

Detekce deformace a napětí pomocí polymerního nanokompozitu s integrovanou vrstvou uhlíkových nanotrubiček

Liliana Kučerová

Bakalářská práce
2017

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Liliana Kučerová**
Osobní číslo: **T14972**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Detekce Deformace a Napětí Pomocí Polymerního Nanokompozitu s Integrovanou Vrstvou Uhlíkových Nanotrubic**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma.
2. Zhodnoťte dosavadní možnosti detekce deformace a napětí pomocí polymerního nanokompozitu s aktivní vrstvou uhlíkových nanotrubic.
3. Navrhněte senzor napětí a deformace a prakticky prověřte měřením jeho funkci.
4. Zpracujete naměřená data jak graficky tak písemně a vyslovte závěr experimentu.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- [1] Morteza Amjadi, Yong Jin Yoon and Inkyu Park, Ultra-stretchable and skin-mountable strain sensors using carbon nanotubes/Ecoflex nanocomposites 2015, IOP Publishing Ltd Nanotechnology, Volume 26, Number 37
- [2] Le Cai, Li Song, Pingshan Luan, Qiang Zhang, Nan Zhang, Qingqing Gao, Duan Zhao, Xiao Zhang, Min Tu, Feng Yang, Wenbin Zhou, Qingxia Fan, Jun Luo, Weiya Zhou, Pulickel M. Ajayan & Sishen Xie, Super-stretchable, Transparent Carbon Nanotube-Based Capacitive Strain Sensors for Human Motion Detection, Scientific Reports 3, Article number: 3048 (2013), doi:10.1038/srep03048
- [3] Takeo Yamada, Yuhei Hayamizu, Yuki Yamamoto, Yoshiki Yomogida, Ali Izadi-Najafabadi, Don N. Futaba & Kenji Hata, A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection, Nature Nanotechnology 6, 296301 (2011) doi:10.1038/nnano.2011.36
- [4] Mohammad Ali Darabi, Ali Khosrozadeh, Quan Wang and Malcolm Xing, Gum Sensor: A Stretchable, Wearable, and Foldable Sensor Based on Carbon Nanotube/Chewing Gum Membrane, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 2619526205, DOI: 10.1021/acsami.5b08276
- [5] Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors Olfa Kanoun 1, Christian Müller 1, Abderahmane Benchirouf 1, Abdulkadir Sanli 1, Trong Nghia Dinh 1, Ammar Al-Hamry 1, Lei Bu 1, Carina Gerlach 1 and Ayda Bouhamed 1,2 Sensors 2014, 14, 10042-10071; doi:10.3390/s140610042
- [6] Inpil Kang, Mark J Schulz, Jay H Kim, Vesselin Shanov and Donglu Shi, A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring, Smart Mater. Struct. 15 (2006) 737748 doi:10.1088/0964-1726/15/3/009

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.
Centrum polymerních materiálů

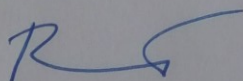
Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2017


Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2017

Ve Zlíně dne 1. března 2017



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



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: *Miliana Kučerová*

Obor: *PMT*

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně *18. 5. 2017*

.....
[Signature]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářské práce se zabývá výrobou polymerního kompozitu schopného detekovat deformační či napěťový podnět. Vyrobený kompozit je na bázi termoplastického polyuretanu a sítě z náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic. Pomocí filtrace uhlíkových nanotrubic přes polyuretanovou filtrační membránu vyrobenou technologií elektrostatického zvlákňování a následného zažehlení do polyuretanové vrstvy byl získán kompozitní člen, který byl použit jako senzor pro detekci tahového namáhání. Princip měření spočívá ve změně makroskopického odporu deformací, který se zaznamenává v čase. Bylo zjištěno, že senzorický člen má velkou citlivost, změny jsou vratné, měření jsou opakovatelná a senzor je trvanlivý. Takto získáváme senzorický člen s rozsáhlými možnostmi aplikace. Citlivost senzoru byla dále zvýšena aplikací předpětí.

Klíčová slova: uhlíkové nanotrubičky, polymerní nanokompozit, polyuretan, senzor tahové deformace, polyuretanová membrána

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the production of polymer composite capable of detecting a deformation or stress stimulus. The composite is based on thermoplastic polyurethane and a network of randomly entangled carbon nanotubes. A composite used as a sensor for tensile strength was acquired by means of carbon nanotubes filtration through a polyurethane filtering membrane prepared by electrospinning technology and subsequent connection with the polyurethane body. The measurements are based on the change of the macroscopic resistance change of carbon nanotube layer recorded in time. It has been found that: the sensor has very high sensitivity, the changes are reversible, the measurements are repeatable and the sensor is durable. Thus, we have acquired a sensor with numerous and various possible applications. The sensor sensitivity was further increased by the pre-strain application.

Keywords: carbon nanotubes, polymer composite, polyurethane, tensile sensor, polyurethane membrane

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Petru Slobodianovi, Ph.D. za spolupráci a odborné vedení, zejména při zpracování dat. Také bych ráda poděkovala i své rodině za podporu a trpělivost během celé doby mého studia.

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

Tato bakalářská práce byla podpořena Interní grantovou agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, pod evidenčním číslem: IGA/CPS/2015/001 a také Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky – Program NPU I (LO1504).

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 SENZORY	12
1.1 ROZDĚLENÍ SENZORŮ	13
1.2 PIEZOREZISTIVNÍ SENZORY	13
2 KOMPOZITY	14
2.1 ROZDĚLENÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	14
2.2 ADHEZE V KOMPOZITECH	15
2.3 VÝZTUŽE V KOMPOZITECH	16
3 SENZORY NA ELASTOMERNÍ BÁZI	17
3.1 POLYMER/CNT SENZORY	17
3.2 METODY ZLEPŠENÍ DETEKCE	18
3.3 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	19
3.3.1 Struktura uhlíkových nanotrubic.....	19
3.3.2 Vlastnosti a využití CNTs	21
3.4 POLYURETANY (PUR).....	21
3.4.1 Historie PUR	22
3.4.2 Výroba PUR.....	22
3.4.3 Dělení PUR	23
3.5 ELEKTROSPINNING	24
II PRAKTICKÁ ČÁST	25
4 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	26
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	26
4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	28
5 POSTUP PŘÍPRAVY POLYMERNÍHO NANOKOMPOZITU	32
5.1 PŘÍPRAVA VODNÉ DISPERZE	32
5.2 POSTUP FILTROVÁNÍ DISPERZE	32
5.3 PŘÍPRAVA VZORKU S AKTIVNÍ VRSTVOU	32
5.4 POSTUP MĚŘENÍ SENZORICKÉHO ČLENU	33
6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ	35
6.1 MĚŘENÍ DEFORMACE SENZORU	35
6.2 VÝSLEDKY ZMĚNY ODPORU	38
6.3 PRINCIP ZVÝŠENÍ DETEKCE.....	40
ZÁVĚR	41
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	42

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	46
SEZNAM OBRÁZKŮ	47
SEZNAM TABULEK.....	49

ÚVOD

Se syntetickými polymerními materiály se setkáváme v běžném životě. Jejich každodenní použití je předurčeno vhodnými vlastnostmi, jednoduchým zpracováním a finanční nenáročností výroby. Moderní doba směřuje k velkému technologickému i materiálovému pokroku. Všechny dostupné elektronické systémy jsou neustále zdokonalovány a rozvíjeny.

Jednou z nejdůležitějších částí elektronického systému je senzor, přijímající signál, založený na vstupujících datech, která jsou dále zpracovávána do výchozí informace. Na základě získaných informací můžeme vyhodnocovat experimentální měření nebo snímat chtěné hodnoty. Na senzory se kladou vysoké nároky z pohledu přesnosti naměřených hodnot a vyhodnocených dat.

Při měření napětí a deformace se běžně používají klasické tenzometry založené na změně elektrického odporu deformovaného kovového drátu nebo fólie. Tenzometr patří mezi převodníky sloužící k převedení měřených veličin, jako je deformace či aplikaci mechanického napětí na změnu elektrického signálu. Elektrické tenzometry byly poprvé použity kolem roku 1938 pro experimenty sloužící k určení deformací namáhaných součástí. S rozvíjejícími se technologiemi dochází k nahrazování konvenčních způsobů měření novými. Na řadu přicházejí polymerní materiály právě díky svým vhodným vlastnostem. Senzory jsou zabudovávány do polymerní matrice, kde jsou schopny reagovat na vložení. V polymerní matrici nesplňují pouze senzorickou vlastnost, ale mohou příznivě ovlivňovat mechanické, elektrovodivostní i elektromagnetické vlastnosti. V budoucnu by se mohly tyto senzorické kompozity používat jako součást polymerní konstrukce monitorující její deformaci.

V této bakalářské práci je zkoumán první koncept, založený na principu kompozitního senzorického materiálu s polymerní matricí. Senzorické kompozity jsou na bázi uhlíkových nanotrubic (CNT) a termoplastického polyuretanu.

Chtěnou vlastností námi vytvořeného senzoru má být schopnost opakovatelného snímání, v budoucnu by měl sloužit například k detekci pohybu kolene či došlapu obuvi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

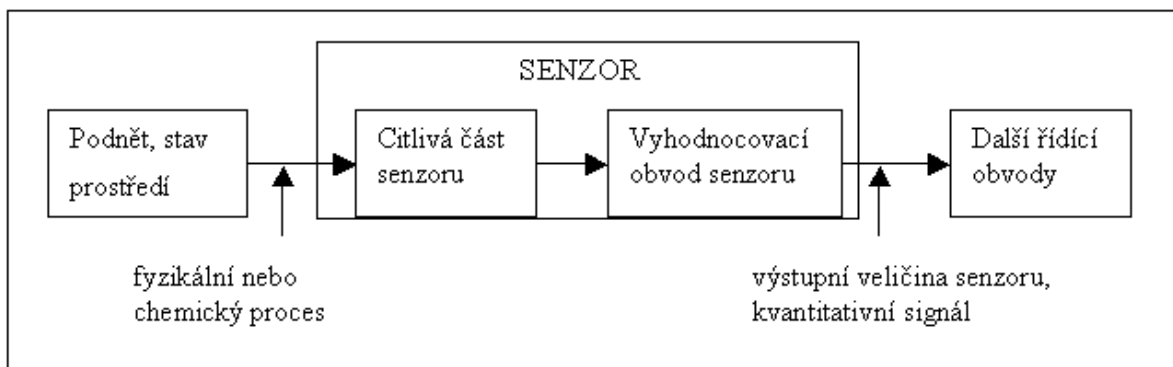
1 SENZORY

Všechny dostupné elektronické systémy jsou neustále zdokonalovány a rozvíjeny, díky velkému pokroku v technologiích použitých materiálů i systémů automatického řízení. Hlavní funkce senzorů jsou založeny výhradně na datech, která do nich vstupují a s nimi spojeným měřením či snímáním hodnot. Můžeme se s nimi setkat jak v průmyslu, tak domácnostech, díky jejich široké škále uplatnění a dokonalému zobrazování snímaných dat, měření, či zobrazení fyzikálních jevů [1].

Základní funkcí senzorů je převod vybraného fyzikálního jevu na elektrický signál. Vysokou přesnost, dobrou citlivost a kvalitní přenos signálu zajišťuje elektronika senzoru. Sensory spadají spíše do oblastí s elektrickými principy, které byly testovány pomocí různých metod pro jejich využití [1].

Obecné znázornění funkce senzoru je zobrazeno na obrázku č. 1. Pomocí senzoru, který přijímá biologické, fyzikální či chemické podněty z okolí, dochází ke stimulaci a následnému vedení signálu buď do převodníku signálu, nebo pokud je potřeba data dále upravit tak až do systémového vyhodnocovacího obvodu senzoru.

Je možné vyrobit i senzory o velmi malých rozměrech, které mají vysokou přesnost měření, citlivost, dálkový přenos signálu atd [2].



Obr. 1 Obecné schéma funkce senzoru [3]

1.1 Rozdělení senzorů

Senzory dělíme do několika skupin podle:

a) Druhu snímané veličiny:

- 1) Mechanické veličiny – síla, rychlost, zrychlení, hybnost, ...
- 2) Elektrické veličiny – frekvence, napětí, odpor, proud, výkon, ...
- 3) Radiační veličiny – elektromagnetické záření, ...

b) Kontaktů s měřeným prostředím:

- 1) Dotykové
- 2) Bezdotykové

c) Změny parametrů senzoru vlivem vnějšího podnětu:

- 1) Aktivní senzory – vytváří v senzoru elektrickou energii, například termočlánek, fotočlánek
- 2) Pasivní senzory – u senzorů dochází ke změně parametrů, například kapacitu, indukčnost [1,2].

1.2 Piezorezistivní senzory

Piezorezistivní senzory patří do kategorie senzorů s piezoelektrickými vlastnostmi, u kterých vyhodnocujeme jejich měrný materiálový odpor tzv. piezorezistivitu. Velikost piezorezistivity je závislá na síle či deformaci, kterou je materiál mechanicky namáhán. Piezorezistivní senzory pracují na tzv. piezorezistivním jevu, kdy dochází k deformaci krystalické mřížky, u použitého senzoru, působením vnější síly a dochází ke změně elektrické vodivosti. Tento jev se začal technicky využívat v 60. letech dvacátého století [4,5]. Polymerní piezorezistivní senzory mohou být připraveny vložением vodivých nanomateriálů do polymerní matrice. Mezi vkládané materiály patří například uhlíkové nanotrubičky, grafen, saze, grafit nebo jejich kombinace [6].

2 KOMPOZITY

Kompozitní materiály, jsou technické materiály vzniklé kombinací dvou i více materiálů, které se liší tvarem nebo složením. Kompozitní materiály se liší také mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než by odpovídalo poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek, tzv. synergismus [5]. U kompozitních materiálů je žádoucí vytvářet nové funkční vlastnosti, které u klasických materiálů nenajdeme, například zvýšení tuhosti, zvýšení pevnosti a mechanického tlumení, anebo snížení, hustoty, teplotní roztažnosti, nasákavosti či snížení ceny [6].

2.1 Rozdělení kompozitních materiálů

Kompozity musí vždy obsahovat jednu složku, která určuje její rozměry a tvar a drží kompozit pohromadě, tuto složku nazýváme maticí. Druhá složka kompozitu, kde jsou všechny ostatní složky v matici rozptýleny se označuje jako disperze neboli plnivo [7].

Polymerní materiály jako takové poskytují i jiné vhodné vlastnosti, například schopnost vratné deformace a pevnosti senzoru, nebo naopak pružnost čidla, která může způsobit jeho prodloužení i přes 400 % [8].

Kompozitní materiály můžeme rozdělit podle tří nejběžnějších způsobů:

1. Podle disperzní fáze:

- a) Kompozit prvního typu – u tohoto kompozitu se nachází disperze pouze v pevné fázi-
- b) Kompozit druhého typu – tento typ má disperzi v kapalně fázi a řadíme sem některé pórovité struktury, které mají vyplněné póry například mazacím olejem.
- c) Kompozit třetího typu – mají plynnou disperzi a řadíme sem všechny pěnové materiály, různé vláknové struktury s vlákny spojenými pojivy [5,9].

2. Podle typu matrice:

a) Kompozitní materiály s plastovou maticí (Plastic Matrix Composites, PMC) – které se používají nejvíce pro výrobu termoplastických kompozitů.

b) Kompozitní materiály s kovovou maticí (Metal Matrix Composites, MMC) – jsou pevnější, tužší a použitelné pro vyšší teploty než kompozity s plastovou maticí, jsou těžší a mají vyšší cenu.

c) Kompozitní materiály s keramickou maticí (Ceramic Matrix Composites, CMC) – jsou křehké, mají vysokou otěruvzdornost a teplotní odolnost [5,9].

3. Podle tvaru plniva:

a) Částicové – plnivo je ve tvaru izometrických částic, kdy jeden rozměr nepřesahuje ostatní rozměry nebo je ve tvaru neizometrických částic, kde částice mají destičkovitý nebo tyčinkovitý nepravidelný tvar.

b) Vláknové – plnivo je ve tvaru vláken, která se mohou vyskytovat jako spojitá vlákna, takže nejsou uvnitř kompozitu přerušena. Dalším typem jsou dlouhá vlákna, která se při namáhání přetrhávají a posledním typem jsou vlákna krátká, která se při namáhání prodlužují.

c) Deskové – obě složky se skládají ze vzájemně se střídajících desek [5,9].

2.2 Adheze v kompozitech

V kompozitech, při součinnosti matrice s disperzí, nejvíce záleží na možnostech přenášení sil přes rozhraní matrice – disperze, tedy na adhezních silách v tomto rozhraní. Adhezi dělíme na:

1. Mechanické zaklínění

Plocha mezi maticí a disperzí není nikdy úplně rovná. Mechanické zaklínění je tím větší, čím je povrch drsnější [9,10].

2. Fyzikální adheze

Zde působí mezi částicemi Van der Waalsovy síly. Jejich velikost odpovídá teoretické pevnosti rozhraní 0,7-7 GPa a působí na vzdálenost 0,3-0,5 nm [9,10].

3. Chemická adheze

Mezi částicemi dochází ke vzniku chemických vazeb, které působí na vzdálenost 0,1-0,3 nm a jejich velikost odpovídá pevnosti rozhraní 7-70 GPa. Chemické vazby na rozhraní mohou tvořit difuzní mezivrstvu nebo mezivrstvu chemické sloučeniny, které mohou mít nežádoucí účinky – mohou být křehké nebo mohou mít malou pevnost [9,10].

2.3 Výztuže v kompozitech

V kompozitních materiálech se používají různé druhy vláken, které využíváme jako jejich výztuže. Nejčastěji se v kompozitech používají vlákna polymerní, keramická, skleněná, uhlíková nebo kovová. Pevnost těchto vláken závisí na jejich délce. Většina má kruhový průřez o rozměrech 5 až 20 μm . Pevnost je větší u menších průměrů vláken. Rozlišujeme vlákna, která se využívají pro výrobu polymerní matrice (skleněná, uhlíková, polymerní) a pro vysokoteplotní použití (kovová, keramická) [10,12].

3 SENZORY NA ELASTOMERNÍ BÁZI

Alotropní uhlíkové filmy nebo jejich kompozity na bázi polymerů jsou v současnosti využívány jako různé druhy snímačů, které detekují fyzikální nebo chemické změny. Mezi zkoumané fyzikální změny patří teplota, teplotní gradient nebo mechanické zatížení, a mezi chemické patří průběh chemické reakce, změna chemického prostředí a další [13].

Kompozitní materiály citlivé na deformaci, získávají značnou pozornost vědců po celém světě díky svým jedinečným vlastnostem, které při použití významně přesahují konvenční senzory. Mezi typy snímačů s rozdílným řešením, dostupné pro tyto aplikace, jsou nejvíce zkoumané piezorezistivní senzory, obvykle založené na vodivých polymerních kompozitech („Conductive Polymer Composites“ - CPCs) [11].

3.1 Polymer/CNT senzory

Alotropní uhlíkové polymerní kompozity mohou být aplikovány jako flexibilní senzory s výraznou citlivostí na proběhlé deformace. Takové senzory se vyznačují snadným způsobem výroby a s nízkými výrobními náklady. Díky tomu existuje mnoho polymerních kompozitů, které lze při výrobě senzorů aplikovat. Co se týká fólií s uhlíkovými nanotrubičkami („Carbon Nanotubes“ - CNTs), ty jsou většinou uloženy na silnějším pružném polymerním podkladu, který působí jako mechanický nosič a přenáší mechanické podněty na vrstvu citlivou na napětí případně deformaci [13-15].

Polymerní nanokompozitní filmy s perkolační CNT sítí mohou být připraveny různými experimentálními technikami z organických disperzí na bázi CNT, jako je odlévání, odstředování, sprejování či sítotisk. Mohou být také uloženy přenesením vrstvy připravené laserovou pyrolýzou z jiného substrátu. Pro monitorování deformace může být CNT síť připojena epoxidovou pryskyřicí k povrchu deformovaného objektu [14-16].

Další metodou je použití zapletených CNT filmů známých jako „*Buckypaper*“. V tomto případě je vodná disperze CNT filtrována přes filtrační membránu a výsledný filtrační koláč, což je zapletená síť CNT, se dále využívá k výrobě samotného kompozitu [17].

Nanoplňiva mohou být rozptýlena během míchání taveniny v polymerní matici, vytvářející 3D elektricky vodivou perkolační síť [15].

Elektrický odpor sítí z vícevrstevných uhlíkových nanotrubic (MWCNT) je ovlivněn zejména kontaktním odporem na křížení jednotlivých trubic. Vodivé nanotrubičky jsou kratší než makroskopické rozměry snímacího filmu a nemohou tak vytvářet kontinuální vodivou dráhu [15,16].

Detekční mechanismus ve vrstvených CPCs je dán namáháním a deformací vodivé vrstvy CNT (vrstvy kompozitního filmu) citlivého na napětí. Výsledkem je reverzibilní, vysoce odolná a rychlá reakce na deformaci. Elektrický odpor se zvyšuje při rozpraskání CNT filmů do mezer a ostrovů za současného překlenutí mezer nanotrubicovými svazky. Při uvolnění napětí se mezery znovu uzavřou, což vede k reverzibilnímu poklesu elektrického odporu [11,12,16].

3.2 Metody zlepšení detekce

Podmínky zpracování a vlastnosti materiálu významně ovlivňují deformační citlivost kompozitních snímačů. Ukázalo se, že vyšší tunelovací odpor nebo jeho vysoký poměr k celkovému odporu snímače vede k jeho vyšší citlivosti [16]. V neposlední řadě mohou být uhlíkové alotropy pro zvýšení citlivosti senzorů chemicky, plazmaticky nebo mechanicky stimulovány [14].

Oxidace zvyšuje odpor kontaktu na spoji CNT, což způsobuje vyšší citlivost na napětí. Také byly testovány další metody pro zvýšení citlivosti polymerních deformačně citlivých kompozitních snímačů. Například hybridní filmy MWCNT se sazemi by mohly snížit zapletení vodivé síťové struktury, a tím zvýšit odporovou odezvu na deformační citlivost [18]. Navíc díky začlenění dalších funkcionalizovaných MWNTs do CPC by mohlo dojít ke zlepšení mezifázové interakce mezi nanofilmy a termoplastickým polyurethanem, což by vedlo k dalšímu zvýšení citlivosti senzoru [19].

Předpětí kompozitu významně přispívá ke zlepšení elektromechanických vlastností. Při aplikaci počátečního předpětí dochází k tvorbě mikro trhlin¹ tzv. „cracků“, které se pravděpodobně v dalších cyklech snadno otevírají, což vede k prudšímu poklesu kontaktu v deformačním kompozitním filmu, který způsobuje jeho zvýšenou citlivost [20].

¹ Pro označení trhliny bude v následujícím textu používáno označení „cracky“.

CNT/AgNPs film - Nedávné experimentální pokusy v oblasti průtažných a flexibilních kompozitních materiálů s deformačním namáháním směřovalo k použití hybridních nanoplňiv, vícevrstvých uhlíkových nanotrubiček se stříbrnými nanočásticemi („Silver Nanoparticles“ - AgNPs) deponovanými na povrchu uhlíkových nanotrubic za použití nanočástic stříbra nebo stříbrného inkoustu [14,21,22].

Nanokompozity založené na CNT/AgNP nanofiltrech navrstvených do polydimethylsiloxan-flexibilního substrátu vykazují snížený počáteční odpor snímače citlivého na deformaci. Zde AgNP působí jako elektronický most pro spojená různých CNT, což vede k větší detekční citlivosti [23,24].

Při aplikaci senzoru narůstá vzdálenost mezi modifikovanými uhlíkovými nanotrubicemi a AgNPs, což vede k významným změnám odporu odrážejícím se v hodnotě citlivostního faktoru („Gauge Factor“ - GF) a také k lepšímu vratnosti senzoru ve srovnání se snímači založenými pouze na čistých CNTs. Vodivostní cesta v těchto kompozitních strukturách je většinou řízena tunelováním přes sousední vodivé AgNPs. Citlivost senzoru v kompozitních filmech CNT/AgNP je tudíž způsobena změnou vzdálenosti mezi AgNPs, která ovlivňuje pravděpodobnost tunelování elektronu [25,26].

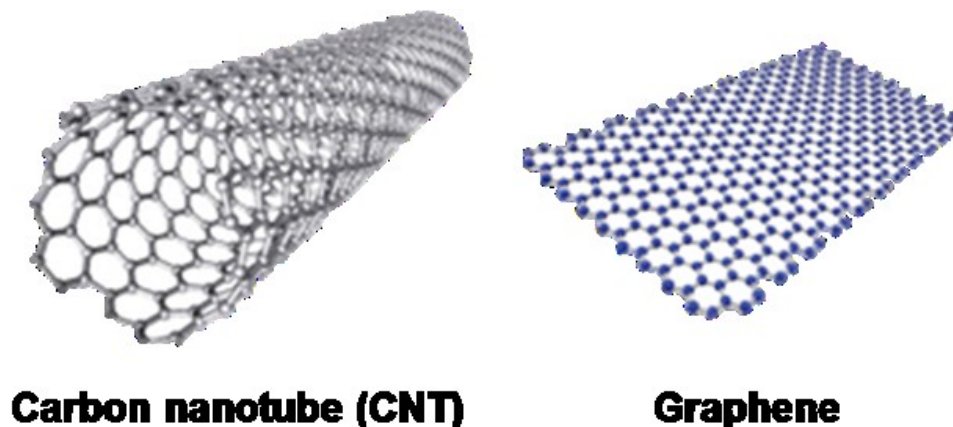
3.3 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNTs - Carbon NanoTubes) jsou v současnosti jedním z nejmodernějších materiálů využitelných v nanotechnologiích. Oficiálně je jako objevitel CNTs publikován japonský vědec Sumia Iimijima, který v roce 1991 popsal složení a proces výroby vícevrstevných uhlíkových nanotrubic (MWCNTs), díky snaze o zdokonalení procesu přípravy fullerenu C₆₀. V roce 1993 pak Sumia Iimijima popsal proces růstu jednovrstevných uhlíkových nanotrubic (SWCNTs) [27].

3.3.1 Struktura uhlíkových nanotrubic

CNTs jsou tvořeny stočenými grafenovými listy z atomů uhlíku, uspořádaných do strukturálního tvaru šestistěnu [27].

Tato struktura je znázorněna společně s tvarem uhlíkové nanotrubičky na obrázku č. 2.

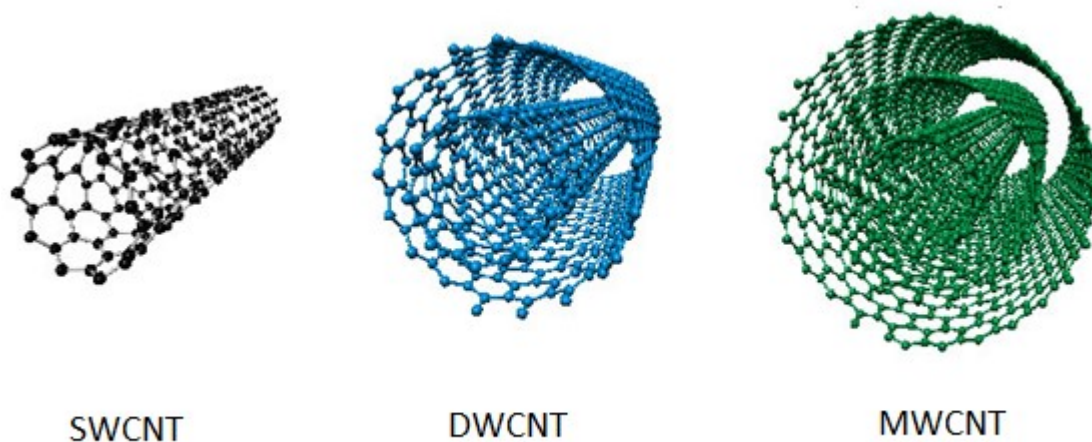


Obr. 2 Tvar uhlíkové nanotrubičky a grafenové vrstvy [28]

Uhlíkové nanotrubičky mají dva základní typy konstrukce, jednovrstvou a vícevrstvou formu:

První forma je *SWCNTs*, která je složená z jedné srolované grafenové nanodestičky, s velikostí průměru v řádech jednotek nanometrů. Její struktura je velmi podobná srolovanému listu grafenu. Grafen bývá připodobňován k nanodestičce, která se skládá pouze z jedné vrstvy sp^2 vázaných atomů uhlíku.

Druhá forma je *MWCNTs*, která je složena z více srolovaných grafenových nanodestiček vložených do sebe, s průměrem okolo desítek nanometrů. Délka CNTs je obvykle v řádech mikrometrů. Nejjednodušší formou vícevrstvných uhlíkových nanotrubic jsou dvouvrstvé uhlíkové nanotrubičky (*DWCNTs*), které mají vyšší tuhost a stabilitu oproti již zmiňovaným SWCNTs [29-31]. Všechny tři typy nanotrubic jsou zobrazeny na obrázku č. 3.



Obr. 3 Jednotěnná, dvoustěnná a vícevěnná uhlíková nanotrubiice [32]

3.3.2 Vlastnosti a využití CNTs

Z pohledu mechanického namáhání jsou uhlíkové nanotrubiice jedny z nejpevnějších materiálů. CNTs se díky svým vlastnostem a složení staly předmětem výzkumu mnoha vědců. Mají výborné mechanické, elektrické a tepelné vlastnosti. Využívají se například jako separační membrány, plnivo do kompozitních materiálů nebo jako senzorké členy, ale uplatnit je lze i ve vojenském, leteckém či kosmickém průmyslu [29].

3.4 Polyuretany (PUR)

Polyuretany řadíme v současnosti mezi nejběžněji vyráběné polymery. Můžeme je vyrábět různými způsoby a mají širokou škálu využití. Za normálních teplot je můžeme použít pro mechanické aplikace, ale pro použití při teplotách přesahujících 125 °C, jsou nevhodné. Největší podíl uplatnění mají ve stavebnictví jako lepidla a tmely a v automobilovém průmyslu, kde se využívají například jako těsnění. Dále se využívají při výrobě desek, pěn, podpatků a součástek, začínají se uplatňovat i v textilním průmyslu [33].

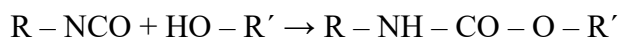
Mezi významné vlastnosti polyuretanu patří trvalá teplotní odolnost do 80 °C a odolnost chemická proti olejům a pohonným materiálům. Můžeme ho připravit v rozmezí tvrdosti 85-95 Shore A. Další výhodou je jeho vysoký modul pružnosti. Nevýhodou je špatná odolnost vůči kyselinám, zásadám a alkoholům. Je hypoalergenní, zdravotně nezávadný, odolný vůči hnilobě a plísním [34].

3.4.1 Historie PUR

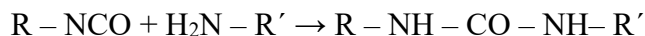
Začátek historie výroby polymerů na bázi polyuretanů se datuje až do roku 1937, kdy jejich výzkum vedl v Německu Dr. Otto Bayern. V roce 1941 se začaly vyrábět lineární polyuretany, a to ve dvou typech. Pro výrobu plastů se používal typ „Igamid U“, a pro výrobu syntetických vláken „Perlon U“. Tento vývojový posun umožnil rozšířit využití polyuretanů pro výrobu nátěrových hmot, pěn, láků a dalších [35].

3.4.2 Výroba PUR

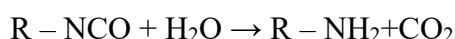
Polymerní materiály na bázi polyuretanů vznikají polyadici vícefunkčních izokyanátů s polyalkoholy. Reakcí alkoholů s izokyanáty vznikají estery kyseliny karbamové, které nazýváme uretany.



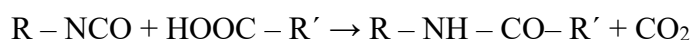
Tyto reakce mohou být doprovázeny vedlejšími reakcemi, kdy vznikají jiné uretanové strukturní jednotky. Izokyanáty reagují se sloučeninami obsahující vodíkové atomy. S amini reagují za vzniku substituovaných močovín.



Při reakci s vodou vznikají amini a současně se uvolňuje oxid uhličitý.



Amin reakcí s dalším izokyanátem vytvoří substituovanou močovinu. S karboxylovými kyselinami vznikají substituované amidy.



Pro výrobu je důležité, aby reakce izokyanátů s polyhydroxysloučeninami probíhala ve zcela bezvodém prostředí. Jinak by docházelo k odštěpování oxidu uhličitého a ke vzniku močovinových vazeb. K reakce s alkoholy a amini dochází při teplotě cca 20 °C a nevznikají při nich žádné vedlejší produkty. Při různých kombinacích polyisokyanátů a polyalkoholů je možné připravit produkty nejrůznějších vlastností. Velká část produkce polyuretanů je založena na aromatických polyisokyanátech, jako jsou například diisokyanatotoluen a diisokyanatodifenylmetan [33,35].

3.4.3 Dělení PUR

Polyuretany se dělí do skupin podle jejich struktury a možnosti použití:

Lineární polyuretany – vznikají z hexametylendiisokyanátu a 1,4 - butandiolu, jejíž strukturní vzorec můžeme zapsat: $[-O(CH_2)_4OCONH(CH_2)_6NHCO-]_n$. Je to hmota bílé barvy, strukturně podobná polyamidu, ale vázaná je jen uretanovými vazbami. Je silně krystalická a bod tání má 184 °C. Používají se pro výrobu ozubených řemenů, vlasců, kartáčů atd. Zvlákněním polyuretanu vznikají vlákna a filmy [33,34].

Lehčené hmoty – vznikají reakcemi diisokyanátů s polyhydroxysloučeninami a vodou. Měkké pěny se používají k izolaci, laminování textilu, ale i jako obalové materiály nebo těsnící pásy. Polotvrdé pěny slouží převážně pro vyplňování dutin a izolování ve stavebnictví například potrubí. Tvrdé pěny, tzv. integrální pěny se používají v nábytkářském průmyslu, používají se pro výrobu jader lyží, tvarovaných výrobků atd [33,34].

Lepidla, nátěrové hmoty a pojiva – vrstva lepidla má vynikající mechanickou pevnost. Tato lepidla jsou vhodná pro lepení namáhaných spojů a lepí se s nimi materiály jako například kaučuky, celulósová vlákna, kovy a skla. Polyuretanové nátěrové hmoty mají vysokou elasticitu a odolnost vůči rozpouštědlům, chemikáliím i vodě. Vykazují dobrou adhezi a odolnost proti otěru a mají výborné elektroizolační vlastnosti. Polyuretanová pojiva se používají hlavně pro výrobu syntetických usní, které slouží k výrobě obuvi a galanterie, pod názvem eko kůže [33,34].

Licí polyuretany – licí polyuretanové pryskyřice jsou tvořeny dvousložkovými systémy. Isokyanátovou složkou je nejčastěji diisokyanatodifenylmetan, tvrdost daného materiálu určuje složka polyolová. Licí pryskyřice mají největší využití jako podlahoviny nebo povrchy sportovních drah atletických stadionů, ale používají se i pro zalévání koncovek nebo spár ve stavebnictví [33,34].

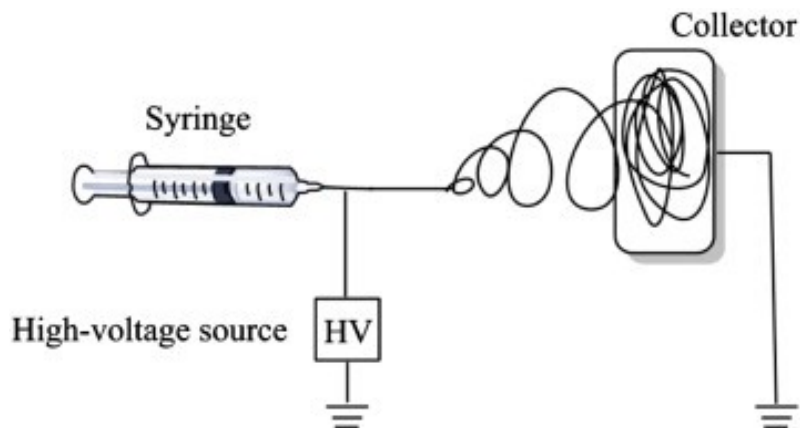
Polyuretanové elastomery – vlastnostmi se podobají plastickým hmotám. Polyuretanové elastomery se vyrábí z granulátů jako termoplasty a zpracovávají se na vstříkovačích strojích se šnekovou plastikací při teplotě okolo 200 °C. Jedná se o hmoty s vysokou elasticitou, které odolávají světelnému záření, působení kyslíku a ozonu. Mají také vysokou odolnost proti oděru a degradaci, také vůči olejům, tukům a rozpouštědlům. Velkou nevýhodou polyuretanových elastomerů je nízká teplotní odolnost (od 100 °C se rozpadají) a jejich vysoká cena. Používají se pro výrobu těsnění, řemenů, membrán a podešví. Vyrábí

se z nich také obuv pro lyžování, díky tomuto materiálu mají extrémně zredukovanou hmotnost [33,34].

3.5 Elektrospinning

Elektrospinning neboli elektrostatické zvlákňování je jednou z metod pro výrobu nanovláken. Můžeme díky ní zpracovávat téměř všechny druhy polymerů většinou v roztoku, z taveniny pouze zřídka. K vytvoření vláken je potřeba, aby měl polymer dostatečně nízkou viskozitu [36].

Schéma průběhu elektrostatického zvlákňování je zobrazeno na obrázku č. 4. Polymerní roztok je spojen přímo s elektrodou o vysokém napětí, který je následně zvlákňován pomocí zvlákňovací trysky. Vlivem vysokého elektrického napětí, někdy až 50 kV, dochází k vytvoření tzv. Taylorova kuželu mezi špičkou kapiláry a uzemněným kolektorem. Ten produkuje tzv. submikronové vlákna, které odpařením rozpouštědla ztuhnou a vytvoří se vlákenná vrstva. Ta se vlivem nabitého pole usadí na povrch kolektoru. Nejčastěji se využívá textilní materiál [37].



Obr. 4 Zjednodušené schéma – technologie elektrostatického zvlákňování [38]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

4.1 Použité materiály a chemikálie

Termoplastický polyuretan (TPU)

Pro přípravu polymerního nanokompozitu byl využit termoplastický polyuretan Desmopan DP 2590A byl dodán firmou Bayer MaterialScience, který je vysoce elastický a může být zpracován běžnými plastikářskými technologiemi, v našem případě lisováním.

Mechanické vlastnosti (byly specifikovány dodavatelem):

Hustota: 1,205 g/cm³

Pevnost v tahu: 48,9 MPa

Deformace při přetržení: 4,422 %

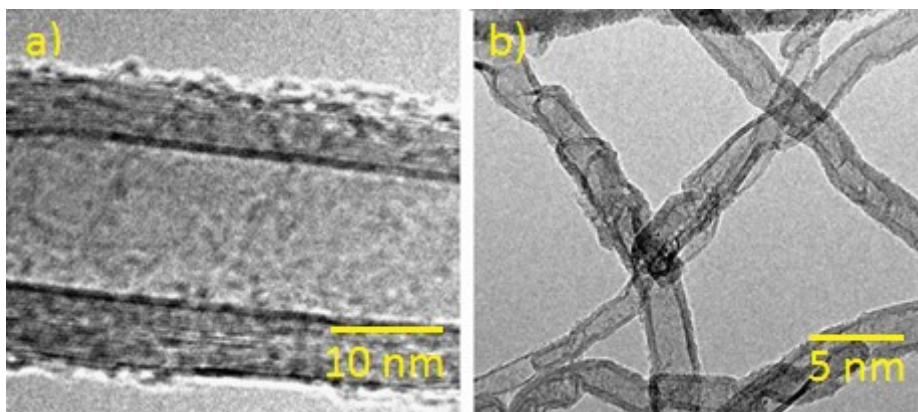
Destilovaná voda

Voda, která je zbavená minerálních látek pomocí destilace. Byla použita jako základ pro disperzi uhlíkových nanotrubic.

Vícestěnné uhlíkové nanotrubic (MWCNTs)

Vícestěnné uhlíkové nanotrubic značky SUNNANO, od společnosti Sun Nanotech Co. Ltd., Čína, vyrobené chemickým vylučováním acetyleny parou, byly využity pro přípravu polymerního nanokompozitu. Jsou vyrobeny metodou CVD a mají čistotu vyšší než 90 %.

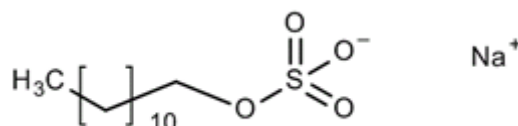
Podle dodavatele je průměr nanotrubic 10-30 nm, délka 1-10 μm, měrný odpor 0,12 Ωcm. A skládá z 15-35 válcovaných vrstev grafenu. Na obrázku č. 5 jsou vyfoceny, pomocí transmisní elektronové mikroskopie, která analyzuje vícestěnné uhlíkové nanotrubic (TEM), jak uhlíková nanotrubic s vrstvami grafenu, tak i shluk uhlíkových nanotrubic v menším měřítku.



Obr. 5 a) Uhlíková nanotrubička s vrstvami grafenu, b) Shluk uhlíkových nanotrubiček, oba obrázky byly pořízeny pomocí transmisní elektronové mikroskopie, která analyzuje vícevrstevné uhlíkové nanotrubičky (TEM)

Dodecylsulfát sodný (SDS – $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)

Dodecyl sulfát sodný je aniontový surfaktant, který byl použit pro přípravu vodné disperze uhlíkových nanotrubiček. Disponuje dobrou rozpustností a vysokou stabilitou. Byl dodán od firmy Sigma Aldrich. Racionální vzorec SDS je zobrazen na obr. 6.



Obr. 6 Racionální vzorec SDS [39]

n – pentanol

n – pentanol je organická sloučenina, která byla použita jako jedna ze složek k přípravě vodné disperze. Pentanol byl dodán od firmy Sigma Aldrich. Vzorec n – pentanolu je možné vidět na obr. 7.



Obr. 7 Racionální vzorec n – pentanolu [40]

Hydroxid sodný (NaOH)

Hydroxid sodný je anorganická sloučenina se silně zásaditým pH. Pro vodnou disperzi uhlíkových nanotrubic byl využit 1M hydroxid sodný. Hlavním důvodem přidání NaOH byla úprava pH disperze.

4.2 Použité přístroje

Ultrazvukový přístroj UP 400 S

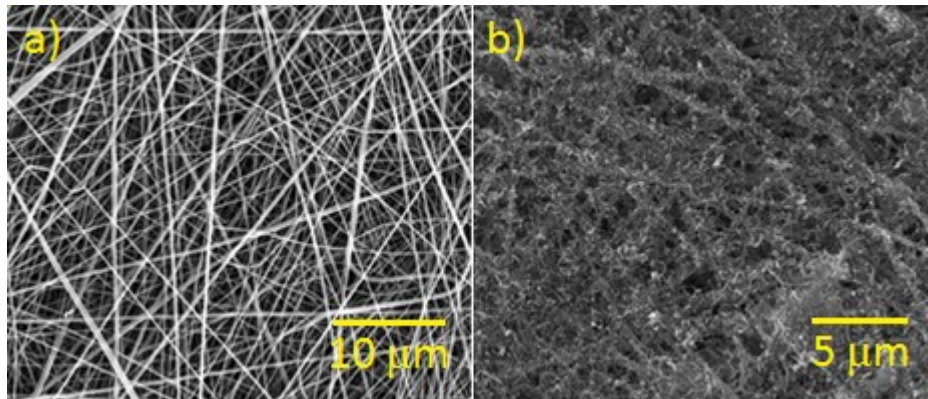
Ultrazvukový přístroj UP 400 S je jeden z nejsilnějších laboratorních ultrazvukových homogénizátorů s ultrazvukovou energií 400 wattů s frekvencí 24kHz. Využívá se pro sonikaci vzorků o objemu 5 až 4000 ml a má zabudovaný časovač pro nastavení doby trvání sonikace. Přístroj je zobrazen na obrázku č. 8.



Obr. 8 Ultrazvukový přístroj UP 400 S

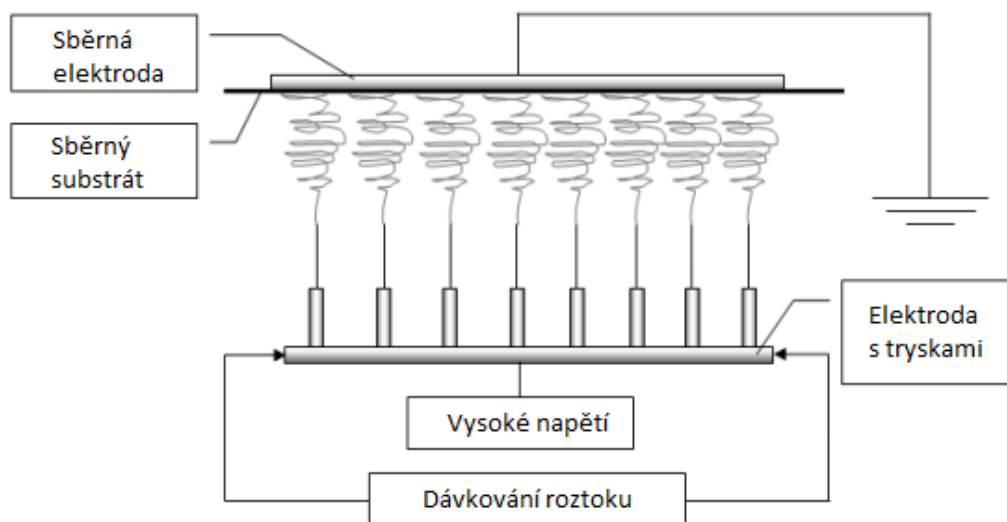
Přístroj pro přípravu TPU filtrační membrány

Použitá filtrační membrána byla vyrobena z vodné disperze CNTs společností SPUR a.s. Filtrační membrána i disperze CNT jsou v detailu zobrazeny na obrázku č. 9.



Obr. 9 a) Detailní struktura polyuretanové membrány, b) detailní snímek počáteční fáze disperze, oba snímky byly pořízeny snímacím elektronovým mikroskopem (SEM)

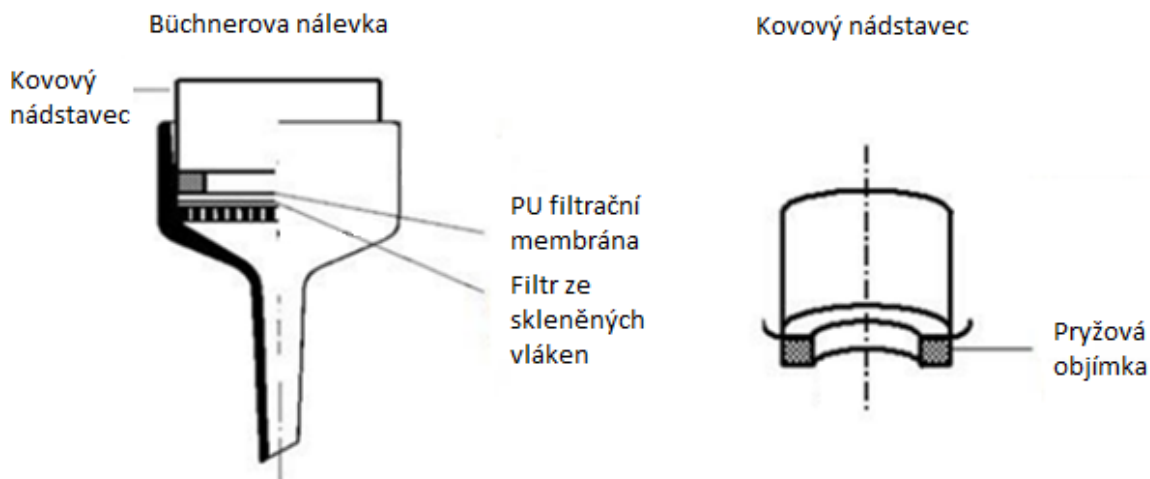
Schéma elektrostatického zvlákňování je zobrazen na obrázku č. 10.



Obr. 10 Zařízení pro elektrostatické zvlákňování roztoků polymerů tryskovou metodou, pozn. obrázek byl použit se svolením Ing. Davida Petráže

Filtrační aparatura

Připravená vodná disperze byla filtrována přes filtrační membránu uchycenou ve filtračním adaptéru, který držel membránu zafixovanou ve správné pozici. Schéma filtrační aparatury je na obrázku č. 11.



Obr. 11 Aparatura pro přípravu sítě z CNTs na polyuretanové membráně tvořené připravené technologií elektrospinning, pozn. vlastní obrázek

Ruční lis

Mechanický ruční lis s vyhřívanými deskami, který byl použit při lisování polyuretanové destičky, o tloušťce 1 mm, při teplotě 175 °C. Jako separační materiál byla použita PET fólie. Ruční lis je zobrazen na obrázku č 12.



Obr. 12 Ruční mechanický lis

[41]



Obr. 13 Použitá žehlička ETA

[42]

Žehlička

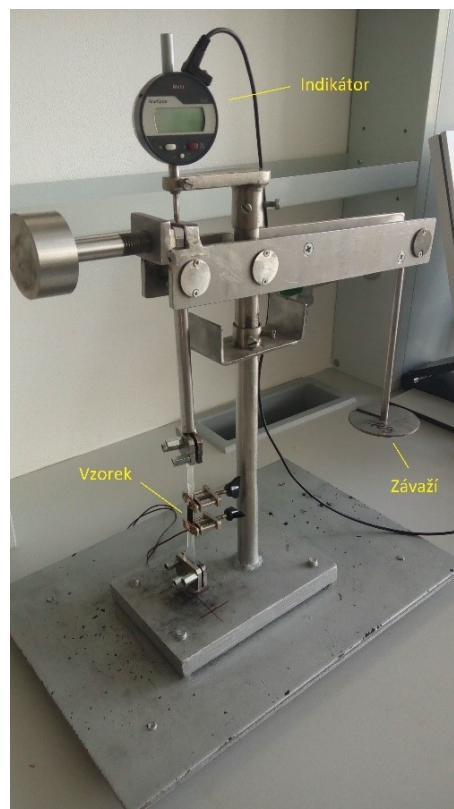
Pomocí žehličky bez napařování byla zažehlena vrstva uhlíkových nanotrubiček na TPU membráně na polyuretanovou destičku. Jako krycí vrstva byla použita PET fólie. Žehlička je zobrazena na obrázku č. 13.

Digitální multimetr UNI – T UT 71C s měděnými elektrodami

Pomocí digitálního multimetru, který je schopný měřit odpor a zároveň přes rozhraní USB zaznamenávat naměřené hodnoty do počítače, jsme detekovali vlastnosti u našeho vzorku, jako je změna odporu s aplikovanou deformací či napětím. Používaný multimetr je na obrázku č. 14.



Obr. 14 Digitální multimetr



Obr. 15 Křípové kyvadlo

Křípové kyvadlo

Testovací přístroj, který byl použit při měření deformace u připraveného vzorku, při současném měření změny odporu MWCNT funkční vrstvy. Křípové kyvadlo je vyfoceno na obrázku č. 15.

5 POSTUP PŘÍPRAVY POLYMERNÍHO NANOKOMPOZITU

5.1 Příprava vodné disperze

Vodný roztok obsahoval 15 ml 1M – NaOH, který byl kvantitativně převeden do odměrné baňky s 530 ml destilované vody. Následně bylo odměřeno 8 ml n – pentanolu a zváženo 15,6 g SDS, které se přidali do vodného roztoku. Poté, co došlo k úplnému rozpuštění chemikálií, bylo odebráno 30 ml tohoto vzniklého roztoku, se kterým byly smíchány vícestěnné uhlíkové nanotrubičky SUNNANO o hmotnosti 150 mg. Vlivem ultrazvukového homogenizátoru došlo ke vzniku disperze uhlíkových nanotrubiček, která se sonikovala po dobu 30 minut.

K dobré disperzi uhlíkových nanotrubiček přispěla jak sonikace, tak přidání chemikálií SDS, pentanolu a NaOH, díky kterému, v zásaditém prostředí pH=10, dochází k lepšímu rozptylu částic.

Následně byla disperze připravena pro proces filtrování.

5.2 Postup filtrování disperze

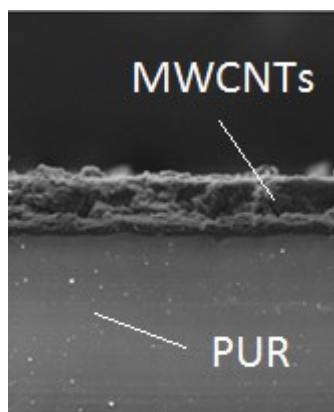
Připravená disperze se vakuově filtrovala přes PU membrán od firmy SPUR a.s. Zlín (Česká republika) vyrobenou technologií elektrospinning z roztoku polyuretanu. Vzniklá síť z náhodně zapletených CNTs vytvořená na PU membráně byla proplachována vodou a na konec i metanolem.

Následně se vzniklá síť z MWCNTs vložila mezi dva filtrační papíry a zatížila se závažím a 24 hodin se sušila při laboratorní teplotě.

5.3 Příprava vzorku s aktivní vrstvou

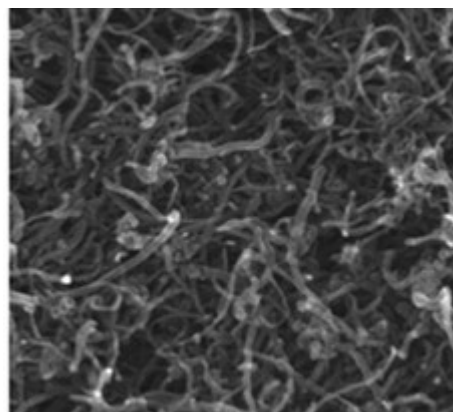
Nejdříve byly lisovány PUR desky o hmotnostech cca 20 g s rozměry 12,5 x 12,5 x 1 mm, které se poté vyjmuly z forem. Lisování probíhalo po dobu 6 minut při teplotě 175 °C, po kterém následovalo chlazení vzorku ve studeném lisu po stejnou dobu. Po ochlazení byly z PUR desek vysekány lopatky pomocí sekacího nože, na které se následně nažehlovala aktivní vrstva žehličkou přes PET fólii.

Vytvořil se jeden celek, který sloužil jako senzor pro tahovou deformaci, který je zobrazen na obrázku č. 13 společně s detailem filtračního koláče a řezem kompozitu. Nakonec byly připojeny měděné elektrody na obou koncích vzorku, čímž vznikl kontakt pro měření.



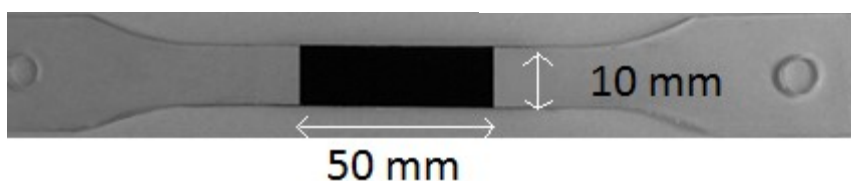
100 μm

Obr. 16 Řez kompozitem



500 nm

Obr. 17 Detail filtračního koláče pořízený SEM analýzou, který tvoří volně zapletené uhlíkové nanotrubičky



Obr. 18 Zkušební tělíčko připravené k testování

5.4 Postup měření senzorického členu

Vrstva uhlíkových nanotrubic, která plní funkci senzoru, byla zažehlena na destičku polymerního nanokompozitu a vybavena dvěma měděnými elektrodami. Daný kompozit byl vložen do krípkového kyvadla pro měření tahové deformace. Metoda kríp byla aplikována 6krát na testovací vzorek v zatěžovacích, resp. odlehčovacích cyklech po 10 minutách v rozsahu deformací 1–4 %. U prvního testovaného vzorku nebylo předpětí aplikováno, následně u dalších dvou bylo aplikováno předpětí v rozsazích 6 a 24 %.

Použité vztahy:

- Relativní změna odporu:
$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (1)$$

R_0 ...počáteční odpor

ΔR ...změna odporu vzorku

- Citlivostní faktor (GF – „Gauge factor“):
$$GF = \frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\varepsilon} \quad (2)$$

ε ...poměrné prodloužení vzorku

- Napětí:
$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3)$$

F...síla

S...průřez vzorku kolmý na směr působící síly

6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

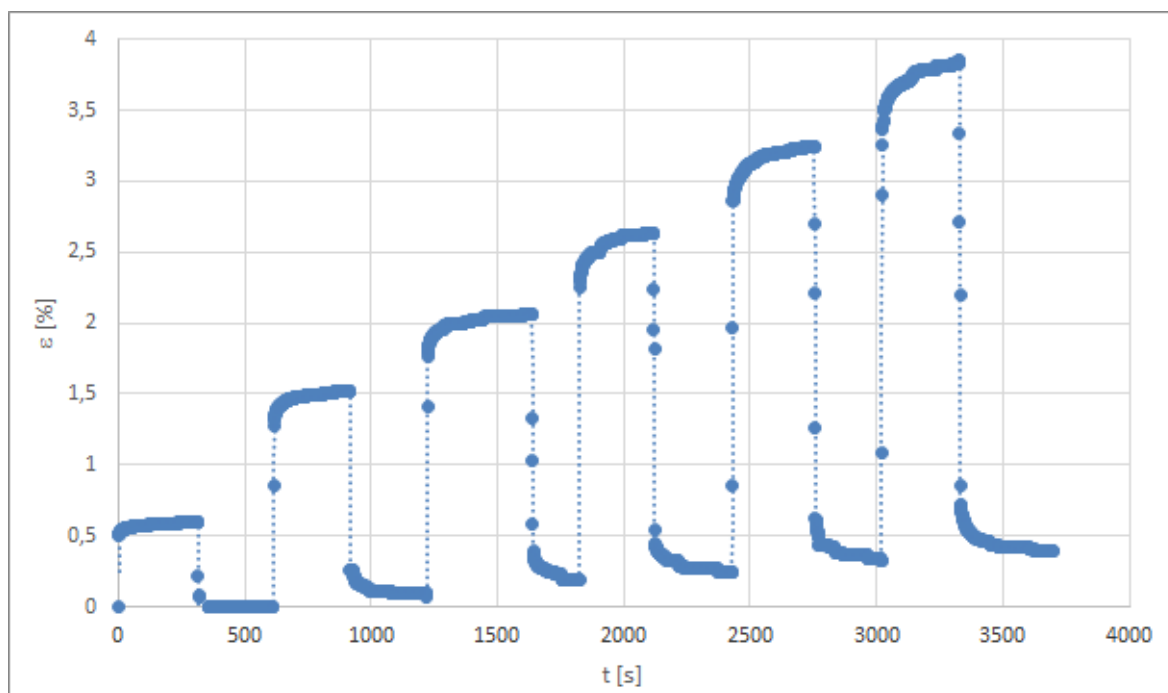
Vždy po aktivovaném předpětí byl vzorek znovu měřen jako v prvním kroku. V cyklech bylo aplikováno napětí pomocí přidaného závaží o hmotnostech 140 g, 250 g, 400 g, 500 g, 600 a 700 g.

m [g]	σ [Mpa]
150	0,3
250	0,5
400	0,8
500	1,0
600	1,2
700	1,4

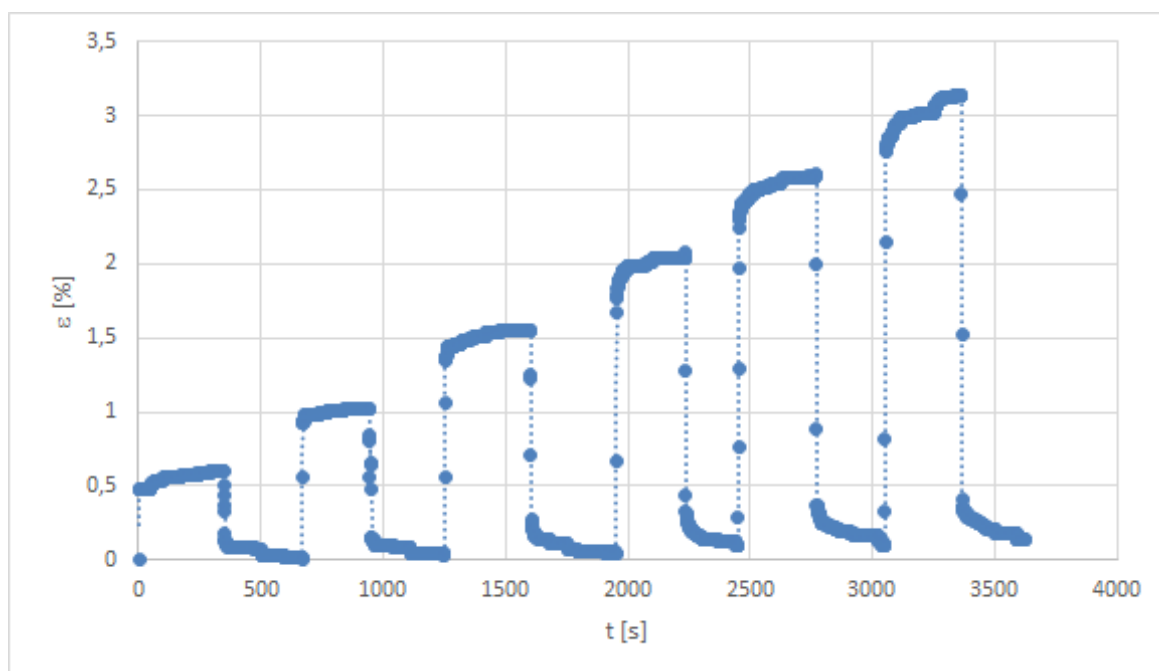
Tab. 1 Růst napětí křípového experimentu v závislosti na přidaném závaží

6.1 Měření deformace senzoru

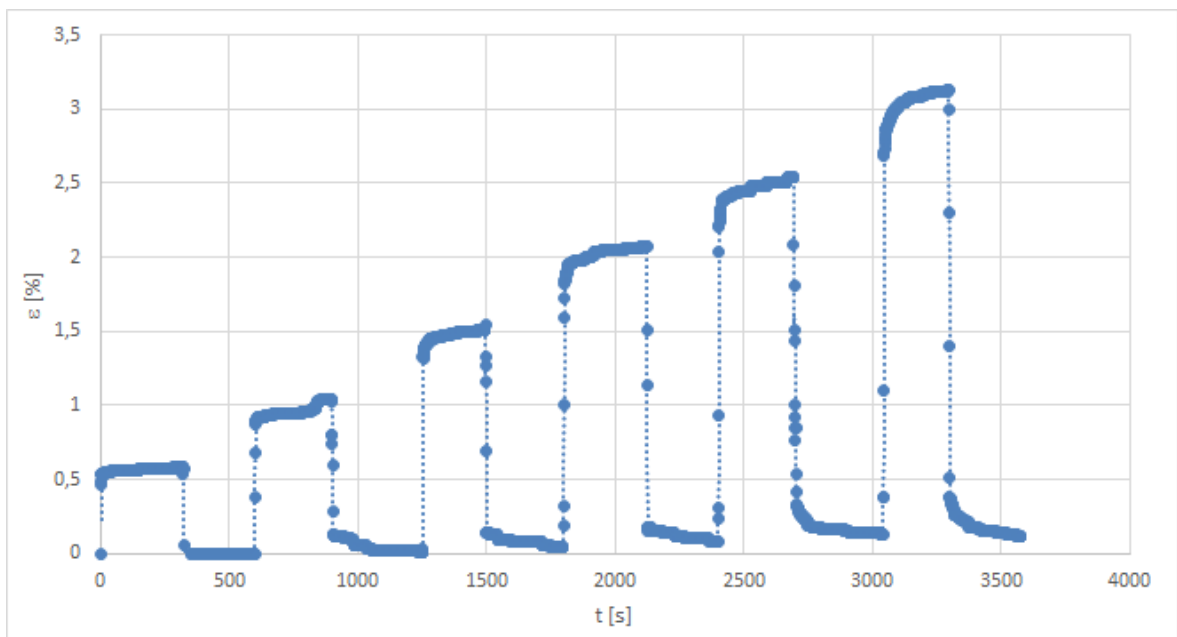
Byl sledován vývoj deformace u senzoru při opakování zatěžovacích a odlehčovacích cyklů. Elastická složka při odlehčení senzoru způsobí vrácení do původního stavu oproti reziduální složce, která se při rozpraskání do původního stavu nevrátí. Současně dochází k tomu, že se nevratná složka realizuje jako plastická deformace polyuretanu.



Obr. 19 Graf závislosti poměrného prodloužení senzoru na čase 6 x 10minutových cyklech při 0 % předpětí

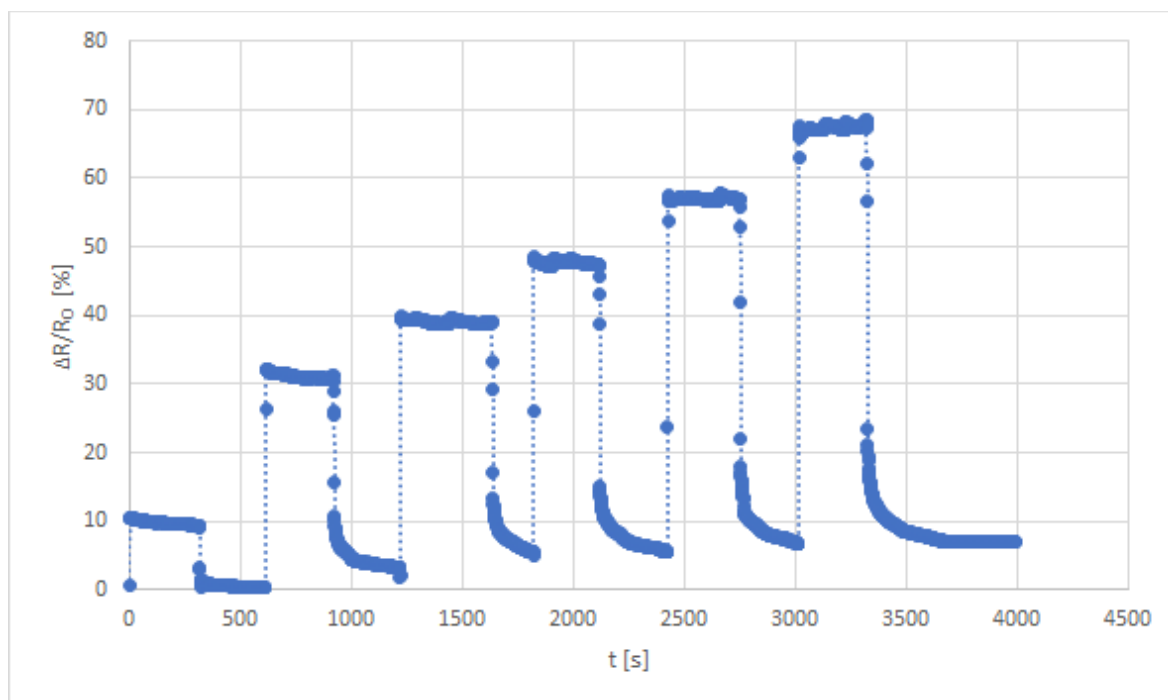


Obr. 20 Graf závislosti poměrného prodloužení senzoru na čase 6 x 10minutových cyklech po aplikaci předpětí na hodnotě 6 %

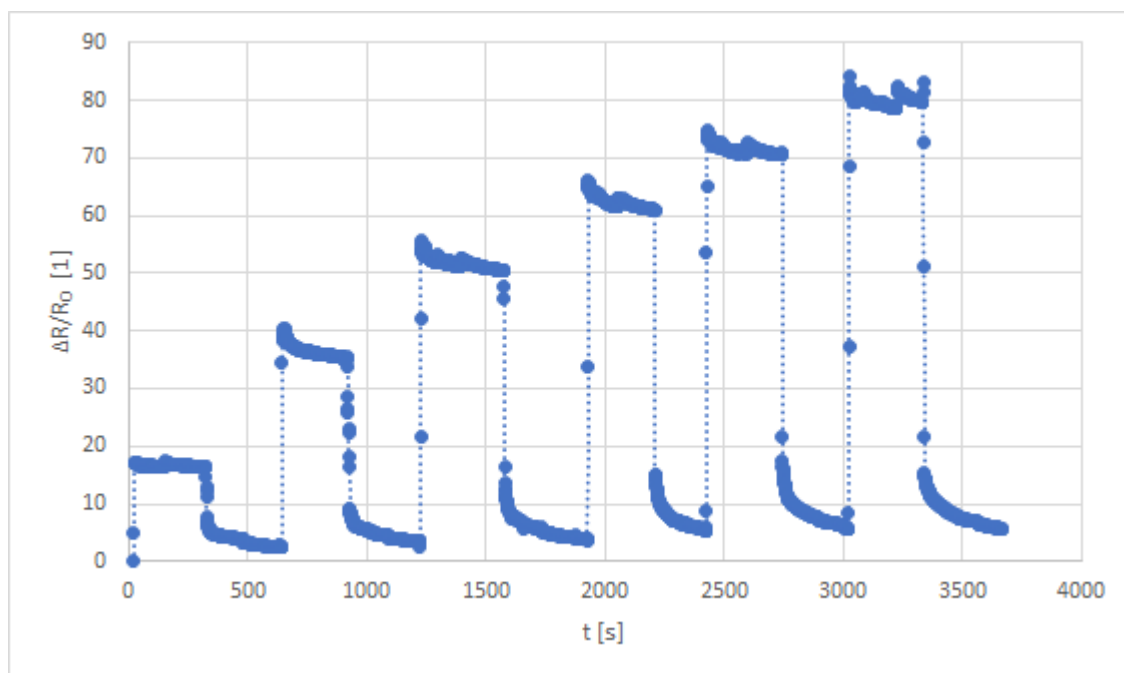


Obr. 21 Graf závislosti poměrného prodloužení senzoru na čase 6 x 10minutových cyklech po aplikaci předpětí na hodnotě 24 %

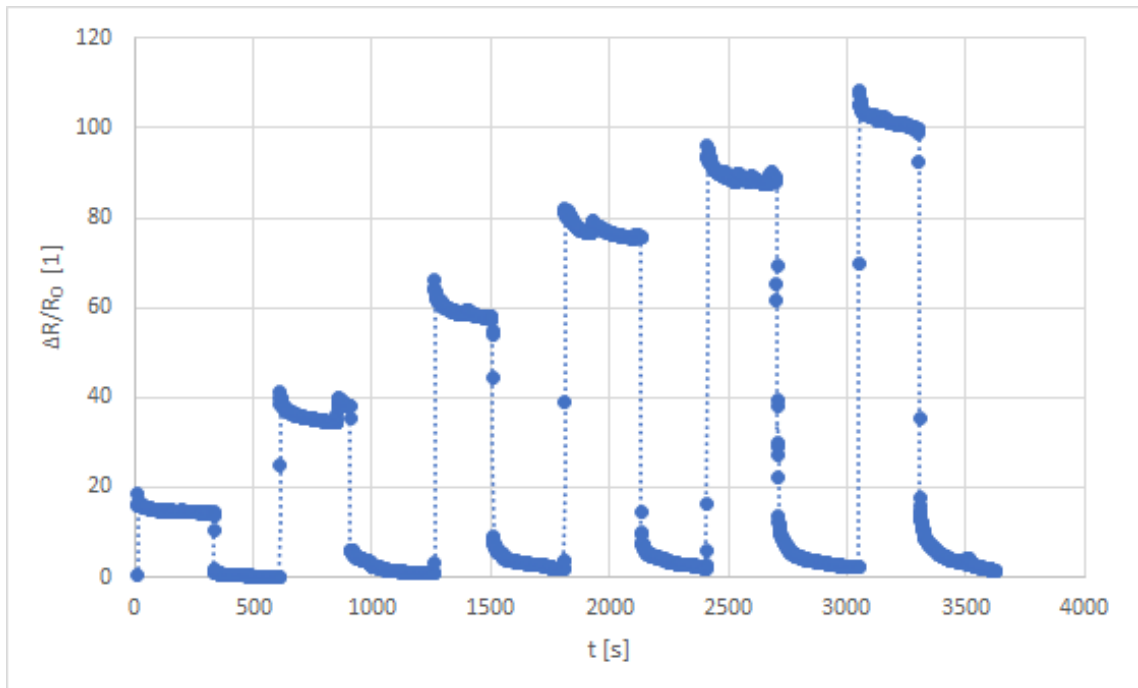
6.2 Výsledky změny odporu



Obr. 22 Graf závislosti změny odporu na čase v 6 x 10minutových cyklech při 0 % předpětí

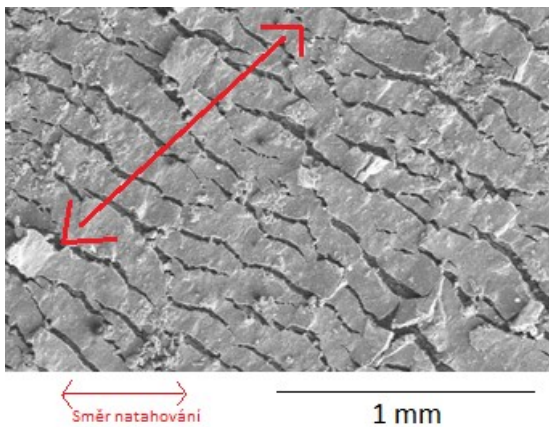


Obr. 23 Graf závislosti změny odporu na čase v 6 x 10minutových cyklech po aplikaci předpětí na hodnotě 6 %

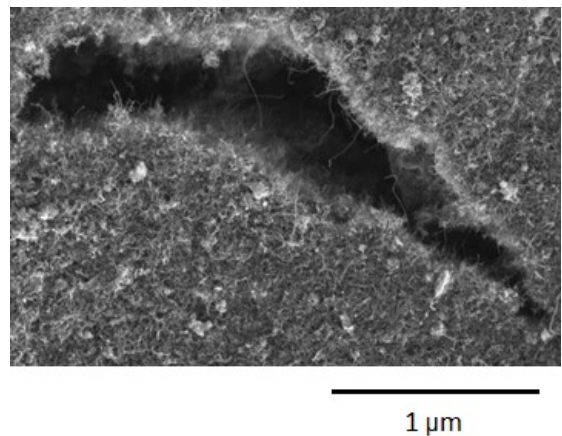


Obr. 24 Graf závislosti změny odporu na čase v 6 x 10minutových cyklech po aplikaci předpětí na hodnotě 24 %

Změna odporu se s deformací kompozitu mění v důsledku rozpraskání senzoričké vrstvy, která je nevratně poškozena.

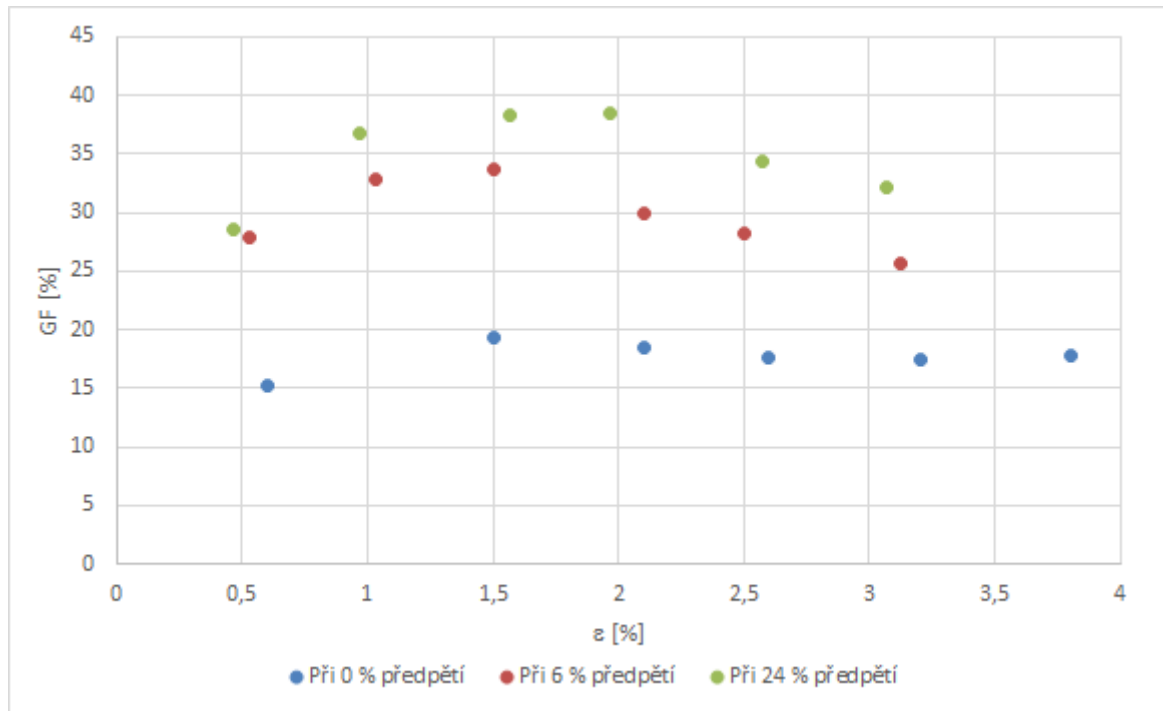


Obr. 25 Vytvoření „cracků“ při zatěžování kompozitu



Obr. 26 Detailní analýza „cracku“

Následně byl stanoven citlivostní faktor, který udával citlivost uhlíkových nanotrubic vy počítaný podle použitého vztahu 2.



Obr. 27 Graf závislosti citlivostního faktoru na poměrném prodloužení pro všechny předpětí

6.3 Princip zvýšení detekce

Vzniklé „cracký“ v aktivní vrstvě se po uvolnění napětí vrátí zpět do původního stavu a dojde k jejich opětovnému zacelení. Při dalším zatěžovacím cyklu se „cracký“ lépe roze-
stupují, protože k jejich vzniku dochází na stejném místě aktivní vrstvy, a tak je ztráta kon-
taktu významnější než u první deformace. Čímž je zvýšena jak detekce deformace, tak i
napětí kompozitu změnou elektrického odporu CNT vrstvy. Tento efekt je tím větší, čím je
aplikována větší deformace.

*Pozn. Pokud se aplikuje větší deformace a následně se testuje kompozit při nižších hodno-
tách napětí nebo deformace, pak je kompozit stabilnější, protože prvotní předpětí navýší
hodnoty a má stabilizující efekt pro deformace nižšího rozsahu aplikovaných v mnoha cyk-
lech (10^2 cyklů).*

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit elastický polymerní nanokompozit, vytvořený z termoplastického polyuretanu a sítě z náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic, který bude detekovat tahovou deformaci a napětí pomocí senzorní vrstvy z CNTs. Tato integrovaná nanostrukturovaná vrstva (senzor) je elektricky vodivá a citlivá na tahový deformační stimul. Vrstva byla připravena filtrací vodné disperze CNTs přes polyuretanovou membránu, která byla vyhotovena elektrostatickým zvlákňováním roztoku polyuretanu. Poté byla takto zhotovená aktivní vrstva spojena zažehlením s polyuretanovým tělem senzoru. Při testování bylo zjištěno, že tento typ senzoru má dobrou opakovatelnost měření a také vysokou stabilitu během používání. Daný polymerní kompozit může mít velmi malé rozměry a lze ho velmi levně vyrobit.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Hruška, F.: *Senzory: Fyzikální principy, úpravy signálů, praktické použití*. 2. Vydání. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, ISBN 978-80-7454-096-7, 2010.
- [2] Wilson, J.: *Sensor technology handbook*. Elsevier, Oxford, ISBN 0080480845, 2005
- [3] *Obecné znázornění funkce senzoru* [online] [cit. 2017-05-11]. Dostupné z [www: http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/DATA/s_1_1.htm](http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/DATA/s_1_1.htm)
- [4] *Snimače tlaků* [online] [cit. 2017-04-11]. Dostupné z [www: http://automa.cz/Aton/FileRepository/pdf_articles/42719.pdf](http://automa.cz/Aton/FileRepository/pdf_articles/42719.pdf)
- [5] Daďourek, K.: *Kompozitní materiály – druhy a jejich užití*. Liberec: Technická Univerzita, 2007.
- [6] Lin L., Liu S., Zhang O., Li X., Mizhi J., Qiang F.: *Towards tunable sensitivity of electrical property to strain for conductive polymer composites based on thermoplastic elastomer*. ACS Applied materials and interfaces, vol. 5, 5815-5824, 2013.
- [7] Lee, C., Jug, L., Meng, E.: *High strain biocompatible polydimethylsiloxane-based conductive graphene and multiwalled carbon nanotube nanocomposite strain sensors*. Appl. Phys. Lett., vol. 102, 183511, 2014.
- [8] Tadakaluru S., Thongsuwan W., Singjai P.: *Stretchable and flexible high-strain sensors made using carbon nanotubes and graphite films on natural rubber*. Sensors, vol. 14, 868-876, 2014.
- [9] Bareš, R.: *Kompozitní materiály*. SNTL Praha, 1988.
- [10] *Kompozity* [online] [cit. 2014-04-30]. Dostupné z [www: <http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>](http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf)
- [11] 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, vol. 50, 3446-3453, 2012.
- [12] *Kompozitní materiály* [online] [cit. 2017-05-02]. Dostupné z [www: <http://umi.fs.cvut.cz/files/6_kompozitni-materialy.pdf>](http://umi.fs.cvut.cz/files/6_kompozitni-materialy.pdf)

- [13] Rahimi R., Ochoa M., Yu W, Ziaie B.: *Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization*. Applied materials and interfaces, vol. 7, 4463-4470, 2015.
- [14] Kanoun O., Muller C., Benchirouf A., Sanli A.: *Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors*. Sensors, vol. 14, 10042-10071, 2014.
- [15] Dharap P., Li Z. L., Nagarajaiah, S., Barrera E. V.: *Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing*. Nanotechnology, vol. 15, 379-382, 2004.
- [16] Costa P., Sencadas V., Viana J.C., Lanceros-Mendez S.: *Electro-mechanical properties of triblock copolymer styrene-butadiene-styrene/carbon nanotube composites for large deformation sensor applications*. Sensor actuat. a-phys, vol. 201, 458-467, 2013.
- [17] Rein M. D., Breuer O., Wagner H. D.: *Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices*. Compos. Sci. Technol., vol. 71, 373-381, 2011.
- [18] Slobodian P., Riha, P., Olejnik, R., Cvelbar U., Saha, P.: *Enhancing effect of $KMnO_4$ oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electro-mechanical properties of composite*. Compos. sci. technol., vol. 81, 54–60, 2013.
- [19] Benlikaya R., Slobodian P., Riha P.: *Enhanced strain-dependent electrical resistance of polyurethane composites with embedded oxidized multiwalled carbon nanotube networks*. Journal nanomater, 327597, 2013.
- [20] Gallo, GJ, Thostenson, E. T.: *Electrical characterization and modeling of carbon nanotube and carbon fiber self-sensing composites for enhanced sensing of microcracks*. Materials today communications, vol. 3, 17-26, 2015.
- [21] 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*. Nanotechnology, vol. 6, 296–301, 2011.
- [22] 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, vol. 48, 680-687, 2010.
- [23] Kim, Y., Kim, Y., Lee, C., Kwon, S.: *Thin, Polysilicon gauge for strain measurement of structural elements*. IEEE Sens. J., vol. 10, 1320–1327. 2010.

- [24] 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., vol. 16, 5898-5903, 2016.
- [25] 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*. Journal of Alloys and compounds, vol. 652, 48-54, 2015.
- [26] Luo, H. S., Zhoua, X. D., Ma, Y. Y., Yi, G. B., Cheng, X. L.: *Shape memory-based tunable resistivity of polymer composites*. Applied Surface Science, vol. 363, 59-65, 2016
- [27] Prášek, J.: *Uhlíkové nanočástice: Grafen, nanotrubičky, fullereny*. Brno : NANOTEAM, 2011. cz.1.07/2.3/00/09.0224. [online] [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/CTN,%20grafen,%20fullerenCNTs+grafen+fullereny.pdf>
- [28] *CNT & Graphene Chemistry* [online] [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://polymer.kookmin.ac.kr/research/research.php>
- [29] Charlier J., Iijima S.: *Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications, chapter growth mechanisms of carbon nanotubes*. Springer & Verlag, Berlin, 55–80, 2001.
- [30] Iijima S., Ichihashi T.: *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, vol. 363, 603, 1993.
- [31] Popov V. N.: *Carbon nanotubes: properties and application*. Mater. sci. eng., vol. 43, 61–102, 2004.
- [32] *Struktura uhlíkových nanotrubiček* [online] [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/52410>
- [33] *Přehled základních termoplastů, reaktoplastů a termoplastických elastomerů* [online] [cit. 2014-04-30]. Dostupné z www: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/VIP%20PLASTY.pdf
- [34] Mleziva, J.: *POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobolátés, Praha, ISBN: 9788090157040, 1993.
- [35] Dombrow, B. A.: *Polyurethany*. SNTL, Praha, 1961.

[36] Jirsák O, a kol.: *Výroba a vlastnosti nanovláken*. Technická univerzita v Liberci. [online] [cit. 2017-04-18]. Dostupné z www: <http://www.vslib.cz/depart/knt/nove/dokumenty/studmaterialy/ntt/nanoact.ppt>.

[37] Zouzalík M.: *Unikátní technologie pro výrobu nanovláken vznikla v ČR 21.století*. RF Hobby, 1, 2005.

[38] *Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications* [online] [cit. 2017-04-25]. Dostupné z www: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365914002363>

[39] *Dodecylsulfat Natriumsalz* [online] [cit. 2017-04-18]. Dostupné z www: http://www.merckmillipore.com/AT/de/product/Dodecyl-sulfate-sodium-salt,MDA_CHEM-106022?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.cz%2F

[40] *n – pentanol* [online] [cit. 2017-04-28]. Dostupné z www: <http://anaxlab.com/Product/n-pentanol-71-41-0>

[41] *Mechanický ruční lis* [online] [cit. 2017-04-28]. Dostupné z www: <https://advantage-fl.cz/eshop/liti-a-taveni/stroje/vulkanizacni-lisy/vulkanizacni-lis-mechanicky-elektricky-150x150-mm>

[42] *Žehlička ETA* [online] [cit. 2017-04-28]. Dostupné z www: <http://eta.cz/zehlicky>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PMC Plastic matrix composites, kompozitní materiály s plastovou maticí

MMC Metal matrix composites, kompozitní materiály s kovovou maticí

CMC Ceramic matrix composites, kompozitní materiály s keramickou maticí

CPCs Conductive polymer composites

AgNPs Silver nanoparticles, stříbrné nanočástice

CNTs Carbon nanotubes, uhlíkové nanotrubičky

SWCNT Single wall carbon nanotubes, jednostěnné uhlíkové nanotrubičky

DWCNT Double wall carbon nanotubes, dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky

MWCNT Multi wall carbon nanotubes, vícestěnné uhlíkové nanotrubičky

TPU Termoplastický polyuretan

PUR Polyuretan

TEM Transmission electron microscope, transmisní elektronová mikroskopie

SEM Scanning electron microscope, skenovací elektronová mikroskopie

SDS dodecyl sulfát sodný

NaOH hydroxid sodný

GF Gauge Factor, citlivostní faktor

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Obecné schéma funkce senzoru [3]	12
Obr. 2 Tvar uhlíkové nanotrubičky a grafenové vrstvy [28]	20
Obr. 3 Jednotěnná, dvoutěnná a vícetěnná uhlíková nanotrubička [32]	21
Obr. 4 Zjednodušené schéma – technologie elektrostatického zvlákňování [38].....	24
Obr. 5 a) Uhlíková nanotrubička s vrstvami grafenu, b) Shluk uhlíkových nanotrubiček, oba obrázky byly pořízeny pomocí transmisní elektronové mikroskopie, která analyzuje vícetěnné uhlíkové nanotrubičky (TEM).....	27
Obr. 6 Racionální vzorec SDS [39]	27
Obr. 7 Racionální vzorec n – pentanolu [40].....	27
Obr. 8 Ultrazvukový přístroj UP 400 S	28
Obr. 9 a) Detailní struktura polyuretanové membrány, b) detailní snímek počáteční fáze disperze, oba snímky byly pořízeny snímacím elektronovým mikroskopem (SEM)	29
Obr. 10 Zařízení pro elektrostatické zvlákňování roztoků polymerů tryskovou metodou, pozn. obrázek byl použit se svolením Ing. Davida Petráše	29
Obr. 11 Aparatura pro přípravu sítě z CNTs na polyuretanové membráně tvořené připravené technologií elektrospinning, pozn. vlastní obrázek.....	30
Obr. 12 Ruční mechanický lis [41]	30
Obr. 13 Použitá žehlička ETA [42]	30
Obr. 14 Digitální multimetr	31
Obr. 15 Krípkové kyvadlo	31
Obr. 16 Řez kompozitem	33
Obr. 17 Detail filtračního koláče pořízený SEM analýzou, který tvoří volně zapletené uhlíkové nanotrubičky	33
Obr. 18 Zkušební tělíčko připravené k testování	33
Obr. 19 Graf závislosti poměrného prodloužení senzoru na čase 6 x 10minutových cyklech při 0 % předpětí.....	36
Obr. 20 Graf závislosti poměrného prodloužení senzoru na čase 6 x 10minutových cyklech po aplikaci předpětí na hodnotě 6 %.....	36
Obr. 21 Graf závislosti poměrného prodloužení senzoru na čase 6 x 10minutových cyklech po aplikaci předpětí na hodnotě 24 %.....	37

Obr. 22 Graf závislosti změny odporu na čase v 6 x 10minutových cyklech při 0 % předpětí.....	38
Obr. 23 Graf závislosti změny odporu na čase v 6 x 10minutových cyklech po aplikaci předpětí na hodnotě 6 %	38
Obr. 24 Graf závislosti změny odporu na čase v 6 x 10minutových cyklech po aplikaci předpětí na hodnotě 24 %	39
Obr. 25 Vytvoření „cracků“ při zatěžování kompozitu	39
Obr. 26 Detailní analýza „cracku“	39
Obr. 27 Graf závislosti citlivostního faktoru na poměrném prodloužení pro všechny předpětí	40

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Růst napětí kríповého experimentu v závislosti na přidaném závaží.....	35
---	----