



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PŘÍPRAVA POLYVINYLIDENFLUORIDOVÝCH VLÁKEN POMOCÍ ELEKTROSTATICKÉHO ZVLÁKŇOVÁNÍ

ELECTROSPINNING OF POLYVINYLIDENFLUORIDE BASED FIBERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

František Hošek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **František Hošek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.**
Akademický rok: 2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava polyvinylidenfluoridových vláken pomocí elektrostatického zvlákňování

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Studium vlivu povrchově aktivních látek na zvlákňitelnost prekursoru, morfologii a fázové složení vláken na bázi PVDF připravených metodou elektrostatického zvlákňování (electrospinning).

Cíle bakalářské práce:

Příprava PVDF vláken metodou elektrostatického zvlákňování a popis jejich vlastností v závislosti na typu povrchově aktivní látky v prekursoru pro zvlákňování.

Seznam doporučené literatury:

DONG, Z., S. J. KENNEDY and Y. WU Electrospinning materials for energy-related applications and devices. Journal of Power Sources, 2011/06/01/2011, 196(11), 4886-4904.

RAMAKRISHNA, S. An introduction to electrospinning and nanofibers. Edition ed.: Hackensack, 2005. ISBN 9812564152.

TARASOVA, E., K. G. TAMBERG, M. VIIRSALU, N. SAVEST et al. Formation of uniform PVDF fibers under ultrasound exposure in presence of anionic surfactant. Journal of Electrostatics, 2015/08/01/2015, 76, 36-47.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22.

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Elektrostatické zvlákňování je jedna z rychle se rozvíjejících metod pro získání vláken velmi malé tloušťky. Využití nanovláken je obrovské a má velký potenciál pro spoustu oborů – v medicíně, biologii, chemii, elektronice, v ochraně životního prostředí, energy-harvestingu... Slibným materiálem pro výrobu vláken se jeví polyvinyliden fluorid (PVDF) pro své skvělé mechanické i chemické vlastnosti, je to látka chemicky inertní, velmi odolná proti tepelnému zatížení.

Cílem této bakalářské práce je příprava PVDF vláken metodou elektrostatického zvlákňování a studie vlivu tří různých povrchově aktivních látek na zvlákňovatelnost PVDF, na uspořádání a tvar vláken, které vznikají při elektrostatickém zvlákňování. Byl studován vliv koncentrace povrchově aktivních látek (1 hm.%; 0,5 hm.%; 0,25 hm.%) na proces zvlákňování při elektrickém napětí 25 kV a 50 kV.

Teoretická část popisuje vlastnosti a dělení polymerů a detailně polyvinyliden fluorid (PVDF) jako výchozí materiál. Dále je popsána metoda elektrostatického zvlákňování, včetně procesních podmínek a vnějších parametrů ovlivňujících proces získání vláken.

Experimentální část popisuje přípravu vzorků elektrostatickým zvlákňováním a jejich charakterizaci.

Byla vyhodnocena tloušťka vláken, jejich vzhled, uspořádání a výskyt defektů při použití jednotlivých surfaktantů.

Bylo zjištěno, že použité iontové povrchově aktivní látky ovlivňují tloušťku vláken i jejich morfologii. Byla získána homogenní vlákna s převažujícím uspořádáním v jednom směru, bez defektů.

Abstract

Electrospinning is one of the rapidly developing methods for obtaining fibers of very small thickness. There is a wide-scale use of nanofibers, and it has a great potential in many fields, such as in medicine, biology, chemistry, electronics, environmental protection, energy-harvesting, and other. Polyvinylidene fluoride (PVDF) appears to be a promising material for fiber production for its excellent mechanical and chemical properties. It is a chemically inert substance, very resistant to thermal stress.

The aim of this bachelor thesis is the preparation of PVDF fibers by electrospinning and the study of the influence of three different surfactants on the spinnability of PVDF, on the arrangement and the shape of fibers which are formed during electrospinning. The effect of surfactant concentration (1 wt%; 0.5 wt%; 0.25 wt%) on the spinning process at electrical voltages of 25 kV and 50 kV was studied.

The theoretical part describes the properties and the division of polymers and looks at polyvinylidene fluoride (PVDF) as a source material in more detail. Furthermore, the electrospinning method is described, including process conditions and external parameters influencing the process of obtaining fibers.

The experimental part describes the preparation of samples by electrospinning and their characterization.

Fiber thickness, its appearance, arrangement, and the occurrence of defects when using individual surfactants were evaluated.

It was found that the used ionic surfactants affect the thickness of the fibers and their morphology. Homogeneous fibers with a predominant arrangement in one direction, without defects, were obtained.

Klíčová slova

Elektrostatické zvlákňování, procesní parametry, vlákna, polyvinyliden fluorid, povrchově aktivní látka

Keywords

Electrospinning, process parameters, fibres, polyvinylidene fluoride, surfactant

Bibliografická citace

HOŠEK, František. *Příprava polyvinylidenfluoridových vláken pomocí elektrostatického zvlákňování* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-04-29].

Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/136980>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Klára Částková.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Příprava polyvinylidenfluoridových vláken pomocí elektrostatického zvlákňování vypracoval samostatně s využitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury, na základě konzultací a pod vedením vedoucí bakalářské práce.

V Brně dne

.....

František Hošek

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Kláře Částkové Ph.D. za cenné rady, připomínky a odbornou pomoc. Také děkuji pracovníkům CEITECu za umožnění provedení potřebných měření.

Obsah

Cíl práce	12
Úvod.....	12
1 Teoretická část	13
1.1 Polymery	13
1.1.1 Rozdělení polymerů.....	13
1.1.2 Popis a charakteristika polyvinyliden fluoridu (PVDF)	14
1.2 Povrchově aktivní látky (surfaktanty, tenzidy)	16
1.2.1 Anionaktivní surfaktanty	16
1.2.2 Kationaktivní surfaktanty	16
1.3 Elektrostatické zvlákňování	17
1.3.1 Viskozita.....	18
1.3.2 Povrchové napětí.....	19
1.3.3 Vodivost roztoku.....	20
1.4 Procesní podmínky.....	20
1.4.1 Napětí	20
1.4.2 Dávkování	21
1.4.3 Teplota.....	21
1.4.4 Kolektor	21
1.4.5 Průměr jehly	22
1.4.6 Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou	23
1.5 Vnější parametry.....	23
1.5.1 Vlhkost	23
1.5.2 Tlak.....	24
1.6 Obrazové zpracování (mikroskopie)	24
1.6.1 Světelná mikroskopie	24
1.6.2 Elektronová mikroskopie.....	25
1.6.3 SEM analýza.....	27
1.7 Dosavadní poznatky o spinování PVDF za přítomnosti surfaktantů	28
2 Experimentální část.....	31
2.1 Použité materiály	31
2.2 Příprava prekurzorů pro zvlákňování.....	31

2.3	Spinování.....	32
2.4	Analýza morfologie vláken.....	34
3	Výsledky a diskuse.....	35
3.1	Zvlákňování PVDF bez přítomnosti surfaktantů	35
3.1.1	Tloušťka vláken	36
3.1.2	Morfologie vláken.....	37
3.1.3	Shrnutí výsledků zvlákňování 20PVDF275 (DMSO+AC) bez přítomnosti surfaktantů	37
3.2	Zvlákňování PVDF s CTAB.....	38
3.2.1	Tloušťka vláken	38
3.2.2	Morfologie vláken.....	40
3.2.3	Shrnutí výsledků zvlákňování při využití surfaktantu CTAB.....	42
3.3	Zvlákňování PVDF s SDS	43
3.3.1	Tloušťka vláken	43
3.3.2	Morfologie vláken.....	45
3.3.3	Shrnutí výsledků zvlákňování při využití surfaktantu SDS	46
3.4	Zvlákňování PVDF s Capstone FS-66	47
3.4.1	Tloušťka vláken	47
3.4.2	Morfologie vláken.....	49
3.4.3	Shrnutí výsledků zvlákňování při využití surfaktantu Capstone FS-66	50
	Závěr	51
	Seznam použité literatury	52
	Seznam použitých zkratk	57
	Seznam obrázků.....	58
	Seznam tabulek.....	60

Cíl práce

Příprava PVDF vláken metodou elektrostatického zvlákňování a studium a popis jejich vlastností v závislosti na typu povrchově aktivní látky v prekurzoru pro zvlákňování.

Úvod

Jednou z nejčastěji používaných metod v posledních třiceti letech pro získání polymerních vláken je metoda elektrostatického zvlákňování. Je to metoda relativně jednoduchá a nenáročná a je známá již více než sto let, přestože její počátky se nejčastěji spojují se jménem Antona Formhalse, který v roce 1934 získal patent na tuto metodu. [1][2][3]

Elektrostatické zvlákňování umožňuje vytvořit vláknitou strukturu s tloušťkou vláken kolem mikrometru až nanometru, která nalézá velmi široké uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti – v medicíně, ve farmaceutickém, chemickém či automobilovém průmyslu, při zpracování papíru a celulózy, v elektronice, při výrobě polovodičů, při galvanickém pokovování, při ochraně životního prostředí, v senzorové a napěťové technice. [4][5][6]

Jedním z materiálů používaných pro elektrostatické zvlákňování je polyvinyliden fluorid (PVDF). Je to semikrystalický termoplast mající vynikající mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti.

Kvůli uspořádání molekul flóru a vodíku na uhlíkovém řetězci se na vlákně vytváří piezoelektrický potenciál, což vede k hromadění elektrického náboje. Díky tomu je v současnosti tato látka využívána všude, kde hraje roli piezoeffekt. Piezoeffekt lze využít v kondenzátorech, v senzorech vlhkosti, senzorech tlaku, mechanického namáhání apod. [7]

Získávání elektrické energie, která je potřebná pro stále větší počet lidmi využívaných zařízení, je jedním z velkých úkolů, které lidstvo v současnosti řeší. Je tedy snaha nalézt takové zdroje, které umožní zlepšovat prostředí, ve kterém žijeme a současně mít k dispozici potřebnou energii.

Nabízí se využití alternativních zdrojů – solární energie, geotermální energie či energie větru, případně energie přílivu a odlivu – tato zařízení jsou ale poměrně velká a získaná energie je k dispozici ve větším množství v době, kdy ji tolik nepotřebujeme, a naopak se nedostává v době, kdy je velký odběr. Řešením by bylo obnovitelnou energii uchovat a použít později. [5][6]

Často se v současnosti řeší otázka velikosti zdroje elektrického napětí, jeho mobility a případně bezdrátový přísun energie. Pro některá užití bychom potřebovali zdroje, které sice budou dodávat malé množství energie, ale budou ji schopny získat pomocí okolní teploty, vibrací či na základě proudění vzduchu. Zde by piezoelektrické materiály mohly sehrát velkou roli svojí schopností přeměňovat deformační energii na energii elektrickou. [6][7][8]

Možnosti využití polyvinyliden fluoridových vláken jsou velmi široké a nadějně. Pokud porozumíme, co všechno má vliv na proces vytváření, uspořádání a vzhled vláken při elektrostatickém zvlákňování – ať už se jedná o vstupní materiál, nastavení procesu elektrostatického zvlákňování či okolní podmínky, můžeme dále rozšířit širokou škálu uplatnění při současném zlevňování a zpřesňování vlastností potřebných materiálů.

1 Teoretická část

V teoretické části jsou shrnuty obecné základní informace o použitých materiálech a o metodě a zařízení pro získání potřebných vzorků. Jsou obecně popsány i procesní podmínky a vnější parametry mající vliv na průběh procesu, a na závěr jsou zmíněna zařízení pro obrazové zpracování výstupů a také současný stav výzkumu elektrospínování PVDF v přítomnosti povrchově aktivních látek.

1.1 Polymery

Polymery jsou makromolekulární látky, které jsou složeny z dlouhých řetězců, jejichž základním článkem jsou monomery. Polymery jsou tvořeny při chemické reakci spojováním a mnohonásobným opakováním monomerů. Poly – jakožto přípona ve slově polymer značí velké množství daných základních jednotek; zreagovaný monomer, jakožto část polymeru, se nazývá mer. Atomy jsou vázány do dlouhých řetězců vždy kovalentními vazbami, které jsou velmi silné. Makromolekuly polymerů mohou být navzájem poutány relativně slabými sekundárními vazbami způsobenými občasou malou vzdáleností mezi kladným a záporným nábojem v sousedních molekulách.[3][9][10][11]

Vlastnosti polymerů záleží na jejich chemickém složení a prostorovém uspořádání, a to jak jednotlivých molekul, tak celého řetězce. U polymerů je hlavním prvkem uhlík, na který se váží další prvky jako kyslík, fluor, chlor, dusík a vytváří tak molekuly, jež se dále spojují do řetězce. Chemické složení řetězce nám určuje jeho mechanické, chemické i vodivostní vlastnosti a odolnost. Dalším parametrem, který ovlivňuje vlastnosti, je tvar makromolekul. Rozlišujeme lineární, rozvětvené a síťované makromolekuly.[9][11]

U lineárních makromolekul se vytváří dlouhé řetězce, k tvorbě lineárních řetězců dochází, pokud máme na jednotkách monomeru pouze dvě funkční skupiny. Rozvětvené makromolekuly jsou tvořeny dlouhým řetězcem s krátkými postranními jednotkami meru připojených k hlavnímu řetězci. Tyto postranní jednotky zhoršují pohyblivost rozvětvené makromolekuly a díky tomu i mechanické vlastnosti daného polymeru. U zesíťovaných makromolekul dochází ke spojení sousedních řetězců pomocí chemických vazeb a díky tomu i omezení pohyblivosti daného polymeru v celém objemu. Tyto polymery mají zvýšenou teplotní i chemickou odolnost za cenu snížení mechanických vlastností. [9]

Většina polymerů je levná a je složena z komponent, jež se dají snadno syntetizovat dohromady. Nízká hustota, chemická odolnost a soudržnost nám umožňuje vytvářet různé komplexní tvary, díky kterým jsou polymery široce využitelné v mnoha odvětvích průmyslu – ať už se jedná o stavebnictví, potravinářský průmysl, lékařství, automobilový či letecký průmysl. [9][10][11]

1.1.1 Rozdělení polymerů

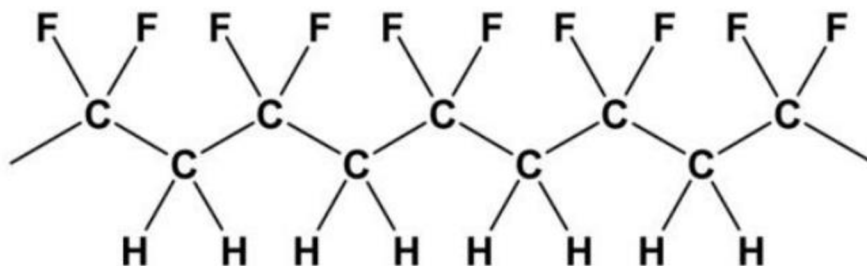
Polymery je možno rozdělovat dle více kritérií.

Základní rozdělení polymerů je na plasty a elastomery. Plasty jsou tvrdé a zpravidla i křehké materiály, u nichž namáhání způsobuje trvalé deformace. Elastomery jsou pružné materiály, které při menším zatížení nejsou deformovány trvale.[12]

Plasty dále dělíme na termoplasty a reaktoplasty. Tyto dvě skupiny se odlišují hlavně reakcí na ohřev a následnou změnou vazeb v materiálu. Pokud se na dostatečnou teplotu zahřeje termoplast, tak změkne a dá se tvářet. Po ochlazení opět přejde do pevného stavu. Tento proces je opakovatelný a umožňuje opakované zpracovávání termoplastu. Pokud zahřejeme reaktoplast nad teplotu tání, lze materiál tvářet po dobu, kdy je teplota vyšší, než je teplota tání. Po ochladnutí přejde reaktoplast zpět do tuhého stavu. Problém je v tom, že nemůžeme reaktoplast již znovu zahřát a zpracovat kvůli povaze chemických vazeb, jež vznikají při chladnutí a díky nimž se síťují makromolekuly reaktoplastu. Proces ochlazení a síťování u reaktoplastu nazýváme vytvrzování a jedná se o proces, jež je po prvotním provedení nevratný a materiál získává svůj tvar a chemickou i teplotní odolnost. [12]

1.1.2 Popis a charakteristika polyvinyliden fluoridu (PVDF)

PVDF (polyvinyliden fluorid) (viz Obr. 1) je termoplastický polymer, který je vysoce inertní. Získává se polymerací vinylidendifluoridu, jeho měrná hustota je 1770 kg/m^3 . Jedná se tedy o velmi lehký materiál. [13][14]

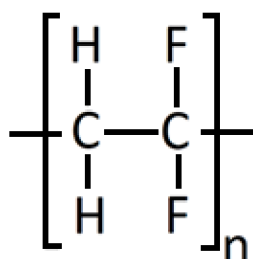


Obrázek 1 – Chemická struktura řetězce PVDF [13]

Polymery PVDF jsou nabízeny ve formě granulí a jako jemný prášek. [14]

Předměty vyráběné z PVDF se používají pro skladování agresivních chemických látek, neboť PVDF je chemicky odolný materiál vůči halogenům i silným kyselinám, a to i při vysokých teplotách. Komponenty z PVDF lze použít pro teploty od $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ do $+140 \text{ }^\circ\text{C}$. Materiál je přirozeně samozhášivý, je odolný vůči UV záření. [14][15]

Jedná se o piezoelektrický fluoropolymer, neboť obsahuje atomy fluoru ve svém řetězci. Je to semikrystalický polymer s vysokou molární hmotností, jeho základní jednotka je tvořena ze skupiny $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ (viz Obr. 2). [3]

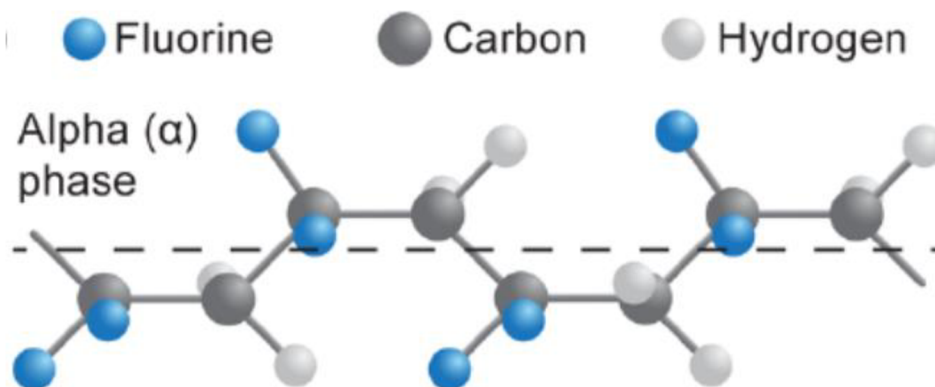


Obrázek 2 – Základní část řetězce PVDF [3]

Piezoelektrický jev v PVDF vzniká díky nesymetricky zarovnanému elektronegativnímu atomu fluoru v každém monomeru. V tekuté fázi mění jeho molekuly stále svou orientaci kolem molekul uhlíku. [16]

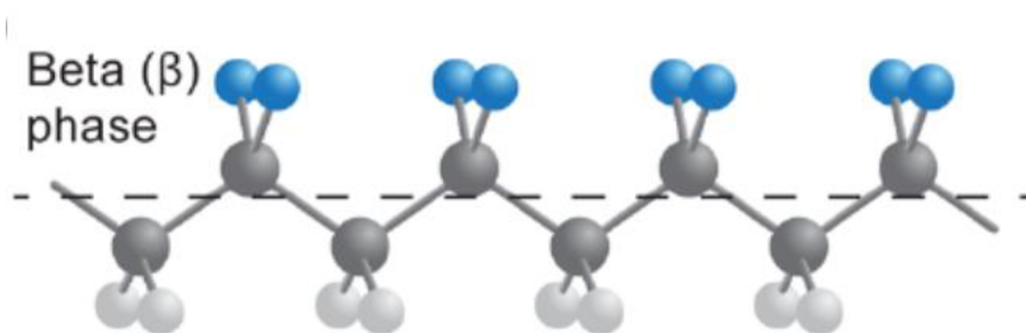
PVDF se vyskytuje minimálně ve čtyřech krystalických fázích, které se od sebe liší konformací a řetězením. Jedním z důvodů vzniku různých krystalických stavů je uspořádání skupin CH_2 a CF_2 . [16][17]

Alfa fáze PVDF se vyskytuje nejčastěji, protože má minimální energii systému. Fluoridové dipóly v řetězci PVDF se vzájemně natáčejí vůči sobě tak, že dochází k minimalizaci účinků elektrického dipólu (viz Obr. 3). Krystalizací roztoku polymeru může vznikat nepolární alfa fáze. [16]



Obrázek 3 – Chemické uspořádání alfa fáze PVDF [17]

Beta fáze je velmi zajímavá pro využití v technice či medicíně a je velmi často studována pro využití v souvislosti s piezoelektrickým jevem. Dipóly fluoridu v beta fázi jsou natočeny co nejbližše k sobě v rámci řetězce (viz Obr. 4) a díky tomu má daný řetězec maximální energii systému. Toto uspořádání bývá také označováno jako TTTT konformace. [16][17]



Obrázek 4 – Chemické uspořádání beta fáze PVDF [17]

1.2 Povrchově aktivní látky (surfaktanty, tenzidy)

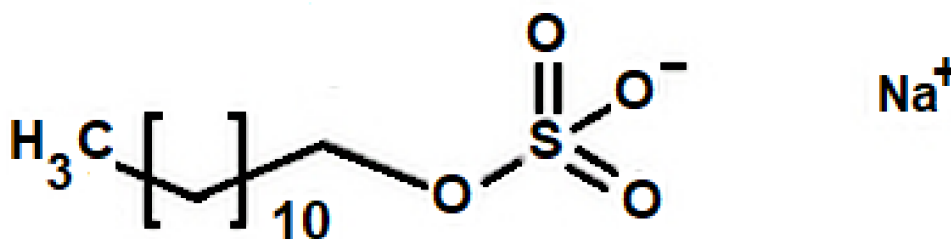
Označení surfaktant pochází z angličtiny (**surface-active agent**) a označuje povrchově aktivní látky, z němčiny k nám proniklo označení tenzid. Saponát je starší (a nepřesný) název pro synteticky připravené tenzidy. [18][19]

Surfaktanty snižují povrchovou či mezifázovou energii ve fázovém rozhraní díky bipolární chemické stavbě molekul – obsahují objemnou nepolární část a ionizovanou část. Na fázovém rozhraní se polární část molekuly natočí k polární fázi a nepolární část do nepolární fáze. [18][19][20]

Podle schopnosti disociace ve vodném prostředí se tenzidy dělí na dvě skupiny – iontové (ionogenní) a neiontové (neionogenní). Ionogenní se dále dělí na anionaktivní (ve vodném prostředí mají záporný náboj), kationaktivní (ve vodném prostředí mají kladný náboj) a amfoterní (mají v polární části molekuly kladnou i zápornou část). Neionogenní ve vodném prostředí neionizují, nemají v molekule elektrický náboj. [19][20][21]

1.2.1 Anionaktivní surfaktanty

Jsou nejrozšířenější povrchově aktivní látky, často jsou to sodné a draselné soli alkylnbenzensulfonových kyselin (saponáty), alkoholsulfátů a alkoholethoxysulfátů. Hydrofilní částí anionaktivních tenzidů je nejčastěji síranová skupina se záporným nábojem. Jedním z nejstarších tenzidů je mýdlo. Příkladem anionaktivního tenzidu je např. dodecylsulfát sodný (SDS) (viz Obr. 5). Ve vodném prostředí je schopen tvořit micely, tudíž ho můžeme považovat za detergent, používá se jako součást velkého množství běžných mycích prostředků a detergentů pro domácnost a průmysl. Dalším příkladem je fluorovaný surfaktant Capstone FS-66. [19][20][22]

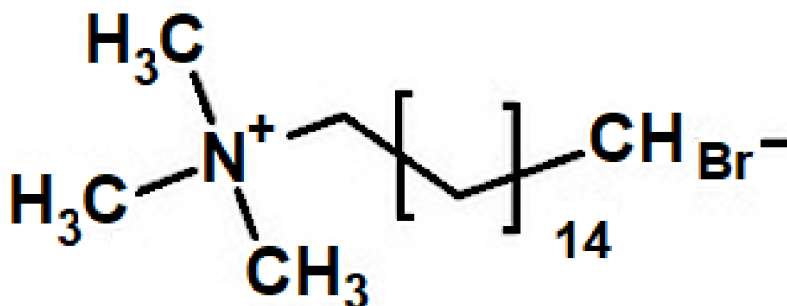


Obrázek 5 – Chemická struktura SDS (dodecylsírán sodný) [23]

1.2.2 Kationaktivní surfaktanty

Tyto tenzidy mají mikrobicidní a avivážní účinek. V kosmetice se přidávají do vlasových kondicionérů, kde působí antistaticky. Kationaktivní tenzidy se s anionaktivními tenzidy

nemíchají, aby se nerušily jejich účinky. Příkladem je hexadecyltrimethylamonium bromid (CTAB) (viz Obr. 6). [19]



Obrázek 6 – Hexadecyltrimethylamonium bromid (CTAB) [24]

1.3 Elektrostatické zvlákňování

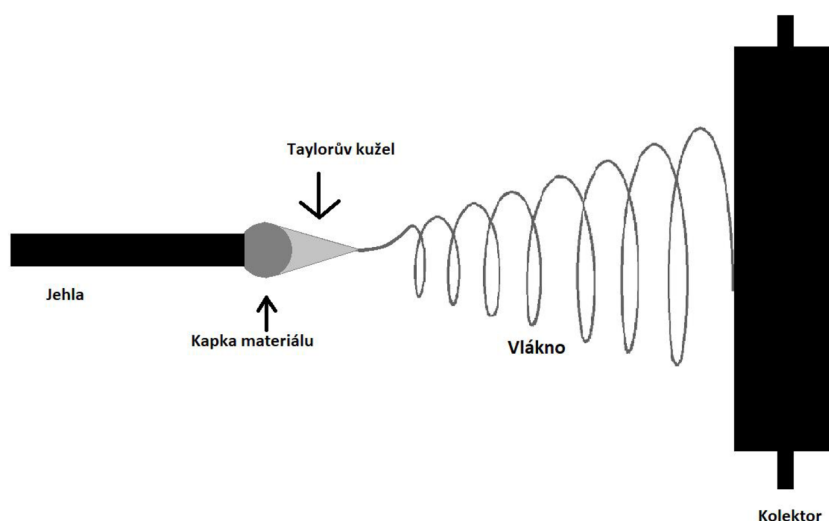
Elektrostatické zvlákňování, známé také jako electrospinning, je proces, kterým se připravují nanovlákná – tedy vlákna s tloušťkou od jednotek nanometrů do jednotek mikrometrů. Jedná se o velmi perspektivní a efektivní metodu, protože získat velmi tenká vlákna, a po dlouhou dobu, je obtížně zajišitelné jinými způsoby. Je možno připravovat polymerní i keramická vlákna. [25]

Další podobné metody přípravy nanovláken jsou electroblowing (využití proudícího horkého vzduchu kolem elektrody) a electrospraying (dochází ke vzniku drobných kapiček díky rozprašování kapaliny, nevznikají dlouhá vlákna). [25]

Podstatou metody electrospinningu je využití účinků elektrostatického pole na roztok polymeru či na taveninu. [3][25]

Při electrospinningu se z konce jehly vytlačuje materiál, který chceme použít k přípravě nanovláken. K jehle je připojen zdroj vysokého napětí, který aplikuje vysoké napětí na materiál. Náboj z jehly se přenese do daného materiálu a při dosažení kritické hodnoty náboje, tedy momentu, kdy povrchové napětí daného materiálu bude menší nežli odpudivé síly vytvořené nábojem v materiálu, dojde ke vzniku Taylorova kužele a k vytvoření nanovlákná směrem ke kolektoru, který je uzemněný a sbírá vlákna. [3][5][25]

Taylorův kužel (viz Obr. 7), jeho vznik a vývoj v čase, byl poprvé podrobně popsán již v roce 1964, nicméně metoda elektrostatického zvlákňování byla rozvíjena od přelomu 19. a 20. století. [4][5][26]



Obrázek 7 – Vznik Taylorova kužele při elektrostatickém zvlákňování

Rychlost procesu a vlastnosti nanovláken jsou závislé na vlastnostech použitého materiálu, na parametrech nastavených na přístroji a na vlastnostech blízkého okolí v němž daný proces probíhá. [3][25]

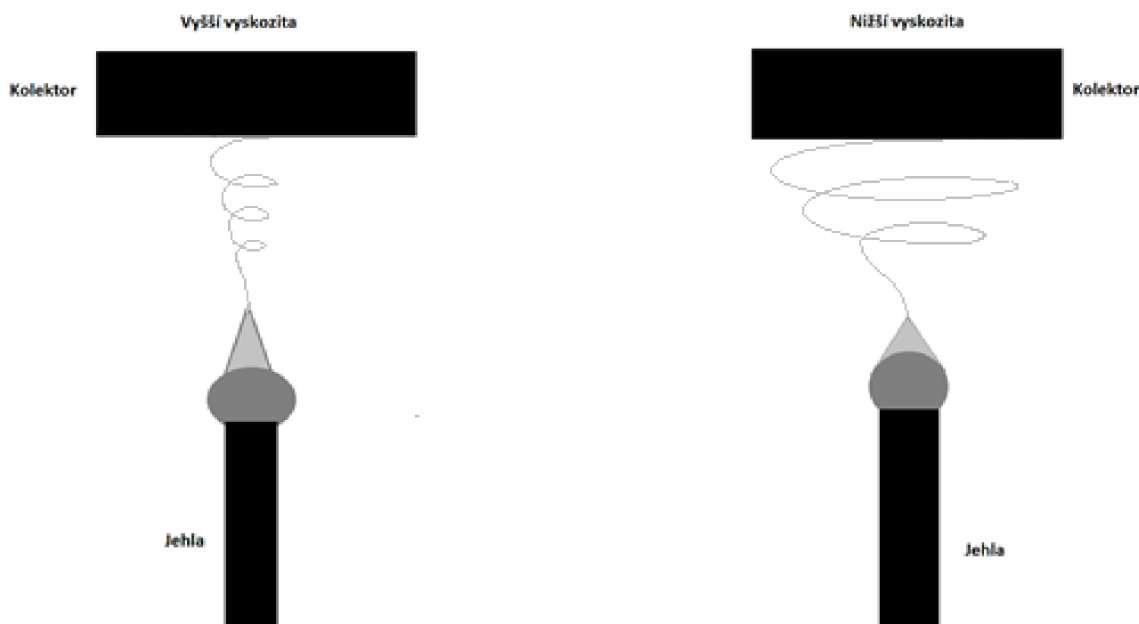
Unikátní vlastnosti nanovláken jsou uplatňovány ve stále větším množství zařízení. Nanovlákná mají velký obsah povrchu, mohou být velmi pevná, lehká a přitom hustá, do jisté míry lze určit i jejich výsledné uspořádání. Pokud se vlákna srovnají převážně v jednom směru, budou vlastnosti výsledného materiálu závislé na směru působení – bude získán anizotropní materiál; pokud budou vlákna uložena ve všech směrech a budou se křížit, má materiál stejné vlastnosti ve všech směrech – vznikne izotropní materiál.

1.3.1 Viskozita

Viskozita je jeden z důležitých faktorů pro electrospinning a u polymerů je přímo závislá na jejich molekulové hmotnosti. Pokud je polymer s vysokou molekulovou hmotností rozpuštěný v rozpouštědle, bude viskozita výsledného roztoku vyšší, než pokud bychom rozpustili polymer stejného typu, ale s nižší molekulovou hmotností. [3]

Pro electrospinning je důležité, aby rozpuštěný polymer měl dostatečnou molekulovou hmotnost a dostatečnou viskozitu roztoku po rozpuštění polymeru. Molekulová hmotnost polymeru závisí na délce jeho řetězce – čím máme delší řetězec, tím je vyšší molekulová hmotnost polymeru. Větší délka řetězce nám také zvyšuje viskozitu, jelikož jsou řetězce více propleteny, což je podstatné pro kontinuální průběh spinování daného materiálu. Právě propletenost řetězců nám umožňuje kontinuální průběh vzniku vláken. Obecně můžeme říct, že je nutno mít alespoň minimální hodnotu viskozity, která je pro každý polymer jiná, aby nedocházelo ke vzniku kapek při electrospinningu. Pokud ovšem bude viskozita příliš vysoká, může být těžké protlačit roztok skrze jehlu či může dojít k příliš rychlému zasychání na špičce jehly a proces nebude probíhat správně. [3][25]

Při zvýšené viskozitě dochází obtížněji k protahování vlákna a menší rychlost průchodu způsobí, že vlákno bude mít větší tloušťku a při sběru na kolektoru bude menší rozptýl oblastí, na které budou vlákna koncentrována (viz Obr. 8). [3][25][27]



Obrázek 8 – Vztah mezi viskozitou roztoku a velikostí plochy kolektoru, kde se vlákna rozmístila

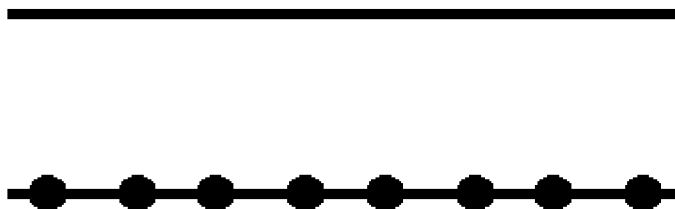
1.3.2 Povrchové napětí

Povrchovým napětím rozumíme povrchové napětí kapalin, kterému odpovídá určitá hodnota energie.

Proces electrospinningu jako takový znamená, že na začátku procesu pomocí vysokého elektrického napětí překonáme povrchové napětí daného materiálu, což nám umožní tvorbu vlákna. Povrchové napětí se snaží neustále minimalizovat povrch daného objektu a snaží se tedy vytvářet objekt tvaru koule. Koule má totiž nejmenší povrch při největším možném objemu – a tomu pak odpovídá i nejnižší možná energie pro udržení tvaru. [3]

Pokud máme vysoké povrchové napětí v materiálu, může dojít ke tvorbě kapek (viz Obr. 9). Proto přidáváme do roztoku surfaktant, jelikož jeho přítomnost nám umožňuje snížit hodnotu povrchového napětí v roztoku. [3][25][27]

rovné vlákno



vlákno s kapičkami

Obrázek 9 - Schematické porovnání rovného vlákna vznikajícího při nízkém povrchovém napětí a znázornění kapek na vlákne při vysokém povrchovém napětí roztoku

1.3.3 Vodivost roztoku

Vodivost roztoku je pro electrospinning důležitá z hlediska velikosti elektrického náboje. Aby mohlo zvlákňování probíhat, je nutné přesunout dostatečné množství náboje z jehly do daného materiálu, aby bylo překonáno povrchové napětí, k tomu používáme zdroj vysokého napětí.[3]

Pokud máme vyšší vodivost roztoku, je snazší přenést potřebné množství náboje do materiálu – můžeme tedy použít menší hodnoty elektrického napětí a vytvářet vlákna s menší tloušťkou, která jsou rozprostřena na větší plochu na kolektoru a mají tedy menší šanci na vznik defektů.[27]

Zvýšení vodivosti roztoku je možné přidáním iontů, kupříkladu malého množství soli. Velikost iontů také ovlivňuje tloušťku vláken, menší ionty umožňují vytvářet vlákna s menším průměrem. [3][25][27][28][29]

1.4 Procesní podmínky

Vedle vlastností roztoku jsou procesní podmínky další důležité parametry, které ovlivňují vznik a vlastnosti vlákna.

Procesní podmínky se obvykle nastavují na přístroji, na kterém jsou vlákna vytvářena. Mezi nejdůležitější podmínky patří elektrické napětí, tloušťka jehly, rychlost dávkování materiálu, vzdálenost kolektoru a okolní teplota. [3][25][27]

1.4.1 Napětí

Při procesu elektrostatického zvlákňování je nutno použít vysoký zdroj napětí k dodání potřebného elektrického náboje a překonání povrchového napětí. Používají se zdroje střídavého i stejnosměrného napětí – rozdíl mezi nimi je v tom, jak bude vlákno nabitě. [30]

Pokud použijeme střídavý elektrický zdroj, vlákna budou nabitá kladně i záporně. To v důsledku ovlivňuje – kvůli velikosti elektrického napětí a odpudivé síle mezi vlákny – jak velkou vrstvu vláken můžeme vytvořit. Pokud by byla vlákna nabitá kladně i záporně, tak můžeme vytvořit větší vrstvu, než kdyby byla nabitá pouze jedním typem náboje.[30]

Překonání povrchového napětí znamená, že existuje určitá kritická hodnota elektrického napětí. Pokud použijeme elektrické napětí menší, než je tato kritická hodnota, nebude proces electrospinningu probíhat. Pokud použijeme elektrické napětí vyšší, způsobí to rychlejší tok vláken a větší spotřebu materiálu, což bude znamenat větší průměr vláken a mohou se objevovat i kapičky. Pokud bude spotřeba materiálu příliš velká a dávkování nedostačující, potom dojde k přerušování toku vláken. Napětí je tedy nutno nastavit s ohledem na požadovanou tloušťku vlákna a kvalitu pro daný materiál. [3][25][27]

Elektrické napětí ovlivňuje i krystalinitu vlákna. Elektrostatické pole může způsobit větší uspořádání molekul a tím ovlivní i krystalinitu daného polymeru. Uspořádání molekul polymeru potřebuje určitý čas, tudíž, pokud chceme zamezit či snížit krystalinitu výsledného produktu, je nutno zvýšit rychlost průletu a uložení vláken na kolektor. [3][25][27]

1.4.2 Dávkování

Dávkování určuje množství materiálu, jež je dodáván za určitý časový interval. Standardně se rychlost dávkování udává v $\mu\text{l}/\text{min}$.

Pro stabilní proces electrospinningu je nutno dodávat dostatečné množství materiálu k udržení Taylorova kužele. Pokud nebudeme dodávat potřebné množství, tvorba vlákna bude přerušovaná, pokud budeme dodávat více než je potřeba, bude docházet k stékání materiálu po jehle. S vyšší rychlostí dávkování roste i průměr tvořených vláken a může docházet k tvorbě kapek. Pokud nebudou mít vlákna dostatečný čas na vyschnutí v průběhu letu ke kolektoru, může dojít k jejich spojení pavučinou, jelikož rozpouštědlo nemělo dost času vyschnout v letu. [3][25][27]

1.4.3 Teplota

Teplota roztoku má vliv na viskozitu daného roztoku a rychlost vyschnutí rozpouštědla v letu. Se zvyšující se teplotou se snižuje viskozita a je snadnější narovnat vlákna v roztoku, což umožní získat vlákna s menším průměrem. [3][25][27]

1.4.4 Kolektor

Kolektor používáme k zachytávání vláken a jejich ukládání. Většinou se kolektor vyrábí z elektricky vodivého materiálu [27], jelikož mezi kolektorem a jehlou musí být elektrické pole. Na jehlu je přivedeno vysoké napětí a kolektor je uzemněný pro vytvoření potřebného rozdílu potenciálů mezi jehlou a kolektorem. Velký rozdíl elektrických potenciálů umožňuje lépe zachytávat vlákna a ukládat je blízko sebe. U nevodivých kolektorů se vlákna od sebe odpuzují a tím pádem i hůře zachytávají a ukládají.[25]

Kolektory dělíme na statické či pohyblivé (viz Obr. 10). U pohyblivých kolektorů je výhoda delšího času na odpaření rozpouštědla a možnost lepšího uspořádání vláken v porovnání se statickým kolektorem. [3][25][27][31]

Pokud jsou otáčky pohyblivého kolektoru v rozmezí 1000-4000 rpm, vznikají vlákna více přímá a jsou převážně uspořádána v jednom převažujícím směru. Při nižších otáčkách se vlákna uspořádávají náhodně. [32]



Obrázek 10 – Vzhled kolektoru [31]

1.4.5 Průměr jehly

Vnitřní průměr jehly (viz Obr. 11) ovlivňuje pravděpodobnost ucpání jehly a tvorbu kapek. S menším průměrem se snižuje šance na ucpání jehly. Toto je vysvětlováno menším přístupem materiálu k okolní atmosféře v průběhu procesu. Zmenšení průměru jehly také způsobuje zmenšení průměru vznikajících vláken, neboť se na špičce jehly vytvoří menší kapička s větším povrchovým napětím. Což znamená, že při stejném napětí je třeba větší Coulombova síla pro pohyb vlákna a pohyb vlákna je pomalejší, což dovolí delší čas na odpaření rozpouštědla. [3][25][27][30]



Obrázek 11 – Vzhled jehly na spinovacím zařízení [31]

1.4.6 Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou

Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou má vliv na dobu, kterou má vlákno v letu k odpaření rozpouštědla. Ovlivňuje také velikost elektrického pole mezi kolektorem a jehlou, tím pádem rychlost vláken a jejich tloušťku, neboť se zvětšující se rychlostí roste i tloušťka vláken. Čím menší vzdálenost, tím silnější je elektrické pole a tím pádem i větší rychlost vláken v letu. Tento parametr je důležitý pro vysychání vláken, neboť vlákna potřebují dostatečnou dobu na vysušení. Pokud nebude doba dostatečná, dojde ke spojování vláken či tvorbě kapek. [3][25][27]

1.5 Vnější parametry

Na průběh pokusu nemá vliv jen použitý materiál či nastavení zařízení, ale záleží i na okolních vnějších podmínkách jako je vlhkost vzduchu či tlak.

1.5.1 Vlhkost

Vysoká vlhkost okolí v průběhu elektrostatického zvlákňování může způsobit kondenzaci vody na povrchu vláken. U některých polymerů může dojít na povrchu vláken ke vzniku pórů při vysoké vlhkosti. [3]

Vlhkost okolí také ovlivňuje rychlost vypařování rozpouštědla v roztoku. Při nízké vlhkosti dochází k rychlejšímu odpařování než při vysoké vlhkosti. Pokud bude odpařování příliš rychlé, může dojít k ucpání konce jehly a zasychání materiálu na konci jehly. [3][25][27]

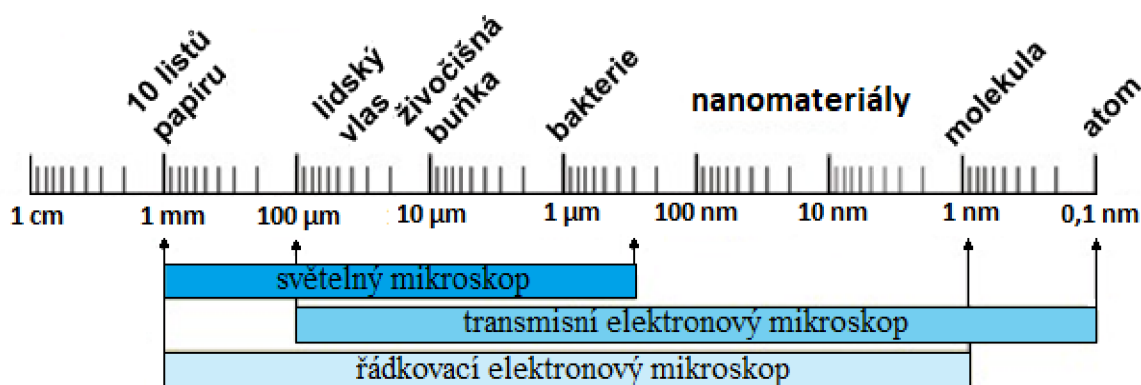
1.5.2 Tlak

Snížení tlaku v komoře, kde dochází k electrospinningu, pod atmosférický tlak, nenese zlepšení procesu jako takového, ale bude docházet k rychlejšímu pohybu materiálu skrze jehlu a bude se vytvářet nestabilní proud vláken. Při velmi nízkém tlaku bude docházet k elektrickým výbojům a proces zvlákňování nebude možné provádět. [3][25][27]

1.6 Obrazové zpracování (mikroskopie)

Objekty s rozměry, jež lidské oko nedokáže rozlišit, umožňují pozorovat a studovat mikroskopy (viz Obr. 12). Velikost objektů, které mikroskop dokáže zobrazit, záleží hlavně na druhu paprsku, který je používán pro zjišťování informací. Mikroskopy jsou schopné zobrazit pouze objekty, jejichž rozměry odpovídají řádově vlnové délce paprsku, který používají. [33][34]

V dnešní době máme několik typů mikroskopů, které rozdělujeme dle druhu paprsku, jež používají – jedná se o světelnou mikroskopii (SM), elektronovou mikroskopii (EM) a mikroskopii skenovací sondou (SPM). [33][34]



Obrázek 12 - Grafické znázornění velikostí předmětů a jim odpovídající druhy mikroskopů, které umožňují objekty pozorovat s vhodným rozlišením (upraveno dle [33])

1.6.1 Světelná mikroskopie

U optických mikroskopů (viz Obr. 13) je používáno elektromagnetické záření, které má vlnovou délku ve vakuu v intervalu mezi 400–700 nm. Rozlišovací schopnost světelných mikroskopů je asi 0,25 μm, která nám umožňuje přibližně 1000x zvětšení při ideálních podmínkách. U světelné mikroskopie máme dvě možnosti získání obrazu – a to buďto pomocí odraženého světla anebo ve světle procházejícím. [33][34]



Obrázek 13 - Optický mikroskop Kern Obe 112 binokulární [35]

1.6.2 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie využívá dva základní typy mikroskopů. Prvním typem je prozařovací elektronový mikroskop, známý také jako transmisní, zkráceně označovaný TEM. Druhý typ je rastrovací elektronový mikroskop, někdy označován jako řádkovací, se zkratkou SEM (viz Obr. 14). [33][34]



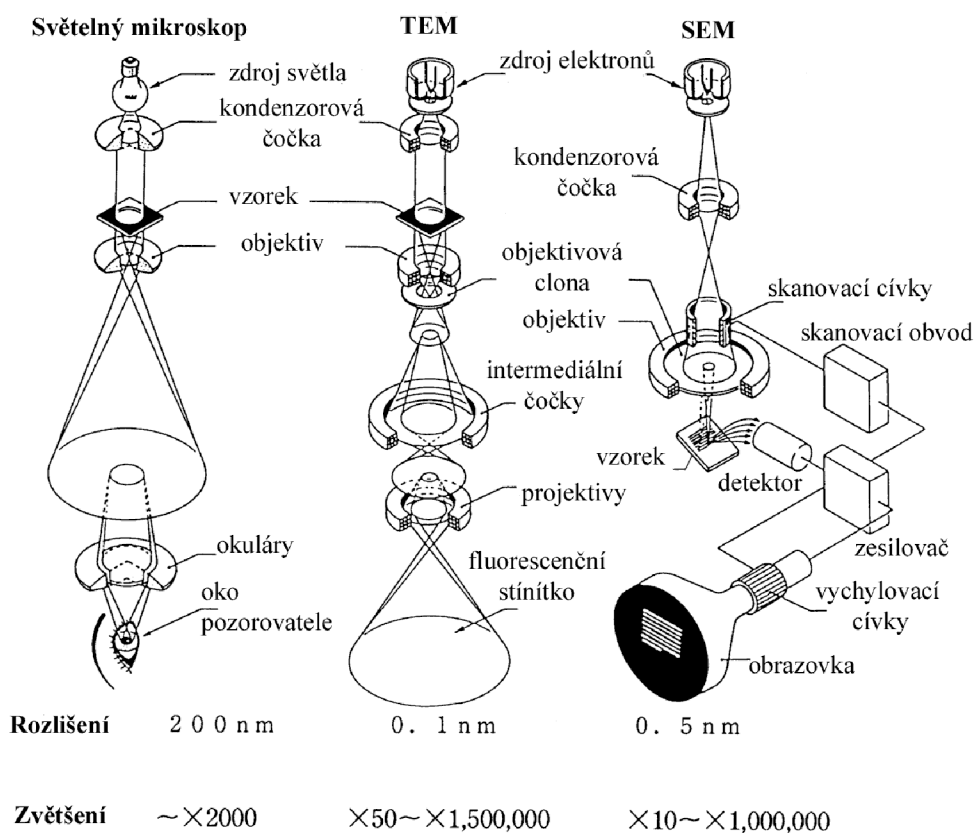
Obrázek 14 - Rastrovací elektronový mikroskop Verios 460L, FEI [36]

Hlavním rozdílem mezi světelnou a elektronovou mikroskopií (viz Obr. 15) je druh použitého paprsku. Zatímco světelná mikroskopie používá viditelné světlo, elektronová používá paprsek urychlených elektronů. Tyto elektrony jsou získávány z rozžhaveného wolframového vlákna a urychleny pomocí elektromagnetického pole a následně jsou pomocí něj i směřovány tzv. elektromagnetickými čočkami. Aby zůstal svazek elektronů zaostřený, musí elektronové mikroskopy pracovat se zkoumanými vzorky ve vakuu. Výstupní svazek elektronů nemůže být pozorován přímo okem, a proto používáme vhodné snímače a výsledný obraz je vykreslován pomocí počítačové techniky. [33][34]

Elektronová mikroskopie umožňuje zvětšení až 1000 000x, pro studování vzorků je ale důležitější rozlišení použitého mikroskopu. [34]

Transmisní elektronové mikroskopy umožňují zobrazení vnitřní struktury vzorku pomocí prošlých elektronů. Jejich nevýhodou je nutnost velmi vysokého napětí pro urychlení elektronů (100–400 kV) s tím, že tloušťka daného vzorku je maximálně desítky nanometrů. [34]

Rastrovací elektronové mikroskopy (SEM) jsou složeny ze zdroje elektronů a sady cívek, které usměřují, zaostřují a vychylují elektronový paprsek a tím umožňují skenování povrchu vzorku. Dále následuje držák vzorku a jeden a více detektorů pro zpracování výsledného signálu. Detektory jsou standardně umístěny nad vzorkem, aby zachytily odražené částice (viz Obr. 15). Pro urychlení elektronů stačí napětí 0,1 kV až 30 kV, což je řádově menší než u TEM. Protože využíváme pro zobrazování elektronový paprsek, musí být celý systém umístěn ve vakuu. [33][34][37]



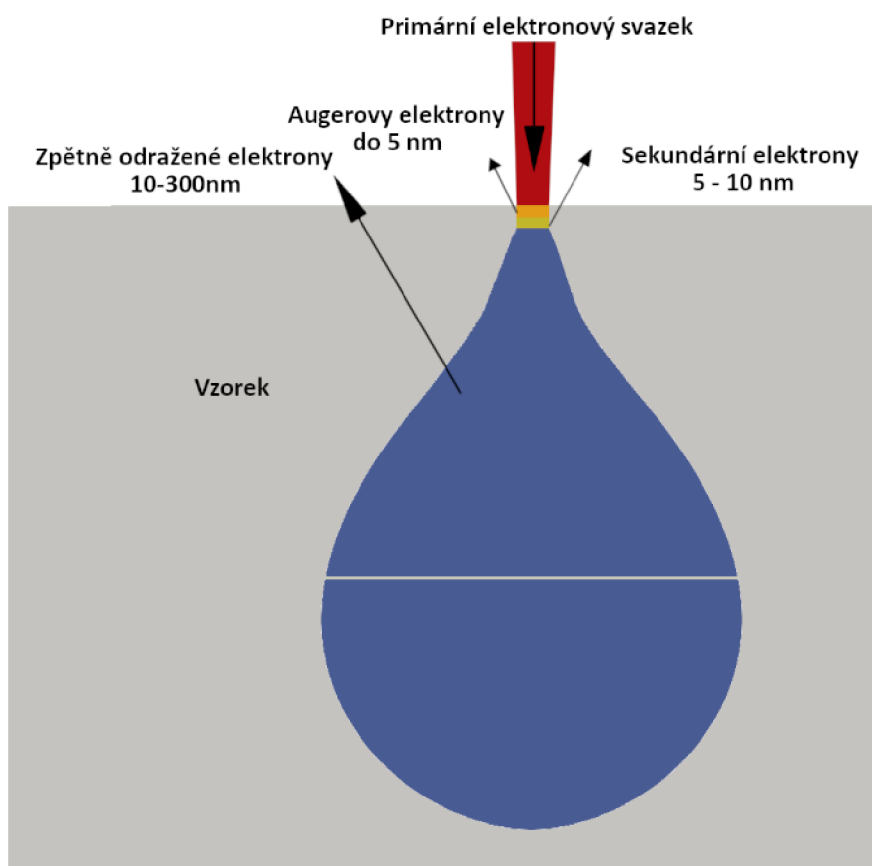
Obrázek 15 - Porovnání jednotlivých typů mikroskopů, jejich částí a parametrů [34]

1.6.3 SEM analýza

SEM analýza je v současnosti jednou z nejčastěji používaných metod pro zkoumání povrchu pevných látek. Lze využít pro analýzu defektů, analýzu tenkých filmů i identifikaci částic např. u polovodičů. [3][38]

SEM analýza využívá svazek fokusovaných vysokoenergetických elektronů, které dopadají na vzorek, bod po bodu skenují jeho povrch a interagují s ním. [3] Hloubka průniku elektronového svazku do vzorku závisí na velikosti energie dopadajících elektronů i na atomovém čísle materiálu. Čím větší atomové číslo, tím hůře elektronový svazek proniká do vzorku. SEM analýza poskytuje informace o textuře povrchu, o chemickém složení či o rozložení atomů vzorku. [39][40]

Interakcí elektronového svazku s povrchem vzorku dochází k interakci elektronů s atomy zkoumaného vzorku a důsledkem je vznik sekundárních a odražených elektronů, které SEM analýza využívá k vytvoření snímku. (viz Obr. 16). [3] Výsledný černobílý obraz povrchových oblastí vzorku je získán vyhodnocením počtu odražených elektronů, velikosti jejich kinetické energie a směru emise. [38]



Obrázek 16 - Interakce elektronového svazku s povrchem vzorku (upraveno dle [38])

Pro popis textury povrchu se využívají sekundární elektrony, které se vytváří těsně pod povrchem vzorku do hloubky 10 nm. Jsou to elektrony vyražené z atomového obalu a jejich energie se nachází v rozmezí 0-50 eV. Detekce sekundárních elektronů není obtížná a můžeme dosáhnout rozlišení až 1 nm. [39][40][41]

Velikost studovaného vzorku je omezena pouze rozměry komory mikroskopu, vzorek musí být elektricky vodivý a umístěný ve vakuu. Nevodivé a biologické vzorky mají na sobě nanosenou vrstvu vodivého materiálu tloušťky (10-20) nm, nejčastěji zlata. [40][42][43]

Zpětně odražené elektrony vznikají pružným odrazem od povrchu vzorku a pohybují se s energií 70-90 % energie dopadajícího svazku. Zpětně odražené elektrony poskytují informaci o složení vzorku a pronikají hlouběji než sekundární elektrony. Detekce zpětně odražených elektronů je kvůli vysoké energii obtížnější než u sekundárních elektronů. [37] [39][40][41]

1.7 Dosavadní poznatky o spinování PVDF za přítomnosti surfaktantů

Zvláknování PVDF je častým tématem vědeckých prací, které se snaží najít optimální procesní i vnější podmínky, zkoumají vliv různých rozpouštědel nebo studují možnosti kombinování s jinými látkami. O vlivu surfaktantů na spinování PVDF toho zatím moc napsáno nebylo, jejich vliv je zkoumán až v posledních patnácti letech.

Zeng et. al. [44] ukázali v roce 2003 při elektrospinování poly(L-lactic acidu) (PLLA), že přidání 5 hm.% iontového surfaktantu triethylbenzyl amonium chloridu (TEBAC) způsobilo zvýšení vodivosti prekurzoru a důsledkem bylo získání tenčích vláken. Dle zmínky se morfologie vláken zlepšila i v případě, že byla v roztoku dispergována i nerozpustná povrchově aktivní látka dodecylsulfát sodný (SDS) ve formě jemného prášku v koncentraci 5 hm.%. Autoři také uváděli, že přidání iontových surfaktantů způsobovalo vznik hladkých vláken.

V roce 2005 zmiňoval Ramakrishna v práci [3] obecně pozitivní vliv přidávaných iontových surfaktantů (povrchově aktivních látek) na vznik hladkých vláken s podobnou tloušťkou a menším průměrem.

Yee et. al. [45] publikovali v 2006, že přidání 3 hm.% iontového surfaktantu tetrabutylamonium chloridu (TBAC) výrazně zvýšilo vodivost zvláknovaného roztoku, což vedlo k úplnému vymizení ztlustěnin a zmenšení průměru vláken oproti prekurzoru bez surfaktantu. Prekurzor byl vytvořen z roztoku PVDF s rozpouštědly 4:1 DMF/acetone s koncentrací 15 hm.% a byl zvláknován při napětí 15 kV.

V roce 2007 Nasir et. al. v [46] studovali průměr, morfologii a krystalickou strukturu zvláknovaného PVDF-141 a zjistili, že přidání iontových fluorosurfaktantů (aniontový fluorosurfaktant Surflon S-113 a kationtový fluorosurfaktant Surflon S-121) velmi efektivně ovlivňovalo průměr vláken při elektrospinningu. Při koncentracích od 0 do 0,5 hm.% surfaktantu se s rostoucí koncentrací zmenšoval průměr vláken, při koncentracích vyšších než 0,5 hm.% surfaktantu se tloušťka vláken zvyšovala. Z publikovaných výsledků měření vyplývalo, že výraznější vliv na tloušťku vláken měl aniontový surfaktant a že snížení/zvýšení tloušťky vláken korelovalo se snížením/zvýšením viskozity zvláknovaného roztoku. Současně vznikala vlákna homogenní, bez kapek. Bylo také zjištěno, že alfa fáze PVDF se zcela přeměnila na beta fázi, což má velký význam pro využití v senzorech, filtrech, piezoelektrických zařízeních apod.

V roce 2013 Lhoste v [32] publikoval, že přidání solí a iontově aktivních látek k prekurzoru pro spinování snižovalo množství kapiček na vláknech díky zvýšení množství elektrického náboje ve zvláknovaném roztoku. Cílem práce bylo mimo jiné zvláknování PVDF za různými účely – dopování jinými látkami, studium piezoelektrických vlastností, náhrada buněčných

struktur. Pro dané účely použil koncentraci 18 hm.% PVDF, které bylo rozpuštěno v DMF/acetone v poměru 3:2 a pro snížení povrchového napětí byl přidán fluorosurfaktant Zonyl@UR (Dupont) v koncentraci 3 hm.%.

V roce 2014 ukázal Tamberg ve své bakalářské práci [47] srovnání morfologie a průměru vláken PVDF získaných pomocí elektrospinningu s přidáním 3 hm.% fluorosurfaktantu Capstone FS-66 a bez něj. Prekurzor byl vytvořen z PVDF-530 s rozpouštědly 2:3 DMF/acetone s koncentrací 16 hm.%. Byla použita vzdálenost 10 cm a 20 cm při napětí 10 kV, 15 kV a 20 kV. Bylo zjištěno, že při použití surfaktantu i bez něj byla vlákna distribuována náhodně a vlákna se křížila ve velkém počtu. Přítomnost surfaktantu nezměnila morfologii vláken, vlákna byla stále cylindrická, nehomogenní, obsahovala kapky. Nicméně přítomnost Capstone FS-66 snížila počet kapek. Dále bylo zjištěno, že velikost napětí ovlivňovala jen málo průměry vláken, ale přítomnost Capstone FS-66 jedenapůlkrát zmenšila průměry vláken oproti prekurzoru bez surfaktantu.

V roce 2014 Zheng et. al. v [48] zkoumali průměr a morfologii vláken PVDF získaných elektrospínováním s přidáním malého množství aniontového surfaktantu dodecylsulfátu sodného (SDS), kationtového surfaktantu hexadecyltrimethyl amonium bromidu (HTAB) a neiontového surfaktantu Triton X-100. Prekurzor byl vytvořen z PVDF-141 s rozpouštědly 2:3 DMF/acetone s koncentrací 12 hm.%. Bylo zjištěno, že se zvětšující se koncentrací iontových surfaktantů docházelo ke zvýšení hustoty elektrického náboje v roztoku a důsledkem bylo zmenšování průměru vláken, absence ztluštěnin a vznik homogennějších vláken. Ztluštěniny se nejméně tvořily při vyšší koncentraci HTAB, nejslabší vlákna vznikla přidáním SDS.

V roce 2015 Tarasova et. al. ukázali v [49] získání PVDF vlákna spinováním s využitím ultrazvuku za přítomnosti aniontových fluorosurfaktantů a bez jejich přítomnosti. Byl zvlákněn roztok PVDF-530 (16 hm.% a 20 hm.%) s rozpouštědly DMF/acetone v různých koncentracích; zvláknitelné byly pouze koncentrace 1:1 a 2:3. Pro srovnání přidán byl aniontový fluorosurfaktant Capstone FS-66 v koncentraci 3 hm.%. Vzorky byly vytvářeny při napětí 5-20 kV při vzdálenosti elektrod 5-20 cm. Bylo zjištěno, že bez přítomnosti surfaktantu i s jeho přítomností se tvořily na vláknech kuličky. Nicméně počet i velikost kuliček se při použití povrchově aktivní látky výrazně zmenšil. Přítomnost surfaktantu také proces zvláknování zrychlila a vznikala vlákna mnohem tenčí. Pokud bylo využito ultrazvuku při přípravě prekurzoru, množství kuliček se dále výrazně snížilo a vznikala ještě tenčí, hladká a rovná vlákna, bez defektů.

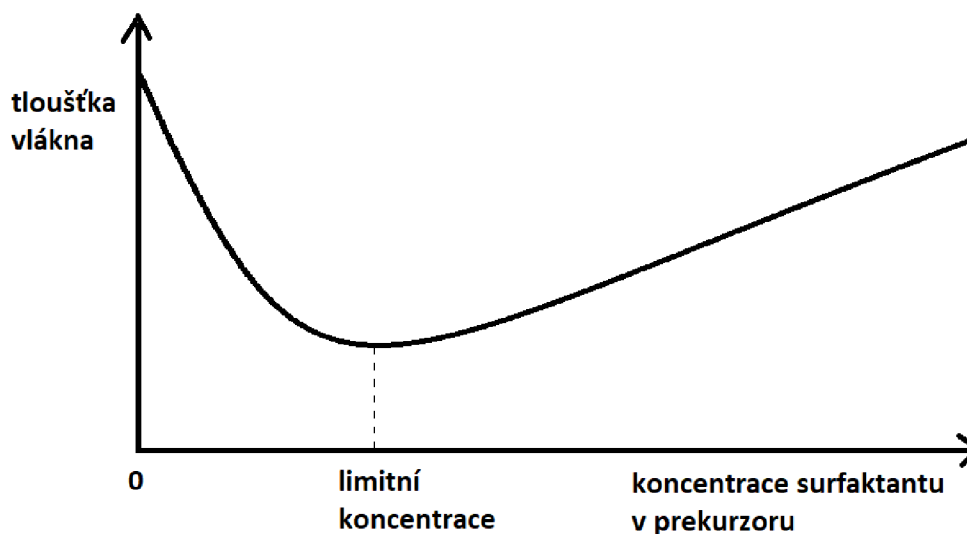
V diplomové práci Schifferové [25] roku 2019, bylo zjištěno, že přidání povrchově aktivních látek ovlivňovalo morfologii a tloušťku vláken. Pro spinování PVDF byly použity tři neiontové surfaktanty – polyoxyethylensorbitan monooleát (TWEEN 80), sorbitan trioleát (SPAN 85), oktylfenoxypolyethoxy etanol (TRITON X-100) a jeden iontový surfaktant hexadecyltrimethylamonium bromid (CTAB). Prekurzor byl tvořen roztokem PVDF-275 s rozpouštědly 7:3 DMF/acetone, případně 7:3 DMSO/acetone ve třech studovaných koncentracích 15, 20 a 25 hm.%, do připraveného roztoku se přidával surfaktant v koncentraci 1 hm.%. Ve všech případech došlo při použití surfaktantu ke snížení průměru vlákna oproti prekurzoru bez povrchově aktivních látek. U povrchově aktivní látky TWEEN byl medián i průměr vláken nejnižší, ale zvýšil se počet defektů. Při použití iontového surfaktantu CTAB se vyskytovalo nejméně defektů a vlákna byla homogenní.

V roce 2020 byl zveřejněn výzkum Ekbote et. al. [50], kdy bylo zjištěno, že přidání kationaktivního surfaktantu tetra-n-butyl amonium chloridu (TBAC) k prekurzoru PVDF

zvýšilo povrchovou energii na fázovém rozhraní a tím výrazně zlepšilo elektroaktivní chování PVDF, což je podstatné pro zařízení využívající piezoelektrický jev. Současně s rostoucí koncentrací TBAC se snižovala průměrná tloušťka vláken až do koncentrace 3 %, kdy byl také největší obsah beta fáze PVDF ve vláknech. Zvlákňovaný roztok byl v koncentraci 13,5 hm.% PVDF-575 v DMF, přidáván byl surfaktant v koncentracích 1, 2, 3 a 5 hm.%.

V roce 2020 uváděli Castkova a kol., ve své práci [51], že byla připravena pomocí elektrostatického zvlákňování PVDF vlákna o průměru 276-1392 nm při napětí 25-50 kV přidáním 1 hm.% surfaktantu hexadecyltrimethylamonium bromidu (CTAB). Zvlákňován byl roztok PVDF-275 s rozpouštědly 7:3 DMSO/aceton v koncentraci 20 hm.%. Za přítomnosti CTAB se zmenšila tloušťka vláken a zvětšil se obsah elektroaktivní fáze látky, ale celkově se zmenšily piezoelektrické vlastnosti látky.

Obecně tedy z dostupných materiálů vyplývá, že pro každou látku existuje určitá limitní koncentrace přidaných povrchově aktivních látek, do níž surfaktanty zmenšují tloušťku vláken a snižují počet kapiček, vyšší koncentrace způsobují opětovné zvyšování tloušťky vláken. (Možný tvar grafické závislosti je na Obr. 17). Vliv surfaktantů na homogenitu a morfologii vláken je menší.



Obrázek 17 - Graf závislosti tloušťky vláken na koncentraci surfaktantu v prekurzoru

Příčinou výše uvedeného chování může být hustota elektrického náboje na povrchu prekurzoru, která ovlivňuje chování Taylorova kužele. [46]

Zmenšování průměru vláken je způsobeno existencí elektrostatických odporových sil, které působí proti povrchovému napětí, ale současně narůstají viskoelastické síly, které nedovolí překročit minimální hodnotu průměru vlákna.[3]

2 Experimentální část

V experimentální části je popsán postup získání PVDF vláken metodou elektrostatického zvlákňování bez přidání surfaktantu a za přítomnosti tří různých iontových surfaktantů.

Jsou zde uvedeny konkrétně použité materiály, přesné složení namíchaných roztoků a nastavení spinovacího zařízení během pokusů. Je popsáno podrobně získání vzorků k následnému sejmutí obrazového materiálu elektronovým mikroskopem a statistické vyhodnocení vzorků.

2.1 Použité materiály

V níže uvedené Tabulce 1 jsou zařazeny všechny použité látky. Je uveden název chemické látky, obchodní název či používaná zkratka, výrobce a k čemu byla látka použita.

Tabulka 1 - Seznam použitých materiálů

Typ látek	Název chemické látky	Výrobce	Zkratka/ obchodní název
Polymer	Polyvinyliden fluorid (Mw≈275 000)	Sigma-ALDRICH	PVDF275
Povrchově aktivní látky	Dodecylsírán sodný	Sigma-ALDRICH	SDS
	Hexadecyltrimethylamonium bromid	Sigma-ALDRICH	CTAB
	směs látek	Sigma-ALDRICH	Capstone FS-66
Rozpouštědla	Dimethylketon (Aceton≥99%)	Sigma-ALDRICH	Ac
	Dimethylsulfoxid	Lach-ner	DMSO

2.2 Příprava prekurzorů pro zvlákňování

Složení prekurzorů pro elektrostatické spinování je uvedené v Tabulce 2.

V prvním kroku byla připravena rozpouštědla. Nejprve bylo smícháno DMSO s acetonem v objemovém poměru 7 ku 3. Poté byl tento roztok smíchán s PVDF275 koncentrací 20 hm.%. Pokud byly použity povrchově aktivní látky, byly nejprve rozpuštěny v dané koncentraci vůči výslednému roztoku v čistém rozpouštědle a poté byl přidán PVDF275.

Po smíchání jednotlivých složek bylo třeba nechat výsledný roztok důkladně promíchat minimálně 12 h.

Po přípravě daných roztoků bylo nutné zajistit homogenitu roztoků připravených pro zvlákňování, a to intenzivním mícháním a temperováním na 20-60 °C na magnetické míchače.

Tabulka 2 - Složení chemických směsí

Označení vzorku	Polymer	Povrchově aktivní látka	Koncentrace povrchově aktivní látky [hm.%]
Vzorek 1+2	PVDF275	-	-
Vzorek 3	PVDF275	CTAB	1,00
Vzorek 8+9	PVDF275	CTAB	0,50
Vzorek 10+11	PVDF275	CTAB	0,25
Vzorek 4+5	PVDF275	SDS	1,00
Vzorek 6+7	PVDF275	SDS	0,50
Vzorek 12+13	PVDF275	SDS	0,25
Vzorek 14+15	PVDF275	Capstone FS-66	1,00
Vzorek 16+17	PVDF275	Capstone FS-66	0,50
Vzorek 18+19	PVDF275	Capstone FS-66	0,25

2.3 Spinování

Připravený prekurzor byl dán do injekční stříkačky, jež byla napojena na přístroj ke spinování (viz Obr. 18).

Po ujištění se, že v hadičce vedoucí z injekční stříkačky do jehly, z níž měl být v přístroji odebrán potřebný roztok, je přítomen pouze zvolený roztok a je schopen volně proudit dle potřeby do jehly k odebrání, byl přístroj nastaven na parametry uvedené v Tabulce 3.

Následně byl přístroj uveden do provozu a poté, co sběrací válec dosáhl potřebných otáček, byl do obvodu mezi otáčejícím se válcem a jehlou určenou k přísunu roztoku puštěn proud a dávkování roztoku z jehly.



Obrázek 18 - Laboratorní spinovací zařízení (Contipro 4SPIN C4S Lab) [31]

Během provozu zařízení byl průběh zvlákňování monitorován, zdali nedochází k nějakým neočekávaným situacím, které by vyžadovaly buď zastavení stroje a manuální pomoc obsluhy či úpravu nastavení přístroje.

Tabulka 3 – Možné procesní parametry zařízení pro spinování vláken. Nastavení bylo pro všechny vzorky stejné, lišilo se změnou napětí (25 kV nebo 50 kV) a podle typu vzorku se lišilo dávkování [52]

Procesní parametry	Možnosti nastavení	Použitá hodnota
Rozměry jehly [G]	17	
Typ kolektoru	Pohyblivý plný válec	
Emitor	1 jehla	
Vzdálenost elektrod [cm]	5-25	20
Čas [min]	0-1400	30
Dávkování [μ l/min]	0-9999	12-18
Objem stříkačky [ml]	3-30	10
Elektrické napětí [kV]	0-60	25 a 50
Otáčky kolektoru [rpm]	10-5000	2000

Po ukončení procesu byla ze sběracího válce pokrytého hliníkovou folií folie sundána tak, aby nedošlo k poškození plochy, kde bude odebírán vzorek. Poté bylo vybráno vhodné místo na folii, které bylo pokryté rovnoměrnou vrstvou vláken, vlákna byla dostatečně viditelná a vhodná k analýze. Následně byla vybraná plocha šetrně vystřižena a výstřižek byl připevněn na držák určený pro vzorky pomocí oboustranné vodivé lepicí pásky obsahující uhlík. Strana, na které byla vlákna určená k analýze, nesměla být porušena a musel k nim být přímý přístup. Označený držák byl následně uložen do krabice na vzorky a později z něj byl sejmuto SEM snímek elektronovým mikroskopem.

2.4 Analýza morfologie vláken

Morfologie vláken byla studována pomocí SEM analýzy na rastrovacím elektronovém mikroskopu Verios 460L, FEI Czech Republic s. r. o, Brno (viz Obr. 14). Pro získání snímků, na kterých byla zobrazena vlákna vzorků, byly využity pouze sekundární elektrony, které nesou dostačující informace pro studium.

Po obdržení SEM záběrů z rastrovacího elektronového mikroskopu bylo nutné vybrat vlákna s vhodnou hloubkou ostrosti a se zaostřenými hranami. Přednost byla dána lineárním vláknům. Na každé fotografii bylo studováno nejtenčí vlákno, nejtlustší vlákno a poté dobře viditelná vlákna.

Pro měření rozměrů byla použita aplikace GIMP 2.10, která umožňovala měření vzdáleností s požadovanou přesností na jednotky pixelů. Za pomoci funkcí GIMPU byla nejprve zjištěna tloušťka vláken v pixelech s přesností na desetinu pixelu a poté byla tato vzdálenost převedena na reálnou velikost v mikrometrech využitím měřítka ve spodním rohu fotografie.

Průměr tloušťky vláken byl ve všech případech spočítán jako součet tlouštěk všech změřených vláken a podělen jejich počtem. Pro každý vzorek bylo podle vhodnosti vláken vyhodnocováno 23 až 32 vláken.

Pro grafické zpracování výsledků byl zvolen program Excel z balíčku Microsoft Office.

Při vyhodnocování získaných hodnot bylo nutné uvažovat odchylky měření. První odchylka byla určena rozlišením dostupné fotografie a v praxi způsobuje velmi malý rozdíl mezi reálnou a měřenou hodnotou. Větší odchylka byla způsobována rozostřením okraje vlákna způsobená elektronovým mikroskopem. Na většině dostupných fotografií by se tato odchylka nacházela mezi 2-10 pixely z každé strany vlákna, pokud bylo vybráno správné místo pro měření. Uvažovat bylo nutno i rozlišení použitého mikroskopu.

Subjektivní odchylka měření je nejčastěji mezi 2-10 pixely a bývá způsobena nevhodným výběrem studovaných vláken. Jednou z možností pro zmenšení této chyby by bylo použití pokročilých matematických modelů v kombinaci s programem na obrazovou analýzu, jež by dokázal rozpoznat okraje vláken.

Poslední odchylka souvisí s bodem zaostření použitého mikroskopu, se vzdáleností a pozicí vlákna vzhledem k bodu zaostření. Tato odchylka je velmi obtížně určitelná a jeden ze způsobů zmenšení této odchylky by bylo použití mikroskopu schopného snímat zkoumané místo z více pozic a umístit měřené místo přesně v ohnisku zaostření mikroskopu.

3 Výsledky a diskuse

Při analýze výsledků byly všechny vzorky rozděleny do čtyř základních skupin podle použité povrchově aktivní látky, bez ohledu na koncentraci látky – v první skupině byla měření s výchozí základní látkou 20PVDF275 (DMSO+AC), tedy bez povrchově aktivních látek, ve druhé skupině byla měření s CTAB (kationaktivní surfaktant), ve třetí skupině byla měření s SDS (anionaktivní surfaktant) a v poslední skupině byla měření s Capstone FS-66 (anionaktivní surfaktant).

V rámci skupin s použitým surfaktantem byla pro každé napětí vlákna zkoumána v pořadí dle klesající koncentrace povrchově aktivní látky.

Pro každou skupinu byla nejdřív studována tloušťka vláken vzhledem k použité koncentraci surfaktantu – byly posuzovány velikosti minimální a maximální tloušťky, poloha mediánu vůči průměru a rozdíl mezi minimální a maximální tloušťkou při elektrickém napětí 25 kV a poté totéž pro 50 kV. Nakonec bylo vyhodnoceno využití získaných tlouštěk vláken pro praktické účely.

Druhá v pořadí byla studována morfologie vláken. Pro posuzování byly stanoveny čtyři základní vlastnosti vzorku vláken – první hodnocený údaj zkoumal do jaké míry je konstantní tloušťka vlákna po jeho délce (tedy hodnocení existence kapek či ztluštěnin), dále byla sledována velikost vzájemné mezery mezi dvěma vlákny (hodnotícím kritériem bylo posouzení mezery vůči průměrné tloušťce vlákna), třetí charakteristikou byla přímost vláken (vlákno bylo považováno za přímé, pokud dvěma různými i vzdálenými body šla proložit přímka) a čtvrtá, poslední posuzovaná vlastnost, byla uspořádanost vláken vůči určitému směru (tedy, zda jsou vlákna navzájem rovnoběžná či do jaké míry se vzájemně kříží).

Zvolené čtyři parametry byly studovány pro každou koncentraci povrchově aktivní látky při napětí 25 kV a poté totéž při 50 kV.

V závěru hodnocení každé skupiny bylo uvedeno krátké shrnutí nejdůležitějších zjištění pro použitý surfaktant.

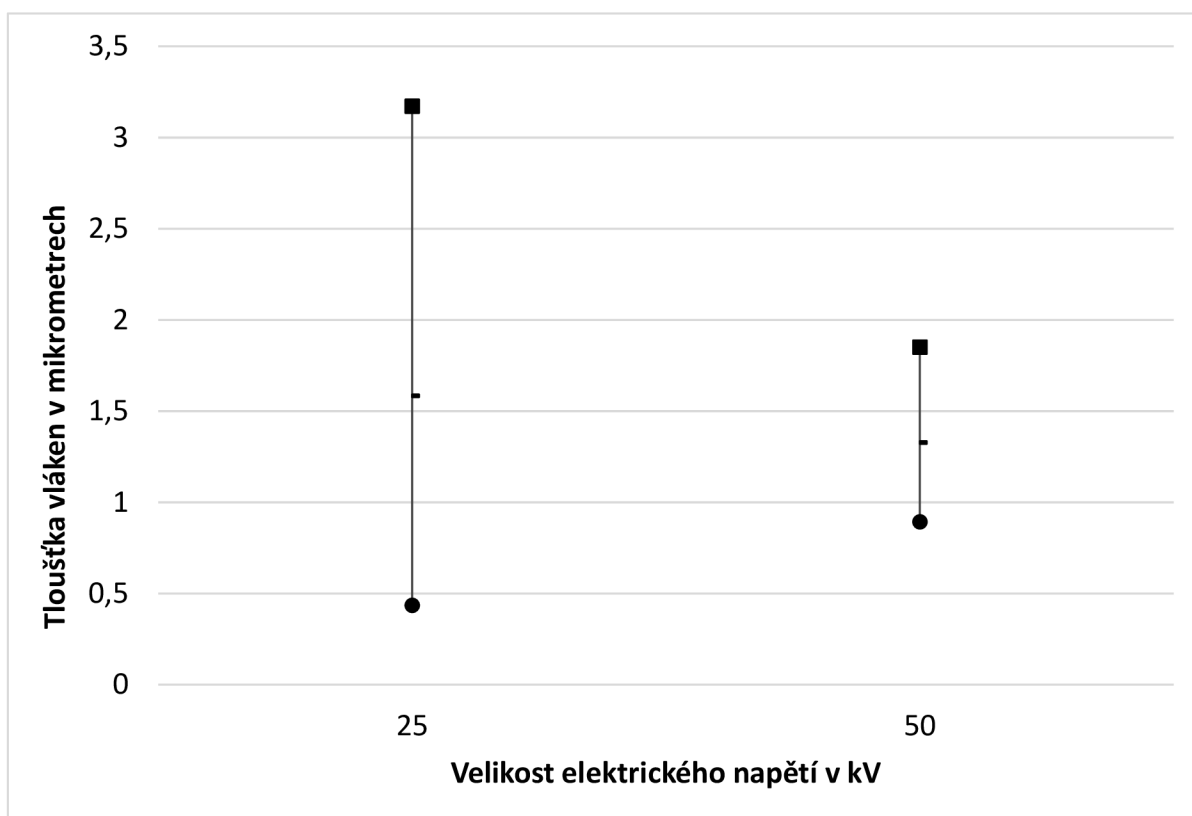
3.1 Zvláknění PVDF bez přítomnosti surfaktantů

Pro porovnání vlivu jednotlivých druhů povrchově aktivních látek ve srovnání s prekurzorem bez přidaných surfaktantů byla zařazena srovnávací skupina s výchozí základní látkou – tedy 20PVDF275 (DMSO+AC).

3.1.1 Tloušťka vláken

Tabulka 4 – Minimální a maximální tloušťka vláken včetně mediánu, průměr tloušťky vláken a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) bez přítomnosti povrchově aktivní látky pro zvlákňovací napětí 25 kV a 50 kV.

Jméno	Napětí [kV]	Chemické složení	Min [μm]	Max [μm]	Medián [μm]	Průměr [μm]	Rozdíl max a min tloušťky [μm]
Vzorek 2	25	20PVDF275 (DMSO+AC)	0,436	3,172	1,585	1,670	2,736
Vzorek 1	50	20PVDF275 (DMSO+AC)	0,893	1,850	1,327	1,381	0,957



Obrázek 19 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu pro výchozí látku 20PVDF275 (DMSO+AC) bez povrchově aktivních látek na zvlákňovacím napětí 25 kV a 50 kV.

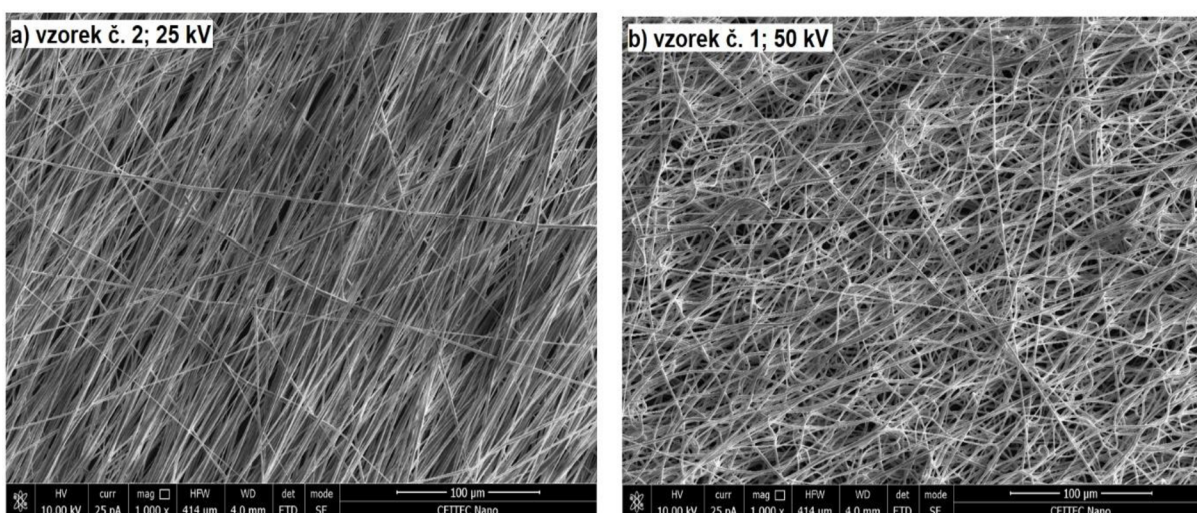
Při napětí 25 kV byl pro výchozí látku 20PVDF275 (DMSO+AC) patrný velký rozptyl tloušťky získaných vláken (viz Tabulka 4; viz Obr. 19). Rozdíl mezi nejtlustším a nejtenčím vláknem byl 2,736 μm; medián (1,585 μm) a průměrná hodnota (1,670 μm) byly velmi podobné, bylo však získáno více tenčích vláken.

Při 50 kV byl rozptyl intervalu mnohem menší (viz Tabulka 4; viz Obr. 19). Rozdíl mezi nejtlustším a nejtencším vláknem byl $0,957 \mu\text{m}$, minimální tloušťka vláken se zvýšila oproti nižšímu napětí a maximální tloušťka vláken se snížila oproti nižšímu napětí. Pozice mediánu ($1,327 \mu\text{m}$) a průměru ($1,381 \mu\text{m}$) zůstávala v podstatě stejná.

Pro získání homogenních vláken (podobné tloušťky) by bylo vhodné použít napětí 50 kV, pokud bychom ovšem chtěli získat vlákna o určité tloušťce (například $2,500 \mu\text{m}$), bylo by třeba použít napětí 25 kV. To ale současně záleží na tloušťce potřebných vláken.

3.1.2 Morfologie vláken

Bylo zjištěno, že tloušťka vláken se neměnila po pozorované délce, nebyly tedy patrné žádné ztlustěny či kapky. Vzdálenost mezi vlákny byla poměrně malá, při pohledu na plochu se jevila velmi hustě uspořádaná (viz Obr. 20). Z níže uvedených snímků lze usoudit na velký vliv napětí na přímot vláken, pokud není použitý žádný surfaktant. Při napětí 25 kV byla většina vláken přímých, kdežto při napětí 50 kV bylo přímých jen velmi malé procento vláken. Při napětí 25 kV bylo velké procento vláken uspořádáno paralelně, kdežto při napětí 50 kV se vlákna velmi často křížila.



Obrázek 20 – Mikrostruktura vláken PVDF (20PVDF275 (DMSO+AC)) bez přítomnosti surfaktantů

3.1.3 Shrnutí výsledků zvlákňování 20PVDF275 (DMSO+AC) bez přítomnosti surfaktantů

Vznikala vlákna konstantní tloušťky s průměrem $1,670 \mu\text{m}$ při napětí 25 kV a $1,381 \mu\text{m}$ při napětí 50 kV. Vzorky měly poměrně vysokou hustotu, procento křížení a paralelnost uspořádání závisela na velikosti použitého napětí.

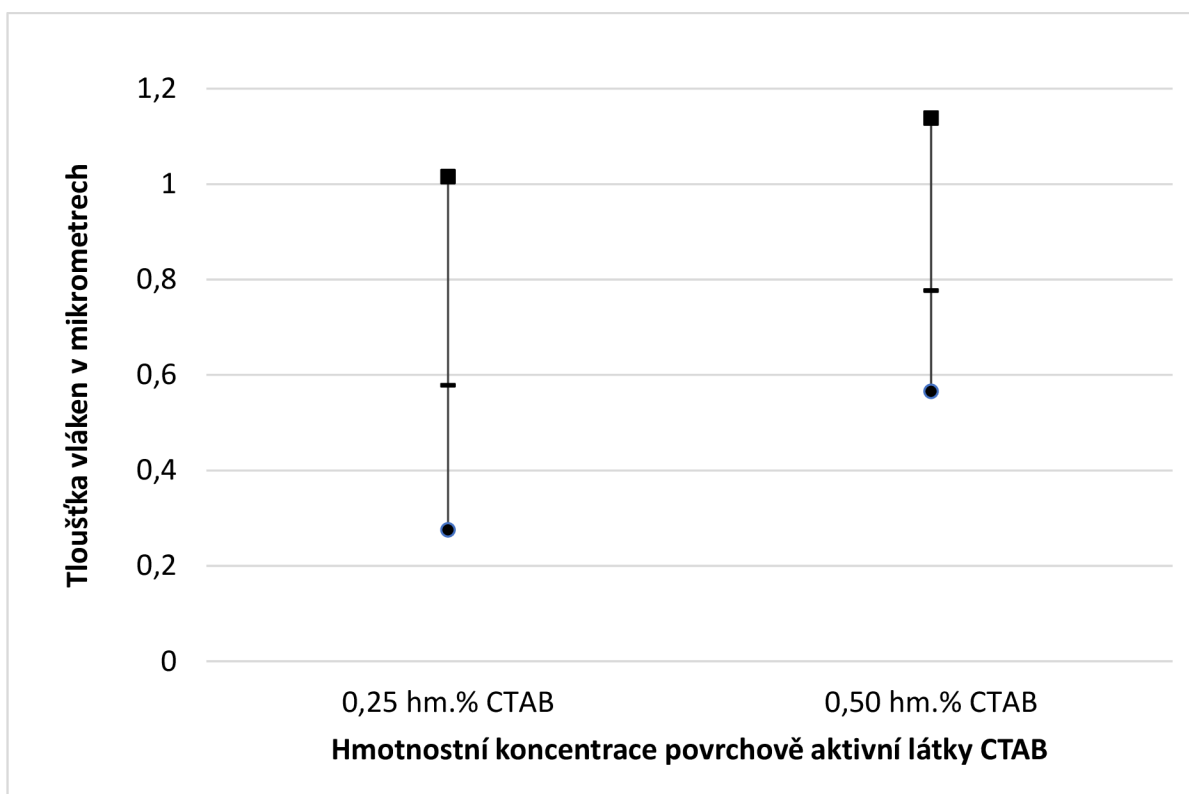
3.2 Zvlákňování PVDF s CTAB

CTAB patří do skupiny kationaktivních surfaktantů.

3.2.1 Tloušťka vláken

Tabulka 5 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken PVDF (20PVDF275 (DMSO+AC)) s povrchově aktivní látkou CTAB při zvlákňovacím napětí 25 kV.

Jméno	Napětí [kV]	Chemické složení	Min [μm]	Max [μm]	Medián [μm]	Průměr [μm]	Rozdíl max a min tloušťky [μm]
Vzorek 11	25	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,25 hm.% CTAB	0,275	1,016	0,579	0,594	0,741
Vzorek 9	25	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,50 hm.% CTAB	0,566	1,138	0,777	0,788	0,572



Obrázek 21 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky CTAB. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 25 kV. Koncentrace 1,00 hm.% CTAB je diskutována v textu níže.

Při napětí 25 kV s klesající koncentrací se minimální i maximální tloušťka snižovala (vznikala tenčí vlákna), rozptyl se mírně zvětšil, medián odpovídal pozici průměru, avšak byl vždy nižší než průměr (viz Tabulka 5; viz Obr. 21).

Rozdíl mezi minimální a maximální tloušťkou při koncentraci 0,50 hm.% byl 0,572 μm , při koncentraci 0,25 hm.% byl 0,741 μm ; medián pro 0,50 hm.% byl 0,777 μm a jeho průměr byl 0,788 μm ; medián pro 0,25 hm.% byl 0,579 μm a jeho průměr 0,594 μm . Pro koncentraci 0,50 hm.% byla získána nejtenčí vlákna o tloušťce 0,566 μm a maximální tloušťka byla 1,138 μm .

CTAB při 25 kV by bylo nejvhodnější využít při nižší koncentraci pro získání tenčích vláken.

Při použití hmotnostní koncentrace 1,00 hm.% CTAB nebylo možné vytvořit vzorek s dostatečnou kvalitou, jelikož proces zvláknování nebylo možno udržet po dostatečně dlouhou dobu pro vytvoření vzorku, proto tato koncentrace nebyla vyhodnocována.

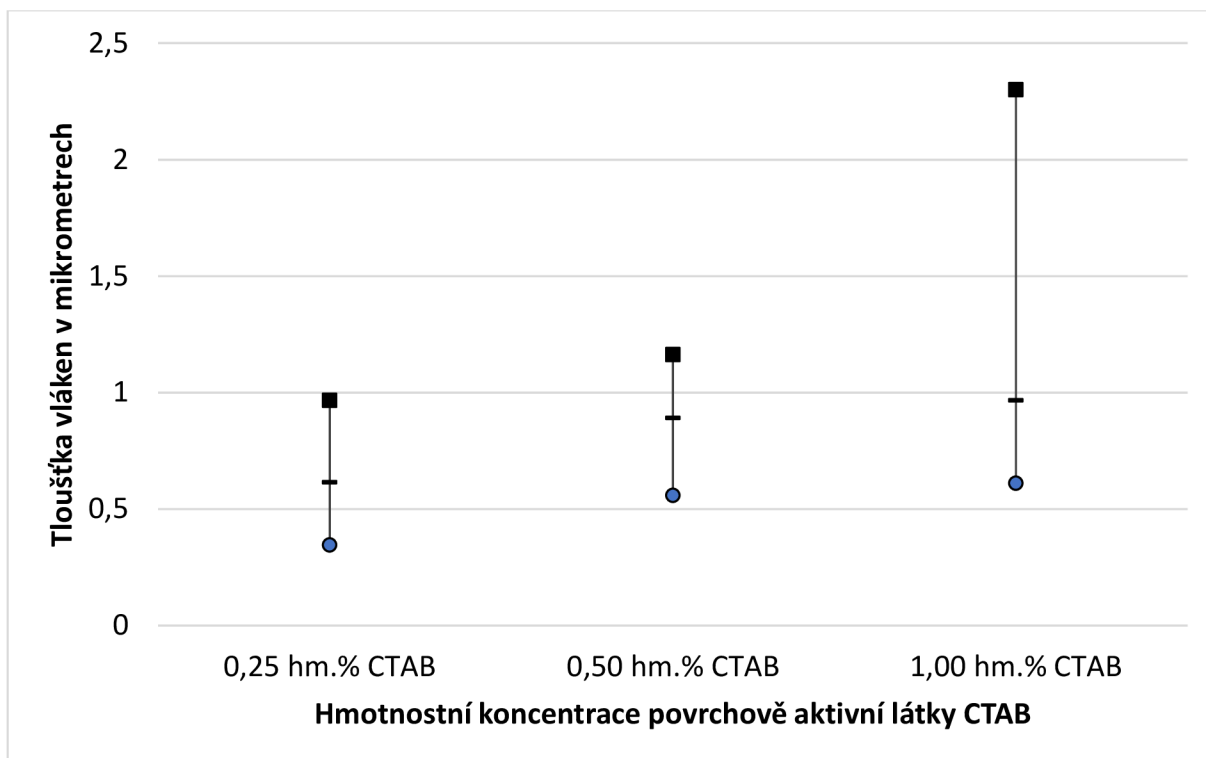
Tabulka 6 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvláknování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou CTAB při zvláknovacím napětí 50 kV.

Jméno	Napětí [kV]	Chemické složení	Min [μm]	Max [μm]	Medián [μm]	Průměr [μm]	Rozdíl max a min tloušťky [μm]
Vzorek 10	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,25 hm.% CTAB	0,347	0,966	0,615	0,588	0,619
Vzorek 8	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,50 hm.% CTAB	0,559	1,163	0,891	0,895	0,604
Vzorek 3	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +1,00 hm.% CTAB	0,611	2,300	0,967	1,030	1,689

Při napětí 50 kV s klesající koncentrací se maximální tloušťka velmi výrazně snižovala, minimální tloušťka se snižovala velmi málo (viz Tabulka 6; viz Obr. 22). Rozptyl pro koncentraci 0,50 hm.% a 0,25 hm.% byl téměř stejný – pro 0,50 hm.% byl 0,604 μm a pro 0,25 hm.% byl 0,619 μm . Nicméně rozptyl pro koncentraci 1,00 hm.% byl 1,689 μm . Hodnota mediánu se pro všechny tři koncentrace příliš nelišila (pro 1,00 hm.% byla 0,967 μm , pro 0,50 hm.% byla 0,891 μm a pro 0,25 hm.% byla 0,615 μm). Medián a průměr měl velmi podobné hodnoty.

Při koncentraci 0,50 hm.% a 0,25 hm.% byly získávány přibližně stejné tloušťky vláken, ale při koncentraci 1,00 hm.% se ve vzorku vyskytovala vlákna s velkou tloušťkou. Maximální tloušťka vláken byla 2,300 μm při koncentraci 1,00 hm.% kdežto u koncentrace 0,50 hm.% byla 1,163 μm , u koncentrace 0,25 hm.% byla 0,966 μm .

Pro výrobu tenkých vláken by tedy bylo výhodné použít koncentrace nižší (0,50 hm.% a 0,25 hm.%) vzhledem k výskytu tlustých vláken u koncentrace 1,00 hm.%.

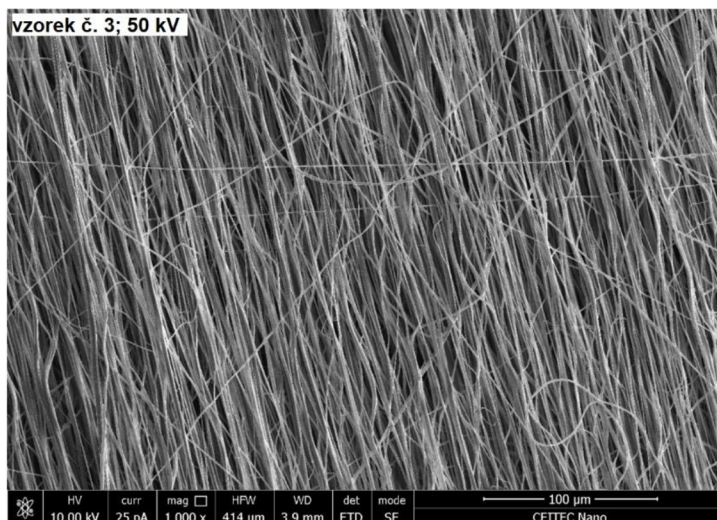


Obrázek 22 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky CTAB. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvláňovací napětí 50 kV.

3.2.2 Morfologie vláken

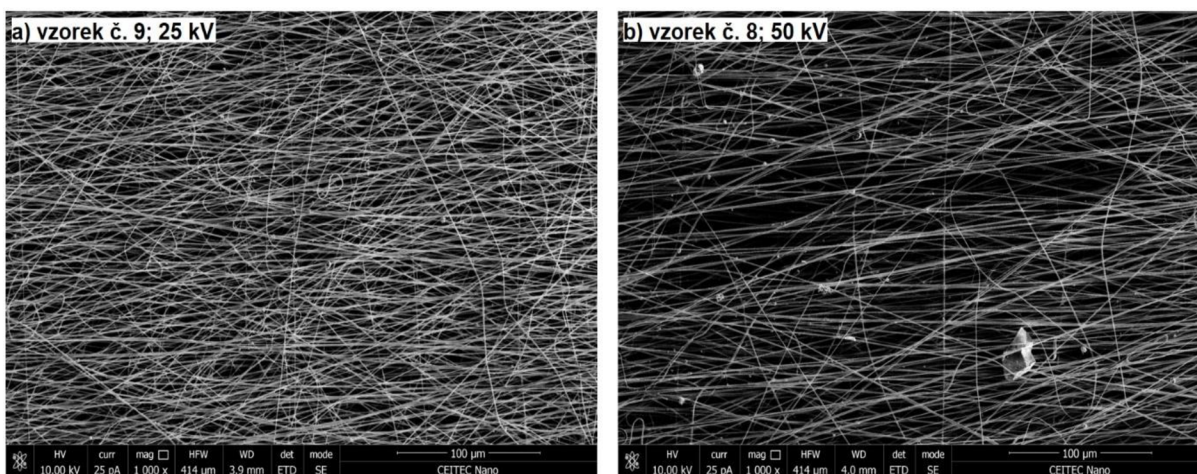
Koncentrace 1,00 hm.% CTAB byla studována pouze pro napětí 50 kV a mikrostruktura je patrná z Obr. 23.

Vznikala vlákna konstantní tloušťky po celé pozorované délce, vzájemná vzdálenost vláken byla malá, vzorek se plošně jevil jako velmi hustý. Převážná většina vláken připomínala přímku, ale při bližším pohledu nebyla přímka dokonale přímá. Většina vláken byla uspořádána paralelně v jednom směru, křížilo se malé procento vláken, výsledný materiál bude mít anizotropní vlastnosti.



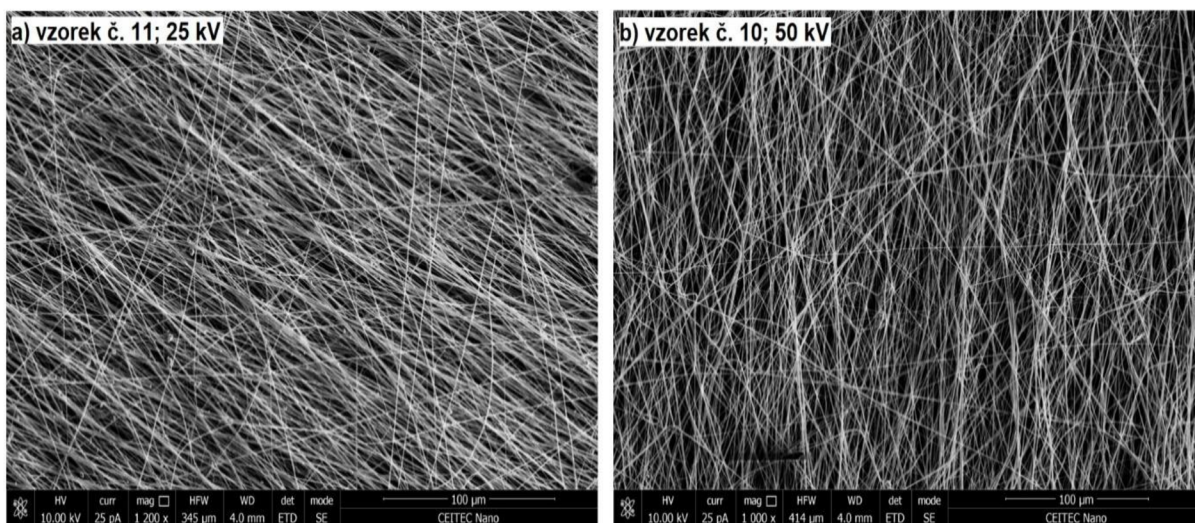
Obrázek 23 – Mikrostruktura vláken PVDF s 1,00 hm.% CTAB

Při použití koncentrace 0,50 hm.% CTAB vznikala vlákna konstantní tloušťky, mezery mezi vlákny byly do jisté míry závislé na napětí – v případě 25 kV se jevila vzdálenost spíše menší, vlákna byla tedy hustší; pro napětí 50 kV byla vzdálenost vláken v průměru větší a hustota vláken menší. Pro obě napětí byla většina vláken přímých, bez defektů; pro obě zvláknovací napětí docházelo k častému křížení vláken (viz Obr. 24).



Obrázek 24 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,50 hm.% CTAB

U koncentrace 0,25 hm.% CTAB vznikala vlákna konstantního průměru po celé viditelné délce vlákna, bez defektů. Vzdálenosti mezi vlákny byly střední a tomu odpovídala střední hustota vláken. Pro obě napětí byla pozorována přímá vlákna s velkým počtem křížení (viz Obr. 25).



Obrázek 25 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,25 hm.% CTAB

3.2.3 Shrnutí výsledků zvláknování při využití surfaktantu CTAB

Bez ohledu na použitou koncentraci CTAB vznikala homogenní vlákna konstantní průměrné tloušťky (0,588-1,030) μm , převážně přímá, s velkým počtem křížení. Se snižující se koncentrací surfaktantu se snižovala průměrná tloušťka vlákna, vznikala tedy tenčí vlákna. Hustoty vláken byly středně velké až vysoké.

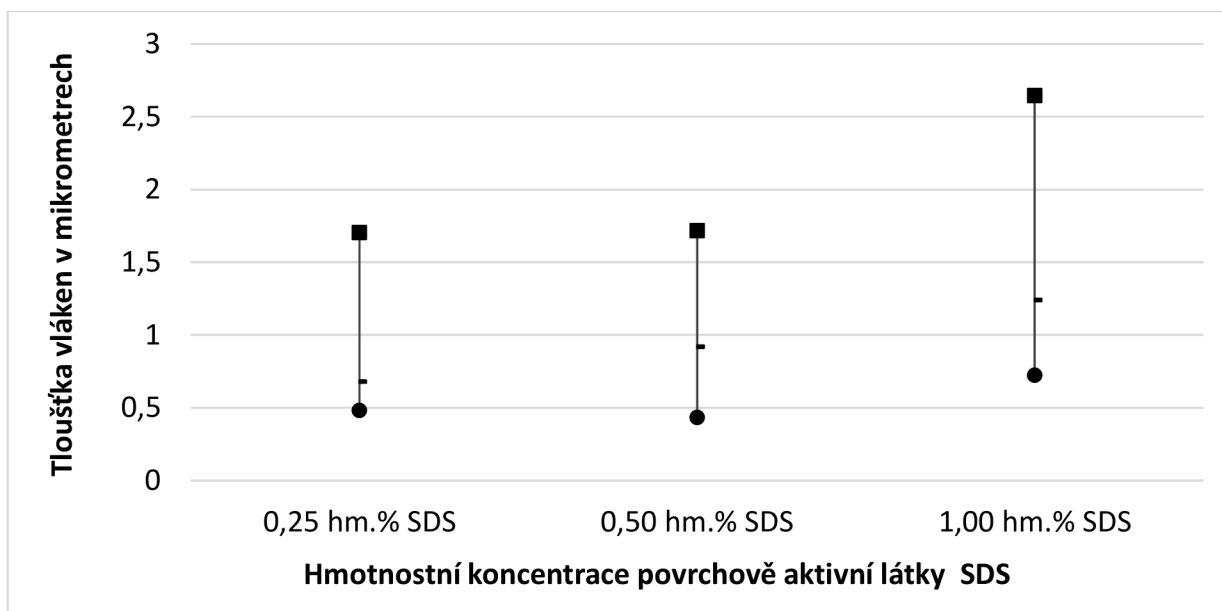
3.3 Zvlákňování PVDF s SDS

SDS patří do skupiny anionaktivních surfaktantů.

3.3.1 Tloušťka vláken

Tabulka 7 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou SDS při zvlákňovacím napětí 25 kV.

Jméno	Napětí [kV]	Chemické složení	Min [μm]	Max [μm]	Medián [μm]	Průměr [μm]	Rozdíl max a min tloušťky [μm]
Vzorek 13	25	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,25 hm.% SDS	0,483	1,705	0,681	0,770	1,222
Vzorek 7	25	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,50 hm.% SDS	0,434	1,717	0,920	0,936	1,283
Vzorek 5	25	20PVDF275 (DMSO+AC) +1,00 hm.% SDS	0,724	2,646	1,240	1,309	1,922



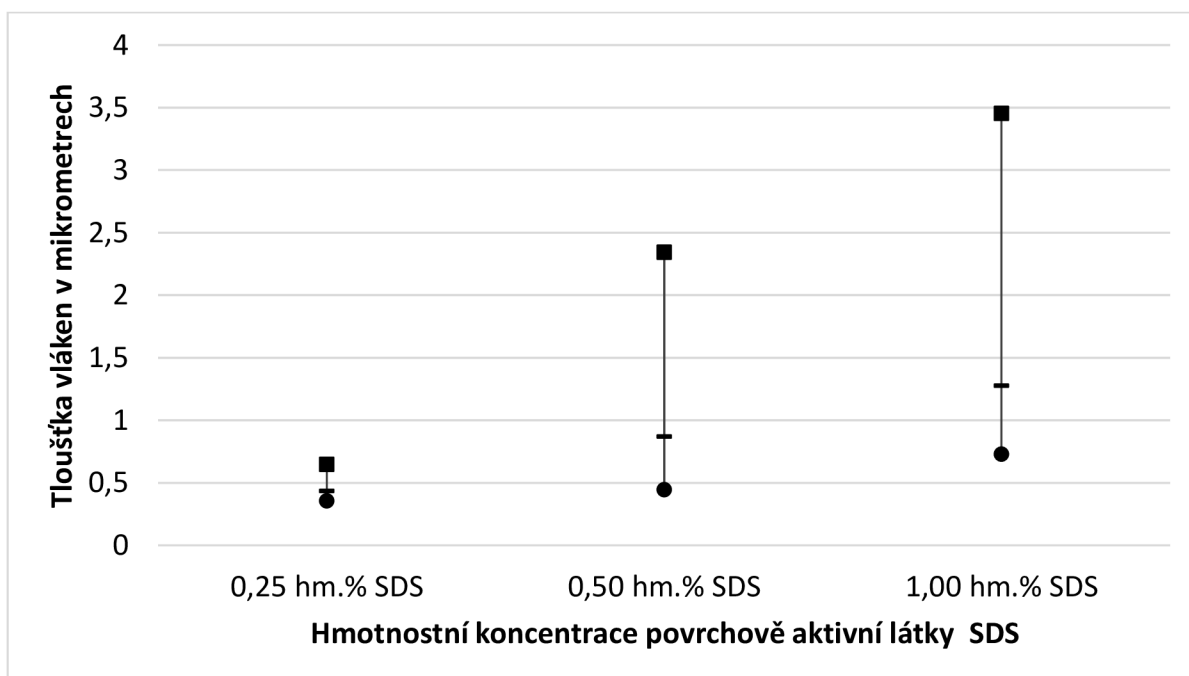
Obrázek 26 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky SDS. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 25 kV.

Minimální hodnota tloušťky při koncentraci 1,00 hm.% byla vyšší (0,724 μm) než u koncentrace 0,50 hm.% (0,434 μm) a 0,25 hm.% (0,483 μm). Rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou byl v podobný (od 1,222 μm do 1,922 μm), medián byl ve všech případech velmi podobný průměru, ale byl mírně nižší. Rozptyl mezi maximální a minimální tloušťkou byl srovnatelný ve všech případech koncentrace, avšak s klesající koncentrací se objevoval posuv intervalu tlouštěk k nižším hodnotám (viz Tabulka 7; viz Obr. 26).

Surfaktant SDS si při napětí 25 kV pro praktické užití zachovával své základní vlastnosti (snižoval povrchové napětí) a jeho koncentrace příliš neovlivňovala tloušťku získávaných vláken.

Tabulka 8 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou SDS při zvlákňovacím napětí 50 kV.

Jméno	Napětí [kV]	Chemické složení	Min [μm]	Max [μm]	Medián [μm]	Průměr [μm]	Rozdíl max a min tloušťky [μm]
Vzorek 12	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,25 hm.% SDS	0,356	0,647	0,435	0,449	0,291
Vzorek 6	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,50 hm.% SDS	0,445	2,344	0,871	0,933	1,899
Vzorek 4	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +1,00 hm.% SDS	0,729	3,453	1,278	1,467	2,724



Obrázek 27 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky SDS. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 50 kV.

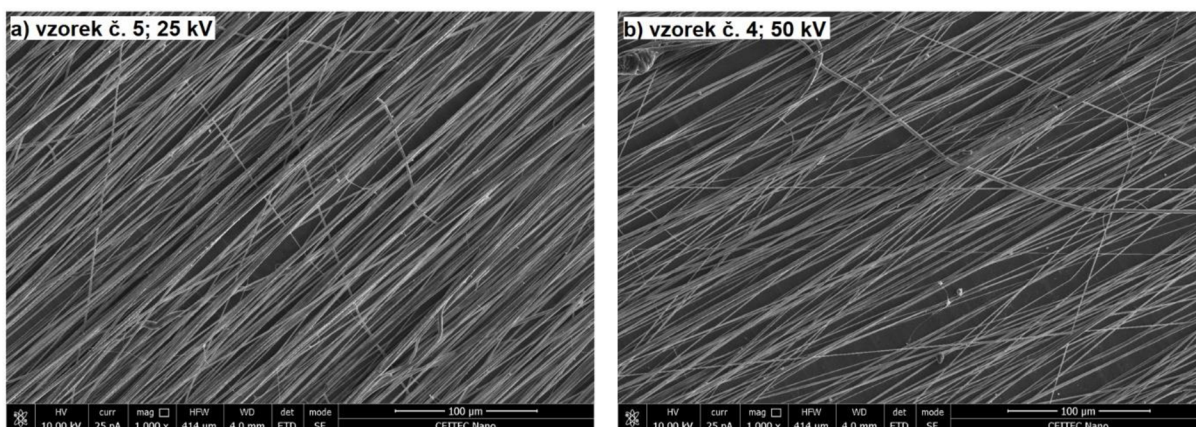
V případě povrchově aktivní látky SDS při napětí 50 kV její koncentrace výrazně ovlivňovala jak hodnotu maximální tloušťky, tak rozptyl intervalu (viz Tabulka 8; viz Obr. 27). Pro koncentraci 0,25 hm.% vznikala velmi tenká vlákna s malým rozptylem tloušťky vláken (0,291 μm), při koncentraci 1,00 hm.% byl rozptyl tlouštěk 2,724 μm . Podle hodnoty mediánu bylo zjištěno, že většina vláken při tomto napětí byla velmi tenká, jen s malým množstvím silnějších vláken.

Se snižující se koncentrací se snižovala maximální tloušťka vláken, zatímco minimální tloušťka vláken zůstávala podobná.

Surfaktant SDS při napětí 50 kV by měl praktické použití pro získání tenkých vláken s malým rozptylem tloušťky.

3.3.2 Morfologie vláken

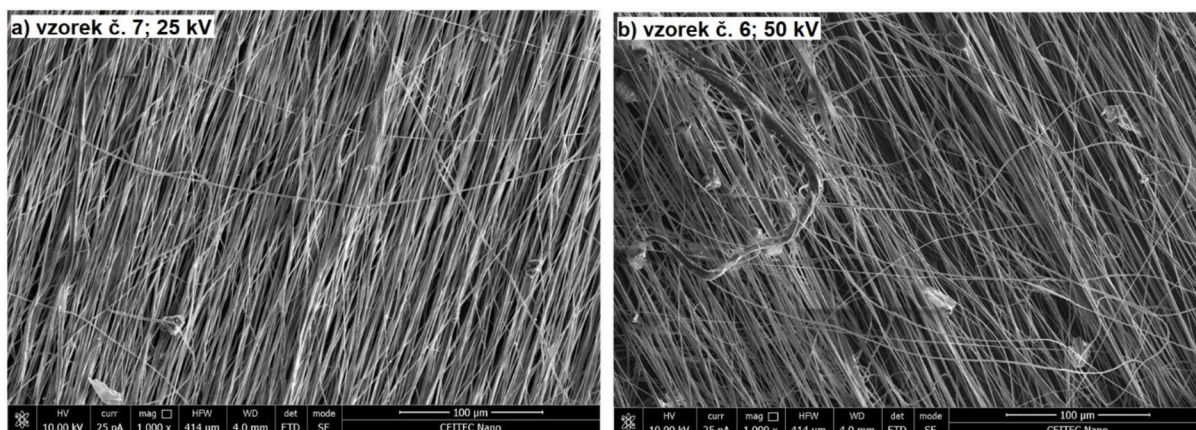
V případě koncentrace 1,00 hm.% SDS byl rozdíl mezi napětím 50 kV a 25 kV velmi málo pozorovatelný (viz Obr. 28). Vznikala vlákna konstantní tloušťky v celé pozorovatelné délce, velikost vzájemných mezer mezi vlákny byla malá. Velká většina vláken byla přímá s paralelním uspořádáním a velmi malým počtem křížení, výsledný materiál bude mít anizotropní vlastnosti.



Obrázek 28 – Mikrostruktura vláken PVDF s 1,00 hm.% SDS.

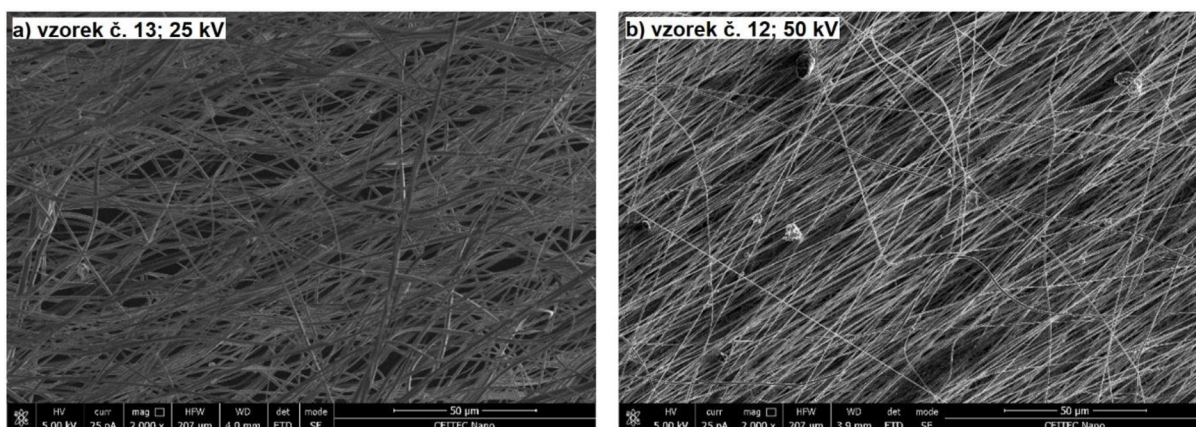
Při použití koncentrace 0,50 hm.% SDS byly pozorovatelné výrazné změny v závislosti na použitém napětí (viz Obr. 29). Vznikala vlákna konstantního průměru po celé viditelné délce vlákna, velikost mezery mezi vlákny byla hodně malá – hustota vláken byla velmi vysoká. Při napětí 25 kV byla velká většina vláken přímých s malým počtem křížení, materiál bude mít anizotropní vlastnosti.

Při napětí 50 kV byla v jedné oblasti vlákna více zapletená než při použití 25 kV a počet křížení byl hodně vysoký. V obou snímcích bylo mimo jiné možné pozorovat relativně velké nečistoty.



Obrázek 29 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,50 hm.% SDS.

Při koncentraci 0,25 hm.% SDS vznikala vlákna konstantní tloušťky po celé viditelné délce, oba vzorky se jevily plošně velmi husté kvůli malé vzájemné mezeře mezi vlákny. Při 50 kV byla většina vláken přímých, rovnoběžných, s malým počtem křížení, ale při 25 kV bylo přímých jen mizivě malé množství a křížení byl vysoký počet (viz Obr. 30).



Obrázek 30 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,25 hm.% SDS

3.3.3 Shrnutí výsledků zvláknování při využití surfaktantu SDS

Bez ohledu na koncentraci SDS vznikala homogenní vlákna konstantní průměrné tloušťky v rozmezí (0,449 – 1,467) μm . S klesající koncentrací při daném napětí, klesala průměrná tloušťka vláken. Výjimkou byla koncentrace 0,25 hm.% SDS, kdy při napětí 25 kV sice více vznikala tenčí vlákna (viz nižší medián oproti koncentraci 0,50 hm.%), ale rozptyl tloušťky vláken byl srovnatelný s koncentrací 0,50 hm.%. V případě koncentrace 1,00 hm.% SDS při napětí 25 kV i 50 kV a u koncentrace 0,50 hm.% při napětí 25 kV bude mít výsledný materiál anizotropní vlastnosti díky uspořádání vláken.

U koncentrace 0,50 hm.% SDS při napětí 50 kV vznikl defekt, zřejmě díky vypuzení velkého objemu prekurzoru při velkém napětí, který nestačil před dosažením kolektoru zvláknit.

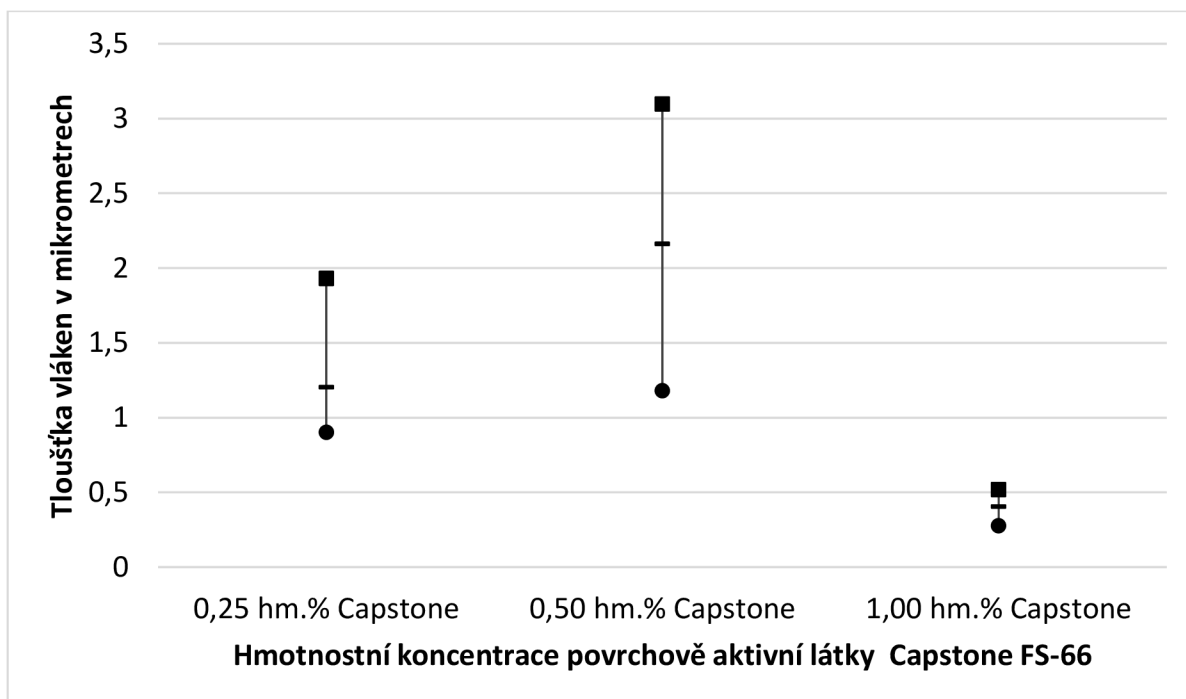
3.4 Zvlákňování PVDF s Capstone FS-66

Capstone FS-66 patří do skupiny aniontových surfaktantů.

3.4.1 Tloušťka vláken

Tabulka 9 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou Capstone FS-66 při zvlákňovacím napětí 25 kV.

Jméno	Napětí [kV]	Chemické složení	Min [μm]	Max [μm]	Medián [μm]	Průměr [μm]	Rozdíl max a min tloušťky [μm]
Vzorek 19	25	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,25 hm.% Capstone FS-66	0,902	1,931	1,204	1,275	1,029
Vzorek 17	25	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,50 hm.% Capstone FS-66	1,180	3,097	2,162	2,185	1,917
Vzorek 15	25	20PVDF275 (DMSO+AC) +1,00 hm.% Capstone FS-66	0,278	0,520	0,407	0,401	0,242



Obrázek 31 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky Capstone FS-66. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 25 kV.

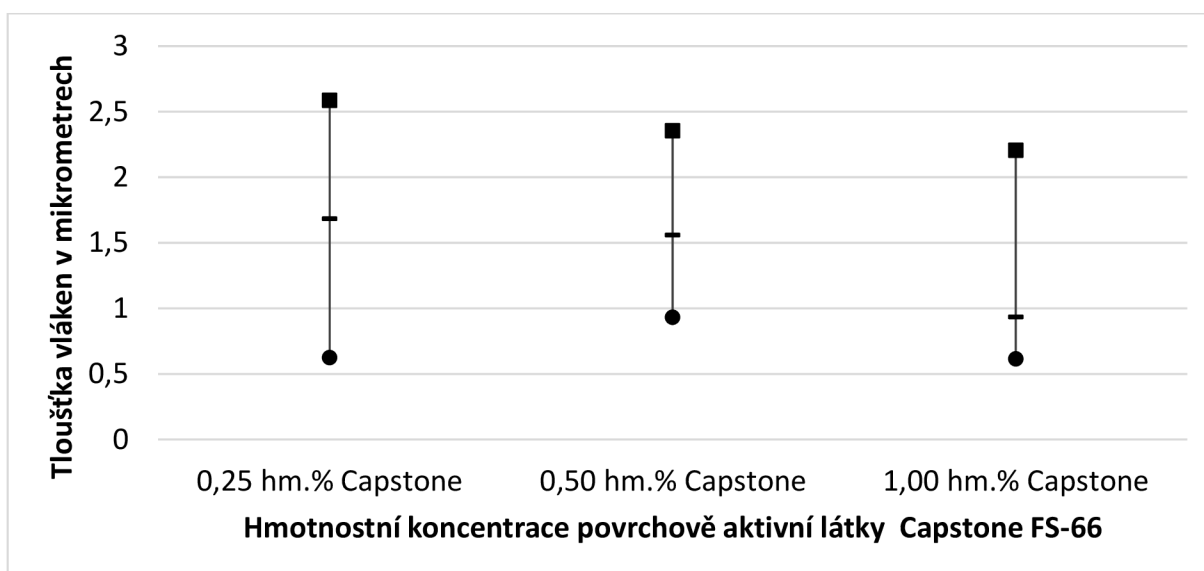
Při koncentraci 1,00 hm.% Capstone FS-66 při napětí 25 kV vznikal velmi malý rozptyl tloušťky vláken (0,242 μm); minimum i maximum tloušťky bylo velmi nízké (od 0,278 μm do 0,520 μm), proto byl vhodný pro tvorbu tenkých vláken při těchto podmínkách (viz Tabulka 9; viz Obr. 31).

Při koncentraci 0,50 hm.% byl rozptyl hodně vysoký (1,917 μm), navíc vznikala mnohem silnější vlákna (od 1,180 μm do 3,097 μm).

Při koncentraci 0,25 hm.% se zmenšil rozptyl oproti koncentraci 0,50 hm.% (rozptyl 1,029 μm).

Tabulka 10 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvláknování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou Capstone FS-66 při zvláknovacím napětí 50 kV.

Jméno	Napětí [kV]	Chemické složení	Min [μm]	Max [μm]	Medián [μm]	Průměr [μm]	Rozdíl max a min tloušťky [μm]
Vzorek 18	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,25 hm.% Capstone FS-66	0,623	2,586	1,684	1,673	1,963
Vzorek 16	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +0,50 hm.% Capstone FS-66	0,930	2,355	1,558	1,536	1,425
Vzorek 4	50	20PVDF275 (DMSO+AC) +1,00 hm.% Capstone FS-66	0,613	2,204	0,932	1,004	1,591



Obrázek 32 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky Capstone FS-66. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvláknovací napětí 50 kV.

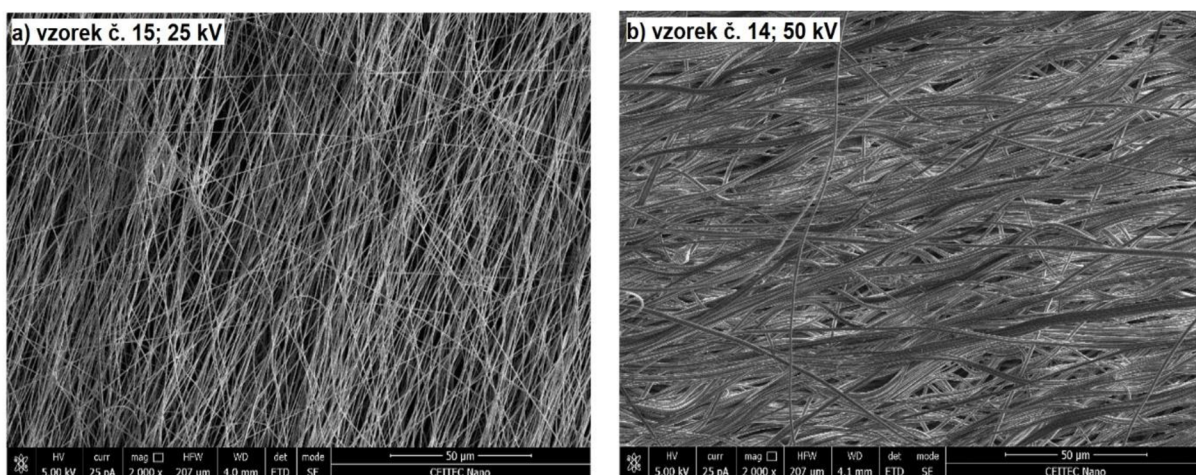
Při koncentraci 1,00 hm.% Capstone FS-66 při napětí 50 kV vznikala převážně tenká vlákna v porovnání s koncentrací 0,50 hm.% a 0,25 hm.% Capstone FS-66. Medián pro koncentraci 1,00 hm.% byl 0,932 μm , pro koncentraci 0,50 hm.% byl 1,558 μm a pro koncentraci 0,25 hm.% byl 1,684 μm (viz Tabulka 10; viz Obr. 32).

Rozptyl intervalů byl pro všechny koncentrace velmi podobný (v rozmezí 1,425 μm až 1,963 μm), stejně jako hodnoty minimální tloušťky (v rozmezí 0,613 μm - 0,930 μm) a maximální tloušťky (rozmezí 2,204 μm – 2,586 μm).

Použití Capstone FS-66 při napětí 50 kV nebylo příliš závislé na koncentraci surfaktantu.

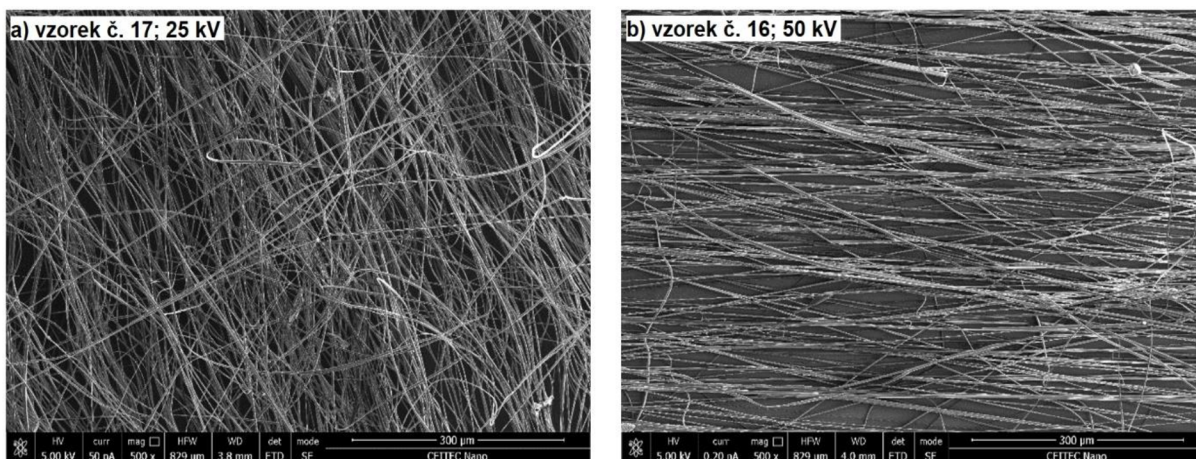
3.4.2 Morfologie vláken

Při použití koncentrace 1,00 hm.% Capstone FS-66 v roztoku 20PVDF275 (DMSO+AC) vznikala vlákna konstantního průměru po celé viditelné délce, s malou vzájemnou vzdáleností vláken. Při napětí 25 kV byla střední objemová hustota vláken, při 50 kV byla vysoká hustota (viz Obr. 33). Při 25 kV vznikala v naprosté většině přímá vlákna, při 50 kV byla většina vláken alespoň částečně podélně zatočených. V obou případech se vlákna často křížila, vliv zvláknovacího napětí byl výrazný.



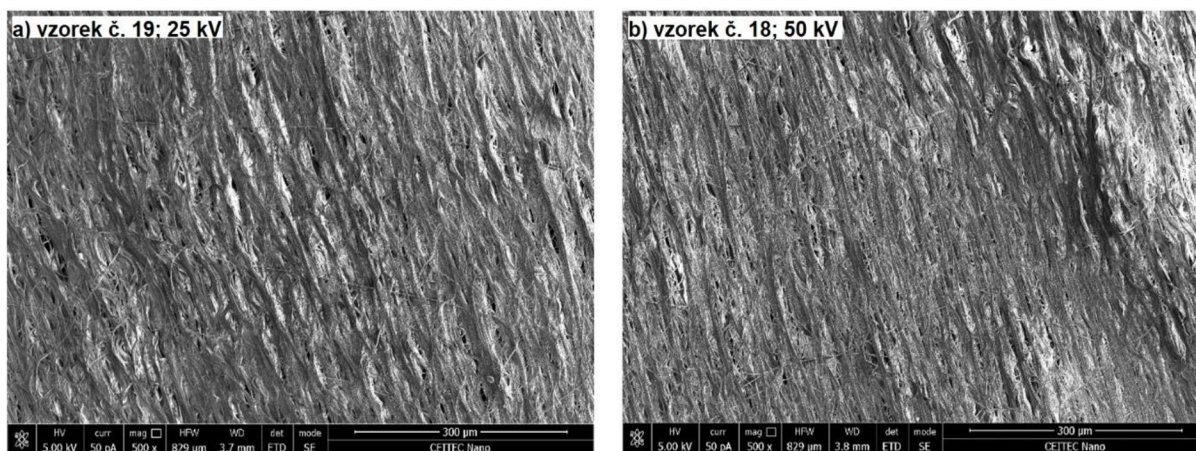
Obrázek 33 – Mikrostruktura vláken PVDF s 1,00 hm.% Capstone FS-66.

Při použité koncentraci surfaktantu 0,50 hm.% Capstone FS-66 v roztoku 20PVDF275 (DMSO+AC) byl vidět zřetelný rozdíl v uspořádanosti vláken při napětí 25 kV a 50 kV (viz Obr. 34). Naprostá většina vláken měla konstantní tloušťku po celé pozorované délce; velikost mezery mezi vlákny byla poměrně veliká – zvláště při napětí 50 kV. Při nižším napětí 25kV bylo jen malé procento vláken přímé, bylo možné pozorovat zapletení velkého počtu vláken, vlákna se často křížila. Při vyšším napětí 50 kV byla většina vláken přímých, hustota vláken byla malá. Jen občas se našla vlákna, která nebyla přímá, ale různě délkově prohnutá a některá vlákna se křížila.



Obrázek 34 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,50 hm.% Capstone FS-66.

U koncentrace 0,25 hm.% Capstone FS-66 bylo možno pozorovat velké množství rovnoběžných vláken, ale vlákna nebyla zcela oddělená (viz Obr. 35). Tloušťka vláken byla po viditelné délce v podstatě konstantní. Většina vláken nebyla zcela přímá, velké procento vláken mělo aspoň minimální vychýlení od směru rovnoběžných vláken a tvořilo velmi hustou strukturu ztlustělých vláken. Délkové zakřivení některých vláken bylo poměrně velké. Změna napětí morfologii vláken příliš neovlivnila.



Obrázek 35 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,25 hm.% Capstone FS-66.

3.4.3 Shrnutí výsledků zvlákňování při využití surfaktantu Capstone FS-66

Koncentrace surfaktantu Capstone FS-66 i velikost napětí velmi výrazně ovlivňovala tloušťku vláken. Byla získána vlákna s průměrnou tloušťkou mezi (0,401 – 2,185) µm.

Při koncentraci 1,00 hm.% a při 0,25 hm.% Capstone FS-66 byla získána velmi vysoká hustota vláken, při koncentraci 0,50 hm.% vznikala malá hustota vláken.

Závěr

Teoretická část uvádí obecné poznatky o použitých materiálech (polymery a surfaktanty) a je zde detailně popsána metoda elektrostatického zvlákňování. Popis zahrnuje jak samotné spinovací zařízení, tak procesní podmínky včetně vlivu vnějšího prostředí, které mohou ovlivňovat výrobní proces. Jsou zde zmíněny i možnosti obrazového vyhodnocení pomocí mikroskopů a stručně byly také shrnuty dosavadní publikované výsledky v oblasti spinování PVDF a vlivu surfaktantů na proces zvlákňování.

Experimentální část popisuje experimenty zvlákňování PVDF bez a v přítomnosti surfaktantů SDS, CTAB a Capstone FS-66 a výsledné charakteristiky vláken.

Elektrostatickým zvlákňováním byla připravena vlákna o průměrné tloušťce v rozsahu 0,401 μm - 2,185 μm při napětí 25 kV a 0,449 μm - 1,673 μm při napětí 50 kV. Bylo zjištěno, že nejtenčí vlákna s malým rozptylem (0,242 μm) vznikla u surfaktantu Capstone FS-66 při koncentraci 1,00 hm.% při napětí 25 kV. Téměř shodné výsledky byly získány i v případě surfaktantu SDS při koncentraci 0,25 hm.% při napětí 50 kV. Nejsilnější vlákna vznikla při použití surfaktantu Capstone FS-66 při koncentraci 0,50 hm.% při napětí 25 kV. Největší rozdíly mezi tloušťkami vláken (2,736 μm) byly v případě prekurzoru bez surfaktantů při napětí 25 kV a při použití SDS při koncentraci 1,00 hm.% při napětí 50 kV.

Ve shodě s publikovanými daty v případě použití surfaktantů CTAB a SDS byl potvrzen vliv povrchově aktivních látek na snižování tloušťky vlákna. Se snižující se koncentrací surfaktantu tloušťka klesala. Tento trend nebyl potvrzen u Capstone FS-66. Ve všech případech vznikala dlouhá vlákna s konstantním průměrem po viditelné délce, ve většině případů bez defektů. Přesto, že chemickou podstatou je fluorovaný surfaktant bližší PVDF, větší efekt na vytahování vláken (snižování jejich průměrů) měla iontová rozpouštědla, která také pravděpodobně zvyšovala vodivost prekurzoru a zlepšovala tak jeho spinovatelnost.

Díky využití rotačního kolektoru s otáčkami 2000 rpm byla připravena vlákna orientovaná v jednom směru. Pro získání homogenních tenkých rovnoběžných vláken bez defektů z prekurzoru 20PVDF275 (DMSO+AC) se jeví jako nejvhodnější surfaktant SDS při koncentraci 1,00 hm.%; nejméně vhodný se jeví Capstone FS-66.

Seznam použité literatury

- [1] TUCKER, PH.D., N., STANGER, MSC, J.J., STAIGER, PH.D., M.P., RAZZAQ, PH.D., H., HOFMAN, PH.D., K. *The History of the Science and Technology of*. [Online] [Cit. 2021-05-05.] <http://eprints.lincoln.ac.uk/id/eprint/19254/1/7.2b.10N.Tucker-history.pdf>.
- [2] FORMHALS, A. *Process and apparatus for preparing artificial threads*, patent 1975,504. [Online] [Cit. 2021-05-10.] <https://patentimages.storage.googleapis.com/7c/80/a3/67e4165167ebc1/US1975504.pdf>.
- [3] RAMAKRISHNA, S. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Edition ed.: Hackensack, 2005. ISBN 9812564152.
- [4] HAOYI, LI A WEIMIN, YANG. *Electrospinning Technology in Non-Woven Fabric Manufacturing*. [Online] [Cit. 2021-06-14] <https://www.intechopen.com/books/non-woven-fabrics/electrospinning-technology-in-non-woven-fabric-manufacturing> .
- [5] DONG, Z., S. J. KENNEDY a Y. WU. *Electrospinning materials for energy-related applications and devices*. Journal of Power Sources. 2011/06/01/ 2011, 196(11), 4886-4904. <https://journal.materialsscience.net/wp-content/uploads/2019/03/dong2011.pdf>
- [6] KASPAR, P.; SOBOLA, D.; ČÁSTKOVÁ, K.; KNÁPEK, A.; BURDA, D.; ORUDZHEV, F.; DALLAEV, R.; TOFEL, P.; TRČKA, T.; GRMELA, L.; HADAŠ, Z. *Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Electrospun Fibers Doped by Carbon Flakes*. Polymers 2020, 12, 2766. <https://doi.org/10.3390/polym12122766>
- [7] NĚMEC, BC. J. *Příprava a charakterizace naprašovaných ZnO vrstev pro flexibilní piezogenerátor*. [Online] [Cit. 2021-06-05]. https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/37618/1/DP_Bc_Josef_Nemec.pdf?fbclid=IwAR0Yxe62t12J6SfLgXQ3ImH3Glc1EORStLdYGYSWjvPS7VEVfb6Um9nyAw .
- [8] *Energy harvesting*. Wikipedia. [Online] [Cit. 2021-06-15] https://en.wikipedia.org/wiki/Energy_harvesting.
- [9] ING. BĚHÁLEK, PH.D., L. *Polymery: Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti* [Online]. Svitavy: Běhálek, 2016 [Cit. 2020-06-20]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [10] ING. BĚHÁLEK, PH.D., L. *Polymery: Podstata, význam a historie polymerů* [Online]. Svitavy: Běhálek, 2016 [Cit. 2020-06-20]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/01.html>
- [11] PROF. ING. DUCHÁČEK CSC., V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. [Online] [Cit. 2020-06-20]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7090-617-6. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html
- [12] ING. BĚHÁLEK, PH.D., L. *Polymery: Rozdělení a charakteristika polymerů* [Online]. Svitavy: Běhálek, 2016 [Cit. 2020-06-20]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/04.html>

- [13] *PVDF transparent film*. Innotek technology. [Online] [Cit. 2021-06-06.] <http://intl-innotek.com/pvdf-transparent-film/>
- [14] *PVDF*. Resinex. [Online] [Cit.2021-06-05] <https://www.resinex.cz/polymerove-typy/pvdf.html?fbclid=IwAR2HrddnX8f8IAJxNBmn-F8e2wMrnDL96IjP5SfFvxI7R98zYGh9eV6k6XyM>.
- [15] *Technické informace o materiálu PVDF*. KOWA. [Online] [Cit.2021-06-05]. <https://www.kowa.cz/potrubni-rozvody/pvdf/technicke-informace?fbclid=IwAR3cQAaWwfcuyAXXv219N3FapPmUxfAxBiQMC2WyAKp5zCe qUZ8AsZn5dVQ>.
- [16] BUDINA, J. *Využití PVDF nanovláken v elektronice*. Bakalářská práce. [Online] [Cit. 2021-06-05] https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/25029/F3-BP-2014-Budina-Jaroslav-prace.pdf?fbclid=IwAR1baSWLxg9GsvVdGsQdHda5RRAnwSiIt7ggLx19_xLOcEVi_OK4HYQKQFU.
- [17] SHEPELIN, N., GLUSHENKOV, A., LUSSINI, V., FOX, P., DICINOSKI, G., SHAPTER, J., ELLIS, A. (2019). *New developments in composites, copolymer technologies and processing techniques for flexible fluoropolymer piezoelectric generators for efficient energy harvesting*. Energy & Environmental Science. [Cit. 2021-06-10] 12. 10.1039/C8EE03006E.
- [18] *Surfactant*. Wikipedia, the free encyclopedia. [Online] [Cit. 2021-06-10] <https://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>
- [19] ŠMIDRKAL, J. *Tenzidy a detergenty dnes*. Chemické listy. [Online] [Cit. 2021-06-02] http://chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_421-427.pdf.
- [20] KLÍMOVÁ, E. *Příprava a charakterizace tvorby polyelektrolytových komplexů v systému dextran-tenzid*. Bakalářská práce. [Online] [Cit. 2021-06-02] <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/81428/final-thesis.pdf?sequence=6>
- [21] HOLMBERG, K., JONSSON, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. [Online] [Cit. 2021-06-01] <https://rushim.ru/books/polimers/surfactants-and-polymers-in-aqueous-solution.pdf>.
- [22] *Capstone FS-66*. Merck. [Online] [Cit. 2021-06-06] https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/736112?gclid=CjwKCAjwzruGBhBAEiwAUqMR8HXOAILb1GYpOs6iH823HueB6BEQ5_-GaDlotXh8rawz6ePm03TzcBoCBrsQAvD_BwE.
- [23] *Dodecylsulfát sodný*. Merck. [Online] [Cit. 2021-06-06] https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Dodecyl-sulfate-sodium-salt,MDA_CHEM-822050?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.cz%2F.
- [24] *Hexadecyltrimethylamoniumbromid*. Merck. [Online] [Cit. 2021-06-06] https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Hexadecyltrimethylammonium-bromide,MDA_CHEM-814119

- [25] SCHIFFEROVÁ, Z. *Příprava kompozitních vláknitých struktur metodou elektrostatického zvlákňování pro piezoaplikace* [Online]. Brno, 2019 [Cit. 2020-06-20]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113164?zp_id=113164&aid_redir=1 . Diplomová práce. VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.
- [26] *Taylor cone*. Wikipedia. [Online] [Cit. 2021-06-16] https://en.wikipedia.org/wiki/Taylor_cone
- [27] NEMČOVSKÝ, J. *Příprava keramických vláken elektrostatickým zvlákňováním* [Online]. Brno, 2017 [Cit. 2020-06-20]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/101369?zp_id=101369 . Diplomová práce. VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.
- [28] DHAKRAS, D., BORKAR, V., OGALE, S., JOG, J. *Enhanced piezoresponse of electrospun PVDF mats with a touch of nickel chloride hexahydrate salt*. Nanoscale. [Online] [Cit. 2021-05-20] https://www.researchgate.net/profile/Dipti-Dhakras/publication/221737792_Enhanced_piezoresponse_of_electrospun_PVDF_mats_with_a_touch_of_nickel_chloride_hexahydrate_salt/links/5444f4730cf2e6f0c0fbf967/Enhanced-piezoresponse-of-electrospun-PVDF-mats-with-a.
- [29] MOKHTARI, F., LATIF, M., SHAMSHIRSAZ, M. *Electrospinning/electrospray of polyvinylidene fluoride (PVDF): piezoelectric nanofibers*. The Journal of The Textile Institute. [Online] [Cit. 2021-06-05] file:///C:/Users/manul%20AD%20A1ek/Desktop/plocha/VUT/BAKAL%2081%205%2098KA/Franti%20A1ek%20Ho%20A1ek_bakal%20A1%20C5%2099sk%20A1%20pr%20A1ce/MokhtariJTIpaper.pdf.
- [30] *Technologie - elektrostatické zvlákňování*. Nanopharma. [Online] [Cit. 2021-06-05] <https://www.nanopharma.cz/cs/produkty-a-technologie/technologie>.
- [31] *From Spinnability to Productivity. 4SPIN*. [Online] [Cit. 2021-06-10.] <https://www.4spin.info/portfolio> .
- [32] LHOSTE, K. *Development of PVDF micro and nanostructures for cell*. [Online] [Cit. 2021-06-05] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00790208/document>.
- [33] JÄGER, A., GÄRTNEROVÁ, V. *Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura*. fzu.cz. [Online] [Cit. 2021-06-16]. <https://www.fzu.cz/aktuality/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>.
- [34] *Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací*. jointlab.upol.cz. [Online] [Cit. 2021-06-16] https://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- [35] *Světelný mikroskop KERN OBE 112 binokulární*. Kalist. [Online] [Cit. 2021-06-10] <https://www.kalist.cz/p/svetelny-mikroskop-kern-obe-112>.

- [36] *FEI Verios scanning electron microscope*. FEI Company. [Online] [Cit. 2021-06-10] <https://malaysia.exportersindia.com/fei-company/fei-verios-scanning-electron-microscope-3282316.htm>.
- [37] MAŇKA, T. *Srovnání zobrazovacích možností transmisního a rastrovacího elektronového mikroskopu*. [Online] [Cit. 2021-06-02.] https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88504.
- [38] *Augerova elektronová spektroskopie*. Physical electronics. [Online] [Cit. 2021-06-02] <https://www.edlin.cz/phi-aeugerova-elektronova-spektroskopie-aes.html>.
- [39] SOUČEK, P. *Analýza vrstev pomocí elektronové spektroskopie a podobných metod*. [Online] [Cit. 2021-06-02] <https://adoc.pub/queue/analyza-vrstev-pomoci-elektronove-spektroskopie-a-podobnych-.html>.
- [40] *Scanning electron microscope*. Wikipedia. [Online] [Cit.2021-06-06] https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
- [41] *The Electron Microscopy Site*. Electron microscopy. [Online] [Cit. 2021-06-06] <https://www.microscopy.ethz.ch/>.
- [42] *SEM analýza SEM-EDS analýza*. Testování materiálu. [Online] Eurolab. [Cit. 2021-06-06] <https://www.labaratuar.com/cs/testler/malzeme/sem-analizi-sem-eds-analizi/>.
- [43] AZAD, M., AVIN, A. *Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review*. Researchgate. [Online] [Cit.2021-06-10] https://www.researchgate.net/publication/330168803_Scanning_Electron_Microscopy_SEM_A_Review.
- [44] ZENG, J., XU, X., CHEN, X., LIANG, Q., BIAN, X., YANG, L. and LING, X. *Biodegradable electrospun fibers for drug delivery*, J. Control. Release, [Cit. 2020-06-02]. 92, pp.227-231.
- [45] YEE, W., KOTAKI, M., LIU, Y., LU, X. *Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers*. Elsevier. [Online] 2007. [Cit. 2021-08-02] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106012924>.
- [46] NASIR, M., MATSUMOTO, H., MINAGAWA, M., TANIOKA, A., DANNO, T., HORIBE, H. *Formation of β -Phase Crystalline Structure of PVDF Nanofiber by Electropray Deposition: Additive Effect of Ionic Fluorinated Surfactant*. Polymer Journal. [Online] [Cit. 2021-06-01] <https://www.nature.com/articles/pj200791.pdf>
- [47] TAMBERG, K-G. *Effect of electrospinning conditions on morphology of PVDF fibers*. [Online] [Cit. 2021-06-05] Tallinn University of Technology, faculty of chemical and materials technology, department of polymer materials, 2014. Bakalářská práce.

- [48] ZHENG, J-Y, ZHUANG, M-F, YU, Z-J, ZHENG, G-F, ZHAO, Y, WANG, H, SUN, D-H. *The Effect of Surfactants on the Diameter and Morphology of Electrospun Ultrafine Nanofiber*. ACM Digital Library. [Online] 2014. [Cit. 2021-08-10] <https://dl.acm.org/doi/abs/10.1155/2014/689298>.
- [49] TARASOVA, E., K. G. TAMBERG, M. VIIRSALU, N. SAVEST et al. *Formation of uniform PVDF fibers under ultrasound exposure in presence of anionic surfactant*. [Online] [Cit. 2021-06-05] Journal of Electrostatics, 2015/08/01/ 2021, 39-47.
- [50] EKBOTE, G.S., KHALIFA, M., MAHENDRAN, A., ANANDHAN, S. *Cationic Surfactant Assisted Enhancement of Dielectric and Piezoelectric Properties of PVDF nanofibers for Energy Harvesting Application*. Soft Matter, [Online] [Cit. 2021-06-05] DOI: 10.1039/D0SM01943G.
- [51] CASTKOVA, K.; KASTYL, J.; SOBOLA, D.; PETRUS, J.; STASTNA, E.; RIHA, D.; TOFEL, P. *Structure–Properties Relationship of Electrospun PVDF Fibers*. Nanomaterials 2020, 10, 1221. [Online] [Cit.2021-06-05] <https://doi.org/10.3390/nano10061221>
- [52] *4SPIN laboratory electrospinning device*. 4SPIN. [Online] [Cit.2021-06-05] https://www.4spin.info/images/brochures/4spin_lab_2019_Brochure.pdf

Seznam použitých zkratek

AC.....	aceton
CTAB	hexadecyltrimethylamonium bromid
DMSO.....	dimethylsulfoxid
EM.....	elektronová mikroskopie
hm	hmotnostní koncentrace
HTAB	hexadecyltrimethylamonium bromid
min.....	minimum
max	maximum
Mw.....	molární hmotnost
PLLA	poly(L-lactic acid)
PVDF.....	polyvinyliden fluorid
SDS.....	dodecylsírán sodný
SEM.....	rastrovací elektronový mikroskop (též řádkovací)
SM	světelná mikroskopie
SPM.....	mikroskopie skenovací sondou
TEBAC.....	triethylbenzylamonium chlorid
TBAC	tetrabutylamonium chlorid
TEM.....	prozařovací elektronový mikroskop (též transmisní)

Seznam obrázků

- Obrázek 1 – Chemická struktura řetězce PVDF [13]
- Obrázek 2 – Základní část řetězce PVDF [3]
- Obrázek 3 – Chemické uspořádání alfa fáze PVDF [17]
- Obrázek 4 – Chemické uspořádání beta fáze PVDF [17]
- Obrázek 5 – Chemická struktura SDS (dodecylsírán sodný) [23]
- Obrázek 6 – Hexadecyltrimethylamonium bromid (CTAB) [24]
- Obrázek 7 – Vznik Taylorova kužele při elektrostatickém zvlákňování
- Obrázek 8 – Vztah mezi viskozitou roztoku a velikostí plochy kolektoru, kde se vlákna rozmístila
- Obrázek 9 - Schematické porovnání rovného vlákna vznikajícího při nízkém povrchovém napětí a znázornění kapek na vlákně při vysokém povrchovém napětí roztoku
- Obrázek 10 – Vzhled kolektoru [31]
- Obrázek 11 – Vzhled jehly na spinovacím zařízení [31]
- Obrázek 12 - Grafické znázornění velikostí předmětů a jim odpovídající druhy mikroskopů, které umožňují objekty pozorovat s vhodným rozlišením (upraveno dle [33])
- Obrázek 13 - Optický mikroskop Kern Obe 112 binokulární [35]
- Obrázek 14 - Rastrovací elektronový mikroskop Verios 460L, FEI [36]
- Obrázek 15 - Porovnání jednotlivých typů mikroskopů, jejich částí a parametrů [34]
- Obrázek 16 - Interakce elektronového svazku s povrchem vzorku (upraveno dle [38])
- Obrázek 17 - Graf závislosti tloušťky vláken na koncentraci surfaktantu v prekurzoru
- Obrázek 18 - Laboratorní spinovací zařízení (Contipro 4SPIN C4S Lab) [31]
- Obrázek 19 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu pro výchozí látku 20PVDF275 (DMSO+AC) bez povrchově aktivních látek na zvlákňovacím napětí 25 kV a 50 kV.
- Obrázek 20 – Mikrostruktura vláken PVDF (20PVDF275 (DMSO+AC)) bez přítomnosti surfaktantů
- Obrázek 21 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky CTAB. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 25 kV. Koncentrace 1,00 hm.% CTAB je diskutována v textu níže.
- Obrázek 22 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky CTAB. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 50 kV.

- Obrázek 23 – Mikrostruktura vláken PVDF s 1,00 hm.% CTAB
- Obrázek 24 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,50 hm.% CTAB
- Obrázek 25 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,25 hm.% CTAB
- Obrázek 26 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky SDS. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 25 kV.
- Obrázek 27 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky SDS. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 50 kV.
- Obrázek 28 – Mikrostruktura vláken PVDF s 1,00 hm.% SDS.
- Obrázek 29 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,50 hm.% SDS.
- Obrázek 30 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,25 hm.% SDS
- Obrázek 31 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky Capstone FS-66. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 25 kV.
- Obrázek 32 – Závislost maximální a minimální tloušťky vláken včetně vyznačeného mediánu na koncentraci povrchově aktivní látky Capstone FS-66. Základní látkou je 20PVDF275 (DMSO+AC), zvlákňovací napětí 50 kV.
- Obrázek 33 – Mikrostruktura vláken PVDF s 1,00 hm.% Capstone FS-66.
- Obrázek 34 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,50 hm.% Capstone FS-66.
- Obrázek 35 – Mikrostruktura vláken PVDF s 0,25 hm.% Capstone FS-66.

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Seznam použitých materiálů

Tabulka 2 - Složení chemických směsí

Tabulka 3 – Možné procesní parametry zařízení pro spinování vláken. Nastavení bylo pro všechny vzorky stejné, lišilo se změnou napětí (25 kV nebo 50 kV) a podle typu vzorku se lišilo dávkování [52]

Tabulka 4 – Minimální a maximální tloušťka vláken včetně mediánu, průměr tloušťky vláken a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) bez přítomnosti povrchově aktivní látky pro zvlákňovací napětí 25 kV a 50 kV.

Tabulka 5 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken PVDF (20PVDF275 (DMSO+AC)) s povrchově aktivní látkou CTAB při zvlákňovacím napětí 25 kV.

Tabulka 6 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou CTAB při zvlákňovacím napětí 50 kV.

Tabulka 7 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou SDS při zvlákňovacím napětí 25 kV.

Tabulka 8 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou SDS při zvlákňovacím napětí 50 kV.

Tabulka 9 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou Capstone FS-66 při zvlákňovacím napětí 25 kV.

Tabulka 10 - Minimální a maximální tloušťka vláken, medián, průměr a rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou vláken pro zvlákňování výchozí látky 20PVDF275 (DMSO+AC) povrchově aktivní látkou Capstone FS-66 při zvlákňovacím napětí 50 kV.