

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Kompozitní materiály s plnivý na bázi polyanilinu**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2012/2013

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub LAŠTOVKA**  
Osobní číslo: **E11N0024P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Název tématu: **Kompozitní materiály s plnivý na bázi polyanilinu**  
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s problematikou kompozitních materiálů s vodivými plnivý
2. Připravte vzorky kompozitů s plnivem na bázi polyanilinu a proveďte charakterizaci jejich elektrických parametrů
3. Popište a zhodnoťte dosažené výsledky



Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Skotheim T. A., Reynolds J. R.: Handbook of conducting polymers: Theory, synthesis, properties, and characterization, CRC Press, 2007
2. Xanthos M.: Functional Fillers for Plastic, Wiley, 2010
3. elektronické zdroje (ScienceDirect, Wiley)

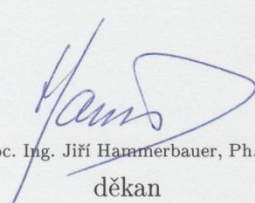
Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Robert Vik**

Katedra technologií a měření

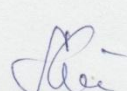
Datum zadání diplomové práce: 15. října 2012

Termín odevzdání diplomové práce: 9. května 2013

  
Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.

děkan



  
Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2012

## **Anotace**

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na kompozitní materiály s plnivý na bázi polyanilinu. Především se jedná o vytvoření kompozitního materiálu a zjištění změny chování v závislosti na obsahu plniva na bázi polyanilinu v polymerní matrici a následné změření sledovaných vlastností. První část práce popisuje teorii spojenou s kompozitními materiály a druhá část se věnuje praktické části od vytvoření vzorku až po jejich měření.

## **Klíčová slova**

Kompozit, kompozitní materiál, polymerní matrice, vodivá plniva, polyanilin, perkolační teorie, vodivé polymery.

## **Abstract**

The master thesis is concerned with the composite materials with fillers based on polyaniline. This work is mainly focused on composite material preparation, changes in its behavior depending on concentration of polyaniline filler and measurement of prepared samples. First part contains theory connected to composite materials and second part is focused on samples preparation and their measurement.

## **Key words**

Composite, composite material, polymer matrix, conductive fillers, polyaniline, percolation theory, conductive polymers.

## **Prohlášení**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Robertu Vikovi, Ph.D. za metodické vedení práce, odborné rady a připomínky. Dále bych rád poděkoval rodině a přátelům za podporu během studia.

## Obsah

Úvod.....	9
Seznam symbolů a zkratk .....	10
1 Kompozitní materiály .....	11
1.1 Polymerní matrice .....	12
1.1.1 Reaktoplastické pryskyřice .....	12
1.1.2 Termoplasty .....	14
1.2 Plniva.....	14
1.2.1 Vláknové kompozity .....	15
1.2.2 Částicové kompozity.....	16
2 Vodivá plniva.....	17
2.1 Saze .....	17
2.2 Kovy.....	17
2.3 Vodivé polymery.....	18
2.3.1 Princip vodivosti .....	18
2.3.2 Dopování polymerů .....	19
2.3.3 Polyanilin .....	21
2.4 Perkolační teorie.....	22
2.5 Perkolace v kompozitech .....	23
3 Polarizační jevy.....	27
3.1 Deformační polarizace .....	27
3.2 Relaxační polarizace .....	28
3.3 Migrační polarizace.....	29
3.4 Polarizace ve stejnosměrném a střídavém poli .....	29
4 Příprava vzorků.....	32
4.1 Příprava polyanilinu .....	32
4.2 Vytvoření pelet.....	32
4.3 Vytvoření polymerního kompozitního materiálu.....	33
5 Měřicí metody.....	35
5.1 Stejnosměrná měření.....	35
5.2 Měření frekvenčních charakteristik.....	36
6 Výsledky a diskuze k měření .....	38
6.1 Měření absorpce a resorpce.....	38
6.2 Měření volt-ampérových charakteristik .....	44
6.3 Chování ve střídavém poli .....	45



7	Závěr .....	55
8	Použitá literatura .....	56

## Úvod

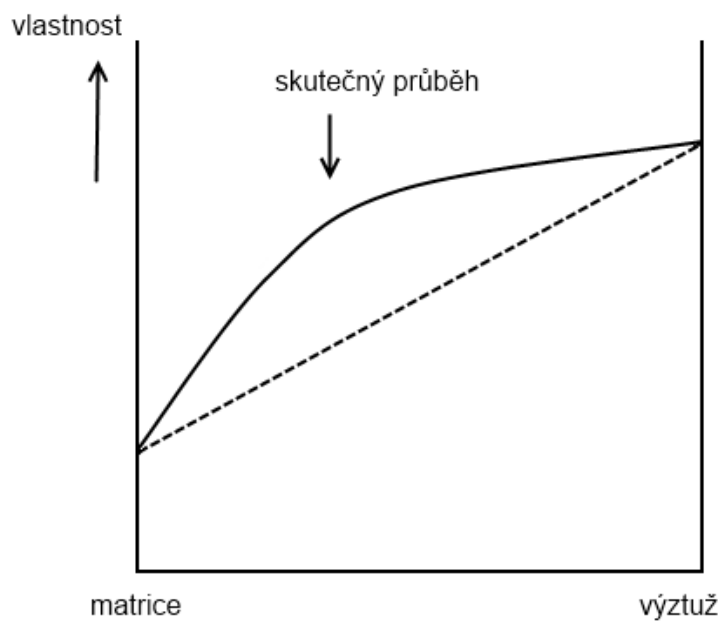
Předkládaná diplomová práce je zaměřena na kompozitní materiály s plnivý na bázi polyanilinu. Diplomová práce je rozdělena do tří částí, kdy první část se zabývá teorií kompozitních materiálů. Nejprve všeobecně o kompozitních materiálech, dále o používaných polymerních matricích, vodivých plnivech a vodivých polymerech, mezi které patří i polyanilin, a nakonec se věnuje i perkolační teorii a polarizačním jevům. Druhá část se zabývá praktickým vytvořením vzorků, které se od sebe odlišují množstvím obsahu polyanilinu v polymerní matrici. Cílem této práce je tedy vytvořit polymerní kompozitní materiál s polyanilinem jako plnivem, připravit vzorky s různou koncentrací polyanilinu v polymerní matrici a ověřit pomocí měření teoretické předpoklady, kterými jsou, jak je uvedeno v první části dosažení perkolačního prahu při určitém množství plniva a zjištění, kde se tento perkolační práh nachází a s tím související změnu chování oproti samostatným materiálům. Ověření probíhá nejprve pomocí měření absorpce a resorpce, dále pak zjištění průběhu V-A charakteristik a následně i frekvenčních měření, při kterých se sleduje paralelní kapacita, ztrátový činitel, fázový posuv a impedance. To vše při různých koncentracích plniva a s následným srovnáním s jednotlivými materiály, kdy samotný metylmetakrylát je připraven dle návodu a stejným postupem jako kompozitní materiál a polyanilin je připraven formou pelety a nakontaktován měděnou folií. Takto změřené materiály jsou porovnány formou grafů. Poslední součástí práce je vytvoření Nyquistových a Cole-Cole diagramů a následně díky znalosti Nyquistových diagramů za pomoci programu ZView sestavit náhradní obvod, který se bude co nejvíce přibližovat vzniklému materiálu.

**Seznam symbolů a zkratek**

HCl	kyselina chlorovodíková
p [%]	pravděpodobnost výskytu
$p_c$ [%]	kritická hodnota (perkolační práh)
PANI	polyanilin
PMMA	Polymethylmetakrylát
M [mol/dm <sup>3</sup> ]	molární koncentrace
t	kritický exponent
UV	ultrafialové
V [%]	objemová koncentrace plniva
$V_c$ [%]	kritický objemový zlomek (perkolační práh)
$\sigma$ [S/cm]	měrná elektrická vodivost
$\sigma_0$ [S/cm]	merná elektrická vodivost plniva
$\rho_m$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	měrný elektrický odpor matrice
$\rho_1$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	měrný elektrický odpor polymeru
$\rho_h$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	měrný elektrický odpor plniva

## 1 Kompozitní materiály

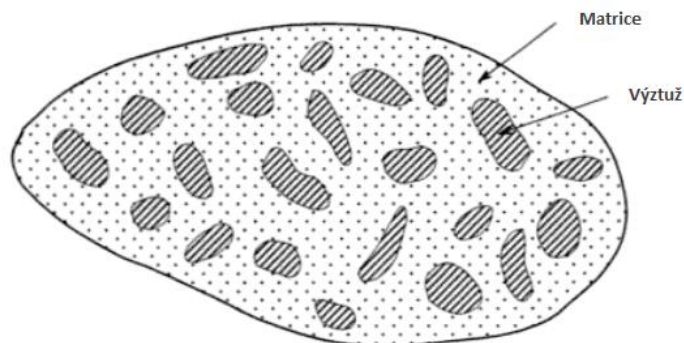
Pro dosažení neustále vzrůstajících nároků na materiály, které nemohl žádný samostatný materiál uspokojit, se začalo využívat kombinace dvou a více materiálů. Touto kombinací materiálů s různými vlastnostmi získáme kompozitní materiál. Kompozitní materiály jsou heterogenní materiály, které jsou složeny ze dvou a více fází a na rozdíl od slitin vznikají jejich mechanickým mísením. Zajímavou vlastností kompozitních materiálů je takzvaný synergismus, kdy kombinací matrice a výztuže získáme úplně nový materiál s vlastnostmi, kterých nelze dosáhnout ani sečtením jednotlivých vlastností použitých materiálů. Při vytváření kompozitů se snažíme o to, aby dosažený synergický efekt byl co nejvyšší a to zejména u vlastností, které jsou pro nás u daného materiálu nejdůležitější. [1, 2]



Obrázek 1. Synergický efekt [2]

Počátkem 60. let 20. století vznikla samostatná vědní disciplína zabývající se kompozitními materiály, ale jejich princip už byl znám mnohem dříve. Například jedním z prvních kompozitních materiálů, které vytvořil člověk je zeď domu z jílu a slámy. Jíl zde plnil roli matrice a sláma tvořila výztuž. Ne vždy kompozitní materiál vzniká jen působením člověka. Jedním takovým přírodním kompozitním materiálem je dřevo. Zde je matrice

tvořena ligninem a jako funkci výztuže plní vlákna celulózy. [2, 3]



Obrázek 2. Kompozitní materiál, převzato z [4].

## 1.1 Polymerní matrice

Materiál, který v kompozitu má spojitou fázi a dává struktuře vzhled, nazýváme matrice. Zároveň také plní ochrannou funkci, kdy chrání vlákna výztuže před prostředím, kterému je kompozit přímo vystaven. V porovnání s vlákny výztuže není tak pevná, ale jejím úkolem není nést zatížení, ale přenést ho na výztuž, držet vlákna výztuže ve správných pozicích a kontrolovat elektrické a chemické vlastnosti. Jedny z nejpoužívanějších matric jsou polymerní matrice, které se dají rozdělit do dvou kategorií – termoplastické a reaktoplastické. Termoplasty jsou polymery, které vlivem teploty měknou, taví se a s ochlazením znovu nabývají původních vlastností. Naproti tomu reaktoplasty nemohou být taveny a znovu navraceny použitím teploty nebo tlaku [5, 6].

### 1.1.1 Reaktoplastické pryskyřice

Reaktoplastické pryskyřice patří mezi nejčastěji užívané při výrobě kompozitů. Dříve se jako matrice kompozitních materiálů používaly jen vyztužené nenasyčené polyesterové a epoxidové pryskyřice. Většinou jsou při normální teplotě v tekutém stavu, a pokud jsou v této formě zpracovávány, tak mají viskozitu v porovnání s termoplasty nižší o několik řádů. Díky tomu se lépe zpracovávají, smáčejí a prosycují vlákna. Další vlastností, kterou se odlišují od termoplastů, jsou nižší teploty při zpracování a z toho plynoucí menší energetické nároky. Pro

získání konečných vlastností je třeba vytvrzení, ke kterému dochází samostatně nebo smícháním se složkami, které jsou nazývány tvrdidla. Mezi tvrdidla patří iniciátory, katalyzátory, urychlovače a další. [7]

**Nenasycené polyestery** vznikají reakcí dikarbonových kyselin, kam patří např. kyseliny ftalové, kumaronové, maleinové nebo anhydridů s glykoly (např. polypropylenglykol). Dle použité složky se dají ovládat některé vlastnosti. Například při použití kyseliny ortoftalové dochází ke zlepšení zpracovatelských vlastností a zvýšení chemické odolnosti a naopak anhydridy kyseliny ftalové jsou používány především díky nízké ceně. Následuje rozpuštění v reaktivním rozpouštědle, kterým obvykle bývá styren. Organické peroxidy tvoří iniciátor síťovací reakce a jako aktivátor je využíván například oktoát kobaltu. Rozmezí doby gelace a doby vytvrzení je ovladatelné volbou vytvrzovacího systému. Při vytvrzování dochází u nemodifikovaných nenasycených polyesterových pryskyřic k velkému smrštění kolem 8%, dále jsou křehké a náchylné na vznik mikrotrhlinek. Zmenšení smrštění a kvalitnějšího povrchu lze dosáhnout za použití směsi pryskyřice s plnivý nebo práškovými termoplasty. Viskozita pryskyřice je nepřímo úměrná podílu reaktivního rozpouštědla, ale se zvětšující viskozitou klesá pevnost a tepelná odolnost matrice. [7, 8]

**Vinylesterové pryskyřice** jsou nenasycené estery epoxidových pryskyřic, které obsahují reaktivní rozpouštědlo, kterým bývá obvykle styren. Dvojná vazba není umístěna jako v případě nenasycených polyesterů v celém molekulovém řetězci, ale pouze na jeho koncích. Tyto dvojně vazby jsou místy, kde dochází k zesíťování a díky jejich umístění jen na koncích jsou houževnatější a mají vyšší chemickou odolnost. Díky jejich vlastnostem se používají zejména v místech, kde dochází k velkému koroznímu namáhání (např. odsiřovací zařízení, pračky, chladicí věže), kdy se využije jejich chemické odolnosti. Kvůli jejich houževnatosti se používají ve formě výlisků pro nosníky nárazníků a jejich vysoké pevnosti se využije u velkých nosných konstrukcí. [7, 8]

**Epoxidové pryskyřice** se vyskytují za normální teploty v kapalném, až pevném stavu, stejně jako přidávané tvrdidlo, které obsahuje v molekule aktivní vodíkové ionty. Všeobecně se epoxidové pryskyřice se vyznačují svými velmi dobrými mechanickými vlastnostmi, velkou rozměrovou stálostí a přilnavostí. Pro konkrétní aplikace je možné dosáhnout určitých vlastností použitím vhodných tvrdidel a přísad. Výsledná směs má nižší viskozitu a tedy horší prosycování vláken, než v případě nenasycených polyesterů. Objemové smrštění, ke kterému dochází převážně v kapalně fázi, je poměrně nízké (2-5 %) a pro jeho vyrovnání se dodatečně dodává pryskyřice. Především jejich velmi dobré mechanické vlastnosti je předurčují pro

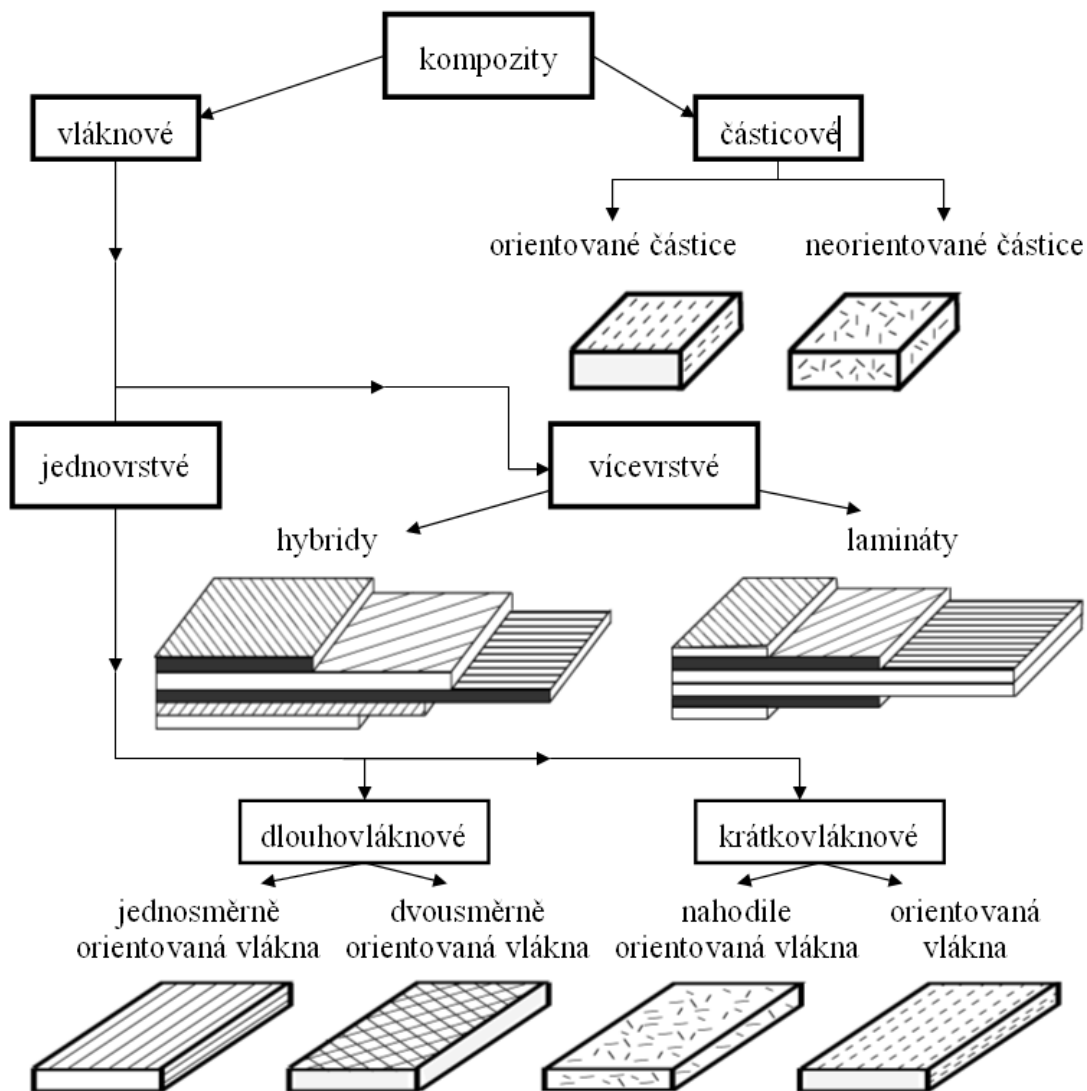
použití jako matrice pro vysokopevnostní vlákna, např. jako uhlíkové kompozity při stavbě letadel. Hlavním omezením v jejich využití je cena, která je až čtyřnásobně vyšší, než u nenasycených polyesterů. [7]

### **1.1.2 Termoplasty**

Oproti reaktoplastům je jejich hlavní výhodou houževnatost a v průběhu jejich zpracování nedochází k chemickému procesu, ale pouze k roztavení a ztuhnutí matrice. K prosycení vláken dochází ve chvíli, kdy je termoplast roztaven a s ohledem na vyšší viskozitu je u tohoto procesu třeba urychlení prosycení působením vnějších sil. Při použití rozpouštědel pro snížení viskozity dochází ke snížení odolnosti proti korozi při napětí. Za normální teploty jsou termoplasty v pevném stavu a do tekutého stavu přechází až při vysokých teplotách (většinou nad 200°C). Jako materiály pro velmi namáhané aplikace jsou vyztuženy skleněnými, nebo uhlíkovými vlákny. Velký podíl na trhu mají termoplasty, které jsou vyztuženy krátkými vlákny kolem 0,2 mm. Mezi hlavní zástupce termoplastů patří polypropylen, polyamid, polyester a polykarbonát. [7]

## **1.2 Plniva**

V případě plniv je možné rozdělit kompozitní materiály na základě formy použitého plniva, jak je znázorněno na obrázku 3. Daly by se tedy rozdělit do dvou velkých skupin na vláknové a částicové. Částicové kompozity lze dále rozdělit do dvou skupin na orientované a neorientované. V případě vláknových kompozitů plní vlákna funkci výztuže a zlepšují mechanické vlastnosti materiálu. Mohou mít formu jednovrstvých vláken, nebo vícevrstvé. Skupinu vícevrstvých tvoří lamináty a hybridy. [9]



Obrázek 3. Rozdělení kompozitních materiálů dle plniv, převzato z [9].

### 1.2.1 Vláknové kompozity

Vlákna použitá do kompozitních materiálů jsou většinou kruhového průřezu o průměru od 100 nanometrů, které bývají označovány jako nanovlákna, do 10 mikrometrů které už se považují za hrubá vlákna. Mezi nepoužívanější druhy vláken patří přírodní vlákna, dále pak vlákna skleněná, uhlíková, plastová, keramická a kovová. [2]

Do skupiny přírodních vláken patří například pavoučí vlákno, které se může pohybovat od průměru 0,02 mikrometrů až do 7 mikrometrů, dále do této skupiny patří například vlákna bavlněná, lněná, jutová, konopná nebo kokosová. Jejich základem je celulóza, která se získává ve formě nanovláken rozvlákněním dřeva. Další skupinou jsou



vlákna skleněná, která bývají využívána nejčastěji v kombinaci s plastovou matricí. V porovnání s ocelí dosahují skleněná vlákna 1/3 jejich tuhosti a tedy jsou v tomto ohledu srovnatelné s hliníkem. Tepelnou vodivost, stejně jako tepelnou roztažnost mají zhruba poloviční ve srovnání s ocelí. Uhlíková vlákna mají v porovnání se skleněnými vlákny desetkrát vyšší tuhost, poloviční hustotu, a pokud se jedná o nejkvalitnější vlákna, tak až stonásobně vyšší cenu. Jsou stabilní a chemicky inertní do 1000°C, případně pokud jsou chráněny proti oxidaci, tak se mez stability posouvá až na 2000°C. V případě plastových vláken je typickým představitelem kevlar, který se vyznačuje záporným koeficientem teplotní roztažnosti, degradací vláken při jejich dlouhodobém zahřívání nad 175°C a jejich degradací vlivem UV záření za přítomnosti kyslíku. Všeobecně plastová vlákna mají středně vysokou pevnost a malou tuhost, ale vynikající měrnou pevnost a měrnou tuhost (měrná pevnost je pevnost vydělená hustotou a měrná tuhost je Yongův modul vydělený hustotou). Keramická vlákna mají vysokou teplotní odolnost a stabilitu, malou tepelnou roztažnost, malou závislost pevnosti na teplotě a používají se především v kompozitech s keramickou matricí pro vysoké teploty. [2]

### **1.2.2 Částicové kompozity**

Částice v kompozitech mohou stejně jako vlákna sloužit pro zlepšení mechanických vlastností, ale jejich hlavní využitím je zlepšení vlastností jako jsou například tepelná odolnost, útlum vibrací nebo elektrická vodivost. Jejich rozložení v matrici by mělo být rovnoměrné, ale při tuhnutí matrice dochází k jejich nežádoucímu shlukování a je tedy třeba použít velmi intenzivní míchání. Pokud jsou použity v matrici tvořené polymerem, tak částice s menšími rozměry, než 10 až 100 nm přicházejí o zpevňující vliv a především jen zvyšují tuhost kompozitu. Dalším využitím částic je zlevnění výsledného materiálu, kdy do polymeru jsou přimíchány částice z prášků, které jsou mnohem levnější než samotný polymer. Konkrétně se v tomto případě jedná o křemen, kaolin, korund a mastek. [2]

## **2 Vodivá plniva**

### **2.1 Saze**

Jedním z vodivých plniv jsou saze, které při použití s nevodivým polymerem vytvářejí vodivý materiál a mají za následek i ovlivnění mechanických a optických vlastností. Saze mohou být vytvořeny například spalováním zemního plynu nebo acetyleny. Skládají se z téměř kulatých primárních částic, které jsou spojeny v agregátu. Vodivost spojení polymerní matrice a plniva tvořeného sazemi závisí na fyzických a chemických vlastnostech použitých sazí, na chemii polymeru a jeho morfologii v pevném stavu a použitém konečném procesu vytvoření kompozitu. Při použití stejné matrice např. HDPE (high-density polyetylen) se pohybuje perkolační práh v závislosti na typu sazí od 8 % až do 62 %. A tedy při obsahu plniva 14% už některé typy dosáhnou svého nejnižšího odporu, zatímco při stejné koncentraci se jiné budou stále chovat jako izolanty. Použití různých polymerních matric ovlivňuje také perkolační práh. Například v případě nekystalického polystyrenu se blíží 8 % a u semikystalického polyetyleny se jedná již o hodnotu 5 %. Zvyšování obsahu plniva (sazí) i nad perkolační práh má za následek snížení mechanických vlastností, které se projevují v závislosti na použité matrici méně nebo více. Aby se tento efekt minimalizoval a zároveň se zachovala vodivost, je snaha využít minimální možné množství sazí, aby se dosáhlo požadované vodivosti. Používají se například u stínění elektrických kabelů, speciálních elektrických součástí automobilů nebo u elektrod palivových článků. Dalším zástupcem uhlíku mezi vodivými plnivý jsou uhlíkové nanotrubky, u kterých je ale problém s disperzí v polymerní matrici. [17, 18]

### **2.2 Kovy**

Dalším zástupcem používaných vodivých plniv jsou kovy, případně pokovená anorganická vlákna. Jako nejčastější kovy pro pokovení se používají nikl a stříbro. Stříbro proto, že má nejvyšší elektrickou a tepelnou vodivost ze všech kovů, nejnižší kontaktní odpor, je stabilní na vzduchu i ve vodě a především i jeho oxidy jsou také vodivé. Tyto vlastnosti stříbro předurčují pro použití pro pokovení vláken, na rozdíl od mědi a hliníku, které jsou levnější a mají také vysokou vodivost, ale jsou limitovány při použití jako elektricky vodivá vlákna tím, že nemají vodivé oxidy, a tedy se na povrchu částic vytváří izolační vrstva. V případě kovových plniv se perkolační práh dá ovlivnit jak použitým materiálem, tak

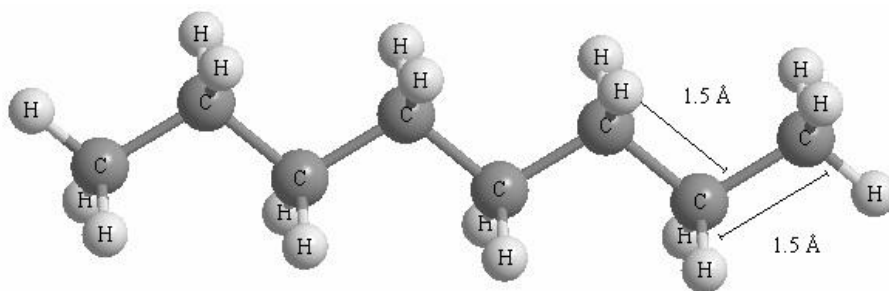
velikostí kovových částic. Při takovémto pokusu bylo zjištěno, že při použití stříbrných částic o velikosti těch polymerních (jako matrice byla použita fenolformaldehydová pryskyřice) se pohybuje kolem 50 % a pokud jsou stříbrné částice menší, než polymerní (PVC), tak se sníží perkolační práh zhruba na 7 %. [17, 19]

## **2.3 Vodivé polymery**

Dříve byly polymery používány jen jako izolanty bez elektrické vodivosti, což se změnilo roku 1970, kdy došlo k objevu vysoké elektrické vodivosti částečně oxidovaných polymerů, za což byli následně roku 2000 oceněni Nobelovou cenou za chemii tři spolupracující vědci – Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid a Hideki Shirakawa [10]. Jednou z prvních představ po zjištění vodivosti polymerů, byla možnost nahrazení kovů jako vodičů, od čehož bylo ale následně upuštěno a vodivost samotná částečně ustoupila jejich schopnosti měnit vodivost v závislosti na prostředí. [12]

### **2.3.1 Princip vodivosti**

Prvním předpokladem vzniku elektrické vodivosti u polymerů je konjugace, což znamená pravidelné střídání jednoduchých a dvojných vazeb v molekulární struktuře. Druhým je přítomnost pohyblivých nosičů náboje, které zprostředkovávají přenos po konjugovaném řetězci. Například v případě polyacetylen, je tenká polyacetylenová vrstva dopovaná parami jodu. Tím dochází k odejmutí elektronu, který je následně přenesen k molekule jodu, čímž dojde k zápornému nabití této molekuly [11]. Na rozdíl od anorganických polovodičů je zapotřebí řádově vyšších koncentrací nutných k ovlivnění elektrických vlastností [12]. Pokud uvažujeme, že každý atom uhlíku má 4 valenční elektrony, které jsou rozděleny mezi s- a p-orbitaly, tak v případě kulově symetrického potenciálu je zaplněn 1s a 2s orbital. Zbývající 2 elektrony jsou v 2p orbitalu. S orbitaly jsou kulově symetrické, zatímco p orbitaly jsou směrové a mají 3 ortogonální složky (px, py, pz). U saturovaných polymerů dochází ke křížení s a p orbitalů (sp<sup>3</sup> hybridizace), kde každý valenční elektron je vázán kovalentní vazbou a nemůže se tedy účastnit elektrického přenosu. Ke křížení dochází půjčením elektronu z 2s orbitalu uhlíku a kombinací s a p vlnových funkcí. [13]



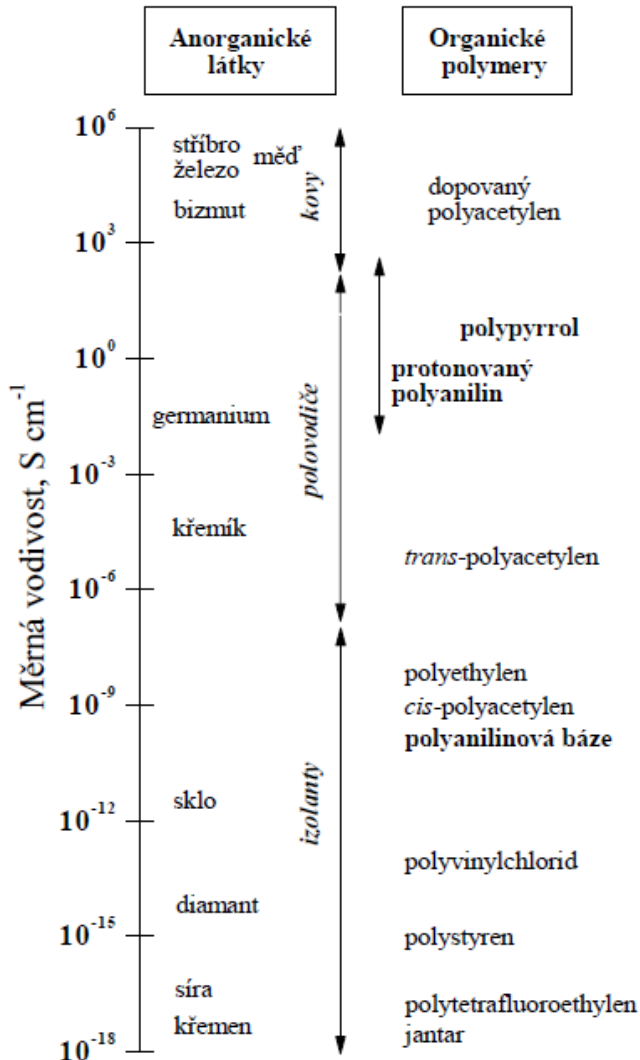
Obrázek 4. Struktura polyetyleny tvořená z křížených  $sp^3$  vazeb bez volných elektronů, převzato z [13].

Na rozdíl od satureovaných polymerů jsou konjugované složeny z šestihranných křížených orbitalů ( $sp^2p_z$ ), kde  $p_z$  orbital je schopen vytvořit  $\pi$  vazbu obsahující uvolněné elektrony. Opět v případě polyacetyleny máme 3  $\sigma$  orbitaly tvořící páteř se dvěma elektrony, které jsou vázány se sousedními atomy uhlíku, třetí váže atom vodíku. Poslední elektron, který je oddělený a nezávislý na třech  $\sigma$  vazbách, leží v  $p_z$  orbitalu.  $\sigma$  elektrony, které vytváří kovalentní vazbu podél páteře polymeru, mají nižší energetickou hladinu než  $\pi$  elektrony (umístěny v  $p_z$  orbitalu). Tento elektron je tedy v podstatě schopný volného pohybu a ve výsledku se tedy materiál chová jako kov. Reálně se chovají jako polovodiče a vyskytují se zde dva pásy. První, který je zaplněn elektrony, se nazývá HOMO (Highest occupied molecular orbitals) a tvoří ekvivalent valenčního pásu. Naproti tomu druhý pás, nazývaný LUMO (Lowest unoccupied molecular orbitals) neobsahuje žádné elektrony a tvoří ekvivalent vodivostního pásu. [13, 14]

### 2.3.2 Dopování polymerů

Aby tyto materiály přešly z neutrálního stavu, kdy se chovají jako polovodiče do stavu, kdy budou tvořit elektrické vodiče, je zapotřebí je dopovat [14]. Dopování může být dvou typů. První je typu n, kde převažují volné elektrony. Druhý typ dopování je typu p, kde převažují díry. [15]

Pokud se podíváme na některé zástupce z polymerních materiálů, které mají bez dopování vodivost menší, než  $10^{-7}$  S/cm, tak zjistíme, že při dopování určitými materiály se



Obrázek 5. Měrné vodivosti jednotlivých materiálů, převzato z [12].

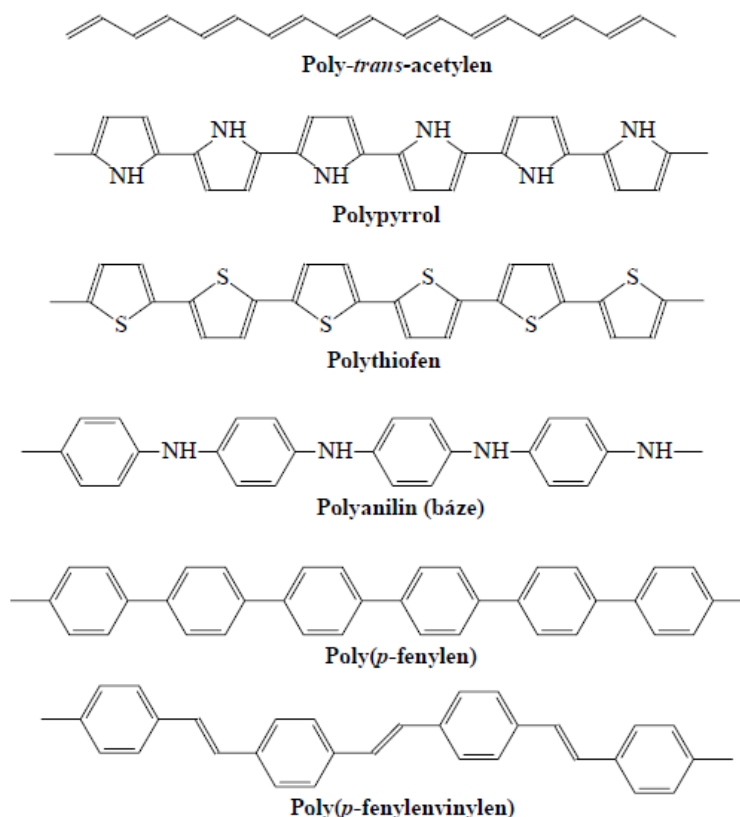
a fotoindukční elektronový přenos. Třetí skupinou je mezifázové dopování pro vytvoření organických FET obvodů a poslední skupinou je elektrochemické dopování s použitím například pro elektrochemické baterie nebo světlo emitující elektrochemické články. [20]

Na Obrázku 6 jsou vyobrazeni někteří ze zástupců vodivých polymerů. Prvním je polyacetylen, u kterého se jedná o nejjednodušší polymerní vazbu s opakováním CH s výjimkou dvou koncových, které jsou CH<sub>3</sub> a u polypyrrolu se jedná o opakování C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NH, což vytváří podobu pětiúhelníku [14]. Dalšími zástupci jsou polythiofen, polyanilin, poly(p-fenylen), poly(p-fenylenvinylem). V dřívějších letech bylo nejvíce pozornosti a publikací

tato hodnota může velmi zvýšit. Například polyacetylen může být dopovaný I<sub>2</sub>, AsF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, K nebo Li, čímž vodivost dosáhne hodnoty 10-10<sup>5</sup> S/cm. V případě polypyrrolu se dopováním pomocí FeCl<sub>3</sub>, Cu (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub> nebo toluensulfonát dosáhne vodivosti 10-10<sup>3</sup> S/cm a u polyanilinu je možnost dopovat ho HCl, HClO<sub>4</sub>, kafrsulfonovou kyselinou, za dosažení vodivosti 10<sup>-1</sup> až 10<sup>2</sup> S/cm. [16]

V závislosti na způsobu dopování lze rozdělit polymery do čtyř skupin. První skupinou jsou chemicky dopované polymery, které se vyznačují svou elektrickou vodivostí a používají se například jako stínění elektromagnetického rušení nebo vodivá vlákna. Další skupinou jsou fotochemicky dopované polymery, které umožnily vznik vysoce výkonných optických materiálů s použitím jako fotovoltaická zařízení

věnováno polyacetylen, ale postupem času se začal projevovat mnohem větší zájem o polypyrrol a zejména polyanilin. [12]

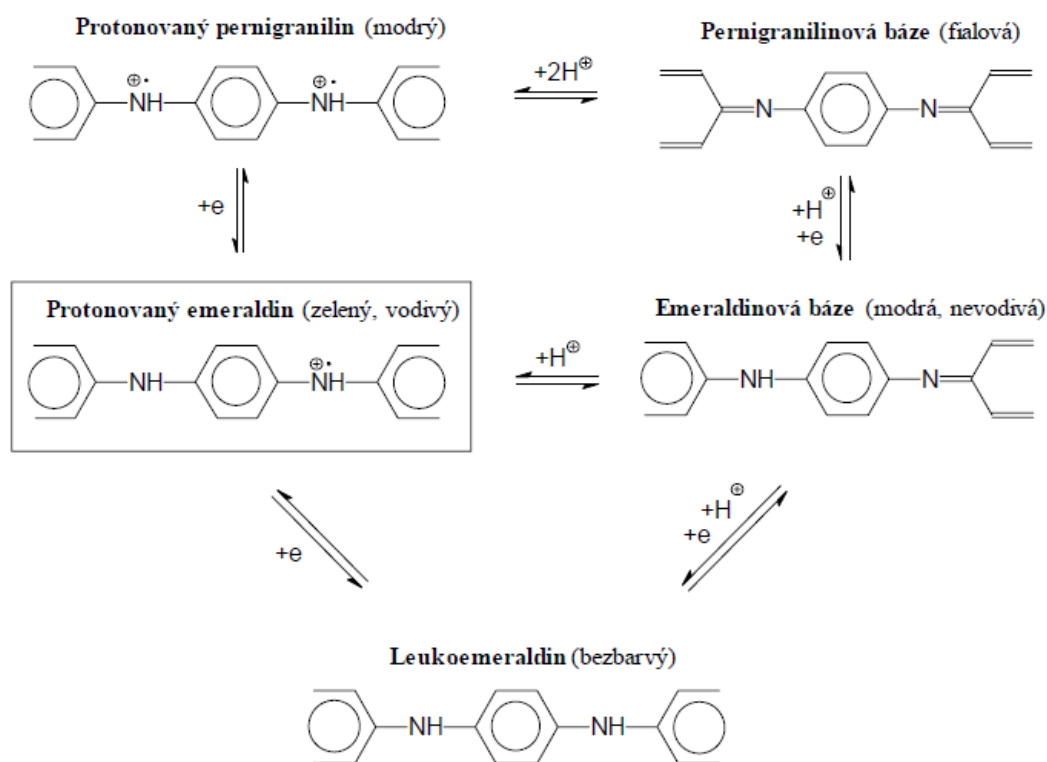


Obrázek 6. Zástupci vodivých polymerů, převzato z [12].

### 2.3.3 Polyanilin

Polyanilin (PANI) patří mezi nejstarší syntetické polymery vyrobené člověkem. Prvně ve formě polyanilinové báze s modrým zbarvením, byl připraven roku 1862. Vzniká oxidací anilinu, který byl získán již roku 1826 jako produkt pyrolytické destilace [12], a tedy není náročný na přípravu, je levný a stabilní. Existuje ve třech formách, které se liší stupněm oxidace. Plně redukovaný polyanilin se nazývá leukoemeraldin, pokud je z jedné poloviny oxidovaný, tak se jedná o emeraldinovou bázi, případně protonovaný emeraldin, a plně oxidovaná je pernigralinová báze. Jediná elektricky vodivá forma polyanilinu je emeraldinová sůl, která se připravuje pomocí oxidační polymerizace anilinu ve vodných roztocích kyselin [20, 21]. Emeraldinová sůl má vodivost na úrovni polovodiče zhruba  $10^0$  S/cm, což je sice nižší vodivost, než mají kovy ( $>10^4$  S/cm), ale zároveň vyšší než mají ostatní obyčejné

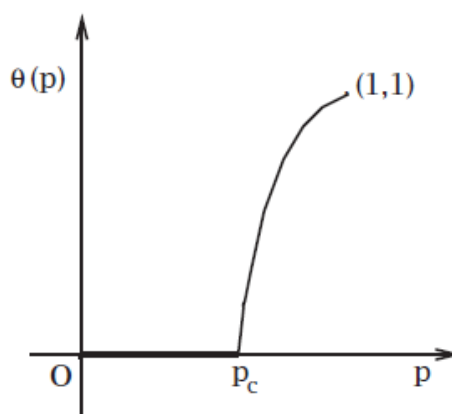
polymery, které se pohybují kolem vodivosti  $10^{-9}$  S/cm a níže. Nevodivou emeraldinovou bázi můžeme znovu získat s použitím zásady, kdy se může jednat třeba o hydroxid amonný. [23]



Obrázek 7. Formy polyanilinu, převzato z [12].

## 2.4 Perkolační teorie

Perkolace popisuje pravděpodobnostní modelu, náhodný systém změny prudce své vlastnosti v určité hodnotě parametru. Tento parametr se nazývá kritická hodnota a značí se  $p_c$  [24]. Na obrázku 8 je znázorněn graf perkolace, kdy do hodnoty  $p_c$  není žádná perkolace a od této hodnoty se jedná o perkolaci. [25]



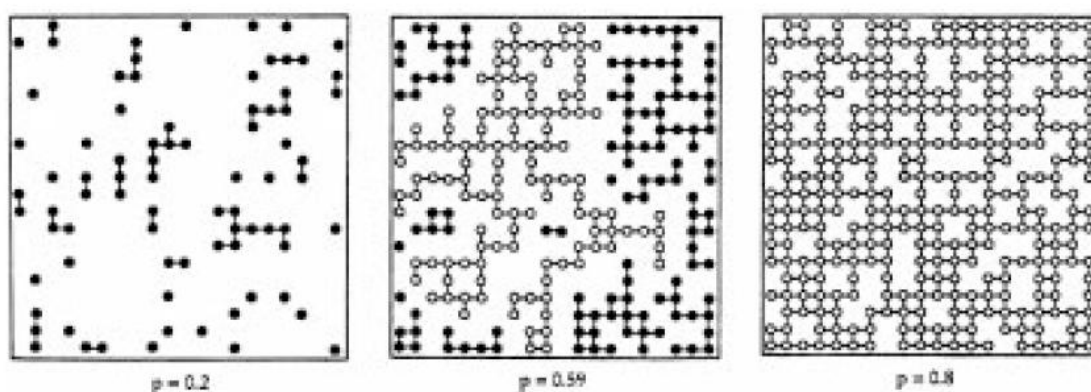
Obrázek 8. Grafické znázornění pravděpodobností, převzato z [24]

Jedním z možných příkladů jak vysvětlit perkolaci je, že si představíme velký porézní kámen ponořený v nádobě vody a zajímá nás, s jakou pravděpodobností je střed kamene vlhký. Na čtvercové mříži volíme parametr  $p$  mezi 0 a 1 a rozhodujeme, zda je hrana otevřena, či ne a tyto hrany tvoří vnitřní cesty kamenem. Perkolační pravděpodobnost značíme  $\theta(p)$  a parametr  $p$  udává, jaký je podíl cest, které jsou dostatečně široké na průchod vody skrz ně. A tedy, pokud je parametr  $p = 0$ , tak zde není žádná vodivá cesta, naproti tomu, pokud je roven 1, tak je každá hrana vodivá a musí zde být nekonečná otevřená cesta [25, 26].

## 2.5 Perkolace v kompozitech

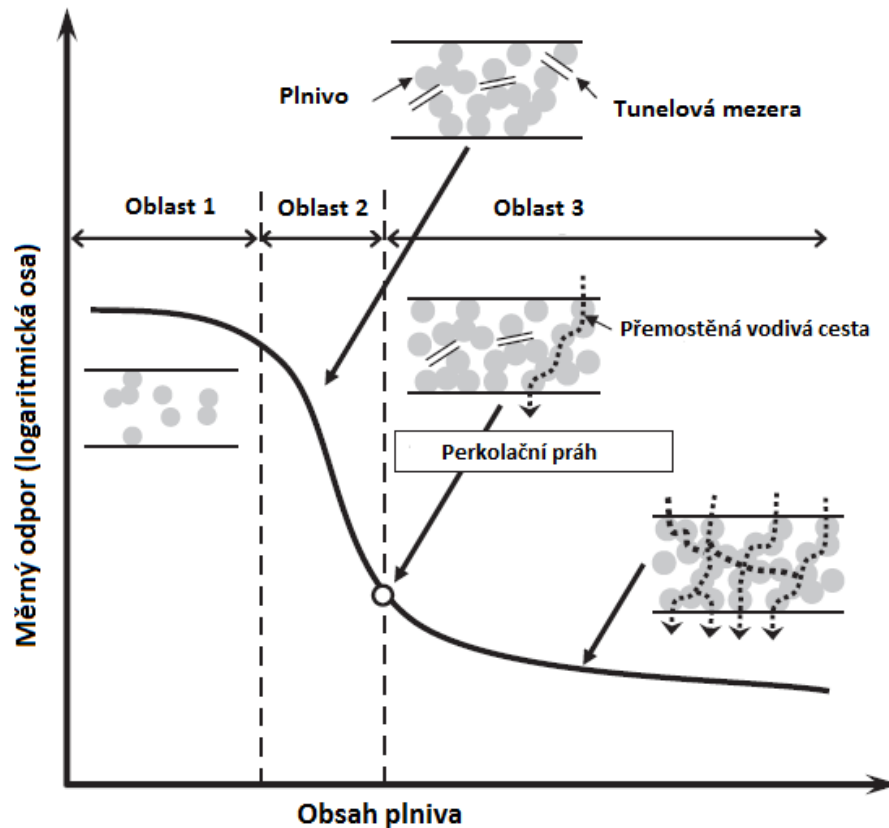
Dalším možným příkladem, popsáním na obrázku 9, vhodným na vysvětlení perkolace je možné využití elektrické vodivosti. Prázdné body s pravděpodobností  $1 - p$  znázorňují izolant a obsazené body s pravděpodobností  $p$  mají funkci elektrického vodiče. Elektrický proud může protékat pouze mezi nejbližšími vodivými místy. Při malých koncentracích  $p$  se celý systém chová jako izolant, protože je málo zaplněných míst, případně se tvoří malé skupiny propojených bodů, které ale nejsou dostatečné k propojení protilehlých stran a tedy jejich vodivému spojení a vytvářejí konečnou skupinu. Naproti tomu při vysokých koncentracích  $p$  se systém chová jako vodič. [27]





Obrázek 9. Perkolace čtvercové mříže pro různé hodnoty koncentrace. Kruhy znázorňují obsazené body - plné kruhy představují konečné skupiny a prázdné představují skupiny nekonečné, které spojují strany, převzato z [27]

Toto platí pro nízké a vysoké koncentrace (např. dle obrázku 5:  $p = 0,2$  a  $0,8$ ). Pro koncentrace mezi nimi musí platit, že existuje taková koncentrace, označovaná jako perkolační práh (případně kritická koncentrace pokud dochází k oddělení dvou různých fází), při které dojde k prvnímu elektricky vodivému propojení stran. Pod touto hodnotou je systém izolantem a nad ní vodičem [27]. U většiny polymerních materiálů z nich získáme vodivé přidáním vodivého plniva a tedy vytvořením kompozitu. Pokud zvyšujeme podíl vodivého plniva, tak pravděpodobnost propojení částic a vzniku vodivého spojení vzrůstá až do kritického objemového zlomku  $V_c$  nebo dosažení perkolačního prahu.



Obrázek 10. Schématické zobrazení perkolační křivky a závislosti měrného odporu na obsahu plniva, převzato z [30].

Kritický objemový zlomek udává kritický objem plniva, při kterém dojde k vodivému spojení stran. Vodivost kompozitu nezávisí pouze na objemu vodivého plniva, ale i na připojitelnosti částic, jejich velikosti, tvaru a poměru stran, kterými je možné ovlivnit perkolační práh. Díky tomu lze dosáhnout vysokých hodnot vodivosti při malém množství plniva, protože například při použití menších částic s větším poměrem stran, se snižuje perkolační práh. Elektrickou vodivost lze zjistit ze vztahu 1,

$$\sigma = \sigma_0(V - V_c)^s \quad (1)$$

kde  $\sigma_0$  značí vodivost plniva,  $V$  je objem plniva,  $V_c$  je objem plniva, při kterém dojde k dosažení perkolačního prahu a velikost exponentu  $s$ , je závislá na počtu dimenzí mřížky [28]. Tento vztah patří mezi statistické perkolační modely, které jsou jedny ze čtyř hlavních vodivostních modelů spolu s termodynamickým, geometrických a strukturně orientovaným.

Statistické obvykle předpokládají pravděpodobnost kontaktu částic uvnitř kompozitu a vztah 1 není úplně přesný. Následovalo tedy zpřesnění, při kterém se využilo tohoto modelu. Jedním z nově vytvořených modelů, které zachovaly stejnou formu, je model, který navrhl McLachlan zobrazený ve vztahu 2.

$$\frac{(1-V)(\rho_m^{\frac{1}{t}} - \rho_h^{\frac{1}{t}})}{\rho_m^{\frac{1}{t}} + (\frac{1-Vc}{Vc})\rho_h^{\frac{1}{t}}} + \frac{V(\rho_m^{\frac{1}{t}} - \rho_l^{\frac{1}{t}})}{\rho_m^{\frac{1}{t}} + (\frac{1-Vc}{Vc})\rho_l^{\frac{1}{t}}} = 0 \quad (2)$$

Kde opět  $V$  značí objemovou koncentraci plniva,  $V_c$  perkolační práh,  $\rho_h$  měrný odpor plniva,  $\rho_l$  měrný odpor polymeru a  $t$  je kritický exponent. Dalším modelem je termodynamický, který se zabývá interakcí mezi polymerní maticí a materiálem plniva, především povrchovým napětím a energií složek. V tomto modelu došlo ke studiu vodivosti v závislosti na objemové koncentraci plniva pro různé polymery takovým způsobem, aby bylo možno zhodnotit vliv ostatních faktorů, jako například povrchové energie plniva a matrice nebo viskozity taveniny na vodivost a díky tomu se došlo k modelu, který zahrnuje závislost perkolace na interakci plniva a matrice spolu s velikostí a množstvím plniva. Geometrický model byl původně určen pro odvození vodivosti slinutých materiálů z vodivých a nevodivých prášků. Nejznámější model patřící do této skupiny byl vytvořen jako dvě rovnice, pro různé objemové koncentrace. První byla pro výpočet perkolačního práhu a druhá pro konec nárůstu vodivosti, ale tyto rovnice se později experimentálně prokázaly jako nepřesné pro určení objemové koncentrace. Až McLachlan představil model předpovídající vodivost pro široký rozsah systémů, který je přesný a platí pro všechny objemové koncentrace, když bere vodivost směsi jako funkci vodivostí, objemových množství a parametrů závislých na velikosti a tvaru částic. Posledním je strukturně orientovaný model zaměřený na koncový kompozit, protože díky různým technikám zpracování se může finální produkt velmi lišit, což má za následek odlišné vodivosti a perkolační koncentrace. [29]

### 3 Polarizační jevy

K polarizačním jevům dochází u dielektrických materiálů po jejich vložení do elektrického pole. Vlivem existence elektrického pole dojde k pružnému posunu nosičů náboje v závislosti na přiloženém poli (kladné ve směru pole a záporné v opačném). Buď může dojít v dielektriku ke vzniku nových (indukovaných) dipólových momentů, nebo k orientaci již existujících. Ke vzniku indukovaného dipólu dochází posuvem původně překrývaných těžišť kladných a záporných nosičů. Po odstranění pole, které tento posun zapříčinilo, indukovaný dipól zaniká. Naproti tomu, pokud jsou v dielektriku již přítomny pevné dipólové momenty, tak působením pole nedojde ke vzniku nových, ale k orientaci stávajících ve směru pole a částečné změně jejich velikosti. V závislosti na silách, kterými jsou nosiče elektrického náboje, které se podílejí na polarizaci vázány, je možné polarizace rozdělit do tří skupin – deformační, relaxační a migrační. Někdy dochází k polarizaci i bez působení vnějšího pole jako například u polarizace piezoelektrické, které jsou způsobeny mechanickým namáháním piezoelektrik. [31, 32]

#### 3.1 Deformační polarizace

V případě deformační polarizace se jedná o bezztrátovou polarizaci, při níž dochází k vychýlení silně vázaných nosičů elektrického náboje. Obvykle se jedná o elektrony, ionty nebo stálé dipóly. Posun bývá pouze na malé vzdálenosti, například v případě elektronové polarizace se jedná o vzdálenost menší, než jsou rozměry atomu. K ustálení u deformační polarizace dochází velmi rychle, stejně tak rychlý je návrat nosičů do původních poloh. [31]

Elektronová polarizace znamená, že atom se bez působení vnějšího elektrického chová navenek neutrálně a těžiště kladného i záporného náboje se nachází ve stejném bodě, kde dochází tedy k jejich překrytí. V tuto chvíli atom není polarizovaný, a tedy nemá ani dipólový moment. Po připojení elektrického pole dojde k jejich vzájemnému posuvu a díky tomu vznikne indukovaný dipólový moment. Vzdálenost, o kterou se těžiště rozestoupí, závisí na rovnováze síly, kterou způsobí lokální elektrické pole a síly, kterou jsou elektrony vázány k jádru. Tato vzdálenost nepřesahuje rozměry atomu. Velikost dipólového momentu je dána velikostí lokálního pole a schopností atomu se polarizovat a po odstranění pole tento dipólový moment zaniká. Rychlost ustálení se u elektronové polarizace pohybuje řádově  $10^{-16}$  až  $10^{-13}$  s a nedochází ke ztrátám energie. K této polarizaci dochází vždy bez ohledu na látku, či její

skupenství. [31, 32]

Iontová polarizace se odlišuje od elektronové tím, že existují určité dipólové momenty i bez působení vnějšího pole. Tyto dipólové momenty vznikají díky existenci iontové krystalové mřížky, kterou je dielektrikum tvořeno. V jejích uzlech se střídají kladné a záporné ionty, na které působí velké vazební síly. Připojením vnějšího elektrického pole dojde k pružnému posuvu iontů a změně velikosti jednotlivých dipólů. K této polarizaci nemusí docházet pouze u látek s iontovou vazbou. Pokud se mezi iontovou a kovalentní vazbou vyskytuje určitá přechodná vazba, dochází také k iontové polarizaci, která ale bývá označována jako atomová. Stejně jako v případě elektronové se jedná a o bezeztrátovou polarizaci, ale s delší dobou ustálení ( $10^{-13}$  až  $10^{-12}$  s). [31, 32]

Poslední polarizací, která patří mezi deformační, je polarizace pružně vázaných dipólových momentů. K této polarizaci dochází, pokud jsou molekuly vázány silnými pružnými silami, které dovolí pouze malé posuvy. Doba ustálení se pohybuje ve stejném rozsahu jako u iontové polarizace a stejně tak je bezeztrátová. [31]

### 3.2 Relaxační polarizace

Pokud dojde k posuvu slabě vázaných nosičů, jedná se o polarizaci relaxační. Například se jedná o molekuly plyných a kapalných dielektrik, ve kterých jsou ale ionty vázány silně a v případě pevných látek bývá výskyt slabě vázaných iontů a elektronů především v blízkosti defektů krystalické struktury. Po přiložení elektrického pole dochází ke změně původně chaotického tepelného pohybu a některé polohy nosičů se stanou energeticky výhodnějšími, čímž vniká asymetrie a dielektrikum získá dipólový moment. K polarizaci dielektrika nedochází okamžitě po připojení elektrického pole jako v případě deformačních polarizací, ale jedná se o jev, který je časově proměnný a silně závislý na okolních podmínkách. Relaxační polarizace mají časový průběh odpovídající exponenciále, který je definovaný časovou konstantou jinak též označovanou jako relaxační doba. Po odpojení elektrického pole dochází vlivem teploty k pozvolnému návratu nosičů do původních pozic, které jsou vzdálenější než u deformačních polarizací. Zároveň u tohoto typu polarizací, mezi které patří relaxační polarizace iontová a relaxační polarizace dipólová, dochází ke ztrátám. [31]

U iontové relaxační polarizace se vychází z předpokladu toho, že iont má dvě, nebo i více rovnovážných poloh s různou energií. Díky své tepelné energii dochází ke kmitání iontu

v některé z těchto poloh. Mezi těmito polohami je stejně vysoká potenciálová bariéra, která je odděluje a pro pohyb mezi nimi je třeba, aby nosiče svým tepelným pohybem dosáhli kinetické energie alespoň stejně velké, jako je výška bariéry. Po připojení elektrického pole dochází ke změně rovnovážných poloh vůči bariéře (změní se hloubka polohy), která je nezávislá na hodnotě pole. Tak dochází k tomu, že k pohybu z jedné polohy do druhé je možné snáze překonat bariéru, než při pohybu opačným směrem, a proto se pohyb nosičů tímto směrem stane pravděpodobnější. Tento pohyb nosičů probíhá rychlostí, kterou udává relaxační doba a má exponenciální průběh, až do dosažení ustálené hodnoty. Díky tomu postupně dochází k nerovnoměrnému rozložení nosičů a vzniku dipólového momentu. Tato polarizace je silně tepelně závislá a zároveň z důvodu delšího ustálení i frekvenčně závislá. [31, 32]

S Dipólovou relaxační polarizací se lze setkat u polárních látek, kde jsou dipólové molekuly vázány velmi slabě, dokonce někdy jsou i volné. Bez působení elektrického pole je rozložení v látce i natočení dipólů chaotické a navenek nemá dipólový moment. Po přiložení elektrického pole dochází k natočení dipólů ve směru pole. Stejně jako v předchozím případě je polarizace silně tepelně závislá a ztrátová. [31]

### **3.3 Migrační polarizace**

V případě migrační polarizace se účastní polarizačních jevů i volné nosiče elektrického náboje, nebo k polarizaci dochází vznikajícím prostorovým nábojem. Pro vznik prostorového náboje v dielektriku je zapotřebí volných nosičů a přítomnost nehomogenit. Tyto nehomogenity mohou být tvořeny bublinkami, nečistotami, prasklinami a všeobecně se jedná o oblast, která má jiné vlastnosti (např. vodivost a permitivitu) než základní dielektrikum, kde se po přiložení elektrického pole zachycují volné nosiče a způsobují tak polarizaci. [31]

### **3.4 Polarizace ve stejnosměrném a střídavém poli**

Během polarizace ve stejnosměrném poli se k matematickému popisu používá relativní permitivity, v tomto případě označované jako statické. Složitost matematického modelu závisí na skupenství dielektrika, kdy u plyných dielektrik je nejsnazší popis chování.

U kapalných dielektrik už dochází k neplatnosti některých předpokladů, které se využívají u plyných. A u pevných lze nějakým způsobem popsat jen nepolární dielektrika, u kterých se vyskytuje pouze deformační polarizace. Pro popis chování ostatních pevných dielektrik není znám žádný teoretický model. [31]

Ve střídavém poli vzniká naprosto odlišná situace. Zde se setkáme s frekvenčně závislou komplexní relativní permitivitou.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad (3)$$

Reálná část této permitivity je tvořena vlastní relativní permitivitou dielektrika a udává nám míru kapacitního charakteru dielektrika.

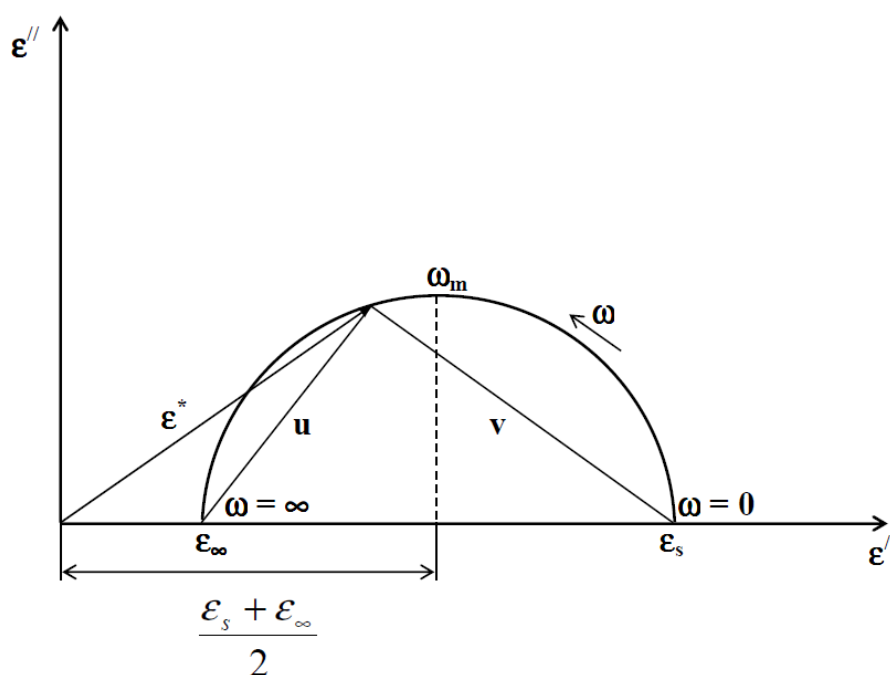
$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0} \quad (4)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{S}{d} \quad (5)$$

Imaginární složka bývá označovaná jako ztrátové číslo a vyjadřuje míru ztrát v dielektriku působením střídavého pole.

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta \quad (6)$$

To ale neplatí u nepolárních dielektrik, které mají pouze reálnou část, která není frekvenčně závislá. V případě polárních dielektrik se setkáváme s pojmem dielektrická relaxace, protože nestíhají reagovat na skokové změny elektrického pole, ale vzniká zde určité zpoždění. Pro slabě polární kapalná dielektrika odvodil Debye rovnice, které respektují jen jedinou relaxační dobu a platí jen pro jeden mechanismus polarizace. Z těchto rovnic vycházeli K. S. Cole a R. H. Cole, kteří díky nim vytvořili kruhový diagram vyjadřující závislost imaginární části komplexní permitivity na reálné.



Obrázek 11. Cole-Cole diagram pro jednu relaxační dobu, převzato z [33]

Na obrázku 11 je vyobrazen ideální Cole-Cole diagram, který vychází z předpokladu jednoho polarizačního mechanismu a jediné relaxační doby. Reálně dochází k odlišné situaci, kdy se vyskytují různé relaxační doby a výsledná komplexní relativní permitivita je dána jejich superpozicí. [31, 32, 33]



## 4 Příprava vzorků

### 4.1 Příprava polyanilinu

K přípravě polyanilinu bylo využito návodu, který uvádí RNDr. Jaroslav Stejskal, CSc. ve své práci *Polyanilin: vodivý polymer* [12]. Polyanilin (PANI) byl připraven oxidací anilin hydrochloridu pomocí peroxydvojsíranu amonného. Pro dosažení dostatečného množství PANI na výrobu všech vzorků bylo zapotřebí čtyřnásobného množství, než bylo uvedeno v tomto návodu. Jednalo se o 10,36 g anilin hydrochloridu, který byl rozpuštěn v 200 ml vody a oddělené rozpuštění 22,84 g peroxydvojsíranu amonného ve stejném množství vody. Následně byly tyto roztoky smíseny a po dobu 10 min míchány na elektromagnetické míchačce. Poté byla vzniklá suspenze ponechána polymerovat do druhého dne. Vše probíhalo při laboratorní teplotě. K filtraci byl využit podtlakový filtrační systém. Nejprve byla profiltrovaná odstátá směs, která byla následně propláchnuta 250 ml 1M HCl pro odstranění vedlejších produktů oxidace a zajištění protonového dopování. Následně byla směs propláchnuta ještě 200 ml acetonu pro odstranění oligomerů (nezpolymerizovaných monomerů) anilinu. V případě HCl a acetonu se jednalo o množství využitě na jednu dávku, které byly celkem čtyři. Potřebných 1000 ml 1M HCl bylo namícháno z 36 % HCl, které bylo třeba 86 ml, zbylých 914 ml tvořila voda. Po promytí směsi byly filtry vyndány a sušeny po dobu 24 h ve vakuu při 50 °C. Tímto postupem bylo získáno 8,59 g polyanilinu a tedy se jednalo o téměř 83 % výtěžek. Rozdíl oproti teoreticky udávaným 100 % nejspíše vznikl během filtrace, respektive při seškrabávání polyanilinu z filtračního papíru po sušení.

### 4.2 Vytvoření pelet

Pro zjištění vodivosti samotného polyanilinu byly vytvořeny 3 vzorky pelet. Vždy bylo odváženo 0,1 g polyanilinu a následně umístěno do přípravku pro lisování pelet, který měl lisovací trny opatřeny folií, která se během zatížení silou 30 kN po dobu 10 minut, přitiskla na materiál a bylo jí třeba následně odstranit. Po jejím odstranění byla peleta nakontaktovaná pomocí měděné folie (0,5 cm x 0,5 cm) a pomocí další folie byl na vzniklý kontakt uchycen měděný drát. Všechny vzorky připraveny touto metodou, měly shodně 14 mm průměr při tloušťce 0,5 mm. Měření vodivosti bylo provedeno pomocí přístroje DMM KEITHLEY 2010. S využitím dvoubodové metody byl zjištěn odpor jednotlivých vzorků 128,

142 a 155 ohmů. Po přepočtení na vodivosti měly tyto vzorky tedy vodivosti  $1,56 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,41 \cdot 10^{-3}$  a  $1,29 \cdot 10^{-3}$  S/cm.

### **4.3 Vytvoření polymerního kompozitního materiálu**

Jako matrice pro polymerní kompozitní materiál byl využit produkt VariKleer od společnosti Buehler (dvousložková metylmetakrylátová licí pryskyřice) a jako plnivo polyanilin. Samotná příprava vzorku probíhala smícháním polyanilinu a práškové složky metylmetakrylátu. Po jejich pečlivém rozmíchání došlo k přidání kapalné složky, kdy výrobcem byl uveden poměr míchání 2 díly prášku na 1 díly tekutiny, což se dařilo dodržet jen u nižších koncentrací PANI. Výsledná směs byla přelita do silikonové formy, ve které byla pod tlakem v rozmezí 2 – 2,5 bar vytvrzena. Doba vytvrzování se lišila v závislosti na koncentraci plniva v metylmetakrylátové matrici. Při vyšších koncentracích plniva bylo zapotřebí více kapalné složky a možná i díky tomu docházelo k problému při vytvrzení materiálu a při pokusech o vytvrzení za zvýšené teploty byl výsledný materiál velmi porézní. Po vytvrzení byl materiál dolit po okraj formy metylmetakrylátem (pro lepší uchycení na řezačce) a po jeho vytvrzení rozřezán na jednotlivé vzorky o tloušťce kolem 1,1 mm. Tímto postupem bylo dosaženo koncentrací 0,9 hm.%, 1,9 hm.%, 3,7 hm.%, 4,8 hm.%, 5,7 hm.% a 6,5 hm.%. Například první vzorek (0,9%) byl připraven pomocí 0,1 g PANI a smíchaného s 9,9 g práškové složky a následně přidáním 5 g kapalné složky. Po vytvrzení měl výsledný materiál hmotnost 11,2 g, čímž se dostáváme po zaokrouhlení na 0,9 hm.%. Naproti tomu při snaze o připravení vzorku s 6,5 hm.% bylo již zapotřebí větší množství kapalné složky a materiál vznikl smísením 1 g PANI, 9 g práškové složky a 8,2 g složky kapalné. Hmotnost v tomto případě byla 15,5 g a po přepočtu a zaokrouhlení byla výsledná koncentrací PANI v metylmetakrylátu 6,5 hm.%. Při pokusech o vytvoření vyšších koncentrací, jak již bylo zmíněno, vznikal porézní materiál, který by nebylo možné měřit.

PANI [g]	Prášková složka [g]	Kapalná složka [g]	Celková hmotnost [g]	hm.% PANI v kompozitu
0,1	9,9	5	11,2	0,9
0,25	9,75	5,8	13,48	1,9
0,5	9,5	6,5	13,5	3,7
0,65	9,35	5,8	13,7	4,8
0,8	9,2	6	14	5,7
1	9	8,2	15,5	6,5

Tabulka 1. Přehled jednotlivých složek použitých k přípravě vzorků. Jejich výsledná hmotnost a přepočet na hm.%



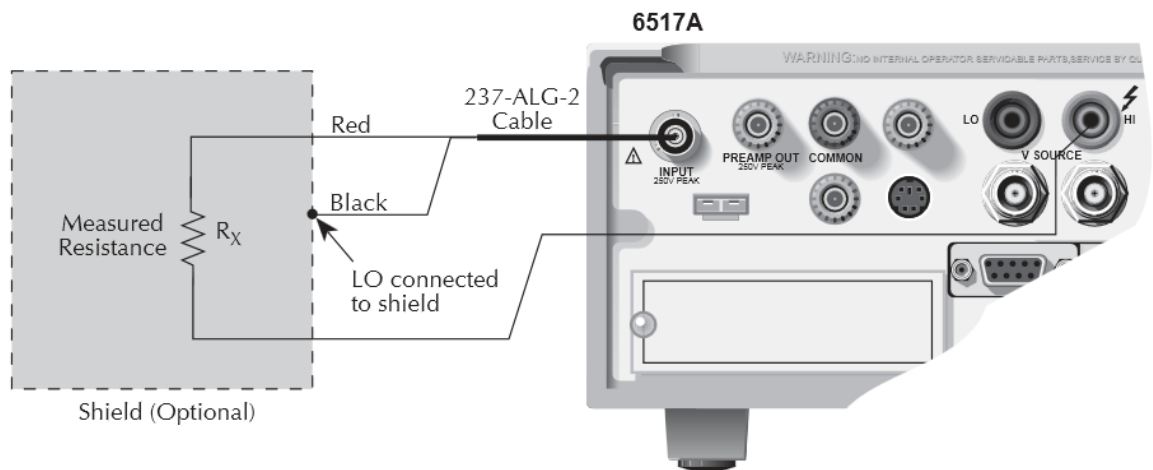
Obrázek 12. V levé části zobrazení 3 označených vzorků a materiál ve formě válce, ze kterého byly nařezány, a v pravé části je vyobrazena silikonová forma, která byla použita na odlití vzorků.

## 5 Měřicí metody

Kompozitní materiál pro zjištění jeho elektrických vlastností byl proměřen pomocí frekvenčních měření, dále pak byly sledovány absorpční a resorpční charakteristiky a volt-ampérové charakteristiky.

### 5.1 Stejnoseměrná měření

Prvním ze stejnosměrných měření bylo měření absorpčních a resorpčních charakteristik. Všechny měřené vzorky byly umístěny do zkratovací knížky po dobu 24 hodin, aby se předešlo zkreslení měření z důvodu neúplného vybití vzorků. Při měření byl měřicí přístroj nastaven a ovládán pomocí počítačového programu, který zároveň i zaznamenával hodnoty každou vteřinu. Pomocí tohoto programu docházelo nejprve k vybíjení vzorku po dobu 1 minuty, dále pak k měření absorpce při napětí 500 V po dobu 10 minut a resorpce po dobu 3 minut. K tomuto měření byl využit elektrometr Keithley 6517A společně s tříelektrodovým systémem.



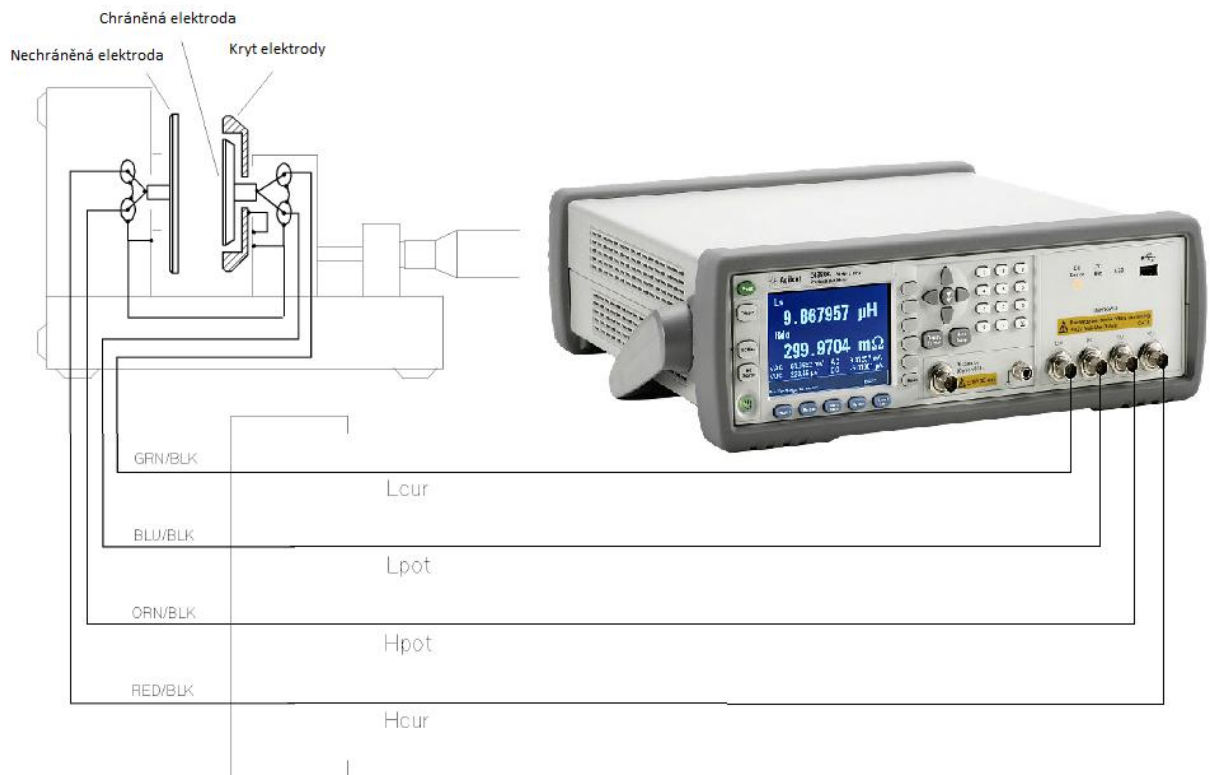
Obrázek 13. Schéma zapojení měřeného vzorku k měřicímu přístroji Keithley 6517A, převzato z [37]

Druhým stejnosměrným měřením již na stříbrem kontaktovaných vzorcích bylo měření V-A charakteristiky za pomoci měřicího přístroje Keithley 6517A při shodném zapojení jako v případě měření absorpce a resorpce, jen s těmi rozdíly, že hodnoty nebyly zaznamenávány za pomoci počítače a vzorky byly připojeny přímo k měřicímu přístroji.

Všechny vzorky byly proměřeny v rozsahu napětí od 100 V do 1000 V a hodnota proudu byla odečtena vždy po 10 vteřinách, kdy už odezněl nabíjecí proud.

## 5.2 Měření frekvenčních charakteristik

Při frekvenčním měření výsledného kompozitního materiálu byly sledovány frekvenční závislosti impedance, fázového posuvu, paralelní kapacity a ztrátového činitele. Měřený vzorek byl umístěn do elektrodového systému Agilent 16451B. Pro měření vzorků byla využita metoda kontaktního měření, kdy měřící elektrody přímo doléhaly na měřený materiál. Samotné měření probíhalo pomocí přístroje Agilent E4980A Precision LCR meter, který byl schopen proměřit vzorek ve frekvenčním rozsahu od 1 kHz do 2 MHz, který byl připojen k počítači, a naměřené hodnoty byly přímo zaznamenávány do programu MS Excel.



Obrázek 14. Schéma připojení elektrodového systému Agilent 16451B (levá horní část) k měřicímu přístroji Agilent E4980A (vyobrazen v pravé části), převzato z [35, 36].

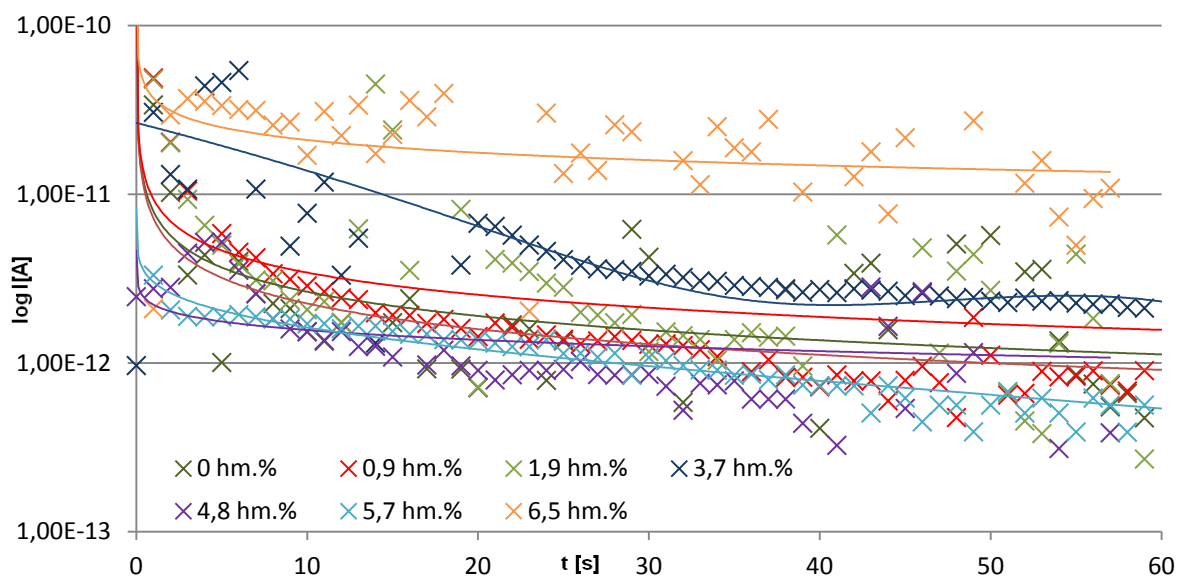
Po změření vzorků ve frekvenčním rozsahu od 1 kHz do 2 MHz bylo přistoupeno k druhému frekvenčnímu měření pomocí přístroje Agilent RF LCR metr 4287A, který je schopen měřit

v rozsahu 1 MHz – 3 GHz. Zde z důvodu vysokých frekvencí byl využit jiný elektroodový systém, a to Agilent 16093B. Aby bylo možné měřené vzorky upnout do tohoto elektroodového systému bylo zapotřebí je nakontaktovat, k čemuž došlo pomocí dvousložkové stříbrné pasty EPO-TEK H20S, která byla namíchána z dvou složek. Po jejich smísení v poměru 1:1 a konkrétně tedy 0,1 g každé části a nanesení na materiál bylo zapotřebí je dát do pece, aby došlo k jejímu vytvrzení. Aby byl co nejmenší dopad na měřené vzorky, bylo zvoleno vytvrzování při teplotě 80 °C po dobu 90 minut. I přes zvolení nejnižší možné doporučené teploty došlo k lehkému zkroucení některých vzorků. Všechny vzorky byly následně opatřeny měděným drátkem, který byl ke stříbrnému kontaktu upevněn pomocí měděné folie. Takto nakontaktovaný materiál byl následně upnut do elektroodového systému a měřen v rozsahu 1 MHz – 600 MHz.

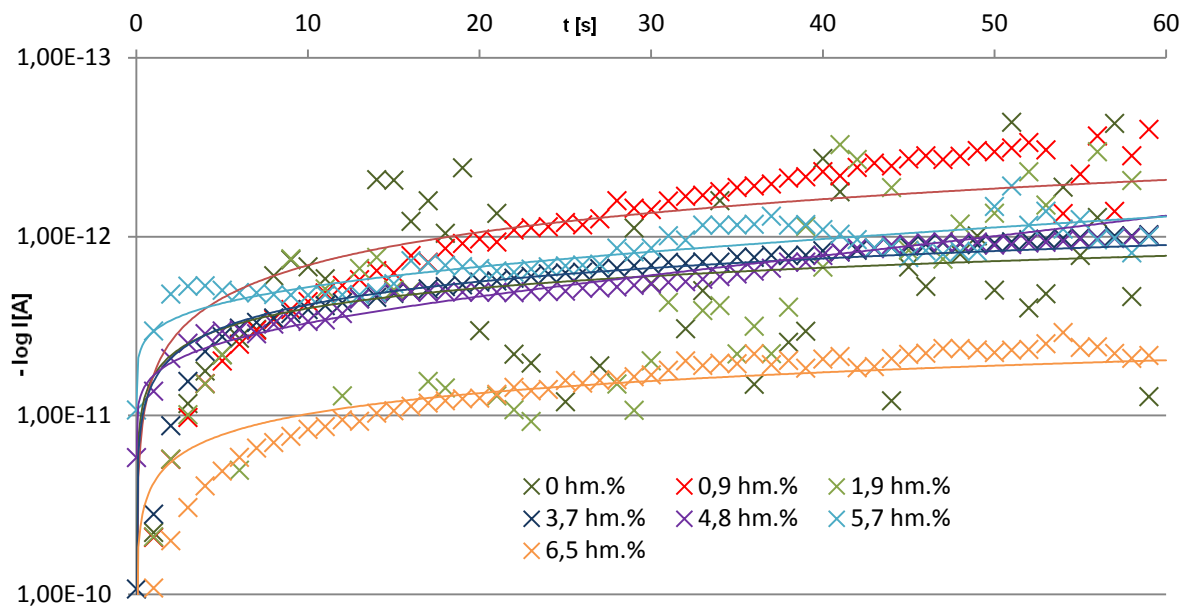
## 6 Výsledky a diskuze k měření

Tato část práce je zaměřena na grafické vyjádření naměřených hodnot a diskuze k nim. Všechny tabulky obsahující naměřené hodnoty jsou uvedeny pouze jako součást práce na příloženém CD, stejně jako v této práci nejsou uvedeny všechny grafy, ale pro lepší přehlednost od každé varianty vždy jen jeden vzorek, protože ostatní vykazovaly obdobné chování.

### 6.1 Měření absorpce a resorpce

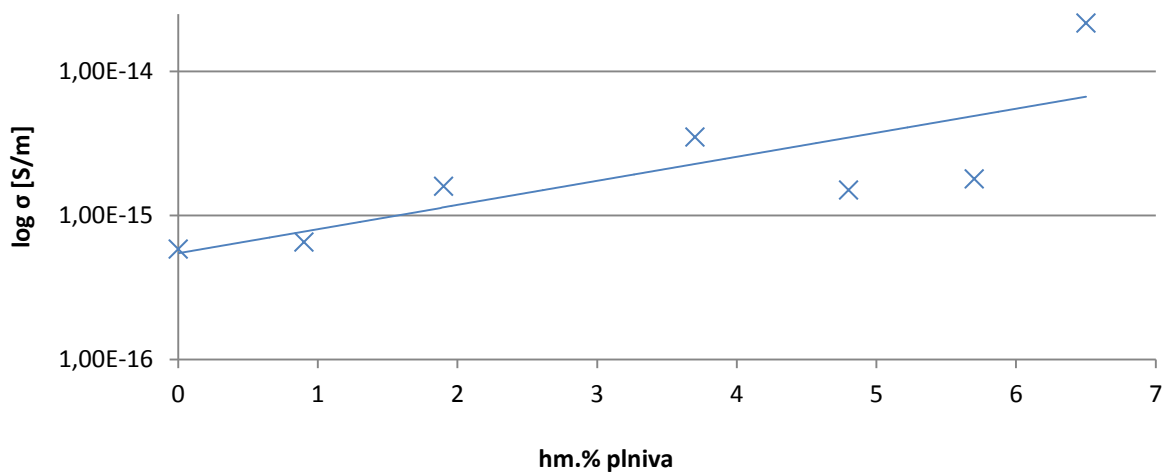


Obrázek 15. Grafické znázornění zaznamenaného průběhu absorpce



Obrázek 16. Grafické znázornění naměřených hodnot resorpce

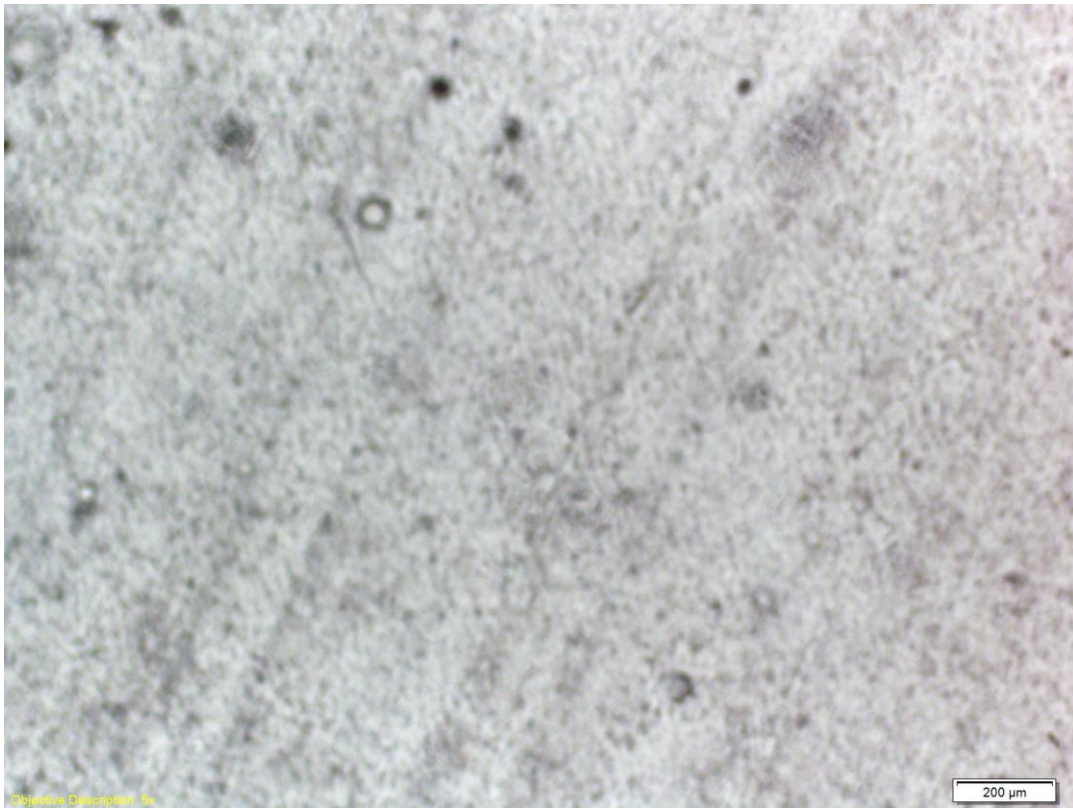
Na obrázcích 15 a 16 je vyobrazena pouze první měřená minuta, během které již došlo k ustálení hodnot proudu. Z těchto obrázků lze vyvodit, že s použitým plnivem nebylo v kompozitu s PMMA matricí dosaženo perkolačního prahu. Z prvního grafu je viditelné, že při napětí 500 V, při kterém byly tyto měření provedeny, nedošlo vlivem PANI plniva k rapidnímu nárůstu vodivosti a vzorky se chovají stále jako izolanty, ale měřené proudy se pohybují v rozmezí dvou řádů v závislosti na koncentraci plniva. Z resorpčních charakteristik lze vyvodit, že čas, za který poklesne proud po odpojení napětí je velmi krátký a pro všechny vzorky téměř totožný, vyjma vzorku s 6,5 hm.% plniva, u kterého byl čas poklesu proudu k nulové hodnotě výrazně delší.



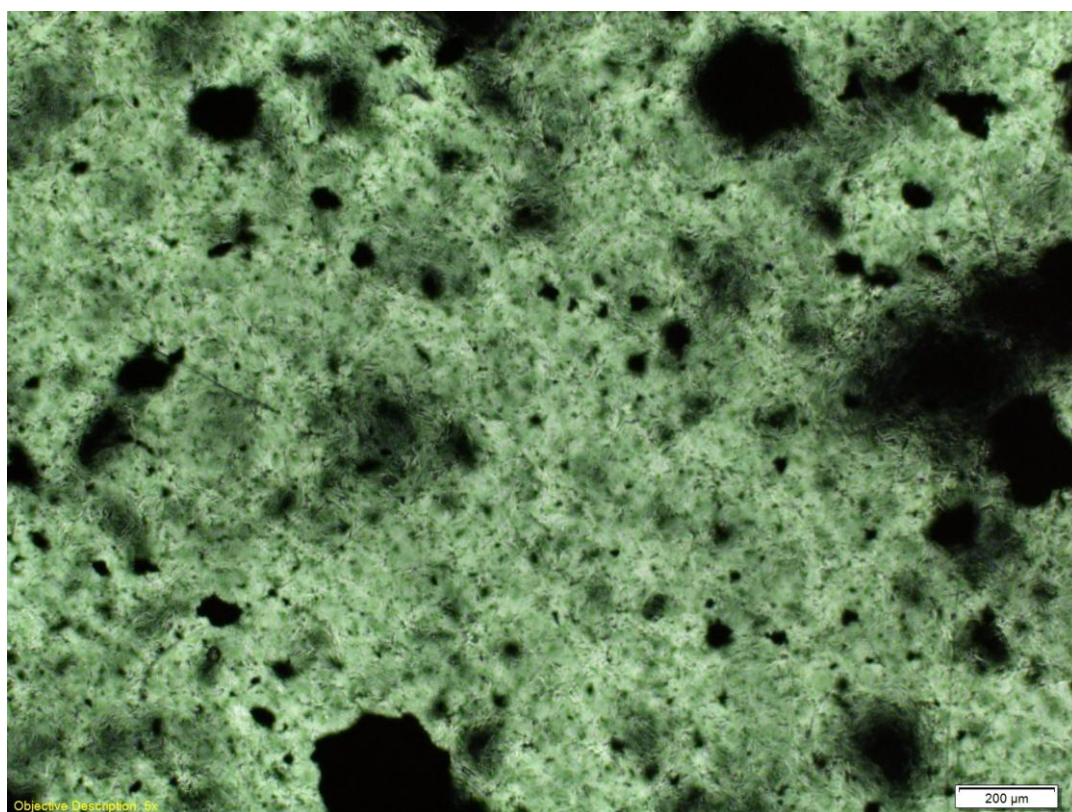
Obrázek 17. Vodivostní charakteristika PANI-PMMA kompozitu



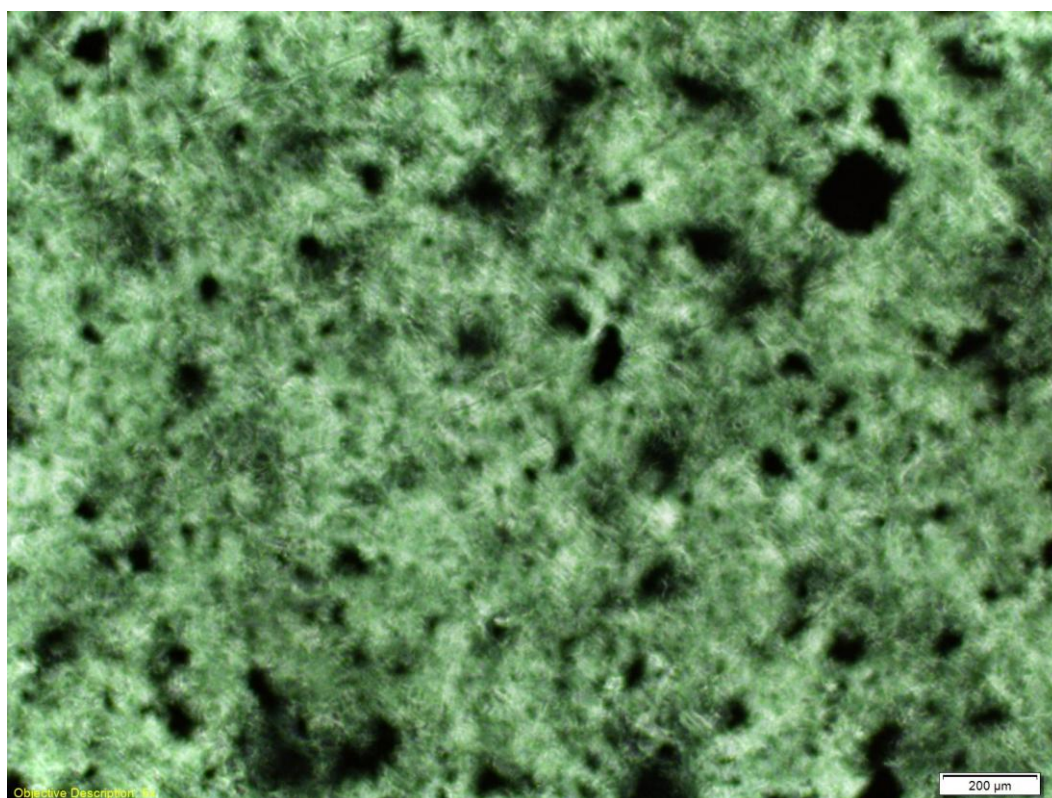
Pro zjištění, zda nedošlo během vytváření kompozitního materiálu k dedopování polyanilinu uvnitř matrice, což by mohlo vysvětlovat, proč se proud se zvyšujícím se množstvím plniva téměř neměnil, byla provedena analýza na mikroskopu se spodním osvětlením Olympus MX51.



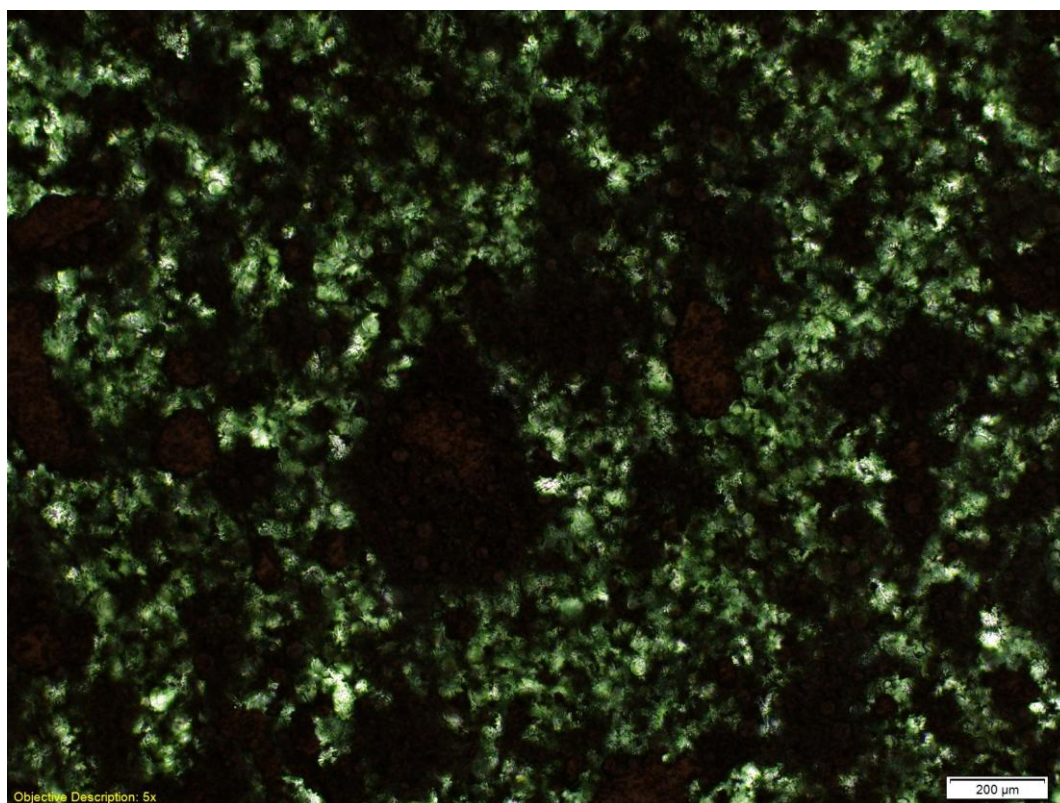
*Obrázek 18. Zvětšený a prosvícený vzorek materiálu bez použití PANI plniva*



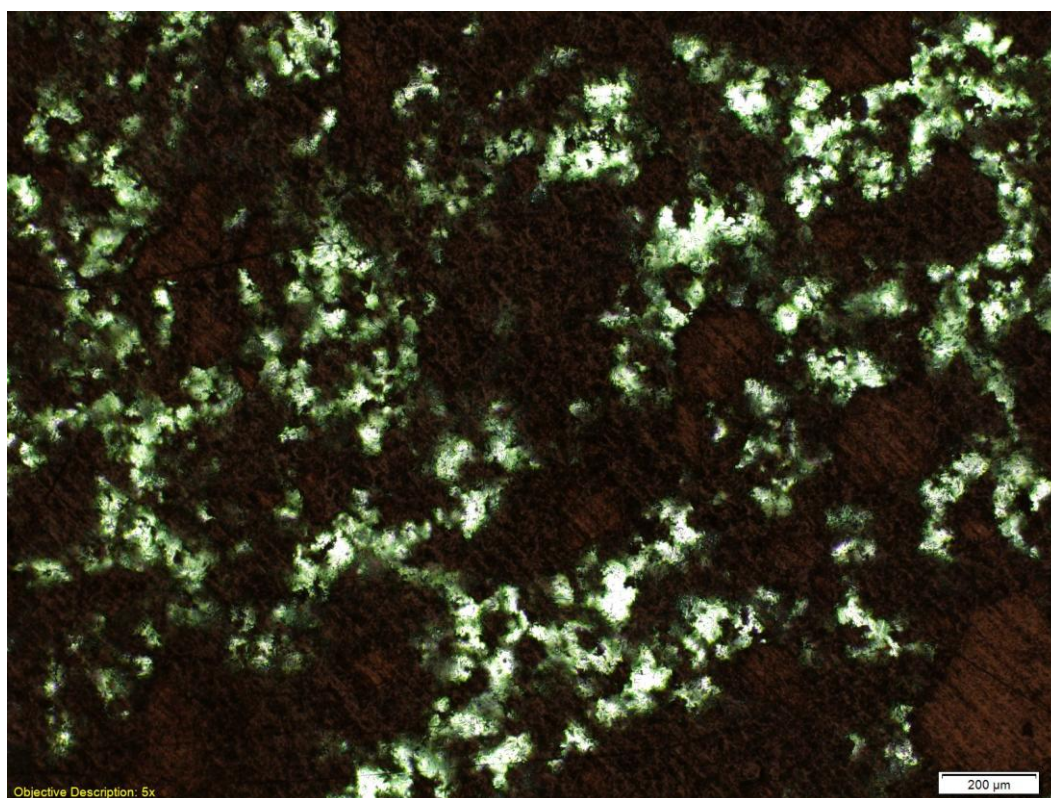
*Obrázek 19. Zvětšený a prosvícený vzorek materiálu s 0,9 hm.% PANI plniva*



*Obrázek 20. Zvětšený a prosvícený vzorek materiálu s 1,9 hm.% PANI plniva*



*Obrázek 21. Zvětšený a prosvícený vzorek materiálu s 4,8 hm.% PANI plniva*



*Obrázek 22. Zvětšený a prosvícený vzorek materiálu s 6,5 hm.% PANI plniva*

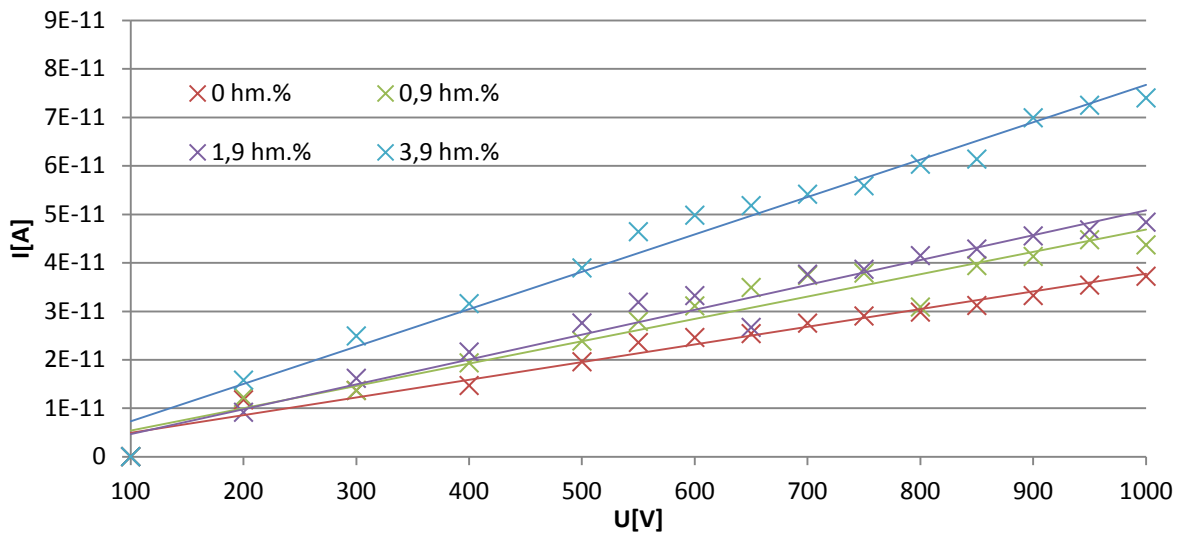
Na výše zobrazených obrázcích jsou prosvícené vzorky s různým množstvím vodivého plniva a jeho jasně viditelným rozložením v matrici tvořené průsvitným metylmetakrylátem. Z obrázků je patrné, že plnivo si ponechalo stále tmavě zelenou barvu, která je charakteristická pro vodivou formu PANI a nedošlo tedy k dedopování, což by se projevilo tmavě modrou barvou plniva. V některých případech jsou jasně viditelné větší shluky plniva, které zřejmě nebylo úplně rozmělněno, nebo během přípravy kompozitu nebylo dosaženo ideální disperze plniva vlivem použitého výrobnímu postupu. Zejména v případě koncentrace 6,5 hm.% jsou již shluky dobře viditelné v pravém dolním rohu, kde by mělo dojít k vytvoření vodivé cesty a propojení elektrod, což se ale při měření absorpce a resorpce nijak výrazně neprojevilo. Pro srovnání je ještě uveden obrázek, který zobrazuje pokus o prosvícení materiálu s koncentrací 12 hm.%, při které již docházelo k významné pórovitosti materiálu a nemožnosti jeho měření.



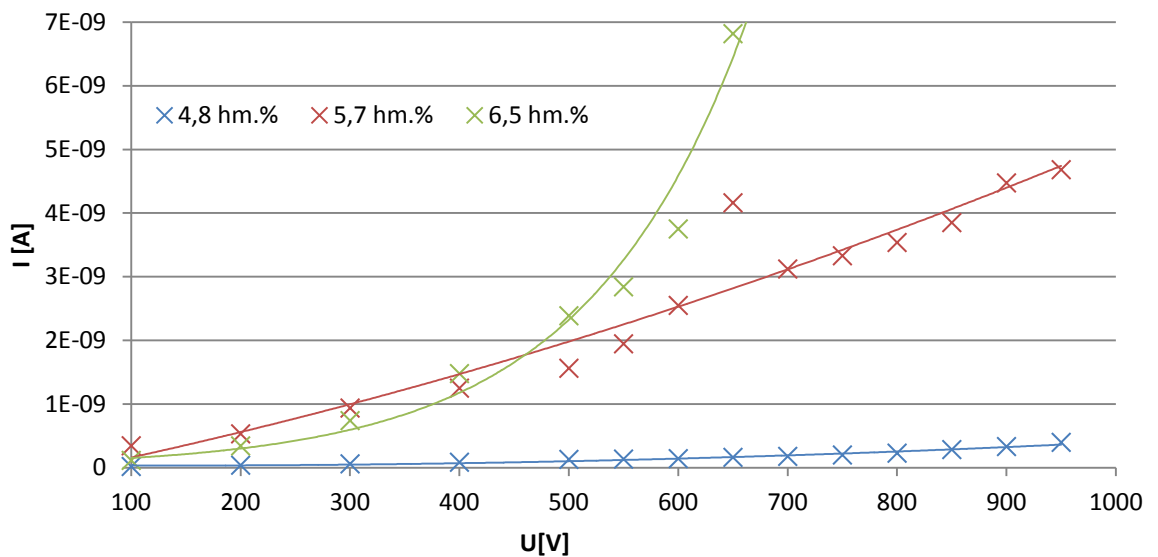
*Obrázek 23. Zvětšený a prosvícený vzorek materiálu s 12 hm.% PANI plniva*

## 6.2 Měření volt-ampérových charakteristik

V prvním měření vzorky dosahovaly velmi podobné hodnoty vodivosti při stejnosměrném napětí 500 V. Vliv plniva na chování výsledného materiálu byl tedy při tomto napětí zanedbatelný, a bylo nutné zjistit chování materiálu při různém napětí, zda se začnou projevovat různá množství použitého vodivého plniva, nebo se materiál bude i při zvyšujícím se napětí stále chovat jako izolant. S ohledem na práci *Electrical conductivity of polyaniline doped PVC-PMMA polymer blends* [38], ve které použili PVC-PMMA matici v kombinaci s PANI plnivem, naměřili nelineární V-A závislost a byla tedy očekávaná podobná V-A charakteristika i v tomto případě.



Obrázek 24. Grafické znázornění V-A charakteristiky pro různé koncentrace PANI

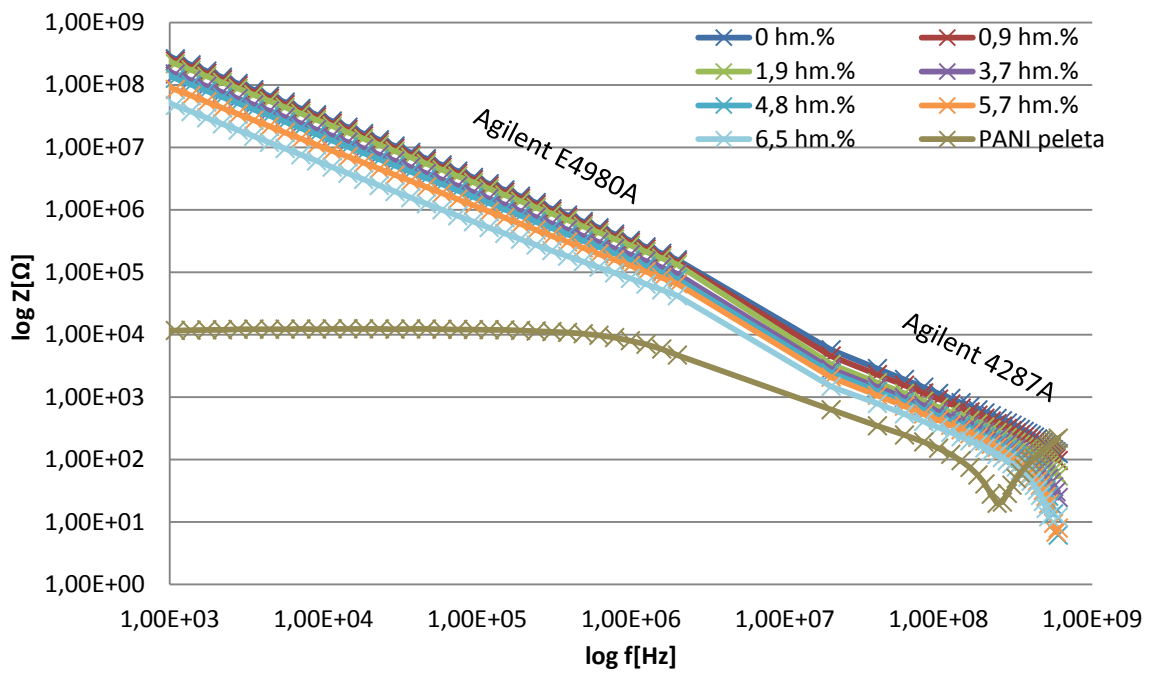


Obrázek 25. Grafické znázornění V-A charakteristiky pro různé koncentrace PANI

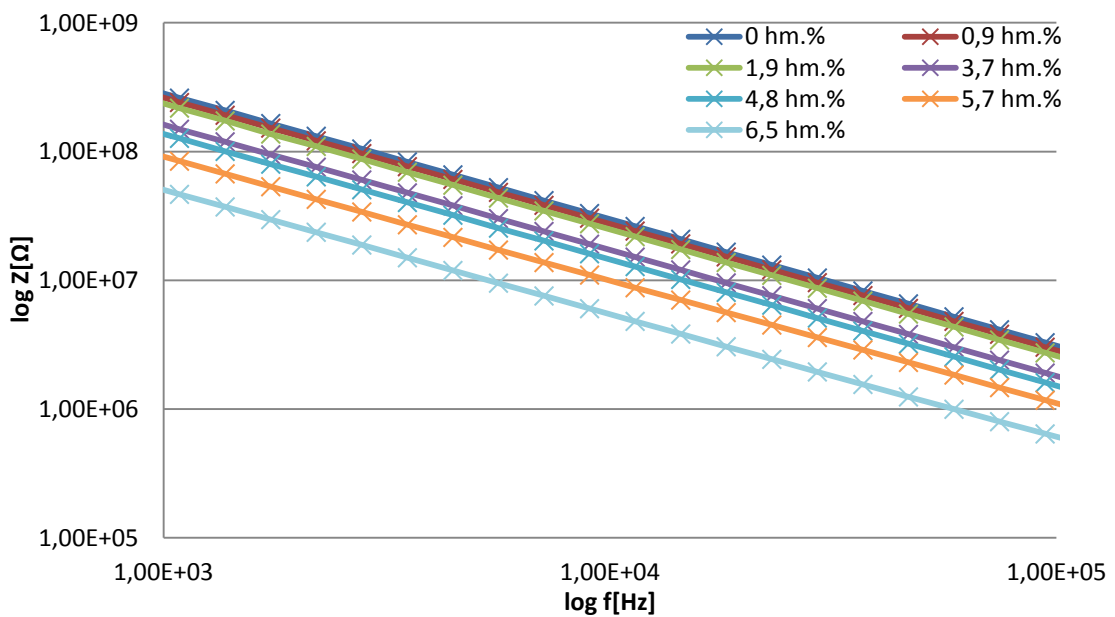
Z V-A charakteristik vytvořeného kompozitu je patrné, že při zvyšujícím se napětí u většiny vzorků lineárně vzrůstá i proud což značí ohmický charakter materiálu a sklon této přímky je závislý na množství PANI plniva uvnitř metylmetakrylátové matrice. Pouze u vzorku s nejvyšší koncentrací plniva je V-A závislost nelineární. U některých vzorků během měření při dosažení určité meze napětí došlo ke skokovému navýšení proudu nad 1 mA, což je mezní hodnota měřitelná pomocí elektrometru Keithley 6517A. To mohlo být způsobeno tím, že mezi PANI částicemi vznikla bariéra tvořená částicemi metylmetakrylátu, která bránila průchodu proudu materiálem a až vlivem zvýšeného napětí byla narušena a materiál se začal chovat jako vodivý. Tento jev se neprojevil u všech vzorků, ale jen u některých převážně s vyšší koncentrací PANI plniva a mohlo to být způsobeno špatnou disperzí částic plniva uvnitř kompozitu. Zároveň nebyl destruktivní a objevoval se při opakovaném měření vzorků a mohl by tedy být vysvětlen například Fowler-Nordheimovým tunelováním, které je též napětíově závislé, ale v případě F-N dochází k exponenciální závislosti vlivem přiloženého napětí [42].

### **6.3 Chování ve střídavém poli**

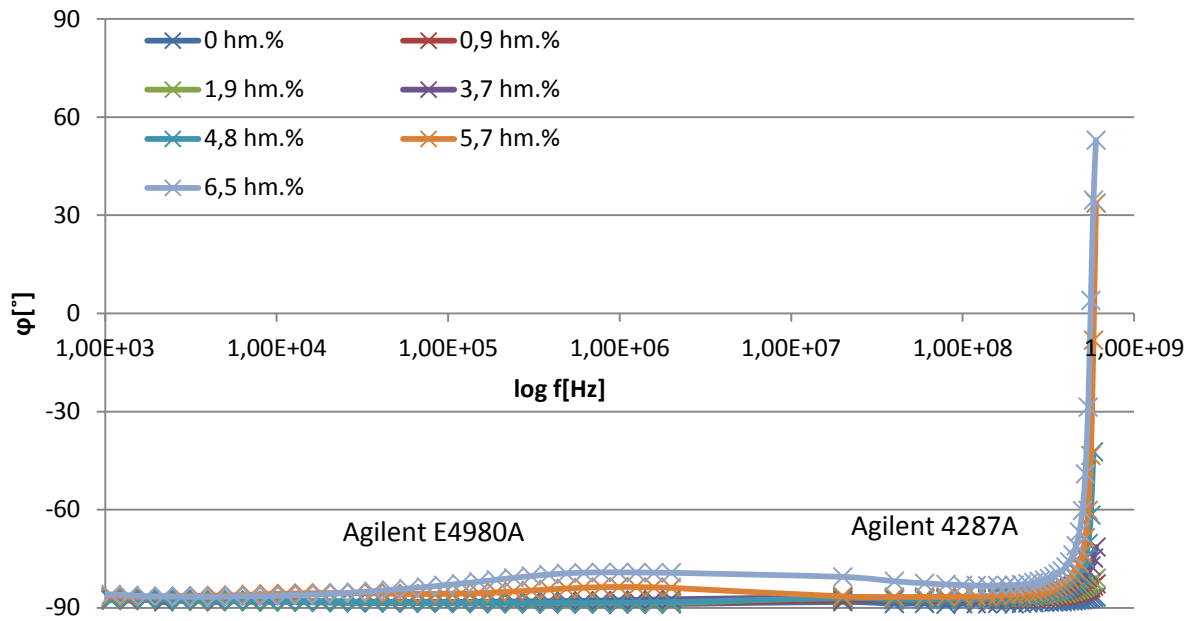
Posledním měřením bylo měření frekvenční závislosti impedance, fázového posuvu, paralelní kapacity a ztrátového činitele. Při předpokladu, že vytvořený materiál je možné nahradit ekvivalentním obvodem s paralelní kombinací kapacity a odporu je očekáván pokles impedance s přibývajícím množstvím plniva uvnitř matrice a zároveň se zvyšující se frekvencí její pokles. Fázový posuv u nižších koncentrací, kdy by měl materiál vykazovat kapacitní charakter, by měl být blízký  $-90^\circ$  a se zvyšující frekvencí postupně vzrůstat. U vyšších koncentrací by měl převládat vliv plniva a materiál by měl vykazovat vyšší fázový posuv. V případě ztrátového činitele je předpoklad, že s rostoucí frekvencí ztrátový činitel také poroste, až do chvíle kdy dosáhne svého maxima a následně začne klesat [31]. Poslední sledovanou veličinou je paralelní kapacita, kde se očekává, že bude vlivem zvyšující se frekvence postupně klesat.



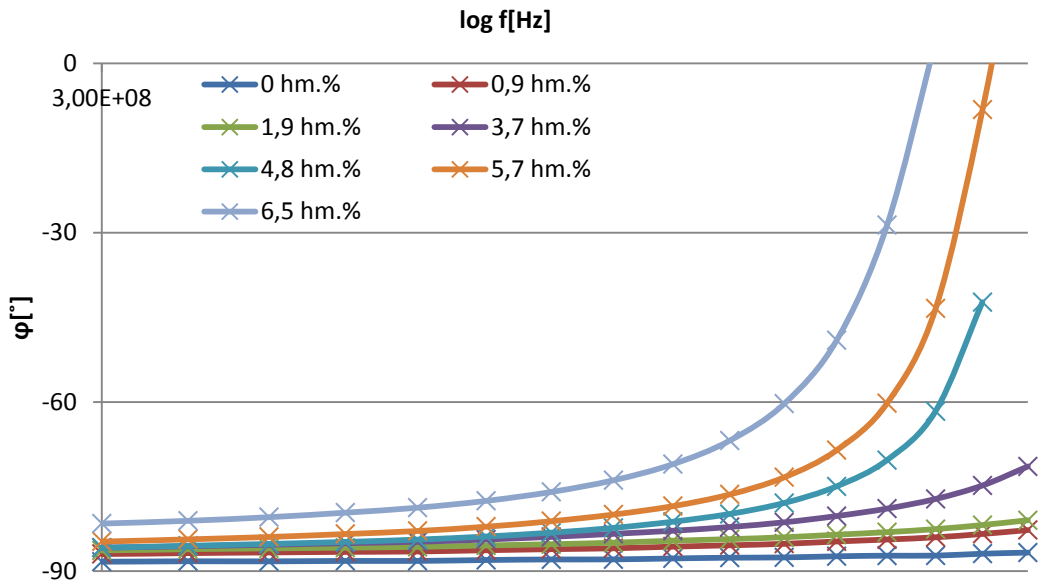
Obrázek 26. Frekvenční závislost impedance PANI-PMMA kompozitu



Obrázek 27. Frekvenční závislost impedance v rozmezí 1 kHz – 100 kHz

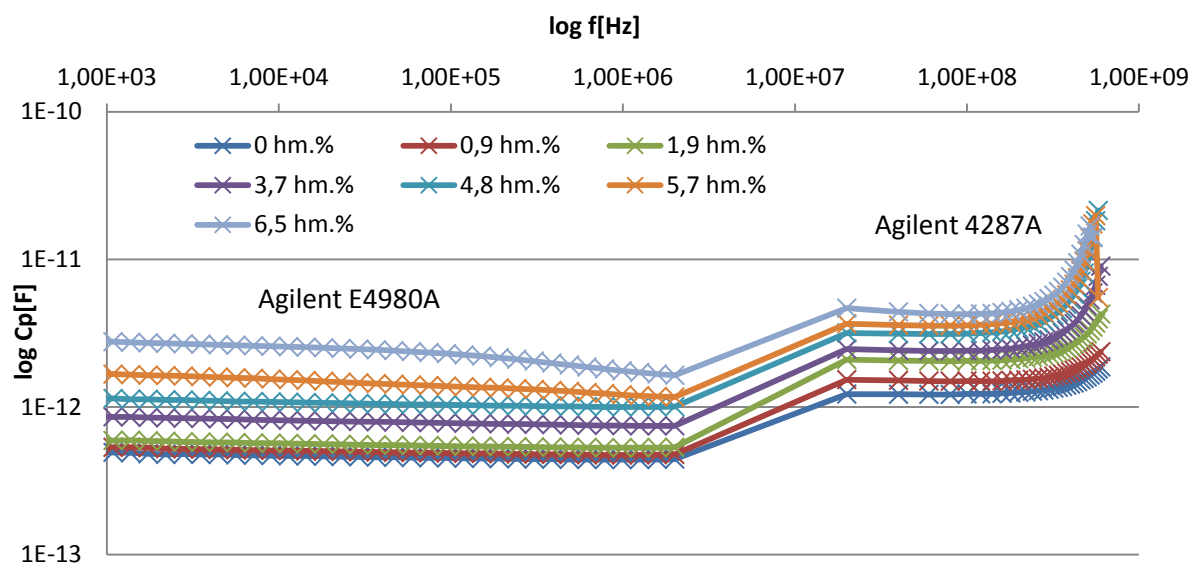


Obrázek 28. Frekvenční závislost fázového posuvu

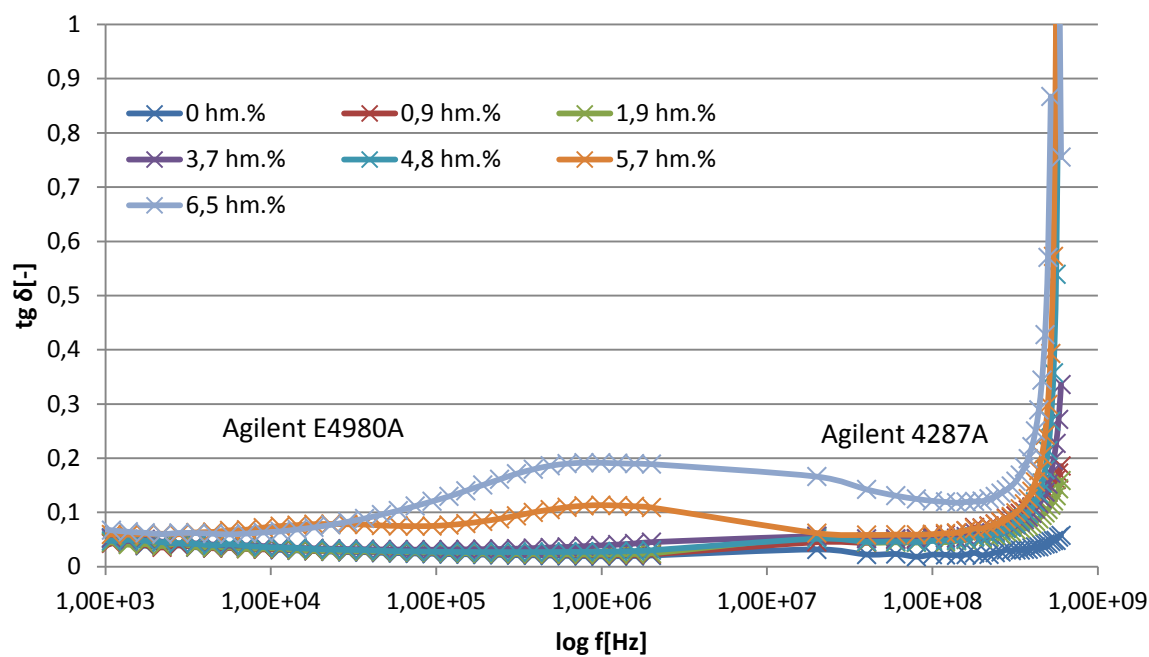


Obrázek 29. Frekvenční závislost fázového posuvu v rozmezí 300 MHz – 600 MHz

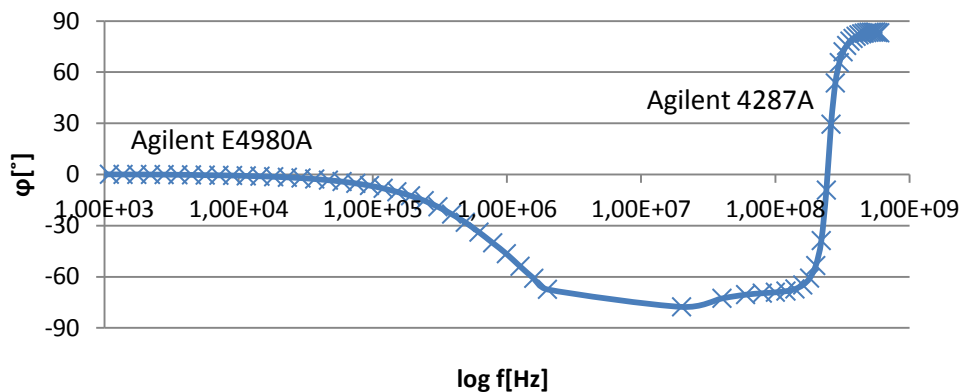




Obrázek 30. Frekvenční závislost paralelní kapacity



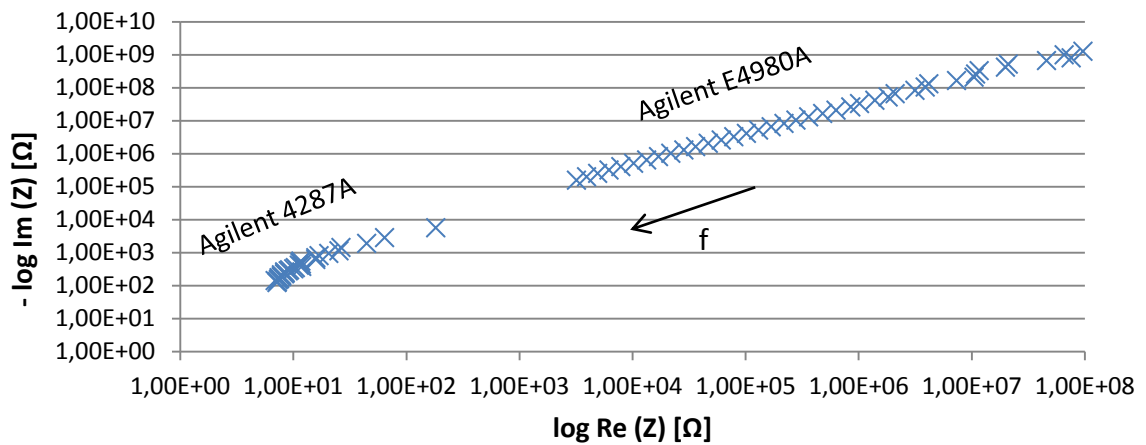
Obrázek 31. Frekvenční závislost ztrátového činitele



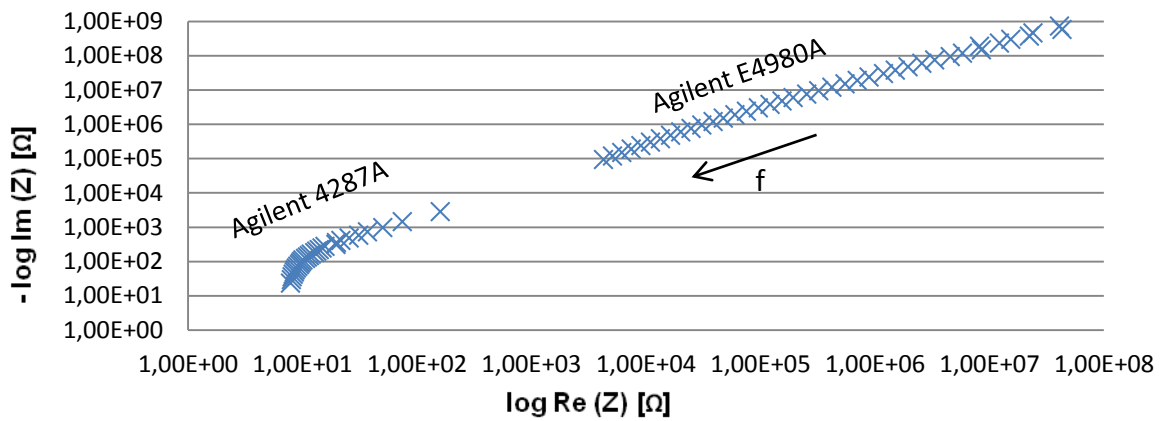
Obrázek 32. Frekvenční závislost fázového posuvu PANI pelety

Všechna měření sice proběhla od 1 kHz do 600 MHz, ale jednalo se rozdílné přístroje a elektrodové systémy, takže výsledné hodnoty na sebe plynule nenavazují a v grafech je viditelná oblast bez naměřených hodnot, která vznikla změnou měřicího přístroje. Z uvedených grafů je patrné chování materiálu se zvyšující se frekvencí. Například samotná PANI peleta má impedanci stabilní zhruba do 1 MHz a poté začne pozvolna klesat, až do chvíle kdy dojde ke změně fáze. Dle frekvenční závislosti fázového posuvu má čistě rezistivní charakter až do 30 kHz, kdy začne fázový posuv postupně klesat až k -80 stupňům a posléze dojde při 240 MHz opět ke změně a fázový posuv roste až k 83 stupňům. Naproti tomu samotný metylmetakrylát se chová jako izolant s nízkou paralelní kapacitou, ztrátovým činitelem a téměř stabilním fázovým posuvem blízkým se -90 stupňům v celém frekvenčním rozsahu. Vlivem PANI plniva dochází ke změně frekvenčních vlastností, kdy se zvyšujícím se podílem plniva vzrůstá paralelní kapacita, ztrátový činitel, klesá impedance a dochází ke změně fázového posuvu, který s vyššími koncentracemi plniva začíná klesat při nižších frekvencích.

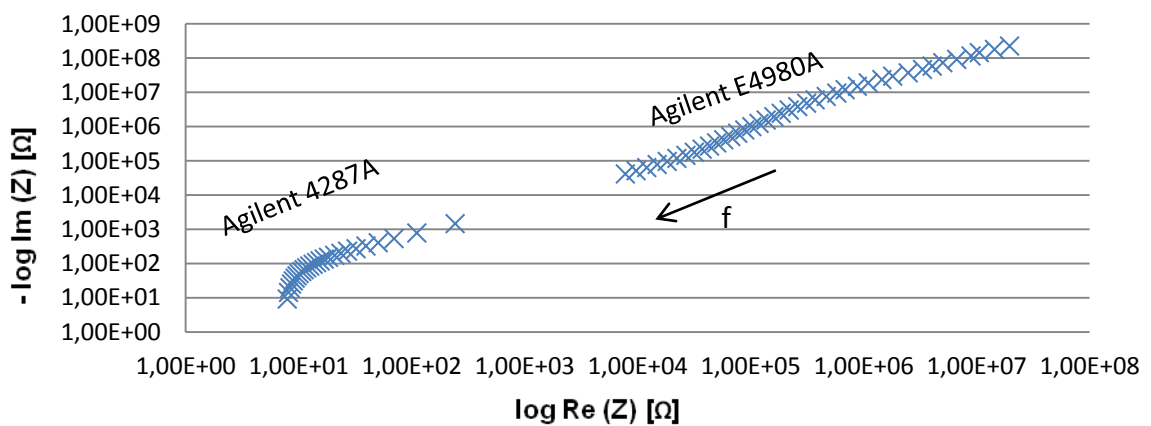
Pro analýzu nestandardního chování materiálu a možnost sestavit zjednodušený náhradní obvod byly sestaveny i Nyquistovy diagramy pro různé koncentrace plniva a pro zjištění, jaké polarizační jevy probíhají v materiálu, byly sestaveny Cole-Cole diagramy.



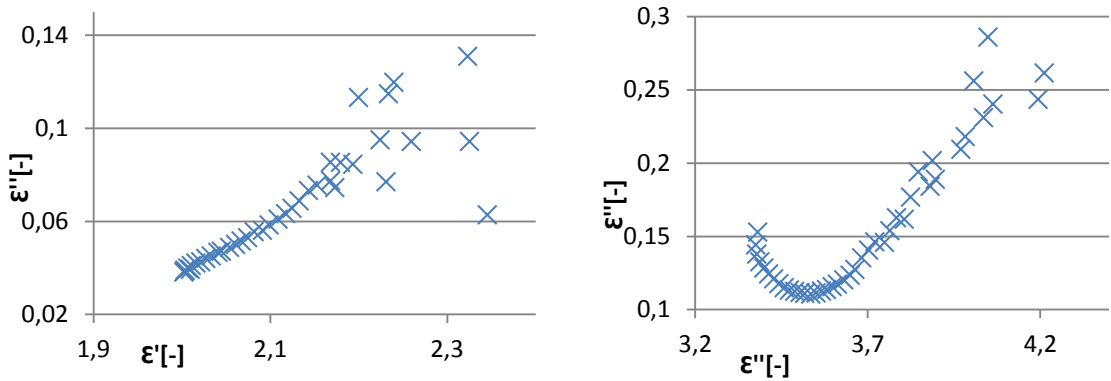
Obrázek 33. Nyquistův diagram pro samotný metylmetakrylát



Obrázek 34. Nyquistův diagram pro vzorek s koncentrací PANI 3,7 hm. %



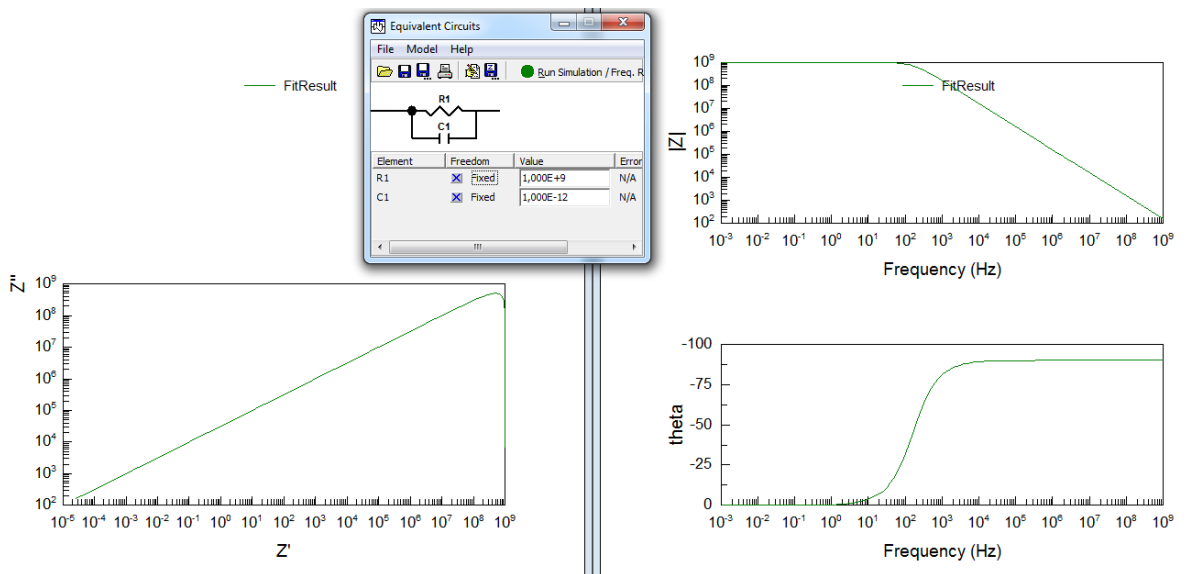
Obrázek 35. Nyquistův diagram pro vzorek s koncentrací PANI 3,7 hm. %



Obrázek 36. Cole-Cole diagramy pro 0 hm.% (nalevo) a 3,7 hm.% (napravo)

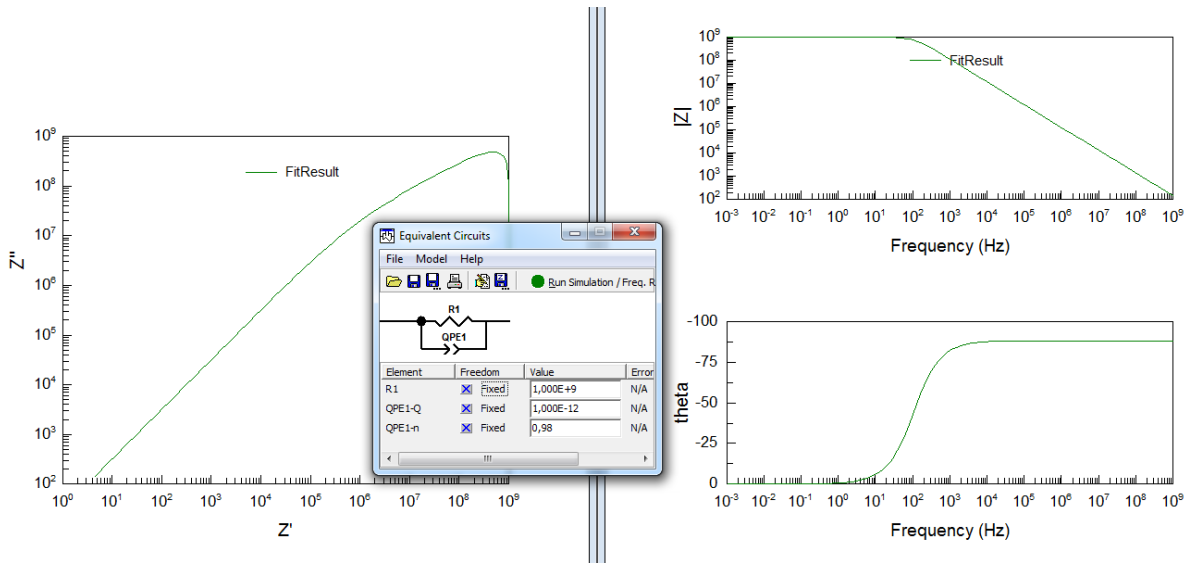
Vzhledem k omezenému frekvenčnímu rozsahu (použity hodnoty naměřené přístrojem Agilent 4980A), který byl použit pro sestavení Cole-Cole diagramů, nelze s jistotou odvodit, k jakým polarizačním jevům v materiálu dochází.

Díky znalosti Nyquistových diagramů, frekvenční závislosti impedance a fázového posuvu, bylo možné se pomocí programu ZView pokusit o sestavení zjednodušeného ekvivalentního obvodu.



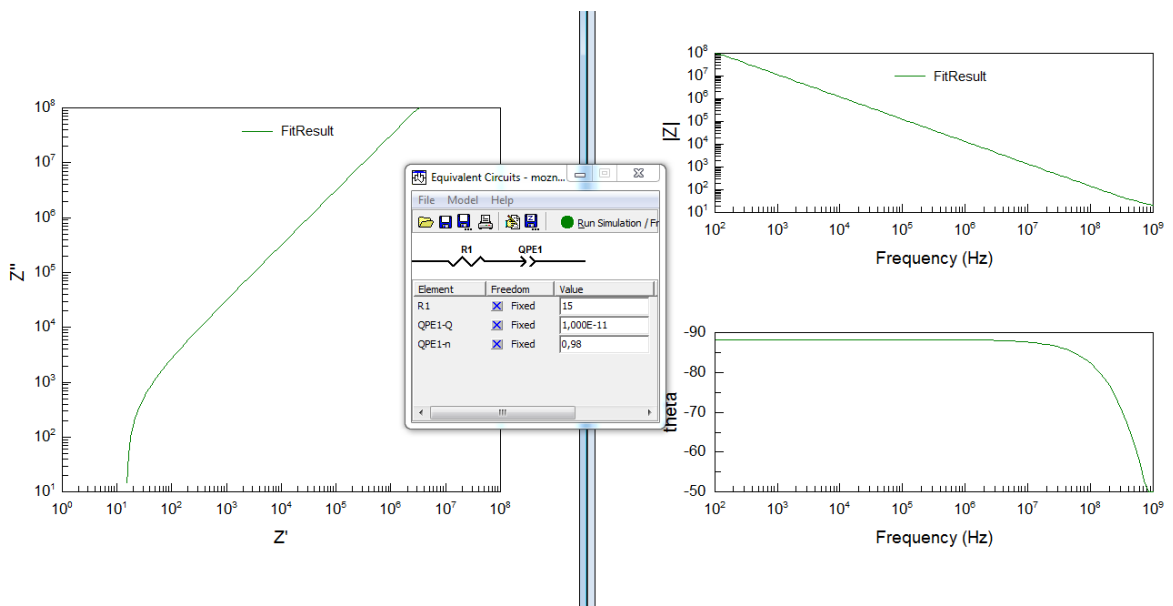
Obrázek 37. Náhradní obvod s použitím paralelního spojení kondenzátoru a odporu

První možností bylo teoreticky předpokládané paralelní spojení kapacity a odporu vyobrazené pomocí programu ZView na obrázku 37. Z tohoto obrázku je patrné, že se teoretické předpoklady nepotvrdily a tato možnost ekvivalentního obvodu neodpovídá vytvořenému materiálu především díky Nyquistovu diagramu, u kterého nedochází ke zlomu a hodnoty jsou velmi odlišné od naměřených.



Obrázek 38. Náhradní obvod s použitím prvku s konstantní fází

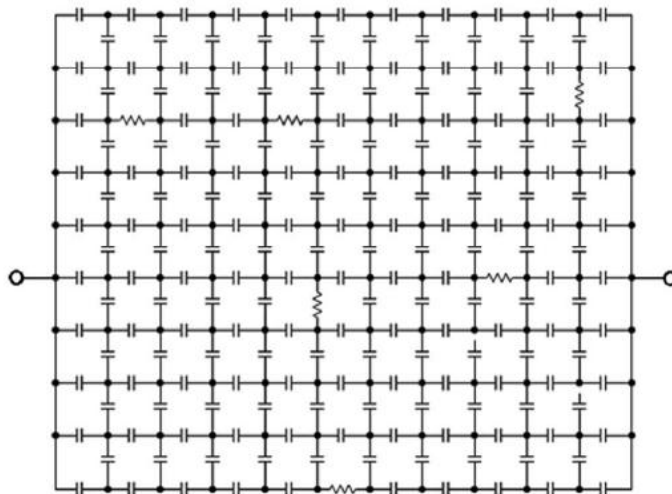
Další možností jak by mohl zjednodušený ekvivalentní obvod vypadat, by mohl být prvek s konstantní fází, protože u vytvořeného kompozitu byl fázový posuv téměř frekvenčně nezávislý a k němu paralelně řazený odpor. Prvek s konstantní fází, na obrázku 38 a 39 označen jako QPE, tvoří 2 části. První, označená jako QPE-Q, udává kapacitu CPE prvku a druhá, (QPE-n) vyznačuje jeho chování. Pro  $n = 1$  se tento prvek chová jako kapacita, pro  $n = 0$  jako odpor a pro  $n = -1$  jako induktor a jedná se tedy o hodně variabilní prvek při simulaci náhradních obvodů, ale důvody takového chování zatím nejsou plně objasněny. Původcem tohoto chování je zřejmě rozdělení odporů a kapacit v materiálu, ke kterým se vztahují různé pokusy vysvětlit toto chování. [41] Takováto možnost má na první pohled velmi podobný průběh jako paralelní spojení kapacity a odporu, ale v tomto případě se již hodnoty Nyquistova diagramu přibližují naměřeným, ale stále nedochází ke zlomu a při vysokých frekvencích je tento průběh lineární.



Obrázek 39. Zpřesněný náhradní obvod

Nejlépe odpovídající možností je sériové řazení odporu a prvku s konstantní fází. V tomto případě se shoduje jak Nyquistův diagram, tak frekvenční závislosti impedance a Bodeho diagram téměř přesně. Odpor zde zastupují vodivé PANI částice a CPE (constant-phase element) je tvořen metylmetakrylátovou maticí.

Dle struktury a chování materiálu by bylo také možné soudit, že se chová jako odporově-kapacitní síť, ve které silně dominuje počet kondenzátorů v porovnání s odpory. Hodnoty odporů by se mohly pohybovat kolem 10 ohmů a prvky CPE s  $Q$  v oblasti desítek pF a  $n = 0,98$ .



Obrázek 40. Odporově kapacitní síť, převzato z [39]

Toto uspořádání by odpovídalo i z hlediska chování impedance, kdy při nízkých frekvencích má vodivá cesta tvořená odpory vyšší vodivost než ta, kterou tvoří kapacity, ale při vysokých frekvencích se situace obrací a kapacity dosahují mnohem vyšších vodivostí. To je zřejmé i z grafu při porovnání frekvenční závislosti impedance vytvořeného kompozitního materiálu a pelety. [40]

## **7 Závěr**

Úkolem práce bylo vytvoření kompozitního materiálu s vodivým plnivem na bázi PANI a zjištění elektrických vlastností výsledného kompozitu měřeními.

V teoretické části práce byla popsána teorie kompozitních materiálů včetně polymerních matic, vodivých plniv, polyanilinu, perkolační teorie a polarizačních jevů.

Praktická část byla práce zaměřena na vytvoření vzorků a změření elektrických vlastností připraveného kompozitu. V práci je obsažen postup přípravy PANI, jeho dopování pomocí kyseliny chlorovodíkové a jeho použití jako plnivo do kompozitního materiálu s metylmetakrylátovou maticí. Samotná výroba kompozitního materiálu proběhla smísením prášku z dvousložkového metylmetakrylátu a PANI a následným přidáním kapalné složky. Jako forma posloužila silikonová nádoba o vnitřním průměru 3 cm, ve které byly vzorky vytvrzeny pod tlakem v tlakové nádobě a po vyjmutí již vytvrzeného materiálu rozřezány na jednotlivé vzorky. Z důvodu problému, které vznikaly během vytvrzování se podařilo touto cestou připravit pouze vzorky s maximálním obsahem 6,5 hm.% plniva. Za pomoci vybraných stejnosměrných a střídavých měření proběhlo zjištění elektrických vlastností připraveného PANI-PMMA kompozitu. Nejprve se měřeními se zjišťovala absorpce a resorpce jednotlivých vzorků, dále pak V-A charakteristiky a pomocí RLC mostu se měřilo chování ve frekvenční oblasti. S ohledem pouze na měření absorpce a resorpce by se dalo usoudit, že ani v případě nejvyšší koncentrace PANI plniva v PMMA matici nebylo dosaženo perkolačního prahu, ale s ohledem na V-A charakteristiku, kde se při určitém napětí skokově zvýšil proud i bez toho, aby došlo k napětovému průrazu vzorku je možné, že perkolačního prahu dosaženo bylo, ale částice metylmetakrylátové matrice stále oddělují jednotlivé částice polyanilinu. Pomocí frekvenčních měření bylo zjištěno, že samotný metylmetakrylát se chová jako prvek, který je v literatuře označován jako constant-phase element (CPE) a tedy si drží stejnou fázi i při vysokých frekvencích, kdy fáze se začala měnit až díky zvyšujícímu se obsahu vodivého plniva v matici. Za pomoci programu ZView byl vytvořen zjednodušený ekvivalentní obvod, který dobře reprezentuje naměřené charakteristiky a je tvořen malým sériovým odporem (cca 10 ohmů) a CPE prvkem (Q v řádech desítek pF a přibližně  $n = 0,98$ ). Odpor s ohledem na změřené vlastnosti tvoří PANI plnivo a CPE prvek je tvořen metylmetakrylátovou maticí.



## 8 Použitá literatura

- [1] KRISHAN K. CHAWLA. Composite materials: Science and Engineering. USA: Springer Science+Business Media, Inc., 1998. Second Edition. ISBN 0-387-98409-7. Dostupné z: [books.google.cz](http://books.google.cz)
- [2] KAREL DAŘOUREK. *Kompozitní materiály: Druhy a jejich užití*. Liberec: Technická Univerzita v Liberci, 2007.
- [3] ŠOPÍK, Michal. Dřevo je geniální kompozit 1.díl. [online]. [cit. 2012-08-22]. Dostupné z: [www.drevostavitel.cz/clanek/drevo-je-genialni-kompozit-1dil](http://www.drevostavitel.cz/clanek/drevo-je-genialni-kompozit-1dil)
- [4] BERTHELOT, Jean-Marie. Composites Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis. USA: Springer-Verlag New York, Inc., 1999. ISBN 0-387-98426-7. Dostupné z: [books.google.cz](http://books.google.cz)
- [5] A. BRENT STTRONG. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications. USA: Society of Manufacturing Engineers, 2008. Second Edition. ISBN 0-87263-854-5. Dostupné z: [books.google.cz](http://books.google.cz)
- [6] MUKHOPADHYAY, Madhujit. Mechanics of Composites Materials and Structures. Indie: Universities Press (India) Private Limited, 2004. ISBN 81-7371-477-0. Dostupné z: [books.google.cz](http://books.google.cz)
- [7] GOTTFRIED W. EHRENSTEIN. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Nakladatelství Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [8] KOŘÍNEK, Zdeněk. Kompozity: Matrice. Volny.cz [online]. [cit. 2012-08-24]. Dostupné z: [www.volny.cz/zkorinek/](http://www.volny.cz/zkorinek/)
- [9] LAŠ, Vladislav. Úvod do modelován v mechanice: Mechanika kompozitních materiálů - 1 [online]. 2009 [cit. 2012-08-26]. Dostupné z: [www.kme.zcu.cz/download/predmety/229-umm-6.pdf](http://www.kme.zcu.cz/download/predmety/229-umm-6.pdf)
- [10] INZELT, György. Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry. Německo: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. Second Edition. ISBN 978-3-642-27620-0. Dostupné z: [www.books.google.cz](http://www.books.google.cz)
- [11] STEJSKAL, Jaroslav, Stanislav NEŠPŮREK a Jan PROKEŠ. Vodivé polymery. Vodivé polymery [online]. 2001 [cit. 2012-08-27]. Dostupné z: [vesmir.cz/clanek/vodive-polymery](http://vesmir.cz/clanek/vodive-polymery)
- [12] STEJSKAL, Jaroslav. Polyanilin: Vodivý polymer. [online]. 2006 [cit. 2012-08-27]. Dostupné z: [archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf](http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf)
- [13] How do semi-conducting polymers work?. [online]. 2012 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z:

[http://plastics.tamu.edu/class-resources/semi-conducting\\_polymers](http://plastics.tamu.edu/class-resources/semi-conducting_polymers)

[14] XUEZHENG WANG. Understanding Actuation Mechanisms of Conjugated Polymer Actuators: Ion Transport. USA: ProQuest, 2007. ISBN Umi number 3277385. Dostupné z: [www.books.google.cz](http://www.books.google.cz)

[15] DR. B.S. CHAUHAN. Problems nad Solutions in Engineering Chemistry. University Science Press, 2008. Dostupné z: [books.google.cz](http://books.google.cz)

[16] PREMAMOY GHOSH. Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites. India: Tata McGraw-hill publishing company limited, 2002. Second Edition. ISBN 978-0-07-463994-8. Dostupné z: [books.google.cz](http://books.google.cz)

[17] MARINO XANTHOS. Functional Fillers for Plastics. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2010. Second, Updated and Enlarged Edition. ISBN 978-3-527-32361-6. Dostupné z: [books.google.cz](http://books.google.cz)

[18] ROY, Christian, Dana PANTEA, Hans DARMSTADT a Serge KALIGAGUINE. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface and chemistry. [online]. 2003 [cit. 2012-08-31]. Dostupné z: [Databáze sciencedirect.com](http://Databáze sciencedirect.com)

[19] KRUPA, I., G. MÍKOVÁ, I. NOVÁK, I. JANIGOVÁ, Z. NÓGELOVÁ, F. LEDNICKÝ a J. PROKEŠ. Electrically conductive composites of polyethylene filled with polyamide particles coated with silver. [online]. 2007 [cit. 2012-08-31]. Dostupné z: [Databáze ScienceDirect.com](http://Databáze ScienceDirect.com)

[20] SONGJUN LI, Yi Ge, Sergej A Piletsky, Joseph Lunec. *Molecularly imprinted sensors: overview and applications*. Netherlands: Elsevier B.V., 2012. ISBN 978-0-444-56331-6. Dostupné z: [books.google.com](http://books.google.com)

[21] SEUNG-BEOM YOON, EUN-HYEA YOON, KWANG-BUM KIM. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications. [online]. 2011 [cit. 2012-09-13]. Dostupné z: [databáze ScienceDirect](http://databáze ScienceDirect)

[22] V.S. JAMADADE, D.S. DHAWALE, C.D. LOKHANDE. Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. [online]. 2010 [cit. 2012-09-13]. Dostupné z: [databáze ScienceDirect](http://databáze ScienceDirect)

[23] X. Chen, C.A. Yuan, C.K.Y. Wong, H. Ye, S.Y.Y. Leung, G. Zhang, Molecular modeling of protonic acid doping of emeraldinebase polyaniline for chemical sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* (2010), doi:10.1016/j.snb.2012.08.042

- [24] KESTEN, Harry. What is...Percolation?. *NOTICES OF THE AMS*. 2006 (Volume 53, Number 5). Dostupné z: <http://www.ams.org/notices/200605/what-is-kesten.pdf>
- [25] AUSTIN, David. Percolation: Slipping through the Cracks. *Feature Column from the AMS* [online]. Grand Valley State University, 2012 [cit. 2012-09-13]. Dostupné z: <http://www.ams.org/samplings/feature-column/fcarc-percolation>
- [26] GRIMMETT, Geoffrey. *Percolation*. Grundlehren der mathematischen Wissenschaften: Springer, 1999. Second Edition.
- [27] BUNDE, Armin a Wolfgang DIETRICH. Percolation in Composites. *Journal of Electroceramics* 5:2, 81±92 [online]. 2000, Kluwer Academic Publishers, s. 81-92 [cit. 2012-09-13]. Dostupné z: databáze SpringerLink
- [28] RHODES, Susan M. *Electrically conductive polymer composites*. University of Akron, 2007. Dostupné z: [http://etd.ohiolink.edu/view.cgi?acc\\_num=akron1194556747](http://etd.ohiolink.edu/view.cgi?acc_num=akron1194556747). Disertační práce. University of Akron.
- [29] CLINGERMAN. *Development and modelling of electrically conductive composite materials*. Michigan Technological University, 2001. Dostupné z: <http://filebox.vt.edu/r/rragheb/articles/percoluationinthesis.pdf>. Disertační práce. Michigan Technological University.
- [30] AKIHIKO KONO, KATSUYA SHIMIZU, HAJIME NAKANO, YOUSUKE GOTO, YUSUKE KOBAYASHI, TOSHIAKI OUGIZAWA, HID. Positive-temperature-coefficient effect of electrical resistivity below melting point of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in Ni particle-dispersed PVDF composites. [online]. 2012 [cit. 2012-09-14]. Dostupné z: databáze ScienceDirect
- [31] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: BEN - technická literatura, 2006. ISBN 80-7300-189-6.
- [32] ARTBAUER, Ján, Juraj ŠEDOVIČ a Vladimír ADAMEC. *Izolanty a izolácie*. Bratislava: ALFA, 1969.
- [33] POLANSKÝ, Radek. *Podklady pro mereni COLE-COLE diagramu*. 2009. Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~jvarga/DPS/Podklady%20pro%20mereni%20COLE-COLE%20diagramu.pdf>
- [34] *Shape-Memory Polymers*. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. ISBN 978-3-642-12358-0.
- [35] *Agilent 16451B DIELECTRIC MATERIAL TEST FIXTURE Operation Manual*. 2008.
- [36] *E4980A Precision LCR Meter, 20 Hz to 2 MHz | Agilent* [online]. 2000-2013 [cit. 2013-

- 03-09]. Dostupné z: <http://www.home.agilent.com/en/pd-715495-pn-E4980A/precision-lcr-meter-20-hz-to-2-mhz?&cc=CZ&lc=eng>
- [37] KEITHLEY. *Model 6517A Electrometer User's Manual*. 1996. Dostupné z: <http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/7293199.PDF>
- [38] *Electrical conductivity of polyaniline doped PVC-PMMA polymer blends*. India: Indian Academy of Sciences, 2007. Dostupné z: <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs12034-007-0009-6.pdf>
- [39] S. PFEIFER, S-H. Park and P. R. Bandarua. *Modeling the Relative Dielectric Permittivity and Impedance of Carbon Nanotube Constituted Polymer Composites in the Sub-GHz Regime*. 2012.
- [40] S. PANTENY, R. STEVENS, AND C. R. BOWEN. *The Frequency Dependent Permittivity and AC Conductivity of Random Electrical Networks*. 2005.
- [41] JEAN-BAPTISTE JORCIN, Mark E. Orazemb, Nadine Péb`ere, Bernard Tribollet. *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy*. 2005.
- [42] BHARADWAJ, Shashank. *Investigation of oxide thickness dependence of Fowler - Nordheim parameter B*. University of South Florida, 2004. Dostupné z: <http://scholarcommons.usf.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1958&context=etd>. Graduate School Theses and Dissertations. University of South Florida.