

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## ELEKTROSPŘÁDANÁ VLÁKNA NA BÁZI PVDF A NYLONU

ELECTROSPUN FIBERS BASED ON PVDF AND NYLON

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petr Černožorský

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Nikola Papež

BRNO 2021



# Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Petr Černohorský

**ID:** 174485

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2020/21

## NÁZEV TÉMATU:

### Elektrospřádaná vlákna na bázi PVDF a nylonu

#### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku polyvinylidenfluoridových (PVDF) vláken připravených metodou elektrostatického zvlákňování vykazující piezoelektrickou odezvu společně s nylonovými vlákny, které vykazují odezvu triboelektrickou. Vlákna těchto elektroaktivních materiálů mohou být mísena různými způsoby a za použití různých substrátů. Tyto materiály mohou najít uplatnění v piezoelektrických a triboelektrických nanogenerátorech. Flexibilita a nízká hmotnost PVDF a nylonu jej činí také zajímavými pro sběr energie z textilu. Cílem této práce je studium a základní příprava nanovláken PVDF a nylonu, jejich kombinace, charakterizace a popis dalších parametrů majících vliv na jejich vlastnosti.

#### DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] CHIA, Chin Hua, Chin Han CHAN a Sabu THOMAS. Functional Polymeric Composites: Macro to Nanoscales. CRC Press, 2017. ISBN 9781771884990.

[2] PU, Xue, Jun-Wei ZHA, Chun-Lin ZHAO, Shao-Bo GONG, Jie-Feng GAO a Robert K.Y. LI. Flexible PVDF/nylon-11 electrospun fibrous membranes with aligned ZnO nanowires as potential triboelectric nanogenerators. Chemical Engineering Journal [online]. 2020, 398 [cit. 2020-05-30]. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125526. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894720316545>.

**Termín zadání:** 8.2.2021

**Termín odevzdání:** 24.5.2021

**Vedoucí práce:** Ing. Nikola Papež

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
předseda rady studijního programu

#### UPOZORNĚNÍ:

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

## Abstrakt

Polymerní nanovlákna využívané pro konstrukci triboelektrického nanogenerátoru (TENG) a piezoelektrického nanogenerátoru (PENG) jsou nové a perspektivní technologie pro získávání energie. Díky generování elektrické energie na základě mechanického pohybu (deformace) mohou tato vlákna najít uplatnění v oblasti samonapájených elektronických zařízení. V této práci byly pomocí elektrostatického zvlákňování připraveny tři nanovláknité struktury materiálů: čistý polyvinylidenfluorid (PVDF), čistý polyamid-6 (PA6) a jejich mísená kombinace PVDF/PA6. Pro studium vlastností nanovláken byly použity nedestruktivní analýzy jako Ramanova spektroskopie, FTIR, XPS a pozorování pomocí elektronového mikroskopu. Analýzy potvrdily pozitivní vliv elektrostatického zvlákňování polymerů na podporu tvorby vysoce polární krystalické  $\beta$ -fáze u PVDF a  $\alpha$ ,  $\gamma$ -fáze u PA6. Uspořádání struktury nanovláknitého materiálu a jejich defekty byly pozorovány rastrujícím elektronovým mikroskopem (SEM). Dále u materiálů byl měřen kontaktní úhel smáčivosti kapaliny na povrchu a bylo provedeno měření permitivity pro sledování dielektrických vlastností. Popsané výsledky činí mísený materiál PVDF/PA6 velice perspektivním pro další zkoumání v oblasti nanogenerátorů a funkčních textilií.

## Abstract

Polymer nanofibers used for the construction of triboelectric nanogenerator (TENG) and piezoelectric nanogenerator (PENG) are new and promising technologies for energy recovery. Thanks to the generation of electrical energy based on mechanical movement (deformation), these fibers can find application in the field of self-powered electronic devices. In this work, three nanofibrous structures of materials were prepared by electrostatic spinning: pure polyvinylidene fluoride (PVDF), pure polyamide-6 (PA6) and their mixed combination PVDF / PA6. Non-destructive analyzes such as Raman spectroscopy, FTIR, XPS and electron microscopy were used to study the properties of nanofibers. Analyzes confirmed the positive effect of electrostatic spinning of polymers on the support of the formation of highly polar crystalline  $\beta$ -phase in PVDF and  $\alpha$ ,  $\gamma$ -phase in PA6. The structure arrangement of the nanofibrous material and their defects were observed by scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, the contact angle of the wettability of the liquid on the surface was measured for the materials, and the permittivity was measured to monitor the dielectric properties. The described results make the mixed material PVDF / PA6 very promising for further research in the field of nanogenerators and functional textiles.

## **Klíčová slova**

Polymerní nanovlákná, trendy polymerních nanovláken, nanogenerátory, PVDF, PA6, elektrostatické zvlákňování, SEM, Ramanova spektroskopie, FTIR, XPS, hydrofobicita a hydrofilie, permitivita.

## **Keywords**

Polymer nanofibers, trends of polymer nanofibers, nanogenerators, PVDF, PA6, electrospinning, SEM, Raman spectroscopy, FTIR, XPS, hydrophobicity and hydrophilicity, permittivity.

## **Bibliografická citace**

ČERNOHORSKÝ, Petr. *Elektrospřádaná vlákna na bázi PVDF a nylonu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134497>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Nikola Papež, Ph.D.

# Prohlášení autora o původnosti díla

<b>Jméno a příjmení studenta:</b>	<i>Bc. Petr Černožorský</i>
<b>VUT ID studenta:</b>	<i>174485</i>
<b>Typ práce:</b>	<i>Diplomová práce</i>
<b>Akademický rok:</b>	<i>2020/21</i>
<b>Téma závěrečné práce:</b>	<i>Elektrospřádaná vlákna na bázi PVDF a nylonu</i>

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

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

V Brně dne: 24. května 2021

-----  
podpis autora

## Poděkování

*Děkuji vedoucímu diplomové práce **Ing. Nikolovi Papežovi, Ph.D.** za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Zároveň mu gratuluji k obhájení titulu Ph.D. a přeji mnoho úspěchů na poli vědy a techniky. Velké díky patří také моým rodičům a přítelkyni Veronice za dlouholetou trpělivost a podporu při studiu.*

V Brně dne: 24. května 2021

-----  
podpis autora

# Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ .....	9
SEZNAM TABULEK.....	10
ÚVOD .....	11
TEORETICKÁ ČÁST.....	12
<b>1. ZÍSKÁVÁNÍ ENERGIE POMOCÍ POLYMERŮ .....</b>	<b>12</b>
1.1 PIEZOELEKTRICKÉ NANOGENERÁTORY (PENG).....	12
1.1.1 Mechanismus PENG .....	13
1.1.2 PVDF materiál pro PENG.....	14
1.2 TRIBOELEKTRICKÉ NANOGENERÁTORY (TENG).....	15
1.2.1 Mechanismus TENG .....	15
1.2.2 PA6 (Nylon-6) materiál pro TENG .....	18
1.2.3 TENG vyrobený z materiálů PVDF/Nylon-11.....	19
1.3 TRENDY VE VYUŽITÍ NANOVLÁKENÝCH MATERIÁLŮ .....	20
1.3.1 Flexibilní displeje.....	20
1.3.2 Bioelektronika.....	22
1.3.3 Tkáňové inženýrství.....	22
1.3.4 Filtrace vody.....	22
1.3.5 Odsolování vody.....	23
1.3.6 Respirátory a vzduchové filtry .....	23
<b>2. ELEKTROSTATICKE ZVLÁKŇOVÁNÍ.....</b>	<b>25</b>
2.1 PARAMETRY OVLIVŇUJÍCÍ ELEKTROSTATICKE ZVLÁKŇOVÁNÍ .....	26
2.1.1 Parametry prekursoru.....	27
2.1.2 Parametry procesu.....	28
2.1.3 Parametry prostředí.....	29
<b>3. DIAGNOSTICKÉ METODY MATERIÁLŮ.....</b>	<b>31</b>
3.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ.....	31
3.1.1 Princip FTIR.....	31
3.1.2 Základní instrumentace.....	32
3.2 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	33
3.2.1 Princip Ramanovy spektroskopie.....	33
3.2.2 Základní instrumentace.....	35
3.3 POZOROVÁNÍ POMOCÍ MIKROSKOPU SEM .....	36
3.3.1 Princip a instrumentace .....	37
3.3.2 Detekce interakcí PE se vzorkem .....	38
3.4 MĚŘENÍ HYDROFILITY A HYDROFOBITY MATERIÁLŮ .....	40
3.5 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE .....	41
3.6 URČENÍ DIELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ .....	43
<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST A ZHODNOCENÍ .....</b>	<b>44</b>
<b>4. ELEKTROSTATICKE ZVLÁKŇOVÁNÍ MATERIÁLŮ.....</b>	<b>44</b>
<b>5. POZOROVÁNÍ MATERIÁLŮ POMOCÍ SEM .....</b>	<b>47</b>



5.1	PRŮMĚR NANOVLÁKEN .....	47
5.2	DEFEKTY NANOVLÁKEN.....	49
5.3	HUSTOTA A ZAROVNÁNÍ NANOVLÁKEN.....	51
<b>6.</b>	<b>HYDROFILITA A HYDROFOBICITA MATERIÁLŮ .....</b>	<b>52</b>
<b>7.</b>	<b>RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE.....</b>	<b>56</b>
<b>8.</b>	<b>IR SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ.....</b>	<b>59</b>
<b>9.</b>	<b>RAMANOVA SPEKTROSKOPIE MATERIÁLŮ .....</b>	<b>62</b>
<b>10.</b>	<b>DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI.....</b>	<b>64</b>
<b>11.</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>66</b>
	<b>LITERATURA.....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>72</b>

# SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Princip funkce mechanismu PENG .....	13
1.2	Krystalické fáze PVDF materiálu.....	14
1.3	Princip funkce mechanismu TENG .....	16
1.4	Druhy konfigurace TENG .....	17
1.5	Výstupní elektrické parametry TENG.....	19
1.6	Výroba, specifikace a aplikace vláken SEF, textil na bázi SEF .....	21
2.1	Základní schéma konvenčního elektrostatického zvlákňování .....	25
2.2	Deformace kapky polymerního prekurzoru.....	26
3.1	Základní instrumentální sestava FTIR.....	32
3.2	Energetické přechody charakterizující Ramanův a Rayleighův rozptyl.....	34
3.3	Vibrace CO <sub>2</sub> molekuly.....	35
3.4	Základní instrumentální sestava Ramanovy spektrometrie .....	35
3.5	Základní schéma tubusu a princip elektronového mikroskopu .....	37
3.6	Příklad identifikace množství prvků vzorku pomocí EDS .....	39
3.7	Vymezení kontaktního $\theta$ úhlu .....	40
3.8	Základní schéma principu XPS nástroje.....	41
3.9	Vznik Augerova elektronu .....	42
4.1	Kompletní multifunkční zařízení pro elektrostatické zvlákňování.....	44
5.1	Průměry nanovláken, PA6, PVDF, PVDF/PA6 .....	48
5.2	Nejmenší pozorovaný průměr vlákna materiálu PA6.....	49
5.3	Defekt kapkovitého tvaru nanovlákna PA6, PVDF, PVDF/PA6 .....	50
5.4	Snímek zarovnání a hustoty vláken, PVDF, PA6, PVDF/PA6 .....	51
6.1	Hydrofilita a hydrofobicita materiálů, použité zařízení See System. ....	52
6.2	Princip měření kontaktního úhlu ze snímku. ....	53
6.3	Materiál PVDF reagující hydrofobně.....	54
6.4	Materiál PA6 reagující hydrofilně.....	54
6.5	Materiál PVDF/PA6 reagující na hranici hydrofility a hydrofobie. ....	55
7.1	Široký XPS sken materiálů PVDF a PVDF/PA6. ....	56
7.2	Chemická struktura monomerů PVDF a PA6 .....	58
8.1	Graf srovnání obsahů krystalických fází materiálů PVDF a PVDF/PA6.....	61
9.1	Ramanova spektra materiálů PVDF, PA6 a PVDF/PA6.....	63
10.1	Použité zařízení Agilent 16451B pro měření dielektrických vlastností materiálů.....	64

## SEZNAM TABULEK

4.1	Nastavené parametry zvlákňování PVDF.....	45
4.2	Nastavené parametry zvlákňování PA6.....	46
4.3	Nastavené parametry zvlákňování PVDF/PA6 .....	46
5.1	Vyhodnocení souborů měřených dat průměrů nanovláken .....	47
6.1	Kontaktní úhly tří materiálů v čase $t = 4$ s.....	53
7.1	Referenční hodnoty vazebných energií .....	57
8.1	Charakteristické pásma fází $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (PVDF).....	59
9.1	Identifikace vazeb krystalických fází PVDF .....	62
9.2	Identifikace chemických vazeb v materiálu PA6 .....	62
10.1	Dielektrické vlastnosti materiálů.....	65

# ÚVOD

S rostoucím množstvím znalostí, získaným díky vědeckým poznatkům, byla navržena různá zařízení na přeměnu a získávání energie z okolí pomocí zdrojů jako jsou například mechanické vibrace. Polymerní materiál, který je lehký, pevný, modifikovatelný ve struktuře a vlastnostech, je obzvláště slibný pro výrobu rozsáhlých flexibilních elektronických zařízení s nízkou spotřebou energie.

Tato práce se v teoretické části zaměřuje především na získávání elektrické energie pomocí polymerních nanovláken, které mohou být buď míseny, nebo vrstveny do různých funkčních struktur. Zhotovené funkční nanostruktury mohou generovat elektrický potenciál na základě piezoelektrického a triboelektrického jevu. Obecně se začalo nanovlákněným zdrojům elektrické energie přezdívat nanogenerátory. Invence nanogenerátoru zprostředkovává převod přírodních mechanických energií s nepravidelnými amplitudami a frekvencemi na elektrinu. Nejúčinnější metodou pro syntézu materiálů na úrovni nanometrů je především elektrostatické zvlákňování. V teoretické části jsou prezentovány i konkrétní výsledky vědeckých skupin v oblasti nano-polymerního výzkumu. Dále práce nastiňuje trendy ve vývoji a aplikacích nanovlákněných polymerních struktur, jako například bioelektronika, tkáňové inženýrství a další široká spektra využití.

Experimentální část práce specifikuje proces elektrostatického zvlákňování konkrétních polymerních materiálů jako je polyvinylidenfluorid (PVDF), polyamid-6 (PA6, Nylon-6) a jejich kombinace PVDF/PA6. Kombinací nanovláken ze dvou různých materiálů při procesu zvlákňování, mohou vznikat nové struktury s různými mechanickými, chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Materiály a jejich kombinace byly podrobeny několika měřením, a to rastrovací elektronové mikroskopii (SEM) k zachycení topografie, Ramanové spektroskopii, rentgenové fotoelektronové spektroskopii (XPS) a infračervené spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR) k popisu vlastností a jejich změn na chemické úrovni. Dále u materiálů byl měřen kontaktní úhel smáčivosti kapaliny na povrchu a bylo provedeno měření permitivity pro sledování dielektrických vlastností. Hlavním důvodem těchto experimentů bylo využití faktu, že změna koncentrace krystalických fází polymerů má řadu výhod. Fáze  $\alpha$  má vyšší dielektrickou konstantu a lze ji proto použít tam, kde jsou vyžadovány vlastnosti akumulace energie. Fáze  $\beta$  naopak snižuje dielektrickou konstantu, ale vytváří piezoelektrickou aktivitu v materiálu a upravuje triboelektrické vlastnosti, které lze poté použít pro účely získávání energie. Schopnost ovlivňovat obsah krystalických fází a s nimi spojené dielektrické a piezoelektrické vlastnosti je velmi důležité pro konkrétní implementace materiálu a jeho praktické využití.

# TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části je práce zaměřena na popis získávání energie pomocí polymerů, princip nanogenerátorů elektrické energie, princip elektrostatického zvlákňování (tvorba nanovláken) a diagnostické metody materiálů.

## 1. ZÍSKÁVÁNÍ ENERGIE POMOCÍ POLYMERŮ

S vývojem integrovaných obvodů se elektronika postupně stala miniaturizovanou, přenosnou a implantovatelnou, v níž jsou malé mikropříkony v řádech milliwattů až mikrowattů. Klasické napájení pro běžnou elektroniku pochází z baterií, které jsou kvůli omezené životnosti nepraktické. Mohou také škodit životnímu prostředí z důvodu možného úniku roztoků elektrolytů a chemikálií při skladování vysloužilých zdrojů.

Invence nanogenerátoru (NG) v roce 2006 poskytuje efektivní řešení pro převod přírodních mechanických energií s nepravidelnými amplitudami a frekvencemi na elektřinu. V posledních letech jsou piezoelektrické nanogenerátory (PENG) a triboelektrické nanogenerátory (TENG) stále atraktivnější díky jejich citlivému pracovnímu mechanismu k přeměně energie. Mechanismus PENG je založen na piezoelektrické polarizaci v materiálech vyvolané deformací, zatímco TENG závisí na elektrostatické indukci mezi dvěma triboelektrickými vrstvami [1].

Kapitola 1. se zaměřuje na polymerní zařízení pro získávání energie pomocí piezoelektrického a triboelektrického jevu. Dále je popsána aplikace polymerů v těchto zařízeních a nedávný pokrok v navrhování nových struktur nanovláken.

### 1.1 Piezoelektrické nanogenerátory (PENG)

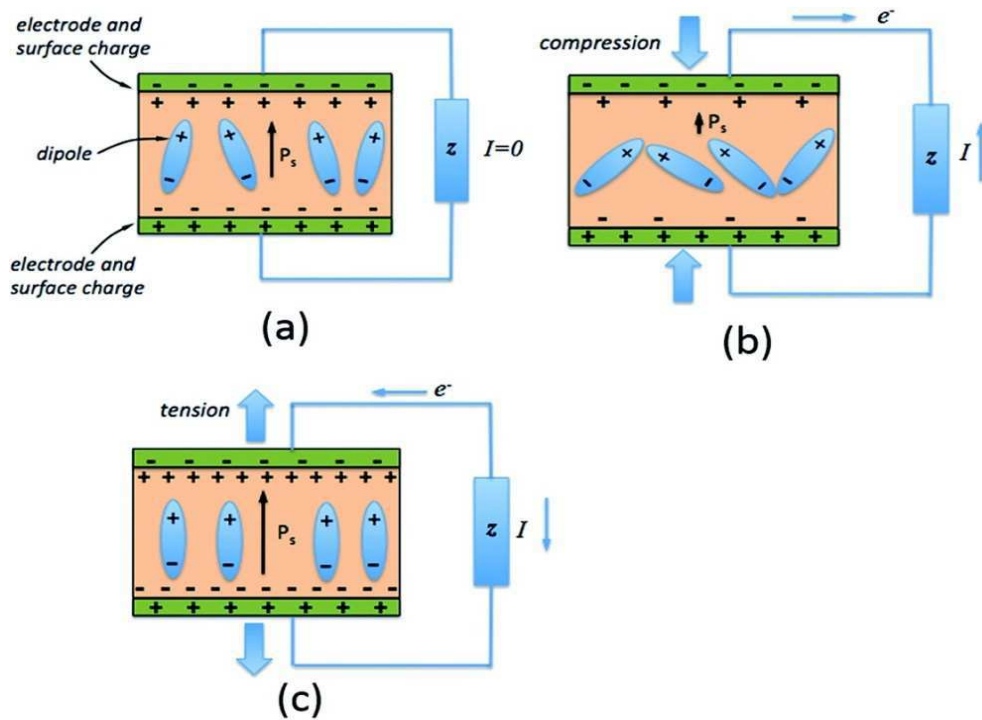
V okolním prostředí existují bohaté zdroje mechanické energie, představující potenciál pro výrobu elektřiny. Nyní je možné měnit mechanickou energii s nízkou intenzitou (např. pohyby lidského těla) na energii elektrickou. Za tímto účelem byly navrženy nové piezoelektrické organické materiály pro výrobu elektřiny z mechanických vibrací. Piezoelektrický generátor lze použít k získávání energie z okolních vibrací na užitečnou elektřinu k pohonu miniaturizovaných zařízení, která potřebují malé množství energie [1, 2].

Ve srovnání s anorganickými materiály dnešní doby existuje jen malá část generátorů na bázi polymerních materiálů, především kvůli špatným piezoelektrickým koeficientům. Díky jedinečným výhodám jako jsou flexibilita, pevnost, nízká hmotnost, chemická odolnost a nízké náklady, jsou polymery atraktivní pro vývoj piezoelektrických generátorů. Princip funkce

piezoelektrických nanogenerátorů (PENG) a využívané materiály budou dále popsány v této kapitole [3].

### 1.1.1 Mechanismus PENG

Přímý piezoelektrický jev nastává při použití vnějšího mechanického napětí, kdy střed kladného náboje piezoelektrického materiálu nesouhlasí se středem záporného náboje, dochází tedy k polarizaci a vzniká elektrický náboj na povrchu materiálu. Vztah mezi indukovaným elektrickým polem a mechanickým napětím je lineární a reverzibilní [3].



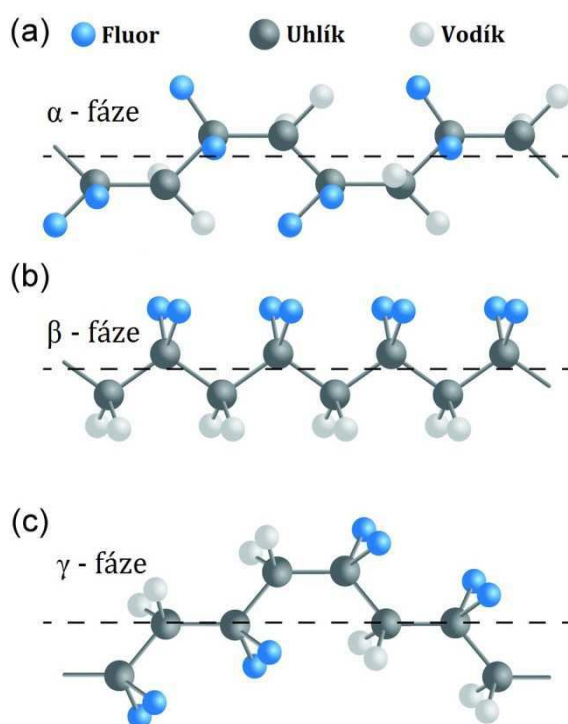
Obrázek 1.1 Princip funkce mechanismu PENG [1].

Obrázek 1.1 schematicky zobrazuje strukturu piezoelektrického generátoru, kdy Obrázek 1.1 (a) zobrazuje stav bez působení vnějšího mechanického napětí. Pokud je materiál polarizován bude se náboj hromadit na povrchu materiálu, aby se udržovala rovnováha náboje. Pokud je mechanické tlakové napětí aplikováno na materiál viz Obrázek 1.1 (b), dojde k poklesu úrovně polarizace materiálového a povrchového náboje, který nyní může volně proudit a generovat elektrický proud ve vnějším obvodu. Je-li napětí odstraněno viz Obrázek 1.1 (c), nebo je použito napětí v tahu, úroveň polarizace materiálu se zvýší, což povede k toku proudu v opačném směru k udržení rovnováhy náboje [3].

### 1.1.2 PVDF materiál pro PENG

Existují dva hlavní druhy piezoelektrických polymerních materiálů, jak je uvedeno výše. Mezi polymerní materiály mající přirozený piezoelektrický efekt patří hlavně polyvinylidenfluorid (PVDF) a jeho kopolymer trifluorethylenu (PVDF-TrFE) [4].

Druhy materiálů nesoucí název elektret, dokážou po dlouhou dobu uchovat indukované náboje a lze je použít nejen při výrobě piezoelektrických generátorů, ale také triboelektrických generátorů založených na elektrostatickém indukčním jevu. Většina PENG na bázi polymerů je však vyrobena z PVDF a jeho kopolymerů.



Obrázek 1.2 Krystalické fáze PVDF materiálu.

Piezoelektrický jev vychází z atomů vodíku a fluoru ve vinylidenfluoru (VDF), které jsou umístěny kolmo na hlavní řetězec polymeru. Obrázek 1.2 ukazuje typickou molekulární strukturu PVDF s různými krystalickými fázemi. Piezoelektrický výkon PVDF závisí na povaze krystalické fáze. PVDF má tři charakteristické krystalické fáze, jmenovitě  $\alpha$  (alfa),  $\beta$  (beta), a  $\gamma$  (gama). Právě  $\alpha$ -fáze se obvykle tvoří ve většině situací polymerizace. Obsah polární  $\beta$ -fáze je u PVDF materiálu důležitou informací, protože tato fáze vykazuje nejsilnější piezoelektrický charakter. Pro vznik  $\beta$ -fáze musí být materiál elektricky polarizován pomocí elektrického pole, řádově  $100 \text{ MVm}^{-1}$ , nebo mechanicky

protažen. Zvýšení krystalické  $\beta$ -fáze může vést k vyššímu piezoelektrickému koeficientu  $d_{33}$ . Lze si všimnout, že kopolymer z P(VDF-TrFE)  $[(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n\text{-(CHF-CF}_2)_m]$  snadněji krystalizuje do  $\beta$ -fáze kvůli sterickým faktorům. Nejpoužívanější materiál v piezoelektrickém generátoru je právě P(VDF-TrFE) [5]. Vhodnou metodou pro výrobu PVDF s vysokým obsahem  $\beta$ -fáze se stalo elektrostatické zvláknování, které je popsáno v kapitole 2. této práce.

## 1.2 Triboelektrické nanogenerátory (TENG)

Od první zmínky o zařízení pro získávání energie založené na triboelektrickém jevu v roce 2012, se zvyšuje zájem o vývoj vysoce výkonného triboelektrického generátoru. Triboelektrický efekt spočívající v přenosu náboje mezi dvěma materiály je známý již od počátku lidské historie.

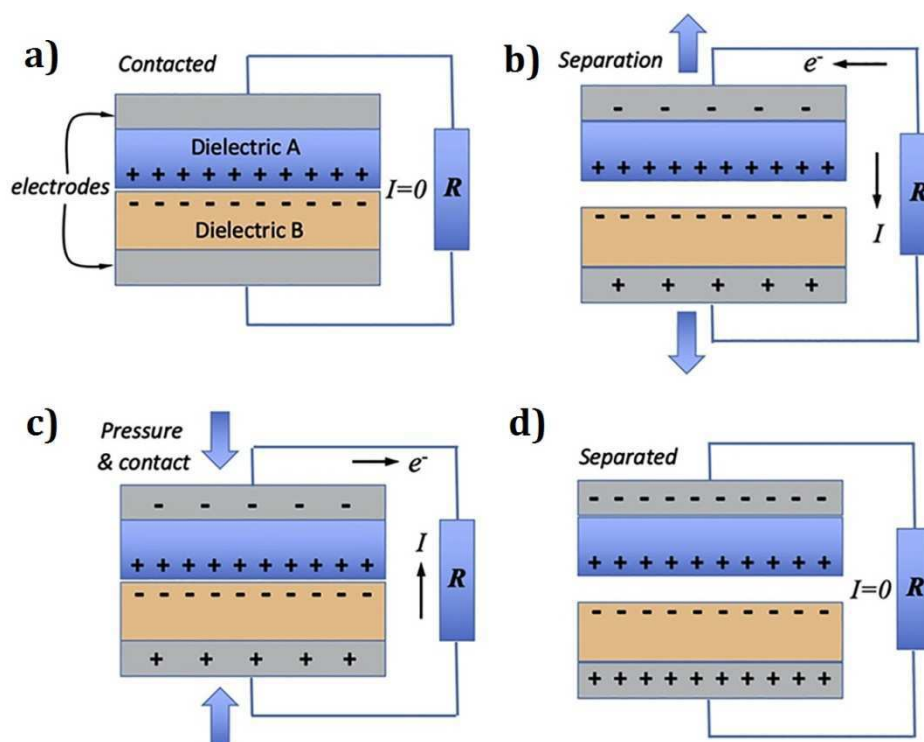
Po vzájemném kontaktu se oba materiály elektricky nabíjí v opačných polaritách. Tento jev byl obvykle považován za negativní účinek a v mnoha technických oblastech je snahou ho co nejvíce potlačit. Z jiného úhlu pohledu, triboelektrický materiál je schopen dobře kumulovat náboj, tedy lze ho využít k získávání energie. Tvoří-li plochy dvou triboelektrických materiálů obvod, plochy se budou mechanickým pohybem nabíjet, což vyvolá pohyb elektronů, tedy vznik elektrického proudu v obvodu. Princip funkce triboelektrických nanogenerátorů (TENG) a využívané materiály budou dále popsány v této kapitole.

### 1.2.1 Mechanismus TENG

Triboelektrické generátory kombinují dva efekty, kontaktní triboelektrifikaci a elektrostatickou indukci. U triboelektrického generátoru je posuzována schopnost tvorby triboelektrifikace a uchování generovaného náboje na dielektrickém povrchu. Přestože mechanismus přenosu nábojů mezi dvěma materiály a množství přenesených nábojů dosud nebyl znám, lze měřit výstupní napětí, proud a náboje indukované v triboelektrickém generátoru [1].

Obrázek 1.3 schematicky ukazuje strukturu triboelektrického generátoru a nabíjení jeho plochy. Existují dva typy materiálů s různými vlastnostmi kumulace a zachování náboje, Kapton (dielektrikum B) a polymethylmethakrylát PMMA (dielektrikum A). Tyto dielektrické materiály jsou připojeny k vodivým elektrodám, jako je měď, stříbro nebo hliník. Ve srovnání s PMMA má Kapton větší obsah volných elektronů a po kontaktu s PMMA je záporně nabitý. Po polarizaci PMMA a Kaptonu lze náboje dlouhodobě uchovat.





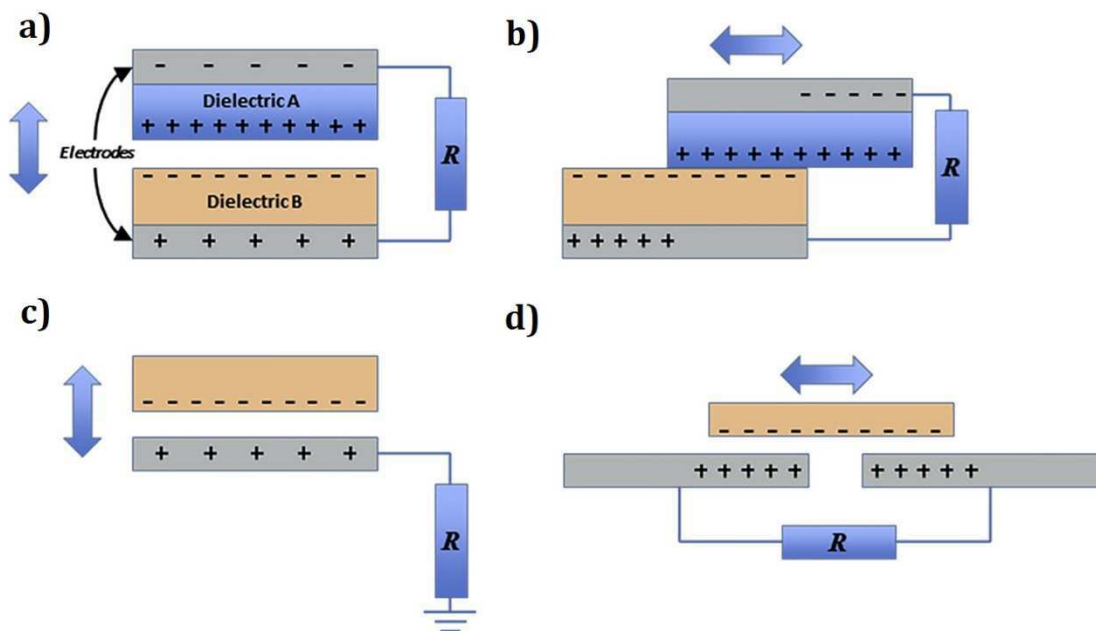
Obrázek 1.3 Princip funkce mechanismu TENG [1].

Když se dva nabité povrchy od sebe navzájem vzdálí, viz Obrázek 1.3 (b), náboje na každém z povrchů vyvolají přesun nosičů náboje v připojených vodivých elektrodách, označované jako elektrostatická indukce. V tomto případě se elektrony přesunou z Kaptonu do PMMA (pokud je v externím obvodu zátěž), nebo se vytvoří kladný potenciál z PMMA do Kaptonu (pokud je obvod rozpojený). Po oddálení dvou elektrod dosáhne distribuce nábojů v elektrodách dočasné rovnováhy, která působí proti nábojům v polymerním filmu [3].

Pokud se oba nabité povrchy znovu dotknou, viz Obrázek 1.3 (c), povrchový náboj bude reagovat jako první a náboje shromážděné v každé elektrodě se přenesou na druhou stranu do neutrálního stavu, tzn. elektrony se přenesou z PMMA do Kaptonu. Protože povrchový náboj lze uchovat po dlouhou dobu, lze tento proces znovu opakovat. Působením vnější periodické mechanické síly se bude poloha triboelektricky nabitých vrstev měnit, což povede k periodickému kolísání rozdílu indukovaného potenciálu mezi oběma elektrodami. Aplikovaná mechanická energie se převádí na střídavý elektrický proud. Pro praktické aplikace v elektronických zařízeních se k přenosu střídavého proudu na stejnosměrný používá usměrňovač [3].

Na základě kontaktní triboelektrifikace a efektu elektrostatické indukce byla navržena řada funkčních struktur generátorů pro konkrétní aplikace. Struktury lze

obvykle rozdělit do čtyř kategorií viz Obrázek 1.4, kterými jsou struktura *kontaktního režimu* viz Obrázek 1.4 (a), struktura *posuvného režimu* viz Obrázek 1.4 (b), struktura *s jednou elektrodou* viz Obrázek 1.4 (c) a *volně umístěná struktura režimu triboelektrické vrstvy* viz Obrázek 1.4 (d). Kromě struktury ovlivňuje výkon generátoru použitý materiál, morfologie a tloušťka [1, 3].



Obrázek 1.4 Druhy konfigurace TENG [1].

*Režim oddělení kontaktů* je první objevený režim triboelektrického generátoru s nejjednodušší strukturou viz Obrázek 1.4 (a). V tomto režimu jsou dvě vrstvy s různými triboelektrickými vlastnostmi sestaveny do skládané konfigurace. V tomto režimu dochází k výrobě elektřiny opakovaným pohybem těchto dvou vrstev formou kontaktního a separačního pohybu ve vertikálním směru, jak je znázorněno na Obrázku 1.4 (a). Dosáhnout kontaktního a separačního pohybu dvou vrstev, a v klidovém stavu je udržovat oddělené, lze například použitím elektrod ve tvaru oblouku, anebo pružným materiálem podepřít konstrukci. Tento triboelektrický generátor lze použít k získání elektrické energie z mechanických vibrací [1].

*Režim bočního posuvu* viz Obrázek 1.4 (b) je svou konfigurací podobný režimu oddělení kontaktů. Elektřina je také generována opakovaným kontaktem a oddělením mezi dvěma povrchy polymeru. K oddělení dvou povrchově nabitých materiálů však dochází ve smykovém pohybu v horizontálním směru. Toto tření mezi dvěma povrchy nejprve vytvoří triboelektrické náboje na obou vrstvách. Jsou-li po smykovém pohybu dva povrchy vzájemně odděleny, bude vyvolán pohyb

elektronů v připojených kovových elektrodách. Pravidelným třením se generuje výstup střídavého proudu [1].

Předchozí dva režimy vyžadují připojení dvou elektrod na dvě pohyblivé triboelektrické vrstvy a připojení k vnějšímu obvodu. Je známo, že pohybující se předmět je obvykle nabitý, když se nabíjí pomocí tření vzduchu nebo jiných předmětů. Pohyblivé objekty lze tedy použít jako triboelektrickou vrstvu k vyvolání pohybu elektronů ve statické kovové elektrodě. *Jednoelektrodový triboelektrický generátor*, viz Obrázek 1.4 (c), je tvořen pouze jednou elektrodou s připojenou pohybuující se triboelektrickou vrstvou. Speciální aplikací lze použít tuto strukturu ke sběru energie z dešťových kapek [1, 3].

*Volně umístěný režim triboelektrické vrstvy* využívá umístění vrstvy nabitého polymeru mezi dvě elektrody, viz Obrázek 1.4 (d). Polymerní film musí být velmi tenký a pružný. Vyvolaný pohyb pružné polymerní vrstvy, která se střídavým horizontálním pohybem přesouvá mezi dvěma elektrodami, generuje periodicky obrácený rozdíl potenciálů. Na rozdíl od režimu s jednou elektrodou, kde je statická jedna elektroda, existují dvě elektrody, které jsou připojeny k externímu obvodu. Obě elektrody jsou umístěny ve stejné rovině s kluznou triboelektrickou vrstvou mezi nimi. Tento design představuje potenciál pro získávání větrné energie prouděním volně stojícího nabitého polymerního filmu [1, 3].

### 1.2.2 PA6 (Nylon-6) materiál pro TENG

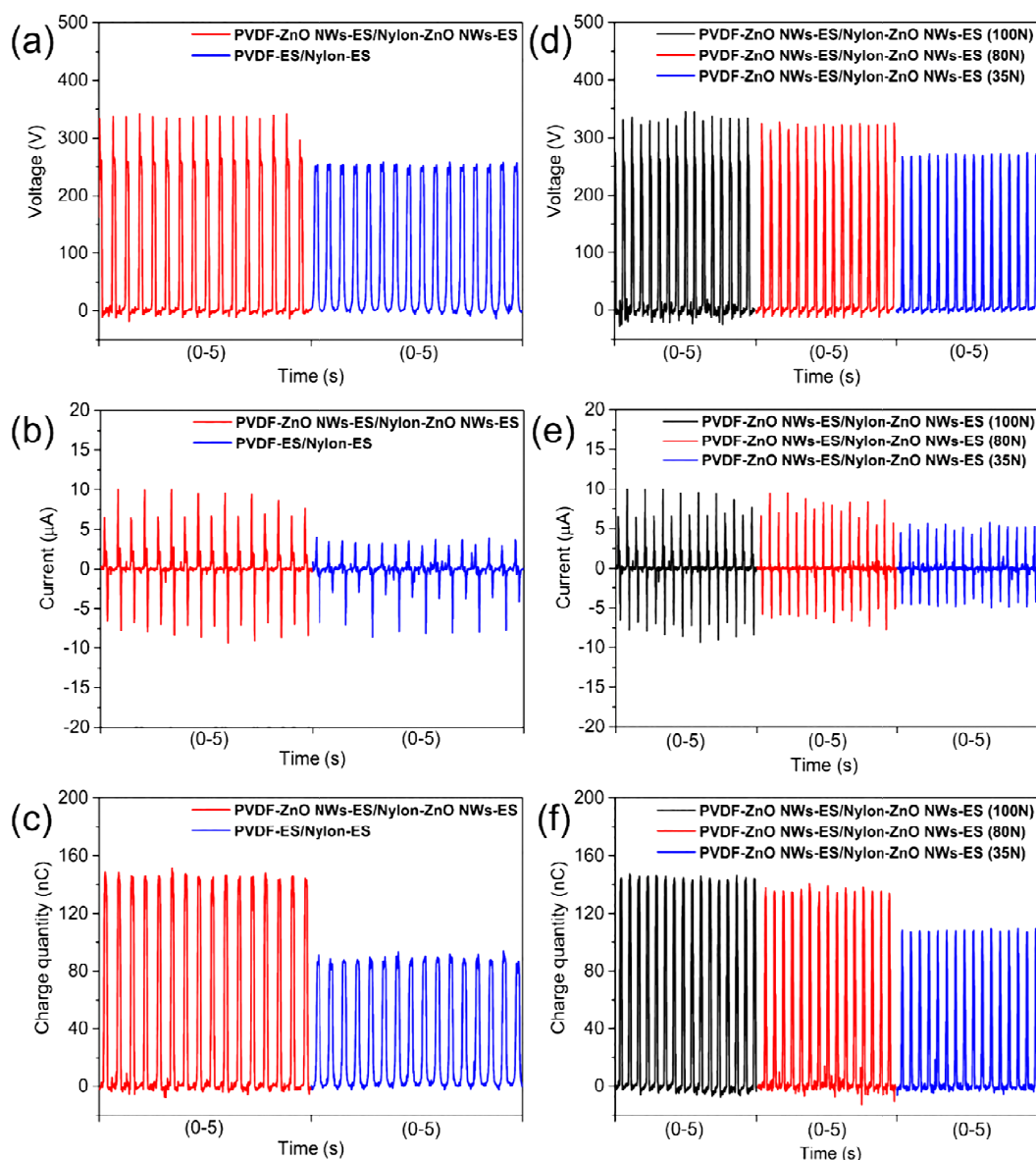
Polyamid 6 (PA6), známý také jako Nylon-6, je jeden z nejvyužívanějších polykrystalických polymerů s bodem tání při 223 °C. Materiál je často využíván díky vysoké chemické odolnosti, flexibilitě, vysoké tepelné stabilitě a nízké ceně. V PA6 se tvoří amidové a karbonylové skupiny, které vytváří polární fáze molekul. Díky nim vznikají vodíkové můstky, které váží vodu, což u nanovláknenných struktur PA6 způsobuje hydrofilitu, větší mechanickou pevnost a odolnost [6].

Změnou obsahu krystalické fáze lze měnit vlastnosti PA6. Mechanické a hydrofilní vlastnosti, lze ovlivnit zvýšením obsahu krystalických fází. Strukturu polyamidu 6 lze výrazně ovlivnit elektrostatickým zvlákňováním, kdy se PA6 vlivem protahování nanovláknena rychle ochlazuje. V polymeru tak vznikají dvě charakteristické krystalické struktury  $\alpha$ -fáze a  $\gamma$ -fáze, které způsobují triboelektrické vlastnosti materiálu. Vyšší tvorbu krystalické fáze lze podpořit i mísením PA6 s jílovitým materiálem [7].

Nanovláknenný PA6 stále nalézá nová uplatnění v oboru elektrotechniky (TENG), filtrace a výrobě funkčního textilu. Dále své využití nachází jako součást solárních a palivových článků.

### 1.2.3 TENG vyrobený z materiálů PVDF/Nylon-11

Xue Pu a kol. (2020) ve svém výzkumu do elektrovlákněného PVDF a Nylonu-11 zabudovali nanodráty oxidu zinečnatého (ZnO). Konstrukce TENG byla založena na bázi materiálů PVDF-ZnO/Nylon-11-ZnO. Tato studie ukázala, že ZnO nanodráty byly vyrovnány podél osy vlákna během elektrostatického zvláknování. Kooperativního a vzájemného sladění polymerních řetězců s ZnO nanodráty bylo dosaženo díky elektrostatickému zvláknování, které podporuje tvorbu vysoce polární krystalické  $\beta$  fáze PVDF a  $\gamma$  fáze nylonu [8].



Obrázek 1.5 Výstupní elektrické parametry TENG [8].

Obrázek 1.5 ukazuje porovnání napětí naprázdno, proud nakrátko a přenesené množství náboje generovaných TENG s nebo bez ZnO nanodrátků pod maximální okamžitou danou silou 100 N při frekvenci 3,2 Hz, jak je znázorněno na Obrázcích 1.5 (a, b, c). Lze pozorovat, že TENG s nanodrátky ZnO dosahoval vyšších hodnot oproti TENG bez ZnO nanodrátků.

TENG obsahující ZnO nanodrátky s materiály PVDF-ZnO/nylon-11-ZnO byl dále podroben měření pod vlivem působení různých sil (35N, 80N, 100N) na stejné frekvenci 3,2 Hz, znázorněno viz Obrázky 1.5 (d, e, f). Se snižující se silou, lze pozorovat snížení hodnot napětí, proudu a náboje.

Maximální výkonová hustota triboelektrického nanogenerátoru PVDF/nylon-11 se zabudovanými ZnO nanodrátky dosáhla až 3,0 W/m<sup>2</sup> při externím zatížení 10–20 mΩ. Vyroběný TENG s vylepšeným výstupním výkonem díky ZnO nanodrátkům, byl v práci Xue Pu a kol. (2020) otestován k osvětlení více než 100 LED. Začlenění ZnO nanodrátků zlepšilo tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti, jako je pevnost v tahu a modul pružnosti PVDF a nylonových vláknitých membrán. Tato práce odhalila silný a udržitelný zdroj energie pro přenosná elektronická zařízení. Napětí naprázdno TENG s nanodrátky ZnO dosáhlo maxima 330V při maximální okamžité síle 100 N, zatímco proud a přenesené množství náboje byly 10 μA, respektive 150 nC [8].

### 1.3 Trendy ve využití nanovláknenných materiálů

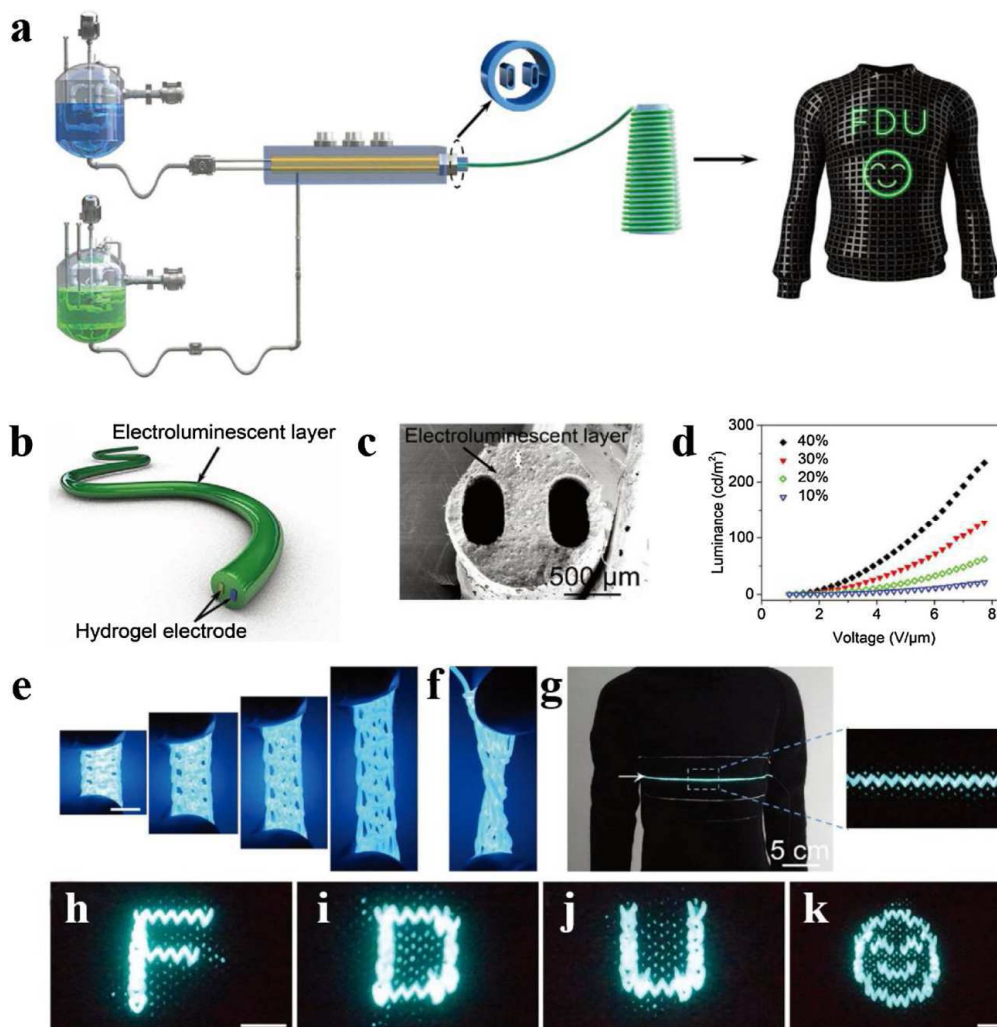
S rostoucími znalostmi v oblasti nanotechnologií se pro syntézu materiálů na úrovni nanometrů používá mnoho technik. Elektrostatické zvláknění je považováno za jednu z nejúčinnějších technik používaných při syntéze nanomateriálů. Současně lze ovládat nejen morfologii a pórovitost, ale také lze řídit rozměr a směr nanášení nanovláken. Všechny tyto faktory vedly k rozsáhlému využití nanovláken ve všech možných oblastech, včetně získávání energie, filtrace, sensoriky a biomedicínských aplikací, které jsou popsány níže [1, 9, 10].

#### 1.3.1 Flexibilní displeje

V poslední době se zvýšil zájem o výzkum displeje založeného na organických a anorganických nanokompozitech díky jejich specifickým vlastnostem. Polymerní nanokompozitní vlákna mají především význam při konstrukci flexibilních, roztahitelných, lehkých displejů, což může posunout jejich další generační vývoj. V poslední době se objevují nové látkové, pružné a prodyšné textilní displeje pro elektronické aplikace [11].

Napínatelná elektroluminiscenční vlákna (SEF) byla vyrobena prostřednictvím kontinuálního vytlačovacího procesu a skládala se z vnější elektroluminiscenční vrstvy a dvou vnitřních paralelních hydrogel-elektrod viz

Obr. 1.6 Jako dielektrická vrstva pro elektroluminiscenci a ochranná vrstva pro vlákno byl použit prášek ZnS a silikonový elastomer. Tato vlákna mohla být tkaná do pružných textilií pro displeje. Výsledné elektroluminiscenční textilie mohou být ohýbány, aniž by došlo ke snížení jasů. Kromě toho mohou tkaná SEF vlákna obsažená v textilii zvýrazňovat požadované vzory. Předpokládá se, že displeje na bázi textilu způsobí revoluci v textilní elektronice a v módním průmyslu. Stále však existují určité překážky pro praktické použití. Vývoj by měl být zaměřen na zlepšování jak elektrického výkonu polymerních kompozitů, tak strukturální optimalizace pro textilní displeje. Zatím jsou textilní displeje pouze v podobě implantovaných zářících vláken do části textilie, místo toho, aby textilie fungovala přímo jako displej [9, 12].



Obrázek 1.6 Výroba, specifikace a aplikace vláken SEF, textil na bázi SEF [9].

Obr. 1.6: (a) Schematické znázornění demonstrující proces výroby pro SEF pomocí trysek navržených na míru. (b) Schematické znázornění demonstrující strukturu SEF. (c) Snímek z mikroskopu SEM znázorňující průřez SEF. (d) Vztah

mezi jasem a napětím pro různé koncentrace ZnS. (e) Textilie tkaná z elektroluminiscenčních vláken, která se natahují do různých stupňů a (f) ručně zkroucená vlákna. (g) Obrázky zobrazující elektroluminiscenční textilie tkané z vláken SEF a (h – k) různé elektroluminiscenční vzory vytvořené tkáním SEF a komerční vlny [9, 13]

### **1.3.2 Bioelektronika**

Vhledem k pokrokům v syntéze nanovláknenných materiálů se v poslední době rychle vyvinuly flexibilní a elektronická zařízení aplikovaná na kůži s multifunkčními snímacími schopnostmi biologických signálů (např. teplota, pH, krevní tlak, srdeční frekvence a elektromyogram). V současnosti je také velký zájem o vývoj implantovatelných bioelektronických zařízení, která mohou přímo komunikovat s orgány, tkáněmi a buňkami. Bioelektronika zahrnuje kombinaci elektronických zařízení a biologických systémů, které umožňují sledovat nebo regulovat výkon biologických funkcí. Pokročilá flexibilní bioelektronická zařízení jsou navržena nejen k aktivaci tkání, ale také ke sběru dat ze snímání fyziologických podnětů, od pH až po vylučované molekuly [14].

Kromě toho je velmi žádoucí minimální invaze elektronických zařízení do tělesné tkáně, což přináší další požadavky na biokompatibilitu, která je inertní vůči adsorpci bílkovin a rozpoznávání imunitních buněk. To vyžaduje vysoce flexibilní, ultratenké a roztažitelné elektronické zařízení. Bylo publikováno, že elektronické nanovláknenné sítě s velkými póry na subcelulární úrovni mohou působit jako mozkové sondy a ze síťovité struktury zařízení umožňují nervové tkáni infiltrovat póry. Polymerní sítě s flexibilní porézní strukturou a vynikající biokompatibilitou jsou příslibem pro zlepšení funkčnosti takových zařízení [9, 15].

### **1.3.3 Tkáňové inženýrství**

Vzhledem ke známým vlastnostem elektrostaticky zvlákňovaných nanovláken se má za to, že technika elektrostatického zvlákňování hraje zásadní roli v různých biomedicínských oblastech, a to hlavně v oblasti tkáňového inženýrství. Navzdory jedinečným vlastnostem mají nanovláknena s elektrostatickým zvlákňováním několik omezení. Jednou z překážek je špatná infiltrace buněk do nanovláknenných struktur. Dochází ale k pokroku ve výrobě nanovláknenných struktur, které se vyznačují zvýšenou schopností infiltrace buněk, což jim ve skutečnosti umožní fungovat jako 3D skelet tkání [6, 5].

### **1.3.4 Filtrace vody**

Těžké kovy se používají ve výrobních procesech v různých průmyslových odvětvích. Kovové ionty mohou způsobit vážné poškození lidského zdraví a

životního prostředí. Ionty těžkých kovů se nejčastěji zachycují vodou (nosič), která při nežádoucím úniku vyplavuje kovové ionty do životního prostředí. Z různých kovových iontů je chrom (Cr) považován za nejtoxičtější těžký kov, který má karcinogenní účinky na živé organismy. Elektrostaticky zvlákněvaná nanovlákna mají zásadní význam při filtraci iontů těžkých kovů z kontaminované vody, díky svému jedinečnému poměru povrchu k rozměrům a vzájemně propojené pórovitosti na rozdíl od konvenčních materiálů. Funkcionalizované polymery a polymerní kompozity nabízejí vynikající schopnost odstraňovat chrom. Vědcům se podařilo účinně odstranit chrom z vodných roztoků za použití aminem funkcionalizovaných nanovláken z acetátu celulózy a oxidu křemičitého. Mechanismus interakce kovových iontů a polymerů byl elektrostatický. Mnohem vyšší množství chromu bylo odstraněno, když byl acetát celulózy (CA) nahrazen PVA [10].

### **1.3.5 Odsolování vody**

Ke splnění zvyšujících se požadavků na čistou pitnou vodu byly implementovány různé techniky na čištění vody s vysokým obsahem soli. Mezi tyto techniky patří membránová destilace, elektrolýza, odsolování mrazem a reverzní osmóza. Díky své flexibilitě a hospodárnosti jsou nanovlákněné membrány považovány za nejúčinnější metodu čištění slané vody. Aplikace nanovlákněných membrán při čištění vody byla zkoumána skupinou Ramakrishna (Feng a kol., 2008; Kaur a kol., 2012). Zdůraznili, že nanovlákněné membrány mohou zůstat stabilní (použitelné) až čtyři týdny. Proto lze tyto nanomembrány použít jako alternativu ke konvenčním destilačním membránám. Mísení jílových nanočástic s vlákny PVDF a následné elektrostatické zvláknění bylo využito pro přímou kontaktní membránovou destilaci, a tím bylo dosaženo až 99,95% odfiltrování soli [10].

### **1.3.6 Respirátory a vzduchové filtry**

Vědci Wallace Woon-Fong Leung a Qiangqiang Sun provedli testování nanovlákněného PVDF pro vzdušnou filtraci u respirátorů. SARS-CoV-2 (COVID-19) o průměrné velikosti 100 nm, se může šířit kašlem, kýcháním, řečí a dechem infikovaných osob. Nosičem pro COVID-19 jsou zpravidla malé kapénky a částice (aerosol) infikované osoby nebo jemná suspendovaná mlha (vzdušná vlhkost). Doposud neexistují žádné zkušební standardy pro nano-aerosoly ( $\leq 100$  nm). Cílem jejich studie bylo vyvinout vzduchové filtry (např. respirátor) s 90% zachycením nano-aerosolů s tlakovým spádem menším než 30 Pa (3,1 mm vody).

Testovací filtry byly uspořádány do 2, 4 a 6 vrstev, přičemž každá vrstva měla 0,765 g/m<sup>2</sup> PVDF nanovláken (střední průměr vláken 525 ± 191 nm). Vrstvy



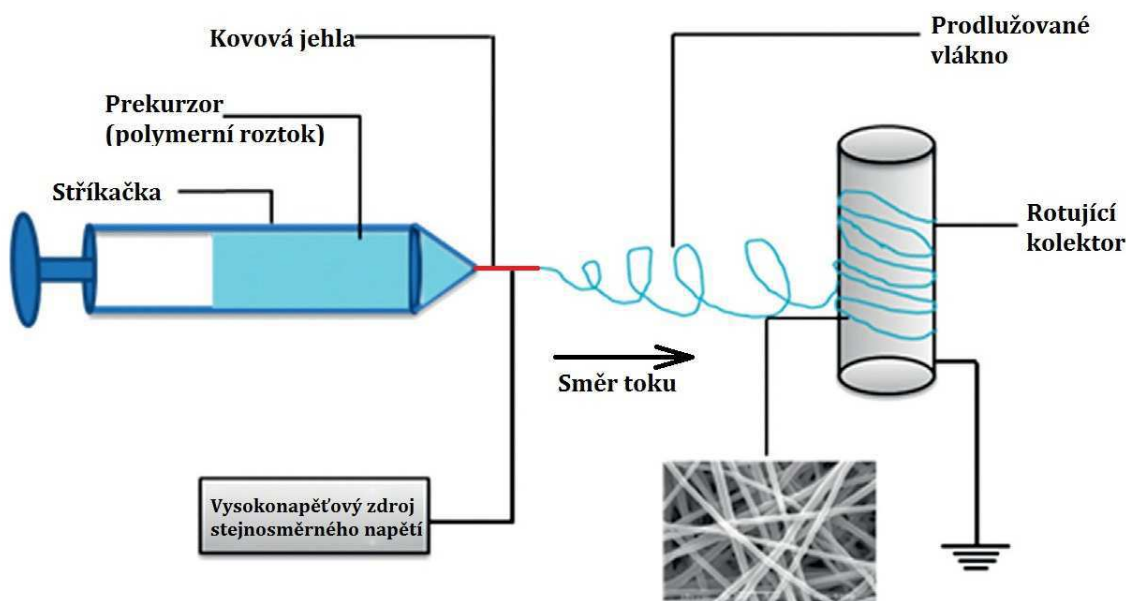
složené v sudých počtech minimalizovaly elektrostatické pole mezi sousedními nabitými nanovláknami a snížily odpor proudění vzduchu přes filtr. U velikosti aerosolu >80 nm (platí pro nejmenší COVID-19) přispívá elektrostatický efekt o 100–180% vyšší účinnosti v závislosti na počtu vrstev ve filtru. Nabitý šestivrstvý filtr z nanovláken dosáhl 88%, 89% a 96% účinnosti filtrace pro 55 nm, 100 nm a 300 nm velikosti aerosolu. Pokles tlaku pro šestivrstvý filtr z nanovláken byl pouze 26 Pa (2,65 mm vodního sloupce), což bylo pod stanovenou hranici 30 Pa (3,1 mm vodního sloupce). U testovaných vrstvených filtrů lze trvale udržovat vysoký faktor kvality (poměr účinnosti k poklesu tlaku) asi 0,1 až 0,13 Pa<sup>-1</sup>, který byl mnohem lepší než u běžných filtrů. U stejného šestivrstevného filtru PVDF výsledky laboratorních testů s použitím monodispergovaných NaCl aerosolů 50, 100 a 300 nm dosáhly účinnosti filtrace 92 %, 94 % a 98 % (kvalifikováno pro standard respirátoru N98) se stejnými poklesy tlaku o 26 Pa. 2–6% rozdíl v účinnosti u NaCl aerosolů byl primárně přičítán absenci interakce mezi aerosoly různých velikostí. Šestivrstvý nabitý filtr z nanovláken byl kvalifikován jako N98 respirátor (tzn. 98% účinnost zachycení pro 300 nm NaCl aerosoly). Dosahoval tlakového spádu pouze 2,5 mm vodního sloupce, což je pouze 10% z hodnoty konvenčního respirátoru N95 s tlakovým spádem 25 mm vodního sloupce. Šestivrstvý nabitý PVDF nanovláknový filtr poskytuje vhodnou osobní ochranu proti vzdušnému viru COVID-19 a nano-aerosolům podle standardu N98, a navíc je nejméně 10krát prodyšnější než běžný respirátor N95 [16].

## 2. ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ

Základní princip tvorby nanovláken elektrostatičkým zvlákňováním je jednoosé napínání elastického vlákna vzniklého z polymerního roztoku nebo taveniny. Metoda využívá elektrostatičké odpuzování mezi povrchovými náboji k protahování a následnému snižování průměru vlákna. Hlavní výhodou elektrostatičkého zvlákňování oproti mechanickému tažení je to, že vytváří vlákna s mnohem tenčími průměry, díky prodlužování pomocí vnějšího elektrického pole.

Elektrostatičké zvlákňování úzce souvisí s technologií elektrosprejování. Obě tyto technologie používají vysoké napětí k tvorbě proudu kapaliny a ke snižování velikosti vláken nebo kapiček. Při elektrostatičké zvlákňování se vytváří pevné vlákno jako elektricky vybuzený paprsek, který je složený z vysoce viskózního polymerního roztoku. Ten se kontinuálně napíná a snižuje průměr v důsledku elektrostatičkého odpuzování mezi povrchovými náboji a odpařováním rozpouštědla [17].

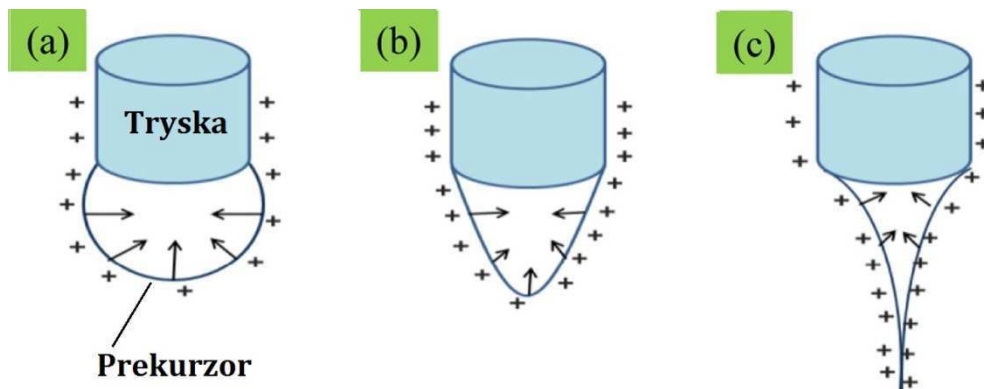
Sestava pro elektrostatičké zvlákňování se skládá ze tří hlavních komponent: vysokonapětového napájecího zdroje (desítky kV), zvlákňovací trysky (emitor) a kolektoru (uzemněný kolektor), viz Obrázek 2.1.



Obrázek 2.1 Základní schéma konvenčního elektrostatičkého zvlákňování [17].

Při laboratorním elektrostatickém zvlákňování se roztok polymeru, tzv. prekurzor, přivádí tlakem na stříkačku přes zvlákňovací trysku (kovová jehla). Tryska současně působí jako elektroda, na kterou je přivedeno vysoké napětí, převážně vyšší než 5 kV. Při dosažení kritického napětí je odpudivá síla částic v nabitém roztoku větší než jeho povrchové napětí a kapka prekurzoru se na hrotu trysky deformuje.

Vzniká tzv. Taylorův kužel, ze kterého se vytahují paprsky nanovláken ve směru působícího elektrického pole. Nanovláknna se působením elektrostatického pole protahují směrem ke kolektoru. Jakmile vlákno prekurzoru dosáhne protielektrody, odpaří se rozpouštědlo a vytvoří se pevná vlákna o průměru v rozmezí od mikrometrů do nanometrů. Kolektor je obecně uzemněný cíl (protielektroda), který se používá ke sběru výsledných vláken. Kolektory mohou být v rotující nebo statické podobě [17].



Obrázek 2.2 Deformace kapky polymerního prekurzoru [3].

Obrázek 2.2 ukazuje třístupňovou deformaci kapky prekurzoru vlivem zvyšování elektrického pole. Obrázky (a-c) ukazují mechanismus účinku nábojů na polymerní kapku prekurzoru. Aplikace vysokého napětí na polymerní roztok vytváří náboj na povrchu kapaliny. Vzájemné odpuzování nábojů v roztoku a náboj na protielektrodě (kolektoru) působí silou proti povrchovému napětí. Se zvyšující se intenzitou elektrického pole se polokulová kapka vytvořená na špičce hrotu jehly přemění na kuželovitý tvar tzv. Taylorův kužel, obrázek (c).

## 2.1 Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování

Na první pohled vytváří elektrostatické zvlákňování velmi jednoduchou a proto snadno kontrolovatelnou techniku pro výrobu vláken o rozměrech nanometrů. Před elektrostatickým zvlákňováním je třeba dbát na celou řadu

parametrů, které přispívají k požadované morfologii vláken. Obecně lze rozdělit tyto parametry do tří částí, kterými jsou parametry prekursoru, parametry procesu (řízené proměnné) a parametry prostředí. Každý z těchto parametrů může přímo ovlivňovat morfologii vláken. Pečlivým řízením těchto parametrů lze vyrábět nanovlákná s požadovanou morfologií a průměry [17].

Parametry elektrostatického zvlákňování mají také vliv na vznik nežádoucích defektů v morfologii nanovláken. Jedná se především o defekty v podobě kapek, naprášeného roztoku (elektrosprejování) a vláken s příliš velkým průměrem.

### 2.1.1 Parametry prekursoru

Viskozita, vodivost, povrchové napětí, molekulová hmotnost polymeru, dipólový moment a dielektrická konstanta jsou nejdůležitějšími parametry roztoku. Změna jednoho parametru může ovlivnit další vlastnosti roztoku do té míry, že je obtížné poznat, které ho způsobily (např. změna vodivosti může také měnit viskozitu).

#### Koncentrace a viskozita

Viskozita je řízena změnou koncentrace polymeru [17, 18].

- Pokud je **koncentrace velmi nízká**, může docházet místo elektrostatického zvlákňování k naprašování kolektoru kvůli nízké viskozitě roztoku.
- Pokud je **koncentrace o něco vyšší**, lze získat směs kuliček protkané vlákny.
- Pokud je **koncentrace optimální**, lze získat hladká nanovlákná.
- Pokud je **koncentrace velmi vysoká**, nebudou se tvořit nanovlákná, ale spíše vlákná s větším průměrem, která nemusí ani dopadnout na kolektor.

#### Molekulová hmotnost

Pokud snížíme molekulovou hmotnost polymeru beze změny koncentrace pro sprádkání, vytvoří se spíše kuličky než hladké vlákno. Zvýšení molekulové hmotnosti na optimální úroveň povede k hladkým vláknům. Vysoká molekulová hmotnost podporuje tvorbu mikrovláken.

Je důležité zdůraznit, že molekulová hmotnost polymeru není vždy podmínkou pro elektrostatické zvlákňování, pokud jsou zajištěny dostatečné mezi-molekulární interakce pomocí oligomerů [18].

#### Povrchové napětí

Různá rozpouštědla mohou přispívat k odlišným povrchovým napětím. Udržováním stálé koncentrace a snížením povrchového napětí roztoku lze perličková vlákna (vlákna s kapkovitými defekty) přeměnit na hladká vlákna.

Povrchové napětí a viskozitu roztoku lze upravit změnou hmotnostního poměru směsi rozpouštědel, a tím změnit morfologii vláken. Povrchové napětí v zásadě určuje hranice (plochu) rozptylu vláken na kolektoru pro elektrostatické zvláknování, pokud jsou splněny všechny ostatní podmínky [17].

## **Vodivost**

Vodivost roztoku je určena hlavně typem polymeru, rozpouštědlem a přítomnou solí. Přírodní polymery jsou obecně polyelektrolytické povahy, ve kterých ionty zvyšují schopnost polymerního paprsku přenášet náboj. Vyšší napětí může způsobit horší tvorbu vláken přírodních polymerů ve srovnání se syntetickým protějškem [19].

Přítomnost iontových solí napomáhá vzniku nanovláken s malými průměry. Někdy lze vysoké vodivosti roztoku dosáhnout použitím organické kyseliny jako rozpouštědla. Jinými slovy, ke vzniku tenčích vláken napomáhá zvýšení vodivosti roztoku [17, 19].

### **2.1.2 Parametry procesu**

Řízené parametry procesu zahrnují intenzitu elektrického pole (napětí), průtok prekurzoru, vzdálenost mezi jehlou a kolektorem, design hrotu jehly, geometrie a složení kolektoru.

## **Napětí**

Pouze přiložené napětí vyšší než je prahové napětí, může způsobit tvorbu vláken vybuzených z Taylorova kužele. Při nízkých aplikovaných napětích je obvykle prekurzor na hrotu jehly ve tvaru hemisférické kapky. Se zvyšujícím se napětím, se kapka formuje do Taylorova kužele, který produkuje spřádaná vlákna.

Vliv aplikovaného napětí na průměr vláken je však kontroverzním tématem, protože morfologii vláken nelze predikovat vlastností jednoho parametru. Všechny parametry jsou navzájem vůči sobě relativní a ovlivňují se [17, 20].

Na jedné straně týmy vědců tvrdí, že vyšší napětí má za následek vznik velkého průměru vlákna, na druhé straně tvrdí, že vyšší napětí může zvýšit elektrostatickou odpudivou sílu na nabitý paprsek, čímž se zúží průměr vlákna. Některé vědecké práce dokonce prokázaly, že vyšší napětí zvětšuje pravděpodobnost vzniku defektu kuliček [21].

S jistotou lze prozatím tvrdit, že napětí ovlivňuje průměr vlákna, ale míra vlivu se mění s koncentrací polymerního roztoku a vzdáleností mezi jehlou a kolektorem [17].

## **Průtok**

Obvykle se doporučuje nižší průtok, protože polymerní roztok získá dostatek času na polarizaci. Pokud je rychlost proudění velmi vysoká, vytvoří se spíše kuličková vlákna se silným průměrem, v důsledku krátké doby vysoušení prekursoru před dosažením kolektoru a nízkým napínacím silám.

## **Vzdálenost mezi kolektorem a jehlou**

Změna vzdálenosti mezi hrotem jehly a kolektorem také ovlivňuje řízení průměrů a morfologie vláken. Pro použitý prekursor je nutné empiricky odhadnout minimální vzdálenost, aby vlákna měla dostatek času na zaschnutí po dosažení kolektoru. Na druhou stranu nesmí zaschnout před dosažením kolektoru. Dalším důležitým fyzikálním aspektem elektrostatického zvlákňování je proto vysychání rozpouštědla, což může být ovlivněno vzdáleností jehly a kolektoru [22].

## **Geometrie a složení kolektoru (sběrače)**

Sběrače obvykle fungují jako vodivý substrát pro zachycení nabitých vláken během procesu elektrostatického zvlákňování. Ve většině případů se jako sběrač používá hliníková fólie, ze které je ale obtížné přenášet nanovlákna na jiné substráty pro různé aplikace. Vlákna mají totiž tendenci pevně přilnout k hliníkové fólii [23].

Existují různé druhy kolektorů pro různé aplikace. Hlavní rozdělení je na statické a rotační kolektory. Dále se kolektory dělí podle geometrie povrchu na drátěné pletivo, paralelní mřížku nebo mřížkovanou lištu, rotující tyče nebo plný válec, kapalnou lázeň atd., v závislosti na typu aplikace. Hustota nasbíraných vláken je ovlivněna vodivostí kolektorů. Pokud náboj není rovnoměrně rozptýlen na kolektoru, vlákna se budou nerovnoměrně shlukovat v určitých místech [24, 25].

### **2.1.3 Parametry prostředí**

Mezi parametry prostředí mající vliv na elektrostatické zvlákňování patří teplota, vlhkost a rychlost vzduchu.

## **Vlhkost**

Nízká vlhkost obvykle rozpouštědlo snadno vysouší, jinými slovy zvyšuje rychlost odpařování rozpouštědla. Na druhou stranu vysoká vlhkost povede k silnému průměru vlákna v důsledku snižování nábojů na trysce, které jsou vlhkostí neutralizovány a napínací síly elektrického pole se zmenší [19].

### **Teplota a rychlost vzduchu**

Hodnota teploty a rychlost vzduchu mají především dopad na vysoušení rozpouštědla v roztoku. Je opět žádoucí nalézt ideální nastavení parametrů pro daný materiál. Při rychlém vysoušení může docházet kucpání trysky a následovnému přerušování procesu zvlákňování.

Pokud směr a rychlost vzduchu působí ve směru elektrického pole, může proudící vzduch napomáhat v usměrňování plochy rozptylu generovaných nanovláken a jejich unášení směrem ke kolektoru [22].

### 3. DIAGNOSTICKÉ METODY MATERIÁLŮ

V rámci zadání diplomové práce byly zvoleny následující diagnostické metody, které jsou popsány v této kapitole. Pomocí zvolených metod lze přesně analyzovat kvantitativní a kvalitativní charakter polymerních nanovláken, především z pohledu tvorby množství  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  fáze.

#### 3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je technika používaná k získání infračerveného spektra absorpce nebo emise (transmise) pevné látky, kapaliny nebo plynu. Závislost vlnových délek je získána použitím zařízení zvaného interferometr, které způsobí pozitivní a negativní rušení při postupných vlnových délkách, protože pohybující se zrcadlo interferometru mění délku dráhy světelného paprsku. Tento počáteční výstup zaznamenaný detektorem nevypadá jako spektrum, proto se transformuje do spektra pomocí matematického procesu zvaného "Fourierova transformace". Termín infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací vychází ze skutečnosti, že pro převod zaznamenaných dat na skutečné spektrum je nutná Fourierova transformace (matematický proces) [26, 27].

Hlavní výhodou FTIR je rychlost s jakou je spektrum získáno, a to je obvykle v řádech sekund. To znamená, že lze za krátkou dobu shromáždit velké množství spekter, což pomáhá odstranit náhodné kolísání signálu (šum). Čím více spekter se zprůměruje, tím lepší bude poměr signálu k šumu[28].

Jedním z problémů při používání IR spektrometrie (včetně FTIR) je atmosférický  $\text{CO}_2$  a vlhkost ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ve vzduchu, které značně absorbují IR záření, a tím zakrývají spektrum požadovaného vzorku. Problém lze eliminovat zaznamenáním spektra pozadí bez vzorku a uložením výsledku do paměti počítače přístroje. Spektrum pozadí je pak odstraněno ze spektra vzorku odečtením obou signálů. Dále lze tento problém eliminovat vyčerpáním atmosférického vzduchu ze vzorkové komory a navození vákua.

##### 3.1.1 Princip FTIR

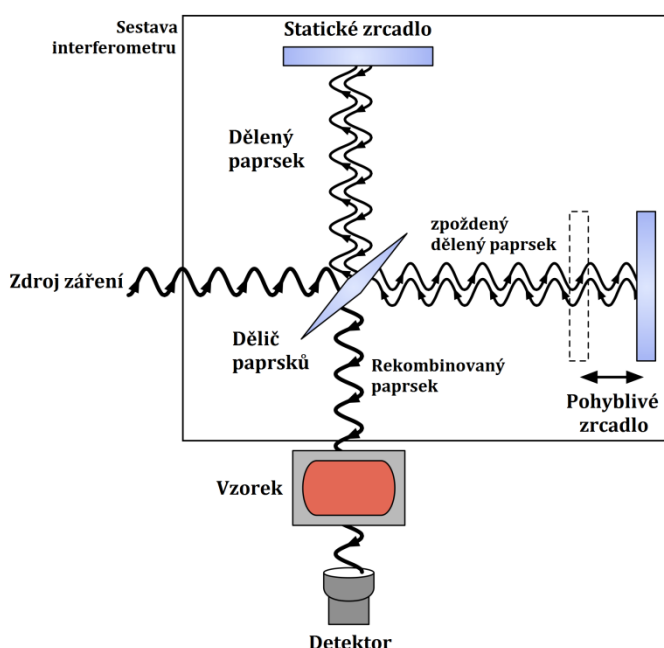
Při absorpční spektroskopii prochází paprsek elektromagnetického záření vzorkem. Velká část záření prochází vzorkem bez ztráty intenzity. Na vybraných vlnových délkách je však intenzita záření oslabena. Tento proces útlumu se nazývá absorpce. Infračervená (IR) spektroskopie je založena na absorpční spektroskopii, při které molekula nebo funkční skupina (skupiny) v molekule absorbuje záření v IR rozsahu, aby excitovala (vybudila) svůj vibrační pohyb. IR spektroskopie dokáže identifikovat chemické sloučeniny (organické i anorganické) funkčních



skupin převládajících v konkrétní sloučenině, délky vazby a strukturu převládající ve všech typech fází (plynných, kapalných i pevných) [26].

### 3.1.2 Základní instrumentace

IR spektroskopie vyžaduje zdroj světla, prostředek pro rozptyl světla, nosič vzorku a detektor. V přístroji FTIR je využíván interferometr. Tato technika svítí paprskem obsahujícím mnoho frekvencí záření najednou a měří, kolik z tohoto paprsku je absorbováno vzorkem. Jedná se o přístroj FTIR, který umožňuje, aby všechny vlnové délky dopadaly na vzorek současně. Jinými slovy, spektrometr FTIR současně sbírá data s vysokým spektrálním rozlišením v širokém spektrálním rozsahu [27].



Obrázek 3.1 Základní instrumentální sestava FTIR [27].

#### Zdroj záření

Světelným zdrojem v IR spektroskopii je obvykle inertní tyč, která se zahřívá na určitou teplotu. Tyto zdroje produkují kontinuální záření a jejich materiál je buď karbid křemíku (SiC), nebo je to směs oxidů vzácných zemin [26].

#### Interferometr

Pohybuje-li se v FTIR zařízení jedno zrcadlo, různé vlnové délky světla z původního zdroje budou mít konstruktivní interference a dostanou se na vzorek. Pohybem tohoto zrcadla je možné nechat na vzorek přenášet různé sady vlnových délek. Absorpce světla pro každou sadu vlnových délek a v každé poloze zrcadla se měří a převádí procesem Fourierovy transformace na spektrum. Část přístroje,

kteřá je čtvercem ohraničená na Obrázku 3.1, se používá pro výběr vlnové délky a nazývá se interferometr [26].

### **Detektory**

IR spektroskopie využívá detektory snímání tepla. IR záření ohřívá termočlánek tím, že způsobuje rychlejší pohyb jeho atomů. Termočlánek je spojení dvou různých vodičů, který generuje elektrické napětí, které závisí na teplotním rozdílu mezi konci dvou vodičů, z nichž jeden je udržován na konstantní teplotě. Intenzita infračerveného záření dopadající na tento detektor způsobuje zahřívání a změnu napětí, což umožňuje detekci záření [26].

## **3.2 Ramanova spektroskopie**

Mezi spektroskopickými metodami se Ramanova spektroskopie stává jedním ze standardních nástrojů v rychle rostoucí oblasti vědy a techniky. Je to způsobeno tím, že tato technika je rychlá, nedestruktivní a je nástrojem s vysokým rozlišením pro charakterizaci struktury mřížky, elektrických vlastností, optických vlastností a vlastností fononů materiálů na bázi nanomateriálů [29].

Ramanova spektroskopie představuje velmi efektivní a nedestruktivní techniku, která poskytuje informace o vibračních a rotačních přechodech v molekulách. Studium spektra lze identifikovat konkrétní molekulu - to pomáhá při provádění kvalitativní analýzy. Hodnota intenzity daného módu, pomáhá určit koncentraci molekuly ve vzorku. Tímto způsobem lze provést kvantitativní analýzu. Ramanovu spektroskopii lze tedy použít jak pro kvalitativní tak pro kvantitativní analýzu vzorku [30].

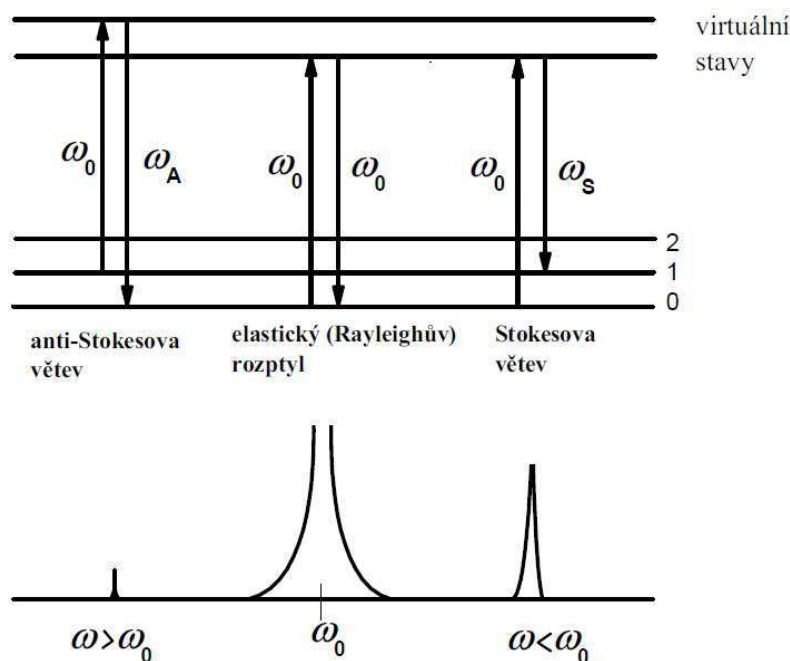
### **3.2.1 Princip Ramanovy spektroskopie**

Ramanův jev je nepružný rozptyl světla na částicích (molekulách a atomech), při kterém částice přejdou do některého z kvantových stavů předáním kvanta energie.

#### **Ramanův a Rayleighův rozptyl**

Molekula nejprve absorbuje foton budícího záření a tím je excitována z počátečního stavu do virtuálního energetického stavu. Při relaxaci pak molekula emituje foton a dostane se do koncového (vibračního nebo rotačního) stavu, který není totožný s počátečním energetickým stavem molekuly. Energetický rozdíl mezi počátečním a koncovým stavem vede k posunu frekvence emitovaných fotonů dále od excitační frekvence  $\omega_0$ . Pokud koncovému vibračnímu stavu přísluší vyšší (resp. nižší) hodnota energie než počátečnímu stavu, pak emitovaný foton bude posunut

směrem k nižším (resp. vyšším) frekvencím. Spektrum Ramanova rozptylu se tedy skládá z dvojic čar, které jsou symetricky rozloženy vůči čáře elasticky rozptýleného záření o frekvenci  $\omega_0$ , viz Obrázek 3.2. Oblast nižších frekvencí se nazývá Stokesovou a oblast vyšších frekvencí anti-Stokesovou větví Ramanova spektra. V praxi se zpravidla měří spektrum Stokesovy větve Ramanova spektra, jelikož má podstatně vyšší intenzitu [29, 30].

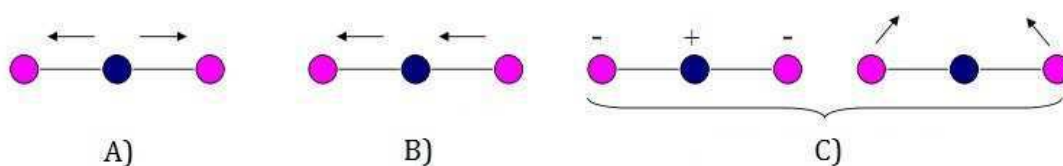


Obrázek 3.2 Energetické přechody charakterizující Ramanův a Rayleighův rozptyl [30].

### **Vibrace generující signál v IR a Ramanově spektru**

V Ramanově spektru se projeví vibrace, které jsou spojeny se změnou polarizovatelnosti molekuly. V IR (infračerveném) spektru se projeví vibrace, které jsou spojeny se změnou dipólového momentu molekuly, viz Obrázek 3.2.

*Pravidlo alternativního zákazu:* vibrace aktivní v Ramanově spektru, tj. vibrace, při kterých si molekula zachovává střed symetrie, jsou inaktivní v IR spektru a naopak. Ramanova spektroskopie a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací jsou metody navzájem se doplňující.



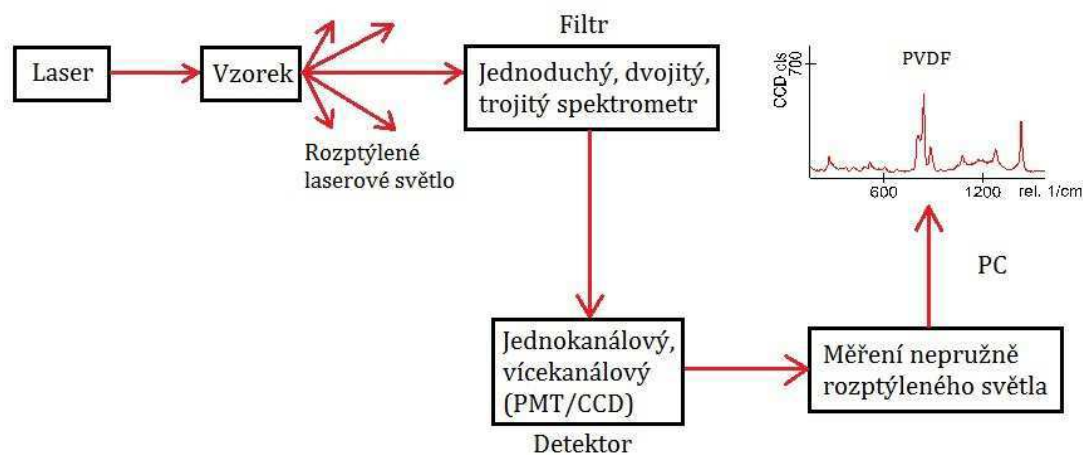
Obrázek 3.3 Vibrace CO<sub>2</sub> molekuly [30].

Na Obrázku 3.3 je zobrazen princip vibrace molekuly CO<sub>2</sub> generující signál v IR nebo Ramanově spektru:

- A) symetrická valenční vibrace, IR – inaktivní, Raman. – aktivní;
- B) anti-symetrická valenční vibrace IR – aktivní, Raman. – inaktivní;
- C) deformační vibrace, IR – aktivní, Raman. – aktivní;

### 3.2.2 Základní instrumentace

Moderní kompaktní Ramanův systém se obvykle skládá ze čtyř hlavních komponent: zdroj záření (pro excitaci), osvětlovací systém vzorku a optika sběru světla, selektor vlnové délky (mřížka a filtr) a detektor (fotodiodové pole nebo CCD).



Obrázek 3.4 Základní instrumentální sestava Ramanovy spektrometrie.

Monochromatické (laserové) záření je směřováno na vzorek. Poté se Ramanův rozptyl obvykle měří kolmo na paprsek dopadajícího záření, aby se zabránilo signálu (nerozptýleného záření) ze zdrojového záření. Světlo rozptýlené v pravém

úhlu k dopadajícímu paprsku je analyzováno optickým spektrometrem. Stručný popis hlavních komponent použitých v Ramanově spektroskopii je uveden níže.

#### **Zdroj záření:**

V moderních Ramanových přístrojích se zpravidla používají lasery pevnolátkové s vlnovými délkami 355nm, 532 nm, 633 nm a 785 nm. Lasery s kratší vlnovou délkou mají vyšší Ramanovy rozptylové vlastnosti, takže výsledný signál je větší. Při kratších vlnových délkách se zvyšuje nežádoucí jev fluorescence. Z tohoto důvodu je mnoho Ramanových systémů vybaveno 785 nm laserem [31].

#### **Filtry:**

Protože Ramanův rozptyl (Stokesův a Anti-Stokesův signál) je velmi slabý, hlavní problém Ramanovy spektroskopie je odlišit ho od intenzivního Rayleighova rozptylu. Přesněji řečeno, hlavním problémem zde není samotný Rayleighův rozptyl, ale skutečnost, že intenzita rozptýleného světla z Rayleighova rozptylu může výrazně překročit intenzitu pozorovaného Ramanova signálu v blízkosti laserové vlnové délky. Optické filtry se používají proto, aby se nežádoucí světlo nedostalo do spektrometru a zároveň propouštělo relativně slabý Ramanův signál [31].

#### **Detektory:**

Převodník (detektor) převádí Ramanovo spektrum na proporcionální elektrický signál, který je zpracováván počítačovým datovým systémem. Pro detekci slabých signálů produkovaných Ramanovým rozptylem je nejdůležitější použití vysoce kvalitních, opticky dobře sladěných komponent. Vědci používají k detekci Ramanova rozptýleného světla vícekanálové detektory, jako jsou fotodiodová pole (PDA) nebo častěji Charge-Coupled Devices (CCD). V mnoha případech se CCD stává hlavním detektorem pro Ramanovu spektroskopii [31].

### **3.3 Pozorování pomocí mikroskopu SEM**

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je multifunkční zařízení pro zobrazování a analýzu objemových vzorků s využitím interakce mezi emitovanými elektrony a vzorkem. Nejdůležitější funkcí SEM je zobrazení povrchové textury a struktury materiálů s velkým zvětšením a rozlišením pomocí sekundárních elektronů a také zpětně rozptýlených elektronů ze vzorků. K dispozici existují různé konfigurace SEM. V této části jsou popsány základy SEM mikroskopie.

### 3.3.1 Princip a instrumentace

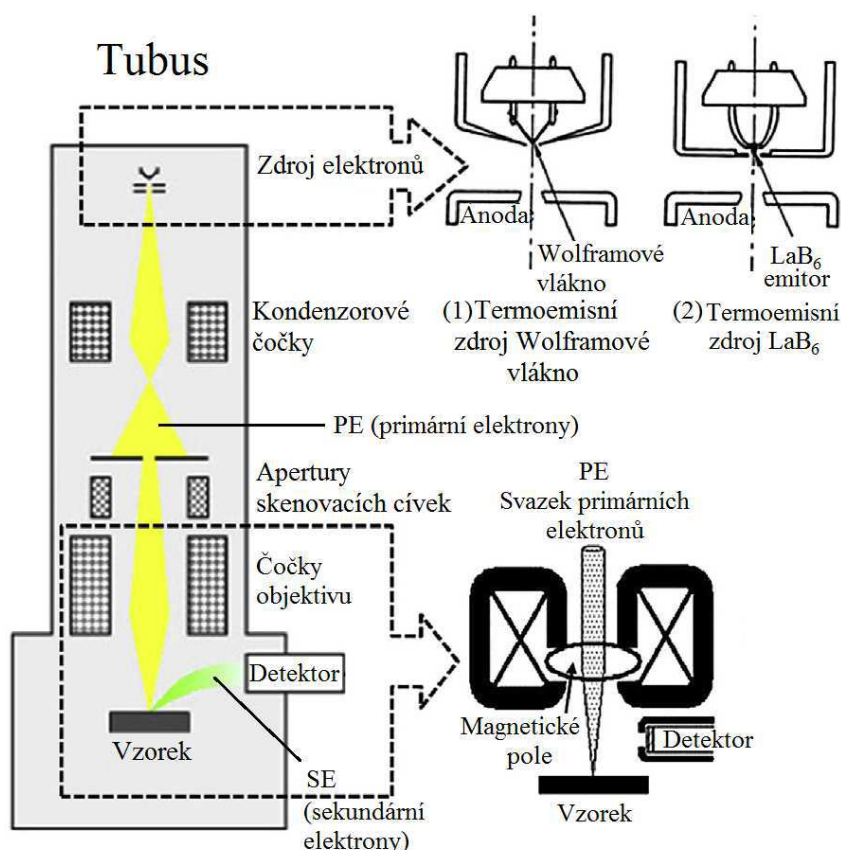
Na Obrázku 3.5 jsou znázorněny základní části mikroskopu, kterým je tubus skládající se hlavně z emisního zdroje elektronů, systému čoček a detektoru. Emisní zdroj elektronů generuje a zrychluje elektrony. Systém čoček formuje elektronový svazek do podoby potřebné ke skenování (rastrování). Detektor elektronů detekuje SE nebo BSE rozptýlené ze vzorku. Tyto hlavní části mikroskopu mají největší vliv na rozlišovací schopnost SEM.

Emitovaný svazek elektronů je formován pomocí:

**Kondenzorů** – nastavují velikost a intenzitu svazku a zaostřují svazek na vzorek.

**Apertur** – potlačují optické vady.

**Objektivu** – obsahující projekční čočku, rastrovací cívký (soustředí svazek do určitého bodu, řídí náklon a posuv elektronového svazku), stigmátory (korekce astigmatické vady objektivu).



Obrázek 3.5 Základní schéma tubusu a princip elektronového mikroskopu [32].

### 3.3.2 Detekce interakcí PE se vzorkem

Interakcí primárních elektronů (PE) s materiálem vznikají elektrony různých typů, druhy rentgenového záření (RTG) a sekundární fluorescence. Pomocí specifických detektorů, které snímají interakce dopadajících primárních elektronů s materiálem, lze pozorovat vlastnosti a strukturu materiálů. Existují různé druhy detektorů, které mohou být konfigurovány (zavedeny) do komory pro různé diagnostiky.

**Sekundární elektrony (SE)** vznikají v důsledku nepružné srážky PE s elektrony v elektronovém obalu atomu vzorku při němž dochází k tzv. vyrazení elektronu. Množství emitovaných SE závisí na úhlu dopadu PE a urychlovacím napětí. Záleží také na reliéfu vzorku. SE vznikají ve specifické hloubce materiálu, která je u každého materiálu odlišná. SE poskytují o vzorku převážně topografickou informaci.

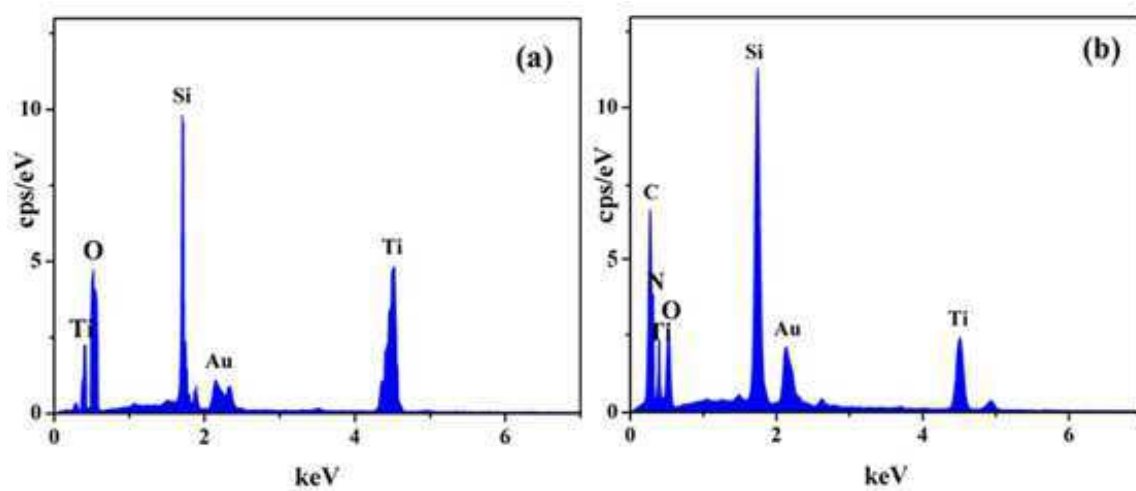
**SE detektor** je nejpoužívanější typ detektoru. Má poměrně velkou rozlišovací schopnost během pozorování (5–15 nm) [32].

**Zpětně odražené elektrony (BSE)** jsou odraženy pružnou srážkou se vzorkem zpět do komory po průchodu vzorkem. U materiálů s vyšší hustotou je také vyšší množství BSE (75–85% energie z primárních elektronů PE). Prvky s vyšší hustotou budou mít vyšší kontrast. BSE poskytují informaci o topografii (reliéfu) vzorku a o materiálovém složení.

**BSE detektor** je podobný detektoru SE. Má menší rozlišovací schopnost (50 nm), je však schopen monochromaticky odlišit různé materiály. [32]

**Charakteristické neboli čárové RTG záření** vzniká, když dopadající PE vyrazí nepružnou srážkou elektron z vnitřní vrstvy elektronového obalu atomu pozorovaného materiálu. Tím vzniká vakance, která je následně obsazena elektronem z vyšší vrstvy elektronového obalu. Při jeho přechodu je odevzdána energie v podobě fotonu charakteristického rentgenového záření.

**Energiově disperzní spektroskopie (EDS)** je založena na detekci charakteristického RTG záření a používá se pro analýzu chemického složení vzorků. Metoda dokáže zjistit, jaké prvky a v jakém množství se nacházejí ve vzorku (příklad výsledků analýzy EDS viz Obrázek 3.6) [32].



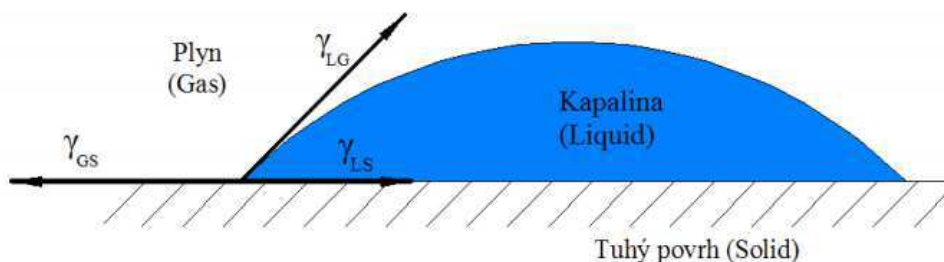
Obrázek 3.6 Příklad identifikace množství prvků vzorku a)  $\text{TiO}_2$ , b) PEI- $\text{TiO}_2$  pomocí EDS [33].



### 3.4 Měření hydrofility a hydrofobity materiálů

Míru hydrofility nebo hydrofobity jednotlivých povrchů materiálů je možné hodnotit pomocí kontaktního úhlu  $\theta$ , který je vymezen rozhraním povrch/kapalina a rozhraním kapalina/plyn [34].

Povrch je hydrofilní (absorbuje vodu), pokud je změřený kontaktní úhel povrchu materiálu menší než  $90^\circ$ . Povrch je hydrofobní (odpuzuje vodu), pokud je změřený kontaktní úhel povrchu materiálu v rozmezí  $90^\circ$ – $150^\circ$ . Pokud je kontaktní úhel blízký  $0^\circ$ , jedná se o povrch *super-hydrofilní* a naopak u povrchu s kontaktním úhlem nad  $150^\circ$  je *super-hydrofobní* [35].



Obrázek 3.7 Vymezení kontaktního  $\theta$  úhlu [34].

Kontaktní úhel mezi pevným povrchem a kapalinou závisí na povrchovém napětí vyskytujícím se na rozhraní fází a je dán Youngovou rovnicí:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (3.1)$$

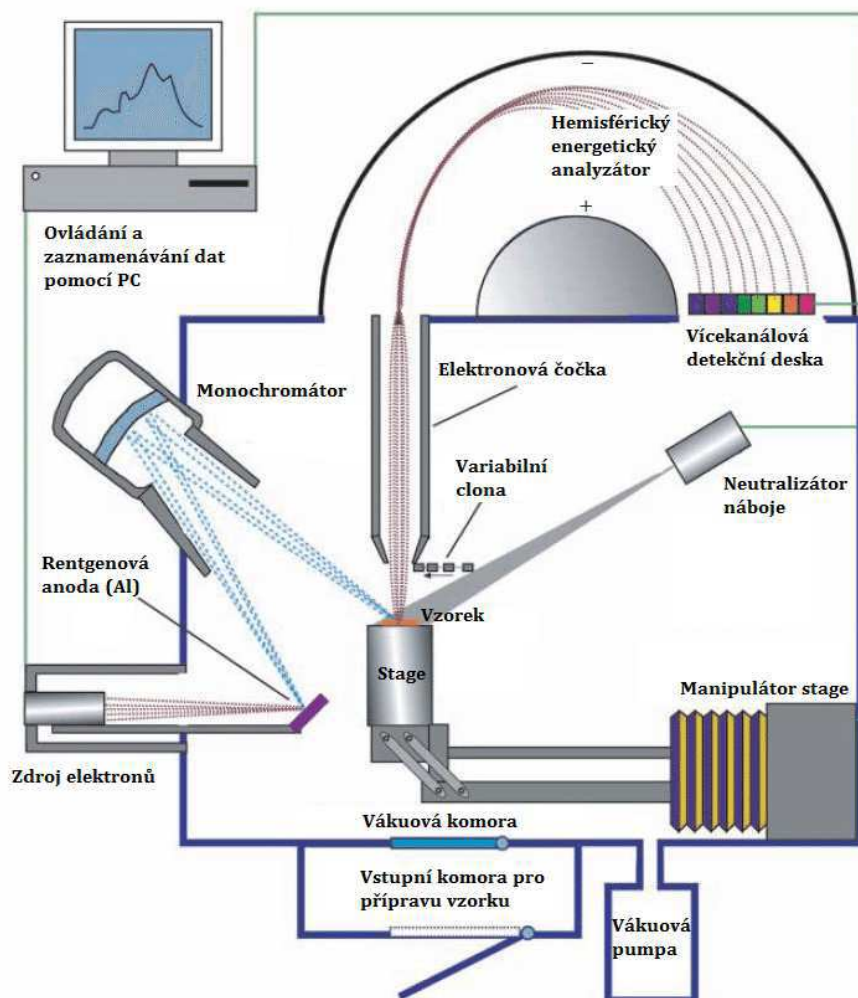
kde  $\theta$  vyjadřuje kontaktní úhel,  $\gamma_{SG}$  povrchové napětí rozhraní fází pevná látka/plyn,  $\gamma_{SL}$  povrchové napětí rozhraní fází pevná látka/kapalina,  $\gamma_{LG}$  povrchové napětí rozhraní fází kapalina/plyn. Povrchové napětí je vyjádřeno jako energie vztažená na plochu ( $\text{Jm}^{-2}$ ), nebo také jako síla na jednotku délky ( $\text{Nm}^{-1}$ ). Z Youngovy rovnice vyplývá, že velikost kontaktního úhlu je závislá na velikosti povrchového napětí na jednotlivých fázových rozhraních [35].

Některé povrchy nejsou dokonale rovné, proto by měl být při vyhodnocování kontaktního úhlu zohledněn i faktor drsnosti povrchu. Wenzelova a Cassieho teorie jsou často používané přístupy pro korelaci drsnosti povrchu při měření kontaktního úhlu na pevném podkladě [34].

Měření kontaktního úhlu  $\theta$  se používá k zachycení smáčecích vlastností kapalin na materiálech. Například, při charakterizaci účinnosti separace membrány, při kvantifikaci znečištění membrány, nebo při kvantifikaci tendence pronikání kapalin do membrány [36, 37].

### 3.5 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) je nejpoužívanější technikou povrchové analýzy, protože ji lze použít na širokou škálu materiálů. Poskytuje také cenné kvantitativní a chemické informace o stavu povrchu studovaného materiálu. Tato kapitola pojednává o základech analýzy XPS, díky které se stanoví energie fotoelektronů (charakteristické pro každý prvek) emitovaných ze vzorku a plochy zaznamenaných píků spektra pro stanovení složení povrchu materiálů [38].

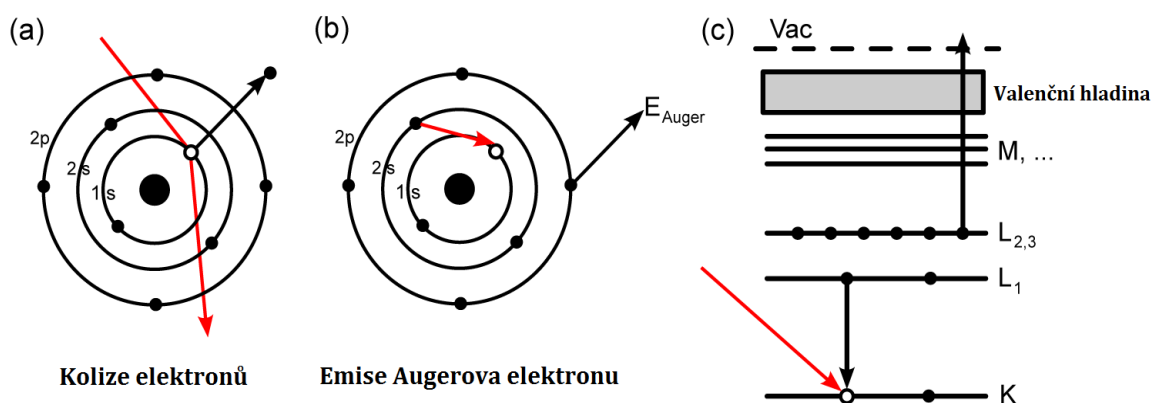


Obrázek 3.8 Základní schéma principu XPS nástroje [38].

Základní mechanismus a princip fungování XPS je znázorněn na obrázku 3.8. Fotony specifické energie se používají k excitaci elektronových stavů atomů pod povrchem vzorku. Elektrony emitované z povrchu vzorku jsou převedeny do hemisférického energetického analyzátoru (HEA) přes soustavu čoček. V HEA jsou elektrony filtrovány podle energií a poté dopadají na detektor zaznamenávající intenzity definovaných energií. Výsledná zaznamenaná energetická spektra

vykazují rezonanční píky charakteristické pro elektronovou strukturu atomů na povrchu vzorku. Zatímco rentgenové paprsky mohou pronikat hluboko do vzorku, hloubka úniku emitovaných elektronů je omezená. To znamená, že u energií kolem 1400 eV mají emitované elektrony z hloubek větších než 10 nm nízkou pravděpodobnost že opustí povrch, aniž by došlo ke ztrátě energie, a proto přispívají spíše k signálu pozadí než k dobře definovaným primárním fotoelektrickým špičkám [39].

Spektra XPS jsou z větší části kvantifikována z hlediska intenzity píků a jejich energetických poloh. Intenzity píků určují, kolik materiálu je na povrchu, zatímco polohy píku označují elementární a chemické složení. Zaznamenané šířky a intenzity píků jsou užitečnými ukazateli změn chemického stavu a fyzikálních vlivů. To znamená, že rozšíření píku může naznačovat: změnu počtu chemických vazeb přispívajících k tvaru píku, změně stavu vzorku (např. poškození rentgenem), anebo nabíjení povrchu (lokalizované rozdíly v náboji povrchu). Základním předpokladem při kvantifikaci XPS spekter je, že počet zaznamenaných elektronů je úměrný počtu atomů v daném stavu. Základním nástrojem pro měření počtu elektronů zaznamenaných pro atomový stav je kvantifikační oblast. Primárním cílem kvantifikační oblasti je definovat rozsah energií, přes které lze signál připsat zájmové oblasti, a určit typ aproximace vhodné pro odstranění signálu pozadí, který nepatří k vrcholu [40, 41].



Obrázek 3.9 Vznik Augerova elektronu [38].

Ne všechny píky ve spektru XPS jsou způsobeny emitovanými elektrony a přímou interakcí s dopadajícím fotonem. Tzv. Augerovy píky, viz Obrázek 3.9, jsou vytvořeny díky přechodům elektronů v elektronovém obalu atomu, aby vyplnily prázdné díry vytvořené rentgenovým fotonem v kombinaci s emisí elektronu s charakteristickou energií vzniklou rozdílem mezi konkrétními energetickými hladinami elektronového obalu [38, 40].

### 3.6 Určení dielektrických vlastností materiálů

Pokud je do vnějšího elektrického pole o konstantní intenzitě  $\vec{E}$  vloženo dielektrikum, zvětší se v důsledku polarizačních jevů elektrická indukce  $\vec{D}$  oproti indukci ve vakuu  $\vec{D}_0$  o hodnotu polarizace  $\vec{P}$ , platí vztah:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 + \vec{P} \quad (3.2)$$

V praxi se ovšem používá pro charakterizaci polarizačních dějů permitivita. Z Maxwellových rovnic vyplývá následující vztah:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (3.3)$$

$\varepsilon_0$  – absolutní permitivita ( $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\varepsilon_r$  – relativní permitivita, značeno i jako  $\varepsilon'$

Zvýšením elektrické indukce  $\vec{D}$  při konstantní intenzitě  $\vec{E}$  se projeví zvětšením náboje na elektrodách kondenzátoru. Úpravou předchozí rovnice se získá vztah:

$$\varepsilon_r = \frac{C_x}{C_0}; \quad C_0 = \varepsilon_0 \frac{S_{ef}}{h}; \quad S_{ef} = \pi \frac{(d_m + B_c)^2}{4}; \quad B=1 \quad (3.4)$$

$C_x$  – kapacita kondenzátoru s vloženým dielektrikem

$C_0$  – kapacita geometricky shodného kondenzátoru s vakuem místo dielektrika

Ve vakuu je hodnota permitivity rovna jedné. Mimo vakuum nabývá hodnot větších než jedna. Velikost relativní permitivity je určena polarizačními mechanismy. Není materiálovou konstantou, proto je nutné u ní vždy uvádět, za jakých podmínek byla stanovena.

V dielektriku dochází také k dějům vodivostním, které mají také za následek dielektrické ztráty. Dielektrické ztráty se nejčastěji určují pomocí ztrátového činitele  $tg \delta$ , který je závislý na konduktivitě izolantu. Jeho hodnota se mění s teplotou a frekvencí. Kde  $\varepsilon''$  je relativní permitivita a  $\varepsilon'$  je ztrátové číslo.

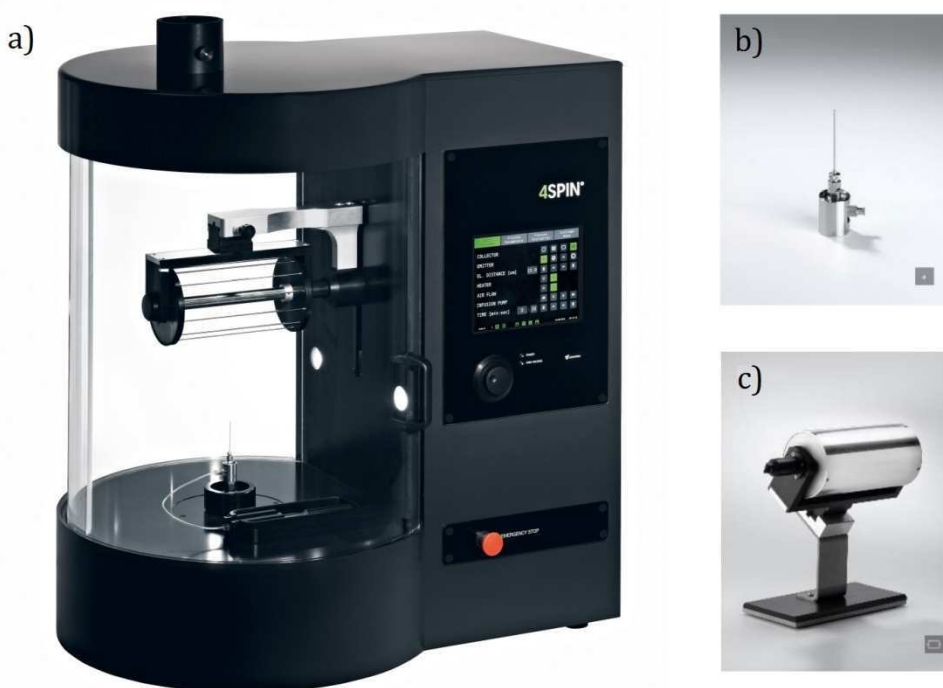
$$tg \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.5)$$

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST A ZHODNOCENÍ

V experimentální části se práce zaměřuje na proces elektrostatického zvlákňování dvou konkrétních polymerních materiálů a jejich kombinace. Dále jsou zhotovené materiály podrobeny analýze pomocí následujících metod: pozorování materiálů elektronovou mikroskopií, stanovení hydrofility a hydrofobity materiálů, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, Ramanova spektroskopie, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a určení dielektrických charakteristik.

### 4. ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ MATERIÁLŮ

Předmětem této práce byla příprava polymerních prekurzorů PVDF a PA6 (Nylonu 6) pro elektrostatické zvlákňování. Prekurzory byly připraveny pomocí mísení polymerů s rozpouštědly v magnetické míchačce, kde byla udržována jejich teplota a konzistence.



Obrázek 4.1 a) kompletní multifunkční zařízení pro elektrostatické zvlákňování; b), c) design použité jehly a kolektoru [42].

Pro elektrostatické zvlákňování bylo použito zařízení 4SIPN (CONTIRO, Česká Republika), viz Obrázek 4.1. Celý proces zvlákňování lze snadno parametrizovat pomocí přehledného programovatelného displeje. Předtím bylo

však nutné sestavit konfiguraci jehly a kolektoru, viz Obrázek 4.1 b), c). Nastavení parametrů procesu elektrostatického zvlákňování materiálů je zaznamenáno v tabulkách uvedených níže (Tabulka 4.1; Tabulka 4.2; Tabulka 4.3).

Prekurzor obsahující polymer 20% PVDF 275 rozpuštěný v solventu DMSO/AC v poměru 7:3, byl použit pro piezoelektrická nanovlákná.

Pro triboelektrická nanovlákná byl použit prekurzor obsahující polymer 15% PA6 (Nylon-6) rozpuštěný v solventu FA/AA v poměru 3:2.

Pro přípravu kombinovaných materiálů tzv. mix PVDF/PA6, byly použity stejné koncentrace prekurzorů jak je uvedeno výše. Pro konfiguraci přístroje elektrostatického zvlákňování byl použit plný válcovitý kovový kolektor a dvě statické jehly pro každý prekurzor zvlášť.

Pro každý z materiálů PVDF, PA6 a mix PVDF/PA6 byl použit nosič v podobě vodivé hliníkové fólie pro snadnější manipulaci s materiálem.

Tabulka 4.1 Nastavené parametry zvlákňování PVDF.

<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Typ emitoru	Jehla	[-]
Velikost jehly	1,4 (G17)	[mm]
Objem stříkačky	10	[ml]
Dávkování prekurzoru	15	[ul/min]
Typ kolektoru	Plný rotující válec	[-]
Otáčky kolektoru	2000	[1/min]
Vzdálenost (emitor-kolektor)	15	[cm]
Urychlovací napětí	50	[kV]
Vlhkost pracovního prostoru	20	[%]
Teplota	25	[°C]
Rychlost proudění vzduchu (l/min)	-	[l/min]
Ohřívač	-	[°C]
Čas procesu	90	[min]

Tabulka 4.2 Nastavené parametry zvlákňování PA6.

<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Typ emitoru	Jehla	[-]
Velikost jehly	1,4 (G17)	[mm]
Objem stříkačky	10	[ml]
Dávkování prekurzoru	15	[ul/min]
Typ kolektoru	Plný rotující válec	[-]
Otáčky kolektoru	2000	[1/min]
Vzdálenost (emitor-kolektor)	15	[cm]
Urychlovací napětí	50	[kV]
Vlhkost pracovního prostoru	24	[%]
Teplota	25	[°C]
Rychlost proudění vzduchu (l/min)	-	[l/min]
Ohřívač	-	[°C]
Čas procesu	90	[min]

Tabulka 4.3 Nastavené parametry zvlákňování PVDF/PA6.

<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Typ emitoru	2 x Jehla	[-]
Velikost jehel	1,4 (G17)	[mm]
Objem stříkačky	10	[ml]
Dávkování prekurzoru	15	[ul/min]
Typ kolektoru	Plný rotující válec	[-]
Otáčky kolektoru	2000	[1/min]
Vzdálenost (emitor-kolektor)	15	[cm]
Urychlovací napětí	50	[kV]
Vlhkost pracovního prostoru	26	[%]
Teplota	22	[°C]
Rychlost proudění vzduchu (l/min)	-	[l/min]
Ohřívač	-	[°C]
Čas procesu	90	[min]

## 5. POZOROVÁNÍ MATERIÁLŮ POMOCÍ SEM

Struktura vláken byla pozorována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) na mikroskopu LYRA3 (TESCAN) a HELIOS (FEI). Vzorky byly pro analýzu pouhličené na přístroji Coater EM ACE600 (Leica Microsystems). Jedná se o vysokovakuový potahovač pro nanášení vodivých povlaků na vzorky pro elektronovou mikroskopii, který je vybaven rozprašovací elektrodou Au a zdrojem odpařování uhlíkových vláken.

Na mikroskopech musely být nastaveny ideální parametry elektronového svazku, aby nedocházelo k destrukci vzorku, protože materiál byl syntetického a nanovlákněného charakteru. Svazek elektronů s vyšším urychlovacím napětím při delším čase pozorování by se vypaloval, a tím poškozoval vzorek. Pouhličení vzorků eliminovalo nežádoucí jev nabíjení vláken tak, že tenkou uhlíkovou vrstvou byl odváděn kumulovaný náboj, generovaný dopadem elektronového svazku na materiál. Kumulací náboje ve vzorku se vlákna materiálu navzájem začínají nabíjet a odpuzovat, což má za následek pohyb vláken znesnadňující zaostření a snímání vzorku při velkém zvětšení. Elektrony nesoucí informace o materiálu vzorku byly detekovány při použití mikroskopu LYRA3 detektorem SE (secondary electrons – sekundární elektrony), při použití mikroskopu HELIOS detektorem TLD (through the lens detector – čočkový detektor sekundárních elektronů).

### 5.1 Průměr nanovláken

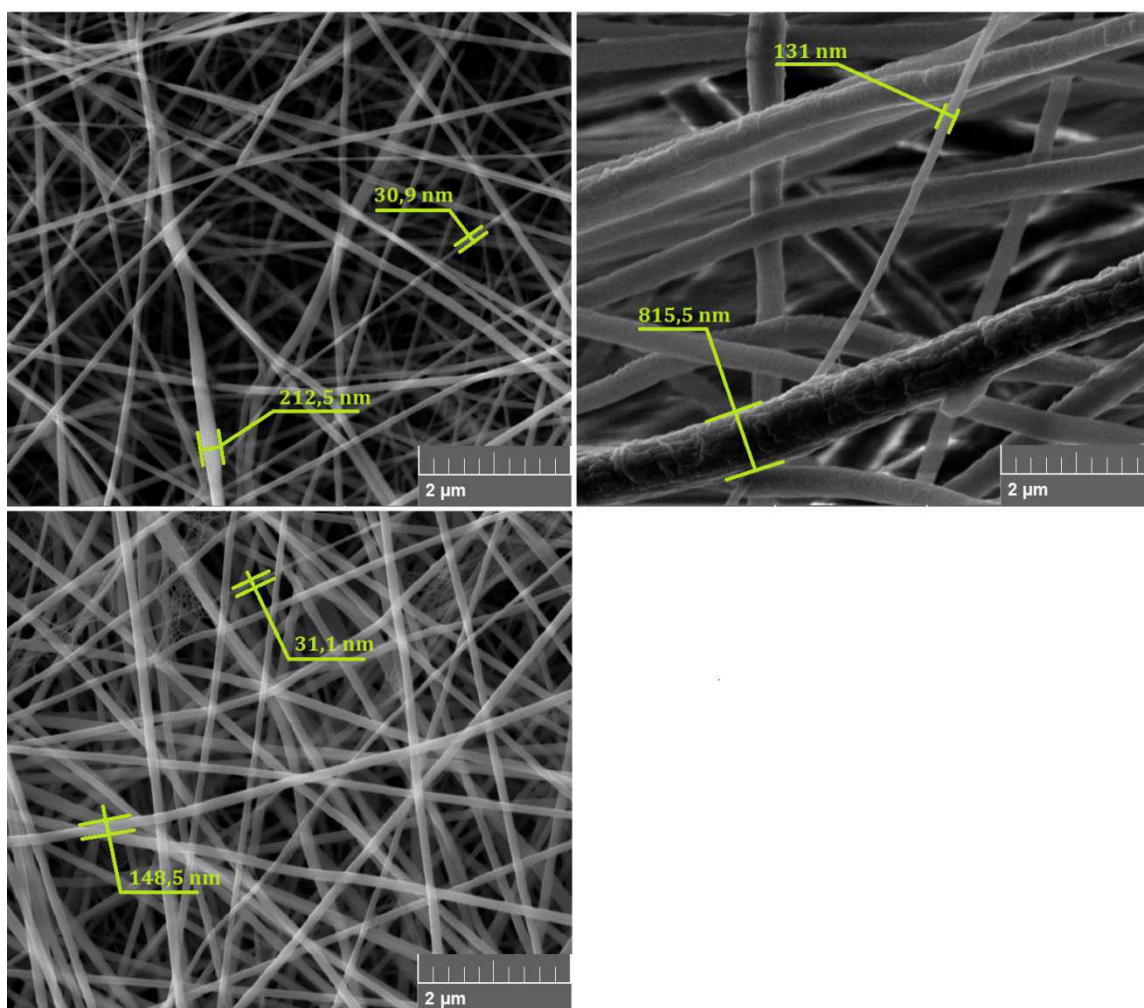
Ze SEM snímků materiálů, viz Obrázek 5.1, byly učeny průměry polymerních vláken. Rozměry byly stanoveny pomocí měřicího nástroje softwaru mikroskopů LYRA3 a HELIOS. Pro každý vzorek bylo vybráno několik snímků a na každém z nich byl změřen průměr náhodně vybraných vláken vždy tak, aby bylo od každého vzorku změřeno alespoň 10 hodnot.

Tabulka 5.1 Vyhodnocení souborů měřených dat průměrů nanovláken.

Materiál	Minimum [nm]	Maximum [nm]	Medián [nm]	Průměr [nm]
PVDF	131,1	815,5	325,2	349,7
PA6	18,5	123,2	65,7	61,6
PVDF/PA6	39,6	485,0	144,6	176,1



**Nastavení SEM (LYRA3):** zvětšení: 27,7 kx; pracovní vzdálenost: 9,03 mm;  
urychlovací napětí: 5 kV

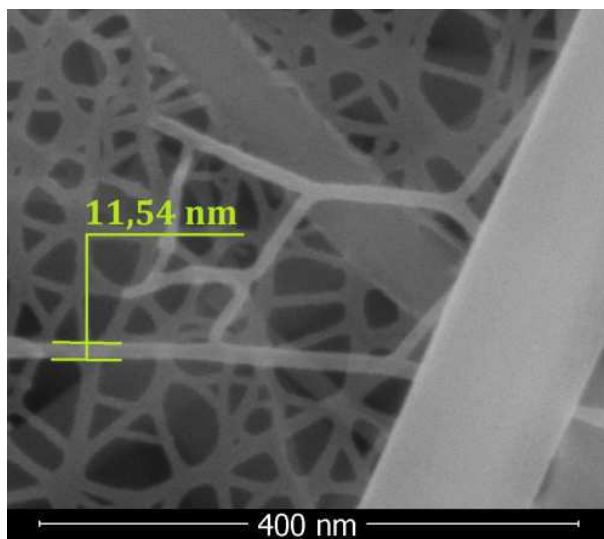


Obrázek 5.1 Průměry nanovláken, PA6 (vlevo), PVDF (vpravo), PVDF/PA6 (dole).

Hodnota průměru vláken **PVDF**, která se v dané struktuře materiálu vyskytuje, je nejčastěji okolo 350 nm s horní hranicí odchyly (+465 nm) a dolní hranicí odchyly (-219 nm). Vlákna větší, než je hodnota horní hranice odchyly, tedy 815 nm, lze již považovat za defekty procesu elektrostatického zvlákňování.

Hodnota průměru vláken **PA6 (Nylon-6)**, která se v dané struktuře materiálu vyskytuje, je nejčastěji okolo 62 nm s horní hranicí odchyly (+121 nm) a dolní hranicí odchyly (-43 nm). Vlákna tohoto materiálu dosáhla lepších výsledků v procesu elektrostatického zvlákňování, pokud jde o menší průměry vláken. Mikroskopem HELIOS byl pozorován nejmenší průměr materiálu vláknitého charakteru s hodnotou 11,54 nm, viz Obrázek 5.2.

**Nastavení SEM (HELIOS):** zvětšení: 327,5 kx; pracovní vzdálenost: 4,4 mm;  
urychlovací napětí: 5 kV



Obrázek 5.2 Nejmenší pozorovaný průměr vlákna materiálu PA6.

Na daném snímku lze také pozorovat struktury menších rozměrů kolem 8 nm, které už nejsou vláknitého charakteru. Jsou spíše porézního charakteru a princip jejich vzniku není zatím znám.

Hodnota průměru vláken **PVDF/PA6**, která se v dané struktuře míseného materiálu vyskytuje, je nejčastěji okolo 176 nm s horní hranicí odchyly (+309 nm) a dolní hranicí odchyly (-136 nm). Ze SEM snímků je patrné, že vlákna větších průměrů patří materiálu PVDF, naopak vlákna menších průměrů patří PA6.

## 5.2 Defekty nanovláken

Proces elektrostatického zvlákňování může ovlivnit mnoho parametrů, které jsou zmíněny v kapitole 2.1. Pro každý materiál a jeho různé koncentrace v prekurzoru existuje specifické nastavení parametrů zvlákňování. V experimentálním neboli laboratorním procesu zvlákňování lze jen obtížně omezit veškeré příčiny vzniku nežádoucích defektů.

Ve zvlákněném **PVDF** materiálu docházelo především ke tvorbě vláken s větším průměrem, což mohla zapříčinit vyšší viskozita prekurzoru, nebo malá vzdálenost mezi kolektorem a emitorem. Dále lze pozorovat vyšší drsnost povrchu vláken, která více vynikla díky pouhličení. Na Obrázku 5.3 je snímek defektu tzv. protaženého kapkovitého tvaru, který byl způsoben vlastnostmi prekurzoru.

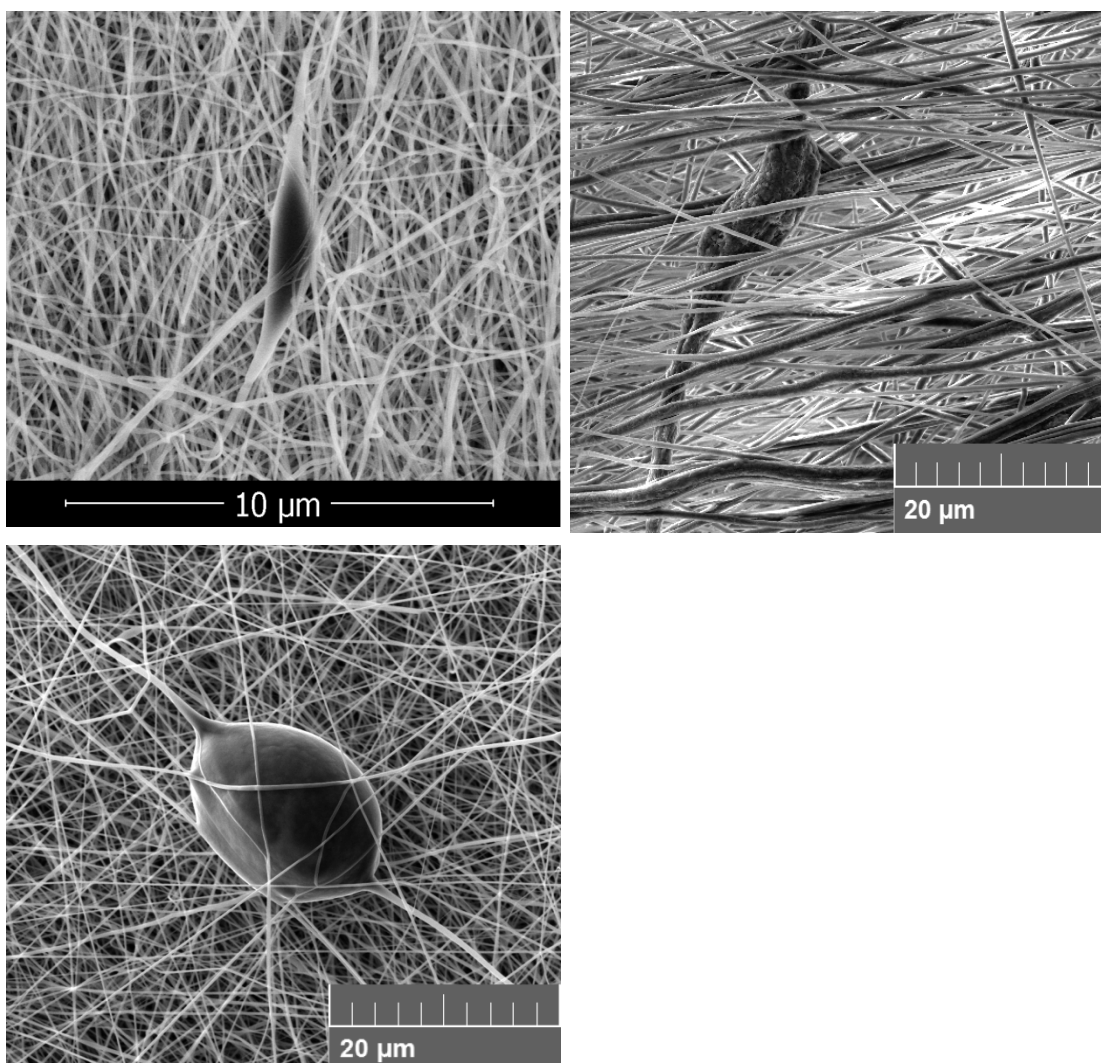
Zvlákněný **PA6** dosáhl celkově lepší kvality vláken, která byla hladká a měla malý průměr. Nicméně u PA6 lze pozorovat také defekty ve tvaru protažené kapky viz Obrázek 5.3.

Mísená nanovláknna **PVDF/PA6** jsou výsledkem kombinace výše zmíněných vlastností vláken materiálu PVDF a PA6. Tento materiál také obsahuje kapkovité defekty viz Obrázek 5.3.

**Nastavení SEM (HELIOS):** zvětšení: 46,6 kx; pracovní vzdálenost: 4,2 mm;  
urychlovací napětí: 5 kV (vlevo)

**Nastavení SEM (LYRA3):** zvětšení: 2,77 kx; pracovní vzdálenost: 9,03 mm;  
urychlovací napětí: 5 kV (vpravo)

**Nastavení SEM (LYRA3):** zvětšení: 2,87 kx; pracovní vzdálenost: 8,99 mm;  
urychlovací napětí: 5 kV (dole)

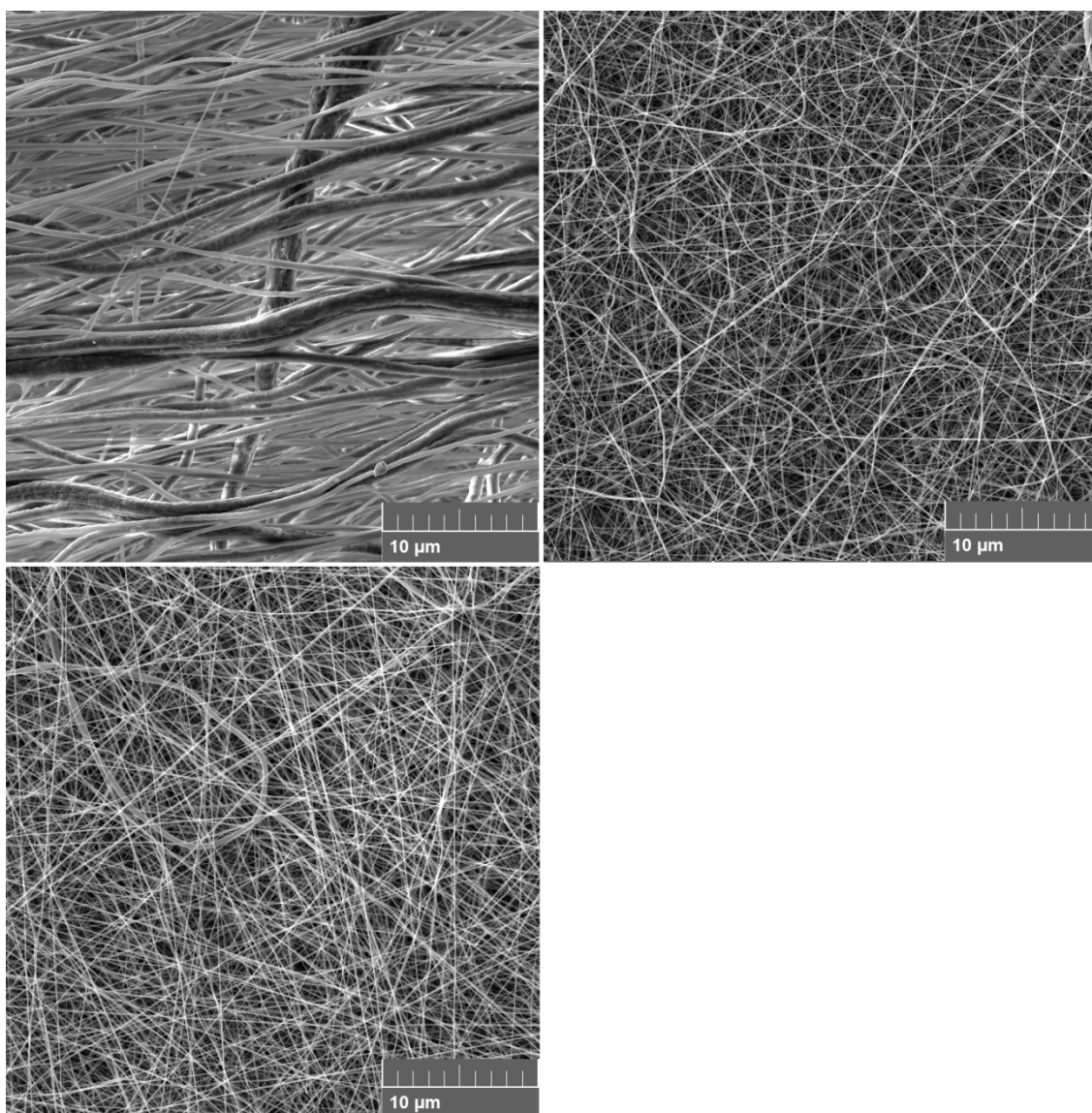


Obrázek 5.3 Defekt kapkovitého tvaru nanovláknna PA6 (vlevo), PVDF (vpravo), PVDF/PA6 (dole).

### 5.3 Hustota a zarovnání nanovláken

Ze SEM snímků materiálů, viz Obr. 5.4, lze pozorovat uspořádání a hustotu polymerních vláken. Vlákná **PA6**, díky menším průměrům pokryly s větší hustotou určitou plochu a vlákna **PVDF** byla více zarovnaná v daném směru, díky vyšší rychlosti otáček kolektoru přístroje elektrostatického zvlákňování. Mísená vlákna **PVDF/PA6** svým uspořádáním a hustotou pokrytí určité plochy se podobají morfologii PA6.

**Nastavení SEM (LYRA3):** zvětšení: 27,7 kx; pracovní vzdálenost: 9,03 mm;  
urychlovací napětí: 5 kV



Obrázek 5.4 Snímek zarovnání a hustoty vláken, PVDF (vlevo), PA6 (vpravo), PVDF/PA6 (dole).

## 6. HYDROFILITA A HYDROFOBICITA MATERIÁLŮ

Cílem analýzy bylo vzájemné porovnání tří analyzovaných materiálů (PVDF, PA6 a kombinace PVDF/PA6) s ohledem na jejich (ne)propustnost kapaliny s následnou kategorizací. Je známo, že kontaktní úhel  $\theta$  měřený na absorbujících materiálech se s postupující absorpcí kapky zmenšuje. Vliv tří parametrů souvisejících s absorpcí (rychlost absorpce, velikost kapky a doba zdržení) na měřený kontaktní úhel je komplexně zachycen relativním objemem absorbované kapky, tj. procentem objemu kapky proniknutým do materiálu. Analyzovaná byla propustnost kapky o objemu 3  $\mu\text{l}$  na materiálech PVDF, PA6 a kombinace PVDF/PA6 s velmi odlišnou rychlostí absorpce kapaliny.

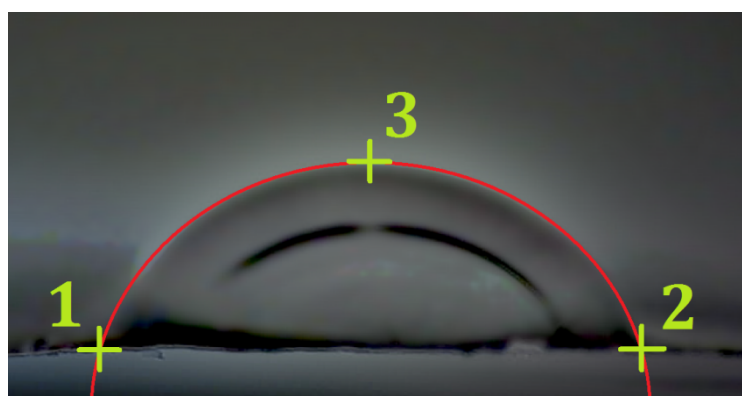
Testovací kapalinou byla destilovaná voda. Účinek odpařování byl u použité kapaliny zanedbatelný, a nebyl proto zahrnut do zhodnocení.



Obrázek 6.1 Nanášení destilované vody na povrch materiálu (vlevo), použité zařízení See System E Advex Instruments (vpravo).

Měření bylo provedeno pomocí přístroje See System E Advex Instruments (kamera: 2 Mpix; rozlišení: 1600 x 1200) s následným vyhodnocením kontaktního úhlu ze snímků pomocí programu See Software 7.0. Na daný testovaný materiál bylo postupně nanášeno pomocí dávkovací mikropipety 10 kapek (objem 3  $\mu\text{l}$ ) s určitými rozestupy, přičemž každá kapka byla zvlášť monitorovaná se zaznamenávací frekvencí dva snímky za sekundu. Poté u 10 kapek všech tří testovaných materiálů byl měřen kontaktní úhel v čase  $t = 4$  s. Čas byl měřen od kontaktu kapky s povrchem materiálu. Protože kapky byly nanášeny ručně mikropipetou, měření bylo ovlivněno chybou lidského faktoru.





Obrázek 6.2 Princip měření kontaktního úhlu ze snímku.

Pro určení kontaktního úhlu ze snímků byla použita metodika znázorněna na Obrázku 6.2. Pomocí tří manuálně určených bodů na snímku s kapkou byla určena kružnice, která s nejvyšší možnou přesností kopíruje obrys tvaru kapky na rozhraní kapalina-plyn. První a druhý bod je v místech, kde obloukový obrys kapky končí a dotýká se pevného rozhraní, čímž je vymezena přímka rozhraní kontaktu povrch-kapalina. Umístěním třetího bodu do nejvyšší části obrysu kapky jsou určeny potřebné proměnné pro výpočet kontaktního úhlu.

Změřené kontaktní úhly materiálů jsou zaznamenány v Tabulce 6.1. Soubor jejich hodnot byl pro kategorizaci zprůměrován a ze souboru byl určen medián. Dále na Obrázcích č. 6.3-6.5 jsou snímky kapek na povrchu daných materiálů. Snímky byly pro názornost ztmaveny, aby vynikla fázová rozhraní.

Tabulka 6.1 Kontaktní úhly tří materiálů v čase  $t = 4$  s.

Kapka [ $t=4s$ ]	Úhel $\theta$ [°]		
	PVDF	PVDF/PA6	PA6
1	122,50	104,12	74,26
2	145,98	98,60	75,53
3	136,08	104,41	81,28
4	135,54	95,30	68,78
5	131,08	82,73	81,45
6	121,40	103,02	73,16
7	147,63	100,25	77,18
8	134,98	103,31	80,18
9	137,19	96,95	70,43
10	129,98	81,63	80,35
<b>Průměr:</b>	<b>134,24</b>	<b>97,03</b>	<b>76,26</b>
<b>Medián:</b>	<b>135,26</b>	<b>99,43</b>	<b>76,35</b>

Materiál PVDF podle zaznamenaných dat lze kategorizovat do materiálů hydrofobních. Změřené kontaktní úhly jednotlivých kapek v čase  $t = 4 \text{ s}$  mají výslednou zprůměrovanou hodnotu kontaktního úhlu  $\theta = 134,24^\circ$ , tedy hodnotu patřící do intervalu hydrofobicity ( $90^\circ$ – $150^\circ$ ). U kapky č. 7 kontaktní úhel dosahoval hodnoty  $\theta = 147,63^\circ$  blížíci se hranici super-hydrofobicity ( $\theta > 150^\circ$ ). Kapky po kontaktu s povrchem materiálu v čase  $t > 600 \text{ s}$ , téměř neměnily kontaktní úhel, což znamená, že materiál neabsorboval kapalinu.



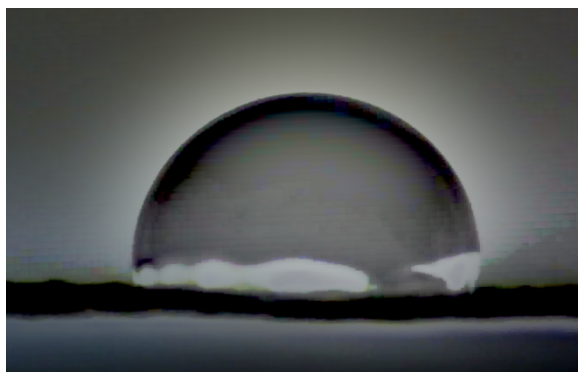
Obrázek 6.3 Materiál PVDF reagující hydrofobně.

Materiál PA6 (Nylon-6) dle zaznamenaných dat lze kategorizovat do materiálů hydrofilních. Změřené kontaktní úhly jednotlivých kapek v čase  $t = 4 \text{ s}$  mají výslednou zprůměrovanou hodnotu  $\theta = 76,26^\circ$ , tedy hodnotu patřící do intervalu hydrofility ( $0^\circ$ – $90^\circ$ ). Kapky po kontaktu s povrchem materiálu v čase  $t \approx 10 \text{ s}$ , absorbovaly do materiálu cca 50% svého objemu, poté se pomaleji absorboval zbytek objemu. V čase  $t > 30 \text{ s}$  všechny kapky se absorbovaly celým svým objemem do materiálu (kontaktní úhel  $\theta = 0^\circ$ ).



Obrázek 6.4 Materiál PA6 reagující hydrofilně.

Kombinace materiálů PVDF/PA6 dle zaznamenaných dat lze kategorizovat do materiálů hydrofilních. Změřené kontaktní úhly jednotlivých kapek v čase  $t = 4 \text{ s}$  dávají výslednou zprůměrovanou hodnotu  $\theta = 97,03^\circ$ , tedy hodnotu patřící do intervalu hydrofobicity ( $90^\circ$ – $150^\circ$ ). U dvou kapek kontaktní úhel dosáhl hodnoty  $\theta < 90^\circ$ , a vykazoval tak vlastnosti na hranici hydrofility a hydrofobicity způsobené kombinací hydrofobního PVDF a hydrofilního PA6. Poměr procentuálního množství vláken PVDF nebo PA6 v materiálu PVDF/PA6 určuje, zda výsledný materiál bude více hydrofobní nebo hydrofilní. Kapky po kontaktu s povrchem materiálu, v čase  $t \approx 45 \text{ s}$ , absorbovaly do materiálu cca 50% svého objemu a poté se pomaleji absorboval zbytek objemu. V čase  $t > 120 \text{ s}$  všechny kapky se absorbovaly celým svým objemem do materiálu (kontaktní úhel  $\theta = 0^\circ$ ).



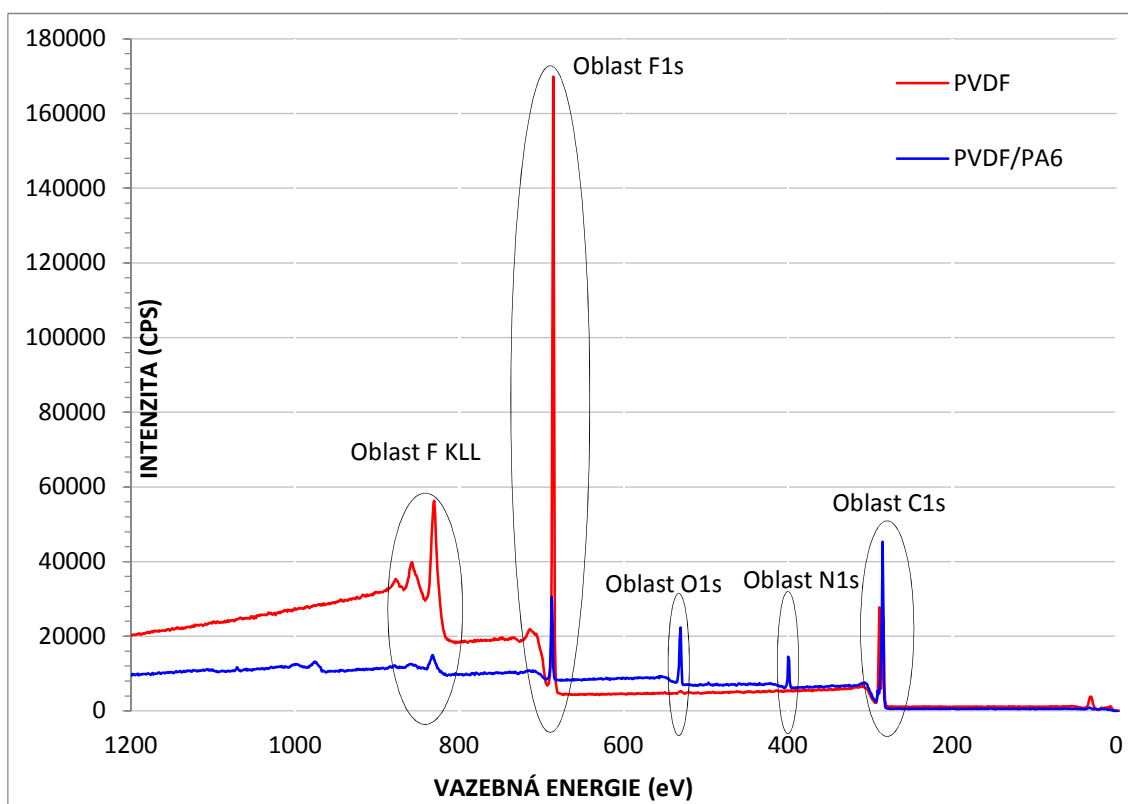
Obrázek 6.5 Materiál PVDF/PA6 reagující na hranici hydrofility a hydrofobie.



## 7. RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE

XPS spektra materiálů byla pořízena rentgenovým fotoelektronovým spektrometrem AXIS Supra (Kratos Analytical, Manchester, UK). Emisní proud použitý k zachycení výsledných informací byl nastaven na 15 mA. Výkon rentgenového záření byl nastaven na 225 W. Během procesu bylo rozlišení 20x použito pro měření širokých spekter a rozlišení 80x pro spektra prvků. Konečné vyhodnocování spekter bylo provedeno pomocí softwaru ESCApe. Počátečním experimentálním výsledkem XPS bylo wide spectrum (v češtině známý jako široký sken) vazebné energie v rozsahu od 1200 do 0 eV, viz Obrázek 7.1. Díky tomu byly zaznamenány informace o prvcích přítomných ve vzorcích. Poté bylo provedeno úzké skenování zaměřené na konkrétní vrcholy nebo oblast vrcholů, aby byly identifikovány konkrétní chemické vazby. Pomocí XPS bylo stanoveno atomární složení v polymerních nanovláčkách a typy vazeb uhlíku.

Veškeré hodnoty zaznamenaných grafů byly kalibrovány podle referenční hodnoty vazby C-C (284,8 eV) pro přesnější určování chemických vazeb a jejich specifických vazebných energií. V grafech viz Příloha A, byla u jednotlivých vrcholů provedena identifikace vazeb, tzv. fitting, pomocí softwaru ESCApe.



Obrázek 7.1 Široký XPS sken materiálů PVDF a PVDF/PA6.

Srovnáním spekter oblasti **C1s** (Příloha A Graf č. 1-3), tedy oblasti uhlíku, je možné pozorovat více vrcholů v rozsahu 284-294 eV, charakteristické pro vazby uhlíku, typické pro materiály PVDF a PA6 (viz Tabulka 7.1). U materiálu PVDF (Příloha A Graf č. 3) je to vazba CF<sub>2</sub> (289,2 eV) a u materiálu PA6 (Příloha A Graf č.2) je to dominantní intenzita chemické vazby C–C (284,8 eV), která je v monomeru PA6 nejvíce zastoupená a je základem (tzv. páteř řetězce) organických materiálů. Dále pro materiál PA6 jsou charakteristické chemické vazby C–O (286 eV) a C=O (~289 eV). Vazbu C–O lze přičítat povrchové oxidaci materiálu. Kombinací materiálu PVDF a PA6 vzniká materiál, jehož spektrum (Příloha A Graf č. 1) obsahuje charakteristické vazby obou materiálů.

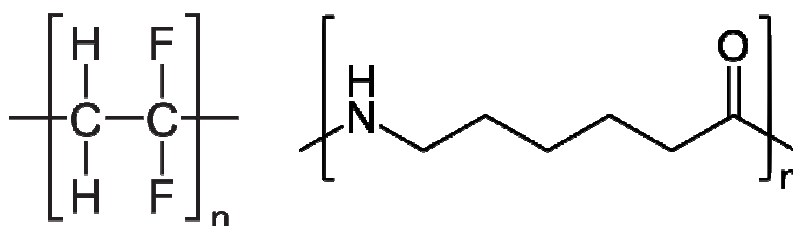
Tabulka 7.1 Referenční hodnoty vazebných energií [43].

Prvek	Chemická vazba	Vazební energie C1s [eV]
<b>C (Uhlík)</b>	C–C	284,8
	C–O	~286
	C=O	~289
	CF <sub>2</sub>	~292
	CF <sub>3</sub>	~294
<b>N (Dusík)</b>	C–NH <sub>2</sub>	~400
<b>O (Kyslík)</b>	C–O	531,5–532
	C=O	~533
<b>F (Fluor)</b>	Organický fluor	688–689

Srovnáním spekter oblasti **N1s** (Příloha A Graf č. 4-5), tedy oblasti dusíku, je možné vidět jeden dominantní vrchol při 400 eV, charakteristický pro chemickou vazbu dusíku, typický pro materiál PA6 (viz Tabulka 7.1). Materiál PVDF dusík neobsahuje, nebyla proto u něj zkoumána oblast N1s. U čistého materiálu PA6 byla rozpoznána chemická vazba C–N–H při 400 eV. Stejná vazba byla rozpoznána i u kombinovaného materiálu PVDF/PA6, ale v menší koncentraci, o čemž svědčí srovnání intenzit vrcholů obou materiálů. Intenzita vrcholu dusíku u míseného materiálu PVDF/PA6 je závislá na poměru daných materiálů.

Srovnáním spekter oblasti **O1s** (Příloha A Graf č. 6-8), tedy oblasti kyslíku, je možné vidět více vrcholů v rozsahu 530-534 eV, charakteristické pro vazby kyslíku, typické pro materiál PA6 (viz Tabulka 7.1). Základní chemická struktura PVDF kyslík neobsahuje. U čistého materiálu PA6 byla rozpoznána vazba C=O při 531 eV. Atypická je přítomnost vrcholu v oblasti O1s u čistého PVDF kolem 530 eV

a 534 eV. U materiálu PVDF je lze přisuzovat povrchové oxidaci a vlhkosti způsobené zřejmě kontaminací během manipulace se vzorkem v podmínkách laboratoře. U kombinovaného materiálu PVDF/PA6 stále dominuje vazba C=O (531 eV). Dále se u PVDF/PA6 objevují vazby C-O (532 eV) a C-OH (534 eV), což lze přisuzovat již zmiňované povrchové oxidaci a vlhkosti materiálu.



Obrázek 7.2 Chemická struktura monomerů PVDF (vlevo) a PA6 (vpravo).

Srovnáním spekter oblasti **F1s** (Příloha A Graf č. 9-10), tedy oblasti fluoru, je možné vidět dominantní vrchol při 688 eV, charakteristický pro vazbu fluoru, typický pro materiál PVDF (viz Tabulka 7.1). Spektra F1s materiálů charakterizují především kovalentní a iontové vazby, přičemž iontové vazby převládají. Materiál PA6 fluor neobsahuje, nebyla proto u něj zkoumána oblast F1s. U čistého materiálu PVDF byla rozpoznána vazba CF<sub>2</sub> (C-F) při 688 eV. Stejná vazba byla rozpoznána i u kombinovaného materiálu PVDF/PA6, ale v menší koncentraci o čemž svědčí srovnání intenzit vrcholů obou materiálů. Intenzita vrcholu fluoru u míseného materiálu PVDF/PA6 je opět závislá na poměru daných materiálů. Fluor má tendenci vyvolávat velké chemické posuny u jiných prvků, ale v rámci dané skupiny sloučenin fluoru (organický fluor) jsou posuny ve vrcholu F1s zanedbatelné. Přítomnost atomů fluoru v polymerech je příčinou jeho vysoké teplotní a chemické odolnosti (chemická vazba C-F je jedna z nejpevnějších vazeb v makromolekule)[44]. Vazba fluoru a uhlíku také výrazně ovlivňuje hydrofobicitu a hydrofilnost (viz kapitola č. 6), kde čistý materiál PVDF (obsahující vazbu fluoru a uhlíku) vykazoval hydrofobní vlastnosti.

## 8. IR SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ

Pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byly získány kvalitativní i kvantitativní informace o krystalické struktuře analyzovaných materiálů. Na základě změřených spekter a konkrétních hodnot daných píků, lze určit procento krystalické  $\beta$  fáze (především u materiálu PVDF), jejíž přítomnost způsobuje piezoelektrický jev. Piezoelektrické vlastnosti může částečně způsobovat i  $\gamma$  fáze, ve které částečně krystalizuje především materiál PA6 (Nylon-6).

Měření spektra bylo provedeno na spektrometru Vacuum FTIR Vertex70v (Bruker) a do grafů spekter byly zaznamenány hodnoty intenzity absorbované energie v závislosti na vlnové délce infračerveného záření. Spektrum absorbance bylo měřeno při tlaku  $<1$  hPa s rozlišením vlnové délky  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Pro každou z fází  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  PVDF existuje charakteristické pásmo vlnových délek (Tabulka 8.1). Spektra materiálů PA6 a mix PVDF/PA6 byla měřena pro srovnání s materiálem čistého PVDF. Materiál PA6 krystalizuje pouze ve fázích  $\alpha$  a  $\gamma$ , tvoří tedy fázi  $\beta$ .

Pro určení jednotlivých fází materiálu PVDF byly využity znalosti z vědeckého článku *Kritická analýza  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  fází v PVDF pomocí metody FTIR (A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in PVDF using FTIR)*[45]. Článek sumarizuje, zhodnocuje, ale také vyvrací prezentaci výsledků analýzy PVDF pomocí FTIR mnoha vědeckých prací zabývajících se určováním  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  fáze v PVDF.

Tabulka 8.1 Charakteristické pásma fází  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (PVDF) [45].

Fáze:	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	410	445	431
	489	473	482
	532	510	811
	614	841	1234
	763	1275	1429
	795	1432	
Vlnová délka [ $\text{cm}^{-1}$ ]	854		
	975		
	1149		
	1209		
	1383		
	1423		

Výpočet procentuálního obsahu fází  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  pro čistý materiál PVDF [45]:

Pro výpočet obsahu jednotlivých fází byly z FTIR získány následující údaje:

- absorbance  $\beta$  a  $\gamma$  fáze při  $841 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{\beta\gamma}$ ),
- absorbance  $\alpha$  fáze při  $763 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_\alpha$ ),
- rozdíl absorbancí odpovídajících píku při  $1275 \text{ cm}^{-1}$  a propadu  $1260 \text{ cm}^{-1}$  pro  $\beta$  fázi ( $H_\beta$ )
- rozdíl absorbancí odpovídajících píku při  $1234 \text{ cm}^{-1}$  a propadu  $1225 \text{ cm}^{-1}$  pro  $\gamma$  fázi ( $H_\gamma$ ).

Pro relativní podíl  $\beta$  a  $\gamma$  fáze platí:

$$f_{\beta\gamma} = \frac{A_{\beta\gamma}}{K \cdot A_\alpha + A_{\beta\gamma}} \cdot 100 = \frac{35,7 \cdot 10^{-3}}{1,26 \cdot 81 \cdot 10^{-5} + 35,7 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = \underline{\underline{97,22 \%}} \quad (8.1)$$

kde  $K$  je podíl absorpčních koeficientů pro vlnové délky  $840$  a  $763 \text{ cm}^{-1}$ .

$$f_{\beta\gamma} = \frac{KA_{\beta\gamma}}{KA_\alpha} = \frac{7,7 \cdot 10^{-4}}{6,1 \cdot 10^{-4}} = \underline{\underline{1,2623 (-)}} \quad (8.2)$$

Pro relativní podíl  $\alpha$  fáze platí:

$$f_\alpha = 100 - f_{\beta\gamma} = 100 - 97,22 = \underline{\underline{2,78 \%}} \quad (8.3)$$

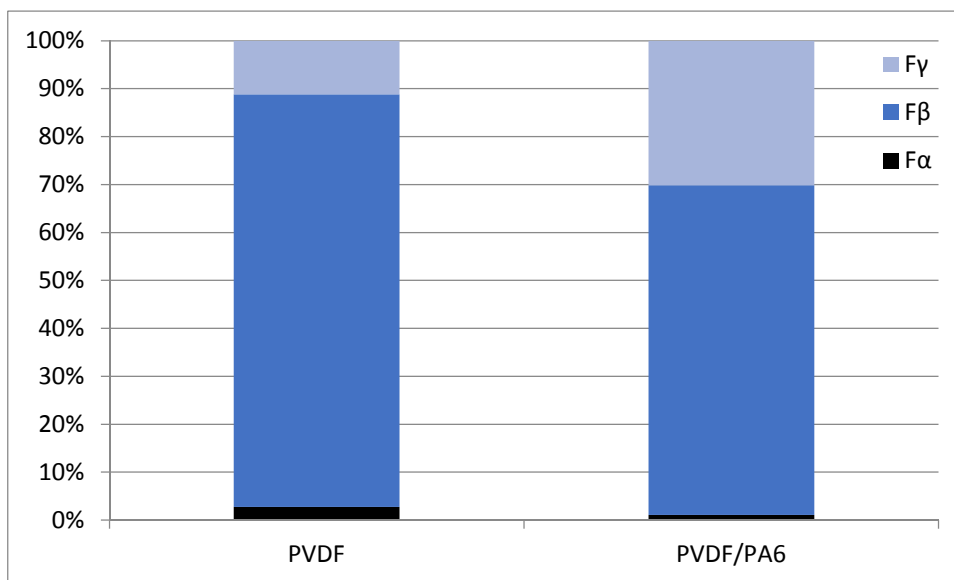
Charakteristické pásy pro fáze  $\beta$  a  $\gamma$  se často překrývají (např.  $840 \text{ cm}^{-1}$  pro  $\beta$  a  $834 \text{ cm}^{-1}$  pro  $\gamma$ ). Relativní podíl fází  $\beta$  ( $f_\beta$ ) a  $\gamma$  ( $f_\gamma$ ) je proto nutné dále odvodit, a to podle následujících rovnic:

$$f_\beta = f_{\beta\gamma} \frac{\Delta H_\beta}{\Delta H_\beta + \Delta H_\gamma} = 97,22 \cdot \frac{0,01283}{0,01283 + 0,00167} = \underline{\underline{86,02 \%}} \quad (8.4)$$

$$f_\gamma = f_{\beta\gamma} \frac{\Delta H_\gamma}{\Delta H_\gamma + \Delta H_\beta} = 97,22 \cdot \frac{0,00167}{0,00167 + 0,01283} = \underline{\underline{11,2 \%}} \quad (8.5)$$

Hodnoty pro výpočet jednotlivých fází byly odečteny z naměřených dat jednotlivých spekter materiálu PVDF a PVDF/PA6. V grafu (viz Příloha B – Graf

FTIR spekter materiálů) jsou vyneseny křivky spekter všech tří analyzovaných materiálů PVDF, PA6 a mix PVDF/PA6 pro snadnější srovnání obsahu jednotlivých fází  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ . Dále jsou v grafu vyznačeny jednotlivé detekované fáze materiálu. Od jednotlivých výsledných křivek materiálů byl odečten šum pozadí pro přesnější data analýzy.



Obrázek 8.1 Graf srovnání obsahů krystalických fází materiálů PVDF a PVDF/PA6.

Výsledky získané analýzou FTIR přehledně shrnuje Obrázek 8.1, ve kterém jsou znázorněny sloupcové grafy vymezující obsahy jednotlivých fází  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  v materiálech čistého PVDF a mixu PVDF/PA6. Materiál čistý PVDF má podíl fází  $\alpha = 2,87\%$ ,  $\beta = 86,02\%$  a  $\gamma = 11,2\%$ . Mísěný materiál PVDF/PA6 má podíl fází  $\alpha = 1,06\%$ ,  $\beta = 68,77\%$  a  $\gamma = 30,17\%$ .

Z dat vyplývá, že u mísěného materiálu PVDF/PA6 podíl  $\beta$  fáze je nižší v porovnání s čistým PVDF. Je to důsledek toho, že mísěný materiál PVDF/PA6 je složen z  $\beta$  krystalizujících nanovláken PVDF a PA6 (Nylon-6), který nekrystalizuje ve fázi  $\beta$ , což snížilo u mísěného materiálu obsah  $\beta$  fáze.

Naopak  $\gamma$  fáze se vyskytuje ve vyšším množství u mísěného materiálu PVDF/PA6 oproti čistému PVDF, protože materiály PVDF i PA6 krystalizují částečně v  $\gamma$  fázi. Fáze  $\gamma$  může částečně přispívat k piezoelektrickému jevu.

Obsah fáze  $\alpha$  lze vzhledem k jejímu obsahu ve vzorcích zanedbávat.

## 9. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE MATERIÁLŮ

Použití Ramanovy spektroskopie pro studium polymeru, umožňuje sledování mikrostrukturální formace molekul. Vlastnosti polymerních vláken byly studovány pomocí přístroje WITec Alpha 300 R (WITec, Německo). Analýzou Ramanova spektra bylo možné identifikovat krystalické fáze přítomné ve vzorku. Ramanova spektroskopie poskytuje doplňující informace k analýzám FTIR a XPS.

Vyhodnocením Ramanova spektra materiálu **PVDF** (viz Obrázek 9.1) byly identifikovány jednotlivé krystalické fáze  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  polymeru (viz Tabulka 9.1). Excitační vlnová délka přístroje byla nastavena na 532 nm (zelený laser) a výkon laseru byl 6 mW, zatímco počet akumulací byl 30 při integračním čase 7 s pomocí objektivu se zvětšením 100x. Materiál obsahuje v největší míře krystalickou fázi  $\beta$ , což potvrzuje teorii, že proces elektrostatického zvlákňování PVDF polymeru podporuje tvorbu  $\beta$ -fáze, díky které materiál má piezoelektrické vlastnosti.

Tabulka 9.1 Identifikace vazeb krystalických fází PVDF.

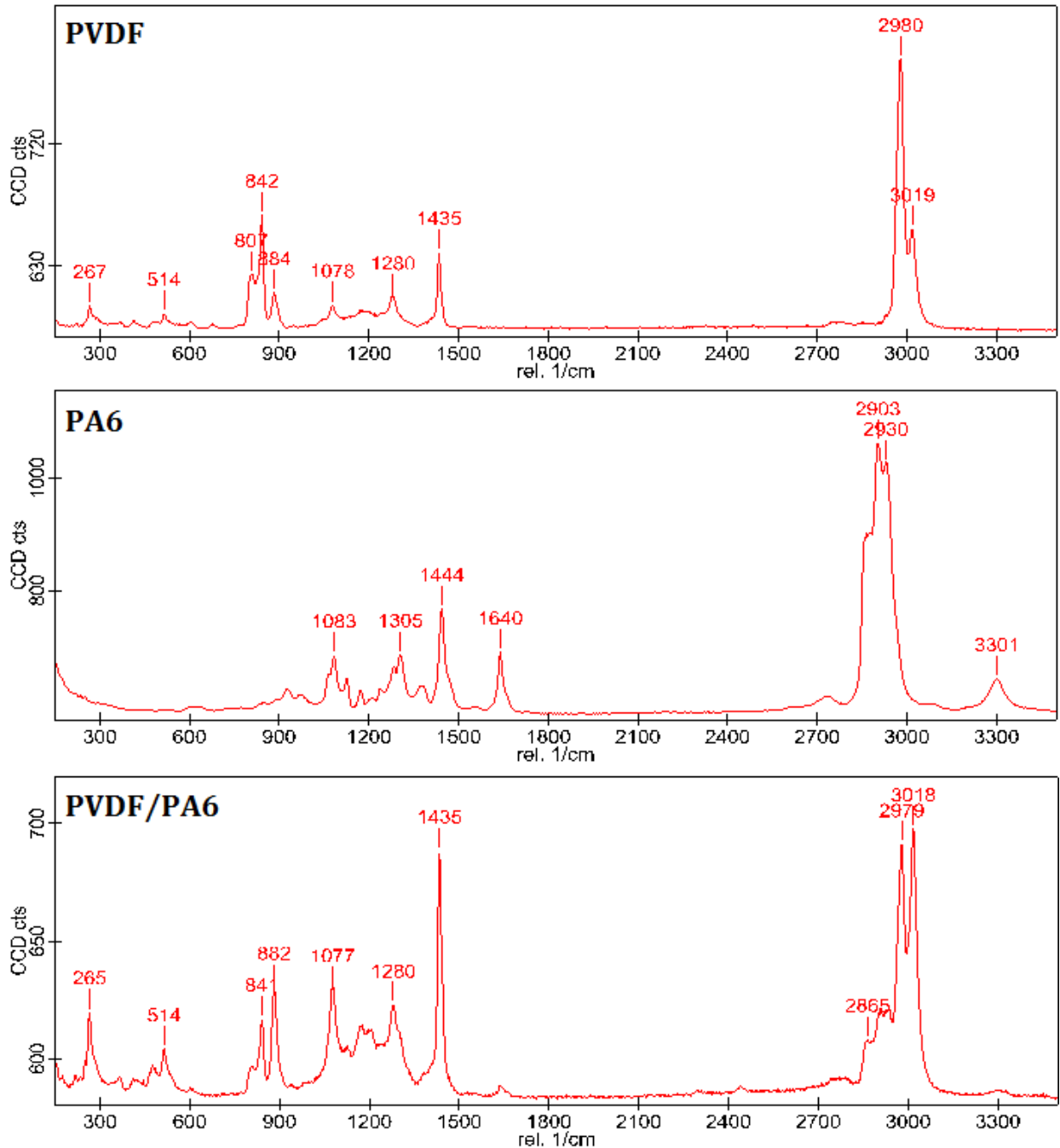
Formace molekul	Rezonanční hladina [1/cm]
$\alpha$ -fáze	807; 884; 1435
$\beta$ - fáze	842; 884; 1078; 1280; 1435
$\gamma$ - fáze	842; 884; 1435

Vyhodnocením Ramanova spektra materiálu **PA6** (viz Obrázek 9.1) byly identifikovány jednotlivé chemické vazby v molekulární struktuře polymeru (viz Tabulka 9.2). Excitační vlnová délka přístroje byla nastavena na 532 nm (zelený laser) a výkon laseru byl 6 mW, zatímco počet akumulací byl 30 při integračním čase 7 s pomocí objektivu se zvětšením 100x. Z Ramanova spektra nelze přesně určit jednotlivé krystalické fáze Nylonu-6. V materiálu lze očekávat obsah  $\gamma$ -fáze.

Tabulka 9.2 Identifikace chemických vazeb v materiálu PA6.

Rezonanční hladina [1/cm]	Formace a pohyb molekul
926	C-CO protažení
1062	C-C protažení
1083	C-C protažení
1127	C-C protažení
1285	C-N protažení; N-H ohnutí (Amid III)
1305	CH <sub>2</sub> rotace
1444	CH <sub>2</sub> ohnutí
1467	C-N protažení; N-H ohnutí (Amid II)
1640	C=O protažení

Vyhodnocením Ramanova spektra materiálu **PVDF/PA6** (viz Obrázek 9.1) byly identifikovány totožné intenzity (vrcholy) chemických vazby jako u materiálu PVDF a PA6. Z toho vyplývá, že při mísení materiálů PVDF a PA6 pomocí elektrostatického zvlákňování se chemické vazby znatelně neměnily. Excitační vlnová délka přístroje byla nastavena na 532 nm (zelený laser) a výkon laseru byl 6 mW, zatímco počet akumulací byl 30 při integračním čase 7 s pomocí objektivu se zvětšením 100x.



Obrázek 9.1 Ramanova spektra materiálů PVDF, PA6 a PVDF/PA6.



## 10. DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

Dielektrické měření bylo prováděno analyzátozem Novocontrol Alpha (Novocontrol Technologies, Německo) a elektrodového systému Agilent 16451B (Agilent Technologies, USA) pomocí střídavého napětí 100 mV v rozsahu frekvence 1 Hz až 100 kHz při pokojové teplotě, za účelem získání základních informací o dielektrických vlastnostech a to zejména relativní permitivitě materiálu  $\epsilon'$ .



Obrázek 10.1 Použité zařízení Agilent 16451B pro měření dielektrických vlastností materiálů.

Změřené dielektrické vlastnosti vzorků napomáhají objasnit celkové chování elektrických vlastností. V případě čistého PVDF polymeru a mixu PVDF/PA6 jsou dielektrické vlastnosti ovlivněny krystalickou fází materiálů, jejich orientací vláken a teplotou. Měřené materiály dosahovaly tloušťky cca 40  $\mu\text{m}$ . Dielektrické vlastnosti byly měřeny opakovaně (10x) u každého materiálu, pokaždé na jiném místě. Výsledky jednotlivých měření se lišily zanedbatelnou odchylkou a výsledné hodnoty opakovaných měření byly u daného materiálu zprůměrovány. Tato odchylka mohla být způsobena nehomogenně zvlákněnou vrstvou materiálů.

Tabulka 10.1 Dielektrické vlastnosti materiálů.

Materiál:	f [kHz]	C [pF]	tg δ [-]	ε' [-]	ε'' [-]
PVDF	100	12,7	0,00949	2,9266	0,027799
	1	12,9	0,00281	2,9565	0,008315
PA6	100	1,21	0,01184	1,3929	0,016488
	1	1,22	0,00367	1,4032	0,005150
PVDF/PA6	100	7,74	0,01125	1,7814	0,019812
	1	8,01	0,00922	1,8420	0,016750

Tabulka 10.1 ukazuje výsledné hodnoty relativní permitivity  $\epsilon'$ , ztrátového čísla  $\epsilon''$ , ztrátového činitele  $\text{tg}\delta$  a kapacity kondenzátoru s vloženým dielektrikem  $C$  při 1 a 100 kHz. Dle ISO tabulky referenčních relativních permitivit polymerů [46] má PVDF relativní permitivitu  $\epsilon' = 6-7,4$  [-] a PA6 relativní permitivitu  $\epsilon' = 4-5$  [-]. Porovnáním referenčních hodnot s naměřenými hodnotami vyplývá, že nanovláknenné polymery mají cca 2,5x menší relativní permitivitu než referenční hodnoty polymerů. Příčinu snížení relativní permitivity lze přisuzovat nanovláknenné struktuře, kde prostory mezi vlákny jsou vyplněny atmosférickým vzduchem, jehož referenční relativní permitivita se blíží hodnotám vakua  $\epsilon' = 1,00054$  [-].

Změřené hodnoty podporují výsledky předchozí analýzy FTIR v tom, že vyšších hodnot relativní permitivity dosahuje materiál čistého PVDF oproti mixu PVDF/PA6 a čistému PA6, což může být důsledek vyššího obsahu polárních fází u čistého PVDF. Materiál PA6 jednoznačně dosahuje nejnižších hodnot relativní permitivity. Z výsledků relativní permitivity viz Tabulka 10.1 lze konstatovat, že vlastnosti všech tří materiálů jsou téměř nezávislé na frekvenci použitého napětí. Naopak ztrátový činitel a ztrátové číslo se s rostoucí frekvencí zvýšily.

Všechny tři krystalické fáze společně ovlivňují určitým způsobem výsledné naměřené hodnoty permitivity. Kromě krystalinity existují další vlivy na dielektrickou konstantu, např. přítomnost defektů ve vzorku, které mají tendenci způsobovat vyšší pohyblivost dipólového momentu a růst relativní permitivity. Dále relativní permitivitu silně ovlivňuje přítomnost vlhkosti (H<sub>2</sub>O) v materiálu, s rostoucí vlhkostí roste i relativní permitivita.

## 11. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo porovnání analyzovaných parametrů a vlastností polymerních vláknitých nanomateriálů PVDF, PA6 a jejich kombinace PVDF/PA6.

Elektronovou mikroskopií bylo pozorováno zarovnání morfologie nanovláken, jejich nejčastěji se vyskytující průměr a defekty. Bylo zjištěno, že rychlost rotace kolektoru má největší vliv na zarovnání vláken. Elektrostaticky zvlákněný PVDF materiál vykazoval vyšší množství zarovnaných vláken v jednom směru oproti PA6. Dále ze SEM snímků byly vyhodnoceny průměry vláken, kdy materiál PA6 dosáhl menších průměrů v řádech desítek nanometrů, zatímco průměry vláken PVDF se pohybovaly v řádech okolo stovek nanometrů. Mísený materiál PVDF/PA6 se z pohledu zarovnání vláken podobal spíše morfologii PA6, zatímco průměry vláken se velikostně podobaly čistým materiálům PA6 a PVDF a daly se rozlišit na snímcích. Defekty vláken byly pozorovány u všech materiálů ve srovnatelném množství. Nejčastější defekt měl kapkovitý charakter.

Vyhodnocením FTIR, XPS a Ramanových spekter byly identifikovány krystalické fáze ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) a chemické vazby v molekulách materiálů. Nejvíce krystalické fáze- $\beta$  obsahoval čistý materiál PVDF  $\beta = 86,02 \%$ , naopak mísený materiál PVDF/PA6 obsahoval více fáze  $\gamma = 30,17 \%$ . Fáze  $\alpha$  se vyskytovala v daných materiálech v zanedbatelném množství, cca 1-2%. Výsledky potvrzují teorii, že proces elektrostatického zvláknování polymerů podporuje tvorbu krystalických fází, díky kterým materiál má piezoelektrické a triboelektrické vlastnosti. U spekter čistého PA6 materiálu bylo obtížné rozpoznat jednotlivé krystalické fáze, proto byly vyhodnoceny vibrační úrovně jednotlivých chemických vazeb nylonového polymeru. Pro určování chemických vazeb v materiálech byla nejpřesnější metoda XPS.

Materiály byly také porovnány z pohledu hydrofobity a hydrofility, kdy čisté PVDF vykazovalo silné hydrofobní až superhydrofobní vlastnosti, zatímco PA6 dosahovalo skvělých hydrofilních výsledků. Kombinací těchto dvou polymerů vznikl materiál PVDF/PA6 s vlastnostmi na hranici hydrofobity a hydrofility.

Z měření dielektrických vlastností je patrné, že nanovláknenná struktura materiálů snižuje relativní permitivitu. Čistý PVDF mělo oproti mísenému materiálu PVDF/PA6 asi 2x vyšší relativní permitivitu. Ke snížení relativní permitivity materiálu také přispívala přítomnost atmosférického vzduchu mezi vlákny materiálu.

Materiál mísením PVDF a PA6 získal lepší smáčivost, homogenitu nanášených vláken a díky množství PA6 může být více odolný vůči mechanickým a klimatickým vlivům. Na druhou stranu mísením se snížila relativní permitivita a patrně poklesl obsah  $\beta$  fáze. Nicméně materiál si i tak ponechal celkový vysoký obsah  $\beta$ ,  $\gamma$  fáze, což jej činí vhodným materiálem pro triboelektrické a piezoelektrické aplikace. Materiál je potřeba dále optimalizovat a studovat pro budoucí praktické aplikace. Popsané výsledky mohou přinést nové možnosti využití míseného PVDF/PA6, jako snadno modifikovatelný, levný a přístupný materiál pro textilní aplikace a nanogenerátory.

## LITERATURA

- [1] PAN, Min, Chenggang YUAN, Xianrong LIANG, Jun ZOU, Yan ZHANG a Chris BOWEN. *Triboelectric and Piezoelectric Nanogenerators for Future Soft Robots and Machines* [online]. B.m.: Elsevier Inc. 20. listopad 2020. ISSN 25890042. Dostupné z: doi:10.1016/j.isci.2020.101682
- [2] SEZER, Nurettin a Muammer KOÇ. *A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. únor 2021. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2020.105567
- [3] PENG, Huisheng, Xuemei SUN, Wei WENG a Xin FANG. Energy Harvesting Based on Polymer. In: *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications* [online]. B.m.: Elsevier, 2017, s. 151–196. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-811091-1.00005-7
- [4] BAIRAGI, Satyaranjan a S. Wazed ALI. A unique piezoelectric nanogenerator composed of melt-spun PVDF/KNN nanorod-based nanocomposite fibre. *European Polymer Journal* [online]. 2019, **116**, 554–561. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.04.043
- [5] LU, Lijun, Wenqing DING, Jingquan LIU a Bin YANG. *Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. prosinec 2020. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2020.105251
- [6] ŞANLI, Selen, Ali DURMUS a Nevra ERCAN. Isothermal crystallization kinetics of glass fiber and mineral-filled polyamide 6 composites. *Journal of Materials Science* [online]. 2012, **47**(7), 3052–3063 [vid. 2021-05-15]. ISSN 15734803. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-011-6137-9
- [7] LAI, Chiu Chun, Shih You CHEN, Meng Hsin CHEN, Hsin Lung CHEN, Ho Ting HSIAO, Lung Chang LIU a Chien Ming CHEN. Preparation and characterization of heterocyclic polyamide 6 (PA 6) with high transparencies and low hygroscopicities. *Journal of Molecular Structure* [online]. 2019, **1175**, 836–843. ISSN 00222860. Dostupné z: doi:10.1016/j.molstruc.2018.08.032
- [8] PU, Xue, Jun Wei ZHA, Chun Lin ZHAO, Shao Bo GONG, Jie Feng GAO a Robert K.Y. LI. Flexible PVDF/nylon-11 electrospun fibrous membranes with aligned ZnO nanowires as potential triboelectric nanogenerators. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, **398**, 125526. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.125526
- [9] GONG, Min, Liqun ZHANG a Pengbo WAN. *Polymer nanocomposite meshes for flexible electronic devices* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. srpen 2020. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2020.101279
- [10] HAIDER, Adnan, Sajjad HAIDER a Inn Kyu KANG. *A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. prosinec 2018. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.015
- [11] CAO, Jie, Canhui LU, Jian ZHUANG, Manxiao LIU, Xinxing ZHANG, Yanmei YU a Qingchuan TAO. Multiple Hydrogen Bonding Enables the Self-Healing of Sensors for Human–Machine Interactions. *Angewandte Chemie - International Edition* [online]. 2017, **56**(30), 8795–8800 [vid. 2021-05-15]. ISSN 15213773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201704217
- [12] SHI, Qiongfeng, Zixuan ZHANG, Tao CHEN a Chengkuo LEE. Minimalist and

- multi-functional human machine interface (HMI) using a flexible wearable triboelectric patch. *Nano Energy* [online]. 2019, **62**, 355–366. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2019.05.033
- [13] LIANG, Jiajie, Lu LI, Xiaofan NIU, Zhibin YU a Qibing PEI. Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. *Nature Photonics* [online]. 2013, **7**(10), 817–824 [vid. 2021-05-15]. ISSN 17494885. Dostupné z: doi:10.1038/nphoton.2013.242
- [14] CHEN, Ritchie, Andres CANALES a Polina ANIKEEVA. *Neural recording and modulation technologies* [online]. B.m.: Nature Publishing Group. 4. leden 2017 [vid. 2021-05-15]. ISSN 20588437. Dostupné z: doi:10.1038/natrevmats.2016.93
- [15] FEINER, Ron a Tal DVIR. *Tissue-electronics interfaces: From implantable devices to engineered tissues* [online]. B.m.: Nature Publishing Group. 28. listopad 2017 [vid. 2021-05-15]. ISSN 20588437. Dostupné z: doi:10.1038/natrevmats.2017.76
- [16] LEUNG, Wallace Woon Fong a Qiangqiang SUN. Charged PVDF multilayer nanofiber filter in filtering simulated airborne novel coronavirus (COVID-19) using ambient nano-aerosols. *Separation and Purification Technology* [online]. 2020, **245**, 116887. ISSN 18733794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2020.116887
- [17] UNNITHAN, Afeesh Rajan, R. S. ARATHYRAM a Cheol Sang KIM. Electrospinning of Polymers for Tissue Engineering. In: *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering* [online]. B.m.: Elsevier Inc., 2015, s. 45–55. ISBN 9780323353038. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-32889-0.00003-0
- [18] YANG, Qingbiao, L. I. ZHENYU, Youliang HONG, Yiyang ZHAO, Shilun QIU, C. E. WANG a Yen WEI. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* [online]. 2004, **42**(20), 3721–3726. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.20222
- [19] ZONG, Xinhua, Kwangsok KIM, Dufei FANG, Shaofeng RAN, Benjamin S. HSIAO a Benjamin CHU. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* [online]. 2002, **43**(16), 4403–4412. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(02)00275-6
- [20] YUAN, Xiao Yan, Yuan Yuan ZHANG, Cunhai DONG a Jing SHENG. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International* [online]. 2004, **53**(11), 1704–1710 [vid. 2021-05-15]. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.1538
- [21] DEMIR, M. M., I. YILGOR, E. YILGOR a B. ERMAN. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer* [online]. 2002, **43**(11), 3303–3309. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(02)00136-2
- [22] GENG, Xinying, Oh Hyeong KWON a Jinho JANG. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials* [online]. 2005, **26**(27), 5427–5432. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2005.01.066
- [23] WANG, Xuefen, In Chul UM, Dufei FANG, Akio OKAMOTO, Benjamin S. HSIAO a Benjamin CHU. Formation of water-resistant hyaluronic acid nanofibers by blowing-assisted electro-spinning and non-toxic post treatments. *Polymer* [online]. 2005, **46**(13), 4853–4867. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2005.03.058

- [24] SUNDARAY, Bibekananda, V. SUBRAMANIAN, T. S. NATARAJAN, Rong Zheng XIANG, Chia Cheng CHANG a Wun Shain FANN. Electrospinning of continuous aligned polymer fibers. *Applied Physics Letters* [online]. 2004, **84**(7), 1222–1224. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1647685
- [25] LI, Dan, Yuliang WANG a Younan XIA. Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films. *Advanced Materials* [online]. 2004, **16**(4), 361–366. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200306226
- [26] HUSSAIN, Chaudhery Mustansar, Deepak RAWTANI, Gaurav PANDEY a Maithri THARMAVARAM. FTIR and NIR spectroscopy in forensic science. In: *Handbook of Analytical Techniques for Forensic Samples* [online]. B.m.: Elsevier, 2021, s. 55–73. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-822300-0.00004-5
- [27] *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy* [online]. B.m.: Elsevier, 1990. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-254125-4.x5001-0
- [28] SUN, Da Wen. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control* [online]. B.m.: Elsevier Inc., 2009. ISBN 9780123741363. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-374136-3.X0001-6
- [29] KAFLE, Bhim Prasad. Raman spectroscopy. In: *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* [online]. B.m.: Elsevier, 2020 [vid. 2020-12-10], s. 245–268. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814866-2.00008-7
- [30] *Ramanova spektroskopie | OptiXs* [online]. [vid. 2021-05-10]. Dostupné z: <https://www.optixs.cz/aplikace-53/spektroskopie-145/ramanova-spektroskopie-198>
- [31] VEITMANN, M., D. CHAPRON, S. BIZET, S. DEVISME, J. GUILMENT, I. ROYAUD, M. PONCOT a P. BOURSON. Thermal behavior of PVDF/PMMA blends by differential scanning calorimetry and vibrational spectroscopies (Raman and Fourier-Transform Infrared). *Polymer Testing* [online]. 2015, **48**, 120–124. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2015.10.004
- [32] YOSHIDA, Akira, Yutaka KABURAGI a Yoshihiro HISHIYAMA. Scanning Electron Microscopy. In: *Materials Science and Engineering of Carbon* [online]. B.m.: Elsevier, 2016 [vid. 2020-12-10], s. 71–93. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-805256-3.00005-2
- [33] LI, Ye, Zhenping QIN, Hongxia GUO, Hanxiao YANG, Guojun ZHANG, Shulan JI a Tingying ZENG. Low-temperature synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles with tunable surface charges for enhancing photocatalytic activity. *PLoS ONE* [online]. 2014, **9**(12). ISSN 19326203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0114638
- [34] *Hydrofilita a hydrofobicita jako klíč k řízení vlastností povrchů | Martin Kříž* [online]. [vid. 2021-05-10]. Dostupné z: moz-extension://deee0f34-31ef-49fe-9231-37ebb508e84c/enhanced-reader.html?openApp&pdf=https%3A%2F%2Fis.muni.cz%2Fth%2Fzynxi%2Fdiplomova\_prace\_Kriz.pdf
- [35] KRAINER, Sarah a Ulrich HIRN. Contact Angle Measurement on Porous Substrates: Effect of Liquid Absorption and Drop Size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2021, 126503 [vid. 2021-04-05]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126503
- [36] SHEN, Liguo, Yicheng ZHANG, Weiming YU, Renjie LI, Minglei WANG,

- Qianhong GAO, Jianxi LI a Hongjun LIN. Fabrication of hydrophilic and antibacterial poly(vinylidene fluoride) based separation membranes by a novel strategy combining radiation grafting of poly(acrylic acid) (PAA) and electroless nickel plating. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2019, **543**, 64–75. ISSN 10957103. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2019.02.013
- [37] DICKHOUT, Janneke M., Ettore VIRGA, Rob G.H. LAMMERTINK a Wiebe M. DE VOS. Surfactant specific ionic strength effects on membrane fouling during produced water treatment. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2019, **556**, 12–23. ISSN 10957103. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2019.07.068
- [38] AZIZ, M. a A. F. ISMAIL. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In: *Membrane Characterization* [online]. B.m.: Elsevier Inc., 2017, s. 81–93. ISBN 9780444637918. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00005-X
- [39] *Basic Quantification of XPS Spectra* [online]. 2008 [vid. 2021-04-18]. Dostupné z: www.casaxps.com
- [40] *XPS Spectra* [online]. 2013 [vid. 2021-04-18]. Dostupné z: www.casaxps.com
- [41] BHUNIA, R., A. K. YADAV, S. N. JHA, D. BHATTACHARYYA, S. HUSSAIN, R. BHAR a A. K. PAL. Probing local environment of Mn-doped nanocrystalline-ZnO/PVDF composite thin films by XPS and EXAFS studies. *Polymer* [online]. 2015, **78**, 1–12. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.09.061
- [42] *4SPIN - Contipro* [online]. [vid. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://www.contipro.cz/portfolio/4SPIN-zarizeni-pro-nanotechnologie>
- [43] *Thermo Scientific XPS | XPS elements table* [online]. [vid. 2021-05-08]. Dostupné z: [https://xpssimplified.com/periodictable.php?fbclid=IwAR0QIhP-c9n\\_qO0ozghio2lQc4yP0DR4isAyG0Z4HZtg5eeVTjJU4EV8IPI](https://xpssimplified.com/periodictable.php?fbclid=IwAR0QIhP-c9n_qO0ozghio2lQc4yP0DR4isAyG0Z4HZtg5eeVTjJU4EV8IPI)
- [44] *Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti* [online]. [vid. 2021-05-09]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [45] CAI, Xiaomei, Tingping LEI, Daoheng SUN a Liwei LIN. A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances* [online]. 2017, **7**(25), 15382–15389 [vid. 2021-04-25]. ISSN 20462069. Dostupné z: doi:10.1039/c7ra01267e
- [46] *Enhanced Reader* [online]. [vid. 2021-05-08]. Dostupné z: moz-extension://deee0f34-31ef-49fe-9231-37ebb508e84c/enhanced-reader.html?openApp&pdf=http%3A%2F%2Fwww.dinel.cz%2F\_file%2FAMIfv95QsvMopq8GA848o69r\_yFAVYgklqLiAoLME0ORLQPdCAIkRAeJvDDR90OQh8kq6T4bVT6dASBZ27h\_IluHiZ3j-GhH8T6DphAz1Ui4CwS-441Bupe\_IVYYHw\_XkUqAHRt6U93WEiawC8m6jG7tzF1ptcn0sQ%2Frelativn-i-permitivity-cz\_n1.pdf

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

### Zkratky:

AA	Kyselina octová
AC	Acetyl
BSE	Zpětně odražené elektrony
CA	Acetát celulózy
CCD	Charge-Couple Device, snímač s vázanými náboji
CPS	Detekce/počet za sekundu (counts per second)
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
FA	Kyselina mravenčí
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier Transform Infrared)
HEA	Hemisférický energetický analyzátor
IR	Infračervené spektrum
LED	Světlo emitující dioda (Light-Emitting Diode)
NG	Nanogenerátor
PA6	Polyamid-6 (Nylon-6)
PDA	Fotodiodové pole
PENG	Piezoelektrický nanogenerátor
PE	Primární elektrony
PMMA	Polymethylmethakrylát
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVA	Polyvinylalkohol
RTG	Rentgenové záření
SEF	Flexibilní elektroluminiscenční vlákna (Superstretchable electroluminescent fibers)
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
SE	Sekundární elektrony
TENG	Triboelektrický nanogenerátor
TLD	Čočkový detektor sekundárních elektronů (through the lens detector)

### Symboly:

$U$	napětí	(V)
$I$	proud	(A)
$\epsilon_r$	relativní permitivita (dielektrická konstanta)	(-)
$\tan \delta$	ztrátový činitel	(-)
$d_{33}$	nábojový piezoelektrický koeficient	(C/N)
$\theta$	Kontaktní úhel	(°)
$C$	Kapacita	(F)

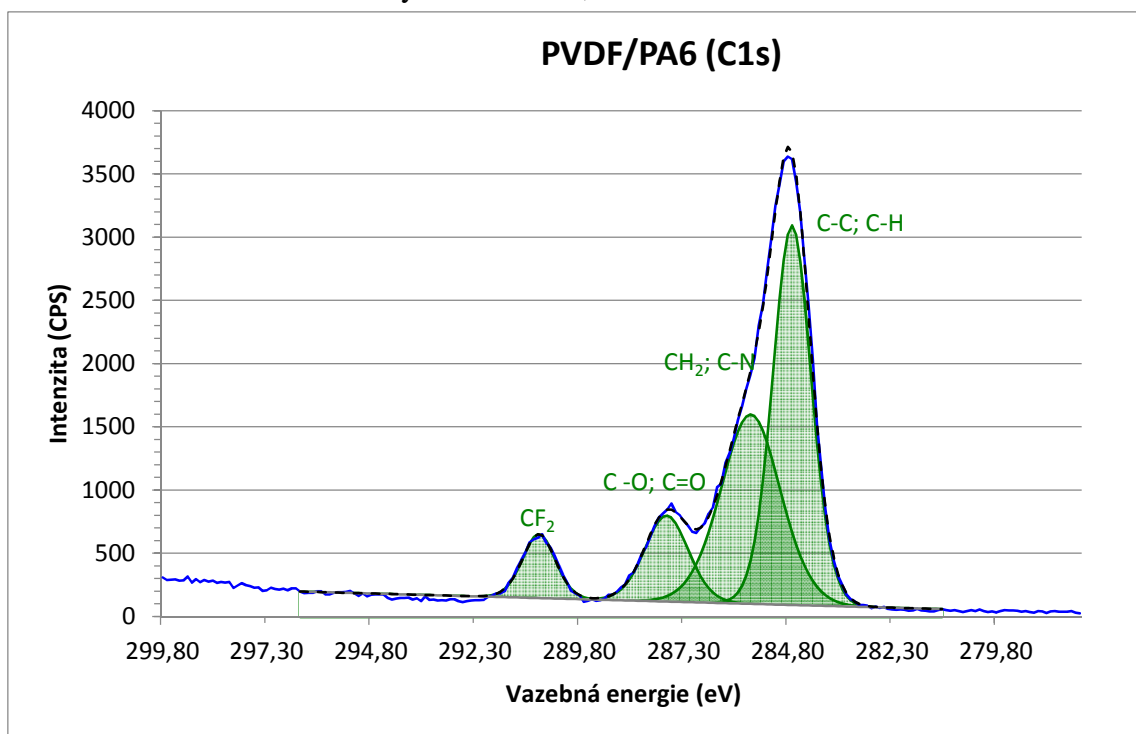


## **SEZNAM PŘÍLOH**

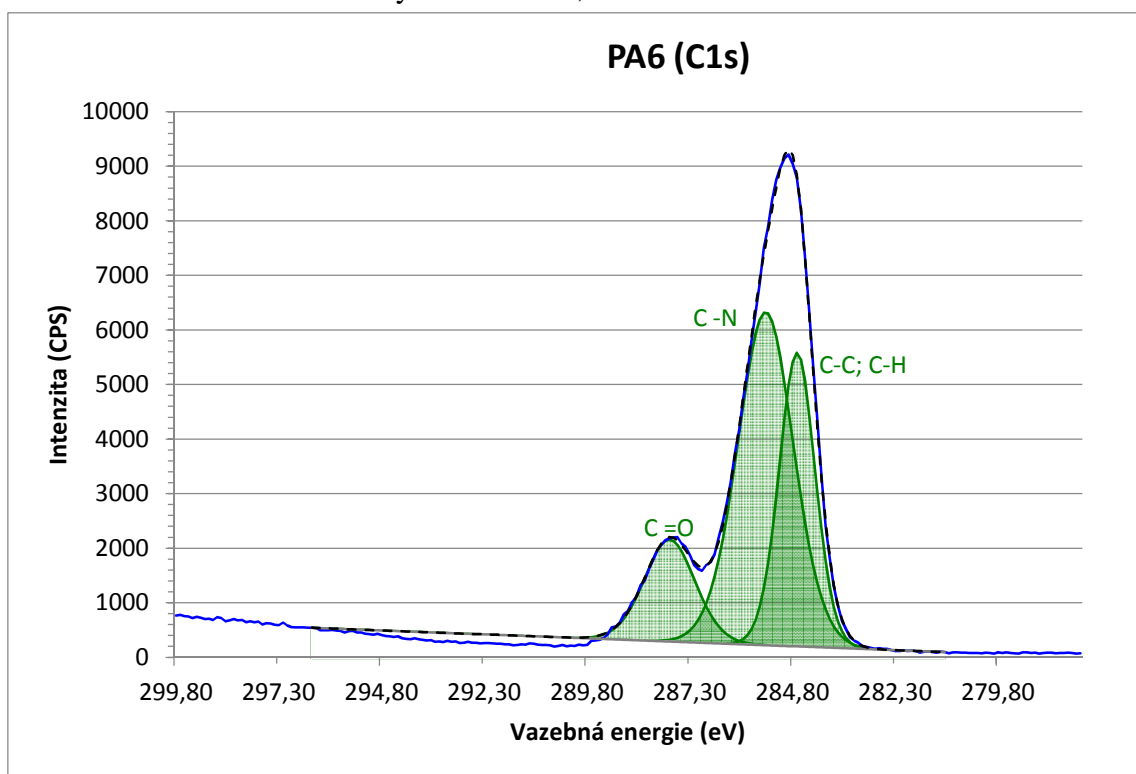
<b>PŘÍLOHA A - GRAFY XPS SPEKTER MATERIÁLŮ.....</b>	<b>73</b>
<b>PŘÍLOHA B - GRAF FTIR SPEKTER MATERIÁLŮ.....</b>	<b>79</b>

# Příloha A - Grafy XPS spekter materiálů

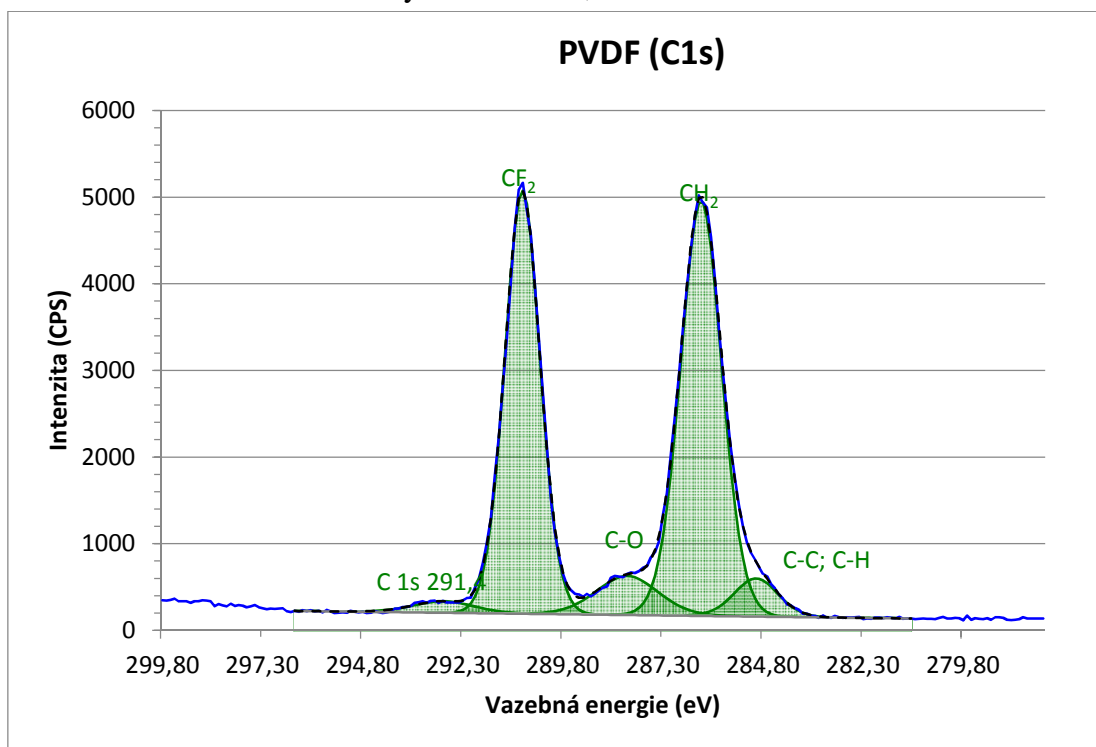
Graf č.1 – Indikované vazby orbitalu C1s, materiál PVDF/PA6



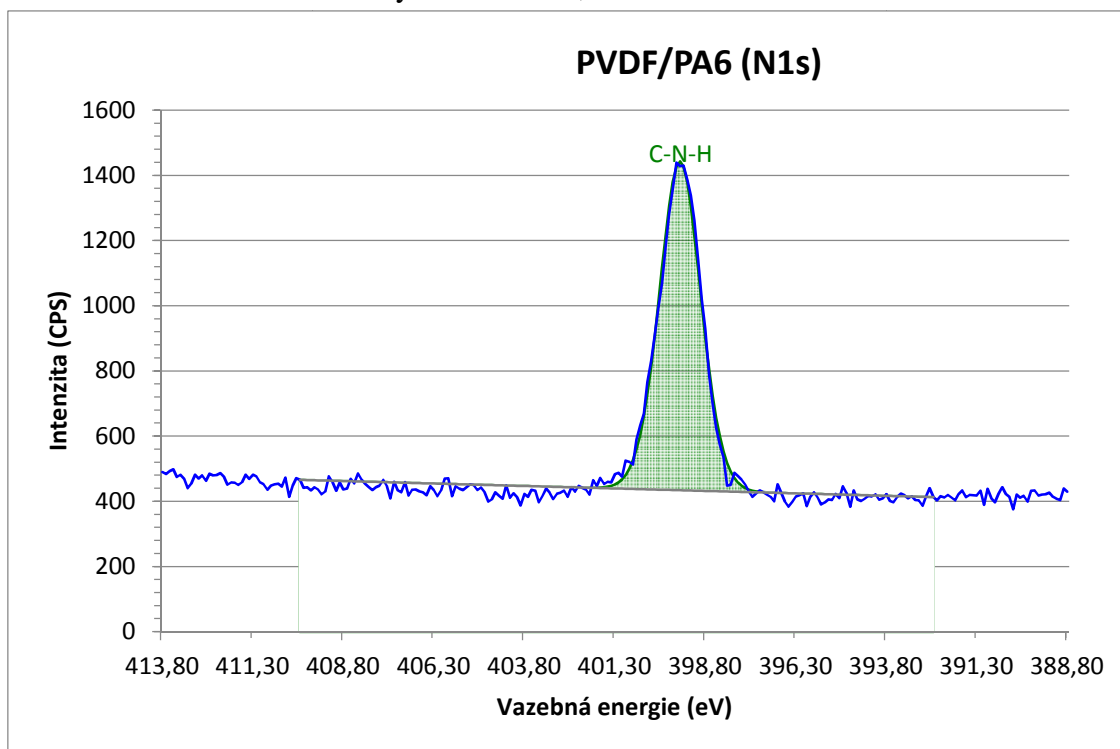
Graf č.2 - Indikované vazby orbitalu C1s, materiál PA6



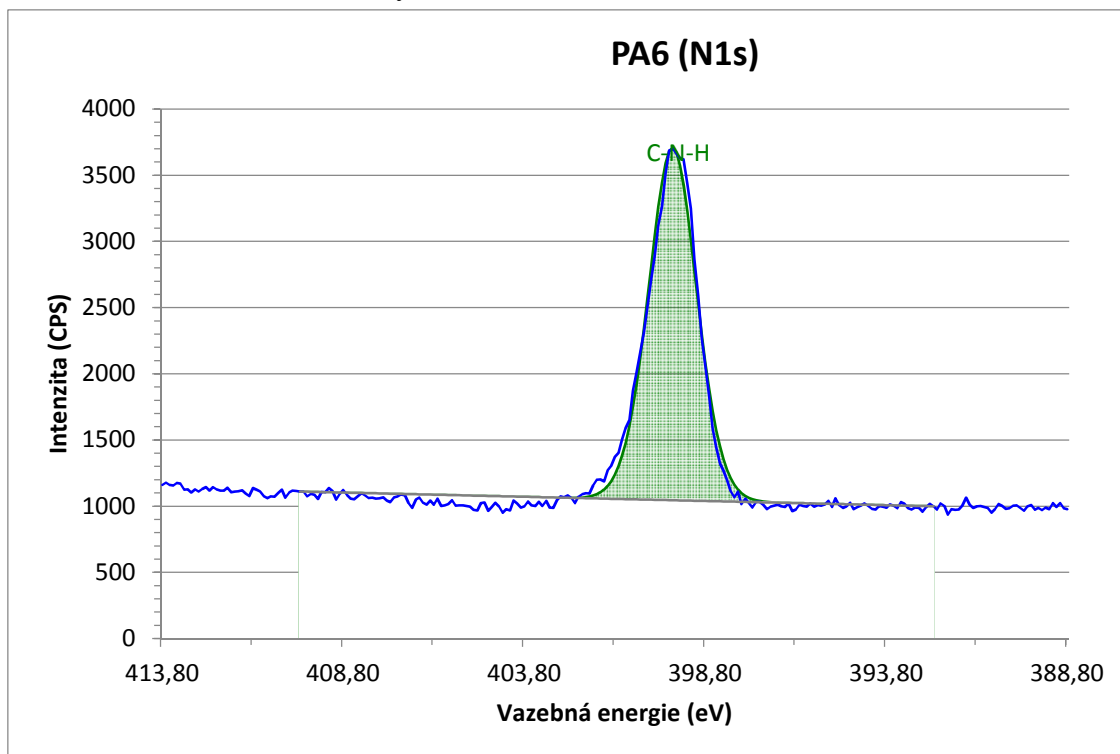
Graf č. 3 - Indikované vazby orbitalu C1s, materiál PVDF



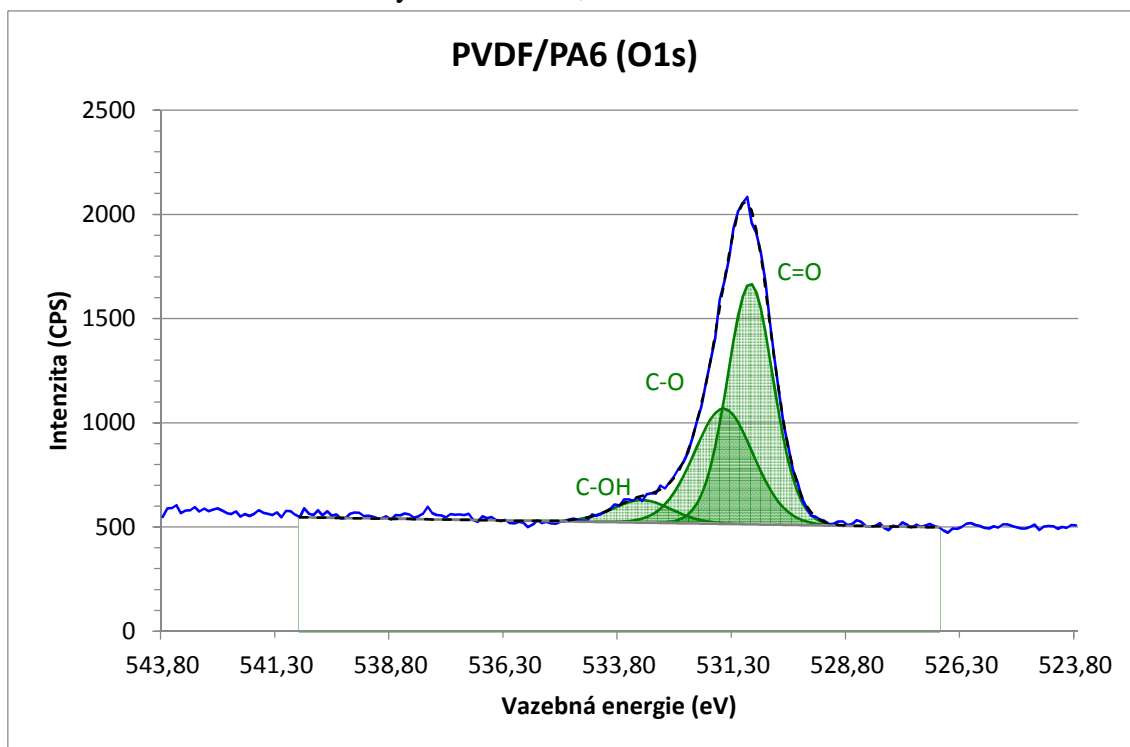
Graf č.4 - Indikované vazby orbitalu N1s, materiál PVDF/PA6



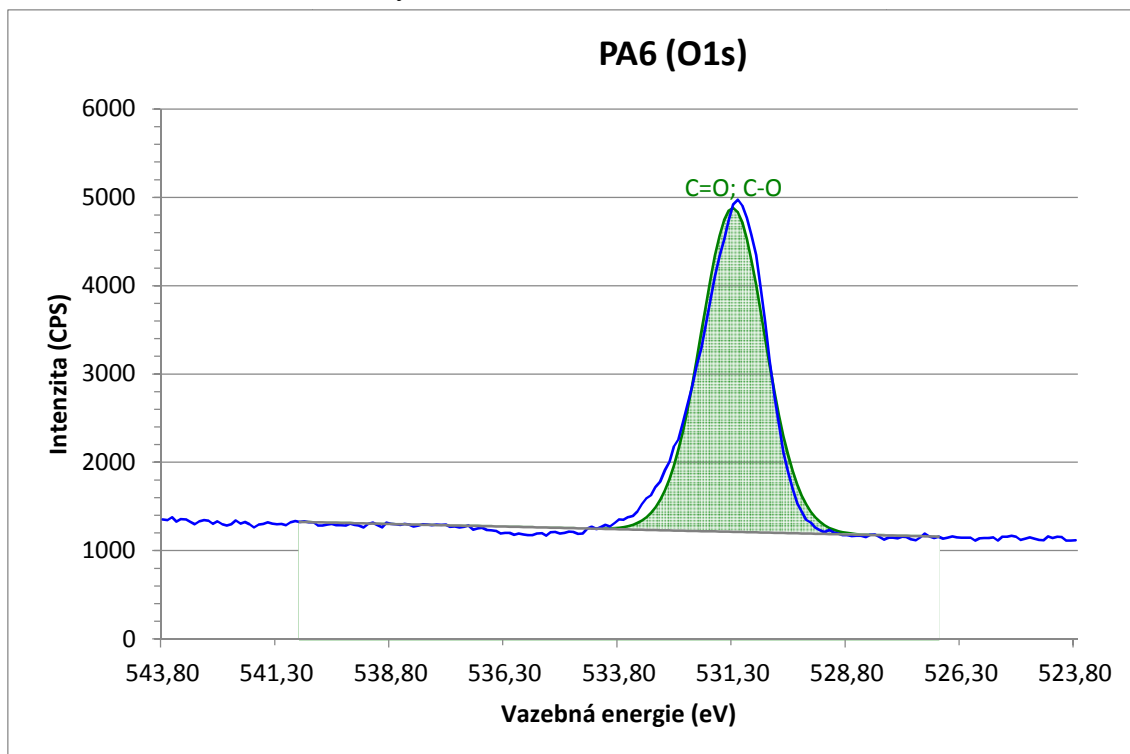
Graf č.5 - Indikované vazby orbitalu N1s, materiál PA6



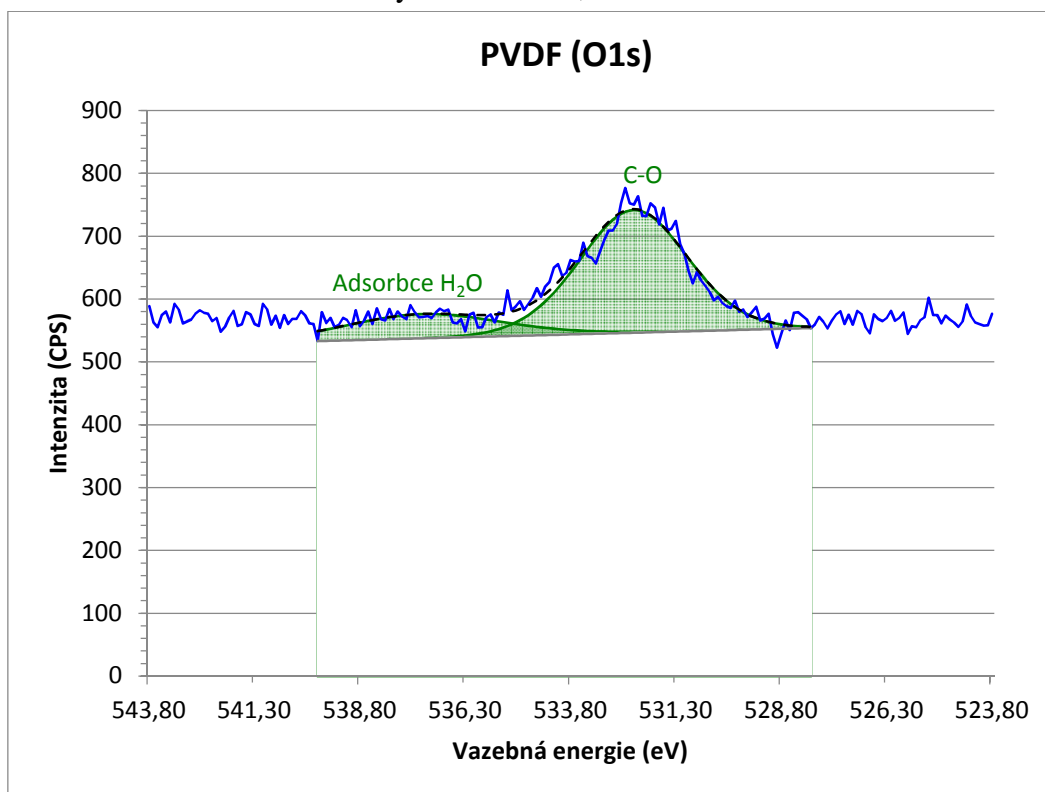
Graf č.6 - Indikované vazby orbitalu O1s, materiál PVDF/PA6



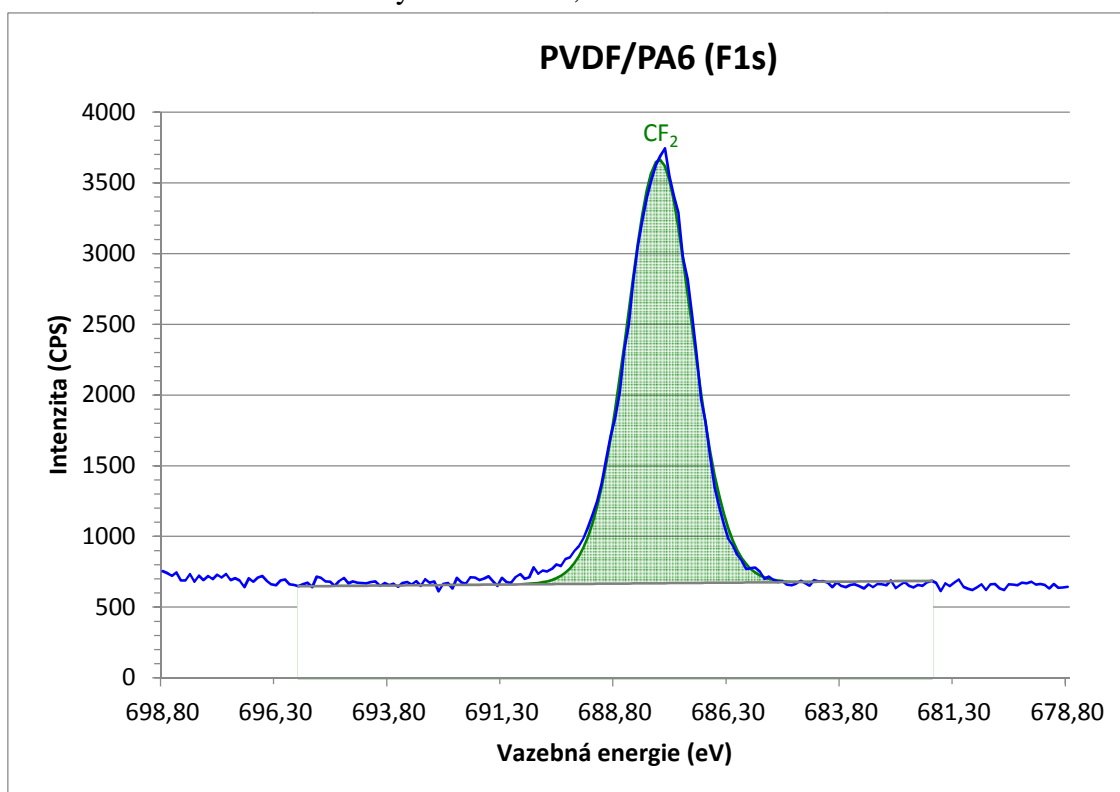
Graf č.7 - Indikované vazby orbitalu O1s, materiál PA6



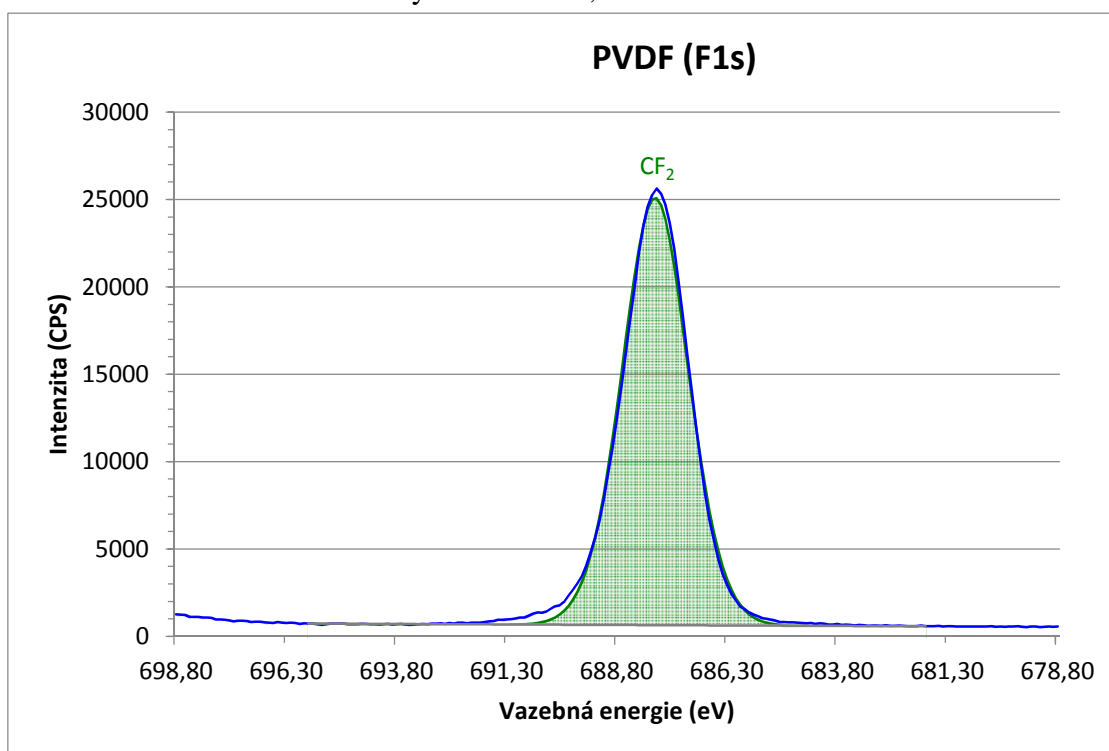
Graf č.8 - Indikované vazby orbitalu O1s, materiál PVDF



Graf č.9 - Indikované vazby orbitalu F1s, materiál PVDF/PA6



Graf č.10 - Indikované vazby orbitalu F1s, materiál PVDF



## Příloha B - Graf FTIR spekter materiálů

