Příprava a modifikace elektroaktivních polymerních fólií se specifickou odezvou na mechanické vibrace

Bc. Přemysl Fajkus

Diplomová práce
2022

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Bc. Přemysl Fajkus**
Osobní číslo:	**T20114**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Materiálové inženýrství**
Forma studia:	**Prezenční**
Téma práce:	**Příprava a modifikace elektroaktivních polymerních fólií se specifickou odezvou na mechanické vibrace**

Zásady pro vypracování

Elektroaktivní polymerní fólie na bázi poly(vinyliden fluoridu) (PVDF) mají schopnost produkovat elektrické napětí pod vlivem mechanické deformace vyvolané specifickými vibracemi. Tyto materiály je možné modifikovat piezoaktivními plnivy, které schopnost této odezvy významně vylepší. Takto definované fólie je možné aplikovat bez dalšího zdroje elektrické energie a tyto jsou schopny zaznamenávat specifickou vibraci případně její změnu vlivem další vnější stimulace. Tyto materiály se dají efektivně použít pro kontrolu životnosti průmyslových zařízení, ale například i k monitorování živých organizmů, např. specifické chování zvířat (včelích kolonií).
Student se bude v rešeršní části zabývat přípravou modifikovaných polymerních fólií. Popíše různé typy materiálů, které jsou vhodné pro zaznamenávání vibrací. A zaměří se na materiály na bázi PVDF a keramických nanočástic. Dále popíše specifické vibrace, které produkují včelí kolonie v různých vývojových etapách.
V experimentální části připraví student polymerní fólie a kompozitní fólie na bázi PVDF. Tyto systémy bude charakterizovat pomocí různých termických metod, mechanických vlastností. Zhodnotí jak zpracovatelské techniky a přídavek plniva ovlivňují schopnost vytvářet elektroaktivní materiál. Nakonec provede hodnocení materiálu pomocí různých rozsahů mechanických vibrací a jejich schopnost reagovat na tyto specifické vibrace.

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

Seznam doporučené literatury:

1. SHEHATA, Nader; KANDAS Ishac; HASSOUNAH Ibrahim; SOBOLCIAK Patrik; KRUPA; MRLIK, Miroslav; POPELKA, Anton; STEADMAN, Jesse; LEWIS, Randolph. Piezoresponse, Mechanical, and Electrical Characteristics of Synthetic Spider Silk Nanofibers. Nanomaterials. 2018, vol. 8, no. 8 art. no. 585. ISSN:2079-4991.
2. TICHÝ, Jan et al. Fundamentals of piezoelectric sensorics: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials. Heidelberg: Springer, 2010. ISBN 978-3-540-43966-0.
3. LI, M., LIU, JZ., ZHENG, DZ., ZHENG, MS., ZHAO, Y., HU, MJ., YUE, GH., SHAN, GC., Enahnced dielectric permittivity and suppressed electrical conductivity in polyvinylidene fluoride nanocomposites filled with 4,4-oxydiphenoguncionalized graphene, *Nanotechnology*, 2019, vol. 30, art. no. 265705.
4. JIANG, LQ., XIE, HA., HOU, Y., WANG, S., XIA, YS., LI, Y., HU, GH., YANG, QL., XIONG, CX., GAO, ZDF., Enahnced piezoelectricity of a PVDF-based nanocomposite utilizing high-yield dispersions of exfoliated few-layer MoS2, *Ceramics International*, 2019, vol. 45, pp. 1134-11352.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Mrlík, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 21. února 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA
DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

……..
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací polymerních fólií na bázi poly(vinyliden fluoridu) (PVDF) a jejich kompozitů. V teoretické části jsou popsané druhy piezoaktivních částic a polymerních matric, dále pak způsoby přípravy kompozitů a modifikace částic. Práce dále popisuje aplikace piezoaktivních kompozitních systémů v souvislosti se snímáním vibrací u včelích kolonií. V praktické části se práce zaměřuje na výrobu PVDF fólií technikou lisování s různým přídavkem částic titaničitanu barnatého (BT) jednak čistého a následně jeho modifikací, krátkými řetězci poly(butyl akrylátu) pomocí radikálové polymerace s přenosem atomu (ATRP). Tyto fólie byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie a rentgenové difrakce, dále byly stanovené kalorimetrické vlastnosti pomocí techniky diferenční snímací kalorimetrie a tepelné vlastnosti pomocí termogravimetrické analýzy. Nakonec byly hodnoceny mechanické vlastnosti pomocí tahové zkoušky. Podrobně charakterizované materiály byly pólovány a byla hodnocena jejich elektromechanická aktivita na mechanickou vibraci, kde se ukázalo, že modifikace BT částic má pozitivní vliv na efektivitu připravených fólií.

Klíčová slova: titaničitan barnatý, radikálová polymerace s přenosem atomu, polyvinyliden fluorid, kompozit, mechanické vibrace, d33 koeficient

ABSTRACT

This master thesis is focused on the preparation and characterization of polymeric foils based on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and their composites. In the theoretical part, there are described various types of piezo-active particles and polymer matrices, followed by composite fabrication techniques and particle modification. This work further describes application of the piezo-active composite systems in connection to the monitoring of the bee colonies vibrations. In the experimental part, it is focused on the fabrication of the PVDF sheets using compression moulding technique with addition of various amount of barium titanate (BT) particles, neat one and its modified analogue with short polymer chains of poly(butyl acrylate) using atom transfer radical polymerization (ATRP). These sheets were

characterized using infrared spectroscopy and roentgen diffraction, followed by investigation of the calorimetric properties using differential scanning calorimetry and thermal properties using thermogravimetric analysis. Finally, the mechanical properties were investigated using tensile testing. Detailed characterized materials were poled and their electro-mechanical activity on the mechanical vibration was investigated and it was shown that modification of the BT particles has positive influence on the effectivity of prepared sheets.

Keywords: Barium Titanate, Atom Transfer Radical Polymerization, Poly(vinylidene fluoride), composite, mechanical vibrations, d33 coefficient,

Chtěl bych poděkovat Ing. Miroslavu Mrlíkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, ochotu a trpělivost při tvorbě této diplomové práce a při realizaci měření.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Josefu Osičkovi, Ph.D. a Ing. Danilu Gorgolovi za pomoc při realizaci měření.

Velké díky patří rodičům, díky kterým mám možnost studovat a bez jejichž podpory by tato práce nikdy nevznikla. Stejně tak rodině a přátelům, kteří mě podporovali v průběhu posledních pěti let.

„To je pěkné, že se snažíš. Ale já se taky můžu snažit přejít přechod na červenou a mlaskne mě tatrovka!“ - Famfec

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

OBSAH

ÚVOD **10**
I TEORETICKÁ ČÁST **11**
1 PIEZOAKTIVNÍ ČÁSTICE **12**
1.1 LEAD-BASED 12
1.2 LEAD-FREE 13
2 PIEZOAKTIVNÍ POLYMERY **15**
2.1 PVDF-BASED 15
2.2 PVDF-FREE 17
3 KOMPOZITY A JEJICH PŘÍPRAVA **18**
3.1 KOMPAUNDACE (MÍCHÁNÍ) 19
3.2 LISOVÁNÍ 20
3.3 EXTRUZE 21
3.4 VYFUKOVÁNÍ 21
3.5 VSTŘIKOVÁNÍ 22
4 MODIFIKACE ČÁSTIC **25**
4.1 NEKOVALENTNÍ METODY 25
4.2 KOVALENTNÍ METODY 25
4.2.1 Připínací reakce „click reaction (chemistry)“ 25
4.2.2 Surface iniated reactions 25
5 HODNOCENÍ PIEZOAKTIVNÍCH VLASTNOSTÍ **28**
6 APLIKACE PIEZOAKTIVNÍCH KOMPOZITNÍCH SYSTÉMŮ **30**
II PRAKTICKÁ ČÁST **31**
9 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ **34**
9.1 MÍCHÁNÍ 34
9.2 LISOVÁNÍ ZA TEPLA 34
10 CHARAKTERIZACE **35**
10.3 FTIR 35
10.4 XRD 35
10.5 DSC 36
10.6 TGA 36
10.7 TAHOVÁ ZKOUŠKA 36
10.8 MĚŘENÍ PIEZOELEKTRICKÉHO KOEFICIENTU d_{33} 36
11 VÝSLEDKY A DISKUZE **38**
11.2 ^{1}H NMR 40

11.3 FTIR 41
11.4 XRD 45
11.5 DSC 47
11.6 TGA 50
11.7 TAHOVÁ ZKOUŠKA 53
11.8 MĚŘENÍ PIEZOELEKTRICKÉHO KOEFICIENTU d_{33} 55
ZÁVĚR 58
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 60
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 70
SEZNAM OBRÁZKŮ 72
SEZNAM TABULEK 74

ÚVOD

V posledních dvou dekádách došlo k značnému rozvoji kompozitů zvláště těch na bázi polymerních matric. Spojením polymerní matrice s různými plnivy je dosahováno nejrůznějších modifikací vlastností obou materiálů. Modifikací se rozumí například zvýšení pevnosti, snížení hmotnosti, tedy nahrazení daného materiálu kompozitním ekvivalentem anebo modifikace různých fyzikální vlastností, jako např. dielektrických. Využití těchto modifikací uplatňujeme ve výrobě piezoelektrických fólií na bázi PVDF přidáním keramických částic. Keramické částice mohou být použity samy o sobě nebo v jejich modifikované („coated“) verzi. Takto vytvořená piezoelektrická fólie je oproti samotným keramickým částicím pružná a ohybatelná. Včelí kolonie produkují vibrace o různých frekvencích na jejichž základě lze rozpoznat, zda je kolonie zdravá, nebo ne. Je taktéž možnost ze snímaných vibrací předpovídat další chování jako je např. rojení včel. Monitorování pomocí piezoelektrických fólií nepředstavuje pro včely žádnou zátěž, protože je neinvazivní a nahrazuje standardní krycí stropní fólii.

Tato diplomová práce si klade několik dílčích cílů: Nejprve připravit vzorky fólií na bázi PVDF smíchaného s různými množstvími nemodifikovaných $BaTiO_3$ částic a jejich modifikovaným provedení. Tyto vzorky pak charakterizovat pomocí několika metod (^{1}HNMR, GPC, FTIR, XRD, DSC, TGA, tahová zkouška). Následně zhodnotit vliv nemodifikovaného a modifikovaného plniva na piezoaktivitu kompozitů na bázi PVDF a zhodnotit jejich elektromechanickou aktivitu na mechanickou vibraci v oblasti 100 až 4000 Hz. Na základě získaných dat vyhodnotit nejlepší vzorek a zvolit nejvhodnější recepturu materiálu, která bude v budoucnu využita jako podklad pro optimalizaci a výrobu většího množství této piezoaktivní fólie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

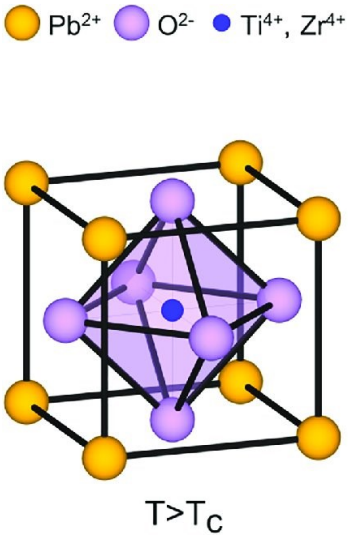
1 PIEZOAKTIVNÍ ČÁSTICE

Piezoaktivní částice jsou takové částice, ve kterých může dojít k buďto k piezoelektrickému ději nebo piezostrikci. Piezoelektrický jev byl objeven roku 1880 bratry Curie. Jedná se o jev, který nastává v nesymetrických krystalech. Materiál může být označen jako piezoelektrický v případě, že při aplikaci mechanické deformace dojde k dielektrickému posunu, přičemž dojde k vnitřní elektrické polarizaci. Tento jev závisí na symetrii krystalu. U piezoelektrických materiálů lze vyvolat nepřímý piezoelektrický děj, tedy deformaci působením vnějšího elektrického pole, tento jev se nazývá piezostrikce [1].

Tyto částice lze dělit na lead-based, tedy s obsahem olova anebo lead-free, které naopak olovo neobsahují. V současné době jsou preferovány především bezolovnaté částice. Důvodem jsou zdravotní rizika spojená s olovem. Nevýhodou však je, že lead-free částice dosahují menších hodnot piezoelektrických koeficientů, a tedy jejich efektivity při použití v praxi než lead-based . Naopak výhodou lead-free částic je nižší hustota, která najde svoje uplatnění při aplikacích, kdy je důležitá nízká hmotnost např. v kosmických projektech [2, 3].

1.1 Lead-based

Jedním z nejznámějších zástupců lead-based částic je zirkoničitan-titaničitan-olovnatý zkráceně PZT. Jedná se o keramické částice se vzorcem $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$. V závislosti na poměru částic se zirkonem a titanem se odvíjí jejich vlastnosti. Tyto částice vykazují výborné piezoelektrické vlastnosti a zároveň vysokou tepelnou stabilitu (vysoká Curieho teplota – u komerčně používaných PZT keramik mezi 300 a 400 °C) [4-6].



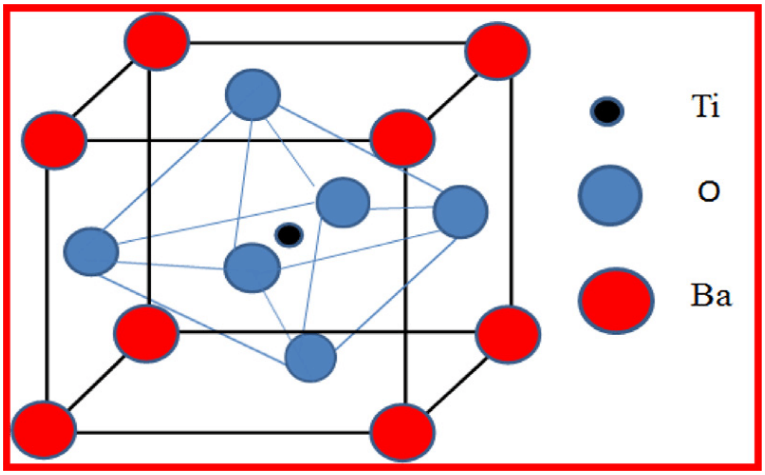
Obr. 1: Struktura PZT keramiky při teplotě větší než Curieho teplota [7]

PZT částice pak mohou být dále dopovány různými ionty jako je například Fe^{3+}, Nb^{5+}, La^{3+}. Následkem dopování mají tyto částice mnohem lepší piezoelektrické vlastnosti než původní keramiky (například zvětšení kapacity až o 26 %). Dále pak může mít dopování vliv na velikost zrn [8, 9].

Dalšími zástupci olovnatých keramik jsou například $Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ nebo $FAPbBr_3$ (Formamidinium Lead Bromide) [6, 10].

1.2 Lead-Free

Mezi nejdéle známe lead-free keramiky patří ty na bázi titaničitanu barnatého (BaTiO3) zkráceně BT. Kvůli výše zmíněné toxicitě olova se vědci začali zabývat v roce 2009 možnostmi, jak keramiky na bázi BT vylepšit, aby mohly konkurovat těm s obsahem olova. Stejně jako u lead-based keramik byly BT keramiky za účelem zlepšení vlastností dopovány. Například pomocí Li+, LiF, Ca2+, nebo perovskit materiálu jako je například $Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O3$. Tímto byly získány keramiky s Curieho teplotou v rozmezí od 52 do 130 °C. Došli k závěru, že s dosavadními vlastnostmi BT nelze plně nahradit PZT keramiky. Lze je využít ve specifických případech, jako je třeba použití v automobilovém průmyslu [11] a spotřebním zboží [12]. Naopak nelze je použít v oblastech se speciálním použitím jako jsou například senzory ve vesmíru, letectví a elektrárnách, kde mohou čelit zvýšené teplotě [11].



Obr. 2: Struktura BT keramiky [13]

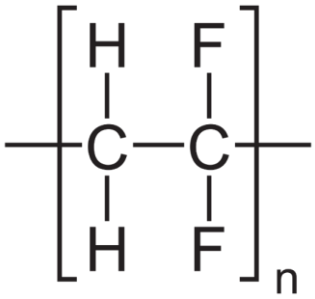
Dalšími zástupci lead-free keramik jsou keramiky na bázi sodík-draslík-niobát (zkráceně KNN), sodík-bismut-titaničitan (BNT) a nano strukturní ZnO. KNN keramiky mají velký potenciál pro široké využití v praxi, především kvůli vyšší Curieho teplotě (420 °C). Díky tomu není KNN keramika tolik limitována teplotou jako BT keramiky. BNT keramiky mají stejně jako KNN keramiky oproti BT keramikám výhodu vysoké Curieho teploty (320 °C). BNT keramiky mají taktéž vážné nevýhody jako jsou velké dielektrické ztráty a velký elektrický svod. ZnO nano struktury vynikají především díky relativně jednoduché přípravě bez nečistot [14-16].

2 PIEZOAKTIVNÍ POLYMERY

Podobně jako u piezoaktivních částic, tak u piezoaktivních polymerů dochází také k piezoelektrickému jevu. Piezoelektrické vlastnosti jednotlivých polymerů jde upravit vytvořením kopolymeru např. u PVDF (PVDF-TrFE, PVDF-co-HFP, PVDF-TrFE-CTFE) [17], anebo vytvořením kompozitu smícháním s piezoaktivní keramikou (např. PZT, BT) [18, 19].

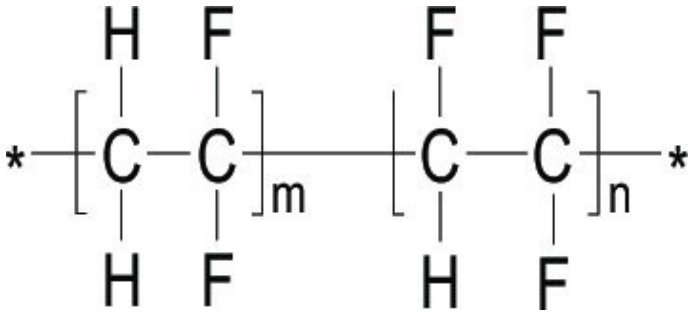
2.1 PVDF-based

Piezoelektrické vlastnosti polyvinyliden fluoridu (PVDF) byly pozorovány již v roce 1969. [20] PVDF vykazuje nejlepší piezoelektrické ze všech současných piezoaktivních polymerů. Tyto vlastnosti závisí pouze na obsahu β fáze, která je piezoelektrická. Při výrobě PVDF obvyklými metodami je však této fáze v polymeru málo [13]. Zvětšení podílu β fáze lze dosáhnou například vytvořením houbovité struktury pomocí PVDF matrice smíchané se ZnO nanočásticemi, které jsou následně vyleptány kyselinou. Tímto způsobem lze zvýšit generované napětí více než dvojnásobně oproti neupravenému PVDF [21].



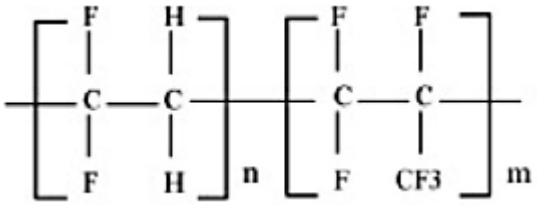
Obr. 3: Polyvinyliden fluorid (PVDF) [22]

Kromě samotného PVDF byla věnována velká pozornost výzkumu jeho kopolymerů. Především kopolymeru polyvinyliden fluorid trifluoro ethylen (PVDF-TrFE), který vykazuje lepší flexibilitu a piezoelektrické vlastnosti [23].



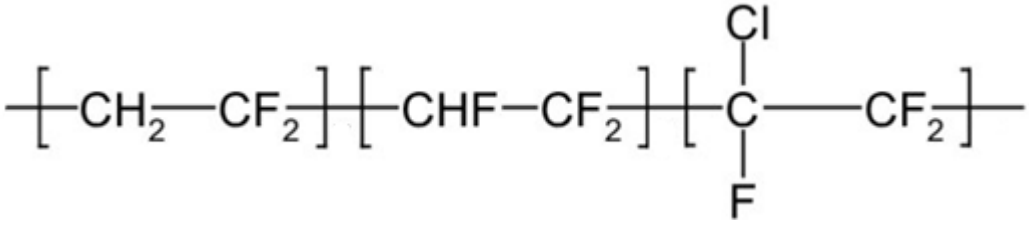
Obr. 4: Polyvinyliden fluorid trifluoro ethylen (PVDF-TrFE) [24]

Další z kopolymerů PVDF je Polyvinyliden fluorid kopolymerovaný s hexafluoropropylenem (PVDF-HFP). Při srovnání s čistým PVDF vykazuje PVDF-HFP vyšší pevnost, rozpustnost a hydrofobní vlastnosti [25-27].



Obr. 5: Polyvinyliden fluorid hexafluoropropylen (PVDF-HFP) [28]

PVDF-TrFE-CTFE neboli koplymer polyvinylidene fluoridu s trifluoroethylenem a chlorotrifluoroethylenem je další z piezoaktivních kopolymerů na bázi PVDF. Tento kopolymer je flexibilní s výbornými dielektrickými vlastnostmi [29, 30]. Tyto vlastnosti lze pak dále zlepšovat přidáváním plniv jako jsou saze [29], naroubováním polymeru (např. PMMA) [30], nebo přidáním PVDF pro zvýšení β fáze [31].



Obr. 6: Polyvinyliden fluorid trifluoroethylen chlorotrifluoroethylen (PVDF-TrFE-CTFE)

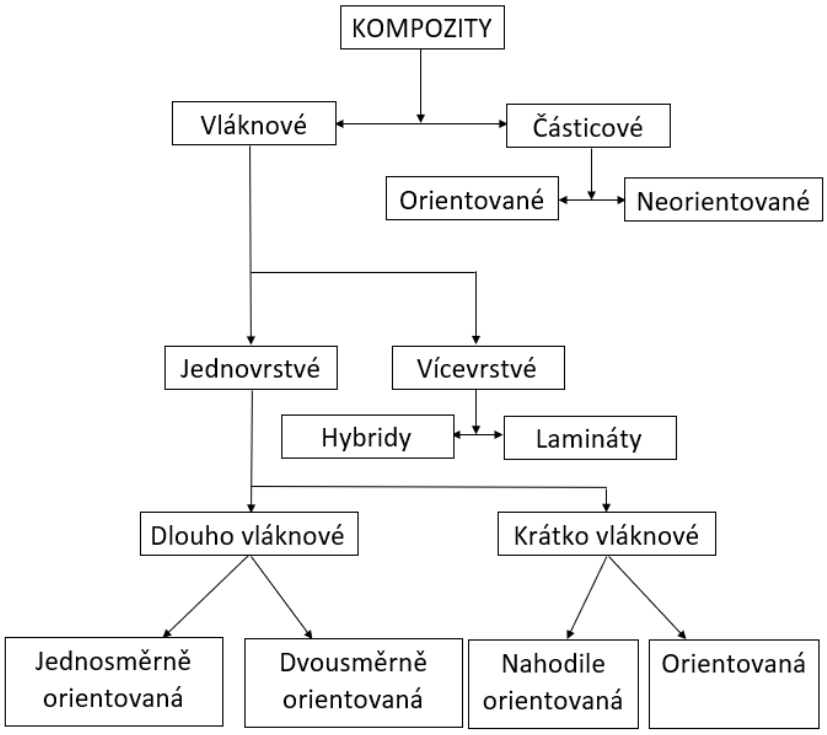
2.2 PVDF-free

Kromě fluoropolymerů a jejich kopolymerů vykazují piezoelektrické vlastnosti i další polymery. Do této skupiny, které nejsou na bázi PVDF patří například kolagen [32], celulóza [33], hedvábí [34], anebo syntetické pavoučí hedvábí [35], které jsou řazeny mezi biopolymery. Dále pak i polyuretany [36], nebo některé polyamidy jako nylon 11 [37].

Patří sem zde však i polypropylen ve formě elektretu (komůrkový polypropylen), tedy permanentně polarizovaného materiálu. Takto upravený polypropylen má lepší dielektrické a elektromechanické vlastnosti než PVDF [38].

3 KOMPOZITY A JEJICH PŘÍPRAVA

Kompozity jsou materiály sestávající se s dvou a více fázi. Tyto fáze jsou od sebe fyzikálně i mechanicky odlišné a jejich spojením je docíleno nových vlastností. Nejběžnějším příkladem kompozitního materiálu je železobeton. Kompozity se dělí podle tvaru plniva na vláknové a částicové. Orientací plniva v kompozitu lze ovlivňovat vlastnosti materiálu v jednotlivých směrech. Takto orientované vrstvy kompozitu lze spojovat dohromady [39].

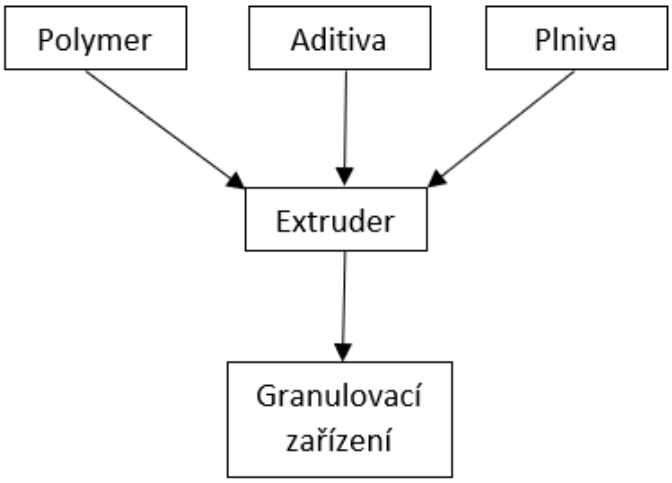


Obr. 7: Schéma základního rozdělení kompozitů [39]

Příprava (výroba) kompozitů je ve světě velmi rozšířena. O jejich žádanosti svědčí i to, že globální obchod s kompozity v současné době činí 112 miliard dolarů a podle prognóz vzroste do roku 2028 na 144,5 miliard dolarů [40]. Vysoká poptávka po kompozitech je zejména kvůli jejich výborným vlastnostem jako je nízká hmotnost při vysoké pevnosti, nebo zlepšení fyzikálních vlastností za použití částicového plniva. Výběr metody přípravy (výroby) kompozitu si liší v závislosti na typu kompozitu, materiálu, rozměrech finálního výrobku a požadavcích na něj. Níže jsou popsány některé z možností příprav kompozitů.

3.1 Kompaundace (míchání)

Kompaundace (míchání) je proces při kterém dochází k zapracování plniv nebo aditiv do zvoleného polymeru [41, 42]. Tento proces se v menším (laboratorním) měřítku provádí většinou na malých hnětačích (extruderech), v průmyslovém měřítku na kompaundačních linkách. Výsledkem kompaundace bývá buďto struna, nebo granulát určené k dalšímu zpracování.

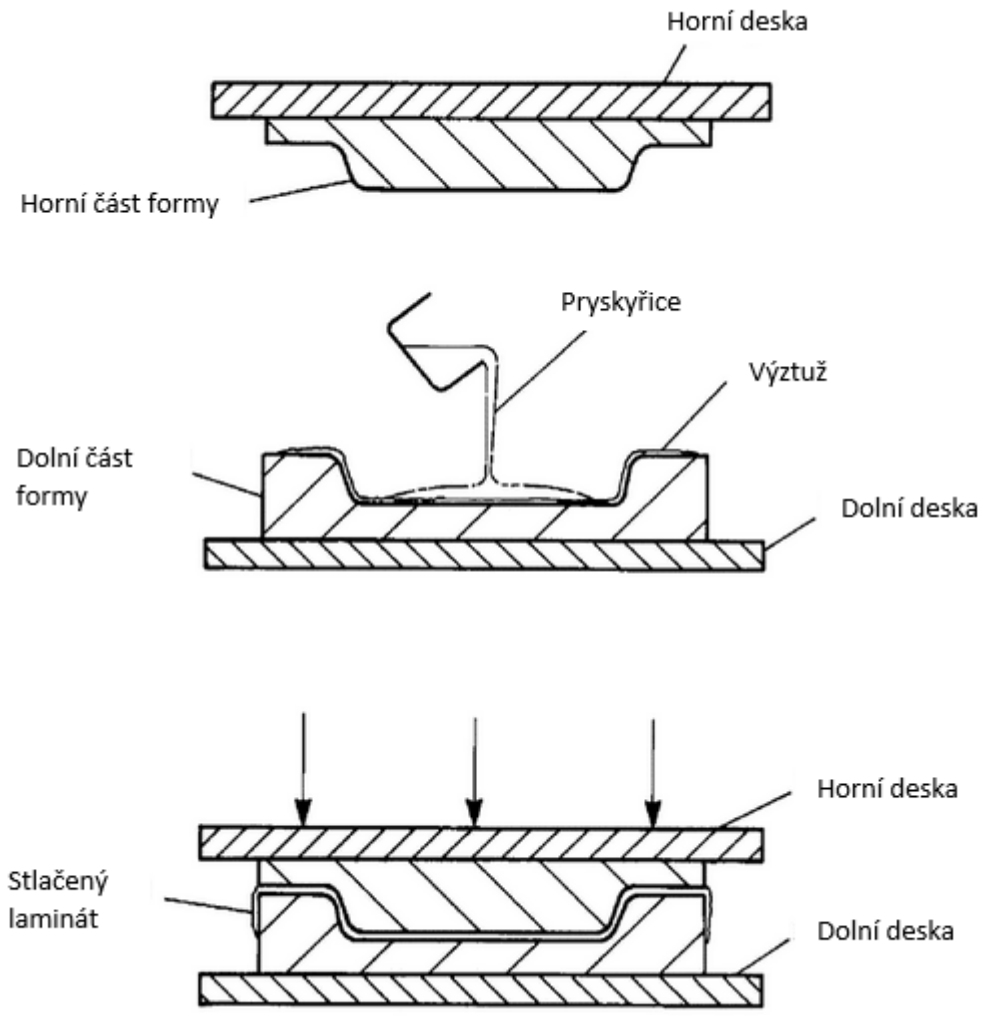


Obr. 8: Schéma typické průmyslové kompaundační linky [41, 42]

Obr. 9: Mikrohnětič Xplore MC15

3.2 Lisování

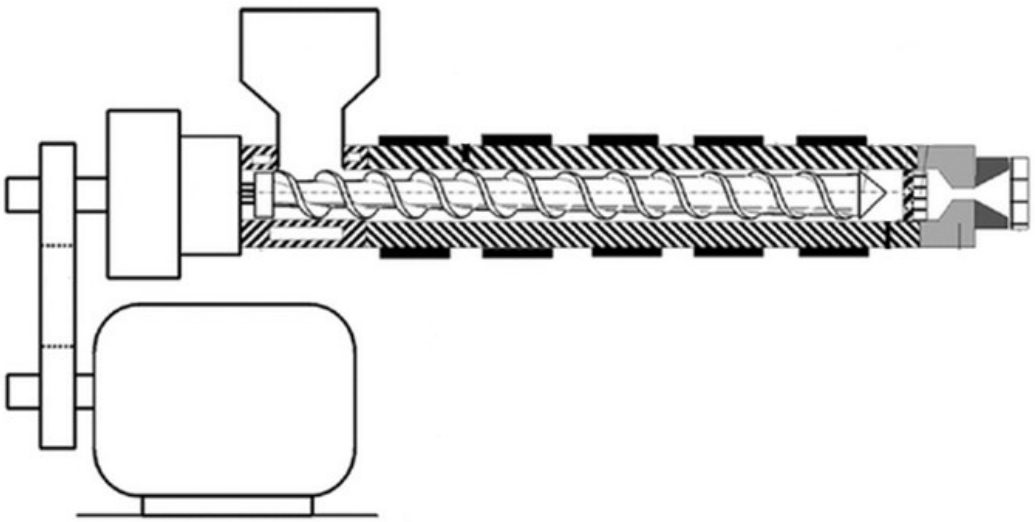
Lisování může buď probíhat za studena, nebo za tepla. Lisování za studena lze využít například při výrobě kompozitů z pryskyřic s výztuží ze skleněných vláken. Napřed se do otevřené formy vloží výztuž a na ni se nalije směs pryskyřice a tvrdila. Následně dojde k uzavření formy přítlakem horní desky, čímž dojde k nucenému toku pryskyřice ve formě a následné impregnaci výztuže. Po čase potřebném pro vytvrzení kompozitu se forma otevře a hotový výrobek je vyjmut. Pro stejnou výrobu lze využít i lisování za tepla, kde teplota urychluje vytvrzování [43].



Obr. 10: Schéma techniky přípravy kompozitu lisováním [43]

3.3 Extruze

Extruze neboli vytlačování je kontinuální proces, při kterém v extruderu dojde k roztavení polymeru, jeho dopravě do vytlačovací hlavy, formování požadovaného tvaru a jeho následného zchlazení při zachování požadovaného tvaru. Typickým příkladem extruze je výroba fólií, desek, profilů a oplášťování kabelů. Mezi extruzní procesy se řadí taky kompaundace [44].



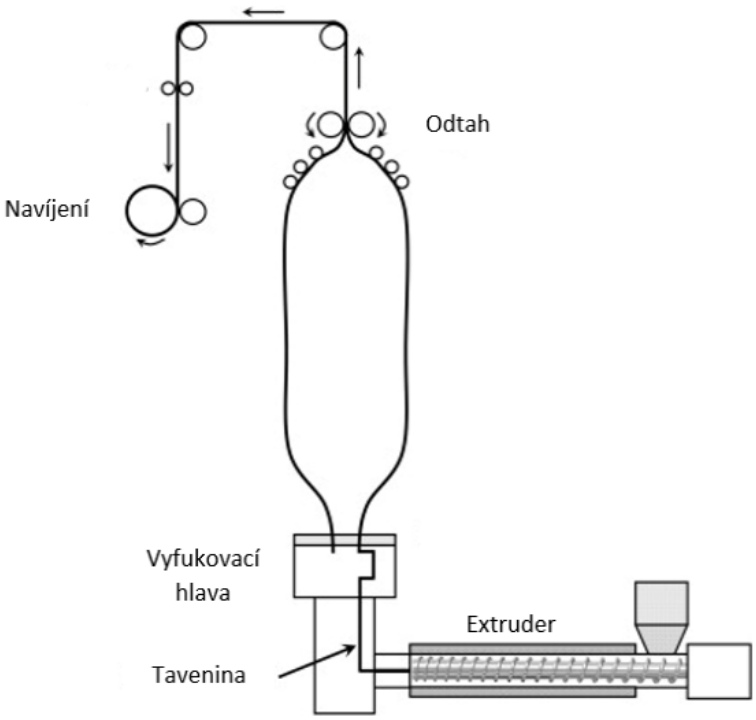
Obr. 11: Extruder s jedním šnekem [44]

3.4 Vyfukování

Vyfukování je specifický případ extruze pro výrobu fólií a dutých těles.

Při vyfukování folií je tavenina přiváděna z extruderu (jednoho či více) do speciálně navržené kruhové hlavy. Dovnitř hlavy je přiváděn tlakový vzduch, který umožňuje několikanásobně rozfouknout vytlačovaný materiál. Materiál je zároveň dloužen pomocí válcovým odtahem. Jak rozfouknutí, tak dloužení určují výslednou tloušťku fólie.

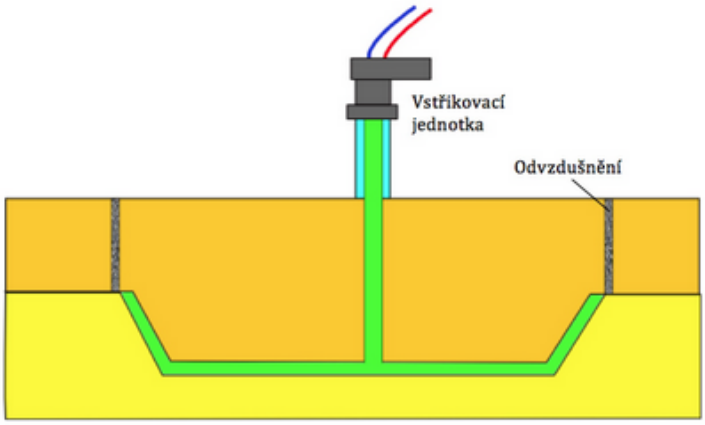
Při výrobě dutých těles (například PET lahví) se nahřátý materiál rozfukuje do formy. Podle způsobu výroby polotovaru se buď jedná o vstřikovací, nebo vytlačovací vyfukování. U vstřikovacího vyfukování se využívá předlisku, který se předehřeje a následně rozfoukne ve formě do požadovaného tvaru. Díky užití předlisku je tento proces bezodpadový. U vytlačovacího vyfukování se nejprve ve svislém směru vytlačí polotovar (parison). Při správné délce je parison odebrán do formy, kde je tlakovým vzduchem rozfouknut na požadovaný tvar. Na rozdíl od vstřikovacího vyfukování zde vzniká odpad [45, 46].



Obr. 12: Schéma vyfukování fólií [45]

3.5 Vstřikování

Vstřikování kompozitů se dělí na několik metod, podle typu kompozitu. Částicové kompozity lze vstřikovat do formy podobně jako klasické termoplasty. Při výrobě kompozitů s vláknovou výztuží se užívá reakční vstřikování. Jedná se o metodu podobnou výrobě vláknových kompozitů lisováním. Při této metodě označované jako RTM (resin transfer moulding), neboli reaktivní vstřikování, se nejprve do formy vloží vláknová výztuž požadovaného tvaru. Následuje uzavření formy a vstříknutí pryskyřice, která se nechá vytvrdit. Po vytvrzení lze výrobek z formy vyjmout [46].

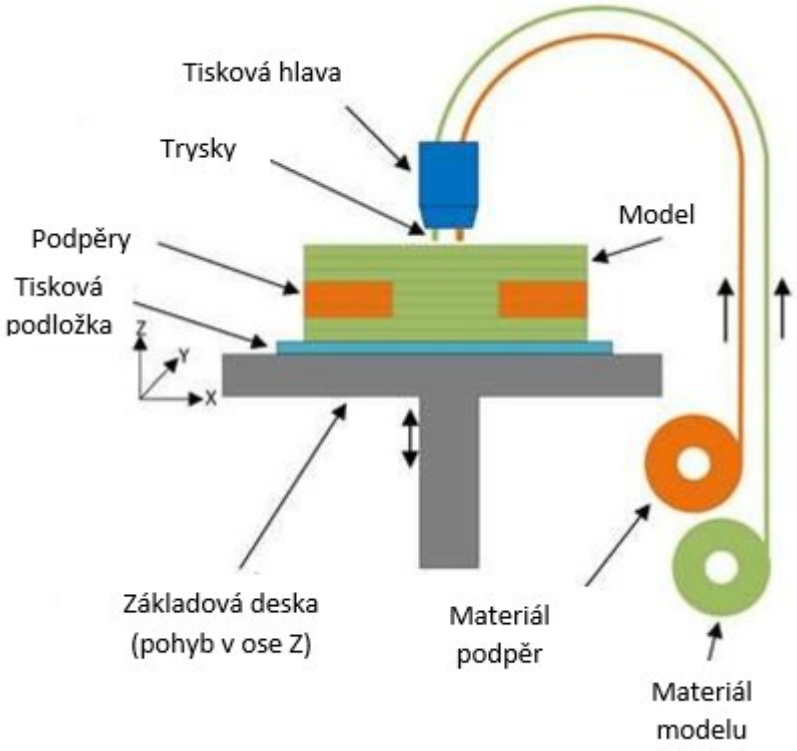


Obr. 13: Schéma metody RTM [46]

3.6 3D TISK

Jedná se o formu aditivní výroby. Je to výroba, ve které nedochází k odebírání materiálu z polotovaru, ale k postupnému vrstvení (přidávání) materiálu a spojování s předchozí vrstvou. Pomocí 3D tisku lze zpracovávat jak čisté plasty, tak jejich kompozity [47, 48]. Výsledné vlastnosti výrobků jsou ovlivněny typem užité výplně a její hustoty [49]. Mezi nejrozšířenější metodu 3D tisku patří metoda FDM (Fused deposition modeling) [50].

Metoda FDM funguje na principu podobném CNC. Počítačem kontrolovaná tisková hlava a podložka se vzájemně pohybují v osách x, y a z (záleží na konstrukci tiskárny). V tiskové hlavě se taví filament, který se nanáší na podložku ve vrstvách. V případě složitějších dílů tiskárna tiskne i podpory, které jsou následně vylomeny, či rozpuštěny (podle materiálu podpor) [51, 52].



Obr. 14: Princip 3D tisku metodou FDM [52]

Další metodou 3D tisku je elektrickým polem asistovaný 3D tisk (melt electro writing – MEW). Tato metoda vychází z metody electrospiningu, kde kolektor i tryska jsou pod

napětím. Díky tomu je tato metoda schopna vytvářet přesná reprodukovatelná vlákna v rozměrech od mikro až po nanometry[53, 54]. Díky možnostem tisknout přesné struktury z různých typů polymerů [54], nachází tato metoda uplatnění především při přípravě bio materiálů (scaffoldové struktury/implantáty) [55, 56].

4 MODIFIKACE ČÁSTIC

Částice se modifikují za účelem zlepšení specifických vlastností. Mezi částice, které se běžně modifikují patří například oxid grafenu (GO) [57], uhlíkové nano trubičky (CNT) [58, 59], nebo silika [60].

4.1 Nekovalentní metody

Mezi nekovalentní modifikace částic může patřit „coating“ neboli potahování částic. Jedním z příkladu takovéto nekovalentní modifikace je potahování částic siliky polyimidem za pomocí ultrazvuku [60]. Dále se provádí nekovalentní modifikace CNT pomocí žlučových solí (BAS) a organických barviv, čímž dochází k jejich lepší disperzi ve vodní suspenzi [59]. CNT lze modifikovat jak nekovalentně, tak kovalentně. Avšak kovalentních modifikací CNT bylo zjištěno, že poškozují CNT a degradují funkční skupiny. [61]

4.2 Kovalentní metody

Kovalentní modifikace lze u CNT provádět například i ponořením částic do směsi H_2SO_4 a HNO_3 v poměru 3:1. Tímto dojde k vytvoření funkčních skupin u CNT, které pak mohou být dále modifikovaný nekovalentně [58]. Kovalentní modifikace bývají přecházeny nekovalentními modifikacemi (užití surfaktantů) [59,62] a následně modifikovány kovalentně například pomocí „graftingu“ (roubování) polymeru na keramické částice [62], nebo polymer [67].

4.2.1 Připínací reakce „click reaction (chemistry)“

„Click“ připínací reakce byly poprvé popsány v roce 2001. Jedná se o reakce, které jsou modulární, probíhají v širokém rozsahu, mají vysoké výtěžky, přičemž produkují pouze neškodné vedlejší produkty, které lze odstranit jinými metodami než chromatografickými. Další specifikací připínacích reakcí je použití běžně dostupných chemikálií, jednoduchých podmínek reakce a absence rozpouštědel (vyjma vody nebo snadno odstranitelných a neškodných rozpouštědel [63].

4.2.2 Surface iniated reactions

Povrchově iniciovanými reakcemi se rozumí reakce, které umožňují vytvářet na povrchu kovalentně vázané vrstvy polymeru [64]. Tyto reakce jsou často prováděny kontrolovanou

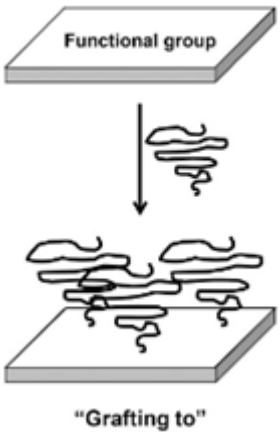
povrchově iniciovanou radikálovou polymerizací (SI-CRP) [64, 65]. nebo povrchově iniciovanou radikálovou polymerizací s přenosem atomu (SI-ATRP) [66].

4.2.2.1 Grafting

Grafting, neboli roubování je metoda, při které dochází k naroubování jedno polymeru na druhý za vzniku kopolymeru, přičemž jeden z polymerů tvoří páteř kopolymeru a druhý se navazuje ve formě vedlejších větví. Jedněmi ze základních způsobu provedení graftingu jsou metody „grafting to“ a „grafting from“ [67].

4.2.2.2 Grafting to

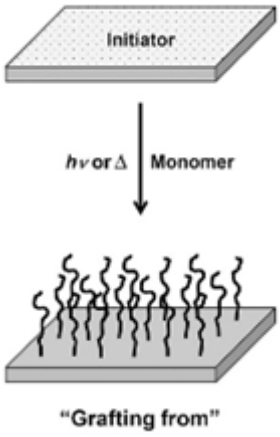
Metoda grafting to spočívá v postupném navazování polymeru pomocí funkčních skupin na páteřní polymer [67].



Obr. 15: Metoda grafting to [68]

4.2.2.3 Grafting from

Metoda grafting from předpokládá existenci funkčních skupin na páteřním polymeru, na které se pak dále navazuje monomer [67].

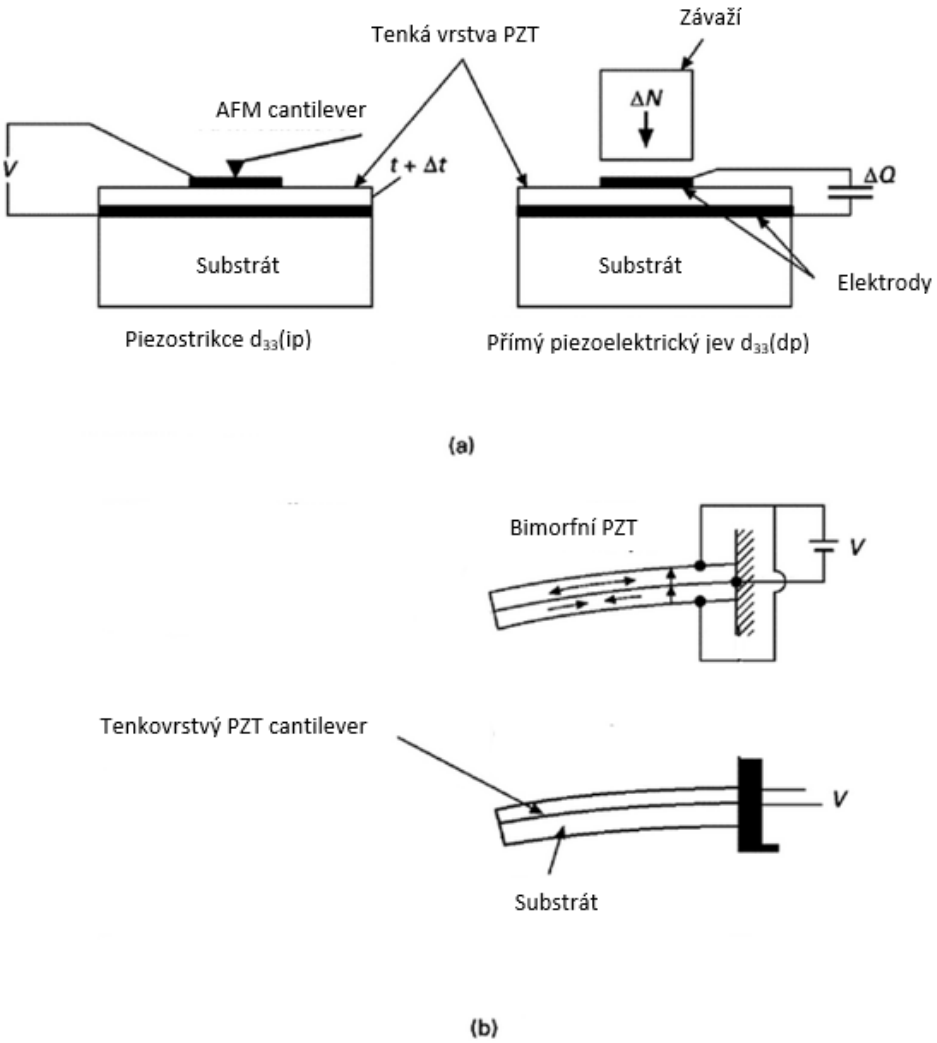


Obr. 16: Metoda grafting from [68]

5 HODNOCENÍ PIEZOAKTIVNÍCH VLASTNOSTÍ

Piezoelektrické keramiky se řadí mezi anizotropní materiály [69], tedy materiály, u kterých se vlastnosti liší v jednotlivých směrech [39].

Nejčastěji uváděnou piezoelektrickou veličinou je piezoelektrická konstanta d (taktéž piezoelektrický modul). Tato konstanta popisuje vztah mezi mírou polarizace a aplikovaným napětím u přímého piezoelektrického jevu, nebo mezi elektrickým polem a mírou deformace u nepřímého piezoelektrického jevu (piezostrikce) [69, 70].



Obr. 17: (a) Měření piezoelektrické konstanty v d33 módu, (b) měření piezoelektrické konstanty v d31 módu [70]

Další veličinou, která je hodnocena ve spojení se sběrem elektřiny je elektromechanický vazební faktor k [71]. Tato konstanta popisuje efektivitu přeměny energie elektrické na mechanickou a obráceně. Běžně se tato efektivita pohybuje mezi 30 až 75 %, v dobře navržených systémech i 90 % [69].

6 APLIKACE PIEZOAKTIVNÍCH KOMPOZITNÍCH SYSTÉMŮ

Piezoaktivní kompozitní systémy se využívají v mnoha odvětvích od setí v zemědělství [72] přes frikční svařování [73] až po monitorování srážek vesmírného smetí s vesmírnými zařízeními [74]. V současné době je však velkým trendem využívat tyto kompozitní systémy především pro sběr elektřiny generované mechanickými vibracemi [75], tělesným teplem [76], nebo třeba větrnou energií [77]. Další velkou oblastí aplikace těchto systémů jsou převodníky a sensory [78, 79].

Piezoaktivní kompozitní systémy se používají ve formě fólií [72, 77], nano drátů [80], nebo i pěnových struktur [81].

6.1 Monitorování včelích kolonií

U včelích kolonií lze monitorovat několik parametrů: váhu, teplotu, vlhkost, koncentraci plynů, vibrace a zvuk [82-84]. Snímání těchto parametrů umožňuje včelaři bez zásahu do včelstva odhadnout aktivitu včelstva [85] a zdravotní stav kolonie [86]. Snímání aktivity včelstva je zejména důležité pro včelaře, protože není potřeba provádět větší množství kontrol, které může být pro včely stresující. Kromě toho mohou tyto snímané parametry indikovat rojení včel.

Rojení včel je proces, při kterém část včel spolu s královnou opustí úl za účelem vytvoření nové kolonie. Tento roj včel se v relativně krátké vzdálenosti od úlu usadí na jimi vybraném místě. Pro včelaře je informace o rojení důležitá kvůli chycení roje, který může použít pro vytvoření dalšího včelstva [87]. Rojení může být předpovídáno například díky zvýšení teploty [88], nebo pomocí snímání vibrací [89]. Měření ukázalo, že píky vibrací při 500 a 2000 Hz mohou předznamenat rojení [89].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 MATERIÁLY

Pro modifikaci BT částic byl použit dvou funkční iniciátor ATRP Ethyl-2-bromisobutyrát (BiB, 98 %), který byl kovalentně navázán. Funkcionalizace iniciátoru byla provedena pomocí triethylaminu (TEA, ≥99 %). Dále byly použity: n-butyl methakrylát (n-BA, 99 %), ethyl-2-brompropionát (EBP, 98 %), N, N, N′,N′′,N′′-pentamethyldiethylentriamin (PMDETA, ≥99 %), bromid měďný (CuBr, ≥99 %), anisol (ACS činidlo, 99 %). Pro čistění a sušení byly použity: Dimethylformamid (DMF) (ACS činidlo, bezvodý, ≥99 %), Diethylether (ACS činidlo, bezvodý, ≥99 %). Všechny výše uvedené chemikálie pochází od Sigma Aldrich (USA) a vyjma n-butyl methakrylátu byly použity bez čištění. Před vlastním použitím byl n-butyl methakrylát nejprve pročištěn průchodem přes kolonu s neutrálním oxidem hlinitým kvůli odstranění MEHQ inhibitoru. Dále byly použity: Tetrahydrofuran (THF, p. a.), aceton (p. a.), ethanol (absolutní, p. a.), toluen (p. a.), kyselina chlorovodíková (HCl, 35 %, p. a.) od firmy Penta Labs (ČR). Během celého procesu modifikace a čištění byla použita demineralizovaná voda.

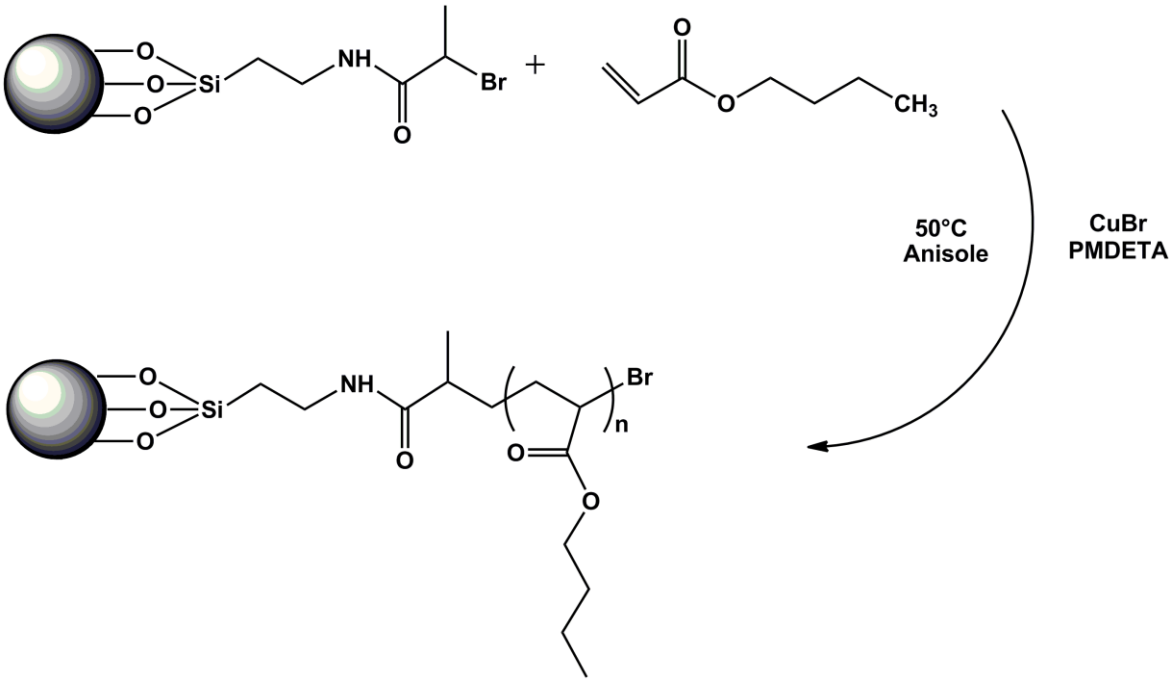
Pro přípravu vzorku čistého PVDF a jeho kompozitů byl použít materiál Solef® PVDF. Jako plnivo pro výrobu kompozitů byl využit titaničitan barnatý (Sigma Aldrich nanopowder (cubic crystalline phase), <100 nm particle size (BET), ≥99 % trace metals basis) a jeho verze modifikovaná pomocí PBA.

Pro pólování vzorků byl použit olej Lukosiol M200.

8 PŘÍPRAVA MODIFIKOVANÝCH ČÁSTIC

Modifikace BT částic proběhla ve dvou krocích. Nejprve byly BT částice funkcionalizovány pomocí ATRP iniciátoru a poté byly na částice naroubovány PBA větve metodou grafting from (Obr. 18).

Navážené množství BT částic bylo umístěno do Schlenkovi baňky a baňka byla napuštěna argonem. Do baňky byl pod argonem přidán monomer n-BA, iniciátor EBP, PMDETA a anisol. Bylo provedeno odplynění reakční směsi pomocí 4 vymrazovacích cyklů „freeze-pump-thaw“. Do zmrzlé reakční směsi byl pod argonem přidán bromid měďný. Molární poměr (n-BA):(EBP):(CuBr):(PMDETA) byl 100:1:1:4. Baňka s reakční směsi byla vložena do předehřáté olejové lázně a polymerována 16 hodin při teplotě 80 °C. Výsledný produkt reakce byl filtrován za pomocí DMF a diethyletheru a následně byl vysušen pomocí lyofilizace.



Obr. 18: Schéma modifikace BT částic

9 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ

Příprava samotných kompozitů probíhala ve dvou krocích: míchání PVDF s daným množstvím plniva a lisování fólie za tepla. Byly zhotoveny kompozity s obsahem 5, 10, 20 a 30 hm. % modifikovaných (BT-PBA) a nemodifikovaných částic (BT).

9.1 Míchání

Příprava částicového kompozitu PVDF/BT byla provedena pomocí míchání na mikrohnětiči Xplore MC15 (viz Obr. 9).

Nejprve bylo do mikrohnětiče nahřátého na 230 °C během 10 minut postupně nasypáno navážené množství PVDF. Následně bylo během 3 minut přisypáno navážené množství částic. Poté následovalo 7 minut míchání za zvýšených otáček. Po zamíchání byla extrudována struna pro následné lisování fólie za tepla.

9.2 Lisování za tepla

Lisování probíhalo po dobu 3 minut při teplotě 230 °C na ručním lisu s topnými deskami. Následně byl lisovaný vzorek schlazen v chladícím ručním lisu.

10 CHARAKTERIZACE

V této kapitole jsou popsány charakterizace vzorků pomocí jednotlivých metod.

10.1 GPC

Gelová permeační chromatografie byla použita pro stanovení molární hmotnosti (Mn) a polydisperzity (Đ) naroubovaných PBA řetězců pomocí polymerace s volným iniciátorem, na gelovém permeačním chromatografu PL-GPC220, Agilent. Jako rozpouštědlo byl použit THF při průtoku 1 ml/min.

10.2 ^{1}H NMR

Spektra protonové nukleární magnetické resonance byly změřeny při teplotě 25 °C za použití přístroje 400 MHZ VNMRS Varian se sondou 5mm 1H-19F/15N-31P PFG AutoX DB NB a deuterovaného chloroformu jako rozpouštědla.

10.3 FTIR

Pomocí metody FTIR byla sledována fázová transformace α fáze na β fázi PVDF. Byly provedeny měření v rozsahu od 4000 do 500 cm-1. Provedeno na přístroji FT-IR spektrometr Nicolet iS5 s modulem ATR (Ge krystal). Byly sledovány hodnoty absorbance při 762 cm^{-1} (α fáze), a při 840 cm^{-1} (β fáze). Z těchto sledovaných hodnot byla pomocí rovnice 1 spočítán podíl β fáze.

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{(\frac{K_\beta}{K_\alpha}A_\alpha + A_\beta)} \quad (1)$$

kde Aα/ Aβ jsou hodnoty absorbance při 762 cm-1 (pro α fázi)/840 cm-1 (pro β fázi) a veličiny Kα/ Kβ jsou absorpční koeficienty 6,1 × 104 cm2 mol−1 (pro α fázi)/ 7,7 × 10^4 cm^2 mol−1 (pro β fázi). F(β) je vypočtení podíl β fáze.

10.4 XRD

Pomocí metody XRD byl sledován vývoj krystalické α fáze PVDF na stolním rentgenovém difraktometru Rigaku MiniFlex 600 při použití Co-Kα jako zdroje záření při nastavení U=40 kV, I = 20 mA.

10.5 DSC

Pomocí metody DSC byly změřeny teploty tání/krystalizace a entalpie tání/krystalizace. Byl použit teplotní program s dvěma cykly ohřevu a následného chlazení v rozmezí teplot -70 °C až 220 °C při teplotní rampě 10 K/min a dusíkové atmosféry N=20 ml/min. Váha vzorku byla v rozmezí 3-6 mg. Charakterizace byla provedena na diferenčním skenovacím kalorimetru Mettler Toledo.

10.6 TGA

Pomocí TGA byly charakterizovány skutečné obsahy částic v jednotlivých vzorcích PVDF a jeho kompozitů. Byl použit teplotní program v rozsahu 25-800 °C při teplotní rampě 10 °C/min a čistícího toku dusíku N=40/60 ml/min. Pro měření byla použita platinová pánvička. Váha vzorku byla v rozmezí 6-11 mg. Charakterizace byla provedena na přístroji TGA Q500-1788.

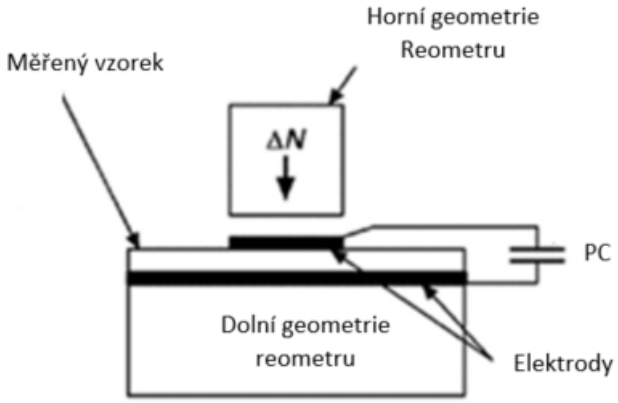
10.7 Tahová zkouška

Pomocí tahové zkoušky bylo charakterizováno napětí na mezi pevnosti v tahu ($\sigma_{p,t}$), Youngův modul (E) a tažnosti (A). Pro měření byly využity vzorky ČSN EN ISO 573 typ 5B. Menší vzorky byly zvoleny z důvodů omezeného množství kompozitů. Zkouška byla provedena při rychlosti zkoušení 100 mm/min na univerzálním testovacím stroji Testometric M350-5CT.

10.8 Měření piezoelektrického koeficientu d_{33}

Pro měření piezoelektrického koeficientu d_{33} byly vzorky, kolečka o průměru 30 mm, nejprve napólovaný pomocí elektrického pole na Rheo-mikroskopickém systému AntonPaar při použití geometrie PP25/E. Pólování proběhlo při použití olejové lázně Lukosiol M200. Lázeň byla použita za účelem snížení vodivosti a dosáhnutí vyšší intenzity elektrického pole. Hodnoty intenzity elektrického pole viz Tab. 4. Polování probíhalo při teplotě 130 °C.

Piezoelektrický koeficient d_{33} byl změřen pro přímý piezoelektrický jev na rotačním reometru Physica MCR-502 při deformaci 0,05 %, síle 10 N a frekvenci deformace 10 Hz. Nebylo provedeno původně zamýšlené měření za využití mechanických vibrací 100 až 4000 Hz z důvodu vlastních vibrací univerzálního tahového zařízení (Instron), které měření značně zkreslovaly. Schéma měření koeficientu d33 je schematicky znázorněna na Obr. 19.



Obr. 19: Schéma měření koeficientu d_{33}

11 VÝSLEDKY A DISKUZE

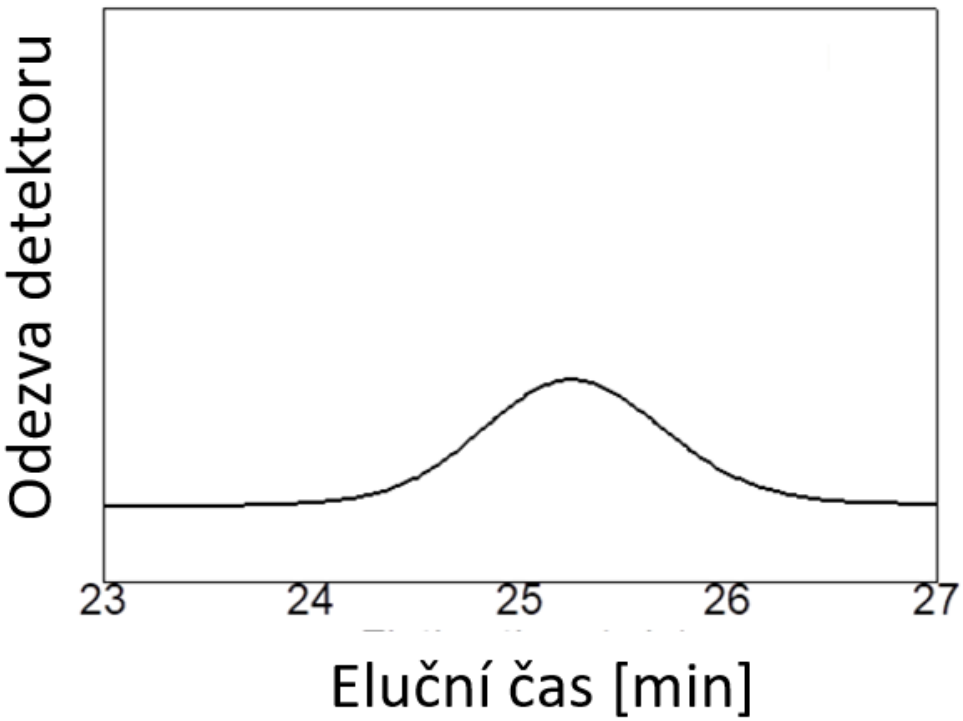
V této kapitole byly uvedeny a diskutovány výsledky všech použitých metod charakterizace vzorku.

11.1 GPC

Byly stanoveny hodnoty molární hmotnosti M_n a polydisperzity Đ modifikovaných částic viz Tab. 1. Jak je možné vidět z výsledků, byly připraveny částice, které měly na povrchu krátké polymerní řetězce o velikosti 2100 g mol^{-1} a velmi úzkou polydisperzitou 1.16. Takovéto hodnoty se řadí do koncepce řízených radikálových polymerací, kdy velikosti řetězců rostou téměř stejně a vytváření na povrchu kulovité částice tzv. polymerní kartáče. Z Obr. 20, je dále patrné, že pík odpovídající připravenému polymeru je symetrický což rovněž potvrzuje řízenou formu radikálové polymerace.

Tab. 1: Výsledky charakterizace vzorku pomocí GPC a ^{1}H NMR

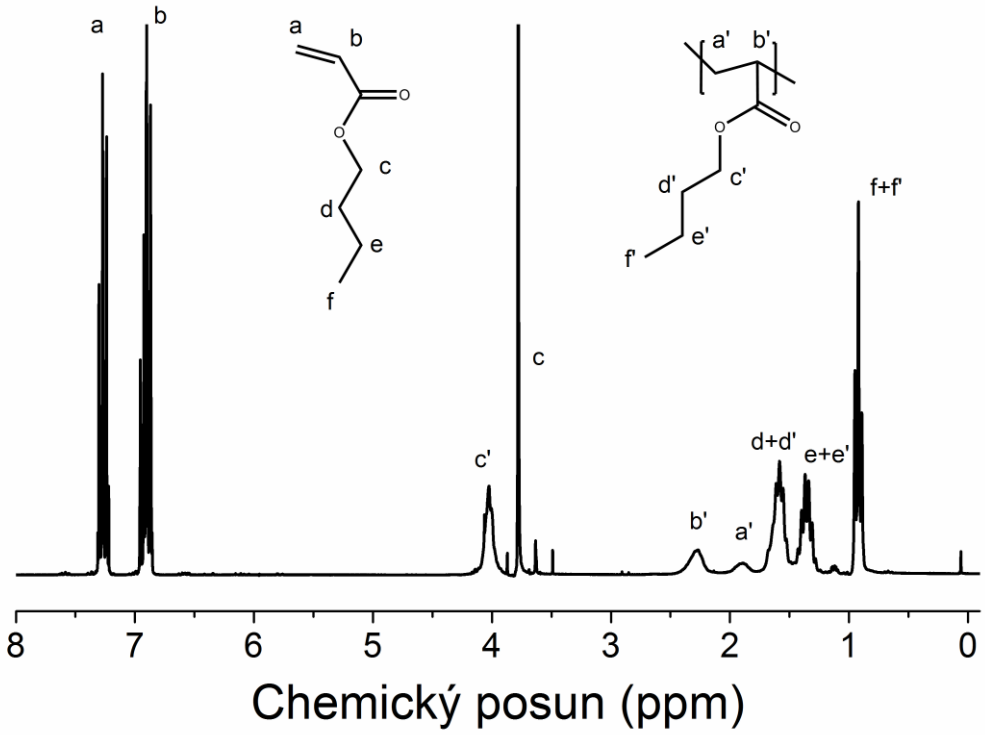
Vzorek	n-BA	Iniciátor	PMDETA	CuBr	M_n ($gmol^{-1}$)	*Đ*	Konverze (%)
BT-PBA	100	1	4	1	2100	1,16	19



Obr. 20: Závislost odezvy detektoru na elučním čase přesráženého polymeru PBA.

11.2 ^{1}H NMR

Pro potvrzení úspěšnosti polymerační reakce, byla monitorována reakční směs pomocí ^{1}H NMR spektra viz Obr. 21. Zde se jedná o přítomnost jednak nezreagovaného monomeru a výsledného polymeru. Z poměru těchto dvou složek jsme schopni dále spočítat % konverzi monomeru, která byla 19 % viz Tab. 1.



Obr. 21: ^{1}H NMR spektra pro reakční směs na konci polymerace

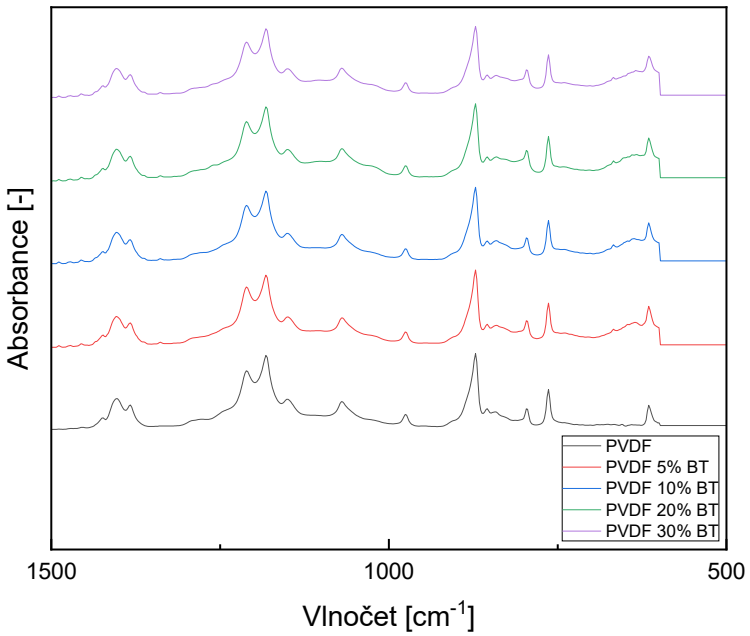
11.3 FTIR

Z naměřených dat, které jsou znázorněny v Obr. 22-25) byl stanoven podíl piezoaktivní β fáze PVDF pomocí rovnice 1 v jednotlivých vzorcích viz Tab. 2.

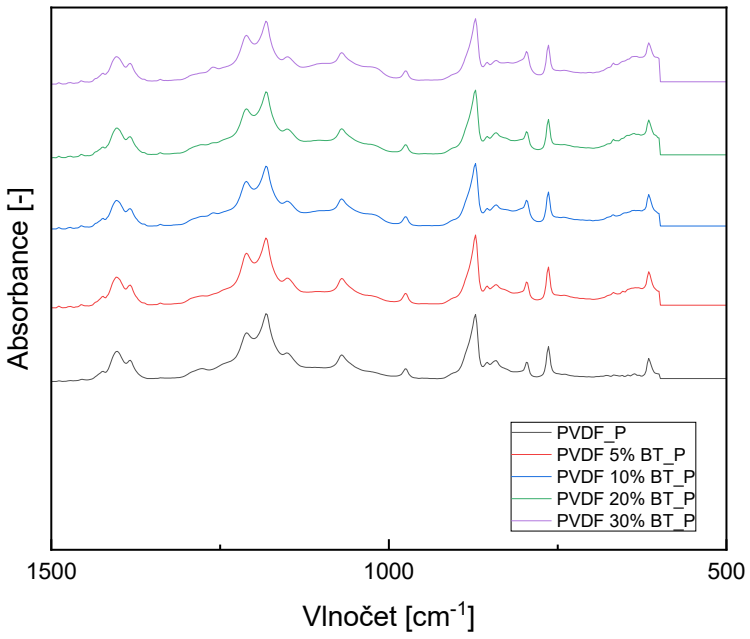
Tab. 2: Množství β fáze PVDF v nepólovaných a pólovaných vzorcích

Vzorek	β fáze [%]
PVDF	30,3
PVDF_ 5 % BT	34,6
PVDF_ 10 % BT	35
PVDF_ 20 % BT	35,2
PVDF_ 30 % BT	34,6
PVDF_ 5 % BT-PBA	34,6
PVDF_ 10 % BT-PBA	35,2
PVDF_ 20 % BT-PBA	39,1
PVDF_ 30 % BT-PBA	34,2
PVDF_P	38,3
PVDF_ 5 % BT_P	37,5
PVDF_ 10 % BT_P	40,4
PVDF_ 20 % BT_P	41,2
PVDF_ 30 % BT_P	37,5
PVDF_ 5 % BT-PBA_P	46,2
PVDF_ 10 % BT-PBA_P	48,5
PVDF_ 20 % BT-PBA_P	49,3
PVDF_ 30 % BT-PBA_P	46,1

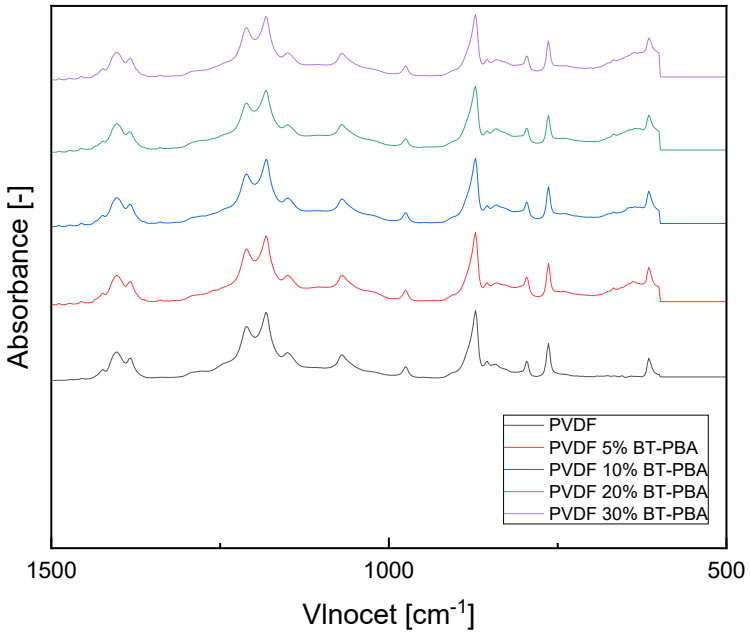
Z hodnot je patrné, že obsah částic navyšuje podíl β fáze až do 20 hm. %. U 30 hm. % částic dochází ke snižování podílu β fáze. Toto je pravděpodobně způsobeno velkým objemem částic v systému, které nedovolují β fázi se orientovat kvůli omezenému prostoru. Dále jde vidět, že pólování vzorků zvyšuje obsah β fáze u čistého PVDF a kompozitů PVDF/BT o jednotky procent a u kompozitů PVDF/BT-PBA až o desítky procent. Z výsledků vyplývá, že mezi 20 a 30 hm. % částic v kompozitu se nachází hodnota plnění, při které PVDF dosáhne maximální podílu β fáze.



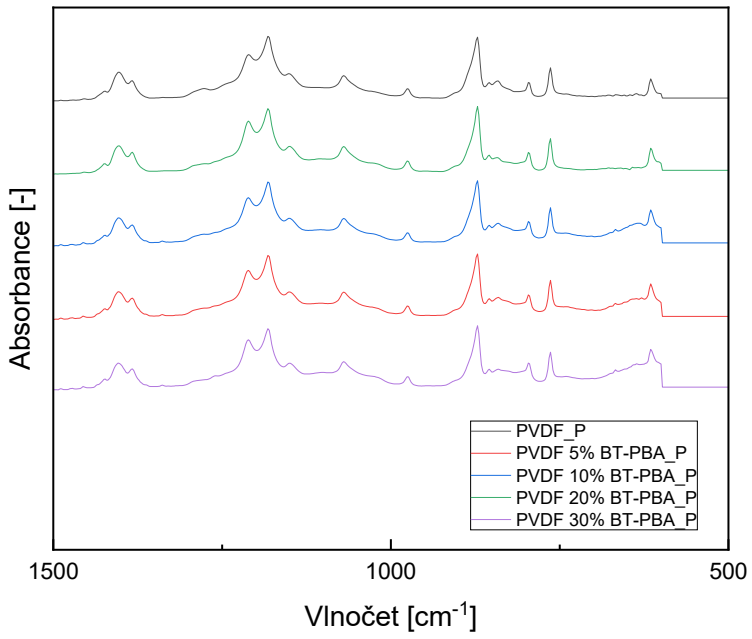
Obr. 22: FTIR pro PVDF/BT nepólované



Obr. 23: FTIR pro PVDF/BT pólované



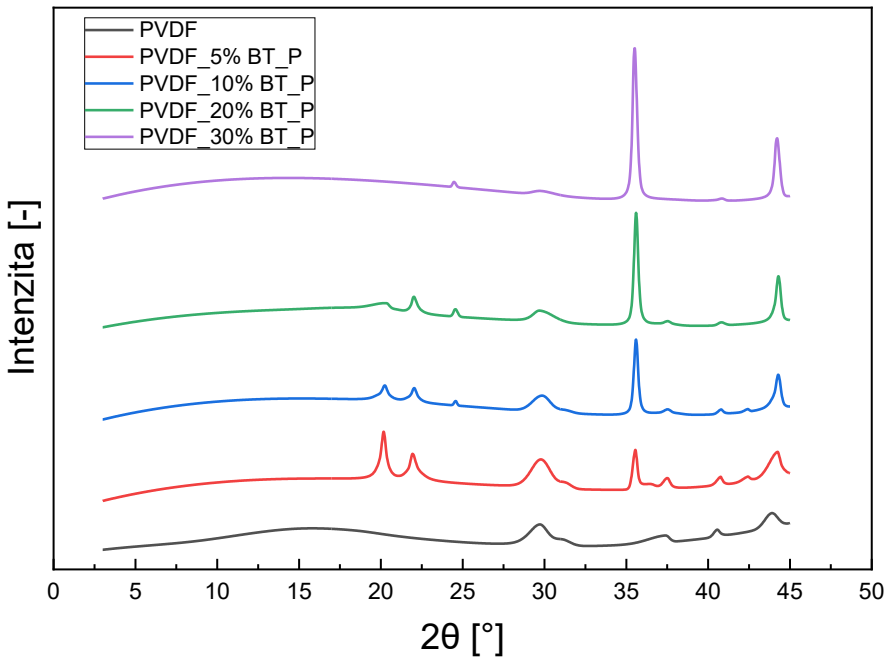
Obr. 24: FTIR pro PVDF/BT-PBA nepólované



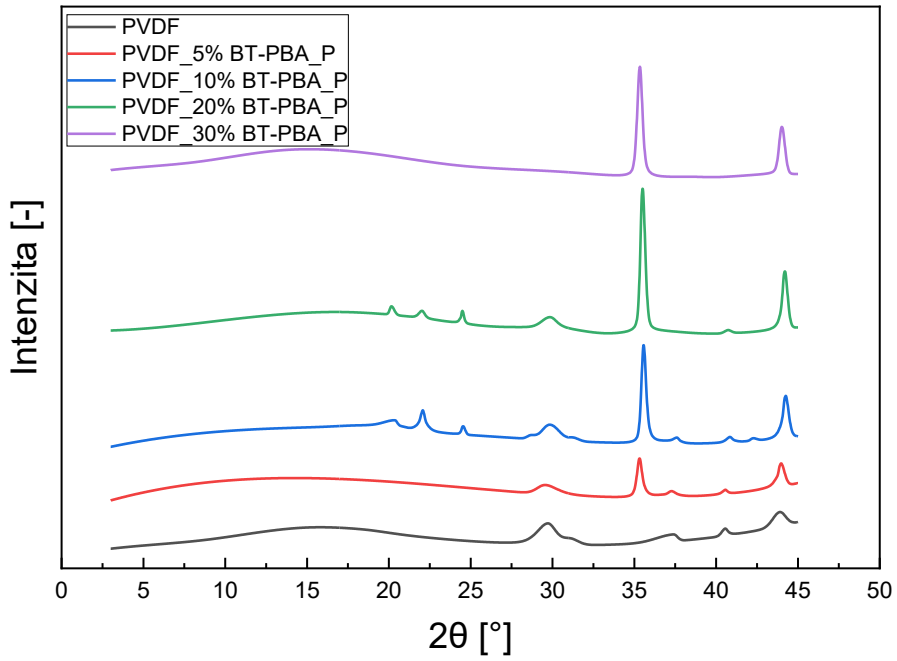
Obr. 25: FTIR pro PVDF/BT-PBA pólované

11.4 XRD

Z vyhodnocených dat zobrazených na Obr. 26 a 27 je patrný nárůst BT píků v oblasti kolem 2θ =35,5 °, které značí nárůst BT v systému. S nárůstem BT v systému lze pozorovat úbytek krystalické fáze PVDF v oblasti 15° - 25° 2θ.



Obr. 26: XRD charakterizace PVDF a kompozitů PVDF/BT



Obr. 27: XRD charakterizace PVDF a kompozitů PVDF/BT-PBA

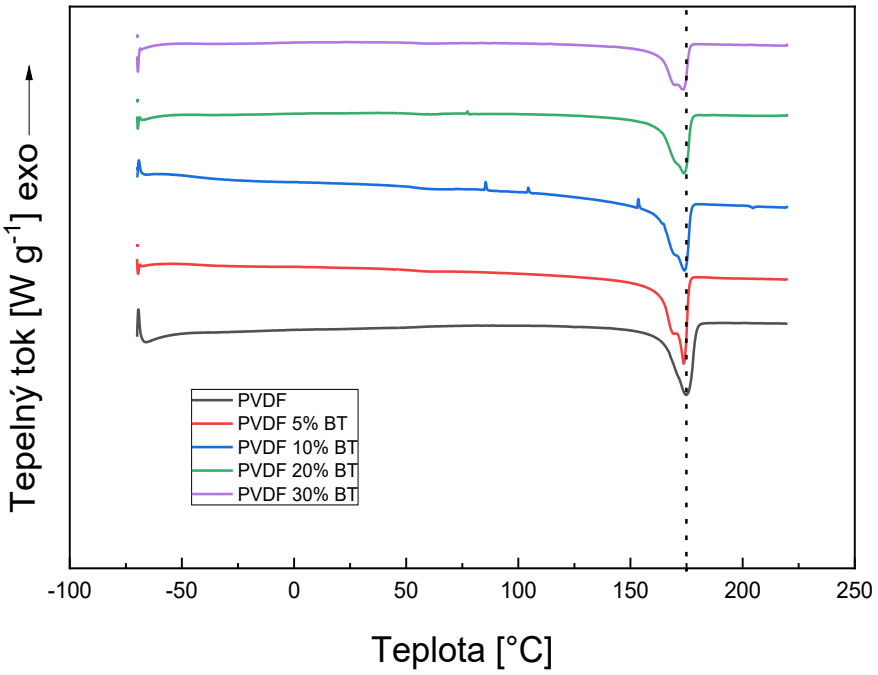
11.5 DSC

Z naměřených křivek závislosti tepelného toku na teplotě (Obr. 28-31) byly vyhodnoceny křivky prvního ohřevu a prvního chlazení pro jednotlivé vzorky a do Tab. 3 byly vyneseny teploty tání/krystalizace a entalpie tání/krystalizace pro čisté PVDF a kompozitní systémy na bázi PVDF/BT.

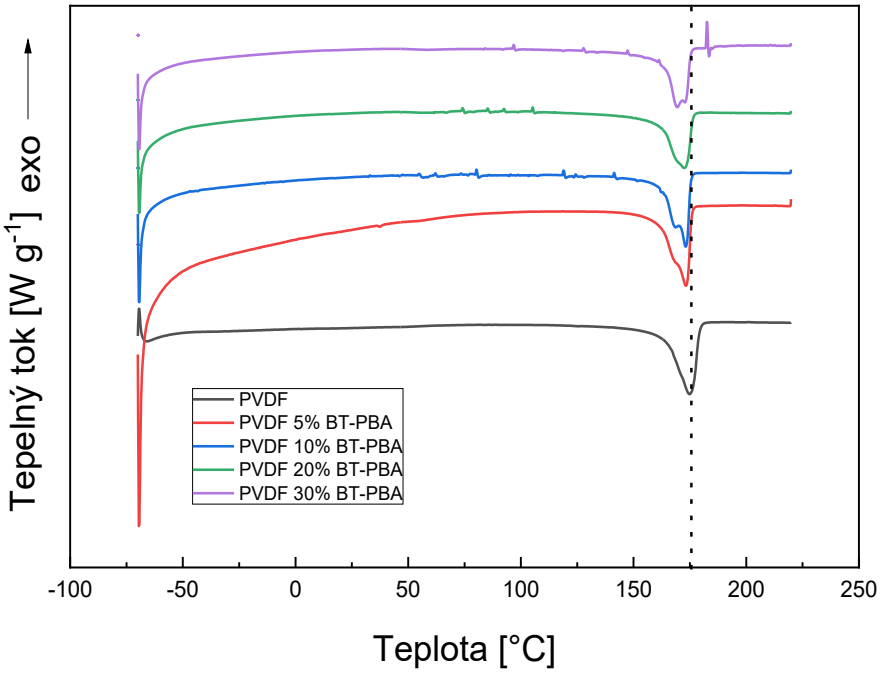
Tab. 3: Naměřené hodnoty teploty tání (T_m), entalpie tání (ΔH_m), teploty krystalizace (T_c) a entalpie krystalizace (ΔH_c) jednotlivých vzorků PVDF a jeho kompozitů

Vzorek	T_m [°C]	ΔH_m [W°Cg^{-1}]	T_c [°C]	ΔH_c [W°Cg^{-1}]
PVDF	174,7	11,25	136,8	11,40
PVDF_ 5 % BT	173,6	11,03	138,5	11,45
PVDF_ 10 % BT	174,0	9,93	140,1	10,15
PVDF_ 20 % BT	173,7	8,55	141,4	8,89
PVDF_ 30 % BT	173,6	6,90	141,4	7,34
PVDF_ 5 % BT-PBA	173,3	9,92	137,5	10,89
PVDF_ 10 % BT-PBA	173,2	8,10	139,0	9,49
PVDF_ 20 % BT-PBA	172,5	8,00	141,1	8,85
PVDF_ 30 % BT-PBA	169,3	7,96	143,1	8,38

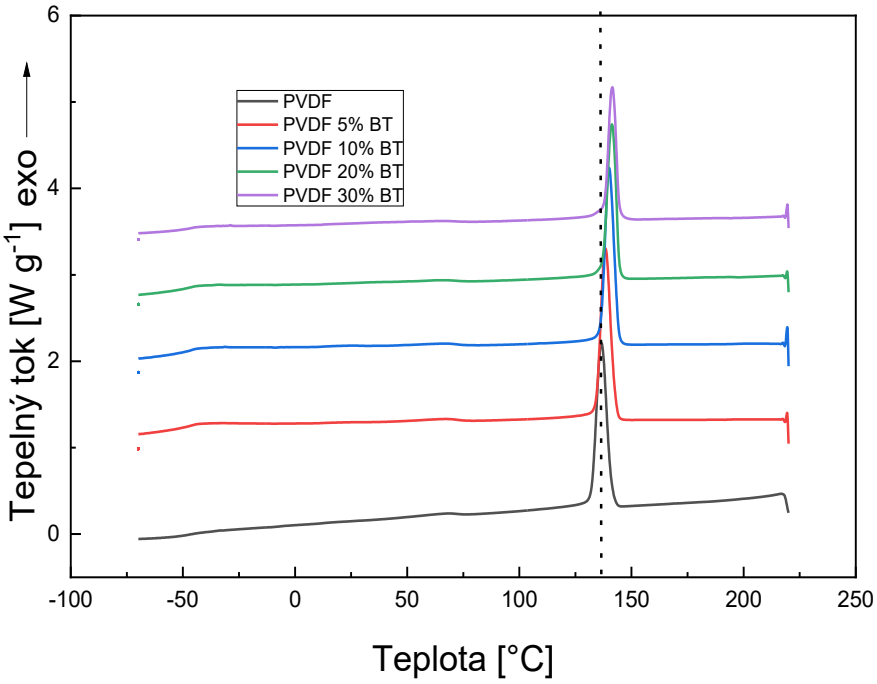
Z hodnot uvedených v Tab. 3 lze pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem částic klesají teploty a entalpie tání/krystalizace. Naopak se zvyšují teploty krystalizace. Je patrné, že modifikované BT částice mají s nárůstem jejich obsahu vyšší vliv na změnu teplot tání a krystalizace než nemodifikované BT částice. Důvodem pro toto chování je právě přítomnost částic, které zde plní funkci inhibitoru krystalizace a znemožňují řádný růst krystalů.



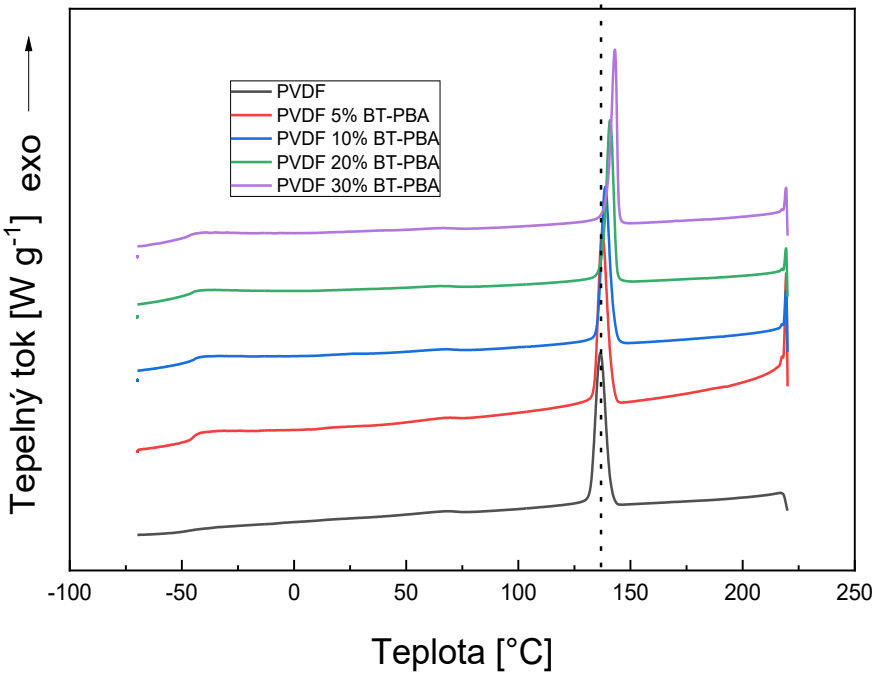
Obr. 28: Závislost tepelného toku na teplotě pro první ohřev čistého PVDF a kompozity PVDF/BT



Obr. 29: Závislost tepelného toku na teplotě pro první ohřev čistého PVDF a kompozity PVDF/BT-PBA



Obr. 30: Závislost tepelného toku na teplotě pro první chlazení čistého PVDF a kompozity PVDF/BT



Obr. 31: Závislost tepelného toku na teplotě pro první chlazení čistého PVDF a kompozity PVDF/BT-PBA

11.6 TGA

Na Obr. 32 a 33 jsou vyneseny závislosti úbytku hmotnosti na teplotě a z těchto dat byly vyhodnoceny množství částic pro jednotlivé vzorky. Hodnoty sledovaných veličin byly zaneseny do Tab.4 a byl vypočten skutečný % obsah částic a jejich % rozdíl oproti ideálnímu (žádanému) obsahu částic. Byla provedena termo gravimetrická analýza čistého PVDF na stanovení obsahu popela (nespalitelného zbytku). Hodnota obsahu popela v PVDF byla stanovena na 21,42 hm. %.

Tab. 4: Hmotnosti vzorků před zkouškou (m_0), po zkoušce (m_k), částic ($m_č$) pro jednotlivé vzorky PVDF a jeho kompozitů

PVDF	m_0 [mg]	m_k [mg]	$m_č$ [mg]	Částice [hm. %]	Rozdíl částic [hm. %]
Čisté	10,06	2,15	-	0,00	-
5 % BT	10,06	2,86	0,70	6,99	1,99
10 %BT	6,17	2,22	0,90	14,6	4,6
20 % BT	9,72	4,41	2,33	23,93	3,93
30 % BT	8,48	3,84	2,02	23,82	-6,18
5 % BT-PBA	9,05	3,13	1,19	13,12	8,12
10 %BT-PBA	7,36	2,86	1,29	17,48	7,48
20 % BT-PBA	10,56	4,82	2,56	24,25	4,25
30 % BT-PBA	10,36	4,95	2,73	26,32	-3,68

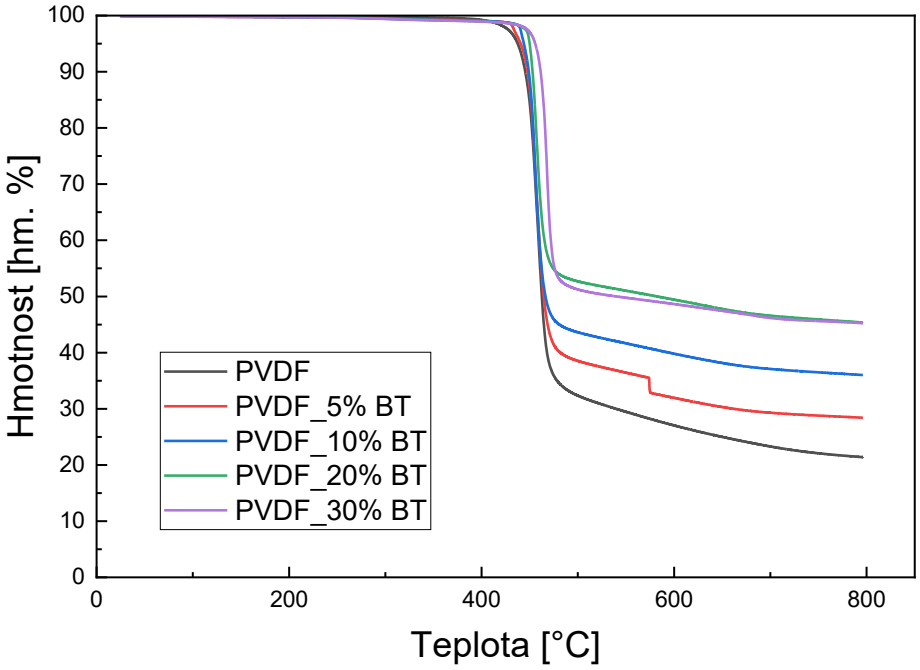
Z hodnot v Tab.4 lze pozorovat, že se % obsah částic liší u všech kompozitů v rozmezí od 1,99 do 8,12 hm. %. Tento rozdíl oproti ideálnímu (žádanému) obsahu částic může být způsoben nehomogenní disperzí BT částic v kompozitu, ulpěním části naváženého BT na částech mikrohnětiče při přípravě kompozitu, nebo kombinací obojího.

U TGA pro vzorek PVDF_5 % BT (viz Obr.32) lze pozorovat anomální skokovou změnu hmotnosti v oblasti kolem 580 °C. Tento skok je s největší pravděpodobností systémová chyba.

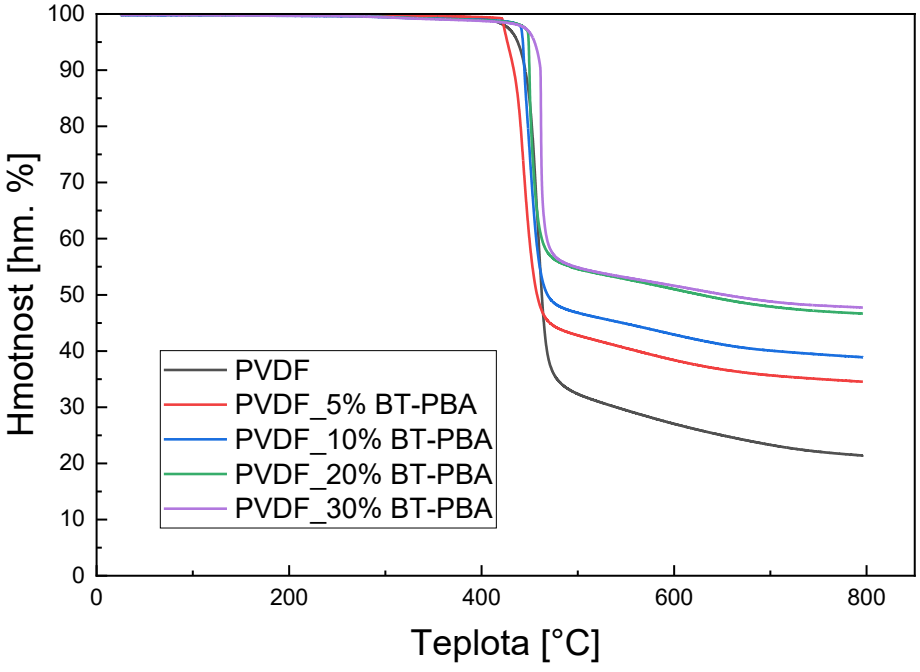
V Tab. 5 je vypočtena hodnota tepelné stability materiálu $T_{10\%}$ a je zde patrné že větší množství částic posouvá tepelnou stabilitu k vyšším teplotám. Naopak, přítomnost polymerního obalu, zde nepřinesla žádný významný efekt.

Tab. 5: Hodnoty $T_{10\%}$ pro jednotlivé vzorky

PVDF	$T_{10\%}$ [°C]
Čisté	445,35
5 % BT	447,48
10 %BT	448,83
20 % BT	452,73
30 % BT	461,28
5 % BT-PBA	433,37
10 %BT-PBA	444,38
20 % BT-PBA	449,99
30 % BT-PBA	461,33



Obr. 32: TGA pro PVDF a kompozity PVDF/BT



Obr. 33: TGA pro PVDF a kompozity PVDF/BT-PBA

11.7 Tahová zkouška

Pro vyhodnocení mechanických vlastností byly provedeny tahové zkoušky pro jednotlivé vzorky (Obr. 34 a 35) a průměrné hodnoty sledovaných veličin, spolu se směrodatnými odchylkami průměru, byly uvedeny v Tab.6.

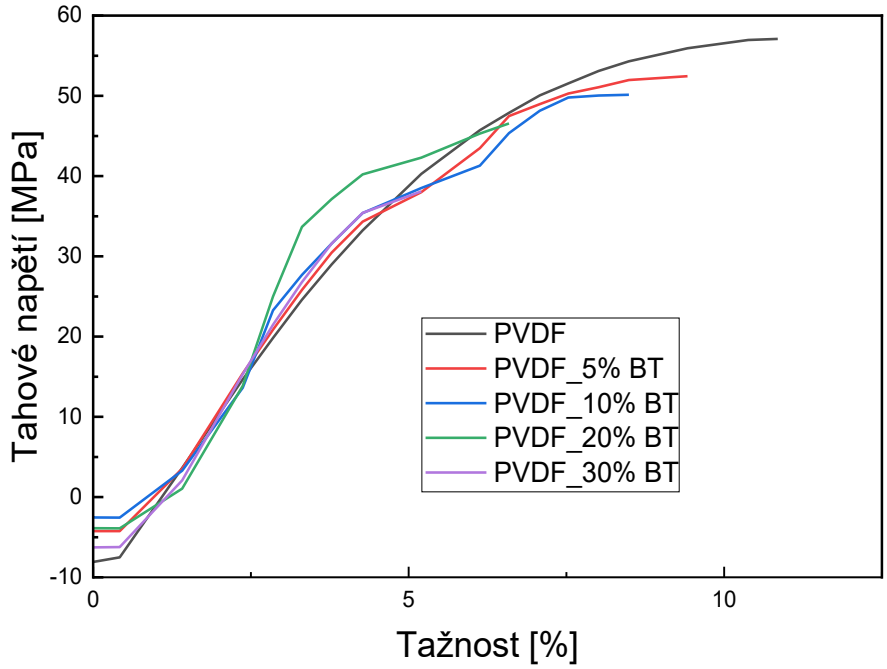
Tab. 6: Naměřené hodnoty napětí na mezi pevnosti v tahu ($\sigma_{p,t}$), Youngova modulu (E) a tažnosti (A)

PVDF	$\sigma_{p,t}$ [MPa]	E [MPa]	A[%]
Čisté	57,8 ± 0,5	1070 ± 20	38 ± 4
5 % BT	54,0 ± 1,7	1100 ± 20	18,8 ± 1,7
10 % BT	49,6 ± 1,2	990 ± 30	18,2 ± 0,5
20 % BT	45,9 ± 0,9	1060 ± 60	16,1 ± 1,4
30 % BT	38,6 ± 0,8	1200 ± 60	3,9 ± 0,2
5 % BT-PBA	53,0 ± 0,5	1011 ± 34	20,9 ± 1,1
10 % BT-PBA	50,8 ± 0,9	1014 ± 33	20 ± 3
20 % BT-PBA	42 ± 3	1070 ± 50	13,0 ± 1,3
30 % BT-PBA	38 ± 2	1020 ± 60	15,4 ± 1,7

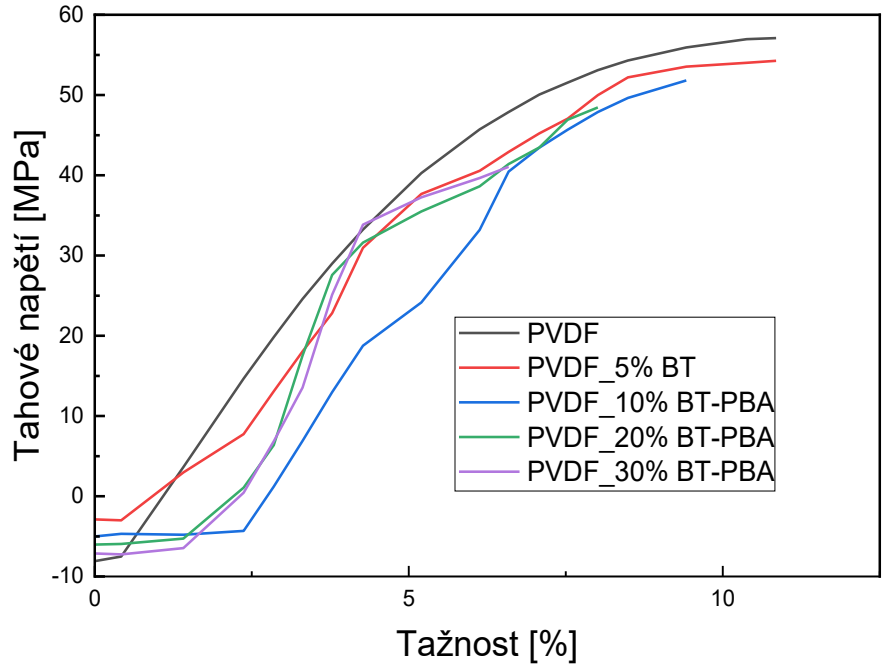
Z průměrných hodnot sledovaných veličin v Tab.6 lze pozorovat, že s rostoucím obsahem BT částic (nemodifikovaných i modifikovaných) klesá pevnost materiálu v tahu.

U Youngova modulu není pozorován trend poklesu či nárůstu se zvyšujícím se obsahem BT částic. To může být způsobeno nehomogenním rozložením částic v kompozitu.

U tažnosti lze pozorovat, že s rostoucím obsahem BT částic (nemodifikovaných i modifikovaných) postupně klesá. Výjimkou je kompozit s 30 % BT, kde pokles oproti ostatním nastává skokově. Dále pak kompozit s 30 % BT-PBA, kde tažnost naopak narůstá oproti ostatním. To může být způsobeno přítomnosti krátkých polymerních řetězců, jenž v připraveném kompozitu plní funkci změkčovadla.



Obr. 34: Reprezentativní křivky závislosti tahového napětí na tažnosti pro čisté PVDF a kompozity PVDF/BT



Obr. 35: Reprezentativní křivky závislosti tahového napětí na tažnosti pro čisté PVDF a kompozity PVDF/BT-PBA

11.8 Měření piezoelektrického koeficientu d_{33}

Pro měření koeficientu byly vzorky nejprve napólovány pomocí elektrického pole za zvýšené teploty. Hodnoty intenzity elektrického pole byly uvedeny v Tab. 7. Poté byl změřen samotný koeficient d_{33}.

Tab. 7: Hodnoty tlouštěk, pólovacích napětí a intenzit elektrického pole pro jednotlivé vzorky

PVDF	t_{vzorku} [mm]	Napětí [kV]	Intenzita el. Pole [kV/mm]
Čisté	0,85	12,500	14,7
PVDF_ 5 % BT	0,73	10,731	14,7
PVDF_ 10 % BT	0,67	9,849	14,7
PVDF_ 20 % BT	0,71	10,437	14,7
PVDF_ 30 % BT	0,65	9,555	14,7
PVDF_ 5 % BT-PBA	0,64	9,408	14,7
PVDF_ 10 % BT-PBA	0,74	10,878	14,7
PVDF_ 20 % BT-PBA	0,58	6,000	10,3
PVDF_ 30 % BT-PBA	0,56	8,232	14,7

Napětí pro pólování bylo zvoleno podle vzorku s největší tloušťkou (čisté PVDF), které bylo možno aplikovat bez probíjení (12,5 kV). Pro zbytek vzorků (výjimka 20 % BT-PBA) bylo nastaveno napětí tak, aby intenzita pole dosahovala stejných hodnot jako pro vzorek čistého PVDF. Pro kompozit s obsahem 20 % BT-PBA bylo zvoleno nižší pólovací napětí 6 kV. Důvodem bylo probíjení vzorku při vyšších hodnotách napětí. Probíjení bylo pravděpodobně způsobeno vzduchovou bublinou ve vzorku, která způsobila sníženou odolnost vůči průrazu elektrickým polem.

Tab. 8: Hodnoty koeficientu d_{33} pro jednotlivé nepólované a pólované vzorky

Vzorek	d_{33} [pC/N]
PVDF	0
PVDF_ 5 % BT	0,5 ± 0,2
PVDF_ 10 % BT	0,8 ± 0,3
PVDF_ 20 % BT	1,1 ± 0,1
PVDF_ 30 % BT	1,2 ± 0,1
PVDF_ 5 % BT-PBA	0,7 ± 0,1
PVDF_ 10 % BT-PBA	1,1 ± 0,1
PVDF_ 20 % BT-PBA	1,7 ± 0,3
PVDF_ 30 % BT-PBA	1,9 ± 0,2
PVDF_P	4,6 ± 0,3
PVDF_ 5 % BT_P	4,9 ± 0,2
PVDF_ 10 % BT_P	6,4 ± 0,5
PVDF_ 20 % BT_P	7,8 ± 0,4
PVDF_ 30 % BT_P	8,4 ± 0,2
PVDF_ 5 % BT-PBA_P	5,4 ± 0,2
PVDF_ 10 % BT-PBA_P	6,9 ± 0,1
PVDF_ 20 % BT-PBA_P	8,6 ± 0,4
PVDF_ 30 % BT-PBA_P	9,7 ± 0,3

Z hodnot naměřeného koeficientu d_{33}, viz Tab.8, lze pozorovat, že s obsahem plniva tento koeficient narůstá. Modifikované BT částice vykazují daleko vyšší příspěvek k nárustu d_{33} koeficientu než nemodifikované BT částice, což je způsobeno pravěpodobně lepší flexibilitou daného vzorku. Dále lze vidět, že při 5 až 20 hm.% částic dochází k nárůstu příspěvku mezi jednotlivými obsahy částic. Při 30 hm. % míra přírůstku naopak klesá. Toto

bude pravděpodobně souviset s úbytkem β fáze, která se z důvodu velkého množství částic nedokáže přeměnit z α fáze viz Tab. 2.

.

ZÁVĚR

V teoretické části byly popsány druhy piezoaktivních částic a polymerních matric, dále pak způsoby přípravy kompozitů a způsoby modifikace částic. Dále byly popsány aplikace piezoaktivních kompozitních systémů v souvislosti se snímáním vibrací u včelích kolonií.

V praktické části byly nejprve uvedeny použité materiály. Dále zde byl popsán postup modifikace BT částic, přípravy kompozitů a přehled metod užitých pro charakterizace vzorků.

Při charakterizaci pomocí metody GPC byla stanovena molární hmotnost 2100 g mol-1 a polydisperzita PBA řetězců namodifikovaných na BT částicích 1.16. Rovněž lze z výsledků usoudit, že se potvrdila řízená radikálová polymerace a že přítomnost polymerních kartáčů.

Při charakterizaci pomocí metody 1H NMR byla stanovena konverze reakce, která byla 19%.

Při charakterizaci pomocí metody FTIR bylo zjištěno, že podíl β fáze narůstá se zvyšujícím se obsahem částic až do 20 hm. %. Při 30 hm. % dochází ke snížení podílu β fáze oproti 20 hm. % z důvodu přítomnosti velkého množství inhibující transformaci z α na β fázi.

Při charakterizaci pomocí metody XRD bylo zjištěno, že převládají píky BT částic, což potvrzuje nárůst BT částic v systému. Zde byl také pozorován úbytek krystalické fáze PVDF, což koreluje z výsledky dosažené z DSC měření a vyhodnocení.

Při charakterizaci pomocí metody DSC bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem částic klesají teploty a entalpie tání/krystalizace. Naopak se zvyšují teploty krystalizace. Je patrné, že na změně těchto teplot a entalpií mají vyšší vliv modifikované BT částice, jenž plní roli inhibitorů krystalizace.

Při charakterizaci pomocí metody TGA byl stanoven obsah popela v čistém PVDF a byl zjištěn skutečný obsah částic v jednotlivých vzorcích kompozitů. Z výsledků je patrné že v měřených vzorkách může být nehomogenní rozložení částic v kompozitu, nicméně přítomnost těchto částic zvyšuje tepelnou stabilitu materiálu.

Při charakterizaci pomocí tahové zkoušky bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem částic postupně klesá pevnost a tažnost. U Youngova modulu nebyl pozorován žádný specifický trend vývoje. Dále se zde jeví, že přítomnost BT-PBA částic u nejvyššího plnění zvyšuje tažnost, právě z důvodu přítomnosti krátkých polymerních kartáčů..

Při charakterizaci pomocí měření piezoelektrického koeficientu d33 bylo zjištěno, že pouhým přidáním BT částic lze získat piezoaktivní kompozit i bez pólování, nicméně s velmi

nízkými hodnotami d33. Dále bylo zjištěno, že nejvyšší nárůst koeficientu d33 je mezi obsahy 10 a 20 hm. % částic.

Z výsledků všech charakteristik lze vyvodit že: Mezi 20 a 30 hm. % se hodnota obsahu částic, při které PVDF dosáhne maximálního podílu β fáze. Modifikované částice mají vyšší vliv na piezoelektrické vlastnosti. Jako nejlepší receptura se jeví ta s 20 hm. % částic s ohledem na množství materiálu potřebného k přípravě kompozitu, podílu β fáze, a hodnot koeficientu d33 a výsledných mechanických vlastností.

Byly splněny všechny stanovené dílčí cíle s výjimkou zhodnocení elektromechanické aktivity kompozitu na mechanickou vibraci při 100 až 4000 Hz. Důvodem byla přítomnost vlastních vibrací tahového zařízení, které bylo plánované použít a toto měření značně zkreslovaly. Z tohoto důvodu bylo měření provedeno pouze při frekvenci vibrace 10 Hz na rotačním reometru Physica MCR-502.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. TICHÝ, Jan, et.al. Fundamentals of piezoelectric sensorics: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials. Berlin: Springer, c2010. ISBN 978-3-540-43966-0

2. NATH, A., et.al. Effect of Ball Milling Time on the Electrical and Piezoelectric Properties of Barium Titanate Ceramics. Integrated Ferroelectrics [online]. 2010, 116(1), 51-58 [cit. 2021-11-02]. ISSN 1058-4587. Dostupné z: doi:10.1080/10584587.2010.488572

3. MAEDER, M. D., et.al. Lead Free Piezoelectric Materials. Journal of Electroceramics. 2004, 13(1-3), 385-392. ISSN 1385-3449. Dostupné z: doi:10.1007/s10832-004-5130-y

4. LIU, L. Progress on the fabrication of lead-free textured piezoelectric ceramics: perspectives over 25 years. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2015, 26(7), 4425-4437. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-015-2920-8

5. WU, C., et.al. Enhanced pyroelectric properties of PZT/PVDF-TrFE composites using calcined PZT ceramic powders. Journal of Advanced Dielectrics. 2013, 03(01). ISSN 2010-135X. Dostupné z: doi:10.1142/S2010135X13500045

6. DING, R., et.al. High-performance piezoelectric nanogenerators composed of formamidinium lead halide perovskite nanoparticles and poly(vinylidene fluoride). Nano Energy. 2017, 37, 126-135. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2017.05.010

7. CHERDHIRUNKORN, B., et.al. The effect of nitrogen ion implantation on the physical and dielectric properties of cobalt-doped PZT ceramics. Results in Physics. 2020, 16. ISSN 22113797. Dostupné z: doi:10.1016/j.rinp.2019.102851

8. POJUCAN, M. M. S., et.al. Piezoelectric properties of pure and (Nb5 Fe3) doped PZT ceramics. Ceramics International. 2010, 36(6), 1851-1855. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2010.03.025

9. SINGH, V., et.al. Effect of Lanthanum substitution on ferroelectric properties of Niobium doped PZT ceramics. Materials Letters. 2006, 60(24), 2964-2968. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2006.02.041

10. AKCA, E., et.al. Processing and Electrical Properties in Lead-Based (Pb(Mg 1/3 Nb 2/3)O 3 , Pb(Yb 1/2 Nb 1/2)O 3 , PbTiO 3) Systems. Journal of the American Ceramic Society. 2010, 93(1), 28-31. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03357.x

11. ACOSTA, M., et.al. BaTiO 3 -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. Applied Physics Reviews. 2017, 4(4), 54. ISSN 1931-9401. Dostupné z: doi:10.1063/1.4990046

12. Barium Titanate - The Backbone of the Electronic Ceramic Industry. Stanford Advanced Materials [online]. Los Angeles, 2022 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: https://www.samaterials.com/content/barium-titanate-the-backbone-of-the-electronic-ceramic-industry.html

13. SINGH, M., et. al. Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor. Sensors and Actuators B: Chemical. 2017, 241, 1170-1178. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2016.10.018

14. WEI, H., et.al. An overview of lead-free piezoelectric materials and devices. Journal of Materials Chemistry C. 2018, 6(46), 12446-12467. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C8TC04515A

15. NGUYEN, T. N., et.al. Hardening effect in lead-free piezoelectric ceramics. Journal of Materials Research. 2021, 36(5), 996-1014. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/s43578-020-00016-1

16. ZHANG, S., et.al. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?. Journal of Electroceramics. 2007, 19(4), 251-257. ISSN 1385-3449. Dostupné z: doi:10.1007/s10832-007-9056-z

17. SMITH, M., et.al. Piezoelectric polymers: theory, challenges and opportunities. International Materials Reviews. 2022, 67(1), 65-88. ISSN 0950-6608. Dostupné z: doi:10.1080/09506608.2021.1915935

18. GONZÁLEZ‐BENITO, J., et.al. PVDF/BaTiO 3 /carbon nanotubes ternary nanocomposites prepared by ball milling: Piezo and dielectric responses. Journal of Applied Polymer Science. 2019, 136(29). ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.47788

19. DASHTIZAD, S., et.al. Improving piezoelectric properties of PVDF fibers by compositing with BaTiO3-Ag particles prepared by sol-gel method and photochemical reaction. Journal of Alloys and Compounds. 2021, 883. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2021.160810

20. KAWAI, H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). Japanese Journal of Applied Physics. 1969, 8(7), 975-976. ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.8.975

21. MAO, Y., et.al. Sponge-Like Piezoelectric Polymer Films for Scalable and Integratable Nanogenerators and Self-Powered Electronic Systems. Advanced Energy Materials. 2014, 4(7). ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201301624

22. Polyvinylidene fluoride. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-03-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylidene_fluoride

23. STRASHILOV, V., et.al. Structural impact on piezoelectricity in PVDF and P(VDF-TrFE) thin films. Applied Physics A. 2015, 118(4), 1469-1477. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-014-8911-4

24. OU-YANG, W., et.al. Study of phase transition of two-dimensional ferroelectric copolymer P(VDF-TrFE) Langmuir monolayer by Maxwell displacement current and Brewster angle microscopy. The Journal of Chemical Physics. 2009, 131(10). ISSN 00219606. Dostupné z: doi:10.1063/1.3212945

25. LALIA, B. S., A. et.al. Nanocrystalline cellulose reinforced PVDF-HFP membranes for membrane distillation application. Desalination. 2014, 332(1), 134-141. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2013.10.030

26. SHI, L., et.al. Yiming. Effect of the rheology of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluropropylene) (PVDF–HFP) dope solutions on the formation of microporous hollow fibers used as membrane contactors. Journal of Membrane Science. 2009, 344(1-2), 112-122. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2009.07.041

27. WANG, X., et.al. Fabrication and properties of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes. Journal of Applied Polymer Science. 2018, 135(40). ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.46711

28. FENG, C. Y., et.al. Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. *Separation and Purification Technology*. 2013, **111**, 43-71. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2013.03.017

29. KHA TU, N. D., et.al. Enhanced electromechanical performance of P(VDF-TrFE-CTFE) thin films hybridized with highly dispersed carbon blacks. Composites Part B: Engineering. 2018, 152, 133-138. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2018.06.036

30. WANG, J., et.al. Towards high efficient nanodielectrics from linear ferroelectric P(VDF-TrFE-CTFE)-g-PMMA matrix and exfoliated mica nanosheets. Applied Surface Science. 2019, 469, 437-445. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.073

31. SHEHZAD, M., et.al. Structural Tailing and Pyroelectric Energy Harvesting of P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE-CTFE) Ferroelectric Polymer Blends. ACS Omega. 2020, 5(23), 13712-13718. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c00871

32. ZHOU, Z., et.al.. Molecular Mechanism of Polarization and Piezoelectric Effect in Super-Twisted Collagen. 2016, 2(6), 929-936. ISSN 2373-9878. Dostupné z: doi:10.1021/acsbiomaterials.6b00021

33. YANG, C., et.al. Piezoelectricity of wet drawn cellulose electro-active paper. Sensors and Actuators A: Physical. 2009, 154(1), 117-122. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/j.sna.2009.07.016

34. VERONICA, A., et.al. An Insight into Tunable Innate Piezoelectricity of Silk for Green Bioelectronics. ChemPhysChem. 2021, 22(22), 2266-2280. ISSN 1439-4235. Dostupné z: doi:10.1002/cphc.202100279

35. SHEHATA, N. et.al. Piezoresponse, Mechanical, and Electrical Characteristics of Synthetic Spider Silk Nanofibers. Nanomaterials. 2018, 8(8). ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano8080585

36. FUKADA, E. Pyroelectricity and Piezoelectricity of Polyurea. Key Engineering Materials. 1994, 92-93, 143-160. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.92-93.143

37. LI, R., et.al. Polyamide 11/Poly(vinylidene fluoride) Blends as Novel Flexible Materials for Capacitors. Macromolecular Rapid Communications. 2008, 29(17), 1449-1454. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200800253

38. TANG, M., et.al. Electret properties and chemical modification of cellular polypropylene films. Journal of Electrostatics. 2007, 65(4), 203-208. ISSN 03043886. Dostupné z: doi:10.1016/j.elstat.2006.08.001

39. PETRTÝL, M. Mechanika kompozitních těles. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1991. ISBN 80-01-00639-5

40. FERNÁNDEZ, L. Global composites market value 2015-2028. Statista [online]. 2021. [cit.2020-03-27] Dostupné z: https://www.statista.com/statistics/944471/global-market-value-of-composites/

41. Plastics Compounding 101: The Art & Science of Custom Plastic Compounding. In: Star Plastics [online]. 2020 [cit.2020-03-27] Dostupné z: https://www.starplastics.com/plastic-compounding-101/

42. Typical Set-up: Production of high-filled and reinforced compounds. In: Coperion [online]. [cit.2020-03-27]. Dostupné z: https://www.coperion.com/en/industries/plastics/compounding

43. 2. Manufacturing process. HOLLAWAY, Leonard. Handbook of Polymer Composites for Engineers. Woodhead Publishing, 1994, s. 73-98. ISBN 978-1-85573-129-5.

44. CHUNG, C. I. Extrusion of Polymers - Theory and Practice. 3rd ed. Liberty Twp, Ohio: Hanser Publishers, 2019. ISBN 978-1-56990-609-5.

45. MCKEEN, L. W. Permeability Properties of Plastics and Elastomers. 4th ed. 2017. ISBN 978-0-323-50859-9. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-50859-9.00003-8

46. AUSPERGER, A.. *Technologie zpracování plastů* [online]. Svitavy: Code Creator, s.r.o, 2015 [cit. 2022-03-26]. ISBN 978-80-88058-77-9. Dostupné z: https://publi.cz/books/183/Cover.html

47. GEBHARDT, A., et.al. Additive Manufacturing - 3D Printing for Prototyping and Manufacturing. Liberty Twp, Ohio: Hanser Publishers, 2016. ISBN 978-1-56990-582-1.

48. KIM, H., et.al. Fabrication and characterization of 3D printed BaTiO 3 /PVDF nanocomposites. Journal of Composite Materials. 2018, 52(2), 197-206. ISSN 0021-9983. Dostupné z: doi:10.1177/0021998317704709

49. VARMUŽA, Š. Aditivní výroba s využitím technických plastů. Zlín, 2021. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce Petr Smolka.

50. ALSOP, T. Which 3D printing technologies do you use?. Statista [online]. [cit. 2022-03-28]. Dostupné z: https://www.statista.com/statistics/560304/worldwide-survey-3d-printing-top-technologies/

51. K KHOSROW-POUR, M., et al., ed. Additive Manufacturing: Breakthroughs in Research and Practice. Hershey PA: IGI Global, 2019. ISBN 9781522596240

52. GEBISA, A., et.al. Investigating Effects of Fused-Deposition Modeling (FDM) Processing Parameters on Flexural Properties of ULTEM 9085 using Designed Experiment. Materials. 2018, 11(4). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma11040500

53. DALTON, P. D. Melt electrowriting with additive manufacturing principles. *Current Opinion in Biomedical Engineering*. 2017, **2**, 49-57. ISSN 24684511. Dostupné z: doi:10.1016/j.cobme.2017.05.007

54. KADE, J. C., et.al. Polymers for Melt Electrowriting. *Advanced Healthcare Materials*. 2021, **10**(1). ISSN 2192-2640. Dostupné z: doi:10.1002/adhm.202001232

55. BOSWORTH, L. A., et.al. Melt electro-written scaffolds with box-architecture support orthogonally oriented collagen. Biofabrication. 2021, 14(1). ISSN 1758-5082. Dostupné z: doi:10.1088/1758-5090/ac41a1

56. HAN, Y., et.al. High-precision, gelatin-based, hybrid, bilayer scaffolds using melt electro-writing to repair cartilage injury. Bioactive Materials. 2021, 6(7), 2173-2186. ISSN 2452199X. Dostupné z: doi:10.1016/j.bioactmat.2020.12.018

57. CHOW, P. K., et.al. Mechanical Property Enhancement of Layered Reduced Graphene Oxide Papers by Non-Covalent Modification with Terephthalic Acid. 2014, **31**(3), 337-341. ISSN 09340866. Dostupné z: doi:10.1002/ppsc.201300206

58. FERREIRA OLIVEIRA, A. E., et.al. Development of highly stable conductive multiwalled carbon nanotube ink using covalent and non-covalent functionalization for electrochemical sensors. Journal of Electrochemical Science and Engineering. 2021. ISSN 1847-9286. Dostupné z: doi:10.5599/jese.1134

59. ATA, M. S., et.al. New developments in non-covalent surface modification, dispersion and electrophoretic deposition of carbon nanotubes. Carbon. 2018, **130**, 584-598. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2018.01.066

60. NISHIDA, Y., et.al. Surface modification of silica particles using polyimide. Advanced Powder Technology. 2005, **16**(2), 171-180. ISSN 09218831. Dostupné z: doi:10.1163/1568552053621641

61. DÍAZ COSTANZO, G., et.al. Stable Solutions of Multiwalled Carbon Nanotubes Using an Azobenzene Dye. The Journal of Physical Chemistry C. 2010, **114**(34), 14347-14352. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp102580b

62. WANG, X., et.al. Facile surface modification of silica nanoparticles with a combination of noncovalent and covalent methods for composites application. Composites Science and Technology. 2014, **104**, 1-8. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2014.08.027

63. KOLB, H. C., et.al. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. Agewandte Chemie. 2001, 40(11), 2004-2021. Dostupné z: doi:10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5

64. ZOPPE, J. O., et.al. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chemical Reviews*. 2017, **117**(3), 1105-1318. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.6b00314

65. BILGIC, T., et.al. Surface-initiated controlled radical polymerization enhanced DNA biosensing. *European Polymer Journal*. 2015, **62**, 281-293. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.07.037

66. CVEK, M., et.al. Surface-initiated mechano-ATRP as a convenient tool for tuning of bidisperse magnetorheological suspensions toward extreme kinetic stability. *Polymer Chemistry*. 2021, **12**(35), 5093-5105. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/D1PY00930C

67. Matyjaszewski Polymer Group. *Carnegie Mellon Universtiy* [online]. Pittsburgh, PA 15213: Carnegie Mellon Universtiy, 2022 [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: https://www.cmu.edu/maty/materials/Synthesis_of_well_defined_macromolecules/graft-copolymers.html#through

68. KYOMOTO, M., et.al. Phospholipid Polymer-Grafted Poly(Ether-Ether-Ketone) by Self-Initiated Surface Grafting. *PEEK Biomaterials Handbook*. Elsevier, 2019, 2019, 249-260. ISBN 9780128125243. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-812524-3.00014-4

69. Piezoelectric Constants. *APC International, Ltd.* [online]. Mackeyville, PA 17750 USA: APC International, 2021 [cit. 2022-05-07]. Dostupné z:

https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectric-constants.html

70. WASA, K. Thin Film Technologies for Manufacturing Piezoelectric Materials. *Advanced Piezoelectric Materials*. Elsevier, 2010, 2010, 481-532. ISBN 9780081021354. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102135-4.00013-8

71. MRLIK, M., et.al. Fillers in advanced nanocomposites for energy harvesting. *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites*. Elsevier, 2015, 2015, 401-424. ISBN 9780081000793. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100079-3.00016-8

72. GIERZ, Ł., et.al. PVDF Piezoelectric Sensors for Seeds Counting and Coulter Clogging Detection in Sowing Process Monitoring. *Journal of Engineering* [online]. 2020, **2020**, 1-7 [cit. 2021-11-02]. ISSN 2314-4904. Dostupné z: doi:10.1155/2020/2676725

73. ZOU, W., et.al. PVDF Sensor Foils Employed to Measure Shear Stress and Temperature of Friction Welding. *Sensors* [online]. 2020, **20**(16) [cit. 2021-11-02]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s20164565

74. LIU, Z., et. al. Double Layered 2-D PVDF Film Based Flexible Sensor for Detection of Micro-Space-Debris: Impact Velocity, Angle, and Spot. *2020 15th Symposium on Piezoelectrcity, Acoustic Waves and Device Applications (SPAWDA)* [online]. IEEE, 2021, 2021-4-16, 366-370 [cit. 2021-11-02]. ISBN 978-1-6654-0315-3. Dostupné z: doi:10.1109/SPAWDA51471.2021.9445541

75. GRZYBEK, D., et.al. Piezoelectric Particulate Composite for Energy Harvesting from Mechanical Vibration. *Materials*. 2020, **13**(21). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13214925

76. SHEHZAD, M., et.al. Structural Tailing and Pyroelectric Energy Harvesting of P(VDF-TrFE) and P(VDF-TrFE-CTFE) Ferroelectric Polymer Blends. *ACS Omega*. 2020, **5**(23), 13712-13718. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c00871

77. GAO, T., et.al. Highly oriented BaTiO 3 film self-assembled using an interfacial strategy and its application as a flexible piezoelectric generator for wind energy harvesting. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, **3**(18), 9965-9971. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C5TA01079A

78.AKDOGAN, E.K. et.al. Piezoelectric composites for sensor and actuator applications. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 2005, **52**(5), 746-775. ISSN 0885-3010. Dostupné z: doi:10.1109/TUFFC.2005.1503962

79. ROLOFF, T., et.al. 3D Printable Piezoelectric Composite Sensors for Guided Ultrasonic Wave Detection. *The 8th International Electronic Conference on Sensors and Applications*. Basel Switzerland: MDPI, 2021, 2021-11-01, 36-. Dostupné z: doi:10.3390/ecsa-8-11308

80. JUNG, J. H., et.al. Lead-Free NaNbO 3 Nanowires for a High Output Piezoelectric Nanogenerator. *ACS Nano*. 2011, **5**(12), 10041-10046. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn2039033

81. MAO, Y. et.al. Sponge-Like Piezoelectric Polymer Films for Scalable and Integratable Nanogenerators and Self-Powered Electronic Systems. *Advanced Energy Materials*. 2014, **4**(7), 10041-10046. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201301624

82. ROBLES-GUERRERO, A., et.al. Frequency Analysis of Honey Bee Buzz for Automatic Recognition of Health Status: A Preliminary Study. *Research in Computing Science*. 2017, **142**(1), 89-98. ISSN 1870-4069. Dostupné z: doi:10.13053/rcs-142-1-9

83. HONG, W., et.al. Long-Term and Extensive Monitoring for Bee Colonies Based on Internet of Things. *IEEE Internet of Things Journal*. 2020, **7**(8), 7148-7155. ISSN 2327-4662. Dostupné z: doi:10.1109/JIOT.2020.2981681

84. MEIKLE, W. G, et.al. Application of continuous monitoring of honeybee colonies. *Apidologie*. 2015, **46**(1), 10-22. ISSN 0044-8435. Dostupné z: doi:10.1007/s13592-014-0298-x

85. HRNCIR, M., et.al. Honey bee workers generate low-frequency vibrations that are reliable indicators of their activity level. *Journal of Comparative Physiology A*. 2019, **205**(1), 79-86. ISSN 0340-7594. Dostupné z: doi:10.1007/s00359-018-1305-x

86. TERENZI, A., et.al. On the Importance of the Sound Emitted by Honey Bee Hives. *Veterinary Sciences*. 2020, **7**(4). ISSN 2306-7381. Dostupné z: doi:10.3390/vetsci7040168

87. Swarming: What Is It and What Does It Mean?. *Beepods* [online]. 2019, 3. 4. 2020 [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: https://www.beepods.com/what-is-honey-bee-swarming/

88. ZHU, X., et.al. The temperature increase at one position in the colony can predict honey bee swarming (Apis cerana). *Journal of Apicultural Research*. 2019, **58**(4), 489-491. ISSN 0021-8839. Dostupné z: doi:10.1080/00218839.2019.1632149

89. BENCSIK, M., et.al. Identification of the honey bee swarming process by analysing the time course of hive vibrations. *Computers and Electronics in Agriculture*. 2011, **76**(1), 44-50. ISSN 01681699. Dostupné z: doi:10.1016/j.compag.2011.01.004

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVDF Poly(vinyliden fluorid)

BT Titaničitan barnatý

PBA Poly(butyl akrylát)

ATRP Radikálová polymerace s přenosem atomu

FTIR Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

XRD Rentgenová difrakční analýza

DSC Diferenční skenovací kalorimetrie

TGA Termogravimetrická analýza

PZT Zirkoničitan-titaničitan-olovnatý

KNN Keramiky na bázi sodík-draslík-niobát

BNT Keramiky sodík-bismut-titaničitan

PVDF-TrFE Poly(vinyliden fluorid-trifluoro ethylen)

PVDF-HFP Poly(vinyliden fluorid hexafluoropropylen)

PVDF-TrFE-CTFE Poly(vinyliden-fluorid trifluoroethylen-chlorotrifluoroethylen)

β Piezoelektrická fáze PVDF

PET Polyethylentereftalát

RTM Reaktivní vstřikování

FDM Fused deposition modeling

MEW Elektrickým polem asistovaný 3D tisk

GO Oxid grafenu

CNT Uhlíkové nanotrubičky

SI-CRP Povrchově iniciovaná radikálová polymerizace

SI-ATRP Povrchově iniciovaná radikálová polymerizace s přenosme atomu

d Piezoelektrický koeficient

TEA Triethylamin

n-BA n-butyl methakrylát

EBP Ethyl-2-brompropionát

PMDETA Pentamethyldiethylentriamin

DMF Dimethylformamid

MEHQ 4 – Methoxyfenol

THF Tetrahydrofuran

BT-PBA Modifikované částice titaničitanu barnatého pomocí poly(butyl akrylát)

GPC Gelová permeační chromatografie

1H NMR Protonová nukleární magnetická resonance

M_n Molární hmotnost

Đ Polydisperzita

m_0 Počáteční hmotnost vzorku

m_k Konečná hmotnost vzotku

$m_č$ Hmotnost částic

$\sigma_{p,t}$ Napětí na mezi pevnosti v tahu

E Youngův modul

A Tažnost

T_m Teplota tání

T_c Teplota krystalizace

ΔH_m Entalpie tání

ΔH_c Entalpie krystalizace

K Absorpční koeficient

F(β) Podíl β fáze

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Struktura PZT keramiky při teplotě větší než Curieho teplota [7] 13
Obr. 2: Struktura BT keramiky [13] 14
Obr. 3: Polyvinyliden fluorid (PVDF) [22] 15
Obr. 4: Polyvinyliden fluorid trifluoro ethylen (PVDF-TrFE) [24] 16
Obr. 5: Polyvinyliden fluorid hexafluoropropylen (PVDF-HFP) [28] 16
Obr. 6: Polyvinyliden fluorid trifluoroethylen chlorotrifluoroethylen (PVDF-TrFE-CTFE) 16
Obr. 7: Schéma základního rozdělení kompozitů [39] 18
Obr. 8: Schéma typické průmyslové kompaundační linky [41, 42] 19
Obr. 9: Mikrohnětič Xplore MC15 19
Obr. 10: Schéma techniky přípravy kompozitu lisováním [43] 20
Obr. 11: Extruder s jedním šnekem [44] 21
Obr. 12: Schéma vyfukování fólií [45] 22
Obr. 13: Schéma metody RTM [46] 22
Obr. 14: Princip 3D tisku metodou FDM [52] 23
Obr. 15: Metoda grafting to [68] 26
Obr. 16: Metoda grafting from [68] 27
Obr. 17: (a) Měření piezoelektrické konstanty v d33 módu, (b) měření piezoelektrické konstanty v d31 módu [70] 28
Obr. 18: Schéma modifikace BT částic 33
Obr. 19: Schéma měření koeficientu d_{33} 37
Obr. 20: Závislost odezvy detektoru na elučním čase přesráženého polymeru PBA. 39
Obr. 21: ^{1}H NMR spektra pro reakční směs na konci polymerace 40
Obr. 22: FTIR pro PVDF/BT nepólované 42
Obr. 23: FTIR pro PVDF/BT pólované 43
Obr. 24: FTIR pro PVDF/BT-PBA nepólované 43
Obr. 25: FTIR pro PVDF/BT-PBA pólované 44
Obr. 26: XRD charakterizace PVDF a kompozitů PVDF/BT 45
Obr. 27: XRD charakterizace PVDF a kompozitů PVDF/BT-PBA 46
Obr. 28: Závislost tepelného toku na teplotě pro první ohřev čistého PVDF a kompozity PVDF/BT 48
Obr. 29: Závislost tepelného toku na teplotě pro první ohřev čistého PVDF a kompozity PVDF/BT-PBA 48
Obr. 30: Závislost tepelného toku na teplotě pro první chlazení čistého PVDF a kompozity PVDF/BT 49

Obr. 31: Závislost tepelného toku na teplotě pro první chlazení čistého PVDF a kompozity PVDF/BT-PBA 49

Obr. 32: TGA pro PVDF a kompozity PVDF/BT 52

Obr. 33: TGA pro PVDF a kompozity PVDF/BT-PBA 52

Obr. 34: Reprezentativní křivky závislosti tahového napětí na tažnosti pro čisté PVDF a kompozity PVDF/BT 54

Obr. 35: Reprezentativní křivky závislosti tahového napětí na tažnosti pro čisté PVDF a kompozity PVDF/BT-PBA 54

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Výsledky charakterizace vzorku pomocí GPC a ^{1}H NMR 38

Tab. 2: Množství β fáze PVDF v nepólovaných a pólovaných vzorcích 41

Tab. 3: Naměřené hodnoty teploty tání (T_m), entalpie tání (ΔH_m), teploty krystalizace (T_c) a entalpie krystalizace (ΔH_c) jednotlivých vzorků PVDF a jeho kompozitů 47

Tab. 4: Hmotnosti vzorků před zkouškou (m_0), po zkoušce (m_k), částic ($m_č$) pro jednotlivé vzorky PVDF a jeho kompozitů 50

Tab. 5: Hodnoty $T_{10\%}$ pro jednotlivé vzorky 51

Tab. 6: Naměřené hodnoty napětí na mezi pevnosti v tahu ($\sigma_{p,t}$), Youngova modulu (E) a tažnosti (A) 53

Tab. 7: Hodnoty tlouštěk, pólovacích napětí a intenzit elektrického pole pro jednotlivé vzorky 55

Tab. 8: Hodnoty koeficientu d_{33} pro jednotlivé nepólované a pólované vzorky 56