



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

## PIEZOELEKTRICKÉ NANOVLÁKENNÉ MATERIÁLY PRO NOSITELNOU ELEKTRONIKU

PIEZOELECTRIC NANOFIBER MATERIALS FOR WEARABLE ELECTRONICS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpánka Frolíková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Robert Macků, Ph.D.

BRNO 2022

# Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Biomedicínská technika a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

**Studentka:** Štěpánka Frolíková

**ID:** 220683

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2021/22

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Piezoelektrické nanovláknenné materiály pro nositelnou elektroniku**

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

1) Seznamte se s problematikou flexibilních nanovláknenných piezoelektrických materiálů, popište jejich současný stav, možnosti aplikací a nastudujte metodu elektrostatického zvlákňování. 2) Popište základní metody charakterizace funkčních vlastností u těchto materiálů. 3) Seznamte se s funkcí elektronového mikroskopu (SEM) a především se způsobem sledování povrchové morfologie. 4) Prozkoumejte vliv technologických parametrů na výslednou morfologii zvlákňovaného materiálu a proveďte měření na SEM mikroskopu. 5) Získané závěry měření vhodným způsobem prezentujte a vytvořte katalog přehledových technologických variant. 6) Proveďte elektrickou charakterizaci vybraného flexibilního materiálu. 7) Výsledky práce vyhodnoťte.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

- [1] S. Priya, D.J. Inman, eds., Energy Harvesting Technologies, Springer US, Boston, MA, 2009. doi:10.1007/978-0-387-76464-1
- [2] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer Berlin, Heidelberg, 1998. ISBN 978-3-540-38967-5.

**Termín zadání:** 7.2.2022

**Termín odevzdání:** 27.5.2022

**Vedoucí práce:** Ing. Robert Macků, Ph.D.

**doc. Ing. Jana Kolářová, Ph.D.**  
předseda rady studijního programu

**UPOZORNĚNÍ:**

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## **Abstrakt**

Tato práce se zabývá vlivem výrobních parametrů na morfologii PVDF nanovláken vyrobených elektrostatickým zvlákňováním. Nanovlákná jsou obecně velmi využívaný materiál, mohou mít i piezoelektrické vlastnosti, což jim přináší specifické spektrum využití, např. v biosenzorech. Výroba nanovláken byla realizována pomocí elektrostatického zvlákňování. Ke zkoumání morfologie a povrchových vlastností se využíval rastrovací elektronový mikroskop. Cílem práce je porovnat vlastností PVDF nanovláken vyrobených za různého nastavení výrobních parametrů.

## **Klíčová slova**

Nanovlákná, elektrostatické zvlákňování, piezoelektrický jev,  $\beta$ -fáze, PVDF vlákna, skenovací elektronový mikroskop

## **Abstract**

This thesis deals with the influence of production parameters on the morphology of PVDF nanofibers produced by electrospinning. Nanofibers are generally a widely used material, nanofibers are generally a widely used material, they can also have piezoelectric properties, which gives them a specific spectrum of use, eg in biosensors. The production of nanofibers was realized by electrospinning. A scanning electron microscope was used to examine the morphology and surface properties. The aim of this thesis is to compare the properties of PVDF nanofibers produced under different settings of production parameters.

## **Keywords**

Nanofibers, electrospinning, piezoelectric effect,  $\beta$  phase, PVDF fibers, scanning electron microscope

## **Bibliografická citace**

FROLÍKOVÁ, Štěpánka. *Piezelektrické nanovláknenné materiály pro nositelnou elektroniku* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/142059>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav biomedicínského inženýrství. Vedoucí práce Robert Macků.

# Prohlášení autora o původnosti díla

<b>Jméno a příjmení studenta:</b>	<b>Štěpánka Frolíková</b>
<b>VUT ID studenta:</b>	<b>220683</b>
<b>Typ práce:</b>	<b>Bakalářská práce</b>
<b>Akademický rok:</b>	<b>2021/22</b>
<b>Téma závěrečné práce:</b>	<b>Piezoelektrické nanovláknenné materiály pro nositelnou elektroniku</b>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 27.5.2022

-----  
podpis autora

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Robertu Macků Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne: 27.5.2022

-----  
podpis autora

# Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ .....	9
SEZNAM TABULEK.....	10
SEZNAM GRAFŮ .....	10
ÚVOD .....	11
CÍLE PRÁCE.....	12
<b>1. FLEXIBILNÍ PIEZOELEKTRICKÉ NANOVLÁKENNÉ MATERIÁLY .....</b>	<b>13</b>
1.1 NANOMATERIÁLY .....	13
1.2 NANOVLÁKNA.....	13
1.3 PIEZOELEKTRICKÝ JEV .....	14
1.3.1 Princip piezoelektrického jevu .....	14
1.4 PVDF VLÁKNA.....	14
1.5 B-FÁZE .....	15
1.5.1 D33 metr pro charakterizaci piezoelektrických vlastností .....	17
1.6 APLIKACE A SOUČASNÉ VYUŽITÍ PVDF .....	17
1.6.1 Membrány pro filtraci vody .....	17
1.6.2 Piezoelektrické nanogenerátory (PENG).....	18
1.6.3 3D tisknuté PVDF lehké díly pro biomedicínské aplikace .....	18
<b>2. ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ .....</b>	<b>19</b>
2.1 TECHNICKÝ PRINCIP ELEKTROSTATICKEHO ZVLÁKŇOVÁNÍ.....	19
2.2 STŘÍDAVÉ ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ .....	20
2.3 KOAXIÁLNÍ ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ.....	20
<b>3. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM) .....</b>	<b>22</b>
3.1 KONSTRUKCE ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU .....	22
3.1.1 Detektory sekundárních elektronů .....	23
3.1.2 Detektory rozptýlených elektronů .....	23
3.1.3 Elektrostatické čočky.....	24
3.1.4 Deflektory.....	24
3.1.5 Magnetické čočky.....	24
3.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO MĚŘENÍ.....	25
<b>4. PŘEDEXPERIMENTÁLNÍ REŠERŠE VLIVU PROCESNÍCH PARAMETRŮ NA PRŮMĚR NANOVLÁKEN .....</b>	<b>26</b>
4.1 VELIKOST APLIKOVANÉHO NAPĚTÍ.....	26
4.1 KOLEKTORY .....	27
4.2 VZDÁLENOST KOLEKTORU A JEHLY.....	27
4.3 PRŮTOK POLYMERU (RYCHLOST DÁVKOVÁNÍ) .....	28
4.4 VLIV OKOLNÍHO PROSTŘEDÍ .....	28
4.5 KONCENTRACE ROZTOKU.....	29
4.6 MOLEKULÁRNÍ HMOTNOST .....	29
4.7 VISKOZITA .....	29
4.8 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ .....	29

4.9	KONDUKTIVITA ROZTOKU (HUSTOTA POVRCHOVÉHO NÁBOJE).....	30
<b>5.</b>	<b>ELEKTRICKÁ CHARAKTERIZACE VZORKŮ .....</b>	<b>31</b>
5.1	DIELEKTRICKÁ KONSTANTA $E'$ .....	32
5.2	DIELEKTRICKÉ ZTRÁTY $E''$ .....	33
<b>6.</b>	<b>KATALOG TECHNOLOGICKÝCH VARIANT VLÁKEN.....</b>	<b>35</b>
6.1	VZORKY PVDF_01 AŽ PVDF_04 .....	36
6.2	VZORKY PVDF_05 AŽ PVDF_08 .....	41
6.3	VZORKY PVDF_09 AŽ PVDF_12 .....	46
<b>7.</b>	<b>DISKUZE VLIVU TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ NA MORFOLOGII VLÁKEN</b>	<b>51</b>
<b>8.</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>54</b>
	<b>LITERATURA.....</b>	<b>56</b>
	<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>61</b>



# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Snímek PVDF nanovlákná vyfoceného elektronovým mikroskopem. ....	15
Obrázek 2 Rozdíl $\alpha$ -fáze a $\beta$ -fáze PVDF, publikováno v [12]. ....	16
Obrázek 3 Piezoelektrický disk (PZT) mezi deskami d33 metru, publikováno v [16]. ....	17
Obrázek 4 Schéma elektrostatického zvlákňování a) kolektor ve tvaru desky; b) rotující kolektor ve tvaru válce, publikováno v [23]. ....	19
Obrázek 5 Schéma zařízení pro koaxiální zvlákňování, publikováno v [28]. ....	21
Obrázek 6 Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu, publikováno v [33]. ....	23
Obrázek 7 Elektrostatické čočky s a), b) jednou, c) dvěma a d) třemi clonami, publikováno v [32]. ....	24
Obrázek 8 Vzorky PVDF nanovláken připravené na měření v SEM. ....	25
Obrázek 9 Příklad korálkového nanovlákná, publikováno v [24]. ....	28
Obrázek 10 Schéma přístroje Novocontrol Technologies Alpha-A High Performance Modular ....	31
Obrázek 11 Vzorek PVDF_01; velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ . ....	37
Obrázek 12 Vzorek PVDF_02; a) velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 500 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	38
Obrázek 13 Vzorek PVDF_03; a) velikost zobrazeného pole 20 $\mu\text{m}$ (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	39
Obrázek 14 Vzorek PVDF_04; a) velikost zobrazeného pole 20 $\mu\text{m}$ (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 120 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	40
Obrázek 15 Vzorek PVDF_05; velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ . ....	42
Obrázek 16 Vzorek PVDF_06; a) velikost zobrazeného pole 20 $\mu\text{m}$ (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	43
Obrázek 17 Vzorek PVDF_07; velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ . ....	44
Obrázek 18 Vzorek PVDF_08; a) velikost zobrazeného pole 20 $\mu\text{m}$ (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	45
Obrázek 19 Vzorek PVDF_09; velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ . ....	47
Obrázek 20 Vzorek PVDF_10; velikost zobrazeného pole 40 $\mu\text{m}$ . ....	48
Obrázek 21 Vzorek PVDF_11; a) velikost zobrazeného pole 20 $\mu\text{m}$ (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 120 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	49
Obrázek 22 Vzorek PVDF_12; a) velikost zobrazeného pole 20 $\mu\text{m}$ (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 120 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	50
Obrázek 23 Porovnání všech vzorků PVDF. ....	51

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Závislost aplikovaného napětí na průměr nanovláken, publikováno v [11].	27
Tabulka 2 Závislost vzdálenosti kolektor – jehla na průměr nanovláken, publikováno v [3].	27
Tabulka 3 Závislost průtoku polymeru na průměr nanovláken, publikováno v [11].	28
Tabulka 4 Parametry roztoků PVDF o různých koncentracích PVDF, publikováno v [11].	29
Tabulka 5 Výrobní nastavení, parametry a morfologické vlastnosti vzorků PVDF_01, PVDF_02, PVDF_03, PVDF_04.	36
Tabulka 6 Výrobní nastavení, parametry a morfologické vlastnosti vzorků PVDF_05, PVDF_06, PVDF_07 a PVDF_08.	41
Tabulka 7 Výrobní nastavení, parametry a morfologické vlastnosti vzorků PVDF_09, PVDF_10, PVDF_11 a PVDF_12.	46

## SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Závislost konstanty $\epsilon'$ na frekvenci pro vzorek PVDF_07.	33
Graf 2 Závislost konstanty $\epsilon''$ na frekvenci pro vzorek PVDF_07.	34

# ÚVOD

Tato práce se zabývá nanomateriály, jejich vlastnostmi, výrobou a možnostmi elektrické charakterizace. Důraz je kladen na PVDF nanovlákná, využívaná v širokém spektru vědeckých oborů díky jejich piezoelektrickým vlastnostem, výrobní variabilitě a netoxicitě. Pro konkrétní využití jsou nutná vlákna s konkrétními vlastnostmi, jako je třeba průměr, orientace, velikost a počet pórů. Tyto parametry je možné upravovat změnou určitých parametrů při výrobě. Dosud nebylo přesně definováno, jak nastavit výrobní parametry, aby byla zaručena konkrétní podoba výsledného vlákna. Výrobních parametrů je celá řada, a každý má na výslednou morfologii nanovlákná vliv. Některé parametry se také hůře mění.

Celá problematika této práce začíná a končí u parametrů výroby. Výroba nanovláken zmiňovaných v této práci byla realizována pomocí elektrostatického zvlákňování. Při tomto procesu je nutné nastavit parametry, jako je typ kolektoru, typ jehly, vzdálenost jehly a kolektoru, dobu spinování, aplikované napětí, dávkování polymeru, počet otáček kolektoru atd. Vliv má i konkrétní vlastnosti polymerního rozpouštědla, resp. taveniny, ze které následně vlákno vzniká. Pro konkrétní účely se mění také koncentrace polymeru v roztoku a typ rozpouštědla, případně je možné přidat příměsi a surfaktanty. Každý z těchto parametrů má vliv na výslednou morfologii a tím pádem je velmi komplikované přesné nastavení, nebo vytvoření závislosti pro konkrétní vlákna. Lepší pochopení vazby mezi jednotlivými parametry a jejich vlivem na nanovlákná by vedlo k významnému pokroku výroby nanovláken. Umožnilo by to efektivnější produkci i studium nanovláken, s čím by se jistě zvýšili i možnosti aplikace. Nanovlákná by se tak stala využívanějším a dostupnějším materiálem.

K pozorování povrchové morfologie, orientace a velikosti (průměru) nanovláken byl využit rastrovací elektronový mikroskop. Je to velmi efektivní a rychlý způsob měření daných vlastností. Byl zvolen díky svému dokonalému zvětšení v nanorozměrech, což by např. optický mikroskop neumožnil.

Tato práce je členěna do sedmi základních částí. Technické cíle práce jsou blíže specifikované v následující kapitole Cíle práce. Kapitola 1 slouží k přiblížení problematiky nanovláken, piezoelektrického jevu spojeného s  $\beta$ -fází a materiálu PVDF. Zmiňuje se o elektrické charakterizaci piezoelektrických nanovláken pomocí d33 metru kapitola 2 popisuje proces výroby PVDF nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Jsou v ní zmíněny výrobní parametry a jejich vliv na morfologii nanovláken. Kapitola 3 popisuje konstrukci rastrovacího elektronového mikroskopu, používaného ke zkoumání nanovláken. Předexperimentální rešerše shrnující možné výsledky je obsažena v kapitole 4. Elektrické charakterizaci vzorku PVDF se věnuje kapitola 5. Naměřené vzorky jsou okomentovány v kapitole 6, výsledky měření jsou shrnuty v tabulkách technologických variant vláken. Výsledky práce jsou diskutovány v kapitole 7. Závěr a shrnutí práce je v Kapitole 8.

# CÍLE PRÁCE

## **Cíl 1: Seznámení s PVDF nanovlákný a jejich využití v nositelné elektronice**

Cílem je seznámit se s výhodami a charakteristickými vlastnostmi PVDF nanovláken pomocí studia odborné literatury. Jako výsledek je očekáván ucelený text s přehledem vlastností PVDF, PVDF nanovláken a jejich využití v daném vědeckém odvětví.

## **Cíl 2: Seznámení s procesem elektrostatického zvlákňování a příprava vzorků**

Cílem je seznámit se s procesem výroby nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Jako výsledek je očekáván přehled výrobních technologických parametrů, které mají vliv na morfologii nanovláken a schopnost aplikovat tyto poznatky při praktické části této práce, případně navrhnout vhodnou kombinaci těchto parametrů pro očekávané nanovláknko.

## **Cíl 3: Seznámení s ovládáním rastrovacího elektronového mikroskopu**

Cílem je seznámit se s rastrovacím elektronovým mikroskopem využívaným pro měření povrchové topografie vzorků PVDF nanovláken. Výsledkem je očekávaná schopnost samostatné práce při měření vzorků, implementace výsledků (tj. stanovení morfologických parametrů jako průměry a orientace vláken apod.) a tvorba fotek.

## **Cíl 4: Seznámení se s procesem elektrické charakterizace vzorků**

Cílem je poukázat na důležitost a praktičnost elektrické charakterizace vzorků, včetně porozumění souvislostí spojených s popisovanými konstantami  $E'$  a  $E''$ . Snahou je demonstrativně popsat princip měření a naměřené hodnoty. Data popisující chování daného vzorku vede k více potenciálním využitím materiálu, a k popisu chování vzorku za různých podmínek.

## **Cíl 5: Morfologie a povrchové vlastnosti nanovláken v závislosti na parametrech výroby, konstrukce katalogu technologických parametrů vzorků**

Cíl 1-3 se spojují v Cíli 5. Posledním cílem je určit závislost konkrétních parametrů výroby na výslednou morfologii nanovláken. Tyto poznatky by měly sloužit pro budoucí návod k výrobě nanovláken dle konkrétních požadavků. Technologické parametry, tj. výrobní nastavení a vlastnosti použitého rozpouštědla přehledně shrnuty a porovnány s parametry pro ostatní vzorky.

# 1. FLEXIBILNÍ PIEZOELEKTRICKÉ NANOVLÁKENNÉ MATERIÁLY

Flexibilní piezoelektrické nanovláknenné materiály patří mezi moderní technologie, které nacházejí široké uplatnění v elektronice (např. senzory, generátory pro sběr energie), medicíně, kosmetice a dalších vědních oborech, zasahujících do každodenního života. Spojují se v nich výhody nanomateriálů a piezoelektrického jevu. Jejich vývoj a využití je aktuálním tématem mezi vědci, ale i lajky. Tato práce se věnuje konkrétně piezoelektrickým nanovláknům z polyvinylidenfluoridu (PVDF). Pro plné pochopení problematiky těchto vláken jsou v této kapitole popsány základní termíny, kterým je třeba plně rozumět. Spadá mezi ně definice nanomateriálů a nanovláken a piezoelektrického jevu. Bez znalost těchto termínů nebude možné plně rozumět principům výroby a využití nanovláken. Výrobě nanovláken se věnuje následující kapitola 2.

## 1.1 Nanomateriály

Nanomateriály jsou různé struktury, které spojuje jejich malá velikost alespoň v jedné dimenzi, a to v rozsahu 1nm až 100nm. Mají využití v řadě vědeckých oborů, a jsou i komerčně hojně využívané. Mohou být přírodní, vyráběné průmyslově nebo vzniklé sekundárně. Dělí se do více typů, podle rozměrů v jednotlivých osách (dimenzích) [1]:

- 0D struktury – nanočástice (např. fullereny); ve všech třech dimenzích nanoměřítko, [2] ,
- 1D struktury – nanovlákná (nanotrubice, duté struktury, nanodráty); dvě dimenze v nanoměřítku, [3], [4],
- 2D struktury - krystalické materiály (např. grafén); dvě dimenze tvořeny nanostrukturami, [5],
- 3D struktury – nanokompozity, nanokrystalické materiály, nanostrukturované filmy; vnitřní struktura z nanočástic,[1].

## 1.2 Nanovlákná

Nanovlákná jsou délkové útvary, které mají dvě dimenze v nanoměřítku. Vynikají tedy velmi malým průměrem a poměrově mnohem větší délkou. Pro výrobu nanovláken se dá s výhodou použít asi 50 polymerů, [4].

V porovnání s mikrovlákná mají mnohem větší povrch (díky velmi tenkému průměru) a jsou velmi porézní. Velikost pórů je velmi malá. Důležitým parametrem je i jejich velká flexibilita (ohybnost). Vlastnosti nanovláken jsou obecně ovlivněny materiálem, ze kterého jsou vyrobené, a parametry okolí a nastavení při výrobě, viz kapitola 4, [3].

Oblíbenost a využití nanovláken stále roste. Používají se v elektronice, různých specifických materiálech, ve filtrech, v adsorpčních vrstvách ochranného oblečení atd.

Nanovláknna se dají vyrábět mnoha způsoby, lišícími se výsledným rozsahem jemnosti vláken. Tato práce se zabývá pouze výrobou pomocí elektrostatického zvlákňování (viz kapitola 2), [6].

## 1.3 Piezoelektrický jev

Piezoelektrický jev je schopnost daného materiálu (např. PVDF) generovat elektrické napětí při deformaci materiálu. Předpokladem je to, že se vyskytuje jen u krystalů bez středu symetrie, tzv. anizotropní látky (vykazují rozdílné vlastnosti v závislosti na způsobu deformace). Známé piezoelektrické materiály jsou třeba křišťál, křemen, piezoelektrická keramika a další. Opačný jev se nazývá nepřímý piezoelektrický jev. Tento jev popisuje chování látek, které se deformují při působení elektrického napětí na materiál, [7], [8]. Díky této vlastnosti jsou např. PVDF nanovláknna (viz kapitola 1.4) specifická a odvíjí se od toho jejich použití (viz kapitola 1.6).

### 1.3.1 Princip piezoelektrického jevu

Jev spočívá v mikrostruktuře materiálu. Deformací se ionty opačných nábojů přesunují, čímž se těžiště kladných a záporných iontů vzdálí (původně byla obě těžiště v jednom místě). Na určitých místech povrchu krystalu vzniká elektrický náboj, který vyvolá vnitřní elektrické pole v krystalu. Podstatou je tedy přítomnost elektrického dipólu v materiálu, způsobené ionty nebo molekulami, [7], [8]. Dipóly se shlukují do tzv. Weissových domén, které jsou náhodně orientovány. Při aplikaci silného elektrického pole na materiál se domény rovnají – polarizují (neplatí pro všechny materiály). Každý dipól je popisován vektorem. Hustota dipólů je popsána vektorovým polem. Piezoelektrický efekt popisuje změnu vektorového pole hustoty dipólů díky mechanické deformaci. Projevuje se jako změna hustoty povrchového náboje, [9].

Při vysokých teplotách dochází ke ztrátě piezoelektrických vlastností, jelikož je narušeno uspořádání iontů. Tato změna je fázová, tj. dochází k ní skokově. Přejedod je dán Curierovou teplotou pro daný materiál, [7], [8].

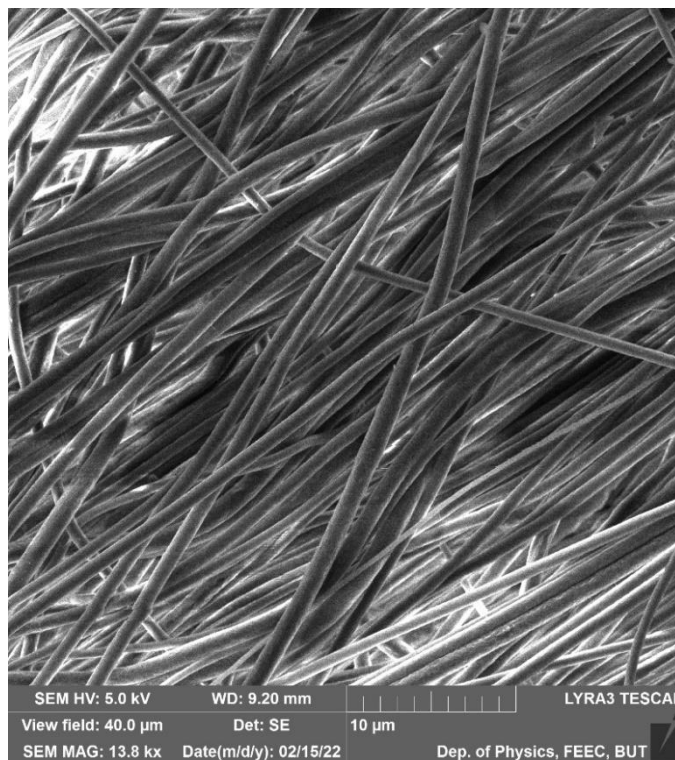
Intenzita piezoelektrického jevu se popisuje součinitelem citlivosti, tj. poměrem plošné hustoty náboje a velikosti mechanického napětí, [8], [10].

## 1.4 PVDF vlákna

Jak již bylo zmíněno, piezoelektrické materiály jsou polární, bez středu symetrie. Podle struktury rozlišujeme krystalické (monokrystaly), polykrystalické (keramika) a organické polymery). Tato práce se zabývá pouze piezoelektrickými polymery, konkrétně materiálem PVDF (příklad viz Obrázek 1). PVDF (polyvinylidenfluorid) je polykrystalický (krystalicita 50 %) polymer, plast, který je díky svým vlastnostem

velice využívaný ve vědecké sféře. Je vysoce inertní, flexibilní, teplotně stabilní a stabilní pod vlivem vysokého napětí. Oproti jiným flouropolymerů (např. teflon) má PVDF velmi nízkou hustotu. Velmi dobře slouží i jako materiál pro elektrostatické zvlákňování. Vyniká zvýšenou retencí elektrického náboje a jeho piezo, pyro a feroelektrickými vlastnostmi, [7], [11].

Polykrystalicita je způsobena monomerní jednotkou  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ . Párované atomy vodíku a fluoru ve struktuře PVDF formují elektrický dipól díky elektronegativitě těchto atomů, [12].



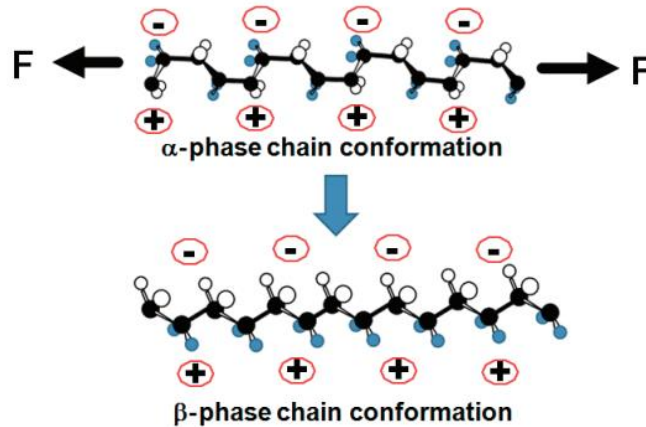
Obrázek 1 Snímek PVDF nanovláknů vyfoceného elektronovým mikroskopem.

## 1.5 $\beta$ -fáze

Jako semikrystalický polymer vykazuje 5 známých krystalických fází –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  a  $\epsilon$ . Existence dané fáze závisí na výrobních metodách a podmínkách. Pro pochopení důležitosti  $\beta$ -fáze pro piezoelektrický jev je třeba vysvětlit i ostatní fáze.  $\gamma$ -fáze a  $\delta$ -fáze se v přírodě vyskytují zřídka, [11]. Nejzastoupenější je  $\alpha$ -fáze s monocyklickou jednotkou TGT $\checkmark$  (T = trans, G = gauche +,  $\checkmark$ =gauche -). V této konformaci je dipól nakloněn vzhledem k relativní ose, takže je průměrný dipólový moment mnohem nižší. Základní buňka PVDF mřížky se navíc skládá z dvou řetězců, jejichž dipólové momenty jsou antiparalelní, a tím pádem se neutralizují.  $\alpha$ -fáze je tedy nepolární, nepiezoelektrická a nepyroelektrická.  $\beta$ -fáze je konformací konformací TTTT, v kosočtverečné krystalické mřížce. Pro  $\gamma$ -fázi je typická také kosočtverečná krystalická soustava, ale s TTTGTTT $\checkmark$  řetězcovou konformací.  $\delta$ -fáze a  $\epsilon$ -fáze jsou

polární a antipolární analogy  $\alpha$ -fáze a  $\gamma$ -fáze, [12], [13], [14].

U PVDF vláken dochází k překrývání sousedních atomů fluoru (0,270 nm), jelikož průměr fluoru je o něco větší než prostor poskytovaný uhlíkovým řetězcem (0,256 nm). Díky tomu jsou  $\text{CF}_2$  vychýleny. Toto vychýlení způsobuje to, že převádí TTTT formu ( $\beta$ -fáze) na TGTĚ ( $\alpha$ -fáze) nebo TTTGTTTĚ ( $\gamma$ -fáze). Za normálních okolností se tedy spíše než  $\beta$ -fáze tvoří  $\alpha$ -fáze, [11], [12], [13].



Obrázek 2 Rozdíl  $\alpha$ -fáze a  $\beta$ -fáze PVDF, publikováno v [12].

$\beta$ -fáze má všechny dipóly zarovnané kolmo k polymeru, ve stejném směru. Tato fáze je zodpovědná za piezoelektrické chování materiálu. Díky své TTTT transformaci tato forma vykazuje největší spontánní polarizaci, silné feroelektrické a piezoelektrické vlastnosti. Piezoelektrický náboj (nebo korespondující elektrický potenciál) charakterizuje elektrický náboj (nebo potenciál), který akumulují některé pevné materiály – jako krystaly, keramické materiály, kosti, DNA, nebo proteiny, [11], [12].

Materiál, který vykazuje  $\beta$ -fázi se dá získat mechanickým a tepelným působením na  $\alpha$ -fázový materiál. Může být získán i přímo, a to například elektrostatickým zvlákňováním (viz Elektrostatické zvlákňování). Natahování a usychání vláken letem z jehly na kolektor je předpokladem pro přechod  $\alpha$ -fáze na  $\beta$ -fázi, což má za důsledek větší procento zastoupení  $\beta$ -fáze, [11], [12].

Když je proud roztoku PVDF natažen v elektrickém poli, dipóly se pohybují tak, aby byly vzájemně kolmé. Tím se zvyšuje obsah  $\beta$ -fáze, což jde ruku v ruce s piezoelektrickou odezvou. Je prokázáno, že elektrostatické zvlákňování (viz kapitola 2) za nižší teploty nebo rychlé evaporace roztoku přispívají k formaci  $\beta$ -fáze.  $\beta$ -fázi také podporuje použití rotačního kolektoru a vysoké aplikované napětí, [11], [12].

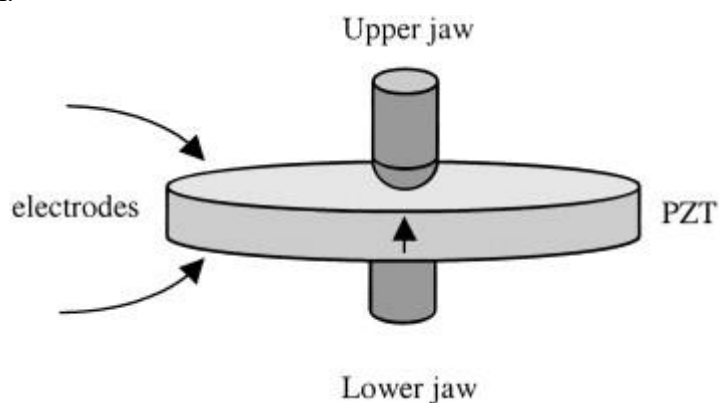


### 1.5.1 D33 metr pro charakterizaci piezoelektrických vlastností

D33 metr (konkrétně Berlincourtův) slouží k měření d33 koeficientu, který vypovídá o náboji na jednotku síly ve směru polarizace. Slouží tedy k popisu piezoelektrických vlastností měřeného materiálu (nanovláčna, keramika apod.), [15], [16].

Pro měření je třeba umístit vzorek materiálu mezi desky d33 metru a táhnout tak, aby byl kontakt mezi deskami a vzorkem těsný. Desky se posunují pomocí šroubu. Upnutý vzorek je vystaven nízkofrekvenční mechanické síle. Snímaný a zpracovaný elektrický signál, který vydá piezoelektrický materiál při deformaci je porovnán s referenční hodnotou. Přístroj přímo odečítá chtěný d33 koeficient, který je vidět na displeji. Měření trvá pár sekund, [16].

Chyby v měření mohou nastat nevhodnou volbou velikostí desek d33 metru pro daný vzorek.



Obrázek 3 Piezoelektrický disk (PZT) mezi deskami d33 metru, publikováno v .

## 1.6 Aplikace a současné využití PVDF

Aplikace nanovláken je velmi rozšířená, neustále se vyvíjí. Každý den je možné inspirovat se v nových vědeckých publikacích. Tato práce se zabývá převážně PVDF nanovláknem, proto se i následující kapitoly věnují aplikaci PVDF v různých vědeckých odvětvích. Aplikací je samozřejmě více, mohla by zaplnit celou samostatnou práci. Pokud by výsledky této práce dosáhly nějakých pokroků ve studiu závislosti jednotlivých parametrů na morfologii a další vlastnosti nanovláken, mohla by se aplikace PVDF ještě rozšířit.

### 1.6.1 Membrány pro filtraci vody

Výše zmiňovaná PVDF vlákna mají díky svým specifickým vlastnostem široké spektrum využití. Jedny z nevyužívanějších technologií jsou membrány sloužící k filtraci vody. Nejpoužívanější jsou MF (mikrofiltrační), UF (ultrafiltrační), MBR (s membránovým bioreaktorem) a další druhy, lišící se velikostí pórů, [17].

MF membrány jsou specializované na filtraci částic v rozsahu 0,05  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  a jsou využívány pro záchyt bakterií, nebo záchyt rozpuštěných látek v roztocích (např. odstranění zákalu), [17].

UF membrány mají velikost pórů (0,01-0,1)  $\mu\text{m}$ . Jsou charakterizované hraniční molekulovou hmotností látky, kterou zachytí. Slouží k záchytu virů, hydroxidů kovů, koloidů, proteinů a dalších molekul s malou molekulovou hmotností, [17]. MBR membrány kombinují biologické čištění s membránovou separací.

### **1.6.2 Piezoelektrické nanogenerátory (PENG)**

Dnešní svět je obklopen chytrými bezdrátovými technologiemi, které využívají udržitelný a ekologický zdroj energie. PENG představují ideální volbu pro tyto účely, jelikož jsou extrémně účinné, nákladově efektivní a snadno vyrobitelné. Vrstva PVDF nanovláken může být využita jako aktivní vrstva, která dokáže transformovat energii z každodenní lidské činnosti (např. ohýbání při pohybu, lisování při došlapu). PENG generátory by mohly být schopné produkovat tolik energie, aby umožnili provoz LED žárovek. Vývoj směřuje k inovativním nositelným zařízením s vlastním napájením, [18].

### **1.6.3 3D tisknuté PVDF lehké díly pro biomedicínské aplikace**

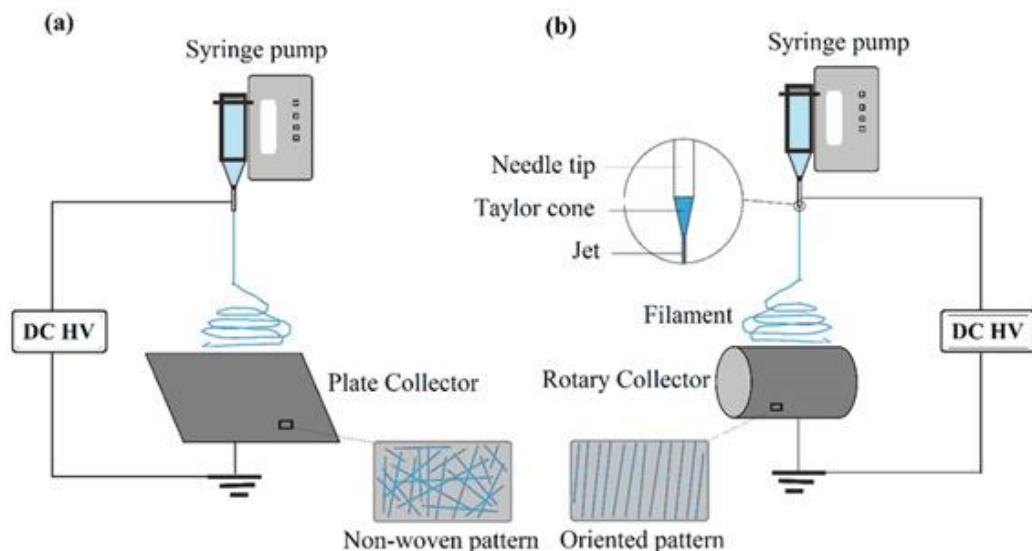
Snaha efektivně vyrábět konstrukčně složité komponenty v malých sériích, současně s menším množstvím odpadu, vedla k pokroku v 3D tisku. S rozšířením sortimentu filamentů (materiál pro tisk) se umožnil tisk PVDF. PVDF by mohlo sloužit pro tisk katetrů, implantátů, protézy, sítěk apod. Podmínkou vhodnosti pro tyto aplikace jsou přirozené vlastnosti PVDF – chemická odolnost, odolnost proti UV degeneraci, propustnost pro plyny, biokompatibilita, možnost sterilizace apod. Neméně významné jsou potenciální aplikace komponentů pro snímání síly nebo tlaku, monitorovacích zařízení a biointegrováných nositelných systémech, [19].

## 2. ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ

Nanovlákná se vyrábějí více metodami, jednou z populárních a často využívaných je metoda elektrostatického zvlákňování. Využívá se zde působení elektrostatické a viskoelastické síly. Výsledná vlákna jsou velmi jemná, s malými póry. Aparatura pro výrobu má jednoduchou konstrukci. Skládá se ze zdroje vysokého napětí, dávkovacího zařízení s jehlou a kolektoru. Jednotlivé parametry ovlivňující proces se dají jednoduše nastavovat, což nasvědčuje o velké adaptabilitě, [20], [21]. Tato metoda je současně velmi využívána, jelikož je variabilní, levná, jednoduchá a představuje velmi zajímavý vědecký nástroj, [11]. Na Obrázek 11 a Obrázek 12 jsou fotky PVDF nanovláken vyrobené touto metodou.

### 2.1 Technický princip elektrostatického zvlákňování

V procesu se využívá vysokého napětí, které vytvoří elektricky nabitý proud taveniny nebo polymerního roztoku. Tavenina (polymer) a zdroj vysokého napětí jsou přímo spojeny, kolektor musí být uzemněn, jak můžete vidět na Obrázek 4. Zdroj vysokého napětí vytváří elektrostatické pole, které formuje elektricky nabitý proud taveniny/polymerního roztoku vypuzovaný z kapiláry. Důsledkem rostoucí intenzity elektrického pole se kapalina na hrotu prodlužuje a vzniká Taylorův kužel (kónický tvar z původního kulovitého). Ten vzniká díky relaxaci indukovaného náboje na volném povrchu kapaliny. Během fáze letu kapaliny ke kolektoru se proud kapaliny napíná, čímž vznikají ultra jemná vlákna, [20][21], [22].



Obrázek 4 Schéma elektrostatického zvlákňování a) kolektor ve tvaru desky; b) rotující kolektor ve tvaru válce, publikováno v [23].

Na obrázku výše (Obrázek 4) je graficky popsán princip elektrostatického zvlákňování. V jednom případě je zde použitý kolektor ve tvaru desky a), v druhém případě b) je použit rotující válcový kolektor. Již ze schématu je patrné, že tvar kolektoru může být jeden z parametrů, který má vliv na výslednou morfologii vláken, [19]. Je zde znázorněno, jak je tavenina/polymerní roztok vytlačován z hrotu jehly (needle tip), proud se formuje do Taylorova kužele (Taylor cone), až vzniká jemný proud (jet).

## 2.2 Střídavé elektrostatické zvlákňování

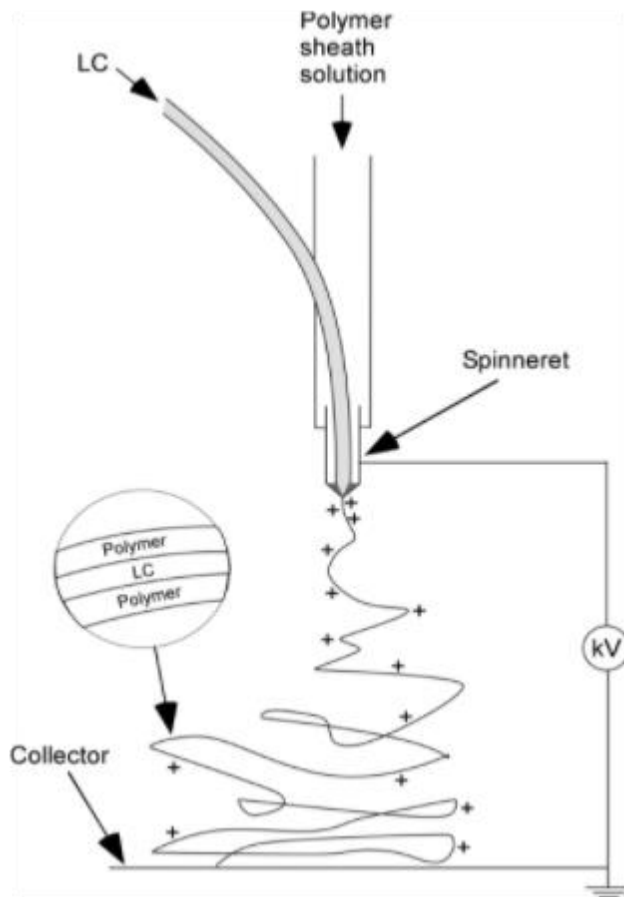
Střídavé elektrostatické zvlákňování připomíná stejnosměrné elektrostatické zvlákňování, rozdíl je v použitém napětí střídavé, o frekvenci desítek Hz. Díky tomu vznikají jádra s kladným i záporným nábojem, která se spojují do neutrálního svazku. Tato metoda zvyšuje produktivitu výroby a současně nabízí možnost více cíleně uložit vzniklý svazek nanovláken ve formě vláknových (trubičkových) krystalů. Metoda se využívá pro výrobu jádrových i bezjádrových přízí, které nacházejí uplatnění v oblasti řízeného uvolňování léčiv, .

## 2.3 Koaxiální elektrostatické zvlákňování

Koaxiální elektrostatické zvlákňování vyniká možností kombinace materiálů v jádru a na plášti (přezdívané jádro-plášť). Plášť je většinou tvořen polymerním materiálem, tedy je zde nutné, aby byl materiál elektrostaticky zvlákňovaný. Jádro může být tvořeno i takovou tekutinou, kterou není možné elektrostaticky zvlákňovat. Princip výroby vláken je podobný jako v kapitole 2. Zásadní je rozdíl v trysce, kdy U koaxiálního zvlákňování se používá varianta složená ze dvou komor, [20], [27].

Koaxiální zvlákňování se využívá pro materiály, které není možné zvlákňovat běžným způsobem. Využívá se pro inkorporaci aktivních látek (např. anestetika, antibiotika, imunodepresiva atd.) jako jader biodegradabilních nanovláken. Přináší to výhodu ve formě vyšší koncentrace aktivní látky v místě působení oproti normálním nanovláknům. Inkorporované aktivní látky mohou být řízeně uvolňovány, [20], [27].

Jak je vidět na Obrázek 5, výsledné vlákno má na podélném průřezu tři vrstvy – vnější vrstvy polymeru (Polymer) a vnitřní vrstvu tekutých krystalů aktivní látky (LC). Vnitřní vrstva může ovlivňovat vlastnosti nanovláknů. Rychlost vstřikování polymeru a aktivní látky nemusí být stejné, volí se samostatně, [28].



Obrázek 5 Schéma zařízení pro koaxiální zvlákňování, publikováno v [28].

### **3. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM)**

K pozorování morfologie a povrchových vlastností PVDF nanovláken byl využit rastrovací elektronový mikroskop (zkratka SEM, z angl. scanning electron microscope). Na rozdíl od optických mikroskopů využívá elektronové paprsky. Jeho zvětšení je v porovnání s optickými mikroskopy mnohem větší (dosahuje nanorozměrů), což se odráží i na vysoké kvalitě snímků. Pokud chce operátor získat kvalitní snímky, musí znát jednotlivé parametry mikroskopu a jejich nastavení. Z toho důvodu se tato kapitola věnuje popisu konstrukce a práce s SEM, [29].

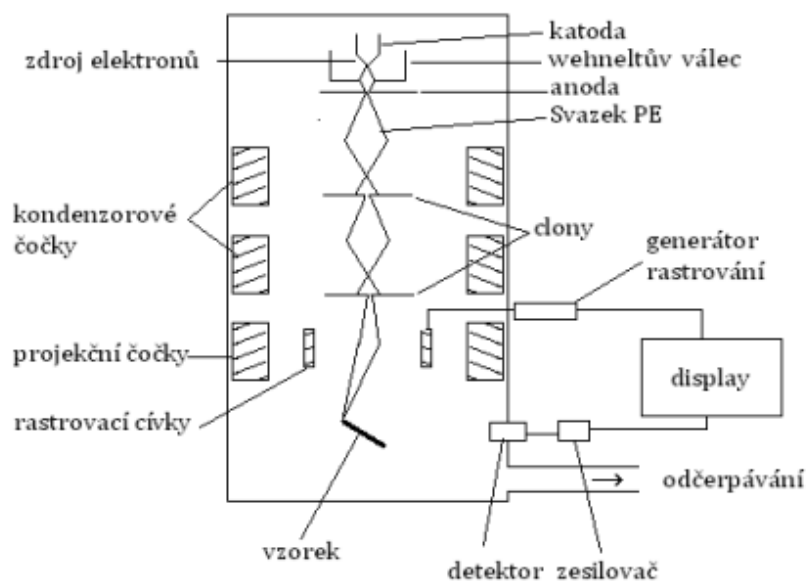
V SEM jsou využívány dva typy elektronů – zpětně odražené (BSE) a sekundární (SE) elektrony. BSE jsou elektrony zpětně odražené po elastické interakci mezi vzorkem a proudem elektronů a pocházejí z hlubších vrstev zkoumaného vzorku. Jsou citlivé na rozdíly v atomovém čísle – čím vyšší atomové číslo materiálu, tím jasnější obraz. SE vznikly naopak nepružnou interakcí na povrchu zkoumaného vzorku. Poskytují podrobnější informace o povrchu, [30], [31]. Elektrony jsou emitovány a kolimovány do paprsku, který je zaostřen sadou čoček na povrch zkoumaného vzorku, [23], [24], [25]. Pracují ve vakuu, [25].

Vzorky zkoumané pomocí SEM musí být elektricky vodivé. Nevhodné jsou nevodivé vzorky, vzorky obsahující vodu a biologické vzorky, [30].

Aby mohlo dojít k rastrování povrchu vzorku, je třeba, aby PE prošli soustavou fokusačních čoček a clon a následně ještě soustavou vychylovacích čoček. Rychlost rastrování primárního svazku určuje kvalitu obrazu. Pokud svazek působí na jedno místo delší dobu, redukuje se poměr signál-šum, jelikož je získáno více potřebných dat. Doba působení svazku je však omezena odolností daného vzorku. Vzorek se totiž zahřívá, a na jeho povrchu se hromadí náboje. Na detektory jsou napojené zesilovače signálu, [32].

#### **3.1 Konstrukce elektronového mikroskopu**

SEM elektronový mikroskop je tvořen tubusem a komorou vzorku. V tubusu se nachází primárních elektronů (PE), kondenzorové a projekční čočky, rastrovací cívky a clony. V komoře jsou umístěny detektory elektronů a stolek, [32], [33]. V komoře se pracuje při velkém podtlaku. Pokud zrovna nemusí být otevřená pro vložení/vyjmutí vzorků, bývá napuštěna dusíkem. Kondenzorové čočky kondenzují (kolimují) elektrony do paprsku, na povrch jsou zaostřeny konečnou čočkou objektivu.



Obrázek 6 Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu, publikováno v [33].

Urychlené PE, emitované ze zdroje, jsou usměřovány elektromagnetickými čočkami. Příliš rozptýlené PE jsou zachyceny clonami, které se nacházejí mezi jednotlivými čočkami. Pomocí elektromagnetických čoček není možné fokusovat elektrony do jednoho bodu, pouze do plochy s minimálním průřezem. To je hlavním limitujícím faktorem SEM elektronových mikroskopů je možno pozorovat vady těchto čoček, [33].

### 3.1.1 Detektory sekundárních elektronů

Pro detekci sekundárních elektronů se nejčastěji používá detektor Everhart-Thornley. Skládá se z kladně nabitého scintilátoru uvnitř Faradayovy klece, který přitahuje SE. Scintilátor se pak používá k urychlení elektronů a jejich přeměně na světlo před dosažením fotonásobiče pro zesílení. SE detektor je umístěn na boku komory elektronového mikroskopu. Je to kvůli zvýšení účinnosti detekce SE, [31][33] [34].

### 3.1.2 Detektory rozptýlených elektronů

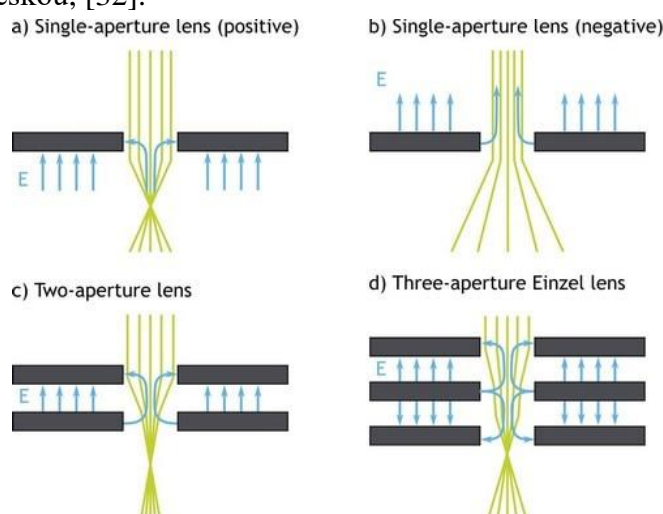
Nejběžnější detektory BSE obsahují p-n přechody. Využívá se zde principu generování párů elektron-díra zpětně odraženými elektrony. Počet těchto párů závisí na energii zpětně odražených elektronů. Polovodičový přechod je připojen k elektrodám, které měří elektrický proud, jehož velikost je úměrná množství absorbovaných elektronů. Jsou umístěny nad vzorkem soustředně do tvaru kruhu z důvodu maximalizace sběru elektronů, [31], [32], [33].

### 3.1.3 Elektrostatické čočky

Elektrostatické čočky jsou komponovány jako kovové desky připojené k vysokému napětí. Čočky s jednou aperturou se vyskytují na konci urychlovacího pole nebo ve zdroji elektronů. Kladná čočka konverguje paprsek tak, že se zkrříží. Záporná čočka způsobuje rozbíhání paprsků, viz Obrázek 7, [32].

Čočka s dvěma aperturami (tj. dvěma clonami) se skládá ze soustavy dvou desek s různým potenciálem elektrického pole je mezi deskami, viz Obrázek 7. Paprsek je zaostřen v rovině pod deskami, [31][32].

Čočka se třemi aperturami (tj. třemi clonami) se skládá se soustavy tří desek, které můžou, ale nemusí mít stejnou velikost. Vynikají tím, že nemění potenciál paprsku na vstupu a výstupu z čočky. První a třetí deska je kladná, druhá je záporná. Paprsek je zaostřen pod třetí deskou, [32].



Obrázek 7 Elektrostatické čočky s a), b) jednou, c) dvěma a d) třemi clonami, publikováno v [32].

### 3.1.4 Deflektory

Elektrony pohybující se tubusem mají velkou energii a vysokou rychlost. Jedna z možností, jak tyto elektrony vychýlit z jejich původní osy je nechat je projít elektrickým polem mezi dvěma nabitými deskami, tj. deflektorem. Vychýlení elektronu v elektrickém poli závisí na energii elektronu a elektrickém poli mezi deskami. Úhel vychýlení je menší, pokud má elektron větší energii, [31][32], [33].

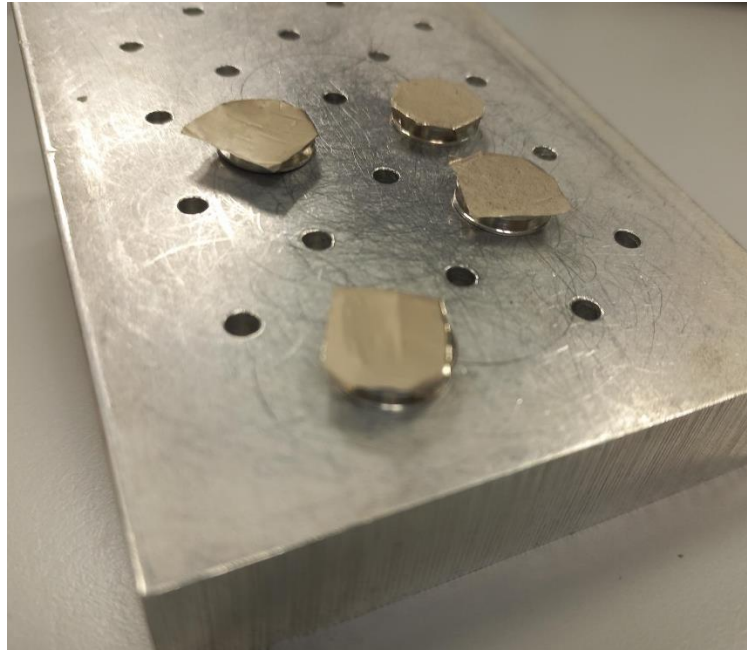
### 3.1.5 Magnetické čočky

Magnetické čočky využívají k vychýlení elektronů Lorentzovu sílu, která je úměrná náboji a rychlosti elektronu. Skládají se z feromagnetického obvodu (tzv. tělo), které končí dvěma pólovými nástavci. Magnetické pole je závislé na cívce umístěné v horní části feromagnetického obvodu. Síla čočky se dá měnit změnou magnetického pole, což se provádí změnou vzdálenosti pólových nástavců a změnou velikosti budícího proudu, [32], [35].



### 3.2 Příprava vzorků pro měření

Vzorky vyrobené pomocí elektrostatického zvlákňování je potřeba před měření v SEM upravit tak, aby byly elektricky vodivé, sami o sobě totiž nejsou. Nejčastěji se proto volí pouhličení. Přibližně 1 cm<sup>2</sup> upraveného vzorku nanovláken připevní pomocí silně lepící oboustranné pásky na násadu, kterou již lze umístit a připevnit do SEM. Je třeba vzorek na násadu pořádně připevnit (přilepit), aby se vlivem vysokého podtlaku v měřicí komoře SEM neodlepil a případně některé zařízení mikroskopu nepoškodil.



Obrázek 8 Vzorky PVDF nanovláken připravené na měření v SEM.

## 4. PŘEDEXPERIMENTÁLNÍ REŠERŠE VLIVU PROCESNÍCH PARAMETRŮ NA PRŮMĚR NANOVLÁKEN

Na výslednou morfologii vláken má vliv mnoho parametrů, na které je potřeba myslet při výrobě. Můžou vědce navést na vhodnější kombinaci parametrů pro vlákno splňující jeho představu. Jako první je třeba uvést, že záleží na daném polymeru (v této práci PVDF) a rozpouštědlu. Rozdílné polymery mají jiné vlastnosti, liší se i roztoky jednoho polymeru s různými rozpouštědly. Parametry můžeme obecně rozdělit na procesní (popisující nastavení přístroje pro výrobu, okolní vlivy apod.) a na parametry roztoku (specifické vlastnosti roztoku), [4], [11].

Procesní parametry jsou:

- velikost aplikovaného napětí,
- vzdálenost kolektoru a jehly,
- průtok polymeru,
- kolektory,
- vliv okolního prostředí,

Parametry roztoku

- koncentrace roztoku,
- molekulární hmotnost,
- viskozita,
- povrchové napětí,
- konduktivita roztoku,
- těkavost rozpouštědla.

Jak můžeme vidět v tabulkách Tabulka 1, Tabulka 2, Tabulka 3 a Tabulka 4 je možné pozorovat závislost jednotlivých parametrů na např. průměru nanovláken. Tyto výsledky jsou však pouze experimentální a velmi subjektivní. Slouží jako příklad pro lepší představu závislosti jednotlivých parametrů. Reálně má na morfologii nanovláken vliv vždy více parametrů najednou tj. například na průměr a orientaci nanovláken mají vliv všechny parametry najednou. Stejně tak nebyly určeny váhy významnosti jednotlivých parametrů.

### 4.1 Velikost aplikovaného napětí

Aplikované napětí je rozhodující faktor, limitně musí být větší než prahové napětí. I když je fyzikálně tento limit prokazatelný, tak problematika týkající se výsledné morfologie je mezi vědci sporná. Některé studie potvrzují vliv aplikovaného napětí na výslednou morfologii, některé ji nepotvrzují, ale naopak i vyvracejí. Experimentálně bylo prokázáno, že vyšší napětí nabízí větší pravděpodobnost k tvorbě korálového

vlákna (viz Obrázek 9). Obecně lze říct, že napětí ovlivňuje průměr vláken, ale úroveň významnosti tohoto parametru se mění s koncentrací polymerního roztoku a vzdáleností mezi kolektorem a jehlou, [4].

V Tabulka 1 je uveden příklad toho, jak se při zvyšujícím aplikovaném napětí mění průměr PVDF nanovláken

Tabulka 1 Závislost aplikovaného napětí na průměr nanovláken, publikováno v [11].

Velikost aplikovaného napětí [kV]	Průměr nanovláken [nm]
22	230 ± 74
24	195 ± 58
27	174 ± 38
30	156 ± 52

## 4.1 Kolektory

Kolektory mají roli vodivého substrátu, na který se sbírají nabitá vlákna. Je zvykem kolektor pokryt hliníkovou folií, sundávání vláken (spolu s alobalem) je pak mnohem jednodušší a vlákna jsou bez poškození přenosná. Kolektory mohou mít různé tvary, jako rotující tyče/kola, mřížky, kapalné lázně, kolík nebo deska. Dle zvoleného typu kolektoru mají vlákna různá uspořádání, [4].

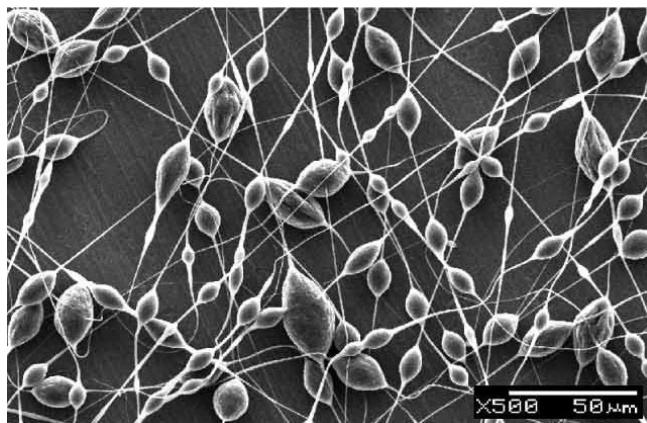
## 4.2 Vzdálenost kolektoru a jehly

Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou ovlivňuje výslednou morfologii a průměr vlákna. Když je vzdálenost malá, vlákno nebude mít dostatek času ztuhnout a polarizovat se. Pokud bude vzdálenost příliš velká, výsledkem bude „koráلكové“ vlákno (viz Obrázek 9). Optimální vzdálenost je nutné volit i pro optimální vyschnutí vláken. Tato vzdálenost má vliv na přítomnost  $\beta$ -fáze nanovláken, tj. na tom, jak dobře se dokáže vlákno polarizovat, [11].

V Tabulka 2 je uveden příklad toho, jak se při rostoucí vzdálenosti kolektor – jehla mění průměr nanovláken. Ostatní parametry výroby byly konstantní, proto zde nejsou uvedeny.

Tabulka 2 Závislost vzdálenosti kolektor – jehla na průměr nanovláken, publikováno v [3].

Vzdálenost kolektor – jehla [cm]	Průměr nanovláken [nm]
12	316 ± 57
15	266 ± 72
18	242 ± 52
22	224 ± 83



Obrázek 9 Příklad korálového nanovlákná, publikováno v [24].

### 4.3 Průtok polymeru (rychlost dávkování)

Průtok polymeru jehlou je další důležitý parametr. Nižší průtok je doporučován častěji, aby se měly molekuly v roztoku více času polarizovat. V případě polárního dielektrika (přirozeně obsahující elektrické dipóly) to znamená, že se molekuly (tj. elektrické dipóly) v uspořádají podle směru toku vnějšího elektrického pole. Když je průtok veliký, molekuly mají méně času na polarizaci, a proto vznikají spíše korálová vlákna s velkým průměrem, [4]. Průtok polymeru má vliv na přítomnost  $\beta$ -fáze vláken.

V Tabulka 3 je uveden příklad toho, jak se při zvyšujícím průtoku polymeru mění průměr nanovláken. Ostatní parametry výroby byly konstantní, proto zde nejsou uvedeny.

Tabulka 3 Závislost průtoku polymeru na průměr nanovláken, publikováno v [11].

Průtok polymeru [ml/h]	Průměr nanovláken [nm]
2	218 ± 48
5	248 ± 78
8	308 ± 65

### 4.4 Vliv okolního prostředí

Okolní parametry mohou také ovlivnit výslednou morfologii vláken. Mezi nejdůležitější faktory patří teplota a vlhkost. Při vyšší teplotě vznikají tenčí vlákna, a naopak. Co se týká vlivu vlhkosti – při nízké vlhkosti se rozpouštědlo odpařuje rychleji. Při vysoké okolní vlhkosti se odpařování rozpouštědla sníží a výsledná vlákna budou mít větší průměr. Stane se tak díky tomu, že elektrický náboj nesený vlákny je z části neutralizován rekombinací a napínací síly se tím zmenší. Vlhkost ovlivňuje i povrchovou strukturu vláken. Při nižší vlhkosti je přítomno málo pórů, s rostoucí vlhkostí je jich více a více, [4].

## 4.5 Koncentrace roztoku

Koncentrace polymerního roztoku má významnou roli v morfologii výsledných vláken. Existují kritické koncentrace, jako velmi nízká a velmi vysoká. Při nízké koncentraci má roztok nízkou viskozitu a vysoké povrchové napětí a vznikají nanočástice, [11]. Při vysoké koncentraci polymerního roztoku vznikají naopak mikropásky ve tvaru šroubovice. Proto je důležité nezvolit ani moc vysokou, ani moc nízkou koncentraci a výsledný produkt je dán mírou kompromisu, [4].

Jak je možné vidět v Tabulka 4, při zvyšující se koncentraci roztoku PVDF roste konduktivita roztoku, a stejně tak jeho viskozita a mění se průměr nanovláken.

Tabulka 4 Parametry roztoků PVDF o různých koncentracích PVDF, publikováno v [11].

Koncentrace roztoku [wt %]	Konduktivita [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Viskozita [kPa]	Průměrný poloměr nanovlákn [nm]
10	11,43	43,69	$328 \pm 108$
14	16,27	263,1	$780 \pm 175$
18	21,24	541,8	$1167 \pm 265$

## 4.6 Molekulární hmotnost

Molekulární hmotnost ovlivňuje míru zapletení řetězců polymeru v roztoku. Úzce tedy souvisí s viskozitou. Pokud je koncentrace neměnná, a mění se pouze molekulární hmotnost polymeru, při nižší molekulární hmotnosti vznikají spíše korálky. Při vyšší molekulární hmotnosti vznikají vlákna. Při ještě větší molekulární hmotnosti vznikají mikropásky, a to i pokud je koncentrace velmi malá, [4].

## 4.7 Viskozita

Viskozita je hlavní parametr, podle kterého předpovídáme morfologii vlákna. Dle některých pokusných měření bylo prověřeno, že dlouhé a hladké vlákno nemůže mít velmi nízkou viskozitu, ani velmi vysokou. Je tedy nezbytné volit vhodnou viskozitu pro daný polymer, které závisí hlavně na koncentraci polymeru v roztoku. Z toho vyplývá, že koncentrace roztoku, molekulární hmotnost a viskozita spolu úzce souvisí a vzájemně se popisují, [4].

## 4.8 Povrchové napětí

Povrchové napětí je další důležitý parametr mající vliv na výslednou morfologii. Závisí na použitém polymeru, ale hlavně na rozpouštědle. Díky různým rozpouštědlům má roztok daného polymeru různé povrchové napětí. Pokud je koncentrace polymeru v roztoku neměnná, snižování povrchového napětí umožňuje vznik nanovláken, [4]

## **4.9 Konduktivita roztoku (hustota povrchového náboje)**

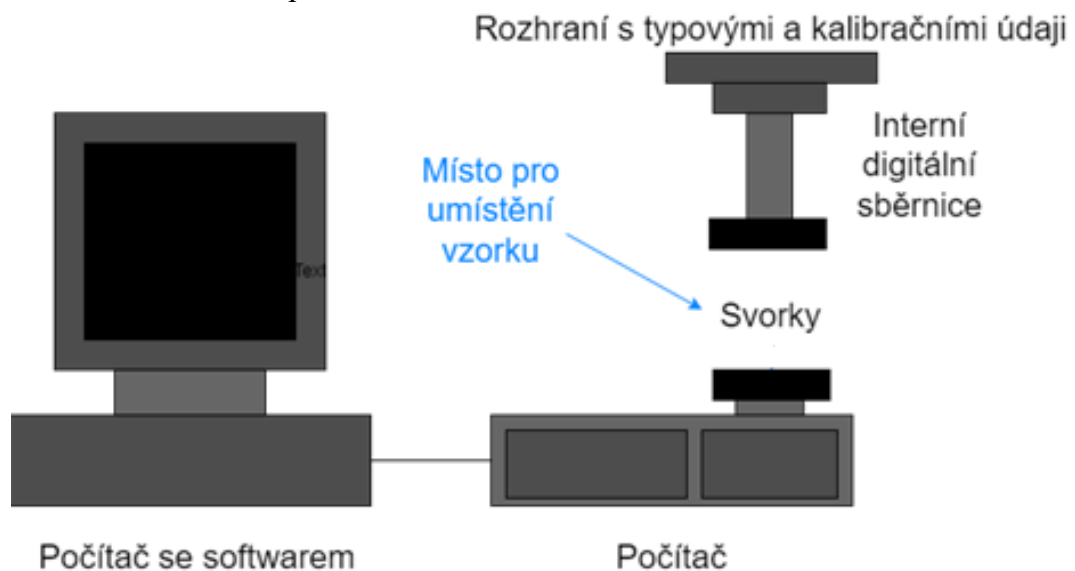
Konduktivita roztoku (tzn. hustota povrchového náboje) je určena typem polymeru, typem rozpouštědla a typem soli. Většinou jsou přírodní polymery polyelektrické, ve kterých ionty zvyšují schopnost přenášet náboj polymerního paprsku a jsou vystaveny vyššímu napětí. To vede k tomu, že naproti syntetickým vláknům tvoří vlákna špatně. Konduktivita roztoku může být zvýšena přidáním různých solí. A přidavkem soli mohou vznikat vlákna s malým průměrem. K zvýšení konduktivity mohou být jako rozpouštědlo použity organické soli, [4].

## 5. ELEKTRICKÁ CHARAKTERIZACE VZORKŮ

Elektrická charakterizace vzorků PVDF je prováděna pro získání parametrů, jako je dielektrická konstanta  $\epsilon'$ , tj. relativní permitivita (viz kapitola 5.1) a dielektrické ztráty  $\epsilon''$  (viz kapitola 5.2).  $\epsilon'$  je bezrozměrná veličina, stejně jako  $\epsilon''$ . Po měření byla zvolena metoda dielektrické spektroskopie, která se opírá o frekvenční závislost permitivity.

Na měření byl použit přístroj Novocontrol Technologies Alpha-A High Performance Modular Measurement System. Tento přístroj slouží k měření komplexní vodivosti, dielektrik, elektrochemických vlastností, impedance apod. v závislosti na frekvenci přiloženého napětí. Přístroj je schopný generovat stejnosměrné a střídavé sinusové napětí, jejichž rozsahy upravuje automaticky v závislosti na testovaném vzorku. Vzorek se umístí těsně do svorek (pravá část schématu na Obrázek 10), kde je na něj aplikováno napětí o různých frekvencích. Před spuštěním měření je nutné zadat tloušťku vzorku, měřené konstanty jsou na ní závislé. Z naměřeného proudu a napětí (při dané frekvenci přiloženého napětí) se dopočítává impedance, ze které lze odvodit dielektrickou konstantu (tj. relativní permitivitu)  $\epsilon'$  (imaginární složka komplexní dielektrické konstanty) a dielektrické ztráty  $\epsilon''$  (reálná složka komplexní dielektrické konstanty), [38], [40], [41].

Pro tento experiment byl měřen vzorek PVDF\_07. Měření je pouze demonstrativní, slouží k přiblížení problematiky elektrické charakterizace PVDF. Měření bylo opakováno, aby byly výsledky relevantní. Díky elektrické charakterizaci je možné popsat chování vzorků při působení napětí o různých frekvencích, jak je podobněji popsáno níže. To vede k optimalizaci materiálu, [41].



Obrázek 10 Schéma přístroje Novocontrol Technologies Alpha-A High Performance Modular

## 5.1 Dielektrická konstanta $\epsilon'$

Dielektrická konstanta reprezentuje míru tvoření a natáčení elementárních dipólů v dielektriku vlivem elektrického pole a je závislá mimo jiné na frekvenci a teplotě. Popisuje míru polarizace dielektrika, [38], [39], [40]. Pro dané dielektrikum je definována jako podíl kapacity kondenzátoru s jádrem z daného materiálu ku podílu kapacity vakuového kondenzátorem (viz rovnice (2)). Uvádí tedy, kolikrát daný materiál zeslabí stejnosměrné nebo střídavé elektrické pole oproti vakuu. Dielektrikum s vysokou  $\epsilon'$  se v reakci na přiložené napětí polarizuje více, čímž se v materiálu ukládá více energie. Dielektrická konstanta se dá dopočítat z impedance, viz rovnice (1). Hodnota dielektrické konstanty vakuu 1 (při teplotě 25 °C).  $\epsilon'$  je závislá na tloušťce materiálu. Očekávaná hodnota  $\epsilon'$  pro PVDF je 17,8 (při 30 °C). S rostoucí teplotou tato hodnota roste, závisí také na zastoupení  $\beta$  fáze, [36].

Princip měření dielektrické konstanty spočívá ve znalosti hodnoty aplikovaného napětí a snímaného proudu. Snímaný proud je převeden měřicím zesilovačem na napětí. Při znalosti fázového posunu snímaného a aplikovaného napětí je možné vypočítat komplexní impedanci ze vztahu

$$Z^*(\omega) = Z' + jZ'' = \frac{U_0}{I^*(\omega)}, \quad (1)$$

kde  $Z'$  je reálná a  $Z''$  imaginární složka komplexní impedance,  $U_0$  je přiložené napětí a  $I^*(\omega)$  snímaný proud, [41]. Dielektrická konstanta je poté dopočítána ze vztahu

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} = \frac{1}{j\omega Z^*(\omega)C_0}, \quad (2)$$

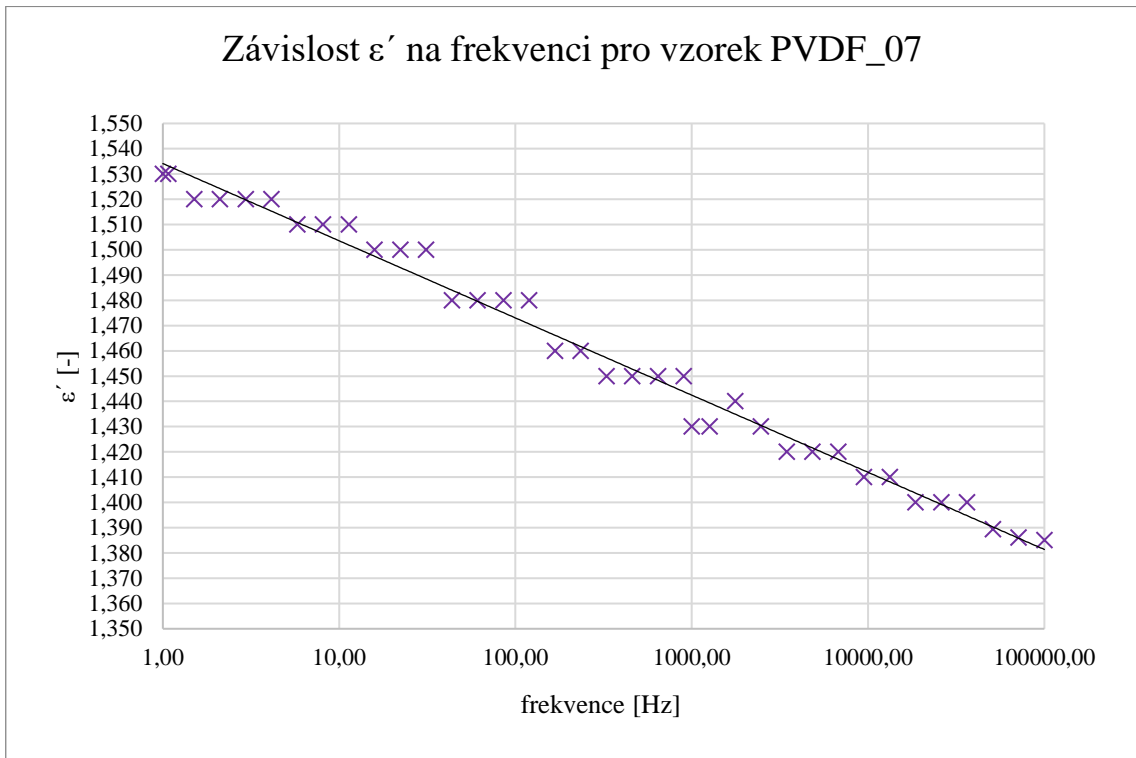
kde  $C_0$  je kapacita vakuového kondenzátoru a  $C^*(\omega)$  je kapacita kondenzátoru s měřeným dielektrikem,  $\epsilon'(\omega)$  je reálná a  $\epsilon''(\omega)$  imaginární složka komplexní dielektrické konstanty, [41].

PVDF je polární dielektrikum. Dle teoretických poznatků je dielektrická konstanta pro PVDF vyšší při nižších frekvencích aplikovaného elektrického podle a naopak. Při nižších frekvencích se dokáže PVDF lépe polarizovat, a v oblasti vyšších frekvencí tato schopnost klesá (dielektrikum nestíhá reagovat na rychlé změny přiloženého elektrického pole). Tento jev je známý jako dielektrická relaxace, [37], [41].

Vybraný průběh dielektrické konstanty  $\epsilon'$  vzorku PVDF\_07 v závislosti na frekvenci je zobrazen v Graf 1. Jak je vidět v Graf 1, tak tato konstanta je závislá na frekvenci aplikovaného napětí. Z grafu je patrné, že hodnota  $\epsilon'$  klesá s rostoucí frekvencí přibližně lineárně, pohybuje se v rozpětí od 1,39 do 1,53, tj. s rostoucí frekvencí se vzorek polarizuje méně. Je žádoucí, aby se PVDF choval jako dielektrikum a byl nezávislý na frekvenci. Případně je vhodné na něj aplikovat nižší frekvence. Rozptyl hodnot  $\epsilon'$  není veliký. Záleží ale na konkrétní aplikaci, pro kterou bude takovýto rozdíl  $\epsilon'$  markantní. Hodnoty  $\epsilon'$  jsou pro celý rozsah větší než dielektrická konstanta vakua, což slouží jako kontrola správného umístění vzorku do měřicí aparatury. Naměřená



hodnota  $\epsilon'$  je mnohem menší, než bylo očekáváno, ale průběh závislosti má trend jako bylo očekáváno dle literatury.



Graf 1 Závislost konstanty  $\epsilon'$  na frekvenci pro vzorek PVDF\_07.

## 5.2 Dielektrické ztráty $\epsilon''$

Dielektrické ztráty popisují, kolik energie je v dielektriku přeměněno na teplo. Je vítané, aby tyto ztráty byly co nejmenší. Zahřívání dielektrika vede k změně struktury materiálu, což přispívá k dalším ztrátám.  $\epsilon''$  jsou závislé na více faktorech, jako je struktura materiálu, příměsí, obsah nečistot a teplotě, ale také na dielektrické konstantě, frekvenci a na tloušťce materiálu. Dielektrické ztráty mohou být vodivostní, polarizační a ionizační. Vodivostní ztráty jsou způsobeny tokem proudu v dielektriku vlivem příměsí. Polarizační ztráty jsou vyvolány změnou polarizace (tj. rozložení elektrického náboje) vlivem působení střídavého elektrického pole. Ionizační ztráty nejsou pro tuto práci podstatné, vyskytují se u plynných materiálů, [36], [37], [38].

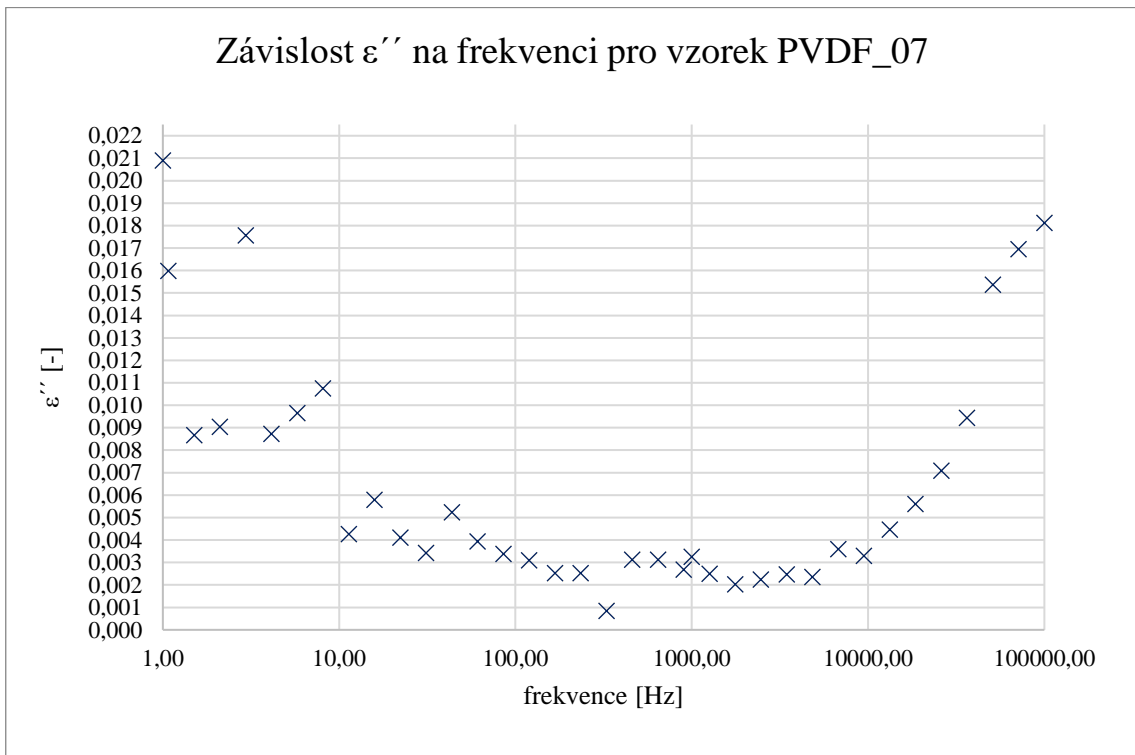
Dielektrické ztráty mohou být zastoupeny imaginární složkou komplexní dielektrické konstanty  $\epsilon''$ , nebo vypočteny jako ztrátový úhel podle vztahu

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad (3)$$

kde  $\epsilon'$  je reálná a  $\epsilon''$  imaginární složka komplexní dielektrické konstanty, [41].  $\epsilon''$  jsou vyšší pro dielektrika s vysokou komplexní dielektrickou konstantou.

Závislost dielektrických ztrát na frekvenci je vykreslena v Graf 2. Pro nízké hodnoty frekvencí, tj. do 100 Hz jsou tyto ztráty klesající. V rozmezí od 100 Hz do 10000 Hz jsou  $\epsilon''$  přibližně stejné, nemění se jejich hodnota v závislosti na frekvenci. Od 10000 Hz  $\epsilon''$  opět narůstají. Nárůst od 10000 Hz je způsoben vlastností vzorku, kdy se pravděpodobně formuje rezonance jiné části makromolekul a způsobuje ztráty. Tento trend byl předpokládán dle literatury.

Z toho plyne, že se daný vzorek se nejméně zahřívá při aplikovaných frekvencích od 10 Hz do 100 Hz. Ideální by bylo, kdyby křivka této závislosti byla klesající pro celý rozsah frekvencí, a hodnoty  $\epsilon''$  byly v celém rozsahu co nejmenší. Rozptyl hodnot  $\epsilon''$  pro daný vzorek je velmi malý, s nízkými hodnotami od 0,001 do 0,021. Dielektrické ztráty jsou tedy minimální, stejně tak jejich rozptyl pro dané frekvence, a proto není potřeba volit frekvence aplikovaného napětí vzhledem na  $\epsilon''$ . Materiál PVDF je vhodným dielektrikem pro aplikaci v elektropřůmyslu, jeho dielektrické ztráty jsou velmi malé.



Graf 2 Závislost konstanty  $\epsilon''$  na frekvenci pro vzorek PVDF\_07.

## 6. KATALOG TECHNOLOGICKÝCH VARIANT VLÁKEN

Následující kapitola se věnuje realizaci katalogu technologických variant vláken. Katalog je rozčleněn do tří tabulek, viz Tabulka 5, Tabulka 6 a Tabulka 7. V každé tabulce je technologické nastavení při výrobě a pozorované morfologické a povrchové vlastnosti daného vzorku.

Parametry značeny černým tučným písmem popisují technologické nastavení při výrobě. Roztok PVDF byl připraven z čistého PVDF smíchaného s určitým rozpouštědlem, případně s přídavkem příměsi. Příměsi slouží jako surfaktanty, snižují povrchové napětí a tím pomáhají vytvořit podmínky pro tvorbu tenkých vláken. Jehly ke spinování byly stejné, lišil se pouze jejich počet, a to od jedné do šesti. Více jehel bylo používáno pro zvýšení depozice materiálu. Kolektor byl bez výjimky válcový, pokrytý aluminiovou folií. Vzdálenost jehel od kolektoru se pohybovala od 10 cm do 20 cm. Doba spinování byla volena od 30 min do 120 min. Dávkování bylo nastaveno od 12  $\mu\text{l}/\text{min}$  po 110  $\mu\text{l}/\text{min}$ . V tabulkách níže je dávkování přepočteno na jednu jehlu, nabývá hodnot od 6  $\mu\text{l}/\text{min}$  po 65  $\mu\text{l}/\text{min}$ . Počet otáček kolektoru za minutu byl volen od 300 otáček/min po 2000 otáček/min. Aplikované napětí mezi jehlu a kolektor bylo v intervalu od 20 kV po 50 kV. Vlhkost vzduchu a teplota okolí jsou parametry, které nebylo možné při výrobě nastavovat, proto mohou vnášet do výroby chybu.

Modře vyznačené parametry v tabulkách byly zjištěny na základě měření v SEM a popisují morfologii a povrchové vlastnosti vláken. Jsou to výsledky této práce. Průměr vláken značí aritmetický průměr šířky (průměru) vláken ve vzorku. Tenčí vlákna mají větší povrch ku svému objemu, proto je zde také větší zastoupení  $\beta$ -fáze. Uveden je také průměr nejsilnějšího a nejtenšího vlákna. Počet skupin vláken ve vzorku popisuje, kolik typů vláken (dle průměru) se ve vzorku vyskytuje. Ne vždycky jde tento parametr přesně určit. Orientace vláken vůči sobě se buď dá popsat (vlákna jsou orientována, např. rovnoběžná), nebo není definovatelná (neorientována). Tvar vláken je parametr, který popisuje tvar vlákna v jeho délce, tj. jestli je rovné, zkroucené, zvlněné apod. Pokud je cílem vyšší obsah  $\beta$ -fáze ve vzorku, vlákna by měla být rovná (dostatečně polarizovaná). Počet vrstev vláken nejde vždy přesně určit. Jde ale poznat, jestli jsou vlákna v dostatečné vrstvě, aby neprosvítala podkladová folie. Poslední důležitý parametr je přítomnost nebo absence korálků. Jak je vysvětleno v kapitole 4.1, přítomnost korálků je nežádoucí jev.

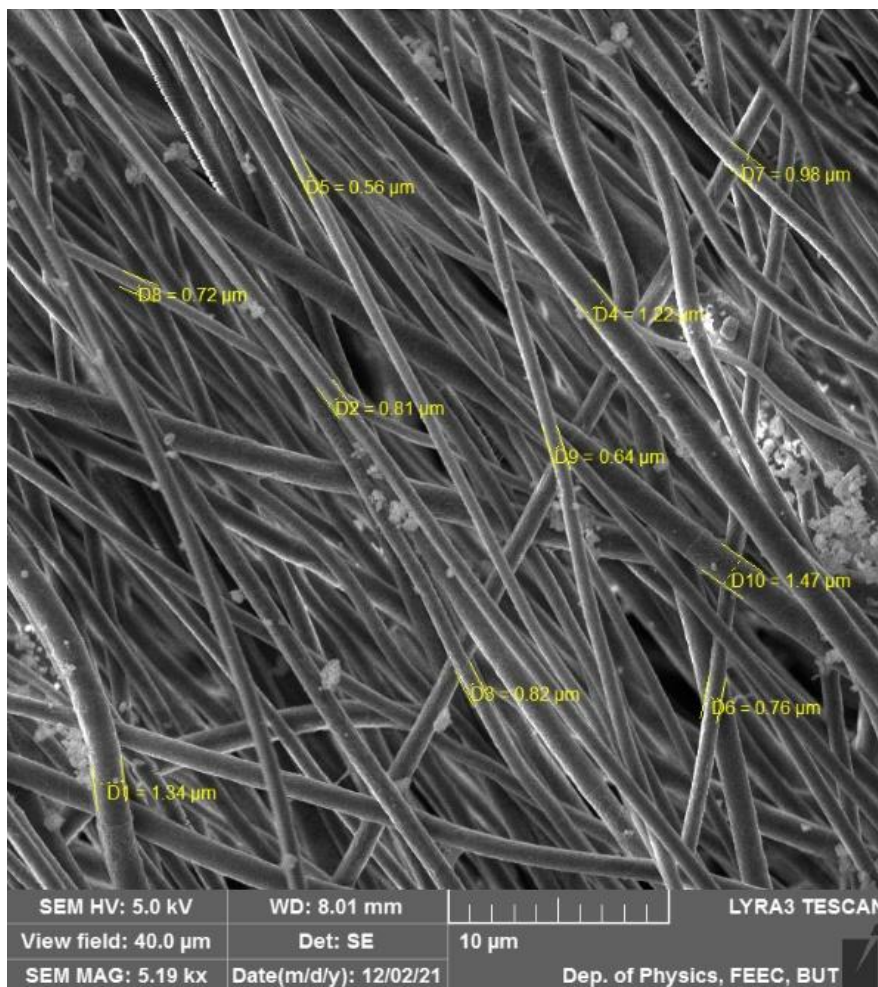
Ideál je stanovit jasnou závislost mezi jednotlivými technickými parametry a výslednou morfologií nanovláken, a specifikovat výrobní postup. V kapitole 4 jsou uvedeny příklady vlivu jednotlivých parametrů na např. průměr vlákna, které jsou v této kapitole diskutovány.

## 6.1 Vzorky PVDF\_01 až PVDF\_04

Tabulka 5 Výrobní nastavení, parametry a morfologické vlastnosti vzorků PVDF\_01, PVDF\_02, PVDF\_03, PVDF\_04.

Název vzorku	PVDF_01	PVDF_02	PVDF_03	PVDF_04
<b>Koncentrace PVDF</b>	20 % PVDF	10 % PVDF	20 % PVDF	20 % PVDF
<b>Rozpouštědla</b>	DFM/AC	DFM/AC	DFM/AC	DMSO/AC
<b>Příměsi</b>	Žádné	Žádné	Žádné	20 % PAG FA/AC
<b>Počet jehel typu 17G</b>	1	1	2	2
<b>Vzdálenost jehla- kolektor [cm]</b>	20	10	15	10
<b>Doba spinování [min]</b>	30	60	120	120
<b>Vlhkost [%]</b>	51	33	21	23
<b>Teplota [°C]</b>	24	25	24	25
<b>Napětí [kV]</b>	50	50	30	50
<b>Dávkování [μl/min]</b>	30	40	7	6
<b>Otáčky [1/min]</b>	1000	2000	1000	2000
<b>Průměr vláken [μm]</b>	0,930	2,120	0,244	0,243
<b>Nejsilnější vlákno [μm]</b>	1,470	3,710	0,129	0,163
<b>Nejtenčí vlákno [μm]</b>	0,640	1,600	0,525	0,607
<b>Počet skupin vláken podle průměru</b>	Nelze přesně určit	1	2	2
<b>Orientace vláken</b>	Orientovaná, rovnoběžná nebo svírající ostrý úhel	Neorientovaná vůči sobě	Orientovaná ve více směrech, rovnoběžná	Orientovaná, nerovnoběžná
<b>Tvar vláken</b>	Rovná	Stočená, zkroucená	Rovná	Zvlněná
<b>Počet vrstev</b>	Mnoho, nelze přesně určit	Několik, nelze přesně určit, je vidět podklad	Mnoho, nelze přesně určit, je vidět podklad	Mnoho, nelze přesně určit
<b>Korálky</b>	Ne	Ne	Ne	Ne

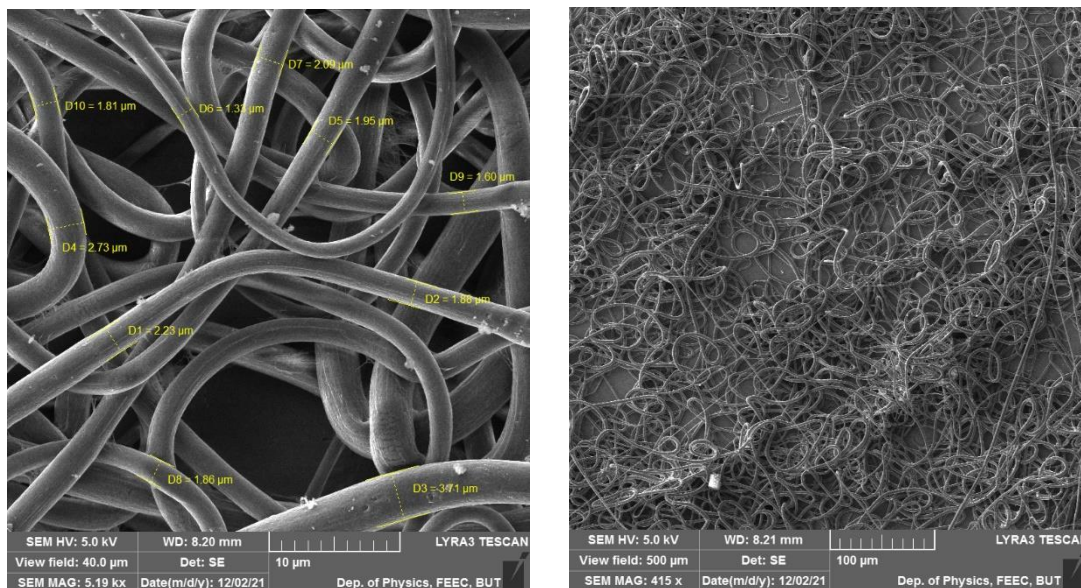
V Tabulka 5 jsou shrnuty jednotlivé parametry pro vzorky PVDF\_01 až PVDF\_04. Rozdílné nastavení se váže s tím, že vlákna vypadají odlišně. Modře vyznačené parametry byly zjištěny na základě měření a popisují morfologii a povrchové vlastnosti vláken.



Obrázek 11 Vzorek PVDF\_01; velikost zobrazeného pole 40  $\mu\text{m}$ .

Na Obrázek 11 je vzorek vzorku PVDF\_01. Vlákná má seřazená do jednoho směru, tudíž jsou přibližně rovnoběžná, výjimečně mezi sebou svírají ostrý úhel. Vlákná jsou rovná, nejsou ve své délce příliš stočená, nekrotí se. Vlákná jsou ve více vrstvách. Mají různý průměr, nelze je však rozdělit do několika kategorií. Jejich průměr se pohybuje okolo 0,93  $\mu\text{m}$ . Nejsilnější vlákno má průměr 1,47  $\mu\text{m}$ , nejtenčí 0,64  $\mu\text{m}$ . Prach a jiné nečistoty jsou reprezentovány nepravidelnými kulovitými objekty mezi vlákny. Ke kontaminaci mohlo dojít při nevhodné manipulaci se vzorkem.

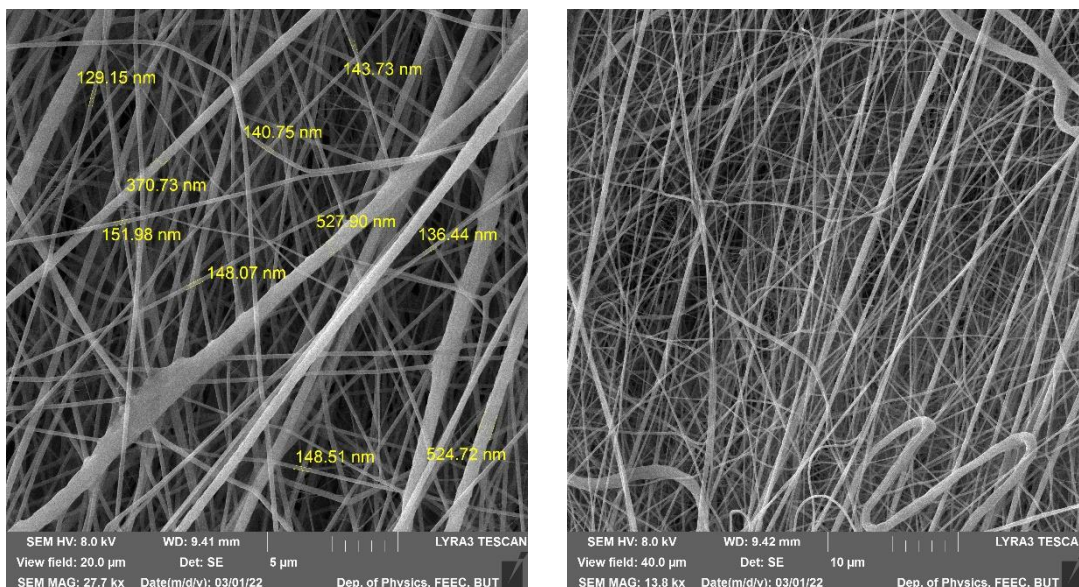
Nastavení parametrů pro tento vzorek vyniká vysokým dávkováním, díky kterému vlákna dosahují rozměrů blízkých se 1  $\mu\text{m}$ . To odpovídá poznatkům v kapitole 4.3, že s rostoucím dávkováním je průměr nanovláken větší. Otáčky byly nastaveny na nižší hodnotu, obvykle se pohybují až do 2000 otáček/min. Nastavení bylo optimální na to, aby se vlákna stihli dostatečně polarizovat a napnout. Je pravděpodobné, že s nastavením vyšších otáček by byla vlákna ve své délce ještě více rovná a tenčí.



Obrázek 12 Vzorek PVDF\_02; a) velikost zobrazeného pole 40 μm (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 500 μm (vpravo).

Vzorek nanovláken PVDF\_02 na Obrázek 12 je typický stočenými nanovláknky, která jsou na první pohled chaoticky organizovaná a neorientovaná. Vláknka jsou pouze ve slabé vrstvě, na fotce je vidět prosvítající aluminiová folie, která sloužila jako podklad pro spinování. Průměr vláken se pohybuje okolo 2,12 μm. Nejsilnější vlákno má poloměr 3,71 μm, nejtenčí 1,60 μm. Vláknka jsou jedny z nejsilnějších v této práci.

Významné u tohoto nastavení je hlavně malá vzdálenost kolektoru od jehly, nízká koncentrace PVDF roztoku a velké dávkování. I když spinování probíhalo při vysokém napětí a vysokých otáčkách, díky malé vzdálenosti kolektoru od jehly se vlákna nestihla napnout a dostatečně polarizovat, díky tomu jsou tak zkroucená. Vysoké dávkování a nižší vzdálenost kolektoru od jehly zajistili velký průměr vláken (viz kapitoly 4.1, 4.3), nízká koncentrace roztoku měla naopak ručit za tenčí vlákna (viz kapitola 4.5). Jak je ale vidět, větší vliv mělo právě vysoké dávkování roztoku.

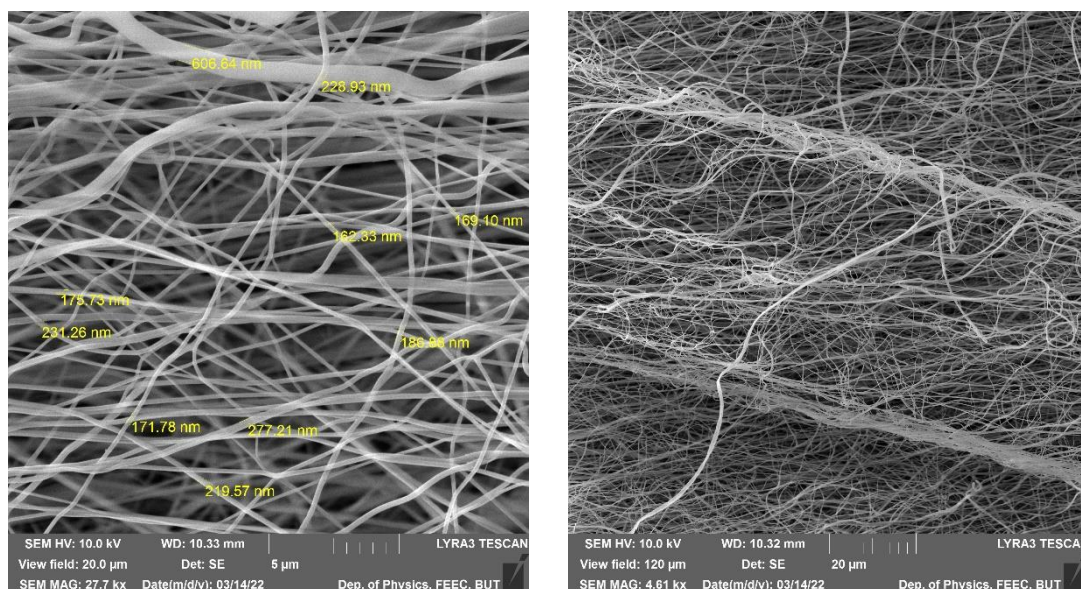


Obrázek 13 Vzorek PVDF\_03; a) velikost zobrazeného pole 20 µm (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 40 µm (vpravo).

Vzorek nanovláken PVDF\_03 se od předem uvedených vzorků liší razantně v průměr vláken, která jsou už na první pohled významně tenčí. Jejich průměr se pohybuje okolo 243,998 nm. Ve vzorku se vyskytují 2 skupiny vláken s významně odlišnými průměry, o čem vypovídá i větší rozptyl průměru vláken ve vzorku. Nejtenčí vlákno má průměr 129,15 nm, nejsilnější 524,72 nm, rozdíl mezi nimi je tedy několiknásobný. Při pozorování bylo zjištěno, že silnější vlákna jsou vůči sobě orientována přibližně rovnoběžně, nebo mezi sebou svírají ostrý úhel. Tenčí vlákna mezi sebou svírají větší úhel, jsou orientována do více směrů. Vlákna tohoto vzorku nejsou výrazně stočená, tvoří rovná vlákna.

Vlákno bylo pod menším napětím spinováno na kolektor pod nižšími otáčkami po kratší vzdálenosti a s malým dávkováním. Vlákna jsou ale přesto rovná, nicméně ne zcela rovnoběžná. S rostoucím aplikovaným napětím jsou vlákna tenčí (viz kapitola 4.1), stejně tak s menší vzdáleností kolektoru a jehly roste průměr nanovláken (viz kapitola 4.1). Tyto faktory ale překonal vliv nízkého dávkování (viz kapitola 4.3), díky kterému jsou vlákna velmi tenká i přes nižší napětí a nižší vzdálenost kolektoru od jehly.

Dvě skupiny vláken jsou způsobeny použitím dvou jehel – každá jehla je umístěna nad jinou částí kolektoru, mohlo zde dojít k rozdílné polarizaci, nerovnoměrnému spinování na válec a vzniku rozdílných vrstev napříč celým vzorkem.



Obrázek 14 Vzorek PVDF\_04; a) velikost zobrazeného pole 20  $\mu\text{m}$  (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 120  $\mu\text{m}$  (vpravo).

Podobně jako přechází vzorek, vzorek PVDF\_04 se má vlákna v nano rozměrech, jsou opět výrazně tenčí a silnější vlákna. Nejtenčí vlákno má 163,33 nm, nejsilnější 606,64 nm, což je několikanásobný rozdíl. Rozptyl průměrů nanovláken je zde významný. Oproti předchozímu vzorku jsou vlákna více zkroucená a zvlněná ve své délce, stejně tak jsou vůči sobě chaoticky orientována. Tenčí skupina vláken je oproti silnější skupině vláken zkroucená a stočená více, silnější vlákna jsou o něco více orientována. Díky silnému zvlnění vláken nelze přesně určit jejich vzájemnou orientaci, případně úhly, který mezi sebou svírají.

Podobně jako u posledního vzorku, díky nižší vzdálenosti jehel od kolektoru neměl vzorek dostatečný čas se polarizovat a vlákna jsou chaoticky orientována, ale tenká. Nižší dávkování je zodpovědné za nízký průměr vláken, mělo větší vliv než právě nízká vzdálenost jehly od kolektoru (viz kapitola 4.1 a 4.3). I když je dávkování nižší než u předchozího vzorku, vlákna jsou přibližně stejně tenká. Je to díky tomu, že vzdálenost kolektoru a jehly je nižší než u předchozího vzorku, a bylo spinováno pod větším napětím (viz kapitola 4.1).

Přítomnost příměsí mohla mít vliv, ale nelze to jednoznačně potvrdit. Vlákna měla potenciál pro dané morfologické vlastnosti i bez příměsí. Pro potvrzení nebo vyvrácení vlivu příměsí na vzorek by bylo žádoucí vyrobit vzorek se stejnými parametry a nastavením bez příměsí, a s tímto vzorkem ho porovnat.

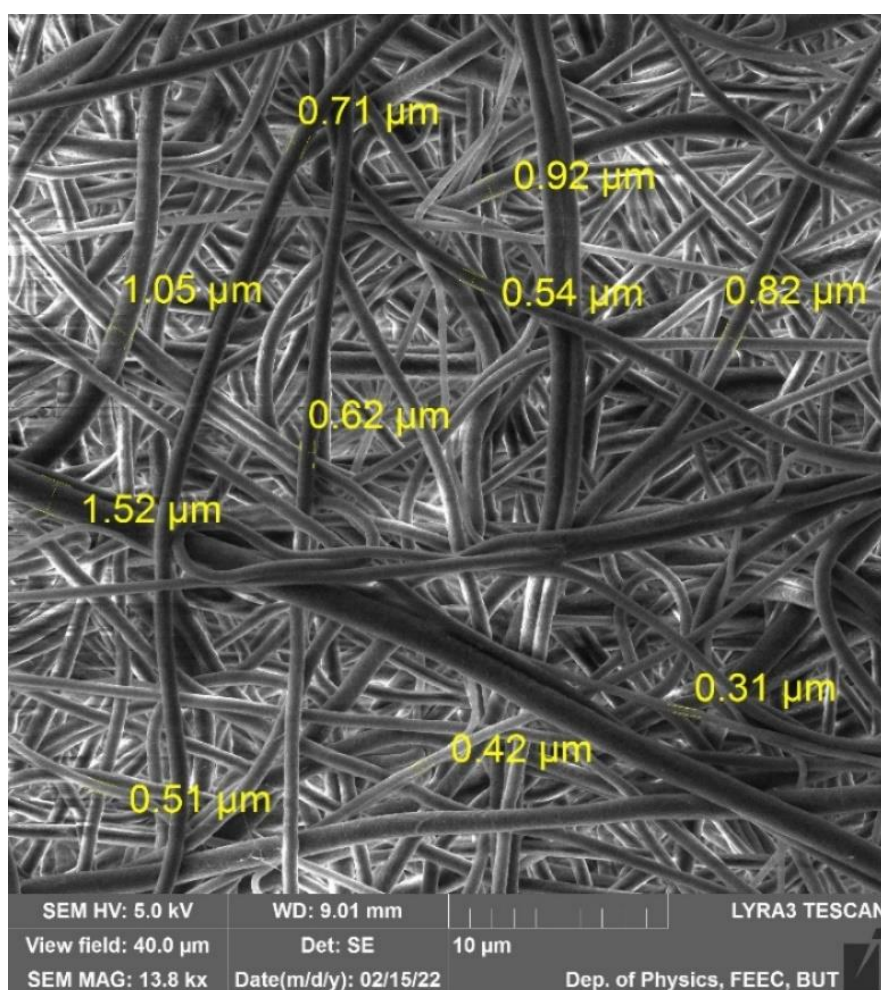


## 6.2 Vzorky PVDF\_05 až PVDF\_08

Tabulka 6 Výrobní nastavení, parametry a morfologické vlastnosti vzorků PVDF\_05, PVDF\_06, PVDF\_07 a PVDF\_08.

Název vzorku	PVDF_05	PVDF_06	PVDF_07	PVDF_08
<b>Koncentrace PVDF</b>	20 % PVDF	20 % PVDF	20 % PVDF	20 % PVDF
<b>Rozpouštědla</b>	DSMO/AC	DMSO/AC	DSMO/AC	DSMO/AC
<b>Příměsi</b>	Žádné	CNTs	Žádné	20 % PAG FA/AC
<b>Počet jehel typu 17G</b>	6	1	6	2
<b>Vzdálenost jehla- kolektor [cm]</b>	20	10	20	15
<b>Doba spinování [min]</b>	100	120	120	100
<b>Vlhkost [%]</b>	31	22	30	44
<b>Teplota [°C]</b>	22	24	24	24
<b>Napětí [kV]</b>	50	50	50	50
<b>Dávkování [μl/min]</b>	18,3	65	16,7	7,5
<b>Otáčky [1/min]</b>	600	2000	300	2000
<b>Průměr vláken [μm]</b>	0,656	0,176	2,588	0,289
<b>Nejsilnější vlákno [μm]</b>	1,52	0,267	6,550	0,997
<b>Nejtenčí vlákno [μm]</b>	0,310	0,113	0,800	0,171
<b>Počet skupin vláken podle průměru</b>	Nelze přesně určit	1	Nelze přesně určit	2
<b>Orientace vláken</b>	Neorientovaná, vrstvy propletené	Orientovaná, rovnoběžná	Neorientovaná, chaotická	Orientovaná, silnější vlákna rovnoběžná
<b>Tvar vláken</b>	Rovná nebo mírně stočená	Rovná nebo mírně stočená	Zkroucená, stočená	Rovná nebo mírně stočená
<b>Počet vrstev</b>	Mnoho, nelze přesně určit	Mnoho, nelze přesně určit	Mnoho, nelze přesně určit	Mnoho, nelze přesně určit
<b>Korálky</b>	ne	ano	ne	ne

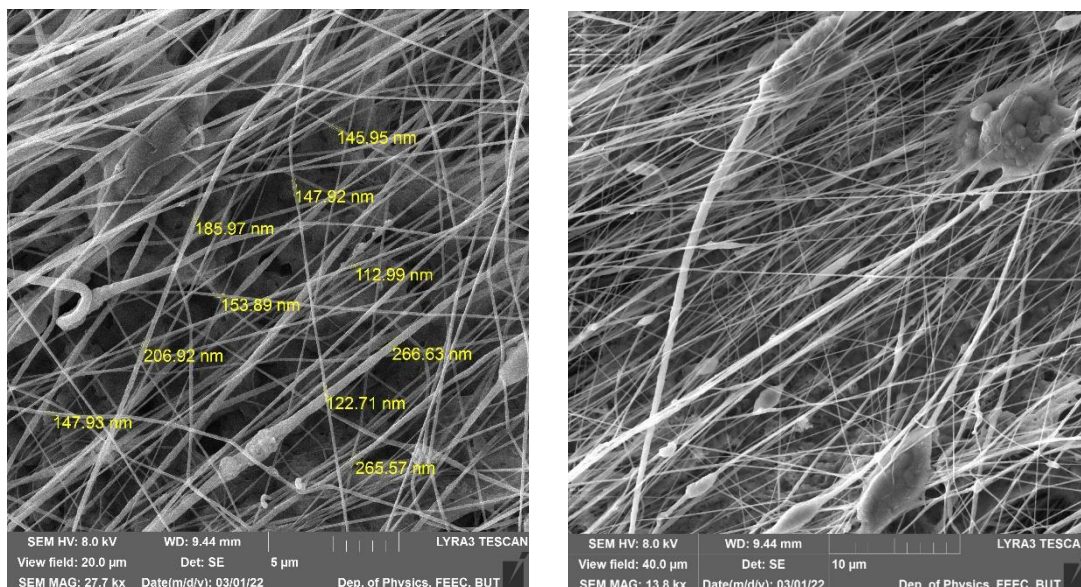
V Tabulka 6 jsou shrnuty jednotlivé parametry pro vzorky PVDF\_05 až PVDF\_08. Vzorky PVDF\_05 a PVDF\_07 byly vyrobeny při podobném nastavení, liší se pouze v počtu otáček kolektoru. Porovnáním těchto vzorků je možné vidět přímou závislost počtu otáček na výslednou morfologii vláken. Modře vyznačené parametry byly zjištěny na základě měření a popisují morfologii a povrchové vlastnosti vláken.



Obrázek 15 Vzorek PVDF\_05; velikost zobrazeného pole 40 μm.

Ve vzorku PVDF\_05 najdeme chaoticky orientovaná vlákna rozdílných průměrů, a to přibližně okolo 656 nm. Vlákna jsou mezi sebou propletená, nejsou po své délce příliš zvlněná. Svírají vůči sobě ostré i tupé úhly, nejsou charakteristicky orientovaná, ale jistý stupeň orientace se zde vyskytuje. Nejtenčí vlákno má 310 nm, nejsilnější 1,52 μm.

Nastavení spíše nižšího dávkování a nízkých otáček má za důsledek orientaci a šířku vláken. Díky nízkým otáčkám jsou vlákna chaoticky uspořádaná, a v kombinaci s použitím šesti jehel vzájemně zapletená (tj. nelze rozlišit jednotlivé vrstvy vláken). Díky nižšímu dávkování jsou vlákna relativně tenká, ale naproti vzorkům PVDF\_03 a PVDF\_03 jsou už zřetelně širší (u těch bylo dávkování nižší). Tyto poznatky je možné opřít o předpoklady v kapitole 4.3, kdy při přibližně středním dávkování (pro hodnoty dávkování v této práci) jsou vlákna přibližně středně široká (opět ve vztahu s průměry vláken ostatních vzorků). Díky dostatečnému napětí a větší vzdálenosti kolektoru od jehly jsou vlákna rovná.

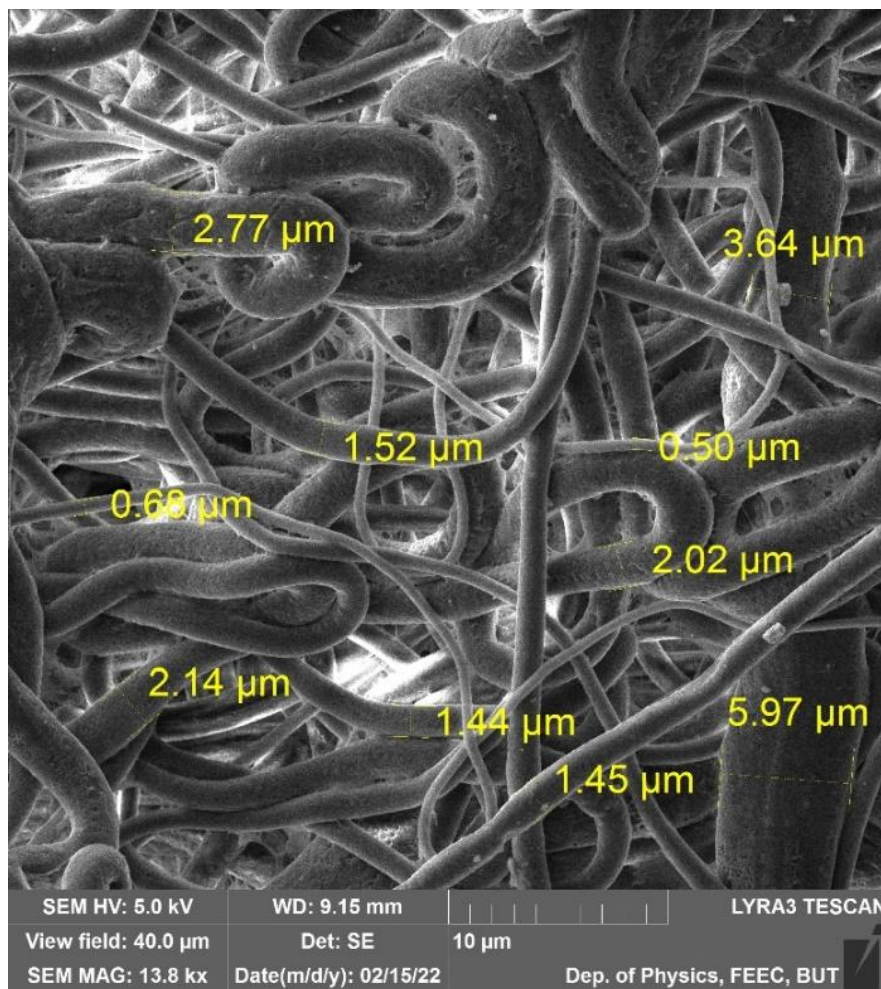


Obrázek 16 Vzorek PVDF\_06; a) velikost zobrazeného pole 20 µm (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 40 µm (vpravo).

Vzorek PVDF\_06 je charakteristický jemnými vlákny s korálky a rozšířenými částmi vláken. Vlákna jsou vůči sobě orientována rovnoběžně ve více směrech. Vlákna nejsou zvlněná ani zkroucená ve své délce, jsou rovná a stáčejí se. Průměr vláken se pohybuje okolo 175,648 nm. Korálky jsou na vláknech nerovnoměrně rozmístěné, nejsou na každém vlákně, a jsou různě široké a dlouhé. Některé korálky spojují více vláken. Pod vlákny je možné pozorovat houbovitou vrstvu roztoku PVDF.

Tento vzorek je zcela v rozporu s předpokládanými hodnotami. Jak je uvedeno v kapitole 4.3, při vyšším dávkování by měl být průměr nanovláken větší. Stejný fakt potvrzuje i kapitola 4.1, kdy pro menší vzdálenost kolektoru od jehly je vlákno širší. Ani koncentrace vzorku není pro tento vzorek nízká, a jak je uvedeno v kapitole 4.5, s vyšší koncentrací by měl být průměr vláken spíše vyšší. Vlákna jsou ale velmi tenká. Chybu do měření mohla vnést vlhkost a teplota okolí, jelikož nejdou regulovat, ale není pravděpodobné, že by morfolologii vlákna ovlivnily tak výrazně.

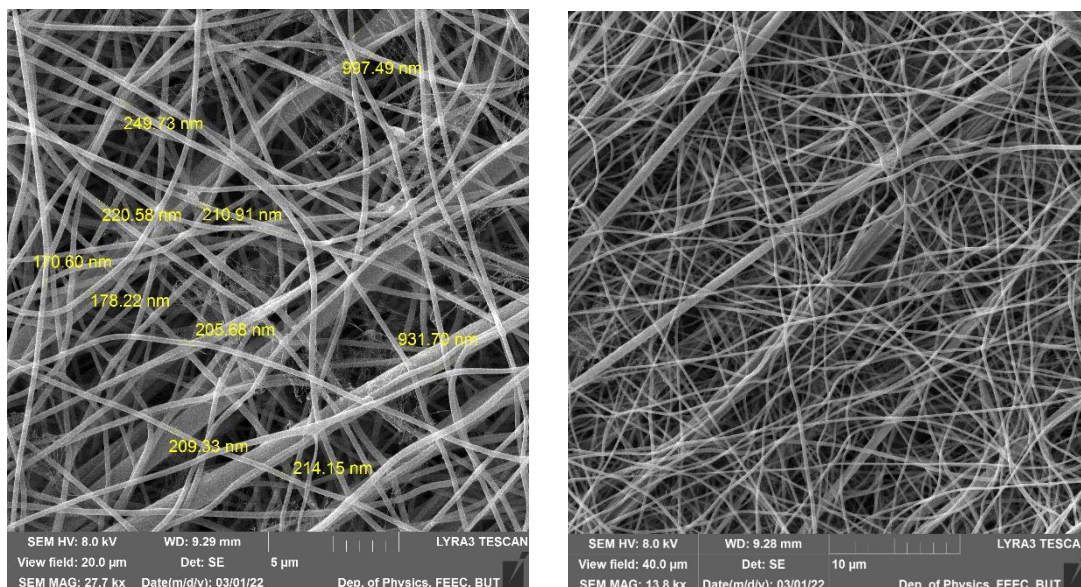
Příměs CNTs nemá vliv na morfolologii vlákna, mohla by mít vliv na jeho elektrické vlastnosti. CNTs jsou nanotrubičky s rozměry v jednotkách nm, na Obrázek 16 nejsou tedy ani vidět. Pro vyloučení nebo potvrzení vlivu příměsi na výsledný vzorek je vhodné ho porovnat se stejným vzorkem, ale bez příměsi.



Obrázek 17 Vzorek PVDF\_07; velikost zobrazeného pole 40 μm.

Vzorek PVDF\_07 je nejméně uspořádaný vzorek v této práci. Jak je vidět na první pohled, vlákna jsou zkroucená, zvlněná, různých rozměrů. Nejsou orientována v žádném směru. Nejsilnější vlákno má průměr 6,55 μm a nejtenčí 0,8 μm (přibližně 8x menší), což je významný rozptyl. Po zprůměrování se průměr vláken pohybuje okolo 2,588 μm.

I když je vzdálenost kolektoru od jehly velká, a napětí také spíše větší, tak takto nízké otáčky a nastavené dávkování mají rozhodující vliv na výslednou morfologii vláken. Takto nastavený počet otáček je spíše nižší, díky tomu se vlákna dostatečně nenapnula, a jsou širší a zkroucená, což potvrzuje předpoklad v kapitolách 4.1.



Obrázek 18 Vzorek PVDF\_08; a) velikost zobrazeného pole 20 µm (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 40 µm (vpravo).

Ve vzorku PVDF\_08 se vyskytují dvě skupiny vláken o rozdílném poloměru, a to řádově. Při pozorování vzorku bylo zjištěno, že silnější skupina vláken je orientována do jednoho směru (rovnoběžná), zato tenčí vlákna jsou vůči sobě neorientovaná. Vlákna nejsou příliš stočená, jsou převážně rovná, nevlíní se a nejsou zkroucená. Nejtenčí vlákno má průměr 170,6 nm, nejsilnější vlákno má průměr 997,49 nm, průměrně se tato hodnota pohybuje okolo 287,78 nm. Ve vzorku je více tenkých vláken, a to významně.

Tento vzorek byl vyroben při nízkém dávkování, středně velké vzdálenosti kolektoru a jehly. Jak je zmíněno v kapitole 4.3, při nižším dávkování je průměr vláken menší, což by charakterizovalo morfologii vláken. Stejně tak, jak je uvedeno v kapitole 4.1, s vyšší vzdáleností kolektoru od jehly je průměr vláken větší. Při použití větší vzdálenosti jehly od kolektoru mohla být vlákna ještě tenčí a více orientovaná. Na přítomnost dvou skupin vláken má vliv použití dvou jehel, kde se proudy taveniny mohou odlišně polarizovat. Neméně záleží i na konkrétním místě vzorku, jelikož vlákna nejsou v celém spinovaném vzorku rozmístěna rovnoměrně.

Přítomnost příměsí mohla mít vliv, ale nelze to jednoznačně potvrdit. Vlákna měla potenciál pro dané morfologické vlastnosti i bez příměsí. Pro potvrzení nebo vyvrácení vlivu příměsí na výsledný vzorek by bylo žádoucí vyrobit vzorek se stejnými parametry a nastavením bez příměsí, a s tímto vzorkem ho porovnat.

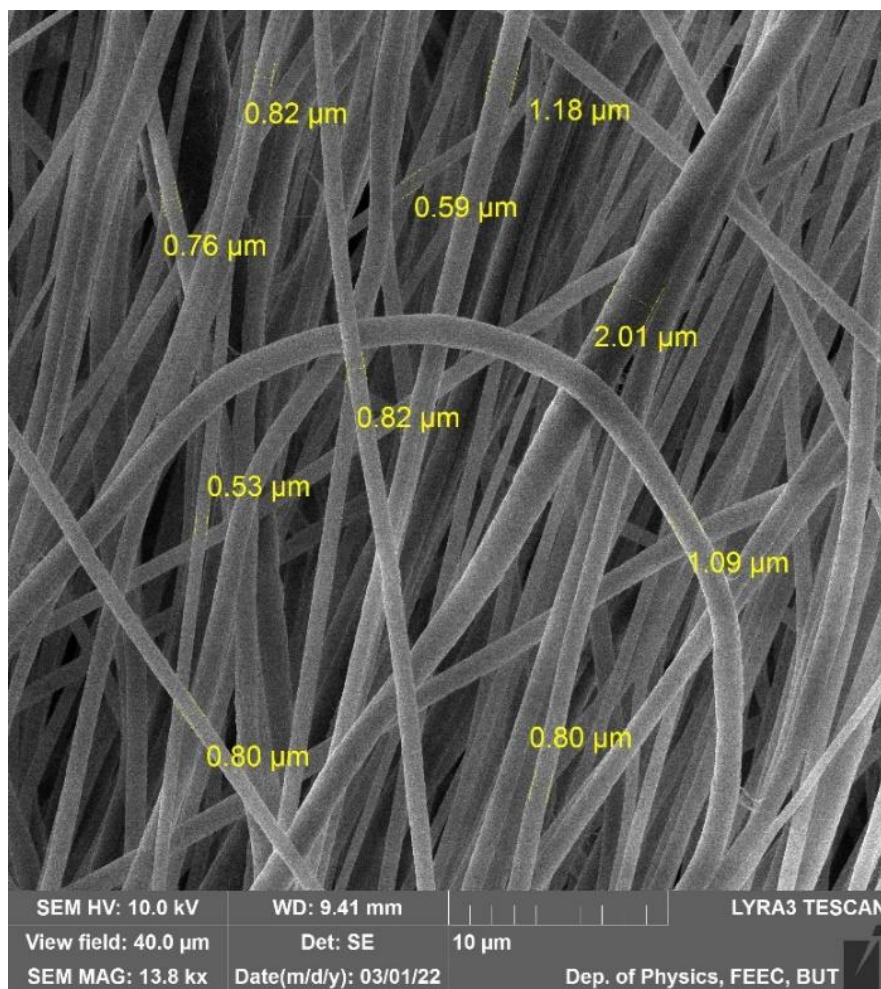
### 6.3 Vzorky PVDF\_09 až PVDF\_12

Tabulka 7 Výrobní nastavení, parametry a morfologické vlastnosti vzorků PVDF\_09, PVDF\_10, PVDF\_11 a PVDF\_12.

Název vzorku	PVDF_09	PVDF_10	PVDF_11	PVDF_12
<b>Koncentrace PVDF</b>	20 %PVDF	20 %PVDF	20 %PVDF	20 %PVDF
<b>Rozpouštědla</b>	DFM/AC	DFM/AC	DFM/AC	DFM/AC
<b>Příměsi</b>	Žádné	Žádné	5 % Basolite	5 % Basolite
<b>Počet jehel typu 17G</b>	1	1	1	1
<b>Vzdálenost jehla-kolektor [cm]</b>	20	20	20	20
<b>Doba spinování [min]</b>	90	90	90	90
<b>Vlhkost [%]</b>	24	28	28	27
<b>Teplota [°C]</b>	24	25	25	25
<b>Napětí [kV]</b>	50	20	50	20
<b>Dávkování [μl/min]</b>	35	35	15	10
<b>Otáčky [1/min]</b>	2000	2000	2000	2000
<b>Průměr vláken [μm]</b>	0,940	1,349	0,215	0,178
<b>Nejsilnější vlákno [μm]</b>	2,010	2,310	0,270	0,259
<b>Nejtenčí vlákno [μm]</b>	0,530	0,760	0,104	0,105
<b>Počet skupin vláken podle průměru</b>	1	1	1	1
<b>Orientace vláken</b>	Orientovaná, rovnoběžná	Orientovaná, rovnoběžná	Orientovaná ve více směrech, rovnoběžná nebo svírající ostrý úhel	Orientovaná ve více směrech, rovnoběžná
<b>Tvar vláken</b>	Rovná	Rovná	Rovná	Rovná
<b>Počet vrstev</b>	Mnoho, nelze přesně určit	Mnoho, nelze přesně určit	Mnoho, nelze přesně určit	Mnoho, nelze přesně určit
<b>Korálky</b>	Ne	Ne	Ano	Ano

V Tabulka 7 jsou shrnuty jednotlivé parametry pro vzorky PVDF\_09 až PVDF\_12. Vzorky PVDF\_09 a PVDF\_10 byly vyrobeny za podobného nastavení, liší se aplikovaným napětím. Podobnost je i u vzorků PVDF\_11 a PVDF\_12, kteří se liší jen mírně, a to velikostí aplikovaného napětí a dávkováním. Vzorky PVDF\_09

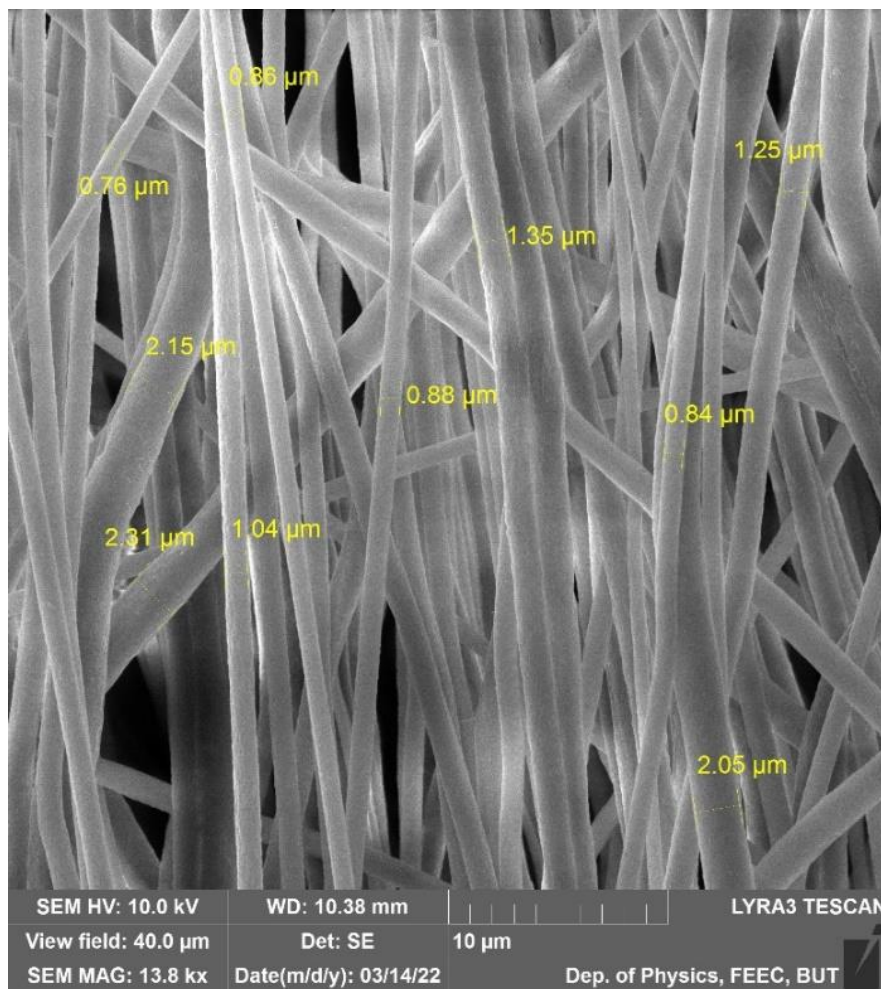
a PVDF\_11 se liší pouze dávkováním, stejně tak vzorky PVDF\_10 a PVDF\_12. Z těchto měření lze přesně odvodit vliv aplikovaného napětí na morfologii vzorků, stejně tak vliv dávkování. Modře vyznačené parametry byly zjištěny na základě měření a popisují morfologii a povrchové vlastnosti vláken.



Obrázek 19 Vzorek PVDF\_09; velikost zobrazeného pole 40 μm.

Vzorek PVDF\_09 má většinu vláken rovných, orientovaných do jednoho směru. Jejich průměr se pohybuje okolo 940 nm, patří tedy k silnějším vláknům v porovnání s ostatními vlákny v této práci. Vlákna jsou přibližně stejně široká a jsou viditelně v několika vrstvách.

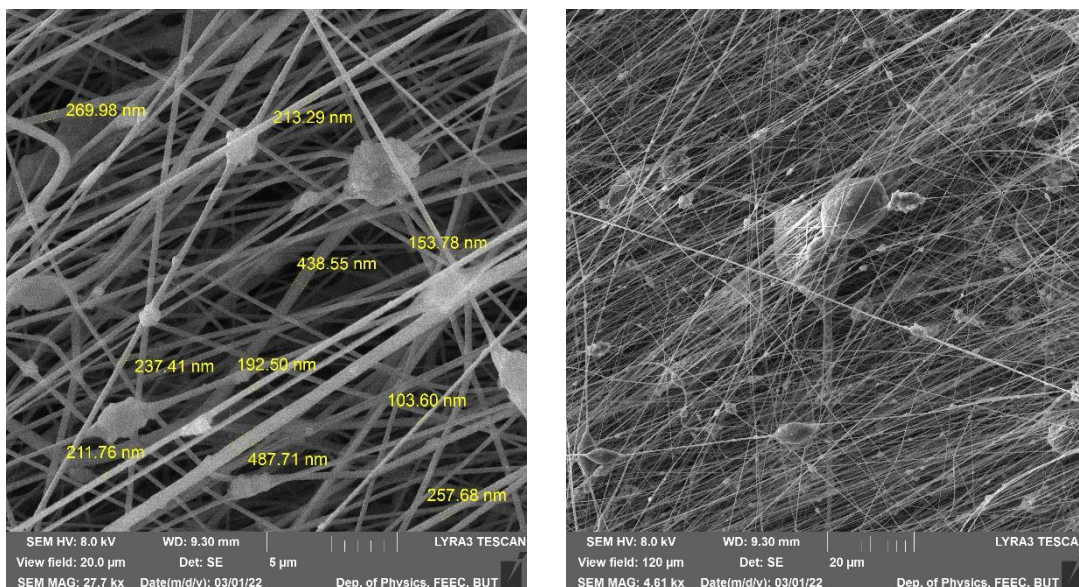
Jak je zmíněno v kapitole 4.3, tak díky vyššímu dávkování mají vlákna průměr blízký se 1 nm. Kapitola 4.1 zase potvrzuje, že díky dostatečné vzdálenosti kolektoru od jehly v kombinaci s vyšším napětím a vyššími otáčkami měla vlákna dostatečný potenciál a čas se polarizovat a utvořit rovnoběžnou orientovanou strukturu. Tento vzorek je velmi podobný vzorku PVDF 10.



Obrázek 20 Vzorek PVDF\_10; velikost zobrazeného pole 40 μm.

Vzorek PVDF\_10 je velmi podobný předchozímu vzorku PVDF\_09. Vlákná mají průměrně 1,349 nm, většina jich je orientována do jednoho směru a nejsou zkroucená, jen lehce zvlněná. Vyskytují se zde silnější a slabší vlákna, nelze je však rozdělit do několika skupin. Většina vláken má průměr kolem 1,349 nm. Vlákná jsou vrstvena do více vrstev, na určitých místech prosvítá aluminiová folie, která sloužila jako podklad pro spinování.



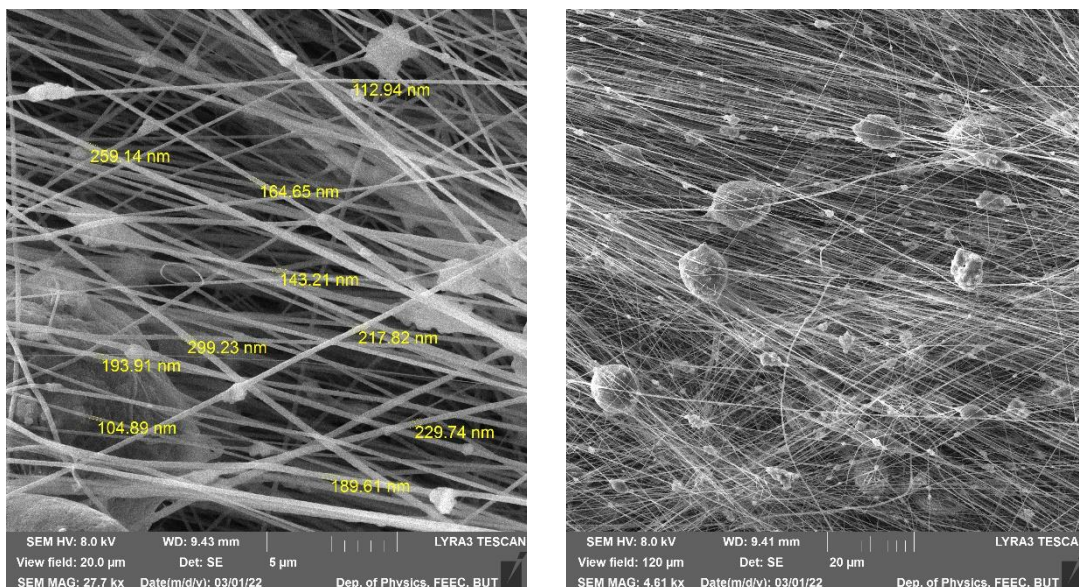


Obrázek 21 Vzorek PVDF\_11; a) velikost zobrazeného pole 20 µm (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 120 µm (vpravo).

Vzorek PVDF\_11 je na první pohled odlišný přítomností korálků. Vlákná jsou opět ve více vrstvách. Jejich průměr se pohybuje okolo 215,39 nm. Jsou zde různě silná vlákna, ale nelze je rozdělit do několika skupin dle průměru. Vlákná jsou uspořádaná ve více vrstvách. Korálky mají různou délku a šířku, nejsou na všech vláknech. Nejdelší korálek může mít délku blízkou se k 10 µm. Vlákná jsou rovná, nejsou ve své délce zkroucená ani stočená. Dá se zde popsat určitá systematická orientace vláken ve více směrech, nejsou vyloženě neuspořádaná.

Jako je předpokládáno v kapitole 4.3, tak jsou díky nižšímu dávkování vlákna velmi tenká. Díky vysokému napětí a vysokým otáčkám jsou vlákna rovná a orientovaná. Kapitola 4.1 potvrzuje, že při vyšším napětí mají tendenci se tvořit tenká vlákna.

Korálky vznikají nerovnoměrným tuhnutím a tryskáním taveniny, v kombinaci s větší vzdáleností kolektoru od jehly. Vliv na přítomnost korálků může mít i příměs, ale to nelze jednoznačně prokázat. Je ale nápadné, že se korálky vyskytují právě u vzorků s Basolite, a zároveň nejsou ostatní parametry nijak odlišné.



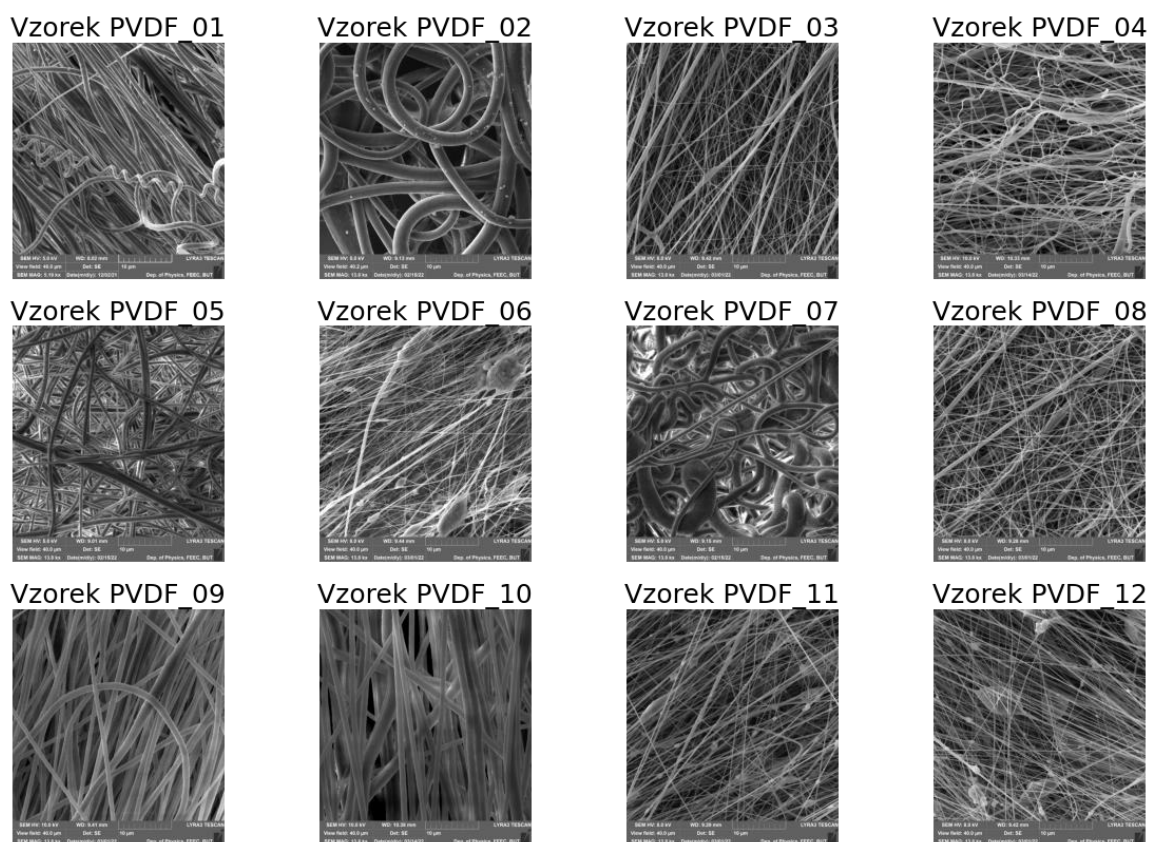
Obrázek 22 Vzorek PVDF\_12; a) velikost zobrazeného pole 20 µm (vlevo), b) velikost zobrazeného pole 120 µm (vpravo).

Vzorek PVDF\_12 je velmi podobný vzorku PVDF\_11. Tato vlákna obsahují korálky různých rozměrů. Některé z nich mají délku až 10 µm. Vlákna jsou ve více vrstvách, jsou rovná, nejsou zkroucená ani stočená, jsou a orientovaná do více směrů. Průměr vláken se pohybuje okolo 178,256 nm. Vlákna jsou jedny z nejtentších v této práci.

Díky nízkému dávkování jsou vlákna velmi tenká. Tento fakt lze opřít o předpoklad v kapitole 4.3. V kapitole 4.1. je uvedeno, že s vyšší vzdáleností kolektoru od jehly je průměr vláken menší. Tento fakt lze potvrdit.

## 7. DISKUZE VLIVU TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ NA MORFOLOGII VLÁKEN

Vliv jednotlivých parametrů na průměr a obecně morfologii vláken je možné prokázat u každého vzorku, jak je diskutováno v kapitole 6. Porovnáním vzorků mezi sebou lze názorněji určit vliv konkrétních parametrů na morfologii vláken. Vyloučí se tím vliv ostatních parametrů. Výjimkou je vzorek PVDF\_06, který se vymykal předpokladům. Intuitivním výsledkem je, že takový vliv měla příměs, což ale na daném souboru vzorků nelze prokázat. Níže je demonstrován vliv počtu jehel, počtu otáček, dávkování a napětí na morfologii PVDF vláken.



Obrázek 23 Porovnání všech vzorků PVDF.

Vliv počtu jehel na počet skupin vláken dle průměru lze prokázat porovnáním vzorků PVDF\_03, PVDF\_04 a PVDF\_08. Tyto vzorky byly spinovány dvěma jehlami a jako u jediných se zde vyskytují dvě výrazné skupiny vláken. Lze jednoznačně konstatovat, že díky použití dvou jehel se ve vzorku vyskytovaly dvě skupiny vláken.

Vzorek PVDF\_08 byl vyroben při podobném nastavení jak vzorek PVDF\_03, až na nastavení většího napětí a větších otáček. Oproti vzorku PVDF\_03 jsou jeho vlákna širší a méně orientovaná, což je důsledek nižších otáček (byly poloviční)

a výrazně nižšího aplikovaného napětí. Lze tedy potvrdit vliv počtu otáček kolektoru na jejich průměr a orientaci, jako bylo uvedeno v teoretické části práce.

Vzorky PVDF\_08 a PVDF\_04 se liší vzdáleností jehly od kolektoru a nepatrně i dávkováním. Vzdálenost kolektoru a jehly byla menší pro vzorek PVDF\_04, stejně tak dávkování. Dle teoretických poznatků by měly být tenčí vlákna PVDF\_08 (viz kapitoly 4.1, 4.3), ale je tomu naopak. Nepatrný rozdíl dávkování měl na průměr vláken větší vliv než vzdálenost kolektoru od jehly. Tato vzdálenost měla vliv na tvar vláken v jejich délce a orientaci, kdy vlákna vzorku PVDF\_04 nebyla tak rovná a orientovaná jako vlákna vzorku PVDF\_08. Lze tedy potvrdit vliv dávkování na průměr vláken, a vliv vzdálenosti kolektoru a jehly na jejich tvar a orientaci.

Porovnáním vzorku PVDF\_05 a PVDF\_07 lze stanovit vliv počtu otáček na orientaci vláken. Vzorek PVDF\_05 byl spinován při podobném nastavení jako u PVDF\_07, ale při dvojnásobných otáčkách. PVDF\_07 má více zkroucená vlákna a větší variabilitu průměru jednotlivých vláken. Je možné konstatovat jednoznačný vliv počtu otáček na zkroucení a vzájemnou orientaci vláken. Pro více orientovaná, rovnoběžná vlákna je výhodnější nastavit vyšší otáček kolektoru.

Porovnáním těchto vzorků je možné pozorovat i vliv počtu jehel. Vzorky PVDF\_05 a PVDF\_07 byly jako jediné spinovány pomocí šesti jehel. Oba vzorky jsou velice neuspořádané, vyskytují se v nich vlákna rozdílných průměrů a nelze pozorovat vzájemnou orientaci vláken. Lze prokázat, že pro orientovaná vlákna jednoho průměru není vhodné spinovat šesti jehlami.

Porovnáním vzorků PVDF\_09 a PVDF\_10 je možné přímo odvodit vliv napětí (menší napětí pro PVDF\_10). Jak je zmíněno v kapitole 4.1, při nižším napětím je průměr vláken větší. Lze pozorovat, že vlákna vzorku PVDF\_10 jsou více zvlněná a širší, než jak je tomu u vzorku PVDF\_09.

Podobně je tomu u vzorků PVDF\_11 a PVDF\_12, kdy jsou si oba vzorky velmi podobné. Byly vyráběny za výrazně odlišného napětí a mírně odlišného dávkování. Vzorek PVDF\_11 byl vyroben při nižším napětí, průměr jeho vláken je menší. Jak je předpokládáno v kapitole 4.1, při nižším napětí je průměr větší, a to se potvrdilo i v tomto případě. Lze tedy konstatovat, že s větším napětím je průměr vláken menší a vlákna jsou více rovná a orientovaná.

Vzorky PVDF\_11 a PVDF\_09 sice nejsou výrazně podobné, ale byly spinovány při podobném nastavení, lišícím se dávkováním roztoku. Z toho lze jednoznačně odvodit vliv dávkování na průměr vláken. Jak je uvedeno v kapitole 4.3, předpokladem je, že s nižším dávkováním roztoku bude průměr vláken menší. To se potvrdilo i v tomto případě, kdy vzorek PVDF\_09 s větším dávkováním má výrazně silnější vlákna než vzorek PVDF\_11 (spinován při nižším dávkování)

Podobné závěry lze vyvodit i porovnáním vzorků PVDF\_10 a PVDF\_12. Tyto vzorky vypadají velmi odlišně, ale byly vyráběny za podobného výrobního nastavení, jen s jiným dávkováním. Jak je uvedeno v kapitole 4.3, při vyšším dávkování bude

průměr vláken vyšší. To je potvrzeno faktem, že vlákna vzorku PVDF\_10 (vyrobena při vyšším dávkování) jsou výrazně silnější než vlákna PVDF\_12. Lze tedy konstatovat, že při vyšším dávkování je průměr vláken větší.

Vzorky PVDF\_01 a PVDF\_09 byly spinovány při rozdílných otáčkách (polovičních) a nepatrně jiném dávkování. Vlákna vypadají velmi podobně, u vzorku PVDF\_01 se vyskytuje navíc pár zvlněných a stočených vláken. Porovnáním těchto vzorků nelze vyvodit vliv počtu otáček na průměr a morfologii vzorku.

Nabízí se porovnat i vzorky PVDF\_02 a PVDF\_06. Vzorek PVDF\_02 byl připraven při menším dávkování, tudíž by měl mít tenčí vlákna, dle teoretických poznatků (viz kapitola 4.3). Tento fakt nelze potvrdit, vzorky si nejsou podobné, i když byly vyrobeny při velmi podobném dávkování. Vzorek PVDF\_06 se ale vymyká všem předpokládaným hodnotám.

Co nelze přesně určit je vliv příměsí. Byly přítomny u málo vzorků, a pro průkaznost výsledků by bylo vhodné je porovnat s referenčními vzorky bez příměsí. Je ale nápadné, že Basolite byl přítomen u vzorků PVDF\_11 a PVDF\_12, a u obou se vyskytují korálky (příklad uveden na Obrázek 9. Při porovnání s podobnými vzorky PVDF\_09 a PVDF\_10 (viz výše) je vliv příměsí Basolite na přítomnost korálků reálný.

## 8. ZÁVĚR

Tato práce se věnovala piezoelektrickým nanovláknům z PVDF. Elektrické vlastnosti materiálu byly získány elektrickou charakterizací. Demonstrativní elektrická charakterizace poskytla informaci o dielektrické konstantě a dielektrických ztrátách materiálu. Povrchová morfologie byla popsána díky měření v elektronovém mikroskopu. U vzorků byly sledovány jednotlivé morfologické parametry v závislosti na technologických parametrech (tj. na nastavení přístroje při výrobě). Snahou bylo určit závislost technologických parametrů na morfologii vláken.

Elektrická charakterizace byla provedena na přístroji Novocontrol Technologies Alpha-A High Performance Modular Measurement System. Byla naměřena závislost dielektrické konstanty  $\epsilon'$  a dielektrických ztrát  $\epsilon''$  na frekvenci přiloženého napětí pro vzorek PVDF\_07. Měření má hlavně demonstrativní charakter, nebylo provedeno pro všechny vzorky. Hodnoty dielektrické konstanty se pohybovaly v hodnotách od 1,530 a směrem s rostoucí frekvencí lineárně klesaly až k hodnotě 1,385. Očekávané hodnoty byly větší, okolo 17. Hodnota  $\epsilon'$  je ale závislá na mnoha parametrech, jako je teplota, tloušťka a struktura vzorku, což ovlivnilo výsledky. Závislost  $\epsilon'$  na frekvenci má trend dle očekávání, lineárně klesající k vyšším frekvencím. Technicky byl experiment úspěšný, jelikož byly stanoveny hodnoty  $\epsilon'$  vzorku PVDF\_07 závislost byla dle očekávání. Experiment může být v případě potřeby aplikován na další vzorky/materiály.

Kromě toho hodnoty  $\epsilon''$  nabývaly hodnot od 0,0080 až po 0,0209. Trend závislosti  $\epsilon''$  na frekvenci byl exponenciálně klesající do 100 Hz, do 10 000 Hz se hodnoty pohybovaly kolem ustálené hodnoty a s vyššími frekvencemi exponenciálně rostly. Tento trend měl průběh dle předpokladu, takže bylo měření úspěšné. Hodnoty  $\epsilon''$  byly velmi malé, proto lze vzorek PVDF\_07 shledat jako vhodné dielektrikum.

Vzorky s podobnými technologickými parametry byly porovnány mezi sebou, což vedlo k potvrzení vlivu jednotlivých technologických parametrů na vlákna. Jako anomální vzorek byl označen vzorek PVDF\_06, u kterého nebyly potvrzen vliv jednotlivých parametrů.

Z měření se potvrdilo, že díky použití dvou jehel se ve vzorku vyskytovaly dvě skupiny vláken. S použitím šesti jehel byly ve vzorku propletená vlákna různých průměrů. Bylo možné potvrdit vliv počtu otáček kolektoru na průměr a orientaci vláken. S vyšším počtem otáček budou vlákna tenčí, více orientovaná a rovnější. Vliv dávkování na průměr vláken také byl potvrzen, stejně jako vliv vzdálenosti kolektoru a jehly na jejich tvar a orientaci. Vyšší dávkování vedlo k většímu průměru vláken. Dostatečně velká vzdálenost kolektoru od jehly zaručovala rovný tvar a vysokou míru orientace vláken, s klesající vzdáleností byly vlákna zvlněná, zkroucená a méně orientovaná. Bylo potvrzeno, že s větším napětím je průměr vláken menší, a vlákna jsou rovnější. Je možné, že se díky příměsi Basolite se na některých vzorcích vyskytovali korálky (viz. Obrázek 9). Vliv ostatních příměsí nebylo možné vyvrátit ani potvrdit.

Někdy byl vliv jednoho parametru větší než ostatních, což ale neznamená, že výše uvedené poznatky nejsou pravdivé. Záleží ale na přesné kombinaci jednotlivých parametrů. Na detailní analýzu by byl zapotřebí mnohem obsáhlejší soubor vzorků.

Nelze říct, které nastavení bylo nejlepší. Nevhodná nastavení byla rozhodně pro vzorky PVDF\_06, PVDF\_11 a PVDF\_12, jelikož se na vláknech vyskytovaly korálky. Pokud je cílem využívat vlákna jako generátory náboje, bylo by vhodné použít technologické parametry tenkých rovných vláken, jako jsou vzorky PVDF\_03, PVDF\_04 a PVDF\_08. Tenká vlákna mají ku svému obejmu největší plochu, tím pádem i vyšší koncentraci  $\beta$ -fáze, která je zodpovědná za generování elektrického náboje při deformaci. Optimální nastavení pro výrobu rovných tenkých vláken je při vyšším napětí, vyšších otáčkách kolektoru, vyšší vzdálenosti kolektoru od jehly a nižším dávkování.

Pokud je ale cílem vytvoření např. filtrační tkaniny, nebylo by takto kritické hodnocení nutné. Nejvhodnější je pak volit nastavení, kdy nejsou vlákna orientovaná jen do jednoho směru. Pokud jsou vlákna orientována do více směrů, tvoří mezi sebou póry pro zachycení filtrátu. Toho lze docílit použitím více jehel. Zde by bylo vhodné volit technologické nastavení vzorků PVDF\_08 a PVDF\_03.

Pro další výzkum a práci se nabízí proměřit širší spektrum vzorků s rozdílným nastavení. Výhodné by bylo proměřit vzorky v sérii, kdy se mění jen jeden technologický parametr, a ostatní zůstávají konstantní.

## LITERATURA

- [1] BOYSEN, Earl a Richard BOOKER. Nanotechnology for dummies. 1. Indianapolis, Indiana: Wiley Publishing, 2011. ISBN 978-0-7645-8368-1.
- [2] WANG, Zhengdi a Tingting HU. Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2020, 8(320), 1-19 [cit. 2022-05-23]. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.00320/full>
- [3] JIN, Ting, Qingqing HAN, Yijing WANG a Lifang JIAO. 1D Nanomaterials: Design, Synthesis, and Applications in Sodium–Ion Batteries. *Advanced science news* [online]. 2020, 2018(14), 1-26 [cit. 2022-05-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sml.201703086>
- [4] CHENG, Cheng, Yuqi FAN, Jianhang GU, Liming WU a Stefano PASSERINI. One-dimensional nanomaterials for energy storage. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2018, 2018(51), 1-14 [cit. 2022-05-23]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aaa98d>
- [5] HU, Tingting, Xuan MEI, Yingjie WANG a Xisheng WENG. Two-dimensional nanomaterials: fascinating materials in biomedical field. *Science Bulletin* [online]. 2019, 64(22), 1707-1727 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.09.021>
- [6] LOU, Lihua a odia OSEMWEIGE. Functional Nanofibers and Their Applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2020, 59(13), 5439–5455 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/B804128H>
- [7] KIM, Heung Soo, et al. Piezoelectric effect of electro-active paper materials. In: *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd [online], 2006, 1507-1510 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.scientific.net/KEM.326-328.1507>
- [8] STREET, Reva M., Tatyana HUSEYNOVA, Xin XU a . Variable piezoelectricity of electrospun chitin. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2018, 2018(195), 5439–5455 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.086>
- [9] MARKHAM, S., A. STAPLETON, E.U. HAQ a . Piezoelectricity in screen-printed hydroxyapatite thick films. *Ferroelectrics* [online]. 2018, 2017(509), 99-104 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1294434>
- [10] GOU, Wan-lin, Chun LI a Liang-Zhi KOU. Piezoelectricity of ZnO and its nanostructures. *2008 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications* [online]. 2008, 2008, 354-359 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/document/4775808>
- [11] GADE, Harshal, Shantanu NIKAM, George G. CHASE a Darrell H. RENEKER. Piezoelectricity of ZnO and its nanostructures: Effect of



- electrospinning conditions on  $\beta$ -phase and surface charge potential of PVDF fibers. *Polymer* [online]. 2021, 2021(228), 1-13 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386121005255>
- [12] LIM, Jun Young, Sehyun KIM a Yongsok SEO. Piezoelectricity of ZnO and its nanostructures: Enhancement of  $\beta$ -phase in PVDF by electrospinning. *AIP Conference Proceedings* [online]. 2021, 2015(1664), 1-6 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4918441>
- [13] SEBASTIAN, M. S., A. LARREA, R. GONCALVES a T. ALEJO. Understanding nucleation of the electroactive  $\beta$ -phase of poly(vinylidene fluoride) by nanostructures. *RSC Advanced* [online]. 2016, 114(6), 113007-113015 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6RA24356H>
- [14] JAHAN, Nusrat, Frej MIGHRI a Denis RODRIGUE. Enhanced electroactive  $\beta$  phase in three phase PVDF/CaCO<sub>3</sub>/nanoclay composites: Effect of micro-CaCO<sub>3</sub> and uniaxial stretching. *RSC Advanced* [online]. 2017, 134(44940), 1-11 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.44940>
- [15] WANG, Hong, Qiming ZHANG a Leslee Eric CROSS. A High Sensitivity, Phase Sensitive d33 Meter for Complex Piezoelectric Constant Measurement. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 1993, 1993(32), 1281-1283 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.32.L1281/pdf>
- [16] ERHART, Jiří a Ludmila BURIANOVÁ. What is really measured on a d33-meter?. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2001, 2001(21), 1413-1415 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221901000309>
- [17] KANG, Guo-gong a Yi-ming CAO. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *Journal of Membrane Science* [online]. 2014, 2014(463), 145-165 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814002415>
- [18] KUMAR, Mukesh, Nikhil Dilip KULKARNI a Poonam KUMARI. Fabrication and characterization of PVDF/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposite for energy harvesting application. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2022, 2022(56), 1151-1155 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321071388>
- [19] MULLAVEETIL, Farusil Najeeb, Rolanas DAUKSEVICIUS a Yosef WAKJIRA. Strength and elastic properties of 3D printed PVDF-based parts for lightweight biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2021, 2021(120), 1751-6161 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S175161612100285X>

- [20] Technologie. Nanopharma [online]. Praha: Nanopharma, 2015 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.nanopharma.cz/cs/produkty-a-technologie/technologie>
- [21] WANG, L. a A.J. RYAN. Introduction to electrospinning. Woodhead Publishing [online]. 2011, 2011, 3-33 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978184569741950001X>
- [22] BELLAN, Leon M.; CRAIGHEAD, Harold G. Nanomanufacturing using electrospinning. *Journal of manufacturing science and engineering*, 2009, 131(3), 1-4, [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1115/1.3123342>
- [23] ESFAHANI, Hamid, Rajan JOSE a Seeram RAMAKRISHNA. *Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications*. Materials [online]. 2017, 10(11), 1-45 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma10111238>
- [24] ZULFIKAR, M.A., I. AFRIANINGSIH, M. NASIR a A. ALNI. Effect of Processing Parameters on the Morphology of PVDF Electrospun Nanofiber. *Journal of Physics: Conf. Series* [online]. 2018, 2018(987), 1-6 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/987/1/012011>
- [25] SARKAR, Soumayajit, Seetharama DEEVI a Gary TEPPER. Biased AC Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2007, 28(9), 1034-1039 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/marc.200700053>
- [26] SOUČEK, Jiří. Electrode for continuous production of composite nanofiber material using electrospinning method. *Nanocon* [online]. 2017, 2017, 378-383 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.confer.cz/nanocon/2017/read/318-electrode-for-continuous-production-of-composite-nanofiber-material-using-ac-electrospinning-method.pdf>
- [27] YARIN, A.L. Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core-shell fibers. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2010, 22(3), 310-317 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pat.1781>
- [28] ENZ, Eva, Ute BAUMEISTER a Jan LAGERWALL. Coaxial electrospinning of liquid crystal-containing poly(vinylpyrrolidone) microfibrils. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* [online]. 2009, 5(58), 1-8 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pat.1781>
- [29] TURALIJA, Marina, S.B. VUKUSIC a J. KATOVIC. Use of the Scanning Electron Microscope (SEM) for textiles. *TEKSTIL* [online]. 2009, 22(5), 640-649 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: [file:///C:/Users/stepa/Downloads/9\\_Tekstil\\_10\\_2009\\_PrimjenaSEMa%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/stepa/Downloads/9_Tekstil_10_2009_PrimjenaSEMa%20(1).pdf)
- [30] BABA-KISHI, K.Z. a . Scanning reflection electron microscopy of surface topography by diffusely scattered electrons in the scanning electron microscope.

- Scanning [online]. 1996, 18(4), 315-321 [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/sca.1996.4950180408>
- [31] Principles of Scanning Electron Microscopy. ThermoFisher Scientific [online]. ThermoFisher Scientific, 2021 [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html>
- [32] STOKES, Debbie J. Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM). Chichester: Wiley, c2008. ISBN 9780470065402.
- [33] ŠVÁB, Martin. Ionizační detektor sekundárních elektronů pro enviromentální rastrovací elektornový mikroskop [online]. Brno, 2012 [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=57368](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=57368). Bakalářská. Vysoké učení technické.
- [34] KHURSHEED, A. Scanning electron microscope design for quantitative multicontrast. Scanning [online]. 1996, 18(2), 81-91 [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/sca.1996.4950180203>
- [35] OHO, Eisaku a Miyamoto MAKOTO. Mechanical scanning of the specimen in the scanning electron microscope. Scanning [online]. 2004, 16(5), 250-255 [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/sca.1996.4950180203>
- [36] CHI, Q. G., L. GAO, X. WANG, Y. CHEN, J. F. DONG, Y. CUI a Q. Q. LEI. Effects of magnetic field treatment on dielectric properties of CCTO@Ni/PVDF composite with low concentration of ceramic fillers. AIP Advances [online]. 2015, 5(11) [cit. 2022-05-25]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.4935270
- [37] LUO, Bingcheng, Xiaohui WANG, Yueping WANG a Longtu LI. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric loss. J. Mater. Chem. A [online]. 2014, 2(2), 510-519 [cit. 2022-05-25]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C3TA14107A
- [38] GAUR, Anshu Mli a Dinesh Singh RANA. In Situ Measurement of Dielectric Permittivity and Electrical Conductivity of CoCl<sub>2</sub>/BaCl<sub>2</sub> Doped PVDF Composite at Elevated Temperature. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials [online]. 2019, 29(5), 1637-1644 [cit. 2022-05-25]. ISSN 1574-1443. Dostupné z: doi:10.1007/s10904-019-01126-y
- [39] XIA, Weimin a Zhicheng ZHANG. PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials. IET Nanodielectrics [online]. 2018, 1(1), 17-31 [cit. 2022-05-25]. ISSN 2514-3255. Dostupné z: doi:10.1049/iet-nde.2018.0001

- [40] Dielectric constant. Britannica [online]. Encyclopedia Britannica, 2020 [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/dielectric-constant>
- [41] HUBAČ, Robert. Širokopásmová dielektrická spektroskopie jako moderní diagnostická technika pro hodnocení dielektrických vlastností pevných a kapalných elektroizolačních materiálů [online]. Plzeň, 2020 [cit. 2022-05-25]. Dostupné z: [https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/41855/1/Robert\\_Hubac\\_BP2020.pdf](https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/41855/1/Robert_Hubac_BP2020.pdf). Bakalářská. Západočeská univerzita v Plzni.

# SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

## Zkratky:

BSE	zpětně odražené elektrony
MBR	membránový bioreaktor
MF	mikrofiltrace
PE	primární elektrony
PENG	piezoelektrické nanogenerátory
PVDF	polyvinylidenfluorid
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
UF	ultrafiltrace
DMF	dimethylforamid
AC	aceton
DMSO	dimethylsulfoxid
FA	kyselina methaonová
PAG	polyalkyne glykol
$\varepsilon'$	dielektrická konstanta (relativní permitivita)
$\varepsilon''$	dielektrické ztráty
CNTs	karbonové nanotrubičky

## Symboly:

$Z^*(\omega)$	komplexní impedance	( $\Omega$ )
$Z'$	reálná složka komplexní impedance	( $\Omega$ )
$Z''$	imaginární složka komplexní impedance	( $\Omega$ )
$U_0$	přiložené napětí	(V)
$I^*(\omega)$	snímaná proud	(A)
$\varepsilon^*(\omega)$	komplexní dielektrická konstanta	(-)
$\varepsilon'(\omega)$	reálná složka dielektrické konstanty	(-)
$\varepsilon''(\omega)$	imaginární složka dielektrické konstanty	(-)
$C^*(\omega)$	kapacita kondenzátoru s jádrem z dané látky	(F)
$C_0$	kapacita kondenzátoru s vákoum	(F)