

# **System pro monitorování pohybového aparátu na bázi náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic zakotvených v elastickém polyuretanu**

Rostislav Slobodian

---

Bakalářská práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Rostislav Slobodian**  
Osobní číslo: **T11464**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Systém pro monitorování pohybového aparátu na bázi náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic zakotvených v elastickém polyuretanu**

Zásady pro vypracování:

Cílem práce je vytvořit systém pro monitorování pohybového aparátu člověka založeného na polymerních ?segregovaných? kompozitních strukturách na bázi uhlíkových nanotrubiček a elastického polyuretanu. Dále pak znamená a vyhodnotit typické křivky pro různé druhy pohybu lidského těla při současném detekování chování dvou kolen a odezev umístěných v botě dobrovolníka monitorující došlap nohy. Bude nutné také provést potřebné analýzy vedoucí k zjištění principu funkce těchto senzorů.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Lu, NS; Lu, C; Yang, SX ; Rogers, J. Highly Sensitive Skin-Mountable Strain Gauges Based Entirely on Elastomers, **ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS** Volume: 22 Issue: 19 Pages: 4044-4050 DOI: 10.1002/adfm.201200498, 2012.
2. Zhang, R; Deng, H; Valenca, R; Jin, JH; Fu, Q; Bilotti, E; Peijs, T. Carbon nanotube polymer coatings for textile yarns with good strain sensing capability, **SENSORS AND ACTUATORS A-PHYSICAL** Volume: 179 Pages: 83-91 DOI: 10.1016/j.sna.2012.03.029, 2012.
3. So, HM; Sim, JW; Kwon, J; Yun, J; Baik, S; Chang, WS. Carbon nanotube based pressure sensor for flexible electronics, **MATERIALS RESEARCH BULLETIN** Volume: 48 Issue: 12 Special Issue: SI Pages: 5036-5039 DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.07.022, 2013.
4. Olejnik, R; Slobodian, P; Riha, P; Kimmer, D; Saha, P. MULTI-WALL CARBON NANOTUBE NETWORKS PREPARED FROM PURE MWCNT AND THEIR OXIDISED FORMS EFFECT OF COMPRESSIVE STRAIN ON ELECTRIC RESISTENCE, **NANOCON 2010, 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE** Pages: 78-82, 2010.
5. Zeng, Y; Lin, PF; Zhao, L; Du, JH; Liu, C. High electrical sensitivity of polyurethane carbon nanotube composites to tensile strain, **NEW CARBON MATERIALS** Volume: 28 Issue: 2 Pages: 88-93, 2013.
6. Slobodian, P; Riha, P; Olejnik, R; Cvelbar, U; Saha, P. Enhancing effect of KMnO<sub>4</sub> oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electro-mechanical properties of composite **COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY** Volume: 81 Pages: 54-60 DOI: 10.1016/j.compscitech.2013.03.023, 2014.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Robert Olejník**

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

**10. ledna 2014**

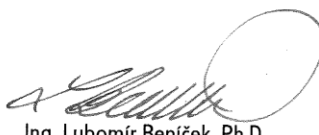
Termín odevzdání bakalářské práce:

**28. května 2014**

Ve Zlíně dne 7. února 2014

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: .....SLOBODIAN ROSTISLAV.....

Obor: .....CH3P1.....

## 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> 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, považuji 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 .....27.5.2019.....

.....Slobodian.....

<sup>1)</sup> 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 nevdělečně 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) *Dizertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlášení 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.*

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

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

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

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího prajevu 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 výdětku 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 přihlídí k výši výdětku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářské práce popisuje výrobu polymerního kompozitu pro monitorování pohybu lidského těla. Kompozit je na bázi polyuretanu a sítě z náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic. Pomocí filtrace přes nanovláknennou filtrační membránu vyrobenou technologií elektrostatického zvlákňování a následného lisování byl získán kompozitní člen, který se použil jako senzor pro detekci tahového a tlakového namáhání. Principem měření je změna makroskopického odporu a jeho záznamu v čase. Bylo zjištěno, že senzorický člen pro monitorování lidského pohybu má velkou citlivost, vratnost, opakovatelnost a trvanlivost, což z něj dělá dobrý senzorický člen s rozsáhlými možnostmi aplikace.

Klíčová slova: uhlíkové nanotrubic, polymerní kompozit, polyuretan, senzor tahové deformace, tlakový senzor

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis describes the production of polymer composite for monitoring of the human body movement. The composite consists of polyurethane base with fixed network of randomly entangled carbon nanotubes. Composite based sensor element was prepared by filtration of carbon nanotubes dispersion through a filter membrane prepared by technology of electrospinning finally fixed onto polyurethane body by hot-pressing. This structure is sensitive to both tensile and pressure load, respectively. The principle of detection is in the change of the macroscopic resistance in real time of experiment. It was found that sensory element for monitoring of human movement has a high sensitivity, reversibility, repeatability and durability, making it a good candidate for potential applications.

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

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Robertu Olejníkovi Ph.D. za odborné vedení a spolupráci.

Dále bych chtěl poděkovat rodičům za podporu během mého studia.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE</b> .....	<b>12</b>
1.1 VÝROBA UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC .....	12
1.2 TYPY UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC.....	13
<b>2 POLYURETANY</b> .....	<b>15</b>
2.1 HISTORIE POLYURETANU.....	15
2.2 VÝROBA POLYURETANŮ .....	15
2.3 TYPY POLYURETANŮ .....	17
2.3.1 Polyuretanové elastomery .....	18
<b>3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>19</b>
3.1 ROZDĚLENÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ .....	19
3.2 ADHEZE V KOMPOZITECH .....	21
3.3 VÝZTUŽE V KOMPOZITECH .....	21
<b>4 SENZORY</b> .....	<b>22</b>
4.1 TŘÍDĚNÍ SENZORŮ .....	22
4.2 TLAKOVÝ SENZOR .....	23
4.3 MĚŘENÍ SÍLY A DEFORMACE.....	23
4.4 SENZORY NA BÁZI POLYMER/CNT .....	24
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>25</b>
<b>5 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>26</b>
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	26
5.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ .....	28
<b>6 POSTUP PŘÍPRAVY POLYMERNÍHO KOMPOZITU</b> .....	<b>34</b>
6.1 POSTUP PŘÍPRAVY VODNÉ DISPERZE.....	34
6.2 POSTUP FILTROVÁNÍ DISPERZE .....	34
6.3 POSTUP LISOVÁNÍ POLYURETANU.....	35
6.4 POSTUP PŘI MĚŘENÍ PRODLOUŽENÍ VZORKU .....	36
<b>7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ</b> .....	<b>37</b>
7.1 MĚŘENÍ PRODLOUŽENÍ VZORKU .....	38
7.2 MĚŘENÍ STLAČOVÁNÍ VZORKU .....	40
7.3 TEM ANALÝZA .....	41
7.4 SEM ANALÝZA.....	42
7.5 PRAKTICKÉ POUŽITÍ.....	43
7.5.1 Tahový senzor – praktické použití kompozitu pro měření ohybu lidského kolene.....	43
7.5.2 Tlakový senzor – praktické použití kompozitu pro měření lidského pohybu.....	46
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>48</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>49</b>



<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>51</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>52</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>54</b>

## ÚVOD

V dnešní technické době stále roste potřeba detekovat a měřit různé veličiny pro charakterizaci procesů a jevů. Velký rozmach elektroniky pak umožňuje snadno, levně a miniaturními zařízeními měřený signál převádět, zpracovávat a ve zpětné vazbě pak řídit kontrolovaný systém. Současně s rozvojem nových materiálů dochází pak k dynamickému rozvoji ve všech odvětvích techniky a technologie, tam kde se „něco děje“ a je to současně doprovázeno měřitelnou a převoditelnou změnou vlastností systému. Tyto nové materiály pak v aplikaci nahrazují konvenční řešení, jako jsou například klasické tenzometry pro měření deformace, které mají potenciál snímat deformaci mnohdy citlivěji. Navíc takováto citlivá vrstva je součástí polymerního kompozitu, kde může přijímat i jiné funkce jako je mechanické vyztužení matrice, získání její elektro-vodivosti či elektro-magnetického stínění. Takto se nejedná jen o přípravu elektro-mechanického převodníku nové konstrukce, který slouží jako senzor deformace, ale v budoucnu může taky jít o celou polymerní konstrukci s integrovanými členy, které monitorují deformaci konstrukce. První koncept, a to je použití takového kompozitního materiálu pro detekci deformace je předložen v této práci. Jsou zde připraveny dva druhy takovýchto senzorů na bázi uhlíkových nanotrubiček, CNT, a termoplastického polyuretanu pro detekci tahové deformace a tlaku. Jako modelový příklad je pak zvolena snadná a praktická aplikace detekce pohybu kolen a došlapu obuvi dobrovolníka.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE

Uhlíkové nanotrubičky CNT (Carbon NanoTube) jsou předmětem výzkumu téměř 20 let, ale historie je ještě delší, když poprvé byly pozorovány již v roce 1952 vědci L. V. Radushkevich a V. M. Lukyanovich. [1]

Jenže jako první objevitel je publikován japonský vědec Sumia Iimijima, který popsal složení uhlíkových nanotrubic v roce 1991. Uhlíkové nanotrubičky se skládají z válcového grafenového listu z uhlíku ve tvaru šestiúhelníku. Staly se předmětem výzkumu mnoha vědců, kvůli svým výborným mechanickým, elektrickým a tepelným vlastnostem a poskytuje i mnoho uplatnění, jako jsou vodivé fólie, kompozitní materiály, separační membrány a filtry, senzorické členy aj. [1,2]

### 1.1 Výroba uhlíkových nanotrubic

Mezi základní a používané typy výroby uhlíkových nanotrubic patří chemická depozice z plynné fáze, laserová ablace a výboj v elektrickém oblouku. [1,2]

#### Výboj v elektrickém oblouku

Metoda výboje v elektrickém oblouku byla původně používána k výrobě fullerenu, avšak dnes slouží k výrobě CNT. Jedná se o nejjednodušší metodu, jak produkovat CNT, ale vzniklý produkt obsahuje mnoho nečistot.

Množství katalyzátorů (železo, nikl, kobalt) ovlivňuje průměr vyrobených trubic. Tato syntéza probíhá v inertní atmosféře plynu, nejčastěji helia (He) za sníženého tlaku, mezi dvěma grafitovými tyčemi o průměru 6 až 12 mm, které slouží jako elektrody, mezi nimiž je rozdíl potenciálů. Záporně nabitá elektroda se spotřebovává během reakce a na kladně nabitě vznikají uhlíkové nanotrubičky.

#### Laserová ablace

Tato metoda používá laserový impulz k odpařování par uhlíku z grafitové elektrody. Impulz probíhá v trubkové peci při 1200 °C, která je naplněna inertním plynem, heliem nebo argonem při tlaku 66 kPa. Páry při chladnutí tvoří uhlíkové struktury. Tato metoda produkuje hlavně jednostěnné uhlíkové nanotrubičky.

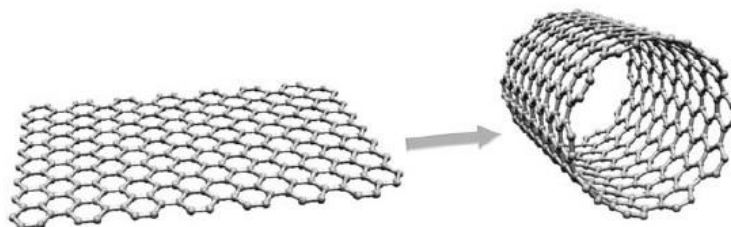
### Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Jedná se o nejrozšířenější typ přípravy. V tomto procesu se zavede směs uhlovodíku a kovový katalyzátor v inertním plynu do reakční komory. Zdrojem energie je plazma a zdrojem uhlíku je plynná fáze v reaktoru. Zdroj uhlíku je obvykle metan ( $\text{CH}_4$ ), plazma slouží k rozštěpení molekul uhlíku, které se vážou na katalyzátor. Nejprve se připravuje katalyzátor, poté se syntetizují nanotrubičky při teplotě 600 – 900 °C. [1,2,3,4]

## 1.2 Typy uhlíkových nanotrubic

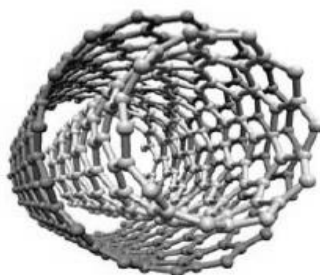
Existují dva základní typy uhlíkových nanotrubic. První jsou *jednostěnné* SWCNT (Single Wall Carbon NanoTube) a druhé *mnohostěnné* MWCNT (Multi Wall Carbon NanoTube). Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky lze popsat stočením grafenu do trubičky, jak ukazuje obrázek 1. Průměr jednostěnných uhlíkových nanotrubic je mezi 0,8 - 1,2 nm.

Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky se skládají z více trubiček vložených do sebe, kdy jednoduchým příkladem jsou dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky DWCNT (Double Wall Carbon NanoTube), které jsou stočeny ze dvou grafenových stěn, jak je vidět na obrázku 2. Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky mají průměr v rozmezí 2 - 100 nm. [1,2]



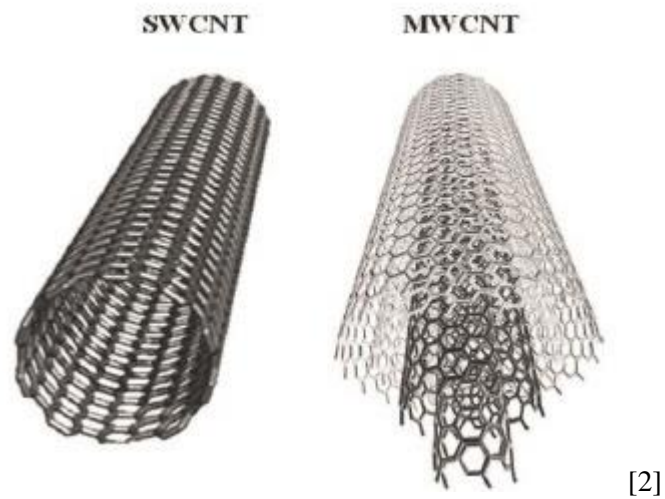
[1]

Obrázek 1 Sbalení grafenové vrstvy do uhlíkové nanotrubičky



[1]

Obrázek 2 Dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky



Obrázek 3 Dva základní typy uhlíkových nanotrubic,  
jednotěnné (SWCNT) a mnohostěnné (MWCNT)

## 2 POLYURETANY

Polyuretan (PU) je polymer, který patří objemem výroby mezi deset nejběžnějších typů polymerů. Můžou se vyrábět více způsoby. Jsou velmi vhodné pro široké použití při mechanických aplikacích za normálních teplot, ale nevhodné jsou pro aplikace s teplotami přes 125 °C. Největší uplatnění mají v automobilovém průmyslu (těsnění, tvarovky), ve stavebnictví (tmely, lepidla), pro výrobu součástek, podpatků, desek apod.

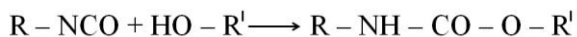
Mezi významné vlastnosti polyuretanu patří jeho vysoký modul pružnosti. Dá se připravit v širokém rozmezí tvrdosti 85-95 Shore A. Jeho trvalá teplotní odolnost je 80 °C. Odolává pohonným směsím a olejům, neodolává kyselinám, zásadám a alkoholům. Má dobré elektroizolační vlastnosti a zpracovatelnost. [5,6,7]

### 2.1 Historie polyuretanu

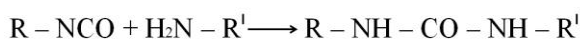
Počátek historie výroby polyuretanů spadá do roku 1937, kdy v Německu probíhal výzkum polyuretanů pod vedením Dr. Otto Bayera. V roce 1941 byly vyvinuty lineární polyuretany a začali se vyrábět ve dvou typech: „Perlon U“ k výrobě syntetických vláken a „Igamid U“ pro výrobu plastů. Tento vývoj umožnil další uplatnění polyuretanů a to pro výrobu pěnových a nátěrových hmot, laků, lepidel a další. V Německu měly polyuretany značný hospodářský úspěch, o který projevila zájem americká firma Monsanto a došlo ke spojení s německou firmou Bayer za vzniku nové společnosti Mobay. [5,6]

### 2.2 Výroba polyuretanů

Polyuretany jsou typy polymerů, které vznikají polyadiční reakcí vícefunkčních izokyanátů s polyalkoholy, kdy reakcí izokyanátů s alkoholy vznikají uretany, neboli estery kyseliny karbamové.



Tato reakce může být doprovázena vedlejšími reakcemi, kdy vznikají jiné než uretanové strukturální jednotky. Isokyanáty reagují se sloučeninami obsahující vodíkové atomy. S aminy reagují za vzniku substituovaných močovín.



Při reakci s vodou se uvolňuje oxid uhličitý a vznikají aminy

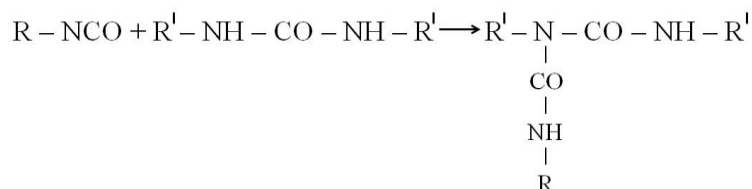


Amin reakcí s další molekulou izokyanátu vytvoří substituovanou močovinu.

S karboxylovými kyselinami se vytvářejí substituované amidy.



Za určitých podmínek může izokyanát reagovat se substituovanou močovinou, kdy vznikne N-substituovaný biuret.



Při výrobě je důležité, aby se reakce izokyanátů s polyhydroxysloučeninami prováděla ve zcela bezvodém prostředí, protože jinak dochází k odštěpování  $\text{CO}_2$  a ke vzniku močovinných vazeb. Reakce s alkoholy a aminy vznikají při teplotě cca  $20\text{ }^\circ\text{C}$  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 například diisokyanatotoluen a diisokyanatodifenylmetan. [7,8,9]



## 2.3 Typy polyuretanů

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

### Lineární polyuretany – vlákna a filmy

Lineární polyuretany vznikají z hexametylendiisokyanátu a 1,4-butandiolu, jejíž strukturní vzorec můžeme zapsat:  $[-O(CH_2)_4OCONH(CH_2)_6NHCO-]_n$

Lineární polyuretan je bílá hmota podobná polyamidu, ale vázaná jen uretanovými vazbami. Je silně krystalický, bod tání má 184 °C. Používají se pro výrobu řemenů, vlasců, kartáčů aj. Vlákna a filmy se vyrábějí zvlákněním.

### Lehčené hmoty

Vznikají reakcemi diisokyanátů s polyhydroxysloučeninami a vodou. Měkké pěny se používají pro izolaci, laminování textilu, jako obaloviny či těsnící pásy. Polotvrdé pěny slouží pro vyplňování dutin a převážně pro izolační účely, hlavně pro stavebnictví, potrubí aj. Tvrdé pěny, tzv. integrální pěny se používají v nábytkářství, slouží pro výrobu jader lyží, tvarovaných výrobků apod.

### Lepidla, nátěrové hmoty a pojiva

Vrstva lepidla má vynikající mechanickou pevnost. Tyto lepidla jsou vhodná pro náročné spoje a slouží ke slepování různých materiálů, jako například: kaučuků, celulózových vláken, kovů a skla. Polyuretanové nátěrové hmoty mají vysokou elasticitu a odolnost vůči vodě, rozpouštědlům a chemikáliím. Mají dobrou adhezi a odolnost proti otěru a výborné elektroizolační vlastnosti. Polyuretanová pojiva se používají převážně pro výrobu syntetických usní pro obuv a galanterii.

### Licí polyuretany

Licí polyuretanové pryskyřice jsou dvousložkové systémy. Isokyanátovou složkou je nejčastěji diisokyanatodifenylmetan a polyolová složka určuje tvrdost daného produktu. Licí pryskyřice se používají nejvíce jako podlahoviny a povrchy atletických sportovních drah a používají se i pro zalévání koncovek nebo spár ve stavebnictví. [7,8,9]

### 2.3.1 Polyuretanové elastomery

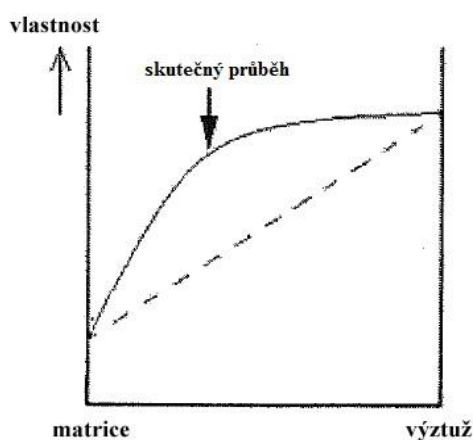
Mají podobné vlastnosti jako plastické hmoty. Elastomery jsou vyráběny z granulátů jako termoplasty a zpracovávají se na vstřikovacích strojích se šnekovou plastikací při teplotě okolo 200 °C. Jedná se o hmoty s vysokou elasticitou a odolávají světlu, ozonu a kyslíku.

Polyuretanové elastomery mají také vysokou odolnost proti opotřebení a oděru, také vůči olejům, tukům a rozpouštědlům. Avšak jejich velkou nevýhodou je nízká teplotní odolnost (od 100 °C se rozpadá) a vysoká cena. Tyto elastomery se používají pro různá těsnění, řemeny, membrány a výrobu podešví. Vyrábějí se z nich také lyžařské boty. [8,10]

### 3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiály, neboli zkráceně kompozity, jsou technické materiály vzniklé kombinací dvou nebo více materiálů lišících se tvarem nebo složením. Výsledný kompozit musí být spojitý a mít ve všech místech stejné vlastnosti, neboli být homogenní.

Kompozitní materiály složené ze dvou či více materiálů se liší také mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než by odpovídalo poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek, tzv. synergismus. [11,12]



[11]

Obrázek 4 Znáornění synergického efektu v kompozitním materiálu

Současně u kompozitních materiálů je podstatné vytvořit nové funkční vlastnosti, které klasické materiály nemají, např: zvýšení tuhosti, pevnosti, rozměrové stability a mechanického tlumení, anebo snížení nasákavosti, hustoty, teplotní roztažnosti či ceny. [13]

#### 3.1 Rozdělení kompozitních materiálů

Kompozity vždy musí obsahovat jednu složku, která určuje rozměry a tvar a drží kompozit pohromadě, tzv. matrice. Obsahuje i druhou složku, kde jsou všechny ostatní složky kompozitu v matrici rozptýleny a označujeme ji jako plnivo, nebo disperzi.

Rozdělit kompozitní materiály můžeme podle tří nejběžnějších způsobů:

1. Podle disperzní fáze

- a) Kompozit prvního typu – má disperzi z pevné fáze
- b) Kompozit druhého typu – má kapalnou disperzi. Patří sem některé pórovité struktury, s vyplněnými póry např. mazacím olejem
- c) Kompozit třetího typu - má plynou disperzi. Patří sem všechny pěnové materiály, různé vláknové struktury s vlákny spojenými pojivem

2. Podle typu matrice

- a) Kompozitní materiály s plastovou maticí (Plastic Matrix Composites – PMC) – 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 PMC, avšak jsou těžší a dražší
- c) Kompozitní materiály s keramickou maticí (Ceramic Matrix Composites – CMC) – jsou křehké, mají vysokou otěruvzdornost a teplotní odolnost

3. Podle tvaru disperze

- a) Částicové – disperze je ve tvaru izometrických částic, kdy jeden rozměr nepřesahuje ostatní rozměry nebo ve tvaru neizometrických částic, kde částice mají destičkovitý nebo tyčinkovitý nepravidelný tvar
- b) Vláknové – disperze je ve tvaru vláken
  - Spojitá vlákna – nejsou uvnitř kompozitu přetržena
  - Dlouhá vlákna – při namáhání se přetrhnou
  - Krátká vlákna – při namáhání se vytáhnou
- c) Deskové – matrice i disperze se skládají ze vzájemně se střídajících desek

### 3.2 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. Máme druhy adheze:

1. Mechanické zaklínění – Plocha mezi matricí a disperzí není nikdy zcela rovná. Mechanické zaklínění je větší, čím je plocha drsnější a vzájemný styk dokonalejší
2. Fyzikální adheze - Působí zde Van der Waalsova vazba mezi částicemi. Její velikost odpovídá teoretické pevnosti rozhraní 0,7-7 GPa a působí na vzdálenost 0,3-0,5 nm
3. Chemická adheze – 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 vytvořit difuzní mezivrstvu nebo mezivrstvu chemické sloučeniny. Ty však mohou mít nežádoucí účinky – mohou být křehké nebo s nízkou pevností. [11,12]

### 3.3 Výztuže v kompozitech

V kompozitních materiálech se používají i různé druhy vláken, které slouží jako výztuže kompozitu. V kompozitech se nejčastěji používají vlákna:

- Skleněná
- Uhlíková
- Polymerní
- Keramická
- Kovová

Pevnost vláken závisí na jejich délce. Většina vláken má kruhový průřez o průměru vláken od 5 do 20  $\mu\text{m}$ . Pevnost vláken je větší u menších průměrů vláken.

Rozlišují se vlákna pro polymerní matrice (skleněná, uhlíková, polymerní) a pro vysoko-temperaturní použití (kovová, keramická). [14]

## 4 SENZORY

Senzor je zařízení, které převádí fyzikální jev na elektrický signál. Jako takové, senzory představují část rozhraní mezi fyzickým světem a světem elektrických zařízení, jako jsou počítače. Druhá část tohoto rozhraní je zastoupena pohony, které přeměňují elektrické signály na fyzikální jevy.

Z různých metod pro použití senzorů je zřejmé, že nejvíce se jedná o elektrické principy. Elektronika umožňuje u senzorů zajistit dobrou citlivost, velkou přesnost a přenos signálu. Senzory mají v dnešní době hojné zastoupení v domácnostech, autech a různých pracovištích. Technologie výroby senzorů vylepšuje uplatnění senzorů pro další aplikace. Principy činnosti senzorů dokážou dokonale zobrazit fyzikální jevy, snímače pro měření, snímání dat aj. [15,16]

### 4.1 Třídění senzorů

Senzory pracují podle různých principů, jako jsou mechanické, fyzikální či fyzikálně-chemické. Třídění senzorů můžeme provádět podle mnoha různých hledisek. Třídění senzorů může být například následující:

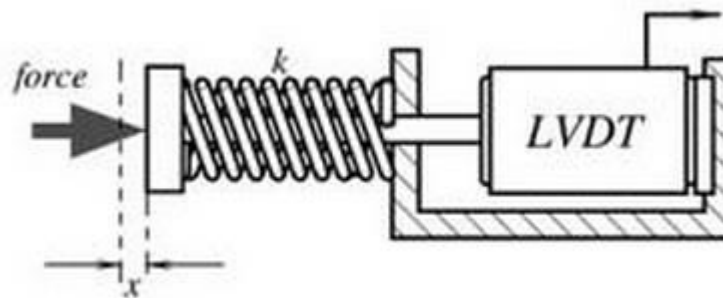
- a) Podle druhů snímaných veličin, jako jsou např: teplota, tlak, průtok
  - 1) Mechanické veličiny – rychlost, zrychlení, síla, mechanické napětí, aj.
  - 2) Elektrické veličiny – napětí, proud, frekvence, výkon, energie, aj.
  - 3) Radiační veličiny elektromagnetického záření
- b) Podle kontaktu s měřeným prostředím
  - 1) Dotykové
  - 2) Bezdotykové
- c) Podle změny parametrů senzoru při vnějším působení podnětu
  - 1) Aktivní senzory – působením vnějšího podnětu generuje v senzoru elektrickou energii (termočlánek, fotočlánek)
  - 2) Pasivní senzory – působením vnějšího podnětu mění senzor své parametry (elektrický odpor, kapacitu, indukčnost)

## 4.2 Tlakový senzor

Tlakové senzory se používají k převedení vstupního tlaku na elektrické výstupy pro měření tlaku, síly nebo proudění vzduchu. Všude tam, kde musíme přesně kontrolovat tlak, sílu či proud vzduchu je možné aplikovat tlakový senzor. Tlakové senzory poskytují vysokou míru opakovatelnosti, nízkou hysterezi a dlouhodobou stabilitu. Lidé ve zpracovatelském průmyslu spoléhají na tlakové snímače při řízení strojů a procesů. [16]

## 4.3 Měření síly a deformace

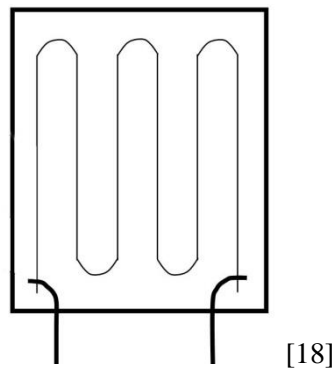
K měření síly lze použít LVTD (Linear Variable Differential Transformer - lineárně proměnlivý diferenční transformátor) ve spojení s kalibrovanou pružinou. Stlačení pružiny,  $x$ , je úměrné tuhosti pružiny,  $k$ , a je možné toto stlačení detekovat prostřednictvím LVTD a následně vypočítat velikost působící síly,  $F$ , z rovnice  $x = kF$ .



[17]

Obrázek 5 Senzor pro měření síly využívající pružinu a LVTD senzoru

Deformace se velmi často měří prostřednictvím tenzometrů. Deformace je vyvolána působením síly, proto mohou tenzometry sloužit i k stanovení aplikované síly. Tyto členy pracují na principu měření elektrického odporu, který je funkcí aplikované deformace. Nejjednodušším uspořádáním je drátkový tenzometr představující paralelně umístěné tenké drátky na elastické podložce. Aby se při deformování podložky přenášela deformace i na drátky, musí být spojení drátků a podložky pevné. Deformováním drátků se mění jejich délka a průměr vedoucí ke změně jejich odporu. Navíc se vlivem deformace mění i měrný odpor materiálu. Jako materiály se používají často platinové slitiny nebo slitina 57% Cu - 43% Ni. [17]



Obrázek 6 Schéma  
drátkového tenzo-  
metru

#### 4.4 Senzory na bázi polymer/CNT

Praktické využití uhlíkových nanotrubic najdeme u nových typů senzorů nebo jako součást snímání kompozitních struktur. Propletené nanotrubic jsou schopny detekovat makroskopickou změnu elektrického odporu vyvolané deformací v reálném čase, a proto je lze vhodně použít jako senzory. Hodnotícím prvkem je citlivostní faktor (Gauge Factor), který se stanoví jako poměr relativní změny odporu a poměrného prodloužení. Kompozitní materiál na bázi polymer/CNT vykazuje velmi dobré mechanické vlastnosti, elektrickou vodivost a teplotní odolnost. [19,20]



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo připravit kompozitní sensorický člen tvořený z termoplastického polyuretanu a sítě náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic.

Daný kompozitní člen se skládal z disperze uhlíkových nanotrubic SUNNANO, která se obdržela působením ultrazvukového sonikátoru po dobu 30 minut. Tato disperze byla nafiltrována přes filtrační polyuretanovou membránu, která se připravila pomocí metody pro výrobu polymerních nanovláken: elektrostatického zvlákňování. Byla provedena vakuová filtrace a obdržená síť z MWCNT se umístila do sušárny na 24 hodin při 50 °C a získala se tzv. aktivní vrstva.

Takto připravená aktivní vrstva byla spojena s vysokoelastickým polyuretanem pomocí technologie lisování, kdy vlastní proces lisovní trval 6 minut při 175 °C a následné šestiminutové chlazení bylo při laboratorní teplotě.

Při testování pomocí kríповého vahadla se měřila deformace vzorku pro tahový senzor. Při opakovaném zatěžování a odlehčení se testovala funkčnost tlakového senzoru umístěného v obuvi.

Následně byl jeden z dvojice sensorických členů umístěn pomocí polyamidového kolenního návleku na lidské koleno, kdy návlek zajišťoval správnou pozici senzoru na daném lidském koleni a vyhovující měřitelnost, která probíhala na obou kolenech zároveň. Další z dvojice senzorů byl umístěn do patní části obuvi. Byl vytvořen adaptér pomocí 3D tisku, ve kterém byl sensorický člen, který vznikl slisováním polyuretanu s připravenou aktivní vrstvou z nanotrubic. Monitorování pohybu lidského těla bylo měřeno změnou odporu sensorického členu, který byl proměnný v každém jiném druhu pohybu lidského těla, jako je například chůze, pochod, dřep či krátký běh. Z tohoto pohledu senzor také vykazuje vysokou citlivost na určitý druh pohybu, a jak bylo zjištěno, oba senzory mají dobrou opakovatelnost měření a také vysokou stálost během používání.

### 5.1 Použité materiály

#### Mnohostěnné uhlíkové nanotrubic (MWCNT)

K přípravě polymerního kompozitu byly použity mnohostěnné uhlíkové nanotrubic SUNNANO s čistotou větší jak 90% a vyrobenou CVD metodou.

### Termoplastický polyuretan (TPU)

K přípravě kompozitu byl použit termoplastický polyuretan Desmopan DP 2590A od německé společnosti Bayer Material Science. Tento typ polyuretanu má kaučukovité vlastnosti, velkou tažnost a lze ho zpracovávat technologií vytlačování, vstřikování i lisování.

Vybraný typ Desmopan DP 2590A má zdravotně nezávadné vlastnosti s atestem pro využití v medicíně.

Mechanické vlastnosti:

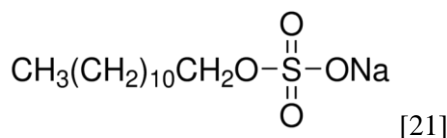
Hustota: 1,205 g/cm<sup>3</sup>

Pevnost v tahu: 48,9 MPa

Deformace při přetržení: 442,2 %

### Dodecyl sulfát sodný (SDS)

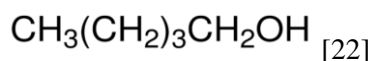
Byl použit k přípravě disperze uhlíkových nanotrubic ve vodě. SDS je aniontový surfaktant, který má dobrou rozpustnost a vysokou stabilitu.



Obrázek 7 Vzorec SDS

### n - Pentanol

Byl použit společně s SDS k přípravě disperze. Pentanol dodala Sigma Aldrich. Jedná se o organickou sloučeninu, alkohol.



Obrázek 8 Vzorec pentanolu

### Hydroxid sodný (NaOH)

Je silně zásaditá anorganická sloučenina. Byl použit 1M – NaOH pro úpravu pH vodní disperze CNT.

### Destilovaná voda

Byla použita společně s MWCNT, SDS, pentanolem a NaOH pro přípravu disperze uhlíkových nanotrubic.

## **5.2 Použitá zařízení**

### Ultrazvukové zařízení UP 400 S

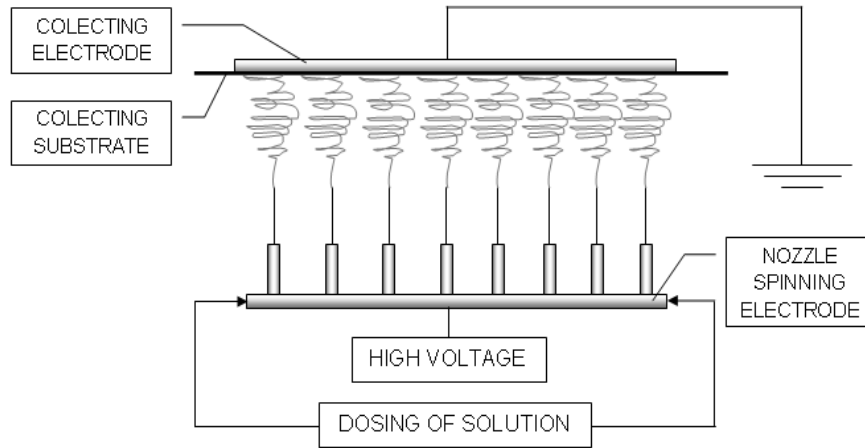
Ultrazvukové přístroj UP 400 S je přístroj s ultrazvukovou energií 400 wattů (frekvence 24kHz). Toto zařízení patří mezi nejsilnější laboratorní ultrazvukové homogenizátory a je vhodné pro objemy vzorků od 5 do 4000 ml. Obsahuje také časovač pro nastavení doby trvání sonikace.



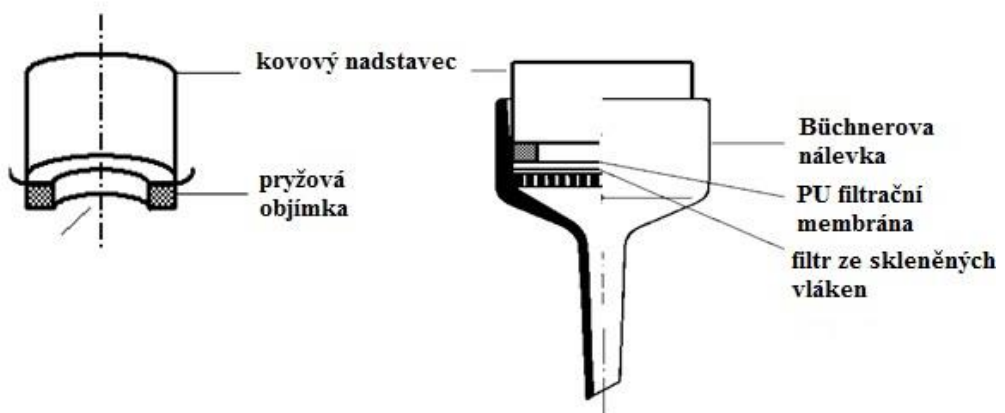
Obrázek 9 Ultrazvukové zařízení UP  
400 S

Elektrostatické zvlákňování

Přístroj pro přípravu TPU filtrační membrány.

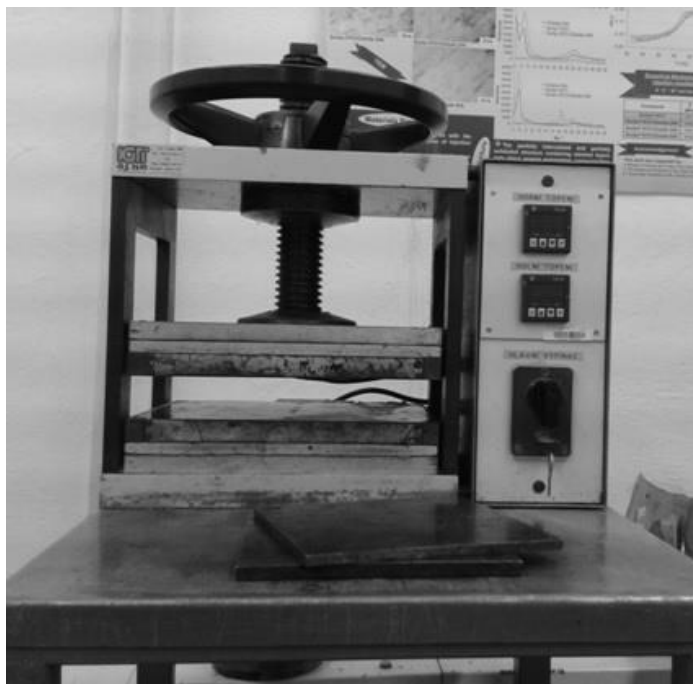


Obrázek 10 Elektrostatické zvlákňování, Pozn: obrázek použit s laskavým svolením Ing. Davida Petráše

Filtrační aparatura

[24]

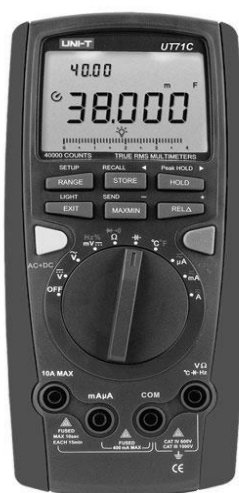
Obrázek 11 Filtrační aparatura pro přípravu sítě z náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic na TPU membráně tvořené s PU vláken připravených technologií elektrostatického zvlákňování

Ruční lis

Obrázek 12 Ruční lis

Digitální multimetr UNI – T UT 71C

Je měřicí přístroj, který má několik funkcí, jako je měření odporu, napětí nebo proudu s vysokým stupněm přesnosti. Rozměry multimetru jsou 200 x 93 x 40 mm a váží okolo 380 g.



[25]

Obrázek 13 Digitální  
multimetr

Diferenční voltmetr

Vhodný pro měření nízkonapěťových stejnosměrných i střídavých obvodů.

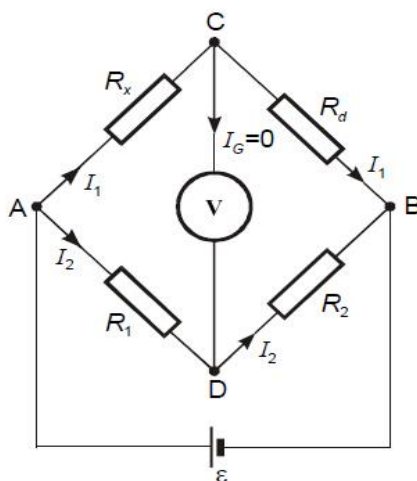


[26]

Obrázek 14 Diferenční voltmetr

Wheatstonův můstek

Wheatstonův můstek je zařízení pro měření malých změn odporů.



[27]

Obrázek 15 Schematické znázornění  
Wheatstonova můstku

### Rozhraní LabQuest

Lze použít jako samotné zařízení pro záznam dat nebo jako rozhraní pro připojení senzorů.

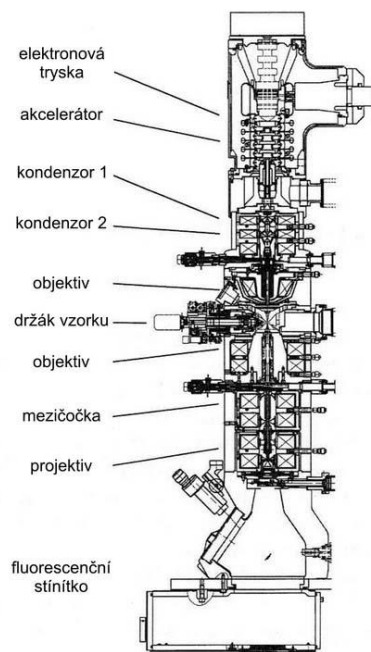


[28]

Obrázek 16 Rozhraní LabQuest

### Transmisní elektronový mikroskop

Je zařízení pro pozorování struktury tenkých vzorků při velkém zvětšení a rozlišení.



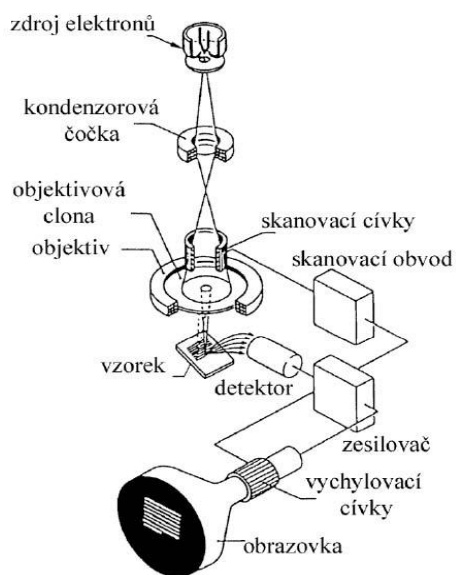
[29]

Obrázek 17 Transmisní elektronový mikroskop



Skenovací elektronový mikroskop

Slouží k pozorování povrchů jednotlivých vzorků.



[30]

Obrázek 18 Skenovací elektronový mikroskop

## 6 POSTUP PŘÍPRAVY POLYMERNÍHO KOMPOZITU

### 6.1 Postup přípravy vodné disperze

Připravilo se 15 ml 1M roztoku NaOH, který se kvantitativně převedl do 530 ml destilované H<sub>2</sub>O. Poté se odměřilo 8 ml pentanolu a následně se přidalo 15,6 g SDS. Po rozpuštění se odebralo 30 ml roztoku a smíchalo se s 150 mg mnohostěnných uhlíkových nanotrubic SUNNANO, které se v průběhu navázili. Působením ultrazvukového zařízení UP 400 S po dobu 30 minut se sonikací obdržela disperze uhlíkových trubic. Sonikace vedla k dobrému rozptýlení jednotlivých nanotrubic. Disperze se přivedla k procesu filtrování.

### 6.2 Postup filtrování disperze

Obdržená vodná disperze byla filtrována pomocí vakuové filtrace přes polyuretanovou filtrační membránu, která byla na zakázku vyrobená firmou SPUR a.s. Zlín (Česká republika) technologií elektrostatickým zvlákňováním z roztoku polyuretanu. Na filtrační membráně se vytvořila síť z náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic, která byla několikrát promyta horkou vodou a následně i metanolem. Poté se obdržená síť z MWCNT umístila do sušárny na 24 hodin při 50 °C a získala se tzv. aktivní vrstva.

### 6.3 Postup lisování polyuretanu

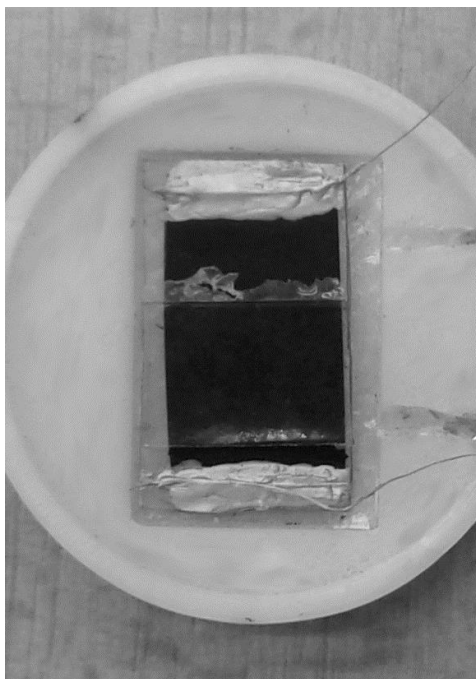
V prvním kroku se vylisovaly polyuretanové desky o hmotnosti cca 20 g a rozměrech 12,5 x 12,5 x 1 mm. Poté se na PU desku nalisovala aktivní vrstva v podobě tenkého pásku a získal se senzor pro tahovou deformaci.

Proces lisování trval 6 minut při 175 °C, kdy vždy po vylisování desky probíhalo i následné chlazení vzorku ve druhém lisu, které trvalo 6 minut při laboratorní teplotě.



Obrázek 19 Vzorek – PU pásek s MWCNT aktivní vrstvou

K PU desce s aktivní vrstvou se následně vylisoval samotný krycí pásek o šířce 13 mm a poté došlo na „slisování“, spojení všech částí dohromady a vytvořil se jeden celek, který sloužil jako senzor pro tlakovou deformaci. Nakonec se vytvořili kontakty stříbrným lakem na obou koncích vzorku (Obr. 20).

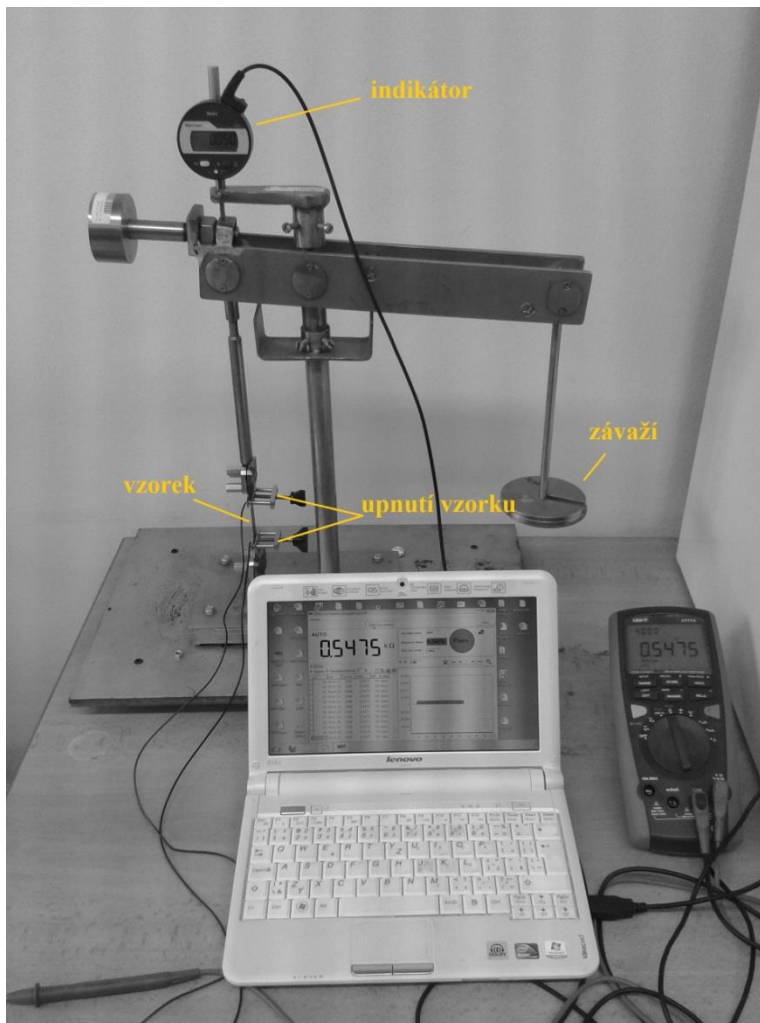


Obrázek 20 PU vzorek s aktivní vrstvou a krycím páskem

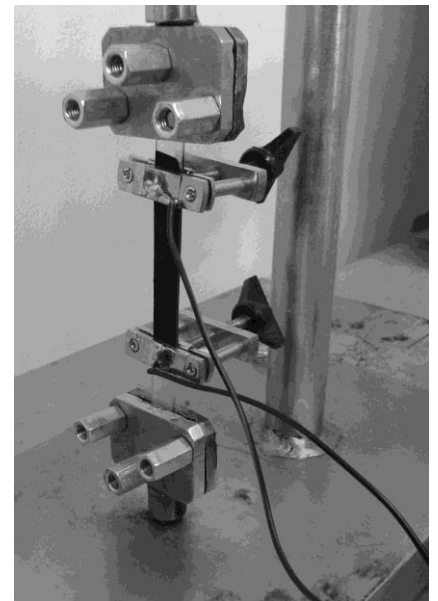
## 6.4 Postup při měření prodloužení vzorku

Do polymerního kompozitu PU/MWCNT – vzorku se udělaly otvory na obou koncích a následně se upnul do kríповého vahadla. Na tomto zařízení se měřil kríp = změna délky při konstantním napětí.

Poté se změřila délka pracovní části, která byla 76,5 mm, a upnuly se elektrody na dané zkušební těleso. Připojením vodičů z elektrod k multimetru a poté zapojení indikátoru protažení se oba připojili k PC pomocí USB konektorů pro elektronické zapisování dat. Při daném měření zapisování dat do PC bylo v intervalu 1 sekunda. Zkušební těleso se postupně zatěžovalo 6 minut a následné odlehčení trvalo také 6 minut. Proces zatěžování a odlehčování trval celkem 6480 sekund a během této doby se zaznamenalo prodloužení vzorku  $\Delta L$  (mm). S přidávajícím závažím se zvětšuje napětí a deformace vzorku (Tab. 1).



Obrázek 21 Sestava pro měření kríповé deformace



Obrázek 22 Upnutí vzorku pro měření makroskopického odporu citlivé vrstvy

## 7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

U vzorků se postupně přidávalo závaží o hmotnostech 105 g, 210 g, 315 g, 420 g, 525 g, 630 g, 735 g, 840 g a 945 g.

$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)
0,3	0,8
0,6	1,6
0,9	2,5
1,2	3,6
1,5	4,7
1,9	6,1
2,2	7,6
2,5	9,5
2,8	11,8

Tabulka 1 Růst prodloužení vzorku –  $\varepsilon$  po 6 minutách aplikace konstantního napětí křívového experimentu –  $\sigma$

Bylo zjištěno, že struktura je citlivá na deformaci a při opakovaném zatížení a odlehčení je měření vratné. Byla vypočítána změna prodloužení a změna odporu v procentech.

Byly použity vztahy:

Napětí:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{MPa}) \quad , \text{ kde } F \dots \text{ síla, } S \dots \text{ plocha}$$

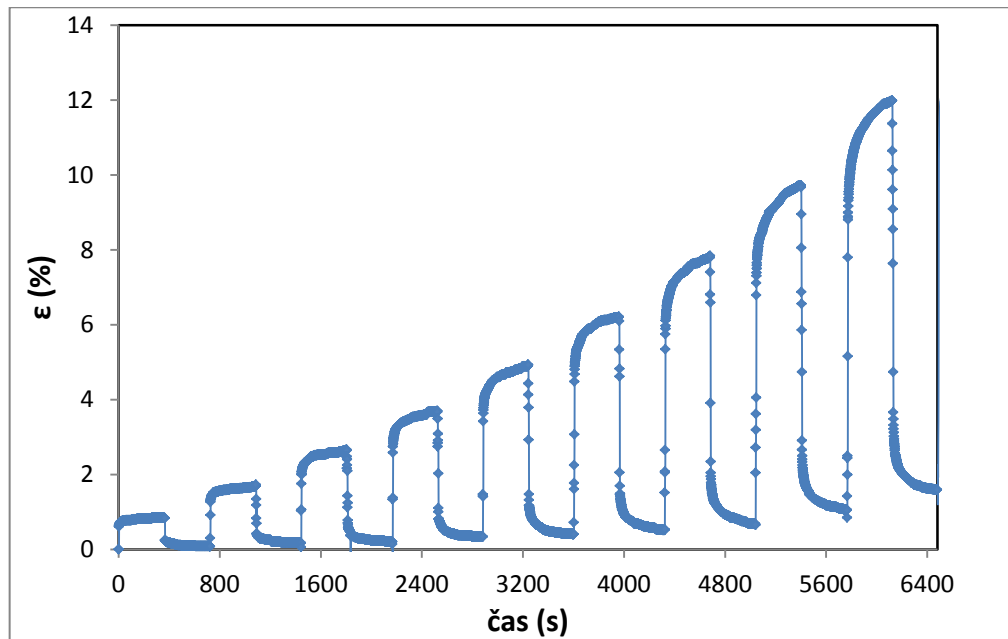
Změna prodloužení:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (\%) \quad , \text{ kde } L_0 \dots \text{ počáteční délka vzorku, } L \dots \text{ délka při daném protažení}$$

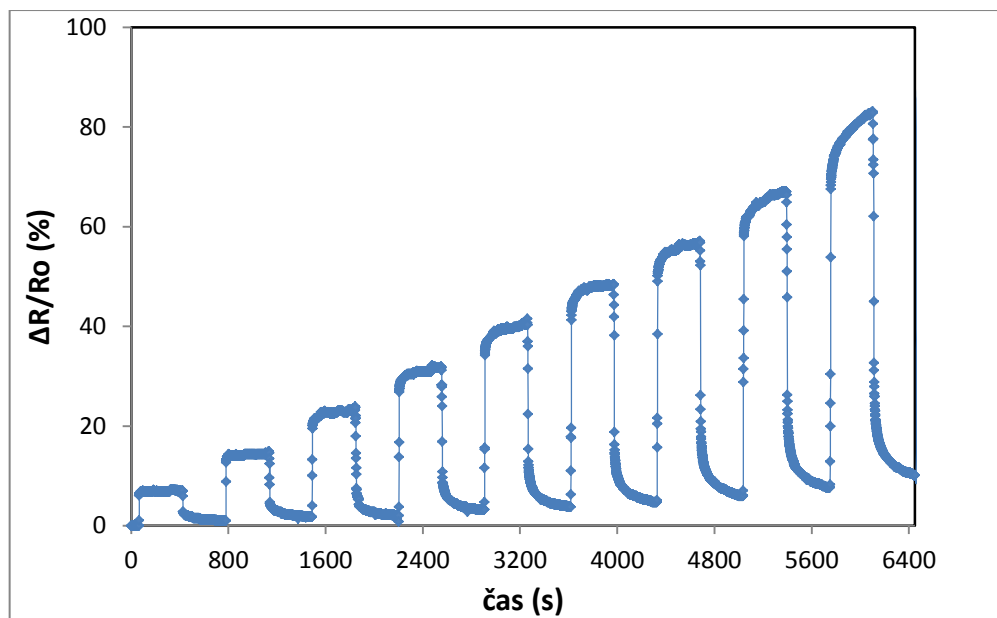
Relativní změna odporu:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (\%) \quad , \text{ kde } R_0 \dots \text{ počáteční odporu, } \Delta R \dots \text{ změna odporu vzorku}$$

## 7.1 Měření prodloužení vzorku



Obrázek 23 Závislost poměrného prodloužení vzorku na čase v 9 x 12 minutových cyklech

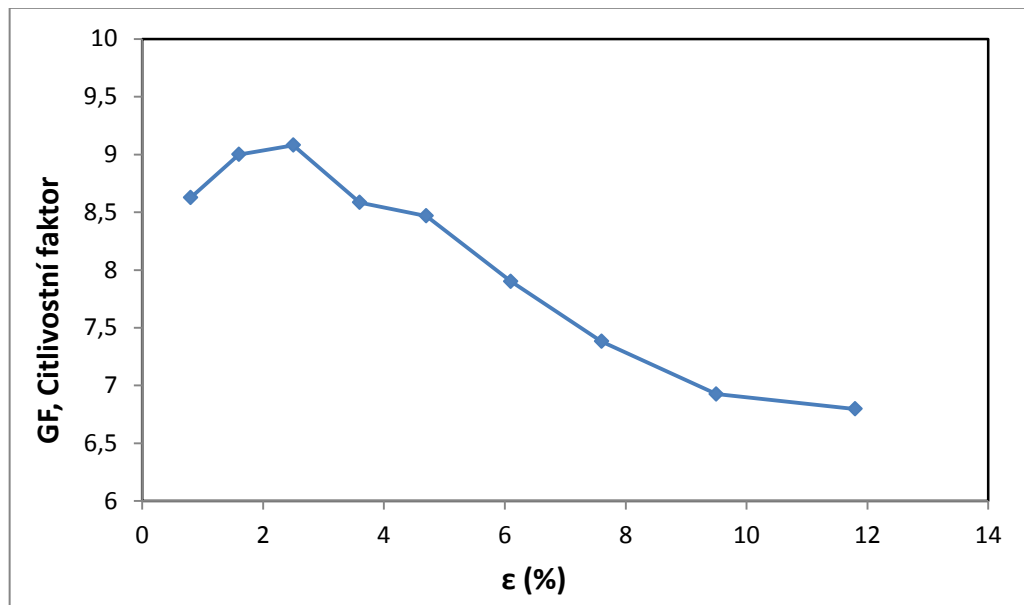


Obrázek 24 Závislost relativní změny odporu vzorku na čase

Stejný vzorek vykazoval stejnou závislost na protažení i změnu deformace  $\Rightarrow$  grafy jsou totožné.

Dále se stanovil citlivostní faktor (Gauge Factor – GF), který ukazoval hodnoty citlivosti uhlíkových nanotrubic a vypočítá se podle daného vztahu:

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

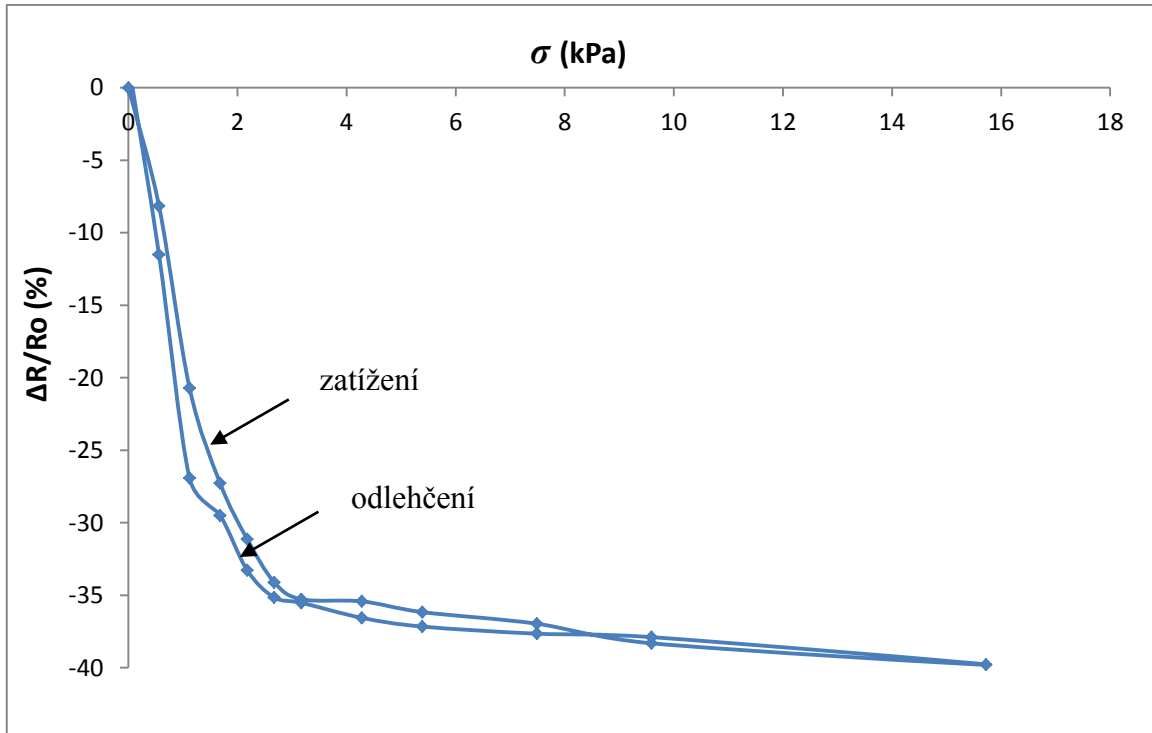


Obrázek 25 Závislost citlivostního faktoru na změně prodloužení

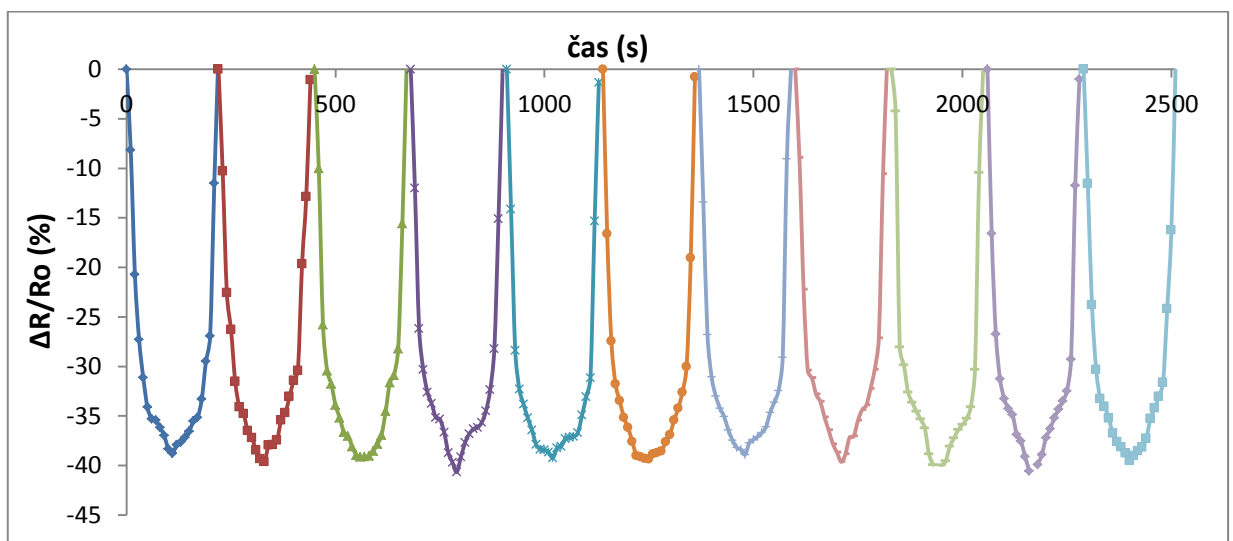
Pro největší změnu odporu 81,6 % je deformace 11,9 % =>  $GF = 81,6 / 11,9 = 6,8$

## 7.2 Měření stlačování vzorku

Provedlo se i testování tlakového senzoru a při opakovaném zatížení a odlehčení se zjistilo, že měření je vratné.



Obrázek 26 Závislost relativní změny odporu na zatížení a odlehčení vzorku



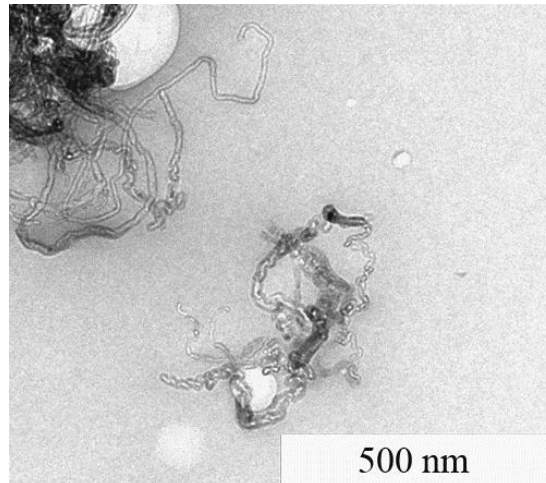
Obrázek 27 Závislost relativní změny odporu na postupném zatížení po 10 sekundách a následném odlehčení v 11 cyklech



### 7.3 TEM analýza

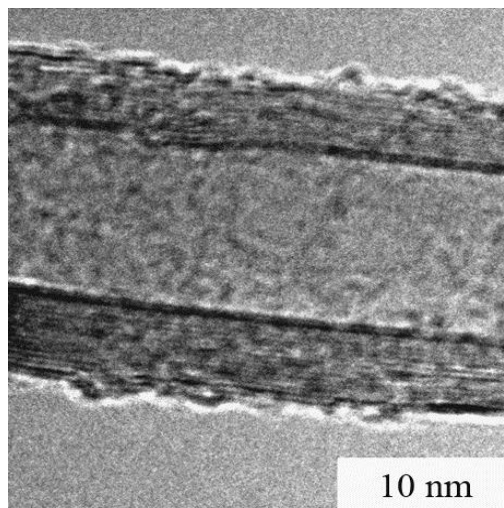
Ke zjišťování počtu stěn mnohostěnných uhlíkových nanotrubic byla použita transmisní elektronová mikroskopie (TEM).

Na obrázku 28 je ukázán shluk uhlíkových nanotrubic pomocí TEM.



Obrázek 28 Shluk CNT

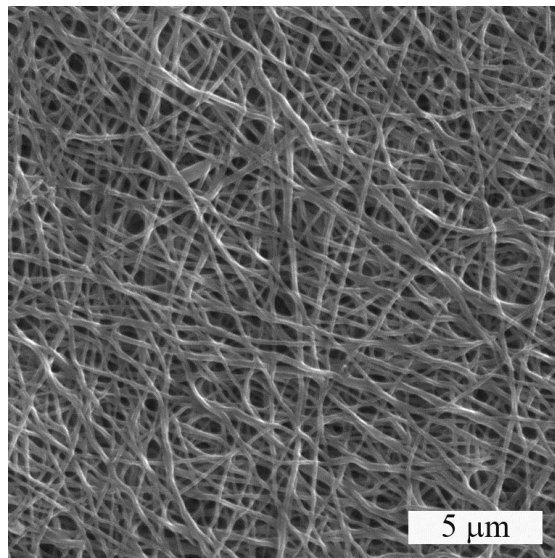
Na dalším obrázku můžeme vidět zobrazení jednotlivé uhlíkové nanotrubic.



Obrázek 29 Zobrazení jedné nanotrubic

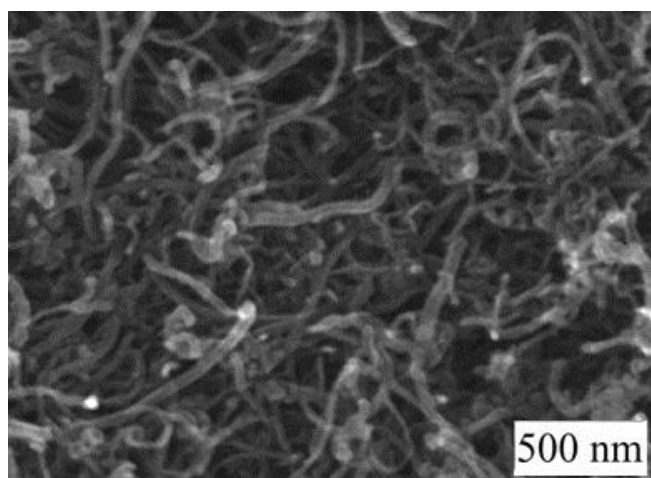
## 7.4 SEM analýza

Struktura vzorku byla pozorována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Polymerní kompozit PU/MWCNT byl připraven pomocí filtrace disperze uhlíkových nanotrubic přes TPU membránu. Na obrázku 30 zle vidět termoplastickou polyuretanovou membránu připravenou elektrostatickým zvlákňováním.



Obrázek 30 Analýza TPU membrány připravenou elektrostatickým zvlákňováním

Na další obrázku je zobrazena SEM fotografie nafiltrované CNT vrstvy na PU membránu - horní pohled.



Obrázek 31 Horní pohled nafiltrované CNT vrstvy na TPU membráně

## 7.5 Praktické použití

### 7.5.1 Tahový senzor – praktické použití kompozitu pro měření ohybu lidského kolene

Vytvořený senzor byl nejprve použit pro testování tahové deformace. Senzor byl umístěn pomocí polyamidové elastické bandáže na koleno dobrovolníka. Senzor zaujímal pozici na středu bandáže a měřila se změna odporu vyvolaná ohybem lidského kolene.

Senzor obsahoval vývody, které byly připojeny k měřicímu přístroji, který zaznamenával napětí, které bylo následně přepočítané na změnu odporu. Byly monitorovány různé druhy pohybů obou kolen, jako například chůze, běh, dřepy.

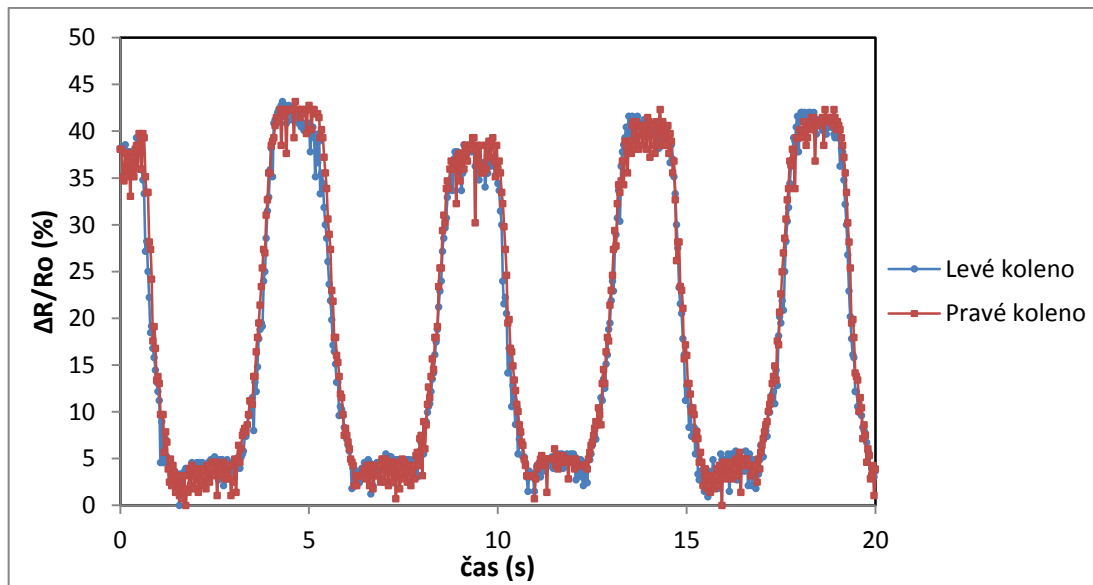


Obrázek 32 Umístění senzorů na střed dvou lidských kolen

Grafické znázornění

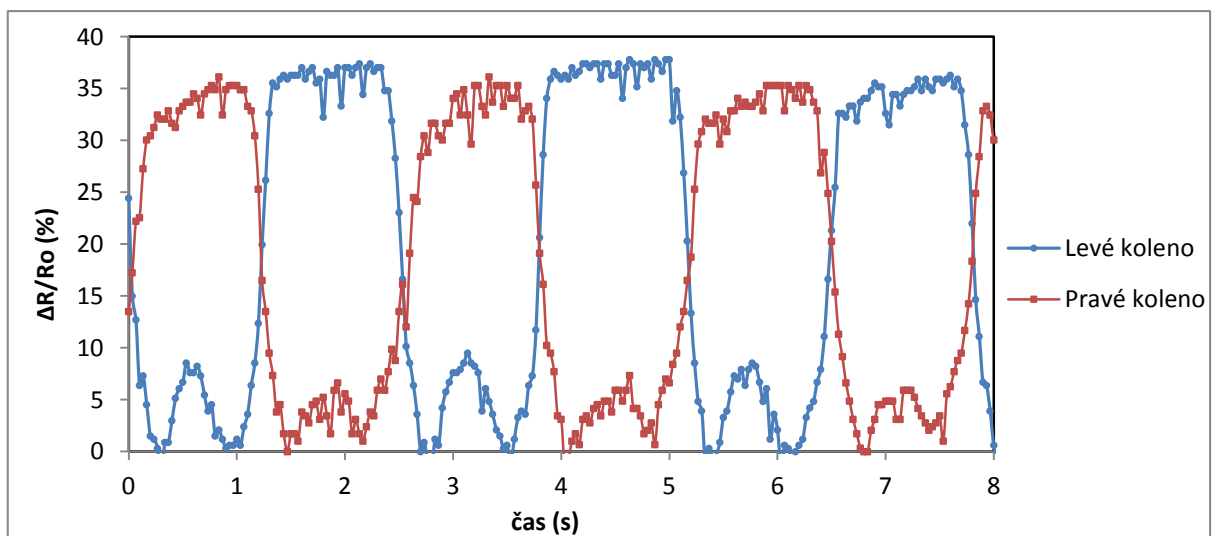
Připravený senzor se testoval na různé druhy pohybů. Byla měřena změna odporu na čase.

Relativní změna odporu u dřepů dosahovala cca do 42%. Při dřepu dochází k vybočení číšky kolene od své osy, což zaznamenávají odchylky změny odporu. U maxim je mírný pokles odporu kvůli nevrácení číšky kolene do úplně stejné polohy (Obr. 33).



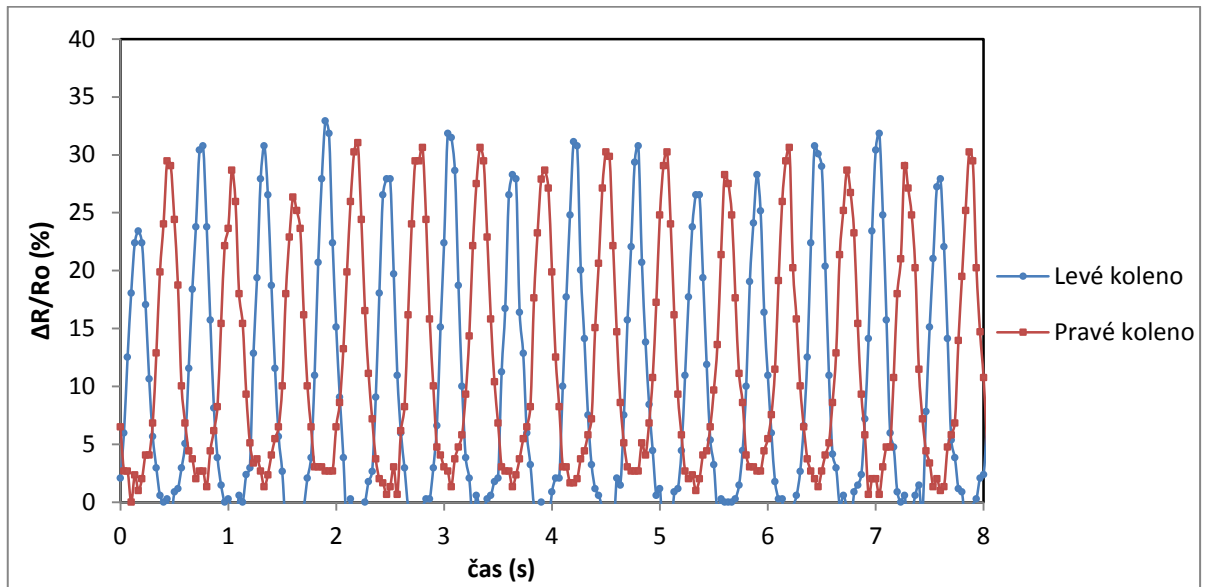
Obrázek 33 Graf relativní změny odporu senzora při průběhu cyklických dřepů

Na obrázku 34 je znázorněn pohyb chůze. Změna odporu byla nižší kvůli menšímu rozsahu pohybu. Měřený čas pohybu byl zkrácen kvůli délkové omezenosti vývodů.



Obrázek 34 Graf relativní změny odporu senzora při průběhu cyklické chůze

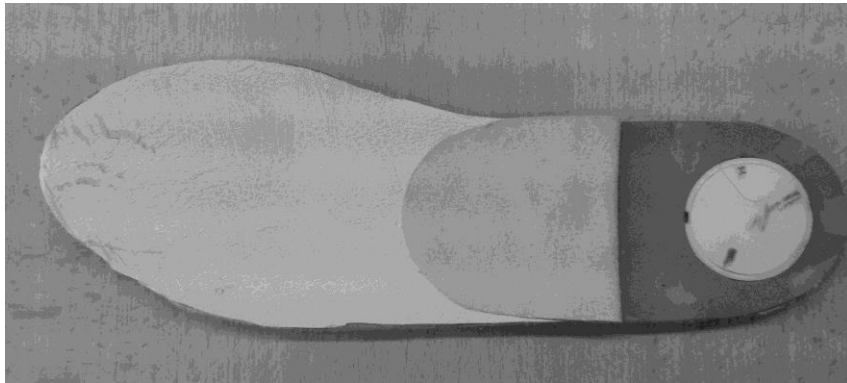
Posledním měřeným pohybem byl poklus neboli krátký běh. Měřený čas byl opět omezen jako při chůzi na 8 sekund. Při běhu došlo k zachycení více bodů pohybu způsobené největší intenzitou ze všech měřených pohybů.



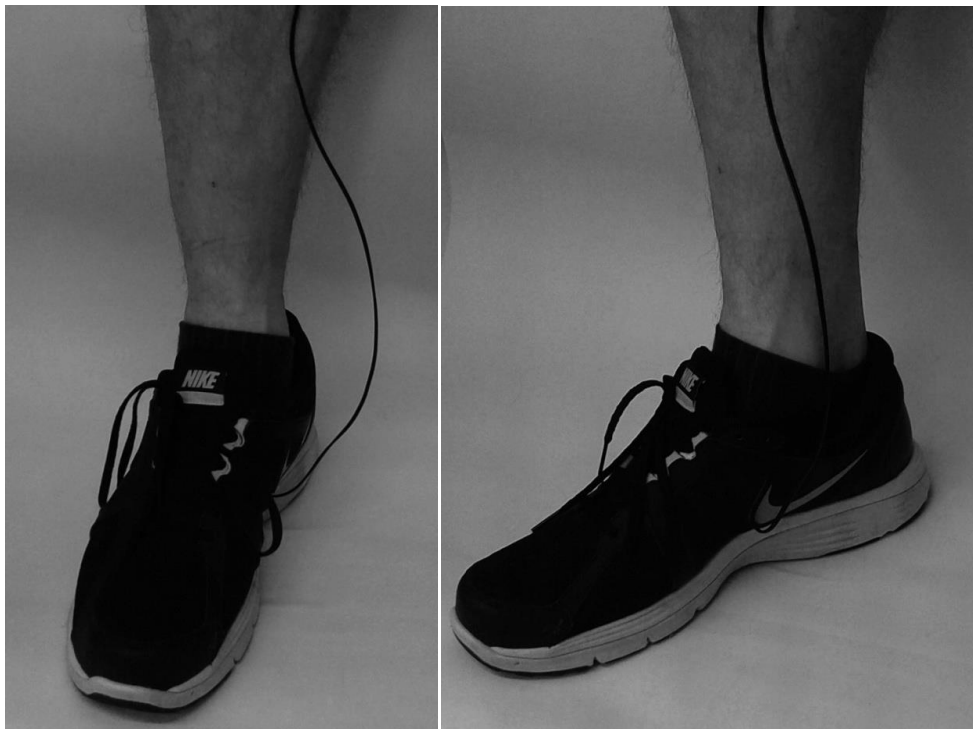
Obrázek 35 Graf relativní změny odporu senzorickeho členu při průběhu cyklického běhu

### 7.5.2 Tlakový senzor – praktické použití kompozitu pro měření lidského pohybu

Jako další typ testování senzorů byl testován tlakový senzor. Dvojice tlakových senzorů byla vložena do patní části obuvi pomocí adaptéru, který byl vyroben technologií 3D tisk. Adaptér byl vyroben pro lepší umístění do stélky obuvi (Obr. 20, 36).



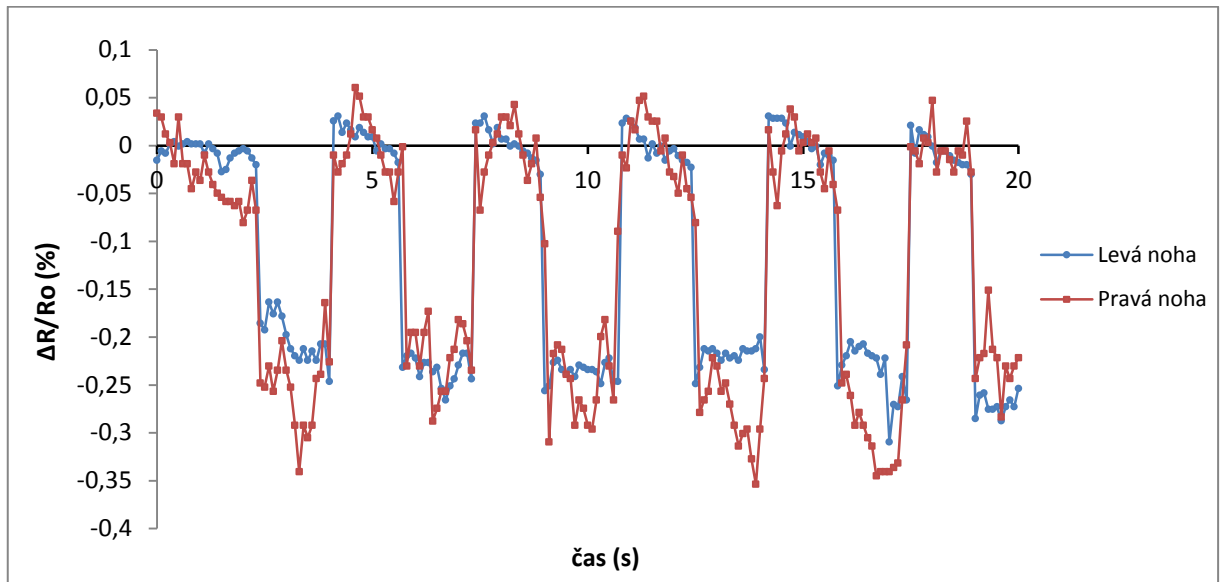
Obrázek 36 Umístění senzoru ve stélce obuvi



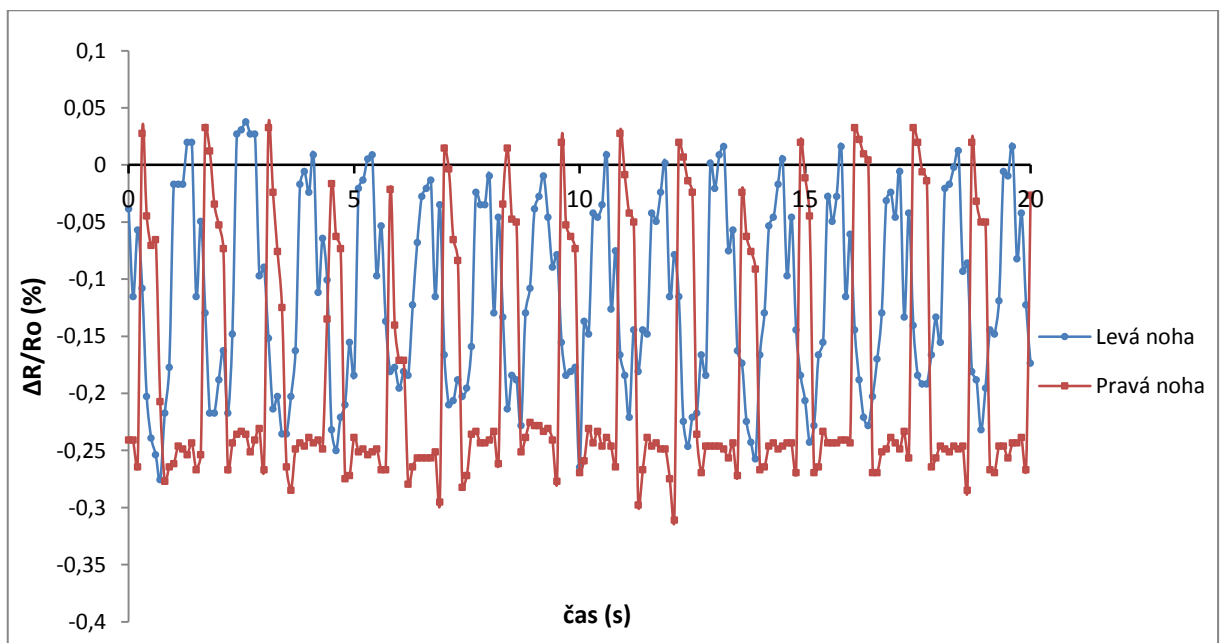
Obrázek 37 Fotografie umístění senzorů v patní části obuvi

Grafické znázornění

Ze senzorů byly vyvedeny vývody jako při předchozím měření (Obr. 37). Byly testovány druhy pohybů jako přenos váhy ze špiček na paty nebo přešlapování na místě (Obr. 38, 39).



Obrázek 38 Graf relativní změny odporu senzora při průběhu cyklického přenosu váhy ze špiček na paty



Obrázek 39 Graf relativní změny odporu senzora při průběhu cyklického pohybu přešlapování na místě

## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit elastický polymerní kompozitní materiál, v dnešní době označovaný jako segregovaný kompozit, tvořený z termoplastického polyuretanu a sítě z náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic. Tento integrovaný nanostrukturovaný element je elektricky vodivý a citlivě reaguje na tahový, popřípadě tlakový deformační stimul.

Takovýto materiál pak může být s výhodou využit pro konstrukci senzorů pro detekci pohybu částí lidského těla monitorováním změny makroskopického odporu senzorickeho členu. Zmíněný člen pak byl vytvořen filtrací vodné disperze uhlíkových nanotrubic přes filtrační polyuretanovou membránu připravenou elektrostatickým zvlákňováním roztoku polyuretanu. Takto připravená aktivní vrstva byla následně spojena s polyuretanovým tělem senzoru technologií lisování. Touto metodou byly připraveny jednak senzory pro detekci tahové deformace a také tlakového namáhání.

Tyto tahové senzory pak byly přes elastickou bandáž umístěny na kolena dobrovolníka, kdy byl simultánně monitorován pohyb dvou kolen. Dále pak byla dvojice tlakových senzorů vložena do patní části obuvi k doplňujícímu měření dobrovolníkova došlapu. Pro tlakové senzory byl dále vyroben adaptér pomocí technologie 3D tisku vhodný pro jejich umístění do stélky obuvi. Tyto senzoricke členy se ukázaly jako velmi citlivé pro různé druhy pohybu lidského těla, jako je například chůze, pochod, dřep či krátký běh. Jak bylo také při měření zjištěno, oba typy senzorů mají dobrou opakovatelnost měření a také vysokou stálost během používání. Daný senzoricke člen může být malých rozměrů a lze ho také vyrobit velmi levně. Může být součástí výrobků a být použit například v ortopedii nebo při rehabilitaci.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Prášek, J., et al. "Methods for carbon nanotubes synthesis—review." *Journal of Materials Chemistry*, 21, 40, (2011) Pages: 15872-15884.
- [2] *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites* [online].[cit. 2014-04-04]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>>
- [3] Olejník, R., et al. "Enhancing effect of KMnO<sub>4</sub> oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electro-mechanical properties of composite." *Composites Science and Technology*, Volume: 81, Pages:54-60, 2013
- [4] Olejník, R., et al. "Multi-wall carbon nanotube network prepared from pure MWCNT and their oxidised forms effect of compressive strain on electric resistance" *NANOCON 2010*, 2nd International conference, Pages:78-82, 2010
- [5] *Z historie polymerů* [online].[cit. 2014-04-25]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.david-kozler.ic.cz/odborne-prace/Z\\_historie\\_polymeru.pdf](http://www.david-kozler.ic.cz/odborne-prace/Z_historie_polymeru.pdf)>
- [6] *Přehled základních termoplastů, reaktoplastů a termoplastických elastomerů* [online].[cit. 2014-04-30]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud\\_materialy/vip/VIP%20PLASTY.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/VIP%20PLASTY.pdf)>
- [7] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie II*. Zlín.
- [8] MLEZIVA, Josef. *POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobolátés, Praha 1993. ISBN: 9788090157040
- [9] DOMBROW, B. A. *Polyurethany*. SNTL, Praha 1961
- [10] *Termoplastický polyuretan* [online].[cit. 2014-04-25]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.tpu.bayer.com/Products/What-are-TPUs.aspx>>
- [11] DAŘOUREK, Karel. *Kompozitní materiály – druhy a jejich užití*. Liberec: Technická Univerzita, 2007
- [12] BAREŠ, Richard. *Kompozitní materiály*. SNTL Praha, 1988
- [13] *Kompozity* [online].[cit. 2014-04-30]. Dostupný z WWW:  
<<http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>>
- [14] *Kompozitní materiály* [online].[cit. 2014-05-02]. Dostupný z WWW:  
<[http://umi.fs.cvut.cz/files/6\\_kompozitni-materialy.pdf](http://umi.fs.cvut.cz/files/6_kompozitni-materialy.pdf)>
- [15] HRUŠKA, František. *Senzory: Fyzikální principy, úpravy signálů, praktické použití*. 2. Vydání. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2010. ISBN 978-80-7454-096-7

[16] WILSON, Jon. *Sensor Technology Handbook*. Elsevier, Oxford, 2005. ISBN 0080480845

[17] FRADEN, Jacob. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*. Springer, 2010. ISBN 1441964665

[18] *Drátkový tenzometr* [online].[cit. 2014-05-17]. Dostupný z WWW:  
<<http://homel.vsb.cz/~jur286/mast/tenzometry.htm>>

[19] Olejník, R., et al. Electromechanical sensors based on carbon nanotube networks and their polymer composites. In: Mukhopadhyay SC, Lay-Ekuakille A, Fuchs A, editors. *New Developments and Applications in Sensing Technology*, Springer Verlag, 2011, Pages: 233-251.

[20] Zhang, R., et al. Carbon nanotube polymer coatings for textile yarns with good strain sensing capability, *SENSORS AND ACTUATORS A-PHYSICAL*, 2012, Volume: 179, Pages: 83-91

[21] *SDS vzorec* [online].[cit. 2014-05-01]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.mpbio.com/product.php?pid=02102918&country=56>>

[22] *Pentanol vzorec* [online].[cit. 2014-05-01]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/398268?lang=en&region=CZ>>

[23] *Ultrazvukové zařízení* [online].[cit. 2014-05-05]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.ultrazvuc.ru/type/types\\_id/1](http://www.ultrazvuc.ru/type/types_id/1)>

[24] ROZSYPÁLEK, Milan. *Filtrační aparatura pro přípravu sítě z náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic*, *Diplomová práce*, Univerzita Tomáše Bati Zlín, 2010

[25] *Digitální multimetr* [online].[cit. 2014-05-05]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.ges.cz/cz/digitalni-multimetr-ut-71c-GES07313384.html>>

[26] *Diferenční voltmetr* [online].[cit. 2014-05-17]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.vernier.cz/produkty/podrobne-informace/kod/DVP-BTA>>

[27] *Wheatstonův můstek* [online].[cit. 2014-05-17]. Dostupný z WWW:  
<[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_ekniha-001/pdf/253.pdf](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_ekniha-001/pdf/253.pdf)>

[28] *Rozhraní LabQuest* [online].[cit. 2014-05-17]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.vernier.cz/produkty/podrobne-informace/kod/LABQ>>

[29] *Transmisní elektronový mikroskop* [online].[cit. 2014-04-27]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012\\_32\\_mic.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_32_mic.php)>

[30] *Skenovací elektronový mikroskop* [online].[cit. 2014-04-26]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.vscht.cz/nmr/mol\\_model\\_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf](http://www.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf)>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

CNT	Carbon NanoTubes, uhlíkové nanotrubičky
He	helium
CVD	Chemical Vapor Deposition, chemická depozice z plynné fáze
CH <sub>4</sub>	metan
SWCNT	Single wall carbon nanotubes, jednostěnné uhlíkové nanotrubičky
DWCNT	Double wall carbon nanotubes, dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky
MWCNT	Multi wall carbon nanotubes, mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky
PU	Polyuretan
TPU	Termoplastický polyuretan
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
PMC	Plastic Matrix Composites, kompozity s plastovou maticí
MMC	Metal Matrix Composites, kompozity s kovovou maticí
CMC	Ceramic Matrix Composites, kompozity s keramickou maticí
TEM	Transmission Electron Microscope, transmisní elektronový mikroskop
SEM	Scanning Electron Microscope, skenovací elektronový mikroskop
SDS	dodecyl sulfát sodný
NaOH	hydroxid sodný
GF	Gauge Factor, citlivostní faktor

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 – Sbalení grafenové vrstvy do uhlíkové nanotrubic	13
Obrázek 2 – Dvoustěnné uhlíkové nanotrubic	13
Obrázek 3 – Dva základní typy uhlíkových nanotrubic, jednostěnné (SWCNT) a mnohostěnné (MWCNT)	14
Obrázek 4 – Znázornění synergického efektu v kompozitním materiálu	19
Obrázek 5 – Senzor pro měření síly využívající pružinu a LVTD senzoru	23
Obrázek 6 – Schéma drátkového tenzometru	24
Obrázek 7 – Vzorec SDS	27
Obrázek 8 – Vzorec pentanolu	27
Obrázek 9 – Ultrazvukové zařízení UP 400 S	28
Obrázek 10 – Elektrostatické zvlákňování	29
Obrázek 11 – Filtrační aparatura pro přípravu sítě z náhodně zapletených uhlíkových nanotrubic	29
Obrázek 12 – Ruční lis	30
Obrázek 13 – Digitální multimetr	30
Obrázek 14 – Diferenční voltmetr	31
Obrázek 15 – Schematické znázornění Wheatstonova můstku	31
Obrázek 16 – Rozhraní LabQuest	32
Obrázek 17 – Transmisní elektronový mikroskop	32
Obrázek 18 – Skenovací elektronový mikroskop	33
Obrázek 19 – Vzorek – PU pásek s MWCNT aktivní vrstvou	35
Obrázek 20 – PU vzorek s aktivní vrstvou a krycím páskem	35
Obrázek 21 – Sestava pro měření kríповé deformace	36
Obrázek 22 – Upnutí vzorku pro měření makroskopického odporu citlivé vrstvy	36
Obrázek 23 – Závislost poměrného prodloužení vzorku na čase v 9 x 12 minutových cyklech	38

Obrázek 24 – Závislost relativní změny odporu vzorku na čase	38
Obrázek 25 – Závislost citlivostního faktoru na změně prodloužení	39
Obrázek 26 – Závislost relativní změny odporu na zatížení a odlehčení vzorku	40
Obrázek 27 – Závislost relativní změny odporu na postupném zatížení po 10 sekundách a následném odlehčení v 11 cyklech	40
Obrázek 28 – Shluk CNT	41
Obrázek 29 – Zobrazení jedné nanotrubičky	41
Obrázek 30 – Analýza TPU membrány připravenou elektrostatickým zvlákňováním	42
Obrázek 31 – Horní pohled na filtrovanou CNT vrstvu na TPU membráně	42
Obrázek 32 – Umístění senzorů na střed dvou lidských kolen	43
Obrázek 33 – Graf relativní změny odporu sensorického členu při průběhu cyklických dřepů	44
Obrázek 34 – Graf relativní změny odporu sensorického členu při průběhu cyklické chůze	44
Obrázek 35 – Graf relativní změny odporu sensorického členu při průběhu cyklického běhu	45
Obrázek 36 – Umístění senzoru ve stélce obuvi	46
Obrázek 37 – Fotografie umístění senzorů v patní části obuvi	46
Obrázek 38 – Graf relativní změny odporu sensorického členu při průběhu cyklického přenášení váhy ze špiček na paty	47
Obrázek 39 – Graf relativní změny odporu sensorického členu při průběhu cyklického pohybu přešlapování na místě	47

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 – Růst prodloužení vzorku –  $\varepsilon$  po 6 minutách aplikace konstantního napětí křivového experimentu –  $\sigma$  37