplot u tří EOC kompozitů obsahujících 30 hm. % MWCNT a to v původní formě a pro dvě oxidované formy MWCNT při zapojení do termočlánku s Cu vodiči [106].

I když je termoelektrická účinnost vyjádřená jako bezrozměrná hodnota *ZT* (the thermoelectric figure of merit) významně nižší než u běžně používaných materiálů u kterých *ZT* dosahuje až jednotek, zde ~1x10^{-2}, tak nesporné jiné výhody těchto materiálů uvedených v sekci 3.3., jako je například flexibilita mohou být v aplikacích výhodné. Hodnota parametru *ZT* je definovaná rovnicí 20, kde σ představuje měrnou elektrickou vodivost a λ je součinitel tepelné vodivosti. Je zřejmé, že vysoká termoelektrické účinnosti je dosahována u materiálů s vysokým součinem čtverce termoelektrické síly a měrné elektrické vodivosti a současně s nízkou tepelnou vodivostí.

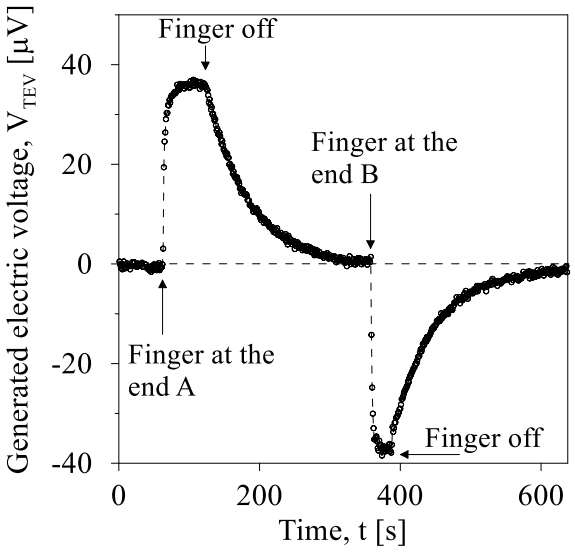
$$ZT = \left(S^2\sigma/\lambda\right)T \tag{20}$$

Z faktu, že použité MWCNT plnivo ovlivňuje termoelektrickou sílu, vychází předpoklad, že by mělo jít připravit termoelektrické zařízení jen kombinací různých polymerních nanokompozitů. Takový jednoduchý termočlánek sestavený ze dvou pásků EOC kompozitu s $KMnO_4$ oxidovaných nanotrubic a jednoho pásku s původními nanotrubicemi je znázorněn na následujícím obrázku, obr. 23.



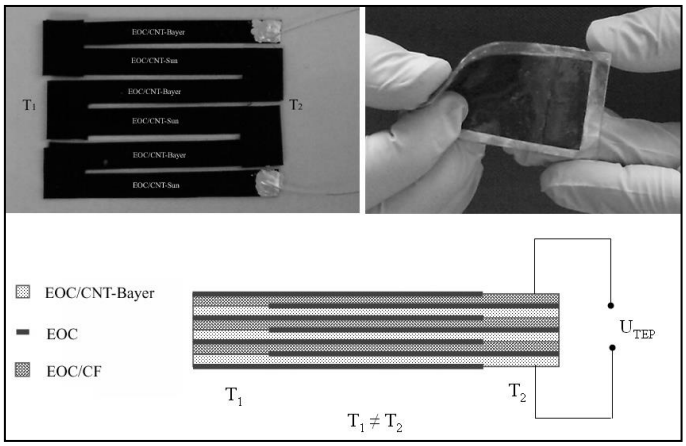
Obr. 23 Termočlánek sestavený ze dvou pásků EOC kompozitu s $KMnO_4$, oxidovaných nanotrubic a jednoho pásku s původními nanotrubicemi [106].

Takto sestavený elastický termoelektrický materiál je opravdu schopen generovat termoelektrické napětí jak je ukázáno na obr. 24 představujícím záznam doteku prstu na konce *A* případně *B* termočlánku zobrazeného na obr. 23. Dotekem dojde k vytvoření teplotního rozdílu mezi konci *A* a *B* a téměř k okamžitému začátku generování napětí V_{TEV}.

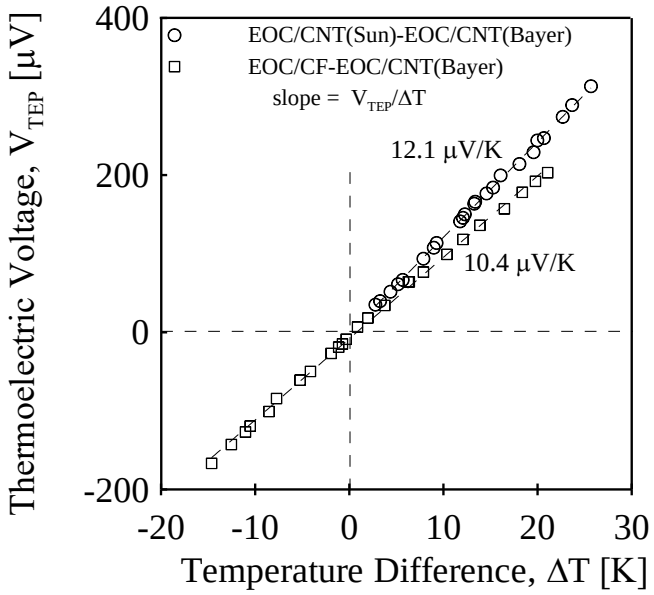


Obr. 24 Časová závislost generovaného termoelektrického napětí při vzniku teplotního rozdílu dotekem prstu na konce *A* či *B* kompozitního termočlánku zobrazeného na obr. 23 [106].

Na podobném principu mohou být sestavena termoelektrická zařízení kombinací různých EOC polymerních kompozitů v zapojení elektricky do série a teplotně paralelně. Příklad dvou možných konstrukcí takovéhoto zařízení, jako „hřebenového“ a vrstveného termoelektrického generátoru připravených kombinací dvou EOC kompozitů s obsahem MWCNT a CNF ukazuje obr. 25 [105].



Obr. 25 Termoelektrická zařízení sestavená z MWCNT a CNF EOC flexibilních kompozitních filmů a schéma znázorňující sestavení příkladu v pravo vrstveného termoelektrického zařízení [105].

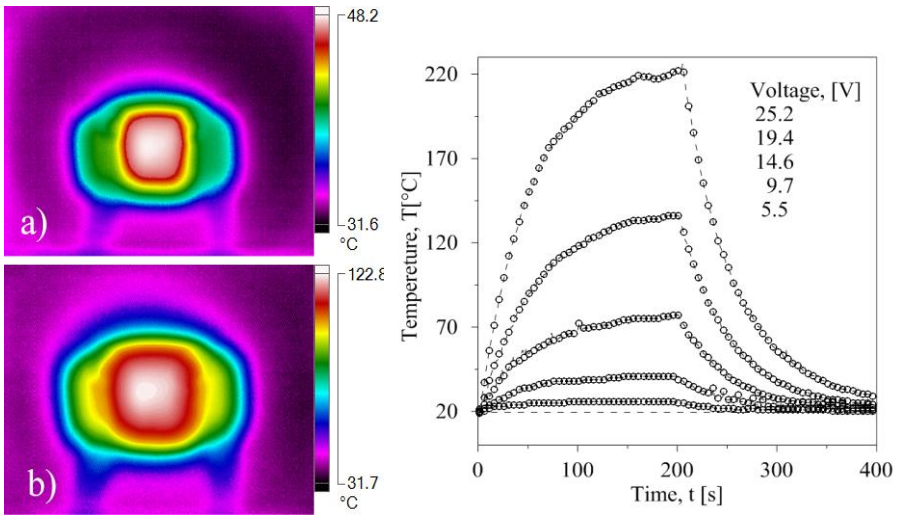


Obr. 26 Závislost generovaného termoelektrického napětí při zavedení teplotního rozdílu na termoelektrická zařízení sestavená z kombinace EOC flexibilních kompozitních filmů (obr. 25), a to obsahujících MWCNT od různých výrobců, a dále pak z kompozitů vytvořených kombinací MWCNT a CNF [105].

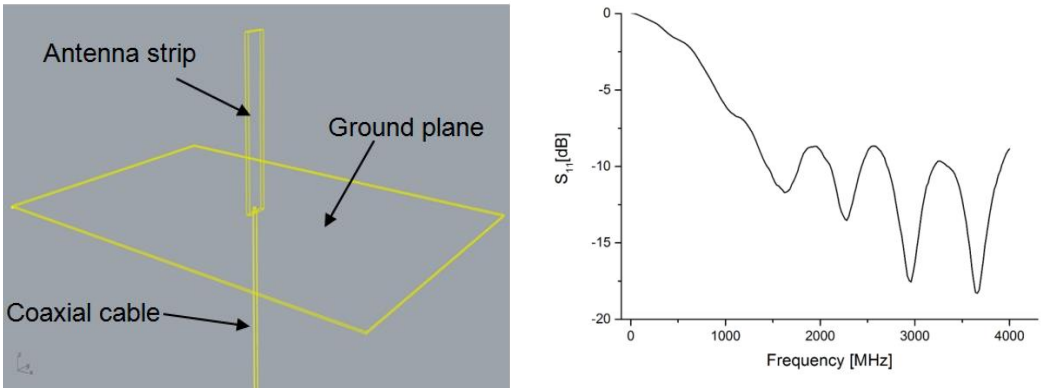
7. Multifunkční kompozity

V následující kapitole jsou ukázky materiálů, které byly již prezentovány v předchozích oddílech s důrazem na jejich další užitné vlastnosti, které by mohly být aplikačně užitečné. Takovým příkladem může být kompozitní materiál na bázi epoxidové matrice vyztužené skleněnými vlákny s integrovanou MWCNT senzorickou vrstvou, viz obr. 10 - 12. K výše zmíněným vlastnostem

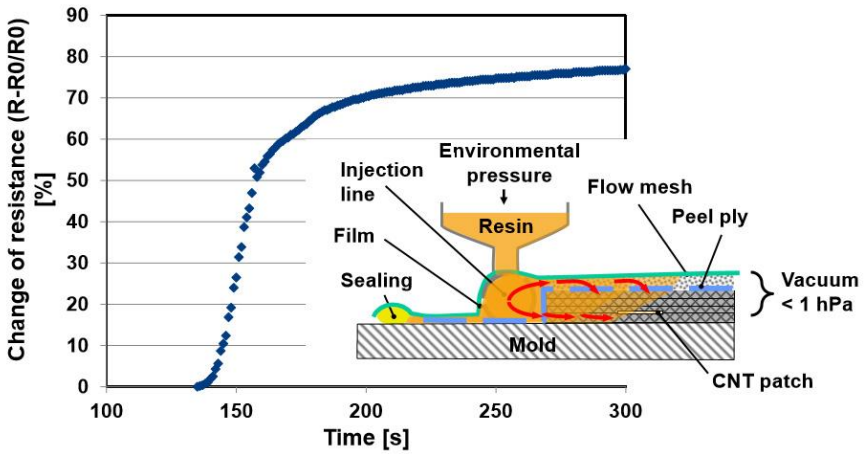
jako jsou velmi dobré mechanické vlastnosti kompozitu, jeho schopnost detekovat změnou elektrického odporu integrované MWCNT vrstvy deformaci kompozitu přibývají další vlastnosti. Může to být využití ohmického ohřevu kompozitu, kompozit může být použit také jako pasivní anténa. Nebo může MWCNT aktivní vrstva sloužit v průběhu výroby tohoto laminátu a to pro monitorování procesů jako je vakuová infuze pryskyřice a následný proces vytvrzování epoxidu síťováním.



Obr. 27 Část a) a b), vizualizace rozložení teploty při odporovém ohřevu kompozitu epoxid/skleněná vlákna s integrovanou MWCNT vrstvou prostřednictvím termokamery. Časový průběh nárůstu a následně poklesu povrchové teploty kompozitu při zapnutí a vypnutí různé úrovně vloženého elektrického napětí.

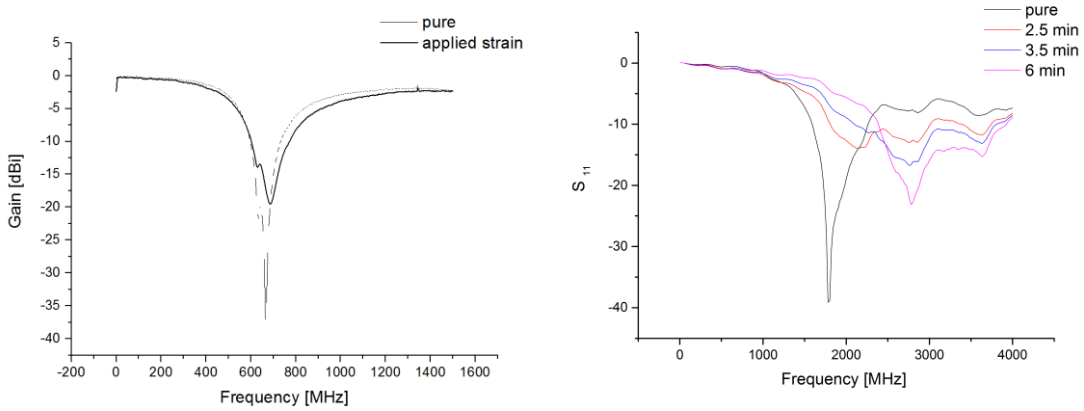


Obr. 28 Vlevo, schematický obrázek popisující zapojení páskové antény s připojeným koaxiálním kabelem a zemní rovinou. Vpravo, vyzařování epoxidové antény vyztužené skleněnými vlákny s integrovanou MWCNT vrstvou na frekvencích 1.64 GHz, (-11.69 dB), 2.2 GHz, (-13.54 dB), 2.9 GHz, (-17.47 dB), a 3.6 GHz, (-18.29 dB).



Obr. 29 Proces impregnace skleněných vlákenných tkanin s vloženým meziproduktem MWCNT zapletené sítě na TPU filtrační membráně v průběhu vakuové infiltrace epoxidovou pryskyřicí, viz také obr. 11.

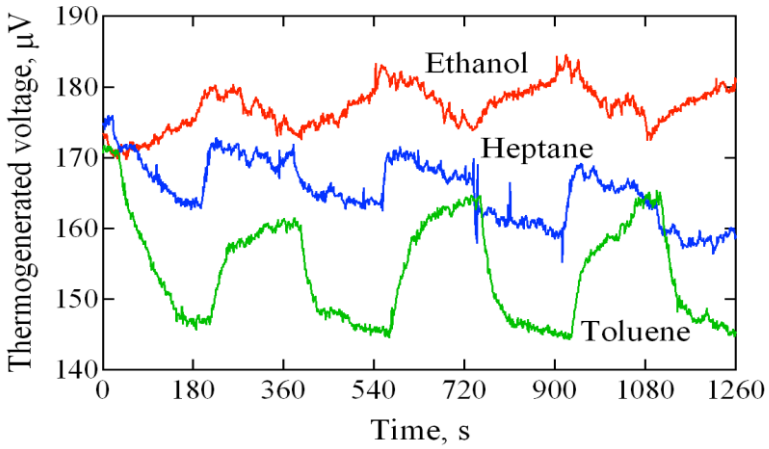
V kapitole 4.1. byl popsán vysoce deformovatelný polyuretanový kompozit s integrovanou sítí z uhlíkových nanotrubic jako senzor deformace. Ten může být také zapojen jako pásková anténa, jejichž parametry se mění (a to především zisk v dB, ale i rezonanční frekvence), je-li kompozit natahován, obr. 30 vlevo. Podobně může být zapojen jako anténa i senzor připravený pro detekci VOC vzniklý nanesením tenké vrstvy SIS/GF (grafen) kompozitu na IDEs elektrodu, kapitola 5.2. Příklad na obr. 30 vpravo pak ukazuje, že se parametry antény mění, pokud je exponována do par, zde do par heptanu.



Obr. 30 Vlevo, vyzařování TPU/MWCNT flexibilní antény a změna jejích parametrů při natažení o 8 %. Vpravo, vyzařování antény na bázi SIS/GF kompozitu naneseného na IDEs elektrodu pro různé doby vystavení parám heptanu.

Na závěr uveďme další možnou aplikaci termočlánku sestaveného ze dvou druhů kompozitních pásků EOC/MWCNT kompozitu, obr. 31., kdy při

přivedení konstantního teplotního rozdílu na konce *A* a *B* je generováno termoelektrické napětí, jehož velikost se mění v závislosti na složení okolní atmosféry, potažmo exponováním do nasycených par VOC jako jsou etanol, toluen a heptan.



Obr. 31 Odezva v termoelektrickém napětí termočlánku sestaveného ze dvou druhů kompozitních pásků EOC/MWCNT kompozitu při vystavení parám etanolu, heptanu a toluenu v průběhu čtyř po sobě jdoucích adsorpčních/desorpčních cyklech při konstantním teplotním rozdílu mezi konci *A* a *B* 24°C (obr. 21) [106].

8. Přínos práce pro vědu a praxi

Rozvoj v technologiích makromolekulárních látek byl zaměřen na perspektivní obor nových materiálů. Byly vyvinuty nové progresivní materiály na bázi polymerních kompozitů s obsahem uhlíkových nanoplniv a to především uhlíkových nanotrubic. Tyto mají řízenou strukturu a elektrickou vodivost, která může sloužit k některým novým aplikacím. Byly například testovány pro využití při výrobě elektrické energie z odpadního tepla jako samo-napájecí čidla s bezdrátovým dálkovým přenosem, k plošnému snímání biomechaniky lidského těla, jako integrované snímače v konstrukčních polymerních kompozitech vysokých pevností, případně jako elektricky řízené průniky kompozitní membránou, atd. Studium fyzikálního stárnutí termoplastů předcházelo studium jejich plnění uhlíkovými nanotrubicemi. Změny vlastností polymerů při změně teploty přes teplotu skelného přechodu ovlivňují vlastnosti plněných kompozitů při použití jako čidla deformace nebo chemických par.

Výsledky experimentálních i teoretických prací byly rozsáhle publikovány v předních časopisech s impaktními faktory 2 - 6,2, s relativně vysokým citačním ohlasem (celkový počet citací podle Web of Science je zatím 460). Článek [25] byl publikován v časopise Composites Science and Technology, který je při seřazení časopisů v oboru Materials Science, Composites-Science na

prvním místě a jedná se tedy celosvětově o nejprestižnější vědecký časopis v této kategorii. Tento fakt poukazuje na vysokou úroveň a časovou aktuálnost tématu zmíněného článku. Další z článků [48] byl vybrán jako příspěvek třídy A, Panel EP-04, Pilíře II., (Identifikátor: RIV/70883521:28150/11:10018844) a byl takto ve své době jediným takto hodnoceným článkem z celé Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně.

Tohoto by nebylo možno dosáhnout bez široké mezinárodní i domácími vědecké spolupráce. Zde je třeba zmínit například Graduate school of engineering, Nagoya University, Japan s kterou byl na podzim 2016 pořádán International workshop on the application of nanomaterials, 15^{th}-17^{th} of November 2016 Zlín, ISBN: 978-80-7454-622-8. Dále pak Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia; Universidad Nacional de Rio Cuarto, Argentina; Montanuniversitaet Leoben, Austria; Balikesir University, Turkey; Slovenská akadémia vied v Bratislavě, Slovensko. Z domácích institucí pak mohou být jmenovány Ústav pro hydrodynamiku, Ústav chemických procesů a Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Technická Univerzita Ostrava, Univerzita Pardubice, Vysoké učení technické v Brně, Univerzita Palackého v Olomouci.

Celá řada řešení pak byla patentově chráněna formou patentů, užitných vzorů či funkčních vzorků. V současnosti dále pokračují snahy o širší aplikování získaných vědomostí a dovedností do praxe. Aktuálně například řešíme zapojení do projektů zabývajícími se inteligentními textiliemi pro aplikace v nemocniční praxi či sedaček do letadel, popřípadě řešení z oblasti nositelné elektroniky pro monitorování ve zdravotnictví a sportu. Na tomto komplexním řešení by se měly podílet čtyři subjekty, včetně Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a řešení bude představovat vývoj vlastních kompozitních materiálů, vývoj elektroniky pro přenos a zpracování dat a vývoj software pro mobilní zařízení jako je telefon či tablet. V této oblasti byly podány žádosti o podporu formou Podnikatelských voucherů a byla také podána přihláška na projekt u Ministerstva průmyslu a obchodu, MPO.

V oblasti pedagogické činnosti shledávám velký význam ve snaze o kvalitu výuky, jak zvyšováním osobních znalostí, tak tlakem na kvalitu kvalifikačních prací studentů. Synchronizace přednášek s výukou, aplikovaná výuka a její konkretizace, snaha o paralelizaci výuky a vědy mohou k tomuto úkolu přispět. Pro potřeby výuky jsem také sepsal tři skripta a jedny skripta jako spoluautor. Vysoká škola má také vychovávat k dovednostem vedoucím ke schopnosti tvůrčím způsobem myslet a pracovat. Vnesení vědeckých témat a koncepcí práce z výzkumné skupiny do zadání bakalářských prací, diplomových prací, a disertačních prací, má proto na tomto poli velký význam. Na doložení uvádím některá témata: Detekce par organických rozpouštědel sítěmi z volně zapletených uhlíkových nanotrubiček; Vysoce deformovatelný kompozitní materiál na bázi polyuretanu a elektricky vodivé síťky z uhlíkových trubiček pro detekci deformace; Kompozitní materiál na bázi termoplastického polyuretanu a sítě z uhlíkových nanotrubiček pro detekci pohybu lidského těla;

Termoelektrické vlastnosti polymerního kompozitu na bázi etylenokten kopolymeru a uhlíkových nanotrubiček; Senzor na principu zasíťovaných uhlíkových trubiček na polymerním nosiči pro detekci pohybu lidského těla; Adaptace vlastností polymerních kompozitů na bázi uhlíkových nanotrubic z pohledu jejich možných senzorických vlastností; Chemická úprava uhlíkových nanotrubiček pro použití v polymerních nanokompozitech; Multifunkční polymerní nanokompozit s elektricky vodivým plnivem atd.

9. Závěr

Byly připraveny polymerní kompozitní materiály s obsahem nanoplniv jako jsou především uhlíkové nanotrubice. Mimo modifikace klasických vlastností jako je mechanické vyztužení, úprava elektrické a teplotní vodivosti byly získány i další funkční vlastnosti. Tyto mají značný potenciál v budoucích aplikacích. Jde především o elastické a vysoce deformovatelné materiály se schopností detekovat deformaci nebo napětí, dále pak senzory na plyny a páry, termoelektrické materiály, anténní prvky nebo materiály se schopností odporového ohřevu a např. materiály uplatnitelné pro monitorování výrobního cyklu.

Téma se postupně vyvinulo ze studia fyzikálního stárnutí, přes přípravu polymerních kompozitních materiálů, až k těmto multifunkčním materiálům. V těchto je pak spatřován vysoký aplikační potenciálem s výhledem do budoucna, kdy bude tato problematika ještě více řešena a výrobci vyhledávána v blížícím se věku nositelné elektroniky a funkčních polymerních systémů. Zacílení výzkumu také vycházelo z dokumentu: „Národní politika výzkumu, vývoje a inovací České republiky na léta 2009 - 2015“ [107]. Zde je uvedeno v oddílu: „Využívání výsledků VaV jako ukazatel efektivity veřejné podpory“ toto: „Přestože kvalitní výzkum je nutnou podmínkou pro rozvoj země ve směru ke společnosti založené na znalostech, není podmínkou postačující. Důležité je zajistit přenos výsledků VaV do praktických aplikací (inovací), které budou posilovat růst konkurenceschopnosti podnikové sféry a přispívat k udržitelnému rozvoji země“. Prostředky by pak dále měly být vynakládány podle principů 3E, tedy hospodárně, efektivně a účelně. Je tedy jasné, že vědečtí a pedagogičtí pracovníci působící na vysoké škole, mají mimo zřejmý úkol vychovávat nové odborníky k řešení úkolů tvůrčím způsobem, tak také by současně měli hledat a nalézat cesty, jak výsledky svého vlastního bádání přenášet do praktických realizací.

10. Seznam použité literatury

[1] Lu Y.L., Liu J., Hou G.Y., Ma J., Wang W.C., Wei F., Zhang L.Q. From nano to giant? Designing carbon nanotubes for rubber reinforcement and their applications for high performance tires. Compos Sci Technol, 94-101, 2016.
[2] Cheng Q.F., Bao J.W., Park J., Liang Z.Y., Zhang C., Wang B. High Mechanical Performance Composite Conductor: Multi-Walled Carbon Nanotube Sheet/Bismaleimide Nanocomposites. Adv Funct Mater 19, 3219, 2009.
[3] Yeh C.S. A Study of Nanostructure and Properties of Mixed Nanotube Buckypaper materials: Fabrication, Process Modeling Characterization, and Property Modeling, Ph.D. Thesis, The Florida State University, 2007.
[4] Chen Y., Zhang L., Zhan H., Wang J.N. New processing method to fabricate high-performance carbon-nanotube/polyvinyl alcohol composite films. Carbon 110, 490-496, 2016.
[5] Tu HM, Ye L, Preparation and Characterization of Thermally Conductive Polystyrene/Carbon Nanotubes Composites. J Appl Polym Sci 116(4), 2336-2342, 2010.
[6] Ji T.X., Feng Y.Y., Qin M.M., Feng W. Thermal conducting properties of aligned carbon nanotubes and their polymer composites. Compos Part A-appl S 91, 351-369, 2016.
[7] Wang H., Zheng K., Zhang X., Du T.X., Xiao C., Ding X., Bao C., Chen L., Tian X.Y. Segregated poly(vinylidene fluoride)/MWCNTs composites for high-performance electromagnetic interference shielding. Compos Part A-appl S 90, 606-613, 2016.
[8] Villmow T., Pegel S., John A., Rentenberger R., Potschke P. Liquid sensing: smart polymer/CNT composites. Materials Today 14, 340-345, 2011.
[9] Lu S.W., Chen D., Wang X.Q., Xiong X.H., Ma K.M., Zhang L., Meng Q.S. Monitoring the manufacturing process of glass fiber reinforced composites with carbon nanotube buckypaper sensor. Polym Test 52, 79-84, 2016.
[10] Aly K., Li A., Bradford P.D. Strain sensing in composites using aligned carbon nanotube sheets embedded in the interlaminar region. Compos Part A-appl 90, 536-548, 2016.
[11] Moriarty G. P., Wheeler J. N., Yu C., Grunlan J. C. Increasing the thermoelectric power factor of polymer composites using a semiconducting stabilizer for carbon nanotubes. Carbon 50, 885-895, 2012.
[12] Hamouda Z., Wojkiewicz J.L., Pud A.A., Kone L., Belaabed B., Bergheul S., Lasri T. Dual-Band Elliptical Planar Conductive Polymer Antenna Printed on a Flexible Substrate. IEEE T Antenn Propag 63, 5864-5867, 2015.
[13] Fernandez-Toribio J.C., Iniguez-Rabago A., Vila J., Gonzalez C., Ridruejo A., Vilatela J.J. A Composite Fabrication Sensor Based on Electrochemical Doping of Carbon Nanotube Yarns. Adv Funct Mater 26(39), 7139-7147, 2016.
[14] Mattmann, C., Clemens, F., Tröster, G. Sensor for Measuring Strain in Textile. Sensors 8, 3719−3732, 2008.

[15] Kim R.H., Kim D.-H., Xiao J., Kim B.H., Park S.I., Panilaitis B., Ghaffari R., Yao J., Li M., Liu Z., et al. Waterproof AlInGaP Optoelectronics on Stretchable Substrates with Applications in Biomedicine and Robotics. Nat Mater 9, 929−937, 2010.
[16] Castano L.M., Flatau A.B. Smart Fabric Sensors and E-Textile Technologies: A Review. Smart Mater Struct 23, 053001, 2014.
[17] Kang I., Schulz M.J., Kim J.H., Shanov V., Shi D.A. Carbon Nanotube Strain Sensor for Structural Health Monitoring. Smart Mater Struct 15, 737−748, 2006.
[18] Cai L., Song L., Luan P.S., Zhang Q., Zhang N., Gao Q.Q., Zhao D., Zhang X., Tu M., Yang F., Zhou W. B., Fan Q.X., Luo J., Zhou W.Y., Ajayan P.M., Xie S.S. Super-stretchable, Transparent Carbon Nanotube-Based Capacitive Strain Sensors for Human Motion Detection. Sci Rep-UK 3, Article Number: 3048, 2013.
[19] Rahimi R., Ochoa M., Yu W., Ziaie B. Highly Stretchable and Sensitive Unidirectional Strain Sensor via Laser Carbonization. ACS Appl Mater Inter 7(8), 4463-4470, 2015.
[20] Kim Y., Kim Y., Lee, C., Kwon S. Thin Polysilicon Gauge for Strain Measurement of Structural Elements. IEEE Sens J 10, 1320−1327, 2010.
[21] Lin L., Siyao L., Qi Z., Xiaoyu L., Mizhi J., Hua D., Qiang F. Towards Tunable Sensitivity of Electrical Property to Strain for Conductive Polymer Composites Based on Thermoplastic Elastomer, ACS Appl Mater Inter 5 (12), 5815-5824, 2013.
[22] Lee C., Jug L., Meng E. High Strain Biocompatible Polydimethylsiloxane-Based. Conductive Graphene and Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Strain Sensors. Appl Phys Let. 102, 183511, 2013.
[23] Takei K., Yu Z.B., Zheng M., Ota H., Takahashi T., Javey A. Highly sensitive electronic whiskers based on patterned carbon nanotube and silver nanoparticle composite films. P Natl Acad Sci USA 111(5), 1703-1707, 2014.
[24] Slobodian P., Riha P., Saha P. A highly-deformable composite composed of an entangled network of electrically-conductive carbon-nanotubes embedded in elastic polyurethane. Carbon 50, 3446-3453, 2012.
[25] Slobodian P., Riha, P., Olejnik, R., Cvelbar U., Saha, P. Enhancing effect of KMnO4 oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electro-mechanical properties of composite. Compos Sci Technol 81, 54–60, 2013.
[26] Kanoun O., Muller C., Benchirouf A., Sanli A., Dinh T. N., Al-Hamry A., Bu L., Gerlach C., Bouhamed A. Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors, Sensors 14(6), 2014.
[27] Tadakaluru S., Thongsuwan W., Singjai P., Stretchable and Flexible High-Strain Sensors Made Using Carbon Nanotubes and Graphite Films on Natural Rubber. Sensors 14(1), 868-876, 2014.

[28] Yamada T., Hayamizu Y., Yamamoto Y., Yomogida Y., Izadi-Najafabadi A., Futaba D. Hata K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. Nat. Nanotechnol 6, 296–301, 2011.
[29] Hin M., Oh J., Lima M., Kozlov M. Kim, S. Baughman R. Elastomeric conductive composites based on carbon nanotube forests. Adv. Mater. 22, 2663–2667, 2010.
[30] Gallo G.J., Thostenson E.T. Electrical characterization and modeling of carbon nanotube and carbon fiber self-sensing composites for enhanced sensing of microcracks. Mater Today Com 3, 17-26, 2015.
[31] Li C.Y., Thostenson E.T., Chou T.W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. Appl Phys Lett 91(22), Article Number: 223114, 2007.
[32] Hu N., Karube Y., Arai M., Watanabe T., Yan C., Li Y., Liu Y.L., Fukunaga H. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. Carbon 48(3), 680-687, 2010.
[33] Zhang S.J., Yao G., Liao F.Y., Gao M., Huang Z.L., Li K.Y., Lin Y. Highly stretchable, sensitive, and flexible strain sensors based on silver nanoparticles/carbon nanotubes composites. J Alloy Compd 652, 48-54, 2015.
[34] Luo H.S., Zhoua X.D., Ma Y.Y., Yi G.B., Cheng X.L., Zhu Y., Zu X.H., Zhang N.J., Huang B.H., Yu L.F. Shape memory-based tunable resistivity of polymer composites. Appl Surf Sci 363, 59-65, 2016.
[35] Wang X.X., Ugur A., Goktas H., Chen N., Wang M.H., Lachman N., Kalfon-Cohen E., Fang W.J. Wardle B.L., Gleasont K.K. Room Temperature Resistive Volatile Organic Compound Sensing Materials Based on a Hybrid Structure of Vertically Aligned Carbon Nanotubes and Conformal oCVD/iCVD Polymer Coatings. ACS Sensors 1(4), 374-383, 2016.
[36] Lu J.B., Kumar B., Castro M., Feller J.F. Vapour sensing with conductive polymer nanocomposites (CPC): Polycarbonate-carbon nanotubes transducers with hierarchical structure processed by spray layer by layer. Sensor Actuat B-Chem 140(2), 451-460, 2009.
[37] Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Kuznetsov V.L., Buryakov T.I., Tkachev E.N., Usoltseva A.N. Influence of helium, hydrogen, oxygen, air and methane on conductivity of multiwalled carbon nanotubes. Sensor Actuat A-Phys 138(2), 350-354, 2007.
[38] Roy S., Hussain C.M., Mitra S. Carbon nanotube-immobilized super-absorbent membrane for harvesting water from the atmosphere. Environ Sci-Wat Res 1(6), 753-760, 2015.
[39] Agnihotri S., Mota J.P.B., Rostam-Abadi M., Rood M.J. Theoretical and experimental investigation of morphology and temperature effects on adsorption of organic vapors in single-walled carbon nanotubes. J Phys Chem B 110(15),7640-7647, 2006.

[40] Sharma A., Nehra S.P., Vijay Y.K., Jain I.P. Fast mass and charge transport through electrically aligned CNT/polymer nanocomposite membranes. Int J Energ Res 40(6), 770-775, 2016.
[41] Smajda R., Kukovecz A., Konya Z., Kiricsi I. Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers. Carbon 45(6), 1176-1184, 2007.
[42] Llobet E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. Sensor Actuat B-Chem 179, 32–45, 2013.
[43] Shang S., Zeng W., Tao X. Investigation on the electrical response behaviors of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composite in organic solvent vapors. Sensor Actuat B-Chem 166-167, 330–337, 2012.
[44] Hussain C.M., Saridara C., Mitra S. Microtrapping characteristics of single and multi-walled carbon nanotubes. J Chromatogr A 1185(2),161-166, 2008.
[45] Tournus F., Latil S., Heggie M.I., Charlier J.C. pi-stacking interaction between carbon nanotubes and organic molecules. Phys Rev B 72(7), Article Number 075431, 2005.
[46] Mowbray D.J., Morgan C., Thygesen K.S. Influence of O-2 and N-2 on the conductivity of carbon nanotube networks. Phys Rev B 79(19), Article Number 195431, 2009.
[47] Zhao Y., Li W., Effect of annealing and HNO_3-treatment on the electrical properties of transparent conducting carbon nanotube films. Microelectron Eng 87, 576–579, 2010.
[48] Slobodian P., Riha P., Lengalova A., Svoboda P., Saha P., Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection, Carbon 49 (2011) 2499–2507.
[49] Liu C.K., Huang M.W., Wu J.M., Shih H.C. Effect of plasma modification of single wall carbon nanotubes on ethanol vapor sensing. Diamond Relat Mater 19, 981–987, 2010.
[50] Liu C.K., Wu J.M., Shih H.C. Application of plasma modified multi-wall carbon nanotubes to ethanol vapor detection. Sensor Actuat B-Chem 150 641–648, 2010.
[51] Hafaiedh I., Euch W.E., Clement P., Llobet E., Abdelghani A. Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection. Sensor Actuat B-Chem 182, 344–350, 2013.
[52] Ionescu R., Espinosa E.H., Sotter E., Llobet E., Vilanova X., Correig X., Felten A., Bittencourt C., Van Lier G., Charlier J.C., Pireaux J.J. Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers. Sensor Actuat B-Chem 113, 36–46, 2006.
[53] Xie H., Sheng C., Chen X., Wang X., Li Z. Zhou J. Multi-wall carbon nanotube gas sensors modified with amino-group to detect low concentration of formaldehyde. Sensor Actuat B-Chem 168, 34–38, 2012.

[54] Mohammadzadeh F., Jahanshahi M., Rashidi A.M. Preparation of nanosensors based on organic functionalized MWCNT for H2S detection, Appl Sur Sc 259, 159–165, 2012.
[55] Ismail B. I., Ahmed W. H. Thermoelectric power generation using waste-heat energy as an alternative green technology. Recent Patents on Electrical Engineering 2, 27-39, 2009.
[56] Hewitt C. A., Kaiser A. B., Roth S., Craps M., Czerw R., Caroll D. L. Multilayered carbon annotate/polymer composite based thermoelectric fabrics. Nano Letters 12, 1307-1310, 2012.
[57] Hewitt C.A., Kaiser A.B., Roth S., Craps M., Czerw R., Caroll D.L. Varying the concentration of single walled carbon nanotubes in thin film polymer composites, and its effect on thermoelectric power. Apllied Physics Letters 98, 183110 1-3, 2011.
[58] Yu C., Kim Y.S., Kim D., Grunlan J.C. Segregated-network polymer nanocomposites. Nano Letters 8, 4428-4432, 2008.
[59] Chen J., Gui X., Wang Z., Li Z., Xiang R., Wang K., Wu D., Xia X., Zhou Y., Wang Q., Tang Z., Chen L. Superlow thermal conductivity 3D carbon nanotube network for thermoelectric applications. ACS Appl Mater Inter 4, 81-86, 2012.
[60] Moriarty G.P., Wheeler J.N., Yu C., Grunlan J.C. Increasing the thermoelectric power factor of polymer composites using a semiconducting stabilizer for carbon nanotubes. Carbon 50, 885-895, 2012.
[61] Freeman D.D., Choi K., Yu C. N-type thermoelectric performance of functionalized carbon nanotube-filled polymer composites. PLoS ONE 7, e47822, 2012.
[62] Bounioux C., Diaz-Chao P., Campoy-Quiles M., Martin-Gonzales Ma. S., Goni A.R., Yerushalmi-Rozen R., Muller C. Thermoelectric composites of poly(3-hexylthiophene) and carbon nanotubes with a large power factor. Energ Environ Sci 6, 918-925, 2013.
[63] Bubnova O. Crispin X. Towards polymer-based organic thermoelectric generators. Energ Environ Sci 5, 9345-9362, 2012.
[64] Toshima N., Jiravanichanun N., Marutani H., Organic Thermoelectric Materials Composed of Conducting Polymers and Metal Nanoparticles. J Electron Mater 41, 1735-1742, 2012.
[65] Yue R.R., Chen S., Liu C.C., Lu B.Y., Xu J.K., Wang J.M., Liu G.D. Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of a conducting copolymer of 1,12-bis(carbazolyl)dodecane and thieno[3,2-b]thiophene. J Solid State Chem 16, 117-126, 2012.
[66] Chatterjee K., Mitra M., Kargupta K., Ganguly S., Banerjee D. Synthesis, characterization and enhanced thermoelectric performance of structurally ordered cable-like novel polyaniline-bismuth telluride nanocomposite. Nanotechnology 24, Article No.: 215703, 2013.

[67] Luo J.J., Cerretti G., Krause B., Zhang L., Otto T. Jenschke W., Ullrich M., Tremel W., Voit B., Potschke P. Polypropylene-based melt mixed composites with singlewalled carbon nanotubes for thermoelectric applications: Switching from p-type to n-type by the addition of polyethylene glycol. Polymer 108, 513-520, 2017.
[68] Antar Z., Feller J.F., Noel H., Glouannec P., Elleuch K. Thermoelectric behaviour of melt processed carbon nanotube/graphite/poly(lactic acid) conductive biopolymer nanocomposites (CPC). Mater Lett 67, 210-214, 2012.
[69] Moriarty G.P., De S., King P.J., Khan U., Via M., King J.A. Coleman J.N. Thermoelectric behavior of organic thin film nanocomposites. J Polym Sci Pol Phys 51, 119-123, 2013.
[70] Lee W., Kang Y,H, Lee J.Y., Jang K.S., Cho S.Y. Improving the thermoelectric power factor of CNT/PEDOT:PSS nanocomposite films by ethylene glycol treatment. RSC Adv 6(58), 53339-53344, 2016.
[71] Matyáš J. Mikropáskové antény na bázi elektricky vodivých nanočástic. Zlín, 2016. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
[72] Puchades I., Rossi J.E., Cress C.D., Naglich E., Landi B.J. Carbon nanotube thin-film antennas. ACS Appl Mater Inter 8(32), 20986-20992, 2016.
[73] Bais A., Ojha S.S. Design and Development of UWB Antenna using CNT Composite for RFID Applications. Symposium on Colossal Data Analysis and Networking (CDAN), India, 18-19, 2016.
[74] Zhou Y.J., Bayram Y., Du F., Dai L.M., Volakis J.L. Polymer-Carbon Nanotube Sheets for Conformal Load Bearing Antennas. IEEE Transactions on Antennas and Propagation 58(7), 2169-2175, 2010.
[75] Hamouda Z., Wojkiewicz J.L., Pud A.A., Kone L., Belaabed B., Bergheul S., Lasri T. Dual-Band Elliptical Planar Conductive Polymer Antenna Printed on a Flexible Substrate. IEEE Transactions on Antennas and Propagation 63(12), 5864-5867, 2015.
[76] Sung D.H., Kang G.H., Kong K., Kim M., Park H.W. Park Y.B. Characterization of thermoelectric properties of multifunctional multiscale composites and fiber-reinforced composites for thermal energy harvesting. Compos Part B-eng 92, 202-209, 2016.
[77] Mikhalchan A., Fan Z., Tran T.Q., Liu P., Tan V.B.C., Tay T.E., Duong H.M. Continuous and scalable fabrication and multifunctional properties of carbon nanotube aerogels from the floating catalyst method, Carbon 102, 409-418, 2016.
[78] Ansari S., Muralidharan M.N. Electronic Applications of Polyurethane and its Composites. Book Series: Springer Series on Polymer and Composite Materials , 87-134, 2016.
[79] Lu H.B., Yao Y.T. Lin L. Carbon-based reinforcement in shape-memory polymer composite for electrical actuation. Pigm Resin Technol 43(1), 26-34, 2014.

[80] Sedláková Z., Clarizia G., Bernardo P., Jansen J.C., Slobodian P., Svoboda P., Kárászová M., Friess K., Izak P. Carbon nanotube and carbon fiber reinforcement of ethylene-octene copolymer membranes for gas and vapor separation. Membranes 4(1), 20-39, 2014.
[81] Benlikaya R., Slobodian P., Riha P., Enhanced Strain-Dependent Electrical Resistance of Polyurethane Composites with Embedded Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube Networks. J Nanomater, Article Number:327597, 2013.
[82] Slobodian P., Riha P., Benlikaya R., Svoboda P., Petras D., A Flexible Multifunctional Sensor Based on Carbon Nanotube/Polyurethane Composite. IEEE Sens J 13(10), 4045-4048, 2013.
[83] Slobodian P., Riha P., Olejnik R., Matyas J., Machovsky M. Pre-Strain Stimulation of Electro-Mechanical Sensitivity of Carbon Nanotube Network/Polyurethane Composites. IEEE Sens J 16(15), 5898-5903, 2016.
[84] Olejnik R., Slobodian P., Riha P., Saha P. An Electrically Conductive and Organic Solvent Vapors Detecting Composite Composed of an Entangled Network of Carbon Nanotubes Embedded in Polystyrene. J Nanomater 45(5), 1485-1492, 2012.
[85] Slobodian P., Riha P., Lengalova A., Olejnik R., Kimmer D., Saha P. Effect of compressive strain on electric resistance of multi-wall carbon nanotube networks. J Exp Nanosci 6(3), 294-304, 2011.
[86] Slobodian P., Riha P., Lengalova A., Saha P. Compressive stress-electrical conductivity characteristics of multiwall carbon nanotube networks. J Mater Sci 46(9), 3186-3190, 2011.
[87] Slobodian P., Riha P., Olejnik R., Matyas J., Kovar M. Poisson effect enhances compression force sensing with oxidized carbon nanotube network/polyurethane sensor. Manuskript zaslaný do Sensors and actuators A.
[88] Allaoui A, Hoa SV, Evesque P, Bai J. Electronic transport in carbon nanotube tangles under compression: The role of contact resistance. Scripta Mater 61(6), 628-631, 2009.
[89] Slobodian P., Riha P., Olejnik R., Matyas J., Machovsky M. Combined effects of pre-strain and $KMnO_4$ oxidation on electrical resistance of carbon nanotubes/polyurethane composites. *Manuskript zaslaný do JAPS*.
[90] Slobodian P., Pertegás S.L., Matyas J., Riha P., Schledjewski R., Riha P. Epoxy/glass fibres laminates with integrated layer of carbon tubes for deformation detection. *Doposud nepublikovaný manuskript*.
[91] Van Wyk C.M., J. Note on the Compressibility of Wool. Textile Inst. 37, T285-T292, 1946.
[92] S. Toll, Pol. Packing mechanics of fiber reinforcements.Engng Sci. 38, 1337-1350, 1998.
[93] Caruthers J.M., Adolf D.B., Chambers R.S., Shrikhande P. A thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic approach for modeling glassy polymers. Polymer, 45 4577-4597, 2004.

[94] Adolf D.B., Chambers R.S., Caruthers J.M. Extensive validation of a thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic model for glassy polymers. Polymer 45, 4599-4621, 2004.
[95] Říha P., Hadač J., Slobodian P., Sáha P., Rychwalski R.W., Kubát J. Effect of Aging time on the volumetric and enthalpic glass transition of a-PMMA upon heating. Polymer 48, 7356-7363, 2007.
[96] Fraden J. Hanbook of Modernn Sensors, Physics, Design, and Applications. fourth edition, Springer-Verlag Berlin Germany. Science+Business Media, 2010.
[97] Slobodian P., Riha P., Cavallo P., Barbero C.A., Benlikaya R., Cvelbar U., Petras D., Saha P. Highly Enhanced Vapor Sensing of Multiwalled Carbon Nanotube Network Sensors by n-Butylamine Functionalization, J Nanomater, Article Number:58627, 2014.
[98] Benlikaya R., Slobodian P., Riha P., Olejnik R. The enhanced alcohol sensing response of multiwalled carbon nanotube networks induced by alkyl diamine treatment. Sensor Actuat B-Chem 201, 122-130, 2014.
[99] Puliyalil H., Slobodian P., Sedlacik M., Benlikaya R., Ostrikov K., Cvelbar U. Plasma-enabled sensing of urea and related amides on polyaniline. Front Chem Sci Eng 10(2), 265-272, 2016.
[100] Slobodian P., Cvelbar U., Riha P., Olejnik R., Matyas J., Filipič G., Watanabe H., Tajima S., Kondo H., Sekine M., Hori M. High sensitivity of carbon nanowalls based sensor for detection of organic vapours. RSC Adv 5, 90515 – 90520, 2015.
[101] Slobodian P., Lengálová A., Šlouf M., Sáha P. Poly(methyl methacrylate)/Multi-wall carbon Nanotubes Composites Prepared by Solvent Cast Technique: Composites Electrical Percolation Threshold. J Reinf Plast Comp 26, 1705-1712, 2007.
[102] Slobodian P., Kralova D., Lengalova A., Novotny R., Saha P. Adaptation of Polystyrene/Multi-Wall Carbon Nanotube Composite Properties In Respect of its Thermal Stability. Polym Composite 31(3), 452-458, 2010.
[103] Babar D.G., Olejnik R., Slobodian P., Matyas J. High sensitivity sensor development for Hexamethylphosphoramide by polyaniline coated polyurethane membrane using resistivity assessment technique. Measurement 89, 72–77, 2016.
[104] Cavallo P., Frontera E., Acevedo D.F., Olejnik R., Slobodian P., Saha P., Barbero C.A. Functionalized polyanilines made by nucleophilic addition reaction, applied in gas sensors field. Synthetic Met 215, 127-133, 2016.
[105] Slobodian P., Riha P., Olejnik R., Kovar M., Svoboda P. Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Based Ethylene-Octene Copolymer Composites for Thermoelectric Devices, J Nanomater, Article Number:792875, 2013.

[106] Slobodian P., Riha, R. Olejnik, R. Benlikaya. Analysis of sensing properties of thermoelectric vapor sensor made of carbon nanotubes/ethylene-octene copolymer composites. Carbon 110, 257-266, 2016.
[107] Národní politika výzkumu, vývoje a inovací České republiky na léta 2009-2015, dostupné z http://www.vyzkum.cz/FrontClanek.aspx?idsekce=532844, ze dne 9. 3. 2017.

11. Seznam obrázků

Obr. 1 a) TEM mikrofotografie jednotlivé vícestěnné nanotrubice, MWCNT; b) TEM mikrofotografie spleti nanotrubic; c) SEM snímek povrchu zapletené sítě z MWCNT; d) SEM polyuretanové netkané filtrační membrány; e) filtrační membrána v počáteční fázi procesu filtrace MWCNT se zachycenými nanotrubicemi; f) průřez vrstveným kompozitem složeným z TPU podložky, nanokompozitní TPU/MWCNT vrstvy (cca 3 μm tlusté) a čisté vrstvy ze zapletených MWCNT; g) Fotografie zkušebního vzorku z MWCNT/TPU kompozitu pro testování citlivosti změny elektrického odporu na vloženém deformačním podnětu [24].

Obr. 2 SEM mikrofotografie sítě povrchu TPU/MWCNT kompozitu: a, b) podélné mikro-praskání struktury vrstvy MWCNT při aplikaci relativního prodloužení na hodnotu 100%. c) Jednotlivá nanotrubice překlenující mikro-trhlinu. d) Uzavření mikroprasklin po uvolnění napětí demonstrující i nevratné složky v případě předchozí aplikace relativního prodloužení na hodnotě 100% [24].

Obr. 3 Závislost relativní změny odporu TPU/MWCNT kompozitu na skokové zvýšení tahového napětí vyvolávající krípový typ deformační odezvy. Hodnoty aplikované deformace jsou vyznačeny prázdnými kolečky a relativní změny odporu kolečky plnými [24].

Obr. 4 a) umístění TPU/MWCNT senzorického kompozitu na elastickou kolenní bandáž, b) simulace dynamického namáhání senzoru při šlapání na rotopedu [24].

Obr. 5 Průběh relativní změny odporu během šlapání dobrovolníka na rotopedu v rozsahu 10^3 cyklů [24].

Obr. 6 Průběh relativní změny odporu při různých pohybech nohy jako záznam odezvy ze senzoru umístěného na elastickou kolenní bandáž, viz Obr. 4 a) [24].

Obr. 7 Záznam dopadu plastovo-keramické 6 mm kuličky vystřelené airsofovou zbraní úsťovou rychlostí 95 m/s na TPU/MWCNT tlakový senzor [87].

Obr. 8 Relativní změna odporu vyvolaná sinusovým průběhem deformace v tahu pro TPU/MWCNT kompozit s frekvencí kmitů ~ 0,05 Hz. Hodnoty deformace jsou označeny plnými kolečky a relativní změna odporu prázdnými kolečky [25].

Obr. 9 Závislost relativní změny odporu na aplikovaném relativním prodloužení pro původní (část a) a $KMnO_4$ oxidované MWCNT a různé hodnoty aplikovaného mechanického předpětí [89].

Obr. 10 TEM (a,b) a SEM (c) analýza MWCNT s deponovanými AgNP klastry [90].

Obr. 11 Schématické znázornění výrobního procesu epoxidového kompozitního materiálu se skleněnou výztuží (FRC) s integrovanou deformačně citlivou TPU/ MWCNT vrstvou [90].

Obr. 12 Kompozitní materiál na bázi epoxidové matrice vyztužené skleněnými vlákny s integrovanou MWCNT senzorickou vrstvou s deponovanými Ag klastry. Pět po sobě jdoucích zatěžovacích/odlehčovacích cyklů. Prázdná kolečka pro původní kompozit a plná pro kompozit po aplikovaném předpětí ε = 1,2% [90].

Obr. 13 Průběh závislosti napětí na deformaci při stlačování mřížky z uhlíkových nanotrubic během 12 cyklů stlačení/uvolnění (tloušťka 0,418 mm). Tečkovaná křivka a plná křivka zobrazují popis prvního cyklu a dvanáctého cyklu popsaného pomocí rovnice (9). A závislost absolutní hodnoty reziduální deformace na počtu cyklů.

Obr. 14 Experimentální hodnoty $\Pr(\varepsilon) - \ln \varepsilon$ vynesené ve Weibullových souřadnicích.

Obr. 15 Srovnání měření změny specifického objemu $(1+v-v_0)$ při různých teplotách stárnutí T_a s výpočty pomocí rovnice (19) pro PMMA. Označení 99/93 atd. označují počáteční teplotu $T_a + 6^oC$ a teplotu fyzikálního stárnutí (strukturní relaxace) T_a.

Obr. 16 Reakční schéma chemické funkcionalizace MWCNT přes oxidaci směsí kyselin, reakcí s thyonyl chloridem ($SOCl_2$) a finálním navázáním HDA (hexametylen diamin) [98].

Obr. 17 Deset adsorpčních/desorpčních cyklů pro původní MWCNT, $KMnO_4$ oxidované MWCNT a HDA funkcionalizované MWCNT vystavené nasyceným parám etanolu při teplotě 25°C. Hodnota *S* představuje citlivost senzoru (Senzor

responce). Podobně jako v rovnici 1 se počítá jako změna odporu vztažená k odporu počátečnímu [98].

Obr. 18 SEM analýza řezu elektricky vodivým polymerním nanokompozitem z EOC matrice a dispergovaných MWCNT a použitá IDEs elektroda a elektroda s nanesenou kompozitní vrstvou máčením z CNT disperze v roztoku polymeru.

Obr. 19 Maximální hodnoty odezvy na páry kompozitních polymer/MWCNT senzorů pro různé matrice a použitá těkavá organická rozpouštědla.

Obr. 20 Netkaná membrána z TPU připravená technologií elektrostatického zvlákňování a tatáž membrána pokrytá vrstvou PANI a s deponovanými nanočásticemi PANI použitá pro detekci HMPA [103].

Obr. 21 Šest adsorpčních/desorpčních cyklů senzorů na bázi PANI na močovinu s koncentrací nasycených par 15 ppm, a to pro původní PANI vrstvu a pro vrstvu upravenou He atmosférickou plazmou [99].

Obr. 22 Generované termoelektrické napětí v závislosti na rozdílu teplot u tří EOC kompozitů obsahujících 30 hm. % MWCNT a to v původní formě a pro dvě oxidované formy MWCNT při zapojení do termočlánku s Cu vodiči [106].

Obr. 23 Termočlánek sestavený ze dvou pásků EOC kompozitu s $KMnO_4$ oxidovaných nanotrubic a jednoho pásku s původními nanotrubicemi [106].

Obr. 24 Časová závislost generovaného termoelektrického napětí při vzniku teplotního rozdílu dotekem prstu na konce *A* či *B* kompozitního termočlánku sestaveného na obr. 23 [106].

Obr. 25 Termoelektrická zařízení sestavená z MWCNT a CNF EOC flexibilních kompozitních filmů a schéma znázorňující sestavení příkladu v pravo vrstveného termoelektrického zařízení [105].

Obr. 26 Závislost generovaného termoelektrického napětí při zavedení teplotního rozdílu na termoelektrická zařízení sestavená z kombinace EOC flexibilních kompozitních filmů (obr. 25), a to obsahujících MWCNT od různých výrobců a dále pak z kompozitů vytvořených kombinací MWCNT a CNF [105].

Obr. 27 Část a) a b), vizualizace rozložení teploty při odporovém ohřevu kompozitu epoxid/skleněná vlákna s integrovanou MWCNT vrstvou prostřednictvím termokamery. Časový průběh nárůstu a následně poklesu povrchové teploty kompozitu při zapnutí a vypnutí různé úrovně vloženého elektrického napětí.

Obr. 28 Vlevo, schematický obrázek popisující zapojení páskové antény s připojeným koaxiálním kabelem a zemní rovinou. Vpravo, vyzařování epoxidové antény vyztužené skleněnými vlákny s integrovanou MWCNT vrstvou na frekvencích 1.64 GHz, (-11.69 dB), 2.2 GHz, (-13.54 dB), 2.9 GHz, (-17.47 dB), a 3.6 GHz, (-18.29 dB).

Obr. 29 Proces impregnace skleněných vlákenných tkanin s vloženým meziproduktem MWCNT zapletené sítě na TPU filtrační membráně v průběhu vakuové infiltrace epoxidovou pryskyřicí, viz také obr. 11.

Obr. 30 Vlevo, vyzařování TPU/MWCNT flexibilní antény a změna jejích parametrů při natažení o 8 %. Vpravo, vyzařování antény na bázi SIS/GF kompozitu naneseného na IDEs elektrodu pro různé doby vystavení parám heptanu.

Obr. 31 Odezva v termoelektrickém napětí termočlánku sestaveného ze dvou druhů kompozitních pásků EOC/MWCNT kompozitu při vystavení parám etanolu, heptanu a toluenu v průběhu čtyř po sobě jdoucích adsorpčních/desorpčních cyklech při konstantním teplotním rozdílu mezi konci *A* a *B* (obr. 21) 24°C [106].

12. Seznam použitých symbolů a zkratek

Ag	stříbro
AgNPs	nanočástice stříbra (silver nanoparticles)
Al	hliník
Bi	bismut
Bi_2Te_3	tellurid bismutitý
CNF	uhlíkové nanovlákna (Carbon Nanofibres)
CNT	uhlíkové nanotrubice (Carbon Nanotubes)
CPCs	vodivé polymerní kompozity (conductive polymer composites)
Cu	měď
dB	decibel
EDA	etylendiamin
EMI	elektromagnetické rušení (electromagnetic interference)
EOC	kopolymer etylen-okten
FRC	kompozity vyztužené vlákny (fiber-reinforced composite)
GF	citlivostní faktor (gauge factor)

GF	grafén
H_2SO_4	kyselina sírová
HDA	hexametylen diamin
He	helium
HMPA	hexametylenfosforamid
HNO_3	kyselina dusičná
IDEs	elektrody (interdigitated electrodes)
$KMnO_4$	manganistan draselný
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
MWCNT	vícestěnné uhlíkové nanotrubice (Multi-walled Carbon Nanotubes)
Ni	nikl
NO_2	oxid dusičitý
PANI	polyanilín
PbTe	tellurid olovnatý
PCs	Polymerní vodič (polymer conductors)
PDMS	poly(dimethyl) siloxan
PMMA	polymetylmetakrylát
ppm	částice z milionu (Parts per Million)
PPy	polypyrroll
RF	rádiová frekvence (Radio Frequency)
S_{11}	Činitel odrazu [dB]
Sb	antimon
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SIS	kopolymer styrene-isopren-styren
$SOCl_2$	thyonyl chlorid
SWCNT	jednostěnné uhlíkové nanotrubice (Single-walled Carbon Nanotubes)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TPU	termoplastický polyuretan
VaV	věda a výzkum
VOC	těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds)
WLF	Williams, Landel, Ferry

XPS	fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
ZT	termoelektrická účinnost (the thermoelectric figure of merit)

13. Publikační aktivity autora

B. Kapitoly v monografiích:

1. **Slobodian P. (100%)**, Synthesis of Vinyl Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by Suspension Polymerization and Their Properties, in Polymer Nanotube Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Applications, Wiley-Scrivener, Salem 2010, 478 p., ISBN: 978-0-470-62592-7.
2. **Slobodian P. (90%)**, **Riha P., Olejnik R.** Electromechanical sensors based on carbon nanotube networks and their polymer composites, in New Developments and Applications in Sensing Technology, 1st Edition., Springer, 2011, 337 p., ISBN: 978-3-642-17942-6.

C. Původní vědecké články v impaktovaných časopisech:

1. **Slobodian P. (70%)**, Lengálová A., Sáha P., Volume and enthalpy relaxation in a-PMMA after temperature up-jumps, J Therm Anal Calorim 71 (2003) 387-393.
2. **Slobodian P. (50%)**, Říha P., Lengálová A., Hadač J., Sáha P., Kubát J., Enthalpy and volume relaxation of PMMA, PC, and a-Se: evaluation of aging bulk moduli, J Non-Cryst Solids 344 (2004) 148-157.
3. **Slobodian P. (70%)**, Lengálová A., Sáha P., Volume Relaxation Rate in a-PMMA and a-PMMA/PEO Amorphous Blends, Polym J 36 (2004) 176-181.
4. Hadač J., **Slobodian P. (40%)**, Sáha P., Volume and Enthalpy Relaxation Response After Combined Temperature History in Polycarbonate, J Therm Anal Calorim 80 (2005) 181-185.
5. **Slobodian P. (60%)**, Říha P., Rychwalski R.W., Emri I., Sáha P., Kubát J., The relation between relaxed enthalpy and volume during physical aging of amorphous polymers and selenium, Eur Polym J 42 (2006) 2824-2837.
6. **Slobodian P. (55%)**, Vernel J., Pelíšek V., Sáha P., Říha P., Emri I., Rychwalski R.W., Kubát J., Aging bulk modulus obtained from enthalpy and volume relaxations of a-PMMA and its blends with PEO, Mech Time-Depend Mat 10 (2006) 1-15.

7. Hadač J., **Slobodian P. (35%),** Říha P., Sáha P., Rychwalski R.W., Emri I., Kubát J., Effect of cooling rate on enthalpy and volume relaxation of polystyrene, J Non-Cryst Solids 353 (2007) 2681-2691.
8. Hadač J., **Slobodian P. (45%)**, Sáha P., Volume relaxation in amorphous and semicrystalline PET, J Mater Sci 42 (2007) 3724-3731.
9. **Slobodian P. (60%)**, Lengálová A., Šlouf M., Sáha P., Poly(methyl methacrylate)/Multi-wall carbon Nanotubes Composites Prepared by Solvent Cast Technique: Composites Electrical Percolation Threshold, J Reinf Plast Comp 26 (2007) 1705-1712.
10. Říha P., Hadač J., **Slobodian P. (30%)**, Sáha P., Rychwalski R.W., Kubát J., Effect of aging time on the volumetric and enthalpic glass transition of a-PMMA upon heating, Polymer 48 (2007) 7356-7363.
11. **Slobodian P. (100%)**, Rigid amorphous fraction in poly(ethylene terephthalate) determined by dilatometry, J Therm Anal Calorim 94 (2008) 545-551.
12. **Slobodian P. (60%)**, Zatloukal M., Sáha P., Evaluation of the structure (or nonlinearity) parameter x by peak-shift method from volumetric heating data of PET, J Phys Chem Solids 69 (2008) 975–980.
13. Kimmer D., **Slobodian P. (30%)**, Petráš D., Zatloukal M., Olejník R., Sáha P., Polyurethane/MWCNT nanowebs prepared by electrospinning process, J Appl Polym Sci. 111(6) (2009) 2711-2714.
14. **Slobodian P. (60%)**, Lengálová A., Zatloukal M., Sáha P., Isobaric volume recovery in PS. Evaluation of the structure parameter x by peak-shift method, J Non-Cryst Solids. 355(2) (2009) 91-95.
15. **Slobodian P. (45%)**, Pavlínek V., Lengálová A., Sáha P., Polystyrene/multi-wall carbon nanotube composites prepared by suspension polymerization and their electrorheological behavior, Curr Appl Phys 9 (2009) 184-188.
16. Svoboda P., Svobodova D., **Slobodian P. (5%)**, Ougizawa T., Inoue T., Crystallization kinetics of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends, Polym Test 28(2) (2009) 215-222.
17. Svoboda P., Svobodova D., **Slobodian P. (5%)**, Ougizawa T., Inoue T., Crystallization kinetics of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends, Polym Test 28(2) (2009) 215-222.
18. Svoboda P., Svobodova D., **Slobodian P. (5%)**, Ougizawa T., Inoue T., Transmission electron microscopy study of phase morphology in polypropylene/ethylene-octene copolymer blends, Eur Polym J 45(5) (2009) 1485-1492.
19. Svoboda P., Svobodova D., **Slobodian P. (5%)**, Ougizawa T., Inoue T., Phase separation and phase dissolution in poly(epsilon-caprolactone)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blend, Eur Polym J 45(8) (2009) 2434-2442.

20. **Slobodian P. (65%)**, Kralova D., Lengalova A., Novotny R., Saha P., Adaptation of Polystyrene/Multi-Wall Carbon Nanotube Composite Properties In Respect of its Thermal Stability, Polym Composite 31(3) (2010) 452-458.
21. **Slobodian P. (55%)**, Riha P., Lengalova A., Olejnik R., Kimmer D., Saha P., Effect of compressive strain on electric resistance of multi-wall carbon nanotube networks, J Exp Nanosci 6(3), (2011), 294-304.
22. **Slobodian P. (75%)**, Riha P., Lengalova A., Saha P., Compressive stress-electrical conductivity characteristics of multiwall carbon nanotube networks, J Mater Sci 46(9) (2011) 3186-3190.
23. **Slobodian P. (65%)**, Riha P., Lengalova A., Svoboda P., Saha P., Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection, Carbon 49(7) (2011) 2499-2507.
24. **Slobodian P. (80%)**, Riha P., Olejnik R., Saha P., Electromechanical properties of carbon nanotube networks under compression, Meas Sci Technol 22(12) (2011) Article Number: 124006.
25. Olejnik R., **Slobodian P. (40%)**, Riha P., Saha P., An Electrically Conductive and Organic Solvent Vapors Detecting Composite Composed of an Entangled Network of Carbon Nanotubes Embedded in Polystyrene, J Nanomater 45(5) (2012) 1485-1492.
26. **Slobodian P. (85%)**, Riha P., Lengalova A., Svoboda P., Saha P., A highly-deformable composite composed of an entangled network of electrically-conductive carbon-nanotubes embedded in elastic polyurethane, Carbon 50(10), (2012), 3446-3453.
27. Olejnik R., **Slobodian P. (20%)**, Riha P., Machovsky M., Increased sensitivity of multiwalled carbon nanotube network by PMMA functionalization to vapors with affine polarity, J Appl Polym Sci 126(1) (2012) 21-29.
28. Soukup K., Petras D., Topka P., **Slobodian P. (60%)**, Solcova O., Preparation and characterization of electrospun poly(p-phenylene oxide) membranes, Catal Today 193(1) (2012) 165-171.
29. Benlikaya R., **Slobodian P. (30%)**, Riha P., Enhanced Strain-Dependent Electrical Resistance of Polyurethane Composites with Embedded Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube Networks, J Nanomater (2013) Article Number:327597.
30. **Slobodian P. (50%)**, Riha P., Olejnik R., Kovar M., Svoboda P., Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Based Ethylene-Octene Copolymer Composites for Thermoelectric Devices, J Nanomater (2013) Article Number:792875.
31. **Slobodian P. (70%)**, Riha P., Olejnik R., Cvelbar U., Saha P., Enhancing effect of KMnO4 oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electro-mechanical properties of composite, Compos Sci Technol 81 (2013) 54-60.

32. **Slobodian P. (60%)**, Riha P., Benlikaya R., Svoboda P., Petras D., A Flexible Multifunctional Sensor Based on Carbon Nanotube/Polyurethane Composite, IEEE Sens J 13(10) (2013) 4045-4048.
33. Dolezalkova I., Janis R., Bunkova L., **Slobodian P. (5%)**, Vicha R., Preparation, Characterization and Antibacterial Activity of 1-Monoacylglycerol of Adamantane-1-Carboxylic Acid, J Food Biochem 37(5) (2013) 544-553.
34. **Slobodian P. (65%)**, Riha P., Cavallo P., Barbero C.A., Benlikaya R., Cvelbar U., Petras D., Saha P., Highly Enhanced Vapor Sensing of Multiwalled Carbon Nanotube Network Sensors by n-Butylamine Functionalization, J Nanomater (2014) Article Number:58627.
35. Theravalappil R., Svoboda P., Vilcakova J., Poongavalappil S., **Slobodian P. (5%)**, Svobodova D., A comparative study on the electrical, thermal and mechanical properties of ethylene-octene copolymer based composites with carbon fillers, Mater Design 60 (2014) 458-467.
36. Benlikaya R., **Slobodian P. (35%)**, Riha P., Olejnik R., The enhanced alcohol sensing response of multiwalled carbon nanotube networks induced by alkyl diamine treatment, Sensor Actuat B-Chem 201 (2014) 122-130.
37. Saha N., Benlikaya R., **Slobodian P. (10%)**, Saha P., Breathable and Polyol Based Hydrogel Food Packaging J Biobased Mater Bio 9(2) (2015), 136-144.
38. Slobodian P. **(70%)**, Riha P., Olejnik R., Saha P., Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube Paper for Monitoring Chemical Vapors, J Nanosci Nenotechno 15(5) (2015) 4003-4008.
39. Hundáková M., Tokarský J., Valášková M., **Slobodian P. (30%)**, Pazdziora E., Kimmer D., Structure and antibacterial properties of polyethylene/organo-vermiculite composites, Solid State Sci 48 (2015) 197-204.
40. **Slobodian P. (40%)**, Cvelbar U., Riha P., Olejnik R., Matyas J., Filipič G., Watanabe H., Tajima S., Kondo H., Sekine M., Hori M. High sensitivity of carbon nanowalls based sensor for detection of organic vapours, RSC Advances 5 (2015) 90515 – 90520.
41. Matyas J., Munster L; Olejnik R., Vlcek K., **Slobodian P. (5%)**, Krcmar P., Urbanek P., Kuritka I. Antenna of silver nanoparticles mounted on a flexible polymer substrate constructed using inkjet print technology, Jpn J Appl Phys 55(2) (2016) Article Number: 02BB13.
42. Peliskova M., **Slobodian P. (20%)**, Sedlarik V., Zatloukal M., Kuritka I., Electrospun polyurethane membrane with Ag/ZnO microparticles as an antibacterial surface on polyurethane sheets, J Appl Polym Sci 133(10) (2016) Article Number: 43020.
43. Cavallo P., Frontera E., Acevedo D.F., Olejnik R., **Slobodian P. (20%)**, Saha P., Barbero C.A. Functionalized polyanilines made by nucleophilic

addition reaction, applied in gas sensors field. Synthetic Metals 215 (2016)127-133.

44. Babar D.G., Olejnik R., **Slobodian P. (30%)**, Matyas J. High sensitivity sensor development for Hexamethylphosphoramide by polyaniline coated polyurethane membrane using resistivity assessment technique, Measurement 89 (2016) 72–77.
45. Puliyalil H., **Slobodian P. (30%)**, Sedlacik M., Benlikaya R., Ostrikov K., Cvelbar U. Plasma-enabled sensing of urea and related amides on polyaniline, Front Chem Sci Eng, DOI 10.1007/s11705-016-1570-6, (2016).
46. **Slobodian P. (65%)**, Riha P., Olejnik R., Matyas J., Machovsky M. Pre-Strain Stimulation of Electro-Mechanical Sensitivity of Carbon Nanotube Network/Polyurethane Composites, IEEE Sens J 16(15) (2016) 5898-5903.
47. **Slobodian P. (80%),** Riha, R. Olejnik, R. Benlikaya. Analysis of sensing properties of thermoelectric vapor sensor made of carbon nanotubes/ethylene-octene copolymer composites, Carbon Carbon 110 (2016) 257-266.

D. Původní vědecké články v recenzovaných cizojazyčných časopisech bez IF

1. Slobodian P. **(50%),** Riha P., Kubát J., Volume and enthalpy recovery of glass-forming polymers and the predictions controlled by internal energy, Acta Technica CSAV 54(1) (2009) 59-71.
2. Kimmer D., Zatloukal M., Petras D., Vincent I., Slobodian P. **(20%)**, Investigation of polyurethane electrospinning process efficiency. AIP Conference Proceedings, 1152 (2009) 305-311.
3. Olejnik R., Liu P., Slobodian P. **(40%)**, Zatloukal M., Saha P. Characterization of carbon nanotube based polymer composites through rheology. AIP Conference Proceedings 1152 (2009) 204-209.
4. Slobodian P. **(90%)**, Olejnik R., Riha P., Electromechanical sensors based on carbon nanotube networks and their polymer composites , Lecture Notes in Electrical Engineering 83 (2011) 233-251.
5. Petras D., Slobodian P. **(30%)**, Pavlínek V., Saha, P., Kimmer D. The effect of PVAc solution viscosity on diameter of PVAc nanofibres prepared by technology of electrospinning, AIP Conference Proceedings, 1375 (2011) 312-319.
6. Slobodian P. **(95%)**, Saha, P. Stress-strain hysteresis of a carbon nanotube network as polymer nanocomposite filler under cyclic deformation, AIP Conference Proceedings, 1375 (2011) 224-225.
7. Matejik D., Olejnik R., Slobodian P. **(45%)**, Saha, P. Improved selectivity of oxidized multiwall carbon nanotube network for detection of ethanol vapor. Key Engineering Materials, 495 (2012) 83-86.

8. Olejnik R., Slobodian P. **(35%)**, Saha, P. Sensing element made of multi-wall carbon nanotube network for organic vapor detection . Key Engineering Materials, 495 (2012) 9-12.
9. Bořuta R., Olejnik R., Slobodian P. **(15%)**, Riha P., Different kinds of carbon-based material for resistive gas sensing, Key Engineering Materials, 543 (2013) 269-272.
10. Slobodian P. **(70%)**, Riha P., Saha P. Entangled network of carbon nanotubes embedded in polyurethane and its use for body kinematics and joint flexion sensing, Key Engineering Materials, 543 (2013) 39-42.
11. Petras D., Slobodian P. **(30%)**, Olejnik R., Riha P. Temperature dependence of electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube networks in a polystyrene composite, Key Engineering Materials, 543 (2013) 356-359.
12. Olejnik R., Slobodian P. **(20%)**, Cvelbar U., Riha P., Saha P. Plasma treatment as a way of increasing the selectivity of carbon nanotube networks for organic vapor sensing elements, Key Engineering Materials, 543 (2013) 410-413.
13. Lengalova A., Slobodian P. **(15%)**, Olejnik R., Riha P., A pressure sensing conductive polymer composite with carbon nanotubes for biomechanical applications. Key Engineering Materials, 543 (2013) 43-46.
14. Pelíšková M., Prokeš J., Pongprapat P., Slobodian P. **(10%)**, Sáha P. Electrical properties and SEM study of foamed EBA/carbon black composites. Key Engineering Materials, 543, (2013) 196-199.
15. Slobodian P. **(50%)**, Riha P., Olejnik R., Saha P. Deformation theory of an electro-conductive composite composed of entangled network of carbon nanotubes embedded in elastic polyurethane, AIP Conference Proceedings, 1526 (2013) 268-277.
16. Sedláková Z., Clarizia G. , Bernardo P., Jansen J.C., Slobodian P. **(20%)**, Svoboda P., Kárászová M., Friess K., Izak P. Carbon nanotube- and carbon fiber-reinforcement of ethylene-octene copolymer membranes for gas and vapor separation. Membranes 4(1) (2014) 20-39.
17. Hadac J., Riha P., Slobodian, P. **(40%)**, Saha, P., Kubát, J. Effect of aging time on a glass transition of amorphous polymers at heating. Chemicke Listy 108(1) (2014) 59-65.
18. Hadac J., Slobodian P. **(40%)**, Riha P., Saha, P., Evaluation relaxed volume of α-PMMA and α-PMMA/CB from heating. Chemicke Listy 108(1) (2014) 50-58.
19. Frontera E., Cavallo P.C., Olejnik R., Acevedo, D.F., Slobodian P. **(30%)**, Barbero C.A., Saha P. Tuning the molecular sensitivity of conductive polymer resistive sensors by chemical functionalization. Key Engineering Materials, 605 (2014) 597-600.

20. Olejnik R., Matyas J., Slobodian P. **(15%)**, Vlcek K. The multifunctional composite on the base of carbon nanotubes network and its use as a passive antenna and gas sensing element. Key Engineering Materials, 605 (2014) 322-325.
21. Slobodian P. **(40%)**, Riha P., Benlikaya R., Olejnik R. Effect of crack formation under elongation in carbon nanotube networks embedded in polyurethane. Key Engineering Materials, 605 (2014) 231-234.
22. Benlikaya R., Slobodian P. **(35%)**, Machovsky M. Comparison of vapor sensing properties of pristine and hexamethylene diamine-treated MWCNT networks to primary, secondary and tertiary alcohols. Key Engineering Materials, 605 (2014) 239-242.
23. Boruta R., Slobodian P. **(30%)**, Olejnik R., Machovský M., Riha P. _ Enhanced electromechanical properties of carbon nanotube/polyurethan composite by KMnO4 oxidation. Key Engineering Materials, 605 (2014) 235-238.
24. Olejnik R., Babar D.G., Slobodian P. **(25%)**, Matyas J., Sensing element for detection of polar organic vapours on the base of polyaniline-composite - Effect of substrate surface area. IOP Conference Series-Materials Science and Engineering, 108 (2016) Article Number: 012006.
25. Slobodian P. **(45%)**, Olejnik R., Matyas J., High elastic polyurethane/carbon nanotube composite laminate for structure health monitoring by gain shifting of antenna sensing element. IOP Conference Series-Materials Science and Engineering, 108 (2016) Article Number: 012024.
26. Olejnik R., Slobodian P. **(25%)**, Matyas J., Babar D.G. Improving sensitivity of the polyurethane/CNT laminate strain sensor by controlled mechanical preload IOP Conference Series-Materials Science and Engineering, 108 (2016) Article Number: 012022.

F. Původní vědecké články ve sbornících z konferencí a tematických sbornících (pouze články s úplnou strukturou vědeckého článku):

1. Kimmer D., Vincent I., Petráš D., Lovecká L., Zatloukal M., **Slobodian P. (50%)**, Robert Olejník, Jiří Langer, Miloš Tunka, Jiri Šoukal, From Synthesis to Application. Polyurethane Nanofibers Developed in SPUR a.s, Nanocon09, 20. - 22. 10. 2009, Rožnov pod Radhoštěm, Česká Republika.
2. **Slobodian P. (20%)**, Říha P., Olejník R., Kimmer D., Sáha P., Electrical response of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) "Buckypaper" to deformation, Nanocon09, 20. - 22. 10. 2009, Rožnov pod Radhoštěm, Česká Republika.
3. **Slobodian P. (30%),** Olejník R., Riha P., Kimmer D., Saha P.. Multi-wall carbon nanotube networks prepared from pure MWCNT and its oxidised

forms, effect of compressive strain on electric resistance. Nanocon 2010, 12. - 14. 10. 2010, Olomouc, Česká republika.

4. Vincent I., Petráš D., Fenyk J., Zatloukal M., Sambaer W., **Slobodian P. (5%)** Aplikace nanovláken ve filtračních procesech. Nanocon 2010, 12. - 14. 10. 2010, Olomouc, Česká republika.
5. Olejnik R., **Slobodian P. (15%)**, Cvelbar U., Plasma surface modification of entangled multi-wall carbon nanotubes network for organic vapor detection, ICAPT 2011, 11-13 September 2011, Strunjan, Slovenia.
6. Olejnik R., **Slobodian P. (15%)**, Cvelbar U. Effect of change selectivity for sensing element made of multi-wall carbon nanotube network treated by plasma. Nanocon - 3. mezinárodní konference, Brno, Česká republika.
7. **Slobodian P. (85%)**, Olejnik R., Saha P., Electrically conductive high elastic polyurethane/carbon nanotube entangled network film composite with strain sensing potential, Nanocon - 3. mezinárodní konference, Brno, 2011, Česká republika. ISBN:978-80-87294-23-9.
8. **Slobodian P. (80%)**, Olejnik R., Riha P., Saha P., Effect of functionalized nanotubes with HNO_3 on electrical sensory properties of carbon nanotubes/polyurethane composite under elongation, WSEAS International Conferences, Catania, Sicily, Italy, November 3-5 2011.
9. Olejnik R., **Slobodian P. (20%)**, Saha P. Sensing element made of multi-wall carbon nanotube network for organic vapor detection. International Conference for Materials and Applications for Sensors and Transducers, ICMAST-2011, May 13-17, 2011, Kos Greece.
10. Matejik D., **Slobodian P. (30%)**, Olejnik R., Saha P., Selectivity of multi-wall carbon nanotube network sensoric units to ethanol vapors achieved by carbon nanotube oxidation, International Conference for Materials and Applications for Sensors and Transducers, ICMAST-2011, May 13-17, 2011, Kos Greece.
11. **Slobodian P. (65%)**, Riha P., Boruta R., Saha P., Carbon nanotube Entangled network/PS composite for resistance-deformation sensing. 16th International Conference on Composite Structures (ICCS16), Porto, 2011, Portugalsko.
12. Bořuta R., Olejnik R., **Slobodian P. (15%)**, Riha P. Different Kinds of Carbon-Based Material for Resistive Gas Sensing, May 24-28, 2012, Budapest, Hungary International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers.
13. **Slobodian P. (70%)**, Riha P., Saha P., Entangled Network of Carbon Nanotubes Embedded in Polyurethane and its Use for Body Kinematics and Joint Flexion Sensing, May 24-28, 2012, Budapest, Hungary International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers.
14. Olejnik R., **Slobodian P. (20%)**, Cvelbar U., Riha P., Saha P. Plasma treatment as a way of increasing the selectivity of carbon nanotube

networks for organic vapor sensing elements, May 24-28, 2012, Budapest, Hungary International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers

15. Lengálová A., **Slobodian P. (15%)**, Olejnik R., Riha P., A pressure sensing conductive polymer composite with carbon nanotubes for biomechanical applications, May 24-28, 2012, Budapest, Hungary International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers.
16. Boruta R., **Slobodian P. (10%)**, Olejnik R., Machovsky M., Riha P. Improvement of strain sensing element based on the carbon nanotube network by $KMnO_4$ oxidation, May 24-28, 2012, Budapest, Hungary International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers.
17. Petras D., **Slobodian P. (30%)**, Olejnik R., Riha P., Temperature Dependence of Electrical Conductivity of Multi-Walled Carbon Nanotube Networks in a Polystyrene Composite, May 24-28, 2012, Budapest, Hungary International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers.
18. Pelíšková M., Prokeš J., Pongprapat P., **Slobodian P. (10%)**, Sáha P., Electrical properties and SEM study of foamed EBA/carbon black composites, May 24-28, 2012, Budapest, Hungary International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers.
19. Olejnik R., **Slobodian P. (10%)**, Almajdalawi S. Thin sensitive layer base on Multiwalled carbon nanotubes/polypyrrole compositen as a potential gas sensor, WSEAS, SENSING 12, 2012, ISSN: 1790-5117,ISBN: 978-1-61804-119-7.
20. Petras D., **Slobodian P. (15%)**, Olejnik R., Riha P. Improved electro-mechanical properties of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane by oxidation, WSEAS, SENSING 12, 2012, ISSN: 1790-5117,ISBN: 978-1-61804-119-7.
21. Olejnik R., **Slobodian P. (10%)**, Riha P., Carbon nanotubes network embeded in high elastic polyurethane and its use for body kinetics and joint flexion sensing, 4th International conference Nanocon, 2012, October 23-25, Brno, Czech republic.
22. Frontera E., Cavallo P.C., Olejnik R., Acevedo D.F., **Slobodian P. (35%)**, Barbero C.A., Saha P. Tuning the molecular sensitivity of conductive polymer resistive sensors by chemical functionalization, 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, 2013, Prague.
23. Olejnik R., Matyas J., **Slobodian P. (15%)**, Vlcek K. The multifunctional composite on the base of carbon nanotubes network and its use as a passive antenna and gas sensing element, 3rd International Conference on

Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, 2013, Prague.

24. Benlikaya R., **Slobodian P. (35%)**, Machovsky M. Comparison of vapor sensing properties of pristine and hexamethylene diamine-treated MWCNT networks to primary, secondary and tertiary alcohols, 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, 2013, Prague.
25. Boruta R., **Slobodian P. (30%)**, Olejnik R., Machovsky M., Riha P. Enhanced electromechanical properties of carbon nanotube/polyurethan composite by KMnO4 oxidation, 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, 2013, Prague.
26. **Slobodian P. (40%)**, Riha P., Benlikaya R., Olejnik R. Effect of crack formation under elongation in carbon nanotube networks embedded in polyurethane, 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, 2013, Prague.
27. Frontera E., Cavallo P.C., Olejnik R,. Barbero C.A., **Slobodian P. (10%)** Saha P., Functionalized Polyaniline Layers for Resistive Sensors or Electronic Noses, XIV Latin American Symposium on Polymers, Porto de Galinhas, 2014, PE, Brasil.
28. Gremlica M., Olejnik R., Babar D.G., **Slobodian P. (10%)** Sensing element based on polyaniline composites for polar organic vapours detection. NANOCON 2014-6th International Conference on Nanomaterials, Brno, Czech Republic.
29. **Slobodian P**. **(35%)**, Olejnik R., Matyas J., Babar D. Improving sensitivity of the polyurethane/CNT laminate strain sensor by controlled mechanical preload. 5th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, September 27-30, 2015, Mykonos, Greece.
30. Olejnik R., Matyas J., **Slobodian P. (10%)**, Babar D. High elastic polyurethane/carbon nanotube composite laminate using as a passive antenna for structure health monitoring by gain shifting. 5th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, September 27-30, 2015, Mykonos, Greece.
31. **Slobodian P. (40%)**, Matyáš J., Olejník R., Electro-mechanical Transducer based on Carbon Nanotube Network/Polystyrene Laminate for Deformation Detection. NANOCON 2015, 7. ročník mezinárodní konference nanomateriálů - výzkum & aplikace, 14. - 16. října 2015, Brno, Česká republika.
32. Olejnik R., **Slobodian P. (10%)**, Spitalsky Z., Matyas J. The Sensing Element for Organic Vapors Detection on the base of Styrene-isoprene-styrene (SIS) Block Copolymer / Carbon Nanotubes on the Interdigitate Electrode. NANOCON 2015, 7. ročník mezinárodní konference

nanomateriálů - výzkum & aplikace, 14. - 16. října 2015, Brno, Česká republika.

33. Matyáš J., Olejník R., **Slobodian P. (50%)**, Münster L., Krčmář P., Steininger A. Multiband Antenna made of a Flexible Polymer Substrate printed with Silver Nanoparticles using Inkjet Print Technology - a Feasibility Study. NANOCON 2015, 7. ročník mezinárodní konference nanomateriálů - výzkum & aplikace, 14. - 16. října 2015, Brno, Česká republika.
34. Olejnik R., Babar D., **Slobodian P. (10%)**, Matyas J. Sensing element for detection of polar organic vapours on the base of polyaniline composite – Effect of substrate surface area. 5th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, September 27-30, 2015, Mykonos, Greece.
35. Matyas J., **Slobodian P. (15%)**, Munster L., Olejnik R., Urbanek P. Microstrip antenna from silver nanoparticles printed on a flexible polymer substrate. 9th International Symposium on Flexible Organic Electronics. Thessaloniki: Stergios Logothetidis, 2016, s. 141.
36. **Slobodian P. (50%)**, Robert Olejnik, Jiri Matyas, Silvia Lloret Pertegás, Ralf Schledjewski, Enhanced strain detection ability of epoxy/glass fibres composite with embedded carbon nanotubes network by KMnO4 oxidation, 6th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers September 27-30, 2016, Athens, Greece.
37. Robert Olejnik, Zdeno Spitalsky, Jiri Matyas, **Slobodian P. (15%)**, Resistive crude oil sensor on the base of SIS copolymer/carbon allotropes, 6th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers September 27-30, 2016, Athens, Greece.
38. Jiri Matyas, Robert Olejnik, **Slobodian P. (10%)**, Flexible microstrip antenna based on carbon nanotubes/poly (ethylene octane) thin composite layer deposited on PET substrate, 6th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers September 27-30, 2016, Athens, Greece.
39. Jiří Matyáš, Robert Olejník, **Slobodian P. (15%)**, Lukáš Münster, Pavel Urbánek, Mikropásková anténa na bázi nanočástic stříbra natištěná na polymerním substrátu. In Plastko 2016, UTB ve Zlíně, CD, Zlín 2016. ISBN 978-80-7454-590-0
40. Robert Olejnik, Zdeno Spitalsky, Jiri Matyas, **Slobodian P. (15%)**, Resistive crude oil sensor on the base of SIS copolymer/carbon allotropes. In Plastko 2016, UTB ve Zlíně, CD, Zlín 2016.
41. **Slobodian P. (50%)**, Silvia Lloret Pertegás, Ralf Schledjewski, Jiri Matyas, Robert Olejnik, Pavel Říha, Multi-functional polymer composites with integrated nanostructured carbon nanotubes as sensing films. In Plastko 2016, UTB ve Zlíně, CD, Zlín 2016.

42. Michal Kovář, Robert Olejnik, Jiri Matyas, **Slobodian P. (20%)**, Tlakové pole pro topografické měření tlaku v 2D prostoru na principu CNT/TPU laminátu. In Plastko 2016, UTB ve Zlíně, CD, Zlín 2016.
43. Rostislav Slobodian, Robert Olejnik, **Slobodian P. (15%)**, Jiri Matyas, Detekce par organických rozpouštědel pomocí vrstvy z polymerního kompozitu obsahujícího uhlíkové nanotrubice. In Plastko 2016, UTB ve Zlíně, CD, Zlín 2016. ISBN 978-80-7454-590-0
44. Silvia Lloret Pertegás, **Slobodian P. (30%)**, Jiri Matyas, Robert Olejnik, Ralf Schledjewski, Vacuum infusion composite manufacturing using integrated carbon nanotubes sensor. In Plastko 2016, UTB ve Zlíně, CD, Zlín 2016.

H. Abstrakta spojená s aktivní účastí na mezinárodních konferencích:

1. **Slobodian P. (25%)**, Pelíšek V., Vernel J., Kubát J., Rychwalski R.W., Sáha P. Bulk Moduli from Physical Aging of a-PMMA and PEO/a-PMMA Amorphous Blends. Europe/Africa Regional Meeting PPS, Zlín, 2000.
2. **Slobodian P. (80%)**, Sáha P., Rate of Volume Relaxation in a-PMMA and a-PMMA/PEO Blends. Annual Transaction the Nordic Rheology Society, 183-184, Götteborg, Švédsko, 2002
3. **Slobodian P. (60%)**, Hadač J., Sáha P., Temperature and Pressure Initiation of Volume Relaxation in a-PMMA and a-PMMA/PEO Amorphous Blends. CHISA 2002, Praha, Česká republika, 2002.
4. **Slobodian P. (90%)**, Sáha P., Apparent Bulk Modulus from Enthalpy and Volume Data, Different Aging Temperatures and Various Polymer Systems. CHISA 2002, Praha, Česká republika, 2002.
5. Hadač J., **Slobodian P. (40%)**, Sáha P., Isobaric Heating of Annealed a-PMMA, Simultaneous Enthalpy and Volume Response. CHISA 2002, Praha, Česká republika, 2002.
6. **Slobodian P. (80%)**, Hadač J., Sáha P., Physical aging of polycarbonate used for production of compact discs. Europe-Africa Meeting PPS, Athens, Greece, 2003.
7. Hadač J., **Slobodian P. (40%)**, Sáha P., The effect of filler on volume and enthalpy relaxation of a-PMMA. Europe-Africa Meeting PPS, Athens, Greece, 2003.
8. **Slobodian P. (40%)**, Šimek L., Sáha P., Dependence of Enthalpy Relaxation on the Molecular Weight Parameters of a-PMMA. PPS 2003, Athens, Greece.
9. **Slobodian P. (85%)**, Hadač J., Sáha P., Testing of readability of data from compakt discs, CD, using digital tester QC-CDD40. SSChE 2004, Tatranské Matliare, Slovakia, 2004.

10. **Slobodian P. (60%)**, Hadač J., Sáha P., Volume Relaxation After Pressure Down-jumps on Polykarbonate. SSChE 2004, Tatranské Matliare, Slovakia, 2004.
11. Hadač J., **Slobodian P. (35%)**, Sáha P., DSC analysis of PC injection molded compact discs. SSChE 2004,Tatranské Matliare, Slovakia, 2004.
12. Hadač J., **Slobodian P. (35%)**, Sáha P., Temperature stability of compact discs tested by digital errors readouts. ICTAC 13, Baia Chia, Italy, 2004.
13. Hadač J., **Slobodian P. (20%)**, Sáha P., Volume and enthalpy relaxation of a-PMMA evaluated from heating scans of relaxed samples. ICTAC 13, Baia Chia, Italy, 2004.
14. **Slobodian P. (45%)**, Hadač J., Sáha P., Volume and Enthalpy Relaxation Response after combined temperature histiry in Polycarbonate. ICTAC 13, Baia Chia, Italy, 2004.
15. **Slobodian P. (70%)**, Sáha P., Enthalpy Relaxation of PS and PMMA with different molecular weight paramethers in Polycarbonate. ICTAC 13, Baia Chia, Italy, 2004.
16. Hadač J., **Slobodian P. (30%)**, Sáha P., Pressure Down-jumps in PC: Different Way of Glass Solidification. 21st Annual PPS Meeting, Leipzig, Germany, 2005.
17. Dvořáková M., Hadač J., **Slobodian P. (35%)**, Sáha P., Loss of Planeness of Polycarbonate Compact Discs. 21st Annual PPS Meeting, Leipzig, Germany, 2005.
18. **Slobodian P. (60%)**, Dvořáková M., Hadač J., Sáha P., Temperature Stability of Compact Discs by Digital Error Readouts. 21st Annual PPS Meeting, Leipzig, Germany, 2005.
19. Hadač J., **Slobodian P. (40%)**, Sáha P., Comparison of Thermal Properties of Neat a-PMMA and a-PMMA Filled with CB. 21st Annual PPS Meeting, Leipzig, Germany, 2005.
20. **Slobodian P. (90%)**, Sáha P., Evaluation of Relaxed Volume from Heating Scans of Annealed Polystyrene. 21st Annual PPS Meeting, Leipzig, Germany, 2005.
21. **Slobodian P. (90%)**, Sáha P., Enthalpy Relaxation of Poly(methyl methacrylate) and its composite with Multiwalled Carbon Nanotubes, International Conference on Nanoscience and Technology, ICN+T 2006, Basel, Switzerland, 2006.
22. **Slobodian P. (100%)**, Poly(methyl methacrylate) / Multiwalled Carbon Nanotubes Composites Prepared by Solvent Cast Technique and Percolation Threshold, International Conference on Nanoscience and Technology, ICN+T 2006, Basel, Switzerland, 2006.
23. **Slobodian P. (30%)**, Králová D., Sáha P., Tensile creep properties of Polystyrene/Multi-wall carbon nanotubes composite. MWNT covered by PS material during microemulsion polymerization. NanoteC´07, Brighton, UK, 2007.

24. **Slobodian P. (80%)**, Králová D., Sáha P., The structure of PVAc/MWNT nanocomposite prepared by solution radical polymerization. NanoteC´07, Brighton, UK, 2007.
25. **Slobodian P. (30%)**, Pavlínek V., Sáha P., The Polystyrene/Multi-wall carbon nanotubes composites prepared by suspension polymerization and their electrorheological behavior. NanoteC´07, Brighton, UK, 2007.
26. **Slobodian P. (80%)**, Kimmer D., Olejník R., Sáha P., Polyurethane and polyurethane/MWCNT nanofibers prepared by electrospinning technique. NT08-Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Montpellier, France, 2008.
27. **Slobodian P. (90%)**, Sáha P., Improved creep resistance in PS/MWNCNT composite fabricated by melt mixing or coagulation method; non-covalently functionalized MWCNT. NT08-Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Montpellier, France, 2008.
28. Olejník R., Kimmer D., **Slobodian P. (10%)**, Říha P., Sáha P.. Polyurethane/Carbon nanotube nanocomposite fibers prepared by electrosppining, NanoteC09 Carbon Nanoscience and Nanotechnology, 2009 Belgie, Brusel.
29. **Slobodian P. (50%)**, Říha P., Sáha P., Mechanical reinforcement of PS matrix by carbon nanotubes determined by creep measurements, NanoteC09 Carbon Nanoscience and Nanotechnology, 2009 Belgie, Brusel.
30. **Slobodian P. (50%)**, Říha P., Sáha P., Synthesis of PMMA-co-PMAA kopolymer brush on multi-wall carbon nanotubes, NanoteC09 Carbon Nanoscience and Nanotechnology, 2009 Belgie, Brusel.
31. **Slobodian P. (70%)**, Riha P., Olejnik R., Saha P. Carbon nanotube based polymeric thermoelectrics and stretchable sensory conductors, 6th International Conference on Carbon NanoParticle Based Composites, Dresden Germany, 2013.
32. **Slobodian P. (70%)**, Olejnik R., Matyas J. Polymer nanocomposites for sensing technology and novel methods for improving detection. 5th International Conference on Advanced Plasma Technologies - ICAPT-5, 2016, Rogla, Slovenia.
33. Olejnik R., **Slobodian P. (50%)** , Matyas J. Polymer base patch antenna and organic vapours sensing element treated by plasma jet - effect of conductivity. 5th International Conference on Advanced Plasma Technologies - ICAPT-5, 2016, Rogla, Slovenia.

I. Abstrakta spojená s aktivní účastí na tuzemských konferencích:

1. **Slobodian P. (50%)**, Sáha P., Volume relaxation in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) Plastko 2001, Zlín, 2001.
2. **Slobodian P. (10%)**, Hadač J., Sáha P., Temperature range of physical aging of PC for compact discs. Plastko Zlin, Czech Republic, 2003.
3. D. Kimmer, M. Tomášek, M. Zatloukal, **P. Slobodian (5%)**, Polyuretanová nanovlákna připravovaná za vysokého napětí v elektrickém poli, Plastko Zlin, Czech Republic, 2008.
4. **Slobodian P. (30%)**, Riha P., Olejník R., Saha P. Strain Sensing Capabilities of Segregated Polymeric Composite Based on Carbon Nanotube Entangled Network Embedded in Polyurethane, Plastko 2014 Zlin, Czech Republic.

G. Patenty + aplikované výsledky:

Patent:

1. **Slobodian P. (30%),** Robert Olejník R., Babar D.G. Vysoce citlivý plošný senzor pro detekci plynných látek a způsob jeho výroby. 2014-671, publikace patentu 6. 4, 2016.
2. **Slobodian P. (15%),** Pelíšková M., Sedláček T., Pavlínek V., Šedivý P.. Tavný systém pro spojování termoplastického elastomeru a kovu a způsob spojování, P 2014-51.
3. Olejník R., Matyáš J., **Slobodian P. (10%),** Vlček K. Mikrovlnná anténa s integrovanou funkcí senzoru organických par, P 2013-863 304850.
4. **Slobodian P. (30%),** Olejník R., Říha P., Kimmer D., Petráš D. The pressure sensor and his manufacturing method. Patent Nr. PV 2010-506.

Užitný vzor:

1. **Slobodian P. (50%),** Olejník R., Říha P., Kimmer D., Petráš D. Tlakový senzor. 2010, UV 2010-22906 21352.
2. Olejník R., Matyáš J., **Slobodian P. (10%),** Vlček K. Mikrovlnná anténa s integrovanou funkcí senzoru organických par. UV 2013-28741 26489.
3. **Slobodian P. (30%),** Olejník R., Babar D. G. Vysoce citlivý plošný senzor pro detekci plynných látek. UV 2014-30030 27528.
4. **Slobodian P. (15%),** Pelíšková M., Sedláček T., Pavlínek V., Šedivý P. Tavný systém pro spojování termoplastického elastomeru a kovu a způsob aplikace tavného systému. UV 2014-29117 26754.
5. **Slobodian P. (55%),** Olejník R., Říha P. Vysoce elastický plošný senzor určený k detekci tahové deformace. UV 2014-30030 27528.

6. Olejník R., **Slobodian P. (20%),** Matyáš J. Zařízení pro měření tahové deformace se senzorem na bázi CNT/polymer laminátu, 2015-31552,28940.

Poloprovoz:

1. **Slobodian P. (30%),** Olejník R., Matyáš J., Doleček J. Poloprovozní příprava CNT polymerního koncentrátu: Výroba elektro-vodivé struny pro 3d prototyping na bázi ABS/uhlíkových nanotrubic nano-kompozitního materiálu. 2014.

Funkční vzorek:

1. **Slobodian P. (30%),** Olejník R., Matyáš J., Doleček J. Elektrostatický polymerní kompozit na bázi ABS/uhlíkové nanotrubice připravený technologií vstřikování, 2014.
2. Olejník R**., Slobodian P. (50%).** Systém pro měření teploty na bázi polymerního kompozitu PS/CNT. 2013.
3. **Slobodian P. (35%),** Benlikaya R., Olejník R. Sensor na bázi upravených uhlíkových trubiček pro detekci par etanolu, 2013.
4. **Slobodian P. (50%),** Olejník R. Senzor pohybu lidského těla na bázi sítě z uhlíkových nanotrubic jako aktivní senzorická vrstva zakotvená v polyuretanu, 2013.
5. Pelíšková M., **Slobodian P. (15%),** Sedláček T., Pavlínek V., Šedivý P. Předúprava lepených ploch a kombinace vrstev pro lepení termoplastického polauretanu na kov, 2013.
6. Matyáš J., Olejník R., **Slobodian P. (20%).** Gelová anténa na bázi PVAl/CNT, 2013.
7. Matyáš J., Olejník R., **Slobodian P. (10%),** Vlček K. Mikropásková anténa na bázi sítě z uhlíkových nanotrubic jako aktivní vrstva nanesená na skleněném substrátu, 2012.
8. **Slobodian P. (20%),** Matyáš J., Olejník R. Tlakové pole pro topografické měření tlaku v 2D prostoru na principu CNT/TPU laminátu, 2015.

M. Projekty výzkumu a vývoje:

- ME 255/1995, Česko-Slovinská kooperace, MŠMT, 1995, **(50%)**.
- Program kontakt 2001-2002 n. 8 „Physical Aging of Polymers" MŠMT, 2001-2002 **(80%)**.
- VS 96108 Modelování procesů při zpracování polymerních materiálů **(~1%)**.

- MŠMT J22/98:265200015 Progresivní polymerní systémy a technologie. Dlouhodobý záměr **(~1%)**.
- MŠMT VZ MSM 7088352101. Multifunctional Composite Systems Based on Natural and Synthetic Polymers Dlouhodobý záměr **(~1%)**.
- Grant GAČR/GAT 106/02/1580, r. 2002-2004. "Physical Aging of Polycarbonates for Compact Disc" **(50%)**.
- Grant GAČR/GAT 106/06/P189, r. 2006-2008. "Adaptation of polymer nanocomposite properties based on carbon nanotubes in respect of thermal stability" **(100%)**.
- FR VŠ H 2564: Inovace a rozvoj laboratoře předmětu "Recyklace a likvidace tuhých odpadů", a member of team **(30%)**.
- MŠMT - Nanostructured thin layers for detection of gases and volatile organic compounds (7AMB13AR019) Czech-Argentina bilateral cooperation (2013-2014), a member of team **(20%)**.
- Technology Agency of the Czech Republic - Hybrid nanocomposites (TA02011308), a member of team **(10%)**.
- Operational Program „Education for Competitiveness" co-funded by the European Social Fund (ESF) and the national budget of the Czech Republic, within the „Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems" project (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104), senior researcher **(~1%)**.
- Operational Program of Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF), the National budget of Czech Republic within the framework of the Centre of Polymer Systems project (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111), senior researcher **(~1%)**.
- Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504) - Centrum polymerních systémů plus (2015-2020), senior researcher **(~1%)**.
- Ministry of Education Youth and Sports (MŠMT) - Fiber Reinforced Polymers with integrated carbon nanotubes networks - 7AMB16AT033 (2016-2017, MSM/7A), head of the project **(50%)**.

14. Odborný životopis autora

Životopis

Osobní informace	
Jméno a příjmení	**Doc. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.**
Adresa	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická, Centrum polymerních matriálů, Vavrečkova 275, 760 01 Zlín, Česká republika
Telefon	+420 576 031 350
E-mail	slobodian@ft.utb.cz
Národnost	česká
Datum narození	1. března 1971
Místo narození	Zlín, Česká republika
Pracovní zkušenosti	
Období	1994-1996
Pozice	referent (civilní vojenská služba)
Název zaměstnavatele	Baťova nemocnice Zlín, Registr a zpracování zdravotních pojišťoven
Období	1996-1998
Pozice	referent nákupu pneumatik, disků a příslušenství
Název zaměstnavatele	Barum Continental Otrokovice s.r.o., Odbor obchodní logistiky
Období	1998 – 2001
Pozice	odborný asistent
Název zaměstnavatele	Vysoké učení technické Brno, Fakulta technologická Zlín, Katedra gumárenské a plastikářské technologie
Období	2001 – doposud
Pozice	vědecko-pedagogický pracovník
Název zaměstnavatele	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická Centrum polymerních materiálů
Období	2010 – doposud
Pozice	vědecko-výzkumný pracovník

Název zaměstnavatele	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technoligická, Centrum polymerních materiálů a Univerzitní institut, Centrum polymerních systémů

Vzdělání

Období	2009 – doposud
Dosažený titul	Doc.
Studijní obor	Technologie makromolekulárních látek
Organizace poskytující vzdělání	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická Centrum polymerních materiálů
Období	1998 – 2003
Dosažený titul	Ph.D.
Studijní obor	Technologie makromolekulárních látek
Organizace poskytující vzdělání	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická Centrum polymerních materiálů
Období	1989 – 1994
Dosažený titul	Ing.
Studijní obor	Technologie kůže, plastů a pryže
Organizace poskytující vzdělání	Vysoké učení technické Brno, Fakulta technologická Zlín, Katedra gumárenské a plastikářské technologie
Období	1986 – 1989
Dosažený titul	státní maturita
Studijní obor	Technologie kůže, plastů a pryže
Organizace poskytující vzdělání	Střední průmyslová škola chemická Gottwaldov

mateřský jazyk	čeština
cizí jazyky	angličtina (B2)

Oblast vědeckého zájmu

Fyzikální stárnutí a termické vlastnosti materiálů, CNT polymerní kompozity a jejich vlastnosti, struktura a chemie CNT, uplatnění kompozitů v oblasti technologie senzorů

Zahraniční pobyty

Období	1999 (5 týdnů)
Místo	Slovinsko, Ljubljana
Organizace	Center for Experimental Mechanics
Období	1999 (5 týdnů)
Místo	Slovinsko, Ljubljana
Organizace	Center for Experimental Mechanics
Období	Leden 2000
Místo	Švédsko, Göteborg
Organizace	Chalmers University of Technology, Department of Materials and Manufacturing Technology
Období	2002 (3 týdny)
Místo	Švédsko, Göteborg
Organizace	Chalmers University of Technology, Department of Materials and Manufacturing Technology
Období	2002 (3 týdny)
Místo	Slovinsko, Ljubljana
Organizace	Center for Experimental Mechanics
Období	2005 (2 týdny)
Místo	Itálie, Salerno
Organizace	University of Salerno, Chemical and Food Engineering Department
Období	Listopad 2007
Místo	Švédsko, Göteborg
Organizace	Chalmers University of Technology, Department of Materials and Manufacturing Technology
Období	2008 (3 týdny)
Místo	Itálie, Salerno

Organizace	University of Salerno, Chemical and Food Engineering Department
Období	Prosinec 2010
Místo	Slovinsko, Ljubljana
Organizace	Jože Stefan institute Ljubljana, department of Surface Engineering and Optoelectronics F4
Období	Prosinec 2011
Místo	Slovinsko, Ljubljana
Organizace	Jože Stefan institute Ljubljana, department of Surface Engineering and Optoelectronics F4
Období	2012 (5 týdnů)
Místo	Slovinsko, Ljubljana
Organizace	Jože Stefan institute Ljubljana, department of Surface Engineering and Optoelectronics F4
Období	2013 (5 týdnů)
Místo	Slovinsko, Ljubljana
Organizace	Jože Stefan institute Ljubljana, department of Surface Engineering and Optoelectronics F4
Období	2013 (2 týdny)
Místo	Argentina, Río Cuarto
Organizace	National University of Río Cuarto
Období	2014 (3 týdny)
Místo	Slovinsko, Ljubljana
Organizace	Jože Stefan institute Ljubljana, department of Surface Engineering and Optoelectronics F4
Období	2015 (2 týdny)
Místo	Slovinsko, Ljubljana

Období	Jože Stefan institute Ljubljana, department of Surface Engineering and Optoelectronics F4
Místo	2016 (2 týdny)
Organizace	Rakousko, Leoben
Typ funkce	Montanuniversität Leoben, Department of Polymer Engineering and Science

Funkce

Období	2012 – 2015
Typ funkce	Vedoucí výzkumné skupiny – Příprava pokročilých kompozitních systémů, CPS, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Období	2015 – doposud
Typ funkce	Vedoucí výzkumné skupiny – Sysémy se senzorickými vlastnostmi, CPS, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Období	2008 – doposud
Typ funkce	Školitel v doktorském studijním programu Technologie makromolekulárních látek na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně

Členství

Období	1999 – 2005
Organizace	SPE - Society of Plastics Engineers
Období	2000 – 2006
Organizace	PPS - Polymer processing society
Období	2002 – 2004
Organizace	The Nordic Rheology Society
Období	2011
Organizace	Členství v organizačním výboru světového kongresu: ICST 2011
Období	2012

Organizace	Členství v organizačním výboru světového kongresu: ICST 2012

Autor a spoluautor 76 článků citovaných v databázi Web of Science (2003-2016), 2 kapitol v odborné knize, 4 patentů, 6 užitných vzorů, 8 funkčních vzorků, 1 poloprovozu a dále více než 95 přízpěvků na mezinárodních konferencích.
Počet citací podle Web of Science 460, H-index 12, (k 15. 3. 2017).

doc. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.

Polymerní nanokompozity pro technologii senzorů a nové metody pro zlepšení detekce

Polymer nanocomposites for sensing technology and novel methods for improving detection

Teze přednášek ke jmenování profesorem

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: 100
Sazba: doc. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.
Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2017

ISBN 978-80-7454-645-7