



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta elektrotechnická
Katedra elektrotechnologie

Technologie odstředivého lití vrstev polymerních nanokompozitů rovnoměrné tloušťky s obsahem uhlíkových nanočástic

Processing technology of centrifugal casting of polymeric nanocomposites of the uniform thickness filled with carbon nanoparticles

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management

Studijní obor: Aplikovaná elektrotechnika

Vedoucí práce: prof. Ing. Václav Bouda, CSc.

Viskunov Vadim

Praha 2016

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická

katedra elektrotechnologie

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Vadim Viskunov**

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management
Obor: Aplikovaná elektrotechnika

Název tématu: **Technologie odstředivého lití vrstev polymerních nanokompozitů
rovnoměrné tloušťky s obsahem uhlíkových nanočástic**

Pokyny pro vypracování:

- 1) Vypracovat studii technologie odstředivého lití tenkých polymerních vrstev rovnoměrné tloušťky.
- 2) Vypracovat studii technologie zpracování polymerních nanokompozitů s ohledem na
a. zvýšení elektrické vodivosti přidáním uhlíkových nanočástic (např. uhlíkových sazí a/nebo nanotrubic a/nebo grafénu)
b. kvalitní dispergaci nanočástic a
c. technologii odstředivého lití tenkých nanokompozitních vrstev.
- 3) Vypracovat návrh experimentu odstředivého lití vrstev polymerních kompozitů s obsahem uhlíkových nanočástic s využitím přístrojového vybavení Katedry elektrotechnologie FEL ČVUT v Praze. Případné praktické ověření návrhu experimentu.

Seznam odborné literatury:

- [1] Soubor článků o polymerních nanokompozitech v MRS Bulletin, Volume 23, April 2007, str.314 - 357
- [2] Deborah D.L. Chung, Composite materials: functional materials for modern technologies. ISBN 1-85233665-X, University of Buffalo, New York, USA, Springer-Verlag London 2003
- [3] Bouda V., Carbon Metamorphoses in a Medium with Varying Ionic Concentration. Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 661 (2001), pp.KK5.17.1-KK5.17.6
- [4] Bouda V., Evolution of Carbon Self-Assembly in Colloidal Phase Diagram. Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol.739 (2002), pp. 139-144

Vedoucí: prof.Ing. Václav Bouda, CSc.

Platnost zadání: do konce letního semestru 2015/2016

Ing. Karel Dušek, Ph.D.
vedoucí katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
děkan

V Praze dne 25. 3. 2015

Prohlášení autora práce

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne

.....

Podpis autora práce

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především vedoucímu práce prof. Ing. Václavu Boudovi, CSc. za odborné vedení při zpracování mé bakalářské práce a za konzultace k jejímu obsahu. Dále pak za pomoc při sbírání podkladů ke zpracování a realizaci případové studie. Také bych rád poděkoval svému blízkému okolí, že mi umožnilo dostatek prostoru a podpory pro její tvorbu.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je věnována uhlíkatým nanostrukturám a polymerním nanokompozitům, které se využívají v elektrotechnice pro zlepšení elektrické a tepelné vodivosti. V práci jsou vysvětleny základní zásady zpracování polymerních nanokompozitů a popsány možné způsoby jejich využití.

Cílem této práce je vypracovat studii odstředivého lití tenkých polymerních vrstev a navrhnout experiment odstředivého lití vrstev polymerních kompozitů s obsahem uhlíkových nanočástic.

Práci lze rozdělit na dvě části.

První část je teoretická a obsahuje přehled některých uhlíkatých struktur (grafén, uhlíkové nanotrubičky a saze), způsoby jejich využití a syntézy, popis vlastností a metod použití těchto struktur jako plniv pro polymerní kompozity. Z hlediska toho, že tato inovativní látka je zcela nová, tak není ještě úplně prostudovaná. Práce obsahuje stručný přehled různých modelů pro výzkum polymerních nanokompozitů a metod jejich návrhů, zpracování a využití.

Druhá část se zabývá návrhem a provedením experimentu odstředivého lití vrstvy polymerního nanokompozitu s obsahem uhlíkových sazí v pevném substrátu, připraveném podle prostudované teorie z první části práce. Experiment byl proveden na Katedře elektrotechnologie FEL ČVUT v Praze.

Klíčová slova

Nanotechnologie, nanomateriály, uhlík, saze, grafén, uhlíkové nanotrubičky, SWNT, MWNT, polyvinylalkohol, PVA, odstředivé lití, polymerní nanokompozity, disperze, elektrická vodivost, tepelná vodivost, tenké vrstvy, nanočástice.

Abstract

This bachelor work is devoted to carbon nanostructures and polymer nanocomposites, which are used in electrical engineering to improve electrical and thermal conductivity. The project explains fundamental challenges in manufacturing of polymer composites and different ways to use them.

The goal of my bachelor thesis is to study technology of spin coating and to perform the experiment of fabricating the polymer composite thin-film using spin coating.

The work is divided into two main parts.

The first part is theoretical and describes some carbon structures (graphene, carbon black and carbon nanotubes), methods of their syntheses and usage, their properties and the usage of them like fillers for polymer composites. These materials are innovative and have not been studied well, this work contains a brief explanation of different models for researching polymer composites, their designing and manufacturing methods.

The second part deals with the experiment of fabricating the polymer composite thin-film using spin coating. The experiment was performed on The Faculty of Electrical Engineering in CTU in Prague.

Key words

Nanotechnology, nanomaterials, carbon, carbon black, graphene, carbon nanotubes, SWNT, MWNT, polyvinyl alcohol, PVA, spin-coating, polymer nanocomposites, dispersion, electrical conductivity, thermal conductivity, thin-films, nanoparticles.

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Grafén.....	2
2.1 Syntéza materiálu a technologie výroby.....	3
2.2 Grafénové unipolární tranzistory v digitální elektronice.....	4
3. Nanotubulární uhlík.....	5
3.1 Vícevrstevná nanotubulární forma.....	5
3.2 Jednovrstevná nanotubulární forma.....	6
3.3 Syntéza nanotubulárního uhlíku.....	8
3.4 Využití nanotrubic (CNT). p- a n- unipolární tranzistory pro CMOS logiku.....	9
4. Uhlíkové saze.....	11
4.1 Výroba sazí.....	12
4.2 Aplikace sazí v elektrotechnice.....	13
5. Polymerní nanokompozity.....	14
5.1 Výhody nanokompozitů.....	14
6. Návrh vazeb v polymerních nanokompozitech.....	16
6.1 Základní otázky.....	16
6.2 Vytváření z tradičních kompozitů.....	18
6.3 Tenké vrstvy.....	19
6.4 „Toolbox“ pro interfaciální modifikaci.....	20
6.5 Vztah mezi lokálním chováním rozhraní a makroskopickými vlastnostmi.....	21
7. Strategie pro dispergaci nanočástic v polymerech.....	22
7.1 Experimentální strategie dispergování nanočástic v polymerních maticích.....	25
7.2 Charakteristika disperzních stavů.....	27
7.3 Zhodnocení.....	29
8. Zlepšení elektrické vodivosti a tepelných vlastností polymerů přidáním uhlíkových nanotrubic jako plniva.....	30
8.1 Elektrická vodivost polymerů s nanotrubicemi.....	30
8.2 Tepelná vodivost polymerů s dispergovanými nanotrubicemi.....	35
8.3 Hořlavost polymerů s rozptýlenými nanotrubicemi.....	37
8.4 Zbývající výzvy.....	40
9. Experiment odstředivého lití vrstev polymerních kompozitů s obsahem uhlíkových nanočástic.....	41
9.1 Teoretický rozbor metody odstředivého lití.....	42
9.2 Použité přístroje a chemikálie.....	46

9.3 Technické údaje použitých přístrojů.	48
9.4 Příprava roztoku.	50
9.5 Postup provedení metody odstředivého lití.	51
9.6 Měření tloušťky vrstvy.....	52
9.7 Výsledky experimentu.....	54
10. Závěr.....	56
11. Seznam použité literatury a zdrojů.	57
12. Seznam obrázků.	59
13. Seznam tabulek.	61

1. Úvod.

Atomy uhlíku mají velmi vysoké hodnoty ionizačních energií, a proto nejsou schopny vytvářet jednoduché kladně nabitě ionty. Naopak většinou vytvářejí kovalentní vazby, které jsou víceméně polární. Typická vlastnost atomů uhlíku je schopnost vytvářet řetězce, která vychází z velmi vysoké pevnosti jednoduché i násobné vazby uhlík-uhlík. [1]

Uhlík se v přírodě vyskytuje jak v elementárním stavu, tak i ve formách mnoha anorganických a organických sloučenin. [1]

Uhlíkaté materiály se dělíme na:

- Krystalické;
- Amorfni.

Krystalické látky mají uspořádanost základních stavebních částic jak na krátkou i dlouhou vzdálenost. Krystalová struktura je zde trojrozměrně periodická. [1]

Amorfni látky mají zachovanou uspořádanost pouze na krátkou vzdálenost.

Podle typu vzájemného propojení uhlíkových atomů rozdělujeme uhlíkaté materiály s uspořádanou strukturou na dlouhou vzdálenost na 4 skupiny: [1]

- Struktury s planárními grafénovými vrstvami grafitového typu;
- Struktury diamantového typu;
- Struktury s cylindrickými grafénovými vrstvami (nanotubulární uhlík);
- Struktury fullerénového typu.

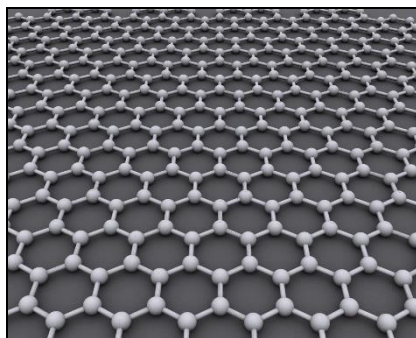
„Vzhledem k náhodné orientaci „strukturních jednotek“ se neuspořádaná struktura jeví jako izotropní a při kladu jednotek nedochází k preferenci žádného krystalografického směru. Naopak vrstvenou strukturu grafitového typu lze označit za anizotropní, neboť zde k preferenci směru kladu vrstev dochází.“ [1]

Grafitizovatelné uhlíkové materiály jsou negrafitickými materiály. Mají poměrně malý stupeň uspořádanosti struktury, který lze transformovat na materiál s uspořádanou strukturou grafitového typu (grafitický materiál) při zahřátí na teplotu od 2500 do 3300 K. [1]

Na druhou stranu existují i negrafitizovatelné uhlíkové materiály, které není možné převést na materiál s uspořádanou strukturou grafitového typu. [1]

2. Grafén.

Grafén je dvojrozměrný (2D) materiál, vyrobený z atomů uhlíku v hexagonální struktuře (Obrázek 1). Vykazuje vynikající vnitřní vlastnosti, důležité pro mikroelektroniku, optoelektroniku a nanoelektromechanické systémy. Mezi vlastnostmi grafénu je vysoká přenosová schopnost, vysoká proudová hustota, širokopásmová optická absorpce, tahová síla přesahující 1TPa, a vysoká teplotní konduktivita. Grafén je také převážně kompatibilní s běžnou polovodičovou technologií, a proto může být snadno společně integrován s křemíkovými součástkami. [2]



Obrázek 1. Struktura grafénu. [21]

Největší nevýhoda grafénu je to, že neexistuje zakázaný pás, která omezí jeho použitelnost jako tranzistorového materiálu.

Velký přechodový odpor v kontaktech kovu a grafénu se obvykle objevuje kvůli nízké hustotě stavů (DOS - density of states), které jsou dostupné v grafénu před přechodem ve spojení kovu a grafénu, kde hraje významnou roli ve zvyšování přechodového odporu. Rozličná studia, která byla provedena pro zvýšení přenosu z kontaktu kovu do grafénu pomocí kovů s vysokým rozdílem výstupní práce, ve srovnání s grafénem, zlepšuje DOS a snižuje přechodový odpor. Termické žíhání a úprava ozonem také snižuje přechodový odpor. [2]

Aplikace grafénu v elektrotechnice.

- a) Grafénové unipolární tranzistory.
 - Digitální elektronika;
 - Radiotechnika;
- b) Alternativní grafénové přepínače.
 - TFET tranzistory;
 - BiSFET (bilayer pseudospin FET);
 - Polovodičové 2D FET tranzistory. [2]

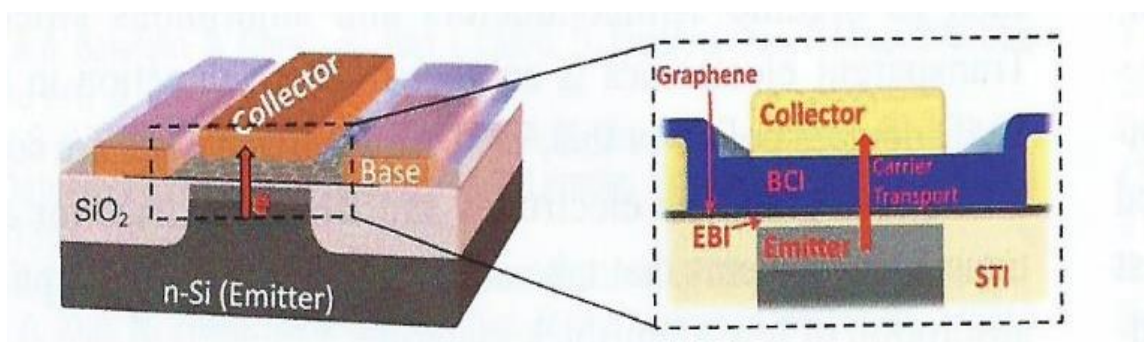
2.1 Syntéza materiálu a technologie výroby.

Před jeho průkazným experimentálním objevením, byl grafén mechanicky odlupovaný z krystalů grafitu. I když nám tato metoda umožňuje vyrábět grafén s nejvyšší kvalitou, i tak je omezena tím, že vločky mají náhodnou tloušťku, velikost i různý tvar. Epitaxní grafén může být vyroben ve velkovýrobě pomocí tepelné dekompozice křemíkového karbidu (SiC). Grafén vyrobený touto metodou projevuje dobré elektronické vlastnosti a je vhodný pro jednoduté grafénové součástky na SiC substráty. Nevýhody této metody nedostatečný obsah vhodných způsobů přenosu, velké pracovní teploty, a velkou cenu SiC substrátů s omezenou velikostí škálovatelností. [2]

Na rozdíl od této metody, Chemická depozice z plynné fáze (CVD - Chemical Vapor Deposition) má vysoký potenciál pro velkovýrobu grafénu a může být prošetřena jako cesta ke komercializaci grafénu. Hlavní kroky výroby pomocí metody CVD jsou dekompozice uhlovodíků, jako třeba metan (CH_4) a následující vytváření grafénu na katalytických površích, což snižuje energetickou bariéru chemických reakcí. Pro vytvoření katalytických podmínek jsou většinou používány přechodné kovy, jako třeba Cu, Ni, Pt, Pd, Rh, Fe nebo Co. [2]

2.2 Grafénové unipolární tranzistory v digitální elektronice.

V současné době, v digitální elektronice dominují tranzistory MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) osazené do CMOS (Complementary Metal–Oxide–Semiconductor) obvodu, které obsahují až několik miliard jednotlivých tranzistorů. Klíčový faktor CMOS tranzistorů je vynikající přepínací reakce s velkým poměrem mezi zapnutým a vypnutým stavem (I_{on}/I_{off}), obvykle mezi 10^4 a 10^7 . Je důležité si uvědomit, že takové I_{on}/I_{off} poměry mohou být dosaženy, pokud kanál tranzistoru je polovodičový s dostatečně širokým zakázaným pásem, aspoň od 400 do 500 meV. Vzhledem k tomu, že velkoplošný grafén je bez zakázaného pasu, obecné grafénové MOSFET se nevypínají správně. Obvykle ukazují I_{on}/I_{off} poměry pouze 2-10, což není dostatečné pro složité logické obvody. Nicméně, existuje několik možností, jak umožnit grafénu logiku tranzistoru, včetně otevření zakázaného pásu pomocí grafénových nanopásků (GNRs) pro kanál, pomocí dvou grafénových vrstev a použití vertikálního elektrického pole, a představení grafénového tranzistoru se zcela různými operačními činnostmi, které nejsou závislé na zakázaném pasu pro přepínání. [2]



Obrázek 2. Schéma grafénového tranzistoru. [2]

V extrémně úzkých nanopáscích o šířce 5 nm nebo méně, se otevře zakázaný pas o několika stovek meV kvůli kvantovému omezení pohybu. Také byly prokázány MOSFETy s nanopáskovými kanály a I_{on}/I_{off} poměry vyšší než 10^6 . Výroba těchto nanopásků však dnes představuje vážné problémy zpracování, kvůli různé orientaci krystalů, hrubé linii hran, a náhodnému konci hrany. Tyto důvody způsobí různé elektronické vlastnosti pro jednotlivé nanopásky, a kvůli tomu na skoro nemožnou variabilitu zařízení.

Kromě toho, mobilita nosičů výrazně klesá kvůli tloušťce nanopásku. Zatímco tedy nanopásky mohou dosáhnout I_{on}/I_{off} poměrů potřebných pro logické obvody, jedna z největších výhod grafénu oproti křemíku, ultra vysoká mobilita nosičů, je ztracena. [2]

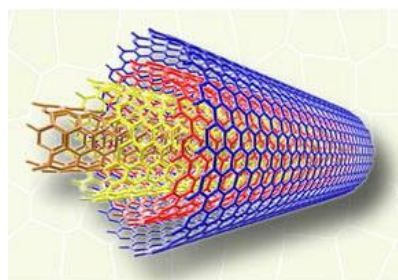
Dvojvrstvé grafénové unipolární tranzistory mohou vykazovat mezery v kontaktu, pokud je vertikální elektrické pole aplikováno přes dvě vrstvy. To může být provedeno s aktuálním předpětím ve dvojité konstrukci hradel. Také pomocí chemického nebo elektrostatického dopingu. Tímto způsobem může být dosažen malý zakázaný pás až 250 meV. I když tento rozdíl s největší pravděpodobností není dostačující pro logické operace, může to mít výhody pro radiotechnické zařízení nebo tunelové unipolární tranzistory. [2]

3. Nanotubulární uhlík.

3.1 Vícevrstevná nanotubulární forma.

Vícevrstevná nanotubulární forma (Obrázek 3). Zde jsou stěny tvořeny několika grafénovými vrstvami, které jsou od sebe vzdáleny cca 0,34 nm. [1]

„Uspořádanost grafénových vrstev ve směru kolmém na tyto vrstvy chybí a struktura je tak turbostratická.“ [1]



Obrázek 3. Struktura MWNT. [22]

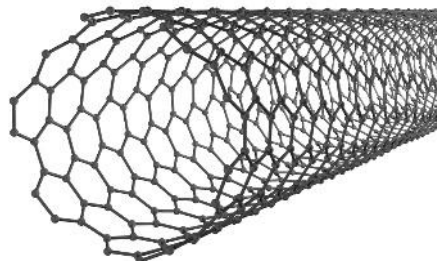
Nejsnazší způsob sbalení MWNT je ten, že jednotlivé grafénové vrstvy jsou nabaleny na sebe s pravidelně se zvětšujícím poloměrem zakřivení. Tento typ má tzv. koncentrickou texturu (c-MWNT). Zvětšující se poloměr zakřivení v koncentrických grafénových vrstvách zabraňuje, aby atomy uhlíku dosáhly stejného uspořádání jako má grafit. [1]

„Další poměrně frekventovaná vícevrstevná nanotubulární uhlíkatá forma má diagonální texturu ve tvaru „rybí kosti“ (h-MWNT). Zde jsou grafénové vrstvy uloženy pod určitým úhlem k ose nanotrubičky. Velikost úhlu jsou různé v závislosti na podmínkách přípravy a pohybují se v hodnotách od 0° (c-MWNT) až do 90° (zde pak vlákno přestává být tubulární).“ [1]

V bambusové textuře je omezený počet grafénových vrstev orientovaných kolmo na osy nanotrubičky. Tato textura neexistuje samostatně, ale pouze v kombinaci s c-MWNT nebo s h-MWNT. [1]

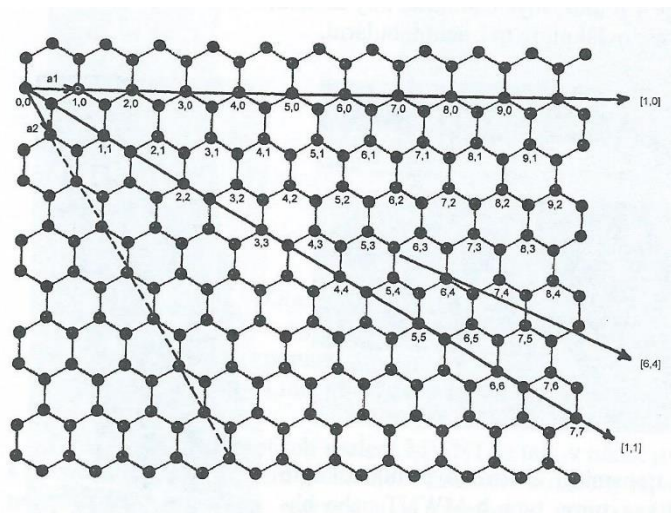
3.2 Jednovrstevná nanotubulární forma.

Jednovrstevná nanotubulární forma (Obrázek 4) jsou stěny tvořeny jednou grafénovou vrstvou. Průměr vzniklých nanotrubic se pohybuje mezi 1 až 2 nm. Tento typ nanotubulárního uhlíku se označuje zkratkou SWNT (single-walled carbon nanotube). [1]



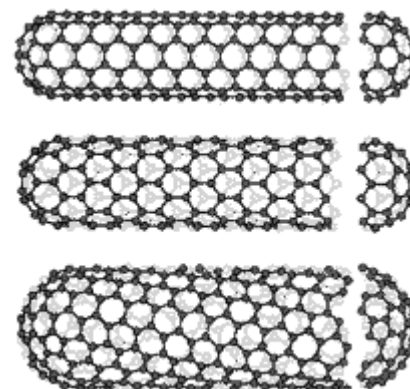
Obrázek 4. Struktura SWNT. [23]

Jak již bylo zmíněno, nanotubulární forma uhlíku vzniká sbalením dvojrozměrně periodické grafénové vrstvy do trubičky a její výsledná struktura pak závisí na směru, kde ke sbalení dochází. Tyto směry v rovině vrstvy jsou definovány indexy $[n,m]$ (Obrázek 5), které jsou odvozeny od indexů jednotlivých uzlů (atomů C) v grafénové vrstvě. V případě, že bude provedena indexace uzlů grafénové vrstvy, které jsou definovány vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 s jejich celočíselnými násobky $n\mathbf{a}_1$ a $m\mathbf{a}_2$ potom bude výsledný směr totožný s mřížkovým vektorem \mathbf{a}_1 a bude mít index $[1,0]$. Index směru je odvozen od indexu uzlu, který je nejbližší počátku. Při popisu nanotubulární formy se však někdy používá také obecné označení směru $[n,0]$. Druhý směr, který prochází uzly s indexy 1,1; 2,2;3,3; atd. bude mít index $[1,1]$, nebo obecně $[n,n]$. Je-li grafénová vrstva sbalena do válce podle směru $[n,0]$, pak vznikne první typ strukturního uspořádání hexagonů vůči ose válce. Druhý typ strukturního uspořádání hexagonů grafénové vrstvy vzniká, pokud je vrstva sbalena podle směru $[n,n]$. Oba typy tohoto sbalení můžeme označit jako přímé, neboť přímka spojující středy hexagonů grafénové vrstvy je rovnoběžná s osou vlákna. Další případ, který není až tak typický, je sbalení podle ukloněného směru, u něhož není přímka spojující středy hexagonů grafénové vrstvy rovnoběžná s osou vlákna. [1]



Obrázek 5. Indexace uzlů grafénové vrstvy, které jsou definovány vektory a_1 a a_2 a jejich celočíselnými násobky na_1 a ma_2 . Tři různé směry $[1,0]$, $[1,1]$ a $[6,4]$ jsou vyznačeny šipkami. [1]

Pokud je nanotubulární forma připravována experimentálně, konce válců jsou uzavřené (Obrázek 6) s podobnou strukturou, jako mají fullereny. Kromě hexagonů se zde vyskytují také pentagony (případně i jiné mnohoúhelníky jako heptagony). „V ideálních SWNT jsou špičky nanotubulárního uhlíku složeny ze $6 \times 5 = 30$ atomů. Dalším aspektem vyplývajícím ze struktury SWNT je fakt, že $C=C$ vazebné úhly přestávají být planární, jako u příkladu ideální grafénové vrstvy. Potom není hybridizace čistá sp^2 , ale má částečně charakter sp^3 a to v poměru k tomu, jak se zmenšuje poloměr tubusu a zvětšuje zakřivení povrchu. Tato skutečnost činí povrch SWNT poněkud více reaktivním než je tomu u planárního povrchu, ale způsobuje také jedinečné elektrické chování těchto jednovrstevných nanotubulárních uhlíkových forem.“ [1]



Obrázek 6. Nákres tří různých SWNT struktur s uzavřeným zakončením tubusu. [24]

3.3 Syntéza nanotubulárního uhlíku.

Nanotubulární forma uhlíku se podařilo nejprve zaznamenat na povrchu elektrod, které byly použity k syntéze fullerenů v elektrickém oblouku. Vícevrstvé jehličkové struktury MWNT se podařilo objevit v sazích na povrchu katody. Později byly podmínky elektrického oblouku optimalizovány a z usazenin bylo možné získat větší množství MWNT. „*Principem techniky s využitím elektrického oblouku je odpaření uhlíku za přítomnosti katalyzátoru (Fe, Ni, Co, Y, B, Ga aj.) v atmosféře inertního plynu (Ar nebo He). Po iniciování oblouku mezi elektrodami je vytvořena plasma, která obsahuje směs uhlíkových par, vzácného plynu a par katalyzátoru. Usazenina se vytváří na povrchu katody v elektrickém oblouku s grafitovými elektrodami při tlaku He 500 torr, při 20 V a 50-100 A.*“ [1] Výsledná usazenina obsahuje jemný uhlíkový práškový materiál obsahující nanotubulární formy. [1]

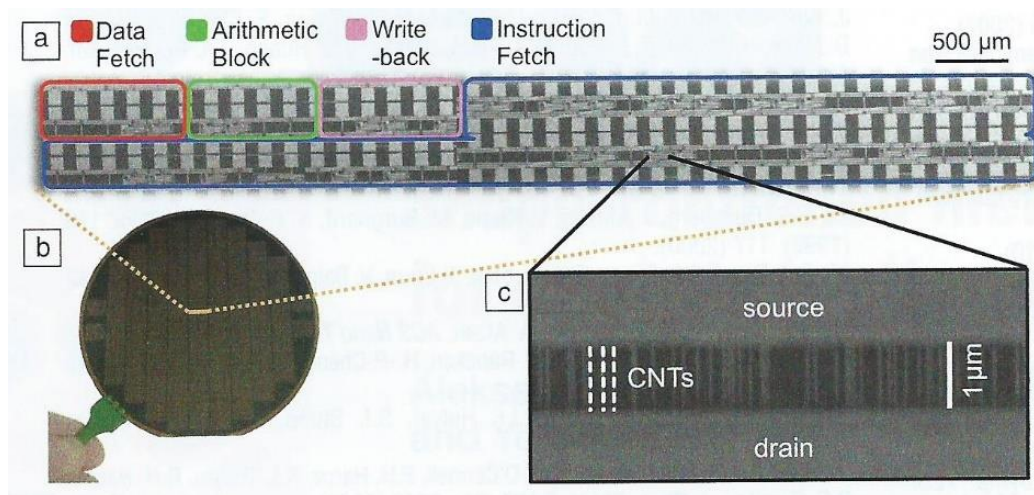
„*Zařízení solární pece se původně používalo pro výrobu fullerenů. Po modifikaci původního postupu, který spočíval v použití výkonnější pece, bylo toto zařízení aplikováno na výrobu nanotubulárního uhlíku. Princip techniky je opět založen na sublimaci směsi grafitového prášku a katalyzátoru umístěných v kelímku v atmosféře inertního plynu. Sluneční paprsky soustředěné parabolickým zrcadlem jsou zaměřeny přímo na grafitovou peletu v kontrolované atmosféře. Výsledná teplota okolo 3500°C dovoluje odpaření uhlíku i katalyzátoru. Páry jsou unášeny inertním plynem a kondenzují na studených stěnách teplotního stínítka.*“ [1] Výsledné produkty této metody mohou být různé v závislosti na použitém katalyzátoru a tlaku. [1]

3.4 Využití nanotrubic (CNT). p- a n- unipolární tranzistory pro CMOS logiku.

Jeden z velmi důležitých, ale často opomíjených aspektů technologie CMOS je symetrie mezi zařízením n-typu a p-typu. Pro typické polovodiče nejsou valenční a vodivostní pásy navzájem symetrické. Účinnost hmotnosti elektronu v dolní části pásma vodivosti je mnohem menší, než je efektivní hmotnost otvoru v horní části valenčního pásu. V důsledku toho pohyblivost elektronů v konvenčním polovodiči je obvykle mnohonásobně větší, než je pohyblivost děr, takže konstrukce rozsáhlých integrovaných obvodů je složitější. [3]

Situace s jednovrstevnými nanotrubicemi je velmi odlišná. Pásová struktura je symetrická pro vodivostní a valenční pásy, což má za následek stejnou mobilitu nosiče pro dva typy nosičů. Kromě toho, téměř ohmické kontakty jsou k dispozici pro efektivní injekce obou elektronů a děr, které připravují dokonale symetrické a vysoce výkonné n- a p-unipolární tranzistory z uhlíkových nanotrubic pro CMOS logiku. Od té doby, kdy se doping procesům úspěšně vyhýbáme při výrobě unipolárních tranzistorů z uhlíkových nanotrubic, je výroba integračních obvodů mnohem jednodušší, než u křemíkových CMOS. [3]

Využitím nedokonalostí imunitního paradigmatu, složité digitální systémy, založené na unipolárních tranzistorech z uhlíkových nanotrubic, mohou být nyní realizované. Například, univerzální plně programovatelný procesor (Obrázek 7) už byl experimentálně demonstrován. Tento procesor může být použit ke spuštění libovolného programu a představuje zvýšenou úroveň integrací umožněnou nedokonalostí imunitního paradigmatu. Je složen ze 178 unipolárních tranzistorů z uhlíkových nanotrubic, z nichž každý obsahuje 10-200 jednovrstevných uhlíkových nanotrubic (závisí na velikosti tranzistoru), a je vytvořených pomocí vysoce škálovatelných výrobní technologií a návrhů. Procesorový obvod obsahuje jak kombinační obvodové prvky (například pro aritmetiku), tak i sekvenční obvodové prvky (například pro časování a kontrolu), což prokazuje, že libovolný digitální systém může být vytvořen pomocí unipolárních tranzistorů z uhlíkových nanotrubic. [3]



Obrázek 7. Konstrukce procesoru, založeného na CNTFET. [3]

I když obvody z uhlíkových nanotrubic by měli fungovat rychleji než křemíkové CMOS obvody, současný počítač CNT funguje při 1 kHz. Což není zásadní omezení technologie CNT. Namísto toho, je výkon omezen kapacitním zatížením z nastavení měření, jeden mikrometr je minimální velikost, kterou výrobní zařízení může provést litografii. Hustota CNT je 5 nanotrubic na mikrometr. Další vylepšení v hustotě nanotrubic bude i nadále zlepšovat energetickou účinnost experimentálních CNT obvodů. [3]

4. Uhlíkové saze.

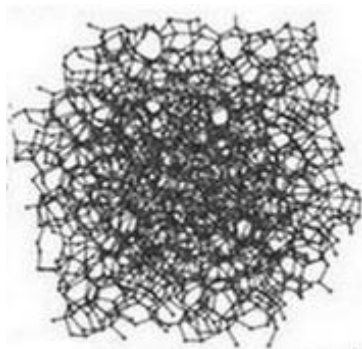
Sazemi se všeobecně označují skupiny velmi malých částic uhlíkových pigmentů, které vznikají v plynné fázi při termické dekompozici uhlovodíků. Mnoho typů průmyslových sazí se pak

specificky označuje podle procesu jejich výroby. [1]



Obrázek 8. Technický uhlík (saze). [25]

Saze mají také negativní stránky a přispívají k mnoha vážným problémům. Kromě znečištění ovzduší také zvyšují emise jiných nečistot z plamene (např. CO). Radiace emisí ovlivňují šíření nežádoucího ohně a saze z otevřeného ohně mohou ulpívat na předmětech a způsobovat vážné dýchací problémy. [1]



Obrázek 9. Struktura sazí. [26]

4.1 Výroba sazí.

Průmyslové saze se většinou vyrábí z ropných produktů. Jako příklad lze mohu zmínit proces, kdy se nafta pumpuje do speciálně navržené pece, která se předehřívá na 1100°C. V průběhu procesu se rozkládá nafta a vzniká pára plynů zatížená práškovými sazemi. Plynová pára poté prochází sérií filtrů, kde se saze separují z plynu a následně se vážou na vodu, aby vytvořily větší kuličky nebo granulky, které se později vysuší. Typy různých průmyslových sazí jsou často pojmenovány podle procesu výroby. Například termické saze se získávají termickou dekompozicí zemního plynu, kanálové saze zase nedokonalým spalováním zemního plynu a např. acetylenové saze exotermickým rozkladem acetylenu v plazmě. Tyto výrobní procesy produkují různé typy sazí s rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. [1]

- Lampový proces;
- Kanálový proces;
- Acetylenový proces;
- Termický proces;
- Olejový pecní proces.

4.2 Aplikace sazí v elektrotechnice.

Saze používány pro mnohé průmyslové výrobky, jako:

- automobilové pneumatiky;
- barviva a barvy;
- tiskařský a kopírovací inkoust;
- maziva;
- čistidla;
- filtry. [1]

V elektrotechnice se používají pro zvýšení elektrické vodivosti plastu a gumy. [4]

Využití sazí (tzv. technický uhlík) při výrobě vodivých gum ne zcela prostudováno. Technický uhlík, který je součástí kombinací s elektrickým vodivým plnivem, nemusí značně zvětšovat viskozitu gumových směsí a snižovat pevnost vyráběných gum. Kvůli těmto podmínkám, z velkého množství různých typu technických sazí, jenom malá část je vhodná pro výrobu elektricky vodivých plastů a gum. [4]

Pro zlepšení vodivosti je vhodné používat kombinací dvou různých typů technického uhlíku. Získávání lepších výsledků při použití dvou různých typu technického uhlíku je, pravděpodobně, ovlivněno tím, že se zvětšuje hustota uspořádání agregátů technického uhlíku, které se výrazně liší svými velikostmi. Uhlík s vysokou úrovní disperzí zaplňuje mezera mezi agregáty uhlíku s nízkou úrovní disperzí, což má za výsledek zvětšení celkového množství kontaktů mezi agregáty, zlepšení elektrické vodivosti plastů a gum a snížení obsahu vodivého plniva, potřebného pro výrobu. [4]

5. Polymerní nanokompozity.

Polymerní nanokompozity jsou nanočástice (koule, tyče a plechy) rozptýlené v polymerní matici, které nejen rozšíří výkonnostní prostor tradičně plněných polymerů, ale také představují úplně nové kombinace vlastností a tím umožní nové aplikace plastů. Nízké objemové přírůstky (1-5%) nanočástic, například vrstvené křemičitany nebo uhlíkové nanotrubic, poskytují vylepšení vlastností, pokud jde o čisté pryskyřice, které jsou srovnatelné s hodnotami dosaženými konvenčním naplněním (15-40%) tradičních plniv. Nižší naplnění zjednoduší zpracování a sníží hmotnost jednotlivých komponent. Nejdůležitější vlastnosti, které obvykle neumožňují tradiční plniva jsou snížení propustnosti, optická čírost, pasivace a zvýšení odolnosti vůči oxidaci nebo ablaci. Tyto vlastnosti byly transformovány do mnoha komerčních úspěchů a můžeme je spatřit u automobilových dílů, nátěrů a také zpomalovačů hoření. [5]

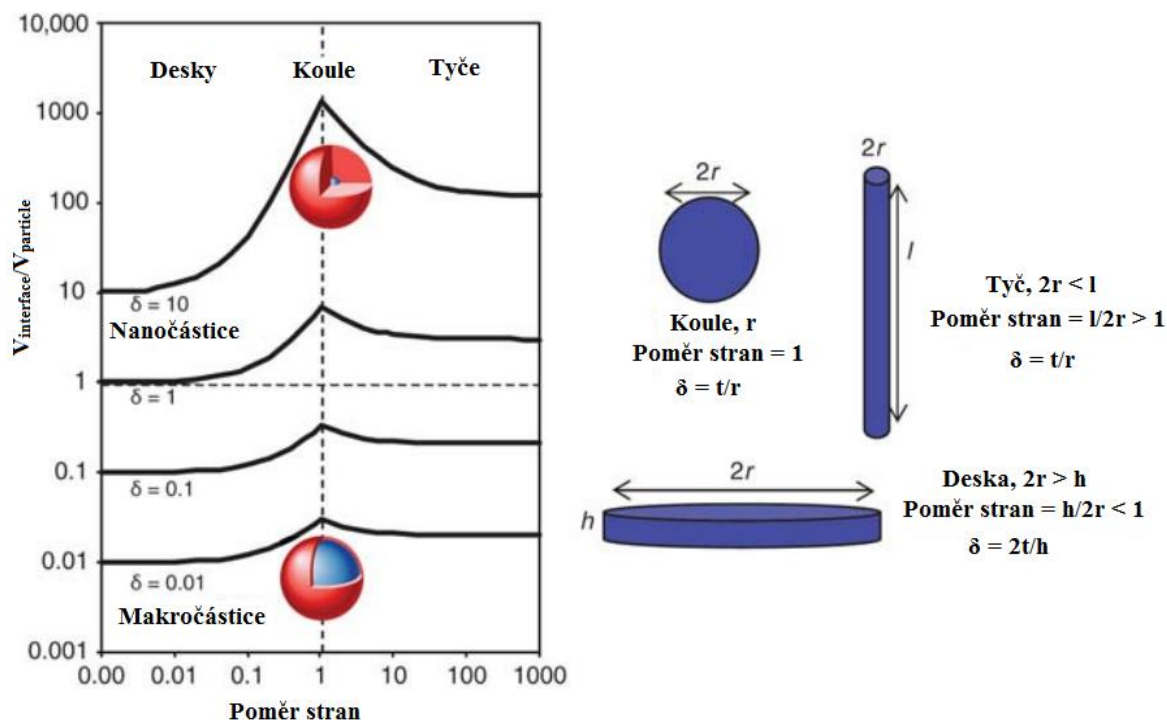
5.1 Výhody nanokompozitů.

Použití nanoskopických plniv vede ke zvýšení výkonu plněných polymerů a kompozitů. Právě to je důsledkem zmenšení velikosti částic plniva a současným zvýšením plochy povrchu. Velikost přidané látky může klesnout až o tři řády ve srovnání s tradičními alternativy. Naproti tomu řada nanotechnologií spojených s elektrickými nebo optickými vlastnostmi využívají nové fyzikální jevy, které vyplývají z efektů kvantových omezení vyvolaných rozměry nanočástic materiálu. [5]

Například, porovnání mikrokompozitů a nanokompozitů se stejnou objemovou frakcí sekundární složky (plnivo), kde kulovité částice mají objemy $1 \mu\text{m}^3$, nebo 1nm^3 , resp. střední separace částice - částice je menší o tři řády se celková vnitřní mezipovrchová plocha zvýší o šest řádů a hustota prvků se zvýší o devět řádů u nanokompozitu. I když jsou tato čísla sama o sobě působivá, musí být velikost plniva vzhledem k velikosti molekul polymeru relativní pro umožnění co největšího vlivu nanoplniv na vlastnosti kompozitů. [5]

Mnoho vlastností souvisí s velikostí polymerního řetězce, který může být vyjádřen jako poloměr setrvačnosti R_g . R_g je řádově 3 až 30 nm. V závislosti na síle interakce mezi povrchem plniva a maticí polymerního řetězce v těsné blízkosti s plnivem vznikají strukturní poruchy. Tloušťka t této mezipovrchové oblasti, která obklopuje částice, předně nezávisí na velikosti částice. Tudiž, jak se snižuje velikost částic, tak poměrný objem tohoto mezipovrchového materiálu $V_{\text{interface}}$ zvyšuje s ohledem na objem částic V_{particle} . [5]

Obrázek 10 ukazuje tento poměr, $V_{\text{interface}}/V_{\text{particle}}$, jako funkci poměru stran částic z desek (poměr stran <1) do koule na tyče (poměr stran >1). Velikost plniva je vyjádřena jako δ a je poměrem tloušťky rozhraní k nejmenšímu rozměru částice. Plniva velikosti mikrometru mají $\delta \approx 0,01$, tak že v každém poměru stran je objem částic vyšší, než v mezipovrchové oblasti. Nicméně když jsou plniva v řádu nanometrů a $\delta \approx 1-10$, tak objem v mezipovrchové oblasti přesahuje objem částice. Kromě toho poměr stran má vliv na $V_{\text{interface}}/V_{\text{particle}}$, což ukazuje očekávaný nárůst $V_{\text{interface}}/V_{\text{particle}}$, když se plniva mění z dvourozměrné (deska) na jednorozměrné (tyč) a pak na nule-rozměrné (koule). Velikost této změny se výrazně zvyšuje s poklesem velikosti plniva. [5]



Obrázek 10.

Poměr mezifázového objemu k objemu částic ($V_{interface}/V_{particle}$) v závislosti na poměru stran částic a poměru mezifázové tloušťky na velikosti částic (δ). Poměr stran a δ je definován ve schématu napravo, kde: (r je poloměr, l je délka, h je výška). Předpokládá se, že mezifázová tloušťka (červená koule, t) je nezávislá na velikosti částic. Jakmile se částice sníží na velikost menší než 100 nm, může mezifázový objem kolem částic ovládat fyzikální vlastnosti, a to je zvláště patrné u koule a tyče. [5]

Tyto výpočty jen dokazují, že i malá část objemu plniva má vliv na okolní polymery.

Význam interakcí polymer-částice je zesílen u polymerních nanokompozitů tak, že rozhraní a kooperace mezi částicemi převládají nad makroskopickými vlastnostmi. Například, slabé síly mezi částicemi, jako jsou Van der Waalsovy, jsou výraznější pro nanorozměrné částice právě kvůli nižší drsnosti povrchu, menšímu průměru separací částic a tedy i vyšších disperzních sil. Kvůli nanoskopickým rozměrům částic se může přístupný poměr stran diskrétních sekundárních složek přiblížit 100 a více. Díky těmto vysokým poměrům stran mohou nanorozměrná plniva dosáhnout perkolačního prahu <1,5% objemu a tím vykazují velké zvýšení mechanických a transportních vlastností při nízkém zatížení. Perkolační práh je koncentrací plnidla, kdy se elektrická vodivost prudce zvyšuje o několik řádů. [5]

6. Návrh vazeb v polymerních nanokompozitech.

Využití nanokompozitů v konstrukčně kritických aplikacích vyžaduje pochopení vztahů mezi jejich strukturou, vlastnostmi a funkcemi. I přes mnoho zpráv o jejich příznivých vlastnostech se chování těchto nanokompozitů nedá obecně předvídat. Schopnost přizpůsobit interakce plniva a pochopení vlivu konstrukce na makroskopické vlastnosti jsou klíčem pro úspěšné navržení vlastností nanokompozitů. Přizpůsobení může být dosaženo roubováním krátkých molekul nebo polymerních řetězců z povrchu a to přesnou kontrolou délky jejich řetězce (1-1000 mers), hustoty štěpu ($0,01-1$ řetězce/nm²) a chemické architektury. Problémem je pochopení dopadu modifikovaných povrchů na vlastnosti mezifázového polymeru, který může dosahovat více než 50% objemu polymerní matrice a tudíž může mít významný vliv na makroskopické chování nanokompozitu. [6]

V této kapitole budu psát o základních technických problémech, které je nutné překonat. Až poté mohou být kulové nanočástice nebo kompozity z nanotrubic navrženy. [6]

6.1 Základní otázky.

Nanoplňiva smíchané s polymery nabízejí reálnou možnost vytvoření materiálů s vlastnostmi, které nejsou realizovatelné s tradičními mikroskopickými plnivými. Tyto neobvyklé vlastnosti vznikají díky třem vlastnostem nanoplňiv. Za prvé, mohou mít odlišné vlastnosti od mikroskopických plniv. Například uhlíkové nanotrubičky jsou stejně tuhé jako grafitová vlákna, ale jsou téměř o řád silnější. Za druhé, nanoplňiva plní funkci malých mechanických, optických a elektrických vad. Tyto vady poskytují příležitost pro multifunkčnost (např. odolnost proti poškrábání nebo transparentní polymery). Za třetí, vytvářejí velké objemy mezifázového polymeru s vlastnostmi odlišnými od objemu, což poskytuje příležitost k přizpůsobení jejich vlastností. [6]

Je nutné disponovat znalostmi každého z těchto aspektů pro pochopení vztahů mezi strukturou, vlastnostmi a funkcemi v těchto materiálech a pro navržení kompozitů se specifickými vlastnostmi. V této kapitole je kladen důraz na třetí aspekt. Role rozhraní pro modifikaci termomechanických vlastností kompozitu je zásadně zkoumána. Protože tato oblast výzkumu je velmi široká, diskuse se dále zaměřuje na případ zakřivených nanoplňiv (kulové a cylindrické). Tyto systémy jsou obzvláště zajímavé, protože poskytují rozdíl proti kompozitům s použitím kulových nebo cylindrických plniv v rozsahu mikronů. Tyto kompozity jsou studovány již téměř půl století. [6]

Tradiční rozhraní kompozitů je kriticky důležité pro řízení vlastností a je zaměřeno na významný výzkum. Rozhraní je v literatuře definováno jako oblast v blízkosti povrchu částic, kde jsou vlastnosti polymeru pozměněny v porovnání s jeho vnitřkem. Velikost rozsahu rozhraní závisí na konkrétní vlastnosti měřeného kompozitu. Rozměry řetězců mohou být narušeny v těsné blízkosti povrchu (typicky na řádu velikosti molekuly, 10 nm), ale těžiště řetězce difuzivity může být omezeno jenom na 100 nm od povrchu. Vzhledem k tomu, že rozhraní je přítomné ve všech kompozitních materiálech, tak rozdíl mezi nanokompozity a tradičními kompozity spočívá v podílu objemu polymeru s ohledem na velký podíl polymeru na povrchu. Základní výzva k navrhování vlastností polymerních nanokompozitů je pochopení role chemické modifikace

plniva jako prostředku pro řízení interfaciální struktury polymeru a jeho vlastností s cílem optimalizovat vlastnosti pro celou cestu z řádu nanometrů až na makroskopickou úroveň. V tomto okamžiku je pochopení pouze kvalitativní a omezuje možnost navrhovat kompozity se specifickými vlastnostmi. [6]

Tyto základní úkoly lze rozdělit na dvě skupiny otázek:

1) Lokální interfaciální vlastnosti: Jaký je vliv vysoce zakřivených ploch na strukturu a dynamiku polymerních řetězců? Jaká je velikost v oblasti rozhraní? [6]

2) Důsledky pro makroskopické vlastnosti: Jaký vliv má rozhraní na makroskopické vlastnosti, jako je například mísitelnost polymerů a částic? Jak tato disperze kvantitativně ovlivňuje makroskopické vlastnosti například mechanickou odezvu nebo dielektrické chování? [6]

Otázky jasně naznačují, že existuje potřeba pro systematické modelování a experimentální studie. Ve výzkumu je důležité se zaměřovat na vliv poloměru zakřivení, molekulární chemii, hustotu a délku struktury a dynamiku matrice polymerních řetězců v blízkosti povrchu. Například, předpověď disperze částic vyžaduje zobrazení mísitelnosti podobnou, jako u rovných povrchů (například pro interkalaci taveniny do jílu). Tato disperze stanovuje klíčové veličiny, jako je konstrukce a dynamika kompozitu a tím nám umožní spojit vlastnosti nanočástic (například smáčivost, teplotu skelného přechodu nebo dielektrické relaxace s vlastnostmi makročástic). Je-li tato znalost kvantitativně integrovaná z molekulárního měřítko k makroměřítku, pak je proces návrhu pro vytvoření nanokompozitů se specifickými vlastnostmi možný. [6]

Obě sady otázek a jejich součinnosti jsou velmi důležité pro pochopení role rozhraní ve vztahu k vlastnostem výsledného nanokompozitu. [6]

Tato kapitola se bude zabývat především otázkami z první sady, jež je značně zaměřena na experimentální a teoretický výzkum posledních několika let. Kapitola se zabývá stanovením klíčových komponentů tradičních kompozitů a tenkých vrstev, které se vztahují k návrhu nanokompozitů. Také jsou zde identifikovány výzvy pro odbornou technickou veřejnost. [6]

6.2 Vytváření z tradičních kompozitů.

Naštěstí existuje velké množství literatury v oblasti tradičních kompozitů, která poskytuje vynikající výchozí bod pro pochopení chování polymerních nanokompozitů. Kromě toho existuje i mnoho modelů, které poskytují přesné předpovědi kompozitních vlastností jako například modul a tepelná vodivost. [6]

Na mikromechanické úrovni je zřejmé, že poměr stran, geometrie a mezifázové smykové napětí jsou příslušnými parametry. Z toho se očekává, že jíly z nanočástic a nanotrubic s vysokým poměrem stran by měli mít co nejvyšší vyztužovací schopnost. Tyto modely také předpovídají, že perkolace by neměla záviset na velikosti plniva, ale že plniva s vyšším poměrem stran budou efektivnější pro změnu transportních vlastností kompozitů. [6]

Rozhraní hraje významnou roli u tradičních kompozitů. Existuje mnoho metod pro sloučení plniva s matricí. Také byl udělán významný výzkum pro pochopení chemického povrchu plniva a přizpůsobení interakcí s matricí. [6]

6.3 Tenké vrstvy.

Jednou z vlastností, která je citlivá na strukturu polymeru a mobilitě je teplota skelného přechodu. Proto se často používá jako metrika pro sledování tenkovrstvých chování. Komplexní práce na tenkých vrstvách polystyrenu a polymethylmethakrylátu ukázala, že se teplota skelného přechodu T_g zvyšuje, pokud ji fólie interaguje příznivě se substrátem. V omezeném počtu případů se ukázalo, že zvýšení T_g odráží snížení pohyblivosti mezifázových polymerních řetězců. Na druhou stranu se v samostatných ultratenkých vrstvách teplota sníží. Vzhledem k malému poloměru zakřivení částic a polydisperzního řádkování částic v typických situacích není jednoduché použití tenkých folií. Kvantitativní korelaci lze vyvodit, že mezi tloušťkami tenkých vrstev a mezičásticovým rozstupem nanokompozitů je mezifázová šířka podobná. Také teplota skelného přechodu polymerního nanokompozitu se může zvýšit nebo snížit přidáním nanočástic s atraktivní nebo odpudivou interakcí s matricí. Mechanismus způsobující tyto změny v T_g nelze přesně určit a stále se o tom vede polemika. U tenkých vrstev se ví, že účinek povrchu může mít vliv na strukturu a vlastnosti polymeru větší než poloměr otáčení. Chemické interakce na povrchu jsou kritickým parametrem, který ovlivňuje, zda se T_g zvyšuje nebo se snižuje. To je důležité, protože T_g pak může být použita ve velkých nanokompozitních systémech jako míra interakce částic/polymeru. [6]

6.4 „Toolbox“ pro interfaciální modifikaci.

Pro návrh, přizpůsobení rozhraní specifickým vlastnostem a aplikace je nezbytný „toolbox“. Je to soubor metod pro úpravy rozhraní. Toolbox by měl umožnit kontrolu délky molekul, hustoty štěpu a chemického složení. Připevněním krátkých molekul na povrchu poskytuje příležitost pro přizpůsobení na energetiku interakce vztahu polymer a povrch. Jsou to silanová vazebná činidla, což jsou molekuly obsahující křemík a jsou kovalentně připojené k povrchu částice. Tato činidla se často používají k funkcionalizaci povrchu oxidů křemíku, hliníku, zirkonu, cínu, titanu a niklu. Méně stabilní vazby mohou být tvořeny s jinými oxidy. Mohou také obsahovat reaktivní skupiny, které mohou kopolymerovat s matricí monomery. Jsou běžně používané v termosetových polymerech pro kovalentní začlenění plniva do matrice. [6]

Jako alternativní přístup, který v poslední době získal značnou popularitu, je kovalentní připojení polymerů na povrch plniva. [6]

Existují dva přístupy k přípravě polymerních roubovaných nanočástic: grafting-to a grafting-from metody. Grafting-to metody, ve kterých polymery nesoucí funkční skupiny jsou připojeny k příslušné ploše, jsou omezeny na nízké hustotě roubování z důvodu sterické zábrany uložené na již naroubovaných řetězcích. [6]

V grafting-from metodách se iniciační místa připojují k povrchu substrátu. Polymerizace je potom vedena z povrchu částice k přípravě polymerních roubovaných nanočástic. Lze pak dosáhnout vyšší roubované hustoty a molekulové hmotnosti. V poslední době technický pokrok v oblasti regulovatelné radikálové polymerizace velmi usnadnil řízení syntézy těchto polymerů. Tím se tak zvýšila schopnost navrhovat právě tato rozhraní. [6]

Tyto metody jsou stále více dostupné a existující „toolbox“ metod umožňuje výzkumníkům navrhovat rozhraní s několika úrovněmi kontroly nad chemií, různou délkou a hustotou řetězce a samozřejmě i tloušťkou vrstvy. V některých případech může být modifikace krátkých molekul ideální. V jiných případech bude existovat heterogenita povrchu. Také mohou být uplatňovány požadavky a mohou být požadovány i vysoce roubované hustoty s homogenní tloušťkou vrstvy. Úkolem však zůstává pochopení, které rozhraní struktury jsou nejvíce optimální pro dosažení specifických vlastností kompozitů. [6]

6.5 Vztah mezi lokálním chováním rozhraní a makroskopickými vlastnostmi.

Dosud bylo hlavní zaměření na první sadu otázek položených hned v úvodu. Druhá část otázek vyžaduje, aby byly pochopitelné dva problémy: První, jak v nanoměřítku interakce na rozhraní částic ovlivňuje rozptyl částic? Toto je zvláště důležité, protože bylo navrženo, že mechanické vlastnosti výsledných kompozitu jsou citlivě určeny disperzí. V celé řadě systémů (hlavně micely hvězdicových polymerů a v poslední době, částice s roubovanými kartáči) je částečná disperze v polymerní matrice usnadněna, pokud je molekulová hmotnost polymerní matrice menší než u kartáčových řetězců. Nicméně v této době není jasné, jestli tento výsledek představuje rovnovážný stav systému nebo spíše zohledňuje úlohu pro zpracování. Důkazem toho jsou zejména práce Manju Bansala, který zjistil, že jsou částice rozptýleny do matric, i když matricové řetězce byly mnohem delší, než je kartáč (dokonce i když se matrice nesmáčí kartáčem). Toto téma vyvolalo značný zájem v komunitě s několika nezodpovězenými otázkami a to, že v dnešní době vztah mezi disperzí částic a makroskopickými vlastnostmi není kvantitativně pochopitelným. Pochopení tohoto vztahu, který je druhou nezodpovězenou otázkou vyžaduje rozvoj víceúrovňových modelů nebo experimentů. Použití mikromechanických modelů může být užitečné při předpovídání mechanických vlastností. Pro návrh kompozitů v makroměřítku musí být zahrnuta role povrchu částic na vlastnosti oblasti rozhraní nejen pro predikci makroskopické vlastnosti, ale i pro předpověď disperze, fáze segregace a polymerní krystalické konstrukci. Takové víceúrovňové nástroje jsou velmi náročné dále rozvíjet. Vyžadují nejen modelování nebo experimenty na všech úrovních, ale i přemostění přes tuto úroveň. [6]

7. Strategie pro dispergaci nanočástic v polymerech.

Disperze nanočástic v polymerních matricích je základní výzvou, která obklopuje vývoj polymerních nanokompozitů. Stále zůstává mnoho otázek nezodpovězených z metod charakterizace disperzí nanočástic, techniky pro dispergace agregovaných nebo seřazených nanočástic, které neohrožují přirozené výhody nanočástic (například jejich unikátní mechanické, tepelné a optické vlastnosti a velmi velký vnitřní povrch). Mezičásticové interakce jasně závisí na chemické povaze nanočástic, na jejím tvaru, na vzdálenosti mezi nanočásticemi a na polydisperzitě velikostí částic. Byly shrnuty zákony interakce pro různé částice ve vakuu (Tabulka 1). Tyto zákony ukazují silnou závislost interakční energie na tvaru a poměru stran nanočástic. Kromě toho, mnoho nanočástic tvoří nízkodimenzionální krystaly nebo těsné aglomeráty, které činí jejich disperzi ještě obtížnější. Například jednovrstevné uhlíkové nanotrubic mají silné Van der Waalsovy interakce, což vede k rovnoběžnému vyrovnání a vytvoření trojúhelníkové mřížky s energií interakce ~ 500 eV délky nanotrubic. Tyto reakce jsou částečně odpovědné za nedostatek dispergovatelnosti čistých SWNT. Tento nedostatek uhlíkových nanotrubic je znázorněn s ohledem na koncentrace nanotrubic dispergovatelných v celé řadě rozpouštědel (Tabulka 2). Druhý příklad silné interakce mezi nanočásticemi je pozorován u vrstvených křemičitanů. Zde se v poslední době odhaduje, že energie štěpení nemodifikovaných montmorillonitu je ~ 133 mJ/m², zatímco pro podobné oktadecyl amonného modifikovaného montmorillonitu (kde se jednotlivé vrstvy nacházejí kolem dvou nm od sebe) je ~ 40 mJ/m² a právě zde dochází k významné shodě s experimenty. A konečně, pro chemicky identické materiály postupující od kulových nanočástic do cylindrických nanotyčí s tloušťkou v řádech nanometrů se zvyšuje energie interakce páry nanočástic. To je důvod, proč se zvyšuje složitost disperze základního polymeru. [7]

Tabulka 1: Interakční zákony pro různé typy částic. [7]

Typ nanočástici	van der Waalsovy interakční energie
Dvě koule (poloměry R_1 a R_2) od sebe odděleny vzdáleností D	$W = - \frac{A}{6D} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$
Dva paralelní válce (poloměry R_1 a R_2) od sebe odděleny vzdáleností D a délky L	$W = - \frac{AL}{12\sqrt{2}D^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{\frac{1}{2}}$
Dva zkřížené válce (poloměry R_1 a R_2) od sebe odděleny vzdáleností D	$W = - \frac{A}{6D} (R_1 R_2)^{\frac{1}{2}}$
Dvě paralelní desky od sebe odděleny vzdáleností D	$W = - \frac{A}{12\pi D^2}$
Poznámky: A (Hamakerová konstanta), kde C je koeficient potenciálu dvojici atomů a ρ_1 a ρ_2 jsou počet atomů na jednotku objemu.	

Tabulka 2: Rozpustnost jednovrstevných uhlíkových nanotrubic při pokojové teplotě. [7]

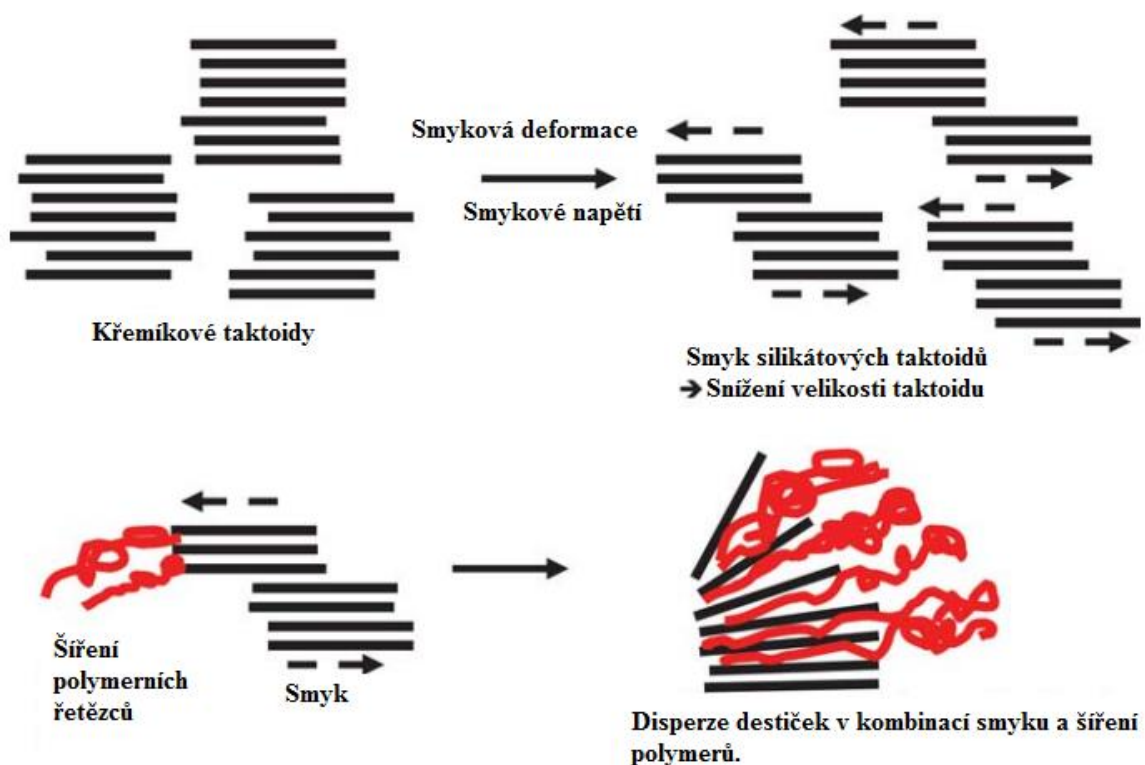
Rozpouštědlo	Rozpustnost v mg L ⁻¹
1,2-dichlorbenzen	95
Chloroform	31
1-methylnaftalen	25
1-brom-2-methylnaftalen	23
N-methylpyrrolidinon	10
Dimethylformamidu	7,2
Tetrahydrofuran	4,9
1,2-dimethylbenzen	4,7
Pyridin	4,3
Sirouhlík	2,6
1,3,5-trimethylbenzen	2,3
Aceton, etanol, 1,3-dimethylbenzen, 1,4-dimethylbenzen, toluen	<1

7.1 Experimentální strategie dispergování nanočástic v polymerních maticích.

Některé z nejvýznamnějších metod pro dosažení disperze nanočástic v polymerních maticích zahrnovaly funkcionalizaci nanočástic s použitím slabých (Van der Waalsových sil, π -interakce) interakcí, iontových interakcí a kovalentních funkcionalizací. Použití povrchově aktivních látek a polymerních interakcí se slabými silami se mezi nanočásticemi získal velký význam v dispergování nanočástic kvůli významným objevům v disperzi uhlíkových nanotrubic a nanotrubic z nitridu boru (BN). Zejména v poslední době se zvýšilo rozšíření při použití nanoemulze k dispergování jednotlivých nanočástic. Tato metoda jasně zachová mnoho atraktivních vlastností nanočástic. V některých případech se stabilizační povrchově aktivní látka nebo polymery mohou odstranit po dispergování. [7]

Na druhou stranu, pro případ stabilizace uhlíkových nanotrubic pomocí povrchově aktivní látky, bylo pozorováno rozpouštění pro aniontové, kationtové a neiontové povrchově aktivní látky v koncentracích výrazně nižších, než je kritická micelární koncentrace. Mechanismy pro takovou disperzi předpokládají tvorbu tyčinkovitých micel s nanočásticemi uloženými v jádru micely, vznik hemihydrátových micel na vnější straně nanočástic a náhodné adsorpce povrchově aktivních činidel na nanotrubic. Přestože se přímé zobrazení pomocí elektronového mikroskopu jeví jako nejednoznačné, pak pokud jde o disperzní mechanismus, kde měření rozptylu neutronů v malém úhlu naznačuje, že náhodná (neuspořádaná) adsorpce povrchově aktivní látky je zodpovědná za disperze. Tato měření byla v poslední době podporována studii pomocí počítačové simulace. Bez ohledu na disperzní mechanismus se toto použití povrchově aktivních látek a polymerních interakcí se slabými silami mezi nanočásticemi jeví jako účinná metoda pro dispergování nanotrubic v rozpouštědle polymerních matic. [7]

Mechanické namáhání generované roztaveným stavem smyku, ultrazvuku v roztoku a práškováním v pevné fázi jsou extrémně účinné při disperzi agregovaných nanočástic. Zejména ultrazvuk se ukázal, jako velmi populární v disperzi uhlíkových nanotrubic a je jedním z mála fyzikálních metod použitelných v disperzi nanotrubic i přes známé zkrácení nanotrubic, když jsou vystaveny příliš silnému ultrazvuku. Na druhou stranu, zpracování tavenin je běžným zařízením pro zpracování polymerů, jako jsou dvoušnekové extrudery mající za následek velký smyk, což vede k rozpadu aglomerátů nanočástic a následné individualizace a disperze nanočástic v polymerní matici. Byl připraven přehled mechanismu smykové asistované disperze vrstevnatých silikátů v polymerní matici, jak je znázorněno na Obrázku 11. Tento mechanismus je podobný smykově-buzené nástavbě sazí a oxidu křemičitého, běžně pozorované v průběhu zpracování plněných kaučuků. Nicméně, pro uhlíkové nanotrubic žádná taková smykově-indukovaná disperze prokázána nebyla, což možná ovlivňují silné interakce uvnitř trubky charakteristické pro uhlíkové nanotrubic. Práškování v pevné fázi při nízkých teplotách poskytuje nový způsob umožňující disperze nanočástic pro dispergace vrstvených křemičitanů v polymerních maticích. Bylo také navrženo, že tato metoda by byla vhodná pro dispergaci nanotrubic, i když existují určité důkazy, které naznačují, že mletí uhlíkových nanotrubic v kulovém mlýně může vést k významnému rozpadu jejích struktury. [7]



Obrázek 11.

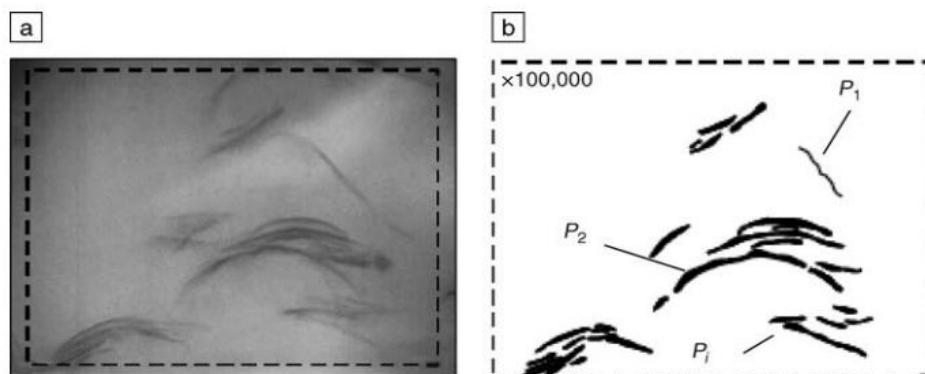
Postupný proces disperze pomocí smykového namáhání vrstevnatých silikátů v polymerní matrice. Smyk znamená rozbíjení silikátových „tactoids“ (mikron-velké klastry silikátových agregátů) posuvným mechanismem v souladu s počítačovou simulací. Poté umožňují smyky působící ve spojení s posuvným šířením polymerních řetězců dispergování jednotlivých vrstev. [7]

V poslední době, byl oživen zájem v přípravě aerogelů (a xerogelů) z nanočástic, kde se používá infiltrace polymerem pro přípravu polymerních nanokompozitů a tím se vyhnou tradiční termodynamické a kinetické bariéry. Rozsáhlá práce byla provedena na vývoji ultralehkého a neobyčejně izolačního polymerního nanokompozitu oxidu křemičitého na bázi aerogelu. Zde se zpracování sol-gelu v kombinaci s jiným polymerem, monomerem nebo zařazením nanočástic s následnou superkritickou extrakcí rozpouštědla. Prodloužením této práce je lyofilizace disperze jílu v deionizované vodě pro vytvoření jílového aerogelu s hustotou $0,05 \text{ g/cm}^3$ s následující infilrací *n*-isopropylakrylamidem a *in situ* polymerizací a zesítním. To má za následek vznik tepelně rezponzivního hydrogelového kompozitu s nízkou hustotou. [7]

7.2 Charakteristika disperzních stavů.

Mezi nejvýznamnějšími způsoby, jak kvantitativně charakterizovat disperzní stav nanokompozitů určitě patří mikroskopie (elektronová a atomárních sil), rozptyl (rentgenový, neutronový a rozptyl světla), metody chemické spektroskopie, elektrická a dielektrická charakterizace a mechanické spektroskopie. Přestože zřetelně závisí na detailech nanočástic, každá z těchto metod může poskytnout unikátní informace o stavu disperze, od nanometru do mikrometru ve stupnici velikosti. Proto se obvykle používají v kombinaci, aby poskytly podrobné informace o hierarchické morfologii obvykle přítomné v těchto nanokompozitech. [7]

Elektronová mikroskopie byla velmi rozsáhle použita k určení nano disperze v různých nanokompozitech. V mnoha případech kvantitativně prokázala vývoj dobře dispergovatelných systémů. Některé průkopnické práce prokázaly kvantitativní interpretaci elektronové mikroskopie pro případ vrstvených silikátových nanokompozitů pomocí obrazové analýzy několika desítek mikroskopických snímků (Obrázek 12). Těto práce umožnili přímou korelaci nano disperze pro měření makroskopických vlastností (mechanických, dopravních a samozhášivost). Mnohé z těchto metod byly rozšířeny za použití metod mikroskopie atomárních sil pro charakterizace disperzí nanotubic a kulových nanodisperzí v polymerech, které vyžadují hodně sad snímků pro podrobnou analýzu dat. Kromě toho vývoj trojrozměrné rekonstrukce, stereologie a metod transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením a skenovací elektronové mikroskopie, povoluje významné zlepšení pochopení 3D rozdělení a disperzi nanočástic. [7]



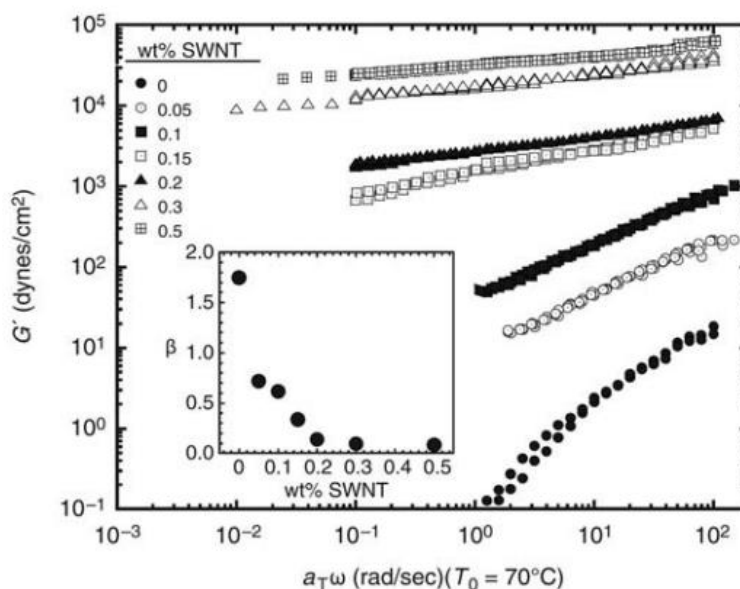
Obrázek 12.

Kvantitativní analýza (a) nanokompozitu vrstveného křemičitanu (zobrazená pomocí transmisní elektronové mikroskopie) s použitím (b) metod analýzy obrázků popsanými Vermogenem pro popis stavu disperze jílu. P_i představují počet částic. [7]

Rozptyl záření a difrakční metody byly použity pro kvantifikaci disperzního stavu nanočástic v matici. Zatímco tyto metody poskytují globální průměr disperze, nezbytně vyžadují rozvoj analytického/numerického modelu poskytujícího kvantitativní informace týkající se disperze. RTG difrakce (XRD) je neocenitelným způsobem poskytuje nejprve vyšetření disperze vrstevnatých sloučenin, jako jsou jíly a listy grafénu (Obrázek 3). Kvůli periodicitě stohování a narušení stohu až po úplné disperze. XRD je také schopen poskytnout orientační informace ve vícevrstvých uhlíkových nanotubicových nanokompozitech. Nicméně, XRD je málokdy použita

jako definitivní důkaz exfoliace v těchto případech. Otázky, jako je citlivost povrchu a orientace destiček, mohou vést k nejednoznačným výsledkům. Na druhou stranu, rentgenový rozptyl v malém úhlu a neutronový rozptyl (SAXS a SANS) byly použity k pochopení disperze nanočástic jílu a nanotrubic. Rozsáhlé studie SAXS a SANS na vodných disperzích laponitu (syntetický vrstvený křemičitan) a montmorillonitu, jak za statických tak i za průtokových podmínek, umožnily zobecnění teorie rozptylu pro anizotropní nanočástice pro získání informace o rozptylu a porovnání disperzí vrstvených křemičitanů. [7]

Na druhé straně, dvě účinné makroskopické metody, které přinesly významné kvantitativní opatření disperze nanočástic v nanokompozitech byly mechanická spektroskopie a elektrická (a dielektrická) charakterizace. Vzhledem k tomu, že elektrická charakterizace vyžaduje využití podstaty vodivých nanočástic, reologická analogie první aproximace vyžaduje pouze rozdíly v mechanickém charakteru mezi maticí a nanočásticí. Zaměřením na stav taveniny (polymeru, nebo ekvivalentně kapalného stavu matrice) se postupný přechod od kapalného na pevné chování se zvyšující se koncentrací nanočástic je pozorován v lineárních viskoelastických studiích (Obrázek 13). Předpokládá se, že vyplývá z vytvoření geometricky louhované nanočásticové nadstavby, která vykazuje mnoho společného se stuženými a gelovitými systémy. Na základě toho, že začátek pevného chování je výsledkem geometrických perkolací nanočástic se koncentrace pro tento perkolační práh může použít ke stanovení efektivního poměru stran nanočástic v polymerní matici. Důležitým upozorněním při použití reologie jako nástroje pro měření disperze vychází z pozorování, že se taková pevná reakce vyvíjí pouze v systémech, kde jsou silné interakce mezi maticí a nanočásticí a vedou k vývoji stálé sítě. [7]



Obrázek 13.

Použití reologie taveniny pro demonstrativní vytvoření pevné, geometricky perkolované síťové struktury. Lineární dynamický úložný modul (G') jako funkce snížené frekvence $a_T \omega$ (kde a_T je frekvenční faktor posunutí v závislosti na teplotě a ω je měřená frekvence) v porovnání s různými koncentracemi jednovrstevných nanotrubic v polyethylenoxidu. Nizkofrekvenční závislost G' je popsána v závislosti na mocninovém zákoně, $G' \propto (a_T \omega)^\beta$, se složením závislosti β , exponenty mocninového zákona, která je popsána ve vsazeném obrázku. [7]

7.3 Zhodnocení.

Během posledních dvaceti let vědecké a technologické postupy pro disperze a charakterizace disperzí nanočástic v polymerních matricích výrazně pokročily. Očekává se, že mnohé z aktuálních vývojů povedou ke schopnosti zobecnit tyto zásady pro libovolné nanočástice s odlišnou chemickou povahou, velikostí, tvarem a poměrem stran. Kromě otázek, které jsou zde nastíněny, existují i tři zásadní otázky, které je třeba vyřešit pro úspěšné obchodní integrace těchto materiálů do výroby materiálů. [7]

První z nich se vztahuje k procesům s pomalým „stárnutím“, během kterých se struktura a vlastnosti nanokompozitů výrazně mění. V některých případech je interakce dalekého dosahu mezi nanočásticemi zásadní vědeckou otázkou, kterou je třeba pochopit. Je zřejmé, že zrychlené zkušební metody, dobře vyvinuté pro polymerní kompozitní materiály se budou vhodně používat pro polymerní nanokompozity. Nicméně, strukturní charakterizace, která zkoumá disperze a vyrovnávací stav nanočástic, musí být nedílným aspektem těchto úvah. [7]

Druhým zásadním aspektem pro vývoj komerčně úspěšných nanokompozitů je integrace vysoce výkonných testovacích metodologií, které jsou velmi významné při výzkumu materiálů. [7]

Dále, vývoj in-line metodik, s cílem dosažení rychlého a citlivého zkoumání disperze nanočástic. To má zásadní význam pro jejich integraci do zpracování tradičních materiálů. Přírodním kandidátem jsou reologické vlastnosti taveniny, ale vynětí problému disperze z těchto měření je komplikované, protože reologická signatura způsobená disperzí je zkomplikována změnami ve vyrovnání nanočástic. Mezi další kandidáty patří optické zkoumání, jako je diffusing-wave spektroskopie (DWS), infračervená spektroskopie a měření fluorescence. Ačkoli i zde jsou některé otázky, jako je hloubka pronikání těchto sond, které jednoznačně poskytují první pokus o řešení této důležité otázky. [7]

8. Zlepšení elektrické vodivosti a tepelných vlastností polymerů přidáním uhlíkových nanotrubic jako plniva.

Uhlíkové nanotrubice mají tři důležité charakteristiky vzhledem k mnoha dostupným plnivům:

- 1) Fenomenální elektrickou vodivost;
- 2) Nanoskopickou velikost;
- 3) Vysoký poměr stran.

Tato kombinace vlastností může vést k elektrické perkolaci při nízkých koncentracích a přirozeně to vyvolává značný účinek při výrobě polymerních nanokompozitů s přidanou hodnotou. K elektrické perkolaci dochází, když plnivo vykazuje elektrickou vodivost výrazně vyšší, než polymerní matrice. Vyšší elektrická vodivost, která je k dispozici v (nanotrubicových/polymerních) kompozitech je zkoumána pro řadu potenciálních aplikací. Například jde o pouzdra pro mobilní telefony a počítače, ochranu před bleskem pro letouny, ovladače, chemické senzory, fotovoltaické zařízení (solární články), elektrické propojení pro plastovou elektroniku, tisknutelné zapojení obvodů, transparentní vodivé vrstvy a stínění proti elektromagnetickému rušení. Ve skutečnosti, první hlavní komerční produkt poskytl Hyperion Catalysis International, použitím vícevrstevných uhlíkových nanotrubic pro zlepšení elektrické vodivosti, která usnadňuje elektrostatický povlak pro lakování automobilových nárazníků. Paleta možných aplikací, které vyžadují vyšší tepelné vodivosti je také vyvíjena, včetně výměníků tepla a materiálů pro odvod tepla pro balení elektroniky. [8]

Tato kapitola obsahuje stručné shrnutí základního výzkumu polymerních nanokompozitů obsahujících uhlíkové nanotrubice se zaměřením na elektrické a tepelné studie včetně studií hořlavosti. [8]

Pozor před pokračováním: Je třeba ocenit, že všechny známé přípravky nanotrubic dávají směsi chirálních nanotrubic spolu s různými typy průměrů a délek, množstvím nečistot a konstrukčních vad. Tyto varianty ovlivňují elektrické a tepelné vlastnosti nanotrubic a stejně jako nanotrubice jsou uspořádány v kompozitu. Kromě toho tyto charakteristiky nanotrubic se mohou poněkud lišit od jedné dávky k další dávce od stejného dodavatele, nemluvě o významných odchylkách mezi četnými metodami syntézy uhlíkových nanotrubic používaných po celém světě. Proto je náročné kvantitativně porovnat výsledky mezi různými skupinami bez zohlednění změny v nanotrubicích. Nakonec budou společnosti vybírat dodavatele nanotrubic na základě nákladů, konzistence, kompatibility s jejich metodami výroby kompozitů a vlastnostmi kompozitů. [8]

8.1 Elektrická vodivost polymerů s nanotrubicemi.

Elektrická vodivost u plněných polymerů je obvykle projednána v podmínkách perkolačních jevů, když plnivo vykazuje elektrickou vodivost výrazně vyšší, než je polymerní matrice. To je jistě případ uhlíkových nanotrubic, které mají elektrickou vodivost v rozmezí od polovodičové do kovové, zatímco konvenční polymery jsou izolační. Perkolační prahu je dosaženo koncentrací plniva, kdy se elektrická vodivost prudce zvýší řádově, což naznačuje, že vodivé dráhy se klenou nad makroskopický vzorek. Pod perkolačním prahem jsou elektrony, které musí cestovat přes

značné množství izolací v matici mezi vodivými částicemi plniva, zatímco elektrony nad perkolační koncentrací procházejí převážně podél plniva a sledují přímo z jedné částice plniva na druhou. [8]

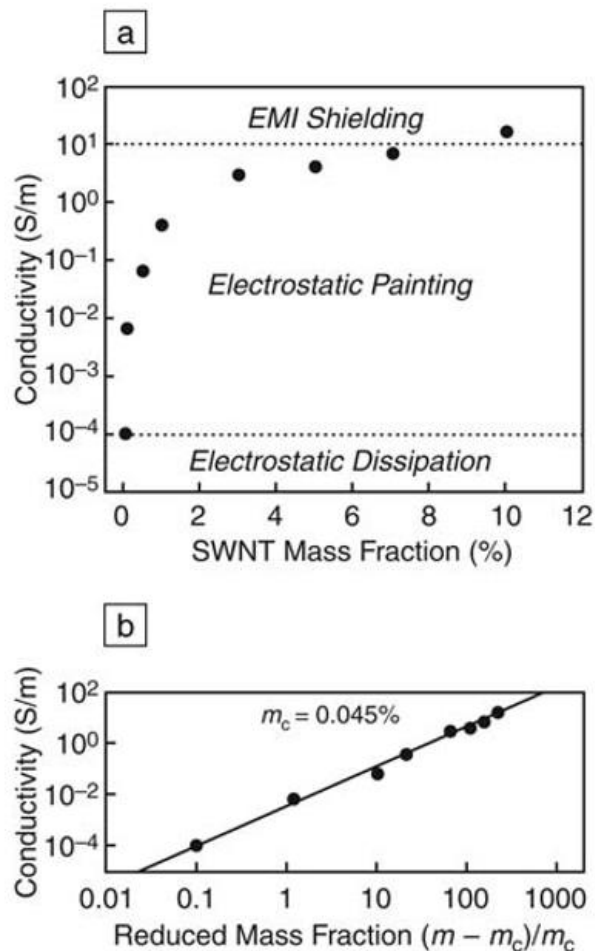
Uhlíkové nanotrubic poskytují nový režim plniv, kvůli jejich vysoké elektrické vodivosti, velkých poměrů stran a průměrů v rozsahu nanometrů. Tím se oživila vyšetřování perkolačních jevů. Významné zvýšení elektrické vodivosti byla zaznamenána u nanotubic zatížených podstatně koncentrací tradičních plniv v polymerních maticích. U polymerních kompozitů s jednovrstevných uhlíkových nanotubic uváděné perkolační prahy v rozmezí od 0,007 wt% do několika wt%. Perkolační prahové hodnoty tak nízké, jako 0,0025 wt%, bylo dosaženo v polymerním kompozitu s dlouhými pružnými svazky vyrovnaných MWNT. Pro kompozity s diskretními plnivy, které jsou mnohem více vodivé, než matrice je perkolační práh určen doplněním experimentálních dat do mocninového zákona, [8]

$$\sigma \propto (m - m_c)^{\beta_m}$$

kde σ je elektrická vodivost, m je hmotnostní podíl nanotubic, β_m je kritický exponent a m_c je prahová koncentrace. Například, Obrázek 14a ukazuje elektrickou vodivost polystyrenových kompozitů s funkcionalizovanými SWNTs jako funkce zatížení SWNT od 0 wt% do 10 wt%. Koncentrace nanotubic při obsahu SWNT >0,3 wt% a >3 wt% je dostatečná pro aplikace v stínění proti elektromagnetickému rušení. Doplněním těchto údajů do mocninového zákona zjistíme, že se prahová koncentrace rovná 0,45 wt% (Obrázek 14b). Když tito autoři použili polykarbonát jako kompozitní matrice, pak se prahová hodnota koncentrace snížila na 0,11 wt%, což dokazuje, že elektrická perkolace může záviset na matici, jakož i na celé řadě dalších faktorů a to včetně zpracování, disperze a poměru stran. [8]

Přestože jsou perkolační koncentrační prahy často uváděné nižší než ~1 wt i tak existuje variabilita mezi mnoha kompozity z nanotubic. Tento pozorovaný rozsah v perkolačním prahu vyplývá především z disperze nanotubic, tj. z prostorového rozložení nanotubic. Van der Waalsovy interakce mezi uhlíkovými nanotubicemi jsou výrazně větší než Van der Waalsovy (polymer-polymer) interakce z důvodu nepřítomnosti vodíkových atomů a byly vypočítány na ~0,5 eV/nm. Tato interakce je spojena s jejich velikostí a vede ke značné agregaci nanotubic, která obvykle snižuje jejich poměr stran a také snižuje počet samostatných svazků plniv v kompozitu a tím se zvyšuje perkolační práh. Byly vyvinuty četné metody zpracování a strategie chemické modifikace pro zlepšení disperze uvnitř polymerních nanokompozitů, kde obecně lepší disperze snižuje perkolační práh. [8]

Kromě disperze je perkolační práh pro elektrickou vodivost kompozitů z nanotubic také ovlivněn poměrem stran nanotubic. Nanotrubic s vyšším poměrem stran obvykle obtížně dispergují a může být obtížné oddělit tyto dva efekty. Byly připraveny SWNT/epoxidové kompozity s nanotubic ze dvou různých zdrojů (konverze vysokým tlakem oxidu uhelnatého a laserová pec), které mají poměr stran ~150 a ~380 a až poté a byl zjištěn menší perkolační práh u nanotubic s vyšším poměrem stran. Také bylo nalezeno více než osminásobně menší snížení prahové koncentrace v MWNT/epoxidových kompozitech, kdy se délka MWNT zvýšila z 1 μm až do 50 μm . [8]



Obrázek 14.

(a) Elektrická vodivost funkcionalizovaných jednovrstevných uhlíkových nanotrubic (SWNT) v polystyrénových kompozitech jako funkce zatížení SWNT. Tečkované čáry představují vodivosti požadované pro různé aplikace.

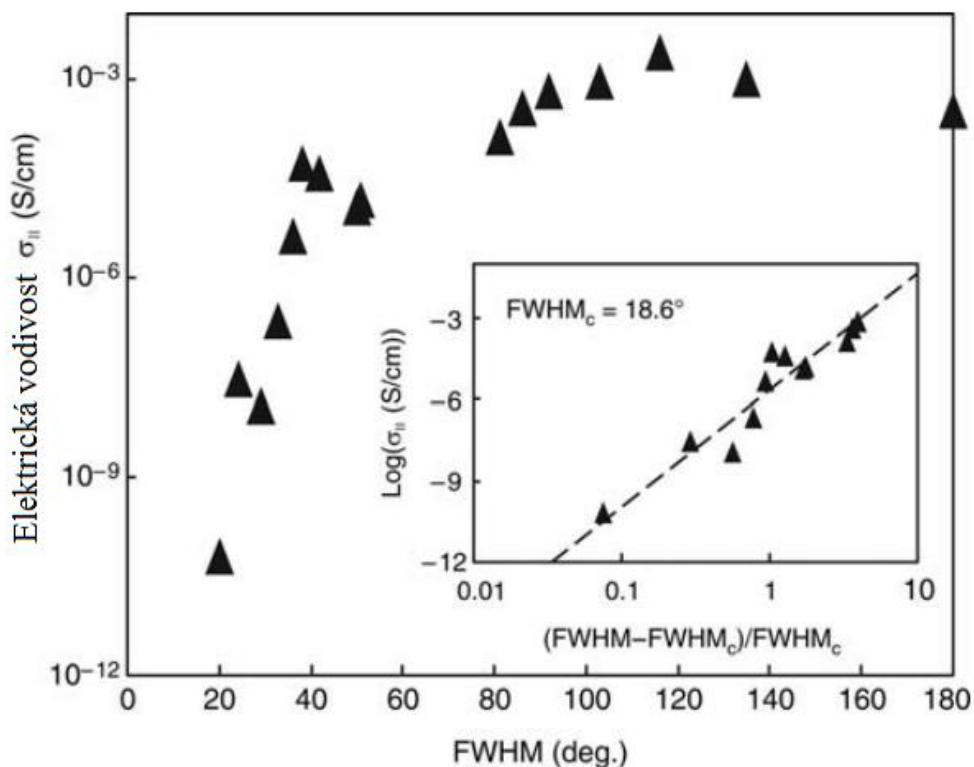
(b) Závislost mocninového zákona na elektrické vodivosti podle vztahu 1 poskytuje prahovou koncentrací 0,045 wt%; kde m je hmotnostním podílem nanotrubic a m_c je prahovou koncentrací. [8]

Všeobecně se pokládá za pravdu, že chemická funkcionalizace kovalentní vazbou narušuje rozšířené π konfigurací nanotrubic a snižuje elektrickou vodivost izolovaných nanotrubic. Zaznamenal jsem však, že několik výzkumných pracovníků uvádí, že funkcionalizace může zlepšit elektrické vlastnosti kompozitů. Například, Valentini poukázal, že SWNT funkcionalizované aminy v epoxidové matrice umožňují migraci vnitřních nábojů, což přispívá k celkové vodivosti [9]. Tamburri zjistil, že rozsáhlá funkcionalizace SWNT se skupinami -OH a -COOH zvyšuje proud ve vodivém polymeru o účinku 90 a 140 [10]. Zatímco neošetřené trubky ukázaly zvýšení pouze o 20. V současné době se zdá, že nevýhody kovalentní chemické funkcionalizace, pokud jde o vodivosti SWNT, jsou převáženy zlepšenou disperzí, kterou umožňuje funkcionalizace. Podobně, nekovalentní chemické funkcionalizace, jako je například

přidání povrchově aktivních molekul, zlepšuje disperzi a celkově zlepšuje elektrickou vodivost, dokud dispergátor zůstává mezi nanotubicemi a zvyšuje mezifázový odpor. [8]

Základní předpoklad je, že jsou kompozity izotropní, to znamená, že nanotubice a/nebo svazky nanotubic jsou náhodně orientované ve vzorku. Uspořádání nastává při nízkých koncentracích, když polymerní matrice proudí při zvláknování z taveniny nebo smykové deformaci, protože polymerní řetězce jsou rozrušeny z náhodných konformací do rozšířených konformací podél směru proudění smykem a tažnými silami a tím uspořádají nanotubice. Když se proudění zastaví, entropické síly rychle přemístí polymery zpět na náhodné konformace, zatímco, dlouhé nanotubice a svazky nanotubic obvykle zůstávají v zarovnaném uspořádání. Toto zarovnání nanotubic může zůstat po neomezenou dobu, když se polymerní matrice stává sklovitou nebo částečně krystalickou po ochlazení. Rastrovací elektronová mikroskopie snadno detekuje orientaci nanotubic kvantitativně. Při kvantitativní měření orientace se využívá rentgenový rozptyl buď z mezivrstevové difrakce v MWNT nebo rozptyl form-faktoru v SWNT. Uspořádání nanotubic obvykle zvyšuje elektrickou vodivost v suchých listech uhlíkových nanotubic, tzv. "buckypaper", s vysokými zatíženími (>30 vol%). Situace je složitější u koncentrací nanotubic v blízkosti prahové hodnoty koncentrace perkolace. Při nízkém zatížení se téměř dokonalým vyrovnáním oddělí nanotubice, čímž se zničí perkolační cesty a elektrická vodivost se tak blíží k hodnotě vodivosti polymerní matrice. Du a jeho spolupracovníci studovali vliv na orientaci nanotubic pomocí série SWNT/poly methylmethakrylát (PMMA) kompozitů, ve kterých byly nanotubice zarovnané pomocí podélného toku (Obrázek 15) [11]. Rozsah orientace nanotubic byl řízen za podmínek zpracování tavených vláken (rychlost extruze a rychlost vytočení). Pološířka (FWHM) se vztahuje na azimutální závislost na rozptylu form-faktoru vyplývající ze svazků nanotubic, kde 0° a 180° odpovídají dokonalé uspořádanosti SWNT a izotropní distribuci SWNT. Resp. při pevné koncentraci SWNT (2 wt%), kdy je elektrická vodivost rovnoběžná se směrem vyrovnání a rychle se zvyšuje zvýšením FWHM (tj. klesající vyrovnání). Stejně jako při koncentraci byl použit mocninový zákon ke stanovení kritické hranice pro perkolace s ohledem na vyrovnání (vsazení v obrázku 2). Obrázek 2 také ukazuje, že existují střední úrovně uspořádání nanotubic (FWHM~ 100° - 140°), kde jsou elektrické vodivosti vyšší než izotropní stavy (FWHM 180°) z důvodu nižšího počtu propouštění v síti. Tento účinek je ještě výraznější při nižším zatížení SWNT. Vzhledem k tomu, že typické průmyslové způsoby zpracování polymerů (vstřikování) používají značné smykové síly, se může i zde uspořádání nanotubic trochu lišit. Tzn., že strategie budou muset řešit doprovodné změny v elektrické vodivosti. [8]

Alternativní přístupy k dosažení vysoké elektrické vodivosti vytváří heterogenní distribuce nanotubic, ve které je fáze obohacena nanotubicemi spojitá v rámci makroskopického vzorku. Jeden příklad tohoto přístupu je "buckypaper", který se připravuje filtrací suspenze nanotubic, čímž se získá porézní pružný materiál, který se skládá z navzájem propojených svazků nanotubic. Buckypaper může být infiltrován polymery nebo polymerními prekurzory, které následně polymerují za vzniku kompozitu s >20 vol% nanotubic. Epoxidové nanotubicové kompozity tohoto typu jsou vyvíjeny pro ochranu před bleskem. Druhým příkladem je polymerní latex, který se skládá z vodné suspenze polymerních částic připravených emulzní polymerací. Nanotubice se přidávají k suspenzi, rozpouštědlo se odstraní, a jak se latexové částice upevní do husté fólie, pak jsou nanotubice zachyceny mezi částicemi a tvoří souvislou minoritní fázi, která je elektricky vodivá. Tato cesta je zvláště vhodná pro výrobu elektricky vodivých tlustých vrstev se zatížením nanotubic ~1 wt, aniž by byla ohrožena zpracovatelnost latexu. [8]



Obrázek 15.

Elektrická vodivost kompozitu z vláken polymethylmethakrylátu s 2 %wt uhlíkových jednovrstevných nanotrubic jako funkce vyrovnání nanotrubic daná pomocí pološířky (FWHM) z měření rozptylu. Elektrická vodivost měřená podél vláken při pokojové teplotě.

Vložený obrázek: Log-log graf vodivosti proti snížené FWHM určuje kritické vyrovnání, $FWHM_c$. [8]

Elektrická vodivost v polymerních kompozitech z nanotrubic je snadno pochopitelná v podmínkách perkolační sítě vysoce vodivých plniv s vysokým poměrem stran a s minimálním odporem mezi dvěma trubicemi. V důsledku tohoto výzkumu se již dnes dají zjistit silné závislosti kompozitních elektrických vlastností na následujících charakteristikách nanotrubic: fraktální distribuce, orientace, délka a functionalizace. Tyto vlastnosti nejsou nijak nezávislé, to znamená, že funkcionalizace typicky mění prostorové rozdělení. Jelikož jsou tyto materiály vyvinuty, korelace mezi zpracováním, strukturou a vlastnostmi bude propracována pro vytvoření specifických výrobních metod, materiálů a účinných aplikací. [8]

8.2 Tepelná vodivost polymerů s dispergovanými nanotrubicemi.

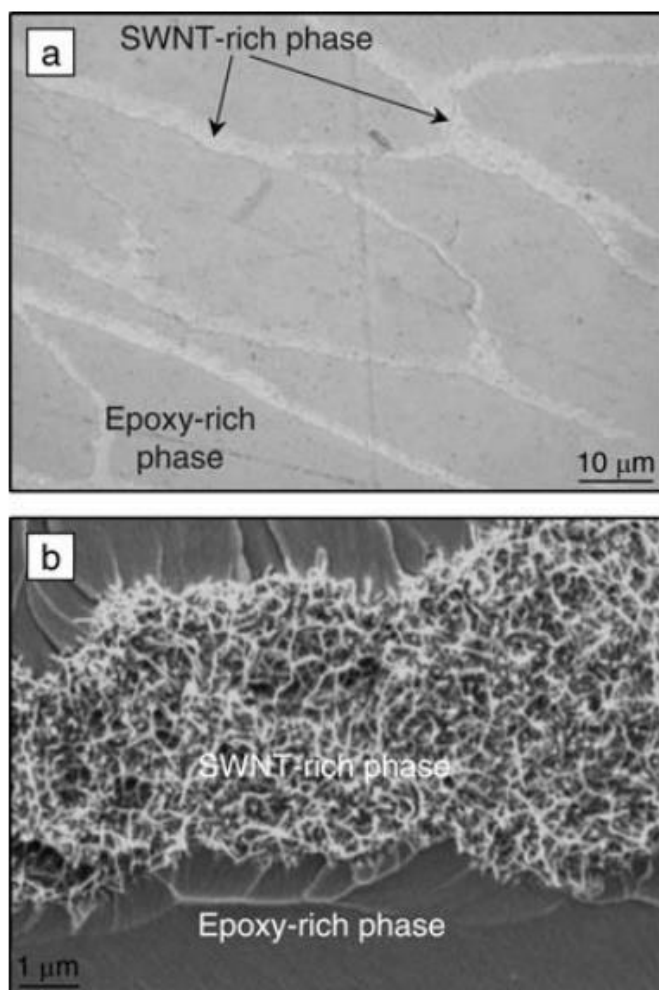
Vynikající tepelná vodivost jednotlivých nanotrubic vedla k očekáváním, že nanotrubičky mohou výrazně zlepšit tepelnou vodivost polymerů, stejně jako elektrickou vodivost. Nicméně, tepelná vodivost kompozitů z nanotrubic a polymeru se zvýšila jen na několik W / mK a neukázala jakýkoli dramatický perkolační práh. Existují dva důležité rozdíly mezi tepelnou a elektrickou vodivostí v nanotrubicových kompozitech, které poskytují náhled na relativně chudý výkon u těchto nanokompozitů jako tepelných vodičů: (kontrast mezi vlastnostmi nanotrubic a polymerů a mezifázovým tepelným odporem). Samozřejmě, že tepelná vodivost kompozitů z nanotrubic a polymeru také závisí na vlastnostech nanotrubic, včetně disperze, uspořádání a poměru stran, ale nemají zde takovou roli. [8]

Za prvé, existuje zde otázka ohledně kontrastu termální a elektrické vodivosti. Nejvyšší uváděná tepelná vodivost nanotrubic je v řádu 10^3 W/mK, zatímco typické termoplasty a termosety mají $\sim 10^{-1}$ W/mK. Tepelná vodivost izolovaných nanotrubic je aktivní oblast výzkumu. Proto je jednou dosaženo hodnot nízkých např. 30 W/mK a jinde se zase prokazuje vliv velikosti a typu nanotrubic. Takže, větší podíl fononů vstupujících do kompozitu pravděpodobně cestuje přes matrice, nežli elektrony, protože kontrast v rozsahu tepelné vodivosti, $(k_{\text{nanotube}}/k_{\text{polymer}})$ je nejméně $\sim 10^4$ ve srovnání s rozdílem v elektrické vodivosti, $(\sigma_{\text{nanotube}}/\sigma_{\text{polymer}})$ je $\sim 10^{14}-10^{19}$. [8]

Za druhé, atomové vibrace nebo fonony ovládají tepelnou vodivost uhlíkových materiálů, což vede k vysokému mezifázovému tepelnému odporu mezi nanotrubicemi. Tento mezifázový tepelný odpor vychází z omezení, že energie obsažená ve vysokofrekvenčních fononových režimech v rámci nanotrubic musí být nejprve převedena na nízkofrekvenční režimy prostřednictvím spojky fonon-fonon, aby mohla být vyměněna s okolním prostředím. Huxtable a jeho spolupracovníci odhadli hodnotu tepelné vodivosti ve výši ~ 12 MW/m² K v rozhraní nanotrubičky-polymer [15]. Simulace přenosu tepla mezi dvěma nanotrubicemi bez intervenujícího materiálu matrice také vykazují vysokou tepelnou odolnost. Tento výsledek je v souladu s nízkou tepelnou vodivostí SWNT buckypaper (~ 30 W/m K pro neuspořádaný buckypaper) ve srovnání s jednotlivými SWNT (~ 6600 W/m K, teoretická předpověď). Ze srovnávací studie různých nanotrubic v epoxidových kompozitech, Gojny a jeho spolupracovníci naznačují, že MWNT má nejvyšší potenciál pro zlepšení tepelné vodivosti polymerních kompozitů, vzhledem k relativně nízké mezifázové ploše (tedy, méně fononového rozptylu na rozhraní) a existenci stíněných vnitřních vrstev, které podporují vedení fononů a minimalizují ztráty ve spojkách matic [16]. Úsilí se nyní zaměřuje na chytré metody pro snížení tohoto mezifázového odporu kovalentní vazbou funkčních skupin v nanotrubicích a zavedením rozsáhlého překrývání nanotrubic. [8]

Zde jsem shrnul některé slibné experimentální výsledky. Biercuk a jeho spolupracovníci připravili epoxidový kompozit s 1 wt% surových (ne vyčištěných) SWNT v laserové peci, který ukazoval nárůst o 125% u tepelné vodivosti při pokojové teplotě [12]. Choi a jeho spolupracovníci nahlásili nárůst o 300% tepelné vodivosti při pokojové teplotě s 3 wt% SWNT v epoxidu navíc s dalším nárůstem (10%) při magnetickém zarovnání [13]. Du a jeho spolupracovníci vyvinuli metodu infiltrace, která produkuje bikontinuální morfologii epoxidu a fáze bohatou nanotrubicemi (Obrázek 16) a ukázali nárůst v tepelné vodivosti o $\sim 220\%$ při koncentraci SWNT $\sim 2,3$ wt% [14]. Jak bylo řečeno výše, tak pro elektrickou vodivost prostorově heterogenní nebo dvoufázové materiály ukazují metody, které nepotřebují dobrou disperzi pro vytváření vhodných vlastností. Zlepšení tepelné vodivosti polymerů pomocí uhlíkových nanotrubic se ukazuje náročnější než zlepšení elektrických vlastností, ale pokrok je stabilní. V

současné době tepelné vodivosti kompozitů z nanotrubic a epoxidu klesají hluboko pod komerční stříbrné kompozity z vloček a epoxidu (obsah stříbra je 50 - 60 wt%), které jsou široce využívány v balení mikroprocesorů. [8]



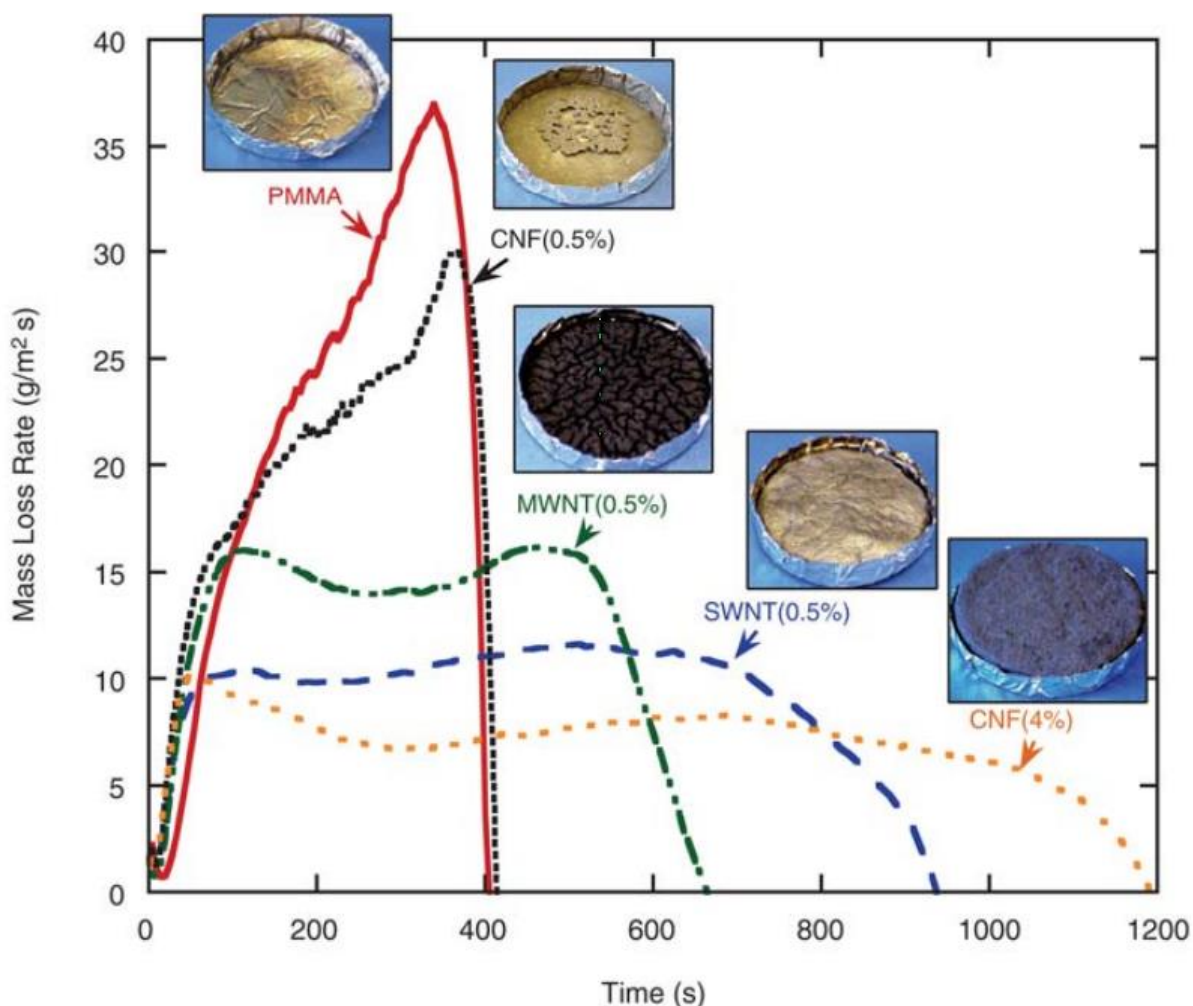
Obrázek 16.

(a) Optická a (b) skenovací elektronová mikroskopie kompozitu z SWNT a epoxidu vyrobeného infiltrací sítě volně stojících nanotrubic. Tento kompozit vykazuje heterogenní morfologii, v níž fáze bohatá na nanotrubičky je zároveň minoritní a kontinuální fází v celém vzorku. [8]

8.3 Hořlavost polymerů s rozptýlenými nanotrubicemi.

Hořlavost polymerních materiálů lze výrazně snížit přidáním malého množství uhlíkových nanotrubic. Během experimentů hořlavosti kompozitů z nanotrubic a polymeru s dobře dispergovanými nanotrubicemi, které tvoří volně stojící síť z nanotrubic, která zůstává stabilní po vypálení a tím tak slouží jako ochranná vrstva a poskytuje dobrou samozhášecí účinnost. Koncentrace nanotrubic a disperze jsou rozhodující pro výrobu této ochranné sítě z nanotrubic. Velikost uhlíkového plniva má rovněž vliv na fyzickou strukturu ochranné vrstvy a samozhášecí účinnost. Uhlíková nanovlákna (CNF) jsou grafitová vlákna s malým průměrem (60 - 200 nm) a délkou v rozsahu desítek až stovek mikrometrů. [8]

Křivky ztráty hmotnosti vzorků, které mají hmotnostní podíl SWNT, MWNT nebo CNF 0,5 wt%, při vnějším zářivém toku 50 kW/m^2 v dusíku nehoří, ale vzorek se ohřívá podobně jako by hořel. To je zobrazeno na Obrázku 17. [8]

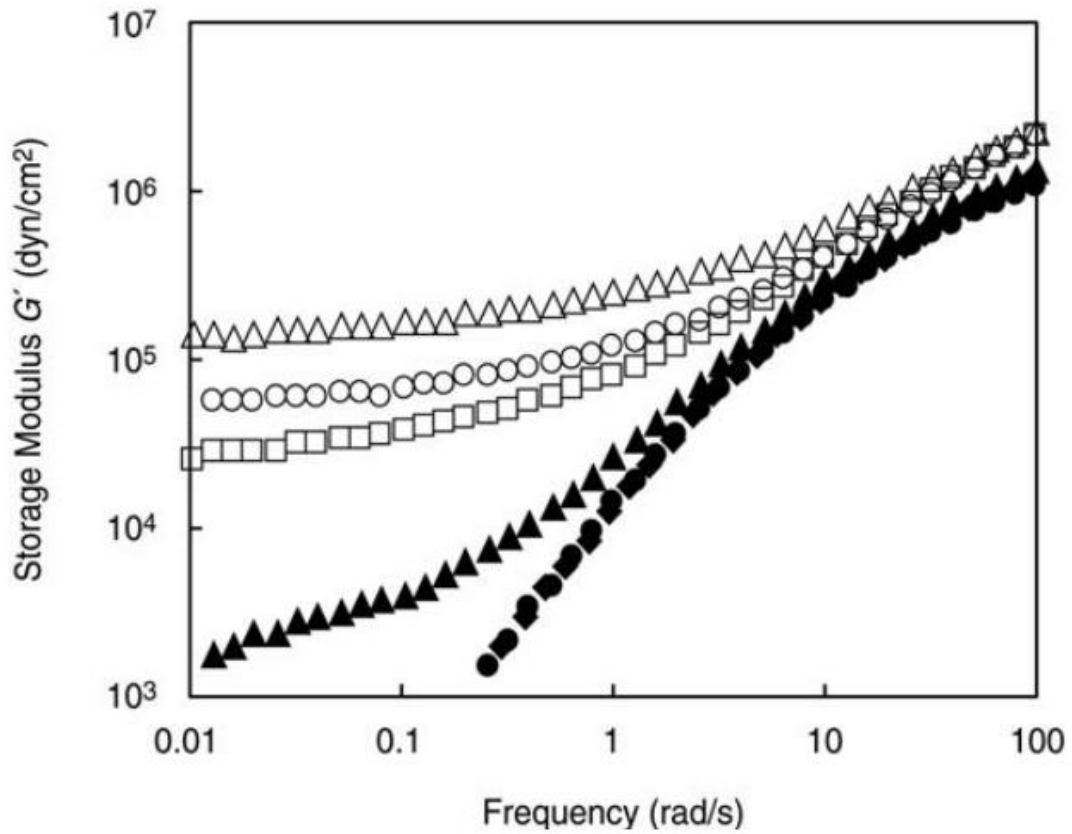


Obrázek 17.

Vliv typu plniva na hmotnostní ztráty v polymethylmethakrylátu a fotografie na konci zkoušek hořlavosti. Testy byly prováděny za vnějšího zářivého toku 50 kW/m^2 v dusíku. [8]

Tekutý PMMA (Polymethylmethakrylát) byl prudce probubláván a na konci zkoušky nezůstal žádný zbytek v nádobě. 0,5% SWNT/PMMA nanokompozitů byl pevným v průběhu celé zkoušky a účinně potlačil bubláni. Zbytek je nepřetržitá síť z nanotrubic (Obrázek 17) a účinně snížene hmotnostní ztráty PMMA zhruba o 70%. 0,5% MWNT/PMMA kompozitů vytvořených celou řadou diskretních struktur, které aglomerovali v průběhu testu, což vede k vytvoření nespojitého zbytku. Ztráty v hmotnosti 0,5% MWNT/PMMA kompozitu byly výrazně nižší než u PMMA. Ale nejsou tak nízké jako u 0,5% SWNT/PMMA. 0,5% CNF/PMMA kompozit s mírně viskózní kapalinou, která se intenzivně probublává v průběhu zkoušky a zanechala pouze tenký křehký zbytek. Ztráty v hmotnosti se u 0,5% CNF/PMMA nelišily výrazně od PMMA. Tyto výsledky ukazují, že nejvyšší samozhášecí účinnost mají SWNT, pak MWNT a CNF, při 0,5 wt% zatížení. [8]

Vývoj mechanicky a tepelně robustní plnicí sítě poskytuje kritickou ochranu během pálení a zlepšuje vlastnosti hořlavosti polymerních nanokompozitů. Taková konstrukce se může vytvořit, pokud existuje plnicí síť v počátečním vzorku. Přítomnost sítě může být detekována viskoelastickým měřením na vzorcích jako funkce typu plniva a koncentraci. Frekvenční závislost modulu pružnosti ve smyku (G') indikuje, zda se kompozit chová jako kapalina ($G' \sim \omega^2$) nebo jako pevná látka ($G' \sim \omega^0$), kde ω znamená frekvenci dynamického pokusu. Když se koncentrace plniva zvyšuje, přechod od Newtonovské kapaliny do ideální Hookovy pevné látky doprovází vznik struktury plnicí sítě v kompozitu (Obrázek 18). Pro větší plniva (např., CNF) je nutné vyšší zatížení, aby se vykazalo chování v kompozitu jako pevná látka. Pevné chování v kompozitu při 200°C odpovídá schopnosti vytvářet ochrannou vrstvu v průběhu hoření. Tato silná korelace mezi viskoelastickými vlastnostmi a účinností proti ohni polymerních nanokompozitů poskytuje pohodlný způsob screeningu materiálů. Například, 4% CNF / PMMA kompozit se chová jako pevná látka při 200°C a má hmotnostní ztráty PMMA podobné jako 0,5% SWNT/PMMA kompozit (Obrázek 17), protože vyšší koncentrace umožnila tvorbu sítě CNF. [8]



Obrázek 18.

Reologické přechody z tekutého chování ($G' \sim \omega^2$) do pevného chování ($G' \sim \omega^0$), jako funkce pro zvýšení zatížení SWNT v polymethylmethakrylátu; 0 wt% (plné kosočtverce), 0,1 wt% (plné kroužky), 0,2 wt% (plné trojúhelníčky), 0,5 wt% (prázdné čtverečky), 1,0 wt% (prázdné kroužky) a 2,0 wt% (prázdné trojúhelníky). [8]

8.4 Zbývající výzvy.

Vysoký poměr stran a malé průměry uhlíkových nanotrubic dovolují vytváření síťových struktur v polymerní matici při výrazně nižších koncentracích. Specifická prahová koncentrace závisí na velikosti jednotlivých nanotrubic (délka a průměr); rozsahu disperze nanotrubic do izolovaných nanotrubic, lana nebo vláken; na prostorovém rozložení; a jejich lokální a globální orientaci. [8]

Nad kritickou koncentrací, může síť z nanotrubic:

- 1) dostatečně omezovat pohyb molekul termoplastů, což vede k chování jako pevné látky;
- 2) tvořit ochrannou vrstvu, která významně zlepšuje samozhášecí účinnost;
- 3) poskytovat dráhy pro elektrické vedení, což vede k významnému nárůstu elektrické vodivosti;

Uhlíkové nanotrubic jednoznačně prokázaly svou schopnost přeměnit izolační polymerní matrice do vodivého nanokompozitu. Elektrická vodivost se bude i nadále zvyšovat, jakmile bude značné množství kovových (nebo aspoň převážně kovových) nanotrubic k dispozici. Lze toho dosáhnout řízením syntézy nanotrubic nebo vyjmutím polovodivých nanotrubic. Ještě není jasné, zda budou dobře rozptýlené nebo prostorově heterogenní rozdělené nanotrubic využity pro specifické aplikace, vzhledem ke komplexní souhře nákladů, zpracovatelnosti a vlastností. Pro aplikace vyžadující zpracovatelnost termoplastických nebo reaktoplastických kompozitů se zlepšenou elektrickou vodivostí jsou výhledy vynikající, jak z hlediska výkonu, tak i z počtu potenciálních aplikací. Zlepšení vlastností hořlavosti také naznačují pozitivní trajektorii kompozitů z nanotrubic a polymeru. Naproti tomu, tepelná vodivost v těchto kompozitech vyžaduje podstatný vědecký průlom. [8]

Rozvíjející se oblasti možností kompozitů z nanotrubic a polymeru zahrnují kombinace nanotrubic s běžnými plnivými nebo s jinými nanoplivými. Motivace pro kombinování plniva zahrnují cíle ve vylepšení více vlastností najednou, včleněním nanotrubic do stávajících obchodních metod zpracování a udělením atraktivního cenového bodu kompozitu pro nové aplikace. Principy zapojení zůstanou stejné, ale úroveň složitosti se výrazně zvýší se dvěma nebo více plnivými. Další nově vznikající oblastí bude začlenění nanotrubicových vláken do polymerních matic. Nanotrubicové vlákna byla mokrá-zvlákněvaná z kyseliny suspenzí SWNT, zvlákněvaná z nanotrubic vyráběných pomocí chemické depozice z plynné fáze a zkroucené od hustě rostoucích řad MWNT a umožní poskytnout novou třídu vláken na bázi uhlíku do oblasti nepřetržitých vláknenných kompozitů. [8]

Když odhlédneme od uhlíkových nanotrubic, elektrické a tepelné vodivosti a vlastností hořlavosti polymerních nanokompozitů, také mohou být prospěšné při použití s jinými nanoplivými, zejména nanodrátků a nanotyčí. Nanodrátky a nanotyče jsou částicemi s vysokým poměrem stran ($l/d > 100$), připravené pomocí chemické depozice z plynné fáze za použití katalytických nanočástic nebo metody roztoku a galvanizace materiálu do porézních šablon. Kovy, polovodiče a keramiky byly vyrobeny jako nanovlákna a mohou být buď monokrystalické nebo polykrystalické. Disperze, výroba, charakterizace a zkušební metody vyvinuté pro kompozity z nanotrubic a polymeru budou snadno upraveny pro polymerní nanokompozity na bázi nanodrátků nebo nanotyčí. [8]

9. Experiment odstředivého lití vrstev polymerních kompozitů s obsahem uhlíkových nanočástic.

Druhá část bakalářské práce se zabývá experimentem odstředivého lití tenké vrstvy nanokompozitu obsahujícím polyvinylalkohol a uhlíkové sazí. Cílem experimentu bylo dosáhnout rovnoměrně rozložené vodivé vrstvy na laboratorním skle. Částice sazí musejí vytvořit kontinuální síť pro zajištění elektrické vodivé vrstvy. Celkem bylo připraveno 6 vzorků. Každý vzorek byl připraven s odlišnými parametry zpracování a za použitím různých koncentrací sazí a roztoku polymeru. Pak u některých z nich byla změřena tloušťka vrstvy a porovnána s teoretickými předpoklady.

Vzorek č. 1:

Speed 1 (ot/min)	800
Speed 2 (ot/min)	2000
Timer 1 (s)	10
Timer 2 (s)	20
Hustota roztoku (%)	4%
Koncentrace plniva (wt %)	0.25%

Vzorek č. 2:

Speed 1 (ot/min)	800
Speed 2 (ot/min)	1500
Timer 1 (s)	12
Timer 2 (s)	25
Hustota roztoku (%)	4%
Koncentrace plniva (wt %)	0.5%

Vzorek č. 3:

Speed 1 (ot/min)	800
Speed 2 (ot/min)	2500
Timer 1 (s)	12
Timer 2 (s)	25
Hustota roztoku (%)	4%
Koncentrace plniva (wt %)	0.5%

Vzorek č. 4:

Speed 1 (ot/min)	1000
Speed 2 (ot/min)	2500
Timer 1 (s)	12
Timer 2 (s)	30
Hustota roztoku (%)	2%
Koncentrace plniva (wt %)	1%

Vzorek č. 5:

Speed 1 (ot/min)	1000
Speed 2 (ot/min)	2500
Timer 1 (s)	12
Timer 2 (s)	25
Hustota roztoku (%)	4%
Koncentrace plniva (wt %)	2%

Vzorek č. 6:

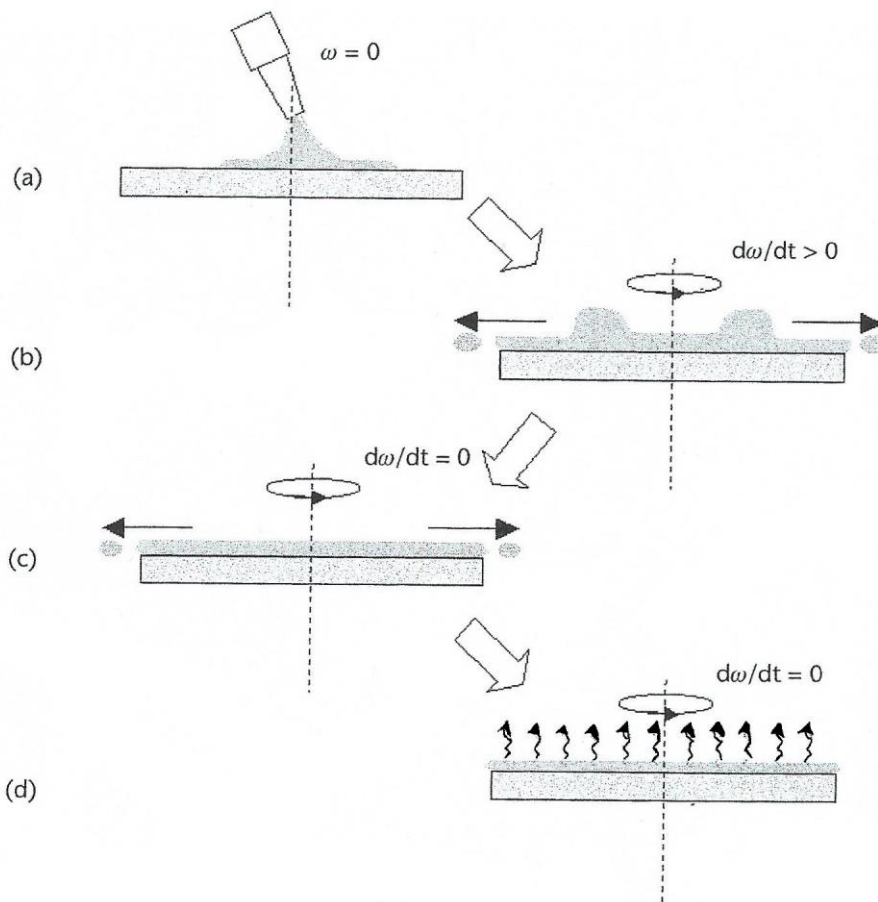
Speed 1 (ot/min)	1000
Speed 2 (ot/min)	3000
Timer 1 (s)	8
Timer 2 (s)	25
Hustota roztoku (%)	4%
Koncentrace plniva (wt %)	1%

9.1 Teoretický rozbor metody odstředivého lití.

Metoda odstředivého lití je hlavní technologií pro nanášení tenkých vrstev na plošné tvrdé substráty. Zejména, pro vytváření fotorezistu ve výrobě mikroelektronických součástek. Princip je velmi jednoduchý. Umístíme nadměrné množství roztoku na substrát, který se otáčí vysokou rychlostí, aby se roztok rozšířil odstředivou silou. Po dalším působení vysokými teplotami se polymerní vrstva konečně umístí na povrchu. [17]

Proces odstředivého lití může být formálně rozdělen na čtyři kroky, zobrazených na Obrázku 19:

1. rozptýlení roztoku na pevný substrát;
2. zrychlení na nominální rychlost;
3. kvůli působení viskózní síly dochází ke snížení tloušťky tekuté vrstvy během otáčení při konstantní nominální rychlosti;
4. vytvrzení vrstvy odpařením roztoku. [17]



Obrázek 19.

Čtyři kroky odstředivého liti: (a) rozptýlení roztoku, (b) zrychlení, (c) dominance viskózní síly během otáčení při konstantní nominální rychlosti, (d) odpaření roztoku během otáčení při konstantní nominální rychlosti. [17]

V praxi, zejména při použití vysoce tekutého rozpouštědla, se poslední dva kroky překrývají. [17]

Ve fázi dominance viskozity, rovnováha mezi odstředivými a viskózními silami probíhá podle následující rovnice: [17]

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -\rho \omega^2 r \quad (1)$$

kde z a r odpovídají vertikálnímu a radiálnímu směru, resp., ve válcových souřadnicích; η a ρ jsou viskozita a hustota kapaliny, resp.; v je rychlost proudění, a $\omega = 2\pi f$ je úhlová frekvence. Vrstva byla považována za rovnoměrnou. To znamená, že se tloušťka vrstvy h nemění s poloměrem. Řešením (1) s podmínkou kontinuity proudění je: [17]

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2}{3\eta} h^3 \quad (2)$$

za příslušných okrajových podmínek, získáme se následující výraz pro tloušťku vrstvy: [17]

$$h = h_0 \left[1 + \left(\frac{4\rho\omega^2}{3\eta} \right) h_0 t \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

kde h_0 je počáteční tloušťka vrstvy v $t = 0$, která odpovídá začátku třetího kroku při stabilním otáčení. Odpaření rozpouštědla nebylo považováno ve výše uvedené situaci, a proto jak hustota kapaliny, tak i viskozita zůstává konstantní. Z toho můžeme zaznamenat, že závislosti $h \sim \omega^{-1}$ a $h \sim t^{\frac{1}{2}}$ jsou charakteristickými pro třetí krok rotačního nanášení. [17]

Odpaření rozpouštědla, což je zásadní částí tvorby tvrdé tenké vrstvy, může být vzaté v úvahu přidáním rychlosti odpařování e ve stavu kontinuity: [17]

$$\frac{dh}{dt} = - \frac{2\rho\omega^2}{3\eta} h^3 - e \quad (4)$$

Oba parametry, ρ a η se stávají závislými na čase v důsledku kondenzace a tvrdnutí tekutiny během odpařování rozpouštědla. Přesné řešení tyto rovnici je obtížné a vyžaduje numerický výpočet. Příslušné kritické hodnoty ρ_0, η_0 a c_0 pro koncentrace tekutiny mohou být zavedeny jako: [17]

$$(1 - c_0) \frac{2\rho_0\omega^2}{3\eta_0} = e \quad (5)$$

Z tohoto okamžiku, odpařování se stalo dominantní, a výraz pro viskozitu může být vyloučen z (4). Řešením pro konečnou tloušťku vrstvy je: [17]

$$h_f = c_0(1 - c_0)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\rho_0}{\eta_0} \right)^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{2}{3}} e^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

Pokud je rychlost odpařování během čtvrtého kroku konstantní platí $h_f \sim \omega^{-\frac{2}{3}}$. Tato podmínka se může uskutečnit za vysoce těkavých rozpouštědel. Nicméně, rychlost odpařování může být také závislá na rychlosti spřádání $e \sim \omega^{\frac{1}{2}}$, s ohledem na proudění vzduchu nad vzorkem. V tomto případě platí $h_f \sim \omega^{\frac{1}{2}}$. Tato závislost pozorována v mnoha praktických případech, zejména pokud byly použity méně těkavá rozpouštědla. [17]

Teorie byla vyvinuta dále s ohledem na závislosti $\rho(z)$ a $\eta(z)$, vzhledem k plošné vrstvě povlaku, jakož i vzhledem k neneutonskému charakteru tekutiny. První dvě etapy rotačního nanášení je velmi obtížné zmodelovat, nicméně několik úspěšných pokusů v tomto směru byly provedeny. Podmínky pro tyto dva kroky, jako jsou například prostředky pro vydávání tekutiny, koncentrace a částka čerpané tekutiny, doba trvání a rampa zrychlení, byly často nalezeny empiricky z experimentálních kritérií konečného homogenního povlaku. Například, v případě použití velmi těkavých rozpouštědel, jako je chloroform, výdej roztoku musí probíhat v začátku zrychlení, jinak kapalina začne usychat před dosažením ustálených podmínek rotace. [17]

Metoda odstředivého lití našla své místo v mnoha dalších aplikacích. Různé sloučeniny, nejen polymery, jsou vhodné pro odstředivé lití. S jediným kritériem jejich rozpustnosti v některých relativně těkavých organických rozpouštědlech. Různé organické molekuly barviv, organické

makromolekuly a komplexy byly nanášeny pomocí této metody pro různé aplikace, zejména pro vytvoření snímací membrány u chemických senzorů. Ve skutečnosti, všechna amfifilní sloučeniny určené pro Langmuir-Blodgettovu depozici lze nanášet technikou odstředivého lití. Samozřejmě, vyráběné vrstvy nebudou mít takovou vysokou úroveň uspořádanosti, jako by měly Langmuir-Blodgettové vrstvy, ale v mnoha případech taková uspořádanost není potřebou. Ve všech výše uvedených případech vhodné podmínky pro odstředivé lití (např., typ rozpouštědla, koncentrace roztoku, množství použitého roztoku a parametry točení) byly zjištěny experimentálně. V případech, kdy byly použity vysoce těkavá rozpouštědla, jako je například hexan, benzen, toluen, a zejména chloroform, závislost tloušťky vrstvy na rychlosti odstředění je $h_f \sim \omega^{\frac{2}{3}}$ a koncentrace roztoku je $h_f \sim c$. Použití méně těkavých rozpouštědel, jako jsou alkoholy (například metanol, etanol, isopropanol nebo tetrahydrofuran), má závislost $h_f \sim \omega^{\frac{1}{2}}$. [17]

Následující příklady ukazují, jak byla využita metoda rotačního nanášení pro výrobu tenkých vrstev stabilizovaných koloidními nanočásticemi pro široké využití v průmyslových aplikacích. Zlaté částice velikosti nanometrů byly uloženy na povrchu křemenného skla modifikovaného 3-aminopropyltrimethoxysilanem pomocí metody odstředivého lití. Kombinace metody odstředivého lití s podmínkami samosestavení nanočástic zlata a povrchu křemenu, omezeného NH_2 , má za následek reprodukovatelné a homogenní vrstvy zlatých nanočástic. Pomocí mikroskopie atomárních sil lze vidět pravidelné uspořádání shluků zlata v těchto vrstvách. Metoda odstředivého lití byla v nedávné době použita pro depozici niklových nanočástic jako prekursoru pro tvorbu uhlíkových nanotrubic. Tenké keramické vrstvy Y_2O_3 dotované CeO_2 nanokrystalickými prášky s velikostí částic 10 až 15 nm, byly vytvořeny pomocí techniky odstředivého lití. Vodivé antireflexní vrstvy pro komerční počítačové displeje byly v poslední době vyráběny odstředivým litím oxidu antimonu cínu, oxidu india cínu a ušlechtilých kovových nanočástic. [17]

Metoda odstředivého lití byla použita k výrobě nanočástic a nanokrystalických materiálů. Například, tenké vrstvy, které obsahují nanočástice stříbra byly připraveny odstředivým litím polymerů (polyvinylalkohol a polyvinylpyrrolidon), ve směsi s dusičnanem stříbrným a následným termálním žíháním. Nedávno navržená kombinace sol gel reakcí s metodou odstředivého lití má za následek vysoce kvalitní nanostrukturní anorganické materiály. Na rozdíl od běžné metody dip-coating, točení v ustáleném stavu produkuje sol-gel reakcí mnohem rychlejší po celé ploše tenké vrstvy. V důsledku toho, anorganické vrstvy vyrobené kombinací sol gel reakcí s odstředivým litím jsou více homogenní a obsahují méně defektů ve srovnání s vrstvami vyrobenými metodou dip-coating. Několik typů nanostrukturovaných anorganických materiálů, jako je oxid titaničitý a sulfid zinečnatý, byly v poslední době vyráběny touto metodou pro použití ve fotovoltaických zařízeních a solárních článcích. [17]

9.2 Použité přístroje a chemikálie.

Použité přístroje:

- 1) Spin Coater KW-4A-2;
- 2) Ultrazvukový homogenizátor Sonoplus HD3200;
- 3) Homogenizátor Yellow Line DI25 basic;
- 4) Vakuové čerpadlo;
- 5) Laboratorní váhy;
- 6) Pipety;
- 7) Laboratorní kádinky.

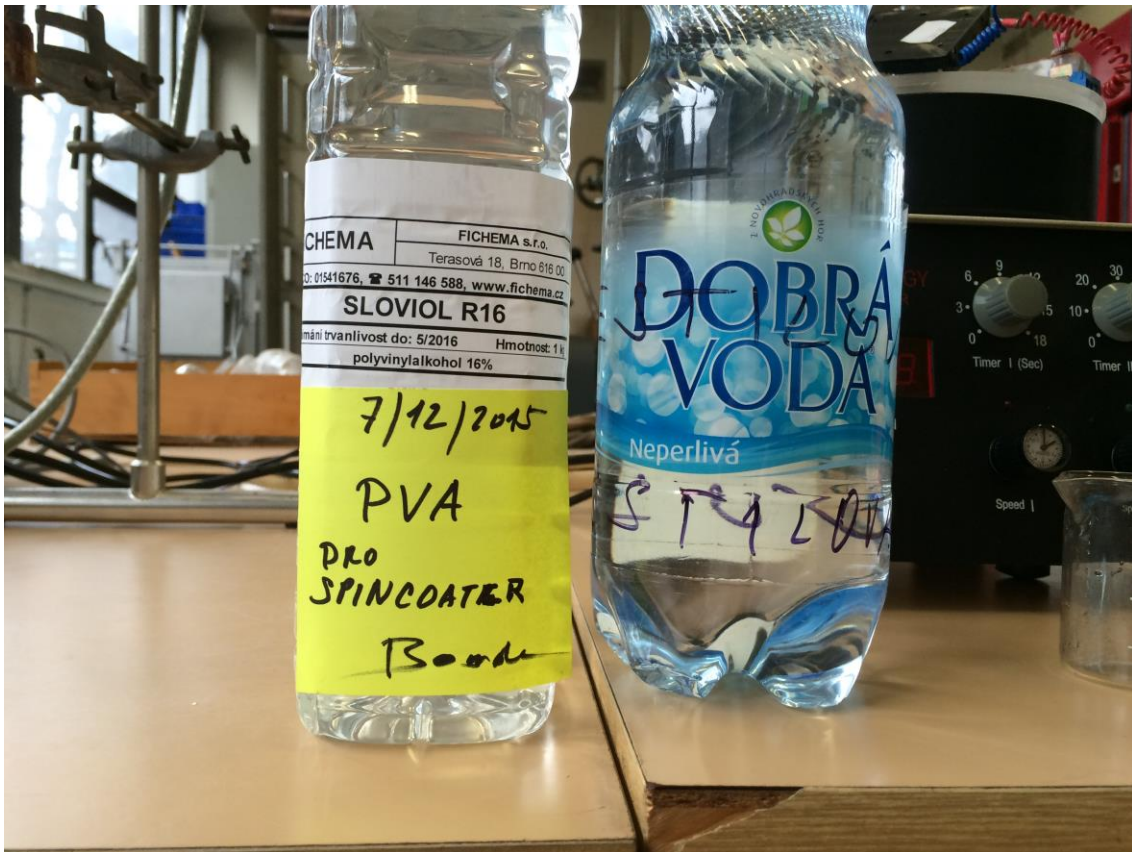
Použité chemikálie:

- 1) Destilovaná voda;
- 2) Polyvinylalkohol Sloviol R 16%;
- 3) Uhlíkové saze.



Obrázek 20.

Zleva doprava: homogenizátor DI25 basic, ultrazvukový homogenizátor Sonoplus HD3200, Spin Coater KW-4A-2, kompresor, laboratorní váhy.



Obrázek 21. polyvinylalkohol Sloviol R16, destilovaná voda.

9.3 Technické údaje použitých přístrojů.

Sonoplus HD3200: [19]

Napájecí zdroj: 230V ~ 50/60Hz

Ultrazvuková frekvence: 20 kHz ± 500 Hz

Rozsah nastavení doby míchání: 0:00:01 – 9:59:59 (h:mm:ss) nebo trvalý provoz

Ultrazvukový provozní režim: pulsující nebo trvalý

Vysokofrekvenční výkon, maximum: 200 W

Vysokofrekvenční kmitočet: 20 kHz

Rozsah nastavení výkonu: 25 – 150 Hz

SpinCoater KW4A2: [20]

1. Dvojitá rychlost kontroluje s plynulou regulací otáček a jednotlivými časovače. Na začátku spinner otáčí nízkou rychlostí (Speed 1) za předem nastavenou dobu cyklu (Timer 1) a automaticky přepne na vysokou rychlost (Speed 2) za předem nastavenou dobu cyklu (Timer 2).

Funkce	Minimum	Maximum
Speed 1 (ot./min)	500	2500
Speed 2 (ot./min)	1000	8000
Timer 1 (s)	2	18
Timer 2 (s)	3	60

2. LED indikátor rychlosti s rychlostní stabilitou ±1% a potahovací jednotnosti ±3%.
3. Napájení:
 - Model KW-4A-2: 220 V, 50/60 Hz, 40 W.
4. Může být použit pro nátěr substrátu s rozsahem průměru od 5 - 100 mm.

Ovládací prvky a funkce.

1. Power: Zapnutí a vypnutí přístroje.
2. Speed 1: Úprava rychlosti otáčení v nižším rozsahu.
Speed 2: Úprava rychlosti otáčení ve vyšším rozsahu.
3. Control: Toto tlačítko je třeba stisknout před zahájením jakýchkoli točení. Toto tlačítko musí být stisknuto znovu, pokud potřebujete zastavit jakákoli operace.
4. Vacuum: Kontroluje vakuum ve vakuovém sklíčidle. Motor nebude fungovat, pokud toto tlačítko není stisknuto. Opětovné stisknutí tohoto tlačítka během otáčení zastaví operace.
5. Start: Spustí pracovní cyklus. Otáčení bude zahájeno pouze při stisknutí tlačítek "Control" a "Vacuum".
6. Timer 1: Nastaví čas cyklu pro rozsah Speed 1 nebo nižší rozsah otáček.
Timer 2: Nastaví čas cyklu pro rozsah Speed 2 nebo vyšší rozsah otáček.

DI25 basic: [18]

Rozsah rychlosti: 800 – 24000 ot/min

Teplota okolí: 5 – 40 °C

Vlhkost: 80 %

Spotřeba energie: 600 W

Výkon: 350 W

Napájecí zdroj: 230 ± 10%

Frekvence: 50/60 Hz

Hlučnost: 78 dbA

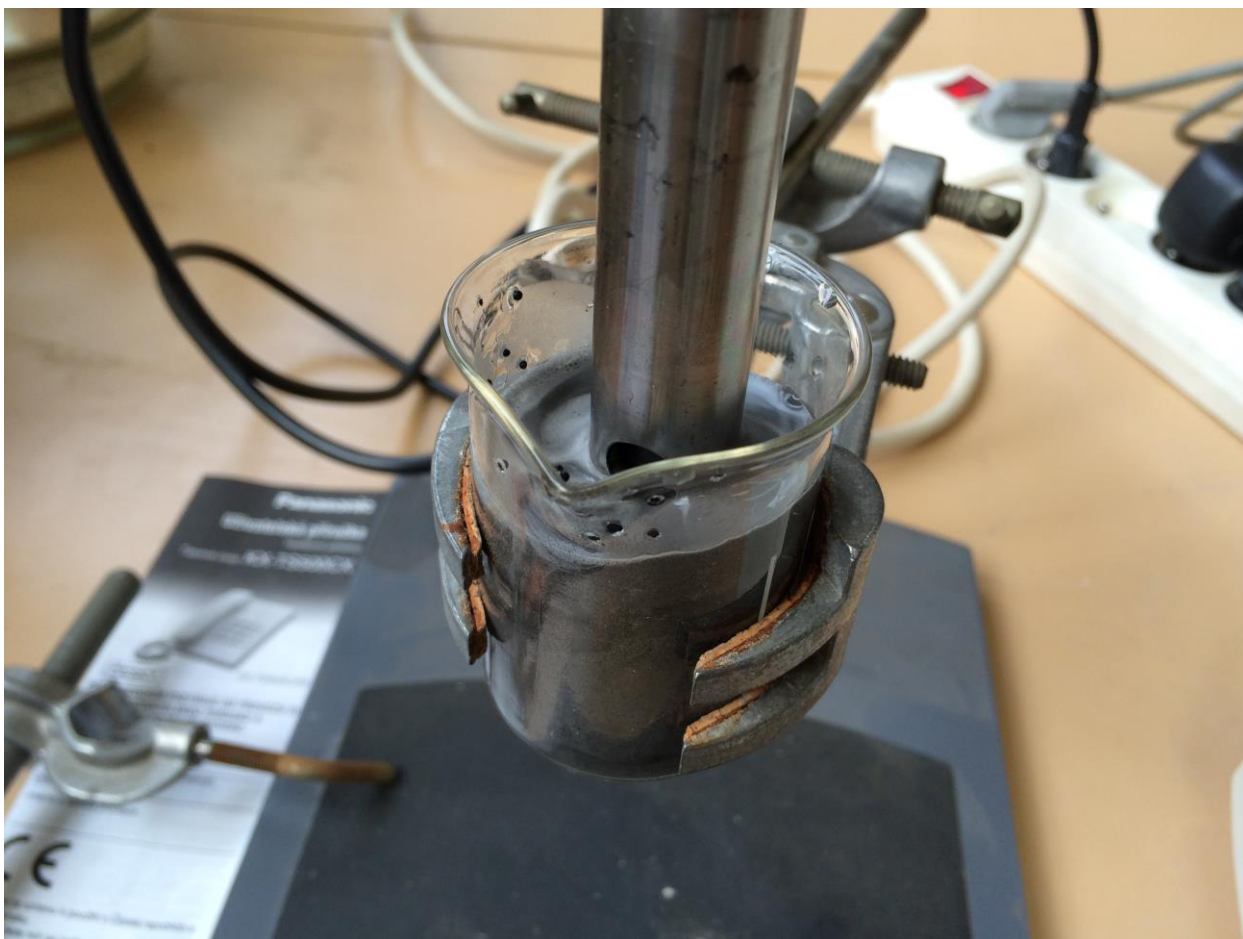
9.4 Příprava roztoku.

Zprvė musel jsem pŕipravit 4% roztok PVA. K 20 ml destilovanė vody jsem dodal 5 ml PVA 16%, a tım jsem dostal 25 ml 4% roztoku PVA. Po pŕidání vhodného množství uhlíkových sazí, použitím homogenizátoru DI25 basic jsem promíchal sazí a polymer. Vzhledem k vysokė rychlosti otáčení rotoru, látka pohybuje axiálně do disperzní hlavy a pak je vynucena pohybovat radiálně pŕes otvory mezi rotorem a statorem. Vysokė zrychlení působící na materiál produkují extrémně silné smykové a tahové namáhání. Kromě toho v mezeŕe mezi rotorem a statorem se vyskytuje vysokoteplotní turbulence, která poskytuje optimální míchání suspenze.

Účinnost disperze je silně závislá na součinu smykového gradientu a na době, kterou částice stráví ve stŕihové zóně. Optimální rozsah obvodovė rychlosti mezi rotorem a statorem je 10 až 24 m/s.

Čas zpracování po době několika minut je obvykle dostačující pro vytvoření požadovanė jemnosti. Dlouhė doby zpracování umožňují pouze nevýznamné zlepšení jemnosti; vynaložená energie zvyšuje teplotu materiálu.

Míchání trvalo 2 až 5 minut pro zajištění dobrė dispergace sazí v polymeru.



Obrázek 22. Míchání roztoku v homogenizátoru Yellow Line DI25 basic.

9.5 Postup provedení metody odstředivého lití.

1. Vybrat a nainstalovat vakuový držák pro vzorek, který odpovídá velikosti substrátu. Přiložit zářez v dolní části vakuového držáku s čepem na hřídeli, a pevně namontovat sklíčidlo na rotující hřídel.

2. Stisknout tlačítko „Power“ a pak jednou „Control“.
3. Nastavit čas cyklu a rychlost.
4. Umístit substrát na sklíčidlo a ujistit se, že substrát je soustředěn.
5. Stisknout jednou tlačítko „Vacuum“ pro zapnutí vakua.

Potahovací materiál musí být připraven na substrát před stisknutím tlačítka "Start", protože potahovací materiál musí být aplikován při nízké rychlosti nebo Speed 1 po dobu stanovenou Timer 1.

6. Stisknout tlačítko „Start“. Substrát bude otáčet s nízkou rychlostí nebo Speed 1 po dobu stanovenou Timer 1. Substrát bude otáčet s vysokou rychlostí nebo Speed 2 po dobu stanovenou Timer 2.

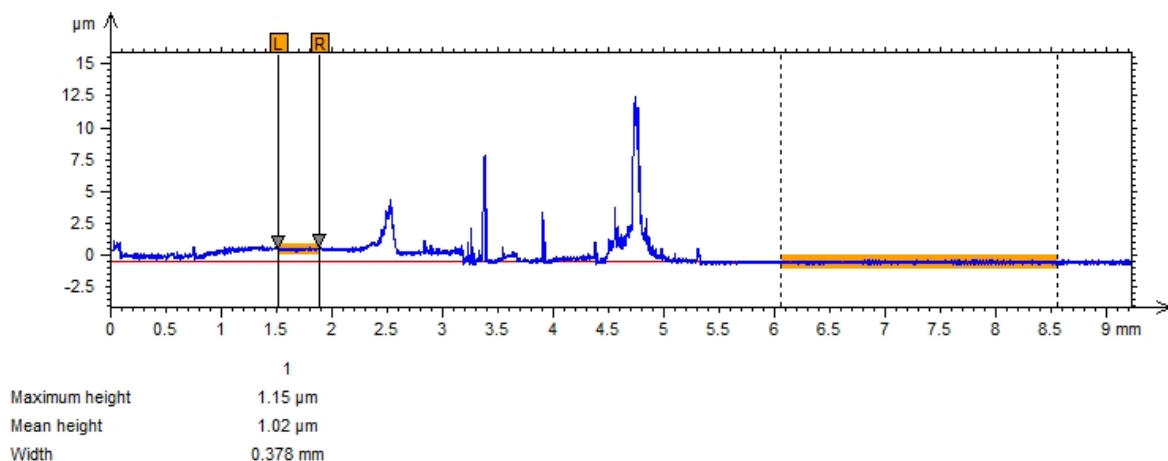
7. Položit kryt misky nad miskou.
 8. Když cyklus skončí, stisknout tlačítko „Vacuum“ pro vypnutí vakua.
 9. Sejmout kryt misky.
 10. Sejmout substrát. (*Poznámka: ujistit se, že tlačítko „Vacuum“ je vypnuto.*)
 11. Opakovat kroky 3 - 10 pro více vzorků.
 12. Vypnout tlačítko „Power“.
 13. Vyjmout vakuový držák a misku.
- Vhodně vyčistit tyto předměty. [20]

Bezpečnostní opatření:

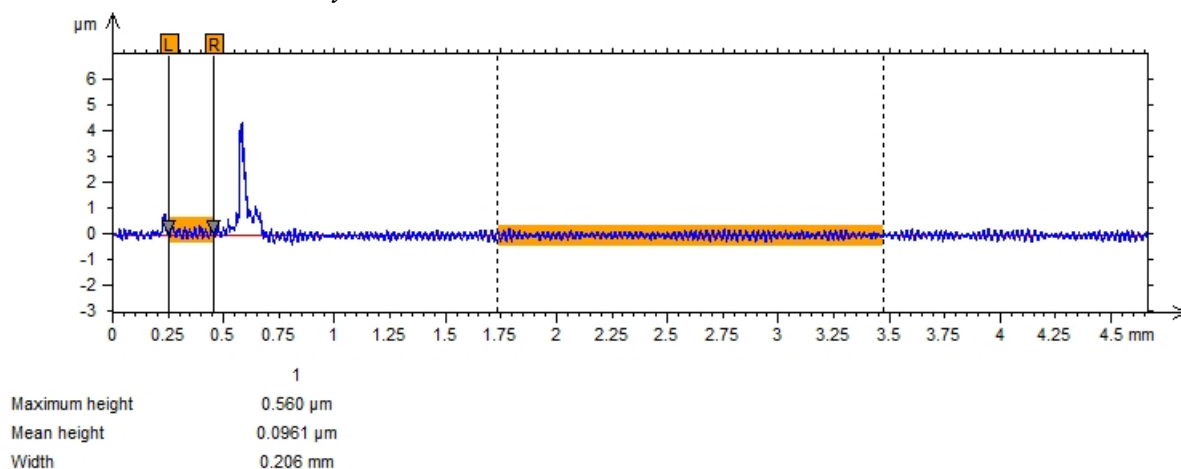
1. Nedotýkat se ani držet hřídel nebo sklíčidlo při otáčení. Může dojít k těžkému zranění.
2. Substrát může vyletět z rotujícího sklíčidla. Opatření slouží pro ochranu operátora a ostatních před zraněním při práci se zařízením pro odstředivé lití.
3. Nebezpečné elektrické napětí jsou přítomny uvnitř skříně. Ujistit se, že kabel je odpojen před otevřením misky.
4. Kartáče motoru a spínací kontakty mohou způsobit elektrické jiskry. Nepoužívat přístroj v přítomnosti jakékoliv výbušné atmosféry. [20]

9.6 Měření tloušťky vrstvy.

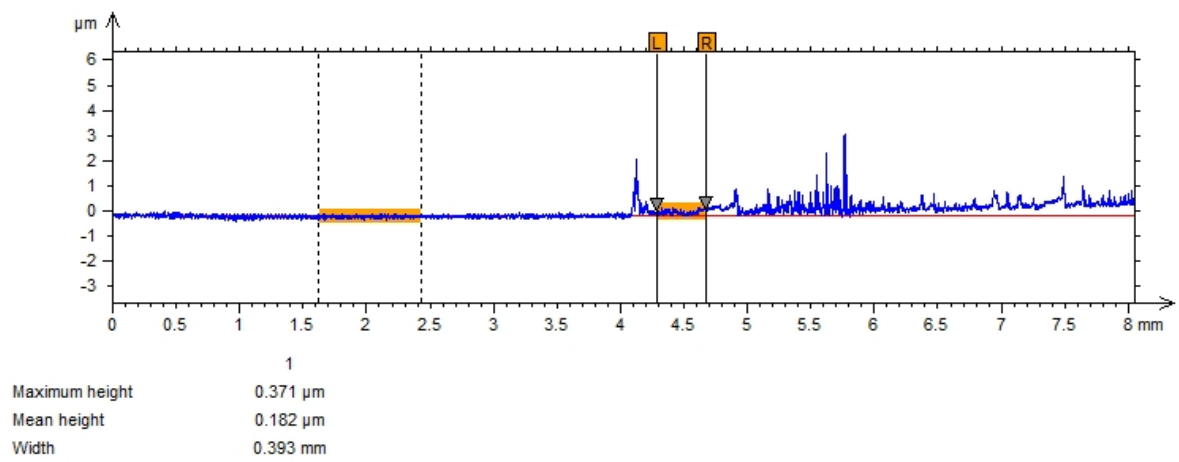
Pro měření tloušťky vrstvy použil jsem přístroj Talystep. Tento přístroj je určen pro měření drsnosti povrchu a tloušťky tenkých vrstev ovládáním výšky hrotu, jakož i pro studium mikrovlastností povrchů. Princip práce zařízení je založen na principu detekce drsnosti zkoumaného povrchu diamantovým hrotem a transformace se vyskytujících mechanických vibrací hrotu ve změny napětí úměrné k těmto vibracím, které jsou zesíleny a převedeny na elektronickou jednotku. Data jsou zpracována speciálním softwarem, který umožňuje výpočet vybraných parametrů. Výsledky mohou být prezentovány graficky nebo vytisknuty.



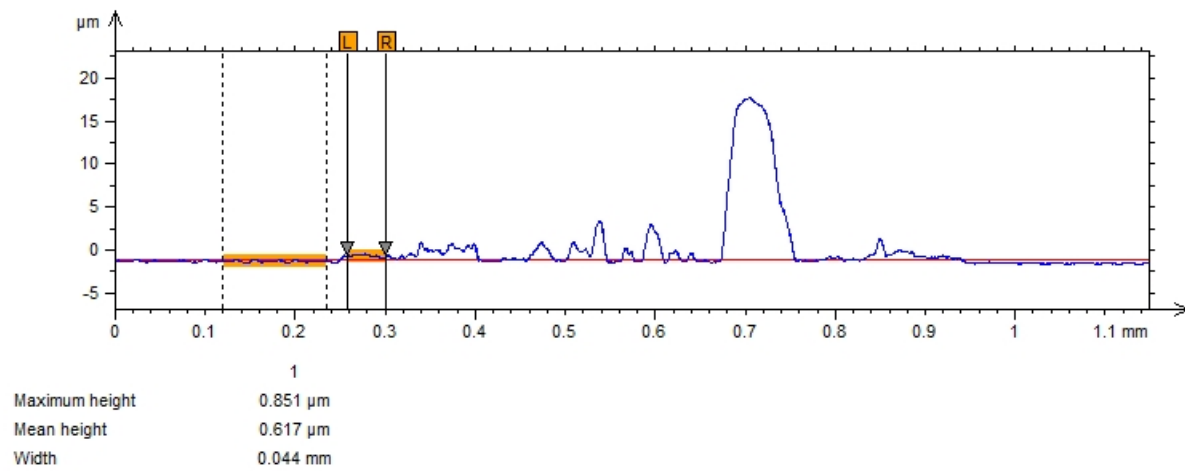
Obrázek 23. Tloušťka vrstvy vzorek č. 1.



Obrázek 24. Tloušťka vrstvy vzorek č. 2.



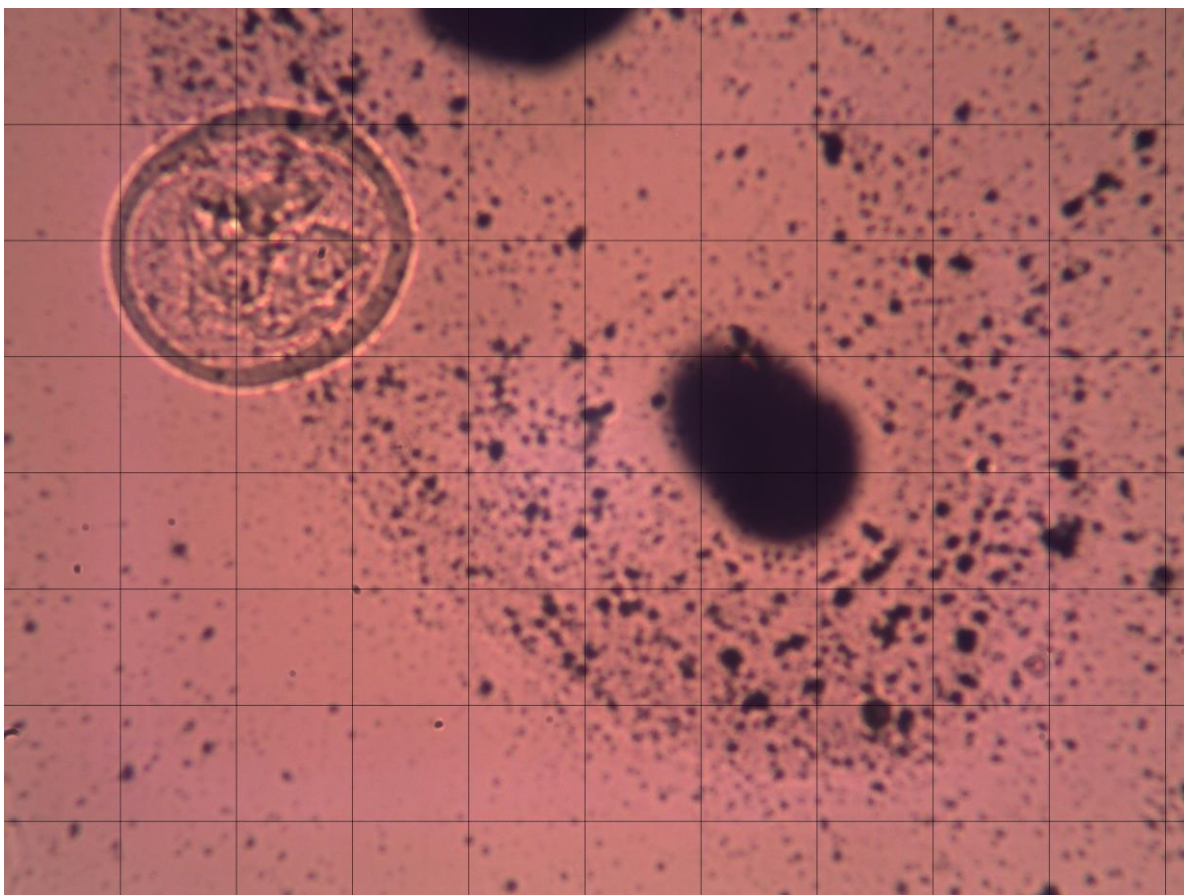
Obrázek 25. Tloušťka vrstvy vzorek č. 4.



Obrázek 26. Tloušťka vrstvy vzorek č. 5.

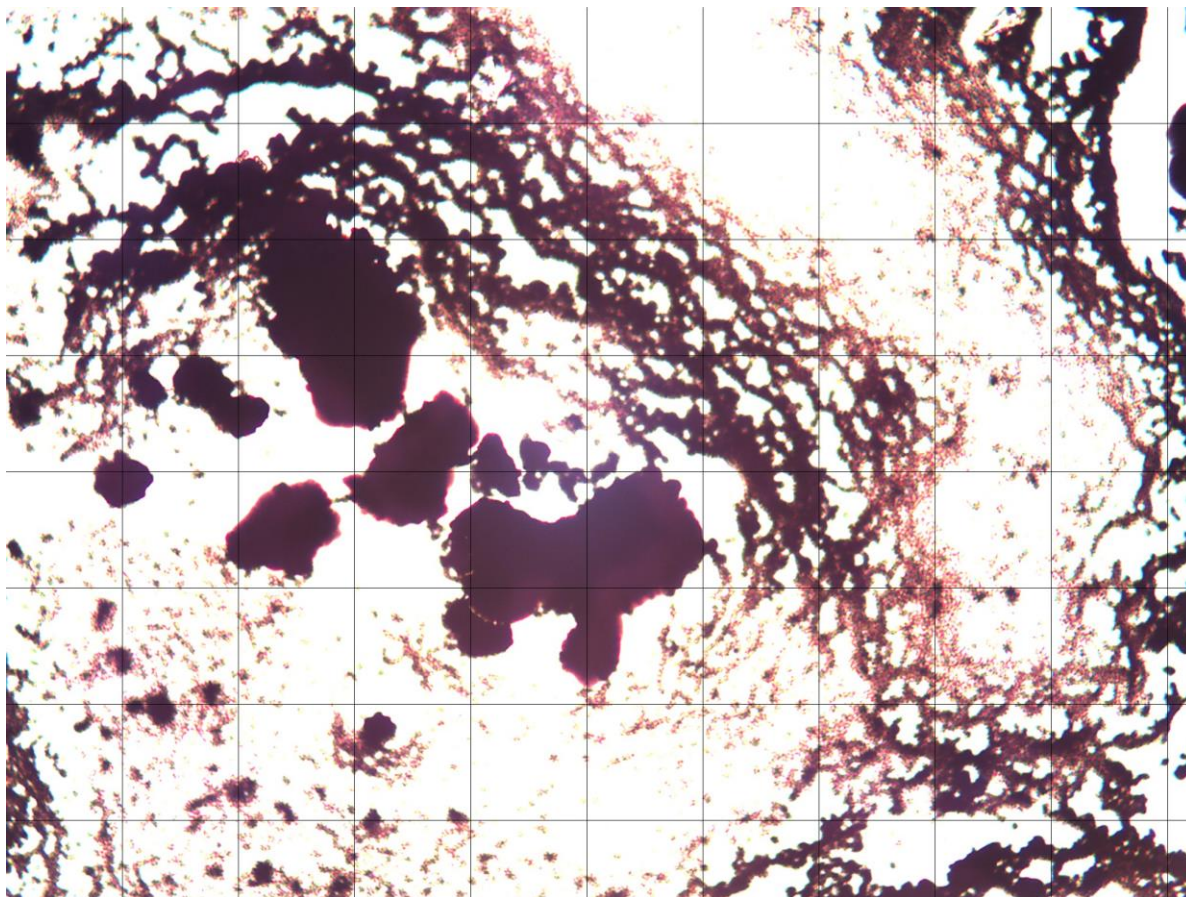
9.7 Výsledky experimentu.

První tři vzorky mají nedostatečnou koncentraci plniva. Při prohlížení pod mikroskopem lze vidět, že částice sazí nevytvářejí kontinuální síť. To znamená, že tyto vzorky nejsou elektrické vodivými.



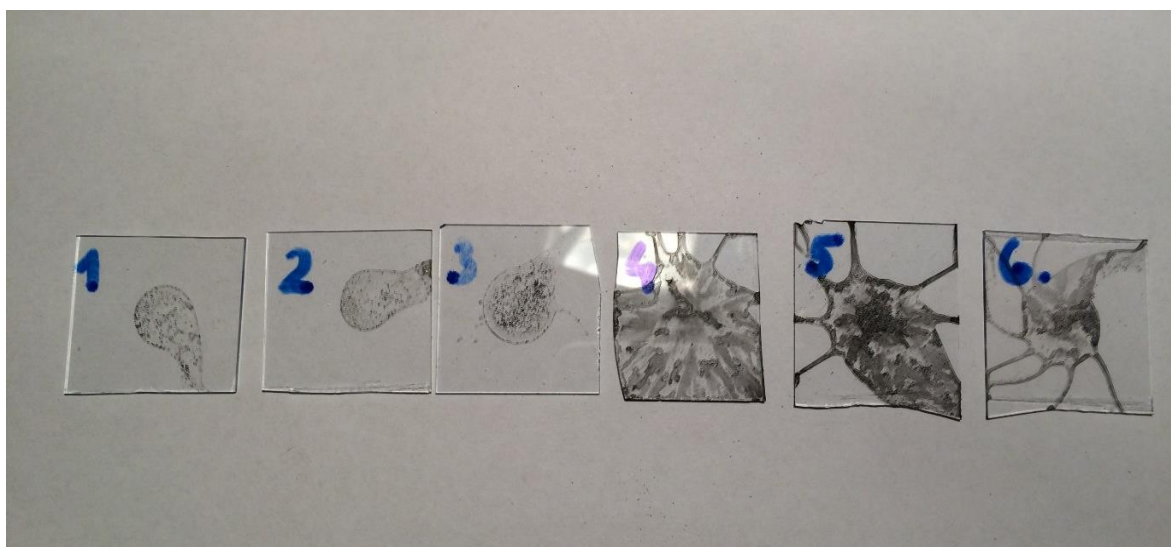
Obrázek 27. Vzorek č. 1. Optická mikroskopie, zvětšení 20x.

Vzorky 4 až 6 vypadají mnohem lepší a pod mikroskopem lze vidět kontinuální síť. Proto můžeme říct, že tyto vzorky jsou vodivé.



Obrázek 28. Vzorek č. 4. Optická mikroskopie, zvětšení 20x.

Ani u jednoho ze vzorků nedosáhli jsme rovnoměrně rozložené vrstvy. To by mohlo být způsobeno zvolením nevhodné nominální rychlosti (Speed 1) a doby cyklu (Timer 1) nebo špatným umístěním skla ve spinkoateru. Kvůli tomu porovnání naměřené a vypočtené tloušťky vrstvy je zbytečné.



Obrázek 29. Vzorky 1 až 6.

10. Závěr.

Stejně jako u tradičních plněných plastů, existuje nekonečné množství možných kombinací polymer-nanočástice, které koncepčně poskytují přizpůsobivost. Vzhledem k rozmanitosti možných vlastností a přijatelným nákladům neexistuje žádné univerzální "nejlepší" nanočásticové plnivo pro polymerní nanokompozity. Nejlepší nanočásticové plnivo je určeno tím, že splňuje jak specifický soubor fyzikálních vlastností, tak i cenový bod a je váže se na konkrétní část nebo produkt. Několik tradičních plniv má velikost menší než 100 nm a nanoplňiva tedy mohou dosahovat vysokého poměru stran. I když dochází ke značnému překrývání v modulu pružnosti a tepelné vodivosti mezi tradičními plnivými a nanoplňivými. Elektrické vlastnosti nanoplňiv na bázi uhlíku mají vodivost více než 100 krát vyšší. Tento souhrn plniv poskytuje představu o tom, jaké jsou možnosti využití jejich významných vlastností napříč spektrem materiálů polymerních nanokompozitů.

Stále více úsilí musí být vynaloženo na pochopení toho, jak tyto nanočásticové interakce ovlivňují makroskopické vlastnosti nanokompozitů. Jinak bude možné navrhovat materiály pro využití v jakékoliv aplikaci stále pouze omezeně.

Souhrnně jsem zdůraznil výsledky výzkumu, který objasní základní vztahy mezi strukturou a vlastnostmi tykajícími se elektrických, tepelných vlastností a vlastností hořlavosti v polymerních kompozitech obsahujících nanotrubičky. MWNT jsou již zavedené komerčně jako plňiva, které zlepšují elektrickou vodivost v polymerech. Jak pokračuje výzkum, konkrétní potenciální aplikace budou definovat vlastnosti materiálů a vědci se budou snažit navrhnout kompozity z nanotrubiček, které splňují jak cílené materiály, tak i kritérii nákladů. V následujícím desetiletí se počet komerčních kompozitů obsahujících nanotrubičky s vylepšenými elektrickými, tepelnými vlastnostmi nebo vlastnostmi hořlavosti nepochybně zvýší.

11. Seznam použité literatury a zdrojů.

- [1] WEISS Z., SIMHA-MARTYNKOVÁ G., ŠUSTAI O.. *Nanostruktura uhlíkatých materiálů*. 2005. 132 s. ISBN 80-7329-083-9.
- [2] LEMME, Max C., LI, Lain-Jong, PALACIOS, Tomás, SCHWIERZ, Frank. Two-dimensional materials for electronic applications. *MRS Bulletin*, August 2014, vol. 39, no. 8. p. 711 – 716.
- [3] CHEN, Zhihong, WONG, Philip, MITRA, Subhasish, BOL, Ageeth, PENG, Lianmao, HILLS, Gage, THISSEN, Nick. Carbon nanotubes for high-performance logic. *MRS Bulletin*, August 2014, vol. 39, no. 8. p. 719 - 725.
- [4] KOVALEVA L. A. *Создание электропроводящих резин с техническими углеродами серии УМ, обладающими специфическими морфологическими характеристиками: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук*. Moscow: Moscow State University of Fine Chemical Technologies, department of chemical and technology processing of elastomers. 2012. 22 s. Vedoucí CSc. doc. Ovsyannikov N.Y.
- [5] WINEY, Karen I., VAIA, Richard A. Polymer nanocomposites. *MRS Bulletin*, April 2007, vol. 32, no. 4. p. 314 – 318.
- [6] SCHADLER, Linda S., KUMAR, Sanat K., BENICEWICZ, Brian C., LEWIS, Sarah L., HARTON, Shane E.. Designed interfaces in polymer nanocomposites: a fundamental viewpoint. *MRS Bulletin*, April 2007, vol. 32, no. 4. p. 335 – 340.
- [7] KRISHNAMOORTI, Ramanan. Strategies for dispersing nanoparticles in polymers. *MRS Bulletin*, April 2007, vol. 32, no. 4. p. 341 – 346.
- [8] WINEY, Karen I., KASHIWAGI, Takashi, MU, Minfang. Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers. *MRS Bulletin*, April 2007, vol. 32, no. 4. p. 348 – 353.
- [9] VALENTINI, L., ARMENTANO, I., PUGLIA, D., KENNY, J.M. Dynamics of Amine Functionalised Nanotubes/Epoxy Composites by Dielectric Relaxation Spectroscopy. *Carbon* 42. 2004. p. 323.
- [10] TAMBURRI, E., ORLANDUCCI, S., TERRANOVA, M. L., VALENTINI, F., PALLESCHI, G., CURULLI, A., BRUNETTI, F., PASSERI, D., ALIPPI, A., ROSSI, M. Modulation of electrical properties in single-walled carbon nanotube/conducting polymer composites. *Carbon* 43. 2005. p. 1213.
- [11] DU, F., FISCHER, J. E., WINEY, K. I., *Physical Review B*, 2005. vol. 72, p. 121404.
- [12] BIERCUK, M. J. et al. *Applied Physics Letters*. 2002. vol. 80. p. 2767.
- [13] CHOI, E. S. et al. *Applied Physics Letters*. 2003. vol. 94. p. 6034.
- [14] DU, F. at al. *Journal Polymer Science*. 2006. vol. 44. str. 1513.
- [15] HUXTABLE, S. T. at al. *Nature Materials*. 2003. vol. 2. p. 731.

- [16] GOJNY, F. H. et al. *Polymer*. 2006. vol. 41. p. 2036.
- [17] NABOK, A. *Organic and inorganic nanostructures*. 2005. 268 s. ISBN 1-58053-818-5.
- [18] Manual Yellow Line DI 25 basic. 75 s.
- [19] Manual Bandelin Sonoplus HD 3200. 26 s.
- [20] Manual Spin Coater KW-4A-2. 10 s.
- [21] ŠKOPEK, Pavel. Grafen by mohl vyrábět elektřinu z mořské vody [online], 2014.
Dostupný z WWW: <http://21stoleti.cz/2014/04/28/grafen-by-mohl-vyrabet-elektřinu-z-morske-vody>
- [22] SMIRNOVA, Anna. В области новых технологий. Выпуск 21 [online], 2008.
Dostupný z WWW:
http://ru.gecid.com/ittech/v_oblasti_novyeh_tehnologiyi_vyepusk_21/?s=all
- [23] Begemotv2718. Углеродные нанотрубки [online], 2005. Dostupný z WWW:
https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Nanotube_6_9-spheres.jpg
- [24] IVANOV, I. P. Углеродные нанотрубки: их свойства и применение [online].
Dostupný z WWW:
<http://nature.web.ru:8001/db/msg.html?mid=1159181&uri=index.html>
- [25] HARTLEY, Jo. Activated Charcoal: the new black of health crazes [online], 2015.
Dostupný z WWW: <http://www.smh.com.au/lifestyle/diet-and-fitness/activated-charcoal-the-new-black-of-health-crazes-20150220-13kisw.html>
- [26] Mstroek. Uhlík [online], 2008. Dostupný z WWW:
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Amorphous_Carbon.png

12. Seznam obrázků.

Obrázek 1 Struktura grafénu [21]	2
Obrázek 2 Schéma grafénového tranzistoru [2]	4
Obrázek 3 Struktura MWNT [22]	5
Obrázek 4 Struktura SWNT [23]	6
Obrázek 5 Indexace uzlů grafénové vrstvy, které jsou definovány vektory a_1 a a_2 a jejich celočíselnými násobky na_1 a ma_2 [1]	7
Obrázek 6 Nákres tří různých SWNT struktur s uzavřeným zakončením tubusu [24]	7
Obrázek 7 Konstrukce procesoru, založeného na CNTFET [3]	9
Obrázek 8 Technický uhlík (saze) [25]	11
Obrázek 9 Struktura sazí [26]	11
Obrázek 10 Poměr mezifázového objemu k objemu částic v závislosti na poměru stran částic a poměru mezifázové tloušťky na velikosti částic [5]	15
Obrázek 11 Postupný proces disperze pomocí smykového namáhání vrstevnatých silikátů v polymerní matrice [7]	26
Obrázek 12 Kvantitativní analýza nanokompozitu vrstveného křemičitanu (zobrazená pomocí transmisní elektronové mikroskopie) s použitím metod analýzy obrázků popsanými Vermogenem pro popis stavu disperze jílu [7]	27
Obrázek 13 Použití reologie taveniny pro demonstrativní vytvoření pevné, geometricky perkolované síťové struktury [7]	28
Obrázek 14 Elektrická vodivost funkcionalizovaných jednovrstevných uhlíkových nanotrubic v polystyrénových kompozitech jako funkce zatížení SWNT. Závislost mocninového zákona na elektrické vodivosti [8]	32
Obrázek 15 Elektrická vodivost kompozitu z vláken polymethylmethakrylátu s 2 %wt uhlíkových jednovrstevných nanotrubic [8]	34
Obrázek 16 Optická a skenovací elektronová mikroskopie kompozitu z SWNT a epoxidu vyrobeného infiltrací sítí volně stojících nanotrubic [8]	36
Obrázek 17 Vliv typu plniva na hmotnostní ztráty v polymethylmethakrylátu a fotografie na konci zkoušek hořlavosti [8]	37
Obrázek 18 Reologické přechody z tekutého chování do pevného chování, jako funkce pro zvýšení zatížení SWNT v polymethylmethakrylátu [8]	39
Obrázek 19 Čtyři kroky odstředivého lití [17]	43
Obrázek 20 Použité přístroje	46
Obrázek 21 Použité chemikálie	47

Obrázek 22 Míchání roztoku v homogenizátoru Yellow Line DI25 basic	50
Obrázek 23 Tloušťka vrstvy vzorek č. 1	52
Obrázek 24 Tloušťka vrstvy vzorek č. 2	52
Obrázek 25 Tloušťka vrstvy vzorek č. 4	53
Obrázek 26 Tloušťka vrstvy vzorek č. 5	53
Obrázek 27 Vzorek č. 1. Optická mikroskopie, zvětšení 20x	54
Obrázek 28 Vzorek č. 4. Optická mikroskopie, zvětšení 20x	55
Obrázek 29 Vzorky 1 až 6	55

13. Seznam tabulek.

Tabulka 1 Interakční zákony pro různé typy částic [7]	23
Tabulka 2 Rozpustnost jednovrstevných uhlíkových nanotrubic při pokojové teplotě. [7]	24