



## **Středoškolská technika 2012**

**Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT**

### **Příprava nanovláknenných vrstev pomocí electrospinningu**

**Simona Zahrádková**

Gymnázium, Brno-Řečkovice

Terezy Novákové2, Brno

## **Prohlášení:**

*Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně pod vedením svých konzultantů a s použitím odborné literatury i dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány a uvedeny na konci práce.*

V ..... dne .....

.....

*Podpis*

## **Poděkování:**

Ráda bych touto cestou poděkovala svým externím konzultantům RNDr. Milanu Albertimu Csc. a Mgr. Zbyňkovi Voráčovi Ph.D. za jejich pomoc a vedení při laboratorní činnosti a ochotu poradit mi při psaní teoretické části. Dále chci poděkovat i RNDr. Kateřině Cibulkové za rady týkající se formální stránky práce.

## **Anotace:**

Tato práce se zabývá především teorií přípravy nanovláken a její problematikou. Byla vypracována na Ústavu fyzikální elektroniky Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně.

V teoretické části je zpracována historie přípravy nanovláken, vysvětlení některých základních pojmů a metody, kterými nanovlákná vznikají. Popsány jsou zde i nejpodstatnější vlivy na tloušťku, tvar a deformace vláken.

Dále je rozpracována jedna ze zmíněných metod nazývaná electrospinning. Tato metoda využívá vodivosti polymerních roztoků a zvlákňuje je z tenké vrstvy na elektrodě pomocí vysokého napětí.

Na principu electrospinningu je založen přístroj Nanospider od firmy Elmarco, umožňující přípravu nanovláken v průmyslovém měřítku.

Pomocí něj jsme připravovali nanovláknenné vrstvy z připravených roztoků polymerů. Použité polymery byly polyvinylalkohol, polyamid a polystyren. Od každého polymeru bylo připraveno několik roztoků různých koncentrací, které umožňují srovnání výsledků a ověření uvedených vlivů. Ze vzniklých vrstev nanovláken bylo vybráno 11 vzorků, jejichž povrch byl studován pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

Nanovláknenné vrstvy připravené touto metodou mají již dnes velmi široké využití v mnoha oborech. V práci jsou zmíněny jen některé konkrétní aplikace, jako je filtrace či biomedicína.

## **Klíčová slova:**

Electrospinning/elektrostatické zvlákňování, Nanospider, nanovlákná, polymery

## **Abstract:**

This work deals mainly with the preparation of nanofibers theory and its problems. It was developed at the Institute of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University in Brno.

The theoretical part deals with the history of the preparation of nanofibers, an explanation of some basic concepts and methods by which nanofibers are formed. Described here are the most important influences on the thickness, shape and deformation of the fibers.

Further it is developed one of mentioned methods called electrospinning. This method uses the conductivity of polymer solutions and spun it from a thin layer on the surface of electrode by high voltage.

The device Nanospider from Elmarco is based on principle of electrospinning. This allows the preparation of nanofibers on an industrial scale.

We used Nanospider for preparations of nanofiber layers from polymer solutions. Polyvinylalcohol, polyamide and polystyrene was used. Several different concentrations of each polymer was prepared to allow comparison of results and verification of mentioned effects. From the resulting layers of nanofibers were selected 11 samples, whose surface was studied using scanning electron microscope. Nanofiber layers prepared by this method are already very widely used in many fields, for example for filtration or in biomedicine.

## **Keywords:**

Electrospinning, Nanospider, nanofibers, polymers

## Obsah

1. Úvod.....	9
2. Historie.....	10
2.1 Nanotechnologie v minulosti.....	10
2.2 Nanotechnologie.....	12
2.3 Nanovlákná a zvlákňování.....	13
3. Nanovlákná .....	15
3.1 Nanorozměry .....	15
3.2 Nanotechnologie.....	15
3.3 Nanovlákná .....	16
3.4 Nanotechnologie v přírodě .....	17
3.5 Materiály pro přípravu nanovláken .....	18
3.6 Metody přípravy nanovláken.....	19
4. Elektrostatické zvlákňování (electrospinning) .....	21
4.1 Electrospinning pomocí kapiláry.....	21
4.2 Nanospider.....	23
4.3 Parametry udávající zvlákňovitost polymerního roztoku .....	24
4.3.1 Electrospinning a electrospraying.....	24
4.3.2 Koráلكová vlákna .....	25
4.3.3 Elektrické napětí .....	26
4.3.4 Vliv koncentrace a viskozity .....	26
4.3.5 Vliv molekulové hmotnosti roztoku polymeru .....	27
4.3.6 Povrchové napětí .....	28
4.3.7 Vzdálenost mezi kapilárou a kolektorem .....	28
5. Aplikace nanovláken .....	29

5.1 Využití nanovláken při filtraci .....	29
5.2 Biomedicínské aplikace .....	30
5.3 Elektrické a optické aplikace .....	31
6. Experimentální část .....	32
6.1 Polyvinylalkohol .....	32
6.1.1 Charakteristika .....	32
6.1.2 Experiment .....	33
6.2 Polyamid 6 .....	36
6.2.1 Charakteristika .....	36
6.2.2 Experiment .....	36
6.3 Polystyren .....	41
6.3.1 Charakteristika .....	41
6.3.2 Experiment .....	41
7. Diskuze .....	48
8. Zdroje informací .....	49
8.1 Citace: .....	49
8.2 Použitá literatura: .....	49
8.3 Zdroje obrázků: .....	50
Přílohy .....	52

# 1. Úvod

V dnešní době mají nanovlákná velmi rozsáhlé využití. Díky svým vlastnostem mají pozitivní vliv na vlastnosti řady materiálů, například zvyšují účinnost filtračních technologií. Stále se objevují nové příležitosti pro nanovláknenné vrstvy a již používané postupy podléhají neustálým vylepšením. Vědci po celém světě zkoumají možnosti úprav dalších a dalších polymerů a hledají optimální podmínky přípravy.

V této práci jsem se zabývala především jednou z modifikací metody electrospinning. Používala jsem přístroj Nanospider, který umožňuje přípravu velkého množství vláken. Vlastnosti nanovláknenné vrstvy ovlivňuje celá řada faktorů, velmi významný vliv má koncentrace polymerního roztoku, ze kterého jsou nanovlákná připravována. Díky této studii jsem dostala příležitost vyzkoušet si práci s tímto přístrojem a přípravu nanovláknenných vrstev z několika různých koncentrací roztoků tří často používaných polymerů.

Hlavním cílem této práce bylo seznámení se s problematikou přípravy nanovláken pomocí electrospinningu. Součástí práce bylo provedení literární rešerše zaměřené na electrospinning a vliv podmínek reakce na tvorbu vláken.

V praktické části byl zkoumán vliv vzdálenosti elektrod a zejména koncentrace polymerů na průběh zvláknění a na morfologii vláken. Pro zvláknění byly zvoleny tři v praxi často používané polymery, konkrétně polyvinylalkohol, polyamid a polystyren.



## 2. Historie

### 2.1 Nanotechnologie v minulosti

Existují technologie, které dnes řadíme podle definic mezi nanotechnologie a přitom byly dříve, některé již velmi dávno, používány zcela běžně. Nikdo ale tehdy pojem nanotechnologie neznal a ani se nezajímal o jejich podstatu.

Mezi „staré“ druhy nanotechnologie řadíme například barvení skla příměsemi. Středověcí skláři do skel přidávaly prášky z kovů a dalších látek. Nejčastěji to byly částičky zlata, stříbra zinku, ale i kadmia, síry a selenu. Některé částičky v prášku by se s jejich velikostí daly nazvat jako nanočástice. Právě ty způsobovaly unikátní barevnost skla. Velmi známé tímto jevem jsou Lykurgovy poháry<sup>1</sup> (viz obr. 1). Tyto poháry, pocházející z doby Římské říše, se vyznačují skutečně neobvyklou barvou. Při odraženém světle<sup>2</sup> mají poháry zelenou barvu. Když se ovšem zdroj světla umístí do poháru, jeho barva je červená. Těchto pohárů se zachovalo jen málo a všechny jsou římské. Svým složením se podobají dnešnímu sklu s přídavkem malého množství zlata a stříbra. Technologie výroby těchto skel není známa. Znovuobjevení barvení skla přidáním malého množství prášku ze zlata se přisuzuje německému skláři Johannu Kunckelovi ze 17. stol.



Obr. 1 – Lykurgovy poháry

---

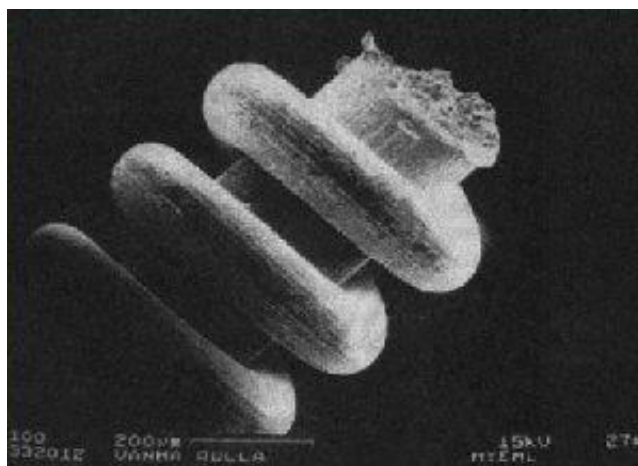
<sup>1</sup> Pocházejí ze 4. stol., Lykargos = mytologický Thrácký král, který byl oslepen, protože se protivil Dionýsovu kultu

<sup>2</sup> např. denní světlo

Dalším příkladem je lesklá glazura keramiky, pocházející z 13.–16. stol., po jejíž analýze se zjistilo, že její lesk je způsoben tenkým kovovým filmem na povrchu (200–500 nm), obsahujícím nanokrystaly stříbra.

Nejpoužívanějším nanomateriálem, který je znám už mnoho století, jsou saze. Saze vznikají nedokonalým spalováním organických látek, které jsou bohaté na uhlík. Průmyslově jsou saze vyráběny už více než 100 let. Jsou to částice amorfního uhlíku veliké 10–500 nm. Používají se jako plnivo při výrobě pneumatik. Vyrábějí se a dodávají odstupňovaně podle rozměrů a ročně se jich vyrobí až 6. mil. tun.

Za zmínku stojí i tzv. nanospirály, které se řadí mezi největší záhady světa. *V roce 1992 prováděli ruští geologové průzkum hornin v pohoří Uralu. Našli přitom spirály mikroskopické velikosti, jejichž vznik nemohl být dodnes objasněn a navíc materiál, z něhož byly vyrobeny, musel být alespoň 100 000 let starý. Samozvaní „ufologové“ považují tyto struktury za rozhodující důkaz toho, že lidé z dřívějších dob byli v kontaktu s mimozemskými bytostmi.* [4]



Obr. 2 - nanospirály

Nanospirály se skládají ze tří možných kovů a to z mědi, wolframu nebo molybdenu. Jsou zvláštní také tím, že jejich povrch je velmi hladký a rovnoměrně tvarovaný. Vzbuzují tak dojem, že jsou uměle vyrobené. Jejich původ nebyl doposud uspokojivě vysvětlen.

## 2.2 Nanotechnologie

Ještě na začátku minulého století nebylo patrné, že by kdy člověk dokázal pracovat s hmotou na molekulární či atomární úrovni. Mnoha vědcům se zdálo zcela nemožné, ve světle názorů Schrödingera nebo Heisenberga, rozpoznat umístění atomů. První jednotlivci, kteří se proti těmto názorům postavili a byli přesvědčeni o možnosti zkonstruování technologií o molekulárních rozměrech, se však objevili již v padesátých letech 20. století a argumentovali především tím, že právě tak to již odpradáвна dělá příroda.

Prvním, kdo tuto teorii podporoval, byl pravděpodobně von Hippel, elektroinženýr z Massachusetts Institute of Technology. Byl to právě on, kdo zavedl pojem „molekulární inženýrství“. Následně fyzik R. Feynman, nositel Nobelovy ceny za fyziku, v roce 1959 svou přednáškou *There is a plenty room at the bottom* [1], upozornil na potenciální možnost vytváření a manipulace s objekty o velmi malých rozměrech odpovídajících velikosti atomů a molekul. Naznačil také, že to bude možné až ve chvíli, kdy budeme schopní sestrojít techniku umožňující manipulaci s „nano“-strukturami a zjišťování jejich vlastností.

Až zhruba dvacet let poté vyšel článek K. E. Drexlera o molekulárním inženýrství, který upozornil na možnost použít proteiny jako základní stavební částici. Tyto teorie rozvedl v mnoha svých dalších pracích. Zároveň také uvedl pozitivní i negativní hlediska molekulární nanotechnologie (= vytváření komplexních struktur na úrovni molekul).

Pro molekulární inženýrství nebo molekulární technologie se vžil název nanotechnologie. Tento termín byl poprvé použit v naprosto jiné technické oblasti v roce 1974. Použil ho Taniguchi, když mluvil o výrobních postupech a měřicích technikách, u nichž je možno dosáhnout přesnosti při výrobě součástí v nanometrech.

Přístroje, o kterých mluvil R. Feynman, byly vyrobeny až v 80. letech. Vznikly mikroskopy, které nám umožnily zkoumat nanostruktury různými způsoby a byly umožněny simulace vlastností nanomateriálů. V dnešní době se věda zaměřuje spíše

na aplikace a následné zlepšení technologie. Probíhají výzkumy, které umožní dokonalé opracování součástí, vytváření otěruvzdorných povlaků, atd.

Teprve se učíme porozumět podstatě zákonů, kterými se řídí veškeré chemické, fyzikální i biologické procesy odehrávající se v nanorozměrech. Vlastnosti takto malých uskupení hmoty jsou jen těžko předvídatelné podle poznatků, které máme z větších těles. Významné změny jsou způsobeny větším účinkem kvantových jevů, které při velikosti „nano“ převyšuje jevy povrchové. V nanomateriálech také dochází k mnohem plynulejším přechodům mezi vlastnostmi. *Jakmile bude možné řídit rozměr a tvar nanostruktur, bude rovněž možné zlepšit materiálové vlastnosti a účinnost zařízení za hranice, ležící mimo naše představy.*[2]

## 2.3 Nanovláknna a zvlákňování

Koncem 19. stol. byla pouze náhodou při pokusech s elektrostatickým předemím vyrobena první nanovláknna. Jako první nanovláknna byla připravena vláknna uhlíková v roce 1889. Další pokusy s nanovláknny byly prováděny i začátkem 20. stol. V letech 1934 až 1944 byli uděleny i první patenty, týkající se elektrických zařízení, která produkují polymerní vláknna za použití elektrostatické síly, jejich autorem byl A. Formhals z USA. *Formhals použil polymerní roztok, konkrétně acetát celulózy a ten uvedl do elektrického pole. Mezi dvěma elektrodami opačné polarity pomocí zvlákňovacích trysek tak poprvé zvláknil polymerní roztok v jemné filameny, které zachytil na uzemněném kolektoru.*[3]

V dalších letech byly tyto objevy rozšiřovány či různě pozměňovány. V roce 1952 se objevil electrospraying, tedy elektrostatické rozprašování. Tuto techniku vynalezli Neubauer a Vonnegut, kteří pomocí vyrobeného přístroje vytvářeli proudy elektrizovaných kapiček, které dosahovaly průměru asi 0,1 mm.

Roku 1955 na Neubauera a Vonneguta navázal Drozin, který studoval rozptyl mnoha kapalin do aerosolů, když je vystavil vysokým elektrickým potenciálům. Podobně jako oni také používal skleněnou trubičku ukončenou kapilárou, ze které vycházel rozptýlený aerosol, jehož kapičky měly velmi malý průměr.

V roce 1966 bylo Simonsem patentováno zařízení na elektrické zvlákňování. Pomocí něj vznikaly netkané textilie, které byly výjimečně lehké a také velmi tenké. *Kladná elektroda byla ponořena přímo do polymerního roztoku a záporná byla připojena ke sběrnému zařízení. Podle Simonse byla vlákna z nízkoviskózních roztoků spíše kratší a jemnější, zatímco vlákna z viskóznějších roztoků byla relativně kontinuální.*[3]

V roce 1971 se podařilo Baumgartenovi sestavit zařízení, které bylo schopno elektrostaticky zvláknit vlákna z akrylu, dosahujících průměrů mezi 0,05 a 1,1 mikrony. *Zvlákňovaná kapka konstantní velikosti, která byla regulována rychlostí podávání infúzním čerpadlem, visela z nerezové kapiláry. Ke kapilární trubičce byl připojen vysokonapěťový stejnosměrný (DC) proud a na uzemněné kovové stěně byla snímána vlákna.*[3]

Začátkem 90. let byl oživen zájem o technologii elektrostatického zvlákňování díky Renekerovi a Chunovi, kteří zvláknilí velké množství roztoků polymerů. Obdobnou práci, ovšem s polymerními taveninami, uskutečnili Larrondo a Manley.

Technologie umožňující spřádání nanovláken jako netkané textilie byla vyvinuta v ČR na Technické univerzitě v Liberci vědeckým týmem pod vedením prof. Oldřicha Jirsáka.<sup>3</sup>

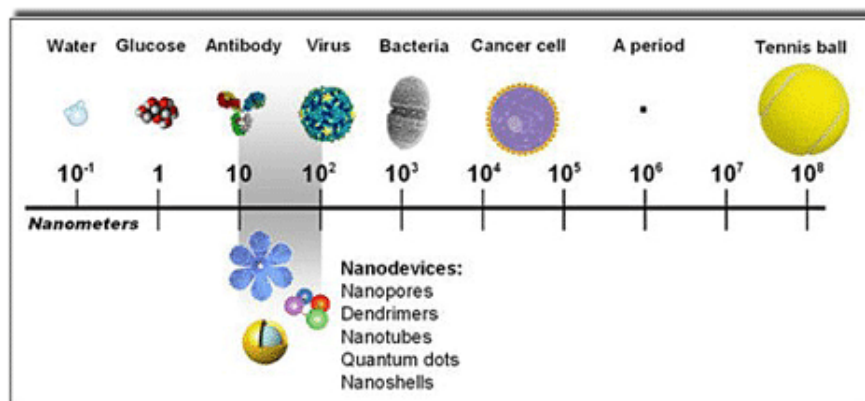
---

<sup>3</sup> V rámci soutěže Česká hlava získal Cenu invence, a to právě za tento přístroj.

## 3. Nanovlákna

### 3.1 Nanorozměry

Svět nanorozměrů je velmi malý. Pro přiblížení se dá použít poměr velikosti fotbalového míče vůči velikosti planety Země. Přibližně stejný poměr velikostí je pak mezi strukturou o rozměru 100 nm a fotbalovým míčem. Je nutno podotknout, že všechny materiály a systémy mají základ v nepatrných velikostech. Například molekula vody má průměr okolo 1 nm (obr. 3), uhlíková nanotrubička s jednou stěnou cca 1,2 nm, v rozměrech nanometrů se pohybují i kvantové tečky, některá bio-molekulární zařízení, molekuly DNA a dokonce nejmenší tranzistory, které jsou veliké jen asi 20 nm.



Obr. 3 – srovnání velikostí od makra k nano

### 3.2 Nanotechnologie

Nanotechnologie je poměrně obsáhlá oblast, zahrnující velké množství vědních oborů jako např. chemie, fyzika, biologie, inženýrství, elektronika, a další. K řešení problémů tedy vyžaduje interdisciplinární přístup.

Pojem „nanotechnologie“ se dá definovat mnoha způsoby a u různých autorů se tedy velmi často liší. Samotný termín **nanotechnologie** byl poprvé použit při popisování výrobní technologie a měřicí techniky, u níž je možné dosáhnout přesnosti rozměru

nanometrů. Bylo to v roce 1974. Dnešní pojetí tohoto termínu je širší. Uvedu tu pouze dvě pravděpodobně nejoblíbenější definice.

První z nich je používána v americkém programu „Národní nanotechnologická iniciativa (NNI)“ a zazněla poprvé v březnu 2004.

*Nanotechnologie je výzkum a technologický vývoj na atomové, molekulární nebo makromolekulární úrovni, v rozměrové škále přibližně 1-100 nm. Je to též vytváření a používání struktur, zařízení a systémů, které mají v důsledku svých malých a intermediárních rozměrů nové vlastnosti a funkce. Je to rovněž dovednost manipulovat s objekty na atomové úrovni.[5]*

Druhá z nich se skládá z dvou definic, které byly zformulovány v rámci zpracování studie „The Nanotechnology Study“ v britské The Royal Society v roce 2003:

*Nanověda je studium hmoty na atomové a molekulární úrovni (obvykle od 0,1 do 100 nm), kde se vlastnosti výrazně liší od vlastností při větších rozměrech.*

*Nanotechnologie je aplikací těchto znalostí při vytváření užitečných materiálů, struktur a zařízení.[6]*

V nanostrukturách, ze kterých vznikají nanomateriály se tak mohou projevat i kvantové jevy. Zároveň jsou ale natolik rozměrné, že aplikace zákonů kvantové mechaniky bychom se tu pokoušeli dosáhnout zcela bezúčelně. Dnes není prozatím zcela v našich silách pochopit chování a vlastnosti na rozdíl od izolovaných atomů. Zároveň se snažíme nalézt i praktické způsoby využití nových a mimořádných vlastností nanomateriálů, nanosystémů a nanozařízení, a následně se je snažíme spojovat a vytvářet objekty větších formátů.

### **3.3 Nanovlákná**

Definice nanovláken, tak jako definice nanotechnologií, jsou u různých autorů odlišné. Samotná definice nanovláken mohla vzniknout až po roce 1959, kdy byl zaveden pojem nanotechnologie. Nejjednodušší definice za nanovlákná považuje ta vlákna, jejichž

průměr je menší než 1000 nm. Pro taková vlákna je příhodnější název podmikronová vlákna. Pak vlákna s průměrem pod 100 nm můžeme považovat za nanovlákna, přesto je však pesimisté označují jako submikronová vlákna. Nejmenšími skutečnými nanovláknými pak můžeme nazvat jednotlivé makromolekuly, kterých se do průřezu nanovláken vejde až 10 000. Nanovlákna jsou zhruba tisíckrát tenčí než vlas člověka. Nanovlákna nejednoduše pozorovat ani optickým mikroskopem, jejich průměr je totiž ještě menší, než vlnová délka světla.

Nanovlákna mají mnoho různých charakteristik. Hlavními z nich jsou malý průměr a také poměr povrchu k jejich objemu. První z charakteristik je pouze geometricky zajímavá, ale co se poměru týče, jeho důsledky nelze jen tak pominout. Díky němu získávají nanovlákna silnou ohebnost, což znamená, že se při ohnutí nelámou. Zároveň, díky většímu prostoru, kde dochází ke kontaktu s okolním prostředím, jsou velmi aktivní a tedy vhodná ke katalytickým účelům. Na povrchu vzniká mnoho stavů, které pak vytvářejí povrchový náboj nanovláken a z něj pak vznikají elektrostatické interakce, mezi vlákny a jejich okolím.

### **3.4 Nanotechnologie v přírodě**

Existuje řada biologických materiálů, které lze považovat za nanočástice. Například bakterie se pohybují velice blízko těmto velikostem, měří okolo 1–10  $\mu\text{m}$ . Mezi větší nanočástice se mohou řadit viry se svými 10 až 200 nm. Další nanočástice jsou například bílkoviny, aminokyseliny a z nich se skládající proteiny. Aminokyseliny se v proteinech vážou peptidickými vazbami za sebe a vznikají tak dlouhé řetězce polypeptidů, které někdy obsahují až tisíce aminokyselin, odpovídají tak tzv. nanodrátkům. Ty jsou stáčené a ohýbány tak, aby se stiskly do objemu odpovídajícího polypeptidové nanočástici o průměru 4 – 50 nm.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> Bílkovina je tedy nanočásticí, která se skládá ze stlačeného nanodrátku.



Podobně jako bílkoviny, i DNA se skládá ze dvou nanodrátků stočených do dvoušroubovice o průměru asi 2 nm a smotaných tak, aby se vešly do chromozomu o velikosti asi 6  $\mu\text{m}$  na délku a 1,4  $\mu\text{m}$  na šířku.

*Příroda buduje svoje struktury a systémy hierarchicky. Hierarchické struktury mají velkou účinnost a rovněž je možné vytvářet struktury různých vlastností změnou stupně interakce na rozhraní mezi různými úrovněmi hierarchie.[2]*

Jako příklad dobře představitelný a popsitelný můžeme uvést lidskou šlachu. Díky ní je sval přichycen ke kosti. Základním stavebním kamenem šlachy je seskupení aminokyselin, které jsou velké asi 0,6 nm. Z nich je tvořen kolagen, což je protein želatinovitého vzhledu (1 nm). Ten je stáčen do trojitě šroubovice o velikosti 2 nm. Následuje několik nanostruktur podobných vláknům a to jsou mikrofibrila (3,5 nm), subfibrila (10–20 nm) a fibrila (50–500 nm). Vlákna se pak spojují ve svazek vláken fascikulus (50–300  $\mu\text{m}$ ). Ze svazků už pak vznikají samotné šlachy o velikosti 10–50 cm, které jsou od škůly nanorozměrů velmi vzdálené.

### **3.5 Materiály pro přípravu nanovláken**

Nanovlákná nemusí být vždy vyrobena z polymerních roztoků a tavenin, i když výroba polymerových nanovláken je bezpochyby nejčastější. Mohou vznikat i nanovlákná skelná, uhlíková, keramická a kovová. Surovinami pro nanovlákná mohou být také plyny, všechny typy kondenzovaných látek, kapaliny, roztoky, iontové látky či gely.

Podle toho, co již o přípravě nanovláken a jejich vlastnostech víme, se dají hodnotit a porovnávat výsledky různých technologií jejich přípravy. Mezi nejčastěji připravovaná nanovlákná patří ta z polymerních roztoků. Polymery jsou však většinou rozpustné v toxických a zdraví škodlivých rozpouštědlech, výjimkou je polyvinylalkohol (PVA). Proto je vždy výhodnější, za předpokladu, že je to možné, použít taveninu polymeru, především PP a PE a dalších určených ke speciálnímu využití. Nevýhodou taveniny je však její vysoká viskozita, proto z tavenin vznikají o něco větší vlákna, nemají tak jemnou strukturu, jako vlákna z polymerních roztoků. Další možností je použití vodných

roztoků, kde je ovšem potřeba zařadit proces síťování. Při něm se omezí rozpustnost vláken, která by jinak nemohla existovat ve vlhkém prostředí. Proto jsou pro přípravu nanovláken stále upřednostňovány toxičtější roztoky polymerů v organických rozpouštědlech a při práci je důrazně dbáno na potřebné ochranné prostředky. Mimo syntetických polymerů jsou pro zvlákňování vhodné i biopolymery, jako např. proteiny, DNA nebo bílkoviny.

Dále je výhodné orientovat se na polymery, u kterých se vyskytují nějaké speciální vlastnosti – elektrické, luminiscenční, apod. – důležité pro výrobu tzv. inteligentních textilií.

Nanomateriály lze připravit i jinak, než elektrostatickým zvlákňováním. Například pro výrobu nanovlákných rovin je produktivnější využití rozfukování polymerů.

Zároveň je třeba se věnovat výrobě monofilamentních vláken, která umožňují, na rozdíl od nanovlákných vrstev, studovat jejich vlastnosti a rozšířit spektrum jejich aplikace v nových tkaninách. Stále zůstávají některé teoretické otázky, které by mohly pomoci s odstraněním některých technologických potíží. Rozvinutost technologie nanovláken již stihla přinést mnoho skvělých výsledků pro četné aplikace. Asi nejvýznamnější jsou uhlíková vlákna ve struktuře fullerenových trubiček, jimž je věnována mimořádná pozornost.

### 3.6 Metody přípravy nanovláken

Existuje hned několik postupů, jak lze vyrobit nanovlákná.

Jedním z nich je **dloužení** (drawing). Jedná se o tažení z kapek polymeru. Podobá se procesu zvlákňování za sucha, který se používá ve vláknařském průmyslu. Může produkovat dlouhá samostatná vlákna. Je tedy možné zkoumat nové vlastnosti nanovláken.

Dalším je **podložková syntéza** (template synthesis), jež používá membránu s drobnými nanorozměrnými póry, pomocí nichž se tvoří nanovlákná nebo nanotrubičky z velké

škály rozdílných materiálů., např. kovů polovodičů, elektricky vodivých polymerů, a uhlíku. Touto metodou však nemohou vznikat samostatná nanovlákná.

**Fázová separace** (phase separation) je metoda, při které se využívá citlivosti polymerního roztoku na změnu teploty, pH, složení, atd. Dochází k rozpouštění, želatinaci, extrakci za použití různých rozpouštědel, mrazení a sušení. Z pevného polymeru se tedy postupně stává pórovitá pěna. Celý proces tedy zahrnuje několik fázových změn. Fázová separace je velmi časově náročná.

**Samo-organizování** (self assembly) je také dlouhý proces, při němž se prvotní složky samy organizují do požadovaných forem a tvarů s různými funkcemi.

Mezi produktivní způsoby výroby nanovláken řadíme **rozfukování z taveniny** (melt blown), které lze upravit tím způsobem, že vznikají dvojí vlákna s různými průměry – nanovlákná a mikrovlákna. Mohou tak vznikat vrstvy z vláken s vlastnostmi inteligentních materiálů.

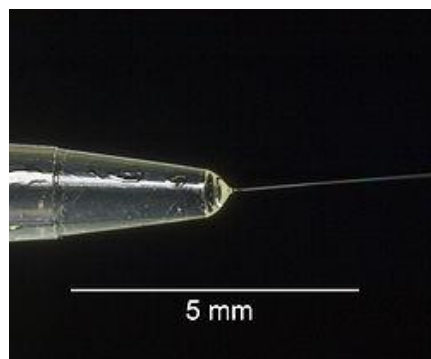
V mé práci jsem se zabývala především metodou, zvanou **elektrostatické zvláknování** (electrospinning). Vzniklé nanovláknenné vrstvy se řadí mezi netkané textilie. Spolu s rozfukováním, jsou to jediné dva způsoby výroby, které se používají při průmyslové výrobě velkého množství vláken z rozličných polymerů.

## 4. Elektrostatické zvlákňování (electrospinning)

Tato metoda pochází z konce 70. let minulého století. Při elektrostatickém zvlákňování se využívá vodivosti polymerních roztoků a tavenin a jejich formování působením elektrostatického pole. Vzniklá vlákna jsou za působení elektrostatického pole deponována na podložku. Tou bývá nejčastěji textilní materiál, který se pohybuje po povrchu zeměné elektrody.

### 4.1 Electrospinning pomocí kapiláry

Zvlákňování probíhá mezi dvěma elektrodami. První z nich má podobu kapiláry, na kterou je přivedeno vysoké napětí. Vnitřkem této kapiláry je vytlačován roztok polymeru, který je tak v přímém kontaktu s elektrodou. Na špičce kapiláry vzniká tzv. Taylorův kužel<sup>5</sup>. Aby byl udržen jeho kuželovitý tvar, musí rychlost, s jakou je kapalina od kapiláry odtahována odpovídat rychlosti, s jakou je kapalina vháněna do kapiláry. Proud polymeru od napájené k zemní elektrodě však může pokračovat i tehdy, dojde-li ke zhroucení kužele. Cestou k uzemněné elektrodě se odpařuje rozpouštědlo a tvoří se nabitá submikronová vlákna, která se následně usazují na povrchu materiálu umístěného před zeměnou elektrodou.

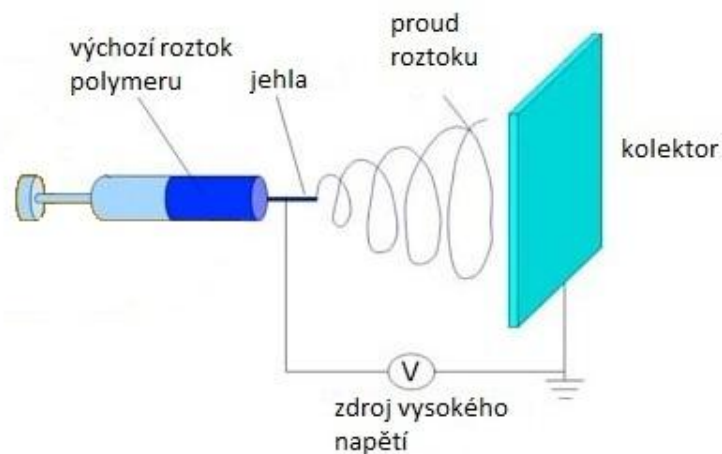


Obr. 4 – Taylorův kužel na kapiláře

<sup>5</sup> Taylor stanovil, že v elektrickém poli se rovnovážný stav kapky deformuje do kónického tvaru, ze kterého se potom v důsledku zvyšování elektrického napětí a snižování povrchového napětí roztoku, tvoří proud roztoku polymeru.

Pomocí electrospinningu lze zpracovat v podstatě všechny rozpustné, nebo tavitelné polymery. Pro tvorbu vláken je lepší spíše menší viskozita taveniny. Díky tomu, že mají všechna vlákna v elektrickém poli stejný náboj, mají tendenci se vrstvit na místo s co nejmenším množstvím vlákenné hmoty. Tím je zajištěna poměrně vysoká plošná rovnoměrnost. Průměr vznikajících vláken je pak ovlivněn mnoha faktory. Je to například vzdálenost elektrod, již zmíněná koncentrace, viskozita a povrchové napětí materiálu nebo ochlazení vláken taveniny před tím, než dopadnou na podložku.

V různých výzkumných střediscích, zabývajících se elektrostatickým zvlákňováním, se používají i různé roztoky polymerů a také různá výrobní zařízení, třeba jen s minimálními odlišnostmi.



Obr. 5 – schéma electrospinningu z kapiláry

V některých případech je kapilára umístěna svisle a polymerní roztok z ní postupně vytéká vlivem gravitace. Vlákna získaná z kapiček vytvářejících se na konci kapiláry se usazují na kolektoru. Jindy může být kapilára nakloněna do definovaného úhlu z důvodu kontroly toku. Další variantou je horizontální umístění kapiláry. Pro vytlačování polymeru z horizontální kapiláry je pak potřeba použít čerpadlo. To je možné použít pro rychlejší průběh i u vertikálního podávání. Elektroda je vložena buď přímo do roztoku, nebo je umístěna na špičce kapiláry.

Reneken a Rangpukan poprvé vyzkoušeli elektrostatické zvlákňování roztaveného polymeru ve vakuu. Využití vakua přináší mnohé výhody ve srovnání se zvlákňováním v prostředí s přístupem ke vzduchu. Může tak být použita vyšší elektrická intenzita s mnohem větším vzdálenostním rozsahem a také vyšší teplota.

## 4.2 Nanospider

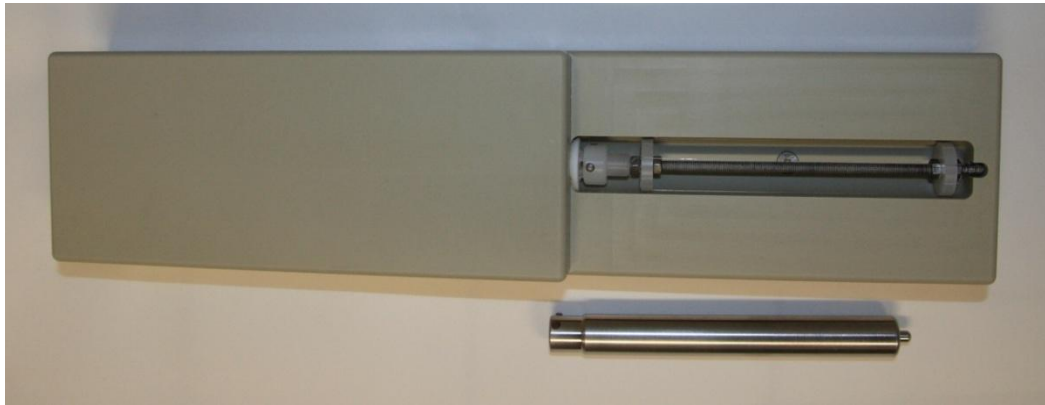
Nanospider je zařízení využívající princip electrospinningu. Použila jsem jej v praktické části práce pro přípravu nanovláken. Tento způsob přípravy nanovláknenných vrstev byl vyvinut na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci. Využívá se zde poměrně důležitého poznatku ohledně Taylorova kuželu. Zjistilo se, že nemusí vznikat jen z kapiláry nebo trysky, ale stačí mít velmi tenkou vrstvu polymerního roztoku, na které může vzniknout i několik Taylorových kuželů současně. Produktivita tohoto postupu zvláknování je proto výrazně vyšší, než jakou je možno dosáhnout u dříve zmíněných metod.



Obr. 6 – přístroj Nanospider

Jak již bylo vysvětleno, vlákna se formují v závislosti na elektrostatickém poli z tenké vrstvy polymerního roztoku. Tuto tenkou vrstvu můžeme získat dvěma způsoby, které se liší stavbou elektrody. Elektroda je umístěna ve vaničce obsahující zvláknovaný roztok. Jde o elektrodu válcovou, nebo drátovou (viz obr. 6). Stejně jako v případě zvláknování z kapiláry se vzniklá vlákna shromažďují na kolektoru, což je materiál,

kterým je překryta zemněná elektroda. Vzniká tak vrstva nanovláken ve formě netkané textilie.



Obr. 7 – nahoře – drátová elektroda; dole – válcová elektroda

Průměr vzniklých vláken je udáván v rozsahu 100–300 nm a plošná hmotnost připravených vrstev z nanovláken se pohybuje mezi 0,1 a 5 g.m<sup>-2</sup>. V současnosti se zkoumá vliv jednotlivých parametrů na uvedené hodnoty kvality vzniklé netkané textilie, tedy průměr vláken, plošná hmotnost a také velikost a výskyt defektů ve struktuře textilie. Existují zařízení, upravená tak, aby bylo možno vytvářet jednotlivá vlákna nebo jednoose orientované vláknové svazky.

### 4.3 Parametry udávající zvláknitelnost polymerního roztoku

*Schopnost polymeru formovat se do vláken je označována jako zvláknitelnost a ve skutečnosti je to soubor vlastností tuto schopnost ovlivňující.[3]*

Vlákna nemusí vždy dosáhnout dokonale kulatého průřezu. Jejich tvar bývá velice různorodý a to v průřezu i ve velikosti, časté je i větvení vláken.

#### 4.3.1 Electrospinning a electrospraying

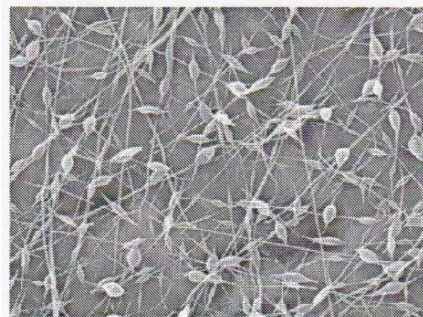
Povrch kapky kapaliny, která visí z kapiláry, má v elektrickém poli tvar kužele (pozn. již popsaný Taylorův kužel). Tato deformace je způsobena vyrovnáním síly přitahující kapku směrem ke kolektoru a povrchového napětí kapaliny. Po dosažení kritického

napětí, které překoná povrchové napětí, ze špičky Taylorova kuželu začne vycházet stabilní proud kapaliny.

Pokud zvláknujeme jednoduché roztoky s malou viskozitou, je možné, že místo dlouhých vláken začnou na kolektor ve větším množství odlétat jen malé nabitě kapičky. Tomuto případu se říká elektrostatické rozprašování neboli electrospinning. Bylo potvrzeno, že kapičky, vznikající přes stadium Taylorova kužele, dosahují nejmenší průměrné velikosti kapiček. Pro vznik vláken je nutné mít roztok s vyšší viskozitou, který se po cestě ke kolektoru větví na tenké sloupce. Uvnitř vláken působí vnitřní tlak, který způsobují nabitě částice a nutí je, aby se podélně natahovaly na materiál, umístěný na kolektoru.

### 4.3.2 Korálková vlákna

Další zvláštností při formování vláken u electrospinningu jsou občas vznikající tzv. korálkové defekty (obr. 8). Formace korálků na elektrostatických vláknech souvisí s nestabilitou proudu roztoku polymeru. Když je elektrostatické napětí vysoké, proud vláken je stabilně udržován. Při nízkém napětí vznikají z polymeru kapičky. Znamená to tedy také, že průměr korálků a mezery mezi nimi se odvíjejí od průměru vlákna. Na tenčích vláknech vznikají malé korálky s krátkými vzdálenostmi mezi nimi.



Obr. 8 – korálkové defekty

Hlavními faktory pro tvorbu korálků jsou viskozita, hustota náboje roztoku a povrchové napětí roztoku. Při vysoké viskozitě se korálkové defekty nevyskytují. Stejně tak při



vysoké hustotě náboje, který zároveň způsobuje vznik tenčích vláken. Povrchové napětí roztoků musí být sníženo, aby korálky vůbec nevznikaly.

### **4.3.3 Elektrické napětí**

Tato veličina má velký vliv na průměr vláken, případně na velikost oddělovaných kapiček a transport proudu vláken ke kolektoru.

Zvýšení elektrického napětí s sebou přináší nárůst množství kapaliny vycházející z elektrody a u electro sprayingu zvýšení frekvence vzniku kapiček. Napětí výrazně ovlivňuje tvar vznikající kapičky na špičce kapiláry. Při nízkém napětí vzniká Taylorův kužel, který se postupně zužuje od kapiláry a ze spodní části této konické kapky vzniká proud vláken nebo kapičky. Vlákna, vznikající z Taylorova kužele, jsou válcové morfologie a vyskytuje se na nich jen velmi málo korálkových defektů. Zvýší-li se napětí, objem kapky visící z kapiláry se zmenší a spolu s objemem zaniká i její kónický tvar. Proud tak vzniká přímo z povrchu kapaliny nacházející se na špičce kapiláry. Morfologie vláken je sice stále válcová, avšak ve vlákenné vrstvě lze nalézt podstatně vyšší počet korálkových defektů. Další zvyšování napětí způsobí úplný zánik kapičky na špičce kapiláry a vznikající proud tak přímo navazuje na kapalinu v kapiláře. U vláken se vyskytuje velké množství korálkových defektů.

Je nutné si uvědomit, že vlákna vznikají z toho důvodu, že v elektrickém poli umožňují uzavření elektrického obvodu mezi elektrodou a uzemněným cílem cesty vláken. Tento proud nabitých vláken, nebo kapiček, je jediným mechanismem transportu náboje. Dá se tedy říci, že vyšší napětí způsobuje větší objem kapaliny proudící mezi elektrodami a tím pádem i větší průměr vzniklých vláken.

### **4.3.4 Vliv koncentrace a viskozity**

Koncentrace roztoku polymeru má velký vliv na velikost výchozích vláken, stejně tak značný vliv má i viskozita. Viskozita spolu s povrchovým napětím slouží k určení

ideálního rozmezí vhodných koncentrací polymeru v rozpouštědle. Koncentrace a viskozita jsou na sobě vzájemně závislé, při zvýšení koncentrace se zvýší i viskozita.

Vliv viskozity se vztahuje zejména na průměr vláken, iniciační tvar kapičky a trajektorii vzniklého vlákenného proudu. Za nízké viskozity přejímá rozhodující význam nad morfologií vlákna povrchové napětí, pod jistou koncentrací už místo vláken vznikají kapky, probíhá elektrostatické rozprašování. Zvyšování koncentrace má za následek postupné zvyšování průměru vláken, zatímco rychlost ukládání polymeru se snižuje. Mění se i tvar vláken a zvětšují se velikosti mezivláknenných pórů. Vysoká koncentrace a viskozita roztoku rovněž ovlivňují vznik koráلكových defektů. Se vzrůstající koncentrací dochází ke změně tvaru koráلكů z kulovitého na vřetenovitý. U polymerů s nízkou molekulární hmotností se začínou vlákna s tvarovou deformací vytvářet při vyšší koncentraci, než při jaké se plochá vlákna objeví u roztoků s vysokou molekulární hmotností polymeru. Spojení a svazky vláken značí, že vlákna při dopadu na kolektor stále obsahovala značné množství rozpouštědla. Při vyšších koncentracích je svazků a spojů málo, jelikož vlákna jsou při nárazu na sběrnou stěnu suchá.

Zvýšení koncentrace a spolu s ní i zvýšení viskozity nad jistou hranici, znemožní zpracování roztoku polymeru, neboť nelze ovládat a udržet proud velmi soudržného viskózního roztoku.

#### **4.3.5 Vliv molekulové hmotnosti roztoku polymeru**

Průměr vláken závisí na molekulové hmotnosti a koncentraci polymerního roztoku. Za nízké molekulové hmotnosti nebo koncentrace mají vzniklá vlákna v průřezu kruhový tvar a poměrně malý průměr. Zároveň se u nich objevují i koráلكové defekty. Plochá vlákna se objevují u polymerních roztoků s vysokou koncentrací nebo molekulovou hmotností. Jejich průměr sahá spíše k 1  $\mu\text{m}$ . Se zvyšující se molekulovou hmotností klesá rychlost vypařování rozpouštědla z roztoku. Vlákna obsahující větší množství rozpouštědla ve chvíli, kdy dorazí ke kolektoru, jsou nárazem na něj zploštěna.

### **4.3.6 Povrchové napětí**

Doshi a Reneker dokázali, že snížením povrchového napětí nebo jeho úplnou redukcí, lze z roztoku získat vlákna bez koráلكových defektů. Povrchové napětí je ovlivněno především přidaným rozpouštědlem, každé rozpouštědlo jej ovlivní jiným způsobem. V některých případech je pro electrospinnig vhodnější vyšší povrchové napětí.

### **4.3.7 Vzdálenost mezi kapilárou a kolektorem**

Podle doposud uvedených informací lze vcelku logicky odvodit, že se zvyšující se vzdáleností elektrod dosahují vlákna nižších průměrů. Čím delší je totiž cesta ke kolektoru, tím déle vlákna podléhají dloužení. Koráلكové defekty se objevují méně často.

## 5. Aplikace nanovláken

Vlákna jsou běžně využívána k výrobě oděvnických i technických textilií (lana, plachty...). Nejdřív existovala jen přírodní vlákna, jako jsou vlna, bavlna, len nebo třeba přírodní hedvábí. Průměr a délka těchto vláken závisí na přírodních procesech při jejich vzniku a člověk je přímo neovlivňoval. Předmětem zájmu se morfologie vláken stala až ve 20. stol. kdy se začala vyrábět syntetická polymerová vlákna. Díky novým technologiím se dařilo průměr vláken neustále snižovat. Byla to sice dlouhá cesta, ale přes mikrovlákná, submikronová vlákna jsme se dostali až k nanovláknům s jejich zvláštními povrchovými vlastnostmi. Z přírodních vláken se vláknům submikronovým blíží pouze přírodní hedvábí a vlákna pavučin<sup>6</sup>. Po objevu syntetických submikronových vláken a nanovláken ve 20. stol. a po započítání výroby po roce 1985, se dnes nanovlákná vyrábí v poměrně velkém množství a začínají být aplikována v textilní výrobě, elektrotechnice, energetice, medicíně, vojenství a řadě dalších odvětví výroby.

### 5.1 Využití nanovláken při filtraci

Materiály, k jejichž výrobě nanovlákná slouží, jsou velmi jemné struktury, kterými snadno pronikají molekuly kyslíku nebo dusíku, ale nepropustí viry, bakterie nebo například cigaretový kouř.

Snižování průměru nanovláken a zvyšování tloušťky vrstvy zvyšuje účinnost filtrace, současně se ale zhoršuje propustnost. Filtry z nanovláken velmi snadno zachycují malé částičky pod 0,5  $\mu\text{m}$ . Pro zlepšení účinnosti filtru stačí tenká nanovláknenná vrstva. Způsobuje to jejich velký povrch s vysokou povrchovou přitažlivostí. Tímto způsobem je filtrace mnohem efektivnější a byla zvýšena životnost filtrů používaných ve vzduchových filtrech, nebo například v lapačích prachu v kabinách aut.

---

<sup>6</sup> jimiž byl inspirován název výše zmíněného přístroje – NanoSpideru (spider = pavouk)

V závislosti na polymeru, z něhož byla vlákna připravena, mohou vlákna rozptýlit nebo udržet přijatý elektrostatický náboj. Vrstvám elektricky nabitých vláken se říká elektrety. Elektrostatický náboj na vláknech výrazně zlepšuje filtrační účinky.

## 5.2 Biomedicínské aplikace

V lékařství jsou nanovlákna využívána v mnoha oblastech. Za zmínku stojí především protetika, podložky pro růst tkání, obvazové materiály, antiadhezní membrány a systémy cíleného transportu léčiv v organismu. K biomedicínským aplikacím se řadí také výroba ochranných oděvů, roušek, respirátorů a kosmetiky.

Z konkrétních protetických aplikací lze uvést náhrady krevních cév a jiných měkkých tkání. Pro náhrady tvrdých tkání se na náhradu pouze nanese tenká vrstva z nanovláken, která zde funguje jako předěl mezi umělou částí těla a hostitelskou tkání. Tím se snižuje riziko odmítnutí implantátu organismem.

U regenerace tkání je hlavní výhodou vrstev nanovláken jejich malá velikost. Aby se totiž mohly tělní buňky co nejjednodušeji usadit, je nutné vhodně umístit strukturu vláken s průměry menšími, než jsou průměry buněk. Buňky se pak kolem vláken seskupují a organizují, vlákenná vrstva funguje jako podložka, na které mohou buňky růst. *Na MIT<sup>7</sup> vědci vyvinuli nový biomateriál podporující růst nervových buněk. Tato konstrukce peptidického základu, na kterém rostou neurony do vláken pro vzájemnou komunikaci a založení funkčních synapsí (místa spojení dvou neuronů), mohou být dlouho hledaným ideálním médiem pro růst náhradních nervových buněk pro oběti poranění míchy a dalších forem nervového poškození.*[3] Výhodou peptidů je to, že nemají žádné negativní účinky na imunitu ani nevyvolávají v organismu záněty. Proto by je bylo možné využít v mnoha oblastech, např. pro růst kůže, jater nebo chrupavek.

Nanovlákna lze využít i jako náhradu obvazových materiálů při ošetření popálenin kůže či jiných zranění. Lze je pomocí elektrického pole nastříkat přímo na zranění, kde

---

<sup>7</sup> = Massachusetts Institute of Technology

urychlí hojení rány a zároveň zamezí tvorbě jizvové tkáně. Jak již bylo řečeno, nepropouští bakterie. Lze z nich vyrobit i tzv. samodezinfekční, antibakteriální, resp. baktericidní materiál.

U ochranných oděvů se už dlouho hledá materiál, který zajistí dostatečnou propustnost vody a nebude mít příliš velkou hmotnost, ale zároveň ochrání osobu v obleku před škodlivými látkami. Nanovláknenné oděvy tyto podmínky splňují a také eliminují činitele chemického poškození ve formě aerosolu.

### **5.3 Elektrické a optické aplikace**

Elektrody ve formě porézních nanovláknenných membrán by mohly díky svému velkému povrchu umožnit vznik výkonnějších baterií. Se zvyšujícím se povrchem totiž zároveň roste i množství elektrochemických reakcí v bateriích.

Nanovláknena byla dále využita při vývoji optické clony. Prostoupením nanovláknenné vrstvy, silné jen několik desítek mikrometrů, kapalnými krystaly vznikne clona, kterou lze v elektrickém poli přepínat. V jednom ze stavů je vůči dopadajícímu světlu průhledná, přepnutím se může změnit na zcela neprůhlednou. *Vláknenná velikost určuje citlivosti rozdílů indexu lomu mezi materiálem kapalných krystalů a vláken s následkem toho řídí propustnost zařízení, a proto jsou nanorozměrná polymerní vlákna nezbytná v tomto druhu zařízení.*[3]

## 6. Experimentální část

Všechny experimenty byly prováděny v laboratořích na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity. V jedné z laboratoří je nainstalován přístroj Nanospider, který byl využíván pro přípravu nanovlákných vrstev. Veškeré experimenty byly prováděny za běžných laboratorních podmínek, tedy při laboratorní teplotě a atmosférickém tlaku. Nanovlákn byla nanášena na papír. Posuv papíru před zemnicí elektrodou je v případě námi používaného Nanospideru řešen pomocí externího zařízení, které udržuje nastavenou rychlost posuvu 20 mm za minutu odvíjením ze zásobní role 300 m x 80 cm. Po průchodu Nanospiderem je papír navíjen na druhou roli.

Nejdříve jsme vždy připravili roztoky polymerů a to konkrétně roztoky polyvinylalkoholu ve vodě, polyamidu 6 ve směsi kyseliny octové a mravenčí 2:1 a polystyrenu v N,N-dimethylformamidu. Ty jsme nalili do vaničky a vložili válcovou nebo drátovou elektrodu. Vaničku jsme vložili do Nanospideru a přístroj uzavřeli. Po spuštění přístroje se začala elektroda ve vaničce pomalu otáčet a tímto způsobem vznikala, na povrchu elektrody tenká vrstva roztoku. Následovalo postupné zvyšování elektrického napětí až do chvíle, kdy byla tvorba vláken optimální. Šest vybraných vzorků bylo vloženo pod elektronový mikroskop a byly pořízeny tři snímky každého vzorku při různých přiblíženích.

### 6.1 Polyvinylalkohol

#### 6.1.1 Charakteristika

Připravuje se alkalickou hydrolýzou polyvinylacetátu ve vodě nebo nějakém alkoholu. Dále musí být roztok reesterizován v methanolu, tedy zbaven acetylové skupiny. V roztoku žádané jsou jen hydroxylové skupiny. PVA musí obsahovat mnoho –OH

skupin, které způsobují jeho rozpustnost ve vodě. Roztoky PVA jsou především používány jako ochranné koloidy.

### **6.1.2 Experiment**

K dispozici jsme měly 16 % roztok polyvinylalkoholu (PVA) ve vodě. Dále jsme z něj vytvořili naředěním pitnou vodou roztoky s koncentrací 14 %, 12 % a 10 %. Roztok polymeru jsme nalili do vaničky z polypropylenu a poté jsme do ní umístili válcovou elektrodu, která tak byla v přímém kontaktu s roztokem. Vzdálenost elektrod při zvlákňování byla 110 mm. U většiny roztoků jsme zakryli oba konce válcové elektrody, aby vlákna vznikala jen v prostřední části a lépe se chytala na papír.

#### **16%**

16% roztok PVA ve vodě nebylo nutné připravovat, tato koncentrace je dodávána výrobcem. Vlákna se dobře tvořila při napětí 53 kV. Po zvýšení napětí na 58 kV se již vláken tvořilo příliš mnoho a ihned se shlukovala do chuchvalců visících z papíru. Způsobila to vysoká koncentrace roztoku. Podařilo se vybrat vhodnou část vzorku pro získání několika snímků určených ke srovnání (obr. 11, 12, 15).

#### **14%**

40,2 g PVA + 6,2 g H<sub>2</sub>O

Při napětí 59,6 kV se po chvíli začaly vytvářet chuchvalce. Proto jsme napětí snížili na 57,9 kV. Za těchto podmínek se vlákna rovnoměrně přichycovala na povrch papíru.

#### **12%**

40 g PVA + 14,5 g H<sub>2</sub>O

Výraznější tvorba vláken se objevila až při 65,5 kV. Takto vysoké napětí způsobilo výboj mezi elektrodami. Snížili jsme jej tedy na 57 kV. V průběhu pokusu vzniklo jen málo vláken. Část vzorku jsme vyřízli a nasníмали v elektronovém mikroskopu (obr. 9, 12, 13).

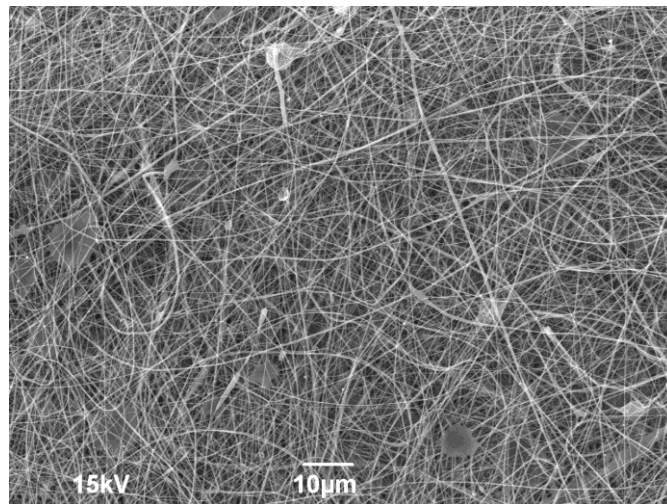


## **10%**

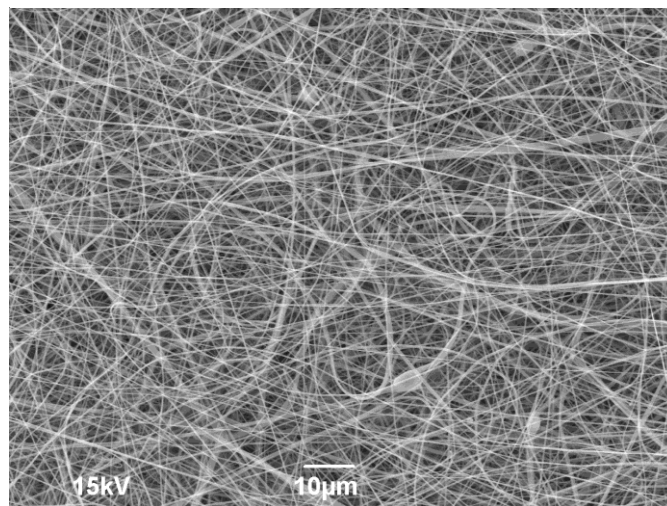
20 g PVA + 13,25 g H<sub>2</sub>O

První vláknový proud vznikl až při 63 kV. Uvnitř Nanospideru se vytvořilo jen pár vláken, která létala mimo kolektor a nechytala se na něj.

Na obrázcích, pořízených elektronovým mikroskopem, zvětšených 1.000x, 5.000x a 10.000x, je vidět srovnání vzniklých nanovláken z roztoků o koncentraci 12% a 16%.

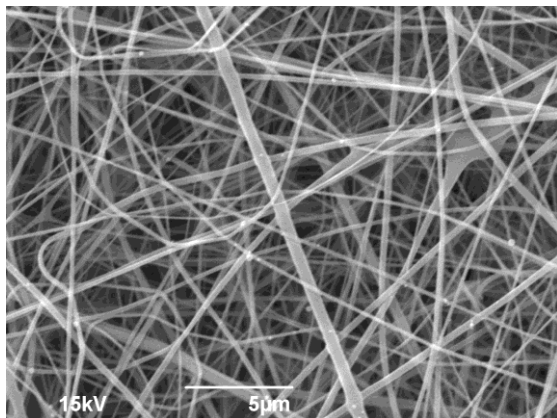


Obr. 9 – PVA 12%, zvětšeno 1.000x

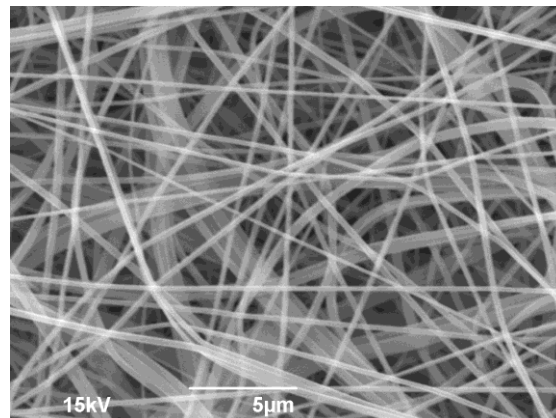


Obr. 10 – PVA 16%, zvětšeno 1.000x

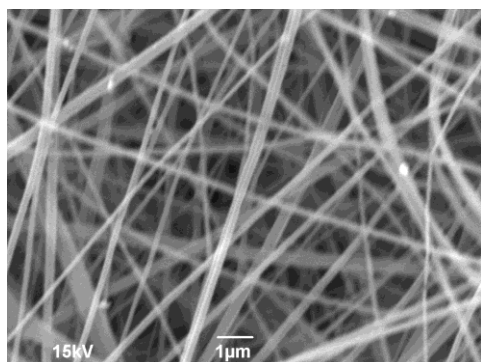
U vláken vyšší koncentrace je, především při porovnání obr. 9 a 10, vidět, že jejich průměr je větší. Zároveň se objevuje i méně koráلكových defektů než u vláken z roztoku polymeru s nižší koncentrací, jejichž proud z elektrody nebyl tolik stabilní.



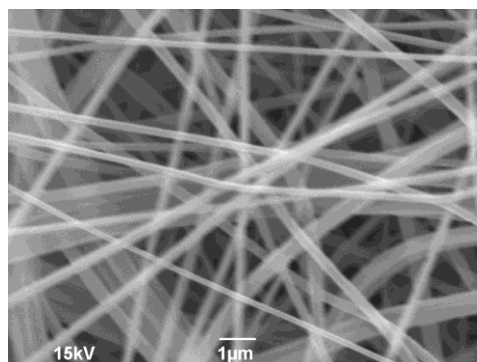
Obr. 12 – PVA 12%, 5.000x



Obr. 11 – PVA 16%, 5.000x



Obr. 13 – PVA 12%, 10.000x



Obr. 14 – PVA 16%, 10.000x

Na obr. 11 a 14 můžeme vidět i několik „pramenů“ splených vláken, které jsou pravděpodobně částí některého ze vzniklých chuchvalců, při zvlákňování 16% roztoku.

## 6.2 Polyamid 6

### 6.2.1 Charakteristika

Je znám též pod obchodním názvem nylon 6. Výchozím materiálem pro jeho přípravu je ropa. Začal se vyrábět v roce 1939. Polyamidy jako celek mají lineární strukturu s amidovou skupinou  $-\text{CONH}-$ . Počet amidových skupin ovlivňuje např. krystalickou strukturu polymeru. Mezi amidovými skupinami jsou vodíkové můstky, které propojují více makromolekul dohromady. Výhodami polyamidových vláken jsou jejich pevnost a pružnost. Zároveň jsou velmi dobrými elektrickými izolanty. Používá se především na výrobu vláken, ale také jako konstrukční materiál při výrobě ložisek či ozubených kol.

### 6.2.2 Experiment

PA je dodáván ve formě malých paletek o průměru přibližně 3 mm, proto jsme navážku museli rozpustit ve směsi kyseliny octové a mravenčí. Poměr kyselin v 50 ml směsi byl: kyselina mravenčí – 16,66 ml; kyselina octová 33,33 ml. Pro uspořádání rozpouštění byla směs PA a kyselin v kádince ohřívána na teplotu 60°C a míchána pomocí magnetického míchadla.

Takto jsme připravili roztoky o koncentraci 8 %, 10 %, 12 %, 14 %, 16 % a 18 %. Vzniklé roztoky jsme zvláknili na papír. Vzdálenost elektrod byla 110 mm a pro všechny koncentrace jsme použili drátovou elektrodu.

#### **8%**

Do směsi kyselin bylo přidáno 4,8 g PA. Nízká koncentrace polymeru v roztoku způsobila, že vlákna začala vznikat až při napětí 69 kV, což je při vzdálenosti elektrod 110 mm velmi vysoká hodnota a hrozí vznik výboje. Na pořízených snímcích z elektronového mikroskopu (obr. 15, 16, 17) lze vidět množství koráلكových defektů.

### **10%**

Ke směsi kyselin jsme přidali 6,1 g PA. Vznik vláken bylo možné dobře pozorovat od napětí 55 kV. Přesto jsme proud zvýšili na 62 kV, kdy už bylo možné vidět, jak odlétá několik tenkých proudů z elektrody ke kolektoru. Vlákna se velmi dobře usazovala na kolektoru a vznikalo jich poměrně vysoké množství, aniž by se nějak shlukovali.

### **12%**

Do směsi kyselin jsme přidali 7,5 g PA. Vlákna vznikala již od 54,7 kV, výsledek je obdobný jako u 10% roztoku polymeru.

### **14%**

Do směsi kyselin bylo přidáno 8,95 g PA. Při 58 kV vzniká proud vláken. Výsledek je jen o něco horší, než u předchozího vzorku s koncentrací 12 %, neboť se občas tvoří shluky několika vláken. Na obrázku 15 je vidět, že vznikají ve srovnání s vzorkem o nižší koncentraci vlákna s větším průměrem.

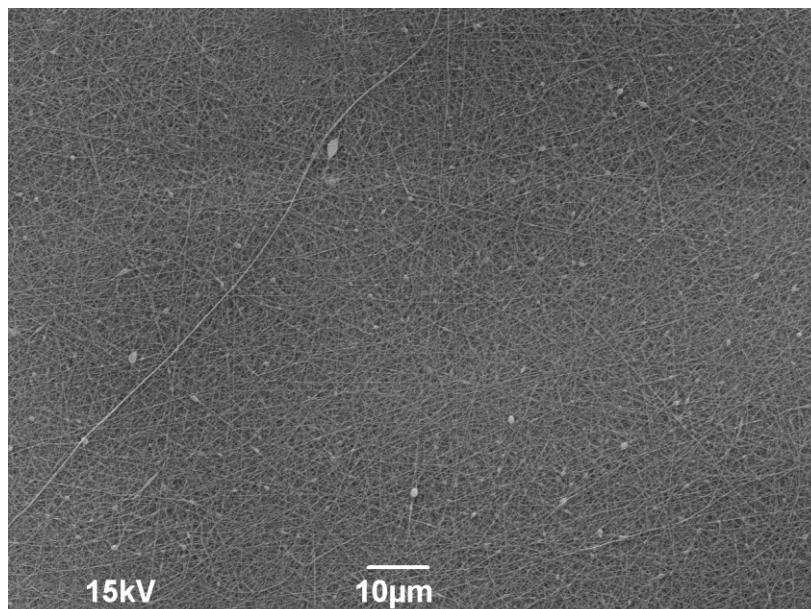
### **16%**

Ke směsi bylo přidáno 10,48 g PA. Do vaničky byl roztok umístěn ještě zahřátý na teplotu 60 °C, díky tomu se začal zvláknovat už při napětí 48 kV. Postupně se však roztok ochlazoval a vlákna vznikala méně, proto jsme museli napětí zvýšit na 55 kV. Vlákna se však shlukovala na kolektor se chytala jako celé chuchvalce.

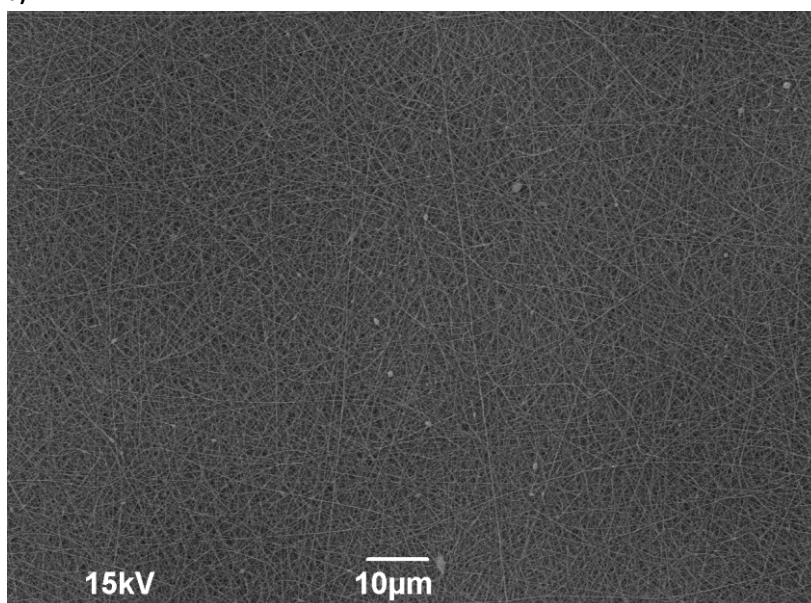
### **18%**

Do kyselin jsme přidali 16,7 g PA. Vlákna sice vznikala už při napětí 52 kV, ale ihned po vzniku se shlukovala a vznikaly velké chuchvalce. Roztok byl pro zvláknování pomocí electrospinningu příliš koncentrovaný.

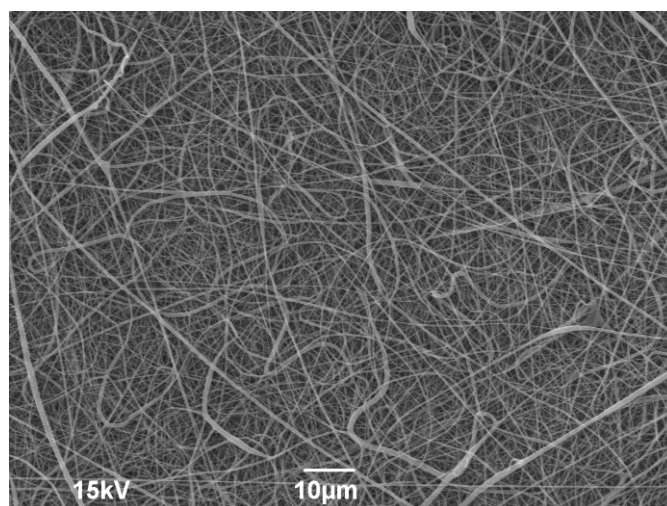
Při zvláknování roztoků o koncentracích vyšších než 14 % vznikaly chuchvalce, které se následně na papír nerovnoměrně rozprostíraly. Nejlépe se zvláknil roztok s 10 % polyamidem.



a)

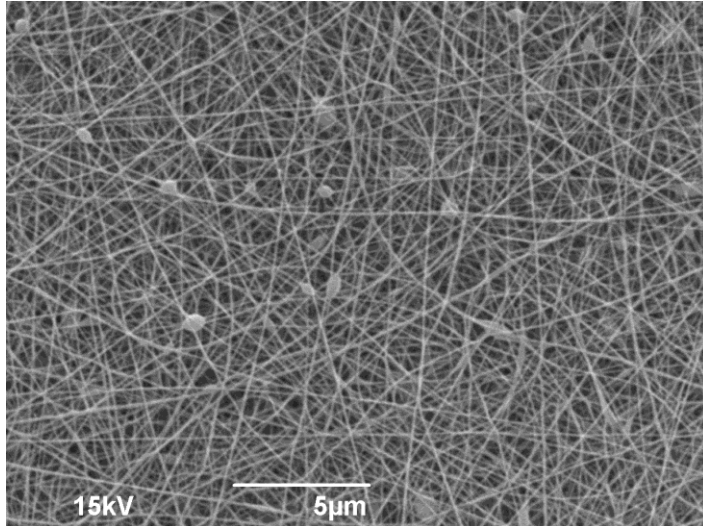


b)

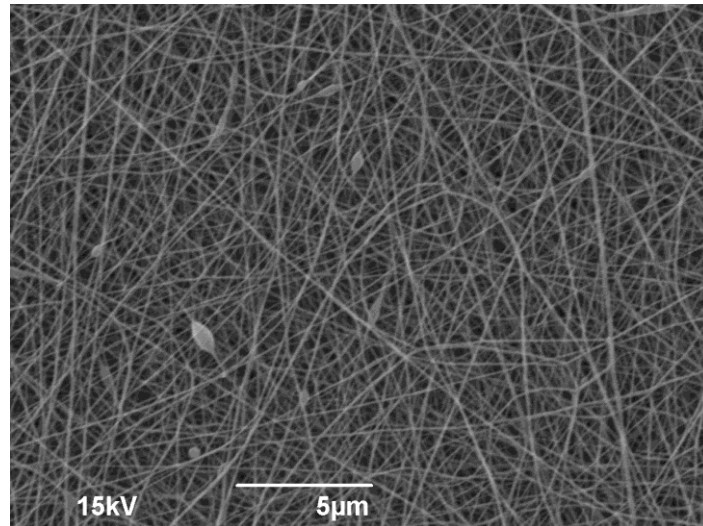


c)

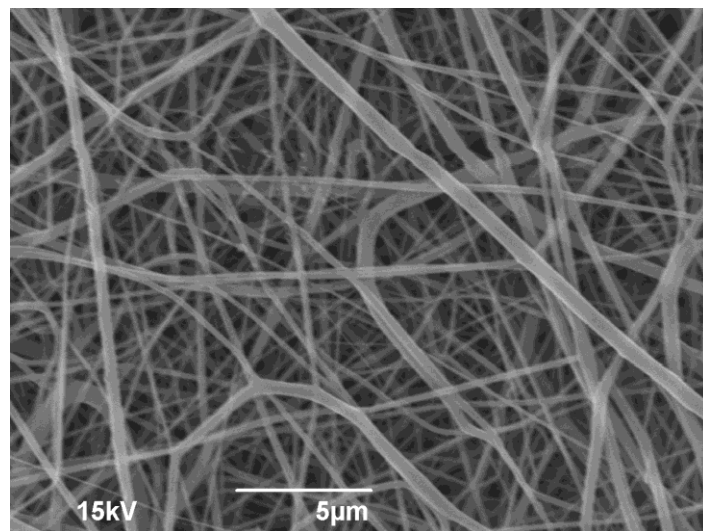
Obr. 15 – snímky PA, zvětšení 1.000x, koncentrace a) 8% b) 10% c) 14%



a)

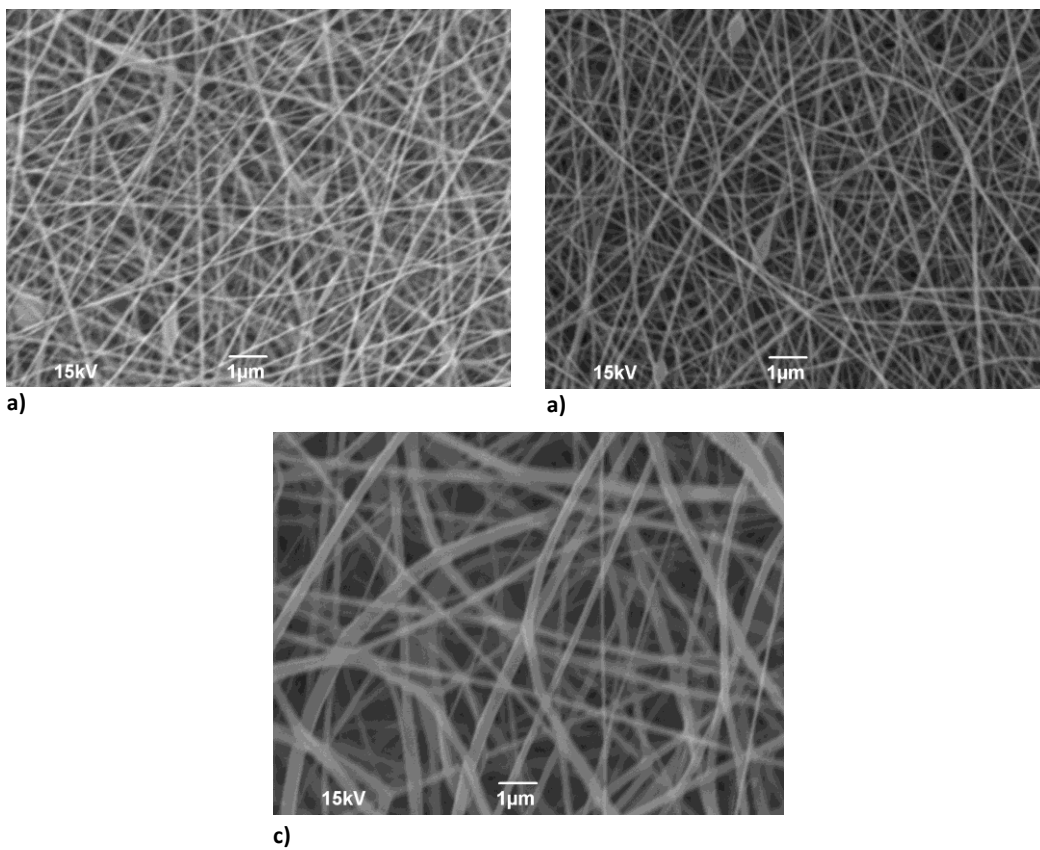


b)



c)

Obr. 16 – PA, 5.000x, a) 8% b) 10% c) 14%



Obr. 17 – PA, 10.000x zvětšeno, a) 8% b) 10% c) 14%

Na snímcích je vidět, jak se se snižující se koncentrací, zmenšuje i průměr vzniklých vláken. Spolu s ním se ovšem zvyšuje množství koráلكových deformací.

## 6.3 Polystyren

### 6.3.1 Charakteristika

Je jedním z hlavních zástupců, co se výroby týče, tak třetím nejvíce vyráběným plastem na světě. Při výrobě je možno využívat téměř všechny způsoby polymeračních mechanismů, upřednostňován je však mechanismus radikálový. Pro výrobu je využívána technologie blokové a suspenzní polymerizace. Teplota měknutí PS se pohybuje mezi 90 a 130°C. *PS se rozpouští v mnohých rozpouštědlech – aromatických uhlovodících, vyšších ketonech, tetrahydrofuranu aj.* [7] Používá se zejména ve spotřebním průmyslu v elektrotechnických součástech a také v obalových technikách pro výrobu kelímků, misek, apod.

### 6.3.2 Experiment

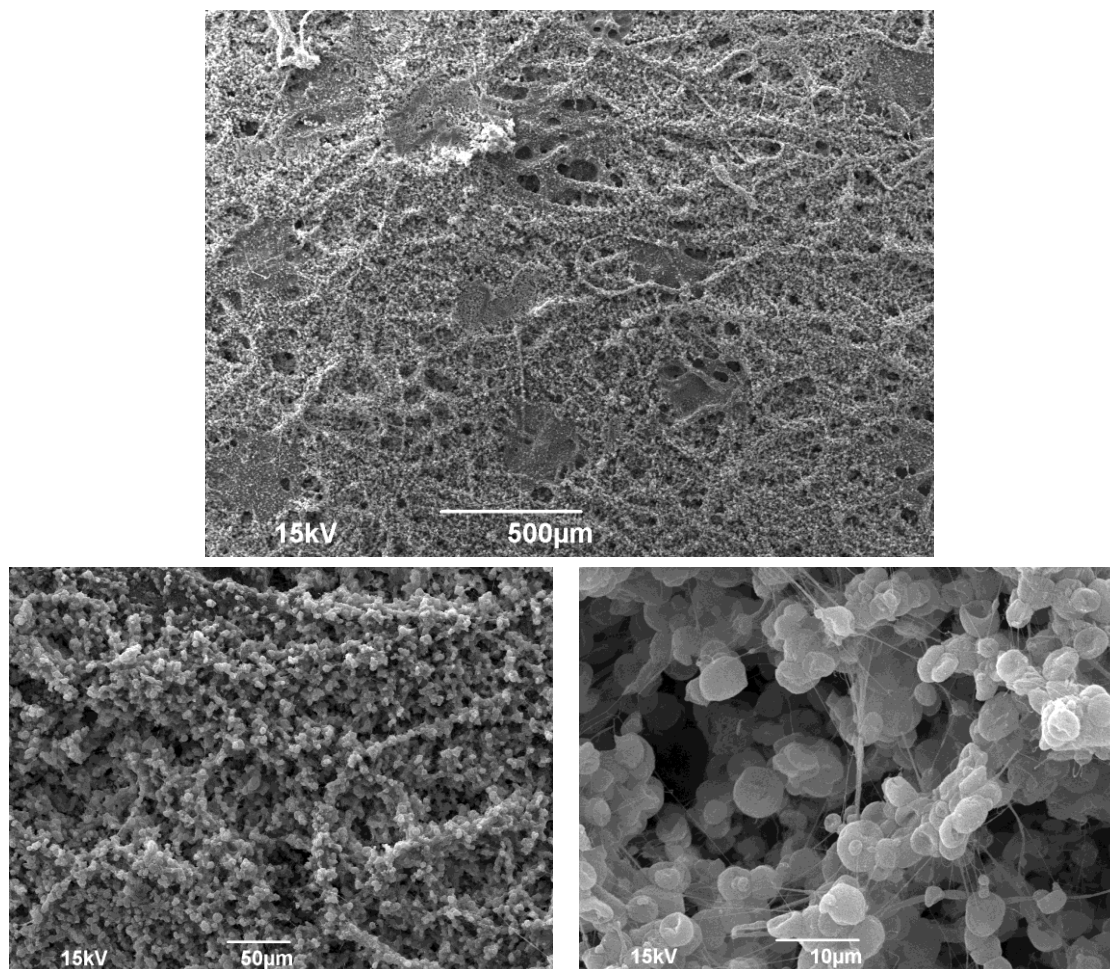
Rozhodli jsme se pro porovnání vyzkoušet zvláknění polystyrenu. Inspirovali jsme se prací provedenou roku 2004 v Číně [8]. Z autory článku použitých rozpouštědel však bylo nutné vybrat takové, které nerozpouští polypropylen, ze kterého je vyrobena vanička na zvlákněvaný roztok. Rozhodli jsme se vyzkoušet N,N-dimethylformamid a vytvořit pomocí něj 10% roztok polystyrenu. Vzhledem k tomu, že polystyren je v pevném skupenství, bylo potřeba jej rozpustit za současného ohřívání na teplotu 60°C a míchání. Po nalití zchládnutého roztoku do vaničky, jsme do ní vložili také drátovou elektrodu. Vzdálenost od kolektoru byla opět 110 mm.

#### **10%, 110 mm**

Už při 41 kV začala vznikat vlákna nebo spíše kapičky, při 44 kV vznikla poměrně rovnoměrná vrstva. Při nastaveném posuvu papíru 20 mm.min<sup>-1</sup> a při napětí 50 kV probíhalo zvláknění velmi dobře, na pohled asi nejlépe zvlákněný roztok z výše uvedených.



Po vložení pod elektronový mikroskop se ukázalo, že struktura vzniklé vrstvy odpovídala spíše electro sprayingu. Na obr. 18 (napravo) můžeme vidět, že i přes to se mezi nanokapčkami objevilo malé množství velmi tenkých nanovláken.



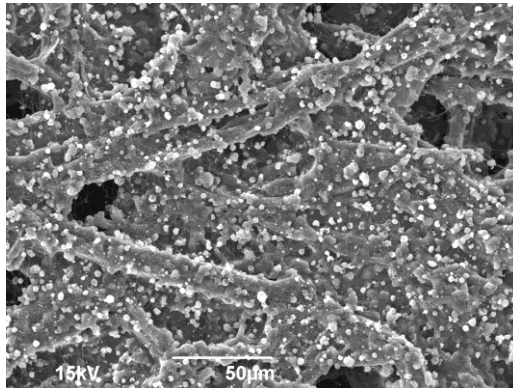
Obr. 18 – zvlákněný 10% PS při vzdálenosti elektrod 110 mm. Přiblížení horního obrázku 50x, nalevo 500x, napravo 1.000x

Tento článek popisuje také zvláknění roztoků se stejným rozpouštědlem a koncentracemi 20 % a 30 %. Proto jsme se rozhodli zvláknit všechny tři koncentrace při vzdálenosti elektrod 110 mm a poté při vzdálenosti 140 mm.

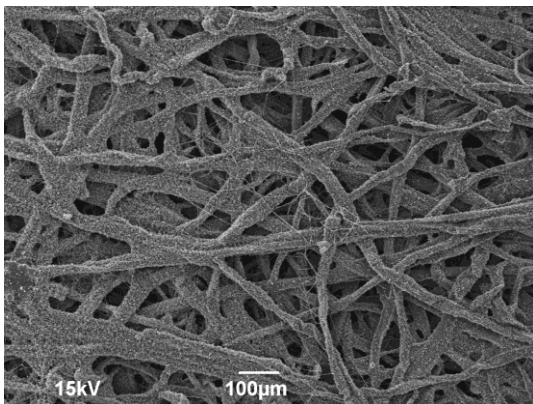
### **10%**

Zopakovali jsme tedy zvláknování 10% roztoku při vzdálenosti elektrody 110 mm. Podobně jako předtím, bylo potřeba napětí 45 kV.

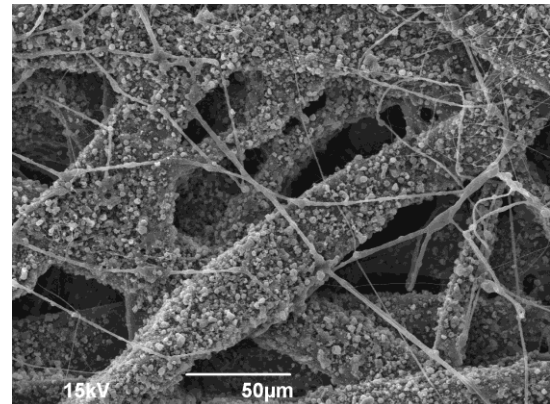
10% roztok jsme potom zvláknili znovu, ale při vzdálenosti elektrod 140 mm. Za těchto podmínek vlákna vznikala, dle očekávání, až při vyšším napětí, tedy při 54 kV. Stejně jako při prvním zvláknění PS probíhá u obou měření spíše electro spraying. S vyšší vzdáleností je situace jen o něco málo lepší.



Obr. 19 – PS 10%, 110 mm, zvětšení 500x



Obr. 21 – PS 10%, 140 mm, 100x



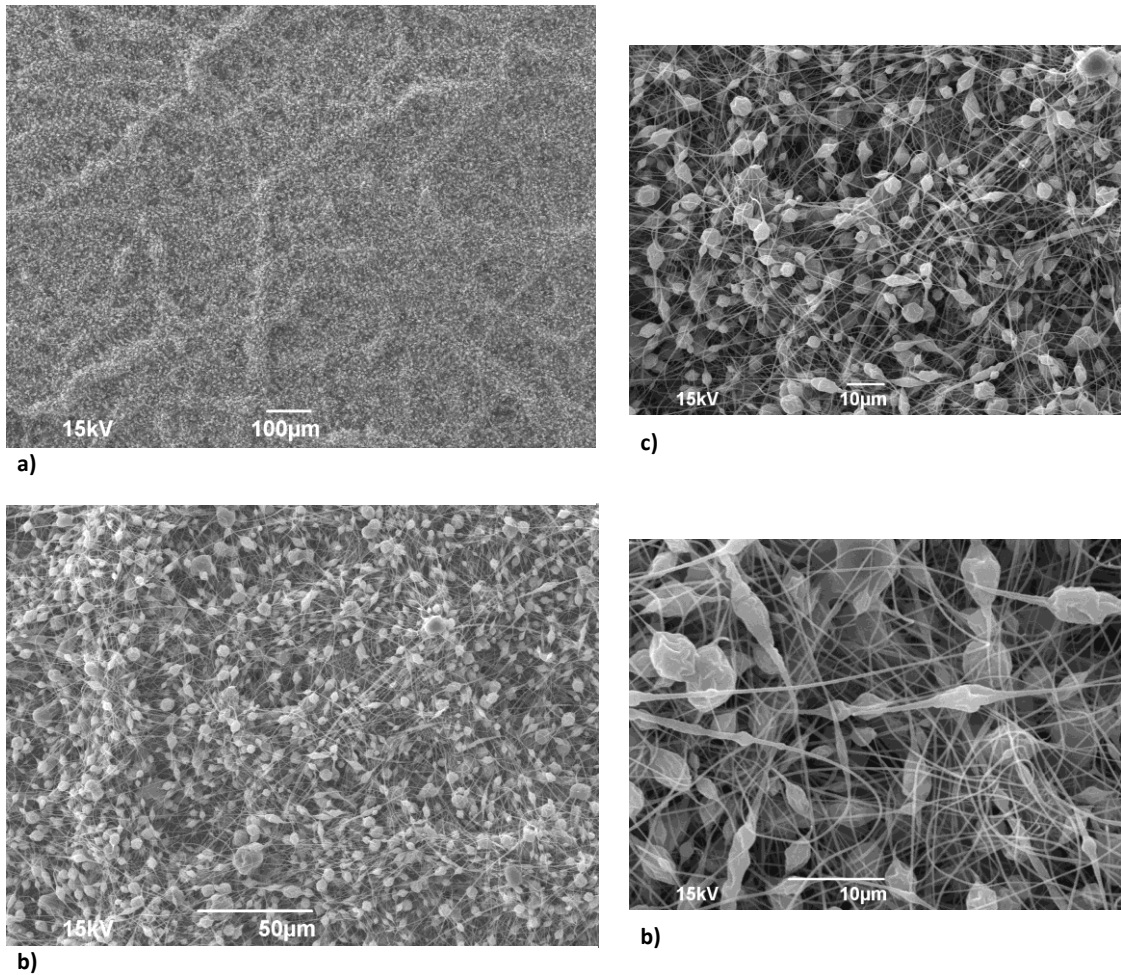
Obr. 20 – PS 10%, 140 mm, 500x

Koncentrace roztoku je velmi nízká. Rozpouštědlem je sníženo povrchové napětí roztoku, což způsobuje vznik malých kapiček namísto nanovláken. Silná vlákna nejsou vlákna polystyrenu, nýbrž celulózová vlákna papíru, na který byl polystyren nanášen.

Mezi kapičkami si lze všimnout tenkých polystyrenových vláken.

## 20%

Při vzdálenosti elektrod 110 mm jsme nejdříve nastavili napětí 50 kV, vlákna však létala uvnitř Nanospideru a nechytala se na papír. Po snížení na 46 kV nastal ideální stav, kdy se vlákna pomalu a rovnoměrně usazují na kolektoru.

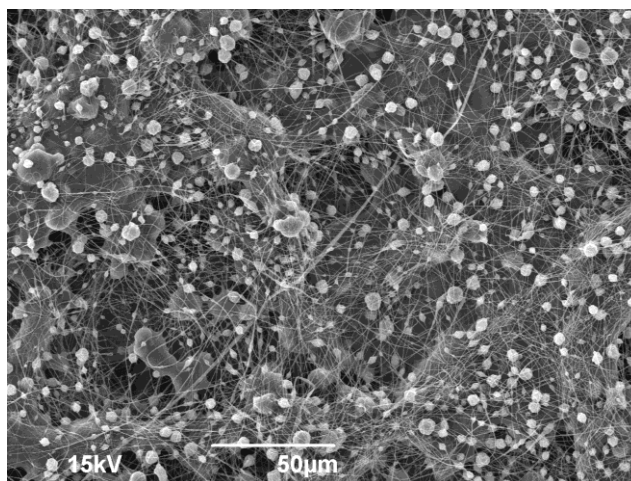


Obr. 22 – PS 20%, 110 mm, a) 100x b)500x c)1.000x d) 2.500x

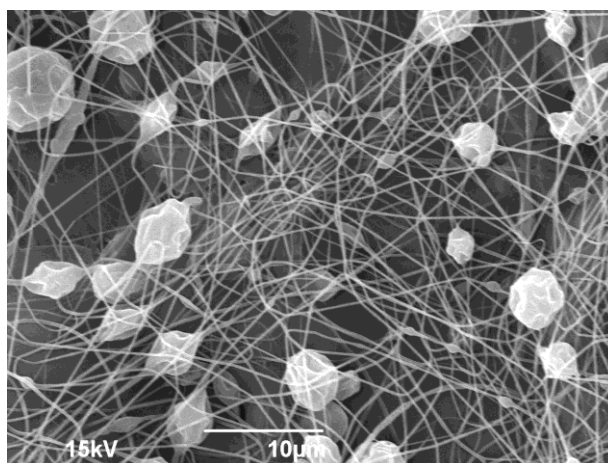
Na obr. 22 a) je možné vidět, že usazená vrstva je již o něco více rovnoměrně rozmístěna než u 10% roztoku. Vzniká velké množství koráلكových defektů, mezi nimiž je již možné vidět tenká nanovlákná.

Druhé zvlákňování PS s koncentrací 20 % a vzdálenosti elektrod 140 mm probíhalo při 54 kV, ovšem vlákna se opět pohybovala po celém vnitřku Nanospideru a nechytala se na papír. Snímky z tohoto měření jsou vidět na obr. 23.

Z orázku je zřejmé, že s větší vzdáleností elektrod ubylo koráلكových defektů.



a)



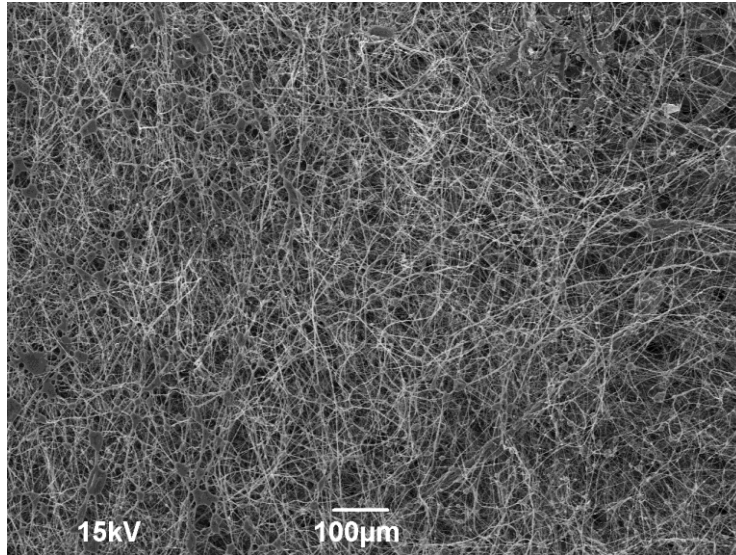
b)

Obr. 23 – PS 20%, 140 mm, a) 500x b) 2.500x

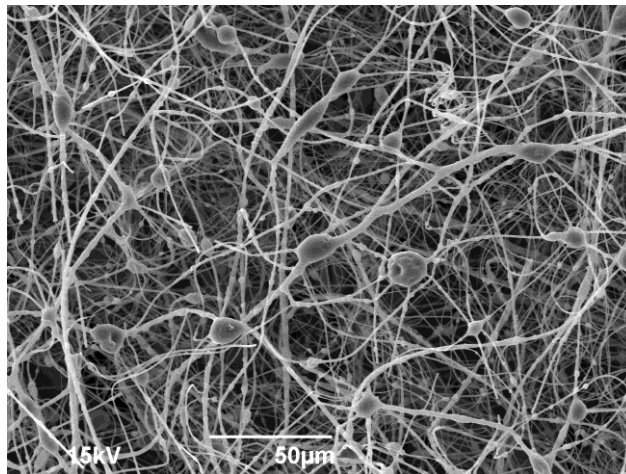
### **30%**

Tento roztok už je příliš koncentrovaný. Za vzdálenosti elektrod 110 mm a při napětí 46 kV jako i při měření 20% roztoku vzniká velké množství silných vláken, která se slepují a vytváří se chuchvalce. Snímky vidíme na obr. 24.

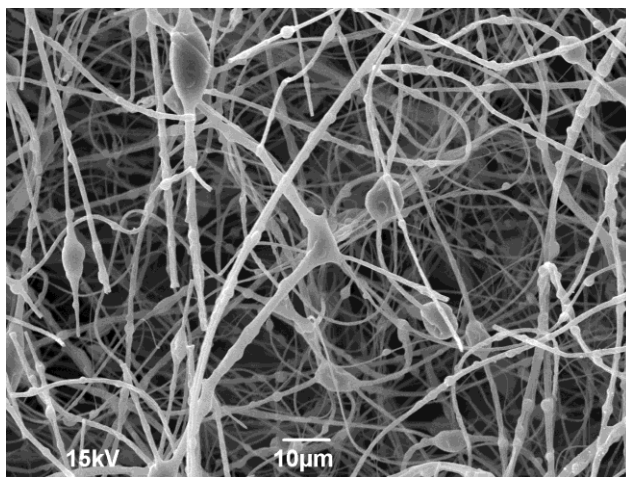
Můžeme si všimnout vláken s velkým průměrem způsobeným vysokou koncentrací. Některá vlákna jsou různě potřhaná a nenavazují, nemají kulatý a pravidelný průřez. Při nárazu na kolektor ještě nebyla vlákna suchá, proto se mohla takto poškodit a slepit.



a)



b)



c)

Obr. 24 – PS 30%, 110 mm, a) 100x b) 500 c) 1.000x

Při vzdálenosti elektrod 140 mm bylo nutné zvýšit napětí na 54 kV, aby vznikala nějaká vlákna. Opět vznikaly chuchvalce. Vzhledem k vyšší vzdálenosti elektrod se mezi nimi vlákna navzájem chytala stále víc a vznikla „pavučina“ mezi elektrodami. Na kolektoru se neusadila žádná jednolitá vrstva, nebylo tedy možné pořídít snímky.

## 7. Diskuze

Provedené experimenty ukázaly značné rozdíly ve zvláknitelnosti různých polymerů v závislosti na koncentraci. Zatímco optimální koncentrace polyamidu ve směsi kyseliny octové a mravenčí byla 10 %, vodný roztok polyvinylalkoholu nejlépe zvlákněval při koncentraci 12 % a pro zvláknování roztoku polystyrenu v N,N-dimethylformamidu byla dokonce nejvhodnější koncentrace přibližně 20 %. Potvrdil se i vliv koncentrace zvláknovaných roztoků na tloušťku vláken. S narůstající koncentrací se jejich průměr zvyšoval. U roztoků s nízkou koncentrací polymeru byl v některých případech pozorován electro spraying. V některých případech byl pozorován i vznik vad v morfologii vláken, jako je zpoštění, koráلكové defekty, nebo naleptání vláken.

Dále se potvrdilo, že při větší vzdálenosti elektrod vznikají tenší vlákna, pro jejich vznik je však potřeba vyšší napětí.

## 8. Zdroje informací

### 8.1 Citace:

- [1] Feynman R.P. Engineering and Science, 23 (1960) in 1.
- [2] Prnka, T.; Šperlink, K. Šestý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje. 6, Nanotechnologie / -- Vyd. 1.. -- Ostrava : Repronis, 2004. ISBN: 80-7329-070-7
- [3] Růžičková, J. Elektrostatické zvlákňování nanovláken. Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-066-3
- [4] Genzmer, H.; Heller, U. Největší záhady světa : neobjasněné a tajemné události a jevy; [z německého originálu přeložila Jitka Kňourková]. -- V Praze : Slovart, 2009. ISBN: 978-80-7391-257-4, str. 90
- [5] „National Nanotechnology Initiative“; 2004, dostupné z: <http://www.nano.gov> in 1.
- [6] dostupné z: [www.nanotec.org.uk](http://www.nanotec.org.uk) in 1.
- [7] dostupné z: [www.fch.vutbr.cz/~klucakova/web14.doc](http://www.fch.vutbr.cz/~klucakova/web14.doc)
- [8] Jarusuwannapoom, T. – Hongrojjanawiwat, W. – Jitjaicham, S. – Wannatong, L. – Nithitanakul, M. – Pattamaprom, C. – Koombhongse, P. – Rangpukan, R. – Supaphol, P.: Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. Polymer 41 (2005), pp. 409-421

### 8.2 Použitá literatura:

1. Růžičková, J. Elektrostatické zvlákňování nanovláken. Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-066-3
2. Spřádání a výroba materiálů na bázi nanovláken; dostupné z: <http://vlast.cz/spradani-a-vyroba-nanovlaken/>
3. Sodomka, L. Jednoduché teoretické úvahy zvlákňování ; dostupné z: <http://lubomirsodomka.blog.cz/1005>
4. Sodomka, L. nanovlákná včera, dnes a zítra; dostupné z: <http://lubomirsodomka.blog.cz/1005>



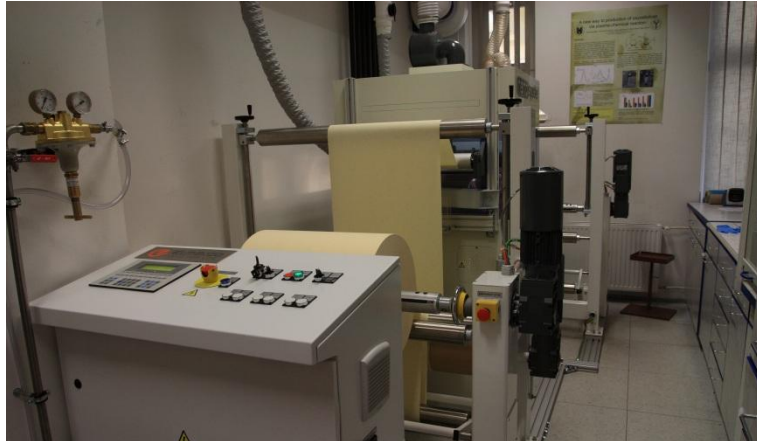
5. Fong, H. – Chun, I. – Reneker, D.H.: Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* 40 (1999), pp. 4585-4592.
6. Jarusuwannapoom, T. – Hongrojjanawiwat, W. – Jitjaicham, S. – Wannatong, L. – Nithitanakul, M. – Pattamaprom, C. – Koombhongse, P. – Rangpukan, R. – Supaphol, P.: Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *Polymer* 41 (2005), pp. 409-421
7. Prnka, T. Pátý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje. 5, Výzkum nanotechnologií a nanomateriálů v Evropě a USA -- Vyd. 1.. -- Ostrava : Repronis, 2001. ISBN 80-86122-86-7.
8. Prnka, T.; Šperlink, K. Šestý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje. 6, Nanotechnologie / -- Vyd. 1.. -- Ostrava : Repronis, 2004. ISBN: 80-7329-070-7
9. Dostupné z: [www.fch.vutbr.cz/~klucakova/web14.doc](http://www.fch.vutbr.cz/~klucakova/web14.doc) -
10. Genzmer, H.; Heller, U. Největší záhady světa : neobjasněné a tajemné události a jevy; [z německého originálu přeložila Jitka Kňourková]. -- V Praze : Slovart, 2009. ISBN: 978-80-7391-257-4, str. 90 -91

### 8.3 Zdroje obrázků:

- [obr. 1] dostupné z: <http://petrik.bigblogger.lidovky.cz/c/107693/Tajemstvi-barvy-zlata-a-antickych-poharu.html>
- [obr. 2] dostupné z: <http://www.deepspace4.com/pages/questions/installation/installation.htm>
- [obr. 3] dostupné z: <http://nanotechnologie.vsb.cz/>
- [obr. 4] dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning>
- [obr. 5] dostupné z: <http://nanotechweb.org/cws/article/lab/38728/1/image2>
- [obr. 8] Fong, H. – Chun, I. – Reneker, D.H.: Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* 40 (1999), pp. 4587
- [obr. 20] Jarusuwannapoom, T. – Hongrojjanawiwat, W. – Jitjaicham, S. – Wannatong, L. – Nithitanakul, M. – Pattamaprom, C. – Koombhongse, P. – Rangpukan, R. – Supaphol, P.: Effect of solvents on electro-spinnability of

polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *Polymer* 41 (2005), pp. 417

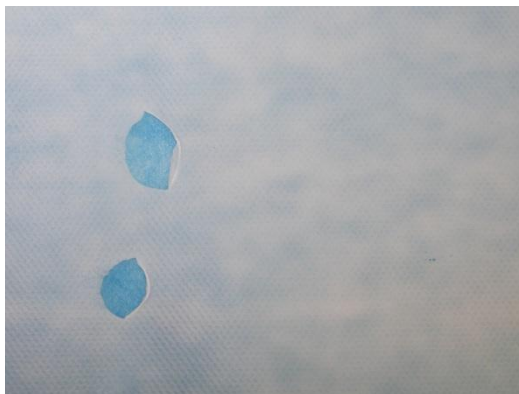
## Přílohy



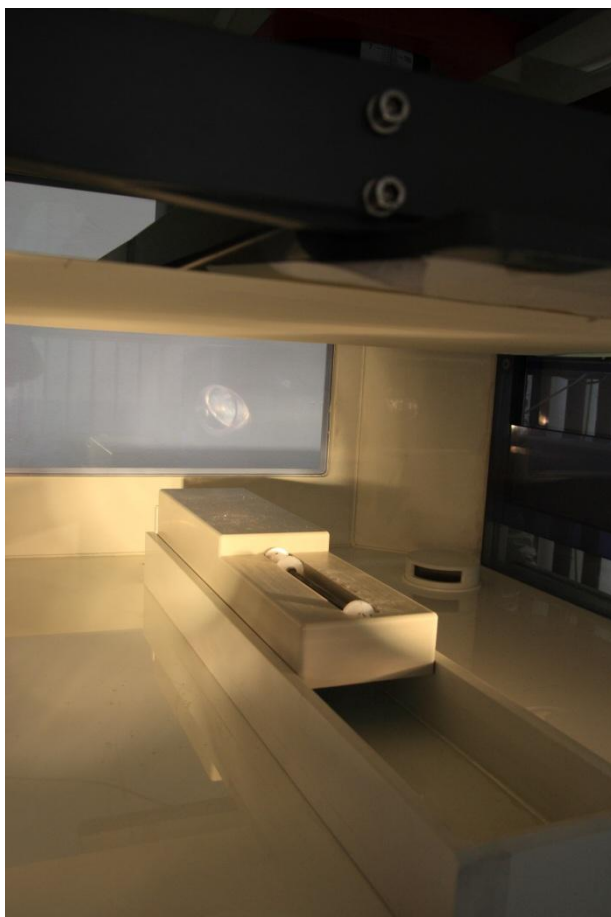
Mechanika k posouvání papíru, na který se zvlákňuje



Nanospider



Narušená vrstva nanovláken na papíře



Vnitřek Nanospideru s drátovou elkektrodou ve vaničce



Elektronový mikroskop