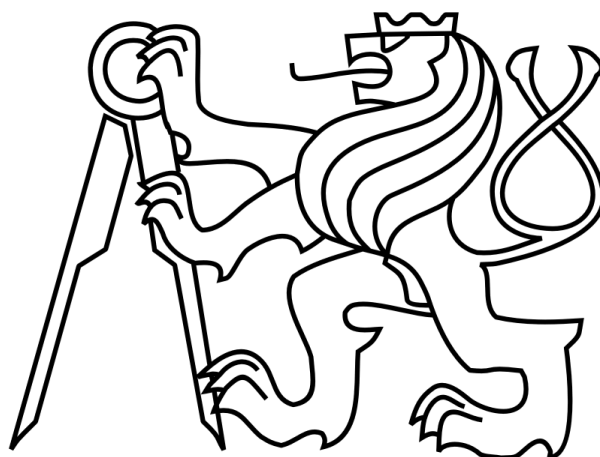


**České vysoké učení technické v Praze**  
**fakulta elektrotechnická**  
**katedra mikroelektroniky**



**Bakalářská práce**

**Využití PVDF nanovláken v elektrotechnice**

**Autor:** Jaroslav Budina

**Vedoucí práce:** Ing. Lubor Jirásek, CSc.

**2014**

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **B U D I N A Jaroslav**

Studijní program: Komunikace, multimédia a elektronika  
Obor: Aplikovaná elektronika

Název tématu: **Využití PVDF nanovláken v elektronice**

### Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou nanovláknových materiálů typu PVDF a jejich možným využitím v elektronice.
2. Navrhněte a sestavte aparaturu pro měření některých elektrických vlastností uvedených nanovláknových materiálů.  
Použijte nanovlákná připravená na TU Liberec.
3. Připravte vzorky pro měření.
4. Na sestavené aparatuře proveďte základní měření připravených vzorků.
5. Zhodnoťte dosažené výsledky.
6. Navrhněte případná další řešení dané problematiky.

### Seznam odborné literatury:

- [1] Chieh Chang, Van H. Tran, Junbo Wang, Yiin-Kuen Fuh, Liwei Lin: Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency, Nano Lett., 2010, 10 (2), pp 726–731.
- [2] Jiyoung Chang, Michael Dommer, Chieh Chang, Liwei Lin: Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications.  
<https://www.yumpu.com/en/document/view/10606740/piezoelectric-nanofibers-for-energy-scavenging-applications>, 2. 2014

Vedoucí: **Ing. Lubor Jirásek, CSc.**

Platnost zadání: 31. 8. 2015

L.S.

Prof. Ing. Miroslav Husák, CSc.  
vedoucí katedry

Prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.  
děkan

V Praze dne 12. 2. 2014

# Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem zadanou bakalářskou práci „Využití PVDF nanovláken v elektronice“ zpracoval sám s přispěním vedoucího práce a používal jsem pouze literaturu uvedenou na konci práce. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 15. 4. 2014.

Jaroslav Budina

## Anotace

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na prostudování potenciálu využití nanovláken z polymeru PVDF (Polyviniledene Fluorid). Je rozdělena na dvě základní části a to teoretickou, a praktickou. V teoretické části jsou nastíněny základy studia polymerů, kde se později klade zvláště důraz na Poliviniledene Fluorid. Dále se v teoretické části nachází kapitoly věnované nanotechnologiím a nanovláknům, kde jsou vysvětleny různé postupy výroby nanovláken. Praktická část se poté odkazuje na využití výše popsaných teoretických vlastností a jsou zde rozebrány dnešní aplikace PVDF nanovláken a samotné měření připravených vzorků. Vlákna použita pro tuto práci jsou vytvořena za podpory katedry netkaných technologií Technické univerzity Liberec.

Klíčová slova: nanovlákná, PVDF, nanogenerator, polymery, elektrostatické zvlákňování,

## Abstract

This bachelor thesis is focused on the examination of the potential of utilization of nanofibers of polymer PVDF (polyviniledene fluorid). The thesis is divided into two main parts – theoretical and practical. The theoretical part outlines the basis of studies of polymers in which the emphasis is placed particularly on the Poliviniledene fluoride. Further chapters of the theoretical part are concerned with nanotechnology and nanofibers and describe various methods of the production of nanofibers. The practical part refers to the use of the above mentioned theoretical features, discusses contemporary applications of PVDF nanofibers and also contains the testing of the prepared samples (itself). The fibers used for this thesis were created with the support of the Department of nonwoven technology, Technical University of Liberec.

Keywords: nanofibers, PVDF, nanogenerator, polymers, electrospinning

## **Poděkování:**

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Luborovi Jiráskovi CSc. za cenné připomínky, pomoc, odborné vedení a trpělivost při vypracování diplomové práce. Dále děkuji panu Ing Petrovi Mikešovi, Ph.D., paní Doc. Ing. Evě Košťákové, Ph.D. a panu Ing. Lukášovi Stanislavovi z KNT Technické univerzity v Liberci. Rovněž bych chtěl poděkovat celé své rodině za podporu, kterou mi poskytovala během celého mého studia.

# Obsah

1. Úvod.....	10
2. Nanotechnologie .....	12
2.1. Úvod do nanotechnologie.....	12
2.1. Charakteristika nanomateriálů.....	12
2.1.3. Vazby mezi nanočásticemi .....	14
2.2. Zkoumání nanočástic.....	15
3. Nanovlákná .....	16
3.1. Charakteristika .....	16
3.2. Výroba a vliv na elektrické vlastnosti .....	16
3.2.1. Růst nanovláken (Self Assembly) .....	16
3.2.2. Tažení nanovláken (Drawing) .....	17
3.2.3. Syntéza šablonou .....	18
3.2.4. Fázová separace.....	18
3.2.5. Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning).....	19
4. Polymery .....	22
4.1. Charakteristika polymerů .....	22
4.1. Základní rozdělení polymerů .....	22
4.1.1. Elastomery .....	22
4.1.2. Plasty .....	22
4.2. Makromolekuly .....	23
4.2.1. Molekulová hmotnost.....	23
4.2.2. Tvar makromolekul .....	23

4.3.	Způsoby přípravy a výroby polymerů.....	25
4.3.1.	Příprava polymeru .....	25
4.4.	Krystalické polymery .....	28
4.5.2.	Fázové stavy .....	28
4.5.	Vlastnosti polymerů ve vztahu s jejich strukturou .....	29
4.5.1.	Elektrické vlastnosti .....	29
4.5.2.	Mechanické vlastnosti .....	30
5.	Piezoelektrický jev .....	31
5.1.	Přímý piezoelektrický jev.....	31
5.2.	Nepřímý piezoelektrický jev .....	31
5.3.	Piezoelektrické konstanty.....	31
5.4.	Piezoelektrické materiály .....	32
6.	Polyvinilidene Fluorid (PVDF).....	33
6.1.	Krystalové fáze.....	33
6.1.1.	$\alpha$ -fáze .....	33
6.1.2.	$\beta$ -fáze .....	34
6.2.	Přechody mezi fázemi .....	34
7.	Potenciální aplikace PVDF nanovláken.....	35
7.1.	Teoretické předpoklady.....	35
7.2.	Nynější aplikace využívající PVDF nanovlákná.....	36
7.2.1.	Nanogenerátory .....	36
	Aktuátory.....	45
	Další možná využití.....	45
7.3.	Výroba měřených nanovláken.....	46

7.3.1.	Příprava polymerního roztoku .....	46
7.3.2.	Elektrostatické zvlákňování.....	46
7.4.	Ověření elektrických vlastností .....	47
7.4.1.	Vkládání do vnějšího elektrického pole .....	47
7.4.2.	Metoda ověření piezoelektrických vlastností na ohebných deskách .....	48
7.4.2.1.	Deska č. 1.....	49
7.4.2.2.	Deska č. 2.....	49
8.	Vyhodnocení výsledků.....	50
8.1.	Vkládání do elektrického pole.....	50
8.2.	Metoda ověření piezoelektrických vlastností na ohebných deskách.....	50
8.2.1.	Deska č. 1 .....	51
9.	Závěr .....	53
10.	Použité symboly .....	<b>Chyba! Záložka není definována.</b>
11.	Seznam obrázků .....	54
12.	Použitá literatura .....	56



## Použité symboly

$M_r$	( $\text{kgmol}^{-1}$ )	Relativní molární hmotnost
$M$	( $\text{kgmol}^{-1}$ )	Molární hmotnost
$T_g$	( $^{\circ}\text{C}$ )	Teplota zesklnění
$T_m$	( $^{\circ}\text{C}$ )	Teplota tání
$T_f$	( $^{\circ}\text{C}$ )	Teplota toku
$\sigma$	(N)	<i>Napětí</i>
$\ddot{\epsilon}$	(-)	<i>Relativní deformace</i>
$T$	( $^{\circ}\text{C}$ )	<i>Teplota</i>
$t$	(s)	<i>Čas</i>
$\epsilon$	(F/m)	Permitivita
$E$	(Pa)	Youngův modul pružnosti
$d$	(C/m), (m/V)	Nábojová konstanta
$M$	( $\text{kgmol}^{-1}$ )	Molekulová hmotnost
$M_r$	(-)	Relativní molekulová hmotnost
$q$	(C)	Náboj
$A$	( $\text{m}^2$ )	Plocha
$\dot{\epsilon}$	( $\text{ms}^{-1}$ )	Rychlost deformačního prohnutí
$L_0$	(m)	Délka
$D$	(m)	Průměr

# 1. Úvod

Jako téma této bakalářské práce jsem si zvolil „Využití nanovláken z Polyvinylidene Fluoridu v elektronice“. Původně jsme byli inspirováni možností využití uhlíkového aerogelu, který byl vytvořen na Texaské univerzitě (University of Texas in Dallas), ze kterého lze tažením vytvořit uhlíková nanovlákná. Ta vykazují výborné fyzikální vlastnosti. Technologie výroby aerogelu je velice složitá a nevíme o tom, že by v České republice byla dostupná. Jako jedna z možných alternativ k uhlíkovým vláknům se jevila varianta využití nanovláken z polyvinylidene fluoridu, která se vyrábějí na KNT TUL. Předpokládá se, že vykazují piezoelektrické vlastnosti. Jejich piezoelektrická deformace nedosahuje takových rozměrů, aby bylo možné je použít jako biomechanické aktuátory (umělé svaly). Ovšem stále je možné jejich potenciální využití v biomechanických i dalších elektronických aplikacích, a to především jako generátory.

Cíl práce je prostudování problematiky polymerních nanovláken, zvláště pak vyrobených z PVDF. Prostudování nynějších aplikací v elektrotechnice a zhodnocení potenciálu jejich využití. Dále pak ověření teoretických předpokladů na vlákněch vyrobených na Technické univerzitě v Liberci, za podpory katedry netkaných technologií.

Tato bakalářská práce je rozdělena do dvou, relativně samostatných, tematických celků. Každý z těchto celků je poté rozdělen na podkapitoly.

Úvod prvního, teoretického, celku tvoří kapitola věnovaná nanotechnologiím. Zde je popsána stručná charakteristika nanomateriálů, jejich rozdělení a způsoby zkoumání. Je následována kapitolou, kde jsou specifikována nanovlákná. Je zde vysvětlena jejich charakteristika a výroba. Další oddíl tvoří kapitola věnovaná polymerům. Zde je vysvětlena jejich charakteristika, základní rozdělení, struktura, příprava, výroba a fyzikální vlastnosti polymerů. V páté kapitole je nastíněn piezoelektrický jev a jeho fyzikální podstata. Poslední kapitola teoretické části práce je věnována bližšímu seznámení s polymerem Polyvinylidene Fluorid, jeho chemickému složení a krystalickým fázím.

Druhá část, spíše praktická, je věnována samotnému měření polymerních nanovláken. V jeho první části je vysvětlen samotný postup výroby testovaných nanovláken.

Další kapitola je o návrhu a realizaci měřicího zařízení a ohebných desek. V závěru praktické části jsou poté výsledky a zhodnocení měření nanovláken.

## 2. Nanotechnologie

### 2.1. Úvod do nanotechnologie

Nanotechnologie se řadí k jednomu z nejčastěji diskutovaných technologií současnosti. Jako nanotechnologie se obecně označuje vědní obor výzkumu a vývoje, který se zabývá cíleným vytvářením a využíváním struktur materiálů v měřítku několika nanometrů alespoň v jednom rozměru (0,1 nm - 100 nm). Konstruktivními prvky nanotechnologie jsou molekuly a dokonce i samotné atomy. Za otce novodobé nanotechnologie je považován Richard Philips Feynman, který svou první vizi o nanotechnologiích nastínil v roce 1959 při příležitosti zasedání americké fyzikální společnosti na univerzitě Caltech v přednášce s názvem „There's Plenty of Room at the Bottom“ („Tam dole je spousta místa“), která se zabývala možnostmi praktického využití světa atomů v budoucnosti.

### 2.1. Charakteristika nanomateriálů

Termín nanomateriál byl představen 18. října 2011 Evropskou komisí, která jej definovala jako „*přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nespojeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm – 100 nm.*“ (převzato z [1])

#### 2.1.1. Typy nanostruktur

##### *Molekula*

Molekuly jsou základní stavební kameny látek. Jsou tvořeny z atomů a iontů. Různý způsob uspořádání a vzájemného silového působení základních částic v tělesech pak určuje jejich různé vlastnosti. Molekula může mít jak kladný, tak záporný či neutrální náboj. Také je lze rozdělit podle polarit náboje. Je-li molekula kladně nabitá, mluvíme o kationtech, naopak záporně nabitá molekula se nazývá aniont.

### ***Clastr molekul***

*„Klastrem rozumíme soubor částic (atomů či molekul) vázaných slabými interakcemi, které nemají charakter chemické vazby, jako např. Van der Waalsovské vazby nebo vodíkové můstky. Klastry mohou být dvojice molekul (diméry) či konglomeráty tisíců a více částic. O klastrech proto hovoříme v celé oblasti mezi jednotlivými molekulami a pevným tělesem či kapalinou.“ (převzato z [2])*

### ***Nanočástice***

Nanočástice je částice, která má jeden, nebo více vnějších rozměrů v rozmezí 1 nm – 100 nm skládající se z uspořádaných nebo neuspořádaných částic.

### ***Koloidní částice***

Je částice velikostí 1 nm – 1000 nm skládající se z uspořádaných nebo neuspořádaných molekul.

### ***Koloid***

Koloidy jsou heterogenní směsi, které se skládají z dispergované a kontinuální fáze. Dispergovaná fáze se skládá z koloidních částic (viz výše). Příklad koloidního systému je plynná mlha, kouř, mléko a další.

## **2.1.2. Dělení nanomobjektů**

Jako vše, i nanoobjekty lze dělit podle určitých kvalitativních parametrů. Jedna ze základních je podle počtu dimenzí, které dosahují rozměrů v řádech nanometrů. Přesněji specifikuje toto rozdělení norma ISO/TS 27687.

### **2.1.3. Vazby mezi nanočásticemi**

*„Základní znalostí o pevných látkách je jejich stabilní vazba – atomy si udržují své pozice – to je dáno existencí přitažlivých a odpuzivých sil. Jejich vznik a velikost jejich působení je závislá na vzdálenosti atomů a míře potenciální energie. Atomy se usadí v takové vzdálenosti, aby byla výsledná potenciální energie jejich vzájemného působení minimální.“ (převzato z [3])*

#### **2.1.3.1. Van der Waalsovy síly**

Van der Waalsovy síly jsou síly, s velmi malou energií interakce, působící mezi atomy a molekulami. Jejich podstata je vzájemné elektrické působení dipólů. Van der Waalsovy síly dělíme na disperzní, indukované a síly mezi permanentními dipóly.

#### **2.1.3.2. Iontová vazba**

Je další zástupce chemické vazby. Vzniká mezi kovy a nekovy, přičemž rozdíl jejich elektronegativit musí být větší než 1,7. Při iontové vazbě dochází k odevzdání elektronu jedním atomem, nazývaným aniont, druhému, kationtu, což u odevzdávajícího atomu způsobí přebytek kladného náboje. Mezi atomy působí i elektrostatická síla. Při zahrnutí této elektrostatické síly do celkové bilance vede ke stabilitě molekuly a ostatních sloučenin s iontovou vazbou.

#### **2.1.3.3. Kovalentní vazba**

Ke kovalentní vazbě dochází u prvků, které mají malou schopnost uvolňovat nebo zachytávat elektron. Nedochozí zde tedy k odevzdání a přijetí elektronu, nebo několika elektronů, jako to je u iontové vazby. Dochází zde ke sdílení elektronů, které však podle Pauliho vylučovacího principu musí mít opačný spin. Stejně jako u iontové vazby při kovalentní vazbě může být sdílen jeden, nebo i více elektronů. Kovalentní vazba patří mezi velmi pevné. Příklad kovalentní vazby je například  $\text{CH}_4$ . [4]

## ***2.2. Zkoumání nanočástic***

Prostorové rozlišení lidského oka je fyziologicky omezeno. Je pochopitelné, že nelze pozorovat částice v nanosvětě pouhým okem. Úkol každého zařízení v mikroskopii je zvýšit počet informací o pozorovaném objektu, které jsou jinak lidskému oku nedostupné. Mikroskopy lze rozdělit na dvě základní skupiny, které se odvíjejí od principu jejich činnosti. Mikroskopie se dělí na optickou a elektronovou, která se využívá právě ke zkoumání nanoobjektů. Do elektronové mikroskopie se řadí transmisivní elektronová mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, skenovací tunelová mikroskopie. Jako další je navíc Aatomová mikroskopie.

## **3. Nanovláknna**

### ***3.1. Charakteristika***

Samotný pojem „nanovláknno“ bychom si mohli pro lepší vymezení rozdělit na dvě slova, a to na „nano“ a „vláknno“. Pojem „nano“ pochází z řeckého „nanos“, což přeloženo znamená trpaslík. V této situaci slovo „nano“ poukazuje na rozměry, ve kterých se budeme pohybovat. „Vláknno“ je definováno jako délkový útvar o charakteristických rozměrech a vlastnostech, přičemž jeden rozměr přesahuje ostatní dva. Kombinací těchto dvou pojmů se tedy dostáváme k podstatě slova nanovláknno. V našem případě se budeme zabývat polymerními nanovláknny, která jsou vyrobena z různých polymerů. Mezi hlavní vlastnosti nanovláken patří jejich velký měrný povrch, vysoká porozita a jejich průměr, který se pohybuje do 100 nm.

### ***3.2. Výroba a vliv na elektrické vlastnosti***

Výrobu nanovláken lze rozdělit podle několika kritérií. První kritérium je samotný přístup k výrobě. Lze postupovat „Top Down“, kde se materiály zmenšují až do rozměrů nano. Protiklad k tomu je „Bottom Up“, zde se postupuje naopak. Jako příklad můžeme uvést „růst nanodrátů“, které jsou nejprve „zasazeny“. Další z možností je tažení pomocí vysokého elektrického napětí.

#### **3.2.1. Růst nanovláken (Self Assembly)**

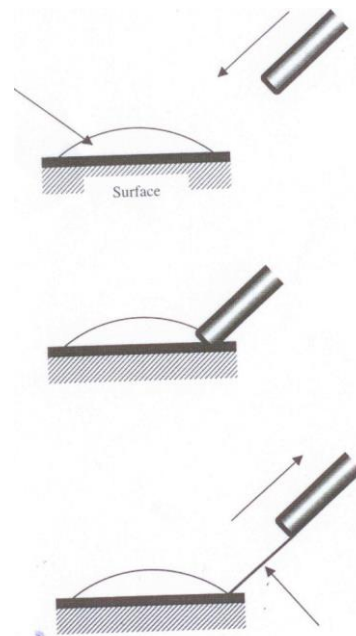
Také samo sestavování je způsob výroby nanovláken, který lze zařadit do „Bottom Up“ procesů, které probíhají bez přítomnosti elektrického napětí. Základní princip této výroby nanovláken je založen na silách působících mezi nanočástmi, které tak sestavují větší útvar. Obecně by se dalo samo sestavování přirovnat k budování za pomoci koncentricky uspořádaných molekul, mezi kterými se mohou tvořit vazby. Princip samosestrování je založen na působení mezimolekulární síly, které k sobě přitahují menší částičky, jejichž tvar ovlivňuje výsledné tvar výsledného nanovláknna. Výhoda této metody spočívá v možnosti výroby velmi jemných vláken, která mají zhruba 7 nm - 100 nm. Nevýhodou je



ovšem nemožnost řízení rozměrů nanovláken a také to, že tento proces musí probíhat pouze v laboratorních podmínkách.

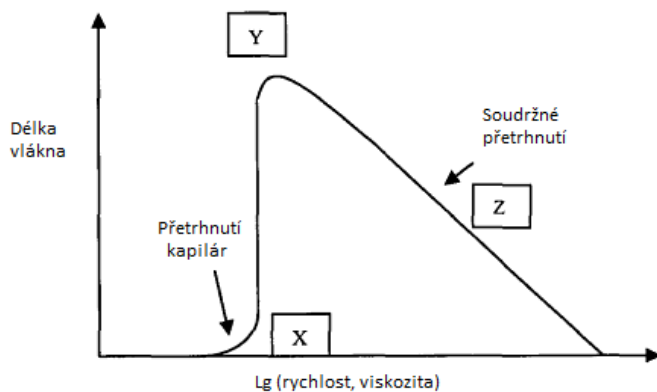
### 3.2.2. Tažení nanovláken (Drawing)

Je jedna z dalších možností výroby nanovláken. Proces tažení probíhá v několika krocích. První krok je nanesení kapky polymeru. Následně se na okraj kapky ponoří mikropipeta o průměru několika mikrometrů, která je upevněna na manipulátor. Vytažení pipety z kapky polymeru a její pohyb má za následek tažení nanovlákná, které vzniká mezi kapkou a pipetou. Tento proces je ovšem omezen viskozitou výrobního materiálu a rychlostí tažení pipety, která se musí pohybovat rychlostí  $10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ . Lze také použít „dávkovací pipetu“, čímž se docílí toho, že pipeta si sama dávkuje prvotní kapku, ze které bude následně vlákno taženo. Vytažení nanovlákná může být opakováno několikrát na jedné kapce. *Viskozita materiálu na povrchu kapky se zvyšuje při*



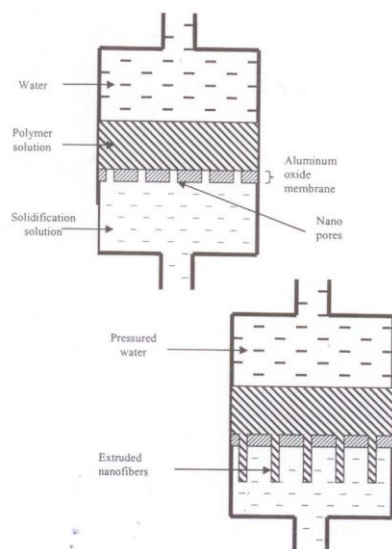
*vypařování rozpouštědla. Počátku vypařování odpovídá část křivky označená písmenem X (v grafu), roztok je koncentrovaný na okraji kapky a vlákno se přetrhne kvůli Rayleighově nestabilitě. Průběhu druhé etapy vypařování odpovídá část křivky označená jako Y. Poslední část vypařování kapky odpovídá části křivky označené Z. Tudiž vytahování vlákna vyžaduje viskoelastický materiál, který může být silně deformován a přesto je dost soudružný, aby udržel napětí vyvinuté během tažení. Proces tažení může být považován za suché “předení” na molekulární úrovni (převzato z*

Obrázek 1: Výroba nanovlákná tažením (převzato z [6])



Obrázek 2: Závislost délky vlákna na viskozitě (převzato z [6])

[5]). Touto metodou lze dosáhnout vláken o průměru 2 nm-100 nm.



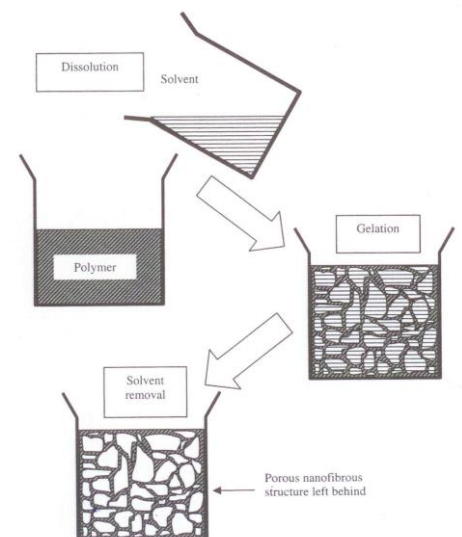
Obrázek 3: Výroba za pomoci syntézy šablonou (převzato z [6])

### 3.2.3. Syntéza šablonou

K syntéze šablonou se používají membrány, respektive šablony, vyrobeny převážně z oxidů kovů, v nichž jsou otvory o velikostech několika nanometrů, díky kterým lze získat požadované nanovláknenné materiály. Přes tyto šablony je potom, za pomoci tlaku vody, protlačován polymerní roztok. Na druhé straně membrány se nachází ztužovací roztok, do kterého je polymer protlačován a kde vznikají následná nanovláknna. Hlavní výhodou této výroby je možnost řízení průměru nanovláken.

### 3.2.4. Fázová separace

Při fázové separaci se využívá citlivosti polymerního roztoku na změnu teploty, pH apod. Hlavní mechanismus v této metodě – jak již název napovídá – je oddělení fází na základě fyzické neslučitelnosti. Průměr takto vyrobených vláken dosahuje 100 nm.



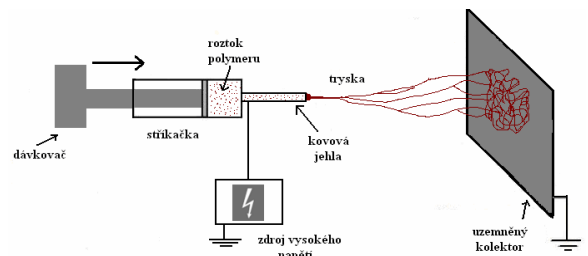
Obrázek 4: Fázová separace (převzato z [6])

### 3.2.5. Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning)

Electrospinning, neboli elektrostatické zvlákňování je další z možností výroby nanovláken. Zde se využívá elektrostatického pole, kdy je polymer nabit vysokým napětím a na kolektoru, který je nabit s opačnou polaritou, nebo uzemněn, sbírán. Podle vzdálenosti polymerního roztoku a kolektoru, můžeme elektrostatické zvlákňování rozdělit na zvlákňování s blízkým elektrickým polem (anglicky Near Field Electrospinning – NfeS) a zvlákňování se vzdáleným polem (anglicky Far Field Electrospinning – FfeS). Tyto metody se liší ve vzdálenosti kolektoru od dávkovače polymeru. Ovšem hlavní rozdělení elektrostatického zvlákňování je podle způsobu „dávkování“ polymeru.

#### 3.2.5.1. Elektrostatické zvlákňování ze stříkačky

*Také jinak nazýváno zvlákňování z trysky. Jako „dávkovač“ polymeru je zde použita stříkačka zakončená kovovou jehlou. Na jehlu je přivedeno vysoké napětí, které nabije polymerový roztok v jehle. Naproti hrotu jehly je v určité vzdálenosti umístěn kolektor, který je uzemněn, nebo nabit s opačnou polaritou než hrot jehly. Při přivedení napětí do polymeru na konci jehly a v důsledku působení elektrického pole vzniká na konci jehly tak zvaný Taylorův kuže, Princip Taylorova kužele je založen na rovnovážném stavu kapky, která se deformuje do kónického tvaru, ze kterého se potom v důsledku zvyšování elektrického napětí tvoří proud roztoku polymeru. Na konci Taylorova kužele je odtrženo vlákno, které je hnáno k uzemněnému, či opačně nabitému kolektoru, na němž je zachycováno. V první fázi, obsahuje roztok polymeru zhruba 80 % - 90 % rozpouštědla, které dále vyprchá. Ve druhé části procesu již není nanovláknko vidět, začíná „Samoorganizace procesu“, a nastává vysušení a dlužení nanovláknka. Materiál zde ve spirále „bičuje“ ke kolektoru, na který se zachytává. Jestliže umístíme kolektor blízko ke stříkačce (tedy blíže, než je třeba k vypaření rozpouštědla) vznikají silnější vlákna, která se mohou splet dohromady.*

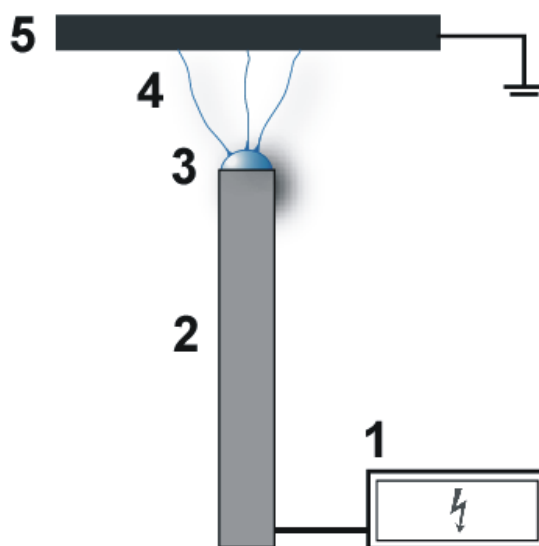


Obrázek 5: Elektrostatické zvlákňování ze stříkačky (převzato z [7])

*V první fázi, obsahuje roztok polymeru zhruba 80 % - 90 % rozpouštědla, které dále vyprchá. Ve druhé části procesu již není nanovláknko vidět, začíná „Samoorganizace procesu“, a nastává vysušení a dlužení nanovláknka. Materiál zde ve spirále „bičuje“ ke kolektoru, na který se zachytává. Jestliže umístíme kolektor blízko ke stříkačce (tedy blíže, než je třeba k vypaření rozpouštědla) vznikají silnější vlákna, která se mohou splet dohromady.*

### 3.2.5.2. Elektrostatické zvlákňování z kovové tyčky

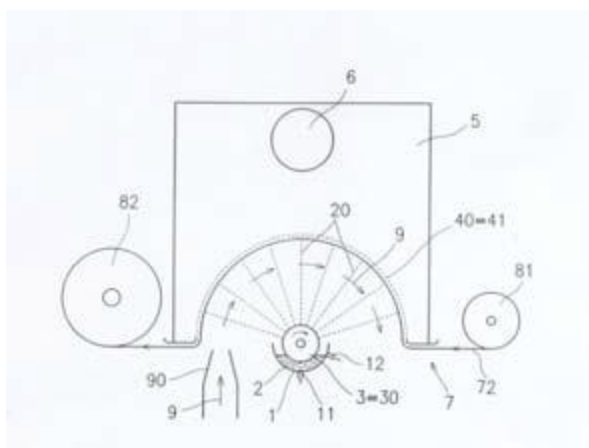
Elektrostatické zvlákňování z kovové tyčky využívá jevu, kdy je na polymer přivedeno napětí. Následná nanovláknina z Taylorova kuželu je vlivem nejmenšího odporu tažena na kolektor, který je umístěn v dostatečné vzdálenosti, aby se z nanovláknina stihlo odpařit všechno rozpouštědlo. Sestava se skládá ze zdroje vysokého napětí (1), kovové tyčky (2), kolektoru (5), dále jsou na obrázku polymerní roztok (3) a tažená nanovláknina (4).



Obrázek 6: Elektrostatické zvlákňování z kovové tyčky (převzato z [7])

### 3.2.5.3. Elektrostatické zvlákňování z válce

Patent na elektrostatické zvlákňování z válce získala Technická Univerzita v Liberci společně s firmou Elmarco v roce 2004. Hlavní rozdíl od předchozích typů elektrostatického zvlákňování je zde absence kapiláry. Je zde využit jev tvorby Taylorových kuželů na tenké vrstvě polymerního roztoku. Proces elektrostatického zvlákňování z válce je založen na principu, že rotující válec, který je napojen na vysoké napětí, je z části namočen do polymerního roztoku. V horní pozici rotace válce dochází k vytvoření více Taylorových kuželů, ze kterých mohou být následně nanovláknina



Obrázek 7: Elektrostatické zvlákňování z válce (převzato z [7])

vytrhávána a následně sbírána na kolektor. Výhodou takového procesu výroby nanovláken je možnost tvorby velmi tenkých nanovlákných vrstev.

## **4. Polymery**

### ***4.1. Charakteristika polymerů***

Polymery jsou přírodní, nebo syntetické látky, jejichž základní strukturální jednotka je mer. Mer, který se mnohonásobně opakuje, a jeho složení je v úzkém vztahu k monomeru, nebo monomerům, od kterých je polymer odvozen. Počet merů v makromolekule polymeru určuje vlastnosti daného polymeru a nazývá se polymerační stupeň. Vnitřní makromolekulární struktura vždy silně ovlivňuje chemické i fyzikální vlastnosti polymeru. Dříve byly polymery označovány za makromolekulární látky, kvůli jejich vnitřní struktuře. V dnešní době lze k makromolekulárním látkám přidat i nukleonové kyseliny, nebo proteiny, kvůli jejich vnitřnímu složení, které je tvořeno řetězcí opakujících se strukturálních jednotek.

### ***4.1. Základní rozdělení polymerů***

Polymery, díky svým obrovským makromolekulám, mohou vykazovat neobvykle širokou škálu vlastností. Proto je lze rozdělit na elastomery a plasty.

#### **4.1.1. Elastomery**

Jsou amorfní polymery, s vysokou elasticitou. Lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, což odpovídá nízkému Youngovu modulu pružnosti. Tato deformace je převážně vratná. Každý z monomerů, které se následně spojují do polymeru je tvořen uhlíkem, vodíkem, kyslíkem nebo křemíkem. Hlavní zástupci elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vyrábí pryže (guma).

#### **4.1.2. Plasty**

Jsou syntetické, nebo polysyntetické tvarovatelné polymerní materiály, obvykle s vysokou molekulovou hmotností. Většina plastů obsahuje organické polymery, které jsou založeny na řetězcích samotného, nebo vázaného atomu uhlíku s kyslíkem, sírou nebo dusíkem. Za běžných podmínek jsou to většinou tvrdé, často křehké makromolekulární látky. Avšak za zvýšených teplot se stávají plastické, tvarovatelné. Změna z pevného do

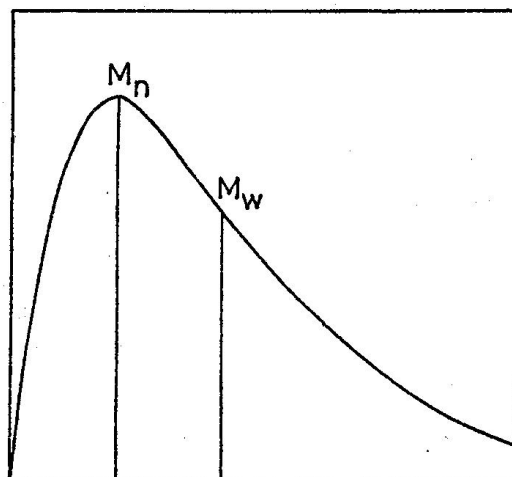
tvárovatelného stavu může být buď vratná, v tomto případě se jedná o podskupinu plastů nazývanou **termoplasty**. Pokud má ale tepelná reakce za následek chemickou reakci, stává se najednou nevratná a v tomto případě se jedná o **reaktoplasty**.

## 4.2. Makromolekuly

Základní stavební jednotka každého polymeru je makromolekula, proto jsou polymery někdy také nazývány makromolekulárními látkami. Makromolekula může vzniknout jak z cyklických molekul monomeru, tak z molekul obsahujících alespoň jednu dvojnou vazbu. Odtud se dostáváme k pojmu polymerační stupeň, který udává počet monomerů v makromolekule polymeru.

### 4.2.1. Molekulová hmotnost

Molekulová hmotnost  $M$  je jedna z nejdůležitějších veličin pro charakterizaci polymerů. Udává poměr hmotnosti a látkového množství – počtu molů, a její jednotkou je  $\text{kgmol}^{-1}$ . Dále pak relativní molekulová hmotnost částice  $M_r$  vyjadřuje poměr střední hmotnosti částice k 1/12 hmotnosti nuklidu  $^{12}\text{C}$ . [8]



### 4.2.2. Tvar makromolekul

Na tvar makromolekul má největší podíl funkčnost monomerů, která říká, kolikrát se může monomer zúčastnit dané reakce. Tvar makromolekul rozdělujeme na lineární a rozvětvené. Ovšem není to pouze funkčnost monomerů, které rozhodují o tvaru makromolekul. Mezi další faktory patří například teplota, tlak. Lineární a mírně rozvětvené polymery jsou rozpustné v některých rozpouštědlech. Zesíťované polymery jsou nerozpustné.

Obrázek 8: Distribuční křivka molekulových hmotností polymeru

### 4.2.2.1. Konfigurace makromolekul

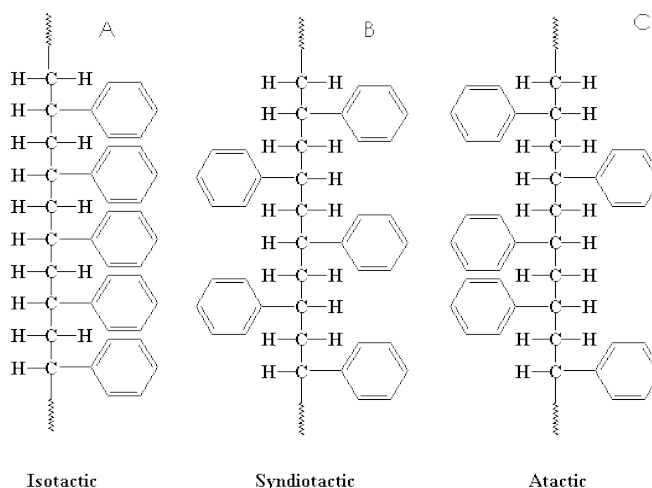
Konfigurace makromolekul udává vzájemné, stabilní, prostorové uspořádání atomů a substituentů, jako jsou atomy, nebo skupiny atomů, v makromolekulách. Toto uspořádání je z chemického hlediska trvalé, a nelze ho tedy měnit bez přerušení chemické kovalentní vazby. Podle umístění skupiny R pod, nebo nad řetězcem v planární projekci a podle způsobu řazení v sousedních

monomerních jednotkách řetězce získávají polymery dané konstituce různou fakticitu. Podle ní můžeme polymery rozdělit na izotaktické, syndiotaktické a ataktické.

**Izotaktické polymery** - mají při napřímeném řetězci všechny substituenty na C atomu stejně uspořádány. To znamená, že se jeví při pozorování ze všech uhlíkových atomů stejně (Obrázek 9A).

**Syndiotaktickými polymery** - nazýváme takové polymery, které mají substituenty R v sousedních monomerních jednotkách střídavě. Respektive z pohledu jednoho uhlíkového atomu se jeví zrcadlově obráceně (Obrázek 9B).

**Ataktické polymery** - mají substituenty R na C nahodile, tudíž nevytvářejí krystalické útvary. Další z konfigurací, a to cis a trans, se objevuje u polymerů s dvojnou vazbou (Obrázek 9C).



Obrázek 9: Izotaktický, syndiotaktický a ataktický polymer (převzato z [9])



Obrázek 10: Příklady orientace cis a trans (převzato z [10])

**Cis-konfigurace** - u řetězce způsobuje zvláštní rotaci atomů. Za běžné teploty znemožňuje, aby mohlo dojít k vytvoření krystalové struktury. Na rozdíl od toho **trans-konfigurace** dovoluje těsné přiblížení řetězců bez podpory vnějších sil

a může tedy dojít ke krystalizaci.



#### **4.2.2.2. Konformace makromolekul**

Molekulu můžeme chápat také jako určité geometrické uspořádání atomů s určitou hodnotou potenciální energie. Ta geometrická uspořádání, která mají nižší potenciální energii, jsou stabilnější, a tedy schopna existence. Právě tyto konformace molekula „preferuje“. Konformací označujeme různá prostorová uspořádání atomů, nebo skupin atomů, dané molekuly. Obecně mohou molekuly zaujímat nekonečné množství konformací.

### **4.3. Způsoby přípravy a výroby polymerů**

#### **4.3.1. Příprava polymeru**

Pro přípravu polymeru jsou zásadní tři základní chemické reakce. Liší se podle způsobu tvarování vnitřní struktury polymeru.

##### **4.3.1.1. Polymerace**

Polymerace je základní reakce velkého počtu molekul monomeru, jejíž výsledek je dlouhý, makromolekulární řetězec. Výsledná makromolekula polymeru má stejné chemické složení jako původní monomer. Stejně jako u každé jiné chemické reakce, i u polymerace je nutné z počátku dodat určitou energii, kterou může být teplo, světlo, nebo tak zvaný iniciátor, což je aktivační látka. Polymeraci lze také rozdělit podle druhu aktivačních částic na radikálovou, iontovou a koordinační. Polymeraci tvoří několik kroků. Inicie, respektive aktivace, propagace, terminace a přenos.

##### ***Radikálová polymerace***

K polymeraci monomeru schopného radikálové polymerace může dojít, jak již bylo zmíněno výše, za dodání určité energie, která může být i ve formě záření. Odpovídá-li její hodnota energii aktivační, umožní poté překonat odpudivou sílu molekul, což má za následek jejich srážku a následnou chemickou reakci (polymeraci). Podstatou radikálové polymerace je reakce iniciátoru na dodanou energii, což vede k jejich rozkladu na radikály, které zahajují polymeraci. Jako při každé chemické exotermické reakci je i zde vytvářeno

určité teplo, které je nutno odvádět. Radikálová polymerace je omezena reaktivitou radikálu a její výsledek závisí na rychlostech jednotlivých dějů.

### ***Koordinační polymerace***

Při radikálové a iontové polymeraci dochází k reakci monomeru na aktivním konci makromolekuly, přičemž růst polymerního řetězce je geometricky neuspořádaný. Při koordinační polymeraci se monomer dostává mezi aktivní konce makromolekuly a katalyzátoru koordinovaně, nebo také by se dalo říci podle přísného geometrického pořádku. Samozřejmě je pro tento typ polymerace nutno použít správné katalyzátory, které jsou často nazývány také Zieglerovy-Nattonovy katalyzátory. Ve srovnání s radikálovou a iontovou polymerací dochází při koordinační k většímu uvolnění tepla.

### ***Polymerace v monomerní fázi***

Také jinak nazývána bloková polymerace, při které se provádí iontová nebo radikálová polymerace. Princip blokové polymerace je založen na rozpouštění polymeru v monomeru, kdy za postupné polymerace dochází k viskóznímu roztoku, který následně ztuhne a zaujme tvar nádoby. Při polymeraci dochází k úbytku monomeru v bloku, což vede ke smršťování výrobku. To může vést až k vytvoření trhlin v následném výrobku. Technologická nevýhoda tohoto typu polymerace je nutnost odvádět exotermické teplo.

### ***Roztoková polymerace***

Ve srovnání s polymerací v monomerní fázi je při roztokové polymeraci jednodušší odvod exotermického tepla. Naopak molekulová hmotnost výsledného produktu je i přes stejné podmínky vždy nižší, což je zapříčiněno použitím rozpouštědla, které je také přenašeč. Roztokovou polymerací lze také provádět jak iontovou, tak radikálovou polymerací. Výsledkem roztokové polymerace je polymerní roztok.

### ***Suspennzí polymerace***

Při suspennzí polymeraci probíhá radikálová polymerace. Monomer, který obsahuje iniciátor, je rozptýlen mícháním ve vodě. Velikost částeckek monomeru závisí na podmínkách míchání, kterým se překonává povrchové napětí směřující k jejich spojení. Výsledný polymer je kvalitativně homogennější proti polymerům vyrobeným v monomerní fázi.

### ***Emulzní polymerace***

Proces emulzní polymerace se podobá suspennzí polymeraci. Na rozdíl od ní je zde přidán do vody emulgátor (např. mýdlo). Makromolekula polymeru je zde tvořena monomery chráněnými obalem emulgátoru. Tím je možnost jejího růstu do vysoké molekulové hmotnosti. Výsledné produkty jsou ale znečištěny aditivy.

#### **4.3.1.2. Polykondenzace**

Polykondenzaci tvoří sled opakujících se reakcí funkčních skupin výchozích látek, přičemž je třeba nejméně dvou funkčních skupin ve vzájemně reagující molekule. V krátkosti řečeno, polykondenzace je reakce, při níž při reakci dvou nízkomolekulárních látek vzniká polymer a další, nízkomolekulární, látka. Hlavní rozdíl mezi polymerací a polykondenzací je v tom, že při polymeraci má polymer stejné chemické vlastnosti jako původní monomer. Proti tomu polymer, který je výsledkem reakce dvou nízkomolekulárních látek při polykondenzaci, má dokonce jiné chemické složení než původní nízkomolekulární látky. Růst makromolekul je závislý na koncentraci funkčních skupin a pohybujících se makromolekul.

#### **4.3.1.3. Polyadice**

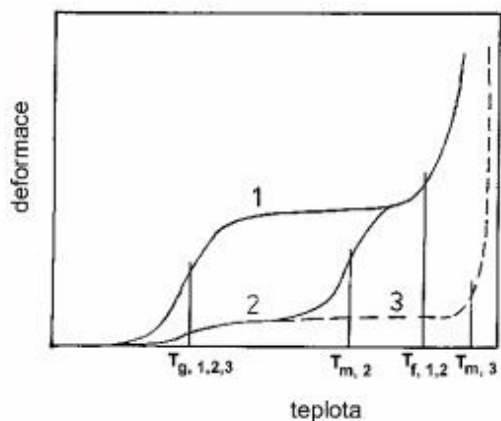
Monomery, které obsahují molekuly s vícenásobnými vazbami a vhodnými funkčními skupinami, se mohou spojit adiční reakcí. Výsledný produkt polyadice, není doprovázen vznikem další nízkomolekulární látky, jako je to u polykondenzace. Výsledný polymer se neliší chemickou strukturou od původního monomeru.

#### **4.4. Krystalické polymery**

Krystalizace lineárních řetězců je doprovázena tvorbou útvarů zvaných krystality. Krystality mají pravidelnou vnitřní strukturu. Makromolekulární řetězce mohou dosahovat takové délky, že jeden řetězec může vstupovat do více krystalitů. Krystalické polymery tvoří neuspořádané oblasti, které spojují a oddělují krystalické oblasti. Části polymerního řetězce jsou v krystalické fázi uspořádány ve formě lamel, nebo sférolitů. Příčinou pouze částečné krystalizace mohou být různé defekty, jako jsou například zauzlení, polarita a podobně. Díky tomu, jsou polymery jen částečně krystalické, jinak nazývané také semikrystalické. Z hlediska schopnosti krystalizace se dají polymerní řetězce rozdělit na řetězce se sklonem k samovolné krystalizaci, které jsou obvykle špatně rozpustné v organických rozpouštědlech a na polymery, které krystalizují se změnou teploty, nebo při přiložení napětí. Ty se obvykle v běžných podmínkách nacházejí v kaučukovitém stavu. Také jsou dobře rozpustné v rozpouštědlech.

#### **4.5.2. Fázové stavy**

Díky vysoké molekulové hmotnosti polymerů neexistuje jejich plynný stav. Má to za příčinu fakt, že bod varu polymerů je ve všech případech vyšší, než je teplota rozkladu. Polymery se tedy mohou nacházet pouze v kapalném, nebo pevném stavu. Uspořádání v jejich makromolekulách, respektive jejich makromolekulárních řetězců, může být vysoce uspořádané. V tomto případě mluvíme o krystalickém stavu. Naopak pokud jsou makromolekulární řetězce v neuspořádaném stavu, jedná se o amorfní (sklovitý) stav. Ovšem na rozdíl od nízkomolekulárních látek existuje pro polymery ještě přechodový, kaučukovitý, stav. V tomto stavu lze polymer deformovat až stovky procent „téměř“ vratně. Můžeme tedy konstatovat, že polymery mohou dosahovat 4 stavů. Krystalického a amorfního, který může být sklovitý, kaučukovitý a plastický. Na odpovídající stav polymeru mají vliv především chemické složení, molekulová hmotnost, struktura a teplota. Z hlediska závislosti na teplotě lze polymery charakterizovat *teplotou zesklenní  $T_g$*



Obrázek 11: Termomechanická křivka polymeru (převzato z [11])

a *teplotou tání*  $T_m$ . To má za následek, že

pro každý polymer je tak zvaná termomechanická křivka. Tato křivka udává teplotní závislost deformace polymeru, vznikající působením vnější síly. Oblast grafu termomechanické křivky si lze rozdělit na tři oblasti. Oblast za hodnotou  $T_M$  ohraničuje oblast krystalického stavu. Hodnotu  $T_M$  lze

ovlivnit molární hmotností a omezením rozvětvení řetězců. U krystalizujících polymerů je tato hodnota velmi důležitá, protože limituje jejich použitelnost. Oblast grafu, která je před hodnotou  $T_G$ , se nazývá oblast stavu sklovitého. Oblast mezi těmito dvěma hodnotami odpovídá kaučukovitému stavu, kde se jak teplota, tak deformace mění opravdu málo. Poslední hodnotou grafu je hodnota  $T_f$ , tak zvaná oblast teploty toku. Zde má zahřívání za následek značnou nevratnou deformaci. Za hranicí této teploty se polymer nachází v plastickém stavu.

## 4.5. Vlastnosti polymerů ve vztahu s jejich strukturou

### 4.5.1. Elektrické vlastnosti

Polymery se často vyskytují jako dielektrika, to znamená s nízkou elektrickou vodivostí. Pro určité aplikace, jako je například elektronika, lze elektrickou vodivost polymerů zvýšit. Lze toho docílit za přidání určitých aditiv, jako je například kovový prach a podobně. Při překročení určité koncentrace vodivých aditiv, tak zvaného perkolačního prahu dochází náhle ke zvýšení vodivosti polymeru. Perkolačnímu prahu odpovídá koncentrace, kdy částice vytvoří již spojitou, vodivou strukturu. Hodnota perkolačního prahu je však závislá na typu, velikosti a tvaru přidaných částic. Elektrická vodivost u polymeru je založena na přítomnosti konjugovaných dvojných vazeb v polymerním řetězci, čehož lze dosáhnout degradováním za zvýšené teploty, nebo ozařováním.

Další z možností je syntéza tak zvaných „vodivých“ polymerů, které v makromolekule obsahují dvojně vazby.

#### **4.5.2. Mechanické vlastnosti**

Mechanické vlastnosti polymerů by se také dalo nazvat chování, které polymery vykazují za působení nějaké vnější síly. Tyto vlastnosti jsou odrazem jejich chemického složení, velikosti a tvaru makromolekul, závislosti na teplotě a na čase. Deformační zkoušky lze rozdělit podle stanovení vlastnosti a podle účelu na krátkodobé a dlouhodobé. Při krátkodobých zkouškách se považuje vliv relaxačních dějů za zanedbatelný a stanovení požadovaných materiálů proběhne do několika minut. Zástupce krátkodobé zkoušky je například zkouška tahem, kdy na zkušební těleso se působí ve směru jeho podélné osy stále se zvětšující silou až do okamžiku, při kterém dojde po určité deformaci k jeho přetržení nebo kdy měřené parametry dosáhnou zvolených hodnot. Dlouhodobé zkoušky lze rozdělit navíc podle charakteru působící síly na statické, do kterých spadá například relaxace napětí, a na dynamické, což jsou například cyklické zkoušky, kdy v případě dynamického namáhání dochází k porušování materiálu při podstatně menším napětí, než při statické zkoušce. Při únavových zkouškách se používá cyklického namáhání nucenými kmity za takových podmínek, které vedou k destrukci zkušebních těles. Způsob deformace je např. jednosměrný tah-tlak, ohyb. Dynamické zkoušky studují komplexněji viskoelastické vlastnosti polymeru. Na vzorek je periodicky vkládáno tahové nebo tlakové napětí.

## 5. Piezoelektrický jev

Historie piezoelektrického jevu sahá až do devatenáctého století, kdy byl objeven bratry Pierem a Jacquem Curieovými při pozorování krystalů turlamínu. Piezoelektrického jevu lze dosáhnout u krystalů, které nejsou středově souměrné. Respektive, takové krystaly, jejichž krystalová mřížka je tvořena jak kladnými, tak zápornými ionty. Tyto ionty jsou soustředěny vždy na jedné ploše. Tedy kladné na jedné straně a záporné na druhé. Budeme-li deformovat krystal, bude se deformovat jak jeho krystalická mřížka, tak i částice v ní. Ty se posunou a vzniknou z nich dipóly, díky kterým se na povrchu krystalu vytvoří povrchové napětí opačné polarit. Piezoelektrický princip lze tedy definovat jako deformaci krystalu za změny jeho povrchového napětí. Tento jev, je ovšem reversibilní, respektive zpětný. Díky tomu lze piezoelektrický jev rozdělit na přímý a nepřímý.

### 5.1. *Přímý piezoelektrický jev*

Přímý piezoelektrický jev byl definován již výše.

### 5.2. *Nepřímý piezoelektrický jev*

Jindy také nazýván jako elektrostrikce. Jedná se v podstatě o opak k přímému piezoelektrickému jevu. Dochází zde k mechanické deformaci krystalů za přítomnosti elektrického pole. Rovněž je zapotřebí poměrně velké elektrické napětí.

### 5.3. *Piezoelektrické konstanty*

Piezoelektrické konstanty jsou důležité hodnoty určující vlastnosti piezoelektrického materiálu. Nalezneme je v každém katalogu s piezoelektrickým materiálem. U každé konstanty jsou uvedeny dle normy dva indexy, které určují směry dvou souvisejících hodnot tvořících konstantu.

Piezelektrickou konstantu tvoří vztah mezi elektrickým a mechanickým chováním látky. Mezi nejdůležitější konstanty se řadí:

#### **Nábojová konstanta $d$ (C/m), (m/V)**

Nábojová konstanta  $d$  udává, kolik se generuje náboje za působení mechanického napětí a velikost mechanické deformace při působení tohoto elektrického náboje.

#### **Permitivita $\epsilon$ (F/m)**

Je fyzikální veličina popisující vztah mezi intenzitou elektrického pole a elektrické indukce. Absolutní permitivita se spočítá jako součin permitivity vakua ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m) a relativní permitivity, udávané v tabulkách.

#### **Youngův modul pružnosti $E$ (Pa), (N/m<sup>2</sup>)**

Youngův modul pružnosti je materiálová konstanta, která vypovídá o pevnosti látky a její deformaci. Jeho hodnota závisí jak na druhu materiálu, tak na teplotě. Youngův modul pružnosti označuje sílu, která je potřebná na stejnou deformaci. Jak je patrné, s rostoucí teplotou hodnota modulu pružnosti klesá. Lze jej vypočítat z Hookova zákona:

$$E = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad , \quad (1)$$

kde je  $\epsilon$  - poměrné délkové prodloužení

$\sigma$  - mechanické napětí.

### ***5.4. Piezelektrické materiály***

Piezelektrické materiály, které mohou být přírodní, nebo umělé, mají krystaly bez středu symetrie. Mezi umělé materiály řadíme například piezokeramiku, která je složena z velkého počtu zrn. Při výrobě musí být vystavena silné polarizaci, která určuje orientaci mechanického namáhání a elektrického pole.



## 6. Polyvinilidene Fluorid (PVDF)

Polyvinilidene Fluorid je vysoce reaktivní, termoplastický, piezoelektrický fluoropolymer s uhlíkovým řetězcem. Vyrábí se polymerizací vinilidene fluoridu. V dnešní době je velmi populární ve využití při mechanických a elektrických použitích. Mezi jeho výhody patří nízká cena, vysoká flexibilita a biokompatibilita. Je také známý díky svým výborným ferroelektrickým a piezoelektrickým vlastnostem, které patří mezi základní rysy organických polymerů. Charakteristika

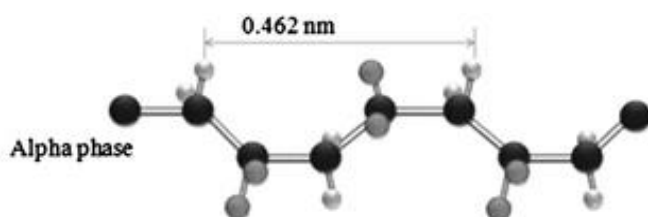
Polyvinilidene Fluorid (PVDF) je semi-krystalický polymer s vysokou molární hmotností. Procentuální hodnota krystalizace PVDF se nachází mezi 50 % - 65 %. Jeho základní jednotku tvoří ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ). Původ piezoelektrického efektu v PVDF lze přičíst nesymetricky zarovnanému elektronegativnímu atomu fluoru v každém monomeru. V tekuté fázi mění jeho molekuly stále svou orientaci kolem molekul uhlíku. Nábojová konstanta  $d=-33 \text{ pCN}^{-1}$ , Youngův modul pružnosti  $E=2100 \text{ Pa} - 2300 \text{ Pa}$ .

### 6.1. Krystalové fáze

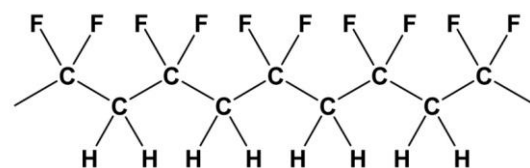
PVDF má nejméně 4 krystalické fáze, které se od sebe liší konformací a řetězením. Nicméně, jeden z nejdůležitějších aspektů PVDF je uspořádání skupin  $\text{CH}_2$  a  $\text{CF}_2$ , které má za příčinu různé krystalové stavy polymeru, především různou intermolekulární konformaci, kterou však ovlivňují různé způsoby přípravy polymeru. Pro tuto práci nám postačí vysvětlit nepolární alfa fázi a polární beta fázi.

#### 6.1.1. $\alpha$ -fáze

Krystalová alfa fáze je nejčastěji vyskytující se fáze PVDF. Její podstata je založena na



Obrázek 13: PVDF alfa fáze (převzato z [12])



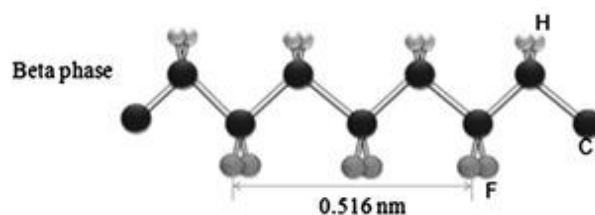
Polyvinylidene fluoride (PVDF)

Obrázek 12: PVDF (převzato z [13])

PVDF roztoku polymeru za téměř jakýchkoli teplot. Skládá se z nepolárních antiparalelních řetězců a dochází k jejímu vzniku při krystalizaci PVDF za běžných podmínek, jako jsou atmosférický tlak. Antiparalelní, tak zvané Trans-Gauche-Trans-Gauche' (TGTG'), uspořádání dipólů má za následek jejich vzájemné vyrušení. TGTG' uspořádání je charakteristické pro alfa a gama fázi.

### 6.1.2. $\beta$ -fáze

Nicméně, krystalová fáze polymeru PVDF, která je nejvíce zajímavá právě pro obor techniky a medicíny je právě polární beta fáze. Vyznačuje se především srovnání dipólů, neboli Trans-Trans-Trans-Trans



Obrázek 14: PVDF beta fáze (převzato z [12])

(TTTT) konformací, také jinak planární ZIG-ZAG fáze. Ona orientace dipólů má za

následek velikost dipólového momentu  $D=7.10^{-30}$  Cm na monomerní jednotku. Beta fáze vykazuje největší spontánní polarizaci a také výborné piezo-, pyro-, a ferroelektrické vlastnosti. Díky srovnaným dipólům ve stejném směru se stává PVDF velmi dobrým potenciálním adeptem na využití v různých aplikacích.

## 6.2. Přechody mezi fázemi

K přechodu mezi krystalovými fázemi dochází při výrobě polymeru. Hned několik faktorů ovlivňuje konformaci molekul uvnitř polymeru. Působení silného elektrického pole, způsobí natočení dipólů do jeho směru, a tím se docílí přechodu do polarizované beta fáze.

## 7. Potenciální aplikace PVDF nanovláken

### 7.1. Teoretické předpoklady

Teoretické předpoklady využití polymerních PVDF nanovláken jsou založeny na piezoelektrických vlastnostech polivinyliedene fluoridu. Jak již bylo zmíněno v kapitole 6.2.2., PVDF se může nacházet v několika krystalových fázích. Nejperspektivnější z nich je polární beta fáze. Výroba této fáze je stále ještě problematická je stále ještě věcí intenzivního výzkumu.

Polymer PVDF je v poslední době velice oblíbený díky jeho ferro-, piezo- a pyroelektrickým vlastnostem. Krystalizace roztoku polymeru při atmosférickém tlaku vede k nejčastější alfa fázi. Nejperspektivnější z nich je právě beta fáze, která se vyznačuje piezoelektrickými vlastnostmi a od nepolární alfa fáze se liší v orientaci dipolů. K dosažení polarizované beta fáze však musí být dodrženo hned několik podmínek při výrobním procesu.

K piezoelektrickému jevu v polymerních nanovlákních dochází v důsledku zarovnání molekul flóru a vodíku na uhlíkovém řetězci. Díky tomu, se v molekule hromadí piezoelektrický potenciál, který následně vytváří elektrický náboj.

Příprava roztoku polymeru hraje ve struktuře vláken jednu z hlavních rolí. Lze totiž pozorovat, že fáze PVDF se v závislosti na teplotě mění. Se zvyšováním teploty roztoku se přibližujeme k teplotě tání, při které dochází ke snížení krystalového podílu, respektive vymizí poslední, nejlépe vyvinuté krystaly. To má za následek, že klesá podíl obsahu alfa fáze, která může být následně přeměněna na beta fázi. Při překročení teploty 120 °C se dostáváme do stádia, kdy je možnost existence beta fáze přeměnou alfa fáze téměř nemožná. Pro přípravu polarizované beta fáze je tedy nejlepší udržovat teplotu připraveného roztoku pod hranicí 70 °C. Dostáváme-li se do teplot v rozmezí 70 °C –

110 °C začíná se podíl alfa fáze, ku beta fázi, zvyšovat. (Tento podíl lze vypočítat z Beer-Lambertova zákona.[14])

Další podmínky nutné pro dosažení polární beta fáze, jsou využití silného elektrického pole. Průměrný dipólový moment skupiny molekul v roztoku je díky náhodné orientaci dipólů nulový. Další zapříčinění nulového dipólového momentu je antiparalelní zarovnání atomu flóru podél uhlíkové páteře. Přiložené vysoké napětí vytvoří mezi dávkovací jehlou a kolektorem elektrické pole. Dipóly v krystalové mřížce polymeru se srovnají ve směru elektrického pole, což má za následek jejich převrácení do TTTT struktury, kterou se vyznačuje právě polární beta fáze.

## ***7.2. Nynější aplikace využívající PVDF nanovlákná***

Do dnešní doby, proběhlo hned několik prací studujících potenciální aplikaci polymerních nanovláken a využití jejich piezoelektrických vlastností. Jako zatím největší potenciální využití se jeví sensorová a napěťová technika. Aplikace, které se věnuje hodně pozornosti, je tak zvaný nanogenerátor, který má sloužit jako zdroj pro získávání energie, který využívá vibrace a pohyby okolního prostředí pro generování elektrického napětí. Na princip využití nanogenerátorů poté navazují sensorové aplikace, kde převládají biometrické aplikace.

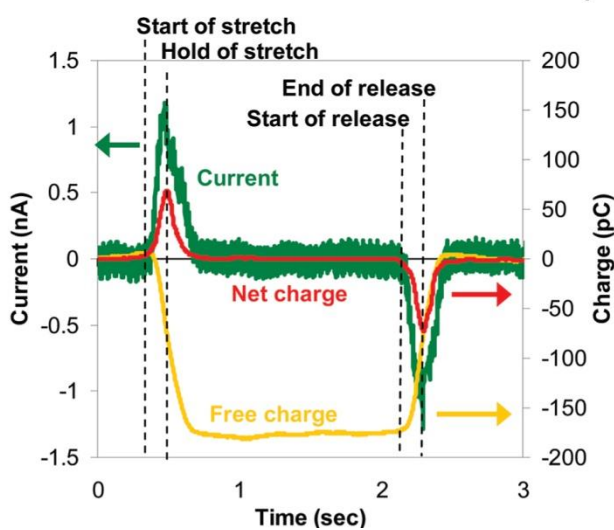
### **7.2.1. Nanogenerátory**

V posledních desítkách let je využití bezdrátových a přenositelných sensorů prudce na vzestupu. Ovšem zatím všechna tato zařízení zůstávají závislá na použití elektrochemických baterií pro dodávání elektrické energie do zařízení. [15] Bohužel, to má za následek, že funkčnost zařízení je limitována životností baterie. Ve snaze zvýšit životnost a naopak snížit rozměry elektroniky se začalo zkoumat využití elektrické energie získané z okolního prostředí zařízení. Velké množství zařízení, jak už sensorů a ostatních, je vystavena větším, či menším vibracím, jejichž energii lze následně využít k napájení zařízení. V dnešní době existuje hned několik metod, jak využít, či jak vůbec získat tuto energii. Největší pozornost

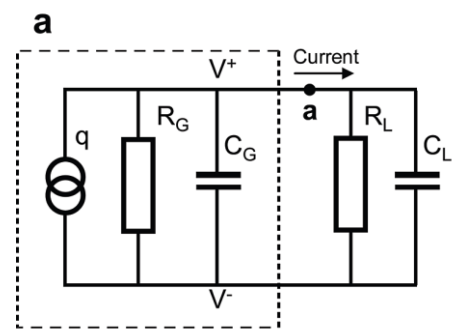
však získávají piezoelektrické materiály díky jejich schopnosti přímo převádět deformační energii na elektrickou. Deformace materiálu vyvolá změnu polohy dipólů a následné vytvoření náboje, který pak lze využít pro zařízení.

V dnešní době je nejvíce používán piezoelektrickým materiálem piezoelektrická keramika. Ovšem nevýhoda piezoelektrické keramiky je náchylnost k degradaci při příliš velké deformaci. Proto se také výzkum začal zabývat alternativou k piezoelektrické keramice. Tato alternativa byla nalezena v podobě piezoelektrických polymerů, které na rozdíl od piezoelektrické keramiky, vykazují mnohem větší pružnost a flexibilitu, díky které vykazují mnohem větší životnost. Tento rozdíl ve flexibilitě se dá aplikovat také v prostředích s mnohem větším namáháním.

Při ohnutí flexibilního substrátu, na kterém jsou umístěny elektrody a mezi ně napnuto vlákno, se při napnutí vlákna generuje elektrický potenciál. Záporná piezoelektrická konstanta je zapříčiněna výrobou nanovlákn, kdy PVDF generuje napětí, které je opačné směru elektrického pole při jeho výrobě. Prvotnímu prohnutí a následnému uvolnění odpovídají hodnoty s



Obrázek 15: Zobrazení piezoelektrické reakce vlákna (převzato z [16])

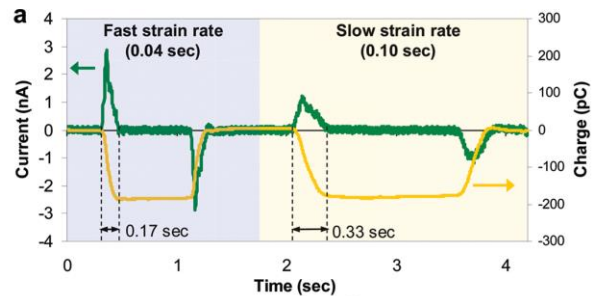


Obrázek 16: Náhradní schéma piezoelektrického nanogenerátoru (převzato z [16])

kladnou a zápornou polaritou. Jak lze vidět z grafu na Obrázek 16. Toto chování lze vysvětlit na náhradním modelu piezoelektrického nanogenerátoru. Náhradní schéma nanogenerátoru lze vidět na Obrázek 15. Nanogenerátor je zde nahrazen nábojovou pumpou paralelně zapojenou s kapacitorem a rezistorem. Mechanické prohnutí vyvolá piezoelektrické nabití, které způsobuje potenciál mezi konci

nanogenerátoru. Tento potenciál se snaží vyrovnávat okolní volné náboje, které se indukují do nanogenerátoru, v grafu znázrněných žlutou barvou. Během tohoto procesu se vnitřní náboj zvyšuje rychleji, než je kompenzován okolním nábojem.

Což lze pozorovat při konstantním ohnutí, kdy je vnitřní náboj vykompenzován a blíží se nule. Opačná polarita při uvolnění prohnutí je způsobena akumulací volného náboje na koncích nanovlákná při ztrátě piezoelektrického potenciálu.



Obrázek 17: Závislost výstupu nanogenerátoru na rychlosti deformace (převzato z [16])

Výstupní hodnoty proudu z tohoto nanogenerátoru byly podle [16] v souladu s piezoelektrickou teorií, kdy

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = e_{33}EA\dot{\epsilon}^2 \quad (2)$$

Kde je

$I$  - generovaný proud (A)

$q$  - generovaný náboj (C)

$d_{33}$  - piezoelektrická konstanta (C)

$E$  - Youngův modul pružnosti (Pa)

$A$  - plocha mezi elektrodami ( $m^2$ )

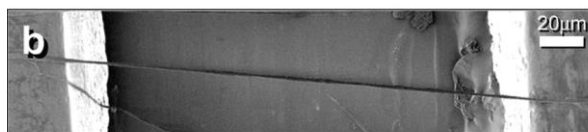
$\dot{\epsilon}$  - rychlost deformačního prohnutí ( $ms^{-1}$ )

Uvážíme-li, že jediná proměnná v piezoelektrickém vzorci je rychlost deformačního prohnutí, můžeme vyvodit, že hodnota generovaného napětí je závislá na frekvenci deformace.

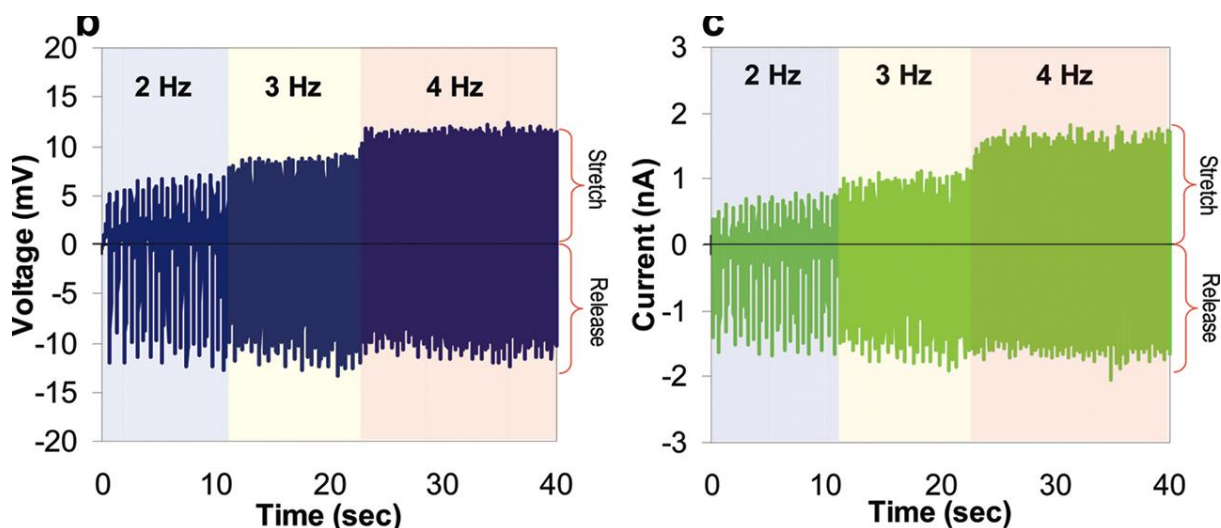
## Příklady nanogenerátorů

### Nanogenerátor s jedním vláknem

Tento nanogenerátor lze použít pro demonstraci hodnot generovaných jedním vláknem. K výrobě, a tedy i následnému nanosení nanovláknem, byl dle [16] použit princip „direct-write“, nebo také Nera field electrospinning (NFES). Je založen na předpokladu, že kolektor, tedy elektrodový pár, je od Taylorova kužele ve vzdálenosti do půl milimetru.



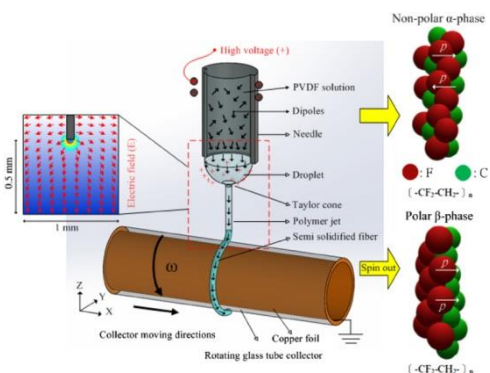
Obrázek 18: Jedno vlákno nanogenerátoru (převzato z [16])



Obrázek 19: Výsledné charakteristiky jedno vlákněného nanogenerátoru (převzato z [16])

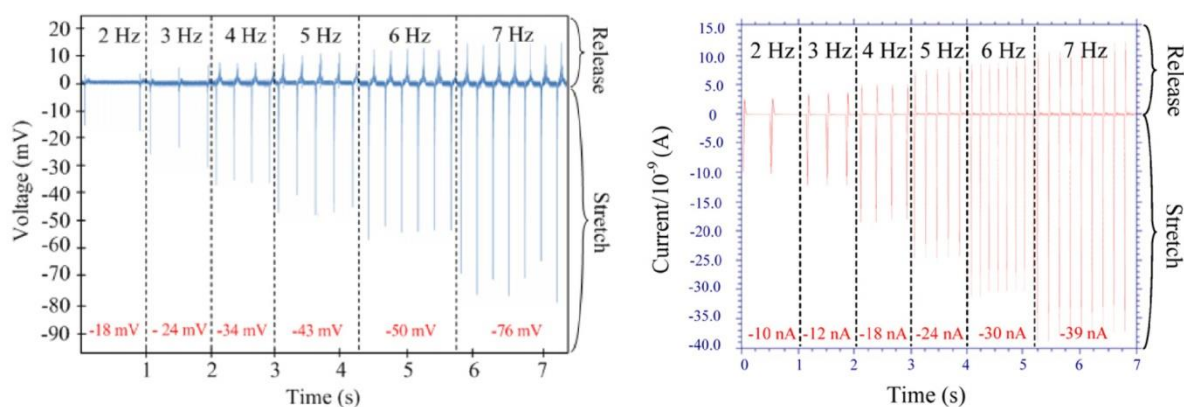
### Nanogenerátor s „vláknennou páskou“

Nanogenerátor s „nanovláknennou páskou“ demonstruje použití několika vláken spojených paralelně. Na rozdíl od předchozího typu nanogenerátoru, používá poněkud jinou metodu výroby nanovláken. Je založena opět na elektrostatickém



Obrázek 20: Výroba nanovlákněné pásky (převzato z [17])

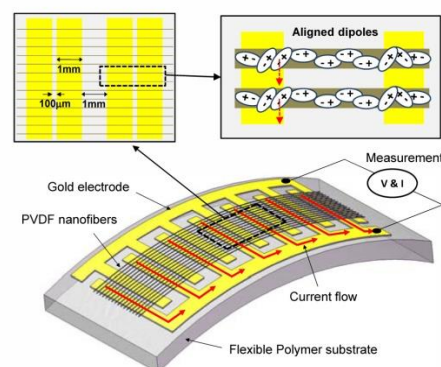
zvlákňování, ovšem s tím rozdílem, že zde tvoří kolektor otočný válec, na který je nanášena měděná fólie, která je pomocní kartáček uzemněna stejně jako válec. Je zde opět vysokým napětím vytvořeno elektrické pole, které má za úlohu srovnat dipóly uvnitř struktury PVDF pro převedení do krystalové beta fáze. Výhoda rotujícího kolektoru je to, že umožní zarovnání tvořených nanovláken vedle sebe. Shluk PVDF nanovláken je umístěn mezi dvě měděné elektrody a připevněn pomocí stříbrného laku. Vše je následně umístěno na PET substrát.



Obrázek 21: Výstupní hodnoty nanogenerátoru s nanovláknennou páskou (převzato z [17])

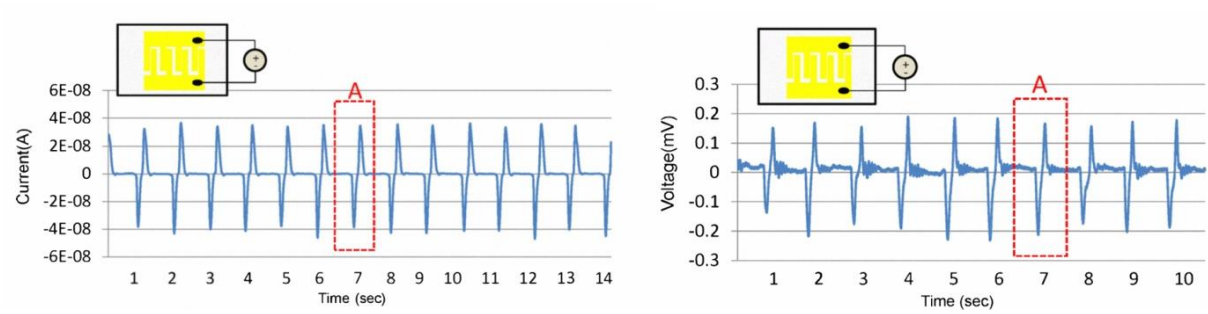
### Nanogenerátor tvořený paralelně propojenými nanogenerátory

Paralelní zapojení více nanogenerátorů je a bylo studováno na americké univerzitě v Berkeley. Vychází z „klasického“ principu nanogenerátoru, který využívá blízké elektrostatické zvlákňování. V tomto případě je pomocí NFES připraven 50 paralelně spojených nanovláken. Jedná se o pokus, kdy je na ohebný substrát nanášena „hřebenová“ struktura elektrod, která je znázorněna na obrázku. Díky této unikátní struktuře, lze dosáhnout 500 aktivních paralelně spojených kontaktů. Jinak řečeno 500 paralelně zapojených nanogenerátorů, které mají za následek zvýšení naměřeného proudu.



Obrázek 22: Funkční princip paralelního nanogenerátoru (převzato viz [18])





Obrázek 23: Výstupní hodnoty paralelního nanogenerátoru (převzato z [18])

### Zhodnocení nanogenerátorů

Účinnost nanogenerátoru lze také vyjádřit v poměru generované energii, ku energii potřebné k jejímu vytvoření. (viz (1.) a (2.))

$$W_e = \int VI dt \quad , \quad (2)$$

kde  $V$  – měřené napětí (V)

$I$  – naměřený proud (A)

$$W_s = \frac{1}{8} \pi D^2 E \varepsilon^2 L_0 \quad , \quad (3)$$

$D$  – průměr vlákna (m)

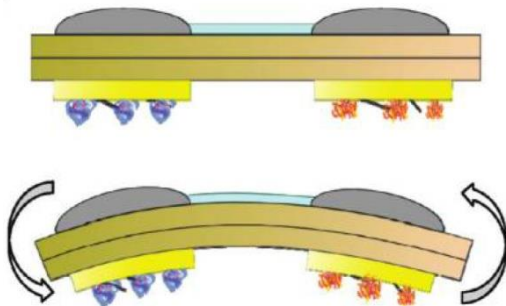
$L_0$  - délka nanovlákna (m)

$E$  - Youngův modul (Pa)

$\varepsilon$  - síla potřebná k deformaci (N)

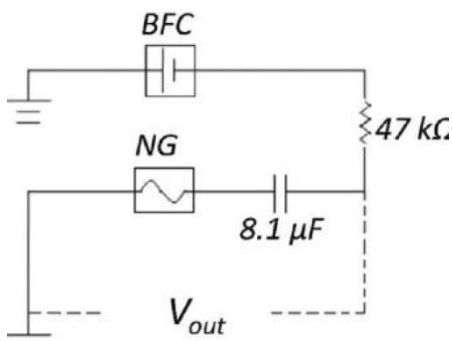
Efektivita nanogenerátoru je poměr obou energií.

## Aplikace nanogenerátoru



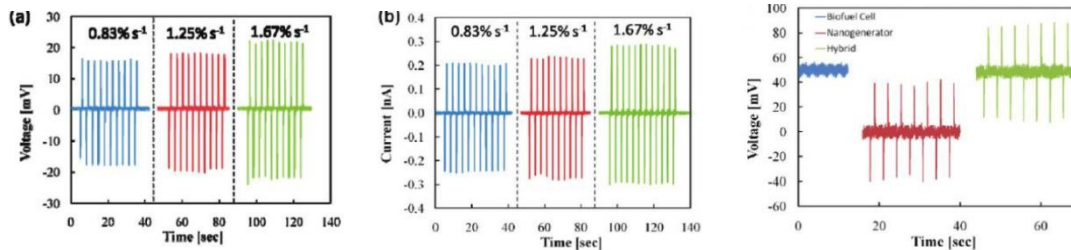
Obrázek 24: Hybridní nanogenerátor s BFC (převzato z [18])

že jediný možný zdroj energie uvnitř těla je mechanická a biomechanická energie. Nejnovější trend v užití nanogenerátorů je získávání elektrické energie z fyzického pohybu, stahování plic a tlukotu srdce. Jednalo se o první integrovanou hybridní nanogenerátorovou



Obrázek 25: Možné zapojení Nanogenerátoru s BFC (převzato z [18])

sestavu, která využívá dva typy energie a to, energii PVDF nanogenerátoru a biochemickou buňku využívající reakci cukru a kyslíku (BFC-NG). Ve srovnání se samostatnou chemickou energetickou buňkou, má BFC-NG větší výstupní hodnoty a hlavně delší životnost, která je limitována pouze mechanickou únavou zařízení. Ukázka kombinace střídavého nanogenerátoru se stejnosměrnou chemickou buňkou je



Obrázek 26: Výstupní napětí a proud samotného nanogenerátoru, celkový výstup hybridního nanogenerátoru

Jako příklad využití nanogenerátoru lze uvést implantovaný bezdrátový senzor na měření hodnoty cukru v krvi a teploty v krvi pro detekci infekce, nebo měření průtoku krve pro detekci ucpání cév. Vzhledem k velikosti takového zařízení není zcela možné napájení bateriemi. Nicméně, napájení takovýchto zařízení spíše tíhne právě ke zdrojům získávajícím energii. Další z důvodů je také ten,

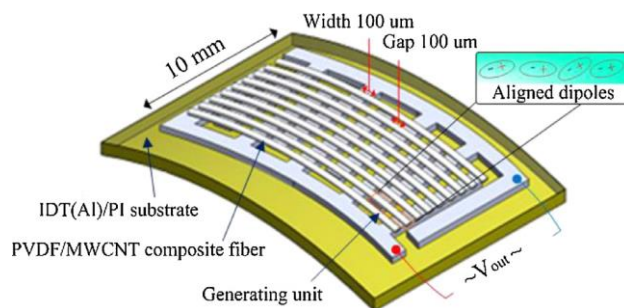
sestavu, která využívá dva typy energie a to, energii PVDF nanogenerátoru a biochemickou buňku využívající reakci cukru a kyslíku (BFC-NG). Ve srovnání se samostatnou chemickou energetickou buňkou, má BFC-NG větší výstupní hodnoty a hlavně delší životnost, která je limitována pouze mechanickou únavou zařízení. Ukázka kombinace střídavého nanogenerátoru se stejnosměrnou chemickou buňkou je

## Senzory

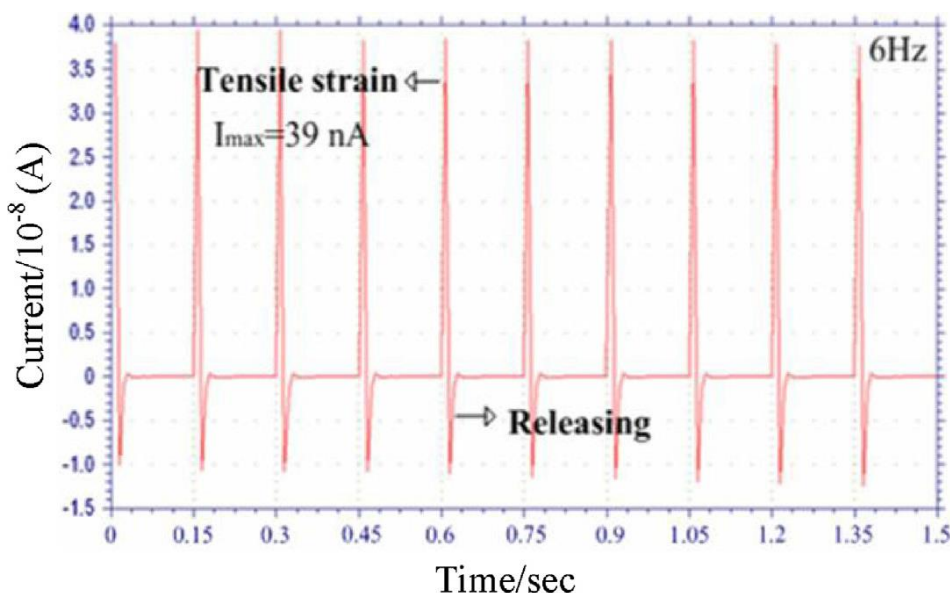
Díky svým piezoelektrickým vlastnostem, jsou PVDF nanovlákná využívána také v senzorové technice. Jejich hlavní výhodou je nízká degradace PVDF v porovnání například s piezoelektrickou keramikou. Jejich využití je především v místech s periodickými vibracemi.

Základní princip určité skupiny PVDF senzorů, je založen na stejném principu jako nanogenerátory. Respektive jejich aktivní část je tvořena nanogenerátorem, který při periodickém namáhání generuje určitou hodnotu napětí (proudu). Hlavní využití je mezi senzory síly a vibrací, biosenzory srdečního tepu, pohybu plíc a podobně.

U takovýchto senzorů se využívá obdobná interdigitální struktura elektrod, jako u nanogenerátorů. Jeho koncepce je založena na uzavřených nanovláknách ležících na zmiňovaných elektrodách. Jak je patrné z grafu, průběhy výstupního napětí (proudu) jsou totožné s průběhy na grafu u piezoelektrického nanogenerátoru (Obrázek 29). [19][20]



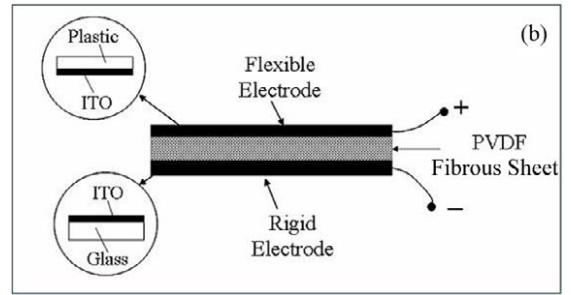
Obrázek 27: Senzor s interdigitálním uspořádáním elektrod (převzato z [21])



Obrázek 28: Výstupní signál senzoru s interdigitálním uspořádáním elektrod (převzato z [21])

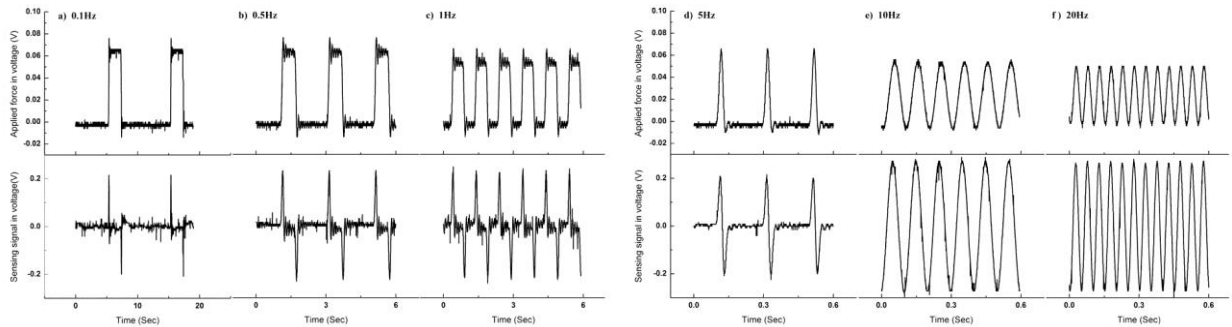
## Piezoelektrický senzor síly

Tento senzor je založen na principu stlačování netkaných piezoelektrických textilií. Senzor tvoří dvě elektrody, z čehož jedna je pružná a druhá pevná. Jako pružná elektroda je zde využita umělá hmota, na které je nanесena vrstva ITO. Pevnou elektrodu tvoří sklo opět s vrstvou



Obrázek 29: Piezoelektrický senzor síly (převzato z [20])

ITO. PVDF tkanina je umístěna mezi pevnou a ohebnou elektrodu. Síla působící na horní ohebnou elektrodu stlačí PVDF textilií, která díky piezoelektrickým vlastnostem generuje náboj. Napětí generované tímto senzorem však nezávisí na statické síle, ale na dynamické deformaci. Výsledky testování takového senzoru, se shodují s předpokladem nanogenerátorů, jelikož tvar výstupního signálu je závislý na frekvenci namáhání (viz Obrázek 28). S vyšší frekvencí se mění četnost impulzů, což se dá využít ke generování téměř sinusového signálu. Senzor byl při testech zatěžován 3,3-4,5 N přičemž jeho výstupní hodnota byla v rozmezí 50-140 mV, z čehož vyplývá nejvyšší přesnost 42 mV/N.[20]

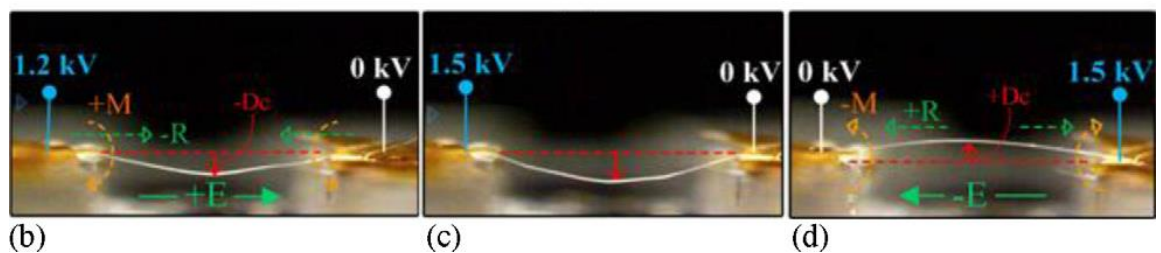


Obrázek 30: Výstupní napětí piezoelektrického senzoru síly (převzato z [20])

## Aktuátory

Nicméně, piezoelektrický jev se dá rozdělit na přímý a nepřímý. Využití přímého piezoelektrického jevu bylo již popsáno výše.

Aktuátor s jedním PVDF při výrobě polarizovaným vláknem, které natáhneme mezi dvě elektrody působením je zemské gravitace mírně prohnutý. V případě, že přivedeme mezi jeho konce elektrické napětí v soulase s polaritou elektrického pole při výrobě, prohne se vlákno směrem dolů. V případě, že toto elektrické pole otočíme, vlákno se vypukne vzhůru.[22]



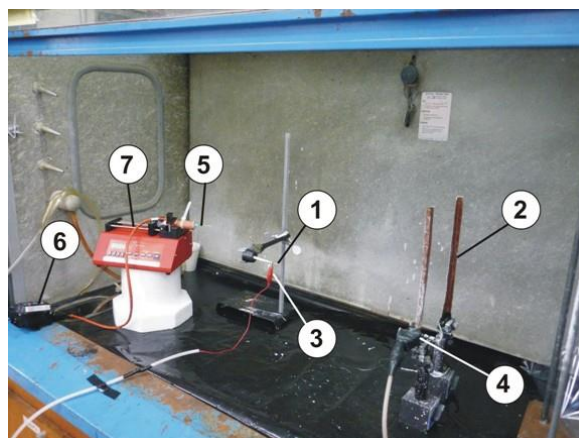
Obrázek 31: Reakce polarizovaného vlákna na elektrickou energii (převzato z [22])

## Další možná využití

Další využití PVDF nanovláken bude pravděpodobně založeno na užití jejich piezoelektrických vlastností. Výhoda proti jiným materiálům může spočívat i v tom, že nedochází příliš ke změnám těchto vlastností, v závislosti na teplotě. Také kopolymery PVDF mají slibnou budoucnost v podobě nanogenerátorů viz například [25] a iomedických senzorů [24]. Veliký potenciál má i tkanina tvořená PVDF nanovláky, která by mohla sloužit jako „Self-Powered“ tkanina.[23]

### 7.3. Výroba měřených nanovláken

Výroba polymerních nanovláken probíhala za podpory katedry netkaných textilií Technické univerzity v Liberci. Jak je patrné na obrázku, sestava koresponduje s elektrostatickým zvlákňováním ze stříkačky. (viz 3.2.5.1.)



Obrázek 32: Aparatura na výrobu testovaných nanovláken

#### 7.3.1. Příprava polymerního roztoku

Polymerní roztok byl připraven z 2 gramů PVDF o molekulové hmotnosti 900 000 g\*mol<sup>-1</sup>. Následně rozpuštěn v 10 gramech dimethylacetamidu (DMAC) 0,2g polyetylene oxidu (PEO). PVDF roztok byl připraven za teploty 55 °C rozmíchán do průhledného roztoku.

#### 7.3.2. Elektrostatické zvlákňování

Na výrobu vzorků byla použita metoda elektrostatického zvlákňování z hrotu stříkačky. (viz 3.2.5.1.) Pomocí této metody mělo být dosaženo vytvoření nanovláken v polární beta fázi PVDF. (viz 6.2.)

Zvlákňovací aparatura se skládá z dávkovací stříkačky, která je umístěna na podstavec udržující konstantní teplotu 55 °C. Ze zdroje bylo přivedeno vysoké napětí o hodnotě +14,6 kV na kovový hrot stříkačky. Druhý zdroj vysokého napětí, o hodnotě -13,2 kV, byl přiveden na rotační vidlice, které zastávají funkci kolektoru nanovláken. Nanovlákná byla připravena v prostředí s okolní teplotou 22,7 °C a vlhkostí 29,8 %. Vyrobená nanovlákná byla přenesena na transportní rámečky, ze kterých se poté nanášela na desky.

PVDF (900 000 gm <sup>-1</sup> )	2g
DMAC	10g
PEO	0,2g
Teplota roztoku	55°C
Napětí na trysce	+14,6 kV
Napětí na kolektoru	-13,2 kV
Okolní teplota	22,7°C
Vlhkost	29,8%

Tabulka 1: Detaily přípravy nanovláken

## 7.4. *Ověření elektrických vlastností*

Jako metodu pro ověření piezoelektrických vlastností polymerních nanovláken bylo zvoleno

- vkládání vláken do vnějšího elektrického pole
- nanesení vláken na pružné desky

### 7.4.1. Vkládání do vnějšího elektrického pole

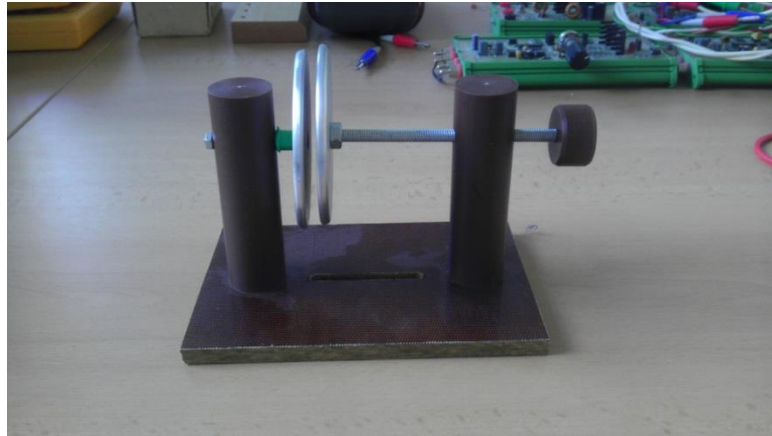
Pro metodu měření při vkládání do vnějšího elektrického pole byla navržena aparatura, která je na Obrázku 32. Jedná se o dvě desky kondenzátoru,



Obrázek 33: Odpuzování nanovláken ve vnějším poli

napojené na zdroj vysokého napětí, které mezi sebou vytvoří elektrické pole, jenž působí na

mezi ně vložená vlákna. Podle teoretických předpokladů, by se měla nanovlákna po vložení do elektrického pole od sebe odpuzovat.



Obrázek 34: Aparatura pro měření reakce nanovláken na vnější elektrické pole

#### 7.4.2. Metoda ověření piezoelektrických vlastností na ohebných deskách

Vlákna byla sejmuta z rámečků a nanesena na ohebné desky podle vzoru [16]. Připevněna (vytvoření kontaktu) pomocí stříbrného vodivého laku Degussa. Tyto desky byly upevněny (viz Obrázek 34) a vystaveny opakovaným mechanickým úderům tyčky vetknuté do rotujícího kola.

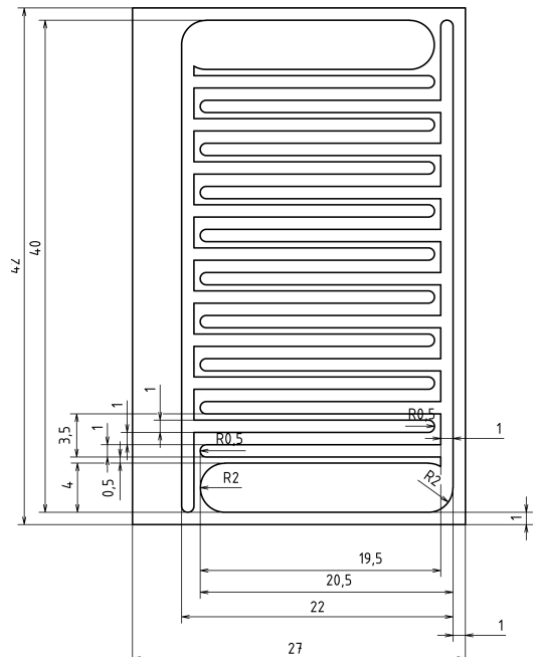


Obrázek 35: Aparatura pro měření na ohebných deskách



### 7.4.2.1. Deska č. 1

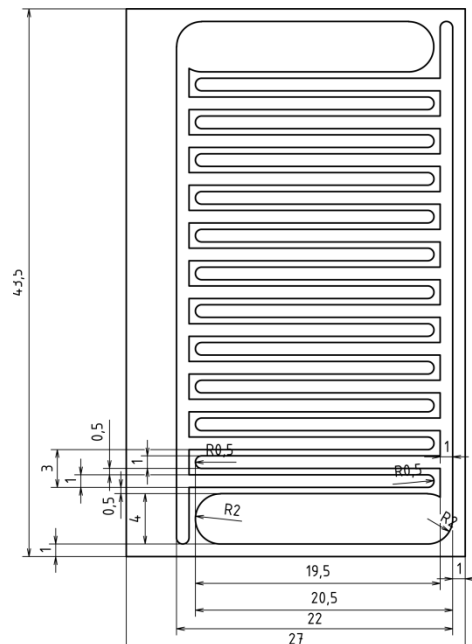
Rozměry desky jsou 44x30mm. Na desku bylo navrhnuté posunuté interdigitální uspořádání elektrod viz [XX], které tvoří 8 párů elektrod. Elektrodové páry jsou od sebe vzdáleny 1 mm, elektrody, které tvoří pár, jsou vzdálené milimetr. Větší počet elektrodových sekcí by měl snížit ztráty napětí na nanovláčkách, a zefektivnit tak využití piezoelektrického jevu.



Obrázek 36: Návrh desky č. 1

### 7.4.2.2. Deska č. 2

Deska číslo dvě navazuje na myšlenku první ohebné desky. Je zde také interdigitální struktury elektrod, ovšem na rozdíl od první desky se liší ve vzdálenosti sousedících elektrod. Vzdálenost dvou desek, tvořící elektrodový pár je sice stejný, tedy 1 milimetr, jako je u desky číslo 1. Ale na rozdíl od předchozí desky jsou elektrodové páry od sebe vzdáleny 0,5 milimetru. Teoreticky by se díky tomuto uspořádání mohlo docílit ještě větší efektivity při sbírání generovaného náboje. Díky konstantní vzdálenosti všech elektrod je možné vytvořit ještě více paralelních zapojení. Rozměry desky jsou 44,5x30mm.



Obrázek 37: Návrh desky č. 2

## 8. Vyhodnocení výsledků

### 8.1. Vkládání do elektrického pole

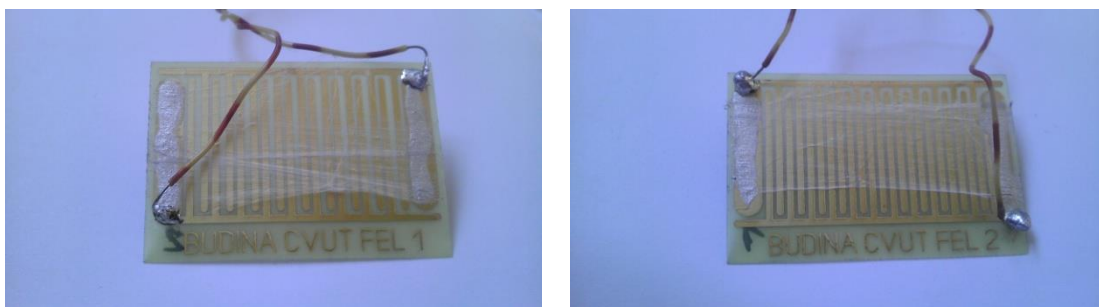
Ověření reakce na vložení do elektrického pole probíhalo na několika vzorcích. Na elektrody bylo přivedeno napětí. Vzájemná vzdálenost elektrod se snižovala na co nejmenší. Až na jeden vzorek, ani jeden nereagoval na podnět elektrického napětí.

Na jediném vzorku bylo možno pozorovat reakci na elektrické pole, ovšem až po vzájemném dotknutí se elektrody a vzorku. Reakce na pole byla nejspíše způsobena přechodným nabitím, při dotyku elektrody, a chvilkovým udržením náboje. Důvod, proč vzorky nereagovaly na napětí mezi elektrodami kondenzátoru, je možné spatřovat v tom, že od výroby vláken (při výrobě polarizovaných) do doby našeho měření uplynula delší doba (3 týdny).

.

### 8.2. Metoda ověření piezoelektrických vlastností na ohebných deskách

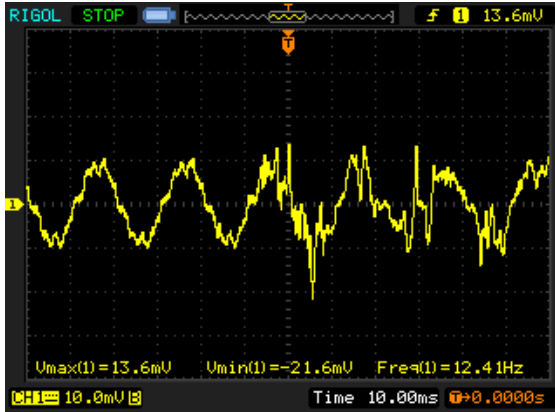
Bylo využito principu popsaného (7.4.2.) Aparatura byla doplněna osciloskopem RIGOL, ke kterému byla deska připojena. Dále se pak měřilo „cvrnknutím“ na desku.



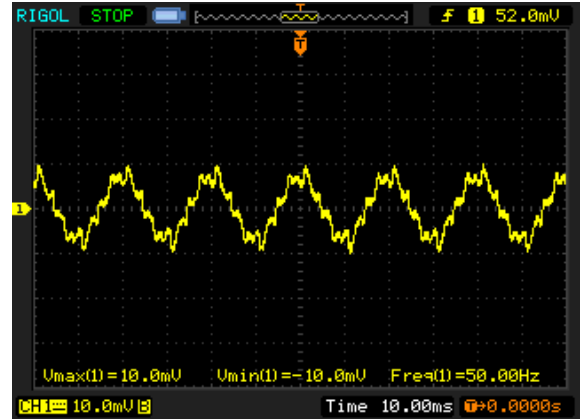
Obrázek 38: Testované vzorky deska č. 1 (vlevo), deska č. 2 (vpravo)

### 8.2.1. Deska č. 1

Měření na desce č.1 probíhalo v několika krocích. Ohyb desky se prováděl ťuknutím prstu ruky (Obrázek číslo). Vzhledem k tomu, že jsme předpokládali, že do naměřeného signálu proniká sušivý signál 50 Hz (síťová frekvence), provedli jsme



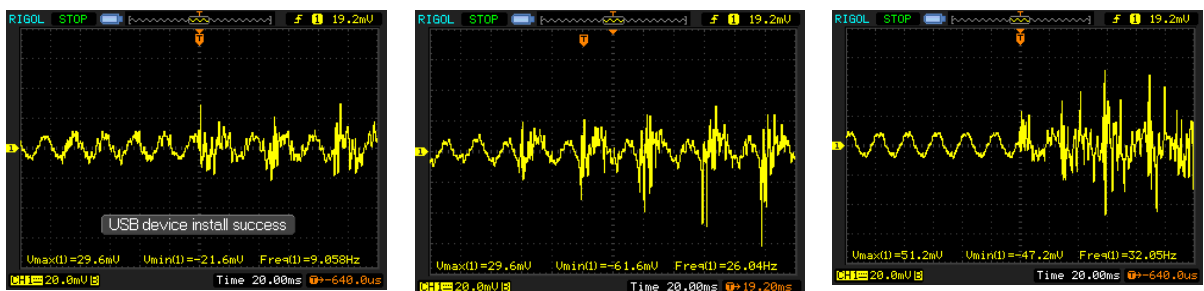
Obrázek 40: Výsledný průběh po cvrknutí



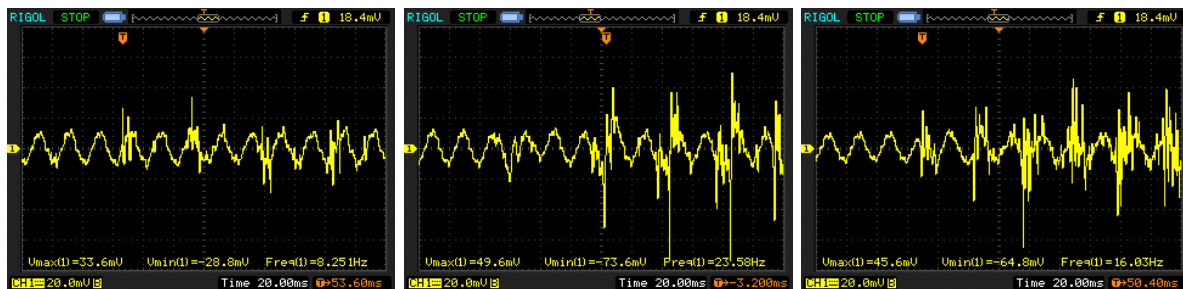
Obrázek 39: Kontrolní průběh v klidovém stavu

kontrolní měření průběhu na desce v klidovém stavu (Obrázek 35).

Další bylo měření za pomoci elektrického motorku. Pro toto měření byl také zaznamenán korekční signál, který byl totožný s (Obrázek 35). Neprokázalo se tedy pronikání rušivého vlivu od motorku. Při buzení desky (viz 7.4.2.) pomocí motorku byl zaznamenán průběh (obrázek) ve kterém je vidět jednak rušivý signál 50Hz, ale je vidět také signál, který odpovídá teoretickému předpokladu, teoretickému průběhu. Průběhy na druhé desce taktěž odpovídali teoretickým předpokladům.



Obrázek 41: Výstupní průběhy pdesky č. 1



Obrázek 42: Výstup desky č.2

Při měření na ohebných deskách byly ověřeny piezoelektrické vlastnosti připravených polymerních nanovláken. K podrobnějšímu prostudování hodnot je ovšem nutnost podrobit výsledky další analýze, která vyžaduje speciální zařízení. Hlavní nevýhoda v měření na ohebných deskách byla v nanášení nanovláken. Podle předpokladů, jsou totiž nanovlákná přímo nanášena na měřicí desky, bohužel tato technologie pro nás nebyla zatím dostupná.

## 9. Závěr

Cíl práce byl seznámení se s problematikou aplikace polymerních PVDF nanovláken a otestování připravených vzorků. Z něho byla podrobně prostudována odborná literatura týkající se dané nové problematiky. Za pomoci KNT TUL byly připraveny vzorky polymerních PVDF/DMAC/PEO nanovláken. Využití jako aktuátor se zatím nepovedlo prokázat. Důvod nejspíše byl v délce období od výroby nanovláken do testování vzorků (asi tři týdny). Při ověřování piezoelektrických vlastností bylo z naměřených průběhů patrné, že vlákna vykazují při dynamickém zatěžování piezoelektrické vlastnosti v podobě generovaných napěťových pulzů, ale je třeba dále tuto metodu rozvíjet, kvůli zatím nedostatku času na podrobnější zkoumání.

S pracovníky KNT TUL byla domluvena další možná příprava vzorků, bohužel sami pracovníci tohoto ústavu konstatovali, že samotná příprava materiálu, pro takovéto typy vzorků, je na samostatný delší výzkum, který není možné do data odevzdání bakalářské práce realizovat.

## 10. Seznam obrázků

Obrázek 1: Výroba nanovláknů tažením (převzato z [6]).....	17
Obrázek 2: Závislost délky vlákna na viskozitě (převzato z [6]) .....	17
Obrázek 3: Výroba za pomoci syntézy šablonou (převzato z [6]).....	18
Obrázek 4: Fázová separace (převzato z [6]) .....	18
Obrázek 5: Elektrostatické zvlákňování ze stříkačky (převzato z [7]).....	19
Obrázek 6: Elektrostatické zvlákňování z kovové tyčky (převzato z [7]).....	20
Obrázek 7: Elektrostatické zvlákňování z válce (převzato z [7]).....	20
Obrázek 8: Distribuční křivka molekulových hmotností polymeru .....	23
Obrázek 9: Izotaktický, syndiotaktický a ataktický polymer (převzato z [9]) .....	24
Obrázek 10: Příklady orientace cis a trans (převzato z [10]) .....	24
Obrázek 11: Termomechanická křivka polymeru (převzato z [11]) .....	29
Obrázek 12: PVDF (převzato z [13]).....	33
Obrázek 13: PVDF alfa fáze (převzato z [12]).....	33
Obrázek 14: PVDF beta fáze (převzato z [12]).....	34
Obrázek 15: Zobrazení piezoelektrické reakce vlákna (převzato z [16]).....	37
Obrázek 16: Náhradní schéma piezoelektrického nanogenerátoru (převzato z [16]).....	37
Obrázek 17: Závislost výstupu nanogenerátoru na rychlosti deformace (převzato z [16])..	38
Obrázek 18: Jedno vlákno nanogenerátoru (převzato z [16]).....	39
Obrázek 19: Výsledné charakteristiky jedno vlákenného nanogenerátoru (převzato z [16])	39
Obrázek 20: Výroba nanovláknenné pásky (převzato z [17]) .....	39
Obrázek 21: Výstupní hodnoty nanogenerátoru s nanovláknennou páskou (převzato z [17])	40
Obrázek 22: Funkční princip paralelního nanogenerátoru (převzato viz [18]) .....	40
Obrázek 23: Výstupní hodnoty paralelního nanogenerátoru (převzato z [18]) .....	41
Obrázek 24: Hybridní nanogenerátor s BFC (převzato z [18]) .....	42
Obrázek 25: Možné zapojení Nanogenerátoru s BFC (převzato z [18]) .....	42
Obrázek 26: Výstupní napětí a proud samotného nanogenerátoru, celkový výstup hybridního nanogenerátoru.....	42
Obrázek 27: Senzor s interdigitálním uspořádáním elektrod (převzato z [21]) .....	43

Obrázek 28: Výstupní signál senzoru s interdigitálním uspořádáním elektrod (převzato z [21]) .....	43
Obrázek 29: Piezoelektrický senzor síly (převzato z [20]).....	44
Obrázek 30: Výstupní napětí piezoelektrického senzoru síly (převzato z [20]).....	44
Obrázek 31: Reakce polarizovaného vlákna na elektrickou energii (převzato z [22]).....	45
Obrázek 32: Aparatura na výrobu testovaných nanovláken .....	46
Obrázek 33: Odpuzování nanovláken ve vnějším poli .....	47
Obrázek 34: Aparatura pro měření reakce nanovláken na vnější elektrické pole .....	48
Obrázek 35: Aparatura pro měření na ohebných deskách .....	48
Obrázek 36: Návrh desky č. 1 .....	49
Obrázek 37: Návrh desky č. 2 .....	49
Obrázek 38: Testované vzorky deska č. 1 (vlevo), deska č. 2 (vpravo) .....	50
Obrázek 39: Kontrolní průběh v klidovém stavu .....	51
Obrázek 40: Výsledný průběh po cvrnknutí .....	51
Obrázek 41: Výstupní průběhy pdesky č. 1 .....	51
Obrázek 42: Výstup desky č.2 .....	52

## 11. Použitá literatura

- [1] Evropská komise představila novou definici pro nanomateriály. In: Euractiv [online]. 19.10.2011. [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://www.euractiv.cz/vzdelavani0/clanek/evropska-komise-predstavila-novou-definici-pro-nanomaterialy-009257>
- [2] Experimenty s klastry v molekulových paprscích: 1. Úvod: klastry a jejich vlastnosti. In: Ústav Fyzikální Chemie J. Heyrovského [online]. [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://www.jh-inst.cas.cz/~farnik/index.htm#klastry.htm>
- [3] SVOBODOVÁ, Bc. Petra. MATERIÁLY BLÍZKÉ I VZDÁLENĚJŠÍ BUDOUCNOSTI - NANOTECHNOLOGIE A NANOMATERIÁLY. Brno, 2012.
- [4] J.Hampl, J. Lipták, J. Sedláček, V. Bouda: Materiály pro elektrotechniku, skripta ČVUT, Praha, 2000
- [5] BAKOVSKÝ, Pavel. Nanovlákná. Česká Lípa, 2011. Maturitní práce.
- [6] KOŠŤÁKOVÁ, Doc. Ing. Eva. Výroba polymerních nanovláken. 2011.
- [7] KOŠŤÁKOVÁ, Doc. Ing. Eva. Přednášky TNA pro kombinované studium: Úvod do elektrostatického zvlákňování. 2011.
- [8] PROKOPOVÁ, Doc. Ing. Irena. MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. ISBN 978-80-70-80-662-3. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-662-3/pdf/001.pdf](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pdf/001.pdf)
- [9] Tacticity. In: Macrogalleria [online]. 2005 [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://www.pslc.ws/macrog/images/tact05.gif>



[10] The Fat Primer. In: Raw milk facts [online]. 2012 [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://www.raw-milk-facts.com/images/CisTransOrientation2.jpg>

[11] DUCHÁČEK CSC., Prof. Ing. Vrastislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7090-617-6. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html)

[12] YUAN, Jin-Kai, Zhi-Min DANG, Sheng-Hong YAO, Jun-Wei ZHA, Tao ZHOU, Sheng-Tao LI a Jinbo BAI. Fabrication and dielectric properties of advanced high permittivity polyaniline/poly(vinylidene fluoride) nanohybrid films with high energy storage density. Fabrication and dielectric properties of advanced high permittivity polyaniline/poly(vinylidene fluoride) nanohybrid films with high energy storage density. 2010, č. 20. DOI: 10.1039/B923590F. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/jm/b923590f#!divAbstract>

[13] Linetec. Linetech [online]. 2009 [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: [http://www.linetec.com/Finishing\\_Facts/PVDF-promotes-sustainability.html](http://www.linetec.com/Finishing_Facts/PVDF-promotes-sustainability.html)

[14] TSAI, Chen-Chih, Petr MIKES, Taras ANDRUKH, Edgar WHITE, Daria MONAENKOVA, Oleksandr BURTOVYY, Ruslan BURTOVYY, Binyamin RUBIN, David LUKAS, Igor LUZINOV, Jeffery R. OWENS a Konstantin G. KORNEV. Nanoporous artificial proboscis for probing minute amount of liquids. *Nanoscale*. 2011, č. 8. DOI: 10.1039/c1nr10773a.

[15] ANTON, Steven R. a Henry A SODANO. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006). *TOPICAL REVIEW*. 2007, č. 16.

- [16] CHANG, Chieh, Van H. TRAN, Junbo WANG, Yiin-Kuen FUH a Liwei LIN. Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency. *Nanoletters*. 2010, č. 10. DOI: 10.1021/nl9040719.
- [17] LIU, Z H, C T PAN, L W LIN, J C HUANG a Z Y OU. Directwrite PVDF nonwoven fiber fabric energy harvesters via the hollow cylindrical nearfield electrospinning process. *Smart Materials and Structures*. 2014, č. 23. DOI: 10.1088/09641726/
- [18] CHANG, Jiyong a Liwei LIN. LARGE ARRAY ELECTROSPUN PVDF NANOGENERATORS ON A FLEXIBLE SUBSTRATE. *IEEE*. 2011, č. 11. DOI: 978-1-4577-0156-6/11.
- [19] J. HANSEN, Benjamin, Ying LIU, Rusen YANG a Zhong LIN WANG. Hybrid Nanogenerator for Concurrently Harvesting Biomechanical and Biochemical Energy. *ACSNano*. 2010, č. 7. DOI: 0.1021/nn100845b.
- [20] WANG, Y R, J M ZHENG, G Y REN, P H ZHANG a C XU. A flexible piezoelectric force sensor based on PVDF fabrics. *SMART MATERIALS AND STRUCTURES*. 2011, č. 20. DOI: 10.1088/0964-1726/20/4/045009.
- [21] LIU A KOL., Z. H. A flexible sensing device based on a PVDF/MWCNT compositenanofiber array with an interdigital electrode. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2014, č. 211.
- [22] LIU A KOL., Z. H. Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2013, č. 193.
- [23] WU A KOL., Weiwei. Lead Zirconate Titanate Nanowire Textile Nanogenerator for Wearable Energy-Harvesting and Self-Powered Devices. *ASCNano*. č. 20.

- [24] STEVENSON A KOL., John P. Biometric Identification from a Floor Based PVDF Sensor Array Using Hidden Markov Models. Sensors Applications Symposium. 2007, X.
- [25] LI A KOL., Xiaoqiang. Design and Theoretical Study of Piezoelectric Fabric Made up of Coil Fibers with Core-shell Structure. Design and Theoretical Study of Piezoelectric Fabric Made up of Coil Fibers with Core-shell Structure. 2010, X.
- [26] DING A KOL., Bin. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. Materials Today. 2010, roč. 13, č. 11.
- [27] HUANG A KOL., Shu. Electrospinning of Polyvinylidene Difluoride with Carbon Nanotubes: Synergistic Effects of Extensional Force and Interfacial Interaction on Crystalline Structures. Langmuir. 2008, č. 24. DOI: 10.1021/la8024183.
- [28] EBERLE A KOL., G. Piezoelectric Polymer Electrets. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 1996, roč. 3, č. 5. DOI: 1070-9878/96/.
- [29] YEE A KOL., Wu Aik. Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. Elsevier. 2007, č. 48. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.11.036.
- [30] COZZA A KOL., Erika Simona. On the electrospinning of PVDF: influence of the experimental conditions on the nanofiber properties. Society of chemical industry. 2013, č. 62. DOI: 10.1002/pi.4314.
- [31] NEAGU A KOL., E R. Polarization and space charge analysis in thermally poled PVDF. JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS. 2002, č. 35. DOI: 0022-3727/02/111229.

- [32] GREGORIO, Rinaldo. Determination of the , , and \_\_\_\_\_  
Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions. Journal of Applied Polymer Science,. 2006, č. 100. DOI: 10.1002/app.23137.
- [33] GREGORIO, Rinaldo a E. M. UENO. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). Journal of materials science. 1999, č. 34.
- [34] DAMARAJU A KOL., Sita M. Structural changes in PVDF fibers due to electrospinning and its effect on biological function. BIOMEDICAL MATERIALS. 2013, č. 8. DOI: 10.1088/1748-6041/8/4/045007.
- [35] KUTĚJOVÁ, Lenka. Syntetický sval. Zlín, 2008. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [36] PASTOREK, Lukáš. Využití energie piezoelektrického jevu. Plzeň, 2012. Bakalářská práce. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI.