



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

---

**Fakulta stavební  
K102 - Katedra fyziky**

**Stanovení a modelování struktury polymerních nanovláknitých  
membrán**

**Determination and modeling of structure of polymeric nanofiber  
mebranes**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**Ing. Michal Havlík**

Doktorský studijní program: Stavební inženýrství

Studijní obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

Školitel: Mgr. Alexey Sveshnikov, Ph.D

**Praha, 2018**



## **PROHLÁŠENÍ**

Jméno doktoranda: Ing. Michal Havrлік

Název disertační práce: Stanovení a modelování struktury polymerních nanovláknitých membrán

Prohlašuji, že jsem uvedenou disertační práci vypracoval/a samostatně pod vedením školitele Mgr. Alexeye Sveshnikova, Ph.D.

Použitou literaturu a další materiály uvádím v seznamu použité literatury.

Disertační práce vznikla v souvislosti s řešením projektu: Optimalizace materiálů pro moderní stavebnictví, Aplikace pokročilých technologií v moderním stavitelství,

V Praze dne 15.2.2018

.....  
podpis

### **Poděkování**

*Rád bych na tomto místě poděkoval svému školiteli Mgr. Alexeji Svešnikovovi Ph.D a panu prof. RNDr. Pavlu Demovi, CSc. za cenné rady po celou dobu mého doktorského studia. Dále bych rád poděkoval kolegům z fakulty Ing. Petře Tiché PhD., Ing. Zuzaně Rácové a Ing. Ivetě Klicmanové. Speciální poděkování patří kolegovi Ing. Martinu Černohorskému za sestavení některých zařízení pro měření. Poděkování také patří rodině a přítelkyni Andree, kteří mi byli vždy velkou oporou.*

# Anotace

V dnešním stavebnictví se stále více používají nové kompozitní materiály, mezi které patří nanovláknitá textilie. Tento netkaný materiál se vyrábí z polymerních roztoků pomocí elektrostatického zvlákňování a disponuje řadou vlastností, které jej činí vhodným kandidátem pro širokou škálu aplikací. Vlastnosti materiálu závisí především na mikroskopické struktuře, proto její studium je velmi důležité pro úspěšné použití nanotextilií nejenom ve stavebnictví, ale i v jiných oborech. Tato práce se zabývá analýzou a modelováním struktury polymerních nanotextilií. V prvních dvou kapitolách jsou popsány vývoj technologie výroby nanotextilií a současný stav problematiky. Jádrem práce je tvořeno kapitolou č. 3, kde se popisují experimentální výsledky a teoretické modely.

Pro výzkum byly zvoleny nanotextilie vyrobené z pěti polymerů: polyvinylalkohol, polyvinylidenfluorid, polyuretan, polyakrylonitril a polyvinylbutyral. Polyvinylalkohol (PVA) byl vybrán z toho důvodu, že manipulace s ním je velmi snadná, protože nanotextilie je vyráběná z vodního roztoku. Tato rozpustnost ve vodě ale činí PVA oproti ostatním polymerům nepoužitelným ve stavebnictví bez dodatečné stabilizace. To je důvod, proč jsou v této práci uvažovány různé možnosti stabilizace textilií vyrobených z PVA.

Struktura membrán byla analyzována pomocí elektronového mikroskopu. Na mikrofotografiích byly určeny průměr vláken, distribuce děr a další parametry důležité pro vytvoření numerického modelu nanotextilií. Významným přínosem této práce je to, že se neomezila pouze na studium povrchu, ale zaměřila se také na vnitřní strukturu materiálu. Pro tyto účely byly vytvořeny a analyzovány příčné řezy textilie a byl vyvinut matematický model, umožňující vypočet parametrů, nutných pro numerickou simulaci. Dále byl určen vliv nastavení technologického procesu na strukturní parametry výsledné textilie. Nakonec, byl napsán program, vytvářející 3D strukturní model. Výstup tohoto programu může být použit pro simulaci fyzikálních procesů, probíhajících v nanotextilii, ve specializovaném softwaru. Všechny výše zmíněné úkoly jsou důležité proto, aby v budoucnu bylo možné vytvářet nanotextilie s předem zadanými vlastnostmi.

**Klíčová slova:** Modelování struktury; Tenké vrstvy; Elektro zvlákňování; Polymerní nanotextilie.



# Abstract

New composite materials find ever growing application in modern civil engineering. Nanotextiles is a new promising type of composite materials. Such textiles are produced from polymer solutions by electrospinning and possess a number of properties, which make them at attractive candidate for a wide spectrum of applications. These properties depend on microscopic structure of the material, which makes the study of the inner structure crucial for their successful application in civil engineering and other branches of industry.

This thesis deals with analysis and modeling of structure of polymer nanotextiles. In the first two chapters the development of technology of nanotextile production and its current state are described. Chapter 3 makes the body of the thesis and describes the conducted experiments and theoretical models.

Nanotextiles made of five polymers have been studied in the thesis: polyvinyl alcohol, polyvinylidelfluoride, polyurethane, polyacrilonitrile, and polyvinyl butyral. Polyvinyl alcohol (PVA) has been chosen because of it does not require complex manipulations and nanotextile can be produced from a water solution. However, the solubility of PVA in water makes the polymer less favorable for civil engineering applications than other polymers. This is also the reason, why different stabilization methods for PVA nanotextiles are discussed in the thesis.

The structure of nanotextiles has be analyzed by means of electron microscopy. Fibers diameter, distribution function of pores and other parameters important for numerical modeling have been determined. An analysis of an inner structure of the textiles is a prominent contribution of the thesis. To perform this task, cross sections of the textiles have been made and studied. Additionally, a mathematical model, allowing to estimate parameters important for numerical simulation, has been proposed. Furthermore, it has been determined how the technological process setup influences the structural parameters of the textiles. Last but not least, a computer program for modeling of 3D structure of a nanotextile has been written. Output of the program can be used for further simulation of physical process in the material by means of a specialized software. The completion of all of the abovementioned tasks is important for production of nanotextiles with predetermined properties in the future.

**Keywords:** Structure modeling; Thin layers, Electrospinning, Polymer nanofiber.

# Obsah

Anotace .....	4
Abstract.....	5
Obsah .....	6
Úvod.....	9
Cíle disertační práce .....	12
1 Nanovláknitá textilie .....	13
1.1 Historie.....	13
1.2 Elektrostatické zvlákňování.....	18
1.3 Technologie Nanospider .....	21
1.4 Faktory ovlivňující strukturu nanovláknité textilie .....	22
1.4.1 Viskozita roztoku .....	23
1.4.2 Elektrické pole .....	24
1.4.3 Vzdálenost elektrod .....	24
1.4.4 Vlhkost vzduchu .....	24
1.5 Materiály .....	24
1.6 Charakteristika nanovláknitých membrán .....	27
1.7 Potenciální využití nanovláknitých membrán .....	28
1.7.1 Využití nanotextilií jako filtrů .....	29
1.7.2 Využití nanotextilií v biomedicíně.....	32
1.7.3 Oděvní průmysl .....	34
1.7.4 Elektrotechnika.....	34
1.7.5 Stavebnictví.....	35
2 Současný stav problematiky .....	36
2.1 Implementace nanovláknitých textilií do stavebnictví .....	36
2.2 Stabilizace vodorozpustných polymerů .....	40

2.3	Stanovení struktury textilií .....	41
2.4	Tvorba fyzikálního modelu filtrace: interakce částic s vlákny .....	43
3	Experimentální část .....	46
3.1	Použité materiály a zařízení .....	46
3.1.1	Polyvinylalkohol (PVA) .....	46
3.1.2	Polyvinylidenfluorid (PVDF).....	47
3.1.3	Polyuretan (PUR) .....	47
3.1.4	Polyakrylonitril (PAN).....	48
3.1.5	Polyvinylbutyral (PVB) .....	48
3.1.6	Vyrobené textilie .....	48
3.2	Stanovení základních parametrů nanovláknité textilie .....	50
3.3	Stabilizace nanovláknitých membrán .....	52
3.4	Výzkum chování textilie v kontaktu s vodou včetně zjištění ekvivalentní difúzní tloušťky .....	55
3.4.1	Měření kontaktního úhlu .....	55
3.4.2	Měření propustnosti nanovláknité textilie.....	57
3.4.3	Měření ekvivalentní difúzní tloušťky .....	60
3.5	Studium struktury nanovláknité membrány .....	66
3.5.1	Morfologie povrchu .....	66
3.5.2	Vnitřní struktura .....	68
3.6	Optimalizace parametrů zvlákňování .....	70
3.6.1	Stanovení základních technologických parametrů zařízení formujících strukturu textilie .....	71
3.6.2	Vliv elektrického pole na výslednou strukturu.....	75
3.7	Modelování struktury vyrobené nanovláknité textilie .....	78

3.7.1	Počáteční metoda stanovení strukturních parametrů .....	79
3.7.2	Vylepšená metoda stanovení strukturních parametrů .....	81
3.7.3	Tvorba vícevrstvého modelu .....	83
3.8	Modelování digitálního 3D modelu nanovláknité textilie.....	88
	Závěr.....	98
	Seznam použité literatury.....	106
	Apendix 1 .....	110
	Apendix 2 .....	131
	Apendix 3 .....	133

# Úvod

V historii si lidé stavěli příbytky, které je chránily jak před okolní divočinou, tak před přírodními živly. Vlivem narůstající populace a rozvoje měst byla divoká příroda v obydlených oblastech téměř zničena a divoká zvěř domestikována. Co ale zůstalo stejné dodnes, jsou venkovní přírodní živly. Veškeré postavené obydlí od dřevěné chatrče po železobetonové mrakodrapy musí těmto přírodním podmínkám odolávat a dále musí udržovat vnitřní prostředí vhodné pro život. Lze tedy konstatovat, že důležitým faktorem stavebních konstrukcí je zejména jejich doba životnosti a schopnost ochrany obyvatel vůči vnějším vlivům.

Narušování konstrukcí lze rozdělit do několika kategorií: fyzikální, chemické a biologické. Z fyzikálních faktorů jsou to např. objemové změny, způsobené značnými výkyvy klimatu od silných mrazů po vysoké teploty. Při tomto působení dochází ke smršťování resp. nabývání objemu, kde je stavební materiál vystaven velkému vnitřnímu namáhání. Déle může docházet k povrchovému narušování materiálu působícím větrem, sněhem nebo deštěm. Chemické narušování staveb je způsobováno především kyselými dešti, vzlínající vlhkostí a korozí stavebních materiálů. V neposlední řadě jsou objekty narušovány biologickými činiteli. Jedná se především o plísně, řasy, dřevokazné houby, hmyz a jiné. Riziko napadnutí např. dřevokaznou houbou je u starších objektů, kde je značná vlhkost, velmi pravděpodobné. Nebezpečí dřevokazných hub spočívá především v tom, že jsou schopny dřevěnou konstrukci rozložit na prášek. Z předešlých důvodů, je kladen velký důraz na inovace klasických, a tvorbu nových metod ochrany stavebního materiálu.

Každoročně jsou vynakládány obrovské částky na obnovu povrchů stavebních konstrukcí z důvodu jejich poškození nepříznivými vlivy prostředí. I nepatrné prodloužení časových intervalů oprav přináší velké úspory. To je jeden z hlavních důvodů, proč je vyvíjeno značné úsilí k prodloužení životnosti staveb. Poslední dobou se vedle způsobů ochrany, mezi které patří nejčastěji nátěry, zkoumá možnost ochrany povrchu stavebních materiálů pomocí pro stavebnictví netradičních způsobů, a to nanotechnologiemi. Lidé pracující v oboru stavebnictví

jsou většinou k používání nanomateriálů skeptičtí, protože nevěří, že “několik málo atomů” může hrát roli při ochraně makroskopických objektů. Přesto i oni používají ubrusy, jejichž povrch je hydrofobní díky nanočásticím, nosí ponožky s nanočásticemi stříbra, létají letadly, jejichž motory mají vyšší životnost díky keramickým nanočásticím apod. Nelze tedy odmítat uplatnění nanotechnologií ve stavebnictví jen proto, že na první pohled se jejich použití zdá být nemožným. Za vhodnější argument se dá považovat fakt, že doposud nebyly objeveny materiály s požadovanými vlastnostmi. Jako jeden z kandidátů vhodným pro budoucí použití ve stavebnictví se jeví nanotextilie. Přitom se nemusejí využívat výhradně na ochranu povrchu. Nanotextilie mohou najít uplatnění i jako např. parozábrany, vzduchové filtry aj.

Aby bylo možné úspěšně použít nanotextilie ve stavebnictví, je potřeba určit spektrum jejich možných vlastností. Vlastnosti nanomateriálů se podstatně liší od vlastností makroskopických materiálů a velmi výrazným způsobem závisí na jejich struktuře. Např. vlastnosti grafitu, diamantu, grafenu a uhlíkových nanotubic jsou podstatně odlišné, i když se jedná o materiály složené ze stejného druhu atomů, a to zejména z důvodu uspořádání atomů.

Současný výzkum v oboru nanotextilií se provádí většinou metodou pokus-omyl. To souvisí s tím, že neexistuje dobrý model popisující mikroskopickou strukturu takových materiálů. Proto není možné teoreticky určit parametry látky, i když jsou známé parametry technologického výrobního procesu. Tento způsob výzkumu je velmi neefektivní a neumožňuje zjistit nastavení výrobního zařízení, které by produkovalo nanotextilii s požadovanými vlastnostmi.

Tvorba modelu může být dosažena v několika krocích. Především je potřeba zjistit mikroskopickou strukturu textilií vyrobených za předem určených podmínek. Dále je nutné prozkoumat vliv parametrů výrobního procesu na parametry popisující strukturu nanotextilie. Cílem těchto dvou kroků je možnost vytvoření numerického modelu struktury. Až bude známa struktura, bude možné provést simulaci fyzikálních procesů na daném modelu. Výsledky ze simulací budou klíčovou informací pro přesné stanovení vlastností nanovláknité textilie. Úspěšné vyřešení této úlohy by umožnilo predikovat vlastnosti textilie na základě parametrů

výrobního procesu. Nakonec posledním krokem by bylo řešení obrácené úlohy, tj. určení takových nastavení technologických parametrů, která by vedla k vytvoření textilie s předem požadovanými vlastnostmi. Disertační práce je zaměřena na první tři z výše uvedených kroků, tj. stanovení mikrostruktury existujících nanotextilií a určení závislosti strukturních parametrů na parametrech technologického výrobního procesu. Výstupem práce je numerický model, který bude možné použít pro simulace fyzikálních jevů.

## Cíle disertační práce

- Studium vlivu stabilizačních metod PVA na výslednou strukturu nanovláknité membrány.
- Základní charakteristika vlastností nanovláknité textilie v kontaktu s vodou.
- Zmapování povrchové struktury nanovláknitých membrán u více druhů polymerů.
- Stanovení vlivu výrobních parametrů na strukturu textilie.
- Vytvoření teoretického modelu vyrobené textilie.
- Vytvoření digitálního 3D modelu nanovláknité textilie.

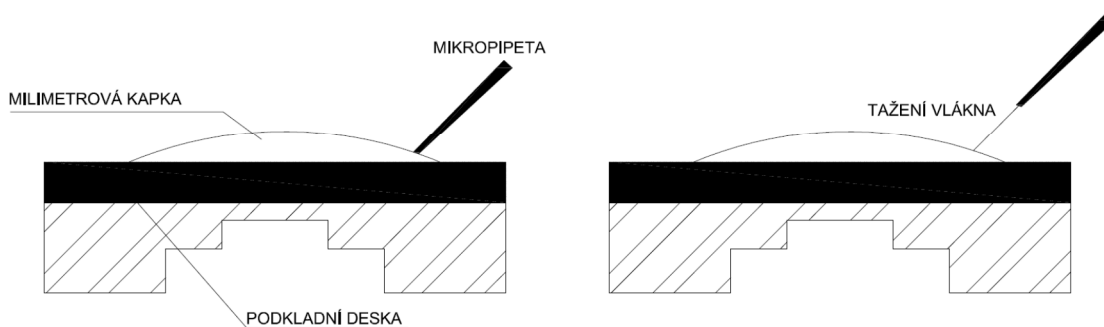


# 1 Nanovláknitá textilie

## 1.1 Historie

První zmínky o elektrostatickém zvlákňování se objevily koncem 19. století, kdy se spíše jednalo o náhodné pokusy elektrostatického předení. Jako první připravená vlákna bez použití polymeru byla vlákna uhlíková. U polymerních umělých vláken se poměrně dlouho prováděly pokusy, ale nedařilo se řešit problém ukládání a sušení vláken na podložku [7].

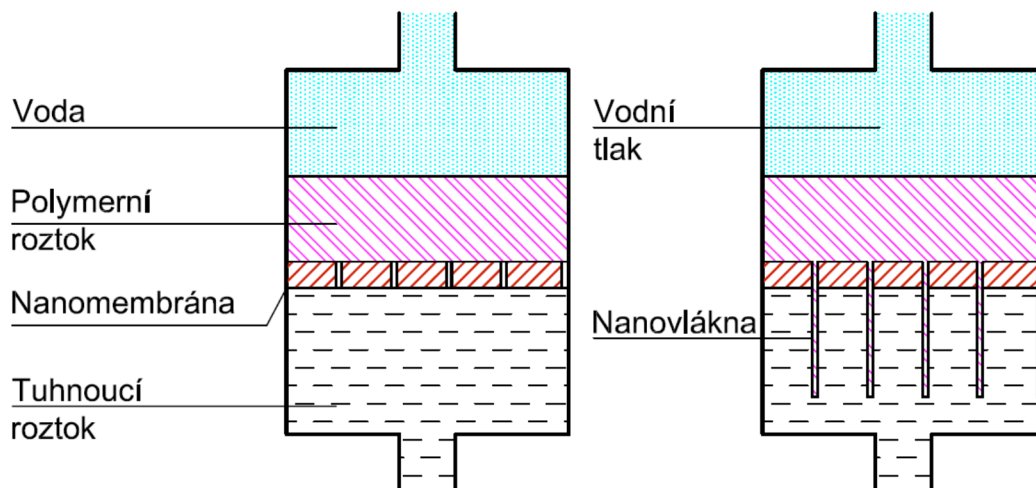
Příprava nanovláken je možná několika různými způsoby. Prvním způsobem je tažení (dloužení) vláken z polymerní kapky za využití mikropipety, viz **Obr. 1**. Mikropipeta průměru několika mikrometrů byla ponořena do kapky polymeru. Velmi šetrného ponoření bylo docíleno pomocí mikromanipulátoru. Vytahování vlákna bylo prováděno rychlostí přibližně  $1 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ . Tento proces byl u každé kapky několikrát opakován a jednotlivá vlákna byla ukládána na substrát. Problémem této metody dloužení vláken byla její malá univerzálnost spočívající v malém počtu použitelných polymerů. Takto vytvořená vlákna je možné získat pouze z viskoelastických materiálů, které jsou dostatečně soudržné a schopné překonat silnou deformaci. Nejednalo se zde o nanovláknitou textilií, ale pouze o vytvoření jednotlivých vláken [8].



**Obr. 1** Tažení kapek pomocí mikropipety

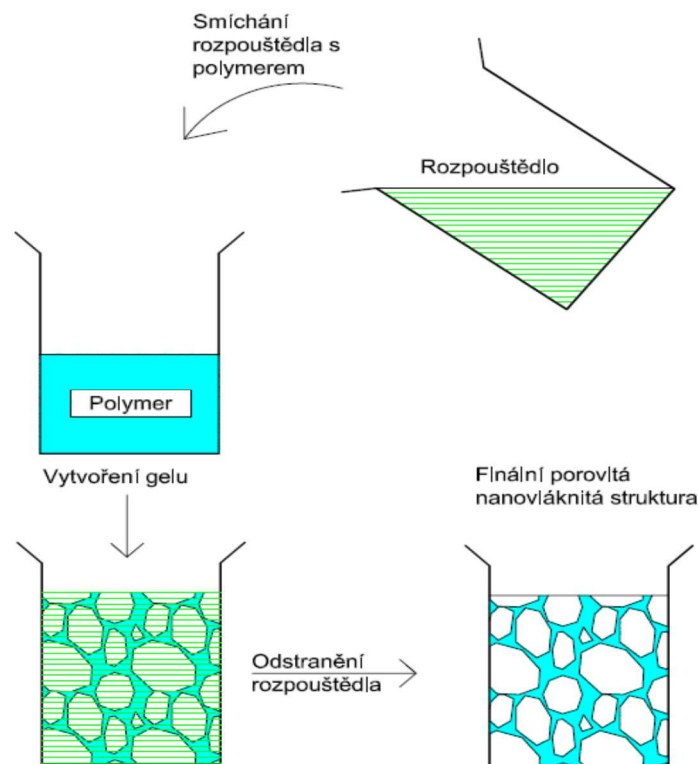
Další způsob, jak připravit nanovlákná, je pomocí šablonové syntézy. Nanovlákná jsou generována skrz nanoporézní šablonu, kde pomocí rozdílů tlaků kapalin

dochází k tvoření vláken. Vlákna pak tvrdnou ve styku s tuhoucím roztokem. Celý proces je znázorněn na **Obr. 2**.



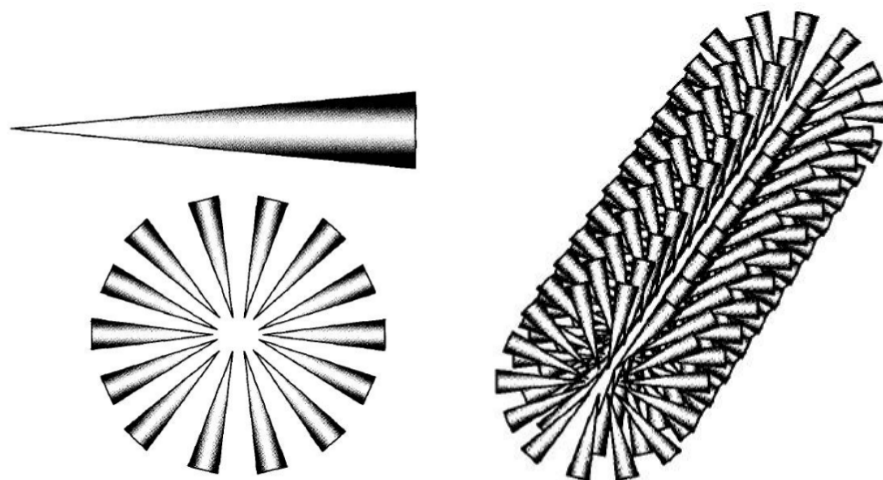
**Obr. 2** Výroba nanovláken pomocí šablonové syntézy

Fázová separace je další významný způsob tvorby nanovláken. V první fázi procesu je nutné polymer rozpustit pomocí vhodného rozpouštědla. Po rozpuštění polymeru se vytvoří polymerní gel. Jak již napovídá název, hlavním principem této metody je fyzikální nekompatibilita. Poté probíhá fázová separace, kde je odstraněno rozpouštědlo a dochází k vysušení vzorku. Podrobný postup fázové separace je popsán v práci P. X. Ma a R. Zhanga [9]. Znázornění postupu je patrné z **Obr. 3**.



**Obr. 3** Obecné schéma fázové separace pro získání nanovláknité struktury

Nanovláknna lze získávat také pomocí samo-organizování (Self-Assembly). Obecně lze říci, že samo-organizování nanovláken je způsobováno menšími molekulami, které tvoří základní stavební kameny pro makromolekulární nanovláknna. Hlavním mechanismem pro samo-organizování jsou intermolekulární síly, které způsobují shlukování malých jednotek dohromady a tím vytvářejí makromolekulární vlákna [8]. **Obr. 4** je schématickým znázorněním samo-organizování, které popsal Hartgering a kol. [10]. Vrchní kuželovitá molekula je shlukována do „hvězdiček“, které se dále shlukují podél jedné osy a vytvářejí nanovláknno.



**Obr. 4** Příklad samo-organizování k získání nanovláken [10]

Odstředivé spřádání také patří mezi způsoby tvorby nanovláken. Jak již název napovídá, vlákna jsou tvořena pomocí dostředného zrychlení. Několik trysek je naplněno polymerním roztokem. Tyto trysky jsou vloženy hroty do stran do zařízení, které se roztočí natolik vysokou úhlovou rychlost, že odstředivá síla působící na polymerní roztok překoná povrchové napětí. Nanovlákná, která pak doslova vytrysknou ze zařízení, jsou zachycována na kolektoru. Výhodou této metody je, že není finančně náročná a je relativně rychlá.

Jednou z posledních metod tvorby nanovláken je foukání z taveniny. Tímto způsobem však lze získat za běžných podmínek vlákna o průměru mikrometru. Z důvodu této velikosti nelze tedy hovořit o nanovláknách. Pokud je přístroj vhodně nastaven, lze vytvořit i vlákna o průměru několika nanometrů. Princip spočívá v protlačení taveniny polymeru tryskou a následným zachycením vlákna ohřátým vzduchem, který proudí vysokou rychlostí a vytváří tak strukturu na podkladním kolektoru.

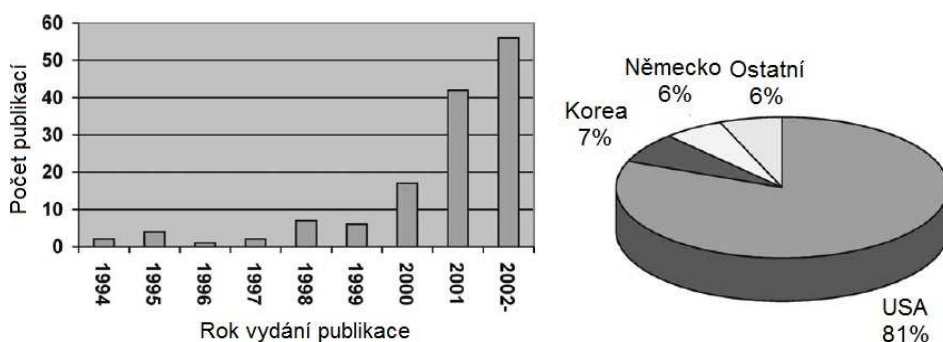
Posledním a zároveň nejmodernějším způsobem tvorby vláken je elektrostatické zvlákňování. Tento způsob tvorby vláken je stěžejním v této disertační práci, a proto mu je věnována samostatná kapitola.

První vytvoření polymerních vláken za použití elektrostatického zvlákňování bylo provedeno kolem roku 1930. V roce 1934 nechal patentovat svůj první vynález na tvorbu vláken Anton Formhals [11]. V jeho pokusech byla vlákna vyráběna

z acetátu celulózy a rozpouštěna pomocí acetonu. Sušení vláken však bylo stále problematické, a proto bylo zařízení nadále upravováno až do finální podoby, kdy byla zvětšena vzdálenost mezi polymerní tryskou a kolektorem. Tím byl prodloužen čas doby letu vlákna a jeho následného vysušení. Na toto zlepšení byl podán další patent roku 1940 opět Antonem Formhalsem [12].

Proces elektrostatického zvlákňování byl přesně popsán kolem roku 1960 panem Geoffreyem Taylorem. Jeho práce se zabývaly především popisem tvaru polymeru při vytahování z hrotu trysky pomocí elektrického napětí. Taylor ukázal, že polymerní roztok tvoří kuželovitý tvar, z jehož vrcholu se táhne vlákno [13]. Proto jsou tyto útvary nazývány Taylorovy kužely. Po relativně uspokojivém vysvětlení procesu elektro zvlákňování se pozornost přesunula na popsání morfologie vláken, která byla velmi složitá. Další neznámou elektrostatického zvlákňování byla závislost struktury na výrobních parametrech. V roce 1971 Peter Baumgarten publikoval výsledky měření velikosti akrylátových vláken, jejichž průměr dosahoval 500 – 1100 nm [14]. V této studii se snažil prokázat závislost průměru vláken na viskozitě roztoku. Dalšího objevu bylo dosaženo v roce 1981 L. Lorandem, který prokázal vztah mezi průměrem vláken a teplotou zvlákňovacího polymeru. Čím větší byla teplota, tím menší byl průměr vláken. Dále prokázal 50% zmenšení průměru vláken při použití dvojnásobného elektrického napětí [15].

V druhé polovině 20. století započala v USA hromadná výroba syntetických vláken, která se postupně rozšířila do Japonska a Číny [16]. Zájem o nanovláknité textilie dokazuje zvyšující se počet publikací na toto téma viz **Obr. 5**.



**Obr. 5** Vyvíjející se zájem vědců o nanovláknité textilie[17]

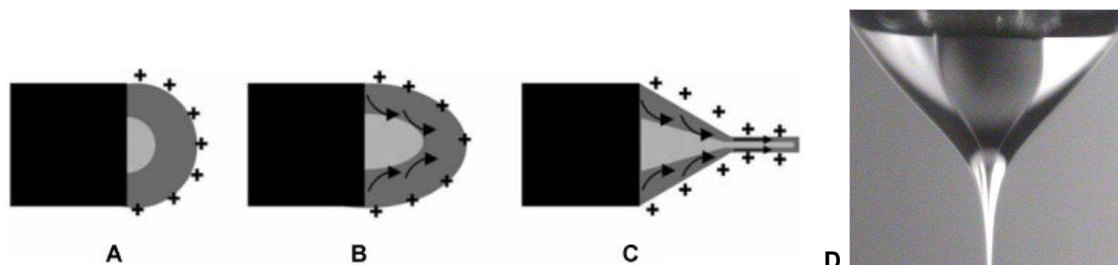
## 1.2 Elektrostatické zvlákňování

Před samotným vznikem elektrostatického zvlákňování bylo nutné porozumět působení elektrostatického pole na polymerní kapalinu. Fakt, že elektrostatické pole je schopné překonat povrchové napětí kapaliny a vytvořit z něj vlákno, byl znám už v hluboké minulosti. Začátkem devatenáctého století Lord Rayleigh sestrojil zařízení, na kterém byl schopný určit limitní náboj, při němž kulovitá plocha kapaliny odolává elektrostatickému napětí. Poté, co tuto limitní hodnotu náboj překlene, elektrostatické pole překoná sílu povrchového napětí kapaliny, a tím vznikne vlákno [18].

Předchůdcem elektrostatického zvlákňování bylo elektrostatické rozprašování (tzv. electrospraying). Electrospraying je metoda tvorby velmi jemných kuliček vytvořených z kapaliny. Tekutina prochází kapilární tryskou, ze které vylétávají kuličky rozprašované na podkladní podložku pomocí elektrostatických sil. Tato metoda má oproti mechanickým rozprašovačům jisté výhody. Jedná se především o velikost kapiček, která se pohybuje od stovek mikrometrů do několika desítek nanometrů. Distribuce kapek může být téměř monodisperzní. Tvorba kapek a jejich velikost mohou být ovlivňovány množstvím průtoku polymeru z trysky a velikostí elektrického pole. Značnou nevýhodou procesu je schopnost elektricky nabitých kapek k samočinné disperzi, která vede v některých případech ke koagulaci. Na druhou stranu, nabité kapičky mají lepší adhezní vlastnosti, nežli kapičky nenabité. Díky lepší adhezi lze kapičky využívat ve formě povrchových vrstev. Cílem této metody je vytváření tenkých laboratorních nano filmů nebo nanášení nanočástic na různé typy povrchů [19].

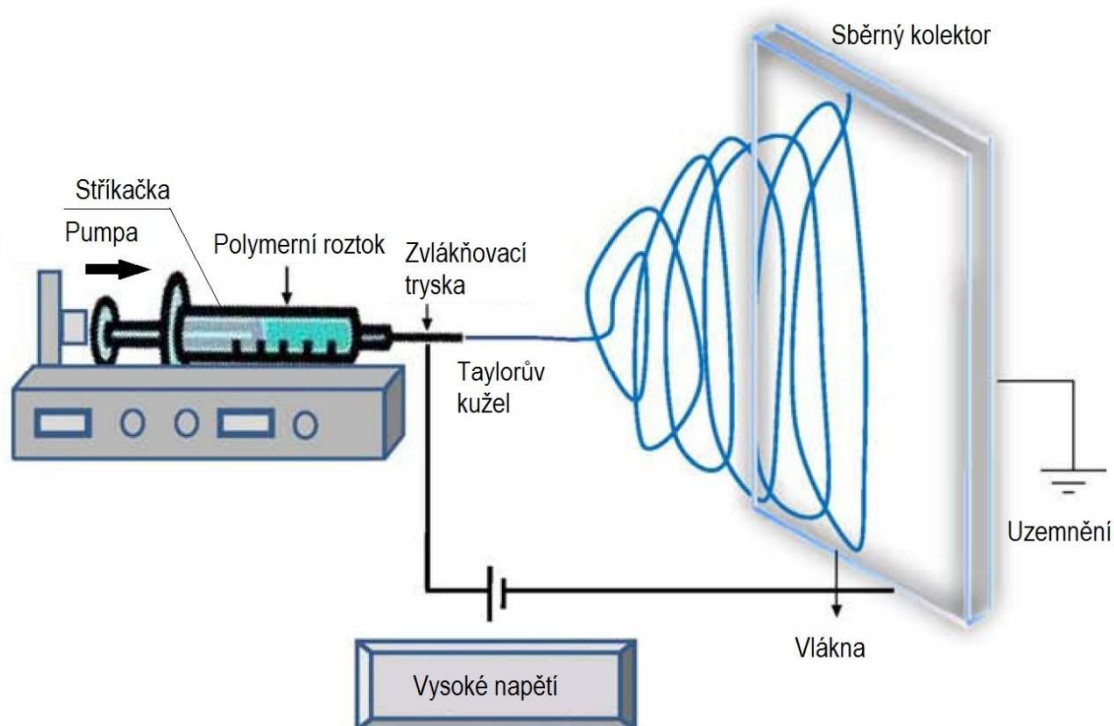
Tvorba kapiček z kapaliny pomocí elektrostatického pole byla předchůdcem tvorby vláken. Elektrostatické zvlákňování je nejrozšířenější technologií výroby nanovláken. Zařízení se skládá ze tří hlavních komponent – zdroj vysokého napětí, tryska naplněná polymerním roztokem a sběrný kolektor pro vyrobenou textilií. Zdroj vysokého napětí se využívá k vytvoření elektricky nabitého proudu, který prochází polymerním roztokem v trysce. Bez elektrického napětí polymerní roztok na hrotu kapiláry tvoří polokulovou plochu. Elektrické napětí je směřováno

na hrot trysky, kde protahuje polokulovou plochu a vytváří kónický tvar známý, jako Taylorův kužel viz **Obr. 6**.



**Obr. 6** Schematicky znázorněna tvorba Taylorova kužele. A) Povrchové napětí na plášti roztoku, B) Tahové viskózní síly působící na jádro deformující plášť roztoku, C) Plášť a jádro tvoří Taylorův kužel, D) Reálná fotografie Taylorova kužele [20]

S dalším zvyšujícím se napětím dochází ke kritickému stavu, kdy elektrické napětí překonává povrchové napětí polymerního roztoku na hrotu Taylorova kužele a začne z něj vytahovat polymerní vlákno. Celý proces elektrostatického zvlákňování je znázorněn na **Obr. 7**.

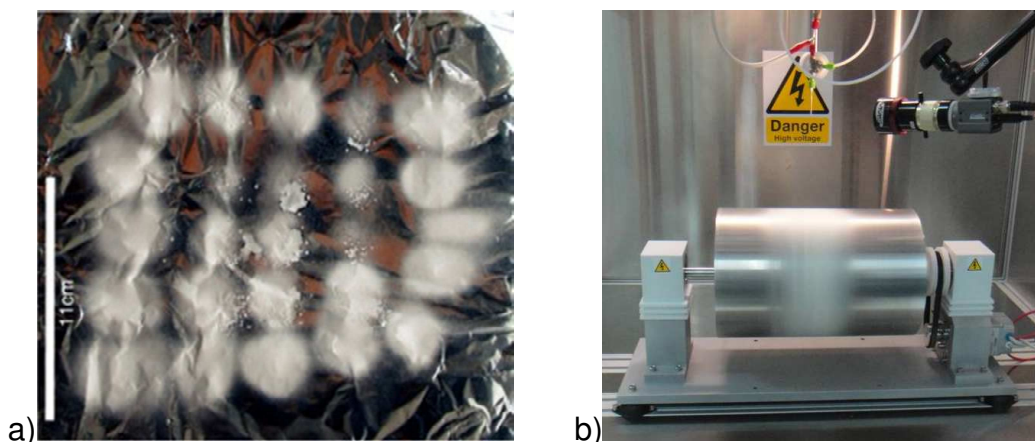


**Obr. 7** Princip tryskového elektrostatického zvlákňování [20]

Vlákna jsou poté ukládána na podkladní kolektor, kde se tvoří chaotická struktura nanovláknité textilie. Z vláken se po dobu letu mezi tryskou a kolektorem odpařuje vodní část roztoku, a tím dochází k tuhnutí a sušení vláken [21]. Na kolektoru jsou pouze vysušená a tvrdá vlákna tvořící složitou strukturu textilie. Elektrické pole je zajišťováno dvěma elektrodami, z nichž jedna je umístěna v roztoku a druhou tvoří sběrná deska, na kterou se výsledná textilie generuje. Tato druhá elektroda je uzemněna.

Nevýhoda tryskové stacionární metody je především v získání malého množství vyprodukované textilie za dlouhý čas. Pro zvýšení produkce výroby se nabízí možnost sestavení stejného zařízení za využití více trysek vedle sebe. Na první pohled se jeví tato myšlenka jako dobrá, ale hlavním nedostatkem tohoto vylepšení je značná nehomogenita výsledné textilie viz **Obr. 8a**. Každá kapilára ukládá vlákna na vymezenou plochu. Proto je většina textilie vygenerována pouze na částech podkladu, nebo je gramáž uprostřed vzorku značně vyšší nežli na okrajích. Přiblížením kapilár je možné tento defekt vyřešit, nicméně mohlo by docházet k vzájemnému ovlivnění a odpuzování vláken [22].

Další kroky ke zvýšení efektivnosti tryskové metody vedly k mobilizaci podkladního kolektoru. Původní metoda dovoľovala vytvořit pouze malý čtvercový vzorek o rozměrech několika centimetrů. Proto byl na místo stacionárního kolektoru použit rotační válec. Vlákna byla generována na něj, a tím se zvětšila podkladní plocha čtverce na plochu pláště válce **Obr. 8b**.

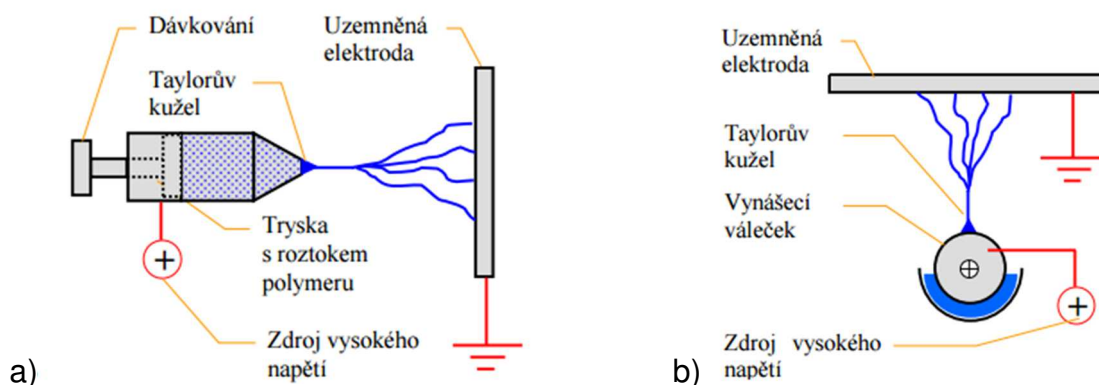


**Obr. 8** a) Výsledná nanovláknitá textilie vytvořená pomocí vícenásobného počtu trysek b) Rotační válcový kolektor [23].



### 1.3 Technologie Nanospider

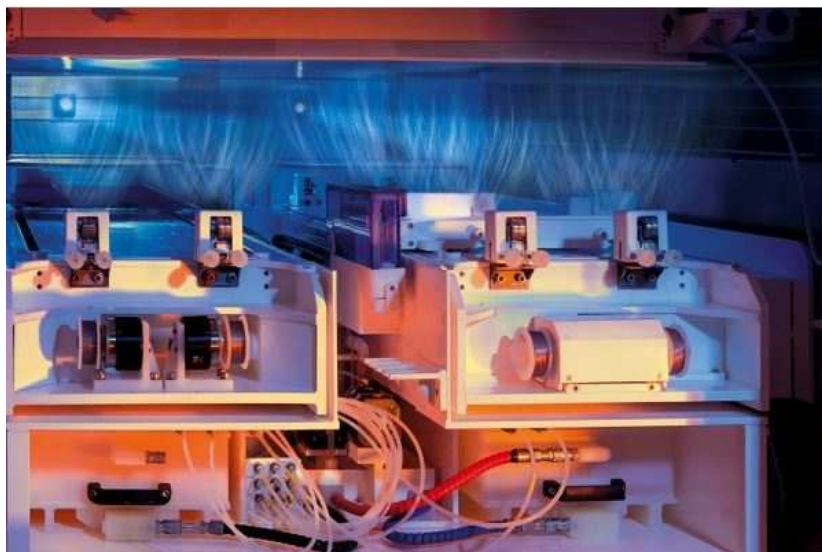
Se zvyšujícím se zájmem o nanovláknité textilie bylo zefektivnění stacionární trysky prioritou číslo jedna. Jednalo se především o zrychlení výroby textilie. Proto bylo nutné modifikovat klasickou metodu elektrostatického zvlákňování, kde byla podkladní plocha pro tvorbu textilie staticky připevněna k zařízení. S novou technologií přišla Technická univerzita v Liberci (TUL) s vedoucím členem týmu profesorem Oldřichem Jirsákem. Technologie dostala název NANOSPIDER. Výhoda nové metody ve srovnání s klasickou spočívá především v kontinuitě výroby. Dávkovací tryska dodávající polymer byla nahrazena vanou naplněnou polymerním roztokem, do které byla vložena rotační válcová elektroda. Otáčející se elektroda, která je částečně ponořena do polymerní lázně, na sebe nanáší velmi tenkou vrstvu polymerního roztoku. Z této vrstvy se tvoří podobným způsobem jako v předchozí metodě Taylorovy kužely. Při tomto procesu je tvořeno několik kuželů najednou (přibližný počet kuželů lze vypočítat dle práce [24]). Další významnou změnou je mobilita podkladního substrátu. Díky neustálému posunu podkladní matrice se velmi urychluje proces výroby. Ze zařízení je možné odebrat „nekonečně“ dlouhý pás nanovláknité textilie limitovaný pouze šířkou válcové rotační elektrody. Porovnání obou metod je patrné z **Obr. 9**.



**Obr. 9** Porovnání původní metody s metodou Nanospider [1] a) Klasická metoda elektrovlákňování, b) metoda Nanospider

Technologie tvorby nanotextilí se neustále vyvíjejí. Další poměrně nová technologie se začíná využívat pro tvorbu nanomembrán. Jedná se o takzvanou modifikaci klasického nanospideru, kde byly některé části nahrazeny účinnějšími.

Celkový princip elektrostatického zvlákňování je totožný s první metodou. První zásadní odlišností od předchozích zařízení je absence rotační válcové elektrody. Tato elektroda byla nahrazena ocelovou strunou, po které se pohybuje takzvaný jezdec. V něm je umístěna nádržka na polymerní roztok, jenž je každým přejetím struny dávkován. Výhody této metody spočívají především v možnosti tvoření širších pruhů textilie. V předchozí metodě byla limitující délka rotačního válce, která je oproti možnostem délky struny značně nižší. Dále díky tomu, že je polymerní roztok uzavřen v nádržce, nedochází k odpařování vody, a koncentrace roztoku zůstává stále stejná. Produkce textilie je oproti původní metodě značně rychlejší. V jediném zařízení může být naráz více strun zvlákňující polymer, a tím je možné zvýšit rychlost pohybu podkladního substrátu. Nevýhodou zařízení může být nerovnoměrné stékání polymeru ze struny, které způsobuje nestejnorodost výsledné struktury textilie. Nová technologie nanospideru je zachycena na **Obr. 10**.



*Obr. 10 Zachycení procesu na produkční lince u zařízení NS 4S1000U. Z obrázku je patrné zvlákňování ze 4 strun v jeden okamžik (Elmarco).*

## **1.4 Faktory ovlivňující strukturu nanovláknité textilie**

Výsledná struktura nanovláknité textilie závisí na mnoha parametrech. Jedná se o parametry zařízení, které můžeme nastavit na začátku zvlákňování, popřípadě mohou být měněny při průběhu tvorby textilie. Dále jsou to parametry

zvlákňovacího roztoku a v poslední řadě jsou to podmínky okolí. V následující **Tab. 1** jsou vyjmenovány faktory, které mohou ovlivnit strukturu textilie.

*Tab. 1 Parametry ovlivňující strukturu textilie za použití Nanospideru*

<b>Nastavení zařízení</b>	Rychlost rotace válcové elektrody, rychlost posuvu podkladního kolektoru, velikost napětí, vzdálenost elektrod a velikost el. proudu
<b>Parametry okolního prostředí</b>	Vlhkost vzduchu v komoře, teplota vzduchu v komoře
<b>Vlastnosti roztoku</b>	Viskozita, koncentrace, povrchové napětí, vodivost, molární hmotnost polymeru, použité rozpouštědlo

V navazujícím textu budou probrány některé parametry ovlivňující strukturu nanovláknitých textilií, o kterých se zmiňují dosavadní literatury. Je důležité poznamenat, že v některých případech se výsledky odlišují, a proto tato tvrzení nelze striktně považovat za dogma. Různost výsledků v současných literaturách byla jedním ze základních podnětů pro vypracování vlastního experimentu na toto téma popsaného ve výzkumné části disertační práce.

### **1.4.1 Viskozita roztoku**

Viskozita je důležitým parametrem roztoku. Udává především velikost poloměru vláken, tvar Taylorova kuželu a zakřivení vláken v letu. Příprava roztoku o požadované viskozitě je velmi důležitá. Roztok, jehož viskozita je malá, respektive jeho povrchové napětí je malé, způsobuje takzvané elektrorozprašování (viz výše). Elektrické pole pak velmi snadno překonává malé povrchové napětí roztoku a místo vláken se tvoří malé kuličky. Naopak, v případě velké viskozity nedokáže elektrické pole překonat povrchové napětí roztoku a zařízení není schopno nanovláknů produkovat. Je proto pro tvorbu nanovláken velmi důležité vytvořit optimální viskozitu roztoku.

### **1.4.2 Elektrické pole**

Elektrické pole jako samostatnou hodnotu nelze v zařízení nanospideru nastavit. Tato velmi podstatná veličina je korigována pomocí změny zvlákňovacího napětí a vzdálenosti elektrod. Čím větší jsou hodnoty elektrického pole, tím by se měl zmenšovat průměr vláken a zároveň by měl být pozorován větší počet Taylorových kuželů, což vede k většímu počtu vyprodukovaných vláken.

### **1.4.3 Vzdálenost elektrod**

Tato hodnota jednak koriguje velikost elektrického pole, a dále má za následek výsledný tvar průřezu vlákna. Jak bylo popsáno výše, z vlákna za dobu jeho letu mezi elektrodami se odpařuje rozpouštědlo. Bylo dokázáno, že při krátké dráze letu, nebylo rozpouštědlo dostatečně vypařeno a výsledná vlákna byla zploštělá [25].

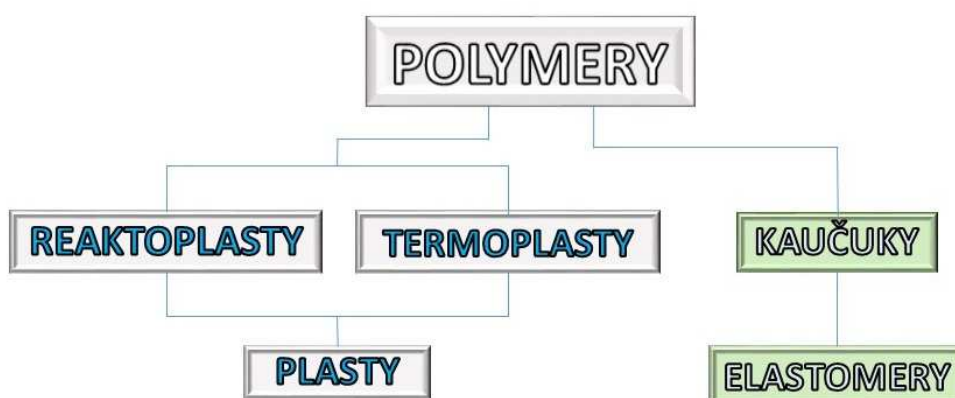
### **1.4.4 Vlhkost vzduchu**

Vlhkost vzduchu je parametr, který ovlivňuje výrobu nanovláken ve dvou rovinách. Jednak omezuje limitní hodnoty, např. elektrického pole. Pokud je vlhkost příliš vysoká, dochází při zvyšování elektrického pole k výbojům. V opačném případě je možné elektrické pole zvyšovat do podstatně vyšších hodnot. Dále vlhkost vzduchu dokáže ovlivnit samotný tvar nanovláken. V některých literaturách bylo pozorováno, že při zvyšující se vlhkosti průměr vláken klesá. Tento jev může být způsoben horším odpařování rozpouštědla z vlákna, což vede k delšímu tuhnutí a také většímu protahování vláken [26].

## **1.5 Materiály**

Jako surovina pro vytvoření nanovláken jsou vhodné všechny typy kondenzovaných látek, kapalin, roztoků, polymerních látek, skel, keramiky, iontových látek a kovů či gelů. Na druhu materiálu závisí i druh vytvořeného nanovláken. Z každého materiálu se vytvářejí nanovlákna jiným způsobem. Při elektrostatickém zvlákňování jsou nejčastěji používanými materiály polymerní roztoky.

Polymery jsou přírodní nebo syntetické látky. Polymerní řetězec se vyznačuje tím, že se v něm několikanásobně opakuje monomerní jednotka. Díky tomu má polymer neobyčejnou a proměnlivou chemickou strukturu, která mu dodává celou řadu vlastností. Polymery se dělí na elastomery a plasty jak je vidět v následující **Obr. 11**.

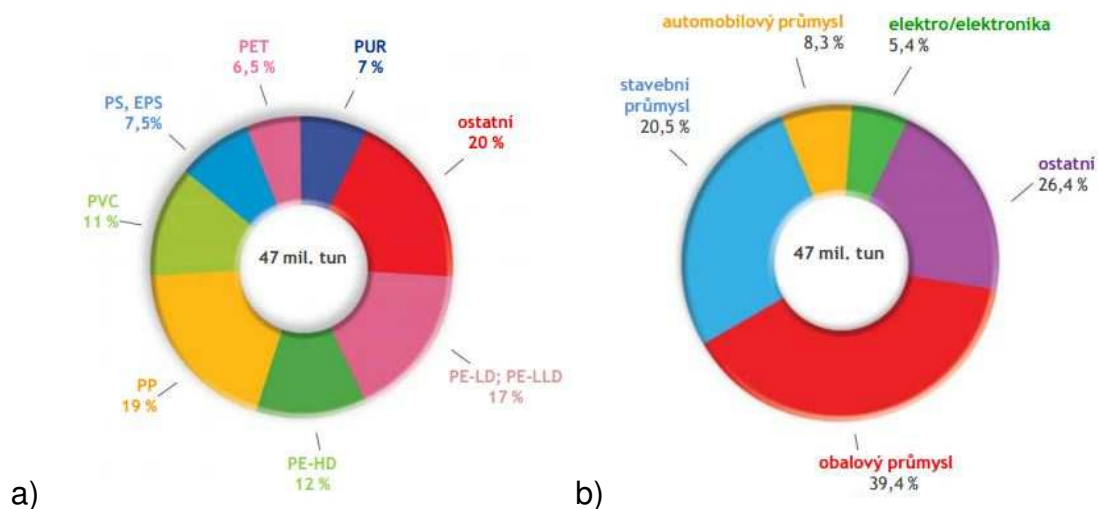


**Obr. 11** Dělení polymerů z hlediska jejich chování za běžné teploty

Elastomer je polymer s vysokou elasticitou, který lze velmi dobře deformovat za běžných podmínek. Tato deformace je z převážné většiny návratná. Dominantou v odvětví elastomerů jsou především kaučuky, ze kterých se dále vyrábí pryž (guma).

Plasty jsou polymery tvrdé až křehké. Se zvyšující se teplotou se stávají více plastické a lze je tvarovat. Pokud je u plastů možné díky teplotě opakovaně měnit plastickou a tuhou fázi, jedná se o termoplasty. Pokud ale při teplotním působení dojde k nějaké chemické změně ve struktuře plastu, dochází k modifikaci nenávratné, potom se jedná o reaktoplasty.

Plasty jsou nedílnou součástí každé dnešní domácnosti ale i průmyslu. Využití plastů v celé řadě odvětví je ohromné. **Obr. 12** poukazuje na evropskou spotřebu plastů.



**Obr. 12** Evropská spotřeba plastů v roce 2011 a) podle jejich typu, b) podle průmyslového odvětví.(PEMRG)

Jak je vidět z **Obr. 12**, více než pětina vyrobených plastů v celé evropské unii je spotřebována pro stavební účely. Je tedy jen otázkou času, kdy nanovláknité textilie, vyrobené z polymerů, zaujmou své místo ve stavebnictví.

Polymerů, vhodných pro zvláknění, je celá řada. Současná literatura udává, že zvláknit lze více než 100 druhů polymerů, a je možné z nich vytvořit vlákna o rozměrech okolo 3 nm až 1 um. Většina polymerů je dodávána v sypké nebo pevné formě. Pro zvláknění je potřeba polymer rozpustit a vytvořit z něj polymerní emulzi. Každý polymer má své specifické rozpouštědlo. Polymery dle technologie přípravy se dělí na rozpustné ve vodě a na polymery, které je nutné rozpouštět v agresivních přípravcích. Tento proces rozpouštění může být v některých případech zdraví škodlivý a výrobně velmi komplikovaný.

Dále je vhodné testovat výslednou morfologii vláken při využití různých rozpouštědel. Může nastat situace, kdy je polymer rozpuštěn, ale po zvláknění nedochází k tvorbě obvyklých polymerních vláken, ale dochází k různým defektům, které degradují komplexnost textilie [27].

Některé z dnes používaných polymerů pro zvláknění jsou uvedeny v **Tab. 2** včetně jejich rozpouštědel.

**Tab. 2** Výpis polymerů vhodných ke zvláknění [17]

Druh polymeru	Zkratka	Koncentrace	Rozpouštědlo
Polyvinyl den chlorid	PVDF	20 gl <sup>-1</sup>	Dimethylformamide a dimethylacetamide v poměru 1:1
Polyvinyl alkohol	PVA	10 gl <sup>-1</sup>	Destilovaná voda
Polyethylen terephtalate	PET	4 gl <sup>-1</sup>	Dichlormethane, trifluoracetic
Polyurethan	PUR	10 gl <sup>-1</sup>	Dimethyl formamide
Polyvinyl chlorid	PVC	10 - 15 gl <sup>-1</sup>	Tetrahydrofuran/dimethylformamide
Polyacrylonitrile	PAN	600 mgPAN/10-5 m <sup>3</sup> dimethylformamide	Dimethyl formamide
Polystyren	PS	18 – 35 gl <sup>-1</sup>	Tetrahydrofuran, dimethylformamide, CS <sub>2</sub> (carbon disulfide), toluene

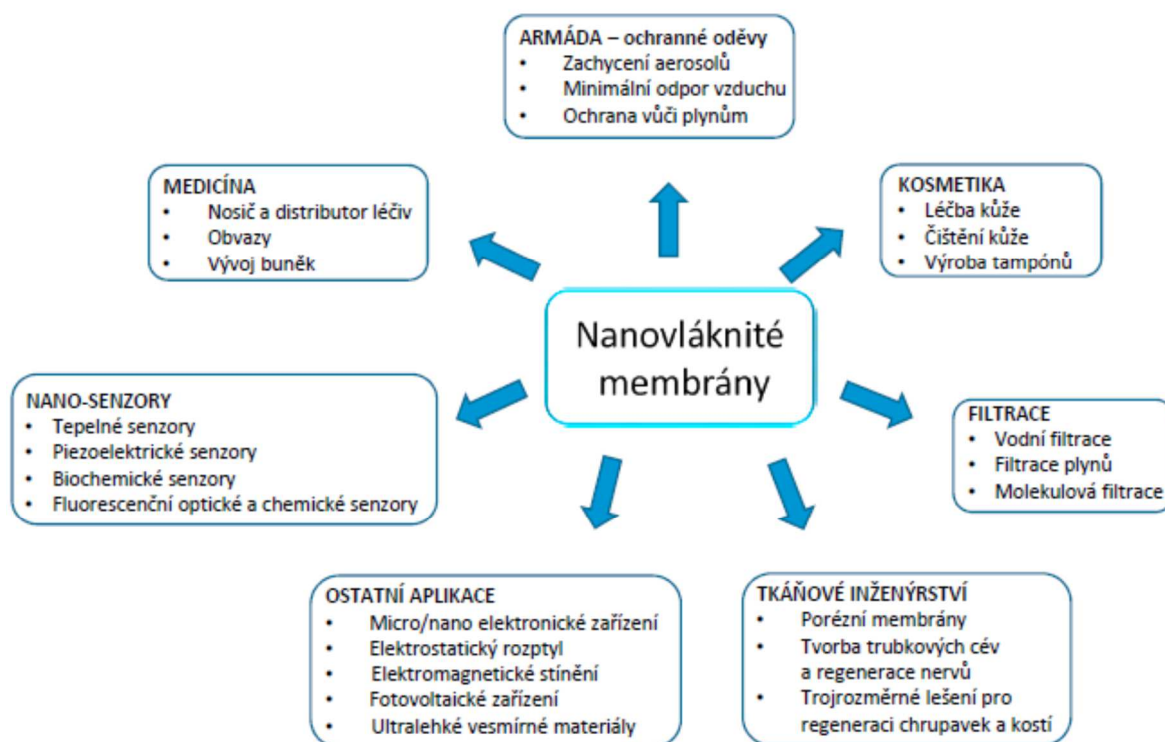
## 1.6 Charakteristika nanovláknitých membrán

Geometrická charakteristika nanotextilie, tedy průměr vláken, tortuosita vláken, orientace vláken v prostoru a celkově morfologie povrchu může být zkoumána pomocí elektronového skenovacího mikroskopu, transmisního elektronového mikroskopu a atomové mikroskopie. Morfologie membrány je velmi složitá. Jedná se o chaoticky uspořádanou strukturu vláken velikostí od desítek nanometrů do jednotek mikrometrů. Vzhledem k faktu, že průměrná velikost vláken je zhruba okolo 100 nm jedná se spíše o submikronová vlákna. Díky jejich velmi malému průměru dosahují vlákna velkého měrného povrchu. To je činí vynikajícím kandidátem pro využití jako filtrační materiál. Další vlastností je např. velmi malý difúzní odpor, což umožňuje dobrý průchod vodní páry skrz textílii. Díky této vlastnosti je materiál vhodný pro využití v oděvním průmyslu. Toto je dáno především velikostí ok sítě, které jsou přibližně stejně velké, jako je střední volná dráha molekuly vody. Velikost těchto ok v textílii lze měřit například kapilárním porometrem.

Další výjimečnou vlastností je schopnost modifikace povrchu textilie pomocí plasmatických úprav, kdy je možné změnit například hydrofilní materiály na materiály hydrofobní neboli odpuzující vodu. Nanovláknité textilie jsou také schopny fungovat jako takzvané lešení pro inkorporování dalších látek do jejich struktury.

## 1.7 Potenciální využití nanovláknitých membrán

Nanovláknité textilie mají díky své struktuře velký potenciál pro využití v mnoha dnešních technologických odvětvích [28]. Lze je využít v biomedicině, elektroprůmyslu, strojírenství, v oděvním průmyslu, ve vojenských technikách a právě i ve stavebnictví. Z **Obr. 13** je patrná využitelnost nanotextilí v mnoha odvětvích.

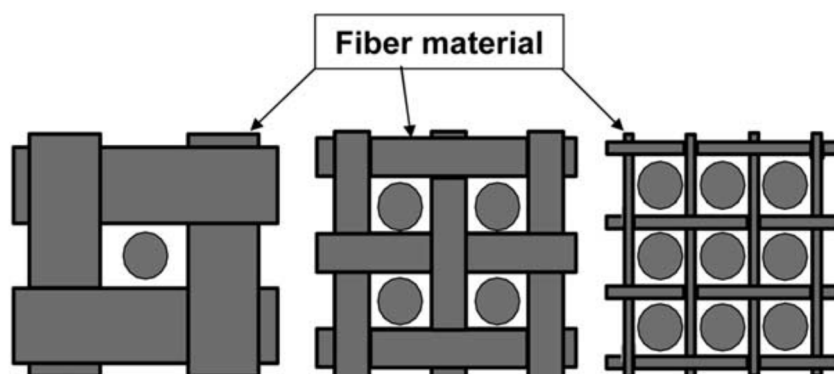


**Obr. 13** Grafické zobrazení využitelnosti nanovláknité textilie



### 1.7.1 Využití nanotextilií jako filtrů

Nanovláknité membrány mohou zaujmout ve filtračních systémech důležitou roli. Hlavními přednostmi textilií je jejich velká absorpční kapacita díky měrnému povrchu a vysoká účinnost zachycování velmi jemných částic díky husté struktuře. Ta je schopna zachytit částice o velikosti submikronu. Zároveň jsou membrány velmi prodyšné.

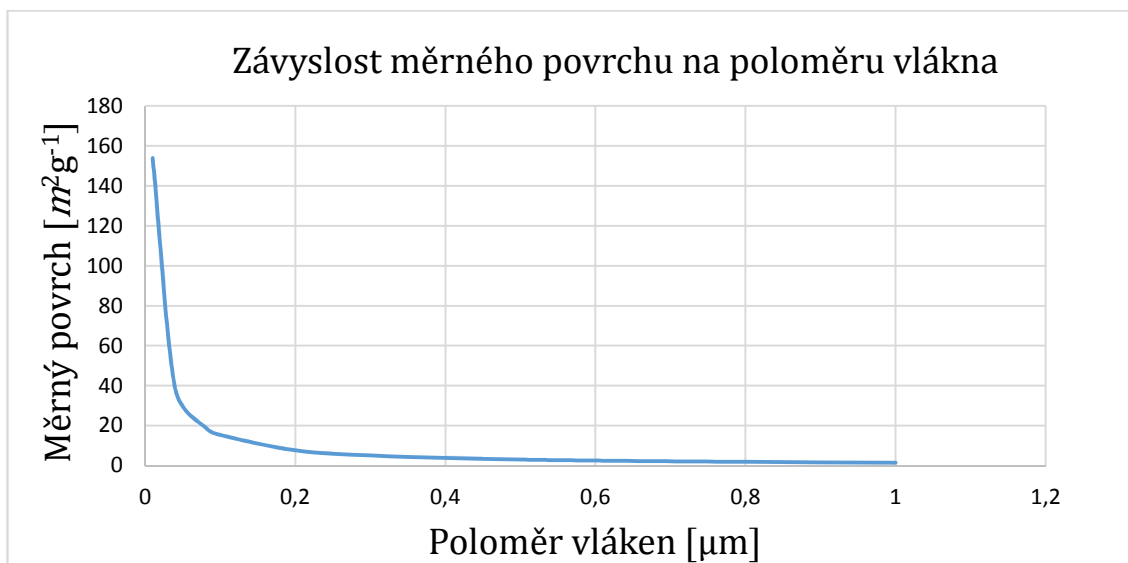


**Obr. 14** Filtrační účinnost se snižujícím se průměrem vláken [17]

K zachytávání částic dochází především při jejich interakce s vlákny. Jinými slovy, čím je větší povrch vláken, tím je větší šance interakce vláken a částic. To způsobuje masivní zachytávání materiálu v textilií. Tento fakt je relativně známý, proto již v minulosti byla využívána vlákna vytvarovaných průřezů nebo malých průměrů, která byla vyráběna různými metodami například meltbowl. Tím pádem nanovlákná se jeví jako logické pokračovatele v evoluci materiálů s vysokým měrným povrchem. Názorný příklad růstu měrného povrchu s klesajícím průměrem vláken při zachování konstantní hmotnosti materiálu je zobrazen na **Obr. 14**, který byl sestrojen na základě vzorce (1).

$$Sa = \frac{Sp}{m} = \frac{2\pi rl}{\pi l \rho r^2} = \frac{2}{r * \rho} \quad (1)$$

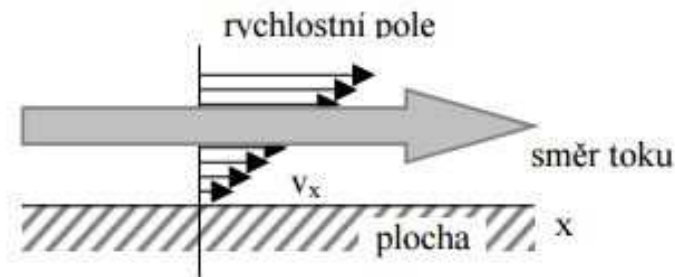
Kde  $Sa$  je měrný povrch,  $Sp$  je povrch vlákna,  $m$  je hmotnost,  $r$  je poloměr vlákna,  $\rho$  je hustota materiálu a  $l$  je délka vlákna.



**Graf 1** Znázornění závislosti mezi měrným povrchem a velikostí poloměru vlákna kruhového průřezu při zachování stejné hmotnosti vzorku. Naměřené hodnoty jsou provedeny pro polymer o objemové hmotnosti  $1,3 \cdot 10^6 \text{ gm}^{-3}$ .

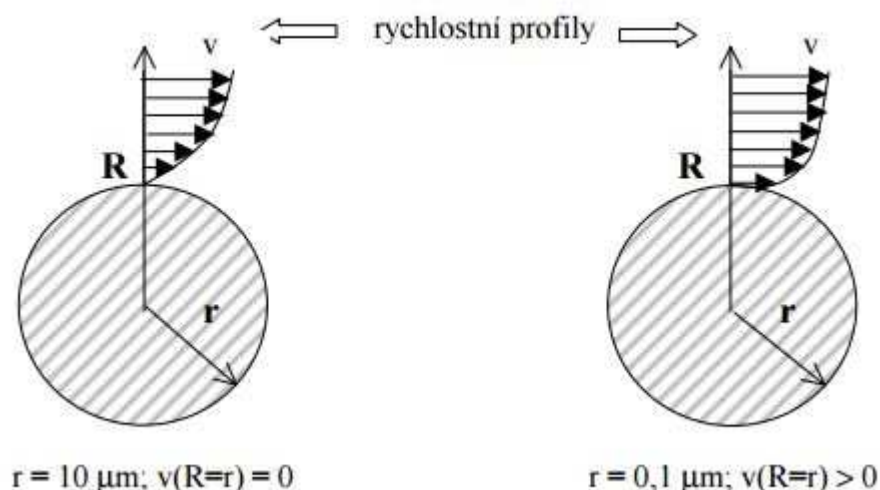
Z **Graf 1** můžeme vidět křivku, která prudce stoupá se snižující se hodnotou poloměru vlákna. Je nutné zohlednit, že reálný měrný povrch vyrobené textilie bude o několik procent menší, protože ve výpočtu byly zanedbány styky mezi jednotlivými vlákny.

Mechanické zachytávání částic v textiliích bylo popsáno. Dalším důležitým faktem je, že vzduch dokáže relativně snadno procházet skrz složitou strukturu membrány. Při uvažování difúze, kdy není hnací silou tlak, ale rozdíl koncentrací, je textilie velmi prodyšná. Pokud budeme hovořit o filtraci, například ve vzduchotechnických zařízeních, kde dochází k tlakovému spádu, můžeme tvrdit, že při průchodu vzduchu skrz textilií dochází ke tření, a to způsobuje přidaný odpor. Tento odpor závisí především na viskózním chování filtračního media. Dle Newtonových zákonů koeficient viskozity popisuje smykové napětí, vznikající v proudícím mediu, a výsledkem je změna rychlosti kolmo na tok vzduchu **Obr. 15**.



**Obr. 15** Zákon viskozity dle Newtona [29]

Jak vyplývá z **Obr. 15**, v tomto případě je nutné si uvědomit, že čím blíže je kapalina ke stacionární ploše, tím se rychlost zmenšuje. To znamená že, v nulové vzdálenosti od plochy je rychlost media nula. Tyto předpoklady neplatí vždy. V případě obtékání těles, jejichž rozměry se blíží střední volné dráze molekuly použitého media, dochází k takzvanému skluzu po vlákně. Při tomto jevu není rychlost v nulové vzdálenosti od stacionární plochy rovna nule. Toto chování popsal Brown [30], kde dochází k odlišnému odrazu molekul plynu. V klasickém případě u těles větších rozměrů se molekuly odrážejí opačným směrem, než je tok proudu, a proto je výsledná rychlost nulová. V tomto případě dochází k difusnímu odrazu, kde se toky molekul sčítají, a výsledný tok je nenulový.



**Obr. 16** Schematické znázornění rychlosti okolo makro vlákna v porovnání s nanovláknem [29].

Tento jev zvaný skluz po vláknech způsobuje především to, že nenulová rychlost snižuje odpor nanovláknité textilie, a tím méně zbrzdí tok média viz **Obr. 16**. Tato hodnota je velice důležitá pro výsledný tlakový spád. Je možné tvrdit, že i přesto, že nanotextilie mají mnohem větší měrný povrch než textilie, u nichž se velikost vláken pohybuje v řádech jednotek milimetrů až stovek mikrometrů, celkový tlakový spád v případě nanotextilií bude menší díky vlivu skluzu po vláknech [29].

### **1.7.2 Využití nanotextilií v biomedicíně**

V dnešní době se rozvíjí obor zvaný tkáňové inženýrství, které se snaží o opravy poškozených tkání a orgánů. Tento obor kloubí poznatky z medicíny, biologie, chemie, inženýrství, farmaceutiky, fyziky ale i dalších [31]. Vedle klasických postupů pohlíží také na dané problémy novým způsobem, který by umožňoval nové progresivní metody, například vytvoření orgánu in vitro namísto klasické transplantace, která je velice problematičtější. Při transplantaci může nastat několik problémů od selhání samotných orgánů po neúspěšné přijetí orgánu novým majitelem. Nové metody jsou zatím ve fázi výzkumu, nicméně k jejich realizaci napomáhají prvky nanotechnologie.

Nanovláknité textilie lze využívat ve tkáňovém inženýrství především jako podkladní substrát pro kultivaci kmenových buněk. Takto připravené textilie, na kterých jsou vypěstované buňky, se dále využívají jako extracelulární matrix (nebuněčná, ale buňkami produkovaná látka složená z fibrilárních proteinů a interfibrilární hmoty). Úkolem matrix (tedy nanovláknité textilie) je umožnit buňkám přívětivé prostředí pro silný růst a dále poskytuje signály důležité pro morfogenezi, diferenciaci a udržování homeostázy tkání [31]. Zjednodušeně řečeno, matrix musí buňkám navodit co možná nejvíce podobné prostředí, jako je v těle. V minulosti se pro kultivaci buněk používaly klasické Petriho misky s živnou půdou. Takové řešení ale neodpovídalo prostorovému rozložení buněk oproti reálné stavbě v lidském organismu. Z tohoto důvodu je velmi vhodné buňky kultivovat na nanotextiliích, která svým pórovým systémem tvoří velmi dobrou

prostorovou strukturu [32]. Takové nosiče buněk poté tvoří základní kámen pro tvorbu umělých tkání, z nichž následně dojde k vytvoření umělých orgánů. Nejen tvorba nových tkání a orgánů je důležitá. Pro účinný boj proti chorobám je nutné znát jejich vývoj a přirozený chod. Pro vymodelování přirozeného prostředí pro růst chorob může opět velice dobře sloužit nanovláknitá textilie, která dokáže vytvářet prostředí, v němž lze napodobit mezibuněčné interakce podobající se přirozenému prostředí lidského těla.

Dále jsou vlákna v biomedicíně využívána jako jemná vrstva při výrobě protetiky nebo ve formě ochrany kostí. Významnou roli také hrají při ošetření popálenin lidské kůže, kde jsou používány jako obvazy. Tyto obvazy jsou metodou elektrospinningu nastříkávány na popálená místa, kde tvoří nový podklad pro zdravé buňky. Tento biologicky rozložitelný nástřík vytvoří takzvanou rohož, která podporuje tvorbu růstu normální kůže, a zabrání tím zjizvení pokožky, ke kterému jinak běžně dochází. Příklad nástříku nanovláknité textilie na popáleninu je vyobrazen na **Obr. 17**.



**Obr. 17** Ukázka využití nanovláken ve formě přímého nástříku na poraněné místo [17].

Velký důraz u využívání nanotextilií v biomedicíně je kladen na materiálovou charakteristiku textilie. Pro biomedicínu se využívají přírodní nebo syntetické druhy materiálů. Posuzované vlastnosti těchto textilií jsou především biokompatibilita a biodegradabilita. Biokompatibilitou se rozumí schopnost materiálu začlenit se do živého systému bez negativního vzájemného ovlivňování

neboli snášenlivost s lidským systémem. Je nutné, aby imunitní systém člověka přijal textilii bez negativní reakce. Biokompatibilitu polymerů lze zvýšit nebo snížit umělou úpravou. Například vytvořením hydrofobního/hydrofilního povrchu. Biodegradabilita je schopnost textilie, se v lidském těle rozložit a postupem času být nahrazena regenerovanou tkání. Ideální čas rozložení v biomedicině je roven rychlosti produkce komponent extracelulární matrix [33].

### **1.7.3 Oděvní průmysl**

V oděvním průmyslu jsou nanovláknité textilie zatím používány především pro armádní účely. U těchto druhů oděvů je kladen maximální důraz na schopnost vojáka přežít. Oděv musí být vhodný do každého typu počasí, nesmí snižovat pohyblivost při kontaktním boji z blízka a především musí být odolný vůči chemickým a biologickým zbraním. Současné ochranné oděvy obsahují absorpční částičky uhlíku, které eliminují chemickou agresi. Tento způsob ochrany má značné nedostatky. Přidáním uhlíku se razantně zvyšuje hmotnost oblečení a snižuje se tím propustnost vodní páry. Proto je velmi žádoucí využívat materiál, který je lehký, prodyšný a odolný vůči chemikáliím. Nanovláknité tkaniny díky svému velkému měrnému povrchu a malým pórům nedovolí proniknout skrz oblek chemickým látkám ve formě aerosolů. Dokonce jsou schopné některé chemické látky neutralizovat. Dosavadní ochranné oděvy mají omezení, která právě nanovláknitá textilie odstraní. Je to materiál lehký a prodyšný pro vzduch i vodní páru, nerozpustný proti nervovým plynům a jeho výroba není drahá. V dnešní době je velký zájem implementovat textilie do běžného průmyslu, kde by byly využívány běžnými spotřebiteli ve formě funkčních vrstev oblečení, např. hydrofobní prodyšná svrchní vrstva zimních bund.

### **1.7.4 Elektrotechnika**

V elektrotechnice se používají spíše vodivá nanovláknina, a to k výrobě akčních členů Schottkyho diod nebo čidel. Dále pokud budeme vycházet z faktu, že rychlost elektrochemických reakcí je úměrná povrchové ploše elektrody, vodivé

nanovlákené membrány jsou proto velmi vhodným kandidátem pro využití ve formě porézní elektrody ve výkonných bateriích [34].

### **1.7.5 Stavebnictví**

Začlenění nanovláknitých textilií do stavebnictví je možné provést v několika podobách. Veškeré možné aplikace jsou však zatím pouze testovány v laboratoři a ve stavebnictví se nanotextilie hromadně nepoužívají. O možnostech používání nanotextilií ve stavebnictví se pojednává v další kapitole.

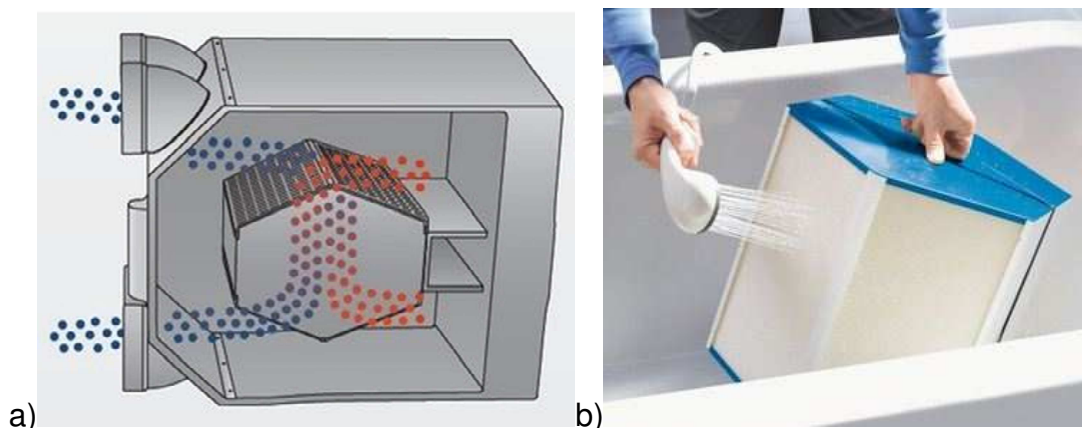
## 2 Současný stav problematiky

V této kapitole jsou shrnuty některé možné aplikace nanovláknitých textilií ve stavebnictví, výsledky z posledních výzkumů z oblasti stabilizace vodorozpustných textilií a zároveň je zde popsán současný stav výzkumu struktury a první využití strukturních modelů při simulaci fyzikálních procesů.

### 2.1 Implementace nanovláknitých textilií do stavebnictví

Existují následující možné aplikace nanovláknitých textilií začleněných do stavebního průmyslu.

Pro jejich excelentní filtrační vlastnosti se dají textilie využít jako membrány do vzduchotechnických jednotek [1]. V dnešní době se již polymerní filtry v kompaktních vzduchotechnických jednotkách používají. Např. společnost Zhender Group Czech Republic s.r.o. využívá do svých kompaktních entalpických rekuperačních výměníků soustavu polymerních membrán viz **Obr. 18**. Jejich značnou výhodou oproti klasickým papírovým filtrům je jejich levné a rychlé čištění pomocí propláchnutí ve vodě, čímž se mnohonásobně zvyšuje životnost bez současného snížení účinnosti. Zatím se nejedná o nanomembrány, ale v budoucnu by jejich aplikace byla při využití hydrofobní úpravy povrchu velmi účinná.



**Obr. 18** Schematický pohled na entalpický rekuperační výměník a) pracovní schéma, b) jednoduché čištění přístroje



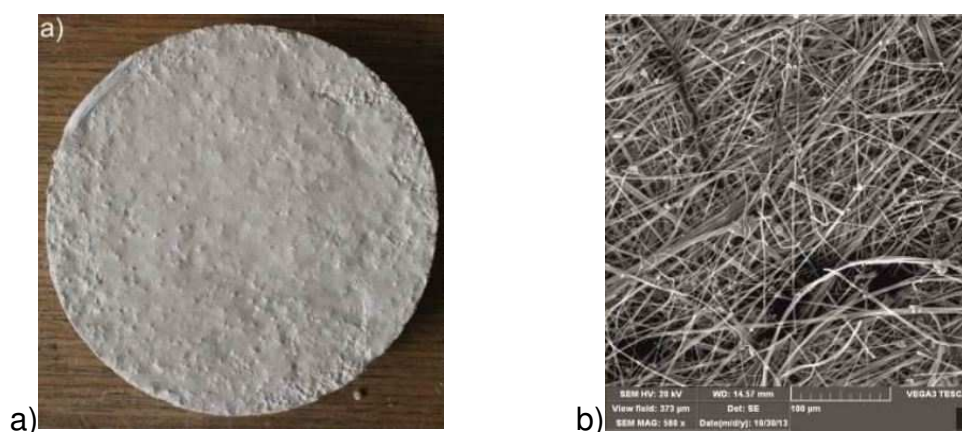
Hydrofobní vlastnosti dělají z textilií vynikajícího kandidáta pro ochranu dřevěných konstrukcí vůči povrchové vodě například v bazénových halách nebo u klasických rodinných dřevostaveb. V dosavadním stavitelství se používají především hydrofobní nátěry. Nevýhodou nátěrů je zejména difúzní uzavřenost, která nedovoluje dřevěné konstrukci „dýchat“. To je velmi závažný problém který může vést k tvorbě plísní a následné degradaci konstrukce. Další nevýhodou nátěrů je v jejich vymývání ve venkovních podmínkách. Trvanlivost nanotextilie v povětrnostních podmínkách je zatím předmětem zkoumání.

V další řadě se některé studie zabývají výzkumem ochrany historických omítek [2]–[4].

Historické zdivo je ve většině případů opatřeno souvrstvím několika omítkových vrstev. Podstatou obnovy historických omítek je především zachování původního vzhledu a struktury historické omítky. Tyto omítky jsou dlouhodobě namáhány značnými vlivy (vlhkost, klimatické podmínky, krystalizace a rekrystalizace solí, biologické působení aj.). V důsledku těchto cyklických degradačních procesů dochází u omítky ke ztrátě adhezních sil s podkladem a následnému odpadnutí. V několika posledních letech se využívají pro restaurování omítek disperzní akrylátové kopolymery, prostředky na bázi organosilikátů a několikanásobné aplikace vápenné vody. Využívání nanovláknenných textilií je zatím v počátcích výzkumu. Využití nanotextilií je vhodné především na místech, kde dochází ke kontaktu s vodou. Nanotextilie zůstává transparentní i po namočení, a je tedy zachován původní vzhled omítky viz **Obr. 19**. Dále dokáže ochránit povrch vůči mechanickým nečistotám a v neposlední řadě proti stékající vodě.

Další velkou výhodou je velká prodyšnost vodních par, která by měla být nedílnou součástí každé ochranné vrstvy stavební konstrukce, ve které se nachází vlhkost (v každé starší stavební konstrukci je zabudovaná vlhkost). Tato vlhkost v konstrukci se přirozeně snaží dostat pomocí difuze do rovnováhy s okolním prostředím. Pokud vlhkosti nedovolíme projít (např. uzavřením neprodyšným materiálem), začne vlhkost působit značným tlakem na tento „uzávěr“. Vzniklé tlaky vodní páry se pod touto vrstvou hromadí a rostou. Po překročení adheze uzávěru s podkladním materiálem tato zátka takzvaně „odstřelí“ z povrchu.

Tyto jevy můžeme pozorovat například u nesprávného provedení venkovního zateplení starých panelových objektů, kde nová vrstva má značný difuzní odpor a nedovolí vlhkosti z interiéru projít ven (především akrylátové omítky). Tento problém je závažný ze tří faktorů. V první řadě dojde ke zničení nové fasády. Dále v místech koncentrace vlhkosti může dojít ke vzniku plísní a v poslední řadě hrozí nebezpečí z důvodu pádu velkých ploch kontaktního zateplovacího systému v okolí objektu. Díky velké prodyšnosti textilií můžeme materiál využívat jako vnější ochrannou vrstvu na historických stavbách bez rizika vniku vodních tlaků. Velkou nevýhodou textilií je ale zatím její kotvení k podkladu. Samotná přilnavost textilie bez použití adheziva k omítce je nulová. Je tedy nutné konstatovat, že sanace historické omítky pomocí nanovláknitých textilií je významně ovlivněna použitím vhodného adheziva.



**Obr. 19** Zkušební vzorek historické omítky potažené nanotextilií, a) makroskopické foto vzorku, b) fotografie ze SEM nanovláknité struktury textilie přilepené na omítce [3]

Ochrana dřevěných materiálů vůči biotickým a abiotickým činitelům je další možnou aplikací nanotextilií ve stavebnictví. Dřevěné konstrukce v exteriéru jsou bez ochrany velmi náchylné k absorpci vlhkosti, což je hlavní příčina tvorby mikroorganismů, které materiál degradují. Pokud dřevěné konstrukce nelze chránit správným konstrukčním návrhem, je nutné přistoupit k ochranným látkám, jako jsou biocidní přípravky. V případě opominutí barierních vlastností nanovláknité textilie (zamezení průchodu vody do konstrukce) lze tkaninu využít jako podkladní strukturu (lešení) pro již zmiňované biocidní látky. V některých literaturách se používají přísady aktivních částic (například ionty dusičnanu

stříbrného nebo modré skalice), které se začlení do polymerních roztoků, a ve finální textilií tvoří inhibiční složku vůči mikroorganismům, řasám, plísním a dřevokazným houbám [5], [6]. Je však nutné stanovit množství částic, které je možné přidat do polymerního roztoku, protože vzhledem k technologickým podmínkám zvláknovacího procesu je toto množství omezeno. Z roztoku obsahujícího příliš mnoho částic, nelze vytvořit nanovláknité textilie. Pokud porovnáme množství účinné látky v nanotextilií s dnešními komerčně dostupnými biocidy, např. Lignofix E profi, můžeme pozorovat, že v textilií se nachází přibližně 1 – 3 % biocidních částic, kdežto ředitelnost Lignofix s vodou je v poměru 1:9. Přesto, že nanotextilie obsahují velmi malé množství nanočástic, jsou stejně efektivní jako klasické nátěry. Tyto nízké koncentrace jsou dnes velice žádané s ohledem na šetrnost k životnímu prostředí. Další výhodou oproti nátěrovým roztokům je rovnoměrné rozložení účinné látky v celé ploše textilií. U klasických roztoků obsahujících nanočástice může docházet ke shlukování (velmi častý problém u práce s roztoky obsahující nanočástice), a tím pádem dochází k nerovnoměrnému rozložení ochrany materiálu. Tento nedostatek lze řešit různými přístroji na dispergaci částic, jako je například ultrazvuková lázeň, do které je roztok ponořen. Tyto postupy lze dodržovat pouze v laboratorních podmínkách. Textilie v tomto případě mají také nevýhodu, a ta je stejná jako v případě ochrany omítek, kde existuje stále problém v podobě mechanického kotvení textilií k podkladu. Příklad kotvení textilií na dřevěný kvádr je zobrazen na **Obr. 20**.



**Obr. 20** Obalování infikovaných dřevěných vzorků do nanovláknité textilií s různými biocidními příměsi

Z výše uvedených informací je zřejmé, že textilie mohou mít ve stavebnictví budoucnost, zatím však vykazují slibné výsledky především v laboratorních podmínkách.

Největším problémem v dnešní době je manipulace s textiliemi na reálných stavbách a způsob kotvení nanovláknité membrány k podkladu, aniž by byly narušeny jak vlastnosti textilie, tak vlastnosti a vzhled např. historické omítky.

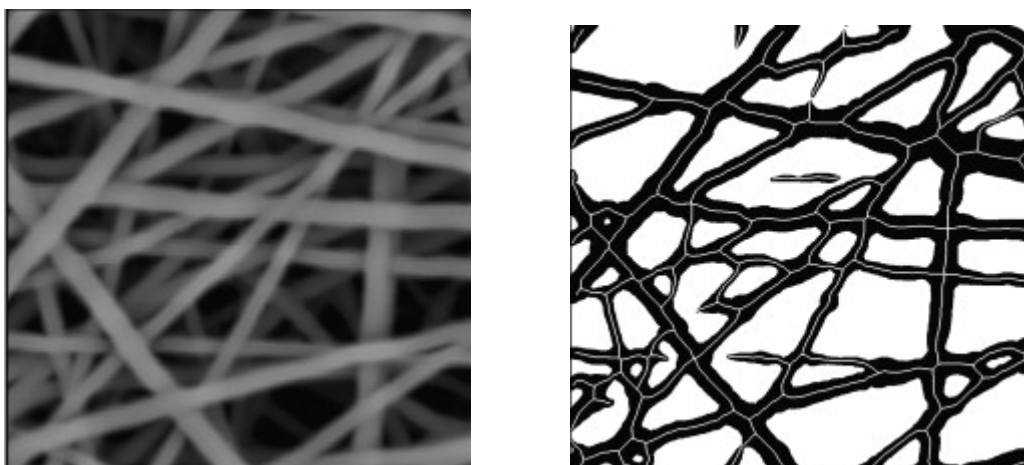
## **2.2 Stabilizace vodorozpustných polymerů**

Nanovláknité textilie jsou vytvářeny z polymerních roztoků rozpustných ve vodě nebo v jiném rozpouštědle. Pokud je polymer rozpustný ve vodě, stává se rozpustná i textilie z něj vyrobená. V dnešní době, ve specializovaných laboratořích určených pouze pro zvlákňování, není problém pracovat s polymery rozpustnými pomocí různých chemikálií. Pro ostatní laboratoře, které vlastní pouze zařízení pro zvlákňování a nemají speciální komory pro práci s chemikáliemi, je velmi nebezpečné tyto polymery používat. Hrozí zde riziko ohrožení lidského organismu škodlivými výpary při rozpouštění polymeru s následky poleptání sliznice a kůže, zvracení nebo mohou způsobit celkovou otravu. To je hlavní důvod, proč se ostatní laboratoře zaměřují na polymery rozpustné ve vodě. Jedním z velmi používaných ve vodě rozpustných polymerů je polyvinyl alkohol (PVA). Po vytvoření textilie z PVA je nutné ji stabilizovat, tzn. upravit vlastnosti tak, aby byla ve vodě nerozpustná. V dnešních literaturách jsou zmíněny tři druhy stabilizace. První metoda je za použití tepla, druhá se zabývá louhováním v methanolu a třetí využívá glutar aldehyd [35]–[37]. Za nejspolehlivější metodu se považuje termální stabilizace, kdy se textilie zahřívá po dobu 10 minut na 140°C. Co se týče spolehlivosti zbývajících dvou metod, různí autoři se ve svých výsledcích různí. Cay se spoluautory [37] označuje metody stabilizace pomocí methanolu a glutaraldehydu za nepoužitelné z důvodu narušení struktury textilie. Naopak, v práci [36] bylo u těchto metod doloženo pouze mírné nabobtnání vláken. Proto při určování struktury textilie vyrobené z polymeru PVA je žádoucí otestovat všechny tři metody stabilizace a stanovit tu nejvhodnější.

## 2.3 Stanovení struktury textilií

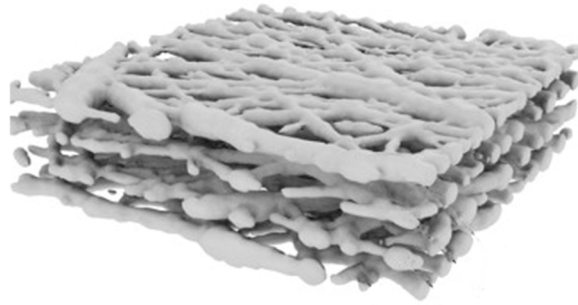
Struktura nanovláknité textilie je velmi komplexní. Představuje prostorovou síť složitě se proplétajících vláken. V současnosti nejsou vyvinuty metody, které by umožňovaly detailně prozkoumat tuto strukturu v celém objemu textilie. Současný přístup spočívá v tom, že se zmapuje 2D struktura povrchu textilie a použije se k vyplnění celého prostoru [17], [38]–[41].

Dnes existuje řada prací, jejichž autoři se pokoušejí o vytvoření 3D modelu nanotextilie [42]–[46]. Většina těchto studií jsou založeny na stejném postupu. Pomocí elektronového mikroskopu sestojí fotky dané textilie, se kterými dále pracují. Tyto fotky z REM se podloží do grafického editoru, který je schopný vytvořit digitální 2D vrstvu prvních vláken a separovat jí od ostatních, viz **Obr. 21**.



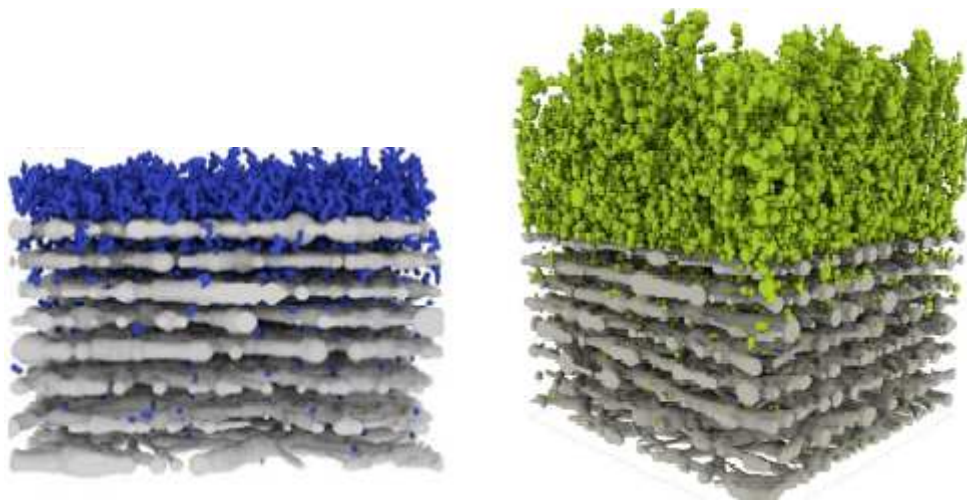
**Obr. 21** Vytvoření 2D vrstvy z REM snímku nanovláknité textilie [42]

Poté, co je vytvořena 2D vrstva, je pomocí počítačového programu vytvořen třetí rozměr – hloubka. Takto vytvořený obraz nanovláknité textilie tvoří 3D model horní vrstvy textilie. V práci [25] byly pro vytvoření 3D modelu celé textilie vytvořeny dvě rozdílné 3D vrstvy povrchových vláken a z nich byla sestrojena takzvaná sandwichová struktura, kde se tyto dvě povrchové 3D vrstvy násobí, viz **Obr. 22**.



**Obr. 22** Fiktivní 3D struktura nanovláknité textilie.

Je patrné, že celý tento přístup je založen na předpokladu, že nanovláknitá textilie je tvořena z vrstev. Toto tvrzení je velmi zásadní na cestě k přiblížení se reálné struktuře textilie, ale není vhodné pro analýzu některých jevů. Velký problém může nastat například při modelování prorůstání mikroorganismů textilií. V tomto případě je nutné do modelu začlenit propojenost mezi jednotlivými vrstvami, která na reálných textiliích existuje. V opačném případě model bude předpovídat příliš velkou rychlost šíření mikroorganismů v horizontálním směru. I přes některé své nedostatky je vytvořený 3D model textilie viz **Obr. 23**, v současné době úspěšně používán k modelování jistých fyzikálních procesů [43].

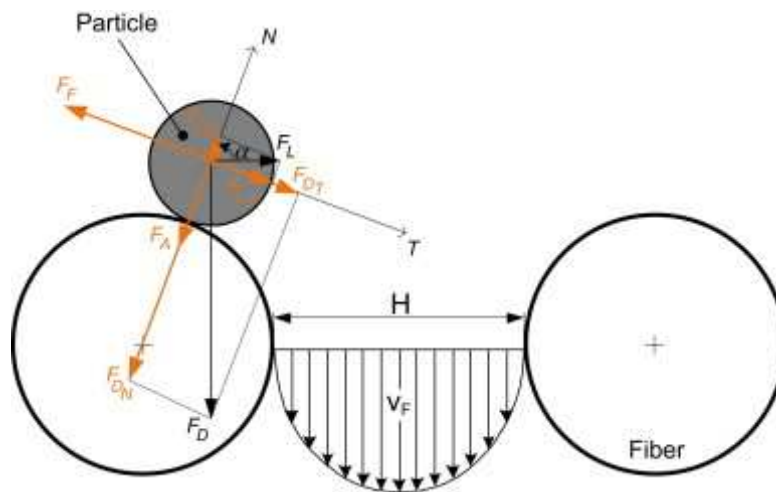


**Obr. 23** Testování filtrační schopnosti nanovláknité textilie pomocí digitálního 3D modelu [43]

V současnosti zůstává objemová struktura textilie z větší části neznámá. Přesné modelování 3D struktury je nezbytné pro úspěšné modelování takových fyzikálních procesů jako například objemová difúze vodní páry. Právě proto bylo zmapování vnitřní struktury textilie zvoleno za jeden z cílů této disertační práce. Je třeba zdůraznit, že v některých studiích jsou textilie označovány za *jednovrstvé* nebo *dvouvrstvé* [47]. V takových případech je označení spíše technologické. Za dvouvrstvou se označuje textilie, která vznikne tak, že již vyrobenou textilií vložíme zpět do Nanospideru a vytvoříme přes ní textilií druhou. Z fyzikálního hlediska taková textilie může obsahovat desítky až stovky vrstev nanovláken. Je tedy důležité označení počtu vrstev textilií nezaměňovat.

## 2.4 Tvorba fyzikálního modelu filtrace: interakce částic s vlákny

Vytvořením prvotního digitálního 3D modelu byl položen první krok pro počátek simulací fyzikálních procesů. Pro správné pochopení filtračních schopností textilie je nutné porozumět, jak se chová částice při průchodu textilií. V úvodní části disertační práce bylo poukázáno na fakt, že při pohybu částic skrz textilií dochází při interakci s vlákny ke skluzu. Díky této prvotní myšlence bylo možné sestavit výpočetní filtrační model. Tvorbou tohoto modelu se zabývá skupina vědců z University Tomáše Bati ze Zlína. V této práci [42] Wanes Sambaer a kol. navazuje na původní předpoklad silové rovnováhy částice při průchodu membránou, převzatý od Justuse Altmanna a Siegfrieda Rippergera [48]. Schéma silového působení na částici ve styku s vláknem je zobrazeno na **Obr. 24**.

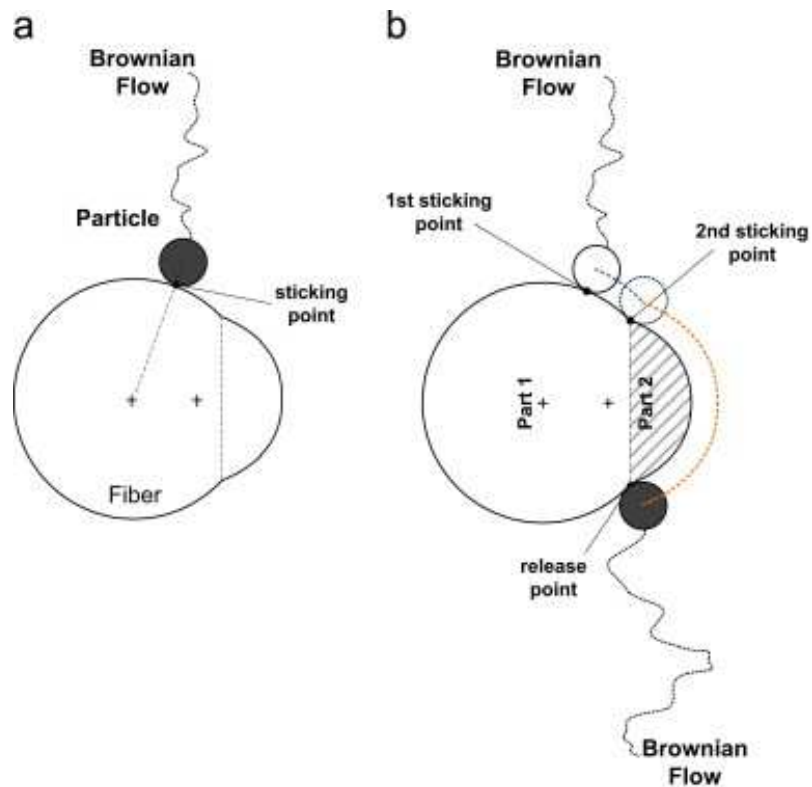


**Obr. 24** Znárodnění silové rovnováhy v lokálním souřadnicovém systému ve styku částice a vlákna [42]

V tomto modelu vystupují 4 síly působící na částici: Tažná síla  $F_d$ , Reakční síla  $F_l$ , Adhezní síla  $F_a$  (van der Waalsova síla), a síla třecí  $F_f$ . Přesné matematické vyjádření sil je zaznamenáno v práci [42].

Můžeme rozlišit dva základní typy průchodu částic skrz textílii. První typ průchodu částic nastane, když v normálovém směru je reakční síla nižší nebo rovna součtu adhezních a tažných sil  $F_l \leq F_a + F_d$  nebo když v tangenciálním směru jsou tažná síla a reakční síla menší nebo rovné než třecí síla,  $F_d + F_l \leq F_f$ . V těchto případech dochází k usazení částice na vláknu, kde je zakončen její pohyb skrz nanovláknitou textílii, viz **Obr. 25 a**). Druhý případ nastává, když je v normálovém směru součet adhezních a tažných sil větší než reakční síla,  $F_l > F_a + F_d$  a zároveň když v tangenciálním směru je tažná síla větší než součet třecí síly a reakční síly,  $F_d + F_l > F_f$ . V tomto případě dochází k již zmiňovanému skluzu částice po vlákne. V tomto okamžiku se částice sklouzne do zrcadlené polohy oproti vrchní straně vlákna, poté se opět od vlákna oddělí a pokračuje dál skrz nanovláknitou textílii, viz **Obr. 25 b**).





**Obr. 25** Zobrazení pohybu částice okolo vlákna a) zachycení částice na vláknu b) částice sklouzává okolo vlákna [42]

V poslední řadě je důležité poznamenat, že samozřejmě k zachycení částic mezi vlákny dochází i tehdy, kdy je částice větší než vzdálenost mezi dvěma vlákny. Tím dochází ke spojení vlákno – částice – vlákno a pohyb částice se zastavuje.

## 3 Experimentální část

Problematikou nanovláknitých membrán jsem se začal zabývat koncem magisterského studia, které jsem zakončil diplomovou prací s názvem: Nanotechnologie a její využití k biocidní ochraně stavebních materiálů na bázi dřeva. Výzkum byl založen na inkorporaci aktivních částic (stříbra, mědi a biocidu) do polymerního roztoku, který byl následně zvlákněn pomocí metody Nanospider. Dále byly textilie aplikovány v první fázi na infikované živné půdy a později na reálný materiál – smrkové dřevo. Poté byl pozorován fungicidní účinek textilií proti směsi mikromycet. Počáteční výsledky byly publikovány na místních konferencích NaNS 2013 a NaNS 2014. Konečné shrnutí výsledků včetně diskuse bylo publikováno v impaktovaném časopisu Acta Polytechnica pod originálním názvem “Protection of wooden materials against biological attack by using nanotechnology” [5].

### 3.1 Použité materiály a zařízení

Pro výzkum byly zvoleny nanotextilie vyrobené z pěti polymerů: polyvinylalkohol, polyvinylidenfluorid, polyuretan, polyakrylonitril a polyvinylbutyral.

#### 3.1.1 Polyvinylalkohol (PVA)

Polyvinylalkohol je v základní fázi bílý, zřetelně krystalický prášek. Odolnost vůči rozpouštědlům závisí na třech parametrech. První z nich je obsah nehydrolyzovaného polyvinylacetátu. Polymery obsahující více než 5 % vinylacetátových jednotek jsou po překročení teploty 65 °C rozpustné ve vodě. Dále rozpustnost závisí na střední molekulové hmotnosti. Čím je hmotnost vyšší, tím se snižuje rozpustnost. V poslední řadě je rozpustnost závislá na teplotě. Co se týče olejů, ty nejsou rozpustné ani při vyšší teplotě. Bobtnání můžeme u PVA sledovat, pokud jej namočíme do jednosytných alkoholů. Na druhou stranu, když PVA ponoříme do vícesytných, jako je například glycerol, rozpouští se. Tento polymer odolává organickým kyselinám, ale ve vodném roztoku anorganické kyseliny se zvyšuje jeho viskozita. Po delší době ponoření v roztoku anorganické

kyseliny především za působení vyšších teplot se stává téměř nerozpustným ve vodě. Jeho termoplasticita je malá. Lze jej použít za teplot od  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nad  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  se rozkládá.

Vlastnosti PVA ve většině parametrech připomínají želatinu. To je jeden z hlavních důvodů, proč se hojně využívá v potravinářském průmyslu pro přípravu ovocného želé. V chemickém průmyslu je využíván jako ochranný koloid pro suspenzní polymeraci, dále pak jako zahušťovací činidlo do nátěrů a používá se také k výrobě lepidel. Finálními spotřebitelskými výrobky mohou být: obalové folie, chirurgické nitě, textilní vlákna, těsnění, hadice a další.

### **3.1.2 Polyvinylidenfluorid (PVDF)**

Jedná se o fluoropolymerní termoplast, který je vysoce inertní. PVDF má vynikající mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti. Polymer odolává halogenům (Cl, Br, F, I) a silným kyselinám [30]. Materiál má dobré protipožární účinky díky své přirozené schopnosti samozhášivosti. Jedná se o velice čistý polymer v porovnání s jinými polymery, které obsahují stabilizátory, plastifikátory, maziva nebo jiné látky zpomalující hoření. Proto je vhodné jej využít do čistých prostor, jako jsou například chirurgické sály aj. Mimořádná UV stabilita ho činí velmi dobrým kandidátem pro využití v exteriéru. Polymer dosahuje hustoty  $1,78\text{ gcm}^{-3}$  [31].

### **3.1.3 Polyuretan (PUR)**

PUR je polyester karbamových kyselin [32]. Tento polymer je zdravotně nezávadný. Ve stavebnictví je velmi používanou látkou. Využívá se především v podobě tepelných izolací a izolačních pěn, ve formě izolačních desek s krycí vrstvou nebo bez ní. Mohou být difuzně otevřené i uzavřené. Dále se PUR využívá jako návleková izolace na rozvody tepelného potrubí. Je použitelný v rozmezí teplot od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , při kontaktu s otevřeným ohněm hoří a uvolňuje množství jedovatých plynů. Hustota látky dosahuje hodnoty  $1,27\text{ gcm}^{-3}$ . Nevýhodou tohoto polymeru jsou unikající toxické plyny vznikající při jeho výrobě

(polyizokyanáty, fosgen a propylenoxid). Tyto plyny jsou velmi škodlivé pro naše prostředí.

### **3.1.4 Polyakrylonitril (PAN)**

Dalším polymerem použitým v této práci byl polyakrylonitril (PAN). Polyakrylonitril je polymer ve formě plastické pryskyřice. Vyrábějí se z něj vlákna a využívá se obdobně jako vlna. PAN je velmi odolný vůči světlu, povětrnostním vlivům a mikroorganismům. V dnešní době se velmi využívají polyakrylonitrilová vlákna, ze kterých se dále vyrábějí pleteniny (nejedná se ale o nanovlákna). Hustota polymeru dosahuje hodnoty  $1,15 \text{ gcm}^{-3}$ .

### **3.1.5 Polyvinylbutyral (PVB)**

Posledním použitým polymerem je polyvinyl butyral (PVB). PVB je velmi pružný a přilnavý materiál, který dobře odolává chladu. Využívá se v dnešním průmyslu jako folie na bezpečnostní skla, jako ochranný průmyslový nátěr nebo v tiskařském průmyslu. Jeho použitelnost je limitována teplotou prostředí do  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , poté začíná měknout. PVB dosahuje hustoty  $1,07 \text{ gcm}^{-3}$ .

### **3.1.6 Vyrobené textilie**

Při experimentech provedených v rámci této práce byly používány textilie na bázi PVA vyrobené v Centru pro nanotechnologie na fakultě stavební Českého vysokého učení technického. Textilie z jiných polymerů (PVDF, PUR, PAN, PVB) byly odkoupené z Technické university v Liberci (TUL).

Na stavební fakultě bylo pracováno pouze s polymerem PVA z důvodu jeho rozpustnosti ve vodě. Textilie vyrobené na naší fakultě byly vyráběné na zařízení Nanospider NS LAB 500S (Elmarco CZ) s rotační válcovou elektrodou šířky 600 mm. Princip elektrostatického zvláknění je stejný, jako je popsán v kapitole **1.3**. Pro přípravu polymerního roztoku bylo použito 375 g Sloviolu R16 (Fichema, CR, Sloviol R16, 16% PVA) s přísádkem 4,4 g glyoxalu a 3 g 80% roztoku kyseliny fosforečné (Sigma Aldrich USA). Poté byl roztok doplněn demineralizovanou vodou na 500 g. Po homogenizaci byl roztok vložen do Nanospideru. Parametry

nastavení zařízení jsou popsány pro jednotlivé textilie v kapitole 3.6. Výsledná textilie byla dále stabilizována pomocí tří metod popsaných v oddílu 2.2.

Textilie nakoupené z TUL byly vyrobeny pomocí zařízení Nanospider NS 4S1000U. Toto zařízení je modifikovanou verzí základního válcového Nanospideru. Válcovou rotační elektrodu nahradila ocelová struna silná méně než 1 mm. Přes strunu se pohybuje jezdec, který slouží jako dávkovač polymerního roztoku. Roztok je kontinuálně nanášen pokaždé, když jezdec přejíždí přes strunu. Ten se díky elektrickému poli zvlákní do podoby vláken, která se ukládají na pohyblivý spunbond. Výhodou této metody oproti metodě s rotujícím válcem je především to, že zařízení může obsahovat víc než jednu strunu (zde byly použity 4 struny), a tím dokáže rychleji vytvářet textilie požadovaných gramáží. Podstatné je, že prakticky nedochází k vysychání roztoku díky uzavřenosti dávkovače před okolím. Další výhodou je délka struny: v zařízení Nanospider NS 4S1000U se používá struna o délce 1 m, kdežto válcová elektroda v zařízení Nanospider NS 500 má maximální délku jen 0,6 m.

Parametry výrobního procesu všech textilií odkoupených z TUL jsou uvedené v **Tab. 3**

**Tab. 3** Výrobní parametry při zvláknění nanovláknitých membrán z TUL.

Druh polymeru	Rychlost zvláknování [mm/min]	Vzdálenost mezi elektrodami [mm]	Napětí [kV]	Průměr struny [mm]	Okolní teplota [°C]	Relativní vlhkost [%]
PVDF	10, 25, 50	177	35	0,6	24	55
PUR	10, 25, 50	175	40	0,6	23	22
PAN	10, 50	175	40,2	0,6	21	22
PVB	10, 50	180	24,4	0,6	22	23

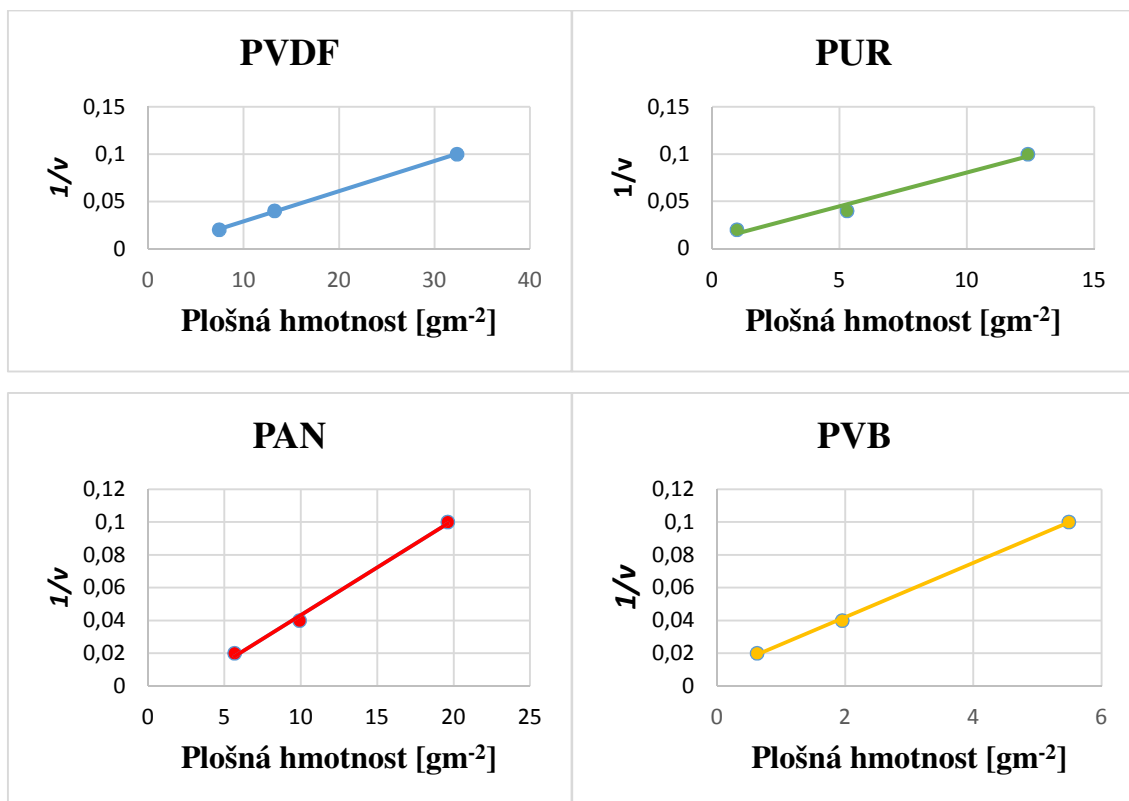
## 3.2 Stanovení základních parametrů nanovláknité textilie

Z textilií, které byly vyrobeny z výše popsaných polymerů, byly vybrány některé vzorky. Na základě jejich studie byly stanoveny základní parametry nanovláknité membrány.

V tomto experimentu bylo pracováno s textiliemi pořízenými na Technické universitě v Liberci. Z jednotlivých vyrobených textilií byly vystříhány vzorky o rozměrech cca 10 x 10 cm včetně nosné textilie spunbondu. Ve většině případů z důvodu velmi tenké vrstvy samotné nanovláknité membrány, nebylo technicky možné oddělit membránu od spunbondu. V takové situaci byla finální gramáž stanovena odečtením hodnot pro samotný spunbond z hmotnosti celého vzorku. Vystříhané vzorky byly zváženy a následně skenovány pro pozdější grafickou analýzu, kde byla změřena plocha vzorku. Po stanovení plošné hmotnosti byly hodnoty porovnány s výrobní rychlostí tažení membrán. Jak je vidět na **Graf 2**, byla zjištěna lineární závislost gramáže na převrácené hodnotě rychlosti tažení.

**Tab. 4** Plošné hmotnosti jednotlivých membrán

	Hmotnost [g]	Plocha [m <sup>2</sup> ]	Gramáž se spunbondem [gm <sup>-2</sup> ]	Gramáž bez spunbondu [gm <sup>-2</sup> ]	Rychlost tažení [mm/min]	Převrácená rychlost 1/v
<b>PVDF 10</b>	0,227	0,00701	-	32,36	10	0,1
<b>PVDF 25</b>	0,289	0,00926	31,19	13,23	25	0,04
<b>PVDF 50</b>	0,223	0,00877	25,42	7,46	50	0,02
<b>PUR 10</b>	0,096	0,00775	-	12,39	10	0,1
<b>PUR 25</b>	0,045	0,00850	-	5,29	25	0,04
<b>PUR 50</b>	0,139	0,00734	18,93	0,97	50	0,02
<b>PAN 10</b>	0,3113	0,00828	37,57	19,62	10	0,1
<b>PAN 25</b>	0,2931	0,01051	27,88	9,92	25	0,04
<b>PAN 50</b>	0,2092	0,00885	23,62	5,66	50	0,02
<b>PVB 10</b>	0,2714	0,01108	24,49	5,49	10	0,1
<b>PVB 25</b>	0,2427	0,01260	19,25	1,95	25	0,04
<b>PVB 50</b>	0,2697	0,01344	20,06	0,62	50	0,02



**Graf 2** Lineární závislosti gramáže textilie na rychlosti tažení

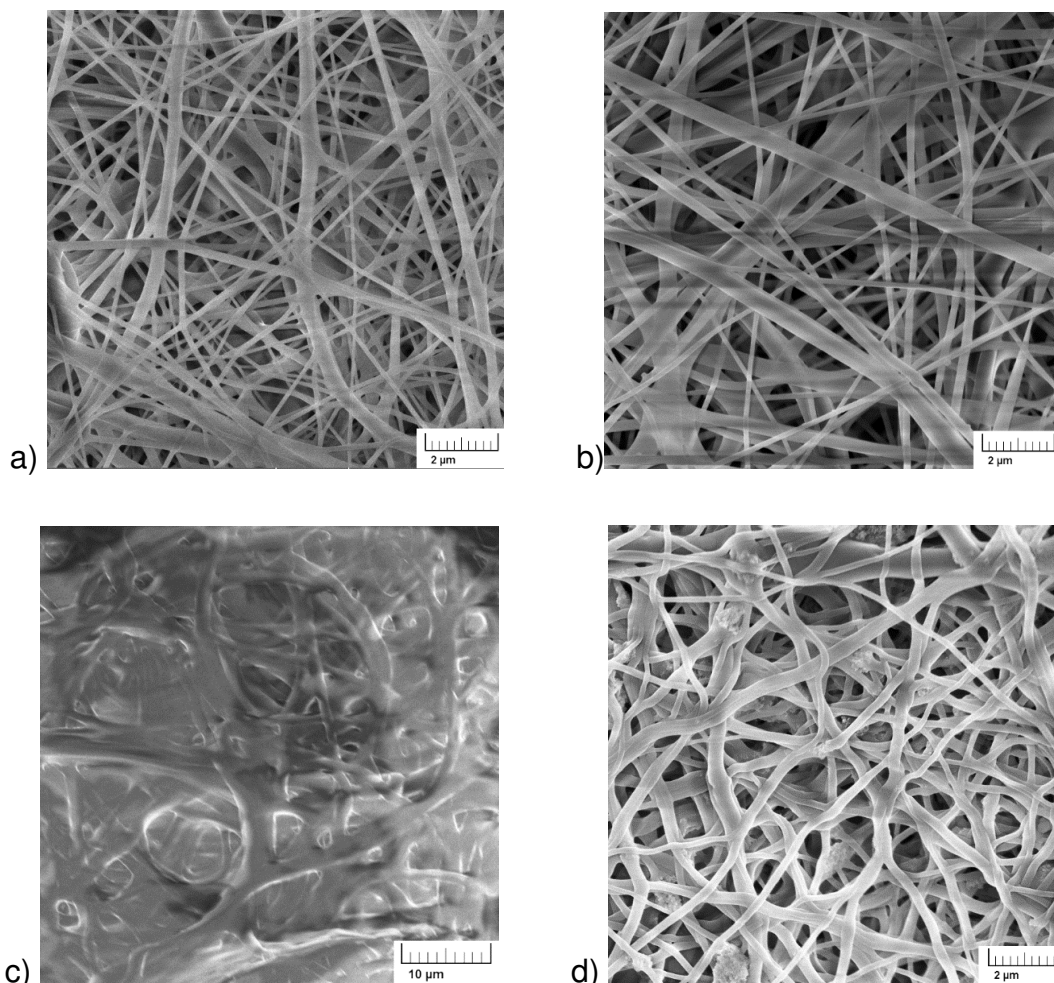
Pozorování lineární závislosti plošné hmotnosti na převrácené hodnotě rychlosti tažení podkladní textilie je v souladu s teoretickým modelováním procesu výroby [49]. Tímto bylo ověřeno, že při elektrostatickém zvlákňování nedochází k neznámým anomáliím.

Tato studie byla publikována na konferenci NaNS2015 pod názvem „Studie struktury nanovláknitých membrán“.

### 3.3 Stabilizace nanovláknitých membrán

Po ověření teorie procesu výroby zvláknování [49], bylo nutné upravit některé vlastnosti vybraných textilií. Jednalo se především o textilie vyrobené z PVA. Tento polymer má jistou výhodu, resp. nevýhodu, je rozpustný ve vodě. Pokud by finální nanovláknité membrány byly využívány ve stavebnictví, je nezbytné, aby byly voděodolné. Z tohoto důvodu je textilie po výrobě stabilizována, a tím se stává nerozpustná ve vodě. V této práci byly použity tři druhy stabilizací. První metoda je známou a ověřenou technikou. Jedná se o tepelnou stabilizaci popsanou v kapitole **2.2**. Druhou použitou metodou bylo ponoření zvlákněných textilií do 100% roztoku metanolu po dobu 10 minut. Poté byla textilie sušena při pokojové teplotě po dobu 24 hodin. Třetí použitou metodou bylo připravení roztoku, kde byl použit 15% glutaraldehyd s acetonem ve kterém bylo nutné stabilizovat pH na hranici 2 – 3 pomocí HCl. Nanotextilie byly ponořeny do roztoku po dobu 5 hodin a poté sušeny při pokojové teplotě po dobu 24 hodin. Všechny vzorky byly dále testovány na voděodolnost ponořením do vodní lázně na 24 h. Všechny vzorky byly v kontaktu s vodou stabilní. V makroskopickém měřítku nebyla textilie porušena. Pro kontrolu byl ponořen do vodní lázně nestabilizovaný vzorek, který se po 5 minutách kompletně rozpustil. Usušené vzorky byly umístěny do komory REM, kde byla analyzována jejich struktura. Výsledné fotografie lze vidět na **Obr. 26**.





**Obr. 26** REM snímky a) PVA nestabilizovaný vzorek, b) PVA stabilizace teplotou 140 °C po dobu 10 min., c) PVA stabilizace ponořením do metanolu po dobu 10 min. d) PVA stabilizace ponořením do roztoku glutaraldehydu po dobu 5 hod.

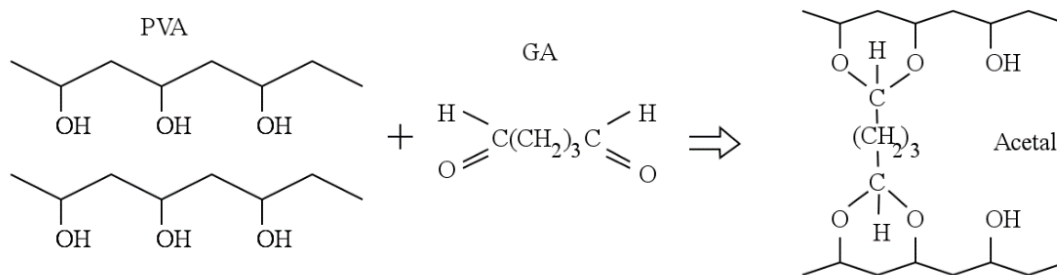
**Obr. 26a:** Průměr vláken nestabilizovaného vzorku byl 220 nm ( $\pm$  40 nm). Vlákna jsou přímá a tvoří pletence.

**Obr. 26b:** Po tepelné stabilizaci se morfologie vláken v základu nezměnila. Nicméně bylo naměřeno, že průměr vláken se zvětšil na 270 nm ( $\pm$  60 nm).

**Obr. 26c:** Velmi odlišného závěru bylo dosaženo u metody s použitím metanolu. Sice v makroskopickém měřítku se zdála být textilie beze změn, ale REM snímky ukázaly, že struktura nanovláknité textilie byla naprosto zničena. Z textilie se stal takzvaný polymerní film, který kompletně ztrácí vlastnosti nanovláknité membrány. Tento závěr koreluje s dosavadními výsledky z ostatních literatur a potvrzuje

nepoužitelnost metody ke stabilizaci vodorozpustných polymerních nanovláknitých membrán.

**Obr. 26d:** Vzorky PVA stabilizované pomocí poslední metody s použitím glutaraldehydu také změnily strukturu. Jednak bylo zjištěno zvětšení průměru vláken, jednak byla vlákna více zakřivená. Průměr vláken dosahoval  $300 \text{ nm} \pm 41 \text{ nm}$ . Kombinace zvětšení průměru s větším propletením struktury vede k menší porositě materiálu, což je nežádoucí efekt, který je pravděpodobně způsoben chemickou reakcí mezi PVA a GA [50]. Glutaraldehyd vytváří mezi polymerními řetězci PVA acetátové skupiny a efektivně je separuje do řetězců, viz **Obr. 27**.



**Obr. 27** Schematické znázornění reakce PVA s glutaraldehydem způsobené zasíťováním [50]

Na závěr lze poznamenat, že sice všechny tři metody dokázaly vytvořit voděodolnou textílii, ale důkladná analýza REM snímků prokázala značné rozdíly v odlišných metodách stabilizací. Stabilizace teplem je velmi dobrým kandidátem pro využití v praxi, protože struktura zůstala téměř nezměněna. Metoda pomocí GA vykazuje zhoršení struktury, a proto se jeví jako méně účinná. Třetí metoda ponoření do metanolu byla pro strukturu textílie zničující, a tedy naprosto nepoužitelnou. Proto v dalších experimentech v této práci byla stabilizace textílie z PVA prováděna pouze termálně.

Tento výzkum byl publikován v zahraničním časopise *Advanced Science, Engineering and Medicine* pod originálním názvem „Comparison of different Methods of Stabilization of polyvinyl Alcohol Nanotextiles“.

### 3.4 Výzkum chování textilie v kontaktu s vodou včetně zjištění ekvivalentní difúzní tloušťky

Stabilizované a jiné polymery jsou nerozpustné ve vodě. Tato vlastnost ale nic nevyovídá o jejich chování v kontaktu s vodou. Vzhledem k potenciálnímu využívání nanotextilí jako ochranných vrstev, bylo velmi žádoucí textilií podrobit několika zkouškám. Byly měřeny kontaktní úhly textilí včetně odolnosti textilie vůči vodní propustnosti a dále testovány její difúzní vlastnosti.

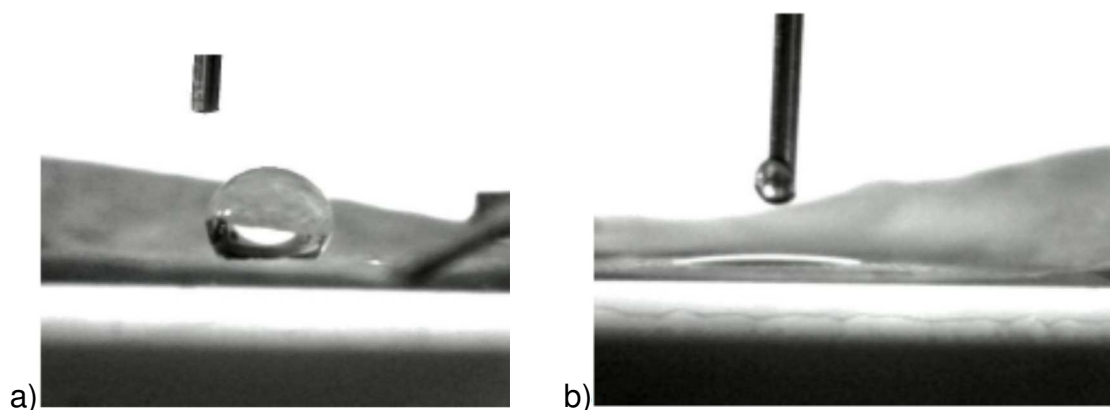
Pro tato měření byly vybrány textilie z PVDF a PUR. Textilie byly vyrobeny s různou rychlostí tažení vláken. Na základě této rychlosti byla dopočítána gramáž. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány v **Tab. 5**.

*Tab. 5 Základní parametry textiliích použitých v experimentu.*

Materiál	Rychlost tažení [mm/min]	Plošná hmotnost [gm <sup>-2</sup> ]
PVDF	10	31,3 ± 0,4
	25	12,6 ± 0,4
	50	8,0 ± 0,4
PUR	10	17,7 ± 0,5
	25	5,5 ± 0,4
	50	2,8 ± 0,3

#### 3.4.1 Měření kontaktního úhlu

Kontaktní úhel byl měřen pomocí speciálního přístroje, který spouští kapku destilované vody na nanovláknitou textilií za běžné pokojové teploty 20 °C (± 2 °C) viz **Obr. 28**. Jedna kapka o objemu 0,05 ml destilované vody byla vypuštěna pomocí jehly na vzorek nanovláknité textilie o rozměrech 15 x 15 mm. Tento proces byl monitorován snímkovacím přístrojem, který tvoří sérii fotografií, dokud se kapka na vzorku neustálí. V experimentu byl měřen kontaktní úhel povrchu ze strany, která při zvlákňování přiléhá k nosné podložce – spunbondu (rub), a ze strany opačné (líc). U každé ze zkoušených nanovláknitých textilií byla vždy provedena sada měření, která zahrnovala tři měření z rubové strany a tři měření ze strany lícové. Kontaktní úhel byl měřen pomocí speciálního softwaru.



**Obr. 28** Zachycení ustálené kapky na nanovláknité textilii. a) vzorek PVDF, b) vzorek PUR

Při měření bylo zjištěno, že povrch nanovláknité textilie na bázi PVDF je nesmáčivý, a to nezávisle na tom, jestli je kontaktní úhel měřený z rubové nebo lícové strany. Měřený kontaktní úhel nanovláknité textilie o plošné hmotnosti  $8 \text{ gm}^{-2}$  dosahoval hodnot  $\alpha = 129^\circ (\pm 10^\circ)$  a u plošné hmotnosti  $12,6 \text{ gm}^{-2}$ ,  $\alpha = 134^\circ (\pm 10^\circ)$ . Při provádění měření na textilii z PVDF kapky nestékaly, naopak se neobvykle pevně držely na podkladu. Kapka se nevsakovala ani po delší době a k jejímu odstranění z textilie musel být použit proud stlačeného vzduchu.

Při měření nanovláknité textilie vyrobené z PUR byl naměřen nulový kontaktní úhel. Ihned po dopadu kapky na povrch textilie se kapka vpíla, resp. protekla vzorkem. V případě této textilie nelze mluvit o kontaktním úhlu, protože textilie nevytváří vhodný povrch, na kterém lze kontaktní úhel měřit.

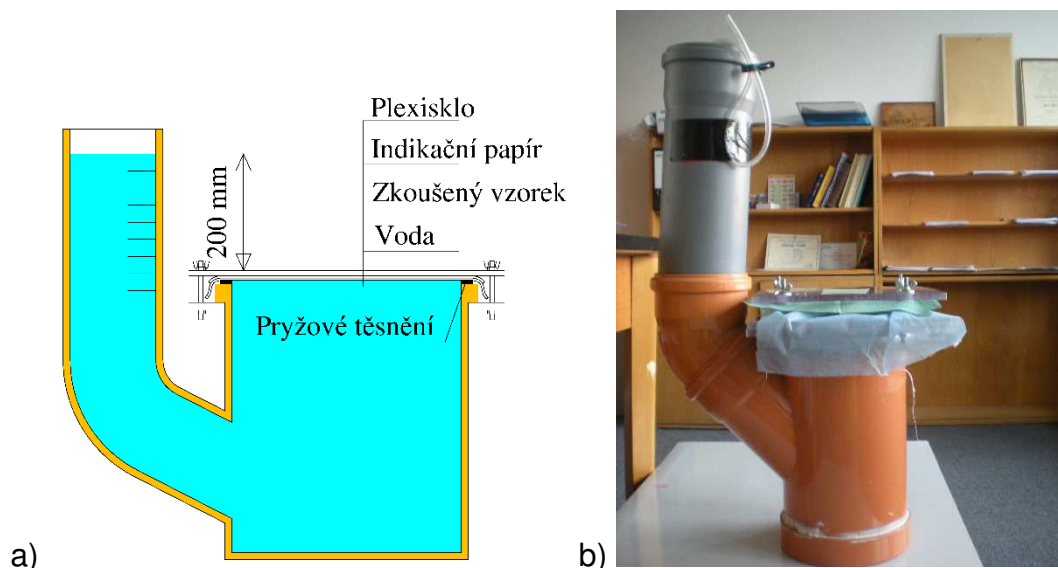
**Tab. 6** Hodnoty naměřených kontaktních úhlů

<b>Materiál</b>	<b>Rychlost tažení/Gramáž</b>	<b>Textilie spolu se spunbondem</b>	<b>Strana</b>	<b>Měřený kontaktní úhel</b>
<b>PVDF</b>	25 mm/min 12,6 gm <sup>-2</sup>	ano	líc	136,2°
		ano	líc	134,8°
		ano	líc	141,3°
		ne	rub	126,5°
		ne	rub	135,0°
		ne	rub	133,6°
<b>PVDF</b>	50 mm/min 8 gm <sup>-2</sup>	ne	líc	125,6°
		ne	líc	124,5°
		ne	líc	125,5°
		ne	rub	135,6°
		ne	rub	127,4°
		ne	rub	134,4°
<b>PUR</b>	25 mm/min 5,5 gm <sup>-2</sup>	ne	líc	~ 0°
		ano	líc	~ 0°
<b>PUR</b>	50 mm/min 2,8 gm <sup>-2</sup>	ne	líc	~ 0°

Naměřené výsledky kontaktních úhlů u textilie z PVDF prokázaly závislost tloušťky na hydrofobitě textilie. S rostoucí tloušťkou textilie se zvyšovala hydrofobita.

### 3.4.2 Měření propustnosti nanovláknité textilie

Při měření byl testován průnik kapalné vody skrz měřený materiál při zatížení vodním sloupcem o výšce 200 mm. Průnik vody byl sledován na indikátoru z filtračního papíru umístěným mezi plexisklem a zkoušeným vzorkem. Princip měření a samotný přístroj je zachycen na **Obr. 29**, jehož hlavním autorem je kolega Ing. Martin Černoorský.



**Obr. 29** a) Schématické znázornění měřicího přístroje, b) reálná měřící aparatura

## Výsledky měření

Průnik kapalné vody byl měřen při teplotě  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti přibližně 40 % na třech plošných hmotnostech textilie na bázi PVDF. V případě textilie vyrobené z PUR byl průnik vody rychlý, a proto byl zde testován pouze vzorek s nejvyšší gramáží. Pokus byl testován vždy na dvou vzorcích textilie každé plošné hmotnosti a polymerní báze, pouze u nejvyšší gramáže PVDF byl měřen jen jeden vzorek, viz **Tab. 7**. O měřené nanovláknité textili na bázi PVDF lze prohlásit, že při vyšších gramážích odolává průniku vody v kapalném skupenství. Dále lze konstatovat, že textilie z PUR neodolává průniku kapalné vody. V následující tabulce jsou uvedeny výsledky experimentu. Po sejmutí byla textilie na bázi PUR celistvá, ale zcela promočená vodou. Na vzorcích z PVDF po odstrojení ulpívala voda.

**Tab. 7** Záznam propustnosti nanovláknité textilie

Polymerní báze	Plošná hmotnost textilie [gm <sup>-2</sup> ]	Číslo vzorku	Průnik při prvním kontaktu kapalně vody	Průnik při zatížení 200 mm vodního sloupce	Stav textilie po odstrojení víka
PVDF	31,3 ± 0,4	1	ne	ne	neporušená
	12,6 ± 0,4	1	ne	ne	neporušená
		2	ne	lokálně	na těsnění protržená
	8,0 ± 0,4	1	ne	skrz trhlinu	u okraje významně protržená
		2	ne	lokálně	na těsnění protržená
	PUR	17,7 ± 0,5	1	ano	ano
2			ano	ano	mokrá

## Shrnutí měření kontaktního úhlu a propustnosti

Z provedených pokusů je zřejmé, že vodou nerozpustné nanovláknité textilie mají odlišné chování ve vztahu ke kapalně vodě. Nanovláknitá textilie z PVDF je nesmáčivá a naměřený kontaktní úhel se pohybuje kolem hodnoty 130°. Nanovláknitá textilie z PUR naopak neodolává průniku kapalně vody a nelze tedy v tomto případě mluvit o kontaktním úhlu. Smáčivost povrchu textilie do jisté míry předznamenává i odolnost vůči průniku kapalně vody. Vzorek nanovláknité textilie z PVDF oproti vzorku na bázi PUR do jisté míry odolával průniku kapalně vody. Při testu průniku kapalně vody docházelo k průniku vody lokálně na ploše vzorku v malých oblastech, což signalizuje pravděpodobně průnik kapalně vody skrz textilii ve „slabém“ místě, které ve struktuře může vzniknout vlivem nehomogenního výrobního procesu. Pokus prokázal, že při vyšší gramáži textilie jsou tato místa lokálního průniku kapalně vody méně častá. To koresponduje s vyšším počtem vrstev textilie, a tedy omezením počtu míst s velkými oky v síti

nanovláknité textilii. Dále docházelo k průniku kapalné vody v místech upínání vzorku na měřicí zařízení. Průnik v těchto místech byl pravděpodobně způsoben mechanickým poškozením vzorku během upínání vzorku na měřicí přístroj nebo při zatěžování vzorku hydrostatickým tlakem.

Z hlediska prověřovaných vlastností lze nanovláknitou textilii na bázi PVDF doporučit k aplikacím na vnější strany budov, které vyžadují současně nízký difuzní odpor a odolnost proti pronikání kapalné vody. Takovými aplikacemi jsou například doplňkové hydroizolační vrstvy šikmých střech, dvouplášťových fasád a jiné speciální aplikace. Další zajímavou aplikací, pro kterou by materiál mohl být vhodný, jsou teplosměnné plochy entalpického protiproudého výměníku tepla. Entalpické výměníky tepla jsou osazeny ve vzduchotechnických jednotkách se zpětným získáváním tepla. Tato aplikace vyžaduje právě vysokou paropropustnost membrány, současně však musí zabránit průniku kapalné vody a větších znečišťujících částic.

Pro měření průniku kapalné vody by bylo vhodné upravit konstrukci měřicího zařízení vzhledem k nízké pevnosti nanovláknitých textilií tak, aby nedocházelo k protržení textilie při upínání vzorku do přístroje. Řešením by mohl být jiný tvar těsnicího profilu nebo jiné materiálové provedení těsnicího profilu.

### 3.4.3 Měření ekvivalentní difuzní tloušťky

Difuzní vlastnosti materiálu jsou vyjádřeny pomocí ekvivalentní difuzní tloušťky vzduchu. Tato šířka vzduchu vyjadřuje, kolik metrů vzduchové vrstvy by svými difuzními vlastnostmi nahradilo konkrétní materiál. Tyto parametry u klasických stavební materiálů jsou udávány tabulkovými hodnotami, kterými jsou ukazatel tloušťky materiálu  $d$  a ukazatel difuze vodní páry  $\delta$ , jejichž podílem lze vypočítat difuzní odpor  $R_d$ .

$$R_d = \frac{d}{\delta} \quad [m/s] \quad (2)$$



Například, pěnový polystyren o tloušťce 100 mm dosahuje difuzního odporu dle rovnice (2)  $R_d = 3,57 \cdot 10^{10} \text{ ms}^{-1}$ . Z této hodnoty lze jednoduše dopočítat ekvivalentní difuzní tloušťku:

$$S_d = R_d \cdot \delta_{vzduch}, \quad (3)$$

kde difuzní odpor vzduchu je tabulková hodnota ( $\delta_{vzduch} = 0,178 \cdot 10^{-9}$ ). Ze vztahu lze dopočítat ekvivalentní difuzní tloušťku, která při použití rovnic (2) a (3) vychází:  $S_{EPS} = 6,35 \text{ m}$ . Z tohoto výsledku vyplývá, že vodní pára skrz 100 mm EPS prochází stejnou dobu, jako by procházela přes 6,35 m vzduchu.

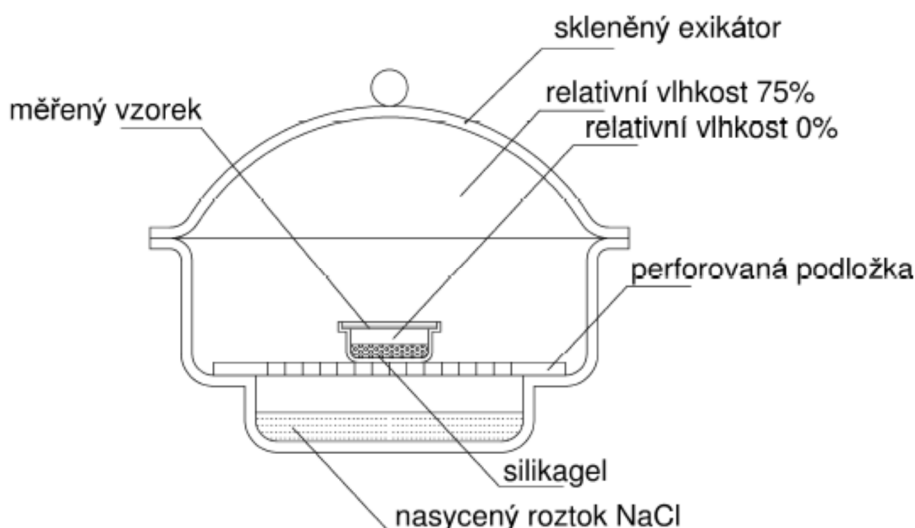
Při použití nanovláknitých textilií není možné takto postupovat. Protože se jedná o materiál nový, neexistují zatím žádné tabulkové hodnoty. Pro stanovení ekvivalentní difuzní tloušťky byly použity dvě metody, které byly následně porovnány a vyhodnoceny.

### **Metoda suché a vlhké misky**

Metoda suché a vlhké misky je založena na přirozeném vlhkostním toku, jehož hnací silou je rozdílná koncentrace dvou prostředí. Zařízení, ve kterém lze vytvořit takové podmínky, se nazývá exikátor. V této nádobě se pomocí roztoku z NaCl, který je namíchaný na dně, vytvoří vzduch o relativní vlhkosti okolo 75 %. Tato hodnota za ideálních podmínek zůstává v exikátoru konstantní. Dále je do exikátoru vložena druhá miska (suchá), jejíž povrch je překryt testovaným materiálem. V druhé misce je nasypán silikagel, který na sebe váže vzdušnou vlhkost. Tím je na začátku experimentu docíleno téměř nulové relativní vlhkosti v suché misce. Po stoprocentním nasycení silikagelu vodní párou, procházející skrz měřený vzorek, je nutné pokus pozastavit a vložit do misky nové suché kuličky silikagelu. Schematické znázornění metody je zobrazeno na **Obr. 30**.

Difuzní tok, ze kterého následně určíme ekvivalentní difuzní tloušťku, byl určen na základě porovnávání hmotností médií v miskách. Přírůstek na straně silikagelu a úbytek na straně vodního roztoku z NaCl.

Tato metoda má určité nepřesnosti. Patří k nim zejména nehomogenita prostředí v exikátoru, nejistota parametrů prostředí uvnitř a okolo misky, velký odpor při přestupu vlhkosti na obou stranách vzorku a vyvětrání prostředí v exikátoru při převažování misky.



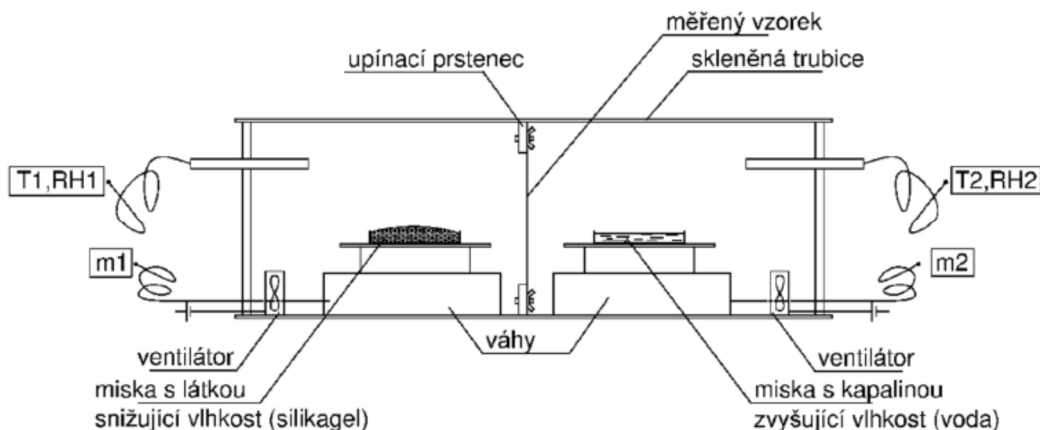
*Obr. 30 Metoda suché misky dle ČSN ISO 12572*

## **Modifikovaná trubicová metoda**

Tato metoda vychází z užitého vzoru „Zařízení pro experimentální nestacionární stanovení materiálových parametrů popisující transport vodní páry v porézních stavebních materiálech“ (dále jen „trubicová metoda“) [51].

Tato metoda má oproti normové miskové metodě několik modifikací. Jedná se především o kontinuálnost měření bez přerušování procesu častým vážením a homogenizací prostředí. Váhy jsou umístěny přímo v trubici pod miskami se zvlhčovadlem a desikantem, a tím umožňují nepřetržitou kontrolu přírůstku a úbytku hmotnosti na jedné a druhé straně. Díky tomuto systému jsou eliminovány chyby častého větrání definovaného prostředí při vážení misek a chyby způsobené difúzním tokem mezi miskou a okolním prostředím v průběhu převažování. Umístění kontinuálních měřidel teploty a vlhkosti prostředí umožňuje přesnější vyčíslení gradientu mezi dvěma prostředími, homogenizace prostředí

pomocí ventilátoru zaručuje stejné parametry teploty a vlhkosti v celém objemu prostředí. Schéma měřicího přístroje je na **Obr. 31**.



**Obr. 31** Trubicová metoda

## Výpočetní postup

Pro odvození ekvivalentní difuzní tloušťky bylo použito Fickova zákona. Z naměřených parametrů vnitřního prostředí, přírůstku, resp. úbytku hmotností na miskách, z plochy testovaného vzorku (plocha otvoru upínacího kruhu) a z délky časového úseku mezi jednotlivými měřeními hodnot byl vypočten vlhkostní tok a následně i ekvivalentní difuzní tloušťka dle vzorce (4).

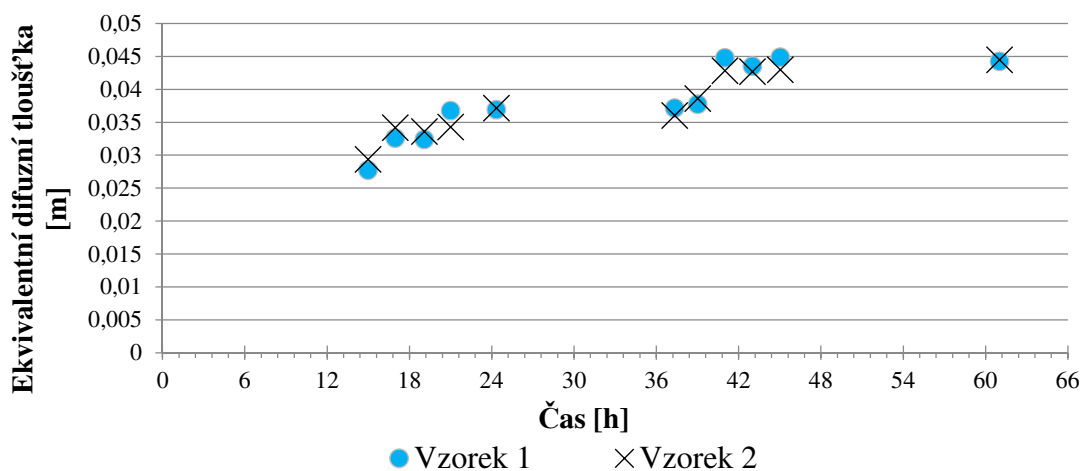
$$S_d = \frac{A \cdot \tau \cdot \Delta p \cdot \delta_a}{\Delta m_i}, \quad (4)$$

kde  $A$  je plocha testovaného materiálu,  $\tau$  je časový úsek,  $\Delta p$  je rozdíl parciálních tlaků vodní páry,  $\delta_a$  je difuzní vodivost vodní páry ve vzduchu podle ČSN EN ISO 12572 a  $\Delta m_i$  je rozdíl hmotností za časový interval (1 – přírůstek na straně silikagelu, 2 – úbytek na straně vody).

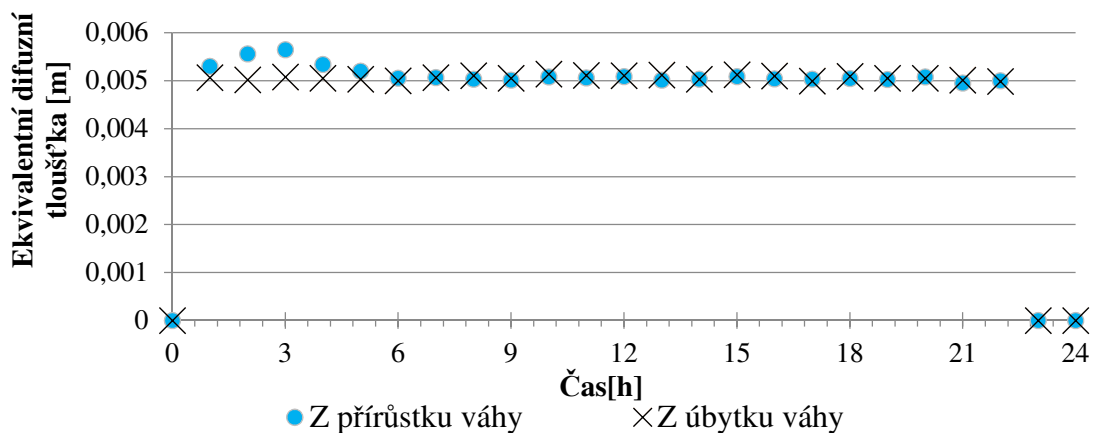
## Výsledky

Ekvivalentní difuzní tloušťka byla vypočtena z hodnot naměřených metodou suché misky a trubicovou metodou. V případě metody suché misky bylo použito jako zvlhčovač nasyceného vodného roztoku chloridu sodného, v případě metody

trubicové, bylo použito destilované vody. V obou případech byl jako desikant použit silikagel. V miskové metodě byly uvažovány hodnoty relativní vlhkosti prostředí převzaté z normy ČSN EN ISO 12572, tj. relativní vlhkost na straně soli NaCl 75 %, na straně silikagelu 0 %. V trubicové metodě byla obě prostředí monitorována. V metodě suché misky byly měřeny dva vzorky a měřenou veličinou byl pouze přírůstek hmotnosti média na straně desikantu. Celkem bylo naměřeno 12 hodnot. Trubicovou metodou byl měřen jeden vzorek. Při měření trubicovou metodou byly odebrány hmotnosti přírůstku a úbytku hmotnosti media na straně zvlhčovadla, resp. desikantu. Celkem bylo naměřeno 22 hodnot. Výsledky první a druhé měřicí metody jsou uvedeny na následujících grafech (**Graf 3** a **Graf 4**).



**Graf 3** Výsledky měření pomocí miskové metody



**Graf 4** Výsledky měření pomocí trubicové metody

Provedeným měřením byla zjištěna velmi nízká hodnota ekvivalentní difuzní tloušťky textilie z PVDF. Ekvivalentní difuzní tloušťka textilie s gramáží  $31,3 \pm 0,5 \text{ gm}^{-2}$  a vlivem odporů při přestupu vlhkosti je podle měření trubicovou metodou 0,005 m. Vlhkostní tok při měření touto metodou se ustálil přibližně po 5 hodinách. Měření metodou suché misky byl difuzní odpor stejného vzorku přibližně 0,042 m, k ustálení vlhkostního toku došlo přibližně po 15 hodinách.

## Shrnutí

Měření ukázalo poměrně velké rozdíly mezi výsledky dvou použitých metod. Rozpor mezi hodnotami ekvivalentní difuzní tloušťky měřenými různými metodami vychází pravděpodobně z rozdílných odporů při přestupu vlhkosti na obou stranách zkoušeného materiálu (rozdílná rychlost proudění vzduchu kolem vzorku) a z nestálosti relativní vlhkosti prostředí na straně desikantu při měření miskovou metodou (parametry prostředí nebyly v této metodě měřeny). Při měření trubicovou metodou pravděpodobně dochází vlivem osazení ventilátorů také k přenosu vlhkosti prouděním skrz zkoušený materiál. Výsledné naměřené hodnoty jsou ve shodě s měřením kolegy R. Hlaváče, který uvádí velmi nízké hodnoty faktoru difuzního odporu nanovláknité textilie, blízkí se téměř nejistotě měření.

Trubicová metoda vykazuje konzistentnější výsledky a dokáže přesněji měřit prostup vodní páry v průběhu času, při měření touto metodou však nelze vyloučit transport vodních par prouděním. Při sadě provedených zkušebních měření bylo zjištěno, že je zásadní důkladně utěsnit obě komory měřícího zařízení, včetně všech prostupujících kabelů a sond skrz parotěsnou obálku komor.

Metoda suché misky je vhodná pro zkoušení více vzorků najednou, což vede k úspoře času. Proti trubicové metodě však mají výsledky větší rozptyl hodnot a do výpočtu ekvivalentní difuzní tloušťky vstupuje chyba způsobená nejistotou parametrů suchého i vlhkého prostředí.

Trubicová metoda je vhodná pro měření prostupu vodní páry u difuzně otevřených materiálů, kde je potřeba přesnější určení materiálových vlastností souvisejících s šířením vodní páry. Přesnost určení ekvivalentní difuzní tloušťky touto metodou

pravděpodobně poroste se stoupající vzduchotěsností materiálu. Hodnoty naměřené metodou suché misky jsou pravděpodobně z větší části ovlivňovány odpory při přestupu vlhkosti na obou stranách materiálu. Tato metoda postrádá přesnější monitorování obou prostředí.

Pro zpřesnění měření ekvivalentní difuzní tloušťky nanovláknitých textilií je vhodné použít trubicovou metodu s monitorováním parametrů prostředí, kontinuálním vážením a homogenizací prostředí, které nezpůsobí vyšší rychlosti proudění vzduchu kolmé na měřený vzorek.

Tyto výsledky byly prezentovány na „6th International Conference on Mechanics and Materials in Design“, pod originálním názvem „Determination of Basic Characteristics of Protective Layers Based on Polymeric Nanofibers“.

## **3.5 Studium struktury nanovláknité membrány**

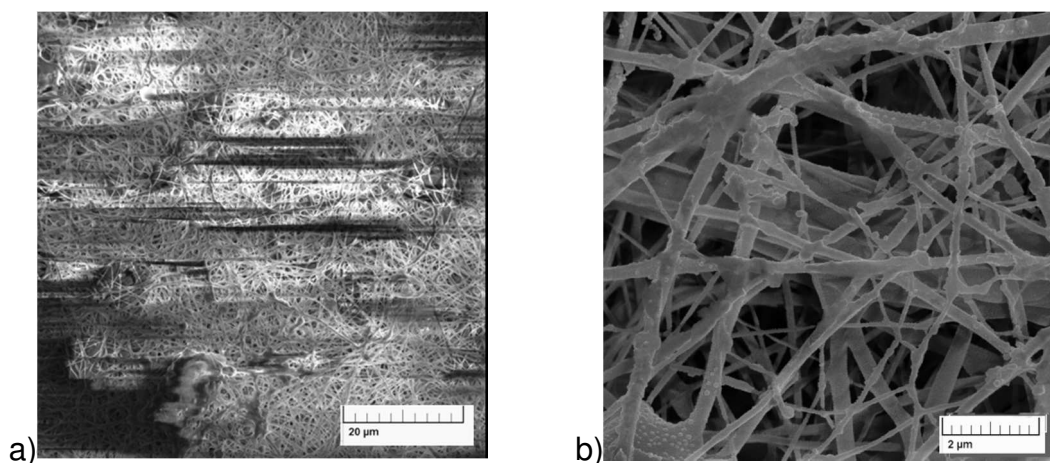
### **3.5.1 Morfologie povrchu**

Hydrofobita, hydrofilita, průvzdušnost i jiné vlastnosti materiálů závisejí zpravidla na jeho struktuře. Studium struktury nanovláknité textilie vyžaduje využívání elektronové mikroskopie z důvodu malé velikosti jednotlivých vláken, které klasickým optickým mikroskopem nelze pozorovat. V těchto studiích byl používán elektronový mikroskop TESCAN MAIA 3 v laboratoři Fyzikálního ústavu AV ČR, v. v. i, který dosahuje rozlišovací schopnosti 10 nm. Pozorování textilií ve vakuové komoře elektronového mikroskopu s sebou neslo několik problémů. Vzhledem k tomu, že vzorky textilií nejsou elektricky vodivé, nejsou schopny odvádět dopadený elektronový paprsek o urychlovacím napětí 10 – 15 kV pryč z povrchu. Elektrony z paprsku zůstávají na vzorku a způsobují značné nabíjení nanovláknité textilie. Z tohoto důvodu byly pořízené fotografie nekvalitní. Proto bylo přistoupeno ke dvěma postupům k řešení tohoto problému: pokovení vzorku a snížení urychlovacího napětí.

Jako první metoda bylo vyzkoušeno vakuové napařování vzorků zlatem, v důsledku čeho vznikla vrstva o tloušťce 2 – 5 nm. Bylo důležité nepřekročit tuto tloušťku, protože jejím překročením by mohlo dojít ke zkreslení velikosti vláken

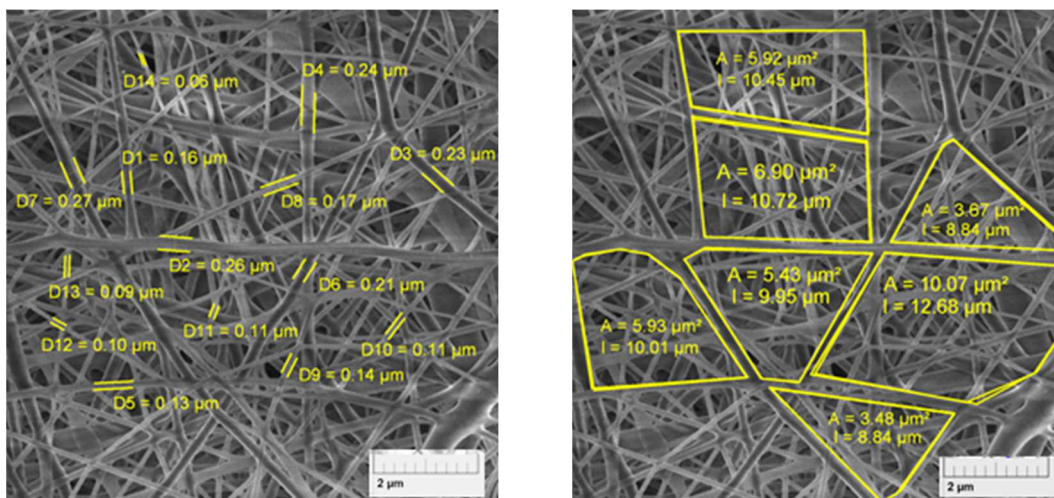
na fotografiích a k chybnému určování parametrů textilie. Výsledný rozdíl v pořízených fotografiích je zachycen na **Obr. 32**.

Napařování vzorků zlatem se sice ukázalo jako dobrá metoda pro zlepšení kvality snímků, ale vyskytly se problémy jak technického tak organizačního rázu. I když samotné napařování je velmi rychlé, příprava zařízení (vytvoření dostatečně vysokého vakua) trvá několik hodin. Z důvodu potřeby vypracování velkého množství vzorků by celý proces trval neúnosně dlouhou dobu. Navíc pokovování se neprovádělo v prostorech stavební fakulty, ale v laboratoři Fyzikálního ústavu AV ČR, v. v. i, což dále zpomalovalo výzkum. Ukázalo se ale, že dokážeme získat fotografie dostatečné kvality, pokud výrazně snížíme urychlovací napětí. Proto všechny následující fotografie dále v textu byly pořízeny za sníženého urychlovacího napětí 3 – 5 kV.



**Obr. 32** Srovnání fotografie z REM, a) nepokovený vzorek, b) vzorek pokoven zlatem.

Po vytvoření kvalitních fotek bylo možné pořízené snímky analyzovat pomocí programu ATLAS, který umožňuje měření vzdáleností mezi vlákny, poloměrů vláken, poloměrů zakřivení jednotlivých vláken nebo například měření ploch pórů mezi vlákny. Tato měření byla provedena na několika fotografiích ve spolupráci s kolegyní Ivetou Klicmanovou, viz **Obr. 33**. Byly stanoveny jak hodnoty průměrného poloměru vláken, tak obvod a obsah pórů mezi vlákny. Tyto výsledky byly prezentovány na konferenci NaNS 2014 pod názvem “Statistická analýza REM snímků nanotextilií”.



**Obr. 33** Analýza fotografií nanotextilie z polymerního roztoku PVA pomocí programu Atlas.

### 3.5.2 Vnitřní struktura

V mnoha literaturách jsou publikovány fotografie povrchu textilií, ale jejich vnitřní struktura je podstatně méně známá. Přesto znalost vnitřní struktury textilie je nezbytná pro lepší pochopení jejich vlastností.

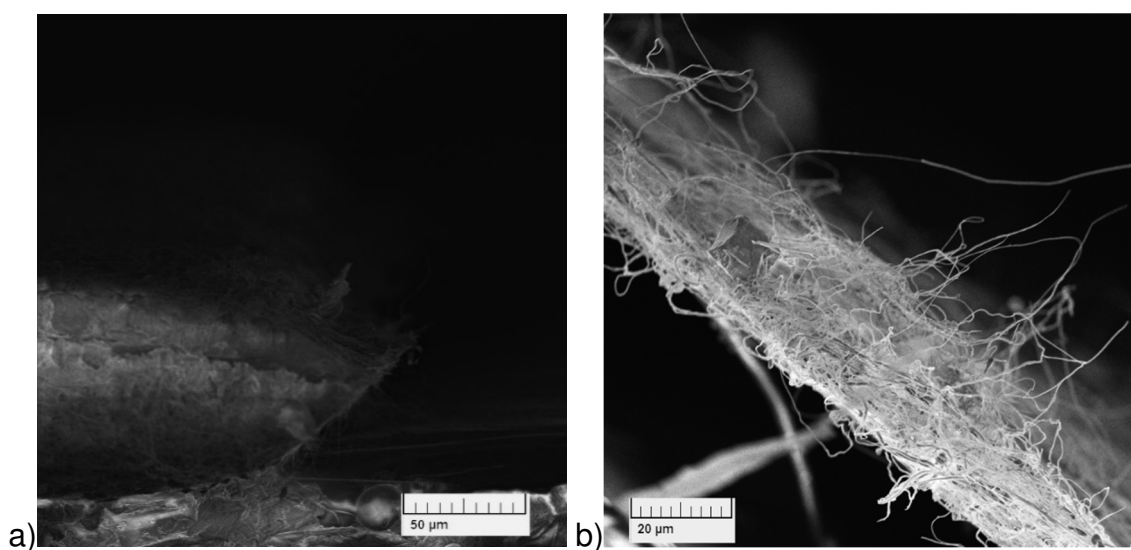
Poslední dobou se začaly vyvíjet metody mikrotomografie umožňující zmapovat trojrozměrnou strukturu objektu na mikroskopické úrovni. Tyto metody ale zatím nejsou snadno použitelné na polymerní nanotextilie, protože polymery špatně pohlcují rentgenové paprsky, na kterých je mikrotomografie založena. Z tohoto důvodu se tato práce snaží určit 3D strukturu textilie na základě analýzy 2D fotografií povrchu a příčného řezu.

Ze zvlákněných vzorků byly vytvořeny obdélníky o rozměrech 0,5 x 1 cm. Tyto vzorky byly umístěny pod rastrovací elektronový mikroskop (REM), kde byl zkoumán okraj vzorku. Pro zřetelné pozorování řezu byl použit speciální držák, na který byla textilie přilepena hliníkovou oboustrannou lepicí páskou. Tvar držáku velmi dobře umožňoval pozorování hrany textilie.

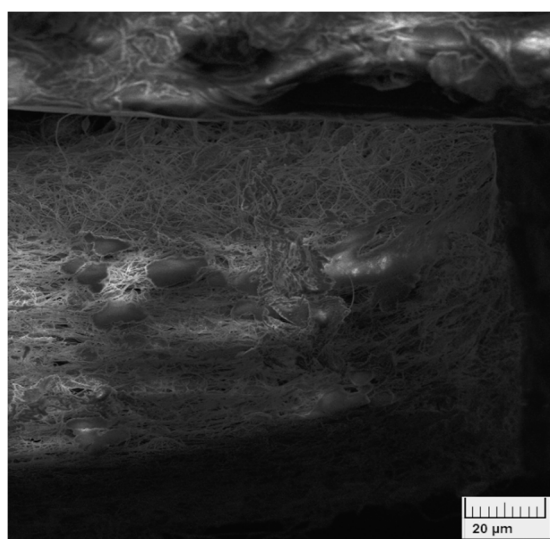
Byly vyzkoušeny různé metody vytváření řezu. V první fázi byla hrana vzorku vytvořena nůžkami. Experimentálně bylo zjištěno, že nůžky nejsou schopny vytvořit dokonalý příčný řez z důvodu plasticity materiálů. Po stříhu zůstala textilie zdeformována a nebylo možné vidět vnitřní stavbu vláken.



Jako další možný postup vytvoření řezu byl testován trh. Výsledné fotografie byly kvalitnější a vykazovaly menší deformaci. Do jisté míry bylo možné pozorovat vnitřní strukturu textilie. Přesto, vzhledem k velkému množství jemných vláken, která textilie obsahuje, byla vlákna po tržení velmi roztřepaná, a proto nebylo možné detailně zaostřit na povrch trhové roviny, a určit tím vnitřní strukturu textilie viz **Obr. 34**.



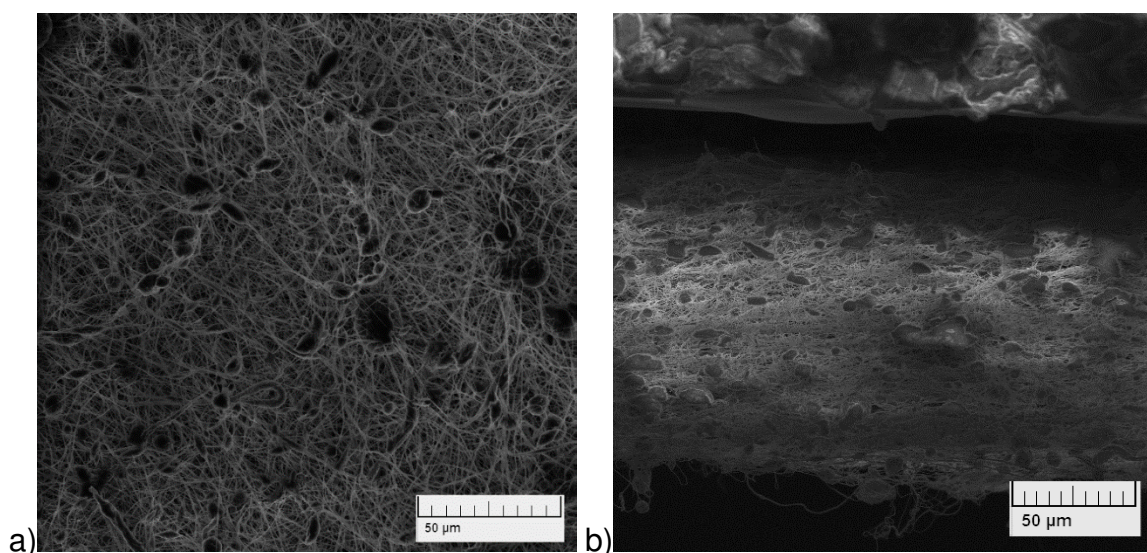
**Obr. 34** a) příčný řez vytvořený nůžkami b) příčný řez vytvořený trhem



**Obr. 35** Řez vytvořený žiletkou

Bylo vyzkoušeno i zmrazení textilie kapalným dusíkem. Očekávalo se, že v kapalném dusíku textilie ztuhne a bude ji možné zlomit. S jistým překvapením bylo ale zjištěno, že i v kapalném dusíku textilie zůstává naprosto ohebná. Zřejmě to souvisí s velmi malým průměrem vláken. Podobně se chovají ohebná optická vlákna vyrobená z pevného skla.

Poslední zvolenou variantou v tomto experimentu byla žiletka. Ze získaných fotografií bylo zřejmé, že tvar řezové roviny zůstal rovnoměrný a nezdeformovaný, viz **Obr. 35**. Po detailním přiblížení na rovinu řezu bylo dosaženo pohledu na vnitřní stavbu textilie. Z obrázků bylo patrné, že struktura povrchu textilie je velmi podobná struktuře příčného řezu viz **Obr. 36**.



*Obr. 36* Struktura PVDF textilie, a) povrch, b) příčný řez.

### 3.6 Optimalizace parametrů zvlákňování

V kapitole 3.5 byly provedeny první kroky, k porozumění složité struktury netkané textilie. Před samotným vytvářením teoretických strukturních modelů bylo žádoucí zjistit, do jaké míry dokáže nastavení výrobního zařízení změnit námi sledovanou strukturu textilie. V úvodní části disertační práce - v literární rešerši - bylo poukázáno na některé studie, ve kterých byla hledána závislost mezi technologickými parametry výroby a strukturou zvlákněné textilie. Veškeré výsledky zmíněné v rešerši, které byly publikovány, byly prováděny na klasickém původním zařízení obsahujícím zvlákňovací trysku a nepohyblivý kolektor

pro ukládání vláken. V našem případě byl používán na výrobu textilií Nanospider, a proto bylo žádoucí provést několik experimentů na tuto problematiku.

Hlavními parametry, o kterých se literatury zmiňují, jsou zvlákňovací napětí nebo viskozita polymerního roztoku. Již v minulosti, kdy vznikaly první nanovláknité textilie, konkrétně v roce 1971, Peter Baumgarten publikoval, že velikost průměru vláken závisí na viskozitě roztoku [14]. Další informace o změně struktury zmínil L. Lorando který prokázal vztah mezi průměrem vláken a teplotou zvlákňovacího polymeru. Při vyšší teplotě se zmenšoval průměr a dále ke zmenšování průměru docházelo při zvyšování elektrického napětí [15]. Nemalý vliv na změnu struktury textilie měla změna koncentrace polymerního roztoku, která byla zaznamenána v práci [52], kde při nízké koncentraci polymeru docházelo k takzvanému elektro rozprašování. Při tomto složení je povrchové napětí kapaliny podstatně menší, a proto z roztoku byly uvolňovány velké množství kuliček. Po zvýšení koncentrace bylo možné pozorovat klasické tažení nanovláken. Pokud zamezíme rozprašování, a zvolíme dostatečnou koncentraci pro zvláknění nanovláken, můžeme pozorovat jistou závislost mezi velikostí poloměru vlákna a koncentrací [53]. Dále v práci [52] bylo publikováno, že změna zvlákňovacího napětí vede k rozdílnému tvaru vláken. Čím nižší je zvlákňovací napětí, tím jsou vlákna rovnější, a čím je vyšší, tím se zmenšuje jejich poloměr zakřivení. Další práce [54], [55] korelují s předešlými výsledky. I v těchto literaturách jsou publikovány informace o vlivu viskozity a zvlákňovacího napětí na strukturální parametry.

### **3.6.1 Stanovení základních technologických parametrů zařízení formujících strukturu textilie**

Tento experiment se zabývá studiem struktury nanovláknité membrány za využití přístroje Nanospider NS LAB 500S, na kterém je princip přípravy vláken modifikován oproti zastaralé metodě. Cílem této práce je prokázání vlivu výrobních parametrů moderního způsobu elektrostatického zvlákňování a polymerního roztoku na výslednou strukturu nanovláknité membrány.

V samotném experimentu byl na výrobu nanovláknité membrány použit polymer polyvinylalkohol. Tento polymer byl zakoupen již v kapalném stavu, a proto nebylo nutné složitějšího procesu jeho rozpouštění z taveniny. Pro přípravu zvláknovacího roztoku bylo použito 75 g Sloviolu R16 (Fichema, CR, Sloviol R16, 16% PVA) s přídavkem 0,88 g glyoxalu a 0,6 g 80% roztoku kyseliny fosforečné (Sigma Aldrich USA). Poté byl roztok doplněn demineralizovanou vodou na 100 g. Při dodržení tohoto poměru přísad byl namíchán roztok s 10% hmotnostní koncentrací PVA. Po homogenizaci roztoku na magnetické míchače byla emulze nalita do Nanospideru NS LAB 500S pro pozdější proces zvláknování. Po finálním zvláknění polymerního roztoku byly výsledné textilie tepelně stabilizovány po dobu 10 minut za teploty 140 °C z důvodu zasíťování struktury, což způsobilo jejich stabilitu při kontaktu s vodou.

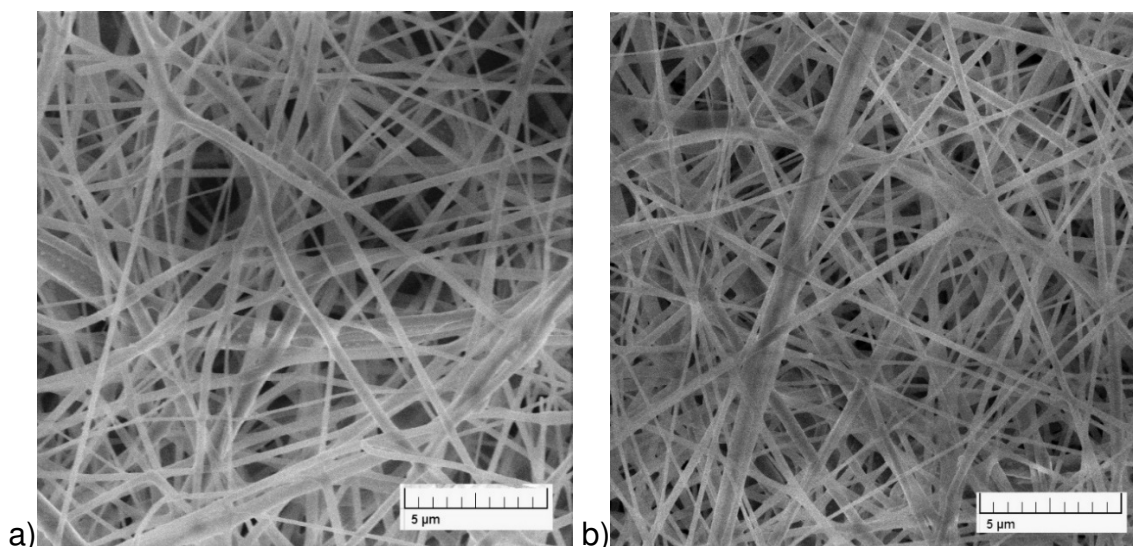
Finální textilie byly analyzovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan MAIA 3 na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky, v. v. i.

Výroba textilií byla prováděna ve dvou experimentech. Výrobní parametry prvního experimentu jsou zobrazeny v **Tab. 8**.

**Tab. 8** Výrobní parametry nanovláknitých membrán prvního experimentu

Vzorek	Polymer	Rychlost tažení [m/min]	Vzdálenost elektrod [mm]	Napětí [kV]	Koncentrace roztoku [%]
<b>A</b>	PVA	0,13	100	70	10
<b>B</b>	PVA	0,13	110	70	10
<b>C</b>	PVA	0,13	120	70	10
<b>D</b>	PVA	0,13	130	70	10
<b>E</b>	PVA	0,13	140	70	10
<b>II</b>	PVA	0,13	110	70	12
<b>III</b>	PVA	0,13	110	70	8
<b>c1</b>	PVA	0,13	140	68,2	10
<b>c3</b>	PVA	0,13	140	71,8	10
<b>c5</b>	PVA	0,13	140	75,2	10
<b>c7</b>	PVA	0,13	140	78,8	10
<b>c9</b>	PVA	0,13	140	82	10

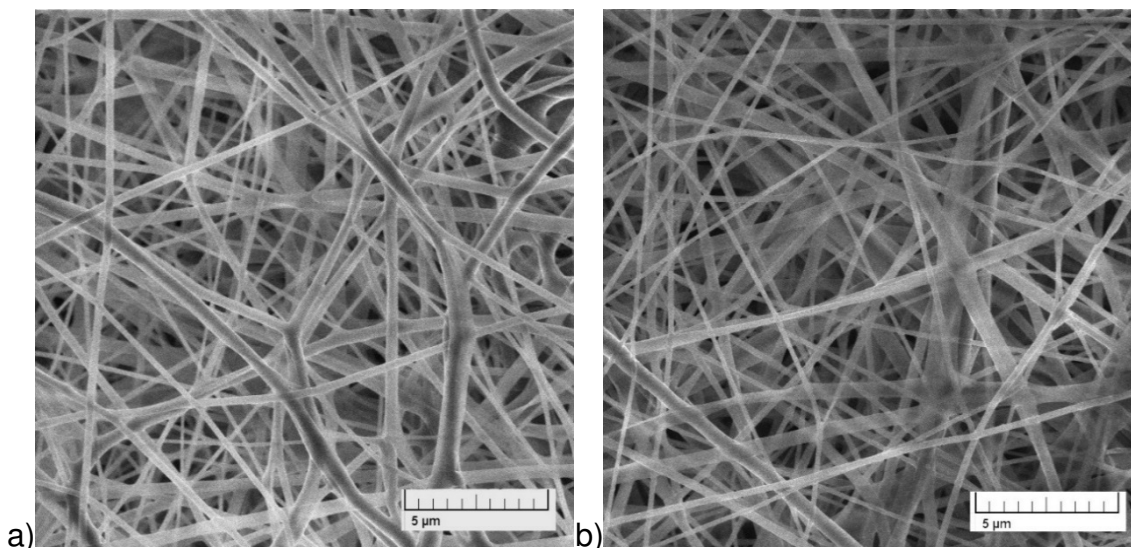
V první sadě experimentu bylo navázáno na předchozí literatury, kde bylo měněno především napětí a koncentrace roztoku. Dále byl v experimentu posuzován vliv vzdálenosti zvlákňovacích elektrod. Pro hodnocení změn struktury textilií bylo nutné stanovit limitní hodnoty jednotlivých parametrů. Tyto hodnoty byly stanoveny jednoduchou experimentální metodou, ve které bylo pozorováno, kdy je zařízení ještě schopno tvořit vlákna. Jako první bylo testováno zvlákňovací napětí. Ve fázi minimálního napětí, kdy zařízení nezvlákňuje, bylo třeba postupně napětí zvyšovat, přičemž první pozorovatelné zvlákňování začalo na 68,2 kV u vzorku c1. Postupným zvyšováním bylo dosaženo kritické maximální meze, kdy začalo docházet k jiskření. U vzorku c9 je zachyceno maximální možné napětí bez jiskření (82 kV). Velký vliv na tyto limitní hodnoty má teplota a relativní vlhkost ve zvlákňovací komoře, která je stejná jako je teplota a relativní vlhkost v místnosti. Poté co byly textilie vyrobeny a stabilizovány, byla jejich struktura mapována pomocí elektronového mikroskopu. Rozdílnost struktur mezi vzorky c1 a c9 je vidět na **Obr. 37**.



**Obr. 37** Porovnání struktur nanovláknitých membrán při změně zvlákňovacího napětí. a) vzorek c1, b) vzorek c9.

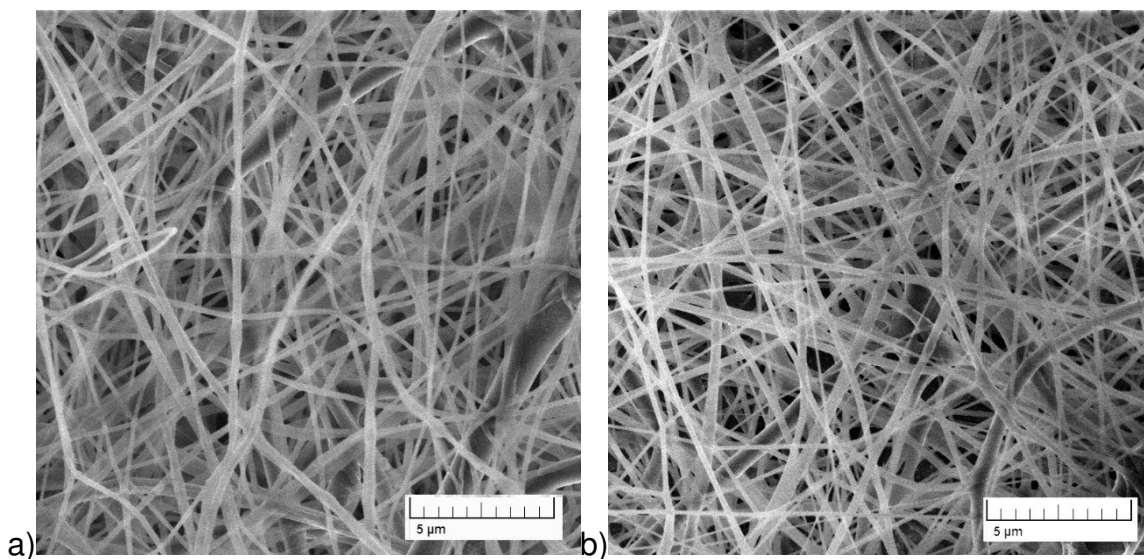
Další fází první řady experimentu byla změna vzdálenosti elektrod, tzn. změna vzdálenosti rotující válcové elektrody od podkladního pohyblivého sběrného kolektoru pro textilií. Limitní hodnoty vzdáleností byly stanoveny stejným způsobem jako u limitních hodnot zvlákňovacího napětí. Nejkratší vzdálenost mezi

elektrodami byla stanovena u vzorku A a dosahovala velikosti 100 mm. Naopak nejdelší vzdálenosti bylo dosaženo u vzorku E, kde byla maximální vzdálenost stanovena na 140 mm. Pokud byly elektrody oddáleny více, přístroj přestal zvláknovat. Rozdíl struktur nanovláknitých membrán s odlišnou vzdáleností elektrod je zobrazen na **Obr. 38**.



**Obr. 38** Porovnání struktur nanovláknitých membrán při změně vzdálenosti zvláknovacích elektrod. a) vzorek A, b) vzorek D.

V poslední fázi první řady experimentů byla měněna koncentrace PVA v roztoku. Se změnou koncentrace (8 %, 10 % a 12 %) se zákonitě měnila i viskozita roztoku. Tyto koncentrace byly zvoleny na základě předešlých studií. Rozdíly mezi vzorky s 8% koncentrací PVA a s 12% koncentrací PVA jsou zobrazeny na **Obr. 39**.



**Obr. 39** Porovnání struktur nanovláknitých membrán při změně hmotnostních koncentrací PVA v roztoku, a) vzorek II, b) vzorek III.

Výsledné struktury nanovláknitých textilií byly zkoumány pod elektronovým mikroskopem. Ve všech třech případech experimentu, kde bylo měněno elektrické napětí, koncentrace roztoku a vzdálenost elektrod nebylo dosaženo razantních změn struktury textilie. Vzhledem k výsledkům z předchozích literatur, kde bylo dosaženo změn struktury, lze předpokládat, že moderní přístroj s rotační elektrodou bude méně náchylný na změny parametrů a textilie vyrobené tímto způsobem budou mít stále stejnou či podobnou strukturu. Pro přesnější analýzu by bylo vhodné v dalším výzkumu provést statistickou analýzu fotografií, a tím potvrdit (vyvrátit) teorie převzaté z literatur.

### 3.6.2 Vliv elektrického pole na výslednou strukturu

Jak bylo řečeno v první sadě experimentu, cílem snažení bylo dosažení limitních hodnot elektrického napětí pro uskutečnění změny materiálové struktury. Na druhou stranu, struktura textilie je primárně formována souhrou elektrostatické energie a povrchového napětí polymerního roztoku. Z toho vyplývá, že výrazný vliv na strukturu textilie by mělo mít elektrické pole. Samotné elektrické napětí strukturu nemění. Naším cílem v druhé sadě experimentů bylo dosažení limitních hodnot právě elektrického pole  $E$ :

$$E = \frac{U}{d}, \quad (5)$$

kde  $U$  je velikost zvlákňovacího napětí a  $d$  je vzdálenost elektrod. V první sadě experimentu byly tyto dva parametry ovlivňující elektrické pole používány, ale ve finálním shrnutí se hodnota  $E$  značně nelišila. Pro porovnání, nejnižší hodnota elektrického pole byla dosažena u vzorku s označením  $E$  (hodnota elektrického pole byla  $0,53 \text{ kVmm}^{-1}$ ) a nejvyšší hodnoty dosahovala u vzorku A (elektrické pole bylo  $0,7 \text{ kVmm}^{-1}$ ). Tím pádem, variace elektrického pole činily asi jenom 30 %, což není markantní.

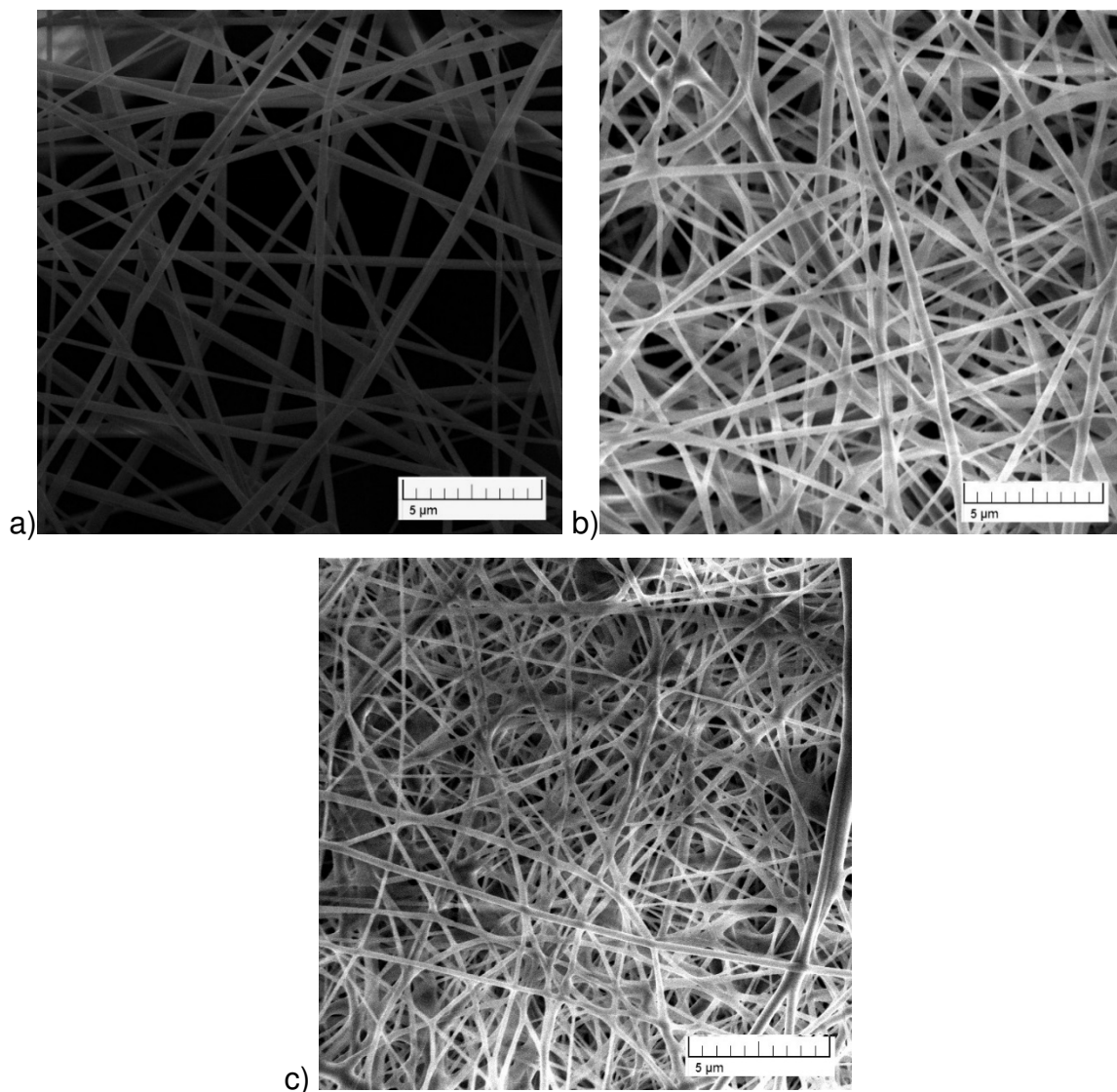
Z tohoto důvodu bylo nutné vytvořit další sadu nanovláknitých membrán, kde byly zvlákněny textilie s minimálním, středním a maximálně možným elektrickým polem. Tyto hodnoty byly dosaženy stejným způsobem jako v první sadě experimentů. Zvlákněné textilie jsou znázorněny v **Tab. 9**.

**Tab. 9** Parametry nastavení přístroje v experimentu č. 2

Vzorek	Polymer	Rychlost tažení [m/min]	Vzdálenost elektrod [mm]	Napětí [kV]	Elektrické pole [kV/mm]	Koncentrace roztoku [%]
$E_{\min}$	PVA	0,13	210	50	0,24	10
$E_{\text{avg}}$	PVA	0,13	150	70,3	0,47	10
$E_{\max}$	PVA	0,13	100	78	0,78	10

Je důležité zmínit, že bylo dosaženo vyšších kritických hodnot zvlákňovacího napětí a vzdálenosti elektrod. To může být vysvětleno nižší relativní vlhkostí interiéru komory v průběhu výroby druhé řady textilií. Po zhotovení byly textilie opět stabilizovány a vloženy do elektronového mikroskopu pro průzkum výsledné struktury. Porovnání struktury textilií v závislosti na kritických hodnotách elektrického pole  $E_{\min}$ ,  $E_{\text{avg}}$  a  $E_{\max}$  jsou znázorněny na **Obr. 40**.





**Obr. 40** Porovnání struktur nanovláknitých membrán s postupnou změnou elektrického pole. a) vzorek  $E_{min}$ , b) vzorek  $E_{avg}$  c) vzorek  $E_{max}$

Při porovnání pořízených fotografií bylo zjištěno, že vliv elektrického pole má značný význam na strukturu textilie. V průběhu samotného procesu zvlákňování byl zaznamenán malý počet vytvořených Taylorových kuželů při minimálním elektrickém poli oproti vzorku s maximálním elektrickým polem, kdy byl proces zvlákňování mohutnější. Z toho lze usoudit, že výsledná plošná hmotnost při stejné rychlosti tažení vláken bude tím vyšší, čím vyšší bude elektrické pole. Tento fakt lze pozorovat na **Obr. 40**, kde je vidět vzrůstající množství vláken s rostoucím elektrickým polem na jednotlivých fotografiích. Dále

je patrné, že nižší elektrické pole vytváří pravidelná rovná vlákna s velmi velkým poloměrem zakřivení, kdežto u maximálního elektrického pole dochází k pokroucení vláken a vytváření mnohem více propojených uzlů. Posledním sledovaným faktem byl průměr vláken. Z finálních snímků bylo zjištěno, že čím větší je elektrické pole, tím se zvyšuje počet vláken a ve finální statistické analýze se snižuje velikost průměrného poloměru vlákna.

## **Shrnutí**

Tyto dvě sady experimentů byly zaměřeny na mapování povrchové struktury nanovláknitých membrán. Bylo vyrobeno celkem 15 rozdílných druhů textilií se změnami výrobních parametrů na přístroji Nanospider NS LAB 500S (elektrické napětí, vzdálenost elektrod a koncentrace roztoku). Z dosavadních výsledků je možné vyvodit, že změny elektrického pole dokáží pozměnit finální strukturu nanovláknité textilie. V dosavadních literaturách je v převážné většině uváděna hodnota pouze elektrického napětí, která je sama o sobě nedostatečná pro výpočet elektrického pole a neposkytuje dostatek informací o technologickém procesu. Je proto nutné znát další velmi důležitou hodnotu, a tou je vzdálenost elektrod. Tento výzkum ukázal, že je velmi podstatné uvádět jak hodnotu elektrického napětí, tak hodnotu vzdálenosti elektrod, protože výsledné elektrické pole dokáže výrazně měnit strukturu textilie.

### **3.7 Modelování struktury vyrobené nanovláknité textilie**

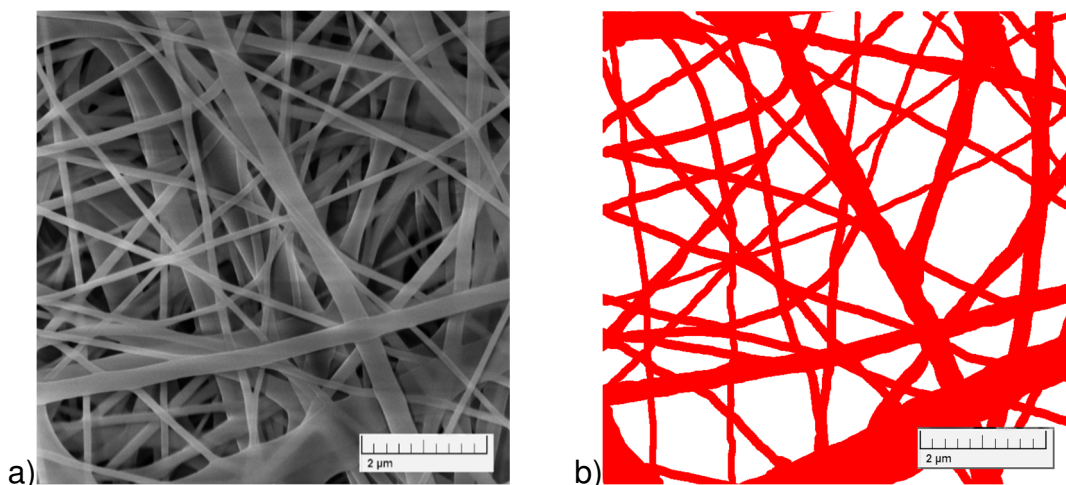
Zmapování celkové struktury textilie, včetně identifikace klíčových parametrů nastavení zařízení bylo nezbytné pro začátek tvorby teoretického modelu nanovláknité textilie.

V předchozích literaturách [42]–[44], se vychází z předpokladu, že objem struktury nanovláknité membrány je vrstevnatý. Tato práce vychází z podobného modelu vrstevnaté struktury.

### 3.7.1 Počáteční metoda stanovení strukturních parametrů

Mezi nejdůležitější parametry modelu patří celkový počet vrstev a vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami. V prvním kroku bylo přistoupeno ke stanovení počtu těchto vrstev.

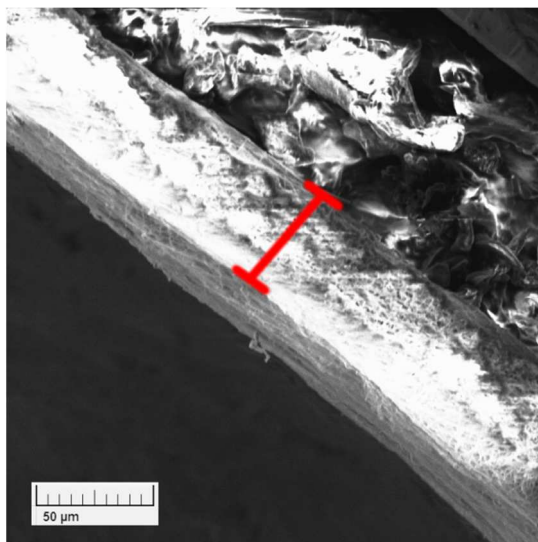
Pro takový výpočet byly použity dvě metody. Gravimetrická metoda je založená na porovnání hmotnosti jedné vrstvy s celkovou hmotností textilie. Na základě měření, popsanych v oddílu 3.2, byla známa plošná hmotnost celé textilie. Dále byly analyzovány fotografie povrchu textilie a na jejich základě byla vyčleněna jedna horní vrstva, jak bylo uvedeno na **Obr. 41**. Poté byla plocha horní vrstvy násobena průměrem vláken, a tím byl vypočítán objem jedné vrstvy. Nakonec, po násobení objemu první vrstvy tabulkovou hodnotou hustoty polymeru bylo možné zjistit plošnou hmotnost. Porovnáním této hodnoty s plošnou hmotností celé textilie byl stanoven počet vrstev.



**Obr. 41** Vyčlenění horní vrstvy v gravimetrické metodě, a) REM snímek povrchu nanotextilie, b) horní vrstva vláken.

Druhá metoda stanovení počtu vrstev je založena na porovnání tloušťky jedné vrstvy s celkovou tloušťkou textilie, viz **Obr. 42**. Tato metoda se zdá být velmi jednoduchá, ale je důležité si uvědomit, že v této metodě je tloušťka vrstvy větší než průměr vlákna. Za tento jev jsou zodpovědné dva různé faktory. Za prvé, vlákna neleží přesně v jedné rovině. Za druhé, v rámci vrstevnatého modelu struktury nanotextilie se předpokládá, že jednotlivé vrstvy jsou od sebe

separovány mezerami jisté velikosti. Velikost této mezery je nutné přičíst k tloušťce samotné vrstvy (červená a modrá vrstva dohromady na **Obr. 45**). Pro vzetí v úvahu těchto skutečností, byl zvolen parametr, který určoval, kolikrát tloušťka jedné vrstvy je větší než průměr vlákna.



**Obr. 42** Měření tloušťky nanovláknité textilie z pohledu na její hranu v REM.

Porovnání výsledků obou metod výpočtů je uvedeno v **Tab. 10**.

**Tab. 10** Porovnání dvou metod stanovení počtu vrstev.

Vzorek	Průměr vlákna [ $\mu\text{m}$ ]	Tloušťka řezu [ $\mu\text{m}$ ]	Gramáž [ $\text{gm}^{-2}$ ]	Počet vrstev dle gramáže	Počet vrstev dle tloušťky řezu
<b>PVDF 10</b>	0,21	137	32,35	279	139
<b>PVDF 50</b>	0,3	84	7,45	51	52
<b>PUR 10</b>	0,44	47,4	12,38	49	21
<b>PUR 50</b>	0,32	8,1	0,97	5	8
<b>PAN 10</b>	1,24	420	19,6	35	68
<b>PAN 50</b>	1,13	150	5,65	12	26
<b>PVB 10</b>	0,68	230	6,5	19	67

Analýza počtu vrstev byla provedena na dvou rychlostech tažení. U vzorku PVB nebylo možné provést experiment při rychlosti tažení 50 mm/min z důvodu velmi obtížné manipulace s ním (textilie byla velmi jemná a lepkavá jako pavučina). Jak je vidět z **Tab. 10**, výsledky těchto dvou metod se v některých případech značně liší. Je to způsobené tím, že v každé z metod je přítomen subjektivní faktor, který závisí na osobním názoru vědce provádějícího experiment. V první metodě tento faktor souvisí s neurčitostí plochy jedné vrstvy. Toto je zřejmé už z **Obr. 41**, ze kterého je velmi obtížné posoudit, která vlákna spadají do horní vrstvy. V druhé metodě je subjektivní faktor daný poměrem tloušťky jedné vrstvy k průměru vlákna.

V každém případě je zřejmé, že textilie obsahuje velké množství vrstev. Pro další výzkum bylo nutné upravit výpočty a eliminovat z měření subjektivní faktory, které způsobují rozdílnost ve výsledcích. Po stanovení správného počtu vrstev lze přistoupit k sestrojení digitálního 3D modelu, který bude přesným obrazem reálné nanovláknité membrány.

Tyto výsledky byly prezentovány na lokální konferenci NaNS 2015 pod názvem “Studie struktury nanovláknitých membrán”.

### **3.7.2 Vylepšená metoda stanovení strukturních parametrů**

V předchozích kapitolách jsou popsány experimenty, pomocí kterých byly určeny některé ze strukturních parametrů textilií. Zároveň byly popsány problémy, které nastaly při určení počtu vrstev. Proto bylo nutné vymyslet novou metodu, která by odstraňovala předešlé nedostatky.

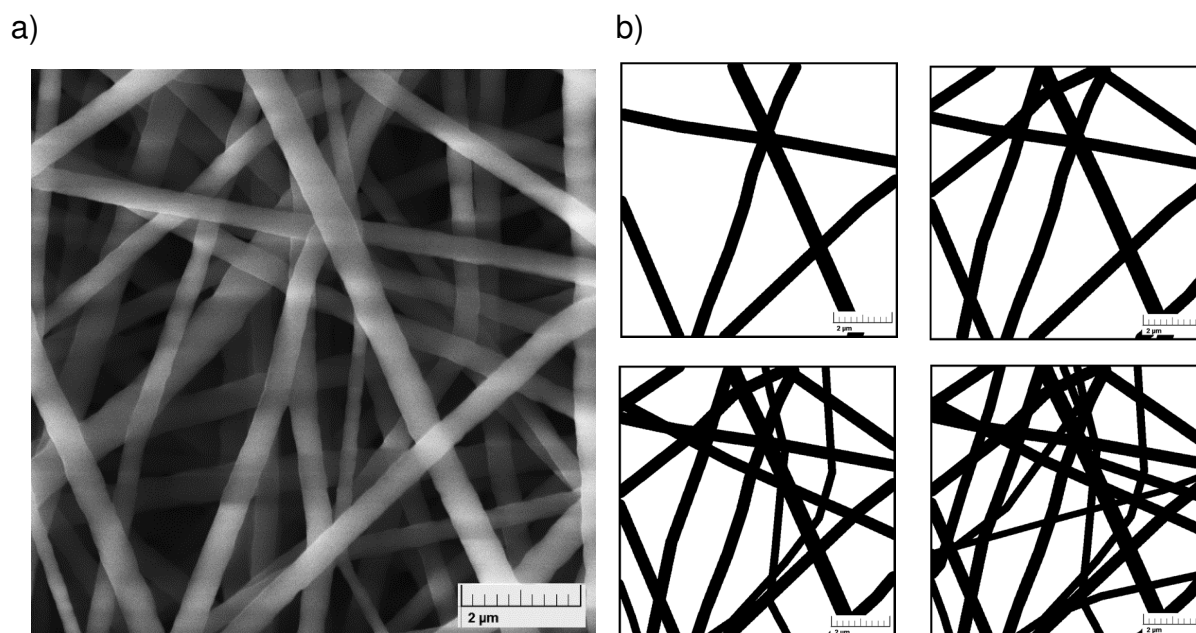
Na základě poznatků získaných v první sérii experimentů byla provedena další sada pokusů a vytvořena vylepšená metodika analýzy výsledků.

V první řadě pro nový výzkum bylo nutné vyrobit novou řadu textilií. Výrobní parametry textilií jsou uvedeny v **Tab. 11**.

**Tab. 11** Technologické parametry při výrobě nanotextilií

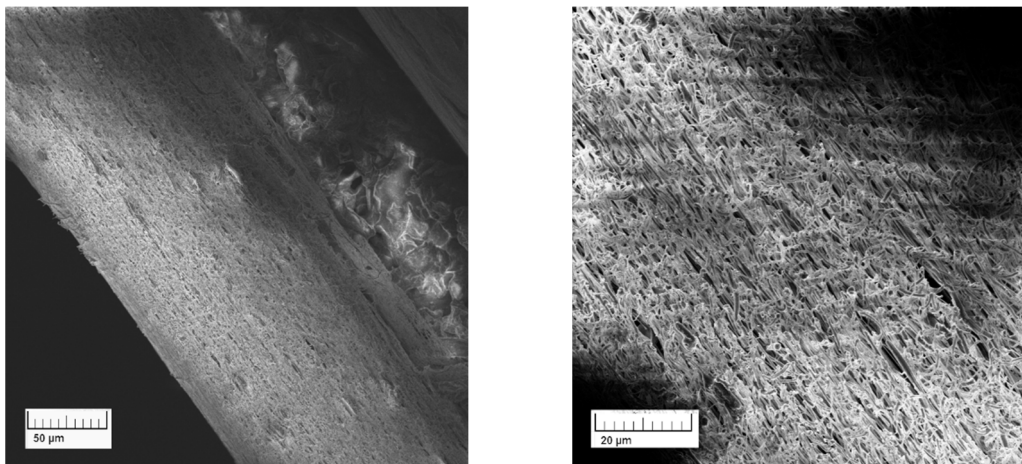
Polymer	PUR	PVB	PAN	PVDF
Koncentrace, g/l	10	15	60	20
Vzdálenost mezi elektrodami, mm	175	180	175	177
Napětí, kV	40	24,4	40,2	35
Teplota, °C	23	22	21	24
Vlhkost vzduchu, %	22	23	22	55
Rychlost podkladní textilie, mm/min	10, 50	10	10, 50	10, 50

Po vytvoření nové sady nanovláknitých textilií byly vzorky vloženy pod elektronový mikroskop Tescan Maia 3 na Fyzikálním ústavu akademie věd České republiky. Typické fotky, které byly získány, jsou zobrazeny na **Obr. 43 a)**. Další fotografie ukazují na problém klasické tvorby vícevrstvého modelu, kde opět není zřetelné, která vlákna náleží první vrstvě **Obr. 43 b)**.



**Obr. 43 a)** SEM fotografie struktury povrchu textilie (polymer – PUR, rychlost tažení 10 mm/min).  
**b)** Znárodnění nejistoty při určování první vrstvy textilie.

Po zmapování topografie povrchu textilie byl proveden řez. V předchozím pokusu se jako nejlepší řezný nástroj osvědčila žiletka, a proto byla použita i v tomto případě viz **Obr. 44**.



**Obr. 44** SEM fotografie různého přiblížení příčného řezu vytvořeného žiletkou (polymer – PUR, rychlost tažení 10 mm/min)

Pro přesnější specifikaci parametrů textilie bylo nutné sestavit teoretický model, ze kterého budeme dále vycházet.

### 3.7.3 Tvorba vícevrstvého modelu

Při výpočtech se vycházelo ze schematického modelu, uvedeného na **Obr. 45**. Každá vrstva o tloušťce  $d$  je oddělena od další vrstvy mezerou o tloušťce  $l$ . Tloušťka mezery  $l$  mezi vrstvami odpovídá propletení reálné nanotextilie v 3D. Hodnotu tohoto parametru je velmi obtížné odhadnout. Problematiku tloušťky vrstvy včetně propletení, lze vidět na **Obr. 46**. Jak je již zmíněno výše, hlavní problém zkonstruování vícevrstvého modelu je nejistota v určení dvou parametrů: vzdálenost mezi vrstvami a porozita každé vrstvy. V této disertační práci byla zjištěna jistá závislost mezi těmito parametry. Byl uvažován jeden čtvereční metr textilie. Pokud  $S_1$  je povrch, obsažený vlákny v každé vrstvě, pak objem jedné vrstvy bude dán vztahem:

$$V_1 = S_1 d, \quad (6)$$

kde  $d$  je průměr vlákna. Jestliže je známa hustota  $\rho$  zvoleného polymeru, je možné vypočítat hmotnost  $m_1$  jedné vrstvy:

$$m_1 = \rho S_1 d \quad (7)$$

Pokud se textilie skládá z  $n$  vrstev, celková hmotnost jednoho čtverečního metru (gramáže) je dána vztahem:

$$G = n\rho S_1 d. \quad (8)$$

Gramáž materiálu může být relativně lehce měřena s vysokou přesností. Pro další pokračování bylo nutné stanovit předpoklad, že struktura nanotextilie je izotropní. Tento předpoklad byl stanoven po porovnání SEM fotografií povrchové struktury a struktury příčného řezu, viz **Obr. 36**. Analýza těchto fotografií vede k závěru, že pórovitost vícevrstvého modelu musí být stejná ve všech rovinách. Porozita vrchního pohledu se rovná  $S_1$ . V bočním pohledu máme  $n$  vrstev a každá má tloušťku  $d$ . Z toho vyplývá, že porozita z bočního pohledu se rovná  $\frac{nd}{D}$ , kde  $D$  je celková tloušťka textilie. Předpoklad o izotropii struktury nanotextilie vede ke vztahu:

$$S_1 = \frac{nd}{D}. \quad (9)$$

Následně je odvozen vztah mezi celkovou tloušťkou textilie  $D$  a vzdáleností mezi jednotlivými vrstvami  $l$ :

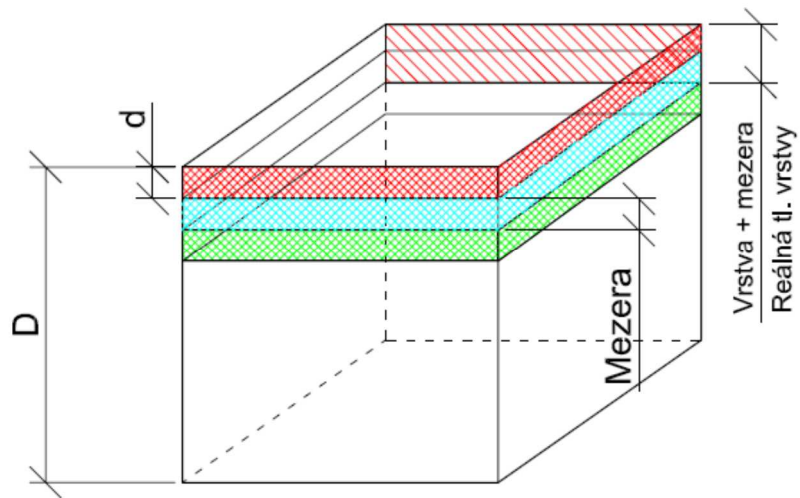
$$n(d + l) = D. \quad (10)$$

Z rovnic (8), (9) a (10) byly snadno získány vzorce pro celkový počet vrstev v textilii  $n$ , plochu jedné vrstvy  $S_1$  a tloušťku mezery  $l$ :

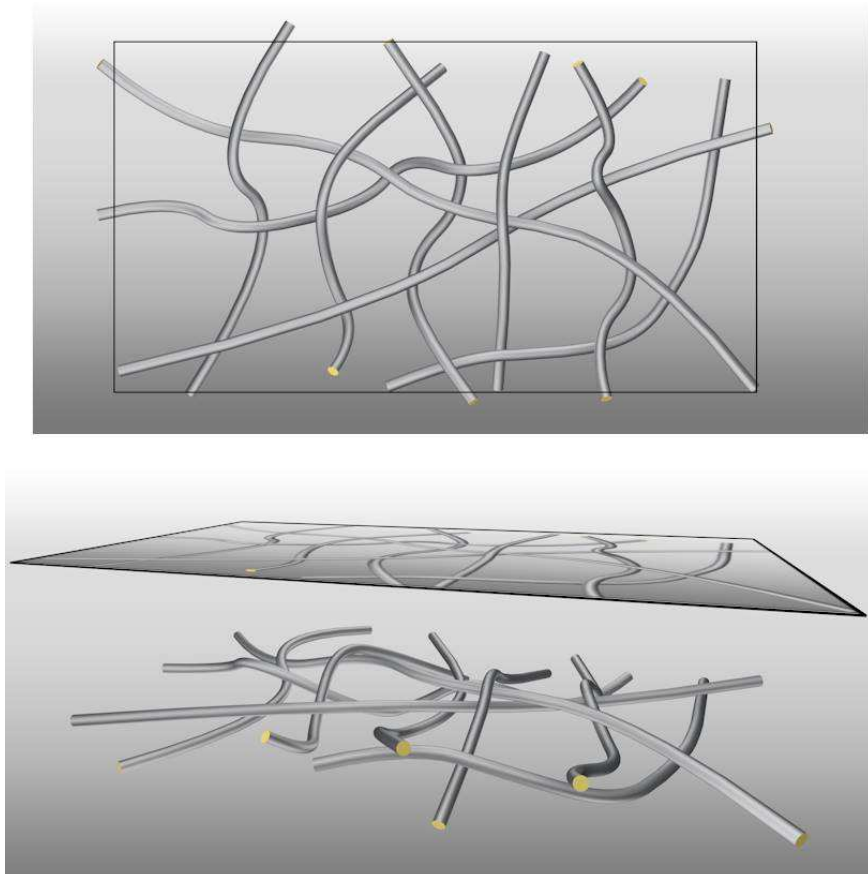
$$n = \sqrt{\frac{GD}{d^2\rho}}, \quad S_1 = \sqrt{\frac{G}{\rho D}}, \quad l = d \left( \sqrt{\frac{\rho D}{G}} - 1 \right). \quad (11)$$

Na pravé straně rovnice (11) se objevuje několik parametrů, které se snadno experimentálně určí.





**Obr. 45** Schematická reprezentace vícevrstvého modelu. Plošná vrstva  $d$  je oddělena od ostatních mezerou o šířce  $l$ .



**Obr. 46** Grafické zobrazení jedné plošné vrstvy vícevrstvého modelu, kde je patrné zakřivení vláken v hloubce způsobující větší tloušťku jedné vrstvy než je samotný průměr vlákna. Kompenzace tohoto efektu je zobrazena na **Obr. 45** kde je z tohoto důvodu zvolena mezera o tloušťce  $l$ .

## Výsledky

Aby bylo možné používat rovnice (11), bylo třeba na vzorcích změřit hustotu  $G$ , průměr nanovláken  $d$  a celkovou tloušťku textilie  $D$ . Plošná hmotnost (gramáž) byla stanovena na základě zvažení zvoleného vzorku a změření jeho plochy. Plocha byla měřena pomocí grafického editoru, ve kterém byl měřen sken textilie. Celková tloušťka a velikost průměru vláken byla získána z dat naměřených skenovacím mikroskopem. Výsledky měření jsou shrnuty v **Tab. 12**. Výsledky, kterých bylo dosaženo na základě použití tabulkových hodnot hustoty polymeru a výpočtu pomocí rovnice (6), jsou zaznamenány v **Tab. 13**.

**Tab. 12** Experimentálně získané parametry nanovláknité textilie

Vzorek (polymer a rychlost tažení)	Průměr vlákna $d$ , $\mu\text{m}$	Tloušťka textilie $D$ , $\mu\text{m}$	Gramáž $G$ , $\text{gm}^{-2}$
PVDF 10	0,21	137	32,35
PVDF 50	0,3	84	7,45
PUR 10	0,44	47,4	12,38
PUR 50	0,32	8,1	0,97
PAN 10	1,24	420	19,6
PAN 50	1,13	150	5,65
PVB 10	0,68	230	6,5

**Tab. 13** Výpočet strukturních parametrů nanovláknité textilie

Vzorek (polymer a rychlost tažení)	Počet vrstev, $n$	Porozita každé vrstvy, $S_1$	Tloušťka mezery, $l$ [ $\mu\text{m}$ ]
PVDF 10	68	1,241	4,916
PVDF 50	24	1,133	5,124
PUR 10	50	0,690	3,932
PUR 50	49	0,442	0,528
PAN 10	8	0,325	0,726
PAN 50	250	0,197	0,345
PVB 10	69	0,325	0,897

## Závěr

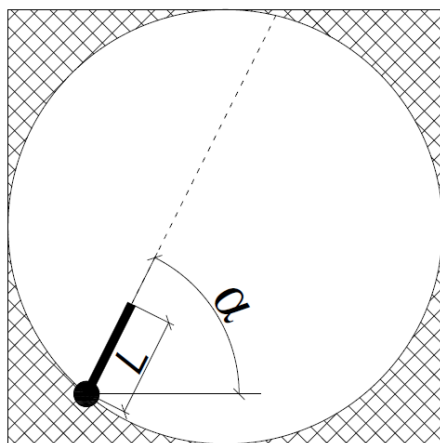
Podářilo se navrhnout metodu, díky které je možné eliminovat počáteční nejistoty při určování strukturních parametrů vícevrstvého modelu nanovláknité textilie. Použitím poměrně lehce měřitelných veličin, jako jsou celková tloušťka textilie, průměr vláken a plošné hmotnosti materiálu, se podařilo vypočítat velmi důležité parametry, kterými jsou porozita každé vrstvy a tloušťka mezer mezi jednotlivými vrstvami. Porozita je hlavním parametrem pro určení morfologie každé vrstvy při pozorování textilie s využitím SEM. Obecně lze říci, že je velmi obtížné určit, která vlákna na SEM fotografiích lze zahrnout do první vrstvy a která ne, viz **Obr. 44**. Nicméně pokud je možné určit porozitu jedné vrstvy, lze vybrat nějakou kombinaci vláken, jejichž plocha nepřesáhne vypočtenou hodnotu z rovnice (11). Díky této rovnici (11) lze optimálně nalézt strukturní parametry, které by se nejvíce podobaly reálnému vícevrstvému modelu nanovláknité textilie.

Tyto výsledky byly prezentovány na mezinárodní konferenci NANOCON 2015 pod originálním názvem "Initial study of nanofiber textiles and the creation of its model".

### 3.8 Modelování digitálního 3D modelu nanovláknité textilie

V předchozích experimentech bylo vyrobeno mnoho vzorků nanovláknitých textilií. Tyto textilie byly podrobeny řadě experimentů, ve kterých byl kladen důraz na přesné určení jejich struktury. Díky těmto experimentům na reálných textiliích, bylo zjištěno mnoho důležitých strukturních informací finálního tvaru membrány. Na základě získaných znalostí bylo přistoupeno k tvorbě digitálního 3D modelu nanovláknité membrány. Byl zvolen programovací jazyk C++ a vývojové prostředí Visual Studio.

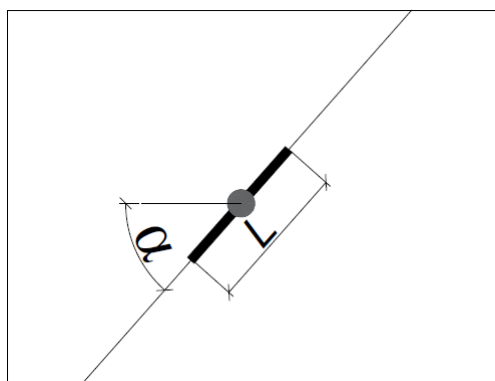
3D-model struktury nanotextilie se vytvoří tak, že se vygeneruje scéna o určitém tvaru, a následovně se k ní přidávají vlákna. Analýza fotografií ukázala, že struktura textilie je izotropní vzhledem k rotacím v rovině podložky, proto původně jsme zvolili scénu ve tvaru kružnice viz **Obr. 47**. Vlákna se generovala takovým způsobem, že byl náhodně zvolen nějaký bod na obvodu a náhodný úhel, pod kterým vlákno protíná kružnici.



**Obr. 47** Vytvoření nového vlákna v případě scény ve tvaru kružnice.

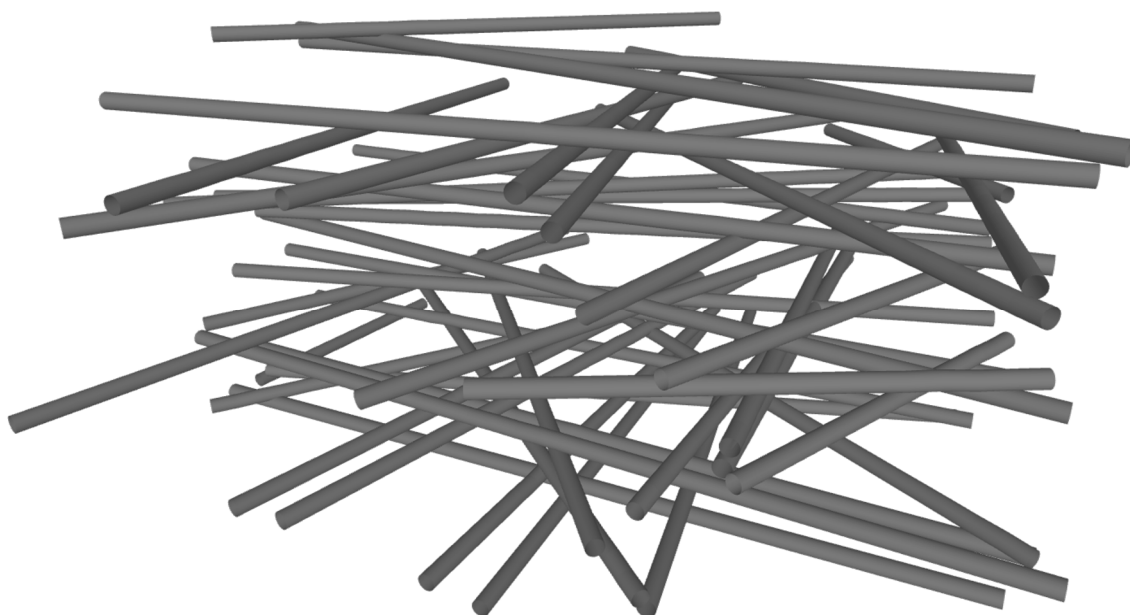
Tato původní varianta programu generovala docela věrohodné 2D-struktury textilie, ale ukázala se jako obtížně modifikovatelná pro 3D-struktury. Hlavní problém vytvoření 3D-struktury nanotextilie spočívá v tom, že je potřeba nějakým způsobem zajistit, aby vlákna se vzájemně neprotínala. Představme si,

že už máme vytvořenou jistou strukturu a chceme k ní přidat další vlákno. Uděláme to tak, že vygenerujeme nové vlákno nad existující textilií, a pak ho posouváme dolů, až se dotkne buď nějakého vlákna anebo podložky. Otázka zní, jak efektivně zkontrolovat, jestli dvě vlákna se dotýkají nebo ne. Kdyby vlákna měla nějaký jednoduchý geometrický tvar, tuto otázku by šlo snadno zodpovědět. Reálná vlákna ovšem mohou se různě ohýbat a dokonce nemají stálý průměr. Po jistých úvahách bylo rozhodnuto, že tento problém vyřešíme pomocí pixelizace. Scéna se rozdělí na malé čtverečky – pixely – a každý pixel zachová informaci o výšce struktury nad podložkou v daném bodě. Nové vlákno se také rozdělí na pixely. Pak stačí zkontrolovat, jestli nějaký pixel vlákna se nenachází pod pixelem struktury. Pro pixelizaci se ale nejlépe hodí scéna obdélníkového tvaru, protože v případě scény kruhového tvaru se provádí zbytečná pixelizace “rohu“, zašrafovaných viz **Obr. 47**. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto změnit tvar scény na obdélník. V tomto případě se nové vlákno generuje tak, že se zvolí náhodný bod uvnitř obdélníku a náhodný směr vlákna v tomto bodě viz **Obr. 48**.

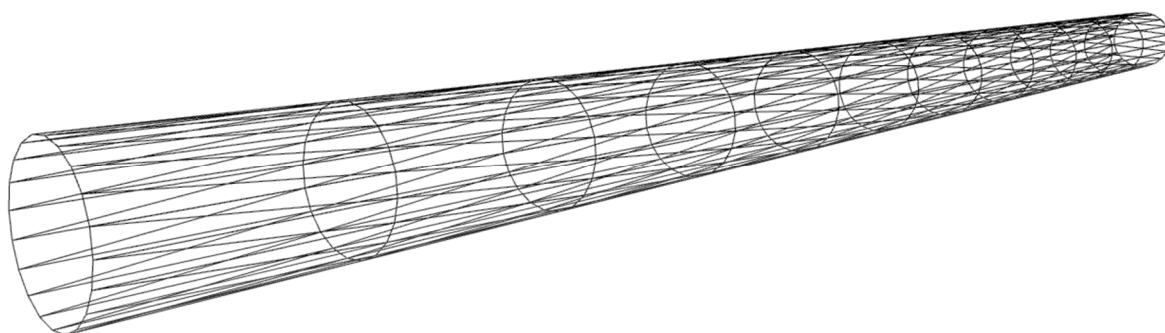


**Obr. 48** Vytvoření nového vlákna v případě scény ve tvaru obdélníku.

Pro účely testování algoritmu detekce kolizí byly vytvořeny struktury, skládající se z vláken tvaru válce viz **Obr. 49**. Analýza těchto struktur ukázala, že algoritmus funguje správně, ale zároveň poukázala na další problém. Výška struktury se zvětšovala velmi rychle. V podstatě většina “vrstev“ se skládala jenom z jednoho vlákna. To znamenalo, že pro vytvoření realistické struktury nanotextilie je nutné počítat s tím, že vlákna se mohou elasticky ohýbat.



**Obr. 49** *Textilie, vytvořená z neohebných vláken válcovitého tvaru.*



**Obr. 50** *Drátěný model vlákna.*

V programu vlákno je představeno posloupností uzlů, které se od sebe nacházejí v určité vzdálenosti, udávané proměnnou `Params::segment_length` viz **Obr. 50**. Každý uzel kromě vlastních souřadnic má přidruženou informaci o vlastnostech vlákna v tomto bodě: směr osy vlákna, poloměr vlákna, a některé další parametry. Abychom vzali v úvahu elastické vlastnosti vlákna, vytvořili jsme model,

kde všechny uzly vlákna byly propojeny pružinkami o určité tuhosti, jak je znázorněno viz **Obr. 51** .

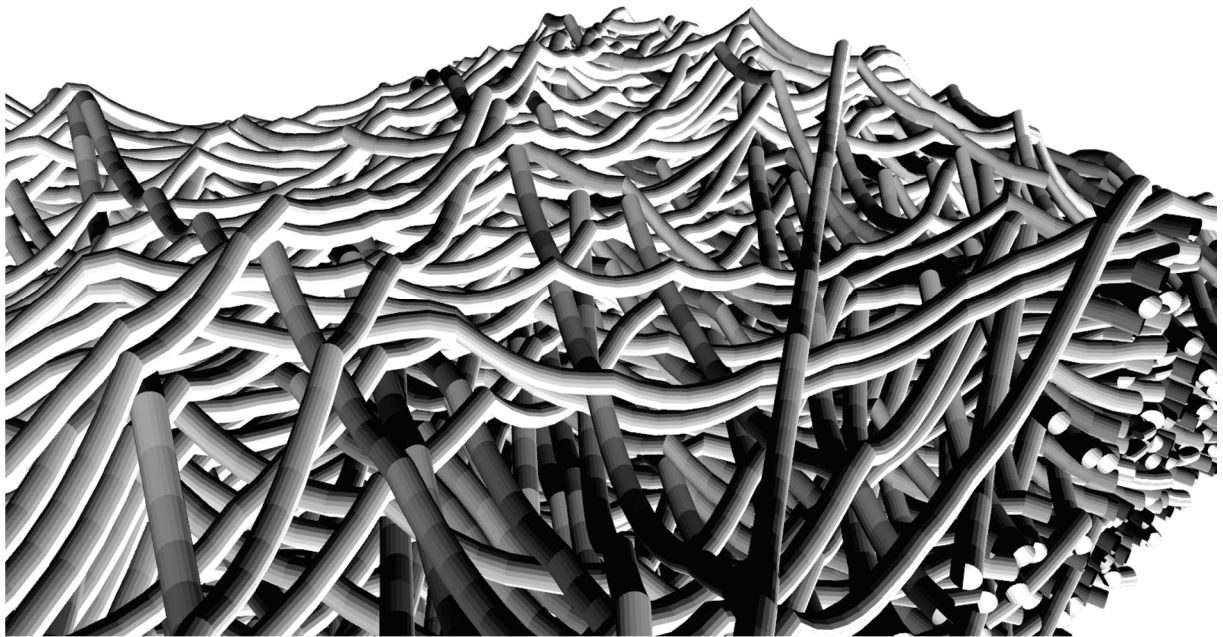


***Obr. 51** Model vlákna s využitím pružinek.*

Testování tohoto modelu ale ukázalo, že v místě průsečíku vláken vznikají nerealistické ostré “zuby” viz **Obr. 52** a **Obr. 53**.



***Obr. 52** Ostré “zuby”, vznikající v místech průsečíku vláken.*



*Obr. 53 Nerealistická struktura textilie při použití elastického modelu vlákna na základě pružinek.*

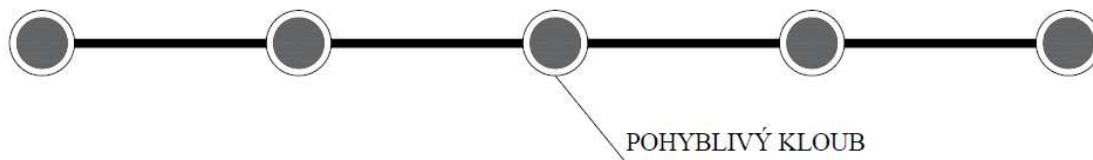
Je zřejmé, že abychom získali přirozenou strukturu textilie, je potřeba, aby v místě průsečíku směr osy vlákna se měnil hladce viz **Obr. 54**.



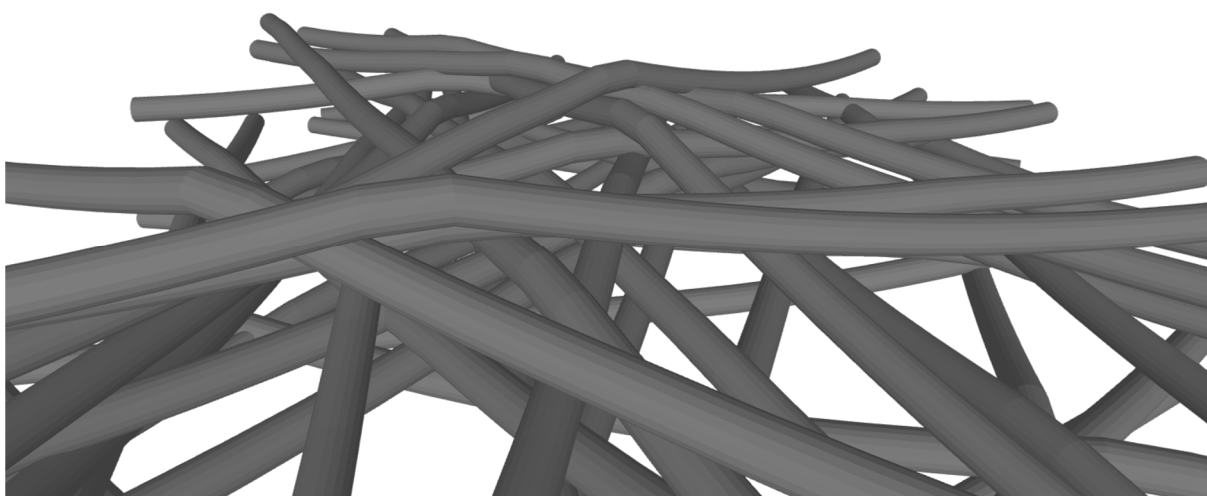
*Obr. 54 Směr osy vlákna musí se měnit hladce.*

Abychom dosáhli požadované hladkosti vláken, nahradili jsme pružinky neohebnými tyčemi a každý uzel zaměnili pohyblivým kloubem viz **Obr. 55**. Každý kloub má jistou elasticitu a snaží se zachovat stejný směr obou připojených k němu tyčí. Odpovídající modifikace algoritmu poskytuje uspokojivé výsledky, viz **Obr. 56**.





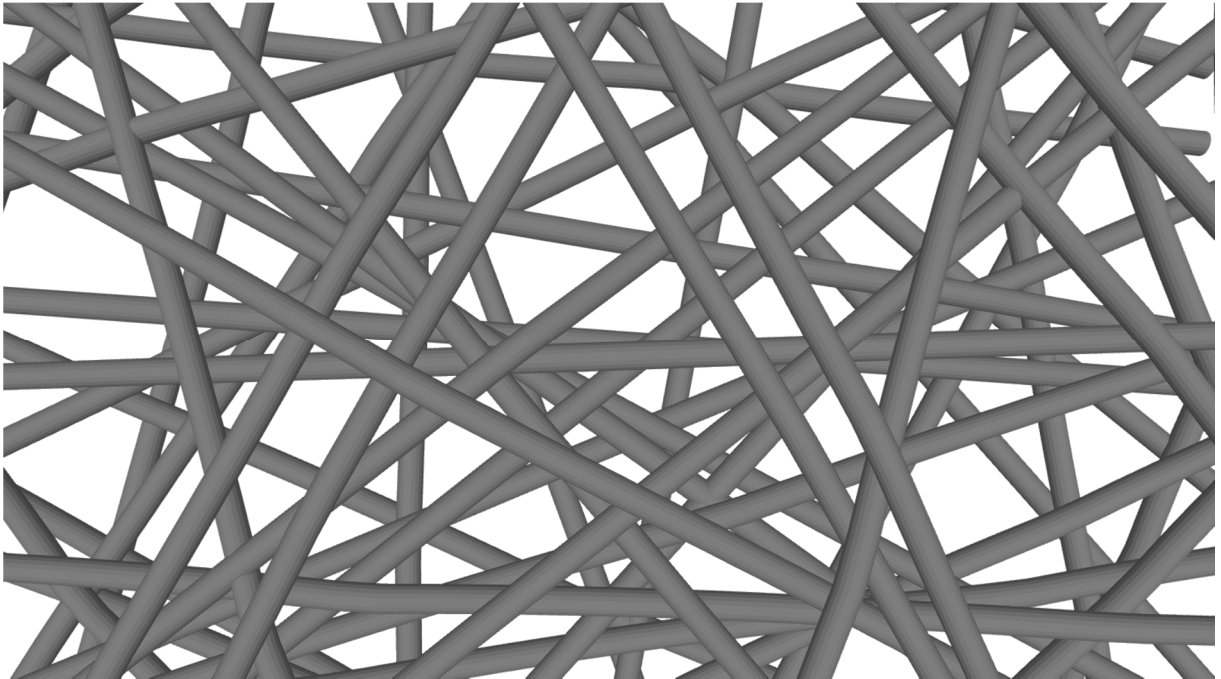
**Obr. 55** Model vlákna s použitím elastických kloubů.



**Obr. 56** Hladce se ohýbající vlákna, vytvořená pomocí modelu s elastickými klouby.

Do tohoto okamžiku jsme pracovali s vlákny, které měla na začátku válcovitý tvar. Taková vlákna mají stálý průměr a při zabudování do struktury textilie se ohýbají jenom ve směru osy Z (kolmo na rovinu podložky). Z toho vyplývá, že při pohledu shora struktura vypadá jako na **Obr. 57**. Aby se to více podobalo realitě, je potřeba vzít v úvahu následující skutečnosti:

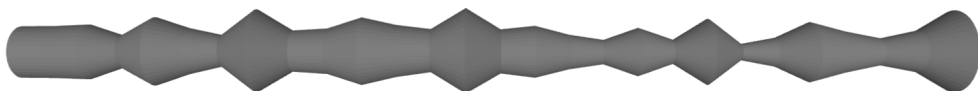
- Různá vlákna mají různý průměrný poloměr.
- Poloměr každého vlákna může se mírně měnit v průběhu jeho délky.
- Vlákna obecně jsou zakřivená nejenom ve směru osy Z, ale i v rovině XY (rovina podložky).



**Obr. 57** Tatáž struktura jako na obrázku 10 při pohledu shora.

Vytvoření vláken s odlišným průměrným poloměrem nepředstavuje velký problém. Stačí vzít příslušnou rozdělovací funkci (např. Gaussovu funkci) a volit poloměr každého nového vlákna v souladu s touto funkcí.

Podstatně složitější je vytvořit vlákno, jehož poloměr by se plynule měnil podél jeho délky. Pokud jednoduše vygenerujeme náhodný poloměr pro každý nový uzel, pak dostaneme velmi špatný výsledek, podobný uvedenému na **Obr. 58**. Tento jednoduchý algoritmus má také tu vlastnost, že poskytuje tím horší výsledky, čím je vzdálenost mezi uzly kratší, protože k náhodným změnám poloměru dochází častěji.



**Obr. 58** Vlákno, kde každý uzel má náhodný poloměr.

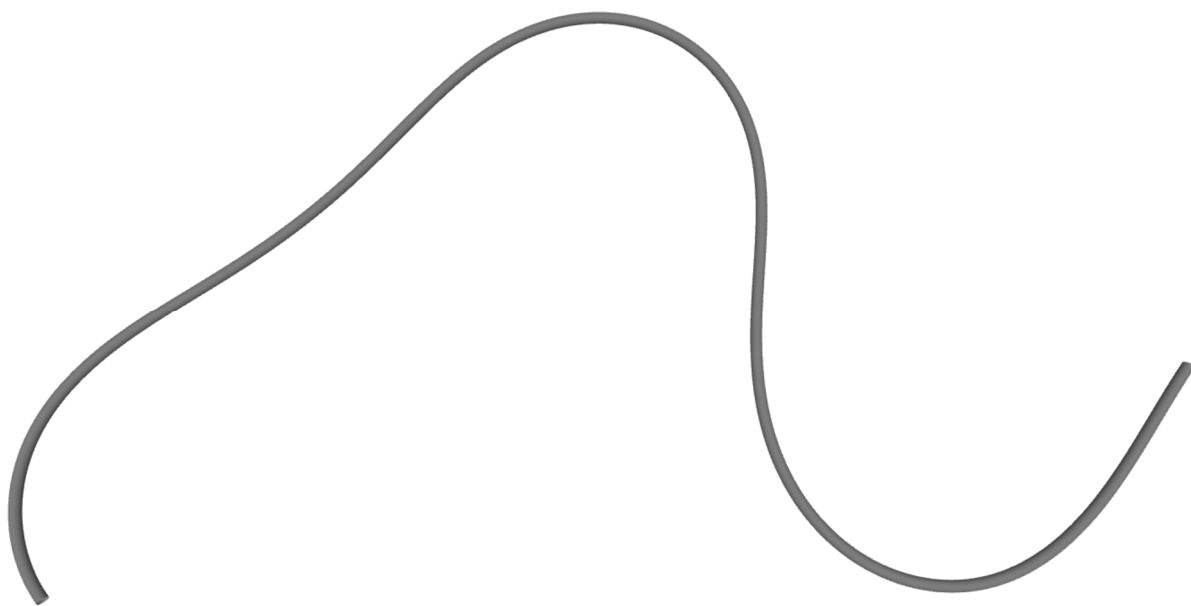
Takže bylo potřeba vymyslet algoritmus, který by poskytoval hladký výsledný tvar vlákna, něco jako sinusovka, ale s proměnnou amplitudou a periodou.

Uvažujme poloměr vlákna  $r$  jako funkci vzdálenosti  $x$ , měřené podél osy vlákna. Tato funkce smí nabývat hodnoty jenom z určitého pásma od  $r_{min}$  do  $r_{max}$ . Aby výsledná funkce byla dostatečně hladká, požadujeme, aby její první derivace  $\frac{dr}{dx}$  byla spojitou funkcí. Pomocí generátoru náhodných čísel měníme druhou derivaci  $\frac{d^2r}{dx^2}$ . Zároveň máme jistá omezení na rychlost změny poloměru. Chceme, aby k významným změnám poloměru docházelo na vzdálenostech, srovnatelných se zadanou charakteristickou délkou  $L$ . Toto znamená, že charakteristická velikost absolutní hodnoty první derivace je  $\frac{r_{max}-r_{min}}{L}$  a charakteristická velikost absolutní hodnoty druhé derivace je  $\frac{2(r_{max}-r_{min})}{L^2}$ . Pokud splníme tyto podmínky, dostaneme dostatečně hladké změny poloměru viz **Obr. 59**. Také je důležité, že výsledek práce algoritmu nezávisí na zvolené vzdálenosti mezi uzly, ale jenom na parametrech  $r_{max}$ ,  $r_{min}$  a  $L$ . Tím pádem lze kontrolovat tvar vlákna bez detailních znalostí o tom, jak vlákno je interně reprezentováno v programu.



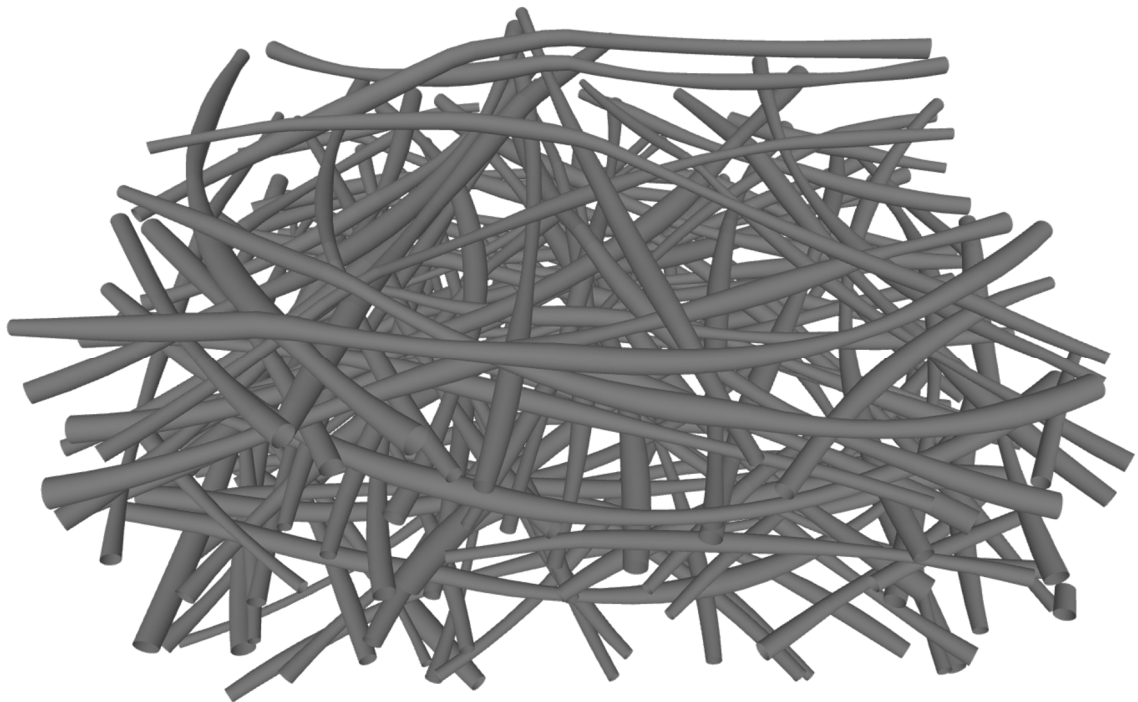
**Obr. 59** Náhodné, ale zároveň dostatečně hladké změny poloměru vlákna.

Zakřivení vlákna v rovině podložky se kontroluje podobným způsobem jako poloměr, jenom v tomto případě generujeme hladkou funkci, kterou považujeme za křivost vlákna viz **Obr. 60**.

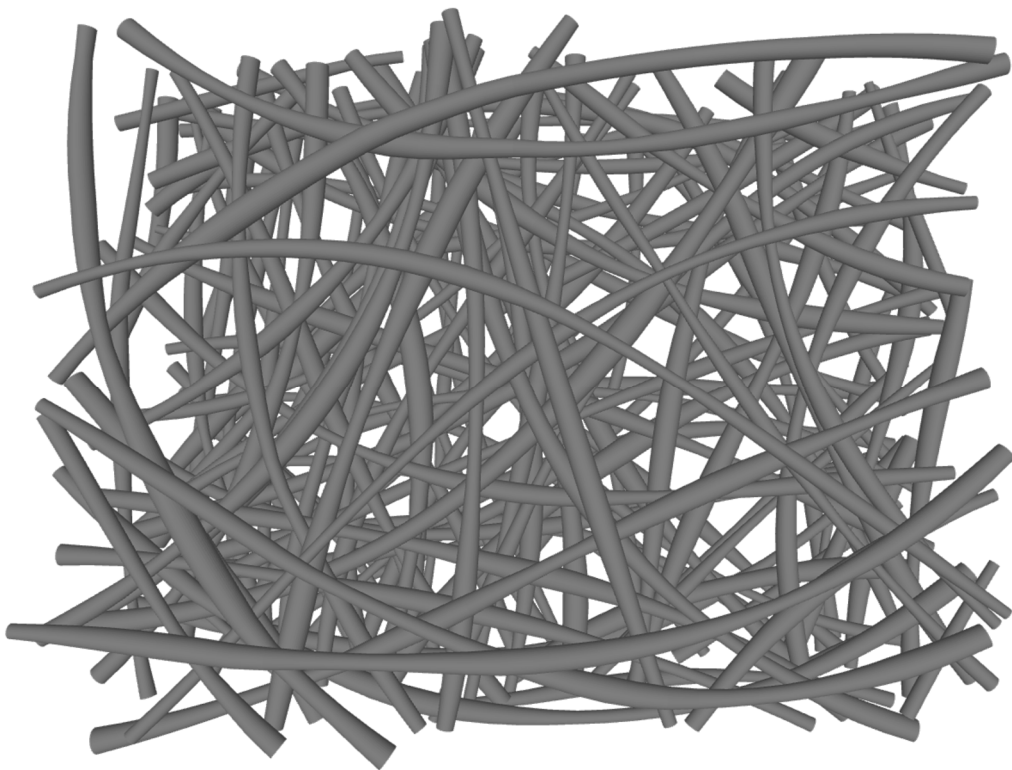


**Obr. 60** Vlákno stálého průměru, ale proměnné křivosti v rovině podložky.

Pokud zapneme v algoritmu generace vláken všechny výše zmíněné možnosti (různá vlákna mají odlišný poloměr, poloměr a křivost každého vlákna může se měnit podél jeho délky), pak dostáváme struktury dosti podobné těm, které vidíme pod elektronovým mikroskopem viz **Obr. 61** a **Obr. 62**. Zdrojový kód programu a soubor se vstupními daty, používané při vytvoření **Obr. 61** a **Obr. 62**, jsou uvedeny v apendixu 1 a 2.



*Obr. 61 Konečný výsledek práce programu.*



*Obr. 62 Tatáž struktura jako na obrázku Obr. 61, pohled shora.*

## Závěr

Cíle této disertační práce jsou zformulovány na str. 12. Všechny cíle byly úspěšně splněny a níže je uveden souhrn dosažených výsledků.

- Studium vlivu stabilizačních metod PVA na výslednou strukturu nanovláknité membrány.

Byla provedena analýza struktury PVA textilií stabilizovaných třemi různými způsoby. Bylo zjištěno, že stabilizace pomocí metanolu sice vytvoří nerozpustnou látku, ale poruší mikroskopickou strukturu textilie, čímž ji učiní nepoužitelnou pro stavebnictví. Stabilizace pomocí glutaraldehydu zachovává vláknitou strukturu, ale vede k nabobtnání vláken, a tím ke snížení porozity. Jako nejvhodnější pro stavební účely se ukázala termální stabilizace.

- Základní charakteristika vlastností nanovláknité textilie v kontaktu s vodou.

Byla provedena měření kontaktního úhlu kapek vody na povrchu textilií vyrobených z různých materiálů. Dále byla charakterizována propustnost nanotextilií pomocí tří odlišných metod: byl testován průnik vody skrz materiál při zatížení vodním sloupcem a provedeno měření ekvivalentní difuzní tloušťky jednak trubicovou metodou, a jednak metodou suché a vlhké misky.

Bylo zjištěno, že vodou nerozpustné nanovláknité textilie mají odlišné chování ve vztahu ke kapalně vodě. Ukázalo se, že znalost smáčivosti povrchu textilie umožňuje usuzovat na její odolnost vůči průniku kapalně vody. Textilie s vyšší gramáží vykazují lepší vlastnosti a jsou více homogenní než textilie s nižší gramáží.

Měření efektivní difuzní tloušťky ukázalo poměrně velké rozdíly mezi výsledky dvou použitých metod. Metoda suché a vlhké misky je sice vhodná pro zkoušení více vzorků najednou, ale výsledky měření vykazují větší rozptyl hodnot v důsledku nejistoty určení parametrů suchého a vlhkého

prostředí. Na druhou stranu trubicová metoda poskytuje konzistentní výsledky, i když vyžaduje jisté modifikace pro zlepšení přesnosti měření.

- Zmapování povrchové struktury nanovláknitých membrán u více druhů polymerů.

Povrchová struktura nanotextilií byla analyzována pomocí SEM snímku. Plošná hmotnost, rozdělovací funkce vláken podle průměru, obsah a obvod pórů byly určeny pro textilie vyrobené z 5 druhů polymerů za různých parametrů technologického procesu.

- Stanovení vlivu výrobních parametrů na strukturu textilie.

Bylo vyrobeno několik desítek druhů textilií, které se lišily nastavením technologických parametrů procesu (viskozita polymerního roztoku, elektrické napětí aj.) Pro každou z těchto textilií byla pozorována její struktura na elektronovém mikroskopu. Bylo zjištěno, že na rozdíl od jiných zvláknovacích metod technologie Nanospider poskytuje stabilní výsledky prakticky v celém rozsahu svých pracovních parametrů. Např., textilie, vyrobené při nízkých hodnotách elektrického napětí, měly strukturu, která se velice podobala textiliím, vyrobeným při vysokém napětí. Na druhou stranu, odpovídající variace elektrického pole byly relativně malé a činily asi jenom 30 % (při vyšším napětí docházelo k výbojům, kdyžto při nižším napětí zvláknovací proces vůbec neprobíhal). To může svědčit o tom, že sice technologie Nanospider má o něco užší spektrum hodnot parametrů, umožňujících výrobu nanovláken, ale v rámci tohoto spektra kvalita výsledné textilie je zase dosti homogenní.

Byl zjištěn vliv parametrů technologického procesu na strukturní konstanty materiálu: zvyšující se elektrické pole produkuje více vláken, ale jejich poloměr klesá a zakřivení roste apod.

Do budoucna je potřeba vyřešit také obrácenou úlohu, tj. určovat takové hodnoty parametrů výrobního procesu, které povedou k vytvoření textilie s předem zvolenými strukturními parametry.

- Vytvoření teoretického modelu vyrobené textilie.

Pro popis vnitřní struktury byl použit nejrozšířenější v současnosti tzv. vrstevnatý model nanotextilie. V rámci tohoto modelu textilie se skládá z jednotlivých dvourozměrných vrstev, oddělených od sebe mezerami o jisté velikosti. Naším cílem bylo vypracování metodiky určení parametrů tohoto vrstevnatého modelu: porozity každé vrstvy, topologie vrstvy, vzdálenosti mezi sousedními vrstvami a jejich celkového počtu. Ke splnění toho cíle byla provedena analýza příčných řezů textilií.

Byly vyzkoušeny různé metodiky vytvoření příčného řezu od jednoduchého řezu nůžkami po pokusy o zlomení textilie v kapalném dusíku. Nejlepších výsledků ale bylo dosaženo při používání žiletky. Na základě analýzy REM snímků povrchu a řezu byla formulována hypotéza o izotropii struktury textilie a vytvořen teoretický model umožňující určit všechny důležité parametry vrstevnatého modelu.
- Vytvoření digitálního 3D modelu nanovláknité textilie.

Vstupními parametry programu jsou průměr vláken, poloměr zakřivení vláken a další parametry textilie zjištěné v experimentu.

Byl vytvořen program v jazyce C++, který na základě známých hodnot strukturních parametrů textilie dokáže vygenerovat soubor ve formátu Stereolithography (STL), obsahující 3D model příslušné struktury. Tento soubor může hrát roli vstupního souboru s geometrickými daty pro modelovací software fyzikálních interakcí (Comsol Multiphysics apod.) Samotné modelování fyzikálních interakcí na základě takového modelu přesahuje rámec této disertační práce. Pokud ale tento problém bude vyřešen, to otevře cestu k novému postupu při navrhování materiálu pro použití ve stavebnictví. Budeme-li potřebovat nanotextilii o jistých fyzikálních vlastnostech, program bude moci vyzkoušet různé možné struktury, pokud nenarazí na strukturu, disponující žádanými vlastnostmi. Pak bude stačit podívat se do tabulky, abychom zjistili, jaké nastavení



výrobního procesu zabezpečí vytvoření materiálu s těmito strukturními konstantami.

## Seznam obrázků

<b>Obr. 1</b> Tažení kapek pomocí mikropipety .....	13
<b>Obr. 2</b> Výroba nanovláken pomocí šablonové syntézy .....	14
<b>Obr. 3</b> Obecné schéma fázové separace pro získání nanovláknité struktury ....	15
<b>Obr. 4</b> Příklad samo-organizování k získání nanovláken [10] .....	16
<b>Obr. 5</b> Vyvíjející se zájem vědců o nanovláknité textilie[17].....	17
<b>Obr. 6</b> Schematicky znázorněna tvorba Taylorova kužele. A) Povrchové napětí na plášti roztoku, B) Tahové viskózní síly působící na jádro deformující plášť roztoku, C) Plášť a jádro tvoří Taylorův kužel, D) Reálná fotografie Taylorova kužele [20] .....	19
<b>Obr. 7</b> Princip tryskového elektrostatického zvlákňování [20] .....	19
<b>Obr. 8</b> a) Výsledná nanovláknitá textilie vytvořená pomocí vícenásobného počtu trysek b) Rotační válcový kolektor [23]. .....	20
<b>Obr. 9</b> Porovnání původní metody s metodou Nanospider [1] a) Klasická metoda elektrosvlákňování, b) metoda Nanospider .....	21
<b>Obr. 10</b> Zachycení procesu na produkční lince u zařízení NS 4S1000U. Z obrázku je patrné zvlákňování ze 4 strun v jeden okamžik (Elmarco).....	22
<b>Obr. 11</b> Dělení polymerů z hlediska jejich chování za běžné teploty .....	25
<b>Obr. 12</b> Evropská spotřeba plastů v roce 2011 a) podle jejich typu, b) podle průmyslového odvětví.(PEMRG) .....	26
<b>Obr. 13</b> Grafické zobrazení využitelnosti nanovláknité textilie .....	28
<b>Obr. 14</b> Filtrační účinnost se snižujícím se průměrem vláken [17].....	29
<b>Obr. 15</b> Zákon viskozity dle Newtona [29].....	31
<b>Obr. 16</b> Schematické znázornění rychlosti okolo makro vlákna v porovnání s nanovláknem [29]. .....	31
<b>Obr. 17</b> Ukázka využití nanovláken ve formě přímého nástřiku na poraněné místo [17]. .....	33
<b>Obr. 18</b> Schematický pohled na entalpický rekuperační výměník a) pracovní schéma, b) jednoduché čištění přístroje.....	36

<b>Obr. 19</b> Zkušební vzorek historické omítky potažené nanotextilí, a) makroskopické foto vzorku, b) fotografie ze SEM nanovláknité struktury textilie přilepené na omítce [3].....	38
<b>Obr. 20</b> Obalování infikovaných dřevěných vzorků do nanovláknité textilie s různými biocidními přísadami .....	39
<b>Obr. 21</b> Vytvoření 2D vrstvy z REM snímku nanovláknité textilie [42].....	41
<b>Obr. 22</b> Fiktivní 3D struktura nanovláknité textilie .....	42
<b>Obr. 23</b> Testování filtrační schopnosti nanovláknité textilie pomocí digitálního 3D modelu [43].....	42
<b>Obr. 24</b> Znárodnění silové rovnováhy v lokálním souřadnicovém systému ve styku částice a vlákna [42].....	44
<b>Obr. 25</b> Zobrazení pohybu částice okolo vlákna a) zachycení částice na vlákně b) částice sklouzává okolo vlákna [42] .....	45
<b>Obr. 26</b> REM snímky a) PVA nestabilizovaný vzorek, b) PVA stabilizace teplotou 140 °C po dobu 10 min., c) PVA stabilizace ponořením do metanolu po dobu 10 min. d) PVA stabilizace ponořením do roztoku glutaraldehydu po dobu 5 hod. .	53
<b>Obr. 27</b> Schematické znárodnění reakce PVA s glutaraldehydem způsobené zasíťováním [50].....	54
<b>Obr. 28</b> Zachycení ustálené kapky na nanovláknité textilii. a) vzorek PVDF, b) vzorek PUR .....	56
<b>Obr. 29</b> a) Schématické znárodnění měřicího přístroje, b) reálná měřicí aparatura .....	58
<b>Obr. 30</b> Metoda suché misky dle ČSN ISO 12572 .....	62
<b>Obr. 31</b> Trubicová metoda .....	63
<b>Obr. 32</b> Srovnání fotografie z REM, a) nepokovený vzorek, b) vzorek pokoven zlatem.....	67
<b>Obr. 33</b> Analýza fotografií nanotextilie z polymerního roztoku PVA pomocí programu Atlas .....	68
<b>Obr. 34</b> a) příčný řez vytvořený nůžkami b) příčný řez vytvořený trhem .....	69
<b>Obr. 35</b> Řez vytvořený žiletkou .....	69
<b>Obr. 36</b> Struktura PVDF textilie, a) povrch, b) příčný řez. ....	70

<b>Obr. 37</b> Porovnání struktur nanovláknitých membrán při změně zvlákňovacího napětí. a) vzorek c1, b) vzorek c9. ....	73
<b>Obr. 38</b> Porovnání struktur nanovláknitých membrán při změně vzdálenosti zvlákňovacích elektrod. a) vzorek A, b) vzorek D.....	74
<b>Obr. 39</b> Porovnání struktur nanovláknitých membrán při změně hmotnostních koncentrací PVA v roztoku, a) vzorek II, b) vzorek III.....	75
<b>Obr. 40</b> Porovnání struktur nanovláknitých membrán s postupnou změnou elektrického pole. a) vzorek $E_{min}$ , b) vzorek $E_{avg}$ c) vzorek $E_{max}$ .....	77
<b>Obr. 41</b> Vyčlenění horní vrstvy v gravimetrické metodě, a) REM snímek povrchu nanotextilie, b) horní vrstva vláken. ....	79
<b>Obr. 42</b> Měření tloušťky nanovláknité textilie z pohledu na její hranu v REM. ...	80
<b>Obr. 43</b> a) SEM fotografie struktury povrchu textilie (polymer – PUR, rychlost tažení 10 mm/min). b) Znázornění nejistoty při určování první vrstvy textilie. ...	82
<b>Obr. 44</b> SEM fotografie různého přiblížení příčného řezu vytvořeného žiletkou (polymer – PUR, rychlost tažení 10 mm/min).....	83
<b>Obr. 45</b> Schematická reprezentace vícevrstvého modelu. Plošná vrstva $d$ je oddělena od ostatních mezerou o šířce $l$ . ....	85
<b>Obr. 46</b> Grafické zobrazení jedné plošné vrstvy vícevrstvého modelu, kde je patrné zakřivení vláken v hloubce způsobující větší tloušťku jedné vrstvy než je samotný průměr vlákna. Kompenzace tohoto efektu je zobrazena na <b>Obr. 45</b> kde je z tohoto důvodu zvolena mezera o tloušťce $l$ . ....	85
<b>Obr. 47</b> Vytvoření nového vlákna v případě scény ve tvaru kružnice.....	88
<b>Obr. 48</b> Vytvoření nového vlákna v případě scény ve tvaru obdélníku. ....	89
<b>Obr. 49</b> Textilie, vytvořená z neohebných vláken válcovitého tvaru.....	90
<b>Obr. 50</b> Drátěný model vlákna. ....	90
<b>Obr. 51</b> Model vlákna s využitím pružinek.....	91
<b>Obr. 52</b> Ostré “zuby”, vznikající v místech průsečíku vláken.....	91
<b>Obr. 53</b> Nerealistická struktura textilie při použití elastického modelu vlákna na základě pružinek. ....	92
<b>Obr. 54</b> Směr osy vlákna musí se měnit hladce.....	92
<b>Obr. 55</b> Model vlákna s použitím elastických kloubů.....	93

<b>Obr. 56</b> Hladce se ohýbající vlákna, vytvořená pomocí modelu s elastickými klouby.....	93
<b>Obr. 57</b> Tatáž struktura jako na obrázku 10 při pohledu shora. ....	94
<b>Obr. 58</b> Vlákno, kde každý uzel má náhodný poloměr.....	94
<b>Obr. 59</b> Náhodné, ale zároveň dostatečně hladké změny poloměru vlákna. ....	95
<b>Obr. 60</b> Vlákno stálého průměru, ale proměnné křivosti v rovině podložky.....	96
<b>Obr. 61</b> Konečný výsledek práce programu.....	97
<b>Obr. 62</b> Tatáž struktura jako na obrázku <b>Obr. 61</b> , pohled shora.....	97

### Seznam tabulek

<b>Tab. 1</b> Parametry ovlivňující strukturu textilie za použití Nanospideru .....	23
<b>Tab. 2</b> Výpis polymerů vhodných ke zvlákňování [17].....	27
<b>Tab. 3</b> Výrobní parametry při zvlákňování nanovláknitých membrán z TUL. ....	49
<b>Tab. 4</b> Plošné hmotnosti jednotlivých membrán.....	50
<b>Tab. 5</b> Základní parametry textilií použitých v experimentu.....	55
<b>Tab. 6</b> Hodnoty naměřených kontaktních úhlů.....	57
<b>Tab. 7</b> Záznam propustnosti nanovláknité textilie .....	59
<b>Tab. 8</b> Výrobní parametry nanovláknitých membrán prvního experimentu .....	72
<b>Tab. 9</b> Parametry nastavení přístroje v experimentu č. 2.....	76
<b>Tab. 10</b> Porovnání dvou metod stanovení počtu vrstev. ....	80
<b>Tab. 11</b> Technologické parametry při výrobě nanotextilií .....	82
<b>Tab. 12</b> Experimentálně získané parametry nanovláknité textilie.....	86
<b>Tab. 13</b> Výpočet strukturních parametrů nanovláknité textilie .....	87

### Seznam grafů

<b>Graf 1</b> Znázornění závislosti mezi měrným povrchem a velikostí poloměru vlákna kruhového průřezu při zachování stejné hmotnosti vzorku. Naměřené hodnoty jsou provedeny pro polymer o objemové hmotnosti $1,3 \cdot 10^6 \text{ gm} - 3$ . ....	30
<b>Graf 2</b> Lineární závislost gramáže na rychlosti tažení v .....	51
<b>Graf 3</b> Výsledky měření pomocí miskové metody .....	64
<b>Graf 4</b> Výsledky měření pomocí trubicové metody.....	64

## Seznam použité literatury

- [1] J. Hruža, „Nanovláknenné filtry a jejich použití v sanačních technologiích". TUL, Adhesiv Liberec.
- [2] K. Kroftová, „The Application of Nanomaterials in Restoring Historic Structures", *Adv. Mater. Res.*, roč. 923, s. 52–55, dub. 2014.
- [3] K. Kroftová a M. Šmidtová, „Stabilization, Conservation and Strengthening of Historic Plaster Using Nanofibres", *Adv. Mater. Res.*, roč. 923, s. 48–51, dub. 2014.
- [4] J. Souček a P. Tichá, „Modeling Interior Environment of Historical Building and Determination of Critical Places for Application of Nanotextiles Protection", *Adv. Mater. Res.*, roč. 1025–1026, s. 1141–1144, zář. 2014.
- [5] M. Havrlik a P. Ryparová, „Protection of Wooden Materials Against Biological attack by Using Nanotechnology", *Acta Polytech.*, roč. 55, č. 2, s. 101–108, 2015.
- [6] P. Ryparová, P. Tesárek, a R. Wasserbauer, „The Antibacterial Activity of Nanofiber Based on Poly-vinyl-alcohol (PVA) Doped by Metal", *Nanocon10*, s. 23.
- [7] T. Subbiah a kol., „Electrospinning of nanofibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, roč. 96, č. 2, s. 557–569, dub. 2005.
- [8] S. Ramakrishna, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific, 2005.
- [9] P. X. Ma a R. Zhang, „Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix", *J. Biomed. Mater. Res.*, roč. 46, č. 1, s. 60–72, čvc. 1999.
- [10] J. D. Hartgerink, E. Beniash, a S. I. Stupp, „Self-Assembly and Mineralization of Peptide-Amphiphile Nanofibers", *Science*, roč. 294, č. 5547, s. 1684–1688, lis. 2001.
- [11] A. Formhals, „Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent, 1975504", *vol*, roč. 1, s. 7, 1934.
- [12] F. Anton, *Artificial thread and method of producing same*. Google Patents, 1940.
- [13] G. Taylor, „Electrically Driven Jets", *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, roč. 313, č. 1515, s. 453–475, pro. 1969.
- [14] P. K. Baumgarten, „Electrostatic spinning of acrylic microfibers", *J. Colloid Interface Sci.*, roč. 36, č. 1, s. 71–79, kvě. 1971.
- [15] L. Larrondo a R. St. John Manley, „Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, roč. 19, č. 6, s. 909–920, čer. 1981.
- [16] L. Sodomka, „Jednoduché teoretické úvahy ke zvláknování nanovláken", *Nanocon 2009*.
- [17] Z.-M. Huang a kol., „A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, roč. 63, č. 15, s. 2223–2253, lis. 2003.
- [18] D. Shi, Ed., *NanoScience in Biomedicine*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.

- [19] A. Jaworek a A. T. Sobczyk, „Electrospraying route to nanotechnology: An overview”, *J. Electrostat.*, roč. 66, č. 3–4, s. 197–219, bře. 2008.
- [20] O. Jirsak a S. Petrik, „Recent advances in nanofibre technology: needleless electrospinning”, *Int. J. Nanotechnol.*, roč. 9, č. 8–9, s. 836–845, 2012.
- [21] J. M. Deitzel a kol., „Controlled deposition of electrospun poly (ethylene oxide) fibers”, *Polymer*, roč. 42, č. 19, s. 8163–8170, 2001.
- [22] A. Shukla a R. Tiwari, *Intelligent Medical Technologies and Biomedical Engineering: Tools and Applications*. IGI Global, 2001.
- [23] „Addressing the needs of nanofiber mass production”. [Online]. Dostupné z: <http://electrospintech.com/mpchallenge.html>. [Viděno: 11-pro-2016].
- [24] O. Jirsak, F. Yalcinkaya, a B. Yalcinkaya, „Dependent and Independent Parameters of Needleless Electrospinning”, *Electrospinning - Mater. Tech. Biomed. Appl.*, 2016.
- [25] Q. Wei, *Functional nanofibers and their applications*. Elsevier, 2012.
- [26] S. De Vrieze a kol., „The effect of temperature and humidity on electrospinning”, *J. Mater. Sci.*, roč. 44, č. 5, s. 1357–1362, 2009.
- [27] O. Jirsak, F. Yener, a R. Gemci, „Using a range of PVB spinning solution to acquire diverse morphology for electrospun nanofibres”, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, roč. 31, č. 4, s. 49–58, 2012.
- [28] O. Jirsak a kol., „Nanofibres and its applications”, *Asian Text. J.*, roč. 13, č. 8, s. 53–57, 2004.
- [29] J. Hřůza, „Zlepšování filtračních vlastností vlákněných materiálů”, *Lib. Fak. Text. Tech. Univ. V Lib.*, 2005.
- [30] “Brownian motion | physics,” *Encyclopædia Britannica*. [Online]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/Brownian-motion>. [Viděno: 04-Kvě-2018].
- [31] „Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Second Edition”, *CRC Press*, 28-kvě-2008. [Online]. Dostupné z: <https://www.crcpress.com/Encyclopedia-of-Biomaterials-and-Biomedical-Engineering-Second-Edition/Wnek-Bowlin/p/book/9781420078022>. [Viděno: 26-lis-2016].
- [32] R. Dorati a kol., „Design of 3D scaffolds for tissue engineering testing a tough polylactide-based graft copolymer”, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, roč. 34, s. 130–139, led. 2014.
- [33] „Silk Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine - 1st Edition”. [Online]. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/silk-biomaterials-for-tissue-engineering-and-regenerative-medicine/kundu/978-0-85709-699-9>. [Viděno: 10-pro-2016].
- [34] I. D. Norris a kol., „Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends”, *Synth. Met.*, roč. 114, č. 2, s. 109–114, srp. 2000.
- [35] M. Ye, P. Mohanty, a G. Ghosh, „Morphology and properties of poly vinyl alcohol (PVA) scaffolds: Impact of process variables”, *Mater. Sci. Eng. C*, roč. 42, s. 289–294, zář. 2014.
- [36] S. Cao a kol., „Stabilization of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibrous mats in aqueous solutions”, *Chin. J. Polym. Sci.*, roč. 28, č. 5, s. 781–788, zář. 2010.

- [37] A. Çay a kol., „Characterization and swelling performance of physically stabilized electrospun poly(vinyl alcohol)/chitosan nanofibres”, *Eur. Polym. J.*
- [38] W. E. Teo a S. Ramakrishna, „A review on electrospinning design and nanofibre assemblies”, *Nanotechnology*, roč. 17, č. 14, s. R89, 2006.
- [39] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, a N. C. Beck Tan, „The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles”, *Polymer*, roč. 42, č. 1, s. 261–272, led. 2001.
- [40] A. Frenot a I. S. Chronakis, „Polymer nanofibers assembled by electrospinning”, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, roč. 8, č. 1, s. 64–75, bře. 2003.
- [41] A. L. Andrady, *Science and technology of polymer nanofibers*. John Wiley & Sons, 2008.
- [42] W. Sambaer, M. Zatloukal, a D. Kimmer, „3D air filtration modeling for nanofiber based filters in the ultrafine particle size range”, *Chem. Eng. Sci.*, roč. 82, s. 299–311, zář. 2012.
- [43] W. Sambaer, M. Zatloukal, a D. Kimmer, „3D modeling of filtration process via polyurethane nanofiber based nonwoven filters prepared by electrospinning process”, *Chem. Eng. Sci.*, roč. 66, č. 4, s. 613–623, úno. 2011.
- [44] W. Sambaer, M. Zatloukal, a D. Kimmer, „Investigation of Filtration Efficiency of Nanofiber Based Filters in Ultrafine Particles Range during Cake Formation”, *Recent Adv. Fluid Mech. Heat Mass Transf. Biol.*, roč. 2010, č. 7.
- [45] W. Sambaer, M. Zatloukal, a D. Kimmer, „The use of novel digital image analysis technique and rheological tools to characterize nanofiber nonwovens”, *Polym. Test.*, roč. 29, č. 1, s. 82–94, úno. 2010.
- [46] A. Baji a kol., „Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties”, *Compos. Sci. Technol.*, roč. 70, č. 5, s. 703–718, kvě. 2010.
- [47] P. Tesárek a kol., „Mechanical Properties of Single and Double-Layered PVA Nanofibers”, *Key Eng. Mater.*, roč. 586, s. 261–264, 2014.
- [48] J. Altmann a S. Ripperger, „Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration”, *J. Membr. Sci.*, roč. 124, č. 1, s. 119–128, úno. 1997.
- [49] A. Sveshnikov a kol., „Preliminary Study of Polyvinyl Alcohol Nanotextile Produced by Electrospinning”, *Adv. Sci. Eng. Med.*, roč. 5, č. 6, s. 569–572, 2013.
- [50] E. F. dos Reis a kol., „Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption”, *Mater. Res.*, roč. 9, č. 2, s. 185–191, 2006.
- [51] Z. Pavlík a kol., „Zařízení pro experimentální nestacionární stanovení materiálových parametrů opisujících transport vodní páry v porézních stavebních materiálech”, 21744.
- [52] Z.-M. Huang a kol., „A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites”, *Compos. Sci. Technol.*, roč. 63, č. 15, s. 2223–2253, lis. 2003.



- [53] F. Yener a O. Jirsak, „Comparison Between the Needle and Roller Electrospinning of Polyvinylbutyral“, *J Nanomater.*, roč. 2012, s. 13:1–13:6, led. 2012.
- [54] Z. Li a C. Wang, „Effects of Working Parameters on Electrospinning“, in *One-Dimensional nanostructures*, Springer Berlin Heidelberg, 2013, s. 15–28.
- [55] X. Yuan a kol., „Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning“, *Polym. Int.*, roč. 53, č. 11, s. 1704–1710, lis. 2004.

# Apendix 1

Kód programu pro generaci 3D struktury nanotextilie v jazyce C++.

## main.cpp

```
#include <iostream>
#include "Debug.h"
#include "Params.h"
#include "Scene.h"
#include "Triangle.h"
#include "STL.h"
#include <string>
#include <stdlib.h>
#include <vector>

using namespace std;

string GetExecutablePath()
{
    char *fullpath;
    _get_pgmptr(&fullpath);
    string path(fullpath);
    size_t last_backslash = path.find_last_of("\\");
    if (last_backslash != string::npos) {
        return path.substr(0, last_backslash + 1);
    }
    return "";
}

int main()
{
    try {
        Params::LoadFromFile((GetExecutablePath() + "params.ini").c_str());
        Scene scene;

        for (unsigned int i = 0; ; ) {
            double z_max = scene.AddFiber();
            ++i;
            if (Params::scene_depth > 0) {
                if (z_max >= Params::scene_depth) {
                    break;
                }
            }
            else if (i >= Params::fibers_count) {
                break;
            }
        }
        vector<Triangle> triangles;
        scene.Triangulate(&triangles);
        STL output((GetExecutablePath() + Params::STL_filename).c_str(),
Params::STL_binary ? STL::BINARY : STL::ASCII);
        output.SaveTriangles(triangles);
    }
    catch (const exception &ex) {
        cerr << ex.what() << endl;
    }
    return 0;
}
```

## Debug.h

```
#pragma once
#include <string>

void Debug(std::string message, const int level = 1);
```

## Debug.cpp

```
#include "Params.h"
#include <iostream>
#include <string>

void Debug(std::string message, const int level)
{
    if (level <= Params::debug_level) {
        std::cerr << "[" << level << "]" " << message << std::endl;
    }
}
```

## Scene.h

```
#pragma once
#include "Landscape.h"
#include "Fiber.h"
#include "Triangle.h"
#include <vector>

using namespace std;

class Scene
{
public:
    Scene();
    ~Scene();
    double AddFiber();
    void Triangulate(vector<Triangle> *triangles);
private:
    Landscape *landscape;
    vector<Fiber *> fibers;
};
```

## Scene.cpp

```
#include "Scene.h"
#include "Debug.h"
#include <sstream>
#include "Params.h"
#include "Landscape.h"
#include "Fiber.h"

using namespace std;

Scene::Scene()
{
    ostringstream os;
    os << "Creating new scene with size of " << Params::scene_width << "x" <<
    Params::scene_height << " micrometers";
    Debug(os.str());
    landscape = new Landscape;
}

double Scene::AddFiber()
{
    ostringstream os;
    os << "Adding fiber number " << fibers.size() << " to the scene";
    Debug(os.str());
}
```

```

    Fiber *fiber = new Fiber;
    fiber->AdjustTo(landscape);
    fibers.push_back(fiber);
    return landscape->Incorporate(fiber);
}

void Scene::Triangulate(vector<Triangle>* triangles)
{
    for (size_t i = 0; i < fibers.size(); ++i) {
        fibers[i]->Triangulate(triangles);
    }
}

Scene::~Scene()
{
    delete landscape;
    for (size_t i = 0; i < fibers.size(); ++i) {
        delete fibers[i];
    }
}

```

## Landscape.h

```

#pragma once
#include <vector>
#include "Fiber.h"

using namespace std;

class Fiber;

class Landscape
{
public:
    Landscape();
    ~Landscape();

    double Incorporate(const Fiber *fiber);

    int width() const;
    int height() const;
    double z(double x, double y) const;

private:
    int width_in_pixels;
    int height_in_pixels;
    int x_pixel(double x) const;
    int y_pixel(double y) const;
    vector<vector<double>> _z;
};

```

## Landscape.cpp

```

#include "Debug.h"
#include <sstream>
#include "Params.h"
#include "Landscape.h"
#include <algorithm>

using namespace std;

Landscape::Landscape()
{
    width_in_pixels = int(Params::scene_width / Params::pixel_size);
    height_in_pixels = int(Params::scene_height / Params::pixel_size);

    ostringstream os;
    os << "Creating new landscape with size of " << width_in_pixels << "x" <<
height_in_pixels << " pixels (" << Params::pixel_size << " micrometers each)";
}

```

```

Debug(os.str());

_z.resize(width_in_pixels);
for (int i = 0; i < width_in_pixels; ++i) {
    _z[i].resize(height_in_pixels);
    for (int j = 0; j < height_in_pixels; ++j) {
        _z[i][j] = 0;
    }
}

int Landscape::width() const
{
    return width_in_pixels;
}

int Landscape::height() const
{
    return height_in_pixels;
}

double Landscape::z(double x, double y) const
{
    return _z[x_pixel(x)][y_pixel(y)];
}

double Landscape::Incorporate(const Fiber *fiber)
{
    int updated = 0;
    double z_max = -1;
    for (size_t i = 0; i < fiber->nodes.size() - 1; ++i) {
        Node *n1 = fiber->nodes[i];
        Node *n2 = fiber->nodes[i + 1];
        double r = max(n1->r, n2->r);
        int x_min = x_pixel(min(n1->x, n2->x) - r);
        int x_max = x_pixel(max(n1->x, n2->x) + r);
        int y_min = y_pixel(min(n1->y, n2->y) - r);
        int y_max = y_pixel(max(n1->y, n2->y) + r);

        for (int x = x_min; x <= x_max; ++x) {
            for (int y = y_min; y <= y_max; ++y) {
                double new_z;
                if (fiber->SegmentContainsPoint(i, x * Params::pixel_size, y *
Params::pixel_size, &new_z)) {
                    _z[x][y] = new_z;
                    if (z_max < new_z) {
                        z_max = new_z;
                    }
                }
                ++updated;
            }
        }
    }

    ostringstream os;
    os << "The fiber has been incorporated into the landscape (" << updated << " pixels
updated)";
    Debug(os.str());

    return z_max;
}

int Landscape::x_pixel(double x) const
{
    int x_int = int(x / Params::pixel_size);
    if (x_int < 0) x_int = 0;
    if (x_int >= width_in_pixels) x_int = width_in_pixels - 1;
    return x_int;
}

```

```

int Landscape::y_pixel(double y) const
{
    int y_int = int(y / Params::pixel_size);
    if (y_int < 0) y_int = 0;
    if (y_int >= height_in_pixels) y_int = height_in_pixels - 1;
    return y_int;
}

Landscape::~Landscape()
{
}

```

## Fiber.h

```

#pragma once
#include "Node.h"
#include "Landscape.h"
#include "Triangle.h"
#include <deque>

using namespace std;

class Landscape;

class Fiber
{
public:
    Fiber();
    ~Fiber();

    void AdjustTo(const Landscape *landscape);

    // Analyze a segment of the fiber between node_index and node_index + 1.
    // If (x, y) belongs to this segment, then return true and set new_z to the z-
    // coordinate of this point.
    // Return false otherwise.
    bool SegmentContainsPoint(size_t node_index, double x, double y, double *z) const;
    void Triangulate(vector<Triangle> *triangles);

    deque<Node *> nodes;

private:
    void Pixelize();
    void PixelizeNode(Node *node, const Node *prev, const Node *next);
    void BendFiber(const Landscape *landscape);
};

```

## Fiber.cpp

```

#include "Fiber.h"
#include "Debug.h"
#include <sstream>
#include "Params.h"
#include "Node.h"
#include "Pixel.h"
#include "Triangle.h"
#include <stdlib.h>
#include <cstdlib>
#define _USE_MATH_DEFINES
#include <math.h>
#include <vector>
#include <cmath>

#include <iostream>
#include <iomanip>

```

```

using namespace std;

Fiber::Fiber()
{
    do { // Repeat until we have at least 2 nodes in the fiber
        Node *node = new Node;
        nodes.push_back(node);

        do {
            Node *next = new Node(node, Node::NEXT_NODE);
            if ((next->x < 0) || (next->x > Params::scene_width) ||
                (next->y < 0) || (next->y > Params::scene_height))
                break;
            nodes.push_back(next);
            node = next;
        } while (1);

        node = nodes[0];

        do {
            Node *prev = new Node(node, Node::PREV_NODE);
            if ((prev->x < 0) || (prev->x > Params::scene_width) ||
                (prev->y < 0) || (prev->y > Params::scene_height))
                break;
            nodes.push_front(prev);
            node = prev;
        } while (1);

        if (nodes.size() < 2) {
            delete nodes[0];
            nodes.clear();
        }
    } while (nodes.size() < 2);

    Pixelize();

    // Debugging output
    unsigned int p = 0;
    for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
        p += nodes[i]->pixels.size();
    }
    ostream os;
    os << "Created a fiber with " << nodes.size() << " nodes and " << p << " pixels";
    Debug(os.str());
}

void Fiber::Pixelize()
{
    for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
        PixelizeNode(nodes[i], (i > 0 ? nodes[i - 1] : 0), (i < nodes.size() - 1 ?
nodes[i + 1] : 0));
    }
}

void Fiber::PixelizeNode(Node *node, const Node *prev, const Node *next)
{
    if (Params::full_pixelization) {
        int len = int(Params::segment_length / (2 * Params::pixel_size));
        if (next) {
            for (int i = 0; i <= len; ++i) {
                double t_offset = i * Params::pixel_size;
                double t = t_offset / Params::segment_length;
                double r = node->r + t * (next->r - node->r);
                for (double n_offset = -r; n_offset <= r; n_offset += Params::pixel_size)
                {
                    double dz = sqrt(r * r - n_offset * n_offset);
                    node->pixels.push_back(new Pixel(node->dx * t_offset - node->dy *
n_offset, node->dy * t_offset + node->dx * n_offset, dz));
                }
            }
        }
    }
}

```

```

    }
}
if (prev) {
    for (int i = -1; i > -len; --i) {
        double t_offset = i * Params::pixel_size;
        double t = t_offset / Params::segment_length;
        double r = node->r + t * (prev->r - node->r);
        for (double n_offset = -r; n_offset <= r; n_offset += Params::pixel_size)
        {
            double dz = sqrt(r * r - n_offset * n_offset);
            node->pixels.push_back(new Pixel(prev->dx * t_offset - prev->dy *
n_offset, prev->dy * t_offset + prev->dx * n_offset, dz));
        }
    }
}
else {
    for (double offset = -node->r; offset <= node->r; offset += Params::pixel_size) {
        // Direction perpendicular to (dx, dy) is (-dy, dx)
        node->pixels.push_back(new Pixel(node, -node->dy * offset, node->dx *
offset));
    }
}
}

void Fiber::AdjustTo(const Landscape *landscape)
{
    Debug("Adjusting the fiber to the landscape");

    // Find the pixel which has the maximum distance from the landscape
    double max_distance = 0;
    for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
        Node *n = nodes[i];
        for (size_t j = 0; j < n->pixels.size(); ++j) {
            Pixel *p = n->pixels[j];
            double distance = landscape->z(n->x + p->dx, n->y + p->dy) - n->z + p->dz;
            if (distance > max_distance) {
                max_distance = distance;
            }
        }
    }

    ostringstream os;
    os.str("");
    os.clear();
    os << "Moving the fiber up by " << max_distance << " micrometers";
    Debug(os.str());

    // Shifting the fiber up so that it touches the landscape
    for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
        nodes[i]->z += max_distance;
    }

    Debug("Bending the fiber");
    BendFiber(landscape);
}

void Fiber::BendFiber(const Landscape *landscape)
{
    // Array of z-coordinates of all nodes at the next iteration
    vector<double> z(nodes.size());
    // Array of constraints
    vector<double> constraint(nodes.size());
    // Array of forces acting on each node at current iteration
    vector<double> f(nodes.size());
    // Array of z-coordinates 1000 iterations before
    vector<double> z_initial(nodes.size());
    // Maximum force
    double max_f;
    // Maximum change of shape

```



```

double max_dz;

unsigned int iteration = 0;

for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
    z_initial[i] = nodes[i]->z;
}

max_dz = 3 * Params::maximum_shift;

do {
    for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
        double z_prev = (0 == i) ? nodes[1]->z : nodes[i - 1]->z;
        double z_next = (nodes.size() - 1 == i) ? nodes[i - 1]->z : nodes[i + 1]->z;
        f[i] = Params::tension * ((z_prev + z_next) / 2 - nodes[i]->z) - 1;

        Node *n = nodes[i];
        z[i] = n->z;
        constraint[i] = -1;

        // Check if we moved underneath some surface:
        // Substrate
        if (z[i] < n->r) {
            constraint[i] = n->r;
            if (i > 0) {
                f[i - 1] -= f[i];
            }
            if (i < nodes.size() - 1) {
                f[i + 1] -= f[i];
            }
        }
        // Landscape
        for (size_t j = 0; j < n->pixels.size(); ++j) {
            Pixel *p = n->pixels[j];
            if (z[i] < landscape->z(n->x + p->dx, n->y + p->dy) + p->dz) {
                constraint[i] = landscape->z(n->x + p->dx, n->y + p->dy) + p->dz;
                if (i > 0) {
                    f[i - 1] -= f[i];
                }
                if (i < nodes.size() - 1) {
                    f[i + 1] -= f[i];
                }
            }
        }
    }

    max_f = 0;
    for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
        if (max_f < abs(f[i])) {
            max_f = abs(f[i]);
        }
    }

    if (max_f > 0) {
        for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
            z[i] += Params::maximum_shift * f[i] / max_f;
            nodes[i]->z = (constraint[i] < 0) ? z[i] : constraint[i];
        }
    }
    else {
        max_dz = 0;
    }

    ++iteration;

    if (iteration % Params::iteration_check == 0) {
        max_dz = 0;
        for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
            double dz = abs(nodes[i]->z - z_initial[i]);
            if (max_dz < dz) {
                max_dz = dz;
            }
        }
    }
}

```

```

        }
        z_initial[i] = nodes[i]->z;
    }
}

if (iteration % Params::debug_iteration == 0) {
    ostream os;
    // os << setprecision(10);
    os << "Number of iterations: " << iteration << ", max_dz = " << max_dz;
    Debug(os.str(), 2);
    for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
        os.str("");
        os.clear();
        os << "node[" << i << "]: x = " << nodes[i]->x << ", y = " << nodes[i]->y
<< ", z = " << nodes[i]->z;
        Debug(os.str(), 3);
    }
}
if (iteration >= Params::max_iterations) {
    ostream os;
    os << "Maximum number of iterations achieved, max_dz = " << max_dz;
    Debug(os.str());
    break;
}
} while (max_dz > 2 * Params::maximum_shift);

ostream os;
os << "Bending complete after " << iteration << " iterations";
Debug(os.str());
Debug("Final shape of the fiber:", 3);
for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
    os.str("");
    os.clear();
    os << "node[" << i << "]: x = " << nodes[i]->x << ", y = " << nodes[i]->y << ", z
= " << nodes[i]->z;
    Debug(os.str(), 3);
}
}

void Fiber::Triangulate(vector<Triangle>* triangles)
{
    for (size_t i = 0; i < nodes.size() - 1; ++i) {
        Node *n1 = nodes[i];
        Node *n2 = nodes[i + 1];
        for (int j = 0; j < Params::faces_number; ++j) {
            double phi1 = double(j) / Params::faces_number * 2 * M_PI;
            double phi2 = double(j == Params::faces_number - 1 ? 0 : j + 1) /
Params::faces_number * 2 * M_PI;

            double x1 = n1->x - n1->dy * n1->r * cos(phi1);
            double y1 = n1->y + n1->dx * n1->r * cos(phi1);
            double z1 = n1->z + n1->r * sin(phi1);

            double x2 = n2->x - n2->dy * n2->r * cos(phi1);
            double y2 = n2->y + n2->dx * n2->r * cos(phi1);
            double z2 = n2->z + n2->r * sin(phi1);

            double x3 = n1->x - n1->dy * n1->r * cos(phi2);
            double y3 = n1->y + n1->dx * n1->r * cos(phi2);
            double z3 = n1->z + n1->r * sin(phi2);

            double x4 = n2->x - n2->dy * n2->r * cos(phi2);
            double y4 = n2->y + n2->dx * n2->r * cos(phi2);
            double z4 = n2->z + n2->r * sin(phi2);

            triangles->push_back(Triangle(Point(x1, y1, z1), Point(x2, y2, z2), Point(x4,
y4, z4)));
            triangles->push_back(Triangle(Point(x1, y1, z1), Point(x4, y4, z4), Point(x3,
y3, z3)));
        }
    }
}

```

```

    if (Params::closed_fiber_ends) {
        Node *n = nodes[0];
        for (int j = 0; j < Params::faces_number; ++j) {
            double phil = double(j) / Params::faces_number * 2 * M_PI;
            double phi2 = double(j == Params::faces_number - 1 ? 0 : j + 1) /
Params::faces_number * 2 * M_PI;

            double x1 = n->x - n->dy * n->r * cos(phil);
            double y1 = n->y + n->dx * n->r * cos(phil);
            double z1 = n->z + n->r * sin(phil);

            double x2 = n->x - n->dy * n->r * cos(phil);
            double y2 = n->y + n->dx * n->r * cos(phil);
            double z2 = n->z + n->r * sin(phil);

            triangles->push_back(Triangle(Point(n->x, n->y, n->z), Point(x1, y1, z1),
Point(x2, y2, z2)));
        }
        n = nodes[nodes.size() - 1];
        for (int j = 0; j < Params::faces_number; ++j) {
            double phil = double(j) / Params::faces_number * 2 * M_PI;
            double phi2 = double(j == Params::faces_number - 1 ? 0 : j + 1) /
Params::faces_number * 2 * M_PI;

            double x1 = n->x - n->dy * n->r * cos(phil);
            double y1 = n->y + n->dx * n->r * cos(phil);
            double z1 = n->z + n->r * sin(phil);

            double x2 = n->x - n->dy * n->r * cos(phil);
            double y2 = n->y + n->dx * n->r * cos(phil);
            double z2 = n->z + n->r * sin(phil);

            triangles->push_back(Triangle(Point(n->x, n->y, n->z), Point(x2, y2, z2),
Point(x1, y1, z1)));
        }
    }
}

bool Fiber::SegmentContainsPoint(size_t node_index, double x, double y, double *new_z)
const
{
    *new_z = 0;

    Node *n1 = nodes[node_index];
    Node *n2 = nodes[node_index + 1];

    double vx = x - n1->x;
    double vy = y - n1->y;

    double tx = n2->x - n1->x;
    double ty = n2->y - n1->y;
    double len2 = tx * tx + ty * ty;

    double t = (vx * tx + vy * ty) / len2;

    if ((t >= 0) && (t <= 1)) {
        double r = n1->r + t * (n2->r - n1->r);
        double r2 = r * r;
        double px = vx - t * tx;
        double py = vy - t * ty;
        double p2 = px * px + py * py;
        if (r2 < p2) {
            return false;
        }
        else {
            *new_z = n1->z + t * (n2->z - n1->z) + sqrt(r2 - p2);
        }
        return true;
    }
}

```

```

else {
    // Disable check of spherical caps near the nodes
    return false;

    if (t < 0) {
        double p2 = vx * vx + vy * vy;
        double r2 = n1->r * n1->r;
        if (r2 < p2) {
            return false;
        }
        else {
            *new_z = n1->z + sqrt(r2 - p2);
        }
        return true;
    }
    else {
        double p2 = (x - n2->x)*(x - n2->x) + (y - n2->y)*(y - n2->y);
        double r2 = n2->r * n2->r;
        if (r2 < p2) {
            return false;
        }
        else {
            *new_z = n1->z + sqrt(r2 - p2);
        }
        return true;
    }
}

return false;
}
}

Fiber::~Fiber()
{
    for (size_t i = 0; i < nodes.size(); ++i) {
        delete nodes[i];
    }
}

```

## Node.h

```

#pragma once
#include "Pixel.h"
#include <vector>

using namespace std;

class Pixel;

class Node
{
public:
    Node();
    ~Node();

    enum NODE_TYPE {NEXT_NODE, PREV_NODE};
    Node(const Node *node, const NODE_TYPE type);
    Node(const double x, const double y, const double phi, const double r = 0);

    // Coordinates of the node
    double x;
    double y;
    double z;

    // Direction vector to the next node
    double dx;
    double dy;
    double dz;

    // Radius;
    double r;
}

```

```

// List of associated pixels
vector<Pixel *> pixels;

private:
// Current directional angle
double phi;
// Curvature
double curv;
// First derivative of the curvature
double curv1;
// Second derivative of the curvature
double curv2;

// Maximum variation of the viber radius
double r_max;
// Average radius of the fiber
double r0;
// First derivative of the radius
double r1;
// Second derivative of the radius
double r2;
};

```

## Node.cpp

```

#include "Debug.h"
#include "Node.h"
#include "Params.h"
#include "Random.h"
#include <cstdlib>
#define _USE_MATH_DEFINES
#include <math.h>

Node::Node()
{
    x = double(rand()) / RAND_MAX * Params::scene_width;
    y = double(rand()) / RAND_MAX * Params::scene_height;
    z = 0;
    phi = double(rand()) / RAND_MAX * 2 * M_PI;
    dx = cos(phi);
    dy = sin(phi);
    dz = 0;

    r = Random::non_uniform((Params::minimal_radius + Params::maximal_radius) / 2,
(Params::maximal_radius - Params::minimal_radius) / 2);
    r0 = r;
    r_max = r0 * Params::radius_variation / 100;
    double r1_max = 2 * r_max / Params::radius_variation_length;
    double r2_max = 2 * r1_max / Params::radius_variation_length;
    r1 = Random::uniform(-r1_max, r1_max);
    r2 = Random::uniform(-r2_max, r2_max);

    curv = Random::uniform(-Params::max_curvature, Params::max_curvature);
    double curv1_max = 2 * Params::max_curvature / Params::curvature_variation_length;
    double curv2_max = 2 * curv1_max / Params::curvature_variation_length;
    curv1 = Random::uniform(-curv1_max, curv1_max);
    curv2 = Random::uniform(-curv2_max, curv2_max);
}

Node::~Node()
{
    for (size_t i = 0; i < pixels.size(); ++i) {
        delete pixels[i];
    }
}

Node::Node(const Node * node, const NODE_TYPE type)

```

```

{
    double direction = type == NEXT_NODE ? 1 : -1;
    x = node->x + node->dx * Params::segment_length * direction;
    y = node->y + node->dy * Params::segment_length * direction;
    z = node->z + node->dz * Params::segment_length * direction;

    // Radius

    r0 = node->r0;
    r_max = node->r_max;
    double r1_max = 2 * r_max / Params::radius_variation_length;
    double r2_max = 2 * r1_max / Params::radius_variation_length;
    r = node->r + Params::segment_length * node->r1 * direction;
    if (r >= r0 + r_max) {
        r = r0 + r_max;
        r2 = Random::uniform(-r2_max, 0);
        r1 = r2 * Params::segment_length * direction;
    }
    else if (r <= r0 - r_max) {
        r = r0 - r_max;
        r2 = Random::uniform(0, r2_max);
        r1 = r2 * Params::segment_length * direction;
    }
    else {
        r2 = node->r2;
        r1 = node->r1 + Params::segment_length * node->r2 * direction;
        if (r1 > r1_max) {
            r1 = r1_max;
            r2 = Random::uniform(-r2_max, 0) * direction;
        }
        if (r1 < -r1_max) {
            r1 = -r1_max;
            r2 = Random::uniform(0, r2_max) * direction;
        }
    }

    // Angle
    double curv1_max = 2 * Params::max_curvature / Params::curvature_variation_length;
    double curv2_max = 2 * curv1_max / Params::curvature_variation_length;
    curv = node->curv + Params::segment_length * node->curv1 * direction;
    if (curv >= Params::max_curvature) {
        curv = Params::max_curvature;
        curv2 = Random::uniform(-curv2_max, 0);
        curv1 = curv2 * Params::segment_length * direction;
    }
    else if (curv <= -Params::max_curvature) {
        curv = -Params::max_curvature;
        curv2 = Random::uniform(0, curv2_max);
        curv1 = curv2 * Params::segment_length * direction;
    }
    else {
        curv2 = node->curv2;
        curv1 = node->curv1 + Params::segment_length * node->curv2 * direction;
        if (curv1 > curv1_max) {
            curv1 = curv1_max;
            curv2 = Random::uniform(-curv2_max, 0) * direction;
        }
        if (curv1 < -curv1_max) {
            curv1 = -curv1_max;
            curv2 = Random::uniform(0, curv2_max) * direction;
        }
    }
    phi = node->phi + Params::segment_length * curv * direction;
    for (; phi < 0; phi += 2 * M_PI);
    for (; phi > 2 * M_PI; phi -= 2 * M_PI);
    dx = cos(phi);
    dy = sin(phi);
    dz = node->dz;
}

```

```

Node::Node(const double x, const double y, const double phi, const double r): x(x), y(y),
phi(phi), r(r)
{
    z = 0;
    dx = cos(phi);
    dy = sin(phi);
    dz = 0;

    if (r <= 0) {
        this->r = Params::minimal_radius;
    }
    r0 = this->r;
    r_max = 0;
    r1 = 0;
    r2 = 0;

    curv = 0;
    curv1 = 0;
    curv2 = 0;
}

```

## Pixel.h

```

#pragma once
#include "Node.h"

// An element of a pixelized fiber. Every node of the fiber has a list of pixels
associated with it.

class Node;

class Pixel
{
public:
    Pixel();
    ~Pixel();
    Pixel(const Node *node, const double dx, const double dy);
    Pixel(const double dx, const double dy, const double dz);

    // Coordinates of the pixel relative to the node
    double dx;
    double dy;
    // dz > 0. node->z - pixel->dz is the closest point of the fiber to the substrate,
    node->z + pixel->dz is the furthest.
    double dz;
};

```

## Pixel.cpp

```

#include "Debug.h"
#include "Pixel.h"
#include "Node.h"
#include "math.h"

Pixel::Pixel()
{
}

Pixel::~Pixel()
{
}

Pixel::Pixel(const Node *node, const double dx, const double dy): dx(dx), dy(dy)
{
    double dz2 = node->r * node->r - dx * dx - dy * dy;
    if (dz2 < 0) {
        dz = 0;
    }
}

```

```

        else {
            dz = sqrt(dz2);
        }
    }
}

```

```

Pixel::Pixel(const double dx, const double dy, const double dz): dx(dx), dy(dy), dz(dz)
{
}

```

## Triangle.h

```

#pragma once

class Point
{
public:
    Point() {};
    Point(double x, double y, double z) : x(x), y(y), z(z) {};
    ~Point() {};

    double x;
    double y;
    double z;
};

class Triangle
{
public:
    Triangle();
    Triangle(Point p1, Point p2, Point p3) : p1(p1), p2(p2), p3(p3) {};
    ~Triangle();

    Point p1;
    Point p2;
    Point p3;
};

```

## Triangle.cpp

```

#include "Triangle.h"

Triangle::Triangle()
{
}

Triangle::~Triangle()
{
}

```

## Random.h

```

#pragma once
class Random
{
public:
    static double uniform(const double min, const double max);
    static double non_uniform(const double average, const double variation);

private:
    Random(const unsigned int seed = 0);
    ~Random();

    static Random* generator;
};

```



## Random.cpp

```
#include "Random.h"
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <cmath>

Random* Random::generator = 0;

double Random::uniform(const double min, const double max)
{
    if (!generator) {
        generator = new Random(static_cast<unsigned int>(time(NULL)));
    }
    return double(rand()) / RAND_MAX * (max - min) + min;
}

double Random::non_uniform(const double average, const double variation)
{
    double x = uniform(0, 1);
    double y;
    if (x < 0.5) {
        y = sqrt(x);
    }
    else {
        y = sqrt(2) - sqrt(1 - x);
    }
    return average + (y - sqrt(0.5)) / sqrt(0.5) * variation;
}

Random::Random(const unsigned int seed)
{
    srand(seed);
}

Random::~Random()
{
    delete generator;
}
```

## Params.h

```
#pragma once
#include <string>

using namespace std;

class Params
{
public:
    static void LoadFromFile(const char*);
    // Debug level
    static int debug_level;
    // Display debug information about each n'th iteration of bending a fiber
    static int debug_iteration;
    // Number of fibers to generate
    static unsigned int fibers_count;
    // Scene width in micrometers
    static double scene_width;
    // Scene height in micrometers
    static double scene_height;
    // The desirable thickness of the resulting texture in micrometers
    // If both fibers_count and scene_depth are specified, scene_depth has a precedence
    static double scene_depth;
    // Pixel size in micrometers
    static double pixel_size;
    // Length of each segment of a fiber in micrometers
    static double segment_length;
    // Minimal radius of a fiber in micrometers
    static double minimal_radius;
```

```

// Maximal radius of a fiber in micrometers
static double maximal_radius;
// Variation of fibers radius in percents
static double radius_variation;
// Characteristic length of radius variation in micrometers
static double radius_variation_length;
// Maximum curvature in reversed micrometers
static double max_curvature;
// Characteristic length of the curvature variation in micrometers
static double curvature_variation_length;
// Perform a pixelization along the cylindrical surface of the segment
static int full_pixelization;
// Tension of fibers
static double tension;
// Maximum shift of a node on each iteration in micrometers
static double maximum_shift;
// Number of iterations after which we check for the change of the fiber's shape
static int iteration_check;
// Maximum number of iterations
static unsigned int max_iterations;
// Number of faces when generating a fiber
static int faces_number;
// Leave the ends of the fiber open or close it with a cap
static int closed_fiber_ends;
// STL output file name
static string STL_filename;
// STL binary format flag
static int STL_binary;

protected:
    Params();
};

```

## Params.cpp

```

#define _CRT_SECURE_NO_WARNINGS

#include "Params.h"
#include <fstream>
#include <string>
#include <cstring>
#include <sstream>

using namespace std;

int Params::debug_level = 0;
int Params::debug_iteration = 1000;
unsigned int Params::fibers_count = 10;
double Params::scene_width = 50;
double Params::scene_height = 30;
double Params::scene_depth = 30;
double Params::pixel_size = 0.1;
double Params::segment_length = 2;
double Params::minimal_radius = 0.5;
double Params::maximal_radius = 0.5;
double Params::radius_variation = 0;
double Params::radius_variation_length = 10;
double Params::max_curvature = 0;
double Params::curvature_variation_length = 10;
int Params::full_pixelization = 0;
double Params::tension = 1;
double Params::maximum_shift = 0.01;
int Params::iteration_check = 5000;
unsigned int Params::max_iterations = 40000;
int Params::faces_number = 6;
int Params::closed_fiber_ends = 1;
string Params::STL_filename("output.stl");
int Params::STL_binary = 1;

```

```

Params::Params()
{
}

void Params::LoadFromFile(const char* FileName)
{
    ifstream iniFile(FileName);

    if (!iniFile) {
        string err(strerror(errno));
        throw exception(("Cannot open file " + string(FileName) + " : " + err).c_str());
    }

    string line;
    while (getline(iniFile, line)) {
        stringstream ss(line);
        string name;
        ss >> name;

        if (("" == name) || ('#' == name[0])) continue;
        if ("debug_level" == name) {
            ss >> Params::debug_level;
            continue;
        }
        if ("debug_iteration" == name) {
            ss >> Params::debug_iteration;
            continue;
        }
        if ("fibers_count" == name) {
            ss >> Params::fibers_count;
            continue;
        }
        if ("scene_width" == name) {
            ss >> Params::scene_width;
            continue;
        }
        if ("scene_height" == name) {
            ss >> Params::scene_height;
            continue;
        }
        if ("scene_depth" == name) {
            ss >> Params::scene_depth;
            continue;
        }
        if ("pixel_size" == name) {
            ss >> Params::pixel_size;
            continue;
        }
        if ("segment_length" == name) {
            ss >> Params::segment_length;
            continue;
        }
        if ("minimal_radius" == name) {
            ss >> Params::minimal_radius;
            continue;
        }
        if ("maximal_radius" == name) {
            ss >> Params::maximal_radius;
            continue;
        }
        if ("radius_variation" == name) {
            ss >> Params::radius_variation;
            continue;
        }
        if ("radius_variation_length" == name) {
            ss >> Params::radius_variation_length;
            continue;
        }
        if ("max_curvature" == name) {
            ss >> Params::max_curvature;
            continue;
        }
    }
}

```

```

    }
    if ("curvature_variation_length" == name) {
        ss >> Params::curvature_variation_length;
        continue;
    }
    if ("full_pixelization" == name) {
        ss >> Params::full_pixelization;
        continue;
    }
    if ("tension" == name) {
        ss >> Params::tension;
        continue;
    }
    if ("maximum_shift" == name) {
        ss >> Params::maximum_shift;
        continue;
    }
    if ("iteration_check" == name) {
        ss >> Params::iteration_check;
        continue;
    }
    if ("max_iterations" == name) {
        ss >> Params::max_iterations;
        continue;
    }
    if ("faces_number" == name) {
        ss >> Params::faces_number;
        continue;
    }
    if ("closed_fiber_ends" == name) {
        ss >> Params::closed_fiber_ends;
        continue;
    }
    if ("STL_filename" == name) {
        ss >> Params::STL_filename;
        continue;
    }
    if ("STL_binary" == name) {
        ss >> Params::STL_binary;
        continue;
    }
}

iniFile.close();
}

```

## STL.h

```

#pragma once
#include <fstream>
#include "Triangle.h"
#include <vector>

using namespace std;

class STL
{
public:
    enum STL_TYPE {ASCII, BINARY};
    STL();
    STL(const char *FileName, STL_TYPE type = STL::ASCII);
    ~STL();

    void SaveTriangles(vector<Triangle> triangles);

private:
    void SaveTriangle(Triangle t);
    ofstream file;

```

```

    STL_TYPE type;
};

```

## STL.cpp

```

#include "STL.h"
#include "Triangle.h"
#include "Debug.h"
#include <fstream>
#include <sstream>
#include <cmath>
#include <bitset>
#include <vector>

using namespace std;
typedef bitset<8> BYTE;

STL::STL()
{
}

STL::STL(const char *FileName, STL_TYPE type): file(FileName, ios::binary), type(type)
{
    ostringstream os;
    os << "Creating STL output " << FileName << " in " << (STL::ASCII == type ? "ASCII" :
"binary") << " mode";
    Debug(os.str());

    if (STL::ASCII == type) {
        file << "solid structure\n";
    }
    else {
        BYTE header[80] = { 0 };
        file.write(reinterpret_cast<const char*>(&header), 80);
    }
}

void STL::SaveTriangles(vector<Triangle> triangles)
{
    ostringstream os;
    os << "Writing data about " << triangles.size() << " triangles";
    Debug(os.str(), 2);

    if (STL::BINARY == type) {
        unsigned int n = triangles.size();
        file.write(reinterpret_cast<const char*>(&n), 4);
    }
    for (size_t i = 0; i < triangles.size(); ++i) {
        SaveTriangle(triangles[i]);
    }
}

void STL::SaveTriangle(Triangle t)
{
    double nx = (t.p2.y - t.p1.y) * (t.p3.z - t.p1.z) - (t.p2.z - t.p1.z) * (t.p3.y -
t.p1.y);
    double ny = (t.p2.z - t.p1.z) * (t.p3.x - t.p1.x) - (t.p2.x - t.p1.x) * (t.p3.z -
t.p1.z);
    double nz = (t.p2.x - t.p1.x) * (t.p3.y - t.p1.y) - (t.p2.y - t.p1.y) * (t.p3.x -
t.p1.x);
    double length = sqrt(nx * nx + ny * ny + nz * nz);
    nx /= length;
    ny /= length;
    nz /= length;
    if (STL::ASCII == type) {
        file << "facet normal " << nx << " " << ny << " " << nz << "\n"
<< "\touter loop\n"
<< "\t\tvertex " << t.p1.x << " " << t.p1.y << " " << t.p1.z << "\n"
<< "\t\tvertex " << t.p2.x << " " << t.p2.y << " " << t.p2.z << "\n"

```

```

        << "\t\tvertex " << t.p3.x << " " << t.p3.y << " " << t.p3.z << "\n"
        << "\tendloop\n"
        << "endfacet\n";
    }
    else {
#pragma pack(push, 1)
        struct {
            float nx, ny, nz;
            float x1, y1, z1;
            float x2, y2, z2;
            float x3, y3, z3;
            bitset<16> attribute;
        } STL_triangle;
#pragma pack(pop)

        STL_triangle.nx = static_cast<float>(nx);
        STL_triangle.ny = static_cast<float>(ny);
        STL_triangle.nz = static_cast<float>(nz);

        STL_triangle.x1 = static_cast<float>(t.p1.x);
        STL_triangle.y1 = static_cast<float>(t.p1.y);
        STL_triangle.z1 = static_cast<float>(t.p1.z);

        STL_triangle.x2 = static_cast<float>(t.p2.x);
        STL_triangle.y2 = static_cast<float>(t.p2.y);
        STL_triangle.z2 = static_cast<float>(t.p2.z);

        STL_triangle.x3 = static_cast<float>(t.p3.x);
        STL_triangle.y3 = static_cast<float>(t.p3.y);
        STL_triangle.z3 = static_cast<float>(t.p3.z);

        STL_triangle.attribute = 0;

        file.write(reinterpret_cast<const char *>(&STL_triangle), 4 * 3 * 4 + 2);
    }
}

STL::~~STL()
{
    if (STL::ASCII == type) {
        file << "endsolid structure\n";
    }
    file.close();
}

```

## Apendix 2

Vstupní soubor, který generuje strukturu, podobnou zobrazené na **Obr. 61-62**.

```
debug_level 2

# Display information about each n'th iteration of bending a fiber
debug_iteration 10000

#####

# Number of fibers to generate
fibers_count 10

# Size of scene in micrometers
scene_width 80
scene_height 60
scene_depth 40

# Pixel size in micrometers
pixel_size 0.1

# Length of each segment of a fiber in micrometers
segment_length 2.5

# Minimal radius of a fiber in micrometers
minimal_radius 0.5

# Maximal radius of a fiber in micrometers
maximal_radius 1

# Variation of fiber's radius in percents
radius_variation 30

# Characteristic length of radius variation in micrometers
radius_variation_length 10

# Maximum curvature in reversed micrometers
max_curvature 0.02

# Characteristic length of the curvature variation in micrometers
curvature_variation_length 60

#####
# Parameters influencing the bending algorithm

# Perform a pixelization along the cylindrical surface of the segment
full_pixelization 1

# Tension of fibers
tension 40

# Maximum shift of a node on each iteration in micrometers
maximum_shift 0.01

# Number of iterations after which we check for the change of the fiber's shape
iteration_check 500

# Maximum number of iterations
max_iterations 40000

# Number of faces when generating a fiber
faces_number 40
```

```
# Leave the ends of the fiber open or close it with a cap
closed_fiber_ends 1

#####

# STL output file name
STL_filename output.stl

# STL binary format flag
STL_binary 1
```



# Apendix 3

## Výpis V3S

ČERNOHORSKÝ, M. a HAVRLÍK, M. Water-Resistance of Nanofiber Textiles. In: RYPAROVÁ, P. a TESÁREK, P., eds. Contemporary Materials and Technologies in Civil Engineering. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2016. Praha, 15.06.2016. Curich: Trans Tech Publications. 2017, s. 55-59. 731. ISSN 1013- 9826. ISBN 978-3-0357-1138-7.

ČERNOHORSKÝ, M., et al. Measuring of water vapour diffusion of nanofibre textiles. In: NANOCON 2016 Conference Proceedings. 8th International Conference on Nanomaterials - Research & Application. Brno, 19.10.2016 - 21.10.2016. Ostrava: TANGER. 2017, s. 319-323. ISBN 978-80-87294-71-0.

HAVRLÍK, M. a RYPAROVÁ, P. The dependence of concentration copper ions in nanofibers (PVA) on composition of original basic electrospin solution and on kind of stabilization. In: RYPAROVÁ, P. a TESÁREK, P., eds. Contemporary Materials and Technologies in Civil Engineering. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2016. Praha, 15.06.2016. Curich: Trans Tech Publications. 2017, s. 23-28. 731. ISSN 1013- 9826. ISBN 978-3-0357-1138-7.

TICHÁ, P., et al. Determination of surface properties of protective layers based on polymeric nanofibers. In: NANOCON 2016 Conference Proceedings. 8th International Conference on Nanomaterials - Research & Application. Brno, 19.10.2016 - 21.10.2016. Ostrava: TANGER. 2017, s. 345-350. ISBN 978-80-87294-71-0.

HAVRLÍK, M., SVESHNIKOV, A., a TICHÁ, P. The Influence of Production Parameters on the Morphology of Nanofiber Membranes. In: NANOCON 2016 LIST OF ABSTRACTS. 8th International Conference on Nanomaterials - Research & Application. Brno, 19.10.2016 - 21.10.2016. Ostrava: TANGER. 2016, s. 99-103. ISBN 978-80-87294-68-0.

KLICMANOVÁ, I. a HAVRLÍK, M. The influence of technology on the quality nanotextile. In: Proceedings of the 17th Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings (CRRB 2015). 17th Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings - CRRB 2015. Praha, 12.11.2015 - 13.11.2015. Zurich: Trans Tech Publications. 2015, s. 152-156. ISSN 1013-9826. ISBN 978-3-03835-719-3.

HAVRLÍK, M. a KLICMANOVÁ, I. Structural Studies of Nanofiber Membranes. In: Proceedings of the 17th Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings (CRRB 2015). 17th Conference on the Rehabilitation and Reconstruction of Buildings - CRRB 2015. Praha, 12.11.2015 - 13.11.2015. Zurich: Trans Tech Publications. 2015, s. 137-142. ISSN 1013-9826. ISBN 978-3-03835-719-3.

HAVRLÍK, M. a SVESHNIKOV, A. Vliv výrobních parametrů na strukturu nanovláknité membrány. In: Juniorstav 2016, sborník abstraktů. JUNIORSTAV 2016, 18. odborná konference doktorského studia. Brno, 28.01.2016. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. 2016, s. 235-242. ISBN 978-80-214-5311-1.

HAVRLÍK, M. a SVESHNIKOV, A. Initial Study of Structure of Nanofiber Textiles and the Creation of its Model. In: NANOCON 2015: 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOMATERIALS - RESEARCH & APPLICATION - Conference Proceedings. NANOCON 2015: 7th International Conference on Nanomaterials - Research and Application. Brno, 14.10.2015 - 16.10.2015. Ostrava: Tanger. 2015, s. 287-291. ISBN 978-80-87294-63-5.

TICHÁ, P., et al. Determination of Basic Characteristics of Protective Layers Based on Polymeric Nanofibers. In: A. MEGUID, S. a SILVA GOMES, J. F., eds. RECENT ADVANCES IN MECHANICS AND MATERIALS IN DESIGN. 6th International Conference on Mechanics and Materials in Design. Ponta Delgada, 26.07.2015 - 30.07.2015. Porto: Universidade de Porto. 2015, s. 331-332. ISBN 978-989-98832-2-2. Vygenerováno z aplikace <https://v3s.cvut.cz>; 19.01.2018 21:00; uživatel: Ing. Michal Havrlík (havrlmic)

TICHÁ, P., et al. Determination of Basic Characteristics of Protective Layers Based on Polymeric Nanofibers. In: SILVA GOMES, J.F. a A. MEGUID, S., eds. Proceedings of the 6th International Conference on Mechanics and Materials in Design. 6th International Conference on Mechanics and Materials in Design. Ponta Delgada, 26.07.2015 - 30.07.2015. Porto: Universidade de Porto. 2015, s. 825-830. ISBN 978-989-98832-3-9.

KLICMANOVÁ, I. a HAVRLÍK, M. Vliv technologie výroby na kvalitu nanotextilií. In: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015. Praha, 11.06.2015. Praha: vydavatelství ČVUT v Praze. 2015, s. 33-36. ISBN 978-80-01-05767-4.

HAVRLÍK, M. a KLICMANOVÁ, I. Studie struktury nanovláknitých membrán. In: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015.

Praha, 11.06.2015. Praha: vydavatelství ČVUT v Praze. 2015, s. 16-22. ISBN 978-80-01-05767-4.

ČERNOHORSKÝ, M., et al. Měření ekvivalentní difuzní tloušťky nanovláknitých textilií. In: Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2015. Praha, 11.06.2015. Praha: vydavatelství ČVUT v Praze. 2015, s. 11-15. ISBN 978-80-01-05767-4.

HAVRLÍK, M., SVESHNIKOV, A., a KLICMANOVÁ, I. Determination of Structure of Polymer Nanotextiles. In: Development of Materials Science in Research and Education. Development of Materials Science in Research and Education - DMSRE 25. Kežmarské Žlaby, 31.08.2015 - 04.09.2015. Prague: Czechoslovak Association for Crystal Growth. 2015, s. 33. ISBN 978-80-89597-28-4.

HAVRLÍK, M., SVESHNIKOV, A., a RYPAROVÁ, P. Comparison of Different Methods of Stabilization of Polyvinyl Alcohol Nanotextiles. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2015, 7(7), s. 336-338. ISSN 2164-6627. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1166/ asem.2015.1692>

HAVRLÍK, M. a RYPAROVÁ, P. Protection of Wooden Materials Against Biological Attack by Using Nanotechnology. *Acta Polytechnica*. 2015, 55(2)(55(2)), s. 101-108. ISSN 1210-2709. Dostupné z: <http://ojs.cvut.cz/ojs/index.php/ap>

HAVRLÍK, M. Nové ochranné metody stavebních materiálů. In: Juniorstav 17. odborná konference doktorského studia, fakulta stavební. Juniorstav 2015 17. odborná konference doktorského studia. Brno, 29.01.2015. VUT v Brně, Fakulta stavební. 2015, ISBN 978-80-214-5091-2.

SVESHNIKOV, A., et al. Modelling of 3D-structure of nanotextiles. In: NITSCH, K. a KOŽÍŠEK, Z., eds. Development of Materials Science in Research and Education. Development of Materials Science in Research and Education. Lednice, 08.09.2014 - 12.09.2014. Prague: Czechoslovak Association for Crystal Growth. 2014, s. 41. ISBN 978-80-260-6599-9.

HAVRLÍK, M., SVESHNIKOV, A., a RYPAROVÁ, P. Structure of Polyvinyl Alcohol Nanotextiles Stabilized by Different Methods. In: KOŽÍŠEK, Z. a NITSCH, K., eds. Development of Materials Science in Research and Education. Development of Materials Science in Research and Education. Lednice, 08.09.2014 - 12.09.2014. Prague: Czechoslovak Association for Crystal Growth. 2014, s. 20. ISBN 978-80-260-6599-9.

KLICMANOVÁ, I., HAVRLÍK, M., a SVESHNIKOV, A. Statistická analýza REM snímků nanotextilií. In: TESÁREK, P., et al., eds. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2014. Nanomateriály a nanotechnologie ve Vygenerováno z aplikace <https://v3s.cvut.cz>; 19.01.2018 21:00; uživatel: Ing. Michal Havrlík (havrlmic) stavebnictví. Praha, 12.06.2014. Praha: České vysoké učení technické v Praze. 2014, s. 73-79. ISBN 978-80- 01-05512-0.

HAVRLÍK, M. a RYPAROVÁ, P. Methodological Procedure of Application Nanofibrous Fabric and Demonstrating Their Fungicide Qualities Against Molds. In: NEŽERKA, V., et al., eds. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2014. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví. Praha, 12.06.2014. Praha: České vysoké učení technické v Praze. 2014, s. 55-60. ISBN 978-80-01-05512-0.

RÁCOVÁ, Z., et al. Porovnání účinku jednotlivých složek biocidního přípravku aplikovaných ve formě nanovláknitých textilií. In: NEŽERKA, V., et al., eds. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2014. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví. Praha, 12.06.2014. Praha: České vysoké učení technické v Praze. 2014, s. 121-127. ISBN 978-80-01-05512-0. HAVRLÍK, M. Ochrana dřeva pomocí nanovláknitých textilií. In:

RÁCOVÁ, Z., et al., eds. Sborník konference Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2013. Praha, 12.06.2013. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT. 2013, s. 29-34. ISBN 978-80-01-05334-8.

HROCHOVÁ, P., et al. Ochrana dřeva pomocí přírodních materiálů. In: TESÁREK, P., et al., eds. Sborník konference Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2013. Praha, 12.06.2013. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT. 2013, s. 42-47. ISBN 978-80-01-05334-8.

ČERNOHORSKÝ, M., et al. Degradace dřeva na rozhraní se silikátovými materiály. In: RÁCOVÁ, Z., et al., eds. Sborník konference Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví. Nanomateriály a nanotechnologie ve stavebnictví 2013. Praha, 12.06.2013. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT. 2013, s. 16-23. ISBN 978-80-01-05334-8.