

Elektrická vodivost uhlíkových nanokompozitů

Bc. Kristýna Maloňová

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kristýna MALOŇOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Elektrická vodivost uhlíkových nanokompozitů.**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Příprava polymerních nanokompozitů na bázi uhlíkových nanotub v elastomerní matici.
3. Měření stejnosměrné elektrické vodivosti v závislosti na koncentraci plniva.
4. Vyhodnocení dosažených výsledků.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Pulickel M. Ajayan, Linda S. Schadler, Paul V. Braun, Nanocomposite Science and Technology, WILEY-VCH, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-30359-6
2. Peter J.F Harris, Carbon Nanotubes and Related Structures, Cambridge Univesity Press, 1999, ISBN 0-521-00533-7
3. Zhong Lin Wang, Characterization of Nanophase Materials, WILEY-VCH, Weinheim, 2000, ISBN 3-527-29837-1

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2008

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2008

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá problematikou funkcionalizace uhlíkových nanotub. Mnohostěnné uhlíkové nanotuby (MWCNT) byly funkcionalizované pomocí různých tenzidů a dále pak dispergovány v silikonové matrici.

První typ kompozitu byl vyroben z nefunkcionalizovaných MWCNT, kde homogenizace byla provedena pomocí mechanického míchadla. Druhý typ kompozitního materiálu byl připraven pomocí ultrazvukové sondy. Na těchto vyrobených nanokompozitech byly proměřeny elektrické (voltampérové charakteristiky, výpočet stejnosměrné vodivosti, stanovení perkolačního prahu), dielektrické vlastnosti (komplexní permitivita) a střídavá elektrická vodivost.

Na základě dielektrických vlastností byly vypočteny absorpční koeficienty jednotlivých kompozitních materiálů ve vztahu k elektromagnetickému záření.

Klíčová slova: uhlíkové nanotuby, silikonový kaučuk, tenzidy, elektrické a dielektrické vlastnosti

ABSTRACT

The diploma work deals with carbon nanotubes modification. Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) were modified by using different types of surfactant and then dispersed in silicon matrix.

The first type of composite was prepared from non-modified MWCNT, where homogenization was performed by using mechanical stirrer. Second type was produced by using ultrasound probe. Electrical (current-voltage characteristic, DC conductivity, determination of percolation threshold), dielectrical properties (complex permittivity) and AC conductivity of prepared nanocomposites was measured.

Absorption coefficients related to electromagnetic radiation of all composites was calculated on the basis of their dielectrical properties.

Keywords: carbon nanotubes, silicon rubber, surfactants, electrical and dielectric properties

Poděkování

V úvodu bych ráda poděkovala všem, kteří mi svojí radou nebo poskytnutím podkladů usnadnili vypracování této diplomové práce. Především děkuji vedoucí práce doc. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. za odbornou pomoc při řešení.

Motto

Věda bez víry je chromá, víra bez vědy je slepá.

Albert Einstein

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	10
1.1 PLNIVA	12
1.1.1 Uhlíkové nanotuby.....	12
1.1.1.1 Strukturní vlastnosti uhlíkových nanotub	12
1.1.1.2 Výroba uhlíkových nanotub	14
1.1.1.3 Modifikace uhlíkových nanotub	15
1.2 SILIKONOVÁ MATRICE.....	17
1.3 TENZIDY	17
1.3.1 Aniontové tenzidy.....	18
1.3.2 Kationtové tenzidy.....	18
1.3.3 Tenzidy neiontového charakteru	19
1.3.4 Tenzidy amfolytického charakteru	19
2 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ	20
2.1 PERKOLAČNÍ TEORIE.....	20
2.1.1 Oblast pod perkolačním prahem.....	21
2.1.2 Oblast perkolačního prahu	22
2.1.3 Oblast nad perkolačním prahem	22
2.2 ELEKTRICKÁ VODIVOST UHLÍKOVÝCH NANOKOMPOZITŮ.....	23
2.2.1 Ovlivnění perkolace způsobem výroby kompozitu	23
2.2.2 Ovlivnění perkolace způsobem funkcionalizace a výroby kompozitu.....	24
3 DIELEKTRIKA	26
3.1 POLARIZACE DIELEKTRIKA.....	26
3.1.1 Nepochární dielektrikum	27
3.1.2 Polární dielektrikum	27
3.1.3 Heterogenní dielektrikum	28
4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	30
5 POUŽITÉ MATERIÁLY	31
5.1 SILIKONOVÁ MATRICE.....	31
5.2 UHLÍKOVÉ NANOTUBY.....	31
5.3 TENZIDY.....	31
5.4 ROZPOUŠTĚDLO.....	32
6 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ	33
6.1 ULTRAZVUK UP 400s.....	33
6.2 VARIOMAG MONOTHERM	33
6.3 MECHANICKÉ MÍCHADLO EURO-ST-D.....	34

7	POVRCHOVÁ ÚPRAVA MWCNT POMOCÍ TENZIDŮ.....	35
7.1	FUNKCIONALIZOVÁNÍ NANOTUB S POMOCÍ DBSA A CTAB V POMĚRU 1:1	35
7.2	FUNKCIONALIZOVÁNÍ NANOTUB S POMOCÍ DBSA	36
7.3	FUNKCIONALIZOVÁNÍ NANOTUB S POMOCÍ CTAB	37
7.4	VYHODNOCENÍ VLIVU FUNKCIONALIZACE NA DISPERGACI NANOTUB.....	38
8	PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ.....	44
8.1	KOMPOZIT CNT/SILIKON MÍCHÁNO MECHANICKY	44
8.2	KOMPOZIT CNT/DBSA/SILIKON	44
8.2.1	CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky	44
8.2.2	CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk	45
9	MĚŘENÍ V-A CHARAKTERISTIKY A MĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST.....	46
10	DIELEKTRICKÁ MĚŘENÍ.....	47
11	STÍNĚNÍ KOMPOZITU	48
12	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	49
12.1	V-A CHARAKTERISTIKY A STEJNOSMĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST	49
12.1.1	Chování kompozitů pod perkolačním prahem	50
12.1.2	Chování kompozitů v perkolačním prahu	51
12.1.3	Chování kompozitů nad perkolačním prahem.....	53
12.1.4	Perkolační křivka.....	56
12.2	FREKVENČNÍ ZÁVISLOST DIELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ	57
12.3	STŘÍDAVÁ VODIVOST KOMPOZITU	61
12.4	ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ KOMPOZITU	63
	ZÁVĚR.....	64
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	67
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	69
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	70
	SEZNAM TABULEK	72

ÚVOD

V roce 1991 se objevila první zmínka o uhlíkových nanotubách (CNT – carbon nanotubes) a od té doby probíhá v této oblasti intenzivní výzkum. CNT se vyznačují výbornými teplotními a elektrickými vlastnostmi, jako například vysoká teplotní stabilita až do 2800°C. Tepelná vodivost je dvakrát větší než u diamantu. Dále vynikají extrémně vysokou mechanickou pevností. V současnosti je velká pozornost věnována technologii přípravy uhlíkových nanotub s použitím různých polymerních matic. Nejčastěji se používají matrice jako polyethylen, polykarbon, ale také polyimid, polypyrol a další.

Nanokompozity na bázi uhlíkových nanotub jsou potencionálně využitelné v nejrůznějších biologických aplikacích, optoelektronice, materiálovém inženýrství. Velmi významné se jeví pro oblast elektrovedivých kompozitních materiálů.

Při přípravě takových nanokompozitů vyvstává problém dispergace plniva v matrici. Nanotuby jsou k sobě přitahovány díky silným van der Waalsovým silám, které způsobují aglomeraci [1]. Místo shluku se pak stává potencionálním místem pro vznik šíření trhlin. Proto je nezbytným krokem před samotnou přípravou nanokompozitů funkcionalizace, čili úprava povrchu nanotub.

Funkcionalizace se nejčastěji provádí pomocí kyselin HNO_3 , H_2SO_4 nebo HCl [2, 3, 4], tenzidů [5] a také například pomocí polymerů [6].

Dispergace nanotub v matrici je také ovlivňována samostatnou přípravou kompozitu. Nanotuby lze dispergovat v matrici pomocí hnětacího stroje [7], vstříkovat [8] a pod.

Ve své diplomové práci jsem se zaměřila na dispergaci nanotub v silikonové matrici a následně sledovala elektrickou vodivost v závislosti na koncentraci použitého plniva. Dále jsem sledovala dielektrické vlastnosti na jejichž základě jsem vypočetla absorpční koeficienty jednotlivých kompozitních materiálů ve vztahu k elektromagnetickému záření.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiály jsou takové materiály, které se skládají z více složek lišících se fyzikálními vlastnostmi. Kompozit se skládá ze dvou fází a to fáze spojitá a nespojitá. Fáze nespojitá tzv. plnivo má převážně vyztužující účinek, kdežto fáze spojitá má funkci ochrany výztuže proti narušení okolím a poškození při zpracování. Spojitá fáze představuje matici, která zajišťuje zafixování plniva v požadovaném směru a slouží k přenosu namáhání do výztuže.

Mezi výhody kompozitních materiálů patří úspora hmotnosti, z níž vyplývá snadná manipulace. K dalším pozitivním vlastnostem kompozitů patří vysoká pevnost v porovnání s vlastní hmotností a nepodléhání korozi. Kompozitní materiály se vyznačují odlišnými mechanickými vlastnostmi pro různé směry zatížení. Tato vlastnost se nazývá anizotropie. Pro zatížení v jednom směru se používají jednosměrně orientované plnivo, pro složitější zatížení se používá více vrstev různě orientované výztuže [9]. Nevýhodou kompozitů je nedostatečné protažení a vysoká cena. Dalšími vlastnostmi, kterou se kompozitní materiály vyznačují je tzv. synergismus, kdy spojením vlastností obou složek kompozitu vzniká materiál, který má lepší vlastnosti, než při pouhém poměrném sečtení vlastností jednotlivých složek. Vznikají tak materiály, které mají zcela nové vlastnosti [10].

Kompozitní materiály, které jsou o rozměrech v řádu nanometrů zahrnujeme pod pojmem nanotechnologie. Jedná se tedy o struktury velikosti rovným molekulám a atomů. Nanorozměrem se rozumí velikost 0,1 – 100 nm vyskytující se alespoň v jednom rozměru. V současnosti se obor nanotechnologie soustředí na 4 hlavní oblasti a to: 1. přístroje, které pracují s rozlišením v nanometrech (mikroskopy), 2. molekulární nanotechnologie, 3. nanoelektronika a 4. nanomateriál [11].

Nanomateriál tvoří nanočástice, které mají definované vlastnosti, jako je rozměr, tvar, krystalinitu, chemické složení a pod. Nanočástice jsou uspořádány v makroskopických materiálech a mohou mít různý tvar, např. nanotuby, nanovlákná, kulovité útvary a pod [12]. Kompozity lze rozdělit dle různých parametrů.

Dělení podle tvaru plniva

Mezi prakticky použitelné typy plniv podle tvaru patří:

- a) částicové
- b) vláknové
 - s krátkými vlákny
 - s dlouhými vlákny

Částicové kompozity mají rozměry částic přibližně stejné a tvary mohou mít tyčinkovité, kulovité, destičkovité, ale i nepravidelné. Pokud je tvar výztuže vlákno, jedná se o vláknové kompozity. Ty se dále dělí na krátké a dlouhé vlákna vzhledem k jejich průřezovým rozměrům. Různé typy uspořádání vláken v kompozitu lze sledovat na obr. 1 [10].

Dle použité délky vláken se často rozdělují na materiály vyztužené krátkými vlákny - krátkovláknové (L/D menší než 100) a materiály vyztužené dlouhými vlákny - dlouhovláknové (L/D větší než 100). Použití krátkovláknových výztuží je u výrobků vytlačovaných, dlouhovláknové se používají spíše u velkých konstrukcích [10].



Obr. 1 Kompozity s různými typy výztuže [10]

Dělení podle použitého typu matrice

Při přípravě kompozitních materiálů lze použít různé typy matic [10] jako např.:

- a) Polymerní matrice
- b) Kovová matrice
- c) Keramická matrice
- d) Skleněná matrice
- e) Uhlíková matrice

1.1 Plniva

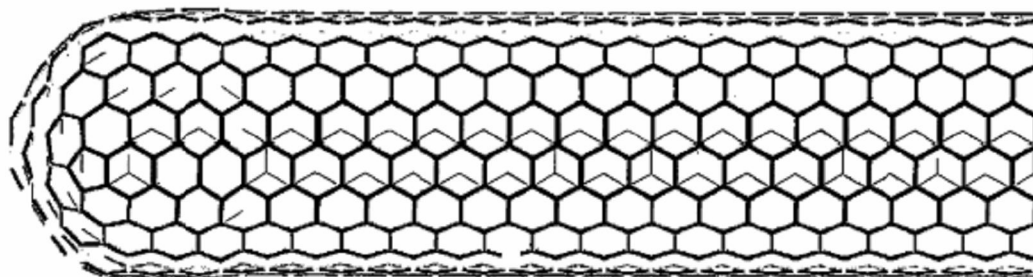
Mají za úkol nejen zlepšit mechanické vlastnosti, ale dají se také využít jiné fyzikální vlastnosti použitého plniva. Mezi takové vlastnosti patří i elektrická a tepelná vodivost použitého plniva. Zástupcem takových plniv jsou na příklad uhlíkové nanotuby, vlákna, saze a polypyrol. Na rozdíl od použití kovových plniv nabízí plniva typu nanotub, sazí apod. úsporu hmotnosti. Takové kompozity lze využít v oblasti optoelektroniky, materiály na magnetické stínění apod.

1.1.1 Uhlíkové nanotuby

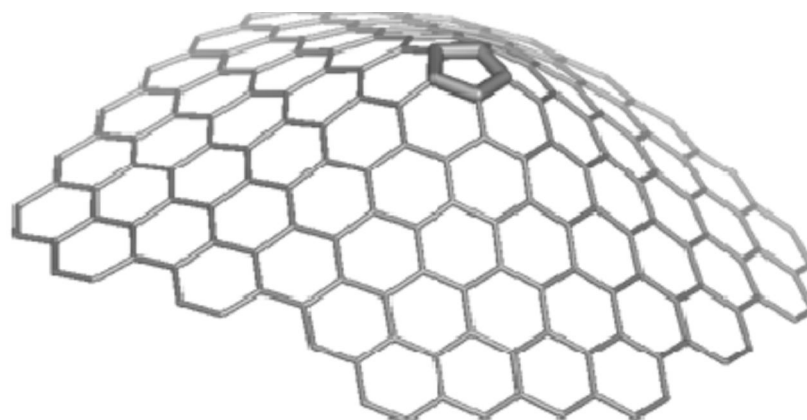
Uhlíkové nanotuby byly poprvé popsány Iijimou v roce 1991 [13] představují materiál se zajímavým využitím v podobě elektrovodivých kompozitů. Z jejich předností vyniká např. zajímavá elektronická struktura, extrémně vysoká mechanická pevnost a Youngův modul [14]. Uhlíkové nanotuby (CNT – carbon nanotube) lze rozdělit na dvě skupiny a to na jednostěnné nanotuby (SWCNT – singlewall carbon nanotube) a mnohostěnné nanotuby (MWCNT – multiwall carbon nanotube).

1.1.1.1 Strukturní vlastnosti uhlíkových nanotub

SWCNT tvoří uhlíkové struktury sestavené do hexagonální mřížky a sbalené do tuby. Skládají se z jedné stěny, která má průměr mezi 1-2 nm, délka může dosahovat až několika μm . Nanotuby mnohostěnné MWCNT mají silnější stěny tvořené z několika sousedních grafitových cylindrických struktur, které mají mezi sebou rozestup kolem 0,34 nm. Průměr mnohostěnné nanotuby se pohybuje mezi 2-25 nm, vnitřní otvor má rozměr mezi 1-8 nm, délka se pohybuje v μm [15]. Jednostěnné nanotuby mohou, ale nemusí mít uzavřené konce (Obr.2) [1]. U mnohostěnných tub nelze z šestiúhelníku vytvořit zcela uzavřený útvar, protože na uzavření nanotuby na obou koncích je třeba 12 pětiúhelníků, které má za následek zakřivení plochy, které pozorujeme na obr. 3 [1].

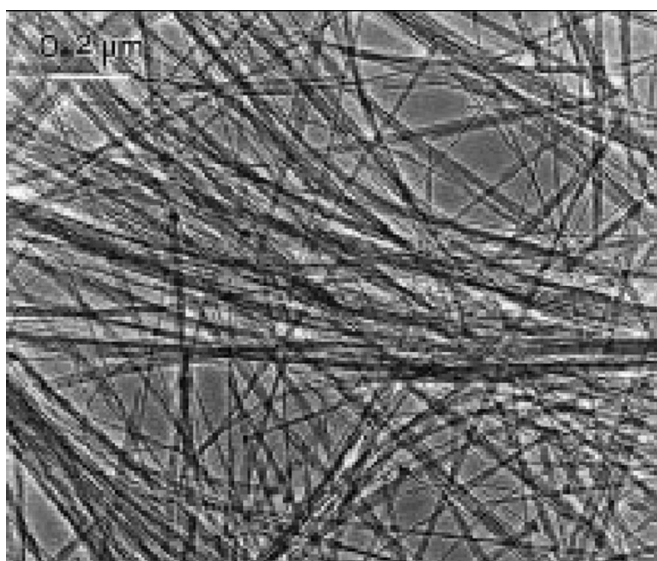


Obr. 2 Jednostranně uzavřená SWCNT [1]

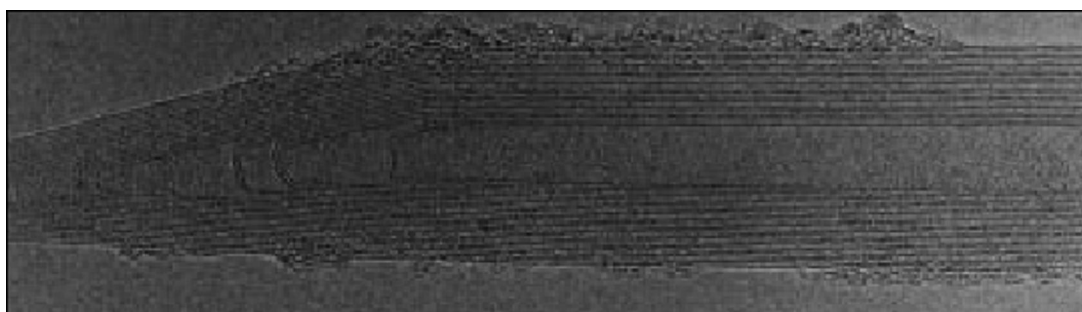


Obr. 3 Zakřivení plochy SWCNT vlivem přítomnosti pětiúhelníku [1]

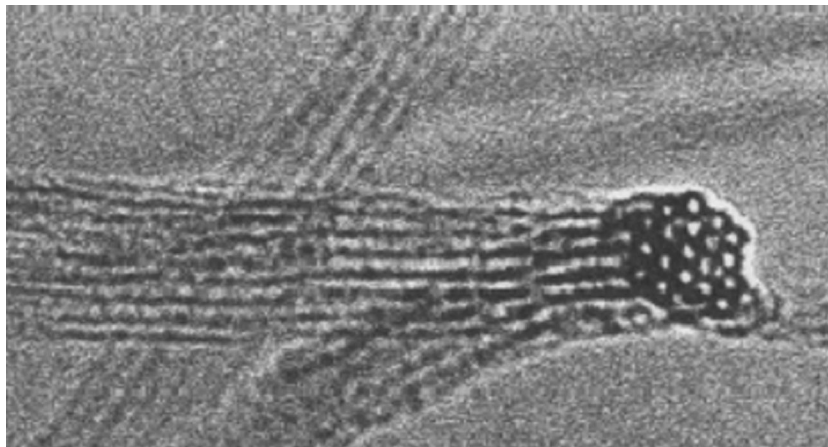
Obrázek 4-7 zachycuje snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu ukazující čisté jednoděnné uhlíkové nanotuby (Obr. 4) společně s několika strukturami vícevrstvých MWCNT (Obr. 5-7) [1].



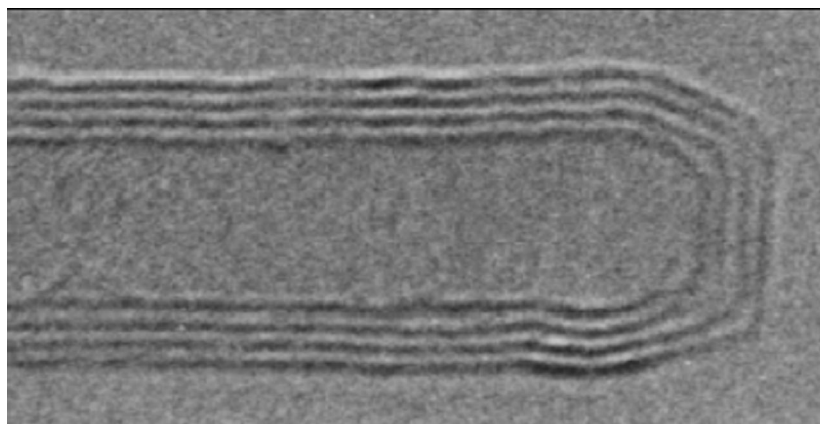
Obr. 4 SWCNT [1]



Obr. 5 MWCNT (fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu) [1]



Obr. 6 MWCNT (fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu) [1]



Obr. 7 MWCNT (fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu) [1]

1.1.1.2 Výroba uhlíkových nanotub

Uhlíkové nanotuby byli poprvé spatřeny na koncích uhlíkových elektrod užitých při elektrickém obloukovém výboji při výrobě fullerenu [15]. Na povrchu katody byl nalezen uhlíkový prach, který představoval MWCNT. Později byly podmínky optimalizovány, aby vznikaly částice dlouhého cylindrického tvaru. Typický nános vznikl na katodovém povrchu při odpařování během obloukového výboje mezi čistými uhlíkovými elektrodami při tlaku 500 torr, napětí 20 V a proudu 50-100A. Výtěžek závisel na stabilitě oblouku a také na podmínkách.

Existují 3 způsoby výroby: a) katalytickou chemickou depozicí par uhlíku (CVD – chemical vapor deposition), b) laserovým odpařováním a c) elektrickým obloukem. Každá z těchto metod produkuje CNT rozdílných vlastností, které závisí i na podmínkách dané metody.

- a) CVD metoda, tedy metoda katalycké chemické depozice par uhlíku, se vyznačuje hlavně možnostmi produkce vysokého množství tub za relativně nízké náklady [15].
- b) Laserové odpařování je metoda přípravy SWCNT, při které je možné dosáhnout vysoké čistoty produktu (méně než 10% nečistot) [15].
- c) Rozklad uhlovodíkového plynu pomocí kovových katalyzátorů lze využít k produkci uhlíkových nanotub. Tato metoda se vyznačuje lepší strukturální dokonalostí [15].

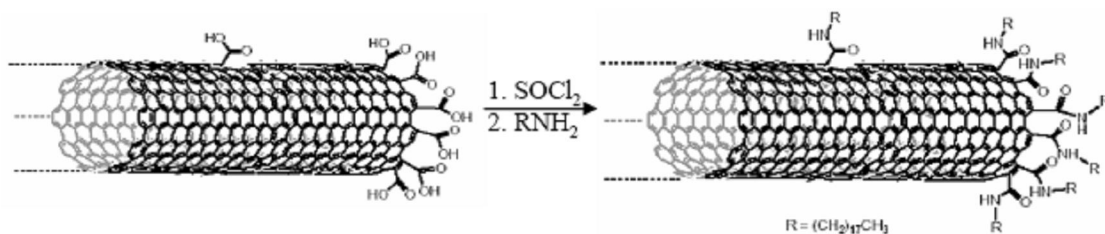
1.1.1.3 Modifikace uhlíkových nanotub

Přidáváním CNT do různých matic přináší možnost uplatnění v konstrukci nanokompozitů s výjimečnými vlastnostmi. Mezi tyto vlastnosti patří zvýšená elektrická a teplotní vodivost, vysoká mechanická pevnost aj. Důležitým faktorem při použití nanokompozitů na bázi CNT je jejich homogenní dispergace v celém objemu polymerní matrice [16]. Nanotuby mezi sebou velmi silně interagují díky van der Waalovým silám, které pak zapříčiňují shlukování se do aglomerátů [1].

Zpracování a výroba tub je limitována nerozpustností v mnoha běžně používaných rozpouštědlech. Ve své podstatě jsou nanotuby chemicky nereaktivní systém. Funkcionalizace povrchu umožnila další rozvoj aplikací CNT/polymerních kompozitů. Lze ji rozdělit na kovalentní a nekovalentní funkcionalizaci. Kovalentní je reakcí mezi uhlíkovými atomy nanotub a různými molekulami (kyselin a zásad). Nekovalentní je založena na van der Waalových silách, do které patří funkcionalizace pomocí tenzidů, či různých typů polymerů [17].

Uhlíkové nanotuby se například promývají v koncentrovaných roztocích HNO_3 , H_2SO_4 nebo HCl [2, 3]. Siu-Ming Yuen a další [4] srovnávali vliv použití kyselin a zásad na MWCNT. Pro funkcionalizaci kyselinou použili H_2SO_4 a HNO_3 v poměru 3:2. Nanotuby byly míchány s kyselinami při 50°C po dobu 24 hodin. Poté byly MWCNT promyty destilovanou vodou, zfiltrOVány a vysušeny. Modifikace zásadou probíhala tak, že předpřipravené tuby funkcionalizované kyselinou (MWCNT-COOH) byli rozpuštěny v etanolu a v roztoku etyléndiamin, dicyklohexyl karbodiimid a MWCNT v hmotnostním podílu 20:20:1. Směs byla míchána a po 24 hodin sušena při pokojové teplotě. U tub připravených první metodou zjistili, že použití kyseliny má za následek tvoření defektů na tubách a tím se snižuje elektrický odpor. Modifikace zásadami redukuje elektrický odpor více, než při modifikaci kyselinou, avšak bylo u této metody zjištěno, že i když jsou tuby zkrouceny a zapleteny, jsou lépe homogenněji rozptýleny než tomu bylo při pou-

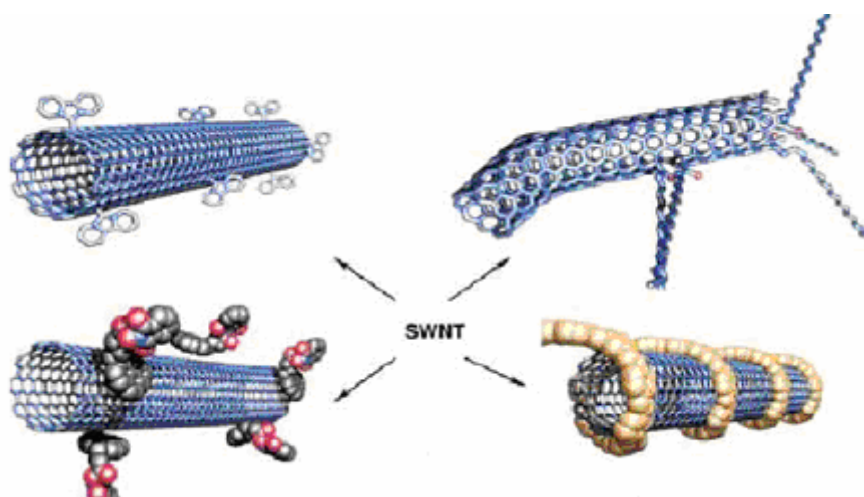
žití kyselin. Na obr. 8 [1] je znázorněna částečná funkcionalizace skeletu pomocí koncentrované HNO_3 , u této oxidace dochází k navázání karboxylové skupiny na konce jednotlivých tub.



Obr. 8 Funkcionalizace konců SWCNT pomocí derivátů karboxylových kyselin [1]

Naproti tomu funkcionalizaci pomocí tenzidů zkoumal Mičušík ve své disertační práci [5], kde použil různé typy tenzidů a zkoumal vliv na dispergaci. Použil, jak aniontových tenzidů (DBSA – kyselina dodecylbenzen sulfonová, PEGSO₃H – polyethylénglykol disulfát), tak kationtových tenzidů (CTAB – cetyltrimethyl amónium bromid) i jejich kombinaci. Určité množství CNT rozdispergoval v různých typech surfaktantů za pomoci ultrazvuku, ve kterém probíhala sonifikace po dobu 1 hodiny. Zjistil optimální molární poměr CTAB:DBSA (1:1), kdy se vytvořily micely a interakce alkylových řetězců s povrchem byla nejlepší pro modifikaci CNT. Nejlepší vodivost kompozitu s PP matricí byla dosažena s použitím tenzidů CTAB/DBSA také v poměru 1:1. Autor [5] uvedl, že při 1,6 hm% plnění takto upravených nanotub, dosáhl vodivosti v polypropylénové matrici $1,05 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$.

Dalším způsobem je funkcionalizace pomocí polymerů [6]. Principem této funkcionalizace je narušení silných van der Waalsových interakcí. Různé modifikace povrchu nanotub znázorňuje obr. 9 [1].



Obr. 9 Chemická modifikace SWCNT [1]

K chemické funkcionalizaci lze využít působení plazmy na povrch CNT, přes které se pak mohou kovalentně navázat funkční skupiny [5].

Nanotuby jsou v této době již běžně dostupné materiály, ovšem jejich cena je stále vysoká. Další faktem který ovlivňuje široké využití, je dosavadní neschopnost dosáhnout stejné formy, co se týká délky, šířky, počtu vrstev a pod. Vždy se jedná o směs, která má různé parametry [1].

1.2 Silikonová matrice

Při výrobě kompozitů plněných nanotubami se používají nejčastěji matrice typu polyetylenu (PE), polykarbonátu (PC), ale také polyimidu (PI) a dalších [4]. Hodně prací bylo publikováno o kompozitech s PE matricí [18, 19]. T. Mc Nally a kolektiv [19] připravili kompozit uhlíkových nanotub s PE matricí, Pötschke a další [20] vyvinuli kompozit na bázi CNT s PC matricí. Méně prozkoumané je užití silikonového kaučuku. Tyto kaučuky jsou známé možnostmi aplikací v širokém rozmezí teplot.

Silikonové kaučuky mají ve svém hlavním řetězci vazbu Si-O-. Monomerem pro přípravu silikonových kaučuků jsou cyklické siloxany, které polymerují za přítomnosti silných kyselin, nebo zásad.

V nevulkanizovaném stavu jsou bezbarvé, často tekuté, po vulkanizaci pružné. Tyto elastomery se vyznačují vysokou tepelnou odolností a vysokou ohebností za nízkých teplot. Teplota použití pro dlouhodobé aplikace je přibližně do 205°C, krátkodobě mohou být použity do 400°C. Běžný teplotní rozsah pro použití silikonových kaučuků je od - 60°C do 180°C. Jsou odolné proti povětrnosti a ozonu. Ke kladným vlastnostem toho materiálu patří výborné elektroizolační vlastnosti. Odolnost proti kyselinám a zásadám není dobrá. Nevýhodou tohoto materiálu je také vysoká cena. Mezi nejčastější použití patří medicínské aplikace, elektroizolace, letectví a kosmonautika [21, 22, 23].

1.3 Tenzidy

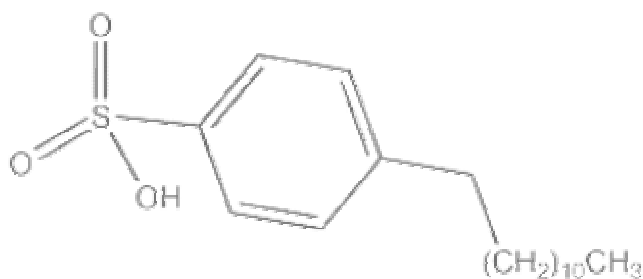
Uhlíkové nanotuby, díky svému polárnímu charakteru, mají tendenci se shlukovat do agregátu. Staticky přilnou jedna k druhé a tím snižují homogenní dispergaci plniva v polymerní matrici. Místo agregátu je potenciálním místem pro vznik trhliny v kompozitu. Proto je cílem snížení agregace, čili homogenní dispergace s cílem k individualizace nanotub. Nanotuby se funkcionalizují na povrchu, jak bylo popsáno ve stati 1.1.1.3 Modifikace uhlíkových nanotub. V této di-

plomové práci jsem použila funkcionalizaci pomocí povrchově aktivních látek, čili tenzidů. Povrchově aktivní látka má snížit polaritu nanotuby a docílit tak lepší individualizace.

Slovo tenzid pochází z latinského slova *tenere* čili napětí. Tenzidem rozumíme látku, která snižuje povrchové napětí. Tyto vlastnosti tenzidů jsou umožněny jejich chemickou strukturou. Molekula povrchově aktivní látky se skládá ze dvou částí a to části hydrofóbní (lipofilní), která je schopna interagovat s hydrofóbní látkou a části hydrofilní (lipofóbní), která reaguje s látkou hydrofilní. Tenzidy lze rozdělit dle polární skupiny [24, 25] na tenzidy: aniontového, kationtového, neiontového a amfolytického charakteru.

1.3.1 Aniontové tenzidy

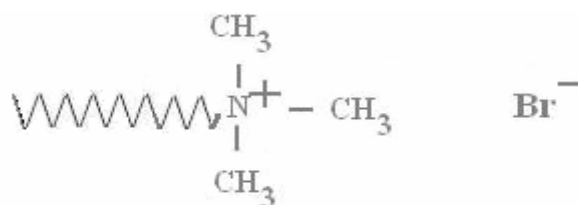
Aniontové tenzidy se rozpadají ve vodné roztoku na kladně nabitě kationty a na záporně nabitě organické anionty. Tvoří asi 55 % celkové světové produkce [25]. Na obr. 10 [26] vidíme strukturní schéma aniontového tenzidu, který je typickým představitelem této skupiny – dodecylbenzen sulfonová kyselina.



Obr. 10 Dodecylbenzen sulfonová kyselina [26]

1.3.2 Kationtové tenzidy

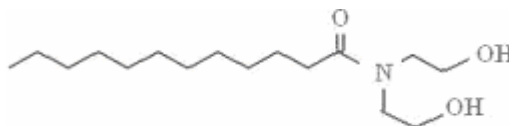
Zástupci těchto povrchově aktivních látek tvoří ve vodném prostředí kladně nabitě organické kationty. Anionty jsou nejčastěji anorganického charakteru. Kationtové tenzidy zahrnují cca 10 % světové produkce [25]. Do této skupiny tenzidů patří např. cetyltrimethyl amónium bromid, který je zachycen na obr. 11 [25].



Obr. 11 Cetyltrimethyl amónium bromid [25]

1.3.3 Tenzidy neiontového charakteru

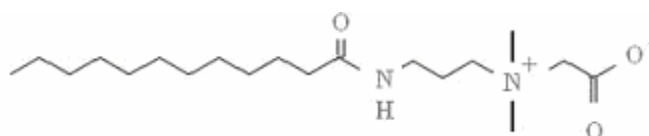
Tyto povrchově aktivní látky se ve vodném roztoku nerozdělují na kladně a záporně nabitě částice. Rozpustnost ve vodě probíhá v důsledku přítomnosti polárních skupin v molekule (-OH, -NH₂, atd.). Tvoří cca 30 % produkce ve světě [25]. Obr. 12 Cocamide DEA (N, N-bis(hydroxyethyl) amid mastných kyselin kokosového oleje) [25] zachycuje zástupce této skupiny tenzidů.



Obr. 12 Cocamide DEA [25]

1.3.4 Tenzidy amfolytického charakteru

Zástupci této kategorie obsahují ve své molekule alespoň jedno kationtové centrum (bazická skupina) a alespoň jedno aniontové centrum (kyselá skupina). Využití těchto tenzidů je cca 5 % produkce ve světě [25]. Obr. 13 Cocamidopropyl betain (N-dimethyl-2-[(1-oxoalkyl)amino]propylamonium, alkyl odvozen od mastných kyselin kokosového oleje) zachycuje amfolytický tenzid [25]. V jeho molekule se vyskytují kladně i záporně nabitě částice a podle pH prostředí převládá buď jeden nebo druhý.



Obr. 13 Cocamidopropyl betain [25]

Pro povrchovou aktivitu nachází tenzidy uplatnění jako hlavní složka pracích a čistících prostředků užívaných v domácnosti, ale také v průmyslové výrobě textilu. Při výrobě a zpracování plastů našli využití jako emulgátory a antistatické prostředky [24, 25].

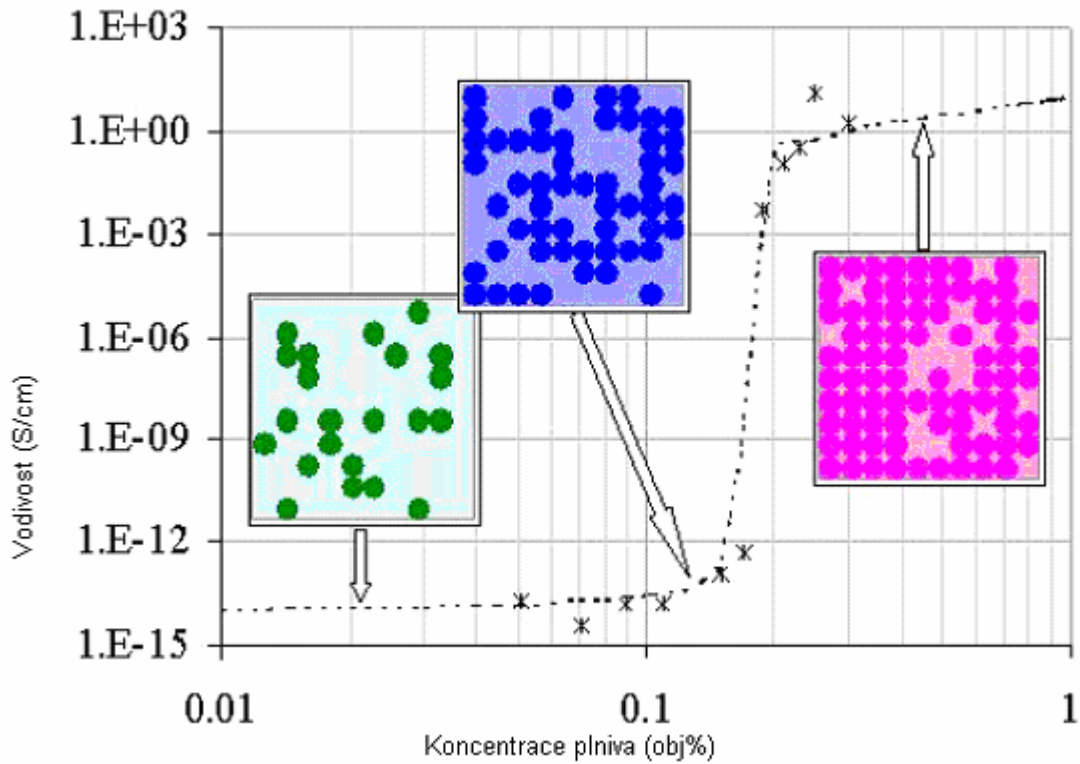
2 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ

S postupnou zvyšující se tendencí použití plastů v oblasti elektroniky a elektrotechniky vstoupá poptávka po nových materiálech vhodných pro tyto účely. Výzkum zahrnuje modifikaci již známých plastů pomocí plnění, kopolymerace atd. Dále také zkoumá technologie zpracování - nové zpracovatelské stroje, formy, způsoby polymerace apod.

Polymery v oblasti elektroniky a elektrotechniky našly uplatnění jako: ochranné materiály, dielektrika (izolanty), konstrukční plasty, elektricky vodivé materiály pro antistatické účely a jiné [27].

2.1 Perkolační teorie

Perkolační teorie popisuje souvislost mezi vodivostí a koncentrací plniva náhodně rozptýlených vodivých částí v nevodivé matici [5]. Perkolační teorie přináší možnost studia neuspořádaných struktur a objektů složitých, nepravidelných tvarů (amorfni látky, příměsové polovodiče, polymery atd.). Převážná část polymerů patří do skupiny izolantů. Izolantem se rozumí takový materiál, u kterého pravděpodobnost přenosu náboje mezi dvěma vodivými místy klesá se šířkou vrstvy mezi nimi. Přenos proudu je závislý na existenci řetězce, který je tvořen vodivými částicemi. Perkolační teorie se zabývá výpočtem pravděpodobnosti vytvoření vodivé cesty. Perkolačním prahem je pak nazvána minimální koncentrace plniva, při které dochází k vytvoření první vodivé cesty, přes celý objem měřeného materiálu [12]. Na obr. 14 vidíme závislost elektrické vodivosti na koncentraci plniva [28].



Obr. 14 Závislost měrné elektrické vodivosti na koncentraci plniva [28].

2.1.1 Oblast pod perkolačním prahem

Při objemovém podílu, který je menší než kritický, je vodivost kompozitního materiálu funkcí pomalu se měnící, jejíž hodnoty se přibližují hodnotám čisté matrice [12]. Vzdálenosti mezi částicemi jsou velké a přenos náboje není možný. Vodivost se s rostoucí koncentrací zvyšuje jen mírně. Při nízké koncentraci plniva se nevytvoří vodivá cesta [5]. Vodivost kompozitu se pak řídí vztahem 1 [12]:

$$\sigma_c = \sigma_m (v_{\text{kritické}} - v_f)^{-q} \quad (1)$$

kde

$v_{\text{kritické}}$ kritický objemový podíl při perkolačním prahu

v_f objemový podíl plniva

q kritický exponent pod oblastí perkolačního prahu

2.1.2 Oblast perkolačního prahu

V oblasti perkolačního prahu prudce roste počet kontaktů mezi částicemi plniva už s velmi malým nárůstem koncentrace plniva. Při postupném zvyšování podílu vodivého materiálu, dochází ke kritickému objemu plniva, kdy hodnota vodivosti skokem vzroste téměř na hodnotu vodivosti čistého plniva [29] platí, že:

$$\sigma_c = \sigma_f (\sigma_m / \sigma_f)^s \quad (2)$$

kde

σ_m vodivost matrice (S/cm)

s kritický exponent pro oblast perkolace

Hodnotu perkolačního prahu ovlivňuje: distribuce a tvar plniva, interakce mezi plnivem a matricí. Vodivá cesta je tvořena částí plniva, které je vzájemně v kontaktu, nebo je odděleno malými mezerami. Výsledkem je prudký nárůst vodivosti [5].

2.1.3 Oblast nad perkolačním prahem

Dle perkolační teorie se kompozitní materiály nad oblastí perkolačního prahu řídí vztahem

$$\sigma_c = \sigma_f (p - p_c)^t \quad (3)$$

kde

σ_c, σ_f vodivost kompozitu, resp. plniva (S/cm)

p pravděpodobnost nalezení vodivé fáze nad kritickou koncentrací

p_c kritická či prahová pravděpodobnost nalezení vodivé fáze

t kritický exponent pro oblast nad perkolačním prahem

Obvykle se předpokládá, že kritický exponent t nezávisí na typu perkolace, ale jen na dimenzi (2D, 3D) [12].

2.2 Elektrická vodivost uhlíkových nanokompozitů

Existují tři faktory, které mají vliv na perkolační práh uhlíkových nanokompozitů. Jsou to: dispergace, štiřlostní poměr a uspořádaní. Větší štiřlostní poměr a menší rozměry nanotub vedou k zlepšení elektrické vodivosti při nižší koncentraci plniva [30].

Bassil a další [31] použily kyselinu palmitovou pro lepší dispergaci SWCNT v epoxydové pryskyřici. Zjistili, že při obsahu 0,4 hm. % SWCNT byla dosažena $\sigma_{AC} = 11 \times 10^{-6}$ S/cm. Když se štiřlostní poměr zvětšuje, snižuje se koncentrace potřebná k dosažení perkolačního prahu a s větším uspořádaním se snižuje hodnota elektrické vodivosti [30].

2.2.1 Ovlivnění perkolace způsobem výroby kompozitu

Na zvolené technologii způsobu výroby závisí uspořádaní nanotub v polymerní matrici. V tabulce 1 jsou srovnány hodnoty perkolačních prahů a různé typy technologií výroby uhlíkových nanokompozitů .

Gullon a další [32] míchali MWCNT a PP pomocí Haake rheometru a dosáhli perkolačního prahu při plnění 2 hm. % ($\sigma = 10^{-7}$ S/cm).

Satapathy a kolektiv [7] se zabývali mícháním MWCNT v polykarbonové matrici. Nejprve zamíchali tuby s PC ve vytlačovacím stroji, směs nadále zpracovávali na hnětacím stroji. Připravené kompozitní granule následně vylisovali. Při měření elektrických vlastností zjistili, že při obsahu 2 hm. % plnění se stává kompozit vodivým ($\sigma = 10^{-2}$ S/cm).

Villmow a další [8] použili pro výrobu nanokompozitu vstřikování. Kompozit byl složen z MWCNT a PC. Při plnění 2 hm. % byl vnitřní odpor roven 10^{13} Ω /cm a při plnění 5 hm. % byl 10^{10} Ω /cm. Metoda TEM ukázala, že vysoká vstřikovací rychlost v kombinaci s nízkou teplotou při míchání vedla k vysoce orientovanému povrchu s dobrou dispergací nanotub, která zapříčinila izolování nanotub a tak zabránila kontaktů mezi nimi.

Tab. 1 Závislost hodnoty perkolačního prahu na způsobu výroby kompozitu

Matrice	Plnivo	Technologie zpracování	Plnění při dosažení perk. prahu	Ref.
PC (N)	MWCNT	vytlačování granulí → lisování	1-2 hm. % = $10^2 \Omega / \text{cm}$	[7]
PC (N)	MWCNT	vstřikování	2 hm. % = $10^{13} \Omega / \text{cm}$	[8]
PC (N)	MWCNT	vstřikování	5 hm. % = $10^{10} \Omega / \text{cm}$	[8]
PE (N)	MWCNT	dvoušnekový vytlačovací stroj	7,5 hm. % = $10^4 \Omega / \text{cm}$	[19]
PP (N)	MWCNT	míchací rheometr	2 hm. % = $10^2 \Omega / \text{cm}$	[32]
PC (N)	MWCNT	oscilační rheometr	2 hm. % = $10^3 \Omega / \text{cm}$	[33]

Pozn.: (N) nepolární polymer

2.2.2 Ovlivnění perkolace způsobem funkcionalizace a výroby kompozitu

Kagbo Lu a další [34] použili k funkcionalizaci MWCNT aniontového tezidu sodium dodecyl sulfátu (SDS). Nejprve sonifikovali tuby a SDS, potom směs míchali s PP latexem a vylisovali vzorky. Jak ukazuje tab. 2 dosáhli, při měření elektrické vodivosti, velmi nízkého perkolačního prahu a to 0,3 hm. % obsahu MWCNT v PP matrici.

Guang-Xin Chen a kolektiv [35] připravili kompozity MWCNT v silikonové matrici. Tuby funkcionalizovali dvěma způsoby. MWCNT-COOH a MWCNT-APS. Pomocí kyseliny a pomocí APS (APS - 3-aminopropyltriethoxysilan). MWCNT-APS připravily tak, že tuby upravené kyselinou nechali reagovat s nadbytkem SOCl_2 za vzniku MWCNT-COCl. Dále pak proběhla reakce s APS při 120°C po dobu 12 hodin. Po promytí a filtraci byl filtrační koláč vysušen. Samotný kompozit byl připraven tak, že funkcionalizované tuby byly rozdispergovány v toluenu pomocí ultrazvuku. V toluenu byla taky rozmíchaná část matrice. Dvě směsi pak smíchaly dohromady a sonifikovaly, následovalo přidání síťovadla a katalyzátoru a jejich mechanické míchání. Při měření elektrického odporu zjistili, že kompozit upravený kyselinou dosáhl hodnoty perkolačního prahu při 1,2 hm. %. U kompozitu funkcionalizovaného APS nedošlo k perkolačnímu prahu, protože nanotuby byly izolované od sebe vrstvou SiO_2 .

Tab. 2 Závislost funkcionalizace a technologie zpracování na perkolačním prahu

Matrice	Plnivo	Funkcionalizace	Technologie zpracování	Plnění při dosažení perk. prahu	Ref.
PP (N)	MWCNT	SDS	sonifikace → mechanické míchání	0,3 hm. %	[34]
Q (N)	MWCNT	COOH	sonifikace → mechanické míchání	1,2 hm. % ($10^8 \Omega / \text{cm}$)	[35]
Q (N)	MWCNT	APS	sonifikace → mechanické míchání	nevodič ($10^{16} \Omega / \text{cm}$)	[35]
Q (N)	MWCNT	7-octenyl trichlorsilan	mechanické míchání	nevodič	[36]

Pozn.: (N) nepolární polymer, Q silikonový kaučuk

3 DIELEKTRIKA

Dielektrikum (z řeckého dia = skrz) zavedl roku 1839 M. Faraday, aby se dala označit látka, skrze kterou může procházet elektrické pole. Náboje v dielektriku jsou víceméně vázány a nemohou se vlivem elektrického pole pohybovat tak jako je tomu u vodičů. Bez speciálních úprav se prakticky všechny polymerní materiály chovají jako nevodiče [12]. Polymerní látky se chovají jako dielektrika elektricky polarizovatelná a to různě dle toho zda jde o elektrické pole stejnosměrné, nebo střídavé [37].

3.1 Polarizace dielektrika

Přestože dielektrikum neobsahuje žádné volné elektrické náboje a jeví se navenek jako neutrální, je složeno z velkého množství částic, které vázaný elektrický náboj obsahují (např. atomy, molekuly, ionty apod.). Vnější elektrické pole může na tyto částice působit, čímž je ovlivňováno rozložení elektrického náboje v dielektriku. Změněné rozložení nábojů pak zpětně ovlivňuje působící pole. Chování dielektrika ve vnějším elektrickém poli udává komplexní permitivita, ($\epsilon^* = \epsilon_r - i\epsilon''$). Reálná část ϵ_r zvaná též relativní permitivita (dielektrická konstanta) vyjadřuje poměr kapacity kondenzátoru s dielektrikem a s vakuem. Imaginární část ϵ'' souvisí s dielektrickými ztrátami potažmo elektrickou vodivostí [38].

Vložení dielektrika do elektrického pole nastává jev, který se nazývá **polarizace dielektrika** [39]. Polarizace dielektrika může mít různý mechanismus:

- a) posuv elektronů vůči kladným jádrům tzv. elektronová polarizace
- b) vzájemný posuv atomů v molekule tzv. atomová polarizace

V praxi se vyskytují navzájem. U polárních dielektrik se ještě může uplatnit

- c) natočení dipólů ve směru elektrického pole tzv. orientační polarizace [37]

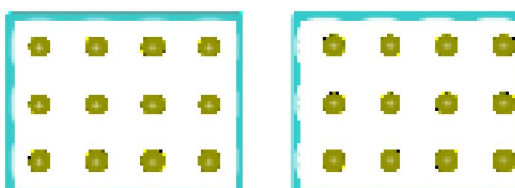
U heterogenních systémů je dominantní polarizace na mezifázovém rozhraní

- d) akumulace nosičů náboje na mezifázovém rozhraní u heterogenních systémů se nazývá mezifázovou polarizací [40]

Podle způsobu, kterým dochází k polarizaci lze dielektrika rozdělit na nepolární a polární.

3.1.1 Nepochární dielektrikum

Nepochární dielektrika jsou složena z částic (molekul, atomů), jejichž vnitřní uspořádání je takové, že těžiště kladných i záporných elektrických nábojů vzájemně splývají. Pokud se takováto částice ocitne v elektrickém poli, dojde jeho působením ke vzájemnému posunutí těžiště záporných nábojů vzhledem k těžišti kladných nábojů do určité vzdálenosti, což způsobí, že nepochární částice se stane elektrickým dipólem s momentem, to je patrné na obr. 15 [39]. Elektrický dipól se v elektrostatickém poli natočí tak, aby ležel ve směru intenzity vnějšího pole. Polarizace nepochárních molekul bývá označována jako **atomová** nebo **elektronová**.

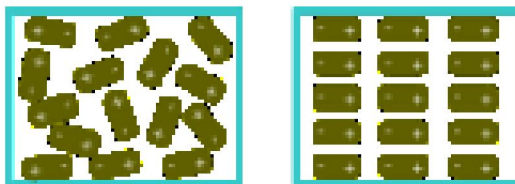


Obr. 15 Nepochární dielektrikum [39]

Mezi dielektrika s nepochárními molekulami patří např. vodík, kyslík nebo dusík. Indukované momenty nepochárních dielektrik jsou velmi malé ve srovnání s vlastními momenty dielektrik polárních.

3.1.2 Polární dielektrikum

Látky polárních dielektrik mají nenulový dipólový moment i bez přítomnosti vnějšího elektrického pole. Částice polárního dielektrika jsou obvykle tvořeny kladnými a zápornými ionty. Ve vnějším elektrickém poli se tyto částice natáčejí do směru elektrického pole a dochází k polarizaci dielektrika obr. 16 [39].



Obr. 16 Polární dielektrikum [39]

Tento druh polarizace se označuje jako **iontová polarizace**, popř. jako **orientační polarizace**, neboť polarizace vzniká orientací dielektrika. Mezi dielektrika s polárními molekulami patří např. voda, amoniak, některé organické molekuly apod. Vlastní dipólové momenty polárních

dielektrik jsou o několik řádů větší ve srovnání s indukovanými momenty nepolárních dielektrik. Orientační polarizace je závislá také na jiných vlivech, především tepelném pohybu částic nebo vzájemné působení částic. To způsobuje, že polarizace dielektrika není nikdy dokonalá, tzn. nikdy nedojde k úplnému natočení všech částic ve směru působícího pole [39].

3.1.3 Heterogenní dielektrikum

V heterogenních materiálech, jako jsou například kompozity, se vyskytuje další typ polarizace, která je způsobená akumulací nosičů náboje na rozhraní dvou fází o různých hodnotách vodivosti. Tato polarizace se nazývá mezifázová polarizace a jelikož žádný materiál není ideálně homogenní lze tento efekt často pozorovat nejen v případě kompozitů. Příkladem může být semikrystalický materiál, např. polymer, kde k mezifázové polarizaci může docházet na rozhraní krystalické a amorfní fáze. Tento typ polarizace je dominantní v případě kompozitů obsahující vodivé plnivo [40].

4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je navrhnout a realizovat způsob funkcionalizace k dosažení individualizace mnohostěnných uhlíkových nanotub a připravit polymerní kompozity s různou koncentrací plniva v silikonové matrici.

Funkcionalizaci nanotub lze provést pomocí povrchově aktivních látek a to aniontového tenzidu DBSA (kyseliny dodecyl benzensulfonové) a kationtového tenzidu CTAB (cetyltrimetyl amónium bromidu) v různých poměrech. Pomocí mikroskopické analýzy vyhodnotit nejlepší postup funkcionalizace nanotub.

Úkolem je také studium vlivu měrné elektrické vodivosti v závislosti na koncentraci plniva, dále pak stanovit dielektrické parametry v závislosti na frekvenci při změně koncentrace nanotub.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ MATERIÁLY

5.1 Silikonová matrice

Sylgard® 184

Čirý, středně viskózní kapalný elastomer Míchací poměr složky A:B = 10:1
Vytvrzení: od 25° C, max. do 150° C Použitelnost v rozmezí od -55 °C do +200 °C
Fyzikální a elektrická stabilita širokém rozmezí teplot, vlhkosti a frekvence
Samozhášecí, dobrá mez pevnosti v tahu, dobrá odolnost proti radiaci Po-
užití: zalévání a zapouzdřování (ochrana proti vnějšímu prostředí pro moduly, relé, apod.) Vý-
robce: Dow Corning [21].

5.2 Uhlíkové nanotuby

MWCNT-2040 – mnohostěnné uhlíkové nanotuby

Rozsah průměru: 20-40 nm Délka: 5-15 μm
Čistota: ≥ 95 % Obsah popelu: ≤ 0,2 hm%
Specifický povrch: 40-300 m²/g Amorfni uhlík: < 3 %
Metoda výroby: CVD
Výrobce: Conyuan Biochemical Technology Co. LTD.

5.3 Tenzidy

Kyselina dodecylbenzensulfonová C₁₈H₃₀O₃

aniontový tenzid Mw = 326,49 g/mol výrobce: Fluka

Cetylrimethyl amónium bromid C₁₆H₃₃NCH₃

kationtový tenzid Mw = 364,46 g/mol výrobce: Fluka

5.4 Rozpouštědlo

Aceton C_3H_6O

Skupenství (při 20 °C) : kapalina

Mw = 58,08 g/mol

Barva : bezbarvá

Zápach : charakteristický acetonový

Bod vzplanutí (° C) : -18

Teplota vznícení (° C) : 465

Teplota samozápalnosti (° C) : 603

Hustota (při 20 °C) : 0,790 g/cm³

6 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ

6.1 Ultrazvuk UP 400s

Výkon 400W

Frekvence 24 kHz



Obr. 17 Ultrazvuk [41]

6.2 Variomag Monotherm

Magnetické míchadlo s ohřevem

Rychlost otáček: 100-1000 ot/min

Napětí: 230 V

Maximální teplota: 300 °C

Hmotnost: 2,5 kg



Obr. 18 Magnetické míchadlo s ohřevem [42]

6.3 Mechanické míchadlo EURO-ST-D

IKA Labortechnik Staufen, Německo

Příkon motoru: 70 W

Rychlost otáček: 60-2000 ot/min

Výkon motoru: 35 W

7 POVRCHOVÁ ÚPRAVA MWCNT POMOCÍ TENZIDŮ

Na základě závěru disertační práce autora Mičušíka [5] jsem zvolila k funkcionalizaci MWCNT povrchově aktivních látek DBSA (kyselinu dodecylbenzen sulfonou) a CTAB (cetyltrimethyl amónium bromid). Příprava funkcionalizovaných nanotub proběhla ve spolupráci s Ústavem polymérov, Slovenské akademie vied v Bratislavě. V nadcházejících kapitolách je popsán proces funkcionalizace nanotub, která probíhala s pomocí jednotlivých tenzidů a dále pak v daných poměrech.

7.1 Funkcionalizování nanotub s pomocí DBSA a CTAB v poměru 1:1

vz. 1,2

a) postup:

Do 400 ml kádinky jsem navázila vypočtené množství tenzidů DBSA a CTAB poté jsem přidala 200 ml destilované vody a míchala magnetickým míchadlem 15 minut. Následovalo navážení 2g MWCNT do 500 ml kádinky, přidání 200 ml destilované vody a připravené směsi složené z tenzidů DBSA, CTAB a 200 ml destilované vody. Tato směs byla míchána magnetickým míchadlem po dobu 30 minut. Následně jsem ji přemístila do ultrazvuku UP 400s a nastavila parametry: cyklus 0,7 a amplituda 60% po dobu 50 minut. Poté se směs nechala stát 14 hodin. Po uplynutí této doby byla použita filtrace pomocí Büchnerovy nálevky a odsávací baňky. Po zfiltrování směsi se filtrační koláč promyl 200 ml destilované vody. Filtrační koláč jsem přemístila na Petriho misku, zakryla perforovaným alobalem a dala do sušárny Binder na 14 hodin při 60 °C. Následně jsem vysušený produkt podrtila ve třecí misce.

Pozn.: Vzorek 2 se liší od vzorku 1 v době míchání na magnetickém míchadle směsi MWCNT, H₂O, DBSA a CTAB. Doba byla prodloužena z 30 minut na 60 minut.

Přístroje a pomůcky:

Analytické váhy, kádinky 400, 500 ml, magnetické míchadlo, ultrazvuk UP 400s, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, vodní vývěva, filter Scientific-glass microfibrer filter s velikostí pórů 0,3 µm, Petriho miska, sušárna Binder, pinzeta, stříčka, špachtle, lžička na práškové materiály, alobal, třecí miska a tlouček.

b) výpočet navážky:

Množství tenzidů bylo určeno na 25 hm. % nanotub. Navážka MWCNT byla 2g.

Pro výpočet molárního množství platí následující vztah:

$$n = m/M = m / (M_{\text{DBSA}} + M_{\text{CTAB}}) \quad (4)$$

$$n = 0,5 / (326,49 + 364,46) = 0,723641 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{DBSA}} = n \times M_{\text{DBSA}} = 0,000723641 \times 326,49 = 0,2363 \text{ g} \quad (5)$$

$$m_{\text{DBSA naváž}} = 0,2359 \text{ g}$$

$$m_{\text{CTAB}} = n \times M_{\text{CTAB}} = 0,000723641 \times 364,46 = 0,2637 \text{ g} \quad (6)$$

$$m_{\text{CTAB naváž}} = 0,2644 \text{ g}$$

kde

m_{DBSA} hmotnost tenzidu DBSA

m_{CTAB} hmotnost tenzidu CTAB

M_{DBSA} molární hmotnost DBSA = 326,49 g /mol

M_{CTAB} molární hmotnost CTAB = 364,46 g /mol

n látkové množství v mol

m celková hmotnost tenzidů v g

7.2 Funkcionalizování nanotub s pomocí DBSA

vz. 3

a) postup:

Vypočtené množství tenzidu DBSA jsem navážila do 400 ml kádinky, následovalo přidání 200 ml destilované vody a míchání směsi magnetickým míchadlem po dobu 15 minut. Dále jsem navážila 2 g MWCNT, přidala 200 ml destilované vody a připravenou směs složené z tenzidu DBSA a 200 ml destilované vody. Celková směs byla míchána magnetickým míchadlem. Po uplynutí doby 30 minut byla směs vystavena sonifikaci při parametrech: cyklus 0,7 a amplituda 60 % 50 minut. Po té byla směs nechána odstát 14 hodin a zfiltrována. Filtrační koláč byl prolit 200 ml destilované vody, následně přemístěn na Petriho misku, zakryt perforovaným alobalem a

dán vysušit při 60 °C na 14 hodin. Poté jsem produkt podrtila. Přístroje a pomůcky byly shodné jako v předchozí kapitole.

b) výpočet navážky:

Množství tenzidu DBSA bylo určeno na 25 hm. % nanotub. Navážka MWCNT byla 2g.

Pro výpočet molárního množství platí následující vztah:

$$n = m/M = m / (M_{\text{DBSA}}) \quad (7)$$

$$n = 0,5 / 326,49 = 1,531 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{DBSA}} = n \times M_{\text{DBSA}} = 0,001531 \times 326,49 = 0,4999 \text{ g} \quad (8)$$

$$m_{\text{DBSA naváž}} = 0,5004 \text{ g}$$

7.3 Funkcionalizování nanotub s pomocí CTAB

vz 4

a) postup:

Funkcionalizace nanotub pomocí tenzidu CTAB a použité přístroje jsou shodné s předešlou kapitolou.

b) výpočet navážky:

Množství tenzidu CTAB bylo určeno na 25 hm. % nanotub. Navážka MWCNT byla 2g.

Pro výpočet molárního množství platí následující vztah:

$$n = m/M = m / (M_{\text{CTAB}}) \quad (9)$$

$$n = 0,5 / 364,46 = 1,372 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{DBSA}} = n \times M_{\text{CTAB}} = 0,001372 \times 364,46 = 0,5000 \text{ g} \quad (10)$$

$$m_{\text{DBSA naváž}} = 0,4991 \text{ g}$$

7.4 Vyhodnocení vlivu funkcionalizace na dispergaci nanotub

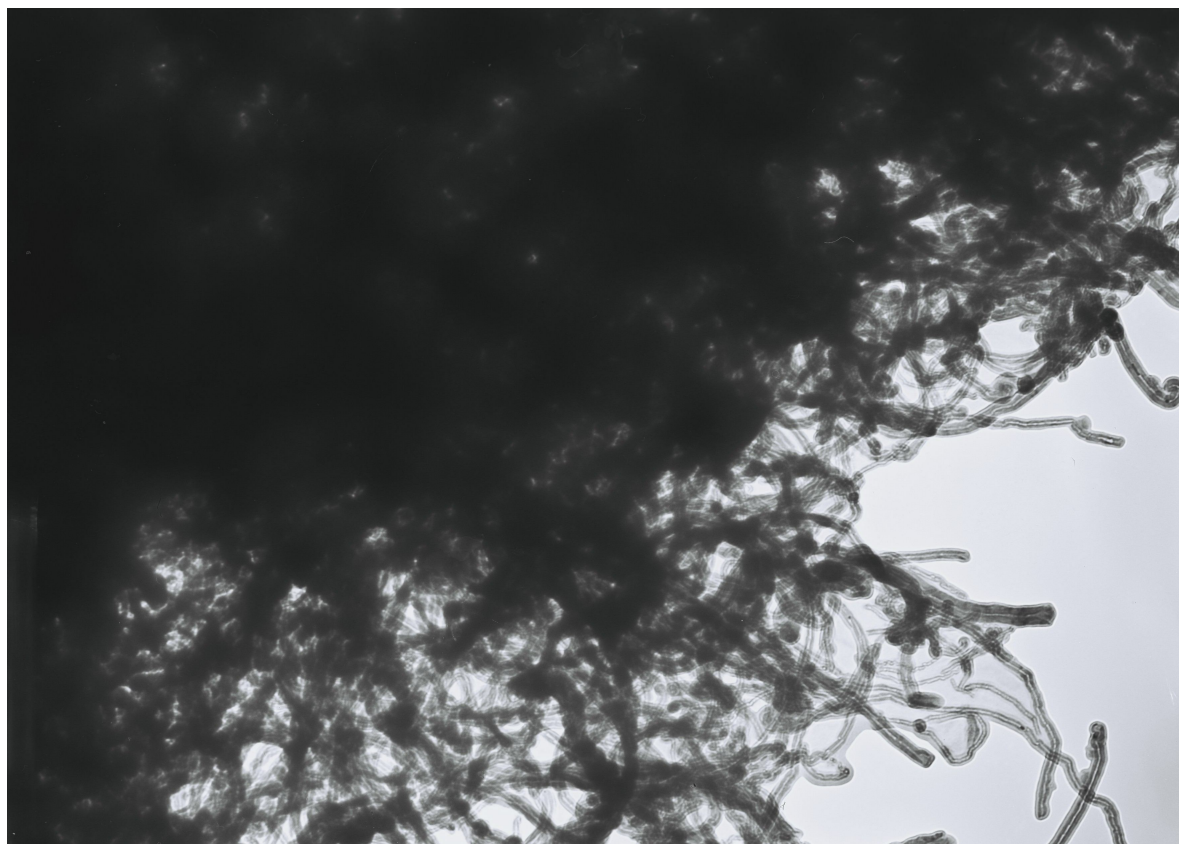
Při ultrazvuku jsem sledovala teplotu vzorků. Jak popisuje tab. 3.

Tab. 3 Teplota směsi po ultrazvuku

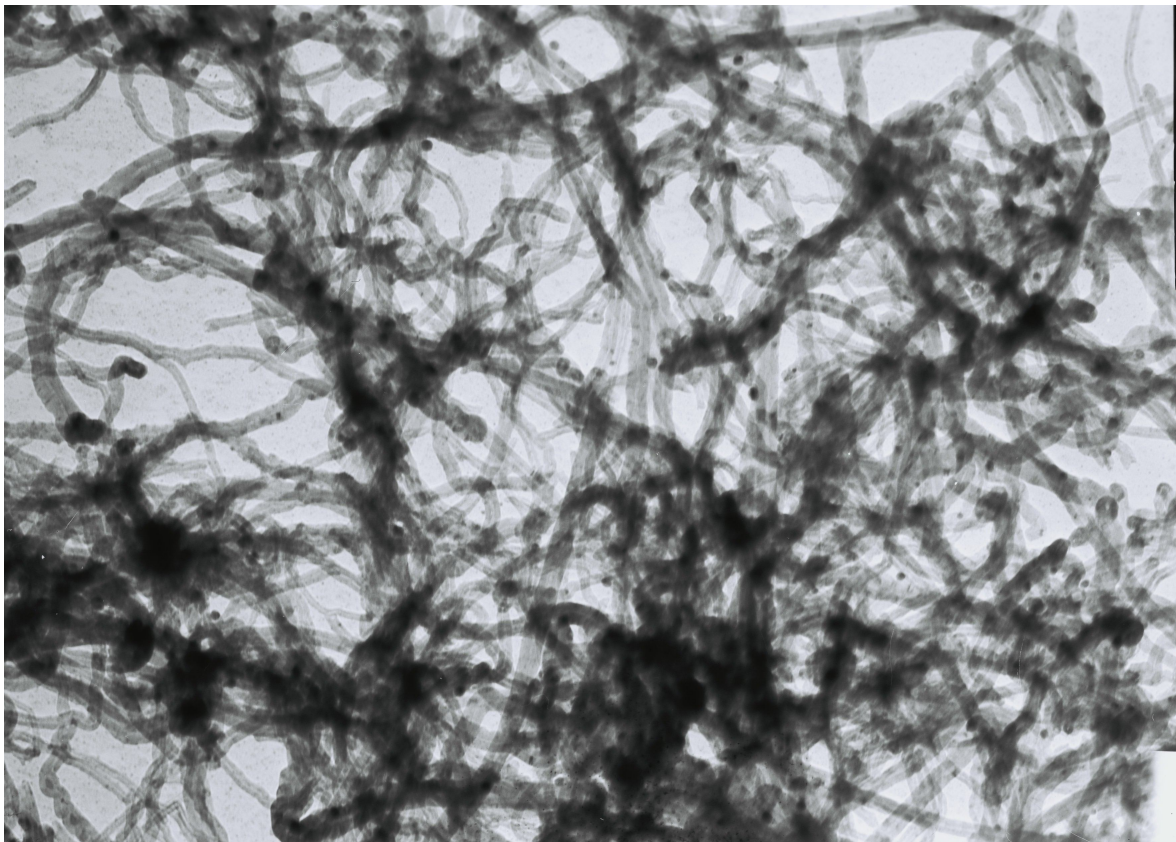
Vzorek	Teplota směsi při ultrazvuku	T (30 min)	T (50 min)
1	MWCNT/DBSA/CTAB	41,5 °C	46,0 °C
2	MWCNT/DBSA/CTAB	*39,5 °C	45,9 °C
3	MWCNT/DBSA	40,2 °C	46,7 °C
4	MWCNT/CTAB	41,7 °C	45,8 °C

Pozn.: * míchání magnetickým míchadlem před ultrazvukem bylo 60 min.

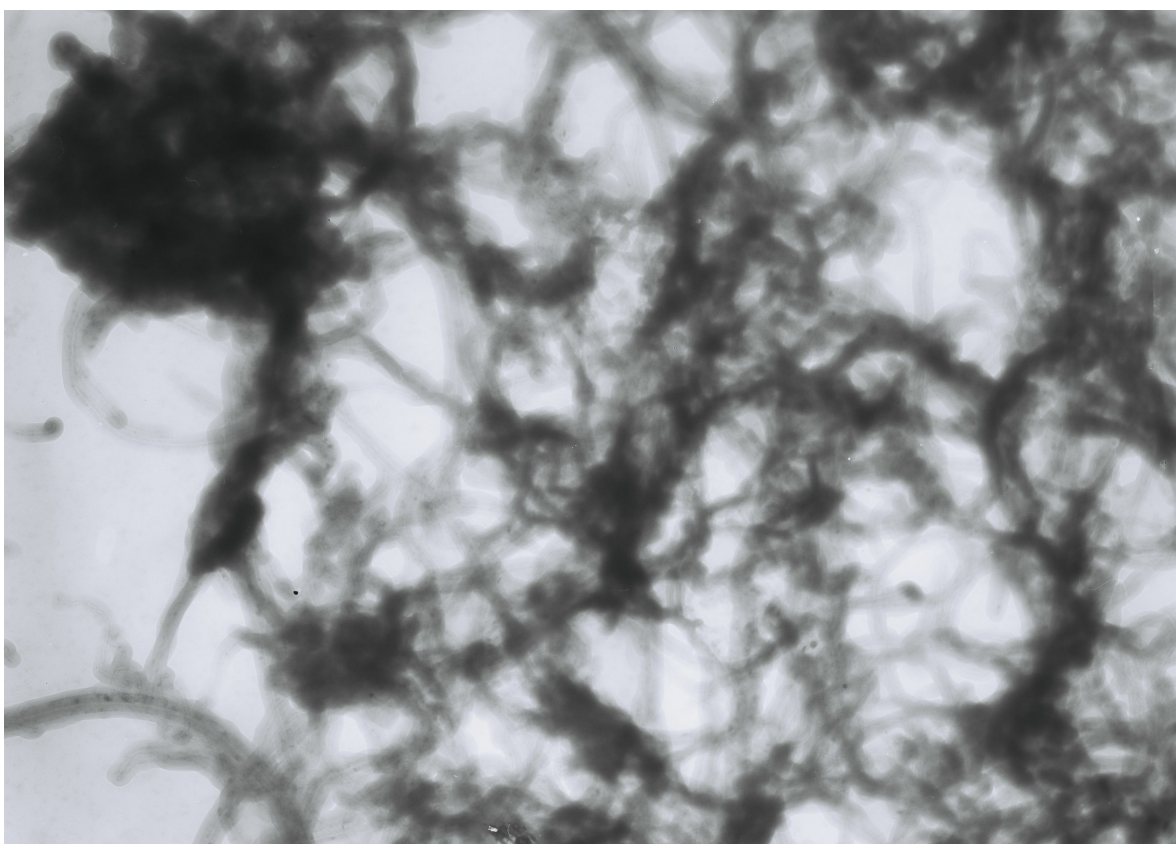
Po 14 hodinách od ultrazvuku (před filtrací) jsem odebrala vzorky na TEM analýzu. Mikroskopické snímky byly pořízeny na Ústavu inženýrství polymerů FT, pod odborným vedením prof. Rybníkáře.



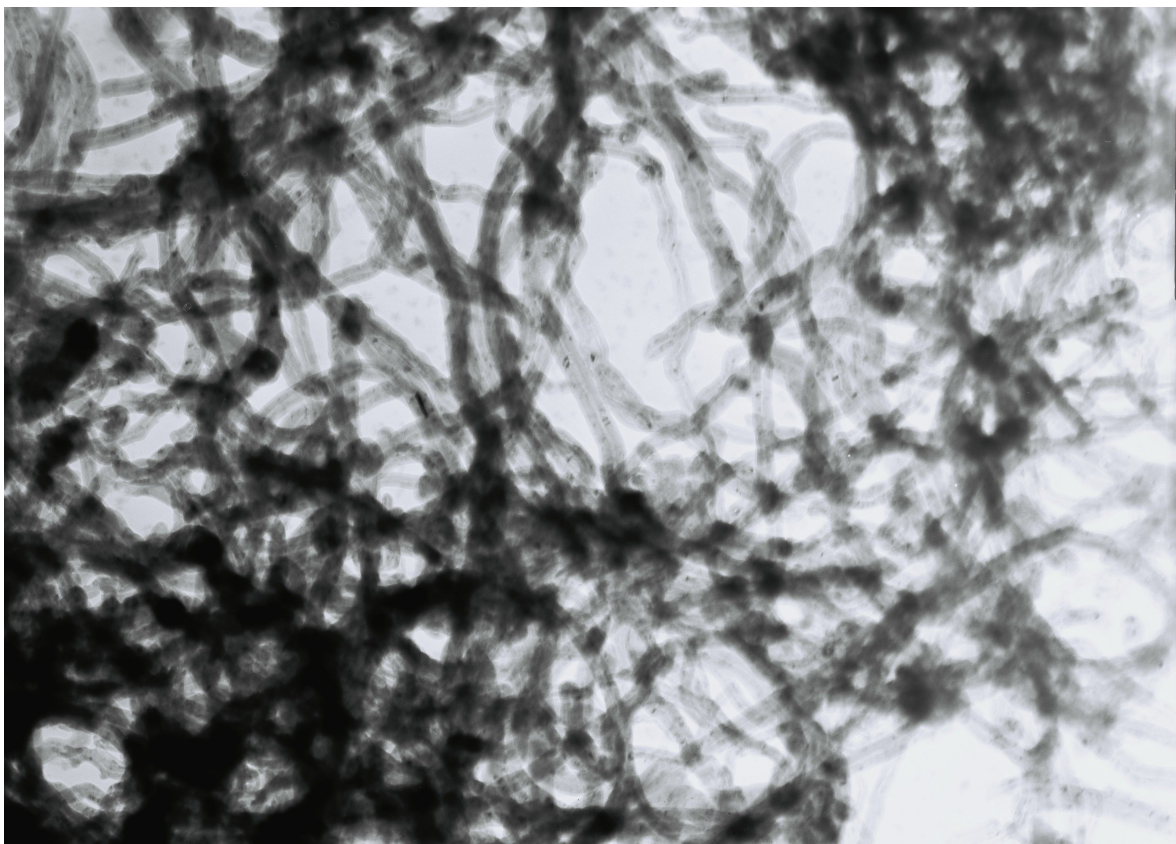
Obr. 19A MWCNT/DBSA/CTAB míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x



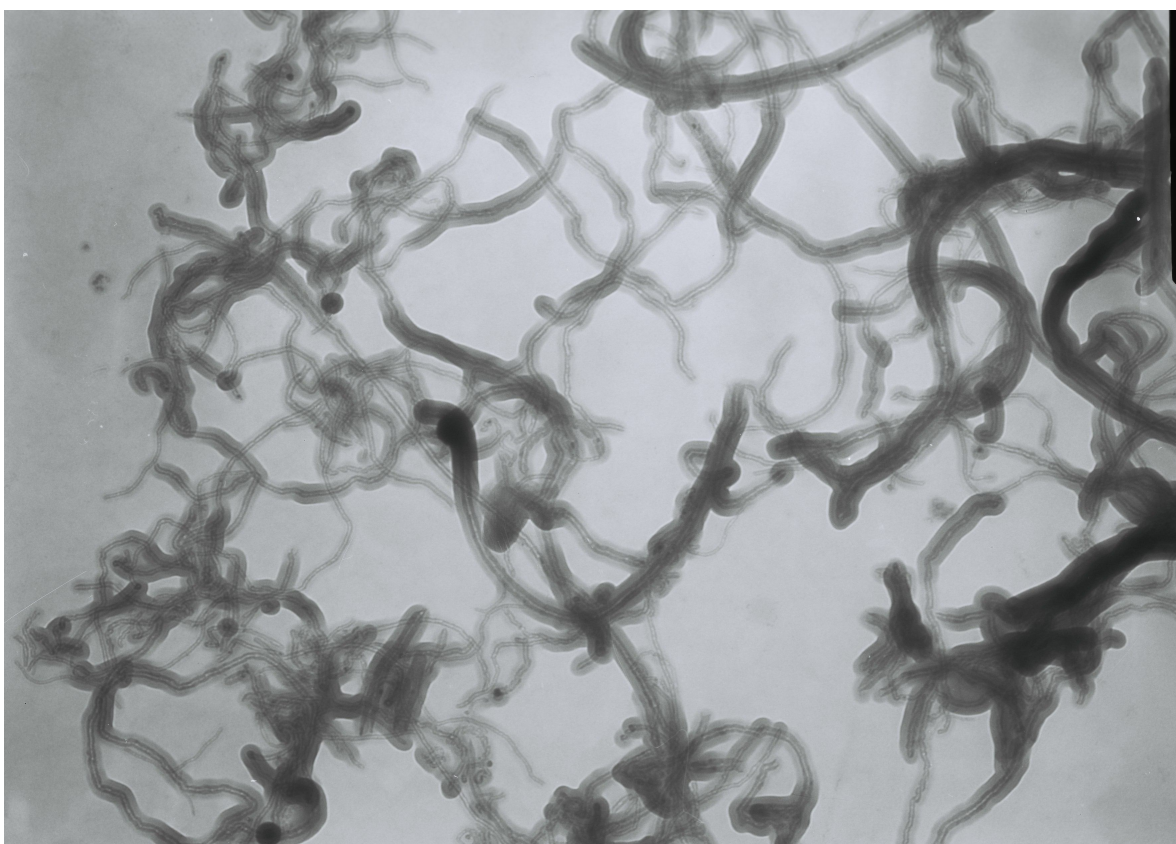
Obr. 19B MWCNT/DBSA/CTAB míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 24 000x



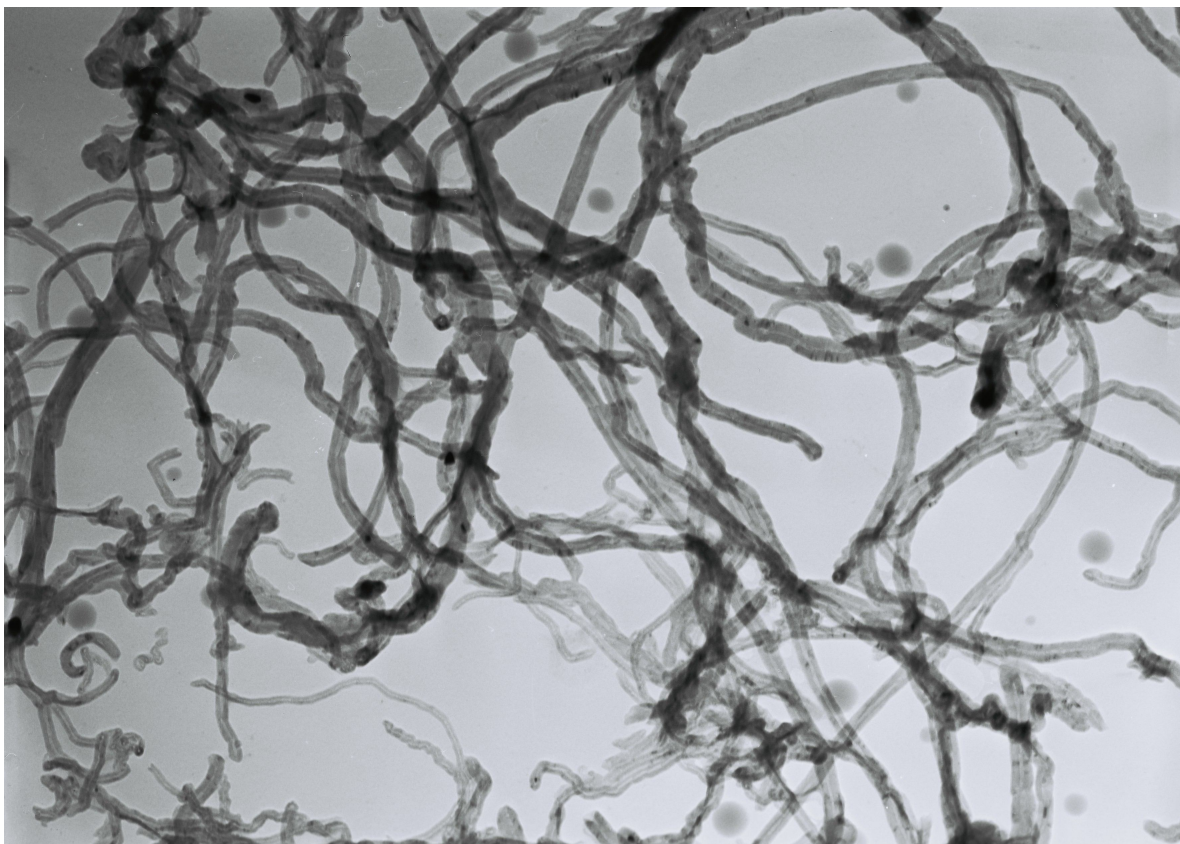
Obr. 20A MWCNT/DBSA/CTAB míchání 60 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x



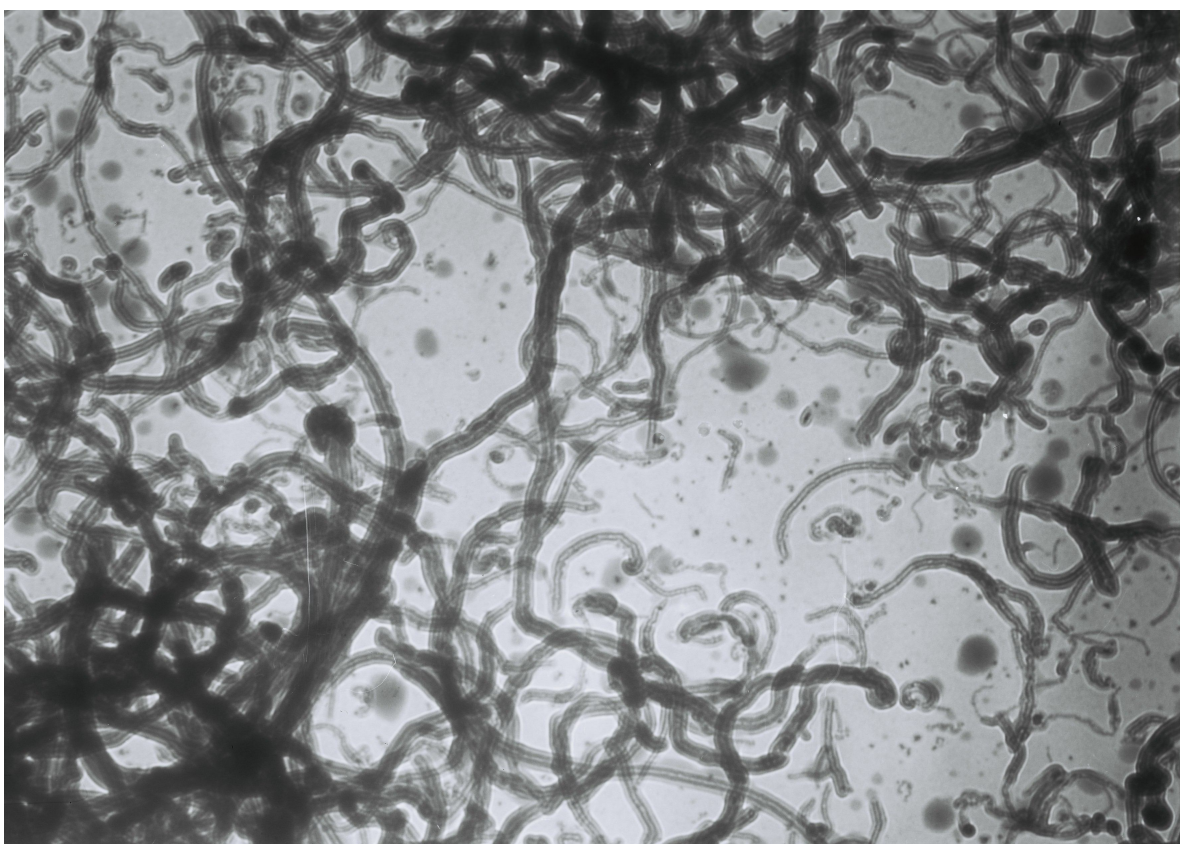
Obr. 20B MWCNT/DBSA/CTAB míchání 60 min, ultrazvuk 50 min, 24 000x



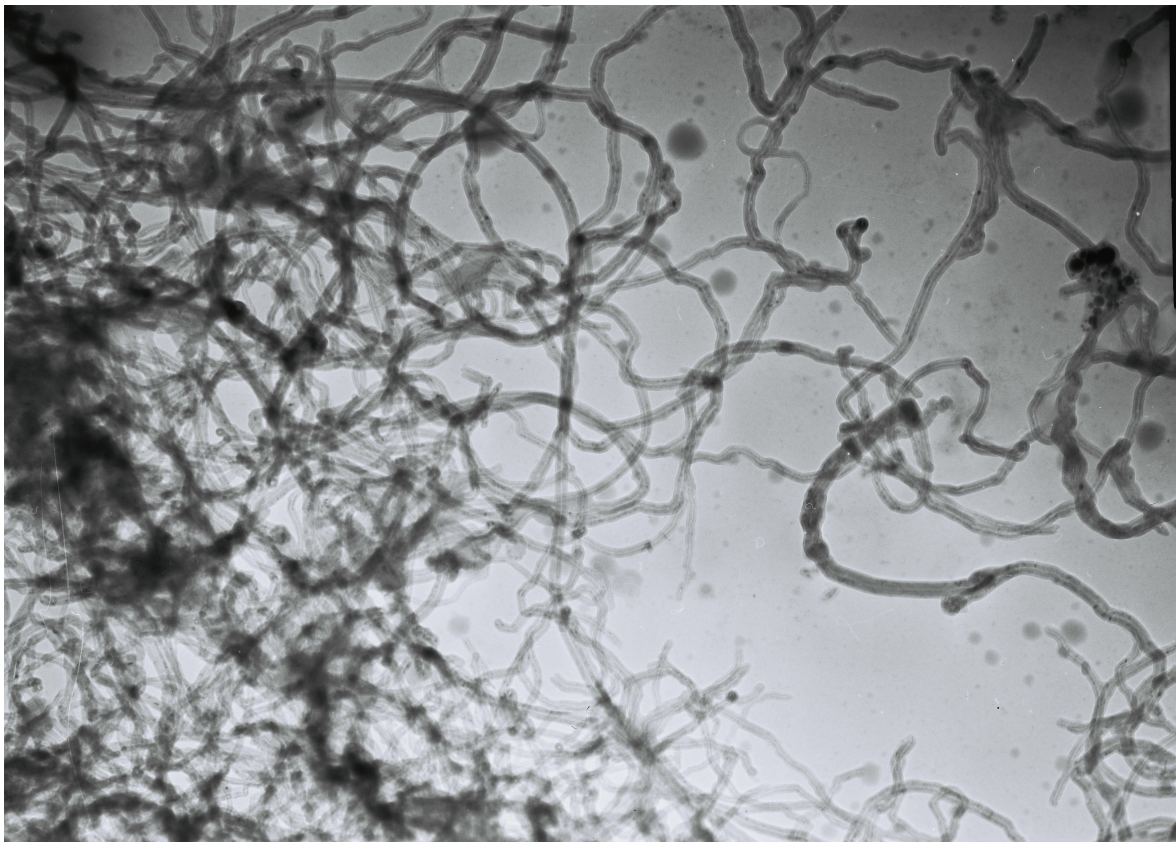
Obr. 21A MWCNT/DBSA míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x



Obr. 21B MWCNT/DBSA míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 24 000x



Obr. 22A MWCNT/CTAB míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x



Obr. 22B MWCNT/CTAB mícháání 30 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x

Na obr. 19 - 22 jsou mikroskopicky zachyceny odlišné povrchově upravené MWCNT pomocí tenzidů při různém mikroskopickém rozlišení. Snímky na obr. 19A,B zachycují nanotuby funkcionizované pomocí tenzidů DBSA a CTAB v poměru 1:1, které byly mícháány magnetickým míchadlem 30 min a následně 60 min sonifikovány. Jak je patrné z obr. 19A,B při tomto postupu známky individualizace nanotub jsou nepatrné, obzvlášt' pak na obr. 19A, kde lze sledovat velký aglomerát, který je detailně vidět (při zvětšení 24 000x) na obr. 19B.

Na obr. 20 A,B lze zaznamenat mírné zlepšení v individualizaci nanotub, což je způsobeno tím, že nanotuby byly nejprve mícháány magnetickým míchadlem 60 min a následně 50 min sonifikovány. Lze předpokládat, že k zlepšení rozptýlení nanotub přispěla zvýšená doba míchaní na magnetickém míchadle před sonifikací z 30 min (obr. 19A) na 60 min (obr. 20A).

Dále jsem se zabývala způsobem funkcionizace pomocí samotného tenzidu DBSA, kde na obr. 21A, B lze vidět, že skutečně došlo k individualizaci uhlíkových nanotub.

Na obrázcích 22A,B lze vidět mikroskopické snímky MWCNT upravené povrchově aktivní látkou CTAB. Nelze vyloučit individualizaci nanotub pomocí CTAB, ale přesto lze sledovat nein-

dividualizované aglomeráty. Tuto funkcionalizaci lze považovat za úspěšnější, než při použití DBSA/CTAB.

Na základě prezentovaných mikroskopických snímcích lze konstatovat, že nejlepší individualizace uhlíkových nanotub byla provedena pomocí tenzidu DBSA. Takto povrchově upravené MWCNT byly použity jako plnivo při přípravě polymerních nanokompozitních materiálů.

8 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

Pro přípravu kompozitu složeného z mnohostěnných uhlíkových nanotub a silikonové matrice jsem zvolila nejprve jednoduchý způsob dispergace pomocí mechanického míchadla v silikonové matrici. Dále jsem pro přípravu nanokompozitních materiálů použila funkcionalizované nanotuby pomocí DBSA. Takto funkcionalizované nanotuby byly dále dispergovány jednak mechanicky a dále pak pomocí ultrazvukových vln. Následně byl připraven kompozitní materiál.

8.1 Kompozit CNT/silikon mícháno mechanicky

Silikonový kaučuk Sylgard® 184, který byl použit jako polymerní matrice, se skládá ze dvou viskózních kapalných částí a to A – monomeru matrice a B – síťovadla. Míchací poměr A:B je 10:1.

Postup výroby MWCNT/silikonového kompozitu byl následující. Vypočtené objemové % mnohostěnných uhlíkových nanotub (v koncentracích 0 - 3,35 obj. %) bylo mechanicky mícháno v části matrice A po dobu 5 min. Poté bylo přidáno síťovadlo (složka B) a dalších 5 minut se směs mechanicky míchala. Následovalo plnění do polytetrafluorethylenové formy o rozměrech válce: $d = 15 \text{ mm}$, $h = 1 \text{ mm}$ a odstraňování vzduchových bublin v exikátoru pomocí KNF Laboport, vakuové pumpy. Forma byla uzavřena a vytvrzena v sušárně s ozn. Binder ED 53, při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny.

8.2 Kompozit CNT/DBSA/silikon

Jak již bylo napsáno v předešlé stati 7.4, jako nejlepší tenzid pro funkcionalizaci MWCNT byl vybrán aniontový tenzid DBSA. Z takto funkcionalizovaných nanotub byly připraveny kompozity dvěma způsoby. První byl míchán mechanicky, u druhého byl použit k míchání ultrazvuk.

8.2.1 CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky

Při výrobě CNT/DBSA/silikonového kompozitu jsem použila tuby připravené způsobem, který zachycuje stať 7.2. Dále byl postup přípravy stejný, jako u kompozitu CNT/silikonová matrice.

Vypočtené objemové množství CNT/DBSA₃₀* s koncentrací (0 - 3 obj. %) se mechanicky míchaly v bázi po dobu 5 minut. Následovalo přidání síťovadla a další mechanické míchání (5 min). Poté se forma (kruhového tvaru, $d = 15 \text{ mm}$, $h = 1 \text{ mm}$) naplnila připravenou kompozitní

směsí, odsál se vzduch pomocí exikátoru a mini pumpy. Materiál v uzavřené formě se vytvrzoval po dobu 1 hod při 80°C a další hodinu při 100°C na základě doporučení v materiálovém listu pro silikonovou matici.

Vyrobený kompozit nevykazoval dobré mechanické vlastnosti a můžeme si to vysvětlit tím, že se na tom podílely zbytky povrchově aktivní látky na povrchu nanotub, což bránilo síťovacímu procesu v silikonové matici.

* Pozn.: spodní index u DBSA₃₀ – značí délku doby mechanického míchání v minutách před sonifikací nanotub při jejich funkcionalizaci.

8.2.2 CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk

Funkcionalizace MWCNT pomocí tenzidu DBSA byla popsána ve stati 7.2. Doba míchání mechanickým míchadlem byla 60 minut, následovalo 50 minut sonifikace. Čas míchání byl zvýšen proto, že delší doba míchání před ultrazvukem ukázala zlepšení individualizace. Lze pozorovat na obr. 19 A, B a 20 A, B. Takto modifikované nanotuby byly použity do série kompozitů CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk.

Požadované objemové % MWCNT/DBSA₆₀ s koncentrací (0 - 6 obj. %) bylo sonifikováno s 15 ml acetonu při nastavených parametrech ultrazvuku (typem UP 400s) v cyklu 0.4 s amplitudou 40. Po hodině jsem přidala složku A matrice, upravila parametry ultrazvuku na cyklus 0.9 s amplitudou 90 a po dobu 5 minut sonifikovala. Dalším krokem bylo míchání směsi magnetickým míchadlem při ohřevu 100 °C a při 450 otáčkách za minutu. Pro snadnější ohřev v celém objemu jsem použila vysokovroucího silikonového oleje. Po odpaření acetonu (na základě hmotnostního úbytku) jsem ke směsi mechanicky přimíchala síťovadlo. Po naplnění forem (stejně jako u předchozích kompozitů) jsem odstraňovala vzduchové bubliny v exikátoru pomocí vakuové pumpy. Vytvrzení probíhalo v sušárně 1 hodinu při 80°C, další hodinu při 100 °C.

9 MĚŘENÍ V-A CHARAKTERISTIKY A MĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST

V-A charakteristiky jsem měřila pomocí dvoubodové metody s použitím programovatelného elektrometru Keithley 6517A, který zároveň sloužil jako zdroj stejnosměrného napětí. Rozsah měřeného napětí činil 0 – 100 V. Na základě těchto měření jsem vypočetla měrnou elektrickou vodivost dle vzorce (11) [38] :

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} \quad (11)$$

kde

σ měrná vodivost (S/cm)

I proud (A)

U napětí (V)

l tloušťka vzorku (cm)

S plocha elektrod (cm²)

10 DIELEKTRICKÁ MĚŘENÍ

Dielektrické vlastnosti připravených vzorků byly měřeny ve frekvenčním rozsahu 100 Hz – 100 kHz pomocí přístroje HIOKI 35 – 22 LCR HiTester. Naměřené hodnoty kapacity a tangenty ztrátového úhlu byly přepočteny dle vzorců (12, 13, 14) na hodnoty reálné permitivity (ϵ_r), imaginární permitivity (ϵ'') a střídavé vodivosti σ_{AC} , jejichž frekvenční závislosti byly následně vyneseny do grafů [12].

$$\epsilon_r = \frac{C l}{S \epsilon_0} \quad (12)$$

$$\epsilon'' = \text{tg} \delta \epsilon_r \quad (13)$$

$$\sigma_{AC} = 2 \pi f \epsilon_0 \epsilon'' \quad (14)$$

kde

C vlastní kapacita kondenzátoru (F)

S plocha elektrod (m^2)

l tloušťka vzorku (m)

ϵ_0 permitivita vakua ($8,845 \cdot 10^{-12}$ F/m)

$\text{tg} \delta$ ztrátový úhel (bezrozměrný)

f frekvence (Hz)

σ_{AC} střídavá vodivost (S/m)

Komplexní permitivita ($\epsilon^* = \epsilon_r - i\epsilon''$) byla měřena také ve vyšším frekvenčním rozsahu a to od 1 MHz – 3 GHz pomocí impedančního analyzátoru Agilent 4911A. Naměřené hodnoty byly opět vyneseny do grafů. Střídavou vodivost jsem vypočetla dle rovnice (14).

11 STÍNĚNÍ KOMPOZITU

Jedním z možných směrů uplatnění studovaných kompozitních systémů je jejich využití pro stínění elektromagnetického záření.

Stínicí účinnost materiálu při vysokých frekvencích je převážně určena absorpční složkou, která je dominantní. Je známo, že vysoká stínicí účinnost v radiovém rozsahu je dána dielektrickými ztrátami materiálu. Absorpční složka závisí na hloubce vniku δ , která je definována vztahem

$$\delta = (\pi\mu f\sigma_{AC})^{-1/2} \quad (15)$$

kde

μ magnetická permeabilita (v případě nemagnetického materiálu $\mu = 4 \times 10^{-7}$ H/m)

$$A = 20 \log \left[\exp \left(\frac{t}{\delta} \right) \right] \quad (16)$$

A absorpční koeficient (dB)

t tloušťka materiálu

12 VÝSLEDKY A DISKUZE

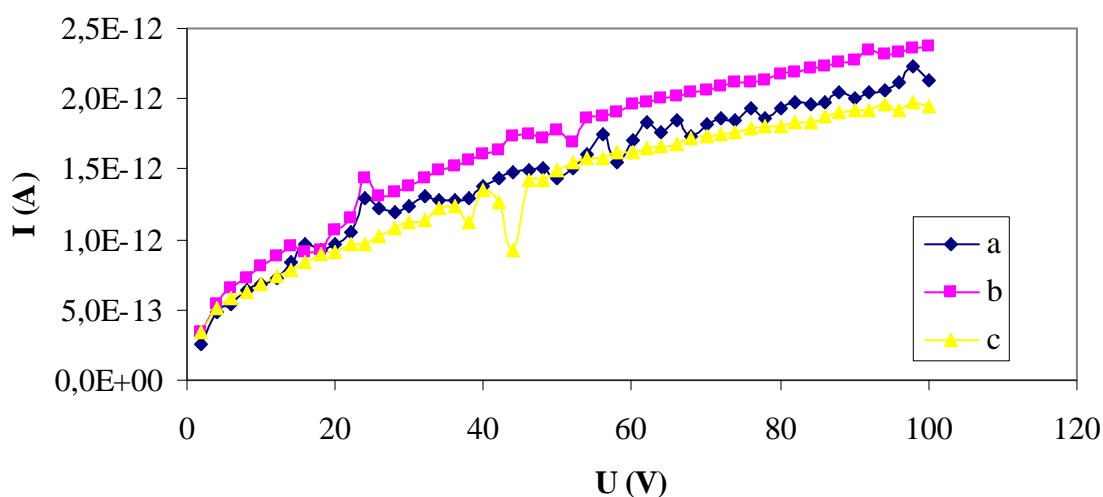
12.1 V-A charakteristiky a stejnosměrná elektrická vodivost

Polymerní materiály lze rozdělit na konjugované a nekonjugované polymery. Systém konjugovaných dvojných vazeb je tvořen u vodivých polymerů, do této skupiny patří polyacetylen, polypyrol, polyanilín aj. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Nejvýznamnějším zdrojem volných nosičů náboje v organických polovodičích jsou elektrony z π -elektronových konjugovaných struktur. Nekonjugované polymery považujeme za izolátory v němž jsou uhlíkové atomy svázány σ -vazbami. Šířka pásů zakázaných energií se zhruba pohybuje v oblasti až 8 eV [43].

V čistém silikonu tedy nemohou existovat volné nosiče náboje, proto silikonovou matici považujeme za izolátor. Na grafu 1. závislosti napětí na proudu pro čistou silikonovou matici lze vidět, že s rostoucí hodnotou napětí v rozsahu 1 – 100 V se mění hodnota proudu v intervalu $2,5 \times 10^{-13}$ – $2,5 \times 10^{-12}$ A. Lze konstatovat, že přenos náboje v matici je způsoben nečistotami, příměsemi (zbytky nezreagovaných složek).

Pro všechny 3 připravené kompozitní materiály byly do grafů vyneseny vždy 3 zástupci jedné série koncentrace vzorků.

Graf 1. Silikonová matrice

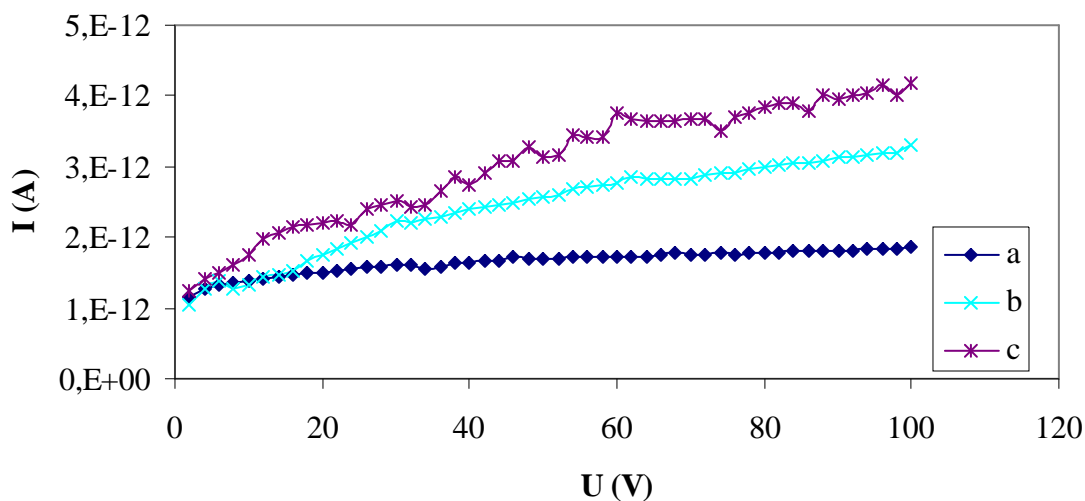


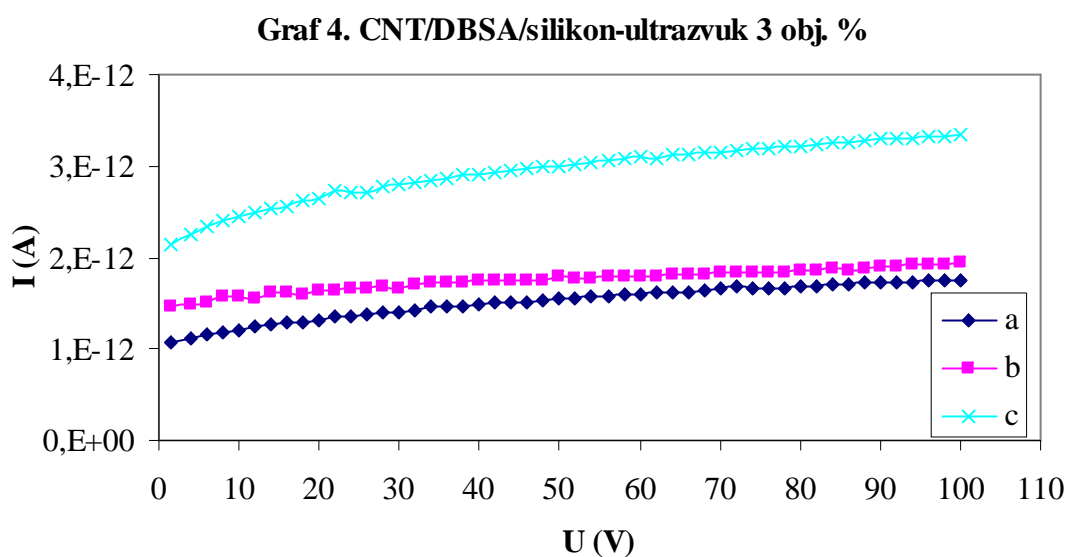
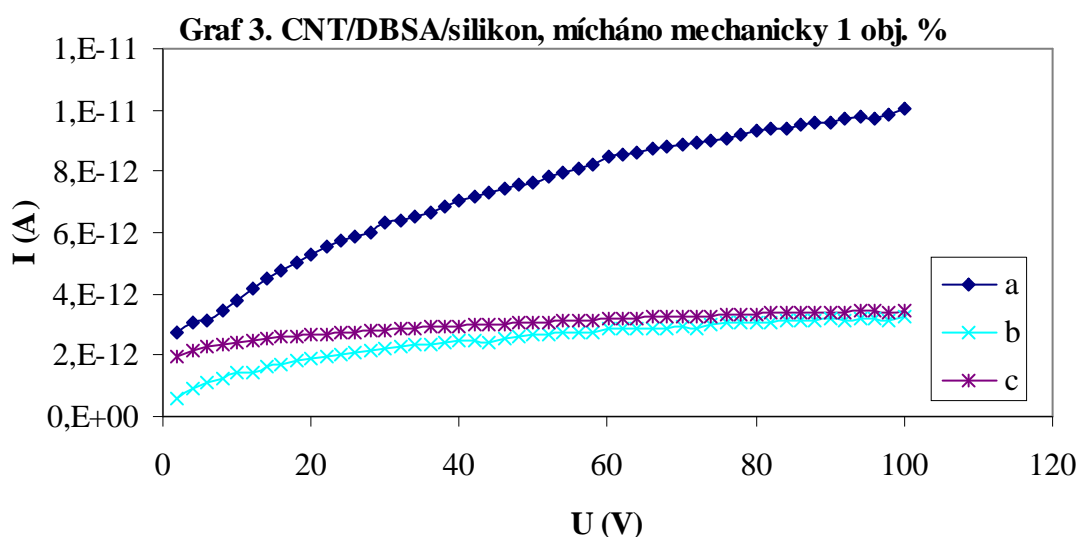
Z naměřených hodnot napětí a proudů jsem graficky vyhodnotila V-A charakteristiky u všech tří typů kompozitních materiálů s různou koncentrací plniv. Na základě těchto měření jsem vybrala vždy 3 závislosti daných kompozitních materiálů, které reprezentují 3 oblasti chování kompozitních materiálů podle perkolační teorie.

12.1.1 Chování kompozitů pod perkolačním prahem

V oblasti plnění, kdy objemový podíl je menší než kritický, je vodivost funkcí jen pomalu se měnící. Hodnoty se pak přibližují k hodnotám čisté matrice. Průběh u grafů 2, 3, 4 ukazuje lineární závislost, jen málo měnící se. Hodnota proudu u typu kompozitu CNT/silikon mícháno mechanicky při 10 V byla rovna $1,49 \times 10^{-12}$ A. U kompozitu CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky byla hodnota proudu při 10 V rovna $2,55 \times 10^{-12}$ A. Kompozitní materiál CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk měl hodnotu proudu při 10 V rovnu $1,74 \times 10^{-12}$ A. Lze konstatovat, že všechny 3 kompozity dosáhly při stejné hodnotě napětí 10 V řádově stejné hodnoty proudu (10^{-12} A), ale při rozdílné koncentraci nanotub: pro kompozit CNT/silikon mícháno mechanicky – 0,5 obj. %, CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky – 1 obj. %, CNT/DBSA/silikon ultrazvuk – 3 obj. %. Dále je důležité si všimnout průběhu V-A charakteristik u kompozitů s povrchově modifikovanými nanotubami (graf 3, 4), kde průběh závislosti je hladký a lineárně rostoucí naproti tomu pro kompozit s povrchově nemodifikovanými nanotubami (graf 2) průběh závislosti není hladký-přenos nábojů se neodehrává lineárně.

Graf 2. CNT/silikon, mícháno mechanicky 0,5 obj. %

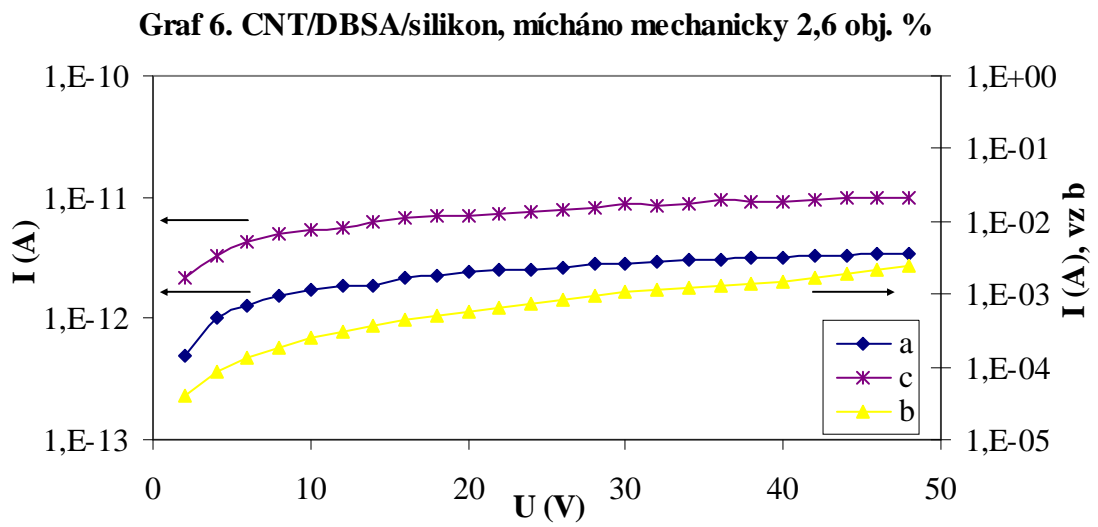
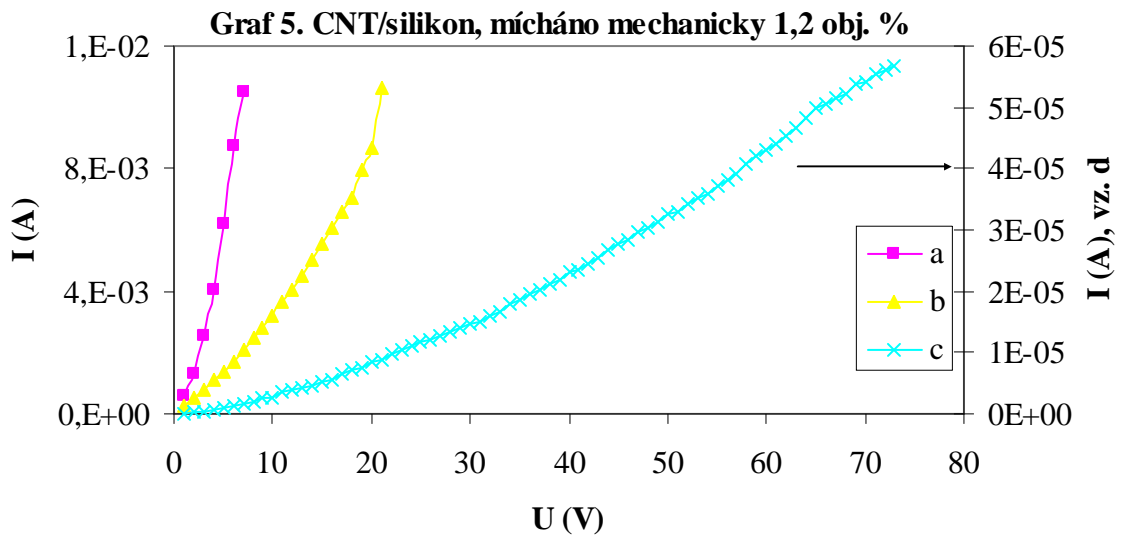




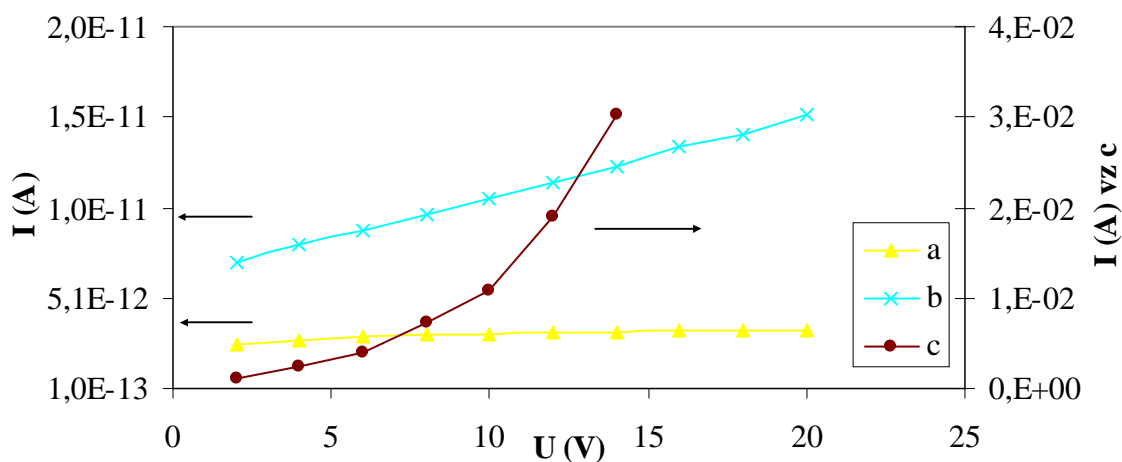
12.1.2 Chování kompozitů v perkolačním prahu

Druhou oblast nazýváme oblastí perkolačního prahu neboli oblastí kritického plnění. Vodičnost se skokově mění z řádově nízkých hodnot (např. 10^{-12}) na hodnoty vyšší [12]. Graf 5 znázorňuje kompozit CNT/silikon mícháno mechanicky. Je patrné z V-A charakteristik, že měřené vzorky dosahují různých hodnot. Hodnoty proudu pro dva vzorky jsou při 10 V v rozmezí hodnot (vzorek a s protékajícím proudem 10^{-2} A, vzorek b - 10^{-3} A, vzorek c 10^{-5} A). U kompozitu CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky je zachyceno na grafu 6 podobné chování. Dva vzorky (a, c) mají hodnoty I při 10 V v rozmezí 10^{-12} A, jeden vzorek nabýval hodnot I při 10 V = $2,45 \times 10^{-4}$ A. Pro kompozitní materiál CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk je chování perkolačního

prahu zachyceno na grafu 7. Hodnoty I při 10 V pak jsou pro vz a) $3,1 \times 10^{-12}$ A, vz b) $1,1 \times 10^{-11}$ A, vz c) $1,1 \times 10^{-2}$ A. Proud v závislosti na napětí se tedy mění u některých vzorků lineárně a u některých exponenciálně.



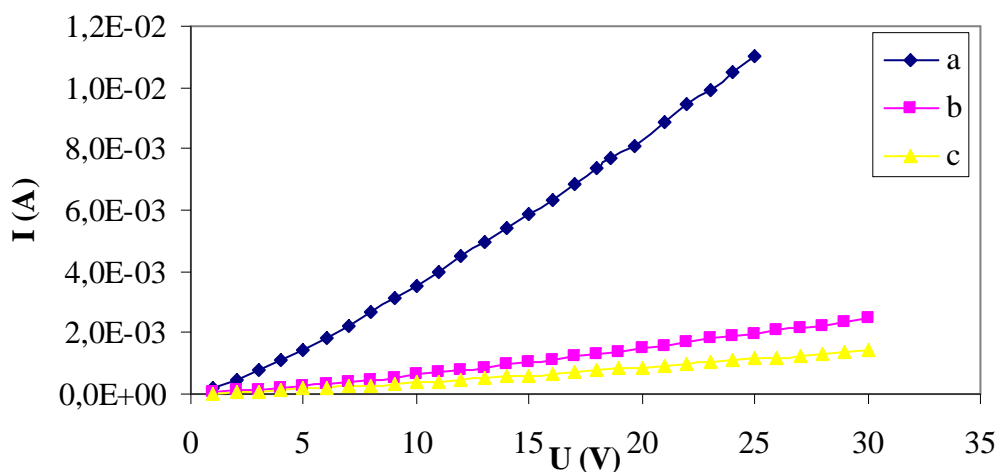
Graf 7. CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk 4 obj. %



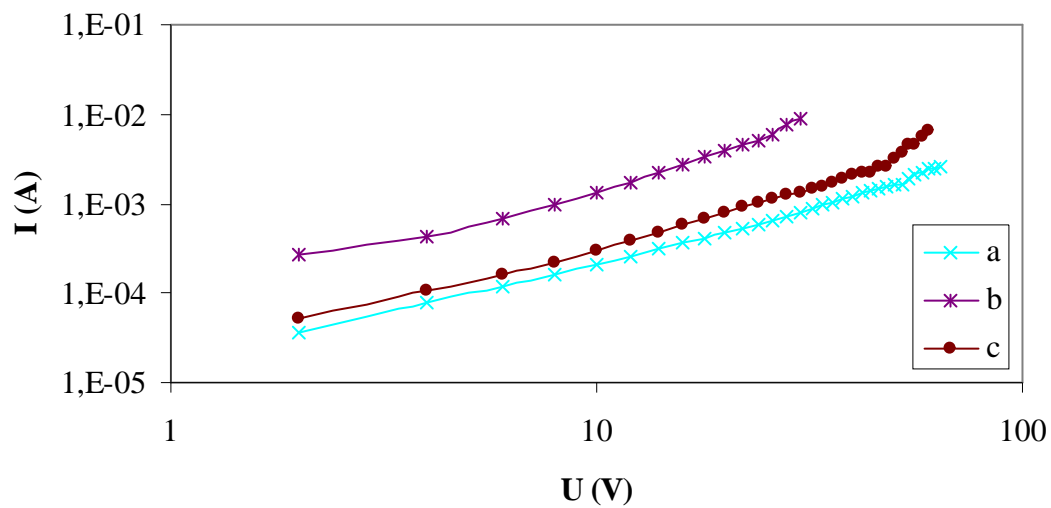
12.1.3 Chování kompozitů nad perkolačním prahem

V oblasti nad prahem jsem naměřila pro kompozit CNT/silikon mícháno mechanicky (graf 8) průměrnou hodnotu (vz. a, b, c) $I_{10\text{ V}} = 1,4 \times 10^{-3}$ A. U kompozitu CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky je zachycena oblast nad prahem na grafu 9. Hodnota I při 10 V byla $6,2 \times 10^{-4}$ A. Graf 10 znázorňuje V-A charakteristiku pro kompozit CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk. Průměrný dosažený proud (vzorky a, b, c) byl při 10 V = $4,2 \times 10^{-4}$ A. Nejvyšší dosažený proud při napětí 10 V byl u vzorku c roven $1,5 \times 10^{-3}$ A. Průměrné naměřené hodnoty proudů (ze vz. a, b, c) pro 3 typy kompozitních systému se pohybovaly v rozmezí 10^{-4} - 10^{-3} A.

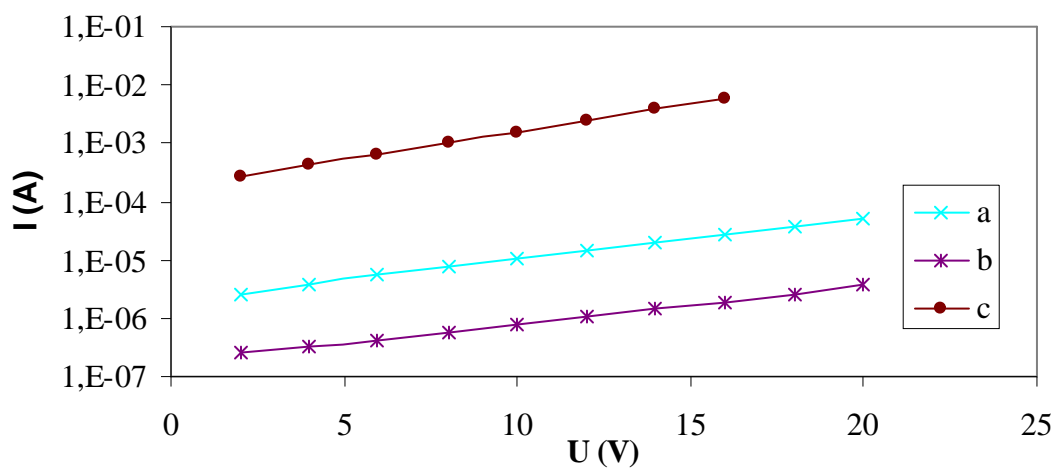
Graf 8. CNT/silikon, mícháno mechanicky 2 obj. %



Graf 9. CNT/DBSA/silikon, mícháno mechanicky 3obj. %



Graf 10. CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk 6obj. %



Tab. 4, 5, 6 zachycují vypočtené hodnoty vodivosti z naměřených V-A charakteristik (při 10 V) dle vzorce (11). Z těchto hodnot byla vynesena perkolační křivka.

Tab. 4 CNT/silikon mícháno mechanicky

Koncentrace plniva (obj. %)	$\sigma \pm \delta\sigma$ (S/cm)
0	$1,4E-14 \pm 4,8E-15$
0,5	$1,5E-14 \pm 4,6E-15$
1	$5,6E-07 \pm 3,7E-07$
1,2	$3,7E-05 \pm 2,7E-05$
1,4	$3,4E-05 \pm 3,0E-05$
1,5	$9,9E-06 \pm 7,0E-06$
2	$1,0E-05 \pm 1,9E-06$
2,8	$9,2E-06 \pm 9,0E-07$

Tab. 5 CNT/DBSA silikon mícháno mechanicky

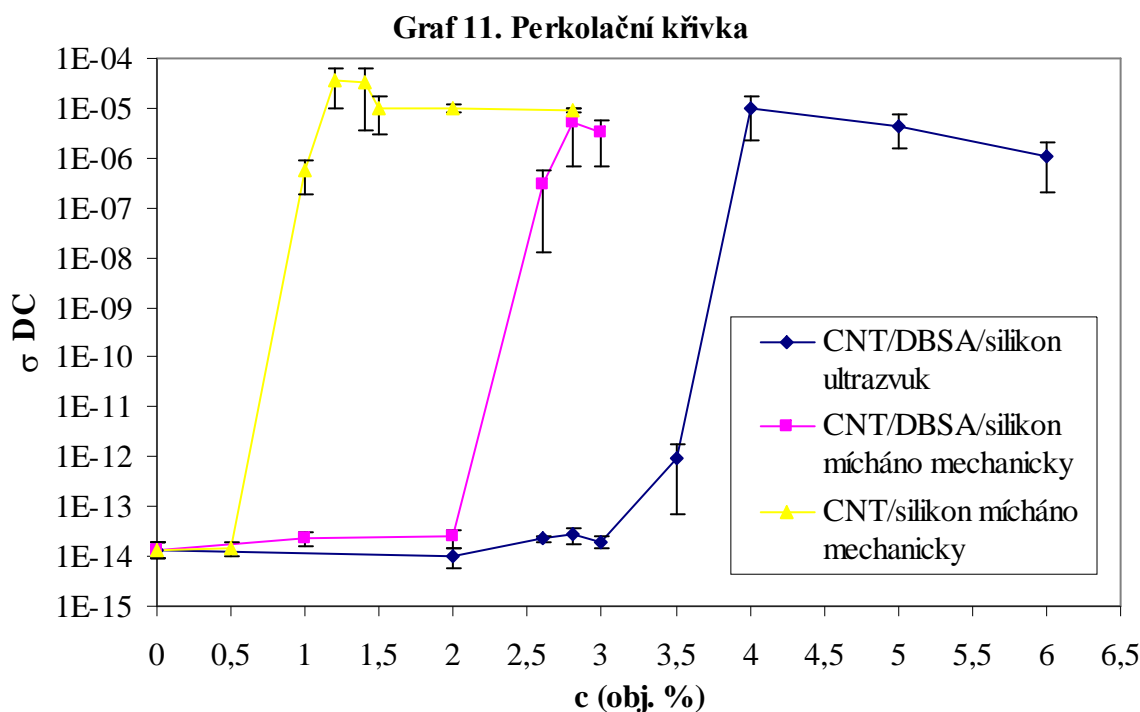
Koncentrace plniva (obj. %)	$\sigma \pm \delta\sigma$ (S/cm)
0	$1,4E-14 \pm 4,8E-15$
1	$2,3E-14 \pm 6,5E-15$
2	$2,4E-14 \pm 9,8E-15$
2,6	$2,8E-07 \pm 2,7E-07$
2,8	$5,2E-06 \pm 4,5E-06$
3	$3,2E-06 \pm 2,5E-06$

Tab. 6 CNT/DBSA silikon ultrazvuk

Koncentrace plniva (obj. %)	$\sigma \pm \delta\sigma$ (S/cm)
0	$1,4E-14 \pm 4,8E-15$
2	$1,0E-14 \pm 4,1E-15$
2,6	$2,3E-14 \pm 3,8E-15$
2,8	$2,8E-14 \pm 1,0E-14$
3	$1,9E-14 \pm 5,3E-15$
3,5	$9,3E-13 \pm 8,6E-13$
4	$9,5E-06 \pm 7,3E-06$
5	$4,5E-06 \pm 3,0E-06$
6	$1,1E-06 \pm 9,0E-07$

12.1.4 Perkolační křivka

Závislosti stejnosměrné vodivosti na koncentraci plniva (perkolační křivky) pro 3 studované kompozitní systémy jsou uvedeny na grafu 11. Z průběhu křivek vyplývá, že přechod z vodivého do nevodivého stavu se odehrává na relativně úzkém koncentračním úseku a to u všech systémů, což je dáno tvarem (štíhlostní poměrem) plniva. Nicméně jednotlivé kompozity se liší hodnotou perkolačního prahu. Nejnižšího prahu $c_0 = 1$ obj. % bylo dosaženo u kompozitu CNT/silikon mícháno mechanicky. Vyšší perkolační práh 2,8 obj. % vykazoval kompozit CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky, kde vyšší hodnota patrně odráží lepší dispergaci způsobenou funkcionalizací nanotub. Ještě lepší dispergace a z ní vyplývající nejvyšší hodnoty perkolačního prahu 4 obj. % byla pozorována u kompozitu CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk, jehož plnivo bylo funkcionalizováno stejně jako v předchozím případě, ale při přípravě kompozitu byl tento hodinu sonifikován, tedy dokonale dispergován.

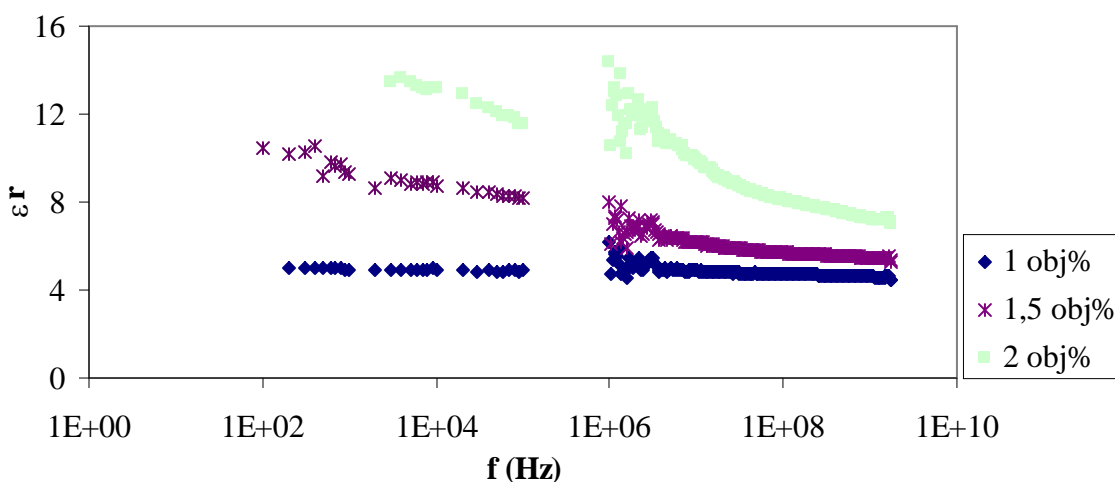


12.2 Frekvenční závislost dielektrických vlastností

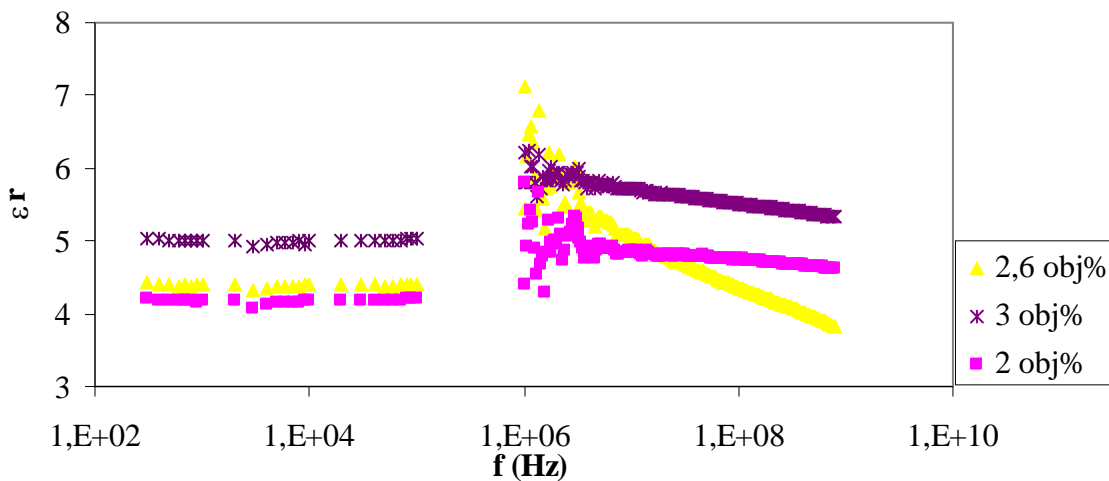
V následujících grafech jsou prezentovány závislosti komplexní permitivity (reálná a imaginární složka) a střídavé vodivosti pro pod prahovou, prahovou a nad prahovou koncentraci plniva v kompozitu v případě systémů CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky a ultrazvukem. U kompozitu CNT/silikon mícháno mechanicky jsou prezentovány nad prahové koncentrace.

Z grafů 12, 13, 14 je patrné, že s rostoucí koncentrací uhlíkových nanotub v kompozitním systému roste reálná permitivita (její hodnota) pro všechny 3 typy kompozitů, což je způsobeno zvýšením koncentrace nosičů náboje v systému stejně jako jeho heterogenity. To má za následek podstatný nárůst složky mezifázové polarizace. Ze srovnání reálných složek permitivity všech tří kompozitů při 2 obj. % koncentrace plniva vyplývá, že kompozit CNT/silikon mícháno mechanicky (graf 12) má nejvyšší hodnoty reálné složky permitivity. To lze vysvětlit na základě struktury kompozitů, která byla silně ovlivněna způsobem dispergace plniva. V případě, kdy byl kompozit připraven bez funkcionalizace CNT mechanickým mícháním a nedošlo k individualizaci nanotub tedy došlo k silné aglomeraci, která se projevila vysokou dielektrickou konstantou. Naproti tomu u kompozitu plněného CNT/DBSA mícháno ultrazvukem, kdy proběhla individualizace nanotub dosahují kompozity nižší dielektrické konstanty (graf 14).

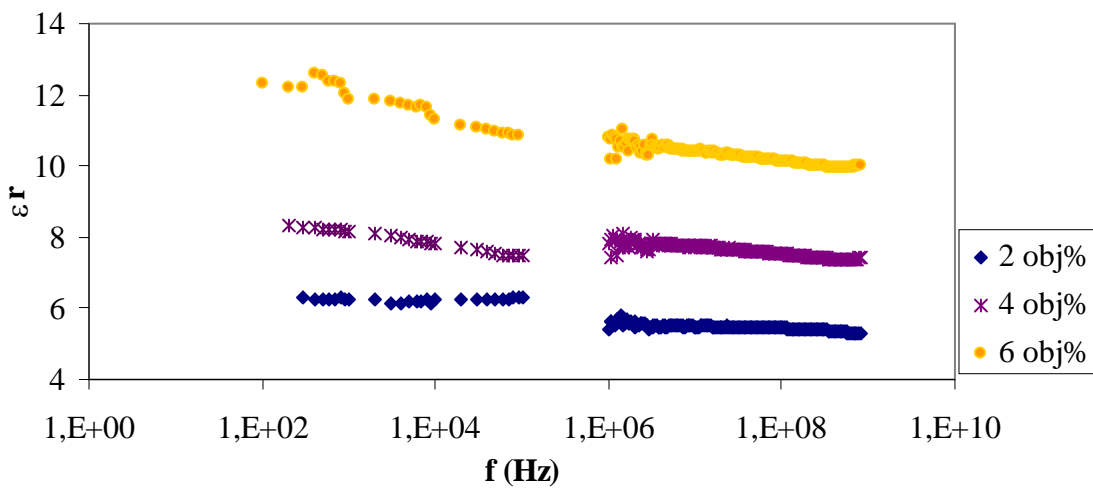
Graf 12. Závislost ϵ_r na f CNT/silikon mícháno mechanicky



Graf 13. Závislost ϵ_r na f CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky

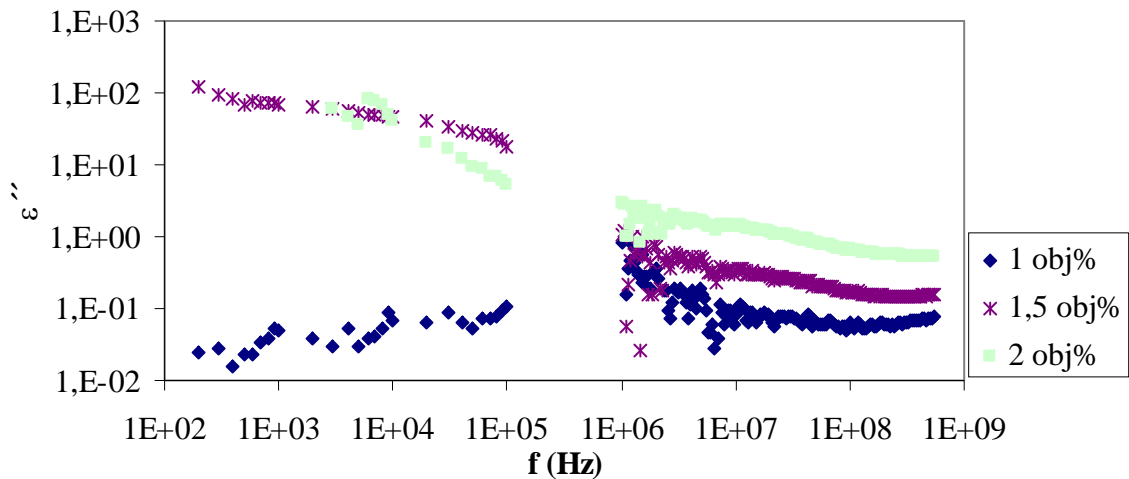


Graf 14. Závislost ϵ_r na f CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk

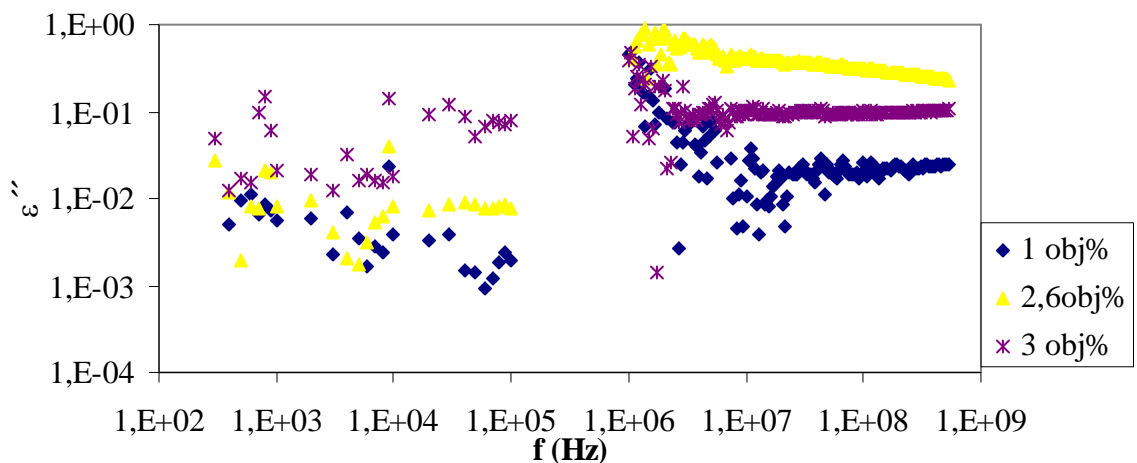


V následujících grafech (15, 16, 17) jsou zachyceny frekvenční závislosti imaginární složky permitivity ϵ'' , které vyjadřují dielektrické ztráty (přeměna energie na teplo) materiálu. Vysoké hodnoty a silný pokles ϵ'' s frekvencí je jasnou známkou přítomnosti stejnosměrné vodivosti. Jak je vidět u nad prahových koncentrací např. v systému CNT/silikon mícháno mechanicky při koncentraci 2 obj. % (graf 15) a při 6 obj. % plnění (grafu 17).

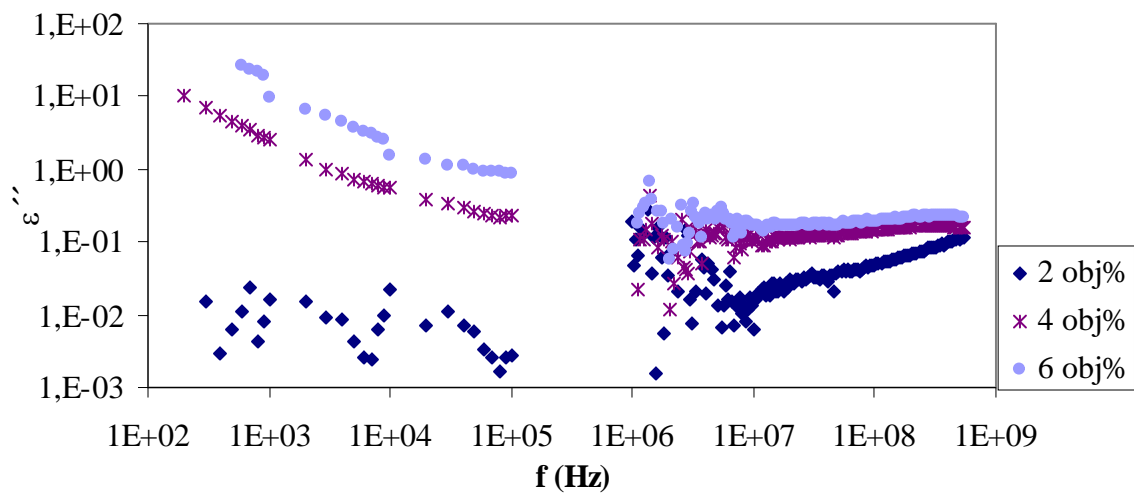
Graf 15. Závislost ϵ'' na f CNT/silikon mícháno mechanicky



Graf 16. Závislost ϵ'' na f CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky



Graf 17. Závislost ε'' na f CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk

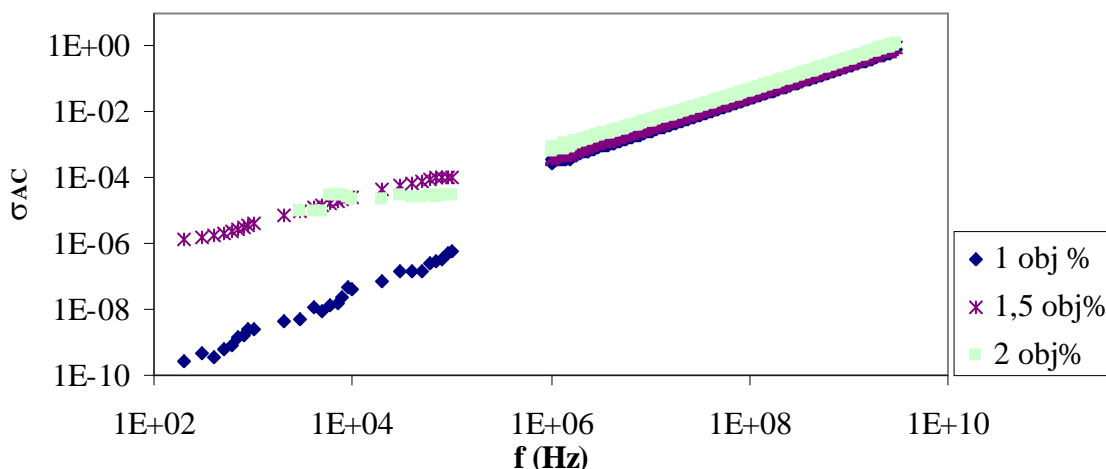


12.3 Střídavá vodivost kompozitu

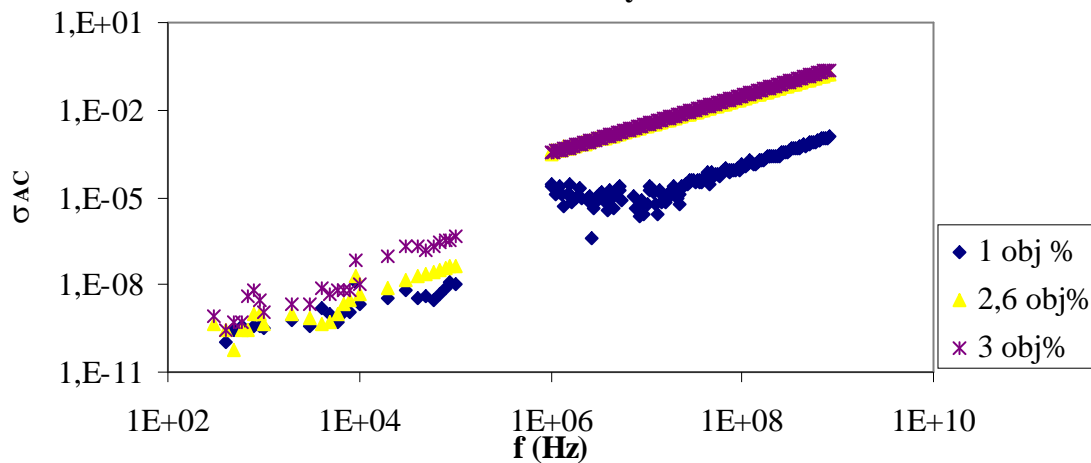
Střídavá vodivost je úměrná imaginární složce permitivity a souvisí s ní dle vztahu (14), podle kterého byla při vysokých frekvencích (Agilent 1 MHz – 3GHz) dopočítána. Střídavá vodivost s frekvencí narůstá, což je způsobeno příspěvkem polarizačního proudu a až po jeho vymizení zůstává příslušný vodivý proud (stejnoseměrná vodivost dána plató oblastí).

Pro koncentrace pod perkolačním prahem což je např. 1 obj. % u kompozitů CNT/silikon mícháno mechanicky (graf 18), kdy vodivé cesty nejsou vytvořeny je střídavá vodivost kompozitu dána polarizačním proudem. S rostoucí koncentrací plniva v kompozitu vidíme, že závislost střídavé vodivosti σ_{AC} na frekvenci má odlišný charakter. Například u kompozitu CNT/DBSA/silikon ultrazvuk o koncentraci 6 obj. % (graf 20) je zachycena oblast plató (stejnoseměrná vodivost) při frekvenci nižší než 10 kHz.

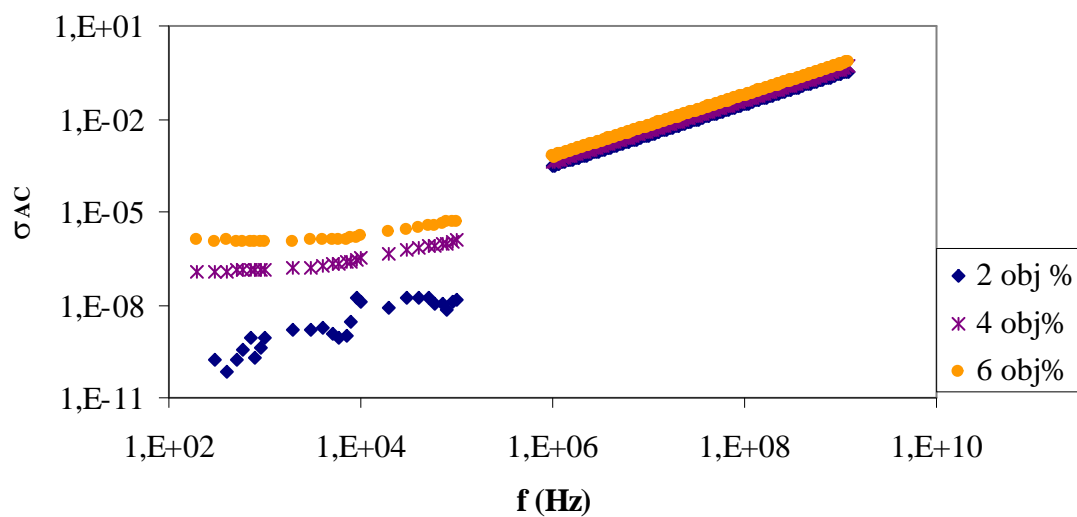
Graf 18. Závislost σ_{AC} na f CNT/silikon mícháno mechanicky



Graf 19. Závislost σ_{AC} na f CNT/DBSA/silikon mícháno mechanicky



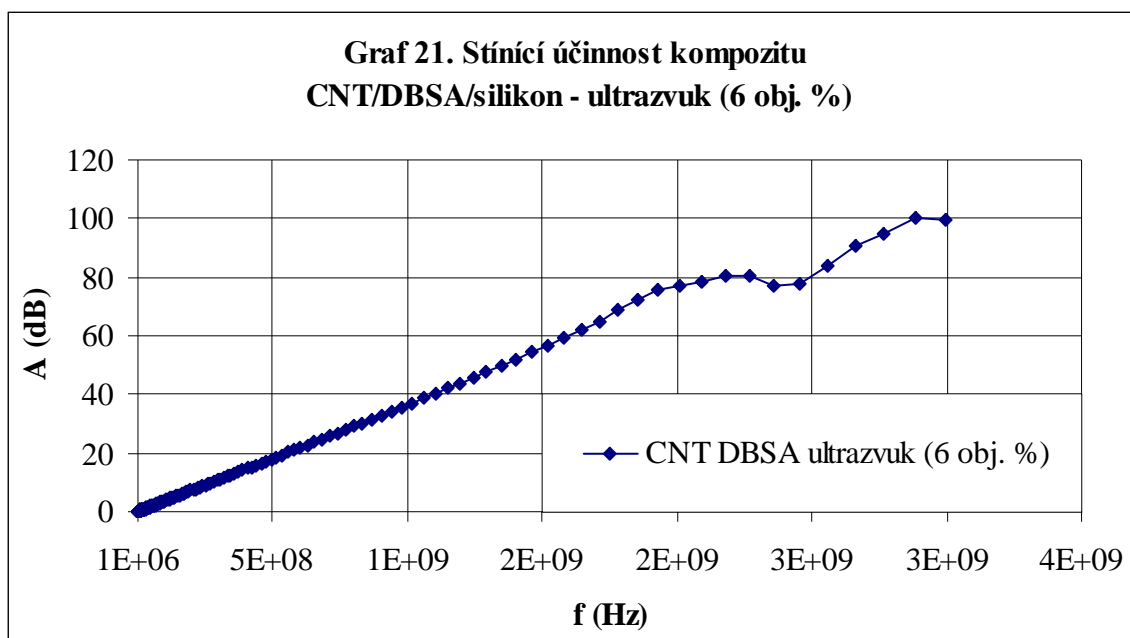
Graf 20. Závislost σ_{AC} na f CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk



12.4 Elektromagnetické stínění kompozitu

Na připravených vzorcích kompozitu byly naměřeny dielektrické parametry a podle chování jednotlivých kompozitů (graf 12 – 20) byl vybrán polymerní materiál. Nejlepší elektrickou homogenitu prokázal podle naměřených charakteristik polymerní kompozitní systém CNT/DBSA/silikon-ultrazvuk s plněním s nad kritickou koncentrací, což zároveň vypovídá i o homogenitě struktury.

Stínící účinnost, konkrétně frekvenční závislost jeho absorpčního koeficientu, byla vypočtena pro tloušťku materiálu 10 cm dle vztahů (15, 16) pro kompozit CNT/DBSA-ultrazvuk o koncentraci 6 obj. % prezentována grafem 21. Z grafu vyplývá, že záření o frekvencích vyšších než 0,5 GHz je materiálem silně absorbováno, čemuž odpovídají vysoké hodnoty absorpčního koeficientu ($A > 20$ dB).



ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala studiem funkcionalizace uhlíkových nanotub, dispergací a přípravou kompozitu. U připravených nanokompozitů bylo studováno elektrické chování nejen ve stejnosměrných, ale rovněž ve střídavých polích. Na základě V-A charakteristik byla vypočtena měrná elektrická vodivost. Dále pak bylo provedeno měření dielektrických parametrů (komplexní permitivita) a vypočtena stínící účinnost kompozitu proti elektromagnetickému záření.

Důležitým úkolem bylo navrhnout optimální způsob funkcionalizace pomocí povrchově aktivních látek. Pro individualizaci uhlíkových nanotub byly vybrány dvě povrchově aktivní látky: aniontový tenzid DBSA (kyselina dodecyl benzensulfonová) a kationtový tenzid CTAB (cetyl trimetyl amónium bromid), jejich účinek byl sledován v různých poměrech. Připraveny byly čtyři série různě funkcionalizovaných nanotub a výsledky byly vyhodnoceny pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Nejlepší individualizace bylo dosaženo pomocí DBSA, naopak nejhroších výsledků bylo dosaženo při použití obou zmíněných tenzidů v poměru 1:1.

Dalším krokem diplomové práce byla příprava tří druhů kompozitních materiálů v silikonové matici:

- I. CNT byly dispergovány mechanicky v matici
- II. CNT funkcionalizované tenzidem DBSA, dispergovány mechanicky v matici
- III. CNT funkcionalizované tenzidem DBSA, dispergovány ultrazvukem v matici

Z naměřených hodnot napětí a proudů byly graficky vyhodnoceny voltampérové charakteristiky u všech tří typů kompozitních materiálů s různou koncentrací plniv. Na základě změny elektrické vodivosti s koncentrací byla využita k popisu chování perkolační teorie.

Oblast pod perkolačním prahem byla u kompozitu I. reprezentována koncentrací 0,5 obj. %, u kompozitu II. koncentrací 1 obj. % a u kompozitu III. koncentrací 3 obj. % uhlíkových nanotub. Lze konstatovat, že všechny 3 kompozitní systémy s koncentrací plniva pod kritickou mezí dosáhly při stejné hodnotě napětí 10 V řádově stejné hodnoty proudu 10^{-12} A.

V oblasti perkolačního prahu bylo zaznamenáno typické nestabilní chování u všech 3 kompozitů. Proud v závislosti na napětí se měnil u některých vzorků lineárně a u některých exponenciálně. Hodnoty proudů dosažených při měření se pohybovaly v širokém rozmezí od 10^{-12} do 10^{-2} A.

V oblasti nad perkolačním prahem byl naměřen průměrný proud (vz. a, b ,c) při napětí 10 V u kompozitu I. ($1,4 \times 10^{-3}$ A), kompozitu II. ($6,2 \times 10^{-4}$ A), kompozitu III. ($4,2 \times 10^{-4}$ A), tedy u všech 3 typů kompozitních systému se hodnota proudu pohybovala v rozmezí od 10^{-4} A do 10^{-3} A.

Pomocí perkolační teorie bylo popsáno chování u všech 3 kompozitních systémů. Kompozitní materiál I., který byl složen z nefunkcionalizovaných mnohostěnných nanotub a silikonové matrice dosáhl perkolačního prahu již při 1 obj. % plnění, kompozit II. perkoloval při 2,8 obj. % nanotub. Kompozit III. dosáhl hodnot perkolačního prahu při 4 obj. % plniva. Nejnižšího prahu bylo dosaženo u kompozitu plněného nefunkcionalizovanými nanotubami se shoduje s výsledky jiných studií. Nízký perkolační prah je způsoben aglomeráty v matrici polymeru, které jsou nežádoucí z důvodu mechanických vlastností. Tyto shluky tvoří potencionální místo pro vznik defektů v kompozitu. Naopak u kompozitu funkcionalizovaných uhlíkových nanotub bylo perkolačního prahu dosaženo při vyšší hodnotě, což bylo způsobeno dokonalým potažením povrchu nanotub povrchově aktivní látkou, která zároveň působila jako izolační vrstva.

Dále byly kompozitní systémy studovány pomocí frekvenční závislosti dielektrických vlastností, tedy pomocí reálné složky permitivity ϵ_r a imaginární permitivity ϵ'' . U všech kompozitních systémů bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací plniva roste reálná složka permitivity ϵ_r . Toto chování může být vysvětleno zvýšením koncentrace nosičů náboje v heterogenním systému, což mělo za následek podstatný nárůst složky mezifázové polarizace. Ze srovnání reálných složek permitivity všech tří kompozitů při 2% koncentraci plniva vyplývá, že kompozit I. má nejvyšší hodnoty reálné složky permitivity. To lze vysvětlit na základě struktury kompozitů, která byla silně ovlivněna způsobem dispergace plniva.

Střídavá vodivost je úměrná imaginární složce permitivity a s frekvencí narůstá, což je způsobeno příspěvkem polarizačního proudu, který po jeho vymizení bývá nahrazen příslušným vodivým proudem.

Pro koncentrace pod perkolačním prahem což je např. 1 % u kompozitů I., kdy vodivé cesty nejsou vytvořeny je střídavá vodivost kompozitu dána polarizačním proudem. S rostoucí koncentrací plniva v kompozitu má závislost střídavé vodivosti σ_{AC} na frekvenci odlišný charakter.

Na základě naměřených dielektrických parametrů kompozitních materiálů lze konstatovat, že nejlepší elektrickou a strukturní homogenitu prokázal polymerní kompozitní systém plněný funkcionalizovanými uhlíkovými nanotubami dispergovanými pomocí ultrazvukové sondy v silikonové matrici (kompozit III.). Stínící účinnost tohoto kompozitu o koncentraci 6 obj. %

nanotub byla počítána pro tloušťku materiálu 10 cm. Výsledky ukázaly, že frekvence vyšší než 0,5 GHz je materiálem silně absorbována, čemuž odpovídají vysoké hodnoty absorpčního koeficientu ($A > 20$ dB). Závěrem lze říci, že tento kompozitní materiál lze navrhnout jako vhodný absorbér elektromagnetického záření.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Petr Lhoták, *Chemie fullerenů* [on-line].[cit. 2008-02-23]
<http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf>
- [2] J.C.G. Jeynes C. Jeynes, K.J. Kirkby, M. Rummeli, S.R.P. Silva, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH B, (2008)
- [3] Karla L. Strong, David P. Anderson, Khalid Lafdi, John N. Kuhn, CARBON 41, (2003), 1477-1488
- [4] Siu-Ming Yuen, Chen-Chi M. Ma, Yao-Yu Lin, Hsu-Chiang Kuan, COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY 67, (2007), 2564-2573
- [5] Matej Mičušík, *Polymérne mikro- a nano-kompozity s modifikovanými plnivami*, Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Bratislava (2007)
- [6] Valesco Santos, Matritnez Hernandez, Precoma Rangel, Robles Trejo, sborník referátů CNTNET 07 pořádané Trinity College Univerzity Cambridge, 10. – 12. září 2007, 20
- [7] Bhabani K. Satapathy, Roland Weidisch, Petra Pötschke, Andreas Janke, COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY 67, (2007), 867-879
- [8] Tobias Willow, Sven Pegel, Petra Pötschke, Udo Wagenknecht, sborník referátů CNTNET 07 pořádané Trinity College Univerzity Cambridge, 10. – 12. září 2007, 13
- [9] Petr Litomyský *Uhlíkové kompozity* [on-line].[cit. 2008-04-12]
<<http://www.litomysky.cz/mat/c.htm>>
- [10] Štefan Michna *Nanotechnologie a nanomateriály* [on-line].[cit. 2008-04-12]
<<http://www.stefanmichna.com>>
- [11] Jan Grégr, *Nanotechnologie a nanomateriály* [on-line].[cit. 2007-10-07].
<http://www.fp.vslib.cz/kch/texty/Fakulta_strojní/FSCH2/Ch9-nanotechnologie.doc>
- [12] Jarmila Vilčáková, habilitation thesis, *Electrical and magnetic properties of polymer composites*, UTB ve Zlíně (2007), ISBN 978-80-7318-519-0
- [13] S. Iijima. NATURE 56, (1991), 354
- [14] Mária Omastová a další, *Polymérné nanokompozity so zvýšenou elektrickou vodivosťou* [on-line].[cit. 2008-04-19] <www.pvoc.sk/nano/download/Omastova_UPolSAVBA_ID.pdf>
- [15] H. S. Nalwa, *Nanostructured Materials and Nanotechnology*, ACADEMIC PRESS, 329-360, ISBN 0-12-513920-9
- [16] Tzong-Liu Wang, Ching-Guey Tseng, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 105, (2007), 1642-1650
- [17] O. Breuer, U. Sundararaj, POLYMER COMPOSITES, 25, 6, (2004), 630-641
- [18] Olga Valentino, Maria Sarno, Nicola G. Rainone, Maria Rossella Nobile, Paolo Ciambelli, Heinz C. Neitzert, George P. Simon, PHYSICA E, (2008)
- [19] T. Mc Nally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn, POLYMER 46, (2005), 8222-8232
- [20] P. Pötschke, H. Brüning, A. Janke, D. Fischer, D. Jenichen, POLYMER 46, (2005), 10355-10363
- [21] *Sylgard 182, 184* [on-line].[cit. 2007-10-24] <<http://www.elchemco.cz/182A184EX.htm>>

- [22] Jiří Maláč *Procesy zpracování polymerů II*, interní text na FT UTB ve Zlíně
- [23] Karel Stoklasa *Makromolekulární chemie II*, interní text na FT UTB ve Zlíně
- [24] *Stanovení aniontových tenzidů* [on-line].[cit. 2007-10-24]
<http://ach.upol.cz/ulohy/cvic_zp/tenzidy.pdf>
- [25] Wikipedia *Tenzidy* [on-line].[cit. 2007-10-24] <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Tenzidy>>
- [26] *Pesticides Database*, [on-line].[cit. 2008-04-30]<<http://www.pesticideinfo.org> >
- [27] J. Hlinka, J. Hána a další, *Plasty* [on-line].[cit. 2007-10-20]<<http://www.gnj.cz/>>
- [28] Pulickel M. Ajayan, Linda S. Schadler, Paul V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH (2003), 52, ISBN 3-527-30359-6
- [29] Jiří Hadač, diplomová práce na Ústavu polymerů, FT UTB ve Zlíně, (2001)
- [30] Yuri Gogotsi, *Carbon nanomaterials*, A CRC PRESS BOOK, 266-268, ISBN 0-8493-9386-8
- [31] Ayman Bassil, Pascal Puech, Georges Landa, Wolfgang Bacsa, Sophie Barrau, Philippe Demont, Colette Lecabanne, Emile Perez, Revathi Bacsa, Emmanuel Flahaut, Alain Peigney, Christophe Laurent, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 97, (2005)
- [32] Martin Gullon, J. Vera Agullo, H. Varela Rizo, M. Weisenberg, R. Andrews, sborník referátů CNTNET 07 pořádané Trinity College Univerzity Cambrige, 10. – 12. září 2007, 10
- [33] Petra Pötschke, T. D. Fornes, D. R. Paul, *POLYMER* 43, (2002), 3247-3255
- [34] Kangbo Lu, Junrong Yu, Nadia Grossiord, Cor. E. Koning, Joachim Loos, sborník referátů CNTNET 07 pořádané Trinity College Univerzity Cambrige, 10. – 12. září 2007, 11
- [35] Guang-Xin Chen, Hun-Sik Kim, Byung-Hyun Park, Jin-San Yoon, *CARBON* 44, (2006), 3348-3378
- [36] L. Vast, Z. Mekhalif, A. Foneseca, J. B. Nagy, J. Delhalle, *COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY* 67, (2007), 880-889
- [37] Karel Stoklasa *Vlastnost polymerních materiálů*, interní text na FT UTB ve Zlíně
- [38] B. Meissner, V. Zilvar, *Fyzika polymerů*, SNTL (1987), 255, ISBN 04-634-87
- [39] Wikipedia *Dielektrikum* [on-line].[cit. 2007-11-08]
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Dielektrikum>
- [40] M. Arous, B. Arnor, A. Kallel, Z. Fakhfakh, G. Perrier, *Crystallinity and dielectric relaxations in semi-crystalline poly(ether ether ketone)*, *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS* 68, (2007), 1405-1414
- [41] *Hielscher* [on-line][cit. 2008-04-13]<http://www.hielscher.com/ultrasonics/400s_p.htm >
- [42] Variomag USA[on-line][cit. 2008-05-01] <<http://www.variomag.com/monotherm.html>>
- [43] R. Bakule, K. Dušek, I. Fortelný, M. Ilavský, J. Janáček, J. Kolařík, J. Kovář, S. Nešpůrek, M. Raab, *Základ fyziky polymerů II*, Edice makro M-17, Ústav makromolekulární chemie AVČR (1988)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CNT	Carbon nanotubes
SWCNT	Single wall nanotubes
MWCNT	Multi wall nanotubes
AOT	Aniontový tenzid bis(2-ethylhexyl)sulfosukcinát sodný
DBSA	Aniontový tenzid kyselina dodecyl benzensulfonová
CTAB	Kationtový tenzid cetyltrimethyl amónium bromid
PEGHSO ₃	Aniontový tenzid polyethylénglykol disulfát
H	
SDS	Aniontový tenzid sodium dodecyl sulfát
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
APS	3-aminopropyltriethoxysilan
CVD	Chemical vapor deposition - katalytická chemická depozice par uhlíku
PP	Polypropylén
PE	Polyetylén
PC	Polykarbon
PI	Polyimid

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Kompozity s různými typy výztuže [10]
- Obr. 2 Jednostranně uzavřená SWCNT [1]
- Obr. 3 Zakřivení plochy SWCNT vlivem přítomnosti pětiúhelníku [1]
- Obr. 4 SWCNT [1]
- Obr. 5 MWCNT (fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu) [1]
- Obr. 6 MWCNT (fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu) [1]
- Obr. 7 MWCNT (fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu) [1]
- Obr. 8 Funkcionalizace konců SWCNT pomocí derivátů karboxylových kyselin [1]
- Obr. 9 Chemická modifikace SWCNT [1]
- Obr. 10 Dodecylbenzen sulfonová kyselina [26]
- Obr. 11 Cetyltrimethyl amónioium bromid [25]
- Obr. 12 Cocamide DEA [25]
- Obr. 13 Cocamidopropyl betain [25]
- Obr. 14 Závislost měrné elektrické vodivosti na koncentraci plniva [28]
- Obr. 15 Nepochární dielektrikum [39]
- Obr. 16 Polární dielektrikum [39]
- Obr. 17 Ultrazvuk [41]
- Obr. 18 Magnetické míchadlo s ohřevem [42]
- Obr. 19A MWCNT/DBSA/CTAB míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x
- Obr. 19B MWCNT/DBSA/CTAB míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 24 000x
- Obr. 20A MWCNT/DBSA/CTAB míchání 60 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x
- Obr. 20B MWCNT/DBSA/CTAB míchání 60 min, ultrazvuk 50 min, 24 000x
- Obr. 21A MWCNT/DBSA míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x
- Obr. 21B MWCNT/DBSA míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 24 000x

Obr. 22A MWCNT/CTAB míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x

Obr. 22B MWCNT/CTAB míchání 30 min, ultrazvuk 50 min, 14 000x

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Závislost perkolačního prahu na způsobu výroby kompozitu

Tab. 2 Závislost funkcionalizace a technologie zpracování na perkolačním prahu

Tab. 3 Teplota směsi po ultrazvuku

Tab. 4 CNT/silikon mícháno mechanicky

Tab. 5 CNT/DBSA silikon mícháno mechanicky

Tab. 6 CNT/DBSA silikon ultrazvuk