



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

CHARAKTERIZACE A PŘÍPRAVA PVDF NANOVLÁKENNÝCH MATRICÍ PRO NOSITELNOU ELEKTRONIKU

CHARACTERIZATION AND PREPARATION OF PVDF NANOFIBER MATRICES FOR WEARABLE ELECTRONICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lucia Zajacová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Robert Macků, Ph.D.

BRNO 2022

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Biomedicínská technika a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

Studentka: Lucia Zajacová

ID: 220956

Ročník: 3

Akademický rok: 2021/22

NÁZEV TÉMATU:

Charakterizace a příprava PVDF nanovláknenných maticí pro nositelnou elektroniku

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Popište metodiku elektrostatického zvlákňování. 2) Seznamte se piezoelektrickým jevem a materiály, které tento jev vykazují. Zaměřte se na materiály, které je možné elektrostaticky zvlákňovat. 3) Popište metodický přístup měření piezoelektrických vlastností materiálu. 4) Sestavte experimentální pracoviště pro měření funkčních vlastností u těchto materiálů a proveďte elektrickou charakterizaci vybraného flexibilního materiálu. 5) Připravte více variant vzorků a proveďte měření. 6) Vhodným způsobem výsledky prezentujte a proveďte přehledovou diskusi výsledků. Zhodnoťte účinnost a využitelnost těchto materiálů pro senzorické a Energy Harvesting aplikace.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing, Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, ISBN: 978-3-540-68680-4.

[2] S. Bhalla, S. Moharana, V. Talakokula, N. Kaur, Piezoelectric Materials: Applications in SHM, Energy Harvesting and Biomechanics, Athena Academic & Wiley, 2017, ISBN: 978-1119265092.

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

Předkládaná bakalářská práce pojednává o procesu výroby PVDF nanovláknenných maticí prostřednictvím elektrostatického zvlákňování a o následné elektrické charakterizaci vyrobeného materiálu. Úvodem představuje nanotechnologie a jejich nepopíratelný význam v medicínských aplikacích. Věnuje se vlivům parametrů procesu, výrobního prostředí i samotných vlastností spinovaného roztoku na charakter výsledního nanovláknna. Různé morfologické odlišnosti získané jednotlivými nastaveními procesu dále ovlivňují jejich piezoelektrické vlastnosti, které jsou předmětem zkoumání praktické části této práce. Získané výsledky jsou aplikované na zařízení využívající piezoelektrický efekt s potenciálem využití v biotechnologických oblastech.

KLÍČOVÉ SLOVÁ

nanotechnologie, elektrostatické zvlákňování, piezoelektrické materiály, PVDF, nositelná zařízení, Energy Harvesting

ABSTRACT

The presented bachelor thesis deals with the process of production PVDF nanofiber matrices using electrospinning and subsequent electrical characterization of the produced material. At the beginning, it introduces nanotechnologies and their undeniable importance in medical applications. It focuses on the influence of process parameters, production environment and the very properties of the spinning solution itself, leading to final character of the spun fiber. Various morphological differences obtained by individual process settings then continue to influence their piezoelectric properties, which are the subject of the reaserch in the experimental part of this thesis. The obtained results are applied to devices using the piezoelectric effect with the potential for application in the biotechnological fields.

KEYWORDS

nanotechnologies, electrospinning, piezoelectric materials, PVDF, wearable electronic divices, Energy Harvesting

ZAJACOVÁ, Lucia. *Charakterizace a příprava PVDF nanovlákných maticí pro nositelnou elektroniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav biomedicínského inženýrství, 2022, 58 s. Bakalářská práce. Vedúci práce: Ing. Robert Macků, Ph.D.

Vyhlásenie autora o pôvodnosti diela

Meno a priezvisko autora: Lucia Zajacová
VUT ID autora: 220956
Typ práce: Bakalárska práca
Akademický rok: 2021/22
Téma záverečnej práce: Charakterizace a příprava PVDF nanovláknenných maticí pro nositelnou elektroniku

Vyhlasujem, že svoju záverečnú prácu som vypracovala samostatne pod vedením vedúcej/cého záverečnej práce, s využitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autorka uvedenej záverečnej práce ďalej vyhlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto záverečnej práce som neporušila autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahla nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomá následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona Českej republiky č. 121/2000 Sb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníka Českej republiky č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autorky*

*Autor podpisuje iba v tlačenej verzii.

POĎAKOVANIE

Veľmi rada by som poďakovala pánovi Ing. Robertovi Macků, Ph.D. za odborné vedenie, ochotné konzultácie, trpezlivosť, podporu pri písaní a užitočné pripomienky. Ďalej by som rada poďakovala celému pedagogickému zloženiu Ústavu biomedicínskeho inžinierstva a pedagógom z Lekárskej fakulty Masarykovej univerzity za získané vedomosti, ktoré vo veľkej miere prispeli k napísaniu tejto práce.

Obsah

Úvod	12
Ciele práce	13
1 Úvod do nanotechnológií	14
1.1 Nanotechnológie v medicíne	14
1.2 Nanovláknenné štruktúry	15
1.2.1 PVDF nanovláknna	15
2 Metodika elektrostatického zvlákňovania	16
2.1 Proces elektrostatického zvlákňovania	16
2.2 Parametre ovplyvňujúce proces elektrostatického zvlákňovania	17
2.2.1 Vlastnosti polymérneho roztoku	18
2.2.2 Nastavenia procesu	19
2.2.3 Podmienky prostredia	21
2.2.4 Vplyv parametrov na β -fázu PVDF nanovláknna	21
3 Piezoelektrické javy a materiály	23
3.1 Elektrické vlastnosti materiálov	23
3.1.1 Piezoelektrina	23
3.1.2 Piezoelektrický jav	24
3.2 Piezoelektrické materiály	24
3.2.1 Štruktúra piezoelektrických polymérov	25
3.3 PVDF piezoelektrické polyméry	28
3.3.1 Nanovláknenné piezoelektrické PVDF polyméry	29
4 Laboratórne spracovanie PVDF materiálu	30
4.1 Zvlákňovanie PVDF polymérov	30
4.1.1 Výroba prekursoru	30
4.1.2 Spinovací proces	31
4.2 Elektrická charakterizácia PVDF materiálov	35
4.2.1 Meranie na prístroji PIEZO d33 METER	35
4.2.2 Meranie metódou impedančnej spektroskopie	36
4.3 Výsledky meraní	37
4.3.1 Skúmanie vplyvu rôznej hrúbky vzoriek	37
4.3.2 Skúmanie vplyvu dávkovania, otáčok a času spinovania	38
4.3.3 Skúmanie vplyvu povrchovej modifikácie vzoriek	40
4.4 Návrh optimálneho výrobného procesu	44

5 Aplikácie piezoelektrického PVDF	45
5.1 Bioelektronické aplikácie	45
5.1.1 Nanogenerátory	45
5.1.2 Snímanie a biosenzory	46
5.2 Funkčnosť vyrobených PVDF vzoriek	47
5.2.1 Konštrukcia sensorického zariadenia	47
5.2.2 Meranie odozvy sensorického zariadenia	48
Záver	51
Literatúra	53
Zoznam symbolov a skratiek	58

Zoznam obrázkov

2.1	Schéma procesu elektrostatického zvlákňovania.	16
2.2	Rozdiel medzi electrospinningom a electrosprayingom.	18
2.3	A) Rozloženie molekúl rozpúšťadla v reťazcoch polyméru. B) Zhluky vzniknuté kvôli nízkej viskozite prekurzoru [9].	19
2.4	Vlákna s usporiadanou a neusporiadanou štruktúrou [9].	20
3.1	Jednoduchý model priameho piezoelektrického javu [22].	24
3.2	Smery tenzorov na definíciu konštitučných vzťahov [24].	26
3.3	Vľavo α a vpravo β štruktúra PVDF [6].	29
4.1	Prístroj Heidolph Hei-Standard s ohrievačom a magnetickým miešadlom.	30
4.2	Prístroj Contipro 4SPIN slúžiaci na elektrostatické zvlákňovanie.	32
4.3	Výsledný produkt: nanovláknenná matrica na valcovitom kolektore.	32
4.4	Vzorky 35-15 a 33-16 zobrazené pod elektrónovým mikroskopom.	34
4.5	Geometria vzorky vo svorkách d_{33} metra [28].	35
4.6	Prístroj PIEZO d_{33} meter.	36
4.7	Zapojenie prístroja Alpha-A analyzer k počítaču so softvérom Win-DETA a k samotnému držiaku a meradlu vzorky.	36
4.8	A) Priebeh dielektrickej konštanty vzorky 33-13 pri hrúbke 15 μm . B) Priebeh dielektrickej konštanty vzorky 33-13 pri hrúbke 30 μm . C) Priebeh dielektrickej konštanty vzorky 33-13 pri hrúbke 80 μm . D) Priebeh dielektrickej konštanty vzorky 33-13 pri hrúbke 5 μm	38
4.9	Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát vzoriek 33-17, 33-14, 33-16 a 35-15 na frekvencii.	39
4.10	Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát nepokovenej vzorky 40-01 na frekvencii.	41
4.11	Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát nepokovenej vzorky 40-02 na frekvencii.	41
4.12	Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát vzorky 40-01 pokovenej hliníkovým práškom na frekvencii.	42
4.13	Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát vzorky 40-02 pokovenej hliníkovým práškom na frekvencii.	43
4.14	Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát vzorky 40-01 pokovenej meďou na frekvencii.	43
5.1	Model sensorického zariadenia zo softvéru SolidWorks. Jednotlivé materiály: 1 - kaptonový film, 2 - medená páska, 3 - nanovláknenná matrica, 4 - hliníkový alobal, 5 - medený drôt ako elektróda.	47
5.2	Výsledné experimentálne sensorické zariadenie.	48

5.3	Snímka z osciloskopu pri snímaní reakcie senzoru na ťukanie prstu.	48
5.4	Snímka z osciloskopu pri snímaní reakcie senzoru na ťukanie tenkou dutou plastovou trubičkou.	49
5.5	Snímka z osciloskopu pri snímaní reakcie senzoru na stláčanie senzoru prstom.	49
5.6	Snímka z osciloskopu pri snímaní reakcie senzoru na kontrakciu svalu na predlaktí.	50

Zoznam tabuliek

2.1	Parametre ovplyvňujúce proces elektrostatického zvlákňovania rozdelené v kategóriách.	17
3.1	Porovnanie vlastností konvenčného PVDF polyméru a keramického materiálu [24].	25
3.2	Vzťahy medzi piezoelektrickými parametrami [24].	26
4.1	Zloženia vyrobených vzoriek.	31
4.2	Parametre vzoriek s rôznym časom spinovania, dávkovaním, otáčkami a počtom ihiel.	38

Úvod

Vďaka metódam, ktoré výskum priniesol len nedávno je možné špecifickou a kontrolovanou výrobou prinášať nanotechnológie so stále zaujímavejšou charakterizáciou. Predkladaná bakalárska práca sa bude zaoberať nanovláknami, ktorých najtypickejším znakom je rozmerová škála objavujúca sa v samotnom názve. Dĺžka nanovlákien mnohonásobne prevyšuje ich priemer, ktorý sa pohybuje v jednotkách až stovkách nanometrov.

Existuje mnoho metód akými je nanovláknenné materiály možné vyrábať, no najznámejšia a v praxi najpoužívanejšia je metóda elektrostatického zvlákňovania, ktorá sa prvýkrát objavila na začiatku 20. storočia, a v posledných rokoch bola výrazne optimalizovaná. Táto metóda využíva pôsobenie vysokého elektrického napätia za účelom ťaženia roztoku materiálu. Vyrábajú sa ňou vlákna s dobrými piezoelektrickými vlastnosťami bez nutnosti dodatočného pólovania.

Práca sa zaoberá PVDF polymérnymi nanovláknami. Tento materiál je oproti keramickým nanovláknam výhodnejší najmä z pohľadu jeho flexibility a vhodných fyzikálnych vlastností umožňujúcich rozšírenie spektra potenciálnych aplikácií.

Výskum technológií s obsahom PVDF nanovláknenných matric sa v posledných rokoch sústreďuje na zariadenia vyžadujúce menej energie, schopné fungovať prostredníctvom alternatívnych zdrojov, Energy Harvesting-u. Tento koncept sa teší veľkému záujmu pre úspešné predĺženie životnosti mnohých prenosných elektronických, nositeľných či senzorických zariadení. Na takýto zber energie z okolitých zdrojov musia byť použité materiály ako PVDF, so schopnosťou zbierať, resp. vyrábať elektrickú energiu.

Pri zameraní sa na premenu mechanických vibrácií na elektrickú energiu sa dostaneme k materiálom s piezoelektrickými vlastnosťami. Piezoelektrické vlastnosti majú kryštalické dielektriká, v ktorých mechanická deformácia spôsobuje generovanie elektrického náboja, alebo naopak aplikácia elektrického poľa na materiál vedie k jeho deformácii. PVDF nanovláknenné materiály sú využívané v mnohých oblastiach priemyslu, z ktorých ani biomedicínske aplikácie nie sú výnimkou.

Ciele práce

Kľúčovým cieľom tejto práce je predstavenie jednej z metód tvorby PVDF nanovláknien s piezoelektrickými vlastnosťami a následne oboznámenie sa s možnosťami ich merania a charakterizácie. V závere sa venujem ich aplikáciám pre biomedicínske technológie. Postupne sa práca venuje nasledovným cieľom.

1.) Metodika a laboratórna príprava vzoriek. Predstavenie metodiky a následná demonštrácia procesu elektrostatického zvlákňovania PVDF materiálov. Využitie získaných znalostí na výber vhodných kombinácií zložiek, podľa ich jednotlivých vplyvov na výsledný produkt. Návrh vhodných podmienok spinovacieho procesu na tvorbu vlákna, za účelom optimalizácie jeho elektrických vlastností.

2.) Meranie piezoelektrických vlastností vzoriek a ich elektrická charakterizácia. Oboznámenie sa s piezoelektrickými vlastnosťami prítomnými u daných materiálov a vyrobených vlákien. Skúmanie vzoriek a výber ich správnych aplikácií na základe získaných charakteristík.

3.) Interpretácia výsledkov vo vzťahu k medicínskym aplikáciám. Vhodné vyhodnotenie nadobudnutých výsledkov a návrh ich využitia v medicínskych oblastiach ako je nositeľná elektronika a Energy Harvesting.

1 Úvod do nanotechnológií

Do vednej oblasti s jednotným názvom nanotechnológie spadajú štruktúry, zariadenia a systémy s vlastnosťami a funkciami danými usporiadaním ich atómov v charakteristickej rozmerovej škále, a to v rozmedzí 1 až 100 nanometrov. Trochu inou ale rovnako výstižnou je definícia nanotechnológií ako inžinierstva s atómovou presnosťou, ktorého podstatou je schopnosť pracovať na molekulárnej úrovni a vytvárať tak štruktúry s inovatívnou molekulárnou organizáciou [1]. Svoje uplatnenie nachádzajú v mnohých oblastiach ako je mechanika, materiálové inžinierstvo, elektronika, počítačové systémy a výnimkou nie je ani biomedicína či farmakológia. Všeobecne sú nanotechnológie považované za nie len vedecký, ale i ekonomický, biznisový či sociálny fenomén.

1.1 Nanotechnológie v medicíne

Vlastnosti objektov a štruktúr s rozmermi v nanoškále sú považované za značnú výhodu pre bioinžinierske aplikácie. Mnoho štruktúr v ľudskom tele sa prirodzene vyskytuje ako nanovláknenné či nanoporézne, a tak až nabádajú k výskumu a vývoji práve v tejto oblasti. Súvisí to s tzv. molekulárnou funkcionalizáciou, kedy je povrch molekuly modifikovaný tak, aby umožnil vykonávať niektoré funkcie práve vtedy, keď to od nich vyžadujeme a tak, ako to vyžadujeme [2].

Základné rozdelenie aplikácií prítomné v medicínskej oblasti je na priame a pomocné využitie. Do pomocného využitia spadá akákoľvek aplikácia pomáhajúca objavovať a vyrábať lieky alebo technológie využívané pri lekárskej diagnostike [1].

Priame využitie zahŕňa aplikácie in vivo aj in vitro. Prepojením s pomocnými aplikáciami je to doručovanie vyrobených liečiv do organizmu. Najvýznamnejšou in vitro aplikáciou je materiálové využitie, kedy nanomateriály slúžia ako tzv. tkanivové lešenie, ktoré pomáha rásť kultúre tkanív určených na implantáciu do ľudského tela. Na to nadväzujúce in vivo aplikácie sú využívané najmä v regeneratívnej medicíne, kedy sú nanoštruktúrované materiály súčasťou protéz nahrádzajúcich kosti, alebo stentov udržiavujúcich otvorenú cievnu stenu [1].

Keď sa zameriame na medicínske aplikácie s využitím fyzikálnych poznatkov, ktoré máme o ich elektrických vlastnostiach, potenciálnym poľom skúmania je mnoho oblastí. Rozvojom výskumov s využitím konkrétne PVDF nanovláknien, nachádza stále väčšie spektrum produktov svoje uplatnenie v praxi. Sľubné výsledky dosahujú výskumy nanogenerátorov, systémov konvertujúcich energiu alebo senzorov rôznych typov. Vďaka svojej schopnosti premieňať mechanické deformácie na elektrické signály vynikajú práve dotykové senzory s využitím hmatového snímania [4].

1.2 Nanovláknenné štruktúry

V praxi veľmi využívanou možnosťou usporiadania atómov v rámci nanoštruktúr sú nanovláknna. Ich dĺžka mnohonásobne presahuje ich priemer pohybujúci sa v jednotkách nanomentrov. Takýto tenký priemer poskytuje nanovláknam veľký merný povrch. Medzi ich ďalšie charakteristiky patrí pórovitosť a malý rozmer týchto pórov. Vlastnosti jednotlivých vlákien sú určené materiálom, z ktorého sú vyrobené.

Skupina materiálov so schopnosťou predlžovania sa do formy vlákien je dôležitým aspektom vo svete polymérnej vedy. Dej natahovania sa a tvorby polymérnych reťazcov zvyšuje v látke množstvo medzimolekulárnych interakcií, a teda zatiaľ, čo sa priemer vlákna znižuje, dochádza k vzniku niektorých najpevnejších známych materiálov. Príkladom je tzv. „spider silk“, ktorý môže byť až 5-krát pevnejší ako oceľ [9].

Táto práca sa zameriava konkrétne na polymérne PVDF nanovláknna navzájom sa odlišujúce svojimi fyzikálnymi vlastnosťami a aplikačnými potenciálmi.

1.2.1 PVDF nanovláknna

Polyvinylidínfluorid (ďalej iba PVDF), je semikryštalický, dielektrický polymér vyznačujúci sa dobrými piezoelektrickými vlastnosťami, danými jeho dipólovou molekulárnou štruktúrou s opakovanými monomérnymi jednotkami $CH_2 - CF_2$. Práve vďaka nim a jeho dobrým termomechanickým vlastnostiam je PVDF preferované na štúdium piezoelektrických vlastností aj napriek nižšiemu piezoelektrickému koeficientu ako napríklad niektoré keramické nanovláknna. Okrem dobrej odozvy piezoelektrického napätia a termostability sa preukazujú PVDF vlákna aj dobrou chemickou odolnosťou, veľkou mechanickou pevnosťou a jednoduchou spracovateľnosťou [5].

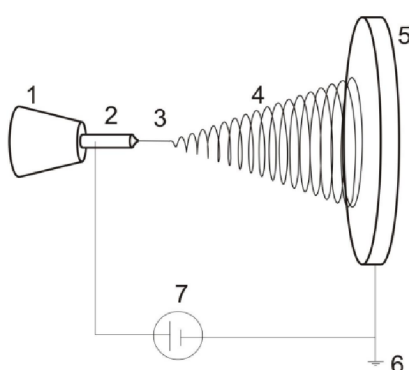
PVDF, či už ako samostatný polymér alebo ko-polymér obecné vzniká procesom syntézy, konkrétne radikálovou polymerizáciou 1,1-difluóretylénu. Polymerizácia prebieha v suspenzii alebo emulzii pri teplote 10-150 °C a tlaku 10-300 atm. Získaný materiál sa ďalej spracúva do rôznych foriem, z ktorých jednou sú nanovláknna [5].

Priemyselne využívané PVDF nanovláknna sú najčastejšie pripravované metódou elektrostatického zvlákňovania, pretože nielen že je to komerčne najprístupnejšia metóda, ale vlákna tak preukazujú aj väčšiu flexibilitu a priepustnosť vzduchu, čo ich robí vhodnejšími k mnohým aplikáciám [20].

2 Metodika elektrostatičkého zvlákňovania

Proces elektrostatičkého zvlákňovania, anglicky electrospining, využíva pôsobenie vysokého napätia za účelom vybudenia nábojov v tekutine rôznych materiálov [2]. Najčastejšie sa jedná o polymérne alebo keramické roztoky, no výnimkou nie sú ani organické biopolyméry ako proteíny alebo kolagén. Praktickosť a jednoduchosť tejto metódy výroby nanovlákien spočíva v samoorganizácii daného polymérneho roztoku či taveniny do hotovej formy za pomoci elektrického poľa [9].

2.1 Proces elektrostatičkého zvlákňovania



Obr. 2.1: Schéma procesu elektrostatičkého zvlákňovania.

Zvlákňovanie polyméru prebieha medzi dvoma opačne nabitými elektródami, z ktorých jedna je v styku s roztokom a predáva jej časť elektrického náboja. Na obr. 2.1 je vidieť jedna elektróda - emitör (2) v podobe ihlového hrotu napojeného hadičkou na pumpu obsahujúcu namiešaný prekursor (1). Pumpa slúži ako zásobník, ktorý konkrétnou rýchlosťou dávkuje prekursor do ihly. Keď sa sústava s kvapôčkou roztoku na konci hrotu uloží do elektrického poľa, nahromadí sa na tejto špičke elektrický náboj [9].

Pri nižšej intenzite elektrického poľa sú toto pole a povrchové napätie na kvapke roztoku v rovnováhe. Keď elektrické pole dosiahne kritickú hodnotu (zvýšením jeho intenzity), odpudivé elektrické sily prekonávajú sily povrchového napätia [16], v dôsledku čoho dôjde k zmene tvaru kvapky do predĺženého kužeľovitého útvaru. Pri tomto jave nazývanom Taylorov kužeľ vytryskne vplyvom veľkej intenzity poľa kvapka roztoku smerom k opačne nabitej elektróde - kolektoru(5).

Prekursor obsahuje okrem polyméru aj rozpúšťadlo. Cestou sa rozpúšťadlo odparuje a vlákno prechádza najskôr cez stabilnú fázu(3) a následne cez tzv. bičujúcu

zónu(4) letu, pri ktorej je odparovanie intenzívnejšie. Dopadá v podobe tenkého vlákna s neusporiadanou štruktúrou [9].

Na výrobu nanovlákná danou metódou sa spravidla používa zdroj s vysokým jednosmerným napätím, typicky desiatky kV [16]. Existujú ale štúdie dokazujúce, že je možné i použitie zdroja so striedavým napätím, kedy môžu vzniknúť nanovlákná s obsahom častí s rôznym nábojom. Tento proces je avšak veľmi závislý na vstupnej frekvencii zdroja a v praxi sa veľmi nepoužíva [10].

2.2 Parametre ovplyvňujúce proces elektrostatického zvlákňovania

Existuje mnoho parametrov ovplyvňujúcich morfológiu výsledného vlákna. Na základe ich kombinácií môžu vzniknúť podoby vlákna od guľôčkových vlákien až po vlákna s pórmí na povrchu, výnimočne tenké i výrazne hrubé. Po pochopení pôsobenia týchto parametrov sme schopní vytvoriť postupy a nastavenia na výrobu požadovaných vláknitých štruktúr s presne definovanými formami a usporiadaniami [2]. Z praktického hľadiska vieme tieto parametre rozdeliť do troch skupín.

Na začiatok sú to vlastnosti roztoku. Takýto roztok sa pripravuje zmiešaním viacerých jeho zložiek predstavujúcich zväčša zvlákňovaný polymér a vhodné rozpúšťadlo. Konečný roztok sa nazýva prekursor, a ešte pred použitím býva dôkladne zamiešaný aby bol vo všetkých častiach konzistentný a zohriaty na správnu teplotu.

Ďalej sú nastavované konkrétne veličiny riadiace proces výroby na danom prístroji. Dnešné prístroje a vybavenia laboratórií ponúkajú viacero možností na nastavenie rôznych parametrov mechanicky aj elektronicky, pred spinovaním a i počas neho.

Nakoniec je dôležité spomenúť podmienky okolitého prostredia, ktoré sa môžu buď upraviť alebo vytvoriť tak, aby bol proces výroby čo najoptimálnejší. Všetky tieto faktory individuálne ovplyvňujú morfológiu vlákna konkrétnym spôsobom alebo fungujú vo vzájomnej harmónii.

Tab. 2.1: Parametre ovplyvňujúce proces elektrostatického zvlákňovania rozdelené v kategóriách.

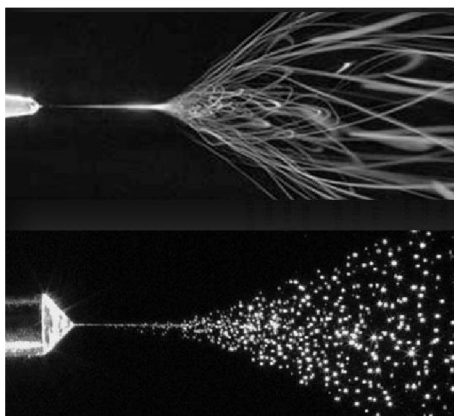
Vlastnosti roztoku	viskozita, vodivosť, povrchové napätie, koncentrácia, permitivita, molekulárna hmotnosť, topológia polyméru
Premenné procesu	vzdialenosť elektród, tvar kolektoru, rýchlosť dávkovania, intenzita elektrostatického poľa, otáčky kolektoru, teplota
Parametre okolia	teplota, vlhkosť, prúdenie vzduchu, zloženie atmosféry

2.2.1 Vlastnosti polymérneho roztoku

Viskozita a molekulárna hmotnosť

Najvýznamnejším parametrom ovplyvňujúcim charakter spinovaného prekurzoru je viskozita, a s ňou spojená molekulárna hmotnosť. Viskozita udáva odpor materiálu, v našom prípade roztoku prekurzoru k tečeniu. Pokiaľ je príliš nízka, prebieha namiesto electrospiningu proces nazývaný electrospraying, kedy sa na vláknach, alebo namiesto vlákien, tvoria malé guľôčky roztoku. Pokiaľ je naopak príliš vysoká, môže zapchávať kapiláru na emitore a je náročnejšie z nej prekurzor vytlačiť [2].

Viskozita je tiež ovplyvnená molekulárnou hmotnosťou obsiahnutých polymérnych reťazcov. Platí, že čím je vyššia molekulárna hmotnosť, tým je vyššia aj viskozita roztoku. Molekulárna hmotnosť reprezentuje dĺžku a množstvo polymérnych reťazcov, ktoré definujú dostatočné zapletenie reťazcov do seba pri spinningu, a tak umožňujú kontinuálny prúd roztoku a tvorbu vlákien. Prekurzor s nedostatočnou molekulárnou hmotnosťou by mal za následok spinovanie monomérneho reťazca, čo by spôsobovalo tvorbu zmieňovaných kvapôčok [2].



Obr. 2.2: Rozdiel medzi electrospiningom a electrosprayingom.

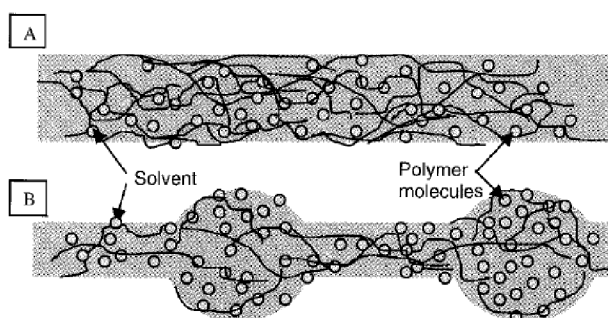
Koncentrácia

Podobne ako na molekulárnej hmotnosti, viskozita priamo závisí aj na koncentrácii polyméru v prekurzore. Pri zvyšovaní sa zvyšuje aj množstvo zapletených reťazcov, a vymedzuje sa tak tvorba defektov v podobe kvapôčok a electrosprayingu [2]. Zvýšená koncentrácia sa tiež prejaví v samotnom vlákne a spôsobí, že bude hladšie a bude mať väčší priemer [11]. Bežne používané koncentrácie PVDF v roztoku sú 18-22%, pričom pri koncentrácii 20% sú nanovlákná najhladšie a najoptimálnejšej hrúbky.

Povrchové napätie

Pri iniciácii procesu spinovania je potrebné, aby náboj roztoku prekonal jeho povrchové napätie, ktoré silno závisí na množstve obsiahnutého rozpúšťadla. To má opäť súvislosť s viskozitou. Ak je viskozita vysoká, molekuly rozpúšťadla sú rozmiestnené nad prepletenými reťazcami polyméru. Ak je naopak príliš nízka, tak ako je vidieť na obr. 2.3, vytvárajú molekuly pod vplyvom povrchového napätia zhluky [11].

Ak v procese využívame roztoky s menším povrchovým napätím, napríklad etanol, vznikajú tak jemnejšie vlákna. Jedným zo spôsobov, ako môžeme povrchové napätie ovplyvniť je pridanie surfaktantu do roztoku [2].



Obr. 2.3: A) Rozloženie molekúl rozpúšťadla v reťazcoch polyméru. B) Zhluky vzniknuté kvôli nízkej viskozite prekursoru [9].

Vodivosť

Kvôli odpudzovaniu nábojov na povrchu roztoku dochádza k jeho natahovaniu, a teda k samotnej tvorbe vlákien. Čím je vodivosť tohto roztoku vyššia, tým viac náboja je možné naň previesť. Ak je vlákno dostatočne natahované, nebudú na ňom vznikať guľôčky. Zvýšenie vodivosti je možné pomocou pridania rôznych iónov ako napríklad NaCl alebo iné elektrolyty [2]. Takýto nárast v prenesenom náboji spôsobuje tvorbu hladších vlákien s menším priemerom [11].

2.2.2 Nastavenia procesu

Napätie a dávkovanie

Kľúčovým parametrom procesu je nastavenie správnej hodnoty napätia. Zapnutím elektrického zdroja sa iniciuje vonkajšie elektrické pole, ktoré po prekonaní povrchového napätia na prekuzore započne proces electrospiningu. Aby sa správne vytvoril Taylorov kužeľ a nedochádzalo k nesúvislému spinovaniu, či tvorbe hrudiek na konci kapiláry emitoru, musí byť dávkovanie prekursoru konštantné, s konštantným tlakom

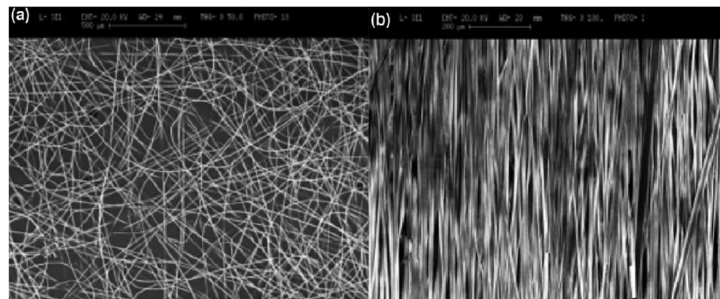
a rýchlosťou. Pri správnej kombinácii týchto dvoch parametrov vieme zvyšovaním napätia zvyšovať silu elektrického poľa, tým pádom roztok viac natahovať a tvoriť tak vlákna s oveľa menším priemerom [2].

Tvar elektród

Tvarom emitoru i kolektoru môžeme tak isto výrazne ovplyvniť charakter vzniknutého vlákna. Čo sa emitoru týka, najčastejšie využívaný tvar je klasická ihla či kapilára, no existujú aj iné možnosti ako napríklad koaxiálna ihla obsahujúca 2 kapiláry, z ktorých každá obsahuje iný prekurzor. Takto vytvorené vlákna nazývame core - shell fibers, pretože sa skladajú z vnútornej časti tzv. jadra a vonkajšej tzv. plášťa [12].

Kolektor ovplyvňuje najmä to, aké usporiadanie budú mať vlákna po nanosení. Pri plošnom kolektore majú nanosené vlákna neusporiadanú štruktúru. Pri otáčavom kolektore valcovitého tvaru majú štruktúru usporiadanú v jednom smere. Tomu napomáha aj nastavenie s vyššími otáčkami.

Na proces však nemá vplyv len tvar emitoru a kolektoru ale aj ich vzdialenosť. Všeobecne platí, že čím budú od seba ďalej, tým väčší čas je poskytnutý vláknu na samoorganizáciu jeho molekúl. Výnimkou je nastavenie procesu nazývané Near - field electrospinning, v ktorom je využívaný kolektor s pevnou sondou a malá vzdialenosť medzi oboma elektródami, čím je možné vytvoriť z vlákien konkrétne vzory [13].



Obr. 2.4: Vlákna s usporiadanou a neusporiadanou štruktúrou [9].

Teplota prekurzoru

Teplota spinovaného roztoku má vplyv ako na vyparovanie rozpúšťadla počas letu, tak aj na znižovanie celkovej viskozity polymérneho roztoku. Vďaka nižšej viskozite má Coulombova sila možnosť viac napínať daný materiál, a tvoria sa tak opäť vlákna s menším priemerom [2].

2.2.3 Podmienky prostredia

Vlhkosť

Vlhkosť ovplyvňuje najmä pórovitosť vlákien. Pri nižšej vlhkosti, niektoré štúdie uvádzajú do 50%, sú vlákna relatívne hladké a ako vlhkosť narastá, narastá aj počet a veľkosť ich pórov [9].

Tlak a zloženie atmosféry

Rôzne plyny majú rôzne správanie v prítomnosti elektrického poľa, a preto ich rôzne zastúpenie v atmosfére bude mať významný vplyv na proces zvlákňovania. Napríklad, pokiaľ sa používa plyn s vysokým priernym napätím, vytvárajú sa vlákna s 2-krát takým priemerom ako pri použití vzduchu a rovnakých ostatných parametrov. Dôležitá je tiež schopnosť vzduchu odvádzať elektrický náboj z povrchu vlákien. Ak sa tento náboj vzduchom odvádza, redukujú sa tak odpudivé sily a nanášaná matrica je kompaktniešia.

2.2.4 Vplyv parametrov na β -fázu PVDF nanovlákná

Vlastnosti roztoku

Molekulová hmotnosť PVDF ovplyvňuje viskozitu roztoku výraznejšie ako jeho koncentrácia. Používané hodnoty sú 275 000 a 534 000 $g.mol^{-1}$. Roztoky s nízkou molekulárnou hmotnosťou majú nižší obsah β -fáz ako roztoky s uvedenou hodnotou. Pri prekročení hranice môže roztok zablokovať hrot ihly. Použitím ihly so širším hrotom budú širšie aj výsledné nanovlákná. Čo sa týka koncentrácie, zvyčajne sa používa v rozmedzí 10-20% hmotnosti. Koncentrácia sa môže zvyšovať až po kritickú hodnotu, pri ktorej vznikajú nanovláknenné štruktúry s maximálnou hodnotou β -fáz. Po prekročení dochádza k ťažšiemu natahovaniu v dôsledku robustnejšieho zapletenia makromolekulárnych reťazcov, a tak obsah β -fáz opätovne klesá [20].

Čo sa týka zloženia roztoku, k PVDF sa najčastejšie pridávajú polárne rozpúšťadlá ako dimetylacetamid, dimetylsulfoxid, dimetylformamid alebo binárna zmes týchto rozpúšťadiel s acetónom. Pridanie malého množstva acetónu prispieva k vyparovaniu rozpúšťadla a zvýšeniu obsahu β -fáz, ale príliš veľa acetónu spôsobuje pravý opak. Prchavosť rozpúšťadla súvisí s tlakom pár. Tlak pár acetónu je výraznejší ako u DMF alebo DMA, čo spôsobuje, že prchavosť acetónu je oveľa väčšia. Výrazne nižšie ako u niekoľkých iných rozpúšťadiel je aj povrchové napätie acetónu. Preto môže acetón výrazne znížiť povrchové napätie zmiešaného rozpúšťadla, čo je prospešné na zníženie tvorby guľôčok. Preto sa β -fáza zvyšuje s pridaním prchavého rozpúšťadla [20].

Parametre procesu

So zvyšujúcim sa napätím pri procese spinovania klesá stredný priemer vlákna na kritickú hodnotu v dôsledku zvýšených elektrostatických síl roztoku polyméru a ťahového napätia až dovedy, kým sa nepretrhne. Preto je stanovenie optimálnej hodnoty napätia na tvorbu Taylorovho kužela relatívne obtiažna záležitosť .

Natahovanie prúdu polyméru orientuje dipóly molekulových reťazcov PVDF, čo umožňuje zmenu kryštalickej fázy α na β . Zvýšenie aplikovaného napätia môže produkovať vyššiu hustotu náboja na povrchu dýzy, čím sa zvýši rýchlosť prúdenia a zväčší sa sila predĺženia. Preto sa konečný priemer nanovlákná znižuje.

Napriek tomu, po prekročení špecifickej hodnoty aplikovaného napätia obsah β -fázy rovnako ako kryštalinita PVDF klesá. Tento jav súvisí so skrátením doby letu, ktorá znemožňuje reorganizáciu makromolekulárnych polymérnych reťazcov. Obsah β -fázy sa teda zvyšuje len dovedy, kým sa nedosiahne optimálne napätie elektrostatického zvlákňovania [20].

Rýchlosť prietoku polymérneho roztoku má rovnako výrazný vplyv na tvorbu Taylorovho kužela a výslednú morfológiu vlákien ako aj na stupeň kryštalinity a β -fázu výsledného nanovlákná. Zvýšenie prietoku má za následok zväčšenie priemeru vlákna v dôsledku zníženia natiahnutia pri opúšťaní hrotu. Okrem toho vyvoláva aj hromadenie vlákien na kolektore s prítomnosťou rozpúšťadla, čo obmedzuje proces kryštalizácie. Nízky prietok vedie k vyššej tvorbe β fázy v dôsledku vyššieho natiahnutia prúdu [20].

V porovnaní so statickým kolektorom poskytuje ten rotačný počas procesu okrem Coulombových síl dodatočnú napínaciu silu na zarovnanie molekulárnych reťazcov a napínanie získaných PVDF nanovláknien s ďalším zvýšením obsahu β -fázy [20].

Vplyv prostredia

Pri aplikácii vysokej vlhkosti v oblasti hrotu sa obsah β -fázy výrazne zvyšuje. Na získanie vysokého obsahu β -fázy sa teda vo všeobecnosti vlákna lepšie spinujú v prostredí s vyššou vlhkosťou ako s nižšou [20].

Zvýšením pracovnej teploty sa zvyšuje rýchlosť odparovania rozpúšťadla a znižuje sa povrchové napätie a viskozita roztoku. Najoptimálnejšia pracovná teplota je približne 20°C a so zvyšujúcou sa teplotou sa obsah β -fázy znižuje. Proces spinovania teda bežne prebieha pri izbovej teplote [20].

3 Piezoelektrické javy a materiály

3.1 Elektrické vlastnosti materiálov

Za normálnych okolností sú všetky makroskopické materiály takmer elektricky neutrálné. Rozloženie kladných a záporných nábojov, ktoré sa v materiály nachádzajú ale nemusí byť vždy symetrické. Dipólový moment je vektorová veličina, ktorá charakterizuje rozloženie elektrického náboja v elektroneutralnej molekule. Ak sa súčet dôb nabíjajúcich časov v materiáli nerovná nule, materiál obsahuje dipólový moment. Keď je dipólový moment vzťahnutý na jednotku objemu, je definovaný ako dielektrická polarizácia.

Ak sa dipólový moment zmení účinkom aplikovaných teplotných zmien, preukazujú dané materiály pyroelektrické vlastnosti. Znamená to, že sú schopné generovať dočasné napätie pri zahrievaní či ochladzovaní. Pyroelektrický efekt prevádza teplotné zmeny v čase na elektrický potenciál [18].

Pomocou aplikácie elektrického poľa môžeme charakterizovať feroelektrické vlastnosti materiálu. Takéto materiály sa vyznačujú spontánnou polarizáciou aj v neprítomnosti elektrického poľa, avšak v jeho prítomnosti je možné ju zmeniť alebo zvrátiť. Väčšina dnešných technologických využití piezoelektriny je založená na feroelektrických materiáloch. Hlavným dôvodom je, že v týchto materiáloch je prítomný silný piezoelektrický efekt, a tak vieme dosiahnuť účinnej elektromechanickej transformácie energie a signálov [18].

Pokiaľ na materiál vyvíjame mechanický tlak a tým na jeho povrchu vzniká náboj, hovoríme o vlastnostiach piezoelektrických.

3.1.1 Piezoelektrina

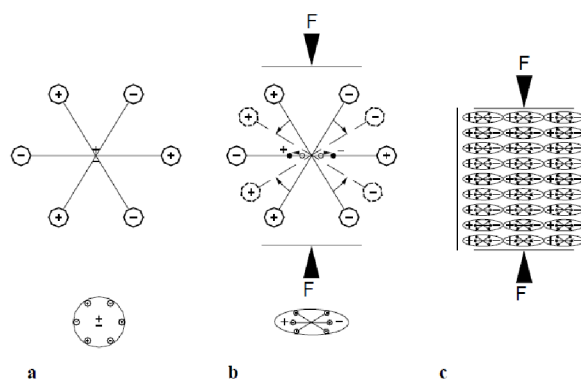
Pojem piezoelektrina bol prvýkrát uvedený v roku 1881 a znamená doslova stlačenie elektriny, kde piezo je predpona gréckeho pôvodu znamenajúca stlačiť. Piezoelektrina je vlastnosťou mnohých nesymetrických keramických či polymérnych materiálov a ďalších biologických systémov [24].

Každý kryštalický materiál sa skladá z tzv. jednotkovej bunky. Táto bunka tvorí najmenší celok kryštálu, ktorý obsahuje všetky prítomné druhy atómov a ich konfigurácií. V podstate ide o istú kryštalovú molekulu. Atómy v kryštalickej mriežke sú zväčša pozitívne a negatívne elektricky nabité a ich nábojové stredy sa pre oba druhy nábojov prekrývajú. Keď dôjde vplyvom mechanickej deformácie alebo aplikáciou elektrického poľa k relatívnemu posunu nábojov a ich stredov, v kryštáli dochádza k dielektrickej polarizácii [22].

3.1.2 Piezoelektrický jav

V nedeformovanom kryštáli je rozmiestnenie kladného a záporného náboja symetrické a náboj na povrchu kryštálu je nulový. Pôsobením tlaku alebo elektrického poľa sa ióny v kryštalickej mriežke posunú tak, že elektrické ťažiská kladných a záporných iónov sa od seba oddelia a náboj sa objaví na povrchu kryštálu. Na určitých plochách v kryštáli tak vzniká elektrický náboj, ktorý vyvolá vnútorné elektrické pole.

Existujú dve možnosti vzniku piezoelektrického javu. Jednou je mechanická deformácia kryštálu, kedy sa pri zmene elektrického dipólu indukuje v kryštáli napätie. Takýto jav nazývame priamy. Nepriamy piezoelektrický jav vzniká pri deformácii po aplikácii elektrického napätia.



Obr. 3.1: Jednoduchý model priameho piezoelektrického javu [22].

Na obr. 3.1 je naznačený jednoduchý model popisujúci piezoelektrický jav v kryštalickom materiáli. časť **a** predstavuje nenarušené rozloženie elektrického náboja. Časť **b** to, čo sa s nábojom stane po jeho vonkajšej deformácii a časť **c** zobrazuje polarizačný efekt na povrchu materiálu.

3.2 Piezoelektrické materiály

Piezoelektrické materiály sú jedny z najfascinujúcejších inteligentných materiálov. Tieto materiály predstavujú jedny z technologických zázrakov 20. storočia a ich vývoj je veľmi rozšírený aj v 21. [19]. Pojem inteligentné materiály všeobecne zahŕňa materiály so schopnosťou meniť jednu alebo viacero svojich vlastností v závislosti na vonkajšom impulze. Oproti iným inteligentným materiálom majú piezoelektrické materiály výhodu v relatívne rýchlej elektromechanickej odozve, nízkym energetickým nárokom a vysokým generovaným silám [24]. Ako už bolo spomínané, jedná sa o schopnosť materiálu premeniť svoju vnútornú elastickú energiu na dielektrickú pri aplikovanom vonkajšom zaťažení [20].

Tab. 3.1: Porovnanie vlastností konvenčného PVDF polyméru a keramického materiálu [24].

Materiál	d_{31}	g_{31}	Výrazné vlastnosti
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	28	240	flexibilita, ľahkosť, malá akustická a mechanická impedancia
Lead Zirconium Titanate (PZT)	175	11	krehký, ťažký, toxický

Ako je vidieť v tab. 3.1, piezoelektrické vlastnosti polymérov vyplňajú medzery, ktoré majú anorganické materiály ako keramické materiály či monokryštály. S nižšou piezoelektrickou deformačnou konštantou d_{31} a vyššou piezoelektrickou konštantou napätia g_{31} sú polyméry vhodnejšou alternatívou pre použitie ako senzory než keramické materiály. Piezoelektrické polymérne snímače majú výhodu v možnostiach spracovania spracúvania. Sú flexibilnejšie a ľahšie, a tak môžu byť pretvorené na široké spektrum komplexných tvarov. Vykazujú vysokú pevnosť a odolnosť voči nárazu. Medzi ďalšie významné vlastnosti patrí malá dielektrická konštanta, nízka elastická tuhosť a malá hustota. Vďaka tomu majú tieto polyméry vysokú napäťovú citlivosť, čo je výborná vlastnosť pre senzory a malú akustickú a mechanickú impedanciu [24].

3.2.1 Štruktúra piezoelektrických polymérov

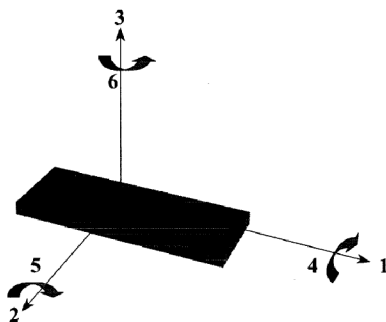
Piezoelektrické mechanizmy prebiehajú ako v semikryštalických tak aj v amorfných polyméroch. Je medzi nimi niekoľko výrazných rozdielov ale vzhľadom na morfológiu sú to 4 kritické prvky, ktoré ich odlišujú. Stála prítomnosť molekulového dipólu, schopnosť materiálu tieto dipóly orientovať alebo zrovnať, schopnosť zotrvať v danej konformácii dipólov a schopnosť materiálu vydržať veľké napätie a mechanický tlak.

Semikryštalické polyméry

Keďže táto práca pojednáva o PVDF polyméroch, ktoré patria do skupiny semikryštalických polymérov, piezoelektrická charakterizácia sa bude venovať im. Ich morfológia pozostáva z kryštálov dispergovaných v amorfných oblastiach. Na to, aby boli semikryštalické polyméry piezoelektrické, musia mať polárnu kryštalickú fázu. Väčšina semikryštalických polymérov má niekoľko polymorfných fáz, z ktorých niektoré môžu byť polárne. Bolo dokázané, že na vyvolanie takejto kryštalickej polárnej fázy je efektívne použiť mechanický tlak, termálne pôsobenie alebo vysoké napätie.

Piezoelektrické konštitutívne vzťahy

Elektromechanické správanie piezoelektrických materiálov je možné popísať niekoľkými parametrami. Keďže sú ale tieto materiály anizotropné, je nevyhnutné si na začiatok definovať súradnicovú sústavu tzv. smery tenzorov, ku ktorým budú vzťahnuté.



Obr. 3.2: Smery tenzorov na definíciu konštitučných vzťahov [24].

V danej sústave indexy 1,2 a 3 reprezentujú smery osí, kde index 1 udáva smer nťahovania a index 3 udáva smer polarizácie. Indexy 4,5 a reprezentujú tzv. šmykové roviny okolo týchto osí. Význam týchto indexov bude použitý pri vysvetlení piezoelektrických parametrov.

Piezoelektrina je daná vzájomnými vzťahmi napätia X , deformácie S , dielektrických premenných, hustoty elektrického náboja D a elektrického poľa E . Kombináciou týchto premenných sme schopný definovať piezoelektrickú konštantu deformácie d , elastickú materiálovú konštantu s , dielektrickú konštantu (permitivitu) ε a ďalej aj piezoelektrickú konštantu napätia g , konštantu napätia e a konštantu deformácie h . Prehľad ich vzťahov, kde prvá definícia je pre priamy a druhá pre nepriamy piezoelektrický jav sa nachádza v tabulke 3.2.1:

Tab. 3.2: Vzťahy medzi piezoelektrickými parametrami [24].

Rovnica	Jednotky
$d = (dD/dX)E = (dS/dE)X$	[C/N alebo m/V]
$e = (dD/dS)E = -(dX/dE)S$	[C/m alebo N/Vm]
$g = (dE/dX)D = (dS/dD)X$	[Vm/N alebo m ² /C]
$h = (dE/dS)D = -(dX/dD)S$	[V/m alebo N/C]

Piezoelektrické parametre sú vzájomne prepojené prostredníctvom elektrických a mechanických vlastností materiálu. Intenzita elektrického poľa E a hustota elektrického náboja D sú prepojené cez dielektrickú konštantu ε , pričom zohľadňujú aj ε

vo vákuu, zatiaľ čo napätie X a deformácia S sú prepojené cez elastickú materiálovú konštantu s .

$$d_{ij} = \varepsilon_0 \varepsilon g_{ij} \quad (3.1)$$

$$e_{ij} = s_{ij} d_{ij} \quad (3.2)$$

Polarizácia P materiálu je definovaná ako miera stupňa piezoelektriny v materiály. Môže byť zmenená pomocou aplikovaného napätia X alebo deformácie S . Medzi touto zmenou a piezoelektrickými konštantami existuje lineárna závislosť v podobe vzťahov:

$$\Delta P_i = d_{ij} X_j \quad (3.3)$$

$$\Delta P_i = g_{ij} S_j \quad (3.4)$$

Elektrická odozva piezoelektrického materiálu sa mení vzhľadom na smer aplikovaného napätia. Pri koeficiente d sa podľa indexov definuje smer pôsobenia. Smer pôsobenia impulzu v indexe i , definuje smer pôsobenia elektrického poľa pri priamom piezoelektrickom jave alebo smer posunu náboja pri nepriamom, a v indexe j smer pôsobenia odozvy, teda smer mechanickej deformácie alebo vzniknutého napätia. Matica pre daný piezoelektrický koeficient je daná ako:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Koeficienty d_{31} , d_{32} a d_{33} sú piezoelektrické koeficienty deformácie podľa smeru 1, 2 a 3 danými obr. 3.2. V smeroch 1 a 2 sú koeficienty d_{24} a d_{15} koeficientmi piezoelektrického strihového napätia. Ich veľkosť je však malá, až zanedbateľná [4].

Koeficienty d sú založené na hustote elektrického povrchového náboja (C/m^2), ktorý je vystavený mechanickej namáhaniu veľkosti $1 N/m^2$. Zohľadňujeme tiež ťahové napätia T1, T2 a T3 a šmyk napätia T4, T5 a T6 v smeroch 1,2 a 3 v tomto poradí. Celkový náboj na povrchu Q teda dostaneme pomocou rovnice:

$$Q = (d_{31}T1 + d_{32}T2 + d_{33}T3)A \quad (3.6)$$

Celkový piezoelektrický výstup PVDF závisí na smere aplikovaného vonkajšieho zaťaženia. Ak uvažujeme napätie pôsobiace v smere 3, prvok má hrúbku: $Q = d_{33}T3$. Ak je materiál vystavený rovnakému namáhaniu vo všetkých 3 smeroch, mal by sa

použit hydrostatický piezoelektrický koeficient d_h , ktorý sa rovná súčtu d_{31} , d_{32} , d_{33} [4].

Významným koeficientom je taktiež napäťový piezoelektrický koeficient g , pri ktorom sa taktiež určujú najmä koeficienty g_{33} , g_{31} a g_{15} [24].

Koeficient elektromechanickej väzby k_{ij} zase reprezentuje prevod elektrickej energie na mechanickú a naopak vo vzťahoch:

$$k^2 = \frac{\text{elektrická energia premenená na mechanickú}}{\text{vstupná elektrická energia}} \quad (3.7)$$

$$k^2 = \frac{\text{mechanická energia premenená na elektrickú}}{\text{vstupná mechanická energia}} \quad (3.8)$$

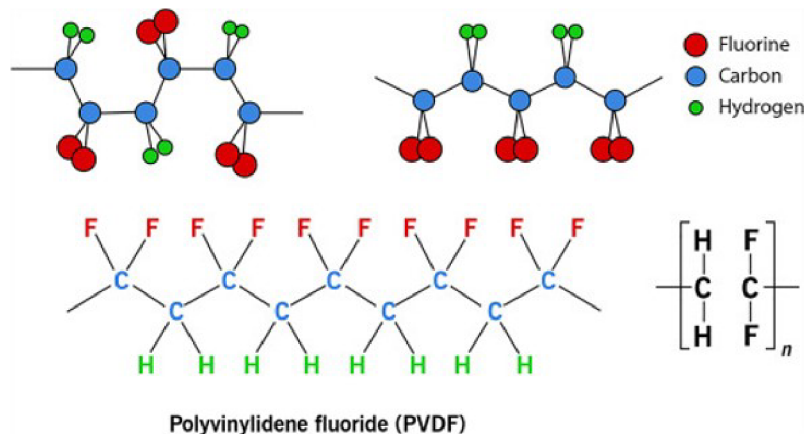
3.3 PVDF piezoelektrické polyméry

Záujem o elektrické vlastnosti PVDF započal v roku 1969, kedy bolo preukázané, že veľmi tenké filmy, ktoré boli polarizované mali veľký piezoelektrický koeficient $pC N^{-1}$. Táto hodnota bola až 10-krát väčšia ako u iných polymérov [24].

PVDF je za určitých podmienok polárna zlúčenina. Jeho polarizovateľnosť je spôsobená priestorovo symetrickým uložením vodíkových a fluórových atómov pozdĺž polymérneho reťazca, pričom fluór je vysoko elektronegatívny prvok. Vďaka tomu má zlúčenina PVDF elektromechanickú odozvu pri rôznych impulzoch, dobrú rozpustnosť, dielektrické vlastnosti a vysokú dielektrickú konštantu.

Amorfnú fázu má PVDF hlboko pod izbovou teplotou (-35°C), a preto je pri izbovej teplote materiál dostatočne flexibilný a ľahko sa formuje. PVDF je typicky z 50-60% kryštalický a v závislosti na kryštalickej konformácii vykazuje päť rôznych molekulárnych morfológií označených ako α , β , γ , δ a ϵ . Najstabilnejšou fázou je α , ktorá ale nie polárna. Môže byť premenená na polárnu β fázou mechanickým nafahovaním pri zvýšenej teplote alebo na polárnu δ fázou otáčaním osy molekulárneho reťazca za pomoci silného elektrického poľa [24]. Polárna kryštalická štruktúra je tá, ktorá definuje elektroaktívne vlastnosti materiálu. Základnou kryštalickou fázou s vynikajúcimi piezo a feroelektrickými vlastnosťami je β usporiadanie, v ktorom sa strieda tzv. „trans-gauche-trans-gauche“ inak „TG TG“ usporiadanie vonkajších uhlíkov, čo znamená že sú striedavo usporiadané naproti a prilahle k sebe navzájom [5]. Všetky dipólové momenty v takejto molekule majú rovnaký smer, a PVDF tak vykazuje najvyššie piezoelektrické odozvy [4].

Predpokladá sa, že stabilita polarizácia PVDF má súvis nie len s jeho teplotou, pri ktorej sa topia kryštály PVDF, ale aj s Coulombovými interakciami medzi voľnými a uchytenými nábojmi a orientáciou dipólov v kryštály [24].



Obr. 3.3: Vľavo α a vpravo β štruktúra PVDF [6].

3.3.1 Nanovláknenné piezoelektrické PVDF polyméry

Atraktívnou možnosťou aplikácie PVDF polymérov je ich príprava vo forme nanovláknien. Ukázalo sa, že transformácia takýchto makromolekúl na nano-úroveň zlepšuje ich piezoelektrické vlastnosti, a to následkom úpravy chemickej štruktúry na molekulárnej úrovni [27]. Polyméry produkované vo forme nanovláknien sú taktiež jednoducho spracovateľné pri nízkej teplote a za relatívne malé procesné náklady [26].

Najčastejšie sa nanoštruktúrne polyméry syntetizujú 3 spôsobmi. Infiltráciou s pomocou šablóny s použitím poréznej matrice alebo membrány, nanoimprintingom pomocou formy alebo metódou elektrostatického zvlákňovania [26]. Všetky tieto metódy vychádzajú z PVDF vo forme granúl a používajú sa buď pri teplote topenia (približne 250 °C) alebo rozpustené v organickom rozpúšťadle. Typicky v zmesi dimetylformidu a acetónu.

4 Laboratórne spracovanie PVDF materiálu

Táto časť práce sa venuje postupu a detailom prípravy jednotlivých vzoriek PVDF matric. Vyrobených bolo niekoľko vzoriek s odchýlkami v konkrétnych parametroch výroby, na ktorých je demonštrovaný vplyv daných rozdielov na morfológický, a najmä na elektrický charakter vlákna. Očíslovanie jednotlivých vzoriek je odvodené od poradového čísla, ktoré im bolo po výrobe pridelené v laboratóriu. Pre zachovanie prehľadu sú v práci uvádzané pod rovnakým názvom bez špecifického významu.

4.1 Zvlákňovanie PVDF polymérov

Podstatnou výhodou výroby PVDF nanovláknien metódou elektrostatického zvlákňovania je, že bez špecifickej snahy dokáže prítomné silné mechanické napínanie a elektrické pólovanie orientovať dipóly kryštálu v makromolekule PVDF. V prípade tohto polyméru sa nepolárna fáza α , ktorá má náhodnú orientáciu dipólov transformuje na polárnu β -fázu. To vedie k vzniku polárneho a orientovaného nanovláknia.

4.1.1 Výroba prekurzoru

Prekurzor na zvlákňovanie je pripravený v rovnakom laboratóriu, v akom sa vykonáva samotné spinovanie. Je potrebné pripraviť ho v dostatočnom časovom predstihu, a to aspoň 24 hodín pred spinovaním. Roztok musí byť zahriaty na požadovanú teplotu, v prípade PVDF v rozsahu (80-100) °C, a dôkladne premiešaný pomocou magnetického miešadla.



Obr. 4.1: Prístroj Heidolph Hei-Standard s ohrievačom a magnetickým miešadlom.

Základ roztoku tvorí PVDF vo forme granúl, ktoré je vždy potrebné rozpúšťať minimálne jeden až dva dni. Pre vzorky s 20%-tnou koncentráciou PVDF boli použité rozpúšťadlá DMSO a DMF v kombinácii s acetónom. Do vzorky č. 31-17 bol pridaný surfaktant CAPSTONE v množstve 25 hm% za účelom zlepšenia povrchového napätia. Prehľad zloženia jednotlivých vzoriek je uvedený v tab. 4.1.

Tab. 4.1: Zloženia vyrobených vzoriek.

Číslo vzorky	Rozpúšťadlo	Pridané látky
33-13, 33-14, 33-16, 35-15	DMSO + acetón	-
31-17	DMSO + acetón	CAPST
40-01, 40-02	DMF + acetón	-

Ako ideálne sa ukázalo spinovanie roztoku hneď po vyňatí z prístroja na ohrev a miešanie, pretože jeho konzistencia je tak na zvlákňovanie najvhodnejšia. Je teda potrebné si pracovisko pripraviť ešte pred naplnením injekčnej striekačky. Znamená to umiestniť pripravený kolektor s alobalom, emitor s vybranou ihlou alebo ihlami do prístroja a predom nastaviť potrebné parametre. Následne sa naplní injekčná striekačka s pripojenou titánovou hadičkou a začne proces výroby. Na správny prívod prekursoru má vplyv nie je len priemer vybranej ihly ale aj priemer hadičky. Pri nízkej teplote môže byť prekursor tuhší a ťažšie sa pretláča oboma priemermi. Je tiež dôležité sledovať, či sa v hadičke nenachádza bublina vzduchu. Pri príchode bubliny na hrot ihly môže byť prerušený Taylorov kužeľ, a tak i samotné spinovanie. Môže dôjsť k striekaniu prekursoru, či naopak jeho hromadeniu a upchaniu hrotu ihly.

4.1.2 Spinovací proces

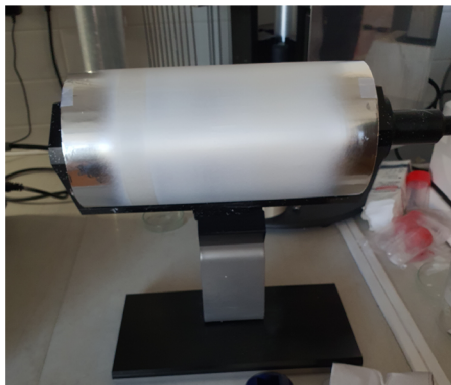
Keďže daný prístroj, viď obr. 4.2, ktorý som použila na zvlákňovanie nemá možnosť odizolovanej atmosféry, všetky vzorky boli spinované pri približne rovnakej teplote a vlhkosti v čistom vzduchu bez prímiesí. Väčšina parametrov spinovania bola nastavená ešte pred začiatkom výroby, no niektoré je vhodné regulovať aj počas nej. Kým sa spinovanie naplno rozbehne, pomáha pridávať otáčky kolektoru, napätie medzi kolektorom a emitorom a dávkovanie prekursoru do emitoru postupne tak, aby došlo k správne vzniku Taylorovho kužela a zachytávaniu vlákien priamo na kolektor, nie mimo neho. Pri zachytávaní vlákien mimo kolektoru dochádza k plýtvaniu materiálom a poškodeniu kvality výslednej vzorky. V takomto prípade je vhodné proces zvlákňovania na okamih prerušiť, odstrániť nahromadený materiál a mierne pootočiť emitor.



Obr. 4.2: Prístroj Contipro 4SPIN slúžiaci na elektrostatické zvlákňovanie.

Výsledné nanovláknko

Po vypršaní nastaveného času sa spinovanie samo ukončí. Z prístroja je vyňatý celý kolektor s navinutými vláknami. Vrstva alobalu, ktorá je využívaná ako nosič sa pomocou skalpelu oddelí aj s vláknami pripravenými na ďalšie skúmanie. U každej vzorky bolo viditeľné iné rozloženie vlákien. Niektoré boli rovnomerne rozložené na celej ploche alobalu, iné koncentrovanejšie na jednej alebo druhej strane, niekedy aj v strede. Takýto stav som sa ale snažila korigovať už počas zvlákňovania tak, že ak sa vlákna výrazne koncentrovali na jednom mieste, pootočila som emitrom. Nefungovalo to ale v každom prípade a tak vznikli vzorky, ktoré boli na celej svojej ploche rôznej hrúbky. Na vláknach tak boli zväčša viditeľné nerovnomerne rozmiestnené pruhy vždy v rôznom počte. Vplyv ich prítomnosti bude diskutovaný v kapitole o piezoelektrickej charakterizácii.



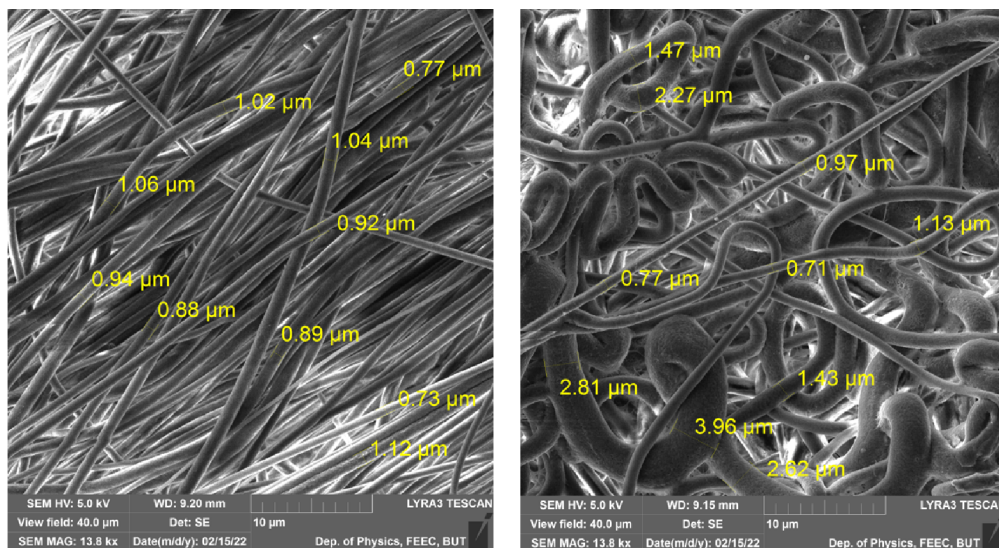
Obr. 4.3: Výsledný produkt: nanovláknenná matrica na valcovitom kolektore.

Číslo označenia SEM	33-16	33-14	31-17	35-15	33-13	40-01	40-02
Vlastnosti roztoku							
Koncentrácia	20% PVDF	20% PVDF	20% PVDF	20% PVDF	20% PVDF	20% PVDF	20% PVDF
Rozpúšťadlo	DMSO+AC	DMSO+AC	DMSO+AC	DMSO+AC	DMSO+AC	DMF+AC	DMF+AC
Prímes	-	-	capstone	-	-	-	-
Striekačka	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
Parametre procesu							
Dávkovanie	100 µl/min	110 µl/min	20 µl/min	40 µl/min	110 µl/min	35 µl/min	35 µl/min
Ihla	17G	17G	17G	17G	17G	17G	17G
Kolektor	valec+alobal	valec+alobal	valec+alobal	valec+alobal	valec+alobal	valec+alobal	valec+alobal
Emitor	6 ihiel	6 ihiel	1 ihla	1 ihla	6 ihiel	1 ihla	1 ihla
Vzdialenosť	20 cm	20 cm	20 cm	20 cm	20 cm	20 cm	20 cm
Čas spinovania	120 min	100 min	60 min	60 min	100 min	90 min	90 min
Napätie	50 kV	50 kV	50 kv	50 kV	50 kV	50 kV	20 kV
Otáčky	300	2000	2000	2000	600	2000	2000
Podmienky prostredia							
Teplota	24°C	24°C	24°C	23°C	22°C	24 °C	24°C
Vlhkosť	30%	30%	28%	28%	31%	28%	28%
Výsledné matrice							
Hrúbka matrice	170 µm	65 µm	10 µm	70 µm	80 µm	110 µm	100 µm
Dielektrická konštanta	1,42	1,32	2,12	1,88	3,09	8,06	1,80

V uvádzanej tab. 4.1.2 sa nachádza prehľad všetkých výrobných parametrov pre všetky vzorky. Keďže ako už bolo spomínané prístroj nemal možnosť odizolovanej atmosféry boli podmienky prostredia pre všetky vzorky takmer identické. Vplyv ich minimálnych odchýlok teda nebude predmetom skúmania praktickej časti tejto práce. Práca sa tiež nezameriava na vplyv chemicko - molekulárnych vlastností materiálu. Nebola skúmaná molárna hmotnosť ani viskozita a koncentrácia bola pre všetky vzorky rovnaká. Na zvlákňovanie bol pri všetkých vzorkách použitý valcový kolektor, a nemenila sa ani jeho vzdialenosť od emitora. Posledným spoločným parametrom bol objem injekčnej striekačky pripojenej na emitor, pretože na výsledný charakter vzoriek nemá vplyv.

Zamerala som sa teda najmä na vplyv rozdielneho dávkovania prekursoru, otáčok kolektora a času spinovania. Čo sa morfológie hotových vlákien týka, rozdielne kombinácie dávkovania prekursoru a veľkosti otáčok spôsobili rôznu orientáciu vlákien v matrici. Vzorka 35-15 bola spinovaná pri malom dávkovaní a vysokom napätí a jej vlákna sú orientované v jednom smere. Naopak vzorka č. 33-16 pri väčšom dávkovaní a veľmi malých otáčkach. Na obr. 4.4 je vidieť, že vlákna tejto vzorky sú veľmi odlišné a orientované nesymetricky do rôznych smerov.

Čas zvlákňovania a rôzny počet ihiel emitora mali vplyv najmä na hrúbku výslednej vzorky. To znamená vznik vlákien s rôznym priemerom, hustotou a teda aj celkovou hrúbkou matrice. Vzorka č. 35-15 bola spinovaná len 60 minút s emitorom z jednej ihly a jej výsledná hrúbka bola 70 μm a vzorka 33-16 až 120 minút so šiestimi ihlami. Výsledná hrúbka matrice tejto vzorky bola až 170 μm .



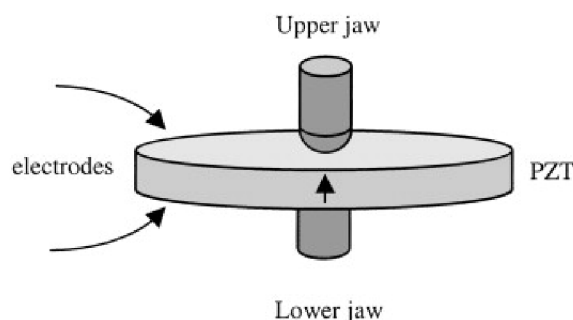
Obr. 4.4: Vzorky 35-15 a 33-16 zobrazené pod elektrónovým mikroskopom.

4.2 Elektrická charakterizácia PVDF materiálov

Okrem viditeľných morfológických zmien sa zmena výrobných parametrov prejavila aj na elektrických vlastnostiach spinovaných matric, ktorých skúmanie je predmetom tejto kapitoly.

4.2.1 Meranie na prístroji PIEZO d_{33} METER

Na meranie piezoelektrických vlastností sa d_{33} meter používa relatívne bežne. Vzorka je umiestnená medzi dvomi kovovými svorkami a je vystavená mechanickému zaťaženiu. Následne sa analyzuje elektrický náboj zaznamenaný na elektródach. Aj keď je tento spôsob testovania veľmi efektívny, hranice mechanického zaťaženia nie sú zvyčajne dostatočne definované. Problémom je najmä nesúlad medzi veľkosťou, resp. plochou svoriek a plochou vzorky, a tiež ich rôznou geometriou [28]. To môže spôsobiť nenávratné mechanické poškodenie vzorky alebo až jej prepichnutie.



Obr. 4.5: Geometria vzorky vo svorkách d_{33} metra [28].

Meraná d_{33} konštanta, iným názvom piezoelektrický modul alebo nábojová konštanta kvantifikuje zmenu objemu materiálu pri aplikácii elektrického napätia alebo v prípade merania pomocou daného prístroja polarizáciu, pri aplikácii deformačného tlaku. Jednotkou konštanty je pC/N.

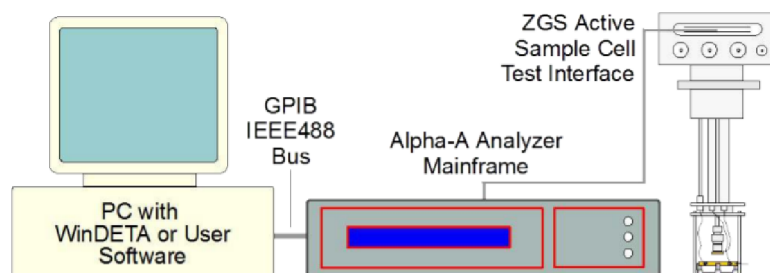
Pri meraní vzoriek v tejto práci bol prístroj použitý len na určenie prítomnosti piezoelektrických vlastností. Vďaka nameraniu hodnoty nábojovej konštanty u vyrobenej vzorky je možné potvrdiť ich prítomnosť. Hodnota konštanty sa na rôznych miestach matrice ale líšila, a tak nebolo možné určiť jej presnú hodnotu pre jednotlivé vzorky. Pre vyššie uvedené technické ťažkosti postihujúce použitý prístroj nie je taktiež možné nameranú hodnotu považovať za relevantnú, a teda nebude v tejto práci uvádzaná.



Obr. 4.6: Prístroj PIEZO d33 meter.

4.2.2 Meranie metódou impedančnej spektroskopie

Na meranie som použila prístroj od spoločnosti Novocontrol Technologies: Alpha-A High Performance Modular Measurement System, ktorý je schopný vysokovýkonného merania dielektrík, vodivostí, elektrochemických vlastností, impedancie a fázy zosilnenia v elektrickej frekvenčnej oblasti. Mainframe obsahuje analyzátor frekvenčnej odozvy so sínusovým generátorom a generátorom jednosmerného predpätia a dva vstupné kanály striedavého napätia. Po zapnutí mainframe automaticky rozpozná pripojené testovacie rozhranie a prispôbí mu funkčnosť systému.



Obr. 4.7: Zapojenie prístroja Alpha-A analyzer k počítaču so softvérom WinDETA a k samotnému držiaku a meradlu vzorky.

Vpravo na obr. 4.7 sa nachádza časť pre umiestnenie vzorky: Active Sample Cell Test Interface, konvertujúca prúd a napätie vzorky do dvoch napätových signálov poskytujúcich prístup k impedancii vzorky, ktorá sa prevádza na komplexnú vodivosť alebo v našom prípade permitivitu. Všetky funkcie systému sú ovládané sálovým počítačom Alpha-A prostredníctvom príkazov GPIB (General Purpose Interface Bus). Voliteľnú obsluhu vrátane vyhodnocovania, vizualizácie a exportu dát zabezpečuje softvér Novocontrol WinDETA/WinFIT.

4.3 Výsledky meraní

Na uvedenom prístroji Alpha-A boli vykonané všetky ďalej uvádzané merania. Na vzorku je privedené striedavé elektrické napätie s frekvenciou ($1 - 10^6$) Hz, ktoré ju polarizuje a snímanou výstupnou veličinou je elektrický prúd. Prístroj následne do počíta, aká impedancia spôsobuje pomery medzi napätím a prúdom. Získaná impedancia je komplexnou veličinou, ktorej reálnu zložku tvorí permitivita - dielektrická konštanta a imaginárnu dielektrické straty.

Význam merania daných veličín je snaha o aplikáciu metódy dielektrickej spektroskopie, ktorá spadá do podkategórie impedančnej spektroskopie. Je založená na interakcii vonkajšieho poľa (aplikovaného elektrického napätia) s elektrickým dipólom vo vzorke.

Dielektrická konštanta vyjadruje mieru polarizovateľnosti dielektrika, teda mieru jeho kvality. Čím je dielektrická konštanta materiálu vyššia, tým viac materiál v reakcii na aplikované elektrické napätie polarizuje a naväzuje väčšie množstvo náboja. V ideálnom prípade má byť hodnota konštanty čo najväčšia. Táto hodnota nie je konštantná, mení sa v závislosti od frekvencie aplikovaného elektrického poľa.

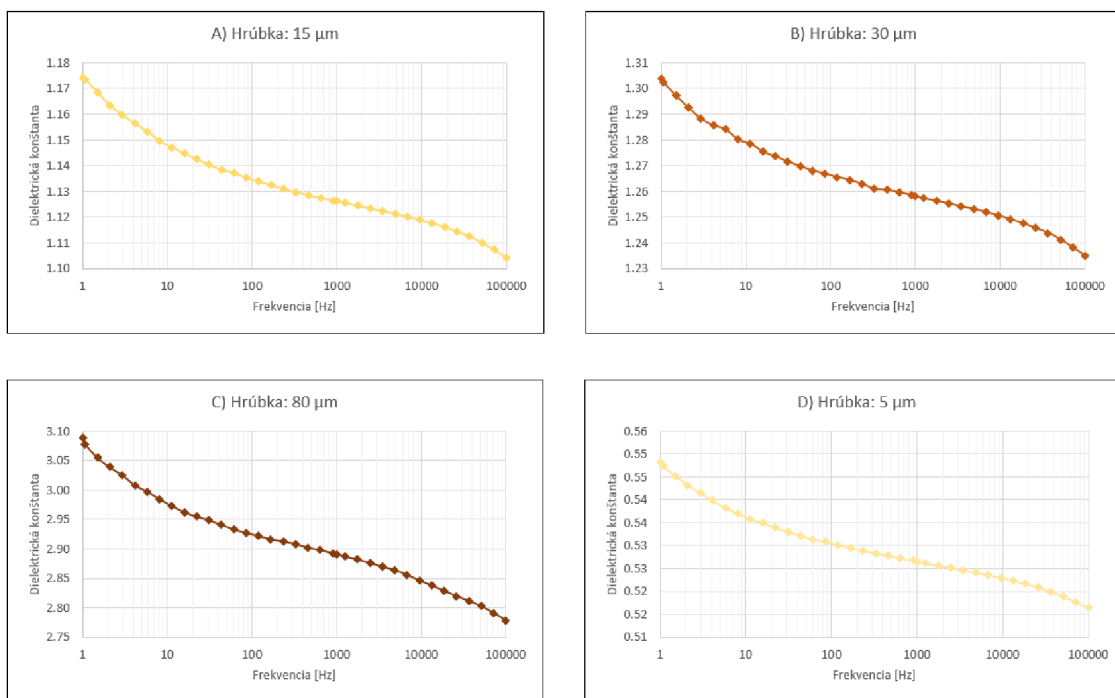
Imaginárnou zložkou sú dielektrické straty, ktoré hovoria o schopnosti materiálu spracovať polarizáciu a premieňať elektrickú energiu na teplo, ktorým sa dielektrikum ohrieva. Hodnota tejto veličiny by mala byť naopak čo najnižšia.

4.3.1 Skúmanie vplyvu rôznej hrúbky vzoriek

V prvom meraní bol skúmaný vplyv hrúbky matrice na veľkosť dielektrickej konštanty. Meraná bola vzorka č. 33-13, ktorej výrobné parametre sú uvedené v tab. 4.1.2. Vlákno, ktoré vzniklo pri týchto podmienkach bolo na celej ploche alobalu rôznej hrúbky od 5 až po 80 μm .

Zaradom som merala rôzne časti matrice od jedného okraja k druhému. V grafe 4.8 v časti A) je uvedený vývoj hodnôt dielektrickej konštanty s maximálnou hodnotou 1,17 pri hrúbke vlákna 15 μm . V časti B) je priebeh hodnôt pri hrúbke 30 μm s najvyššou hodnotou konštanty 1,3. V strednej časti matrice bola hrúbka relatívne veľká a to až 80 μm . Priebeh hodnôt pri tejto hrúbke je zobrazený v časti C). Pri najväčšej hrúbke dosahovala konštanta hodnotu až 3,09. Na jednom okraji matrice bola hrúbka len 5 μm a hodnota konštanty len 0,55, čo je veľmi malá hodnota.

Z porovnania maximálnej hodnoty dielektrických konštánt vrámci merania jednej vzorky je zrejmé, že hodnota konštanty je vyššia v častiach vzorky s väčšou hrúbkou. Táto hrúbka je daná rôznou hustotou vlákien, veľkosťou ich priemerov a spôsobom ich prepletenia. Dá sa teda konštatovať, že veľkosť dielektrickej konštanty ovplyvňujú tieto parametre vyrobených vzoriek.



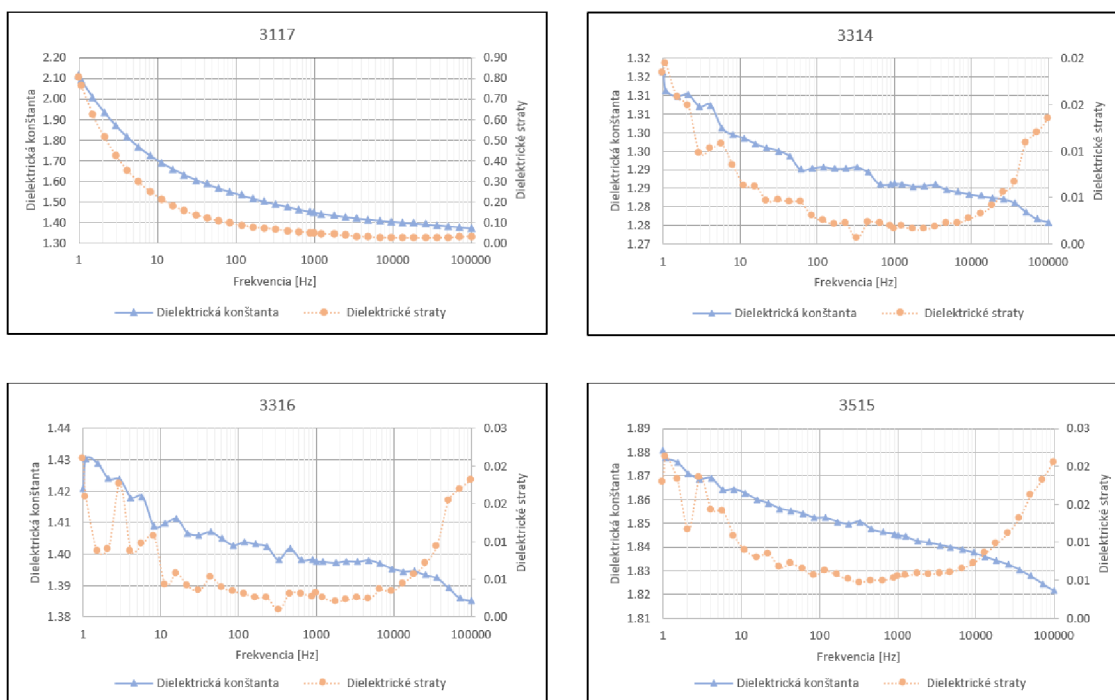
Obr. 4.8: A) Priebeh dielektrickej konštanty vzorky 33-13 pri hrúbke 15 μm. B) Priebeh dielektrickej konštanty vzorky 33-13 pri hrúbke 30 μm. C) Priebeh dielektrickej konštanty vzorky 33-13 pri hrúbke 80 μm. D) Priebeh dielektrickej konštanty vzorky 33-13 pri hrúbke 5 μm.

4.3.2 Skúmanie vplyvu dávkovania, otáčok a času spinovania

Vzorky v tab. 4.2 boli spinované s rovnakým zložením roztoku a veľmi podobnými parametrami prostredia uvedenými v tab. 4.1.2. Z výrobných parametrov prístroja sa líšili rýchlosťou dávkovania, počtom ihiel, veľkosťou otáčok a časom spinovania. Priebeh hodnôt dielektrických konštánt a strát je uvedený v grafe 4.9.

Tab. 4.2: Parametre vzoriek s rôznym časom spinovania, dávkovaním, otáčkami a počtom ihiel.

Vzorky	Hrúbka [μm]	Dávkovanie [μl/min]	Otáčky [min ⁻¹]	Čas [min]	Počet ihiel
33-16	170	100	300	120	6
33-14	65	110	2000	100	6
31-17	10	20	2000	60	1
35-15	70	40	2000	60	1



Obr. 4.9: Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát vzoriek 33-17, 33-14, 33-16 a 35-15 na frekvencii.

Vzorka č. 33-16

Vplyvom relatívne vysokej hodnoty dávkovania, nízkych otáčok, dlhého času spinovania a použitia šiestich ihliel má vzorka 33-16 pomerne veľkú hrúbku až 170 μm . Dielektrická konštant vzorky bola 1,42. I keď v predošlom meraní bola potvrdená súvislosť medzi hrúbkou matrice a veľkosťou dielektrickej konštanty je aj napriek veľkej hrúbke tejto vzorky hodnota konštanty oproti ostatným vzorkám pomerne malá. Pravdepodobne je to spôsobené vplyvom príliš vysokého dávkovania a nízkych otáčok, ktoré znižujú podiel β -fáz nedostatočným natahovaním polymérnych reťazcov pri zvlákňovaní.

Vzorka č. 33-14

Na výrobu vzorky 33-14 bol použitý rovnaký počet ihliel a podobné dávkovanie ako u predošlej vzorky. Kratší čas spinovania zrejme spôsobil menšiu hrúbku matrice a to 65 μm . Aj napriek tomu, že bola použitá oveľa vyššia hodnota otáčok ako pri vzorke 33-16, hodnota dielektrickej konštanty bola nižšia: 1,32. Z toho je možné vyvodit, že vplyv vysokého dávkovania má ešte výraznejší negatívny vplyv na podiel β -fázy vo výslednej vzorke.

Z grafov 4.9 je tiež vidieť, že vzorky 33-16 a 33-14 majú menej hladký priebeh hodnôt dielektrických konštánt i strát. To môže tiež naznačovať horšie piezoelektrické vlastnosti ako ďalšie 2 vzorky.

Vzorka č. 31-17

Pri výrobe vzorky 31-17 bola použitá veľmi nízka hodnota dávkovania, ktorá v kombinácii s vysokými otáčkami zrejme spôsobila veľký podiel β -fáz. Kratšia doba spinovania a použitie len jednej ihly spôsobili veľmi malú hrúbku výslednej matrice. Hodnota dielektrickej konštanty bola 2,12 a vzorka mala výborný hladký priebeh demonštrujúci závislosť dielektrickej konštanty aj strát na frekvencii viď v grafe 4.9. K lepšej hodnote dielektrickej konštanty a dobrému priebehu pravdepodobne prispela aj prímes capstonu.

Vzorka č. 35-15

Výrobné parametre vzorky č. 35-15 sa najviac približovali výrobným parametrom vzorky 31-17. O správnosti tohoto nastavenia svedčí aj vyššia hodnota dielektrickej konštanty: 1,88. Predpokladám, že aj v tejto vzorke sa nachádza väčší podiel β -fáz zásluhou vysokých otáčok a nízkej hodnoty dávkovania.

Z analýzy uvedených vzoriek je možné konštatovať, že vysoké dávkovanie má na podiel β -fáz, a tým na aj na veľkosť dielektrickej konštanty najväčší vplyv. Ďalej je to jeho vhodná kombinácia s vysokou hodnotou otáčok. Čas zvlákňovania a počet použitých ihiel majú zase vplyv na výslednú hrúbku vzorky. Čo sa týka hrúbky vzorky dá sa predpokladať, že jej veľkosť je relevantná len vrámci merania jednej vzorky s konštantnými parametrami na rôznych miestach, nie medzi rôznymi vzorkami s odlišnými parametrami výroby.

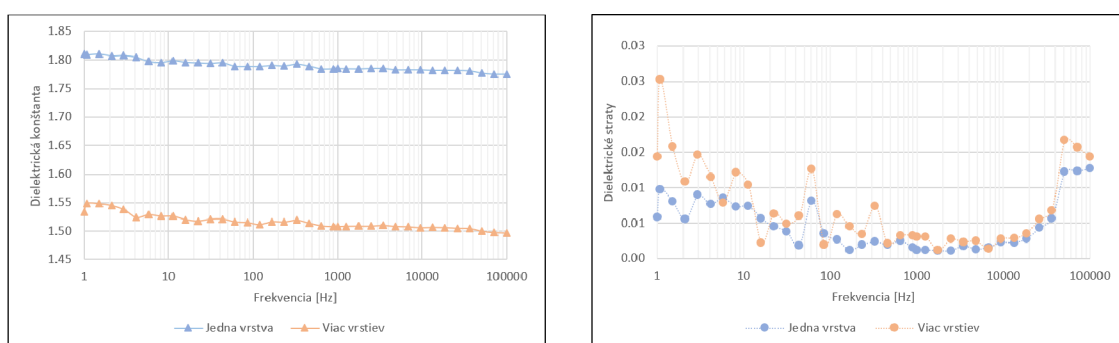
Priebehy v uvedenom grafe tiež dokazujú závislosť dielektrickej konštanty ϵ na frekvencii. Dielektrická konštantka klesá smerom k vyšším hodnotám frekvencie. Najlepšie to demonštruje krivka vzorky 31-17. Pri meraní v závislosti na frekvencii je sledované aj to, ako rýchlo materiál sleduje zmeny elektrického náboja. V grafe je viditeľné, ako klesanie prebieha smerom k hodnote 1, čo je hodnota dielektrickej konštanty pre vzduch.

4.3.3 Skúmanie vplyvu povrchovej modifikácie vzoriek

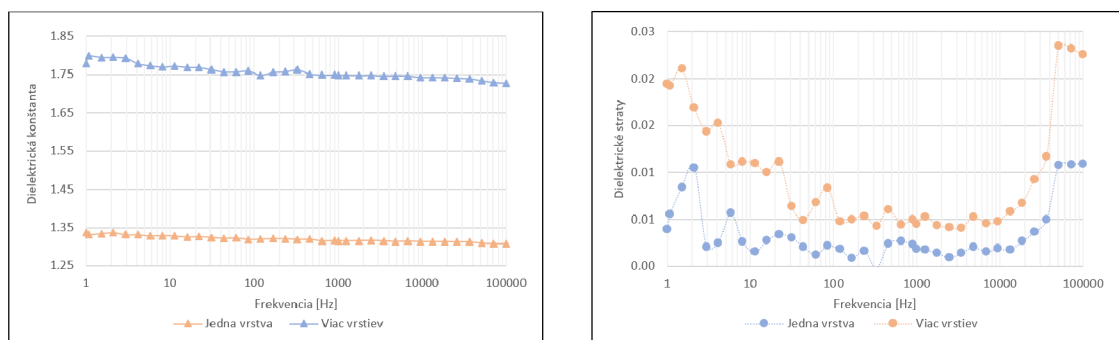
V ďalšom skúmaní som sa rozhodla overiť kompatibilitu PVDF vzoriek s niekoľkými materiálmi, pomocou ktorých som modifikovala ich povrch za účelom zlepšenia ich schopnosti generovať a viesť elektrický náboj.

Neupravené vzorky

Na skúmanie vplyvu povrchovej modifikácie boli použité vzorky č. 40-01 a 40-02. Tieto vzorky boli pripravené s iným rozpúšťadlom než predošlé, konkrétne s dimetylforamidom v zmesi s acetónom. Rozhodla som sa vyrobiť ich s už overeným nízkym dávkovaním a vysokými otáčkami pre čo najlepší podiel β -fáz. Vzorky sa navzájom líšili len v hodnote spinovacieho napätia, ktoré je tiež predmetom skúmania tejto časti. Vzorka 40-01 bola spinovaná pri napätí rovnakom ako vzorky doteraz, teda 50kV a vzorka 40-02 pri oveľa nižšom napätí 20 kV. Všetky ďalšie výrobné parametre sú uvedené v tab. 4.1.2. Vzorky boli merané najskôr ako jedna vrstva a následne naskladané na seba vo viacerých vrstvách. Merania vzoriek ešte pred modifikáciou sú uvedené v nasledujúcich grafoch.



Obr. 4.10: Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát nepokovenej vzorky 40-01 na frekvencii.



Obr. 4.11: Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát nepokovenej vzorky 40-02 na frekvencii.

Graf 4.11 priebehu vzorky č. 40-02 zobrazuje, že väčšia vrstva toho istého materiálu zvyšuje aj hodnotu dielektrickej konštanty. V grafe 4.10 vzorky 40-01 môžeme naopak vidieť, že vyššiu hodnotu konštanty má jedna vrstva daného materiálu. Takáto chyba môže nastať, ak medzi vzorkami zostala vzduchová medzera, ktorá hodnotu dielektrickej konštanty výrazne znižuje.

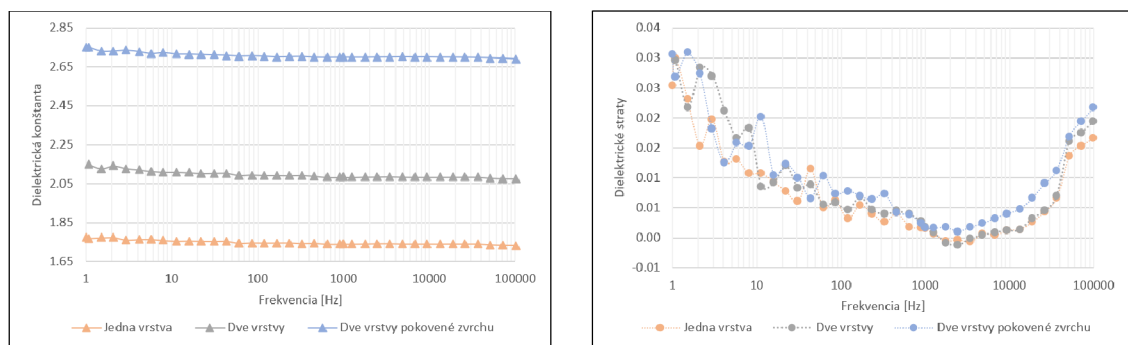
Na priebehu strát v druhej časti oboch grafov je viditeľné, že veľkosť strát pre jednu vrstvu a pre viac vrstiev odpovedá veľkostiam konštant v prvej časti grafu. Zaujímavá je ale zmena charakteru krivky oproti charakteru predošlých vzoriek.

Z daných meraní je viditeľné, že jedna vrstva vzorky vyrábanej pri napätí 50 kV má výrazne vyššiu hodnotu dielektrickej konštanty ako tá, vyrábaná pri 20 kV.

Modifikácia povrchu pomocou hliníkového prášku

Rozhodla som sa upraviť povrch vzoriek pomocou dvoch vodivých látok, z ktorých prvou je hliníkový prášok. Vzorky boli na povrchu zľahka poprásené púdovým štetcom. Už pri nanášaní bolo vidieť, že medzi časticami hliníkového prášku a vláknami prebieha istá interakcia, ktorou sa vlákna začali od seba oddeľovať.

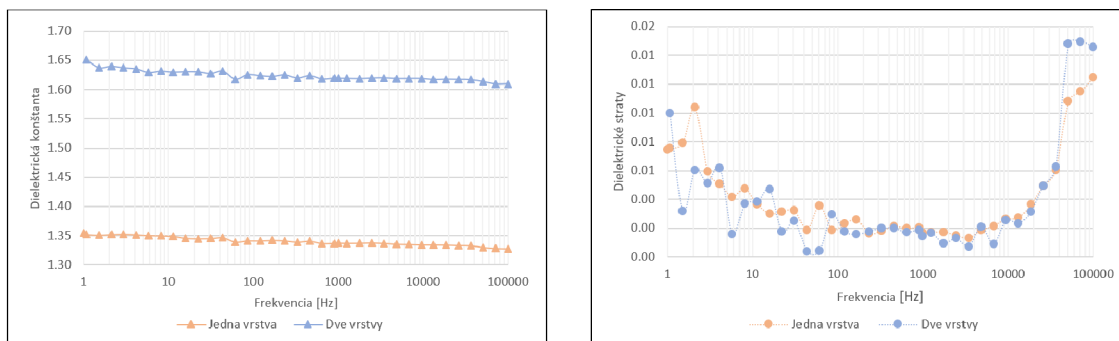
U vzorky č. 40-01 som najskôr poprásila a odmerala len jednu vrstvu vzorky, potom som na ňu pridala ďalšiu poprásenú vrstvu orientovanú upravenými stranami k sebe, a nakoniec som takto spojené dve vrstvy ešte poprásila zvrchu. Výsledné priebehy sú zobrazené v grafe 4.12. Pridávaním vrstiev hliníkového prášku sa hodnota dielektrickej konštanty zvyšovala.



Obr. 4.12: Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát vzorky 40-01 pokovenej hliníkovým práškom na frekvencii.

U vzorky 40-02 vidíme opäť typický nárast dielektrickej konštanty pri meraní viacerých vrstiev tej istej poprásenej vzorky. Hodnota dielektrickej konštanty pre jednu vrstvu sa ale oproti nepokovenej vzorke nijak nezvýšila a pre dve vrstvy dokonca klesla. Priebeh vzorky 40-02 pokovenej hliníkovým práškom je možné pozorovať v grafe 4.13.

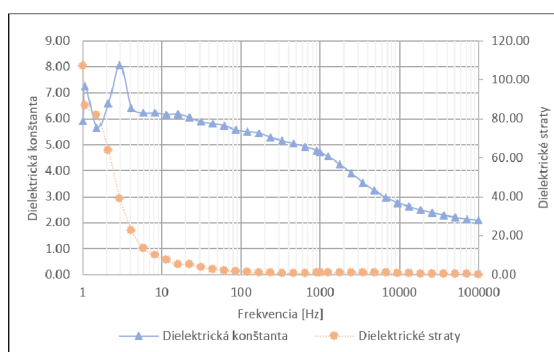
Je možné konštatovať, že vzorka č. 40-01 s vyšším spinovacím napätím lepšie reagovala na úpravu povrchu pomocou hliníkového prášku.



Obr. 4.13: Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát vzorky 40-02 pokovenej hliníkovým práškom na frekvencii.

Modifikácia povrchu pomocou medeného spreju

Ako ďalší vodivý materiál na úpravu vzoriek som použila sprej s obsahom medi. Ako je vidieť z grafu 4.14, takouto modifikáciou povrchu bola dosiahnutá najlepšia hodnota dielektrickej konštanty zo všetkých vykonaných meraní. Jej hodnota bola presne 8,06 a jej priebeh v súlade so závislosťou na frekvencii. Okrem veľmi dobre hodnoty i priebehu dielektrickej konštanty je v grafe možné pozorovať i veľmi dobrý priebeh dielektrických strát.



Obr. 4.14: Graf závislosti dielektrickej konštanty a dielektrických strát vzorky 40-01 pokovenej medou na frekvencii.

4.4 Návrh optimálneho výrobného procesu

Na základe rešerše existujúcich štúdií a vlastných meraní som navrhla optimálny postup na výrobu PVDF nanovlákná s čo najideálnejšími piezoelektrickými vlastnosťami.

1.) Čo sa vlastností samotného roztoku týka, všetky vzorky boli vyrábané s rovnakou koncentráciou a molekulárnou hmotnosťou a líšili sa len v zložení rozpúšťadla. Bola použitá zmes DMF alebo DMSO s acetónom, z ktorých o niečo lepšie vlastnosti javia vzorky s DMF. Vo vzorke 31-17 bol pridaný capstone, ktorý znižoval povrchové napätie roztoku a pre dobrý výsledný charakter vzorky by som navrhla jeho pridanie do spinovacej zmesi. Vzorka 31-17 mala tiež najlepší priebeh závislosti dielektrickej konštanty na frekvencii, aj pri najmensej hrúbke, a teda jej výrobné parametre považujem za tak povediac východzie pre návrh optimálneho procesu výrobu. Navyše dobré piezoelektrické vlastnosti pri najmensej získanej hrúbke matrice vnímam v smere aplikácií ako veľkú výhodu.

2.) Nastavenie parametrov procesu vychádza z rešerše štúdií, z vlastného merania a najmä z podobnosti so spinovacími parametrami pre vzorku č 31-17 a 40-01 pre ich najlepšie hodnoty dielektrických konštant. Ako kľúčový parameter vnímam nízku rýchlosť dávkovania v kombinácii s vysokými otáčkami. Malo by tak vznikáť vlákno s vysokým podielom β -fáz. Ako vhodnú vnímam kratšiu až strednú dobu spinovania, 60-90 minút, pre dostatočnú hrúbku matrice. V danej práci bola skúmaná len jedna vzorka s odlišnou hodnotou spinovacieho napätia, takže nie je možné s presnosťou vyvodit', aká hodnota napätia je najvhodnejšia. Podľa prečítaných štúdií, a vzorka č. 40-02 to len potvrdzuje, je vhodnejšia vyššia hodnota napätia.

3.) Atmosféra v danom laboratóriu je pre neizolovateľnosť prostredia v podstate neovplyviteľná. Všetky vzorky boli vyrábané v prirodzených podmienkach izbovej teploty, lokálnej vlhkosti a ako atmosféra na spinovanie slúžil vzduch. Je však známe, že materiál bude mať lepšie vlastnosti pri vyššej vlhkosti vzduchu a nižšej izbovej teplote, čo môže byť ovplyvnené správne zvoleným obdobím a časom spinovania.

4.) Ako efektívna sa ukázala modifikácia povrchu vodivým Cu. V mnohých aplikáciách môže byť materiál modifikovaný Cu alebo obsahujúci Cu použitý ako biokompatibilný, čo sledovaním biomedicínskych aplikácií vnímam ako veľké plus. Súčasťou tejto práce je preto aj experimentálne senzorické zariadenie využívajúce vodivú medenú pásku.

5 Aplikácie piezoelektrického PVDF

Vďaka popísaným a overeným piezoelektrickým vlastnostiam je zjavné, že aplikčný potenciál PVDF je veľmi široký. Rôznorodou povrchovou úpravou a mnohými stratégiami materiálového inžinierstva môže byť PVDF funkcionalizované na bio-piezoelektrický materiál, ktorý je schopný interakcie s tkanivami ako koža, svaly, kosti, orgány a dokonca bunky [29]. Potenciálna je celá rada biomedicínskych aplikácií.

Aplikácie v tejto práci sa zameriavajú najmä na bioelektroniku a teda na rôzne druhy senzorov a nanogenerátory. Ďalšími elektronickými zariadeniami s potenciálom využitia bio-piezoelektrického PVDF sú membrány, súčiastky biosenzorov, biokompatibilné zariadenia, inteligentné materiály alebo tzv. e-skin [29].

Princíp fungovania uvedených súčiastok vychádza z konverzie piezoelektrickej energie získanej zo živých tkanív na ďalej využívanú elektrickú energiu. Tento koncept získavania energie z jej prirodzených zdrojov sa nazýva energy harvesting.

Mnohé už spomínané výhody spolu s relatívne dobrou biokompatibilitou a nízkou toxicitou poskytujú PVDF materiálom výraznú výhodu. Ďalšou výhodou je spracovanie PVDF elektrostatickým zvlákňovaním, keďže ide o nenáročný proces, ktorého výstupom je pri správnom prevedení nanomateriál s vysokým podielom β -fáz.

5.1 Bioelektronické aplikácie

Elektromechanické vlastnosti piezoelektrických materiálov umožňujú prenos napätia z biologických pohybov akými sú svalová kontrakcia, pohyb tela, krvný obeh, dýchanie alebo tlkot srdca na elektrickú energiu, ktorú je možné správnym spôsobom skladovať. To nie len že prekonáva obmedzenia životnosti batérií ale dovoľuje aj efektívne snímanie akejkoľvek zmeny prostredia v reálnom čase. Zariadenia s PVDF by mohli byť použité ako implantabilné zdravotnícke zariadenie umožňujúce dosiahnutie dlhodobého a stabilného zásobovania energiou alebo ako snímacie zariadenia schopné v reálnom čase monitorovať napr. srdcovú frekvenciu, dýchanie alebo tlak.

5.1.1 Nanogenerátory

Flexibilné PENG (piezoelektrické nanogenerátory) patria k najpotenciálnejším zariadeniam využívajúcim PVDF materiál a jeho vlastnosti na zber mechanickej energie z ľudského tela. Výstupná elektrická energia môže mať veľkosť niekoľko desiatok až stoviek milivoltov, čo stačí na pohon malého zariadenia s nízkou spotrebou energie, napríklad svetelné diódy (LED), generátor krátkych akustických signálov pre signalizačnú funkciu alebo niektoré bezdrôtové zariadenia na prenos signálu [33].

5.1.2 Snímanie a biosenzory

Konvenčné biosenzory na báze kondenzátorov a induktorov detekujú zmeny dielektrických vlastností pomocou väzby elektróda-povrch. Kvôli potrebe externého napájania môžu byť praktické aplikácie takýchto biosenzorov obmedzené nevhodnou veľkosťou, nízkou štrukturálnou flexibilitou, krátkou výdržou batérie alebo nízkou biokompatibilitou. Bio-piezoelektrické senzory priťahujú výskumný záujem pre ich flexibilnú štruktúru, biokompatibilitu, nízky detekčný limit, vysokú citlivosť a presnosť. Okrem uvedených typov sensorických zariadení, na ktoré sa táto práca zameriava, existujú aj biosenzory využívajúce PVDF na meranie prúdenia vzduchu, vlhkosti alebo sily.

Elektronické textílie

Nositelné elektronické textílie sú v podstate jeden veľký nanogenerátor i biosenzor v jednom. Energiu môžu získavať priamo z pohybu ľudského tela. Tieto elektrické skiny majú výhody vysokého priestorového rozlíšenia, ultra vysokú citlivosť, rýchlu odozvu a vynikajúcu trvanlivosť [31, 32]. Ich súčasťou je flexibilný biosenzor založený na jednoelektródovom piezoelektrickom nanogenerátore pre simultánne hmatové a teplotné snímanie. Pozostávajú z elektródového poľa pripraveného pomocou magnetónom poprašovanej PVDF bio-piezoelektrickej vrstvy [29].

Tlakové a hmatové senzory

Tlak vyvolaný činnosťou ľudského tela je veľkého rozsahu, od nízkeho tlaku až k relatívne vysokému. Fyziologická aktivita v rôznych miestach a polohách ľudského tela vytvára tlakové signály o rôznej intenzite. Vnútroočný alebo intrakraniálny tlak patria do nízkotlakového režimu. Stredný tlak je napríklad generovaný dýchacími pohybmi, srdcovým teplom, krvným tlakom, radiálnymi tepovými vlnami alebo fonačnými vibráciami. Telesná hmotnosť spôsobuje vysoký tlak pod chodidlami [36].

Monitorovanie tlakov je dôležité a užitočné z mnohých dôvodov, medzi ktoré patrí napríklad diagnostikovanie srdcového zlyhania, monitorovanie ulcerácie diabetickej nohy alebo sledovanie porúch dýchania akými je spánková apnoe a mnohé ďalšie. Snímače tlaku založené na PENG systémoch vytvárajú elektrický náboj, ktorý je úmerný použitému tlaku pri deformovaní piezoelektrického materiálu.

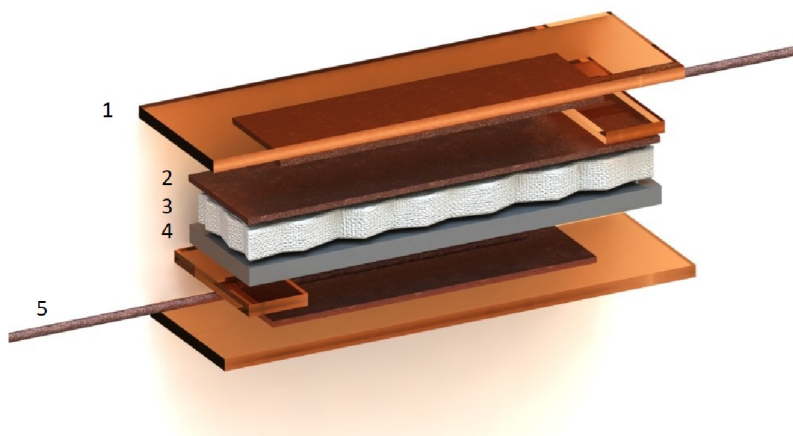
Taktilné biosenzory z PVDF materiálov prevádzajú deformácie spôsobované dotykom. Pri použití v elektronických smart hodinách dokážu detekovať a merať pohyby prstov, dlaní i celých zápästí [39]. Jednou z možných aplikácií je meranie a detekcia zmeny svalového tonusu, čoho ukážka je prestavená v nasledujúcej časti textu.

5.2 Funkčnosť vyrobených PVDF vzoriek

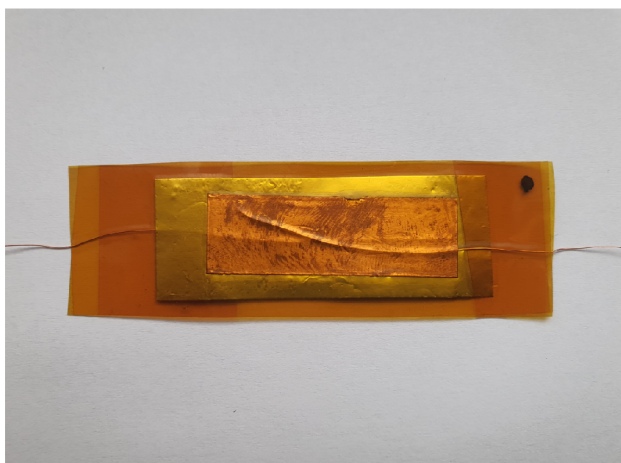
Na overenie funkčnosti PVDF zvlákňovaného materiálu som použila vzorku č. 40-01. Vybraná bola pre jej najvyššiu hodnotu dielektrickej konštanty pri modifikácii jej povrchu pokovením medeným sprejom. Túto kompatibilitu s medeným materiálom som využila aj pri návrhu a konštrukcii experimentálneho senzorského zariadenia.

5.2.1 Konštrukcia senzorského zariadenia

Ako nosný materiál pre PVDF nanovláknennú maticu som použila plát hliníkového alobalu. Na maticu s vláknami bola umiestnená medená páska s vodivým lepidlom s rovnakými rozmermi ako plát alobalu a samotná vzorka. Na jeden koniec bol z oboch strán umiestnený kapton vo forme polyimidového filmu. Kapton je veľmi kvalitný inertný materiál používaný pre svoje výborné vlastnosti, mimo iné napríklad vo vesmírnom inžinierstve. V danej aplikácii bol použitý pre jeho inertné vlastnosti, upevnenie medeného drôtu použitého ako elektródy a na spevnenie a prepojenie celého senzoru. Medený drôt bol z jednej strany k alobalu a z druhej k medenej páske pripevnený ďalšou, menšou vrstvou medenej pásky. Celý senzor bol ešte z oboch strán prelepený kaptónovým filmom tak, aby zaobalil celú vnútornú časť. Pomocou softvéru SolidWorks som pre ukážku a lepšie pochopenie konštrukcie senzoru vytvorila jeho model, viď obr. 5.1. Jeho výsledná reálna podoba sa nachádza na obr. č. 5.2.



Obr. 5.1: Model senzorského zariadenia zo softvéru SolidWorks. Jednotlivé materiály: 1 - kaptonový film, 2 - medená páska, 3 - nanovláknenná matica, 4 - hliníkový alobal, 5 - medený drôt ako elektróda.

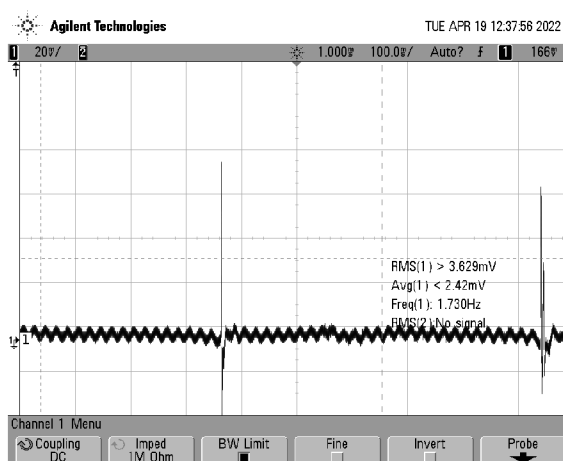


Obr. 5.2: Výsledné experimentálne senzorké zariadenie.

5.2.2 Meranie odozvy senzorkého zariadenia

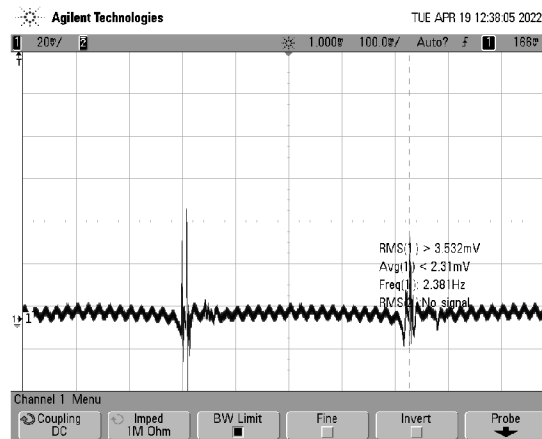
Cielom výroby tohto zariadenia bolo predviesť aplikovateľnosť potvrdených piezoelektrických vlastností PVDF materiálu so zameraním na využitie v biomedicínskej, konkrétne senzorickej oblasti. Na snímanie odozvy senzoru bol použitý osciloskop Agilent DSO7012B, na ktorý boli cez diferenciálnu sondu, slúžiacu na potlačenie rušenia na sieťových kmitočtoch, s frekvenčným rozsahom 50 MHz pripojené medené drôty - elektródy senzoru. Podstatou merania bola taktilná deformácia materiálu v senzore a sledovanie jeho elektrickej odozvy na osciloskope.

Ako prvá bola sledovaná odozva senzoru na rýchle ťukanie prstom čo najväčšou intenzitou. Amplitúda získanej odozvy bola relatívna konštantná v rozmedzí (60-80) mV, viď obr. 5.3. Vďaka odozve na takýto stimul je vidieť, že materiál v senzore dobre reaguje na krátke stimuly veľkej intenzity.



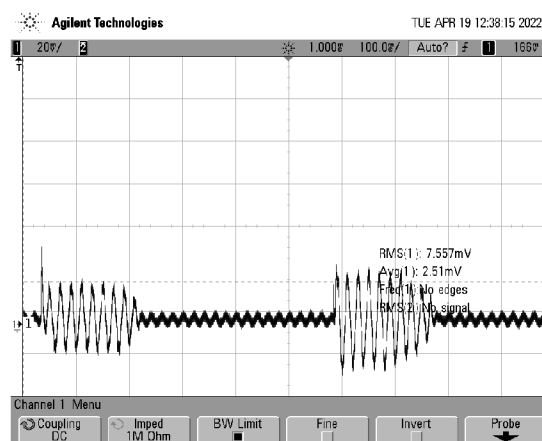
Obr. 5.3: Snímka z osciloskopu pri snímaní reakcie senzoru na ťukanie prstu.

Ďalej bola testovaná menšia intenzita budenie odozvy použitím pružnejšieho materiálu - ťukanie pružnou plastovou trubičkou. Odozva bola nižšia, približne 40 mV, čo bolo ale pri danom materiály očakávané. Na základe toho je možné konštatovať, že senzor reaguje aj na nižšiu intenzitu stimulácie a mäkkšie a pružnejšie materiály. V obr. 5.4 sú vidieť 2 píky nasledujúce krátko po sebe čo značí, že senzor dokáže zachytiť odozvu s relatívne dobrým časovým rozlíšením. Tieto píky vznikli pravdepodobne pružnosťou trubičky odražajúcou sa od senzoru pri ťukaní.



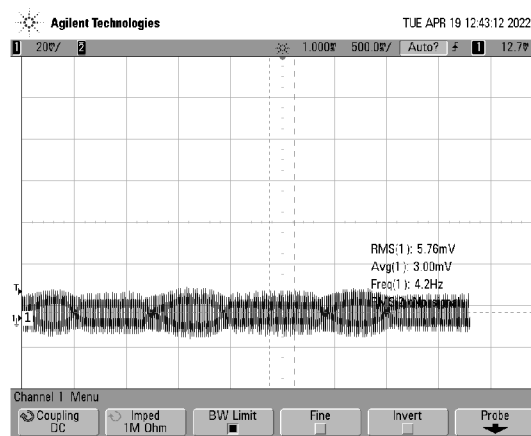
Obr. 5.4: Snímka z osciloskopu pri snímaní reakcie senzoru na ťukanie tenkou dutou plastovou trubičkou.

Senzor bol okrem rýchlych stimulov pri ťukaní testovaný aj na istú dobu trvajúce stimulácie podržaním prstu na senzore. Podľa odozvy na obr. 5.5 je zrejmé, že senzor je schopný zachytiť aj takúto stimuláciu. Vyvolaná odozva mala amplitúdu približne 40 mV a trvala približne 2 ms.



Obr. 5.5: Snímka z osciloskopu pri snímaní reakcie senzoru na stláčanie senzoru prstom.

Ako posledná bola testovaná aplikácia senzoru na meranie signálu priamo z povrchu tela. Senzor bol pripevnený na predlaktie smerom paralelným so smerom svalových vlákien pomocou pružného ovínadla a pásky. Predpokladám, že zachytená bola odozva po kontrakcii povrchových svalov predlaktia z vnútornej strany, najpravdepodobnejšie m. flexor carpi radialis, m. brachioradialis alebo m. pronator teres. Kontrakcia svalov bola vykonávaná sťahovaním a nasledovným uvoľňovaním prstov a dlane. Na obr. 5.6 je patrné, že samotný snímaný signál má veľmi odlišný charakter a bolo by vhodné sensor doplniť zosilovačom. Je prítomný väčší šum a je ťažšie rozoznateľná jeho amplitúda. Pri kontrakcii svalu je v signáli vidieť zmena polarity, teda zmena orientácie dipólov v materiály.



Obr. 5.6: Snímka z osciloskopu pri snímaní reakcie senzoru na kontrakciu svalu na predlaktí.

Z hľadiska diagnostiky je takýto signál snímajúci prítomnosť svalovej kontrakcie využiteľný pri detekcii rôznych sťahov svalstva. Pri lepšej špecifickosti zamerania môže byť senzor schopný sledovania konkrétneho svalu alebo skupiny svalov pri nekontrolovateľnej krčovitej aktivite napr. pri epileptickom záchvate alebo rôznych iných poruchách nervového a svalového systému. Potenciálne môže senzor poskytovať informácie o dobe trvania kontrakcie a jej intenzite.

Viac vrstiev PVDF materiálu s možnou prímiesovou alebo povrchovou modifikáciou a konštrukčne prispôbeným prevedením by mohlo fungovať ako senzor a nanogenerátor zároveň. Pri bežnom fungovaní by bola zachytená deformácia premieňaná na viac energie a bola by správne uchovávaná napr. v superkondenzátorových nabíjajúcich článkoch. Pri obyčajnom pohybe by energia zo svalov zariadenie nabíjala, a po príchode záchvatu by bola použitá na ukladanie, prípadne prenášanie získaných charakteristík. Je vhodné myslieť na to, že v takomto prípade je potrebné maximálne miniaturizovať komponenty zariadenia i zariadenie samotné. Použitie PVDF ako nanogenerátor i snímač zároveň vidím v tomto smere ako značnú výhodu.

Záver

Úvodom bakalárska práca oboznamuje čitateľa s pojmom nanotechnológie a ich nepopierateľnou potrebou v biomedicínskych aplikáciách. Predstavuje proces vzniku nanovlákných matric pomocou veľmi prístupnej a relatívne jednoduchej metódy elektrostatického zvlákňovania. Rozobraný bol vplyv jednotlivých parametrov výrobného procesu na morfológický charakter vlákna i na jeho elektrické vlastnosti a kryštalinitu.

Podstatným ukazovateľom dobrých piezoelektrických vlastností výsledného produktu je podiel β -fázy v ňom. Výrobu vlákna s vysokým podielom β -fáz zabezpečuje pri správnom nastavení už samotný proces zvlákňovania, pretože umožňuje re-orientáciu atómov v molekule PVDF pomocou mechanického napínania a elektrického pôsobenia.

Výrobou a meraním elektrického charakteru jednotlivých vzoriek bolo testované optimálne nastavenie niekoľkých parametrov. Bolo potvrdené, že isté parametre podiel β -fáz ovplyvňujú výraznejšie ako iné. Za najvýznamnejšiu považujem vhodnú kombináciu hodnoty dávkovania prekursoru a veľkosti otáčok kolektoru. Vzorky vyrobené pri nižšej hodnote dávkovania a zároveň veľkých otáčkach mali z pravidla lepšie piezoelektrické vlastnosti. Menší vplyv na výsledný charakter vlákna mali zmeny veľkosti spinovacieho napätia a zloženia roztoku. O niečo lepšie vlastnosti javili vzorky vyrobené s rozpúšťadlom DMF než s DMSO a vzorky vyrobené pri vyššom napätí 50 kV.

Sledovaný bol tiež vplyv hrúbky výslednej matrice, ktorú ovplyvňoval najmä čas zvlákňovania a počet použitých ihli. Ako efektívne sa ukázalo sústredenie sa na tú časť vyrobenej vzorky, ktorá bola najväčšej hrúbky. Táto časť v rámci jednej matrice mala najlepšie vlastnosti a najvyššiu hodnotu dielektrickej konštanty. Hodnota hrúbky matrice závisí na priemere jednotlivých vlákien, ich prepletení a hustote. Nie je teda možné všeobecne tvrdiť, že čím bude väčšia hrúbka, tým bude väčšia aj hodnota dielektrickej konštanty. Dá sa ale tvrdiť, že dielektrická konštantá sa zlepšuje vytvorením väčšej hrúbky spojením viacerých vrstiev jednej vzorky.

Nakoniec bol v tejto práci skúmaný vplyv povrchovej modifikácie vzoriek. Modifikované a následne merané boli dve vzorky upravené pokovením hliníkovým práškom a medeným sprejom. Hliníkový prášok vytváral v materiály očividné interakcie už napohľad ale veľkosť dielektrickej konštanty, a teda piezoelektrické vlastnosti výrazne neovplyvnil. Naopak vzorka pokovená Cu sprejom dosiahla najlepšej hodnoty dielektrickej konštanty zo všetkých vzoriek až 8,06.

Prehľad použitých výrobných parametrov a výsledné vzorky sú v skratke uvedené v tabuľke predstavujúcej výrobný katalóg PVDF materiálov. Práca obsahuje hlbší rozbor použitých výrobných parametrov a ich vplyvov na výsledné matrice.

Súčasťou práce je tiež výroba a testovanie experimentálneho sensorického zariadenia využívajúceho medenú pásku s vodivým lepidlom a medené elektródy, vychádzajúceho z dobrej kompatibility vyrobených vzoriek s medou. Funkcia senzoru bola sledovaná v časovej oblasti a aj napriek absencii nízkošumového predzosilovača boli zaznamenané píky odpovedajúce externému budeniu. Získané odozvy senzoru tak potvrdzujú, že PVDF materiál naozaj má potenciál či už v sensorických alebo energy harvesting biomedicínskych aplikáciách.

Literatúra

- [1] RAMSDEN, Jeremy J., 2016. *Nanotechnology: An Introduction*. Second Edition. London: William Andrew Publishers is an Imprint of Elsevier. ISBN 978-0-323-39311-9.
- [2] RAMAKRISHNA, Seeram, c2005. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. New Jersey: World Scientific. ISBN 981-256-454-3.
- [3] SOARES, Sara, João SOUSA, Alberto PAIS a Carla VITORINO, 2018. Nanomedicine: Principles, Properties, and Regulatory Issues. *Frontiers in Chemistry* [online]. **6** [cit. 2021-10-27]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2018.00360
- [4] KALIMULDINA, Gulnur, Nursultan TURDAKYN, Ingkar ABAY, Alisher ME-DEUBAYEV, Arailym NURPEISSOVA, Desmond ADAIR a Zhumabay BAKENOV, 2020. A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications. *Sensors* [online]. **20**(18) [cit. 2021-11-29]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s20185214
- [5] LOLLA, Dinesh, Lin PAN, Harshal GADE a George G. CHASE, 2018. Functionalized Polyvinylidene Fluoride Electrospun Nanofibers and Applications. TAŃSKI, Tomasz, Pawel JARKA a Wiktor MATYSIAK, ed. *Electrospinning Method Used to Create Functional Nanocomposites Films* [online]. InTech, 2018-09-12 [cit. 2021-10-27]. ISBN 978-1-78923-580-7. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.7626
- [6] *Polyvinylidene Fluoride (PVDF): Complete Guide*, 2019. Special-Chem. Dostupné online: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic>
- [7] SESSLER, G. M., 1981. Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride. *The Journal of the Acoustical Society of America* [online]. **70**(6), 1596-1608 [cit. 2021-10-27]. ISSN 0001-4966. Dostupné z: doi:10.1121/1.387225
- [8] EISENMENGER, W., H. SCHMIDT a B. DEHLEN, 1999. Space charge and dipoles in polyvinylidene fluoride. *Brazilian Journal of Physics* [online]. **29**(2) [cit. 2021-10-27]. ISSN 0103-9733. Dostupné z: doi:10.1590/S0103-97331999000200011
- [9] MITCHELL, Geoffrey, 2015. *Electrospinning (RSC Polymer Chemistry Series): Principles, Practice and Possibilities: Volume 14*. Illustrated edition. London: Royal Society of Chemistry. ISBN 978-1-84973-556-8.

- [10] BALOGH, Attila, Balázs FARKAS, Geert VERRECK, Jürgen MENSCH, Enikő BORBÁS, Brigitta NAGY, György MAROSI a Zsombor Kristóf NAGY, 2016. AC and DC electrospinning of hydroxypropylmethylcellulose with polyethylene oxides as secondary polymer for improved drug dissolution. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. **505**(1-2), 159-166 [cit. 2021-10-28]. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2016.03.024
- [11] AFSHARI, Mehdi, 2017. *Electrospun Nanofibers*. Amsterdam: Woodhead Publishing in association an imprint of Elsevier. ISBN 0081009070.
- [12] ELAHI, Md. Fazley a Wang LU, 2013. Core-shell Fibers for Biomedical Applications-A Review. *Journal of Bioengineering Biomedical Science* [online]. **03**(01) [cit. 2021-12-12]. ISSN 21559538. Dostupné z: doi:10.4172/2155-9538.1000121
- [13] SUN, Daoheng, Chieh CHANG, Sha LI a Liwei LIN, 2006. Near-Field Electrospinning. *American Chemical Society Journals*. **2001**(1), 4. Dostupné z: doi:0.1021/nl0602701
- [14] KATTA, P., M. ALESSANDRO, R. D. RAMSIER a G. G. CHASE, 2004. Continuous Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers onto a Wire Drum Collector. *Nano Letters* [online]. **4**(11), 2215-2218 [cit. 2021-10-28]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl0486158
- [15] AGARWAL, Seema, Joachim H. WENDORFF a Andreas GREINER, 2008. Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer* [online]. **49**(26), 5603-5621 [cit. 2021-10-28]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2008.09.014
- [16] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU, 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. **28**(3), 325-347 [cit. 2021-10-28]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004
- [17] RUTLEDGE, Gregory C. a Sergey V. FRIDRIKH, 2007. Formation of fibers by electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. **59**(14), 1384-1391 [cit. 2021-10-28]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2007.04.020
- [18] HEYWANG, Walter, Karl LUBITZ a Wolfram WERSING, 2008. *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. 1rd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. ISBN 978-3-540-68680-4.

- [19] BHALLA, Suresh, Sumedha MOHARANA, Visalakshi TALAKOKULA a Naveet KAUR, 2017. *Piezoelectric Materials: Applications in SHM, Energy Harvesting and Biomechanics*. London: Athena Academic Wiley. ISBN 978-1119265092.
- [20] HE, Zhongchen, François RAULT, Maryline LEWANDOWSKI, Elham MOHSENZADEH a Fabien SALAÜN, 2021. Electrospun PVDF Nanofibers for Piezoelectric Applications: A Review of the Influence of Electrospinning Parameters on the Phase and Crystallinity Enhancement. *Polymers* [online]. **13**(2) [cit. 2021-11-07]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13020174
- [21] VALASEK, Joseph, 1963. Piezoelectricity. *The Physics Teacher* [online]. **1**(5), 217-221 [cit. 2021-11-13]. ISSN 0031-921X. Dostupné z: doi:10.1119/1.2350665
- [22] *Piezoelectric transducers and applications*, 2008. 2nd ed. Editor Antonio ARNAU. New York: Springer. ISBN 978-3-540-77507-2.
- [23] *Piezoelectric ceramics: principles and applications*, 2002. Mackeyville. ISBN 0-9718744-0-9.
- [24] HARRISON, J.S., 2002. Piezoelectric polymers. *Encyclopedia of smart materials*. **2002**(1), 32. Dostupné z: doi:10.1002/0471440264.pst427
- [25] *Piezoelectric ceramics: principles and applications*, 2002. Mackeyville. ISBN 0-9718744-0-9.
- [26] CAUDA, Valentina, Giancarlo CANAVESE a Stefano STASSI, 2015. Nanostructured piezoelectric polymers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. **132**(13), n/a-n/a [cit. 2021-11-24]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.41667
- [27] KASSA, Hailu G., Laurianne NOUGARET, Ronggang CAI, Alessio MARRANI, Bernard NYSTEN, Zhijun HU a Alain M. JONAS, 2014. The Ferroto Paraelectric Curie Transition of a Strongly Confined Ferroelectric Polymer. *Macromolecules* [online]. **47**(14), 4711-4717 [cit. 2021-11-24]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma500969m
- [28] ERHART, Jiří a Lidmila BURIANOVÁ, 2001. What is really measured on a d33-meter? *Journal of the European Ceramic Society* [online]. **21**(10-11), 1413-1415 [cit. 2021-12-01]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(01)00030-9

- [29] XU, Qianqian, Xinyu GAO, Senfeng ZHAO, et al., 2021. Construction of Bio-Piezoelectric Platforms: From Structures and Synthesis to Applications. *Advanced Materials* [online]. **33**(27) [cit. 2022-04-10]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202008452
- [30] ZHU, Minglu, Qiongfeng SHI, Tianyiyi HE, Zhiran YI, Yiming MA, Bin YANG, Tao CHEN a Chengkuo LEE, 2019. Self-Powered and Self-Functional Cotton Sock Using Piezoelectric and Triboelectric Hybrid Mechanism for Healthcare and Sports Monitoring. *ACS Nano* [online]. [cit. 2022-04-10]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.8b08329
- [31] LI, Qiucheng, Yingze SONG, Runzhang XU, et al., 2018. Biotemplating Growth of Nepenthes-like N-Doped Graphene as a Bifunctional Polysulfide Scavenger for Li—S Batteries. *ACS Nano* [online]. **12**(10), 10240-10250 [cit. 2022-04-10]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.8b05246
- [32] HA, Minjeong, Seongdong LIM, Jonghwa PARK, Doo-Seung UM, Youngoh LEE a Hyunhyub KO, 2015. Bioinspired Interlocked and Hierarchical Design of ZnO Nanowire Arrays for Static and Dynamic Pressure-Sensitive Electronic Skins. *Advanced Functional Materials* [online]. **25**(19), 2841-2849 [cit. 2022-04-10]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201500453
- [33] WANG, Zhong Lin a Jinhui SONG, 2006. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science* [online]. **312**(5771), 242-246 [cit. 2022-05-12]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1124005
- [34] LI, Jun, Yin LONG a Xudong WANG, 2020. Polymer-based Nanogenerator for Biomedical Applications. *Chemical Research in Chinese Universities* [online]. **36**(1), 41-54 [cit. 2022-04-12]. ISSN 1005-9040. Dostupné z: doi:10.1007/s40242-020-9085-6
- [35] HANSEN, Benjamin J., Ying LIU, Rusen YANG a Zhong Lin WANG, 2010. Hybrid Nanogenerator for Concurrently Harvesting Biomechanical and Biochemical Energy. *ACS Nano* [online]. **4**(7), 3647-3652 [cit. 2022-04-12]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn100845b
- [36] TIEN, Nguyen Thanh, Sanghun JEON, Do-Il KIM, et al., 2014. A Flexible Bimodal Sensor Array for Simultaneous Sensing of Pressure and Temperature. *Advanced Materials* [online]. **26**(5), 796-804 [cit. 2022-04-12]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201302869

- [37] WANG, Gong, Tao LIU, Xiang-Chao SUN, et al., 2018. Flexible pressure sensor based on PVDF nanofiber. *Sensors and Actuators A: Physical* [online]. **280**, 319-325 [cit. 2022-04-13]. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/j.sna.2018.07.057
- [38] HE, Zhenzhu, Bingbing GAO, Tong LI, et al., 2019. Piezoelectric-Driven Self-Powered Patterned Electrochromic Supercapacitor for Human Motion Energy Harvesting. *ACS Sustainable Chemistry Engineering* [online]. **7**(1), 1745-1752 [cit. 2022-04-13]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.8b05606
- [39] HU, Yaohui, Wuwei KANG, Yong FANG, Lingrui XIE, Longzhen QIU a Tao JIN, 2018. Piezoelectric Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Polymer-Based Sensor for Wrist Motion Signal Detection. *Applied Sciences* [online]. **8**(5) [cit. 2022-04-13]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app8050836

Zoznam symbolov a skratiek

PVDF polyvinylidín fluorid

atm tzv. absolútna atmosféra, definovaná ako normálny tlak vzduchu

spinning od *electrospinning*, znamenajúc proces spinovania

ε_0 permitivita (dielektrická konštanta) vo vákuu

DMF dimetylformamid

DMA dimetyacetamid

DMSO dimetylsulfoxid

AC acetón

CAPST kapston

PENG piezoelectric nanogenerator