

## **Nanostruktury (Nanovlákná), materiály 21.století**

Lubomír Sodomka

Motto: Volkenštejn : Každý významný objev (přírodovědy, fyziky), musí ovlivnit filosofii.

Obsah: Co jsou nanovlákná a nanočástice? Technologie získávání nanovláken. Diagnostika nanovláken, Vlastnosti nanovláken a jejich použití.

Materiály jako kritérium vývoje společnosti „ paleolit, neolit, doba bronzová, doba železná.

Nanostruktury, nanočástice, nanovlákná a nanomembrány materiálové struktury 21. století

Feynman: kde leží podněty pro fyzikální objevy?

Nanostruktury D(0) nanočástice, D(1)nanovlákná, D(2) nanomembrány. D(0)nejde o jednotlivé atomy, ale o zhluky, vytvářející stabilní struktury. D(1) nanovlákná konstrukční prvky biologických struktur, podobně i biomembrány. Chemie pracovala s nanostrukturami již mnohem dříve :koloidika : disperze, suspenze , emulze, gely. Fyzikální chemie, fyzika: po roce 1959: podněty biologie a biofyzika.

Nobelovy ceny, které ovlivnily rozvoj nanostruktur: Kapalně krystalů P.de Gennes 1991, Smalley, Curl, Kroto Fullerény NCC 1996, Geim, Novoselov Grafen, Haroge, Wineland Kvantové projevy jednotlivých částic 2012

Každý významný objev (přírodovědy, fyziky), musí ovlivnit filosofii. Newton, Faraday, Rutherford, Kvantová fyzika, Pevné látky polovodiče, supravodiče, nanostruktury. Nobelovy ceny : kapalně krystalů, grafen, izolované kvantové částice : Schrödingerova kočka, kvantové tečky koncentrace informací. Vliv na výpočetní techniku:superychlé počítače a nejpřesnější atomové hodiny. Biologické struktury inspirací.

Co jsou nanovlákná:

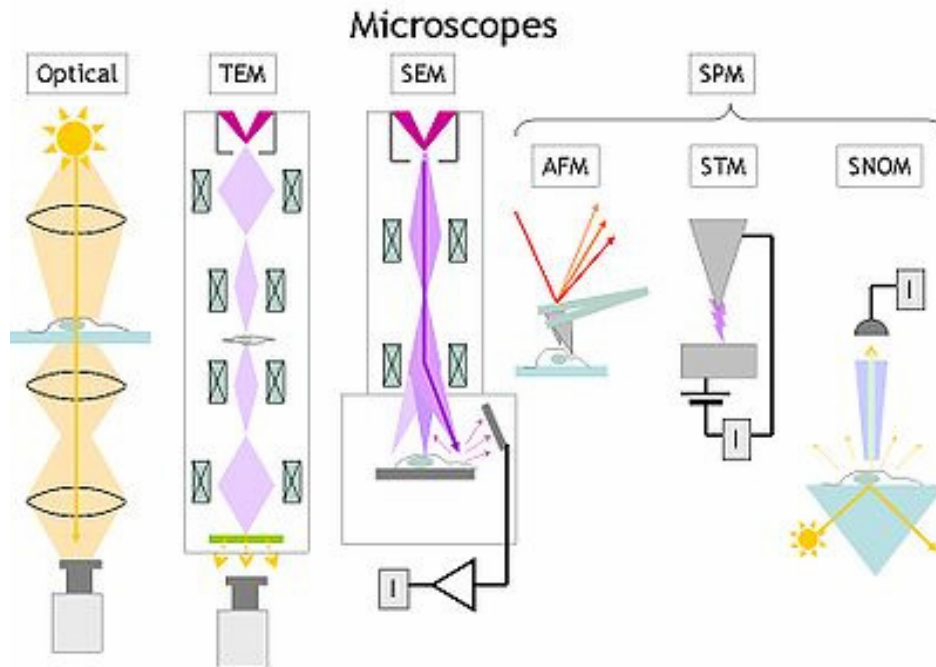
Jaká je jejich technická technologie? Jde o nanostruktury? Jaké vlastnosti a jaké využití.

### **4.Potenciální diagnostické metody textilií**

Obecně považujeme za lineární (1D) textilie vlákna, příze, kablíčky, kabely a lana, za textilie plošné (2D) tkaniny, pleteniny a rouniny a prostorové (3D) jako jsou hadice, oděvy a další.. U všech je třeba hodnotit jejich strukturu a vlastnosti, které spolu úzce souvisejí. Struktura je zodpovědná za vlastnosti a určuje také technologii. Strukturou objektu rozumíme soustavu určenou základními stavebními jednotkami, jejich uspořádáním a silami vzájemné koheze v textiliích. U vláken jde o atomy či molekuly jako základní součásti a jejich uspořádání ve vláknech. U složitějších textilií jsou základními strukturálními prvky pak vlákna a zjišťujeme jejich rozložení a vazbové síly mezi vlákny v textiliích. Např. u tkanin jde o síly tření. Při hodnocení struktury vláken se zjišťuje rozložení základních prvků v nanoměřítku, v rozložení vláken ve složitějších textiliích měříme v makroměřítku. K metodám určování struktury užíváme metody přímého zobrazování jako jsou metody mikroskopické a k metodám nepřímým užíváme reciproké (Fourierova) zobrazování. Ke zjišťování struktury v nanoměřítku se užívají na přímé zobrazování metody optického, elektronového mikroskopu, atomového silového mikroskopu a z nepřímých difrakční metody rentgenového záření, elektronů a neutronů, různé spektroskopické metody, rezonanční metody, metody akustické emise, laserové difrakce a další.. Tyto metody, které jsou pak zvláště důležité k hodnocení struktury vlastností a technologii nanovláken, postupně probereme.

#### **4.1 Přímé (zobrazovací) metody**

Jde o metody mikroskopické a interferometrické, které jsou také vhodné pro zobrazování povrchů. Mezi mikroskopické metody pro zobrazování nanovláken řadíme optické mikroskopy, elektronové mikroskopy TEM, SEM a řádkovací (rastrovací, skanovací) silové mikroskopy (AFM). Podstata jednotlivých metod je uvedena na obr. 4.1.



Obr.4.1. Porovnání podstaty mikroskopického zobrazování zleva do prava. Světelný mikroskop (optical), transmisní elektronový mikroskop (TEM), řádkovací elektronový mikroskop (SEM). Atomový silový mikroskop (AFM) (google).

Všechny typy mikroskopů se hodí pro zobrazování nanovláken. Nejjednodušší obsluhu mají optické mikroskopy, neboť pracují ve vzduchu a není třeba zvláštní přípravy vzorků. Laserové konfokální mikroskopy poskytují zvětšení v rozsahu 400 až 14 000 násobném zvětšení, zatímco optický mikroskop pracuje nejvýše se zvětšením 1000 násobným. Pro vícenásobné zvětšení se pak využívají elektronové mikroskopy na průchod (transmisní, TEM), řádkovací elektronové mikroskopy (SEM), řádkovací tunelové mikroskopy (STM), atomový silový mikroskop (AFM) a řádkovací optický mikroskop v blízkém poli (near field scanning optical mikroskopy, SNOM). Tento mikroskop je zvláště vhodný pro zobrazování nanočástic a tedy i nanovláken. Mikroskop AFM je vhodný pro zjišťování kohezních sil povrchů nanovláken a adhezních sil k jejich povrchům. Příklady zobrazení jsou uvedené u konkrétních typů vláken později. K zobrazování povrchů se s výhodou používá také optických interferometrických metod [4]. Nyní probereme jednotlivé přímé metody poněkud podrobněji.

### Optické mikroskopy

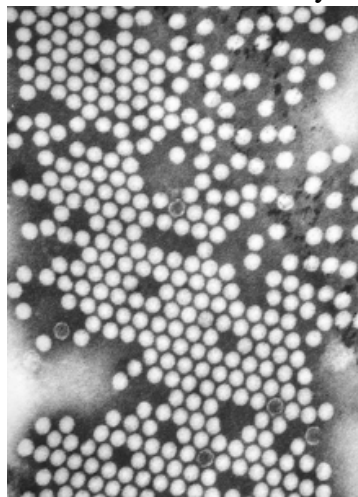
Zobrazování optickým mikroskopem, jehož podstata je vidět z obr.4.1, ve srovnání s ostatními typy mikroskopů, je nejméně náročné a dají se ze zobrazení nanovláken určit průměry a tvary vláken. Metoda je běžná v každé laboratoři. Zvětšení optickým mikroskopem může dosáhnout až tisícnásobné hodnoty. Mnohem užívanější pro přímé zobrazení (nano)vláken jsou metody elektronové mikroskopie a metoda atomové tunelové mikroskopie, která je výhodná zvláště k zobrazování povrchů. Jde o elektronovou mikroskopii na průchod (TEM) a o řádkovací elektronovou mikroskopii (SEM). Postata jejich funkce je analogická k optické mikroskopii a je patrná, z obr. 4.1 pod označením TEM a SEM.

### **Elektronový mikroskop na průchod (transmisní elektronový mikroskop, TEM)**

Při transmisní elektronové mikroskopii je zobrazovací svazek elektronu směřovaný na plochu velmi tenkého vzorku, kterým svazek elektronů prochází a na stínítku zobrazuje v projekci i vnitřek nanovlákn a při vytváření obrazu zastupuje světelný svazek, který se snímá CCD kamerou. Na obr.4.2 je představený jeden z typů TEMu a na něm získaný obraz (obr.4.3).



Obr.4.2. TEM typu JEM 2100F



Obr. 4.3. Polio virus 30nm



Obr.4.4 SEM JEOL 6300



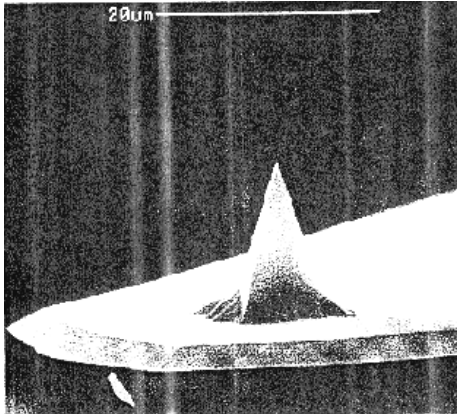
Obr. 4.5 Snímek SEM krve

Dalším typem elektronového mikroskopu je SEM typ JEOL 6300, který je na obr.4.4 a snímek krve na obr.4.5 ukazuje jeho hloubku ostrosti. Z něho je vidět, že na SEMu se dosahuje větší hloubky ostrosti a rozlišení až do 1,2 nm. Pro studium povrchu nanovláken se užívá zvláště ke studiu povrchů, kohezních a adhezních sil atomový silový mikroskop AFM (ASM) (obr.4.8), který umožňuje také určovat kohezní síly povrchu a adhezní síly částic k povrchu. Podstatu funkce tohoto mikroskopu popisuje další text.

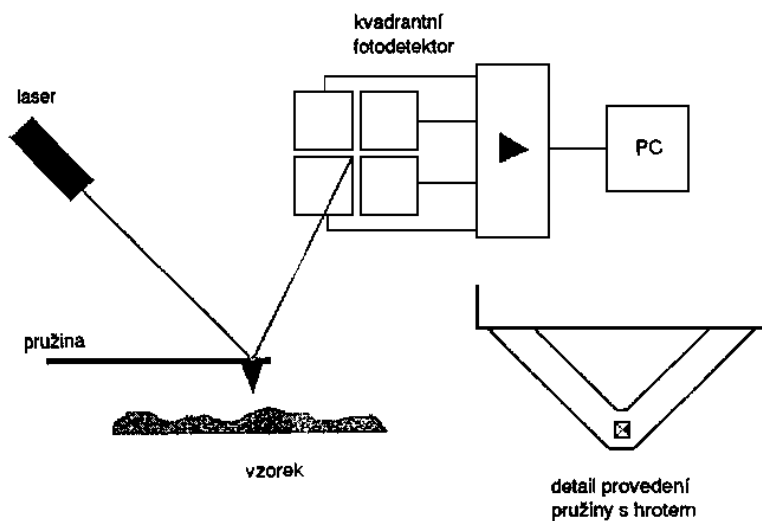
### **Podstata a funkce AFM**

Podobně jako u STM je povrch vzorku mapován hrotem pikometrových (pm) rozměrů, který je obvykle odleptán na křemíkové destičce nebo připravený z uhlíkových nanotrubiček (obr.4.6.). Destička tvoří dokonalou pružinku, jejíž síla je úměrná výchylce. Princip ATM (ASM) je uvedený na obr.4.6. Prohnutí pružinky se měří odrazem laserového záření na kvadrantový fotodetektor, který určuje přesnou polohu pozorování. Hrot je přitahován

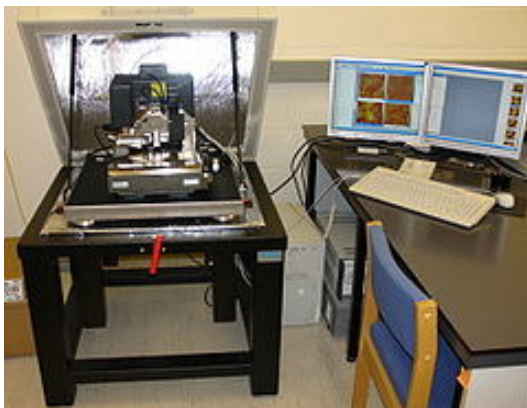
atomovými silami povrchu až do vzdálenosti, kdy začínají převládat síly odpudivé. AFM je schopen zobrazovat i takové meziatomové síly, které označujeme fyzikální (van der Waalsovy). Používají se dva způsoby snímání sil, a to při konstantním a proměnném ohybu pružiny. Kromě toho AFM může pracovat v kontaktním režimu hrotu a vzorku (k měření odpudivých sil), nekontaktním a poklepovém režimu. Komerční provedení AFM je na obr.4.8.



Obr.4.6. Hrot AFM



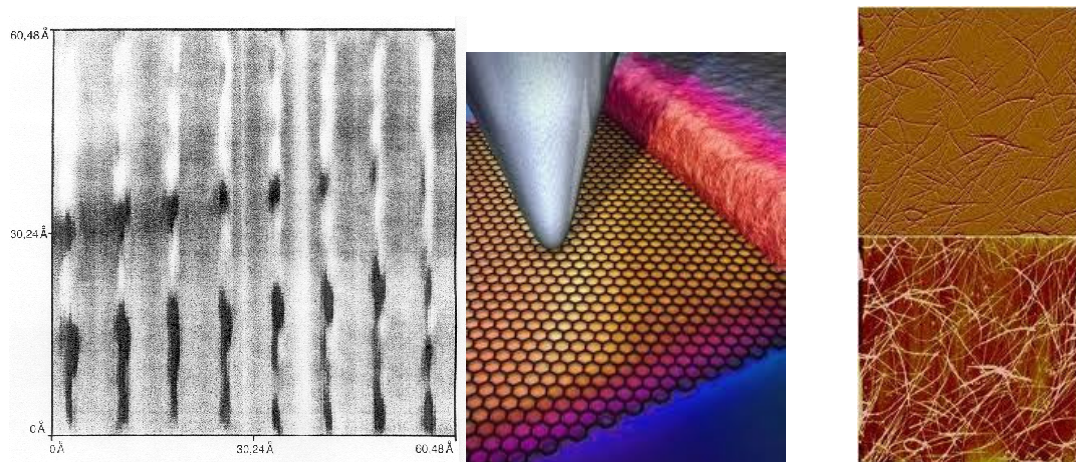
Obr.4.7. Podstata AFM



Obr.4.8 Komerční AFM Zürex 2007

Dnes již existuje velké množství modifikací AFM. Některé z nich jsou schopné měřit i povrchové náboje a některé i mnohem větší síly než jsou fyzikální, chemické, vodíkové můstky a síly kovalentní. Příklady topografií povrchů makromolekul polytetrafluorethylenu (obr.4.9), grafenu (obr.4.10) a uhlíkových nanotrubiček (obr.4.11) jsou na uvedených obrázcích..

K pochopení struktury nanovláken a mechanismu adhezního spojování a pojení nanovláken a textilií bude třeba přistoupit i k výzkumu povrchů metodami STM a AFM. Podrobnosti o STM a AFM a jejich využití lze najít v celém čísle Československého časopisu pro fyziku svazku 48 v roce 1998 v dvojčísle 3-4.a v pozdějším textu.



Obr.4.9PovrchPTFEmolekulpořiznýchAFMObr.410.AFMsnímekgrafenuObr.4.11AFM snímek nanotrubiček

### Interferenční metody

Interferencí nazýváme jev, při kterém dvě nebo více vln, vycházejících z různých zdrojů, které se setkají v daném místě a čase se složí ve výslednou vlnu jedinou. Ta je pozorovatelná pouze v daném časovém okamžiku. Se změnou času mění se i výsledný interferenční obrazec v závislosti na frekvenci obou zdrojů a výsledný interferenční obrazec může být při větším frekvenčním rozdílu, než je časová rozlišovací schopnost oka, nepozorovatelný. Uvažujme interferenci dvou rovinových vln  $u(1)$ ,  $u(2)$  popsanych následujícími vztahy

$$u(1) = A(1) \exp i(\omega t - k(1)x_1), \quad i \text{ je imaginární jednotka } i = \sqrt{-1}, \quad (4.1)$$

$$u(2) = A(2) \exp i(\omega t - k(2)x_2 + \varphi) \quad ,$$

kde  $\omega$  je úhlová frekvence a  $k$  je úhlový vlnocet  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  vlnová délka,  $x_{1,2}$  jsou polohy zdrojů 1 a 2.

Výsledná vlna  $u(x,t)$  v místě  $x$  a čase  $t$  je určena podle principu superpozice (skládání) kmitů rovna

$$\begin{aligned} u(x,t) &= u(1)+u(2)= \exp i\omega t \exp i(\Delta\alpha) ( A(1) \exp i k(1)+A(2) \exp (i k(2)+\varphi) \\ &= A \exp i \omega t \text{ kde } A= \exp i(\Delta\alpha)( A(1) \exp i k(1)+A(2) \exp (i k(2)+\varphi) \\ &= (\Delta\alpha) ( A(1) \exp i k(1)+A(2) \exp (i k(2)+\varphi) ) \exp i \omega t \end{aligned} \quad (4.2)$$

kde  $A$  je amplituda výsledného kmitání. Při pozorování vln vyšších frekvencí (větších než 25Hz ) je měřitelná pouze plošná hustota výkonu (intenzita) vlnění

$$I = au^2, \quad (4.3)$$

kde  $a$  je rozměrová konstanta.

Dosažením vztahu (4.2) do (4.3) a po jednoduchých matematických úpravách, dostaneme pro  $u^2$  výraz

$$u^2 = A(1)^2 + A(2)^2 + 2 A(1) A(2) \cos (\Delta\omega t + \varphi), \quad (4.4)$$

kde  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ ,

$\omega_0, \omega$  jsou nosné frekvence interferujících rovinových vln. Interference je stále pozorovatelná jen za zvláštních stacionárních podmínek, které jsou určeny pro každý čas podmínkou

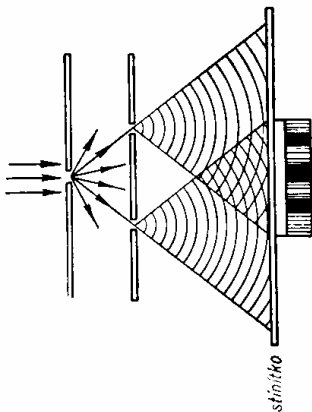
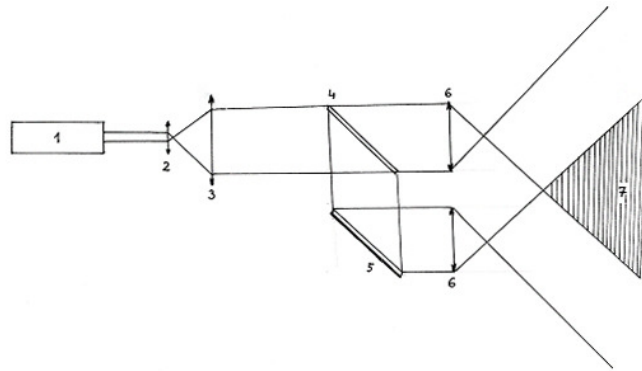
$$\Delta\omega = 0. \quad (4.5)$$

V interferenčním poli pak stále pozorujeme místa s interferenčními maximy pro  $\cos\varphi = 1$  a minimy pro  $\cos\varphi = -1$ . Tehdy je interference stacionární a neustále pozorovatelná jako obrazce s rozdělením maximální a minimální intenzity.

Toho lze dosáhnout podmínkou (4.5). Tehdy jsou frekvence obou zdrojů stejné a vytvářejí vlnění s konstantním fázovým rozdílem  $\varphi$ . Takové zdroje nazýváme koherentní. Při interferenci záření z koherentních zdrojů, máme zaručené, že dojde k časově neproměnné stacionární interferenci, která je neustále pozorovatelná. Nyní budeme aplikovat tyto zásady na optickou a rentgenovou interferenci

### **Optická interferometrie**

Při určování strukturních detailů povrchů nanovláken je hranice rozlišení určena vlnovou délkou užitého záření. Při použití interferometrie se dostáváme s rozlišením do setin hodnot použitých vlnových délek. U světla jsou vlnové délky v rozmezí 400 nm až 800 nm, takže příslušná interferometrie může rozlišit rozmezí 8 nm až 4 nm. Uskutečnit interferenci světla znamená však mít k dispozici koherentní světelné zdroje, což v počátcích objevu interference nebylo tak snadné. Koherentní zdroje do objevu laserů se uskutečňovali velmi důmyslnými pokusy. Ve všech docházelo k rozdělení světelného svazku jednoho zdroje na dvě koherentní části. Ze všech uvedeme Youngův pokus [11], který má univerzální charakter. Z bodového zdroje se vysílá světlo, které se šíří prostorem v podobě kulové vlny. Jestliže umístíme kolmo na paprsek vystupující ze zdroje stínítko se dvěma symetricky položenými štěrbinami, jak znázorňuje obr.4.12, dochází k interferenci ve společném prostoru obou společných polí. Při symetrické poloze štěrbin se stávají štěrbinami „bodovými“ zdroji světla, které jsou koherentní a ve společném prostoru kulových vln šířících se z těchto zdrojů vzniká interferenční stacionární pole

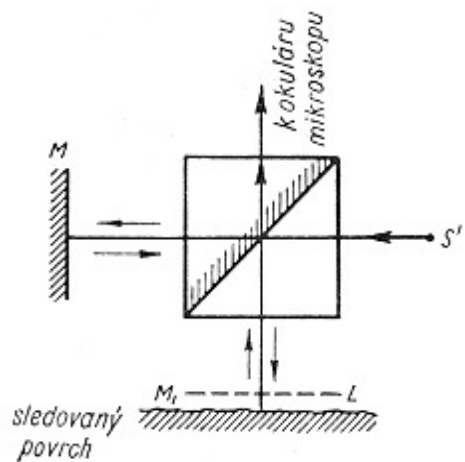


Obr. 4.13. Interference laserového záření. 1- laser, 2, 3, 6 čočky, 4 polopropustné zrcadlo, 5 odrazivé zrcadlo, 7 interferenční pole

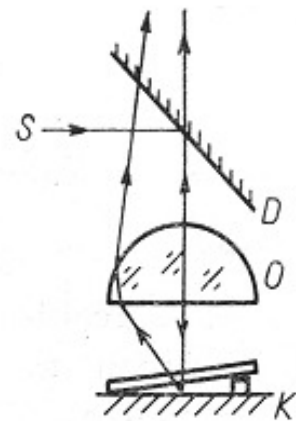
Obr.4.12 Vznik interference z jednoho zdroje

Dnes při existenci laserů, zdrojů koherentního záření lze uskutečnit interferenci rozdělením laserového svazku jediného laseru, nebo interferencí světla ze dvou laserů, jak ukazuje obr. 4.13. Na základě jevu interference [11], [12], byla zkonstruována celá řada interferometrů pro různé účely použití od přesného měření délek (Michelsonův interferometr), k měření indexu lomu (Jaminův interferometr) až k interferometrům pro přesné měření povrchů pevných látek, krystalů i kondenzovaných látek (např. Linnikův, Gollastonův) a různé typy interferenčních mikroskopů [11], [12]. Příklady principů čtyř typů interferenčních mikroskopů jsou uvedené

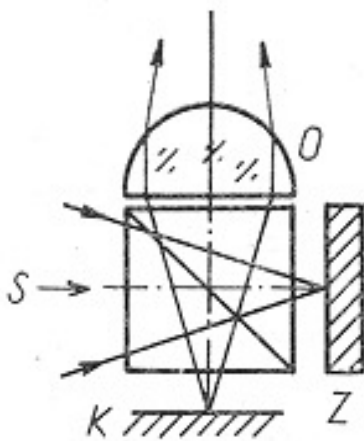
na obr. 4.14a, b, c, d. Vysvětlení funkce těchto zařízení je ponecháno čtenáři.



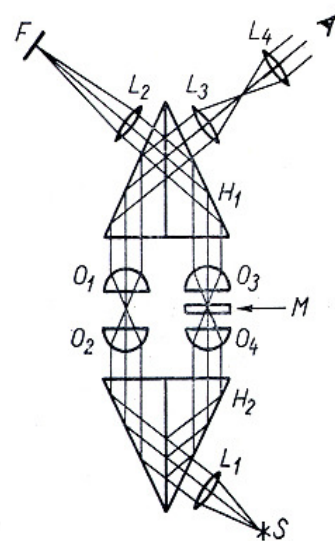
a)



b)



c)



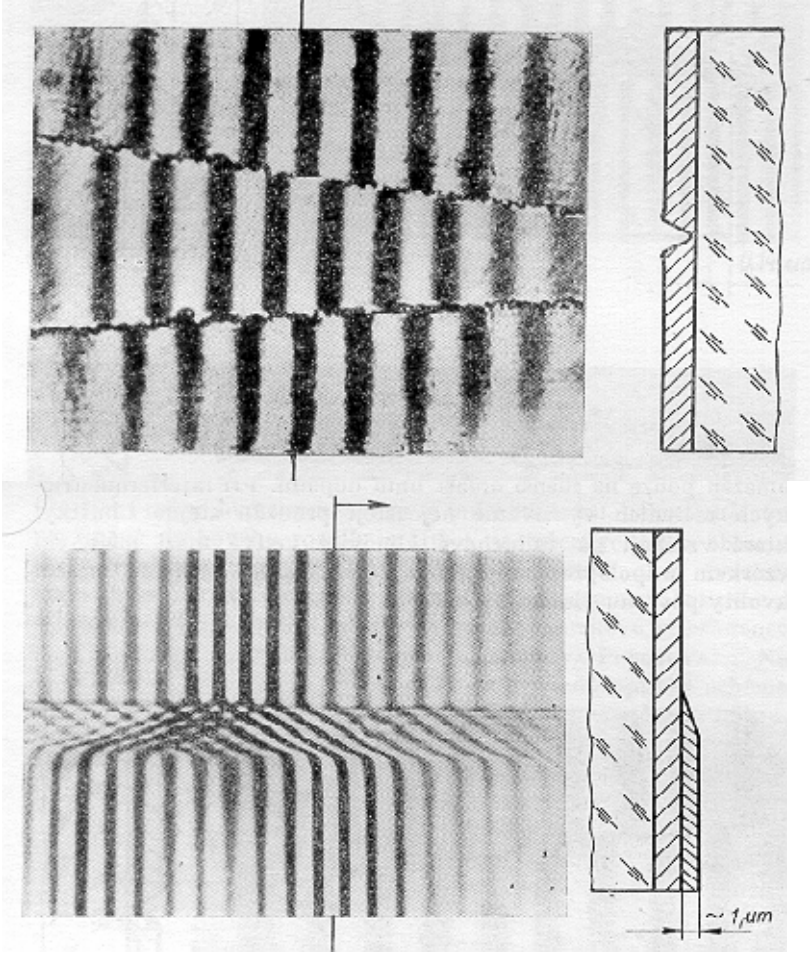
d)

Obr.4.14 Různé typy interferometrů: a) Linikův, b) jeho varianta, c) pro pozorování proužků stejné tloušťky, d) pro pozorování v prošlém světle.

### Interferometrie ke studiu povrchů

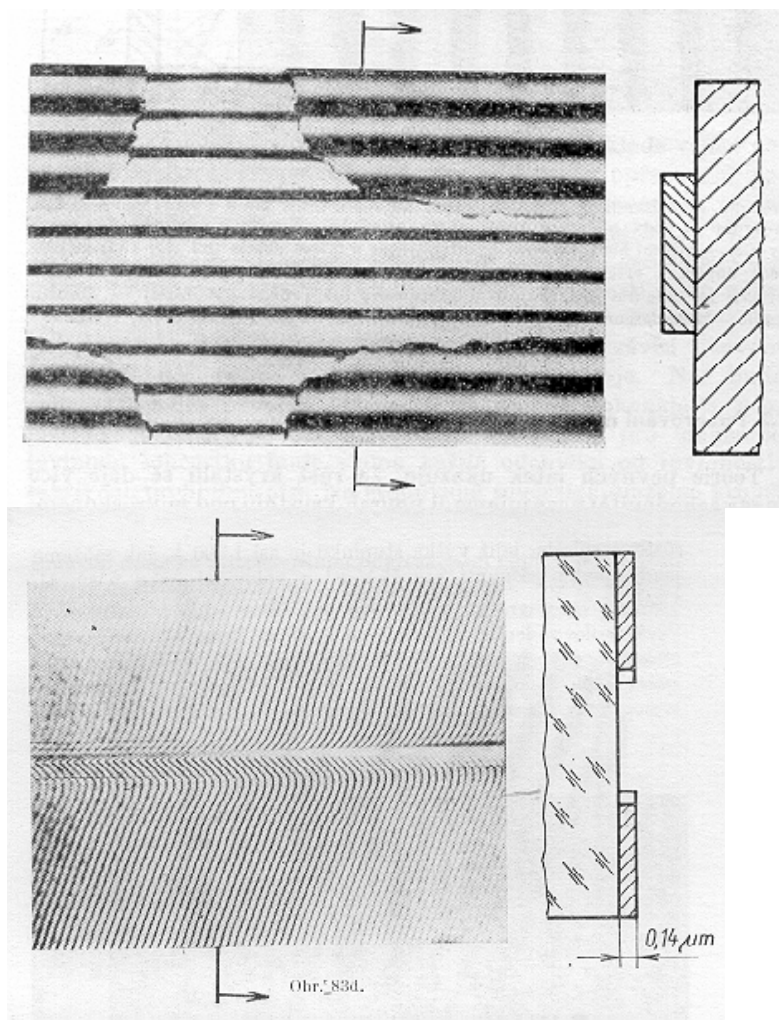
Interferenční studium povrchů nanovláken provádíme pomocí interferenčních mikroskopů (obr.4.14). Jak se projevují různé tvary výstupků na povrchu na interferenčním obrazu ukazují obr. 4.15 a, b, c, d. Zobrazování bylo prováděné při pozorování proužků stejné tloušťky (obr.4.15.c). Na obr.4.16 jsou v levé části interferenční obrazce a v pravé části je odpovídající profil povrchu. Směr šipek ukazuje směr stoupání klínu.





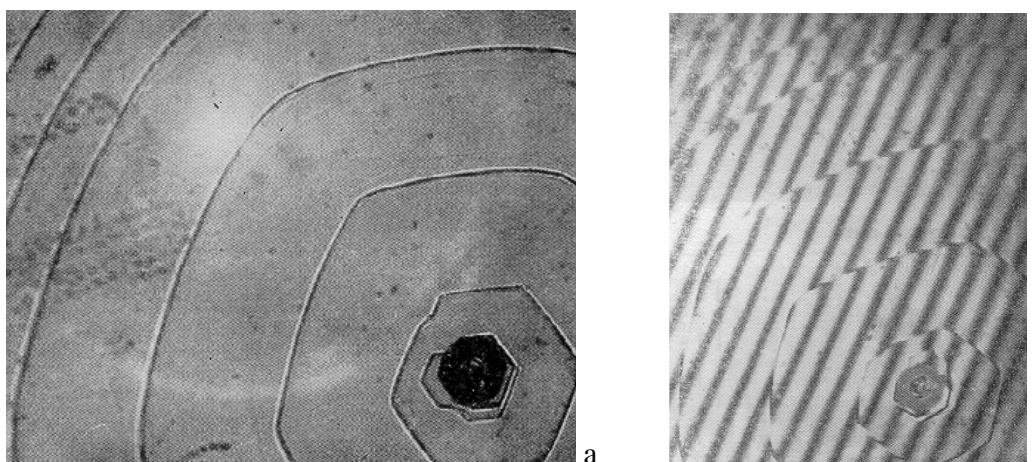
a

b



C d  
 Obr. 4.15.a, b, c, d. Interferenční zobrazení různých reliéfů (profilů) povrchu.

Mnohem více informací poskytuje interferenční mikroskop proti obyčejnému mikroskopu, jak ukazují obr 4.16 a, b na povrchu monokrystalů karbidu křemíku (SiC), který znázorňuje růstové plochy na šroubové dislokaci. Z interferenčního obrazce je možné určovat i tloušťku růstových ploch.



Obr. 4.16. a) Mikroskopický snímek povrchu SiC, b) snímek téhož povrchu interferenčním mikroskopem

### Některá další využití interferometrické mikroskopie

Povrchy představují plošnou poruchu v krystalech, jsou však významnou součástí nanovláken a vykazují jevy odlišné od jevů v objemu krystalů a zvláště pak v nanovlákněch. Jsou proto středem zájmu fyziky, techniky a nanotechnologie, neboť také představují vstupní bránu do objemu krystalů i nanovlken. Jeví také odlišné zákonitosti než má objem krystalů a nanovláken, jak je ukázané také ve fyzice povrchů.

Ke studiu povrchů je třeba znát jejich vlastnosti jako je rovinnost povrchů, jejich drsnost, jejich mikrostruktura. Interference je možné užít ke kontrole technologických operací opracování povrchů a tak se stává intererometrická mikroskopie rovněž i významným pomocníkem studia a technologie povrchů nanovláken. Světelnou interferometrií je možné také měřit povrchové vrstvy kondenzovaných látek a určovat některé jejich strukturní parametry. Ke studiu struktury a morfologie povrchů textilií, papíru apod. je vhodná také skvrnková interferometrie.

#### 4.3.4.3 Některá další využití interferometrické mikroskopie

povrchy představují plošnou poruchu v krystalech a vykazují jevy odlišné od jevů v objemu látek a zvláště pak v nanovlákněch. Jsou proto středem zájmu fyziky, techniky a nanotechnologie, neboť také představují vstupní bránu do objemu krystalů i nanovlken. Jeví také odlišné zákonitosti než má objem krystalů a nanovláken, jak je ukázané také ve fyzice povrchů.

Ke studiu povrchů je třeba znát jejich vlastnosti jako je rovinnost povrchů, jejich drsnost, jejich mikrostruktura. Interference je možné užít ke kontrole technologických operací opracování povrchů a tak se stává intererometrická mikroskopie významným pomocníkem studia a technologie povrchů. Světelnou interferometrií je možné také měřit povrchové vrstvy kondenzovaných látek a určovat některé jejich strukturní parametry. Interferometry, kterými se uskutečňuje interferometrické měření jsou za využití laserů dokonalé měřicí a yhodnocovací přístroje. Pro měření nanovlen je výhodný výběr zařízení, která dovolují provádět rutinní laboratorní přístroje, jejichž dva příklady jsou na obr.4.17A,B, z nichž A pracuje v infračervené oblasti, B ve světelné oblasti s laserem o vlnové délce 522nm. Při

#### 4.3.4.4 Příklady interferometrů



A



B

Obr.4.17A Infračervený interferometr, B světelný interferometr

výběru interferpmetru lze volit i vhodnou vlnovou délku jeho laseru.. Přivýběru interferometru pro danou úlohu se lze poradit např. s literaturou v Gogolu/interferometer, kde lze nalést celou škálu zobrazených typů interferometrů.

#### 4.3.4.5 Některé laserové metody užitelné k určování struktury nanovláken

Velmi výhodné je použití laserů k měření průměru vláken, které je pak zvláště výhodné pro měření průměru nanovláken. Stejně výhodné je použití skvrnkové interferometre a laserové difraktografie, které jsou předmětem stručného zpracování v dalším textu.

##### *Laserové měření průměru vláken světelnou difrakcí*

Difrakční metody určování stejnoměrnosti vláken jsou založené na měření průměru a indexu lomu vláken. K difrakčním měřením na vláknech užíváme nejčastěji Fraunhoferovu difrakci. Difrakční pole popsané interferenční (difrakční) funkcí zobrazujeme při Fraunhoferově difrakci v ohniskové rovině zobrazující čočky.

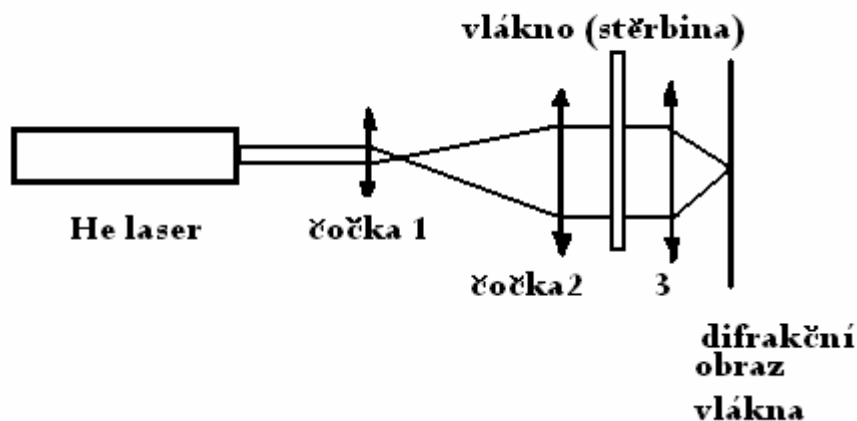
V ohniskové rovině získáme průběh intenzity difraktovaného záření na štěrbině v závislosti na vzdálenosti od středu záření a v závislosti na vzdálenosti ohniskové roviny od štěrbiny (vlákna). Podle Babinetova principu ([10], díl 2.kap.7,článek 7.1.1.3) je difrakce na štěrbině ekvivalentní difrakci na neprůhledném vlákně, takže difrakce na štěrbině a vlákně jsou ekvivalentní. Intenzita  $I(Q)$  záření difraktovaného na štěrbině šířky  $a$  ve směru popsaném úhlem  $\theta$  je určena funkcí tvaru nemonotonního průběhu intenzity difraktovaného záření určuje pak průběh interferenční funkce  $\sin^2 u / u^2$ , ve které veličina  $u$  je po úpravě vyjádřena vztahem

$$u = a \sin \theta / \lambda \quad (4.6)$$

Uvážíme-li, že difrakční úhel  $\theta$  je malý, můžeme vztah (4.6) s uvážením difrakce na štěrbině či vlákně, upravit na tvar

$$u = \pi a y / D \lambda, \text{ kde } \sin \theta \approx y / D \quad (4.7)$$

a  $y$  je vzdálenost v ohniskové rovině čočky o ohniskové vzdálenosti  $f$  od středu stopy kolmo na směr záření dopadajícího na vlákně,  $D$  je vzdálenost vlákna od ohniskové zobrazovací roviny (obr.4.18).



Obr.4.18. Experimentální uspořádání k zjišťování průměru vlákna (štěrbiny) z difrakčních měření

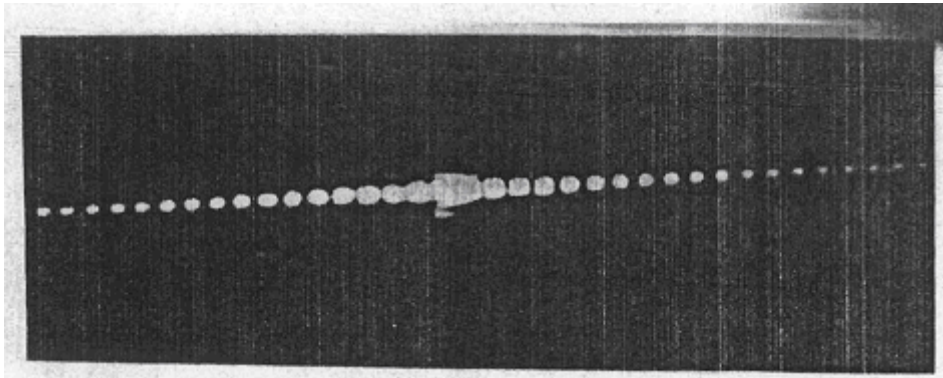
Průběh difraktované intenzity  $I(\theta)$  je nemotonní a intenzita nabývá podle v závislosti na  $\theta$  maxim a minim.  $N$ -té minimum je užitím (7.22) určeno podmínkou  $\sin u_N = 0$ , což vede k podmínce

$$\pi a \sin \theta_N / \lambda = N \pi \text{ a } y_N / D = N \quad (4.8)$$

Ze vztahů (4.8) je zřejmé, že vzdálenosti minim jsou ekvidistantní s periodou  $y_1$  určenou vztahem

$$y_1 = \lambda D / a \quad (4.9)$$

Minima vytvářejí tmavá místa v difrakčním obrazci periodicky rozložená, jak je patrné z obr. 4.19.



Obr. 4.19. Difrakční obrazec pořízený na vlákně. Jsou na něm patrná difrakční maxima a minima, která jsou ekvidistantní k určování průměru (nano)vláken podle vztahu (4.9)

Vzdálenosti mezi jednotlivými minimy jsou určeny taktéž vztahem (4.9). Určíme-li ze snímku na obr. 4.19 vzdálenosti mezi jednotlivými minimy, je možné úpravou vzorce (4.18) určit rozměr štěrbin  $a$ , který se rovná průměru vlákna  $d$  při difrakci na neprůhledném vlákně. Průměr vlákna  $d = a$  určíme pak užitím vztahu

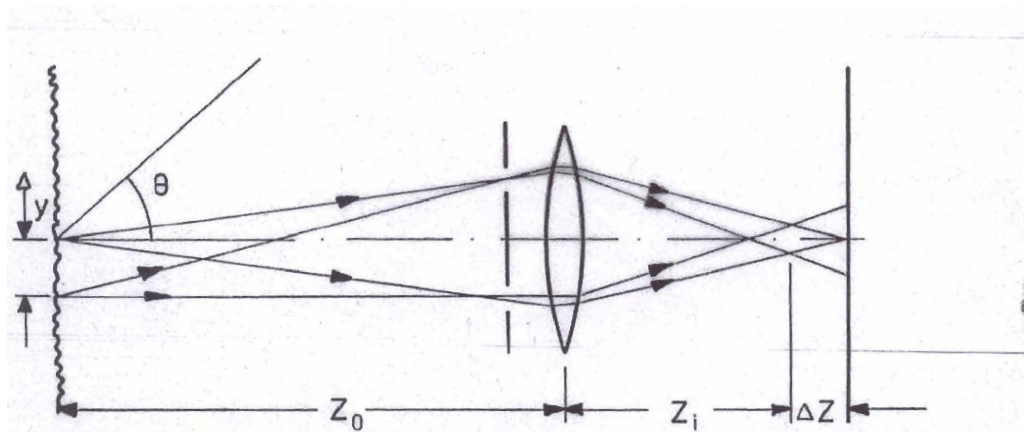
$$d = a = \lambda D / y_1 \quad (4.10)$$

K určení průměru vlákna  $d$  je tedy třeba znát vlnovou délku užitého laserového záření  $\lambda$ , vzdálenost vlákna od ohniskové roviny  $D$  a naměřit vzdálenost mezi difrakčními minimy  $\Delta y$ , jak je patrné z obr. 4.18 a obr. 4.19.

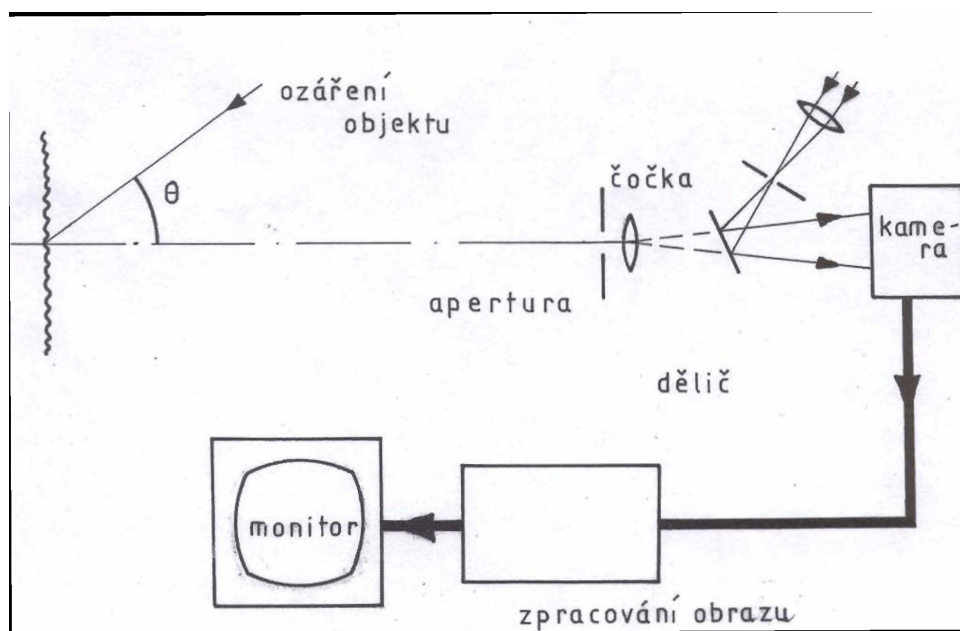
#### ***Skvrková (speklová) interferometrie k hodnocení povrchů nanovláken a nanomembrán***

Další laserovou technikou, které je možné užít k hodnocení stejnoměrnosti vláken a textilií, je speklová interferometrie. Nyní si všimneme blíže této techniky. Na její podrobnosti odkazujeme pak na příslušnou speciální literaturu uvedenou např. v [12].

Dopadá-li na drsný povrch laserové záření obr. 4.20, vznikají difrakční obrazce relativně malých rozměrů, skvrnky, spekly, a to jak v odraženém, tak i v prošlém záření. Celkové uspořádání speklové techniky je na obr. 4.20. Laserové záření dopadá na měřenou rovinu pod úhlem  $\Theta$ . Polohy skvrnek jsou určeny souřadnicí  $y$ . Jejich zobrazení obstarává čočka. Obraz skvrnek se vytváří na zobrazovací rovině vzdálené od čočky o  $Z_1 + \Delta Z$ . Celkové schéma spektróvé zobrazovací techniky, speklometrií je na obr. 4.21. Ve speklech jsou pak zakódované informace o stavu povrchu ozářeného materiálu. Ke kvantifikaci speklogramů, tj. k hodnocení velikosti skvrnek a jejich počtu je možné využít metalografického kvantometru, který umožňuje exaktně vyhodnotit měřený povrch objektu. Příklady pořízených speklogramů jsou na obr. 4.22. Dosud se speklové techniky užívá jen velmi málo pro praktické účely, zvláště pak pro využití k hodnocení textilií. Použitím speklové techniky k řešení stejnoměrnosti textilií zvláště tkanin se zabýval E. Toba se spolupracovníky.

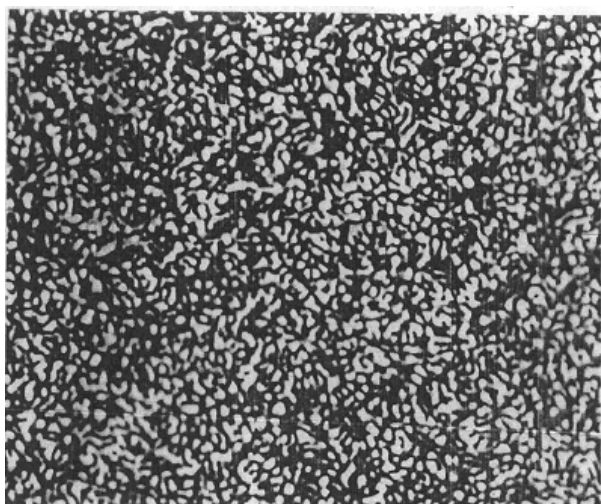


Obr.4.20

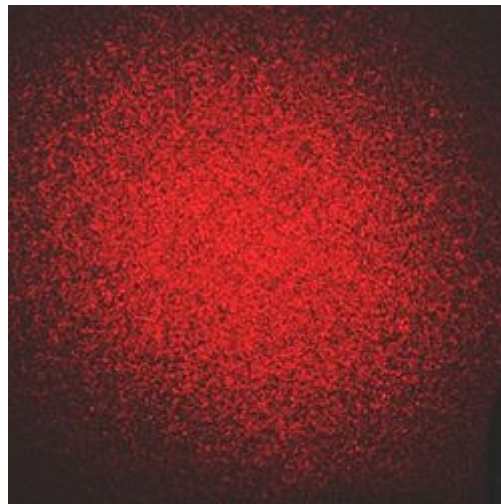


Obr.4.21

Podrobnosti o specklovém hodnocení povrchů lze nalézt např. v [11].



Obr.4 22 A Záznam skvrnek hladké stěny



B Záznam skvrnkové interferometre papíru

Speklové hodnocení povrchů nanovláken je vhodné pro technické využití nanovláken k adhezi, ke konstrukci kompozitů a pro tribologické účely. I když je možné povrchy nanovláken sledovat na elektronových mikroskopech, speklometrická měření skýtají mnohem snadnější a rychlejší informace o povrchovém stavu nanovláken.

#### 4.4 Nepřímé metody hodnocení struktury

Nepřímé metody získávání informací o struktuře (nano)vláken jsou metody, kdy informace o struktuře nedostáváme přímo z naměřených údajů, ale je nutné je získávat až na základě teoretických výpočtů z naměřených dat. Tím se podstatně liší od metod přímých. Jsou však velmi důležité, neboť dosud většina struktur látek byla získána právě nepřímými metodami, které přímé metody potvrdily. Pro jejich důležitost je výhodné se seznámit alespoň s teoretickými základy těchto metod, které se užívají ke studiu strukturních vlastností i nanovláken jako jsou např. jejich podíly amorfních a krystalických částí, rozměry částic a jejich rozdělení, vnitřní pnutí, poruchy v nanovlákních při jejich technologiích apod.

##### 4.4.1 Nepřímé metody hodnocení struktury

Nepřímé metody získávání informací o struktuře (nano)vláken jsou metody, kdy informace a struktuře nedostáváme přímo z naměřených údajů, ale je nutné je získávat až na základě teoretických výpočtů z naměřených dat. Tím se podstatně liší od metod přímých. Jsou však velmi důležité, neboť dosud většina struktur látek byla získána právě nepřímými metodami, které přímé metody potvrdily. Pro jejich důležitost je výhodné se seznámit alespoň s teoretickými základy těchto metod, které se užívají ke studiu strukturních vlastností i nanovláken jako jsou např. jejich podíly amorfních a krystalických částí, rozměry částic a jejich rozdělení, poruchy v nanovlákních při jejich technologiích apod.

Poznali jsme, že pevné látky tvoří trojrozměrnou periodicky uspořádanou soustavu atomů (iontů), vzdálenosti u většiny obvyklých látek s pohybují od 0,2 až do 0,6 nm. Podle zákonů fyzikální optiky vznikají v takovém prostředí pozorovatelné difrakční jevy, užije-li se při jejich ozáření záření s vlnovými délkami menšími nebo srovnatelnými s periodickými vzdálenostmi (mřížkovými parametry) ozáření pevné látky. Je tedy třeba k tomu, aby nastala na krystalech difrakce, užívat záření o vlnových délkách v oboru  $10^{-3}$  nm až 1 nm. Takové vlnové délky má rentgenové záření, svazek elektronů urychlený napětím od  $10^2$  V do  $10^4$  V a svazek tepelných neutronů o rychlostech  $4 \cdot 10^3$  m.s<sup>-1</sup>. Podle toho, užije-li se k ozáření látky při

difrakci rentgenové záření, elektronů nebo neutronů, nazývají se difrakční metody rentgenové, elektronové nebo neutronové. Geometrické podmínky difrakce, které berou v úvahu jen geometrii krystalové mřížky a hodnoty vlnových délek užitého záření, jsou pro všechny uvedené druhy difrakce stejné. Proto nejdříve probereme obecně platné geometrické difrakční podmínky na krystalové mřížce a jako zobrazovací prostředek uijeme rentgenové záření. Z celé krystalové mřížky vezmeme dva blízké mřížkové body  $A, B$  vzájemně vzdálené o vektor  $r$  (obr. 4.17a). Na krystal necháme dopadat rovinnou vlnu monochromatického (monofrekvenčního) záření (záření o jediné frekvenci) o vlnové délce  $\lambda$ , aby mohla nastat difrakce. Rovinná monochromatická vlna dopadá na vybranou dvojici bodů ve směru určeném jednotkovým vektorem  $s_0$ . Směr difraktovaných paprsků určený jednotkovým vektorem  $s$  je pro dva vybrané body  $A, B$  mřížky určen touto difrakční podmínkou: Dráhový rozdíl dopadajícího a difraktovaného záření na dvou libovolných bodech krystalové mřížky je roven celočíselnému násobku vlnové délky monochromatické rovinné vlny užitého záření.

Nyní vyjádříme tuto podmínku matematicky užitím obr. 4.17. Podle něho dráhový rozdíl  $\Delta$  paprsku 1' a 2' je v bodech  $A, B$  roven

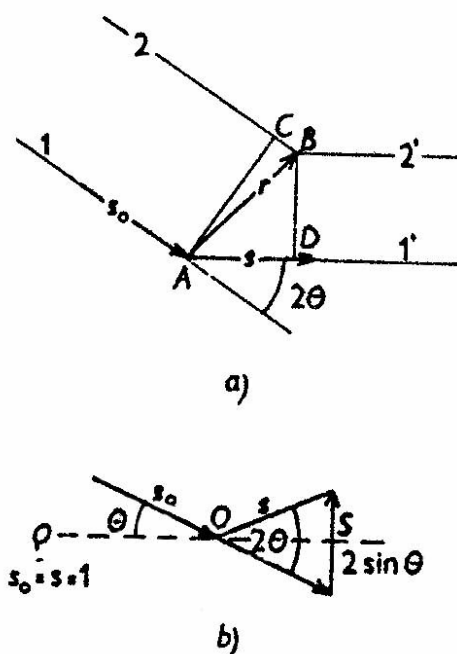
$$\Delta = AD - CB = r \cdot s - r \cdot s_0 = r \cdot (s - s_0) .$$

Obecná difrakční podmínka bude tedy mít tvar

$$r \cdot (s - s_0) = N\lambda, \quad r \cdot (s - s_0) / \lambda = N \quad (4.6)$$

kde  $N$  je celé číslo a nazývá se řád difrakce. Význam vektoru  $s - s_0 = S$  pochopíme z obr. 3.1b. Směr vektoru  $S$  pólí úhel mezi vektory  $-s_0$  a  $s$ . Vedeme-li bodem  $O$  v obr. 3.1b rovinu  $p$ , jejíž normálou je vektor  $S = s - s_0$ , vidíme, že jak dopadající tak difraktovaný paprsek svírá s rovinou  $p$  stejný úhel, který označíme  $\Theta$ .

Oba paprsky navzájem svírají úhel  $2\Theta$ . Můžeme tedy považovat difrakci za reflexi (odraz) v



Obr. 4.17. a), b) K výkladu difrakční podmínky

krystalu na rovině  $p$ , která prochází mřížkovým bodem  $B$  a je mřížkovou rovinou krystalu. Vektor  $S$  je rovnoběžný s její normálou určenou jednotkovým vektorem  $n$ , tj. platí

$$S = s - s_0 = n |s - s_0|$$



Protože absolutní hodnota vektoru  $S$  je podle obr. 4.17 rovna  $2\sin\theta$ , můžeme přepsat rovnici (3.1) na tvar

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{n} (2\sin\theta) / \lambda = N \quad \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} = N / \lambda (2\sin\theta) \quad (4.7)$$

Je-li vektor  $\mathbf{r}$  polohovým vektorem mřížkového bodu  $B$  v mřížkové rovině (hkl) s mezirovinovou vzdáleností  $d$  a vektorem reciproké mřížky  $\mathbf{R} = \mathbf{n} (2\sin\theta)$ , vyjadřuje difrakční podmínka (4.7) rovnici mřížkové roviny. Jejím porovnáním s rovnicí (4.7) a vztahem

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} = (\mathbf{u}\mathbf{a} + \mathbf{v}\mathbf{b} + \mathbf{w}\mathbf{c}) \cdot (\mathbf{h}\mathbf{A} + \mathbf{k}\mathbf{B} + \mathbf{l}\mathbf{C}) = uh + vk + lw = t \quad (4.8)$$

kde  $t$  je celé číslo, je vidět, že rovnice (4.7), a (4.8) jsou shodné pro  $N = t$ . Pak

$$\mathbf{R} = \mathbf{n} 2\sin\theta / \lambda \quad (4.9)$$

Z poslední rovnice pak dostaneme již jednoduchou úpravou rovnici

$$2d \sin\theta = N\lambda \quad (4.10)$$

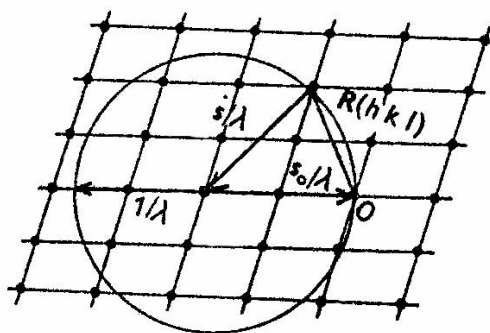
kde  $N$  je celé číslo, řád difrakce.

Této rovnici říkáme Braggova (difrakční) rovnice. Celé číslo  $N$  má fyzikální význam řádu difrakce (reflexe). Braggova rovnice je základní rovnicí pro difraktované záření o vlnové délce  $\lambda$  na mřížkových rovinách o mezirovinové vzdálenosti  $d$ . Porovnáním rovnice (4.6) s rovnicí (4.8) můžeme také vyjádřit difrakční podmínku (4.6) v reciprokém prostoru takto:

$$\mathbf{R} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda = \mathbf{S} / \lambda \quad (4.11)$$

Záření dopadající na mřížkovou rovinu (hkl) popsanou polohovým vektorem reciproké mřížky  $\mathbf{R}$  difraktuje na této rovině, je-li vektor  $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda$  polohovým vektorem mřížkového bodu  $\mathbf{R}$  v reciprokém mřížkovém prostoru, zobrazujícím rovinu (hkl).

Vektorovou difrakční podmínku (3.6) můžeme geometricky zobrazit v reciprokém prostoru a jejímu výslednému obrazu říkáme Ewaldova konstrukce, kterou nyní popíšeme (obr. 4.18).



Obr. 4.18. Ewaldova konstrukce

Opíšeme kouli o poloměru  $1/\lambda$ , které budeme říkat reflexní, a jejím středem vedeme směr dopadajícího záření určený jednotkovým vektorem  $\mathbf{s}_0$ . Tento směr protne reflexní kouli v bodě  $O$ , který zvolíme za počátek reciproké mřížky. Tu sestrojíme tak, aby její orientace vzhledem ke směru dopadajícího záření odpovídala orientaci krystalové mřížky zkoumaného krystalu vzhledem k dopadajícímu záření. Poněvadž  $\frac{|\mathbf{s}|}{\lambda} = \frac{|\mathbf{s}_0|}{\lambda}$ , leží také krajní bod

vektoru  $\mathbf{s}/\lambda$  na reflexní kouli a navíc musí být podle (3.6) mřížkovým bodem reciprokého

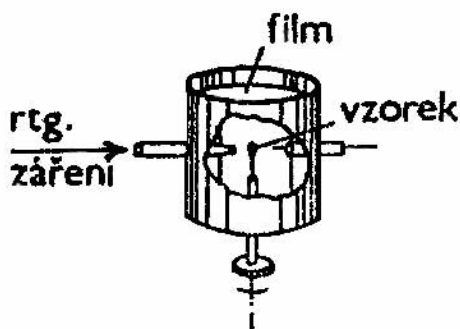
prostoru určeného vektorem  $\mathbf{R}$ . Směry difraktovaného záření určují tedy spojnice těch bodů reciproké mřížky krystalu, které padly na reflexní kouli, se středem reflexní koule. Jak je vidět z obr. 3.2, je tedy pro takto sestrojený směr určený jednotkovým, vektorem  $\mathbf{s}$  skutečně splněna reflexní rovnice (3.6). Z Ewaldovy konstrukce je vidět, že difrakce nemůže nastat, jestliže je průměr reflexní koule menší než nejmenší hodnota mřížkového vektoru v reciprokém prostoru, tj. platí-li  $2/\lambda < |\mathbf{R}| = 1/d, 2d < \tilde{\lambda}$ . Tuto podmínku dostaneme také z Braggovy rovnice (3.5), neboť  $\sin\theta \leq 1$ . Je-li tedy vlnová délka záření větší než dvojnásobná mezirovinová vzdálenost  $d$ , nemůže nastat difrakce. Difrakce může tedy vznikat jedině pro takové záření, pro jehož vlnovou délku platí

$$2d \geq \tilde{\lambda}$$

Necháme-li dopadat rentgenové (elektronové, neutronové) záření na krystalovou mřížku v libovolném směru, nemusí padnout obecně žádný bod reciproké mřížky  $\mathbf{R}$  na reflexní kouli. Nevzniká tedy ani žádný prostorový difrakční obraz krystalové mřížky. Má-li dojít k difrakci a z krystalu vycházet alespoň jeden difraktovaný paprsek, musí alespoň jeden bod reciproké mřížky určený vektorem  $\mathbf{R}$  padnout na reflexní kouli. Tím vznikne difraktovaný paprsek, který můžeme určit podle Ewaldovy konstrukce, a který s dopadajícím paprskem svírá podle obr.4.17 a 4.18 dvojnásobný Braggův úhel  $2\theta$ . Dokážeme-li změřit v nějakém zařízení úhel  $2\theta$ , můžeme podle Braggovy rovnice určit tomuto úhlu příslušnou mezivzdálenost soustavy mřížkových rovin, na nichž vznikla difrakce. Soustava difraktovaných směrů vzniklých na krystalu dává pak jeho difrakční obraz, který souvisí s mikroskopickou atomovou stavbou krystalu. Difrakční obraz mřížky krystalu je tím dokonalejší, čím větší počet mřížkových rovin uvedeme do difrakce. To je možné uskutečnit v podstatě třemi základními metodami, jejichž princip pochopíme z Ewaldovy konstrukce.

#### 4.4.2 Metoda otáčivého krystalu

Abychom zvětšili počet difraktovaných směrů a získali tak co nejdokonalejší difrakční obraz krystalové mřížky, necháme otáčet reciprokou mřížku krystalu, a tím také krystal kolem osy procházející počátkem reciproké mřížky. Tím opisují všechny reciproké body kružnice, které protnou reflexní kouli. Při otáčení kolem jedné osy se dostane na reflexní kouli takový počet bodů reciproké mřížky  $\mathbf{R}$ , kolik je jich obsaženo v kruhovém prstenci vzniklém otočením reflexní koule kolem osy otáčení, procházející počátkem reciproké mřížky. Praktické provedení této metody, které se říká metoda otáčivého krystalu, uskutečníme takto: Necháme dopadat na krystal vymezený svazek monochromatického záření a krystalem otáčíme podle osy obvykle kolmé k dopadajícímu záření. Difraktované svazky záření vycházející z krystalu zachycujeme na film, umístěný okolo krystalu nejčastěji na válcové ploše s osou v ose otáčení krystalu, jak ukazuje obr. 3.3. Nejvýhodnější by bylo provádět záznamy na kulové ploše s krystalem otáčejícím se v jejím středu. Takový způsob záznamu se uskutečňuje při užití rentgenového záření na goniometrech s počítačovou registrací, kterým říkáme difraktometry. Metoda otáčivého krystalu se užívá v různých úpravách pro určování struktury pevných látek,

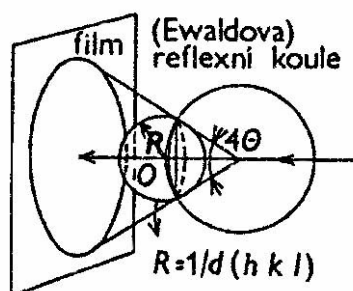


Obr. 4.19 Realizace metody otáčivého krystalu a metody je-li k dispozici monokrystal vyšetřované látky.

#### 4.4.3 Metoda polykrystalická (prášková, Hullova, Debyeova, Scherreova)

K získání úplného difrakčního obrazu je třeba, aby krystal nabýval nejrůznějších orientací, ze kterých si dopadající záření vybírá vždy takové, které vyhovují difrakční podmínce (3.6). To je možné uskutečnit také tak, že do ozářeného objemu vložíme větší množství malých monokrystalů - krystalitů, aby v něm byly zastoupeny všechny možné orientace. Pro dané

záření (rentgenové, elektronové, neutronové) existují vždy tak orientované krystality, které pro užitou vlnovou délku splňují difrakční podmínku vyjádřenou Braggovou nebo jinou difrakční rovnicí, např. (4.11). V Ewaldově konstrukci to znamená, že z počátku reciproké mřížky  $O$  vycházejí pro každý mřížkový bod reciproké mřížky jejich reciproké vektory  $\mathbf{R}$  do všech směrů, takže jejich krajní body tvoří kulové plochy se středem v počátku reciproké mřížky a o poloměrech rovných  $|\mathbf{R}| = 1/d$ . Průsečnice těchto kulových ploch s reflexní koulí jsou kružnice. Všechny difraktované směry získáme podle Ewaldovy konstrukce spojením bodů těchto kružnic se středem reflexní koule. Z ozářeného objemu, v němž je zastoupeno velké množství orientací krystalitů, vycházejí tedy v ideálním případě kužele difraktovaného záření s vrcholovým úhlem  $4\theta$  (obr. 4.20). Poněvadž nejčastěji užívané svazky rentgenového záření mají příčný lineární rozměr  $1 \text{ mm}^2$ , je tedy podle lineární velikosti krystalitů v  $1 \text{ mm}^3$  počet krystalitů uveden v tab. 4.1.



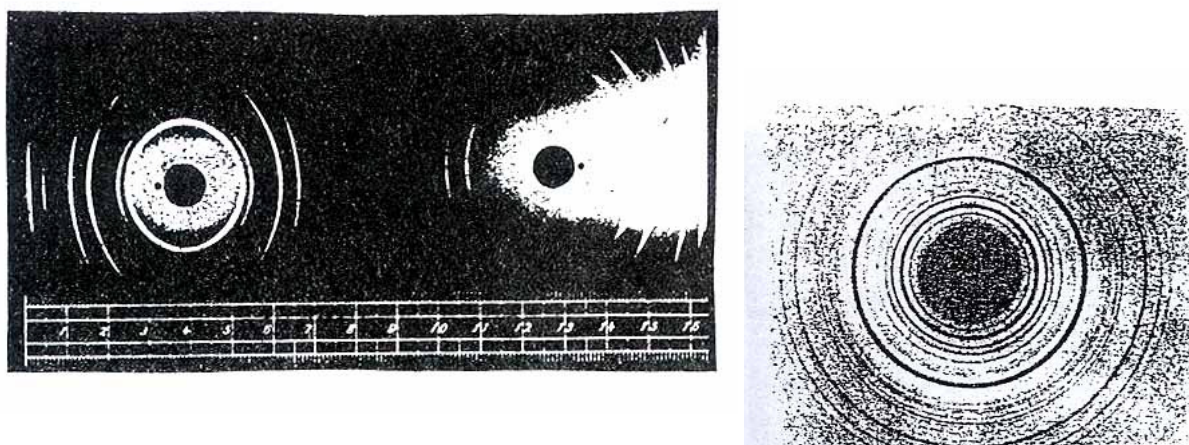
Obr. 4.20. K výkladu vzniku difrakčních kroužků při práškové metodě

Tab. 4.1. Počet krystalitů v  $1 \text{ mm}^3$  v závislosti na jejich lineárním rozměru v mm

<u>Lineární rozměr krystalitů</u> mm	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$
Počet krystalitů v $\text{mm}^3$	1	$10^3$ □	$10^6$	$10^9$
$\text{mm}^3$				

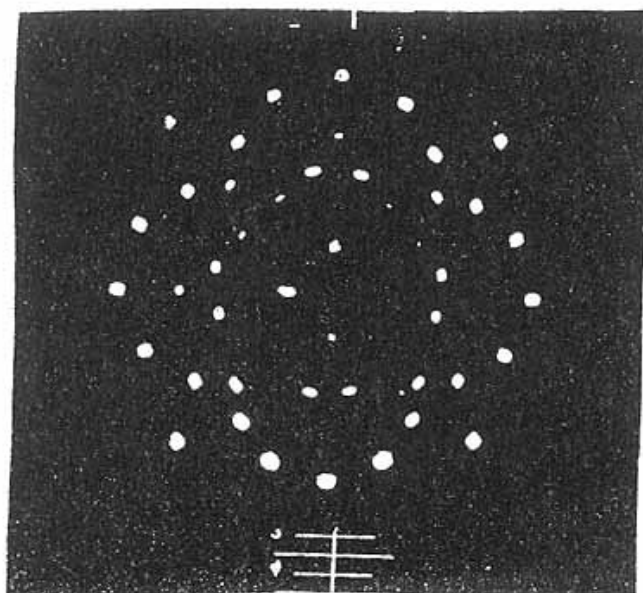
Z tabulky 3.1 je vidět, že pro rozměr krystalitů v oboru  $10^{-2}$  až  $10^{-3}$  mm je již v ozářeném objemu  $1 \text{ mm}^3$  dostatečný počet krystalitů, aby při jejich náhodné orientaci došlo k difrakci. Této metodě, kdy zkoušená část pevné látky obsahuje malá krystalická zrna v prášku, se říká prášková metoda a podle jejich objevitelů Hullova-Debyeova- Scherrerova. Prášková metoda se užívá s výhodou k vyšetřování struktury polykrystalických materiálů. Difrakční roviny se zobrazují nejčastěji na válcový film ve stejném uspořádání jako při metodě otáčivého krystalu na obr.4.21. Difrakční záznam, provedený práškovou metodou na válcový film, je na obr. 4.21a a na rovinný film na obr. 4.21b (elektronogram). Z nich je vidět, že při práškové metodě dostáváme na záznamu difrakční "kroužky", které jsou tvořeny průsečíky kuželových ploch s rovinnou či válcovou plochou, kterou při difrakci uskutečňujeme rovinným či válcovým filmem.

#### 4.4.4 Laueova metoda



Obr. 4.21. a) Debyeagramy práškových materiálů, b) difrakční záznam provedený elektronovou difrakcí na fólii zlata

K získání difrakčního obrazu můžeme také použít pevný monokrystal a ozářit krystal celým spojitým spektrem vlnových délek spojitého rentgenového záření. Tak je možno získat difrakční obraz všech bodů reciproké mřížky, které leží v prostoru mezi dvěma krajními vlnovými délkami  $\lambda_{\min}$  a  $\lambda_{\max}$  užitého spojitého spektra rentgenového záření. Každá vlnová délka spektra si "vybírá" pro difrakci tu reflexní rovinu, která splňuje Braggovu rovnici. Laueovu metodu můžeme uskutečnit tak, že na pevný monokrystal necháme dopadat spojitě záření vycházející z rentgenky a difrakční záznam zobrazujeme na rovinný film umístěný kolmo na paprsek rentgenového záření za krystal (metoda na průchod) nebo před krystal



Obr. 4.22. Laueogram chloridu sodného

(metoda na odraz). Tato metoda se užívá k určování orientace monokrystalu (kap. 15), neboť je schopna zobrazovat symetrii krystalu, jak ukazuje obr. 3.6, kde je z difrakčního obrazce patrná čtyřčetná osa souměrnosti.

#### 4.4.5 Elektronová difrakce

Přestože geometrické podmínky pro difrakci elektronů na krystalové mřížce, jejichž vlnová délka  $\lambda$  je určena de Broglieho vztahem

$$\lambda = h/mv \quad (4.13)$$

kde jsou  $m$  hmotnost elektronu,  $v$  velikost rychlosti elektronů a  $h$  Planckova konstanta, jsou stejné, liší se difrakce rentgenového záření a elektronů kromě fyzikální podstaty také v experimentální technice a v užití. Difrakci elektronů lze provádět pouze ve vakuu, takže celá difrakční technika se uskutečňuje ve vakuových zařízeních nazývaných elektronografy, nebo v elektronových mikroskopech přizpůsobených pro elektronovou difrakci. Monochromatický svazek musí podle de Broglieho vztahu mít stejné rychlosti elektronů; ty se získají napětím v elektronografu. Mezi vlnovou délkou elektronů a napětím  $U$  v elektronografu dostáváme dosazením do de Broglieho rovnice za  $mv$  z rovnice  $(1/2)mv^2 = eU$  vztah

$$\lambda = h/(2meU)^{1/2} = 1,225/U^{1/2} \quad (4.14)$$

Vlnovou délku 0,1 nm získáme podle (4.14) již při  $10^2$  V. Obvykle se však užívá napětí 50 kV, takže elektronový svazek má vlnovou délku  $5 \cdot 10^{-3}$  nm. Poněvadž elektrony se daleko více rozptylují při srážce s atomy než rentgenové záření, stačí k pořízení difrakčního obrazce tloušťka zkoumané látky řádově do (10÷100) nm. Elektronové difrakce je tedy zvláště vhodné využít při studiu struktury tenkých jakýchkoli vrstev, v transmisním mikroskopu je to celý preparát, kde rentgenová difraktografie je neúčinná.

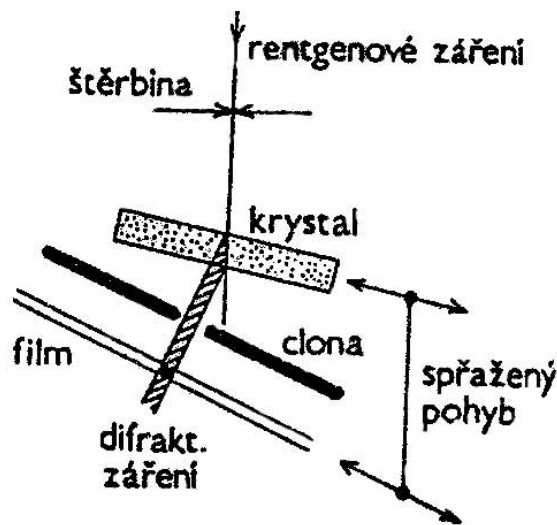
Při difrakci elektronů dochází k jejich rozptylu vlivem elektrického pole existujícího kolem atomů, kdežto k difrakci rentgenového záření dochází vlivem náboje elektronů kolem iontů atomů nebo molekul.

#### 4.4.6 Neutronová difrakce

Poznali jsme, že k uskutečnění difrakce na krystalové mřížce je třeba záření o vlnových délkách řádově 0,1 nm a menších. Tyto vlnové délky je možné získat také proudem neutronů. Poněvadž hmotnost neutronů je téměř dvoutisíckrát větší než hmotnost elektronů, je možné podle de Broglieho rovnice (3.7) získat stejné vlnové délky pro ty rychlosti neutronů, které jsou jednou dvoutisícinou rychlosti elektronů. Neutrony jakožto neutrální částice snadno pronikají elektronovým obalem iontů a atomů a při difrakci se uplatňuje vzájemné působení jejich spinů se spiny iontů a atomů, ponejvíce však se spiny jejich jader. Zásluhou vzájemného působení spinů neutronů se spiny atomů a iontů pevné látky se dá neutronovou difrakcí vyšetřovat také magnetická struktura pevných látek.

U rentgenového záření a proudu elektronů se na jejich difrakci podílí obal iontů a atomů v pevné látce, který narůstá s rostoucím počtem elektronů v obalu, takže je velmi těžké rozlišit dva atomy s blízkými atomovými čísly ve struktuře pevné látky, neboť jejich rozptylové vlastnosti jsou velmi blízké. Právě tak je neskutečné rentgenovou difrakci rozlišit ve struktuře pevných látek přímo lehké prvky, které mají jen jednoduchý elektronový obal, a proto málo rozptylují rentgenové záření. Výsledné spinové momenty těžkých a lehkých prvků se podstatně neliší, mohou se však lišit ve výsledném spinu sousední prvky v Mendělejevově periodické tabulce, takže neutronovou difrakcí je možno dobře rozlišit dva prvky s blízkými atomovými čísly a identifikovat ve struktuře i lehké prvky, jako je vodík, uhlík apod. Proto se neutronová difrakce nejvíce užívá, kromě studia magnetických struktur, ke studiu struktury organických látek, ke studiu uhlíkových vazeb, vodíkových vazeb a ke studiu substitučních slitin kovů s blízkými atomovými čísly.

#### 4.7 Zviditelňování poruch ve struktuře



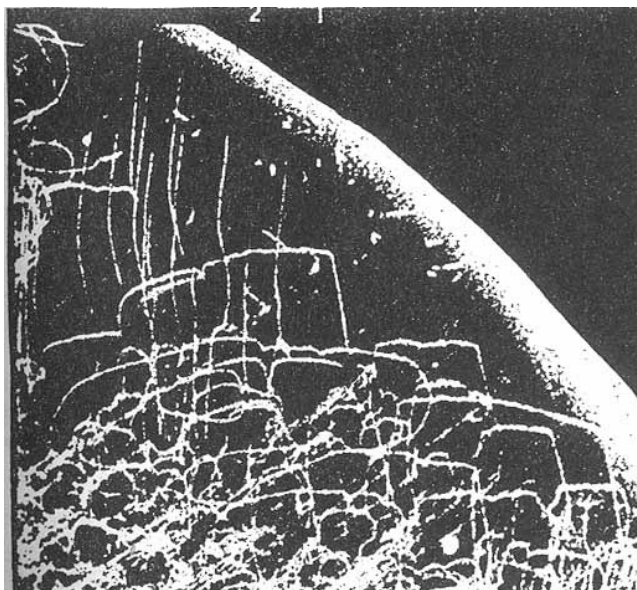
Obr. 4.23. Princip Langovy difrakční topografie

V poslední době byla pro zviditelňování dislokací navržena řada difrakčních metod, z nichž nejrozšířenější je Langova projekční topografie. Její princip je na obr. 4.31. Pro Langovu metodu je třeba upravit krystal ve tvaru destičky vhodné tloušťky  $t$  splňující podmínku  $\mu t \leq 1$ ,

$$(4.19)$$

kde je  $\mu$  lineární absorpční faktor pro rentgenové záření, tak, aby některé význačně krystalografické roviny ležely přibližně kolmo k povrchu destičky. Na destičku necháme dopadat vycloněný svazek charakteristického rentgenového záření tak, aby krystalografické roviny kolmé k povrchu destičky krystalu svíraly s dopadajícím zářením Braggův úhel  $\Theta$ . Difraktovaný svazek vycloníme k němu kolmou štěrbinou, která musí zachytit prošlý primární svazek rentgenového záření. Za štěrbinou kolmo na difraktovaný paprsek umístíme film, jehož translační pohyb ve vlastní rovině je vázán na translační pohyb destičky krystalu, při němž se nesmí narušovat orientace reflexních rovin vzhledem k dopadajícímu záření. Při současném pohybu krystalu a filmu se na film postupně zobrazují všechna místa krystalu. Neobsahuje-li krystal poruchy, zobrazí se v difraktovaném svazku záření celý krystal jako mírně rovnoměrně zčernalá plocha. Krystal mající vysokou hustotu dislokací (větší než  $10^{10} \text{ m}^{-2}$ ) se od určité tloušťky zobrazuje na film rovnoměrně zčernalým polem. Jestliže krystal obsahuje přiměřené množství dislokací, tj. v jeho tloušťce se vzájemným překrýváním dislokací netvoří husté neprůhledné sítě, zobrazují se dislokace nebo jiné poruchy, vytvářející ve svém okolí dostatečně veliké napěťové pole, tmavými stopami na světlém pozadí difrakčního obrazu. Tak je možné zviditelnit napěťové pole kolem poruch, a tedy i poruchy bez jakéhokoli destruktivního zásahu do struktury krystalu. Vznik obrazu dislokací nebo i

Obr. 4.24. Zviditelnění dislokací v monokrystalech křemíku Langovou difrakční topografií



Obr. 4.24. Zviditelnění dislokací v monokrystalech křemíku Langovou difrakční topografií

jiných poruch jako např. Stonesových-Walesových v nanotubulonových nanovláken, se vykládá snížením primární extinkce, a tedy zvýšením difraktované intenzity v místech poruch, kde mřížka není již dokonalá. Langovou difrakční projekční topografií je možné sledovat jakékoli útvary v krystalu, které v něm vytvářejí napěťové pole, jako jsou např. dislokace, hranice domén ve feromagnetických a feroelektrických látkách aj. Příklad zobrazení dislokací a jiných poruch v monokrystalu křemíku Langovou metodou je na obr. 4.24.

Jiná nadějná difrakční topografická metoda je založena na jevu anomální absorpce rentgenového záření v dokonalých krystalech. Objevil ji G. Borrmann. Touto metodou byly činěny pokusy kvantitativně určovat napěťová pole v okolí poruch (dislokací). Metoda je vhodná jen pro zvláště dokonalé krystaly.

Nepřímé metody. Nepřímými metodami určování hustoty poruch jsou většinou difrakční metody. Hustoty poruch se dají určovat z profilů a šířek difrakčních linek výpočetní technikou. Tyto metody se používají k určování poruch v polykrystalických materiálech, kde se přímé metody určování hustoty poruch (dislokací) nedají použít. Jsou vhodné i prosrčování poruch v nanovlákněch, zvlá

V poslední době se také k určování dislokací a jiných poruch používají nepřímé metody vnitřního tlumení (tření) a metody akustické emise. Metoda spočívá v tom, že se měří ztráty energie způsobené poruchami v látce. Teorie vlivu poruch na experimentálně určené veličiny při měřicích metodách vnitřního tření je složitá. Přesto však bylo dosaženo touto technikou značných úspěchů při zjišťování poruch v pevných látkách. Tato metoda je nedestruktivní.

Langovu metodu lze použít k hodnocení poruch i v textiliích jako jsou nanovlákná. Stačí nahradit rentgenové záření v obr.4.31 laserovým He-Ne laserem a film CCD snímačem světla a získat přímý záznam poruch v nanovlákněch.

#### 4.8 Rezonanční jevy

Působíme-li na pevné látky magnetickým polem o konstantní intenzitě, můžeme v nich uvést částice s nábojem do kruhového oběhu a magnetické momenty do precesního pohybu s frekvencí určenou intenzitou působícího magnetického pole. Tuto vlastní frekvenci částic s nábojem nebo magnetických dipólů zjišťujeme působením střídavého elektrického a magnetického pole rádiových frekvencí. Mění-li se frekvence těchto polí, zjistíme, že při frekvenci střídavých polí, které dosáhnou vlastní frekvence určené stálým magnetickým

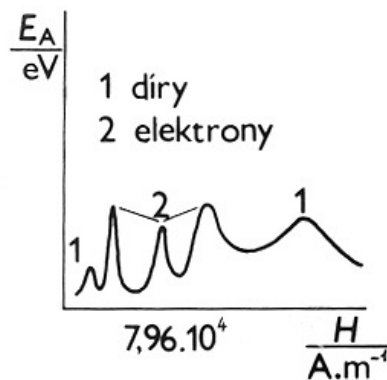
polem, dochází v látce k rezonanční absorpci energie střídavého elektrického nebo magnetického pole. Tyto jevy nazýváme rezonanční jevy v pevných látkách. Seznámíme se s podstatou nejdůležitějších z nich: s cyklotronovou rezonancí, paramagnetickou rezonancí, feromagnetickou rezonancí, nukleární magnetickou rezonancí a akustickou paramagnetickou rezonancí.

#### 4.8.1 Cyklotronová rezonance (cr)

Působíme-li na částice s nábojem v pevné látce magnetickým polem o velikosti indukce  $B$ , opisují elektrony a díry v pevné látce spirálové dráhy s osou ve směru stálého magnetického pole. Kruhovou frekvenci  $\omega_c$  kruhového oběhu částic s nábojem o efektivní hmotnosti  $m^*$  po dráze o poloměru  $r$  určíme z podmínky rovnováhy odstředivé síly  $m^*v^2/r$  a Lorentzovy síly  $evB$  takto:

$$m^* v^2 / r = evB, \quad \omega_c = v/r = eB/m^* . \quad (4.21)$$

Spirálové dráhy elektronů a děr budou mít opačný směr. Jestliže na polovodič působíme ještě proměnným elektrickým polem vhodných frekvencí, dojde k rezonanční absorpci energie elektrického pole právě pro frekvence určené rovnicí (4.21), kterým říkáme cyklotronové rezonanční frekvence. Určujeme je z průběhu absorpce energie střídavého elektrického pole. Z rezonanční frekvence  $\omega_c$  pak již snadno určíme efektivní hmotnost částic s nábojem z (4.21). Pro měření rezonančních frekvencí je výhodnější užít stálou frekvenci, například 24 GHz, a snadno měnit indukci stálého magnetického pole. K absorpci energie elektrického pole dojde pro taková magnetická pole, která splňují cyklotronovou rezonanční podmínku (4.21). Příklad rezonančního záznamu pro krystal germania při frekvenci 24 GHz a teplotě  $T = 4 \text{ K}$  je na obr. 4.32. Rezonanční maxima elektronů a děr rozlišujeme buď užitím kruhově polarizovaného elektrického pole, nebo užitím vzorků polovodiče vždy jen jednoho typu.



Obr.4.32. Kvalitativní příklad spektra cyklotronové rezonanční křivky krystalu germania. Na grafu jsou vyznačena maxima pro díry a elektrony,  $E_A$  je absorbovaná energie

#### 4.8.2 Paramagnetická (spinová) rezonance (EPR, ESR)

Vložíme-li paramagnetikum do stálého magnetického pole, dojde k precesi jeho magnetických momentů kolem osy ve směru vektoru magnetické indukce  $B$  s Larmorovou frekvencí, určenou zobecněním vzorce (4.21) na:

$$\omega_L = g(e/2m_e)B, \quad (4.22)$$



kde  $g$  je Landeův součinitel, nebo též gyromagnetický poměr. Jestliže působíme kolmo na směr magnetického pole  $B$  ještě střídavým magnetickým polem ráiových frekvencí s amplitudou  $B_0 \ll B_L$  dochází k absorpci energie působícího magnetického pole při frekvenci  $\omega_L$  určené vztahem (4.22). Z rezonanční frekvence můžeme určit gyromagnetický poměr  $g$  a z něho pak i magnetický moment atomů paramagnetika. Při měření paramagnetické rezonance užíváme střídavé magnetické pole o stálé frekvenci a k dosažení rezonanční absorpce měníme intenzitu stálého magnetického pole.

Paramagnetická rezonance se užívá ve fyzice pevných látek k získání přesných informací o elektrických polích krystalu, slouží k určování volných radikálů organických sloučenin, k identifikaci záchytných hladin, luminiscenčních center, vodivostních elektronů v kovu a excitovaných atomů a molekul.

#### 4.8.3 Feromagnetická rezonance (FR)

Feromagnetická rezonance je principiálně shodná s paramagnetickou rezonancí. Feromagnetický vzorek ve tvaru destičky vložíme do mikrovlnné dutiny a působíme na něj vhodným střídavým magnetickým polem úhlové frekvence  $\omega_K$ . Současně však rovnoběžně s rovinou destičky vzorku (kolmo k proměnnému poli) působíme na vzorek stálým magnetickým polem o intenzitě  $H$ . Toto pole vyvolává také ve feromagnetiku precesi magnetických dipólů kolem svého směru s frekvencí, která, jak ukázal Kittel, je

$$\omega_K = g(e/m_e)(BH)^{1/2}. \quad (4.23)$$

Zde označují  $g$  gyromagnetický poměr a  $B$  velikost indukce magnetického pole. K měření rezonance se užívá většinou stálá frekvence střídavého magnetického pole 24 GHz a k dosažení rezonanční absorpce se mění intenzita stálého magnetického pole.

#### 4.8.4 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Nukleární magnetická rezonance je podobná paramagnetické rezonanci s tím rozdílem, že rezonanční frekvence je

$$\omega_L = g(e/2M_p)B, \quad (4.24)$$

kde  $M_p$  je hmotnost protonu. Poněvadž hmotnost protonu je  $10^3$ krát větší než hmotnost elektronu, jsou rezonanční frekvence nukleární magnetické rezonance  $10^3$  krát menší.

Užitím všech magnetických rezonančních metod můžeme určovat magnetické momenty elektronů a jader v atomech a z nich stanovit chemické a strukturní údaje o pevných látkách.

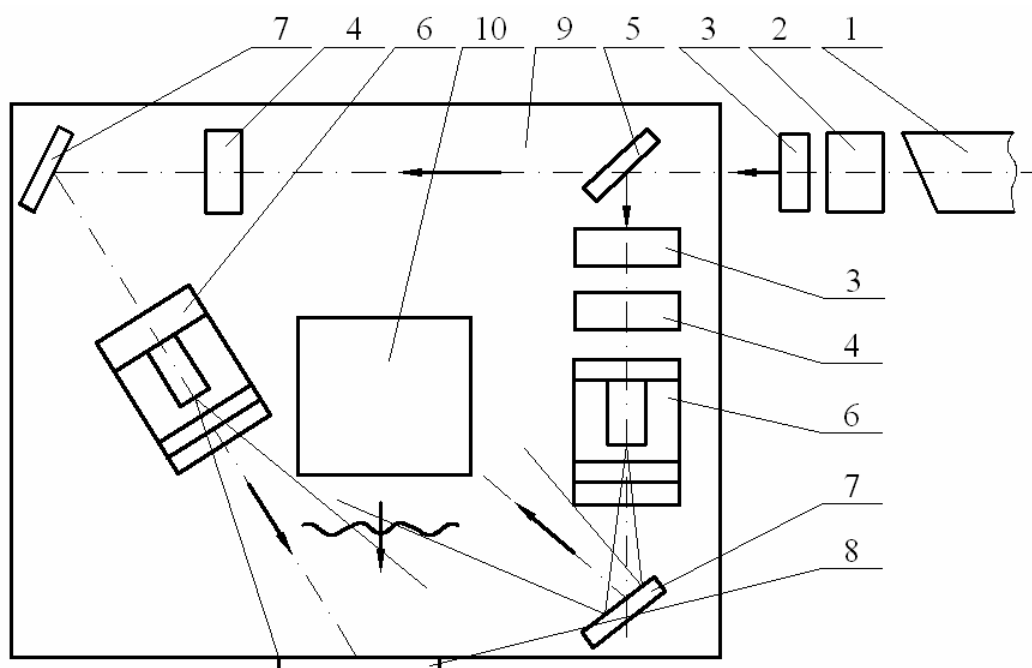
#### 4.8.5 Akustická a paramagnetická (spinová) rezonance (APR)

Zatímco při elektronové paramagnetické rezonanci dochází elektronovým systémem látky k absorpci energie z elektromagnetického pole vyšších frekvencí, které jsou řádově desítky GHz a v případě jaderné magnetické rezonance 10 MHz, je možné dosáhnout rezonanční absorpce i užitím ultrazvukového pole. Ultrazvukové frekvence musí splňovat stejnou rezonanční podmínku jako frekvence elektromagnetické, vyjádřenou vztahem (4.24). Užijeme-li rezonanční absorpci ultrazvukových frekvencí, nazýváme tuto rezonanční metodu akustická paramagnetická rezonance (APR) nebo akustická spinová rezonance. V podstatě můžeme považovat APR za inverzní jev k paramagnetické relaxaci, která je vyvolána jednofonovým přechodem. Je třeba připomenout, že k APR může docházet jak na elektronech, tak i na jádrech. V podstatě při této metodě mohou být vyvolány i přechody mezi

hladinami vzniklými rozštěpením v magnetickém poli (Zeemannovy hladiny). Zvláště pak lze touto metodou sledovat vzájemné působení mezi spiny a fonony. Tato metodika představuje další rozšíření experimentálních výzkumných možností. Je jí možno využít i k vyšetřování magnetických interakcí zakázaných přechodů mezi energetickými hladinami a magnetickou strukturou a vlastnosti materiálů. Je jich možné použít na nanovlákná..

## 4.9 Holografie

K prostorovému hodnocení rozdělení vláken a jejich deformaci textilií a rozložení pnutí v textiliích bylo využito holografie. K tomu účelu byla realizována holokamera se směrovým jednoosovým namáháním k hodnocení prostorového rozložení pnutí v textiliích při jednoosovém namáhání, jejíž podstata zobrazování na odraz je na obr. 4.33.



Obr.4.33 Schéma konstrukce holokamery na odraz publikovaná v [16], [17].

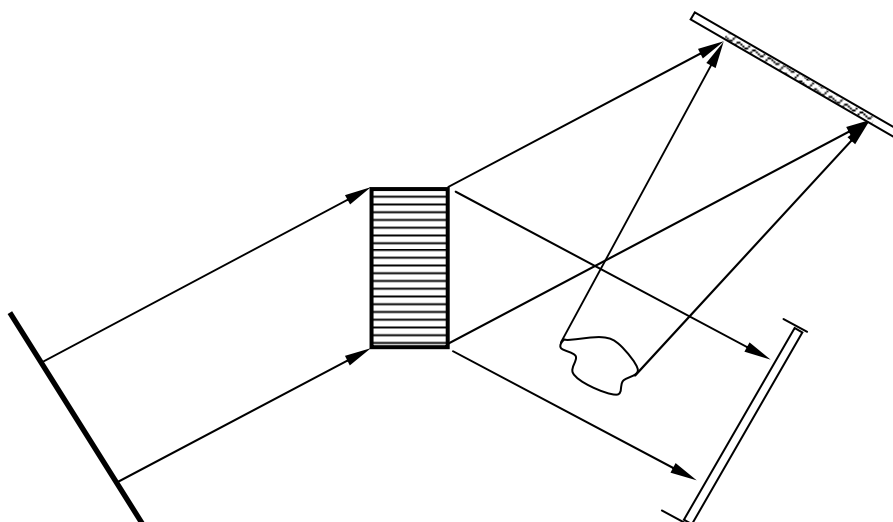
K prostorovému zobrazování textilií je vhodné použití také ultrazvukové holografie [4] (díl 1, kap. 3, str. 145).

K hodnocení poruch a chyb v textiliích a k hodnocení povrchů je možné využít texturní a topografický goniometr uvedený v [4] (díl 1. kap. 3.st. 132). V něm je třeba nahradit zdroj rentgenového záření zářením laserovým a jako snímacího prvku užít fotonásobiče. Takto upraveného goniometru bylo využito k měření odrazivosti kovových povrchů a lze jej rovněž využít k hodnocení stejnoměrnosti a dokonalosti povrchů textilií, což je zvláště důležité pro sítotiskové tkaniny a v budoucnosti i pro nanotkaniny a nanorouniny.

### 4.9.1 Rentgenová holografie

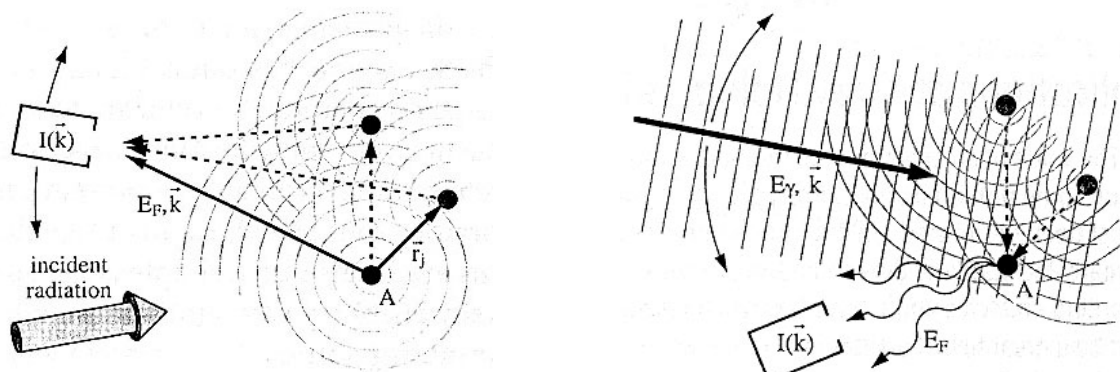
Od doby, kdy se ukázalo, že krystaly, obecněji pevné a kondenzované látky jsou tvořeny atomy a molekulami, zajímaly se vědci o polohy a rozložení atomů a molekul v těchto látkách. Když se ukázalo, že světelné mikroskopy rozlišovací schopnosti nedosáhnou a po roce 1914 experimenty s difrakcí rentgenového záření ukázaly možnost nepřímého nahlédnutí do nitra látek a jejich struktury využitím reciprokého (Fourierova) prostoru [4] (viz článek 1.1.3), obrátila se pozornost na rentgenovou holografii. Zobrazení struktury rentgenovou difrakcí bylo však nepřímé a bylo třeba provádět složité výpočty po transformaci

z Fourierova (reciprokého) prostoru do prostoru přímého, aby byly určeny polohy atomů v látkách, případně výchylky atomů a jejich kmity. Bylo snem strukturníků najít metody, které by zobrazovaly atomy přímo v jejich polohách v látkách a pořídily přímé „fotografie“ jejich dynamiky. Po objevu optické holografie a prozkoumání jejích vlastností, se přiblížila možnost přímého obrazu atomů a jejich pohybů v látkách. Cesta vedla přes uskutečnění holografického zobrazení atomů v látkách. Držíme-li se analogie s optickou holografií, bylo by třeba k uskutečnění holografie v atomovém měřítku využít koherentního záření s vlnovými délkami meziatomových vzdáleností. To splňuje rentgenové, elektronové, neutronové a atomové záření. Vlnové délky těchto částic spadají podle de Broglieovy teorie do oblasti atomových rozměrů (0,1nm). Prvně byla uskutečněna holografie elektronů. Po objevu laserů byla snaha vytvořit i „lasery“ kratších vlnových délek pro rentgenové záření xasery. Ozáříme-li látku (krystal) dílem xaserem, jehož část svazku je referenční, dojde k interferenci látkou, objektem rozptýleného rtg záření s referenčním svazkem a vytvoření hologramu (obr.4.34). Takto vytvořený hologram je možné rekonstruovat optickým laserem a získat prostorové zobrazení ozařované látky. Zatím se touto cestou holografické zobrazování nepodařilo uskutečnit. Překážky jsou jednak ve vhodném xaseru a detektoru, který by umožňoval snadnou a rychlou rekonstrukci hologramu. Podobnou cestou lze uskutečnit i neutronovou holografii se srovnatelnými obtížemi.



Obr.4.34. Jedna z metod rtg holografie

Přesto se podařilo uskutečnit rentgenovou (rtg) holografii se soudobými prostředky [12]. Podstatu uskutečnění rentgenové holografie je možné pochopit spolu s komentářem z obr. 4.34. V něm jsou plnými kroužky označeny tři stronciové atomy zkoumané látky  $\text{SrTiO}_3$  (titaničitanu stronnatého). Ozáříme-li destičku  $\text{SrTiO}_3$  např. molybdenovým rtg zářením ( $\text{Mo K}\alpha$ ), vybudí v atomech stroncia čáry rtg záření  $\text{SrK}\alpha$ . Ty se šíří látkou jednak přímo do detektoru (referenční svazek) a jednak z rozptýleného záření atomem stroncia A. Obě části záření interferují ve výsledný hologram, který se počítačově dá rekonstruovat. Výsledky experimentu vysvětleného na obr.4.34 jsou uvedeny na obr.4.35a,b,c.



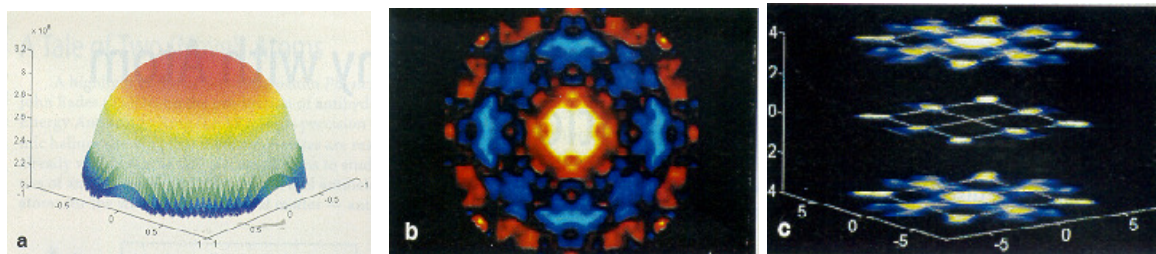
Obr. 4.35. Princip rentgenové (rtg) vnitřní holografie

Na obr.4.35a je uveden prvotní záznam, kde není patrný hologram. Ten je získaný na obr. 4.35b, po odečtení vlivu absorpce rtg záření. Tím byl na obr. 4.36b získán hologram. Ze tří takových hologramů pořízených ve třech směrech byly pak již rekonstruovány polohy stronciových atomů v mřížce SrTiO<sub>3</sub>, jak znázorňuje obr.4.36c. Atomy Ti a O se nezobrazily, neboť mají malý atomový rozptylový součinitel.

Rentgenová holografie je prozatím v samých začátcích a vnímavý čtenář si dovede jistě představit další cesty výzkumu v tomto oboru, zvláště pak pro uhlíková nanotrubičková vlákna.

Je možné se pokusit také i o neutronovou holografii.

Z naznačeného vyplývá, že před fyziky je v tomto oboru velké množství výzkumné práce, která přinese i významné aplikace.



Obr. 4.36. a, b, c Holografie SrTiO<sub>3</sub>, titaničitanu stronnatého

#### 4.10 Spektroskopické metody elektromagnetického záření

Spektroskopické metody tvoří důležité diagnostické metody k hodnocení optických a elektrooptických vlastností a vypovídají o energetické struktuře látek důležité pro jejich optické vlastnosti. Energetické luminescenční spektrum poskytuje důležité informace o optických vlastnostech látek jako je luminiscence důležitá pro aplikace v elektrooptice. Luminescenčních vlastností nanovláken lze používat pro nejrůznější čidla záření, magnetismu, elektrických jevů tepelných a deformačních jevů. To poznáme z nejrůznějších druhů luminiscence, které nyní představíme. Během vývoje byly objevené spektroskopie celého elektromagnetického spektra, jak naznačuje tab 4.2.

Tab.4.2 [Elektromagnetická spektroskopie](#) – měření intenzity [elektromagnetického záření](#) v závislosti na [frekvenci](#) resp. [vlnové délce](#). Do této oblasti spadá řada [spektrálních oblastí](#) a měřicích technik.

Ramanova spektroskopie je založena na měření spektra elektromagnetického záření rozptýleného díky Ramanově jevu (*neelastický rozptyl*), který způsobuje, že rozptýlené záření má mírně odlišnou vlnovou délku od dopadajícího záření kvůli předání části energie na vibračních přechodech molekuly. Tato spektroskopická technika poskytuje informace o struktuře a prostorovém uspořádání molekuly.

Spektrometrie s Fourierovou transformací je založena na matematické transformaci interferogramu (závislosti intenzity signálu na dráhovém rozdílu paprsků) získaného detekcí signálu vystupujícího z interferometru. Interferující paprsky putují přes kyvetu se vzorkem. Spektrometry Fourierova typu jsou v současné době poměrně hodně rozšířeny.

## 2. Infračervená spektroskopie

## 3. Ultrafialová spektroskopie

## 4. Světelná spektroskopie

## 5. Zeslabený úplný odraz

## 6. Atomová absorpční spektroskopie

## 7. Rentgenová a gama spektroskopie

## 8. Hmotnostní spektroskopie – měření poměru hmotnosti a náboje iontů

9. Spektroskopie využívající jaderné magnetické rezonance – určuje rozložení atomů v okolí jader s nenulovým jaderným spinem ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ...)

10. Spektroskopie využívající elektronové paramagnetické rezonance – měření částic obsahujících nepárové elektrony.

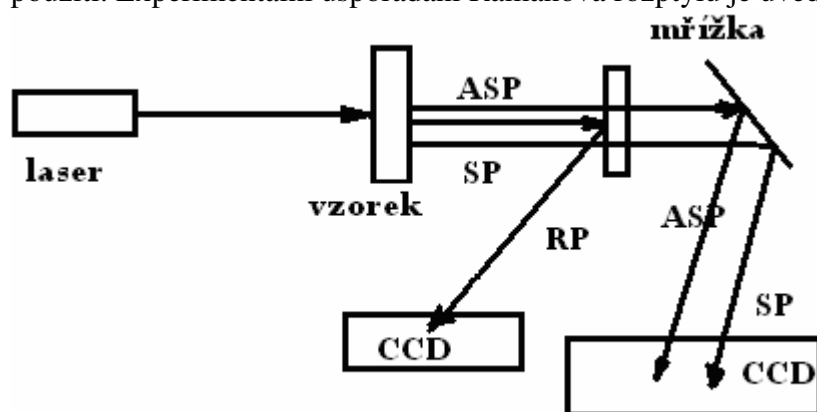
Pro studium fyzikálních charakteristik nanovláken jsou nejužívanější spektroskopie 1. až 5., dále pak i rentgenová spektroskopie. Světelná spektroskopie slouží k proměřování luminiscenčních spekter. Nejužívanější pro studium struktury nanovláken je ramanovská spektroskopie, kterou probereme podrobněji.

### **4.11 Ramanův rozptyl (RR) [13]**

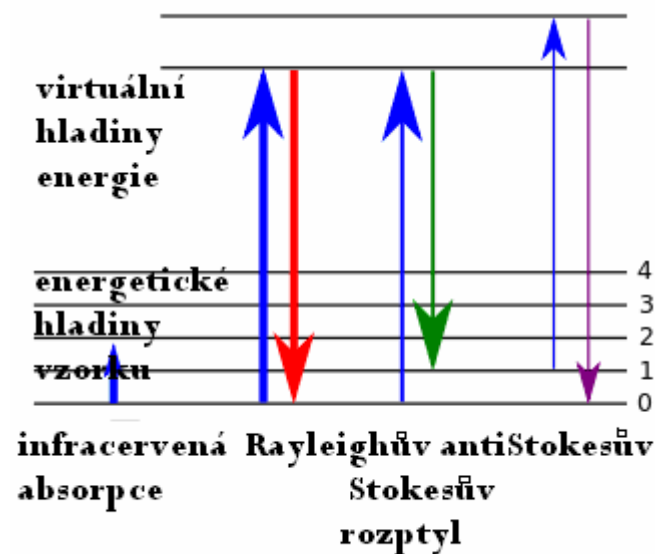
Nanovlákná patří v současnosti mezi velmi složité jednosložkové a dvojfázové soustavy. U polymerových jde o suroviny organických polymerů, u trubičkových jde o suroviny uhlovodíků a katalyzátorů jako je železo, kobalt a nikl a podložkové materiály jako jsou destičky křemene, korundu a další. Poslední dva druhy materiálů je možné ještě rozšířit. Strukturální složitost polymerových nanovláken spočívá ve stabilní povrchové vrstvě a vnitřku vlákná a méně stabilního rozhraní mezi povrchovou a vnitřní strukturou nanovlákná. U trubičkových nanovláken jejich složitost spočívá v dokonalé dvojrozměrové krystalové struktury grafenu a velkého množství nejrůznějších poruch, z nichž nejpodstatnější jsou Stokesova-Walesovy, deformace trubiček nejrůznějšího druhu a příměsové atomy či molekuly. Tyto všechny strukturální informace počínaje chemickým složením, vnitřním pnutí, znalostí souměrnosti a orientace součástí struktury, množstvím plastické deformace, tloušťkou průhledné povrchové vrstvy, je možné získávat Ramanovým rozptylem. Ramanův rozptyl je proto důležitý k vyhodnocování uvedených jemných strukturálních charakteristik

nanovláken, takže je třeba se seznámit s jeho podstatou. Význam Ramanova rozptylu ještě více vzrostl po objevu laserového záření. Ukazuje se, že čím je kratší vlnová délka užitého laseru, tím roste účinnost Ramanova rozptylu na úkor rizika vzniku luminiscence vzorku, poškození vzorku přehřátím a prodražení měřicí aparatury.

Pro ramanovskou spektroskopii se užívají ultrafialové lasery nejčastěji o vlnové délce 244nm pro biologické katalýzy, světelné o vlnových délkách 488nm pro katalýzu polovodičů, 633nm pro obecné použití a lasery s vlnovými délkami v blízké infračervené oblasti o vlnových délkách 785nm a 850nm pro analýzu polymerů, biologických materiálů a pro všeobecná použití. Experimentální uspořádání Ramanova rozptylu je uvedené na obr.4.37.



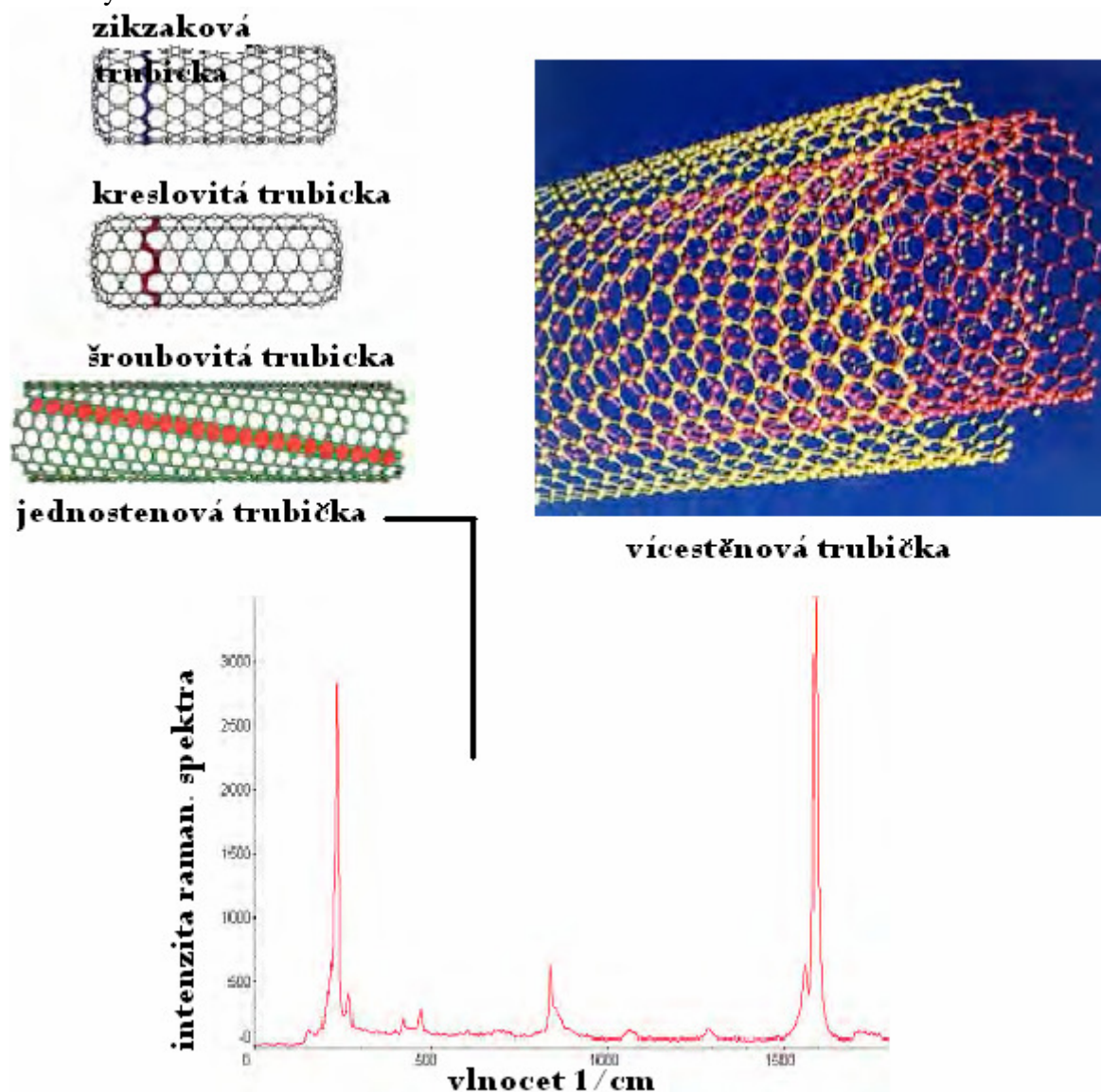
Obr.4.37 Experimentální uspořádání pro ramanovský a Rayleighův rozptyl. ASP anti-Stokesův paprsek, SP Stokesův paprsek, RP Rayleighův paprsek, CCD snímače světla



Obr.4.38 Mechanismus vzniku Rayleighova (RR), Stokesova SR a anti-Stokesova rozptylu (ASR)

Při experimentálním uspořádání zdroj záření zajišťuje laser. Z něho vychází záření procházející vzorkem Rayleighův paprsek je odražený na odražeči, Stokesův a anti-Stokesův paprsek procházejí a jsou rozloženy optickou mřížkou a zachyceny optickými CCD snímači. Tak je možné získat ramanovské spektrum, jehož mechanismus vzniku na struktuře vzorku objasňuje obr.4.38. Stokesův rozptyl má kratší vlnovou délku než výchozí laserové záření, anti-Stokesův má vlnovou délku delší. Příklady ramanovského spektra pro jednoděnové a víceděnové uhlíkové trubičky v závislosti na vlnovosti  $1/\lambda$  v  $\text{cm}^{-1}$  je na obr.4.39. Z polohy maxim intenzity ramanovského

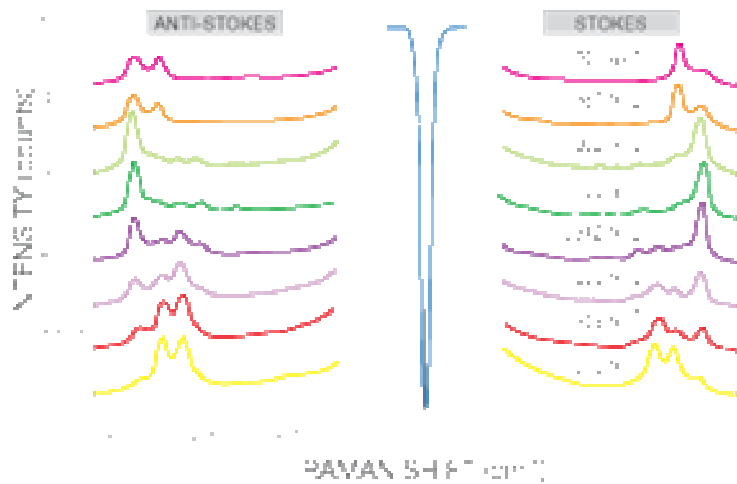
spektra lze identifikovat látku chemicky, z posuvu maxim vnitřní pnutí a nepřímo existenci poruch. Růst intenzity při zachování polohy maxima představuje rostoucí orientaci zrn materiálu, pološířka maxima intenzity odpovídá úrovni plastické deformace a nepřímo i úrovni poruch v na vlákně a mechanickou kvalitou materiálu, výška maxima i množství materiálu ve zkoumaném vzorku. Najrůznější vlivy působení na zkoumaný materiál způsobují posuv a deformaci ramanovských maxim, což ilustruje další obr.4.31. V něm jsou posuvy a deformace stokesovských a antistokesových maxim různými slabými vlivy na uhlíkové nanotrubičky. To svědčí o velké citlivosti Ramanovy spektroskopie pro studium vlastností uhlíkových nanotrubiček.



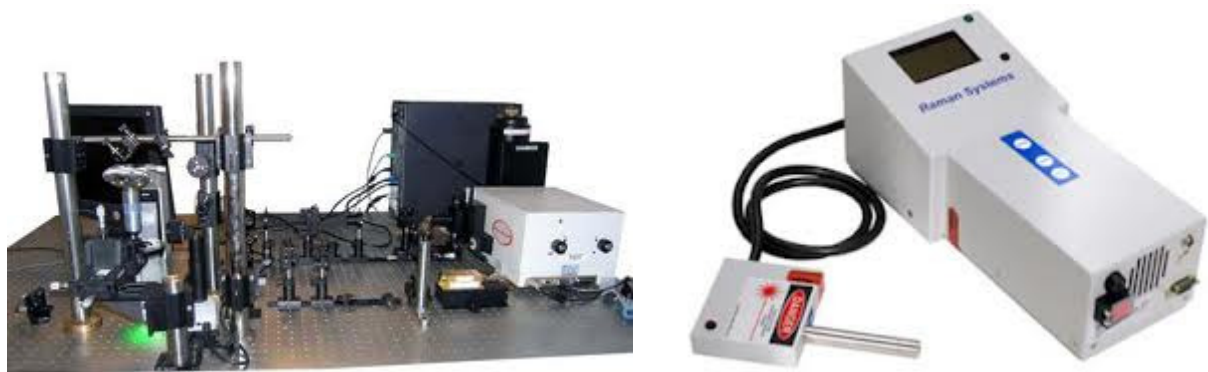
Obr.4.39

### Ramanovské spektrometry

Pro přesná měření ramanovských spekter se vyrábějí dokonalé spektrometry, a to jak přenosné, tak i laboratorní. Jejich příklady jsou uvedené na obr.4.40A a B. Studovat nanovlákně bez vybavení zařízeními hodnotících jejich strukturu a vlastnosti mezi něž náležejí i ramanovská spektrometry, je v současnosti již nemožné.



Obr.4.31 Posuvy stokesovských a antistokesovských maxin působením nejruznějších vlivů. Uprostřed je vyznačené maximum laserového záření vytvářející ramanovský rozptyl.



Obr.4.40 A Laboratorní Ramanův spektrometr.

B přenosný Ramanův spektrometr

Ramanovských spektrometrů existuje velké množství. Některé z nich je možné nalézt např. v odkazu [13]. Soudobé ramanovské spektrometry jsou řízené počítači, takže měření a jeho vyhodnocování získáváme s reálném čase. Některé jsou vybavené i programem na Fourierovu transformaci získaných naměřených spekter.

## 4.12 Emise napěťových vln (akustická emise)

### 4.12.1 Úvod

Pro technologii textilií a její ovlivňování je třeba znát souvislosti mezi jejich strukturou a vlastnostmi. Zatímco strukturu lze technologií ovlivňovat, jsou vlastnosti strukturou určovány. Obecně lze říci, že vlastnosti vzniknou vhodnou transformací struktury, takže mezi strukturou v místě  $\mathbf{r}$  a v čase  $t$ ,  $S(\mathbf{r}, t)$  a vlastnostmi platí transformační vztahy (4.25) [14] :

$$S(\mathbf{r}, t) = T(\mathbf{r}, t) \cdot V(\mathbf{r}, t) \text{ nebo } V(\mathbf{r}, t) = T^{-1}(\mathbf{r}, t) \cdot S(\mathbf{r}, t) \quad (4.25)$$



kde  $T(\mathbf{r}, t)$  je transformace mezi  $S$  a  $V$  a  $T^{-1}(\mathbf{r}, t)$  je převrácená (inverzní) transformace k  $T$ . Vystává tedy problém najít vhodné strukturní  $S$  a vlastnostní  $V$  charakteristiky textilií a transformace  $T$  a  $T^{-1}$  mezi nimi splňující vztahy (4.25). Lze očekávat, že některé charakteristiky textilií jako je souměrnost a od ní odvozené vlastnosti jako je např. stejnoměrnost, nebo různosměrovost (anizotropie), se přenesou ze struktury na vlastnosti podle Neumannova principu [4] (díl 1, kap. 1 str. 40, díl 2, dodatek str. 669).

Příkladem vlastnosti, která je odrazem stejnoměrnosti je pružnost (elasticita) textilií. Je-li textilie pružná, můžeme ji považovat za stejnoměrnou. K hodnocení vlastností je nutné používat dostatečně citlivých a pokud možno nedestruktivních metod.

Jednou z takových metod, které našly rozsáhlá použití je emise napěťových vln. Byla vyvinuta ke kontrole provozních podmínek konstrukcí jako jsou mosty, letadla, rakety a nejčastěji různé strategické části jaderných elektráren jako jsou tlakové nádoby a potrubí reaktorů, provoz lan v nejrůznějších konstrukcích apod. Akustická emise se s výhodou používá k zjištění předhavarijních stavů konstrukcí a v dalších důležitých aplikacích. Tyto aplikace jsou umožněny vysokou citlivostí emise napěťových vln (akustická emise).

#### **4.12.2 Emise napěťových vln (akustická emise) a její možnosti**

Emise napěťových vln (akustická emise) je fyzikální jev, při kterém vznikají při namáhání látek vnějšími účinky (fyzikálními poli) vnitřní a povrchové napěťové vlny dynamickou změnou struktury v látkách. Energie napěťových vln vznikla z energie nahromaděné ve struktuře látek (materiálu).

U kovových materiálů se podílejí na vzniku akustické emise pohyby dislokací fázové transformace, vnitřní tření, vznik a šíření trhlin a jiné mechanismy, u plastomerných materiálů přistupují ještě disklinace a krejsy (crasy) a u trubičkových nanovláken navíc nové Stokesovy-Walesovy poruchy. U vzniku emise napěťových vln v textiliích přistupují navíc povrchové efekty jako je tření, tj. tribologické a triboelektrické jevy. Na emisi napěťových vln se podílejí dynamické jevy ve dvou měřítkách, nanoskopických, mikroskopických a makroskopických. Zdroje emise napěťových vln (akustické emise) v mikroskopickém měřítku jsou pochody při vnitřním tření, šíření a zániku poruch jako jsou dislokace, disklinace, konce řetězců a stupňovité poruchy v polymerech. Zdroje emise napěťových vln v makroskopickém měřítku jsou plastické deformace, makroskopické nestejnoměrnosti, trhliny, vnější tření apod. Tepelný pohyb atomů v pevných látkách vytváří akustický šum jehož frekvence leží v intervalu zlomků Hz až  $10^{13}$  Hz. Energie napěťových vln od zdrojů atomových rozměrů má hodnotu řádově  $10^{-19}$  J (přibližně 1eV). Odpovídající amplitudy emise napěťových vln kmitů jdoucí do hodnot zlomků atomů vysunutých z rovnovážné polohy při jejich tepelném pohybu jdou až do hodnot  $10^{-14}$  m. Z těchto hodnot je patrné, že akustická emise se stává velmi citlivým nástrojem hodnocení vlastností látek jak v nano- a mikroskopickém tak i v makroskopickém měřítku a i vlastností tření spolu s mechanickými vlastnostmi nanovláken.

#### **4.12.3 Z historie emise napěťových vln (akustické emise)**

Když vezmeme v úvahu celé akustické spektrum od infrazvuků přes zvuk a ultrazvuk, zjistíme, že akustická emise je známa již od samého počátku lidské civilizace. Dokonce pomáhala k vytváření přítomností různých duchů ze zvuků vycházejících z větví stromů

namáhaných větrem, akustická emise byla známa při zpracování kovů, deformací tyčí či plechů cínu, zinku, kadmia, při vysýchání dřeva, při praskání ledu. První písemné zprávy pocházejí od arabského učenice Dschabira ibn Hajjana z 8. století př. n. l. „*O akustické emisi cínu*“. V roce 1545 se objevil ve Švýcarsku spis Gebera popisující akustickou emisi cínu a železa. Také v 19. století byl jev akustické emise popsán několika učenici, kteří jej připisovali tření krystalitů uvnitř látky, tedy vnitřnímu tření. V roce 1916 připisuje J. Czochralski jev akustické emise vytváření krystalových dvojčat při tváření krystalů. Pod vlivem Czochralského prací se začal kolem poloviny 20. století zabývat akustickou emisí J. Kaiser, který je pokládán za otce moderní akustické emise svou doktorskou disertací z TH Mnichov 1950. V ní došlo k objevu Kaiserova jevu, který konstatuje tyto dvě skutečnosti: 1. Akustická emise může vznikat ve všech kondenzovaných látkách při vnějším působení fyzikálních polí, mechanickém, tepelném, elektrickém nebo magnetickém. 2. K akustické emisi dochází jedině v případě, když látka (materiál) je namáhána silnějším účinkem než tomu bylo při předchozím zatížení. Tato druhá věta je známá jako Kaiserův jev. Z ní vyplývá, že na akustické emisi se podílejí jen aktivní vnitřní mechanismy v látkách. Akustická emise je vyvolávána také martensitickou přeměnou v ocelích a je proto hojně využívána v metalurgii. První měření akustické emise na profesionální aparatuře provedli v roce 1948 Mason, Scimin a Shockley, kteří prováděli citlivé snímání akustické emise pulsů užitím piezoelektrického jevu a dali základ moderní měřicí metodice akustické emise. Z Německa se přeneslo využívání akustické emise do USA, kde Cofield a Tatro prováděli v letech 1958/59 měření k výkladu akustické emise. Pod vlivem těchto prací zavedl L. H. Dunegan do akustické emise měřicí techniky vysokofrekvenční přijímač, čímž otevřel cestu k rozsáhlému využití akustické emise v praxi. Kromě toho založil firmu na výrobu akustické emise profesionálních zařízení. Používání emise napětových vln (akustické emise) se rychle rozšířilo zvláště s rozvojem jaderné energetiky po celém světě. Od roku 1976 došlo k renesanci akustické emise v Německu, a rozšířilo se po celé Evropě. Pravděpodobně první měření akustické emise v textilních oborech byla provedena ve spolupráci VŠST v Liberci a Technische Hochschule v Žitavě (L. Sodomka, M. Leistner, H. Tessmar). Ze společných prací vyšla řada publikací v tuzemsku a zahraničí (Wissenschaftliche Berichte TH Zittau v letech 1978 až 1994 [14], [15], [16]). Ukazuje se, že akustické emise je možné používat s technologií nanováken ke kontrole kvality jejich mechanických a tribologických vlastností.

#### 4.12.4 Fyzikální základy měření

Poněvadž při emisi napětových vln jde o fyzikální pochody přenosu a záznamu energie, všimneme si energetických otázek emise napětových vln poněkud podrobněji tak, že provedeme jednoduché úvahy k odhadu energetické bilance při emisi napětových vln (akustické emise). Půjde o energii která vznikne při uvolnění energie z nehomogenity materiálu, z trhliny nebo přetruhu. Když působíme na materiál napětím  $\sigma$  dochází na homogenitě přednostně k relativní deformaci  $\varepsilon$  a nahromadění elastické energie v jednotce vzniklé nehomogenity, jejíž hodnota je určena hustotou energie  $W$  vztahem (4.26):

$$W = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \sigma \cdot \varepsilon = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot E \cdot \varepsilon^2 = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\sigma^2}{E}, [\text{J} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (4.26)$$

K rozrušení molekulových sil dojde tehdy, jestliže dosáhne působící napětí teoretické pevnosti, pro kterou užijeme podle Ivanova a Belova hodnotu (4.27):

$$\sigma_m = \frac{E}{5} \quad (4.27)$$

Nahromaděná objemová hustota elastické energie se dílem spotřebuje na vytvoření povrchu  $S$  rozrušeného materiálu a dílem na energii napět'ové vlny, takže pro odpovídající hustoty energie dostaneme vztah (4.28):

$$W = W_{AB} + \gamma.L.h \quad (4.28)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí plochy vytvořené rozrušením materiálu,  $L$ ,  $h$  jsou délka a šířka této plochy. Jestliže užijeme pro odhad povrchového napětí  $\gamma$  vztah z elementární teorie lomu, podle které je:

$$\gamma = Ea/50 \quad (4.29)$$

a mřížkový parametr materiálu, a shrneme-li všechny vztahy do jediného, získáme pro odhad energie emise napět'ových vln výraz ve tvaru (4.30):

$$W_{AE} = 0,2EhLaN \quad (4.30)$$

kde  $N$  je objemová hustota aktivních nehomogenit. Jestliže provedeme odhady hustoty energie emise napět'ových vln (akustické emise) pro kovy a textilie, dostaneme hodnoty pro kovy řádově  $10 \text{ J.m}^{-1}$  a rovněž i pro textilie stejnou hodnotu  $10 \text{ J.m}^{-1}$ , takže je možné využívat emise napět'ových vln pro hodnocení textilií mnohem snáze než pro kovové materiály, neboť textilie budou při vnějším namáhání vykazovat mnohem vyšší emise napět'ových vln (akustickou emisi) aktivitu než materiály kovové, a to jsme ještě nezapočítaly jevy tribologické, které ještě emisi napět'ových vln aktivitou textilií mnohonásobně zesílí. Nyní provedeme kvantitativní úvahy pro hodnocení emise napět'ových vln důležité pro měření jejich emise.

#### 4.12.5 Podstata měření akustické emise

K měření akustické emise je třeba zvolit způsob zatěžování, kterým je u textilií obvykle tahové namáhání, nebo tření textilií. Z naměřených charakteristik akustické emise se zaznamenává spektrum akustické emise aktivity,  $A$ , tj. počet pulsů  $N$  za jednotku času nebo délková hustota pulsů  $D$ , definované vztahy (4.31), (4.32):

$$A = \frac{dN}{dt} \quad (4.31)$$

$$D = \frac{dN}{dL} \quad (4.32)$$

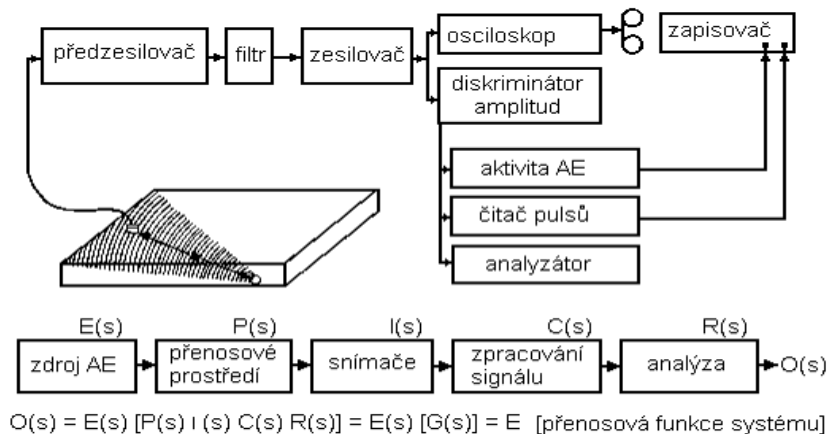
V měření závislosti počtu pulsů  $A$  na čase a výchylky akustické emise pulsů na čase, resp. na prodloužení  $L$ , je možné užít nejrůznějších způsobů detekce a registrace. Dnes již existují komerčně dostupné a dostatečně citlivé aparatury pro snímání a záznam s počítačovým vyhodnocením emise napěťových vln [15], [16], [17], [18].

Vzhledem k tomu, že aktivita emise napěťových vln bývá vysoká, provádějí komerční aparatury záznam v logaritmické stupnici a výsledky se zaznamenávají v dB. Zaznamenává se tedy hladina akustické intenzity  $H$ , která souvisí s výchylkami  $u$  akustické emise výrazy (4.33):

$$H = 20 \log \left( \frac{u}{u_o} \right), \quad u = u_o 10^{(H+20)} \quad (4.33)$$

kde  $u_o$  je amplituda charakterizující efektivní výchylku akustického šumu, nebo je možné ji nastavit podle potřeby na aparatuře i na vyšší hodnotu. Ze vztahu (4.33) je možné určit výchylku akustické emise z naměřené  $H$  již výpočtem.

Při experimentálním uspořádání je třeba použít vhodného detektoru, kterým je dnes nejčastěji piezoelektrický detektor. Pro měření akustické emise užíváme detektorů širokopásmových i rezonančních. Detektory připevníme na vhodné místo, nejčastěji na čelisti dynamometru (případně i na vzorek textilie) a elektrický signál detektoru (měniče) vedeme na předzesilovač a z něho na zesilovač. Registraci provádíme pak různými způsoby. Poněvadž při měření spekter akustické emise se pracuje obvykle ve frekvenčním rozsahu 5 kHz až 5 MHz, je třeba užívat širokopásmových předzesilovačů a zesilovačů [29]. Příklad experimentálního uspořádání k měření akustické emise je na obr. 4.41.



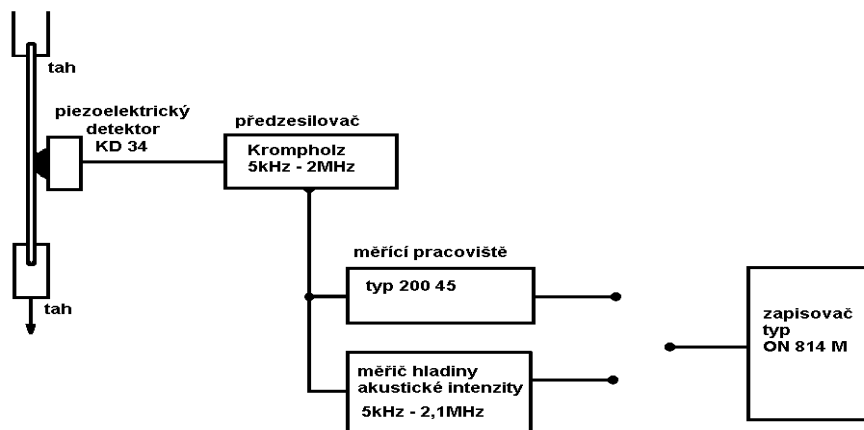
Obr. 4.41 Experimentální uspořádání k měření akustické emise.

Ze záznamu akustické emise je možné určit i polohu zdroje akustické emise (nehomogenity, přetruhu) použitím tří detektorů umístěných v rovině textilie. Kalibrační detektorů a experimentálního uspořádání je možné určovat absolutní hodnoty výchylek akustické emise, které obvykle uvádíme v relativních jednotkách (voltech).

## Akustická emise a vlastnosti textilií

Akustická emise je fyzikální metoda, která hodnotí fyzikální strukturu materiálu a tedy může hodnotit i fyzikální strukturu textilií. K tomu, abychom mohli hodnotit ze spektra akustické emise i vlastnosti textilií, je třeba znát transformační relace mezi strukturou a vlastnostmi popsané vztahem (4.25). Vzhledem k tomu, že v současné době ještě neexistuje pro akustickou emisi kvantitativní vztah mezi strukturou a vlastnostmi, spokojíme se jen vyjádřením tohoto vztahu verbálním popisem.

Začneme zdroji akustické emise v textiliích. Při namáhání textilií na dynamometrech dochází k deformaci textilie. Pro dokonale stejnoměrnou textilií by během elastické deformace nemělo docházet k akustické emisi. Ve skutečnosti však textilie, ať již tkanina, pletenina nebo rounina má ve své struktuře nestejnoměrnosti, které se projeví třením nití či vláken o sebe, posuvem osnovních či útkových nití, posuvem vláken apod., což vyvolává pulsy akustické emise. Překročí-li napětí v některých vláknech meze pevnosti, dochází k jejich přetrhu a amplitudy emise napěťových vln (akustické emise) se mohou v některých případech značně zvětšovat. Při přetrhu skupiny vláken nebo nitě pak amplitudy akustické emise narůstají a při přetrhu skupiny nití či celé textilie jsou největší. Budou se tedy ve spektru akustické emise projevovat posuvy vláken či nití, přerhy jednotlivých vláken nití i celých svazků.

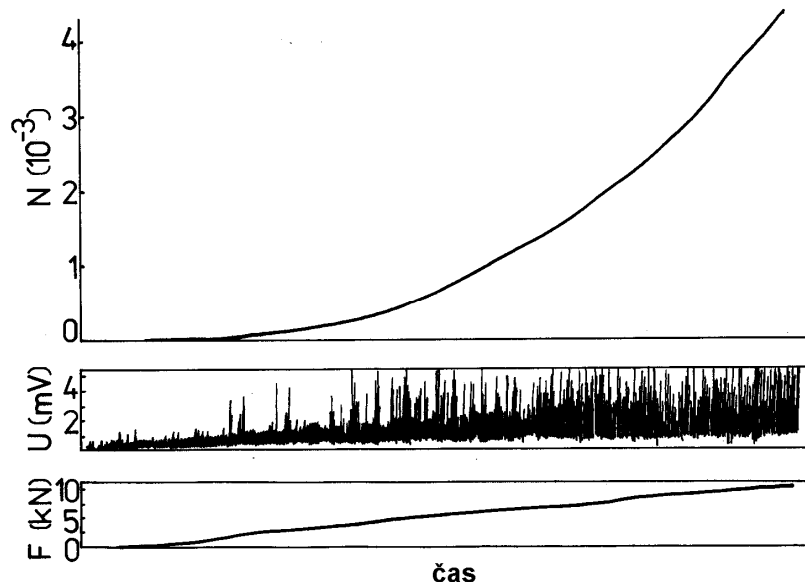


Obr.4.42 Uspořádání měření akustické emise na svazku uhlíkových vláken.

Spektrum akustické emise jako celek pak může být charakteristický pro jednotlivé textilie jako celek. Tak lze ze spektra hodnotit jednotlivé typy textilií tkanin, pletenin či rounin mnohem citlivější technikou a stanovit počet nehomogenit v textilií a tedy i předem její kvalitu zvláště pak pro její využití pro technické účely nebo jako součást pro textilní kompozity, určené pro nejrůznější konstrukce. Technikou akustické emise se dají velmi citlivě hodnotit i lineární textilie, a to jak vlákna, příze, hedvábní či nitě a nanovlákna. V prvním případě jsou za mechanismus vzniku akustické emise zdrojů zodpovědné tření mezi vlákny, mikromechanismy probíhající v mikrostruktuře vláken, v ostatních případech pak mechanismy uvedené již při plošných textiliích. Jako příklad uvedeme podstatu akustické emise měření na svazku uhlíkových vláken v uspořádání na obr. 4.42.

Výsledky záznamu akustické emise spolu se záznamem namáhání na dynamometru jsou na obr. 4.43., na němž jsou vyneseny jednak pracovní diagram svazku uhlíkových vláken a jednak počet pulsů akustické emise v závislosti na protažení vzorku. Zatím co pracovní diagram je lineární, závislost počtu pulsů akustické emise roste exponenciálně. Záznam

amplitud pulsů uvedený ve spodní části obrázku ukazuje vysokou aktivitu akustické emise. Spodní část obálky pulsů je rovněž lineární. Původ jednotlivých pulsů je těžko zjistitelný. Všeobecně je však možné říci, že za množství pulsů akustické emise jsou zodpovědné jednak mikromechanismy deformace jednotlivých vláken a tření vláken o sebe. Vyšší hodnoty amplitud odpovídají přetrhům mikrovláken. Jak je vidět, spektrum akustické emise je tak bohaté, že se stává v tomto i když jednoduchém případě nepřehledným a těžko interpretovatelným. Přesto však můžeme usoudit, že na deformaci svazku uhlíkových vláken se podílí velké množství pochodů, které jsou jinými metodami nezjistitelné.



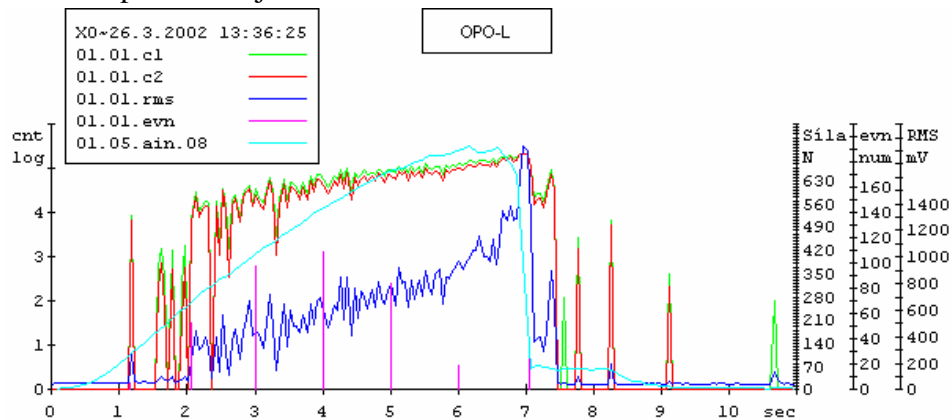
Obr.4.43 Výsledky záznamu akustické emise se záznamem namáhání na dynamometru pro uhlíkové vřákná (UV).

#### 4.12.7 Význam akustické emise pro hodnocení textilií

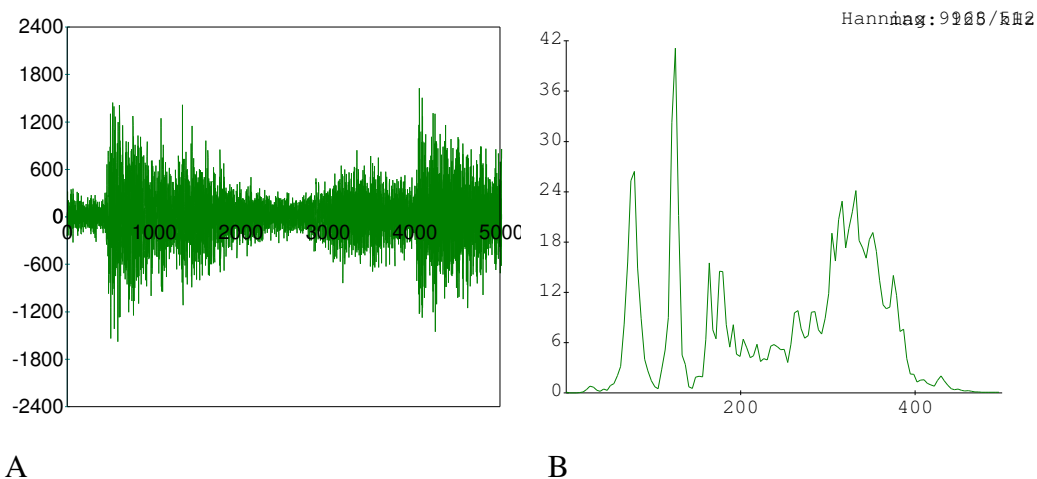
Jak ukázala spektra akustické emise na příkladech několika textilních vzorků, jeví se akustická emise jako vhodnou diagnostickou metodou k hodnocení mechanických vlastností vláken a textilií. Z křivek hladin akustické intenzity, počtu pulsů akustické emise, případně amplitud spektra akustické emise je možné velmi citlivě určit elastickou oblast chování textilie. To strukturně znamená, že v oblasti tohoto namáhání se chová textilie jako stejnosměrná. V plastické oblasti dokáže akustická emise rozlišit jednotlivé mikro- a makromechanismy plastické deformace, a to tření vláken mezi sebou při změně jejich orientace, při jejich plastické deformaci vláken samotných. Je možné také z inkubační doby přerhu určit kritickou oblast namáhání textilie zvláště při jejím užití pro technické účely, jako jsou textilní kompozity.

Jak ukázala spektra emise napěťových vln tkanin, lze spekter akustické emise užit k hodnocení anizotropie eventuálně ortotropie [14], [15], [16], [19] textilií. Charakteristik spekter akustické emise je možné užit rovněž i k hodnocení kvality nanovláken a textilií. Z odpovídajících si grafů na obr. 4.44 a 4.45 jsou patrné rozdíly ve spektrech akustické emise tkanin před a po zušlechtnění. Podstatně odlišná spektra mají typické spanbondové roučiny z polypropylenových vláken typu Tatrax, kde se dají ve spektru rozlišit i jednotlivé mechanismy elastické či plastické deformace těchto textilií. U emisí lze detekovat jak

mikromechanismy probíhající ve vláknech samotných, tak i makromechanismy mezi vlákny, jako je jejich přeorientace, tření, mikropřetrhy a další. Velmi cennou je pak předpověď pomocí akustické emise i kritického stavu textilií, který je v konstrukcích textilních kompozitů stavem předhavarijním.



Obr.4.44 Komplexní záznam akustické emise dozimetrem DAKEL-XEDO-5 na tkanině OPOL.



Obr.4.45 Komplexní záznam akustické emise dozimetrem DAKEL-XEDO-5 na tkanině OPOL.

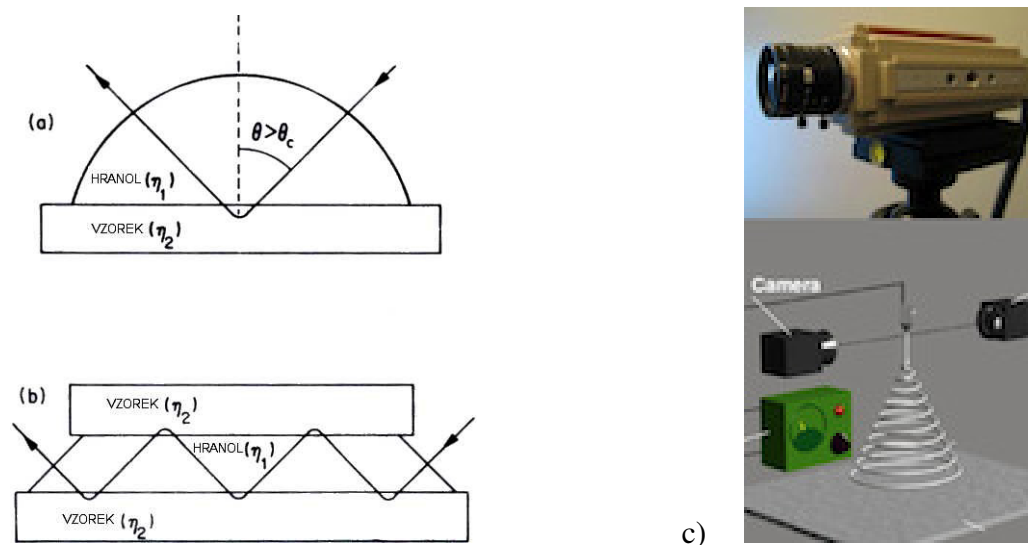
V tomto smyslu se neliší použití akustické emise na výzkum a diagnostiku textilií od klasických konstrukčních materiálů, jakými jsou materiály kovové. Příklad záznamu (spektrogramu) akustické emise tkané textilie pořízené dozimetrem DAKEL-XEDO-5 je na obr.4.44. V něm jsou zachyceny spolu s průběhem dynamometrických záznamů křivky akustické emise, a to záznamy dvou hladin čtů, střední hodnota průběhů intenzity akustické emise, spektrum akustické emise události a frekvenční spektrum akustické emise. Na grafech obr.4.45 je zachycený časový záznam A akustické emise tkaniny OPOL spolu s jejich Fourierovou transformací B.t.j závislosti na frekvenci. Ostrá maxima svědčí o rezonanční schopnosti textilie. Je možné tedy měřením akustické emise zjišťovat rezonanční absorpci zvuku textilií zvláště pak textilií z nanovláken. Použití akustické emise je vhodné také k hodnocení nánosu nanovláken na podkladovou textilií a rounových textilií z nanovláken.

Je možné očekávat, že při použití akustické emise na další typy textilií získáme pro pochopení chování textilií a zvláště pak k hodnocení jejich mechanických vlastností řadu nových a významných poznatků. V tomto smyslu je možné chápat emisi napěťových vln (akustickou emisi) jako nadějnou metodu i pro výzkum textilií jako jsou nanovlákná, nanorouniny a v budoucnosti i nanotkaniny. Akustická emise se uplatní také při kontrole kvality nanovláken přímo při jejich technologií..

Tím byly v podstatě vyčerpané všechny diagnostické metody známé z diagnostiky textilií a použitelné k diagnostice nanovláken a z nich vyrobených nanotextilií.

#### 4.12.8 Metoda zeslabení intenzity úplného odrazu [21]

Další nedestruktivní a rychlou metodou k hodnocení povrchových vlastností vláken a textilií je metoda zeslabení intenzity úplného odrazu testovaným povrchem. Označuje se anglickou zkratkou ATR. Její dva principy jsou znázorněny na obr.4.46a,b. Na rovinnou část poloválcové části optického materiálu se umístí vzorek povrchu. Z infračerveného spektrometru se nechá dopadat na válcovou část optického prvku svazek infračerveného záření pod úhlem menším, než je kritický úhel pro úplný odraz. Část záření tuneluje do povrchu vzorku a podle kvality povrchu zeslabí odražené záření. Vedle kulového optického prvku je možné použít i optické destičky, jak ukazuje obr.4.46b. Přesnost metody ATR k hodnocení převyšuje metody předchozí.



Obr. 4.46 a ), b) uspořádání k měření kvality povrchů, c) ultrarychlá kamera

Metoda je vhodná k hodnocení povrchů nanovláken

#### 4.12.9 Vysokorychlá kamera

Chceme-li sledovat tvorbu nanovláken v reálném čase a ověřovat její časový průběh a pohybové rovice ukládání nanovláken, které může být zvláště pro odstředivé zvlákňování velmi rychlé, je třeba pro snímání těchto dynamických jevů užívat ultrarychlých snímacích kamer, z nichž jedna je na obr. 4.46c



## 4.6. Literatura

- [1] Google Mikroskopy
- [2] Hošek, J.: Přehled klasických a moderních mikroskopů. google
- [3] Kormunda, M. : Optické a elektronové mikroskopy . google
- [4] Sodomka, L., Fiala, J. *Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi* 1,2. Adhesiv Liberec 2003, 2004 .
- [5] Prosser, V., et al.: Experimentální metody biofyziky. Academia Praha 1989
- [6] Hoppe, W., et al.: Biophysik. Springer, Berlin 1977, kap. 3., str. 43
- [7] Sodomka, L.: Použití laserů v textilních oborech. Adhesiv Liberec 2002 na CD
- [7] google/Raman spectroscopy.
- [8] Sodomka, L.: Rentgenová difraktografie pevných látek. SNTL Praha 1960
- [9] celé číslo Československého časopisu pro fyziku svazku 48 v roce 1998 v dvojčísle 3-4.
- [10] Sodomka, L.: Základy fyziky pro aplikace a nanotechnologii 1,2,3. díl, kap. 7. Adhesiv na CD. [lubomir.sodomka@volny.cz](mailto:lubomir.sodomka@volny.cz), první díl v tištěné formě Adhesiv Liberec 2007
- [11] Sodomka, L.: Využití laserů v textilních oborech. Adhesiv Liberec na CD, Liberec 2003. [lubomir.sodomka@volny.cz](mailto:lubomir.sodomka@volny.cz)
- [12] Feigel, G., Tweegy, M.: X-ray holography with atom resolution. Europhysics news 27, No. 5, 1996. str. 179
- [13] google/Raman spectroscopy
- [14] Sodomka, L., et al.: Experimentální technika AE a její využití k vyhodnocování povrchových vlastností textilií. Defektoskopie Praha 2007
- [15] Sodomka, L.: Acoustic emission of textiles and their anisotropy. Fibers and Textiles 9, 2002, No. 3, p. 99
- [16] → [4] kap. 26. Textilie.
- [17] Sodomka, L.: Acoustic emission of textiles fields. Defektoskopie Ostrava 2003
- [18] Hloch, S., et al.: Struktura, vlastnosti, diagnostika a technologie textilií. Zvoleň 2006.
- [19] google / Sodomka, L. acoustic emission of fibers and textiles.
- [20] Sodomka, L., et al.: Fyzika, struktura a technologie textilií. Na CD 2012
- [21] Sibilia, J.P.: Application of ATR technique. In Schick, M.J.: Surface characteristics of fibers and textiles.. M. Dekker. New York 1977, chap. 8

## 7. Technologie a teorie vzniku polymerových nanovláken

### Abstrakt

Sedmá kapitola je věnovaná polymerovým nanovláknům. Jsou v ní uvedena podstata nejdůležitějších technologií a jejich obměna, a to elektrostatické zvlákňování, zvlákňování rozfukáváním polymerů, dloužením vláken, folií, tažením z roztoků a tavenin a odstředivému zvlákňování. K porozumění elektrostatickému zvlákňování s možností upravovat jeho technologie, jsou uvedeny jako doplněk základní zákony elektrostatiky. Část kapitoly se zabývá i teoretickými otázkami vlivu charakteristik vláken a elektrického pole na zvlákňování, a to jak v homogenním tak i v nehomogenním elektrostatickém poli. Závěrem jsou představeny některé významné knižní monografie se zaměřením na polymerová nanovlákná.

**Definice nanovláken** nejsou v literatuře jednoznačné, takže se jejich definice na základě průměrů vláken mění podle autorů. Největší průměry nanovláken se definují jako menší než 1000 nm (= 1 μm), nejmenší s teoretickou hranicí pak vlákna, které lze považovat za kvantově fyzikální drátky mají pak průměry až kolem 0,4 nm, což jsou hodnoty 10krát větší než je poloměr atomu vodíku. Hlavní charakteristikou nanovláken je jejich vysoká hodnota poměru

povrchu k objemu a další charakteristiky jsou jejich rychlost produkce  $v_p$  definovaná jako množství hmoty vláken, vytvořené za jednotku času  $t$  na jedno vlákno na jednotku délky  $L$ , tj. veličinou

$$v_p = m \text{ (kg)}/t \text{ (s)}L, \quad L \text{ je délka vytvořených vláken} \quad (7.1)$$

Další důležité charakteristiky jsou průměr vlákna  $d$ (nm), jeho délka  $L$ (m) a vláknový poměr  $p = L/d$  (m/m). Nejčastěji se považují za nanovláknová vlákna o průměru kolem 500nm a menších. Na základě fyzikální podstaty nanočástic a tím i nanovláken se pak definice nanočástic vztahuje na útvary mezi rozměry atomů, molekul a mikročásticemi, což jsou částice či vlákna vytvořená shlukem, klastrem kolem stovek a více atomů či molekul v průměru vláken, které nejsou izolované, ale vzájemně vázané. Jde o částice či vlákna s alespoň jedním rozměrem od 10nm do 100nm. Odtud jejich název nanočástice [1] a nanovlákná.

Nanovlákná rozšlíme na dvě velké skupiny podle užitého materiálu a jejich struktury, a to na vlákna polymerová a na vlákna trubičková, tubulenová, nejčastěji pak tlíková tubulenová nanovlákná (UTN), Kap.7 je věnovaná polymerovým nanovláknům a kap. 8 uhlíkovým tubulenovým nanovláknům

### 7.1. Technologie polymerových nanovláken (PN)

Tato 7. kapitola je celá věnovaná technologii přípravy polymerových nanovláken, jejich vlastnostem, jejich jednoduchým teoretickým modelům tvorby, které navazují na předchozí práce ve snaze teoreticky vysvětlit řadu experimentálních skutečností, které se objevují v experimentech. Na základě teoretických představ jsou navrženy také nové experimentální techniky a metody k přípravě monofilních nanovláken.

Počátky historie nanovláken sahají do 17.století a vývoj se táhne do současnosti a jsou produktem náhody při pokusech s elektrostatickým předěním a působením elektrostatického pole na kapaliny. Pokusy W Gilberta s magnetickými a elektrostatickými poli a jejich působení na kapaliny prokázaly protahování kapek ve směru intenzity polí do tvaru kužele.

Proces elektrostatického zvlákňování byl patentovaný v roce 1900 a 1902 J.F.Cooleyem a J.W.Mortonem [2]. V roce 1914 studoval vliv elektrostatického pole na kapky kapaliny tvořené na konci kovové kapiláry J.Zeleny a výsledky zpracoval také teoreticky. V čtyřicátých letech 20.století se této problematice věnoval A.Formhals. Výsledky zveřejnil v mnoha patentech [3]. V 40. letech připravili N.D.Rosenblumová a i.V. Petrijanoc na Karpově institutu v SSSR nanovlákná pro filtrační účely. V letech 1964 až 1969 zpracoval částečně i teoreticky elektrostatické zvlákňování a tvorbu Taylorova kužele sám Taylor. Od roku 1980

se začalo již běžně pracovat s elektrostatickým zvlákňováním polymerů, a to jak experimentálně tak i teoreticky, až se dostala produkce nanovláken do výroby.

Pomineme-li možnou přípravu nanovláken tažením zlata a stříbra ve Starém Egyptě, pak jako první nanovlákná byla připravená vlákna uhlíková pro aplikace v roce 1880 T.A.Edisonem na výrobu žárovek. Byly činěny pokusy s nanovláknými i na počátku 20.století. Definice nanovláken se u různých autorů liší. Mohla vzniknout až po roce 1959 po zavedení pojmu nanotechnologie nepřímým návrhem R.Feynmana laureáta Nobelovy ceny za fyziku pro rok 1963 [4] a název prosadil přímo do názvosloví v roce 1974 japonský fyzik Norio Tagiguci a posvětil jej v roce 1979. Nejjednodušší definice nanovláken je, že jde o vlákna o průměru menším než 1000nm. Poněkud ostřejší definice je, že jde o vlákna s průměrem pod 1000nm a s vláknovým poměrem jejich délky k průměru větším než 50. Pro taková vlákna je vhodnější název podmikronová vlákna. Teprve vlákna s průměrem pod 100nm lze považovat s přemáháním za nanovlákná. Pesimisté nazývají vlákna kolem 100nm za submikronová, optimisté za nanovlákná. Nanovlákná musí mít strukturu nanočástic [1] tj. musí v průřezu

tvořit shluk molekul tvořících klastry alespoň o tisících vzájemně vázaných makromolekul, definujících nanočástici. Do průřezu nanovláken se vejde na 10 000 makromolekul. Nejmenšími skutečnými nanovláknými jsou pak jednotlivé makromolekuly, i když se za nanovlákná nepovažují. Vedle nejčastějších polymerových nanovláken jsou možná i nanovlákná kovová, sklová, keramická a uhlíková.

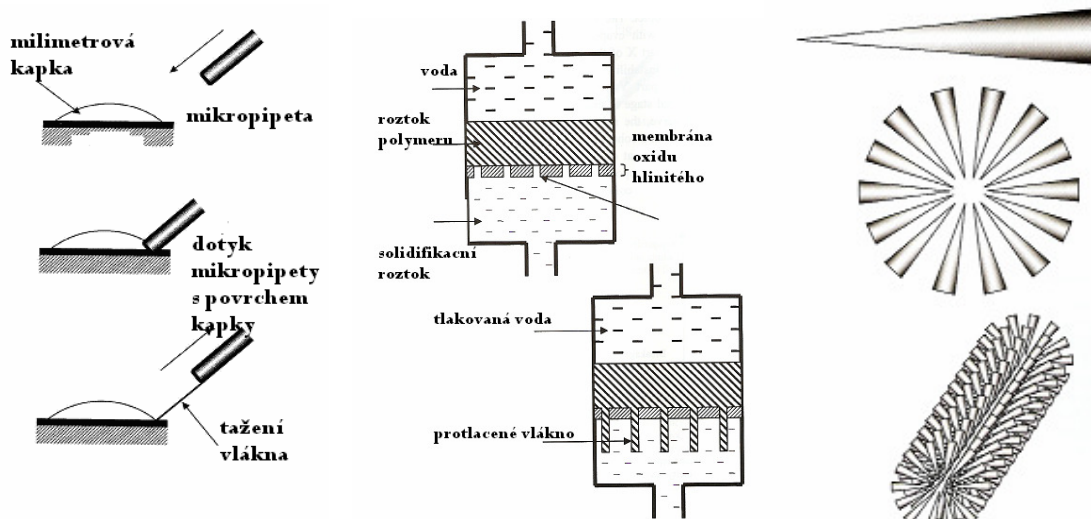
Význam nanovláken vzrostl až po zavedení do výroby syntetických polymerových vláken ve 20. století a na nich objevené elektrostatické zvlákňování. Od roku 1980 se začalo již s hromadnou výrobou nanovláken v USA, která se rozšířila do Japonska a zejména pak v poslední době do Číny, kde se již používají nanovláknové vrstvy v oděvním průmyslu. Přes dnes již poměrně rozsáhlou výrobu nanovláknových textilií, teoretické práce se v tomto oboru opožďují za jejich výrobou. V této části publikace je snaha poněkud náskok technologie nanovláken před jejich teorií vyrovnat a jsou pro to navrženy a uvedeny elementární teorie vzniku polymerových nanovláken.

### 7.1.1 Experimentální metody tvorby nanovláken

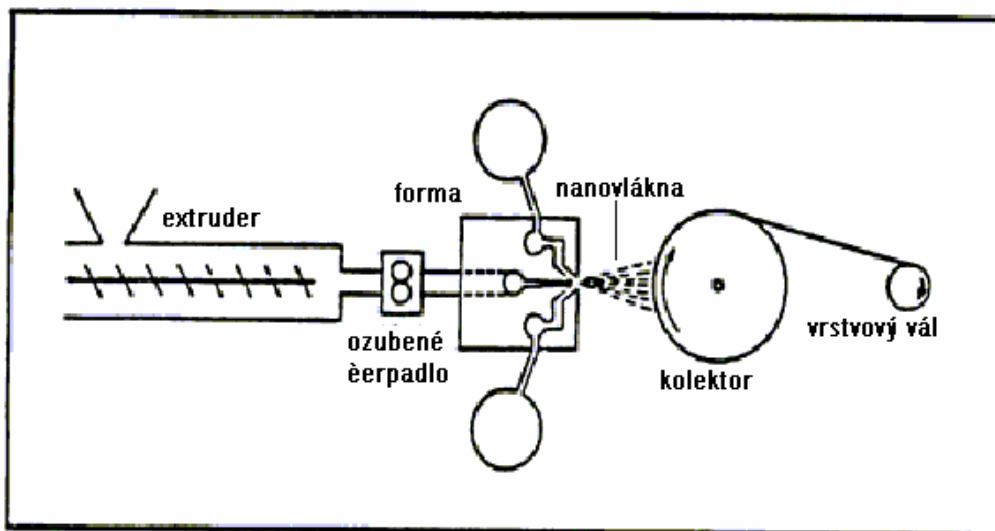
Zařízení na tvorbu nanovláken jsou založena na několika metodách, a to 1. tažení z roztoku či taveniny (obr.7.1), 2. protlačováním mikrootvory v masce (obr.7.2), 3. sdružováním molekul (obr.7.3) [5], 4. rozfukáváním roztoku či taveniny (obr.7.4 a 7.6), 5. metoda elektrostatického zvlákňování (příklad jedné z metod na obr.7.5) a 6. metoda odstředivého zvlákňování. Zda se najdou ještě další metody ukáže budoucnost. Začneme zatím nejrozšířenější metodou elektrostatického zvlákňování (elektrozvlákňování).

Zařízení experimentální techniky pro technologii elektrostatického zvlákňování polymerových i nepolymerových a anorganických materiálů mají tři základní konstrukční prvky: 1. Nádoby na tekutou surovinu, 2. soustavu elektrod a 3. sběrací soustavu, sběrače pro vlákna (kolektor). Každý ze základních prvků může mít mnohonásobně různé provedení a uložení v zařízení, takže se nabízí velké množství možností konstrukční realizace výrobních zařízení, jejich patentů a experimentálních technik.

V současné době existuje velké množství experimentálních technik na přípravu a výrobu nanovláken. V dalším budou uvedeny ty nejdůležitější, z nichž nejpodstatnější zpracujeme i teoreticky. Na přípravě nanovláken se podílejí následující organizační postupy. Způsoby přípravy nanovláken jsou založeny na několika principech, a to laboratorně na

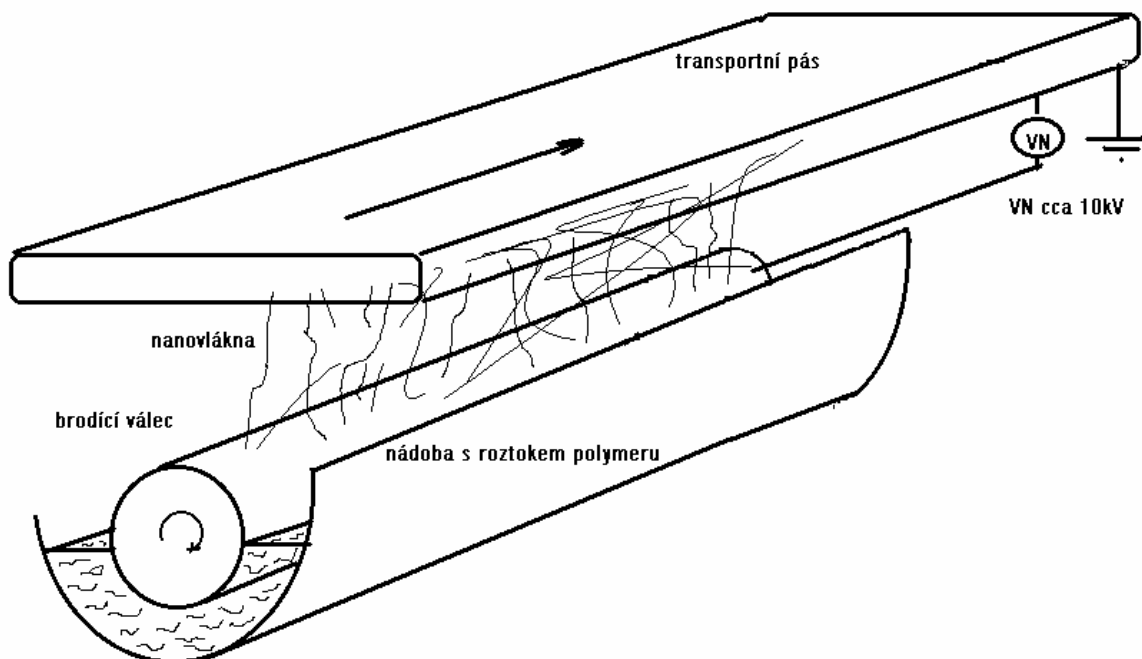


Obr.7.1 Tažení nanovláken Obr.7.2 Protlačování nanovláken Obr.3 Sdružování

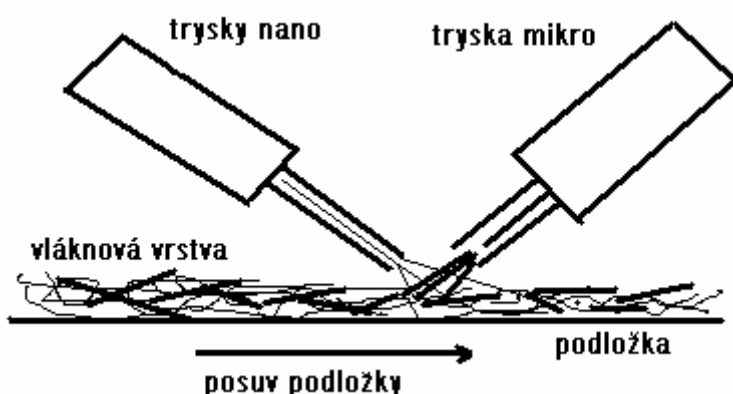


Obr.7.4 Metoda rozfukávání nanovláken

tažení z kapek, kdy je možné zjistit nové experimentální skutečnosti a vlastnosti nanovláken. Podstata tažení z kapek je na obr.7.1. Dalšími metodami přípravy nanovláken jsou protlačování zvlákňovacími tryskami (obr.7.2) či kanálkami monokrystalů a tvorbou sdružování malých molekul [5], jak je znázorňuje obr.7.3. Velmi produktivními pro výrobu nanovláken jsou metody rozfukování taveniny (melt blown) na obr.7.4 a pro polymery elektrostatické zvlákňování s příkladem na obr.7.5. Metodu rozfukování z taveniny lze upravit tak, že do stejného místa se rozfukují dvojí vlákna s různými průměry vláken, a to nanovlákná a mikrovlákna (obr.7.6) a dají se tak vytvářet přímo vrstevné vláknové kompozity s vlastnostmi inteligentních materiálů. Metody rozfukování taveniny a elektrostatickým zvlákňováním jsou prozatím nejpropracovanější i když v současnosti ne nejvíce produktivní. Metodu rozfukování je možné rozšířit ještě na více trysek s různými průměry vláken z různých materiálů a tak vytvářet ještě kompozitní nanotextilie. Po roce 2008 byla uskutečněná a uvedená do provozu nová dosud nejproduktivnější technologie přípravy nanovláken, a to odstředivé zvlákňování nanovláken [6].



Obr.7.5 Jedna z metod elektrostatického zvlákňování na tvorbu nanovláknové pavučinky



Obr.7.6 Metoda rozfukování vláken se dvěma typy vláken

Nyní budou probrané postupně jednotlivé technologie přípravy nanovláken podrobněji.

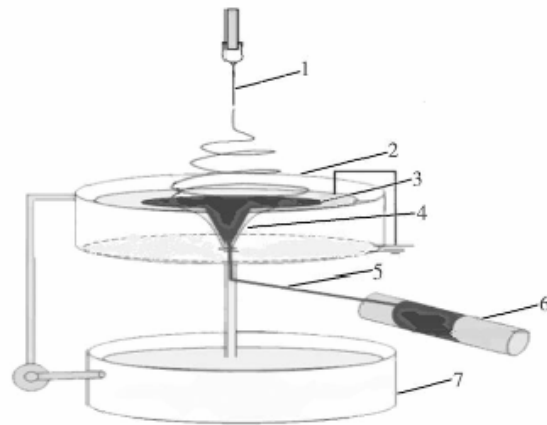
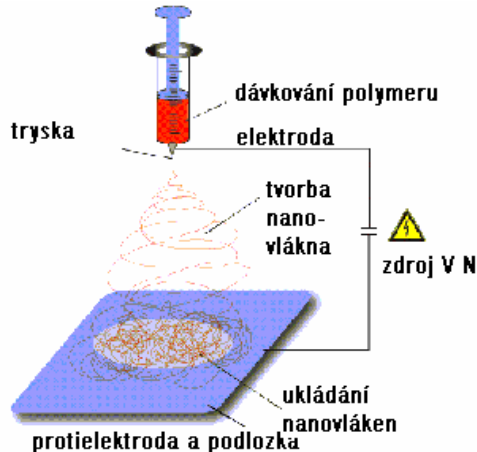
### 7.1.2 Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování má svou dlouhou historii jdoucí až do 17.století. Ve 20.století pokrok v tomto oboru zajistili A.Formhals, N.D.Rozenblumová, I.V.Petrjanov, G.I.Taylor a další zabývající se experimentálními podmínkami i teoretickými úvahami mechanismu elektrostatického zvlákňování a předení. To je založené na zákonitostech elektrostatiky, jejichž znalosti základů se jeví užitečné pro další zvláště teoretické práce i aplikace v oblasti elektrostatického zvlákňování a nanovláken. Její základní pravidla užitečná pro nanotechnologii probereme.

### 7.1.4 Metody elektrovlákňování

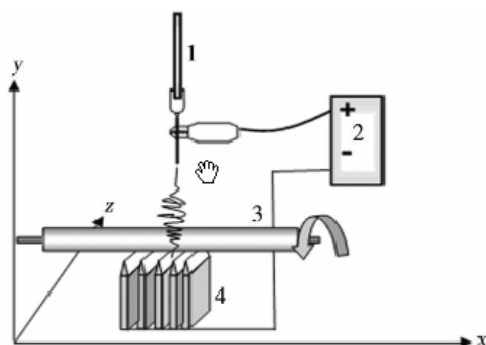
Metody elektrovlákňování jsou tvořené čtyřmi podstatnými součástmi:1. Zásobníky zvlákňovaného materiálu, 2. Zdroje elektrického napětí, vytvářejícího elektrické silové pole

na tvorbu nanovláken, 3. Sběrače (kolektoru) vláken a 4. odváděcího (transportního) zařízení. Realizace jednotlivých součástí lze provádět nejrůznějšími řešeními, takže jsou možností velkého množství patentních řešení. Pro inspiraci dalších řešení uvedeme přehled stávajících řešení, z nichž některé byly i provozně uskutečněné. Začneme nejjednodušším zařízením na obr.7.22. Nejčastější surovinou nanovláken je roztok nebo tavenina polymeru protlačovaná tryskou tlakovými čerpadly na podložku (kolektor) sbírající vlákna. Mezi tryskou a podložkou je připojené napětí řádově ~10kV. Z trysky se z vytvořeného Taylorova kužele vytahuje působením síly  $F = QE$ , kde  $Q$  je náboj a  $E$  je intenzita elektrostatického pole, soustava nanovláken. Konec vlákna vlivem této síly uvede do pohybu počáteční část nanovláknů a opisuje kuželovou spirálu s vrcholem v trysce a základnou v uzemněné desce (obr.7.22). Vlákno se ukládá na rovinový kolektor jako pavučinka případně jako rouno.

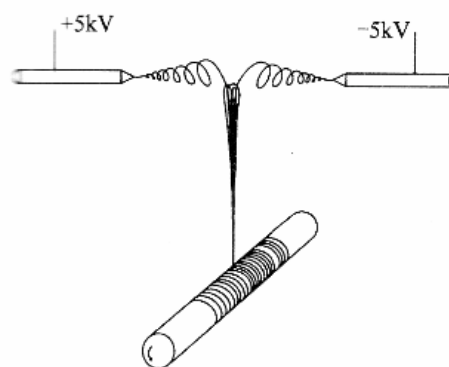


Obr.7.22.Základní uspořádání k tvorbě nanovláknů. Obr.7.23 Modifikace uspořádání na obr.23

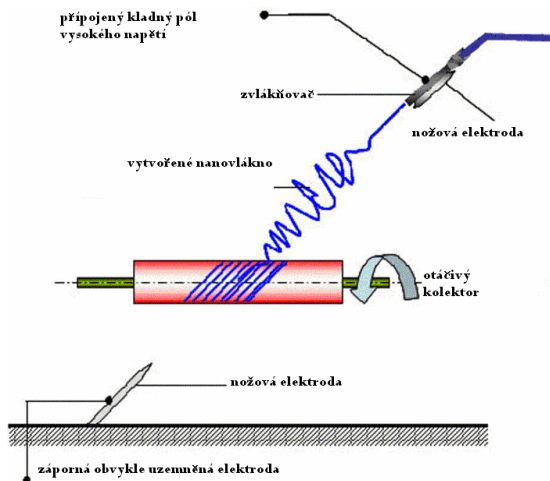
Modifikace elektrovlákňovací technologie na obr.7.23 umožňuje vytvářet z vytvořených vláken elektrovlákňováním kabelek případně přízi tj. lineární útvar pro další textilní zpracování. Kolektorem je pak otáčející se



Obr.7.24 1 tryska,2 zdroj napětí 3 otočný kolektor, nožové elektrody



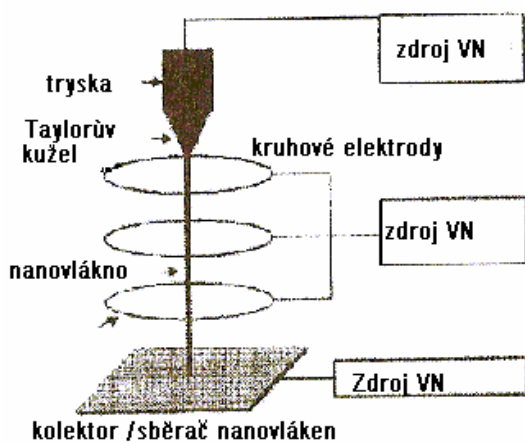
Obr.7.25 Zdvojení tvorby nanovláknů



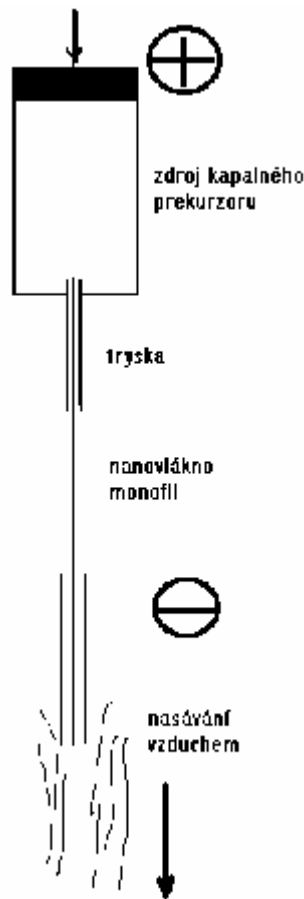
Obr.7.26 Šikmé navíjení nanovláknna na kolektor



Obr.7.27 Nožový otáčivý kolektor



Obr.7.28 Víceelektrodové vytváření svazku váken



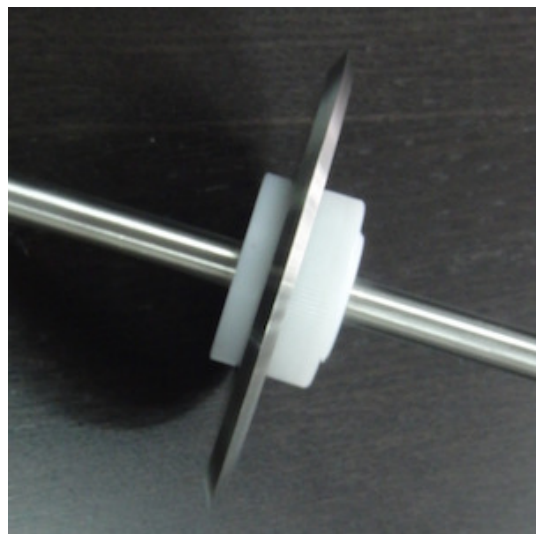
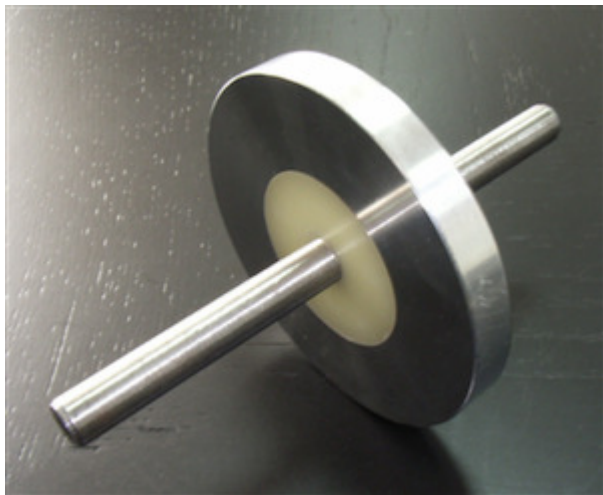
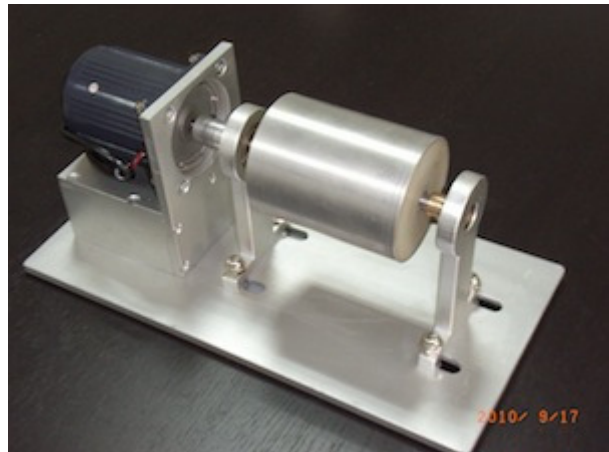
Obr.7.29 Elektrozvlákňování s nasáváním

válec, na který se navíjí kábílek. Podobně je tomu v uspořádání trysky 1, zdroje napětí 2 a kolektoru 3 na obr.7.24. Působení elektrostatičkého pole je zesílené břitovými zakončeními elektrody 4 (viz elektrostatička). Zvýšení počtu nanovláken v kábílku je možné uskutečnit uspořádáním na obr.7.25. Počet nonovláken v kábílku je možné ještě zvýšit počtem dvojic

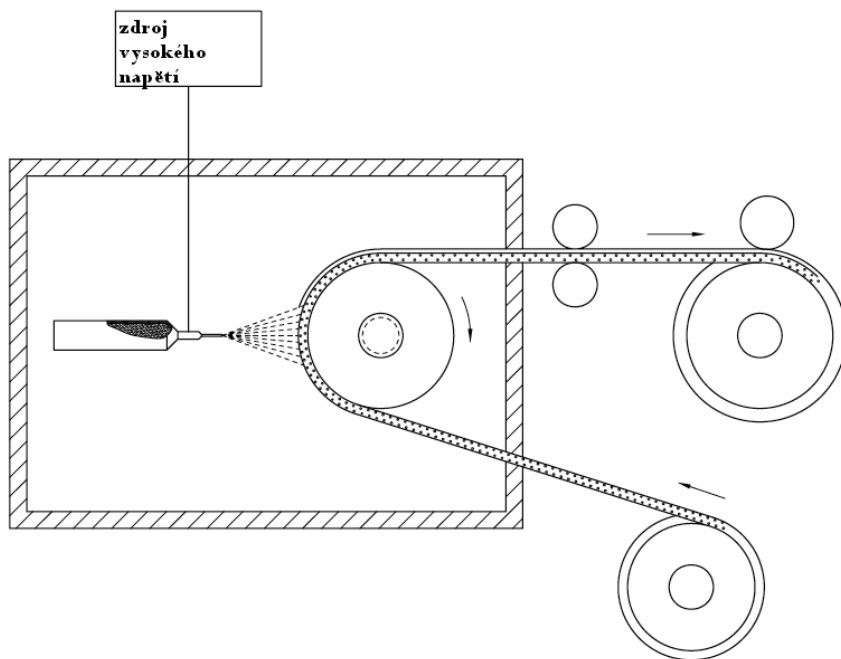
rozložených v rovině kruhu na obr.7.24. Otáčením dvojic trysek v obrázku lze vytvářet i příze. Silné nehomogenní elektrické pole je vytvořené nožovými elektrodami mezi tryskou a zápornou obvykle uzemněnou elektrodou. Monofilní nanovláknko se navíjí šikmo na válcový kolektor, jak znázorňuje obr.7.26. Ještě několik dalších uspořádání tryska elektrody a kolektor k získávání mononanovláken nebo jejich svazky v délkových textiliích, jsou uvedené na obr.7.27, 7.28 a 7.29. V obr.27 jednu elektrodu tvoří tryska a druhou nožovitý otáčející se kotouč se žlábkem po obvodu, do kterého se vkládá a navíjí nanovláknko či kabílek nanovláken. V obr.7.28 se vysoké napětí mezi tryskou a kolektorem posílí ještě několika zdroji napětí na kruhových elektrodách, které tlačí nanovláknka do osy zařízení a zajišťuje vytváření monovláknka či nanovláknového kabítku. Nakonec je uvedená podstata monofilního či multianofilního zařízení, kde rovnoběžná orientace nanovláken je vedle elektrického pole posilované ještě nasáváním vzduchem v trubičce, která zajišťuje osové uspořádání nanovláken. Těchto metod přípravy nanovláken elektrovlákňováním je mnohem více a najdeme je např. v přehledné publikaci [3].

Zatím byly předvedené elektrovlákňovací metody řízené tryskami. Existují však i metody beztryskového elektrovlákňování, které mají daleko větší produkci vláken a vytvářejí nanovláknové pavučinky rouna či rounové textilií většinou kompozitního typu, kde se nanovláknka nanášejí na textilní podklady jako jsou netkané textilie, tkaniny či pleteniny. Jedna z takových metod zavedených již do výroby byla uvedená již dříve na obr.7.5. Roztok nebo tavenina je umístěná v poloválcové nádobě, do které zasahuje brodicí válec. Otáčení brodicího válce vynáší kapalinu proti druhé elektrodě na kolektoru. Silné elektrické nehomogenní pole vytahuje v různých místech z kapaliny Taylorovy pseudokužele(viz článek 7.2) a z nich z povrchu brodicího válce velké množství náhodně orientovaných nanovláken (obr.7.5). Ty na kolektoru pak tvoří pavučinku případně rouno a na textilním podkladě pak kompozitní materiál s nanovláknky [3] . Technické provedení kolektorů a transportních pásů je patrné z obr. 7.30.





Obr.7.30 Různá provedení kolektorů nanovláken



A



B

Obr.7.31 Jeden z konstrukčních typů transportního pásu. A princip, B skutečnost

Vlivem připojeného vysokého napětí se nanášejí nanovláknna na textilní pás odvíjený ze spodního bubnu na buben vrchní, kde se navíjejí spolu s podkladovou textilií a tak vytvářejí nanovláknový kompozit využívaný pro filtrační, hygienické a antibakteriální roušky pro lékařské účely, jak znázorňuje obr.7.31.

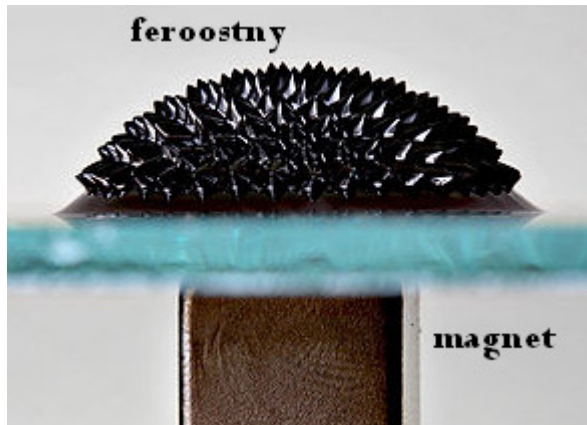
### 7.1.5 Nanoelektrozvlákňování spolupůsobením magnetického pole

#### *Magnetické kapaliny jako katalyzátory produkce nanovláken*

Při přípravě a výrobě jakýchkoliv produktů je snahou získat v daném čase co nejvíce produktů a tím i zvýšit produktivitu. Stejně je tomu u přípravy nanovláken. První stádium při přípravě nanovláken je vytváření Taylorova kužele (viz článek 7.2), ze kterého se pak vytahují nanovláknna. Taylorovy kužele vznikají řízeně u zvlákňujících trysek nebo samovolně působením elektrického pole při beztryskovém elektrozvlákňování. Tehdy se zvýší počet vzniku Taylorových kuželů řízeně. Ukázalo se, že je to možné zajistit vytvoření většího množství Taylorových kuželů také využitím magnetických kapalin..

Magnetické kapaliny, zkráceně fero kapaliny, nemají příliš dlouhou historii. Byly objeveny v laboratořích NASA pro aplikaci řízeného toku kapalin. Jsou tvořené disperzemi fero-, nebo feri-nanočástic rozměrů kolem 10nm pokrytých povrchově aktivní látkou v disperzi v kapalině v poměru 5:5:90 objemových procent. Povrchově aktivované magnetické nanočástice nazveme feročástice. Povrchově aktivní látky mají elektrický náboj k

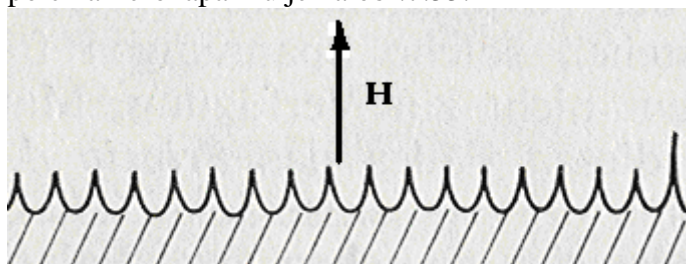
vzájemnému oddělení nanočástic v roztoku od sebe. Do pyramidových shluků (obr.7.32) , klastrů, se dostávají feročástice působením magnetického pole. Magnetické nanočástice mohou být feromagnetika častěji však ferimagnetika, ferity . Z nichž nejčastěji užívaný je magnezit  $Fe_3O_4$  [3,7]. Jako vzorovou ferokapalinu uvádí NASA částice magnezitu v obalu kyseliny olejové v disperzi ve vodě či jiné kapalině . Ferokapaliny lze podle požadavků objednat (viz google). Působením magnetického pole o intenzitě  $H$  vznikají ve ferokapalině pyramidové ostny, jak ukazuje obr.7.31.



Obr.7.32. Tvorba ve ferokapalině ostnů působením magnetu, přejato z googleu

Vložení feročástic do roztoku či taveniny jako suroviny pro nanovlákná a pak do homogenního magnetického pole získáme zvrásnění povrchu ferokapaliny do tvarů Taylorových pseudokuželů (obr.7.32, obr.7.33), z nichž je pak možné táhnout nanovlákná vhodným elektrickým polem a dosáhnout tak současného tažení většího množství monofilních nanovláken a jejich přikládáním na pohyblivý pás soustavu rovnoběžných

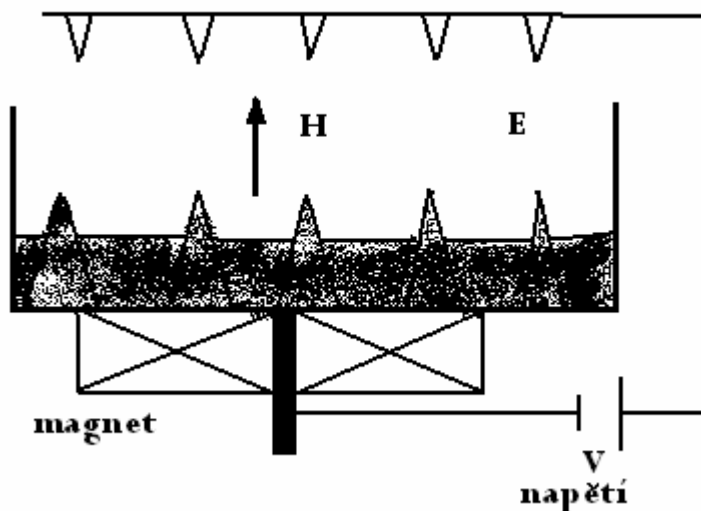
vláken pro další textilní zpracování. Zvrásnění povrchu kapaliny působením magnetického pole na ferokapalinu je na obr.7.33.



Obr.7.33 Vytváření Taylorových pseudokuželů v magnetické kapalině magnetickým polem pro tvorbu nanovláken [7].

Pro tvorbu nanovláken je třeba využívat roztoky či taveniny vláknových polymerů s pětiprocentním přídatkem feročástic, z nichž vytvoří intenzita magnetického pole Taylorovy hyperboloidové pseudokužele (obr.7.33) s nabitým povrchem, z nichž je pak možné působením elektrického pole táhnout paralelní nanovlákná a využívat je jako oddělená nanovlákná nebo ukládat na transportní pás a vytvářet tak soustavu s paralelními vlákny. Tak

je možné využívat i magnetické kapaliny [8] k tvorbě nanovláken, jak ukázali Yariv a Zussman v [9]. Podstata metody je na obr.7.33. Využitím ferokapalin se podstatně zvýší počet pseudokuželů na hladině zpracovávané kapaliny (obr.7.34) a tím se zvýší i produktivita nanovláken.



Obr.7.34 Experimentální sestava pro tažení velkého počtu vláken

### 7.1.6 Bublinové elektrovlákňování

Technologie elektrovlákňování popsaní v odst.7.1.4 a 7.1.5 popisují technologie pro zvlákňování jednotlivých vláken působením elektrostatického pole. POče vláken je možné zvýšit vložení magnetických či feroelektrických částic, které působením vnějších poli vytvoří velké množství Taylorových kuželů na povrchu kapalného polymeru čímž se zvýší produktivita elektrovlákňovaných vláken. Tím je možné podstatně snížit používané elektrostatické napětí pro elektrovlákňování až desateronásobně. Podobně je možné zvýšit nehomogenitu povrchu kapaliny bublinkami tlačnými od dna kapaliny směrem k povrchu, které vytvářejí na povrchu velké množství Taylorových kuželů a tak umožňují vytvořit současně velké množství vláken. Vzduchové bubliny se vpouští do kapalného polymeru tryskami umístěnými na dně kapaliny pod tlakem. Tak se možné podstatně zvýšit produktivitu vláken při užití podstatně nižšího napětí [9].

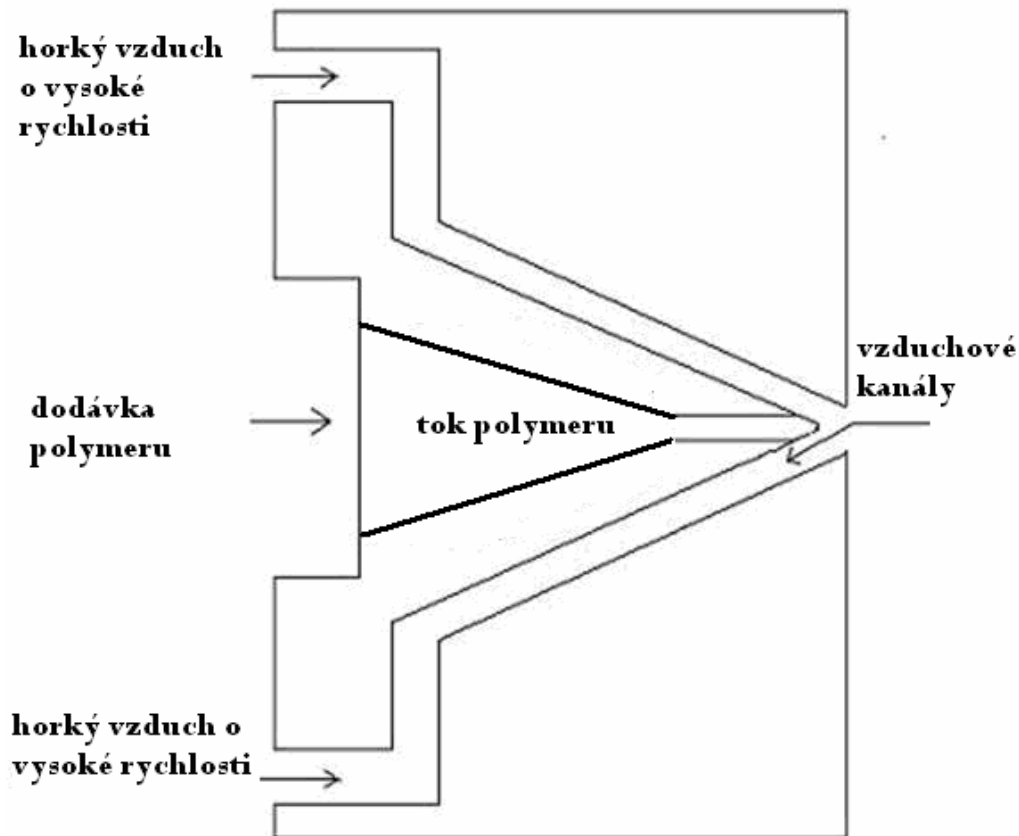
## 7.2 Zvlákňování rozfukáváním roztoku či taveniny

Při probírání již elementární teorie elektronanozvlákňování se ukázalo, že tato technologie je v podstatě fyzikálně teoreticky složitá, neboť závisí na mnoha elektrických materiálových charakteristikách. To technologii elektrovlákňování omezuje a komplikuje k získávání fyzikálně dokonalých nanoláken, zvláště pak při přípravě mononanofilních vláken, kábílků a přízí. Tato technologie neumožňuje také získávat nanopásková vlákna. Kromě toho produktivita nanovláken je pro další zpracování vláken na klasické textilie tlaniny, pleteniny a rouniny nízká. Proto se obrátíme na další potenciální možnosti přípravy nanovláken, a to na technologii rozfukáváním taveniny (melt blown) či roztoku, tažením z roztoku či taveniny, štěpením folií, dloužením a odstředivou technologií .

### *Zvlákňování rozfukáváním*

Nanozvlákňování rozfukáváním vláknového materiálu představuje náhradu působení elektrovlákňování zvlákňováním působením proudícího horkého vzduchu velkou rychlostí a strhováním většinou roztaveného vláknového materiálu , který vstupuje pod tlakem do

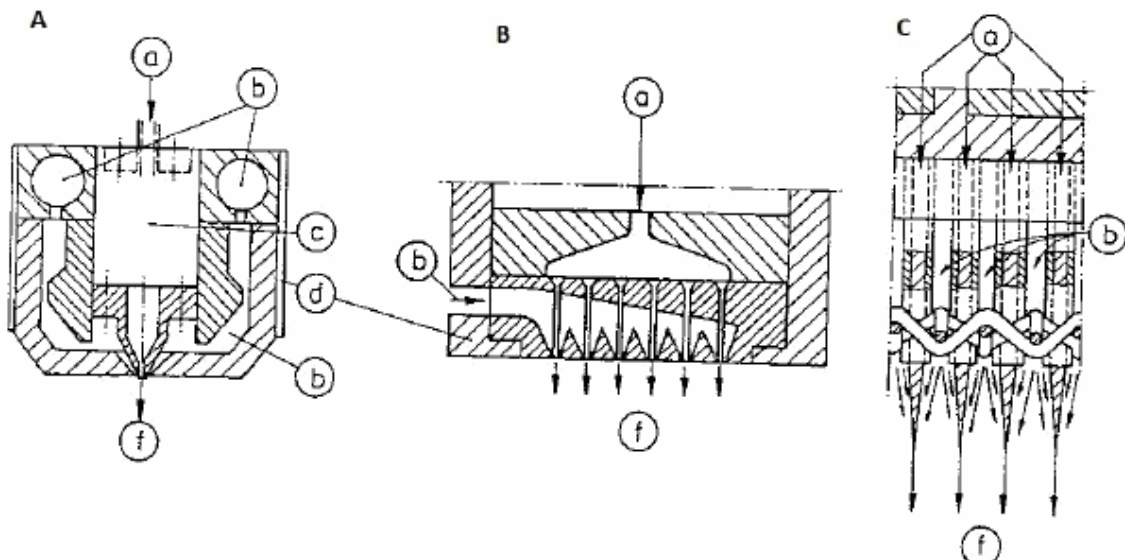
zvlákňovací trysky. Rozfukávací technologie jsou představené ve dvou variantách na obr. 7.4 a 7.35. Na obr.7.4 je roztavený polymer čerpaný ozubeným čerpadlem do středu trysky. Materiál je pak strháváný horkým vzduchem ve zvlákňovací trysce, ve které dochází ke vzniku nanovláken. Nevylučuje se při tom ani vznik triboelektrifiny na vláknech a jejich rozvlákňování působením elektricky nabitých vláken. Jiná varianta zvlákňovací trysky je na obr.7.36.



Obr.7.35. Tryska ke strhávání roztaveného polymeru proudem horkého vzduchu

Jednodušší verze zvlákňovací trysky ve srovnání s tryskou na obr.7.4 je uvedena na obr.7.35. V obou případech je elektrosvlákňování za působení vysokého napětí nahrazené proudem horkého vzduchu velkou rychlostí. Působení elektropole je nahrazené působením proudění horkého vzduchu a i elektrostatickým působením mezi vlákny, což vyžaduje zařízení mnohem nákladnější než je připojení elektrického vysokého napětí. Vyžaduje to připojení tlakových zařízení, která jsou pro provoz mnohem náročnější. V každém případě jde o zařízení nekoherentní, vyžadující nákladná dodatečná zařízení a přesto se realizují, neboť přinášejí mnohem větší výrobnost nanovláken, jejich pavučinek, roun a rounových textilií. Na obr.7.36 jsou uvedena různá provedení zvlákňovacích trysek. A - představuje jednotryskové rozfukávací zařízení, B- vícetryskové s jedním zásobníkem materiálů, C- s více zásobníky, pro multikomponentní vláknovou vrstvu. Technologie rozfukáváním nanovláken i když není pro uskutečnění a konstrukci jednodušší než elektrosvlákňování, vytvářejí vlákna rovnoměrnější a lze je využívat lépe jako monofilní nanovlákná i jako pavučinky a rouna pro spřádání nanovláken a vytváření makroskopických nanotextilií, nanotkanin a nanopletenin. Ty se vytvoří z přízí a kábílku z nanovláken. Pro skutečné nanotkaniny a nanopleteniny je třeba však vyvinout příslušné nanotechnologie. Zvláště významné budou pro nanoelektroniku

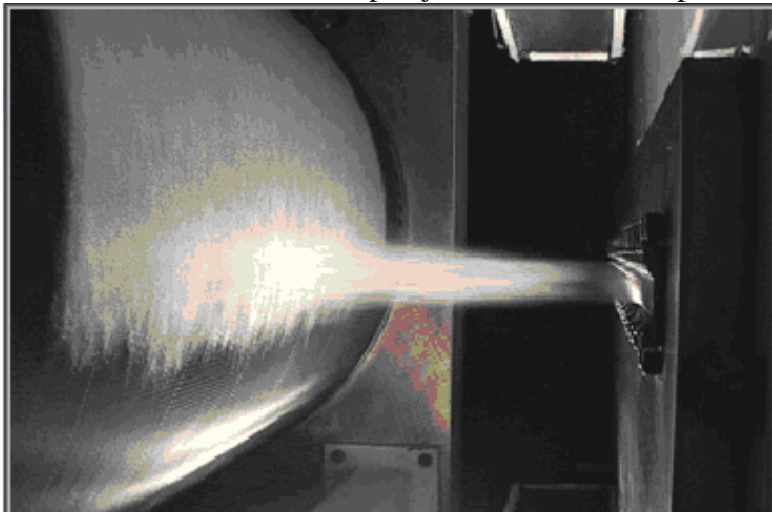
nanotkaniny.



Obr.7.36. Úpravy technologie rozfukávání nanovláken: a)Nádoba s taveninou, b)tlakové nádoby f) rozfukávací trysky c) vzduchové průchody, d) rozfukávací těleso

Pro technologii nanotkanin je však nutné vyvinout nanotkaní a nanopletení, což zatím je v začátcích, stejně jako měření vlastností jednotlivých nanovláken.

Třením horkého vzduchu o materiál nanovláken vzniká triboelektřina, která rozděljuje nanovláknka do kužele, které pak je nutné zákrutem upravit na přízi a kabílky (obr.7.37)



Obr.7.37. Rozfoukaná vlákna jsou navíjena na sběrací (kolektorový) válec

Soubor patentů na rozfukávací technologie je uveden souborně od roku 1968 do roku 2004 např. v [11]. Podrobnější informace o zvláknění rozfukáváním z taveniny lze také nalézt např. v [12], [13], [14]. Produktivitu rouna z nanovláken rozfukáváním taveniny znázorňují obr.7.37 a obr.7.38. Závěrem jsou uvedeny některé patenty na vlákňování rozfukáváním polymerů:

Přehled několika patentů na rozfukávání vláken od roku 1968 do roku 2004: 24 google

Bodaghi, H., et al.: Melt blown nonwoven webs including nanofibers. Přehled patentů, google.

Ellison, C.J., et al.: Melt blown nanofibers. Polymer 48,2007, 3306

Podgorski, D., et al.: Applications of nanofibers to improve the filtration. Chem Eng.Sci. 61,2006, 6804

Hagewood, J.F.: Multicomponent fiber technology. [jhagewood@hillsinc.net](mailto:jhagewood@hillsinc.net)

Fedorova, N., et al.: Investigation of utility of bicomponent island in the sea fibros. Proquest 2008, 195 stran

Medeiros, E.S, et al: Solution blow spinning. Jour.Appl.Polymer.Sci. 113,2009, 2322



Obr.7.38. Linka na výrobu rouna nanovláken rozfoukavací technologií

### 7.3 Tažením z roztoků a tavenin

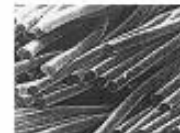
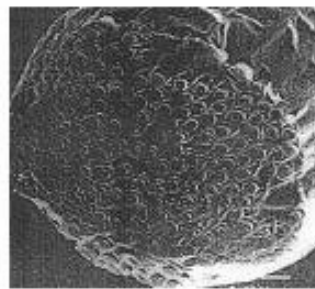
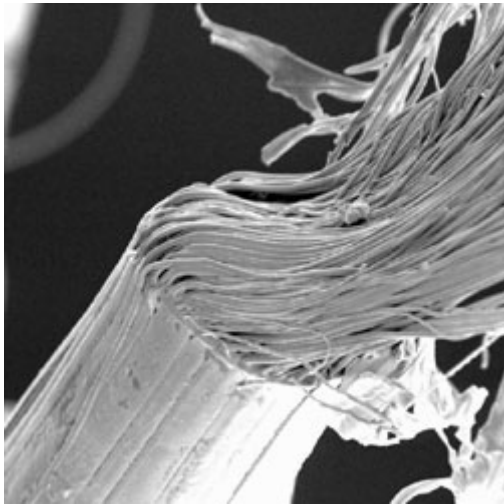
Příprava nanovláken tažením je založená na principu uvedeném v obr.7.1. Do roztoku nebo taveniny zvlákňovaného materiálu se vsunou tyčinky či trubičky v požadovaném množství tvořících nanovláken, připevněných na desce a vytahují se z roztoku či taveniny rychlostí určenou viskozitou tekutého zvlákňovaného materiálu. Tím se získá počet monofilních nanovláken kolik je hrotů zasazených v desce. Použije-li se kruhové desky s počtem hrotů, je možné po protažení vláken a otáčením desky vytvořit nanovláknovou přízi. Při použití rovinové desky pak nanovláknové kabílky.

Tažení je možné zkombinovat s elektrovlákňováním. Jedna deska s hroty se vloží do lázně zvlákňovaného materiálu. Se stejným rozložením hrotů se umístí deska proti hrotům v tekutině. Při přiloženém napětí do 1kV se přitáhnou vlákna vlivem napětí zesíleného hroty k vrchní desce, která pohybem vzhůru vytvoří nanovlákná. Použité napětí vlivem zesílení elektropole u hrotů je mnohem nižší než užívané napětí při klasickém elektrovlákňování a vytvářejí se mononanovlákná v počtu určeném dvojicí proti sobě umístěných hrotů. Vlákna jsou nabitá stejným nábojem, takže se oddělují odpuzováním. Kontrolu kvality vláken připravených tažením je možné zajistit spektrometrem akustické emise připojeném na čelisti tažícího zařízení.

### 7.4 Dloužením klasických vláken

Jedním ze způsobů, jak připravit nanovlákná je tažení stávajících makrovláken, což je zvláště účinné u polymerních a kovových materiálů, obtížné či zcela nemožné u uhlíkových vláken a vláken keramických. Při této technologii se upevní množství makrovláken do protilehlých desek. Ty pak vložíme do čelistí dynamometru a za současného ohřevu vláken pod bodem měknutí protahujeme do žádoucích průměrů. Jako příklad je možné uvést protažení vláken o

průměru  $0,1\text{mm} = 10^{-4}\text{m}$ , tj. průřezu  $10^{-8}\text{m}^2$  a délce  $10^{-1}\text{m}$  na  $1\text{m}$ . Protážená vlákna pak mají průřez  $S = 10^{-5}\text{m} \cdot 10^{-8}\text{m}^2 / 1\text{m} = 10^{-13}\text{m}^2 = 10 \cdot 10^{-12}\text{m}^2$ , takže průměr vlákna  $d$  přejde na  $d \sim 3 \cdot 10^{-6}\text{m} = 3\mu\text{m}$ . Opakováním tohoto postupu lze získat vlákna až  $100\text{nm}$ . Tato technika je výhodná zatím pro výzkumné účely a pro získávání malého počtu nanovláken. Lze ji používat pouze pro malý počet nanovláken pro speciální účely. Při protahování bikomponentních vláken typu plášť-jádro nebo ostrůvky v moři, můžeme získat i větší počet nanovláken příslušného materiálu, jak je patrné z obr.7.38



**vlákna před a po rozštěpení**

Obr.7.38 představuje bikomponentní vlákno typu ostrůvky v moři. Dloužením vniknou nanovlákna po jejich oddělení

### **7.5 Štěpením folií a mechanické, laserové či elektronové oddělování nanovláken v nanopásky**

Při technologii výroby polymerových vláken je známý způsob výroby makrovláken štěpením folií. Tento způsob lze přenést i na nanovlákna k přípravě nanopásků ze štěpených folií. Tím je možné získat vlákna pro běžné textilní zpracování nanopáskových vláken. Jejich průřez má nanorozměry pouze v jednom směru. Metoda spočívá v protažení folií do nanotlouštěk a jejich dalším protahováním soustavou břitů rozmístěných v ekvidistantních vzdálenostech menších než  $1\text{mm}$ . Vytvořené nanopásky lze pak již zpracovávat běžnými textilními metodami a jsou pak k dispozici textilie s nanovláknovými vlastnostmi. K dělení na pásky lze využít i modernější laserové či ultrazvukové technologie.

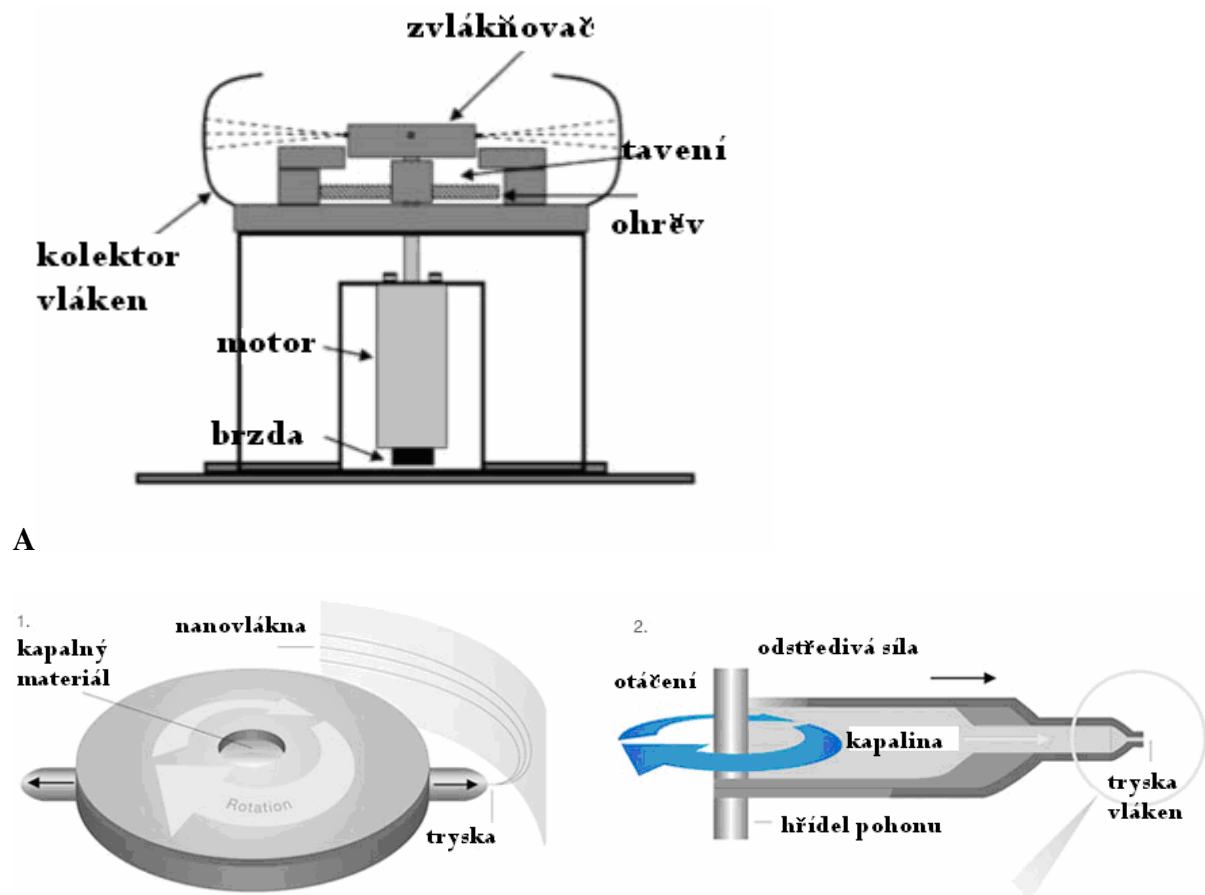
Kontrolu a řízení kvality vláken dloužením je možné zajistit rovněž jako při technologiích tažením či dloužením též připojením dlouhých čelistí ke spektrometru akustické emise.

### **7.6 Odstředivé zvlákňování nanovláken (OZ) [15].**

Myšlenka odstředivého zvlákňování (OZ) se zrodila na Texaské univerzitě, katedře mechaniky v roce 2006 pod vedením Karna Losana za spolupráce Kamala Sakara. Jde tedy o technologii relativně mladou a přesto již velmi produktivní. Výrobou technologických zařízení pro odstředivé zvlákňování se zabývá firma Fiberio. Účelem bylo vyvinout technologii nanovláken mnohem výkonnější a univerzálnější než je elektrovlákňování s definovanými vlastnostmi nanovláken. To se podařilo vytvořením nanovláknových odstředivek typu cyklon L-1000. Tato zařízení, řízená počítačem, dovedou vyrábět nanovlákna o průměrech  $4,5\text{nm}$  až  $500\text{nm}$  ve spojitém režimu, o stejnoměrnosti  $\pm 35\%$  pro  $300\text{nm}$  se stejnoměrným rozložením, s objemovou rychlostí toku výroby nanovláken od  $10^{-4}$  až  $10^3\text{m}^3/\text{min}$ . Nanovláknové odstředivky, cyklony, mají poloměry od  $\sim 10^{-2}\text{m}$  do  $\sim 3\text{m}$  podle požadavku výrobnosti nanovláken. Mohou zpracovávat téměř všechny druhy vláken a to jak



z roztolů tak i staveniny. Vybáběná množství jsou ve vřetenech, takže připravená pro jakýkoliv způsob dalšího textilního zpracování. Schémata na obr.7.39A,B dají nahlédnout do podstaty funkce tohoto zatím nejproduktivnějšího a nejuniverzálnějšího způsobu výroby nanovláken.



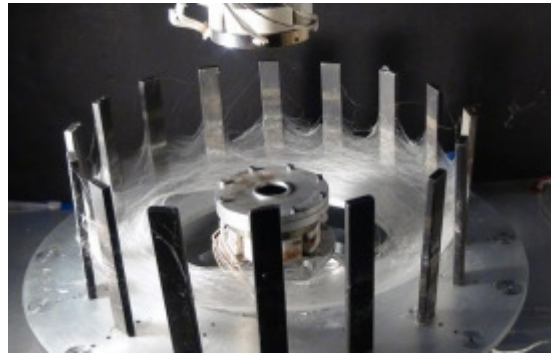
B

Obr.7.39 A: Celkové funkční schéma odstředivé zvlákňování (OZ) nanovláken, B: Detaily rotoru a celkový pohled na nanovláknovou odstředivku

Podstatou OZ je zvlákňovací komora se dvěma tryskami. Tekutý materiál nanovláken je vytlačovaný odstředivou silou dvěma tryskami do okolí OZ, po výstupu je strháváný, proudícím vzduchem a ukládaný na okolní válcový kolektor v podobě vláken. Rozdělení proudu v nanovlákná je zajištěné prouděním vzduchu a elektrostatickým odpuzováním. Elektrostatické pole vzniká triboelektrickým nábojem vytvořeném třením v trysce a s okolním vzduchem. Provedení takové OZ linky pro malokapacitní výrobu je uedené na obr.7.40A. Jak se ukládají vlákna na kolektoru OZ, tvořících vřeteno je na obr. 7.40 B



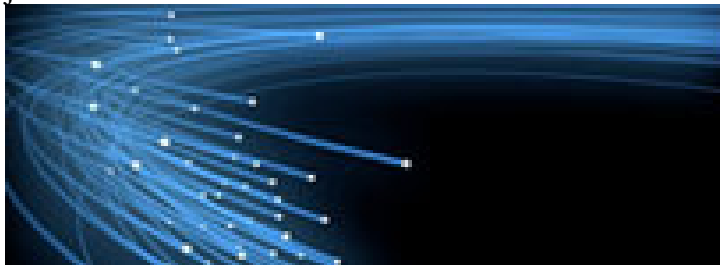
A



B

Obr.7.40.A: Zařízení OZ pro středně kapacitní výrobu. B: Ukládání vláken do vřetena.

Vznik svazku téměř rovnoběžných vláken při OZ je vidět na snímku pořízeného rychlostní kamerou na obr.7.41. Z obr.7.41 jsou patrné dráhy jednotlivých nanovláken a jejich přibližná rovnoběžnost. Je možné určovat i průměr vláken, který je na první pohled rovnoměrný a „nekonečnost vláken“ při jejich ukládání na kruhový kolektor v podobě kruhových přáden, jak



Obr. 7.41 Tvorba a ukládání svazku vláken při OZ

naznačuje i obr.7.40B. Výrobní zařízení na základě OZ vyvinula a vyrábí firma Fiberio typu cyklone L-1000 s různou výrobní kapacitou a výzkumné práce v odstředivém zvlákňování najde zájemce v literatuře [16,17,18,19,20]



Obr.7.42. Chomáč vláken z cyklonu L-1000

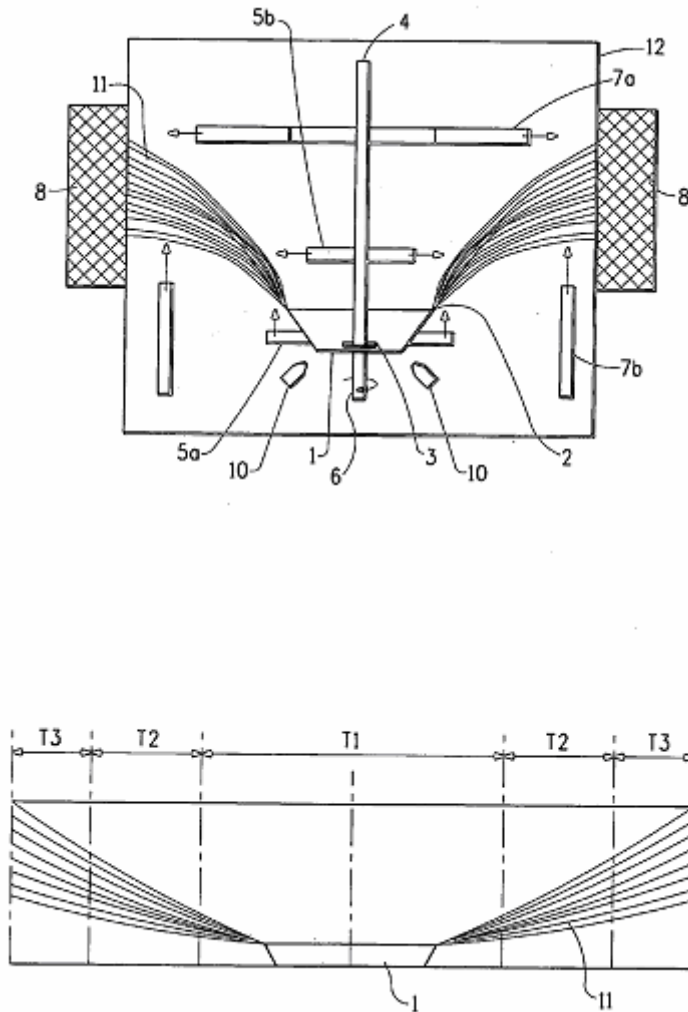


Obr. 7.43. Rotační detail odstředivky

### Technické parametry nanovláknových odstředivek

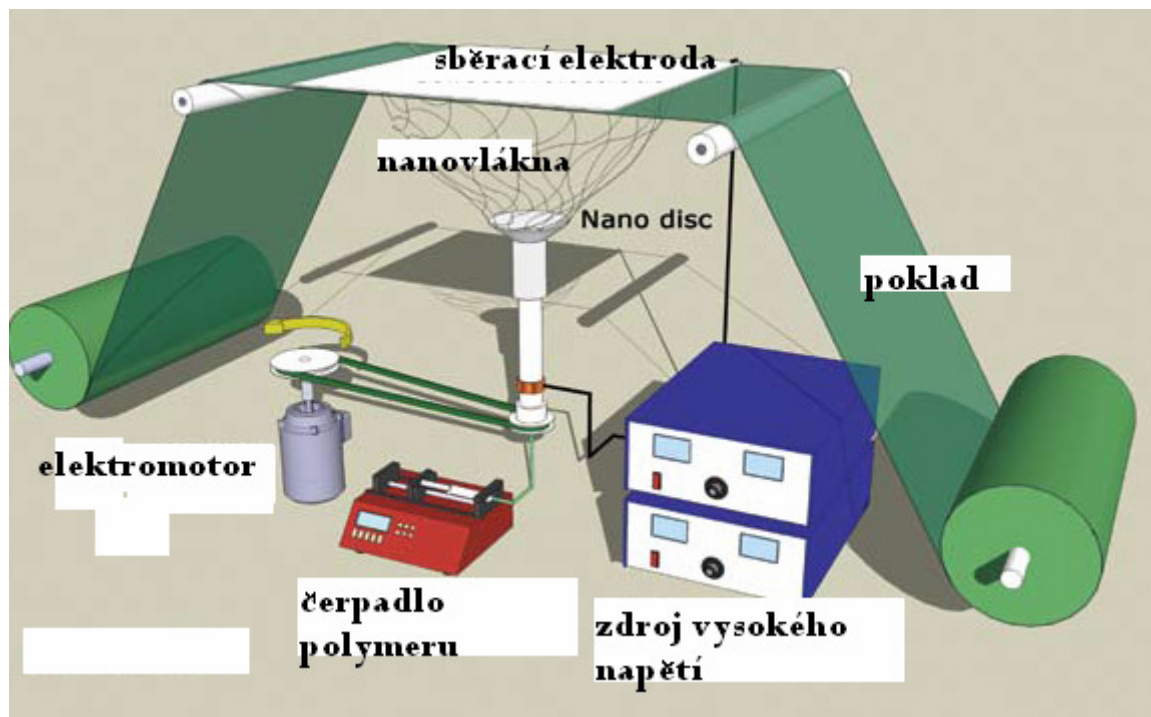
Průměrná vyráběná nanovlákna o průměru 500nm jsou vyráběná s nejnižším průměrem 4,5 nm. Zařízení provádí spojitou tvorbu nanovláken s homogenitě  $\pm 35\%$  pro průměr 300nm se stejnoměrným rozložením vláken na kolektoru (obr.7.40B) a obr.7.41). Vše je řízené počítačem, Odstředivá technologie má podstatně vyšší produktivita než elektrovlákňování. Frekvence otáček je 84.Hz až 333Hz, což je 5000c/min až 20 000c/min, průměry nanovláken jsou 5nm až 500nm , užívaný tlak 10 až  $10^4$ Pa, účinný poloměr

odstředivky se pohybuje od  $R=10^{-2}m$  až  $3m$  a objemový tok nanovláken od  $10^{-4}m^3/min$  až po  $10^3m^3/min$ . Vedle této odstředivé technologie zvlákňování existují i jiné odstředivé technologie a technologie kombinované odstředivé s elektrovlákňujícími. Schéma jiného odstředivé technologie zvlákňování je uvedena na obr.7.44 a celého kombinovaného odstředivé elektrovlákňujícího zařízení je na obr.7.45. V něm rozpuštěný či roztavený polymer je přečerpáván středem rotující trubicí 6 do tvarovaného rotoru, kde je odstředivou silou vedený přes okraj rotoru a je rozfoukáván tryskami 5a, 5b, 7a a 7b proudem vzduchu na nanovlákná. Ta jsou unášena vzduchem na souosý válcový kolektor 8, na němž se vytvářejí kruhová přadena. Ve spodní části obr.7.44, he uvedena obměna rotoru odstředivé zvlákňovače.



Obr.7.44. Výklad mechanismu tvorby vláknového svazku , přadena.

Jiný způsob kombinovaného odstředivé elektrovlákňování je v sestavě uvedený na obr.7.45.

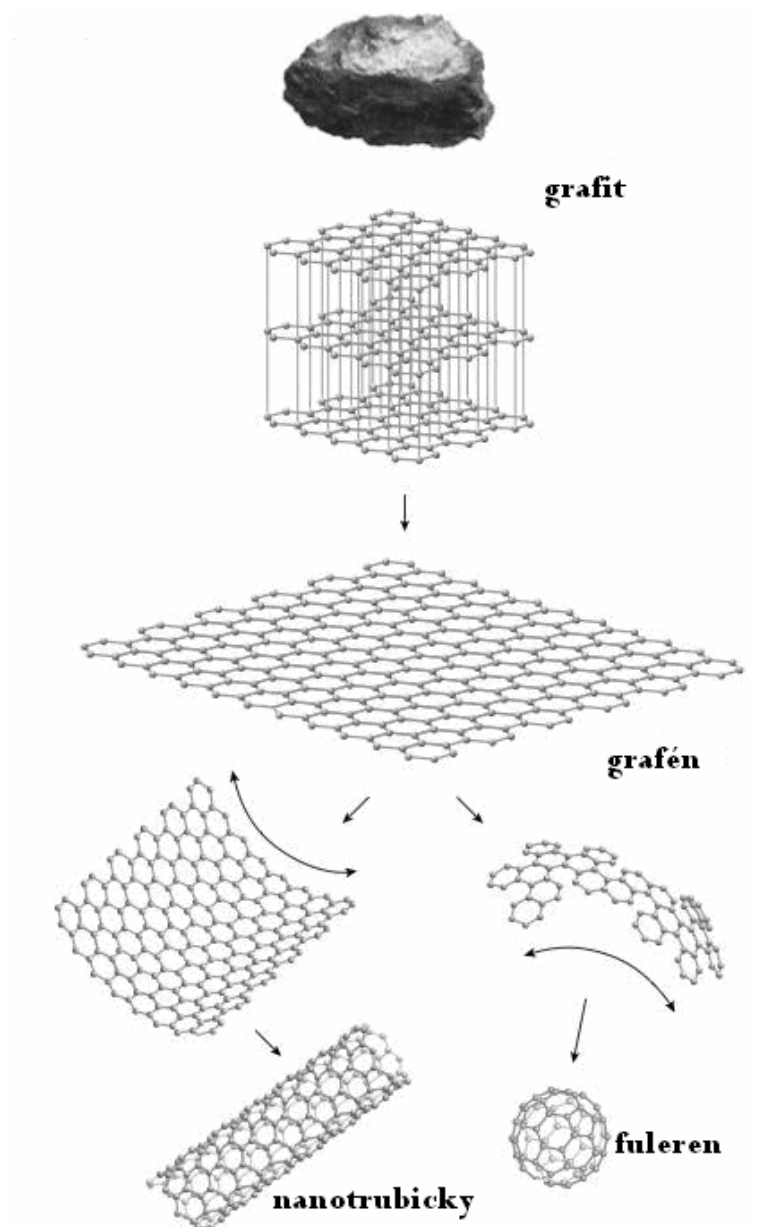


Obr.7.45. Sestava kombinovaného odstředivého elektrovlákňovače

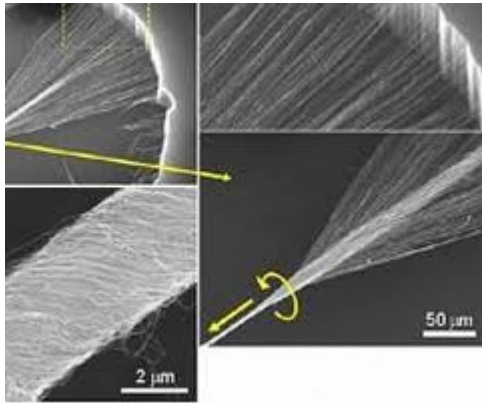
Podstatu tvoří rotující disc, rotodisk, kde se odstředivou silou vytvářejí vlákna, která jsou elektrostatickou silou přitahovaná sběrací elektrodou a nanášená na transportní pás, který tvoří podklad pro nanášená vlákna. Na schématu vidíme i čerpadlo pro dodávání polymeru do rotodisku a zdroj vysokého napětí připojeného mezi sběrací elektrodou a rotující zvlákňovač. Metoda je vhodná na nanášení vláken na podkladový pás a výsledný výrobek pro filtrační účely a protiinfekční roušky v medicíně.

#### 8.4 Technologie nanotubulénů

Zcela nové pojetí nanovláken vzniká objevem fullerenu, grafenu a z nich vzniklých nanotrubiček, tubulénů, který přinesl opravdový převrat do technologií a vlastností nanovláken a jejich využití. Celá technologie nanotubulénů má základ v grafitu s jeho vrstvou strukturou bazálních rovin tvořených grafenovou vrstvou pravidelných šestiúhelníků. Problém oddělování grafenu vznikl oddělením jednotlivých grafenových vrstev z grafitu. Jednotlivé fáze od grafitové suroviny až po fulerenové a grafenové struktury zobrazuje obr.8.25. Zatím existují tři druhy technologií k vytváření tubulénů, a to laserová, kterou byly objevené fullereny, plasmová a technologie chemického ukládání uhlíku do tubulénů v parách (ChUP, CVD). Nyní si všimneme jednotlivých technologií podrobněji. Všechny tři technologie umožňují na výstupu vytvářet postupně tubuleny, z nich nanovlákná a postupně makrosvlákna až lana (obr.8.26).



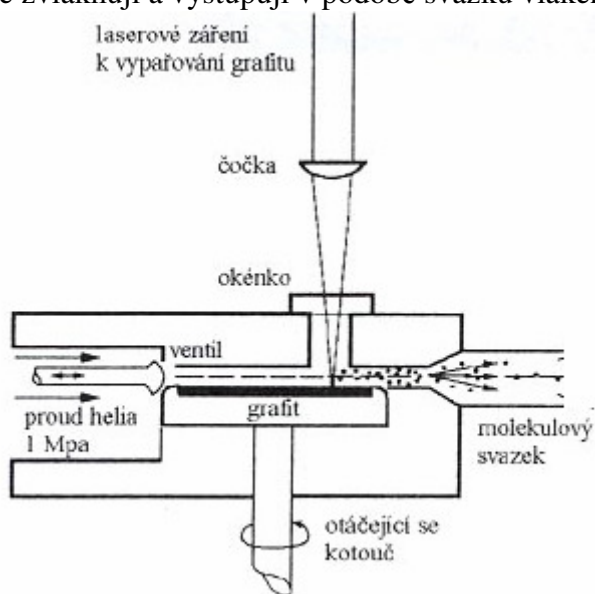
Obr.8.25. Jednotlivé fáze tvorby fullerenu, grafenu a tubulenu.



Obr. 8.26 Zvlákňování nanotrubiček

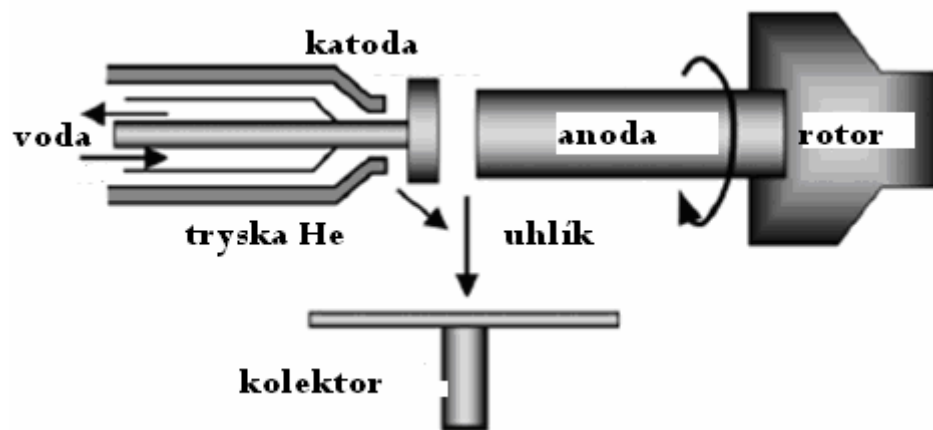
### Laserová technologie (LT)

Laserová technologie pro přípravu uhlíkových tubulenů a nanovláken je založená po úpravě na technologii přípravy fullerenu na obr.8.13. v tunelové peci vyhřívané na  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ . V ní je umístěný blok grafitu ozařovaný laserovým zářením laseru dostatečného výkonu potřebného k odpařování uhlíku z grafitu např. laseru Nd YAG (obr.8.27). Páry jsou unášeny proudem argonu na vodou chlazený kolektor, kde se vytvářejí tubuleny unášené dále do soustavy, kde se zvlákňují a vystupují v podobě svazku vláken k dalšímu zpracovávání (obr.8.25).



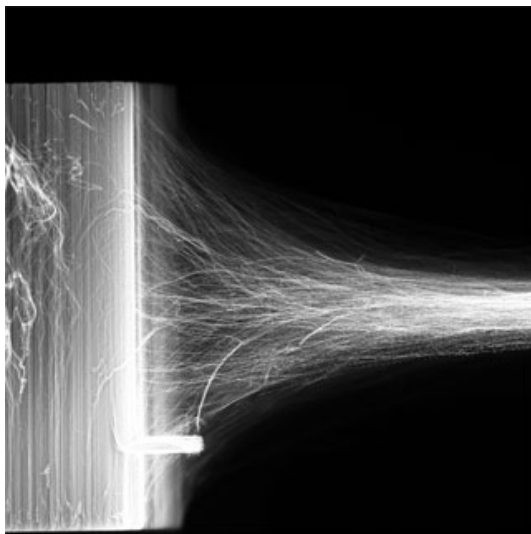
Obr.8.27 Laserové zvlákňování. Molekulový svazek představuje tok nanotrubiček

### Plazmová technologie

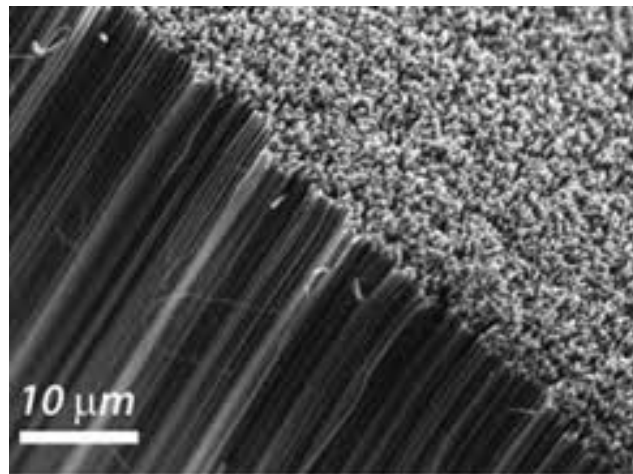


Obr.8.28

Soustava sestává z elektrody z čistého grafitu a protilehlé grafitové či kovové elektrody. V mezeře mezi nimi je zapálený elektrický oblouk, vytvářející plazmu (obr.8.30). V plazmě vzniklé tubuleny jsou unášeny proudem helia na chlazený kolektor, z něhož se dále zpracovávají (obr.8.28). Plazmová technologie tvorby tubuleny existuje v mnoha konstrukčních úpravách [10]. Vlákenné tubuleny narůstají buď v lesy (obr.8.29) a ty se pak podle potřeby dále zpracovávají unášením do svazku.. Celá aparatura je uzavřená k zajištění nosného plynu a tepelných ztrát.



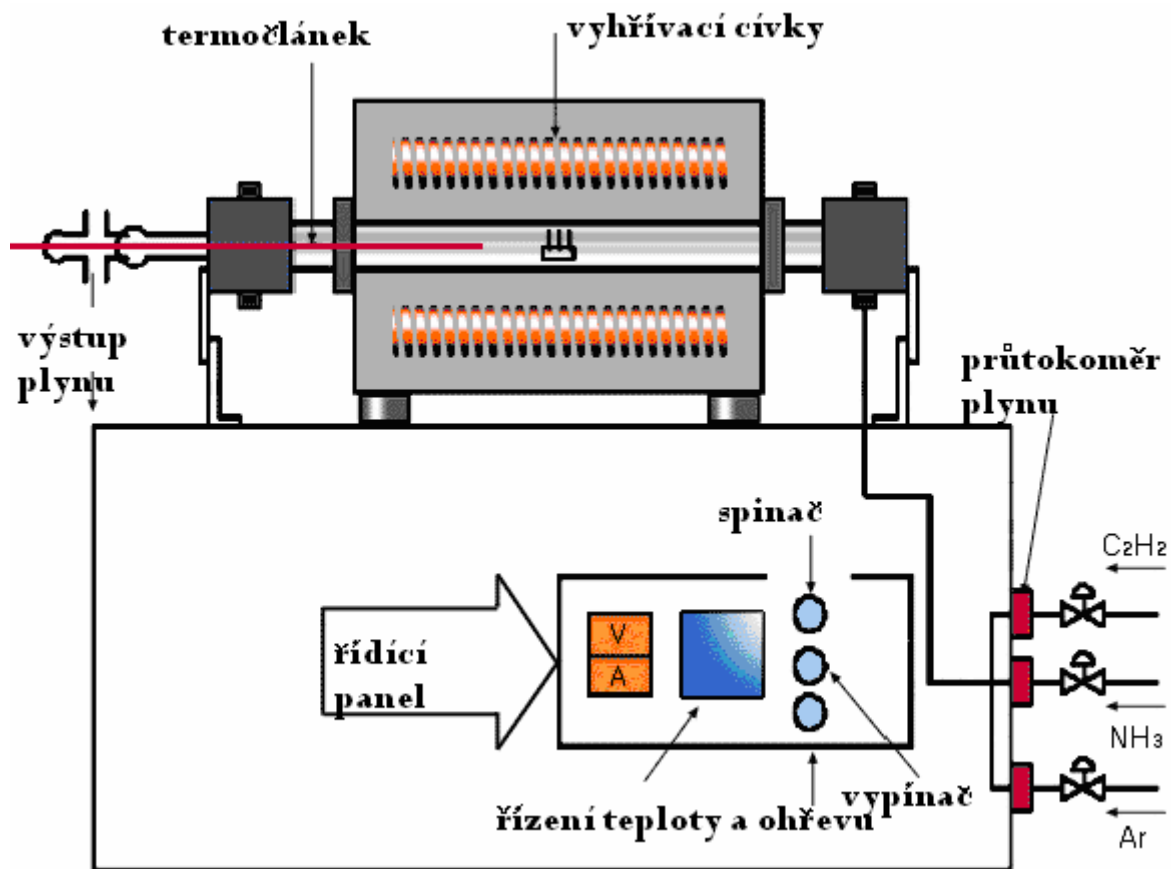
Obr.8.28. Zvláknění nanotrubiček



Obr.8.29 Les zvlákněných nanotrubiček

#### Technologie ukládáním chemických par

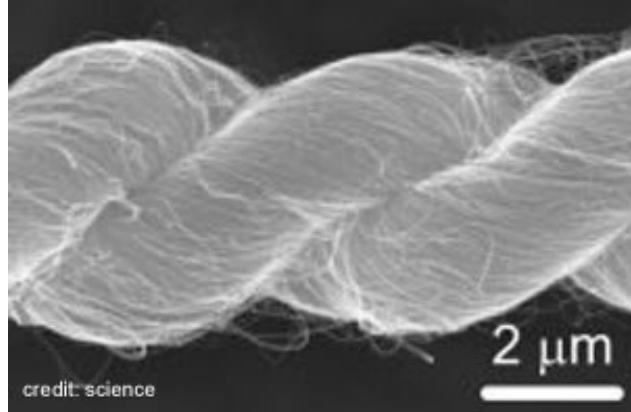
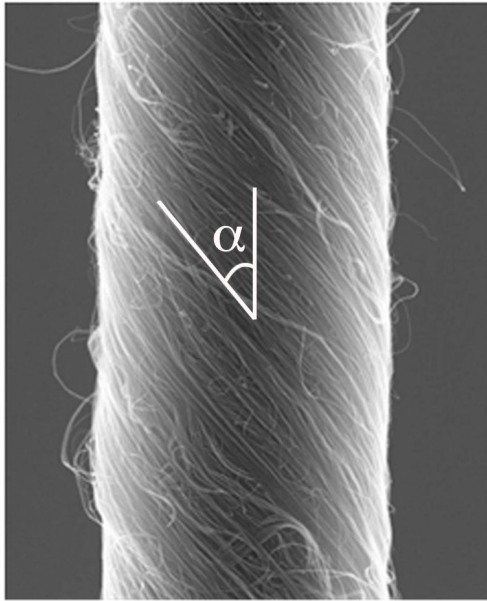
Jde o čistě fyzikálněchemické technologie (obr.8.30), jejichž výklad bude nepoměrně složitý, zato jde o technologie vyzkoušené, které poskytují spojitě vytváření tubulenných vláken a jeví se jako velmi produktivní se spojitou tvorbou nanovláken. Uvážíme-li, že tubuleny mají



Obr. 8.30 Podstata technologie ukládání nanotrubiček plazmou a v parách

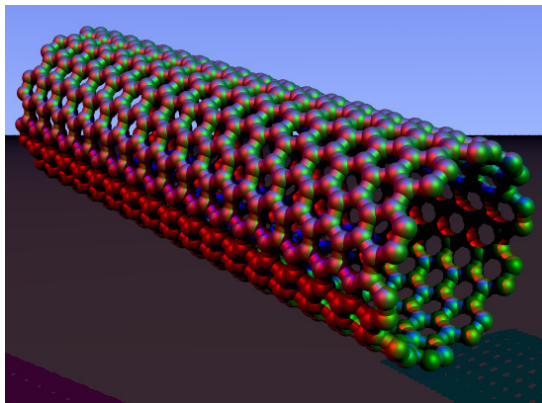
průměry 0,5 nm a délku i desítek mm pak vláknový poměr  $p = L/d \approx 10^6$  a i relativně krátké tubuleny lze podle tohoto kriteria v článku 3.1 zařadit mezi vlákna „nekonečná“. Při této technologii se vhánějí plyny obsahující uhlík jako např. monoxid uhlíku, (CO), methan (CH<sub>4</sub>), acetylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) a další. Plyny jsou zahřáté na teplotu , mezi 650<sup>0</sup>C až 900<sup>0</sup>C většinou elektricky, a to buď odporově nebo indukčně. V reaktoru (uzavřené nádobě) jsou přítomné i katalyzátory jako nikl (Ni),železo (Fe), či kobalt (Co). Na nich pak narůstají tubuleny a za vhodných podmínek se prodlužují, až tvoří les (obr.8.29). Ty jsou pak zpracováváné v textilní vlákna, dále pak



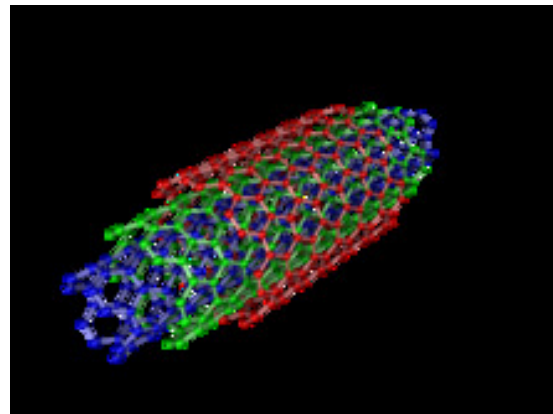


.Obr.8.31 . Tubulenová lana

v přízi, kablíky, kabely či lana (obr.8.31). Ta svou pevností až tisícinásobně převyšují pevnosti ocelových lan, která jsou několikanásobně těžší než vlákna tubulenová. Běžnými technologiemi vznikají tubuleny jednostěnové. Dají se však vytvářet i tubuleny mnohostěnové, jejichž strukturu pochopíme z obr.32.



A



B

Obr.8.32 Jednoštěnová trubička A

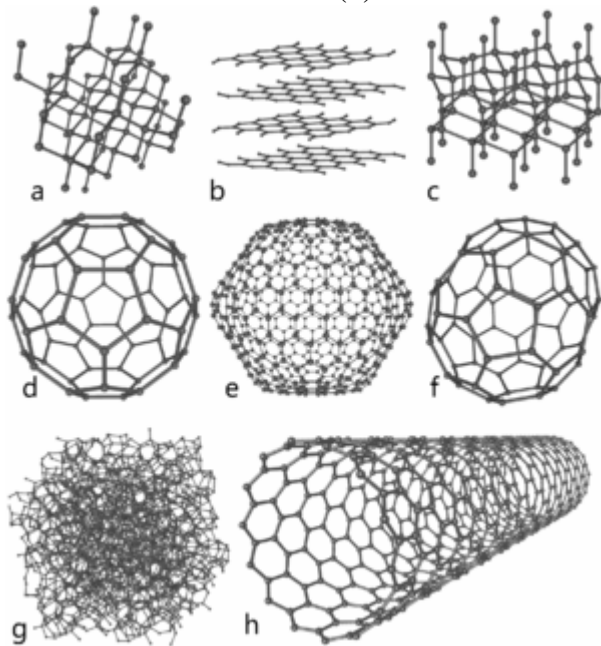
Trojštěnová trubička B

U nanotrubiček stejně jako u fullerenu a grafenu jde o pestrou a dosud neprobádanou množinu uhlíkových makromolekul s nepřehledným množstvím jejich velikostí a tvarů, které se mohou vytvářet podle potřeby. Poněvadž technologie přípravy tubulenů je již dobře v předstihu rozpracovaná, je třeba směřovat nyní výzkum na jejich strukturu, vlastnosti a využití. K tomu slouží kap.4.

### 8.3.1 Základní pojmy a morfologie tubulenů

Uhlíkové nanotrubičky nebo synonymně uhlíkové tubuleny jsou v podstatě čistě uhlíkové makromolekuly vytvořené sítí pravidelných šestiúhelníků, takže je lze považovat za dvojrozměrové (2D) „monokrystaly“. Jejich základní struktura je odvozená od bazálních rovin grafitu. V poslední době došlo k oddělení těchto rovin grafenu, tj. na plošné krystalové sítě grafenu. Tak máme k dispozici dvojrozměrové krystalové struktury a je možné na ně používat zákony krystalografie, jak již bylo naznačené indexováním směrů v grafenu. Celý vývoj uhlíkových struktur je naznačený na obr.8.34, kterým odpovídají Millerovy indexy

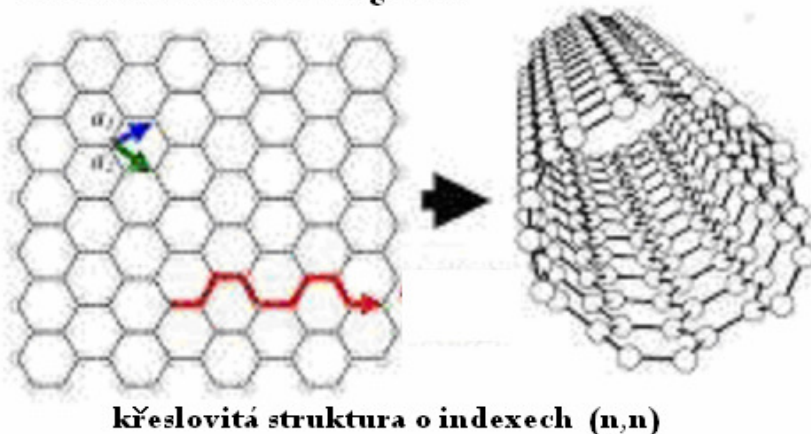
v 3D krystalofyzice.. Struktura bazálních rovin grafitu a tím i odvozené roviny grafenu jsou na obr.8.32b. Po obou jeho stranách jsou struktury diamantu (a,c), následované strukturami fullerenu (d,e,f), dále pak neuspořádanou amorfni strukturou uhlíku (g) a zakončené uhlíkovou nanotrubičkou (h).



Obr.8.33 Různé struktury (fáze) uhlíku

Teoreticky mechanismus tvorby nanotrubiček vzniká dvojím způsobem, a to buď sbalením grafenových rovin (obr.8.33) nebo nepřímým mechanismem přes fulereny, jak osvětluje obr.8.34. Podle obr.8.32 dochází ke sbalování grafenové roviny podle různých os s různými indexy (nm)(obr.8.18a 8.19) a vzniku tubulenů..

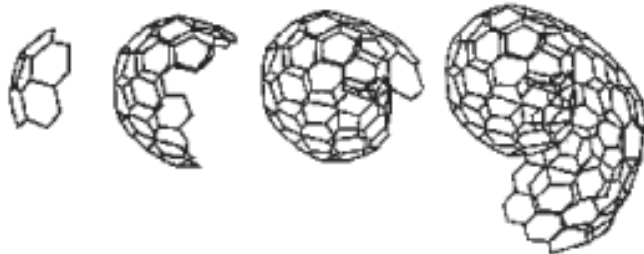
#### mechanismus sbalování grafenu



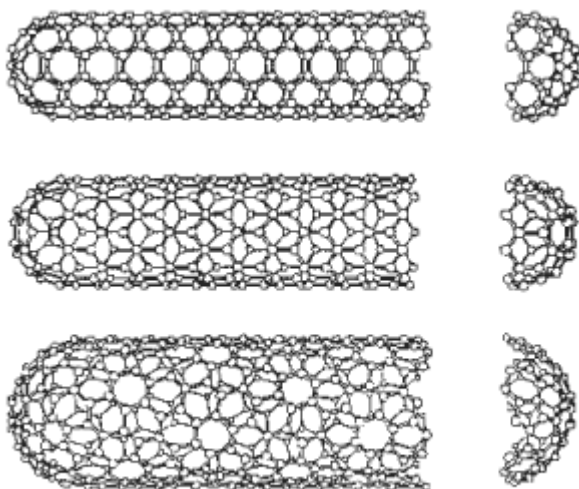
Obr.8.34. Mechanismus tvorby tubulenů

V obr.8.34 dochází ke sbalování grafenu ve válcové trubičky s osami směrů s indexy (n,0) zig-zag a směrem v plášti (n,n) tj. se strukturou křeslovitou. Je možné i sbalování tubulenů kolem najrůznějších směrů s obecnými chirálními obecnými indexy (nm). Přednosti mají směry s nízkými indexy.

Mechanismus tvorby nanotrubiček může probíhat ještě nepřímou cestou částečně z fullerenu, jak naznačuje obr.8.35. Z grafenu se začíná tvořit přidáváním do struktury pravidelných pětiúhelníků zakřivená struktura fullerenu. Ta se stává zárodkem růstu nanotrubiček, které buď zůstávají otevřené, nebo se uzavírají polokoulí fullerenu (obr.8.36)



Obr.8.35 Vytváření zárodka fullerenu pro krystalový růst tabulenů

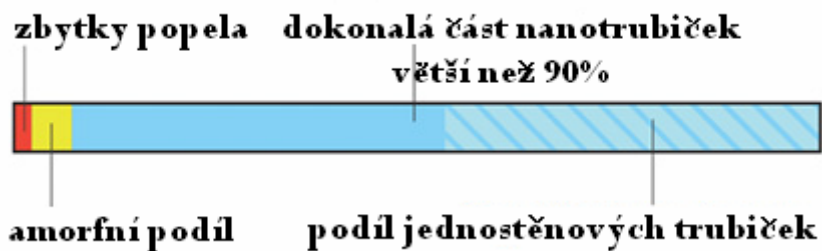


Obr.8.36. Krystalový růst nanotrubiček na zárodku polokoule fullerenu

Pěstování tubulenů umožňuje sledovat růst dvojrozměrových krystalů a jejich vlastností.. Je třeba poznamenat, že pro teoretická studia struktury grafenů je možné používat jako modelový vzor triaxiální tkaninu a mechanismy růstu monokrystalů. Vzhledem k tomu, že triaxiální tkaniny jsou časově neproměnné, těžko lze na nich modelovat propojení pravidelných šestiúhelníků s pravidelnými pětiúhelníky, což je požadavek k vytvoření fullerenu.

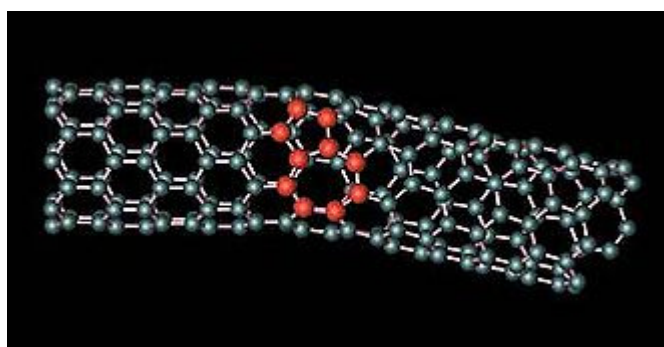
### 8.3.2 Poruchy ve struktuře nanovláknových tubulenů

Dokonalé tubuleny, vezmeme-li v úvahu jejich topologickou ekvivalenci s příslušnou rovinou grafenu, jsou teoreticky dokonalé dvojrozměrové 2D krystalové mřížkové struktury. Prakticky se ukazuje, že dokonalost při běžné technologii dosahuje více než 90procent. (viz obr.8.37),



Obr.8.37 Podíl nanotrubiček při jejich technologiích.

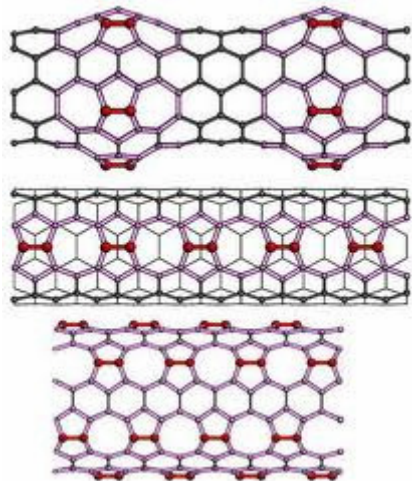
zbytek se přisuzuje poruchám v jejich dokonalé struktuře. Část z nich tvoří spaliny, část je amorfni, jak znázorňuje obr.8.37 Jak je známé z fyziky kondenzovaných látek [12], poruchy zásadně ovlivňují strukturně citlivé vlastnosti pevných látek. Tuto skutečnost je třeba přenést i do nanotubulenů, neboť nanovlákná patří rovněž do fyziky pevných látek. V tubulenech se vedle poruch vyskytujících se v pevných látkách jako jsou bodové poruchy vakance a intersticiály a čarových poruch jako jsou dislokace a disklinace, se mohou vyskytovat ještě další poruchy specifické pro nanotubuleny. Chybějí-li v mřížce tubulenu (grafenu) uhlíkové atomy, vzniká vakance, kterou může nahradit mezimřížkový (intersticiální) atom. Tak např. v tubulenech intersticiální bodové poruchy se mohou vyskytovat jak v mřížce tak i uvnitř trubičky a silně ovlivňovat jejich vlastnosti. Nanotrubičky mohou vznikat spojením dvou a více nanotrubiček v jeden celek, jak znázorňuje obr.8.38. a vytvářet zlomové trubičky, mohou být na ně naroubované části nebo celé fullereny a vytvářené z nich nejrůznější tvary (obr.8.39). Do dutin lze pak vpravovat nejrůznější atomy či molekuly a vytvářet tak tubulenidy, obdobu fulleridů (obr.8.9) s atomy uvnitř dutin. Nahradí-li se pravidelné šestiúhelníky v síti tubulenů, pravidelnými pětiúhelníky, vytvářejí se Stonesovy-Walesovy poruchy v tubulenech a dochází k deformaci tubulenů zobrazených na obr.8.40. Dalšími poruchami, které se nevyskytují v jiných strukturách je naroubování části druhých případně i stěn vyšších řádů, znázorněných na obr.8.41 Intersticiální atomy se mohou vpravovat do nanotrubiček difúzí. Přestože nanotrubičky jsou teoreticky odvozené z rovinových grafenů a tvoří 3D struktury, mají jejich válcové plochy na základě topologických zákonitostí dvojrozměrovou, 2D strukturu. I když je možné grafenovou a tubulenovou strukturu makroskopicky modelovat triaxiální tkaninou, uvedené typy poruch v tubulenech lze modelovat jen velmi těžko.



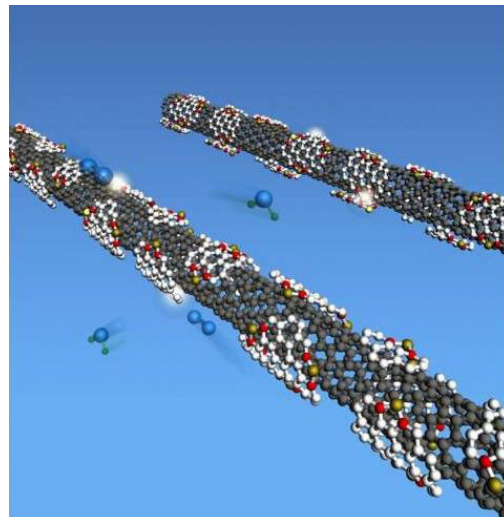
Obr.8.38 Zlomová porucha tubulenu



Obr.8.39 Naroubovaný fullerén C60



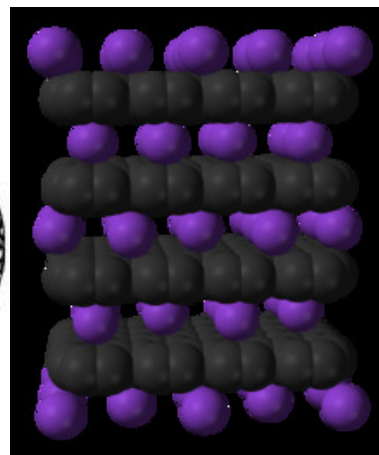
Obr.8.40



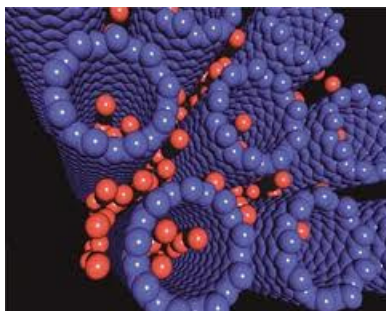
Obr.8 41A



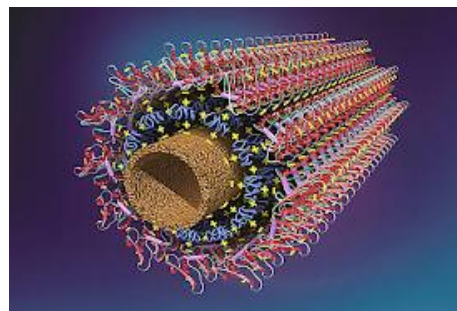
B



C



D



E



F



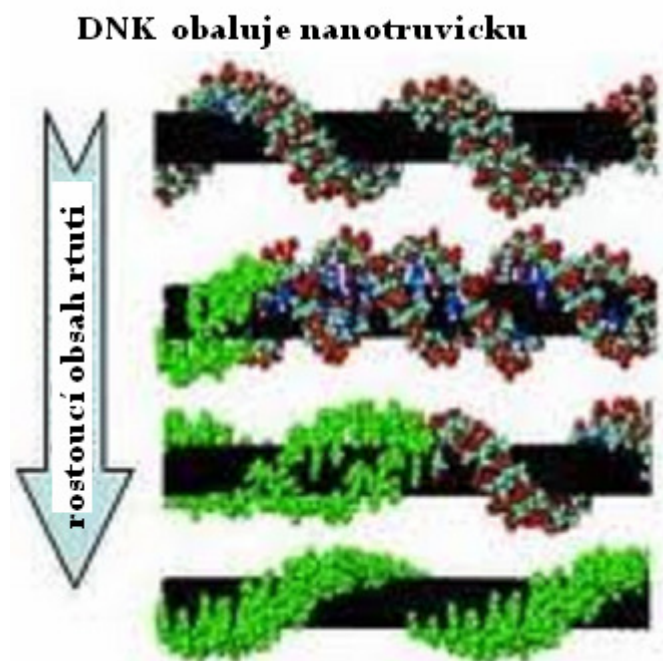
G

Obr. 8.41 A Porucha obalením dvojsměnových částí jednosměnový nanotubulen, B porucha vzniklá deformací nanotubulenu, C průměrová mezimřížková interkalovaná porucha atomu dusíku mezi grafenovými vrstvami v grafitu, D interkalární poruchy, E komplexní poruchy, F komplexní deformační poruchy, spojení dvou trubiček o indexech (17,0) s (9,0) o poloměrech 1,33nm a 0,70nm, vytvářejících deformační poruchu G.

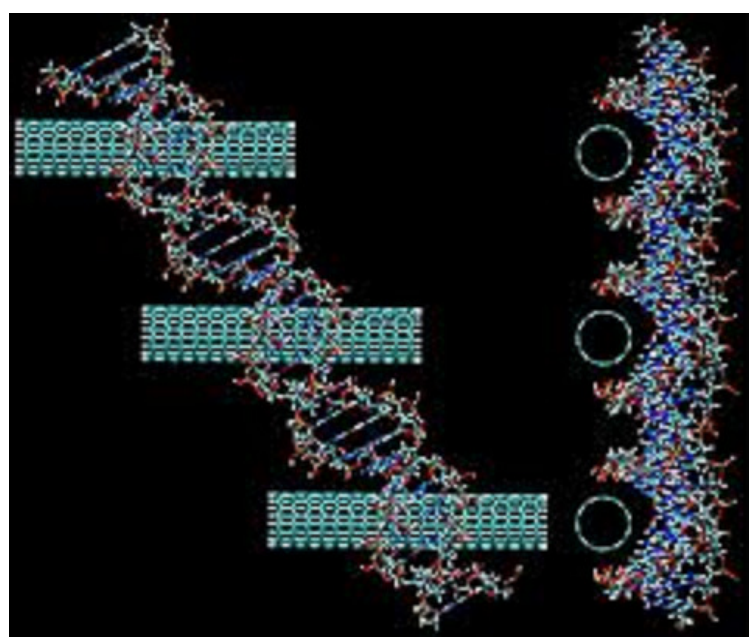
Z několika příkladů poruch vytvářených se struktury trubiček svědčí obrovských potenciálních možností využívání uhlíkových nanotrubiček a z nich vytvářených struktur.

### 8.13 Interakce uhlíkových nanotrubiček a molekulami DNK

Vysoká fyzikálně chemická aktivita a reaktivita uhlíkových nanotrubiček i molekul DNK umožňuje jejich vzájemným působením (interakcí) z nich vytvářet složitější struktury, jak je jao příklady znázorňují obr.8.51 a obr.8.52. Další typy interakčních struktur nanotrubička - molekula DNK lze najít např. v obrázcích těchto struktur na adrese [google/nanotubes of DNA](http://google/nanotubes%20of%20DNA).



Obr.8.51. Uhlíková nanotrubička ovinutá molekulou DNK



Obr.8.52. Uhlíkové nanotrubičky spojené v soustavu molekulou DNK

Kombinací uhlíkových naotrubiček s molekulami DNK lze vytvořit celou řadu nových struktur, sloužících k vytváření nejrůznějších senzorů, užitečných zvláště v medicíně. Na obr.8.51 je uvedený senzor, který indikuje obsah toxické rtuti v látkách a organismech.

### 8.15 Vlastnosti uhlíkových tubulenů

Uhlíkové trubičky, tubuleny, jako základní strukturní součásti materiálů, vykazují prozatím nejrozmanitější strukturu a tím i fyzikální a chemické vlastnosti. Patří sice tématicky do fyziky pevných látek, ale nad klasickými krystalickými látkami mají řadu nových vlastností, kterými jsou jejich povrchové vlastnosti vedle vlastností objemových, tj. mají dvojrozměrovou grafenovou mřížku, z nichž se teoreticky vytvářejí jejich sbalením trubičky s různými orientacemi jejich os určenými chirálovými indexy  $(n, m)$ , a to jednostěnovými a vícestěnovými koaxiálními válci s různými průměry. Již z tohoto výčtu je patrné, že se s tím i vytváří i velké množství nových vlastností, které se soustřeďují do těchto struktur. Lze těžko najít fyzikální vlastnosti uhlíkových nanotubulenů, které by neměly. Ať již jde o mechanické vlastnosti jako jsou vysoké moduly a pevnosti, elektrické vlastnosti jako je vodivost. Uhlíkové nanotubuleny patří jak mezi vodiče, polovodiče i izolanty či supravodiče. Jsou to tedy základní materiály pro elektroniku, optoelektroniku, pro konstrukci čidel teploty, tlaku, světla radiace, vhodných pro techniku i medicínu, a to nejmenších možných rozměrů i vhodných léčebných prvků. Jako příklady uvedeme nové struktury tubulenů. Ty vznikají různou volbou průměru trubiček, různých směrů jejich os a vícestěnovou koaxiální strukturou. Kromě toho lze rozšířit strukturní bohatství ještě o poruchy v těchto strukturách, jako jsou deformace trubiček, v poloměrech a odchylkách od ideální struktury. Pro elektronické a optoelektronické účely největší úlohu poruchy nazývané ve fyzice pevných látek příměrové atomy, vakance či intersticiální atomy. U naotrubiček při jejich pravidelných strukturách jako jsou struktury těsně směstnaných válcových trubiček, vznikají možnosti vnikání příměsí do dutin válců. Takovým poruchám od ideálního stavu říkáme plnivé či endohedrání. Dalšími poruchami jsou příměsí do dutin mezi válcovými trubičkami, což nazýváme interkalací. Poslenými proechami jsou přímo poruchy ve válcových stěnách tubulenů. Jde o vakance, příměsí či intersticiály. Důležité pro příměsí tvořící elektronické a optoelektronické vlastnosti jsou donorové a akceptorové příměsí, což jsou uhlíkové tubuleny alkalické kovy jako draslík, rubidium a jako akceptory halogenové prvky jako  $I_2$ ,  $Br_2$ . Jinými příměrovými prvky jsou donor bor elektronové struktury  $B51s^22s^22p^1$  a akceptor dusík  $N71s^22s^22p^3$  jak lze usoudit z jejich elektronové struktury.

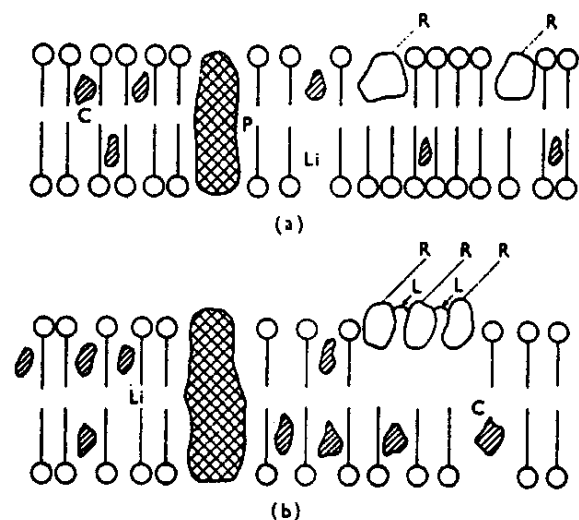
pro všechny obory. Uhlíkové naotrubičky s příměsemi, nazývané též dopované. Dopování nanotubulenů se provádí stejnými technologiemi jako produkce naotrubiček, tj. laserovým odleptáváním, plasmatickým ohřevem a chemickým ukládáním v parách. Tím se se vytvářejí nejrůznější tubulenové struktury téměř všech známých struktur žádaných elektronikou a optoelektronikou. Jako příměsí je možná použít i složitější molekuly dokonce i fullerany, a to i jako poruchy endohedrání tak i exohedrání. Nanovláknovou technologii lze získávat i složité nanoobvody pro nano počítače a přiblížit se tak elektronicko optickým pochodům probíhajícím v živých organismech. Z tubulenů lze zhotovit nejrůznější čidla v nanorozměrech důležité jak pro techniku tak i pro medicínu, tak i pro oděvnictví ke konstrukci inteligentních oděvů, opatřených jak čidly tak i vyhodnocujícími počítači. Podrobnější pojednání na toto téma najde čtenář např. v [22]. Naotrubičky je možné naroubovat nejrůznějšími molekulami, jejich částmi a tak vytvářet užitím nanotechnologie látek s požadovanými vlastnostmi.

### 8.5 Uhlíkové nanotubulénové membrány

Z předchozího textu je patrné, že nanovlákná jsou důležitým konstrukčním materiálem jak pro výztuž, tak i pro elektronické vlastnosti v živých organismech. Stejně důležitá je i funkce

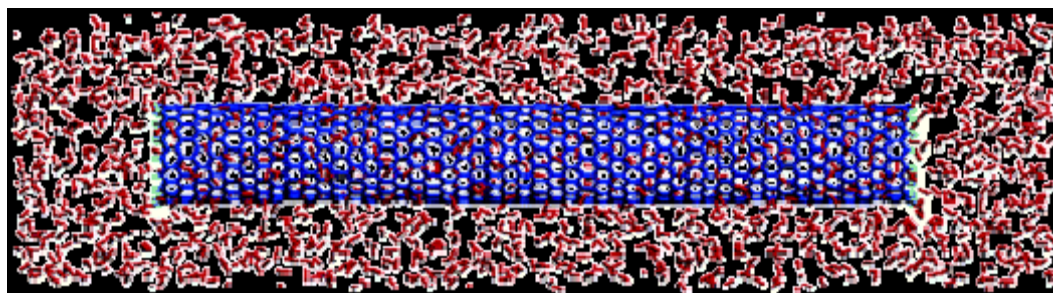
nanomembrán v biologických objektech. I když jak experimentální tak i teoretické studium nanomembrán je podstatně složitější, nelze se tomuto výzkumu, vývoji a i výrobě v budoucnosti vyhnout. Dokonce někteří biologové vyslovují názor, že existence života se těsně spjata s existencí biomembrán [29] [33]. Za první synteticky získanou membránu lze považovat plošný útvar grafenu, jehož struktura tvoří dvojrozměrně periodickou strukturu, dvojrozměrový krystal, jehož strukturu je možné teoreticky a krystalograficky zpracovat, jak je naznačené v literatuře [30] [31], [32] a výsledky přenést k popisu struktury nanomembrán. Skutečné biologické membrány jsou však nepoměrně strukturně složitější (obr.8.53). V něm je zobrazená polymerová biologická nanomembrána vytvořená smektrickými kapalnými krystaly prokládanými molekulami proteinů a jinými důležitými molekulami [3], [18]. Grafenová struktura zůstane ve fyzice membrán [33] ideální strukturou. Je výhodou, že první kroky k řešení struktury biomembrán lze uskutečnit na přírodních rostlinových či živočišných membránách [33] a není třeba čekat až na vývoj technologie syntetických nanomembrán.

Válcové plochy teoreticky sbaleného grafenu, jsou topologicky ekvivalentní. Fyzikálně se však liší. Uvnitř válce lze jednak adhezně spojit atomy a molekuly k vnitřním stěnám válce a udržet ve vnitřním prostoru naplněné atomy či molekuly (obr.8.54). Nanotubuley mohou tedy sloužit jako nádrže pro atomy a molekuly plynů a kapalin. Jinak jsou k dispozici přírodní nanomembrány k experimentálnímu řešení struktur nanomembrán, které jsou k dispozici, jak bylo ukázané v [33] a mohou se postupně vytvářet i nanomembrány syntetické, jak je ukázané např. v práci [34]. Cesta k syntetickým nanomembrán vede v počátcích přes počítačové modelování struktur za základě fyzikálních předpokladů a k vytváření virtuálních nanomembrán (NM), což slouží k jejich pozdější technologickému uskutečnění. Další modely syntetických membrán jsou na obr.8.55 a 8.56. V části a) obr.8.56 je monokrystalová destička křemíku s orientací plochy o Millerových indexech (100). V části b) je nanosená vrstva železa tloušťky 5 až 8nm. Následuje oxidace vrstvy při 500<sup>0</sup> C část c) obr.8.56. Redukcí vrstvy oxidu železa ve směsi Ar/H<sub>2</sub> se dosáhne rozdělení plochy na malé ostrůvky v části e). při 850<sup>0</sup> C. Ty se stanou katalyzátory pro růst uhlíkových nanotrubiček e) ukládáním v parách C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. K fixaci nanotrubiček jsou CNT zalité keramikou typu SiN<sub>x</sub> f). Pak následuje odleptání okénka v základně g) a v otvoru odleptaného krystalu Si, h), dále pak odleptání vrchní vrstvy keramiky SiN<sub>x</sub> i),j). Tak vznikla CNT nanomembrána (CNRNBM k) a po odstranění CNT z nanomembrány se získá nanomembrána keramická, SiN<sub>x</sub> l). To byl příklad technologie tvorby poměrně jednoduchého typu nanomembrán. Může sloužit jako vzor ke konstrukci nanomembrán s využitím destiček monokrystalů jako podkladu jiných typů jako je křemen. k jejich využití jako zásobních kontejnerů plynů např. vodíku, kyslíku a dalších (obr.8.55),

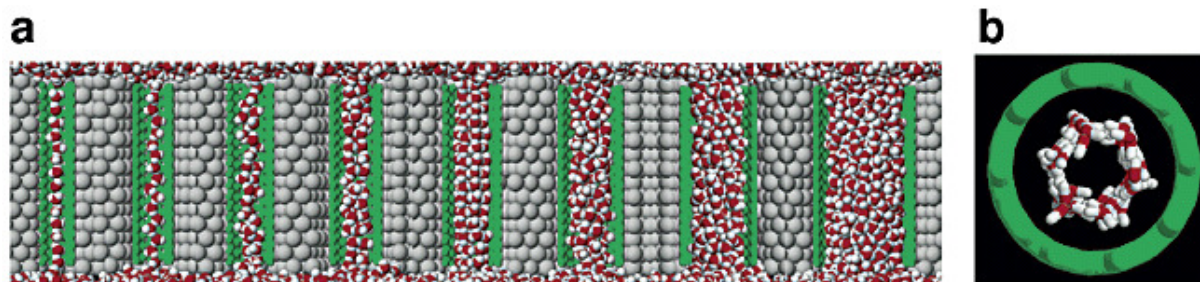




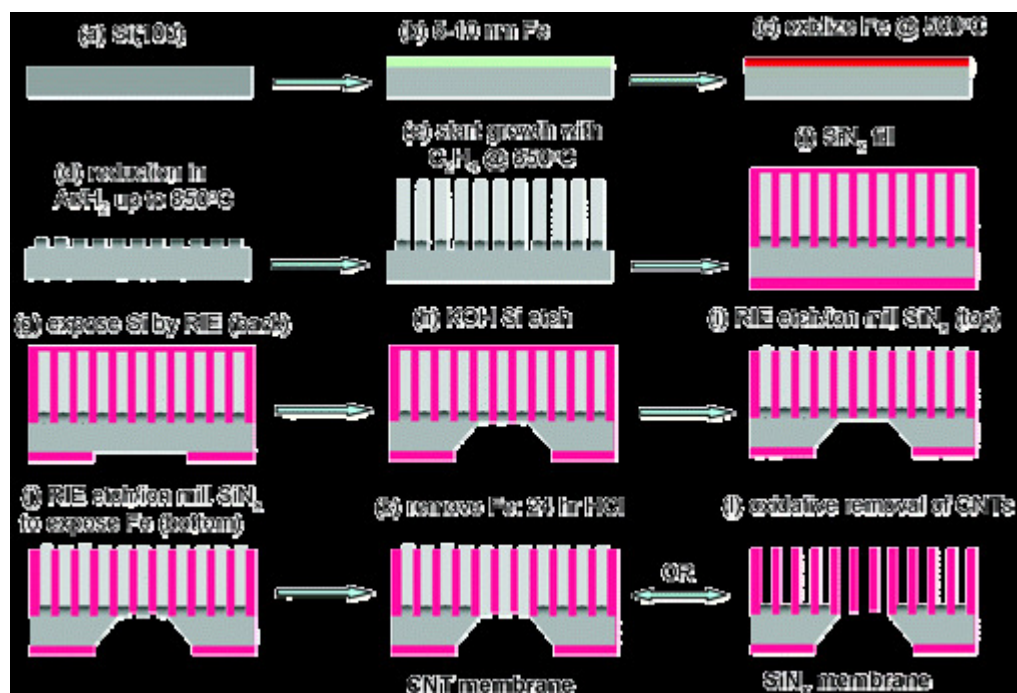
Obr.8.53 Schéma struktury biologické membrány



Obr.8.54. CNT jako nádrž atomů kyslíku a jako sbalená membrána



Obr.8.55 Složitá počítačová konstrukce nanomembrány



Obr.8.56 Postup při tvorbě jednoho z typů syntetické membrány

Zavěrem krátkého sdělení o nanomembránách byl uvedený postup pro technologii přípravy nanomembrán, jak je uvedený v [34]. Technologie je zobrazená v serií obrázků zachycených na obr.8.54, 8.55 a 8.56.a) až l). Z uvedeného je vidět, že realizace nanomembrán je daleko složitější než realizace nanovláken a jistě se stanou předmětem dalšího rozsáhlého vědeckého výzkumu a vývoje.

## 8.7 Vybraná použití nanotrubiček

Použití uhlíkových nanotubulenů je tak univerzální, že částečně zasahují a budou stále více zasahovat do všech oborů lidské činnosti. Je to dáno jejich jejich schopností rozšiřovat i když velmi pružnou strukturu a neustále obohacovat jejich vlastnosti technologickým vytvářením poruch a vytvářením spolu s jinými molekulami přímo fantastické struktury a jim odpovídající fantastické vlastnosti. Jejich aplikace se rozdělí nejprve časově na tři etapy, a to jejich aplikace so současnosti, dále pak na aplikace krátkodobě do 10leté budoucnosti a dlouhodobé na aplikace nad desetiletou budoucnost. Kromě toho dělíme aplikace podle oborů, do kterých zasahují. Jde o mechaniku, elektroniku, optoelektroniku, techniku, biologii a medicínu. Součástky, zařízení svými rozměry jsou srovnatelné se součástkami živých organismů, takže přispějí i k vytvoření umělého života nejprve k vytvoření živých buněk. Vzhledem k nízké hmotnosti uhlíku a z něho vytvářených kompozitů, již v současnosti je užívají nanotubuleny ke zvyšování mechanických vlastností materiálů jako je modul pružnosti a pevnost. Zájem o takové materiály má kosmický letecký, automobilový a dokonce i sportovní průmysl. V budoucnosti se předpokládá využití lan z tubulenů ke kosmické dopravě např. výtahu na měsíc. Jinak řadu použití vlastností nanotubulenů je možné převzít z použití fullerenů z obr.8.11. S nejrozsáhlejšími aplikacemi se počítá v elektronice a optoelektronice. Tubulenů lze využít ke konstrukci elektronických součástek, obvodů i počítačů v manometrických rozměrech, která nahradí mikroelektroniku nanoelektronikou. Kromě obrovských úspor energie budou vytvořené foliové obrazovky a displeje, takže dojde i k obrovským úsporám materiálovým. Vývojově již pracují ploché barevné obrazovky. Vzhledem k rozměrům nanotrubiček kvantové fyziky, budou se provádět záznamy v kvantových tečkách a přenosy v kvantových drátkách.

Pomocí nanotrubiček bude možné dopravovat léky přímo do postižených míst orgánů a nezatěžovat jimi celé tělo. Rovněž zavádění molekul DNK prostřednictvím nanotrubiček a nahrazovat jejich nefunkční části posune biologii a medicínu v léčbě dosud neléčitelných chorob. Nanotrubičky budou moci pronikat i do buněk a provádět poškozené náhrady v jejich objemu.

Z nanotrubiček vytvořené soustavy mohou vytvářet nanotrubičková nanovlákna a z nich i nanotkaniny. Uvážíme-li že mikronová vlákna mohou vytvářet tkaniny plochy  $1\text{mm}^2$  s miliónem vazných bodů, které lze přeměnit v elektronické pixely. dává možnost nahlédnout kolik pixelů vytvoří nanotkanina. To se již dostáváme do tvorby biologických tkání a zavádění do organismů regulačních prvků v nanoměřítku.

Přes zatím vypočtené výhody nanosoučástek, nanopřístrojů a nanosenzorů, zůstává otevřená otázka toxicity a biokompatibility, což je předmětem krátkodobého i dlouhodobého výzkumu. Shrňme aplikace nanotubulenů do časové tabulky podle současnosti, do období pod 10 let a na období nad deset let:

současnost

bateriové elektrody z vícečetných tubulenů, kompozity na sportovní nářadí, hroty pro skanovací tunelové mikroskopy a atomové silové mikroskopy.

období do 10 let

elektrody baterií a superkondenzátorů, multifunkční kompotiry, úrůhledné svítící displeje, elektromechanické paměťové soustavy, řídicí tepelné soustavy,

období nad 10 let.:

výkonové přenosové kabely, strukturální kompozity, úsporné fotovoltaické zdroje, nanoelektronika (FET elektronika), flexibilní elektronika, biosenzory, filtrační membrány, roznašeče léků.

Podrobnosti o využití uhlíkových nanotrubiček lze nalézt např. v [19], [27] a v další literatuře.

### **8.8 Zhodnocení uhlíkových nanotrubiček**

V kapitole se ukázalo, že objev, výzkum a vývoj nanotrubiček patřící do nanotechnologie přinesl již v samém počátku možnosti vytváření nových struktur se všemi dosud známými fyzikálními, chemickými a biologickými vlastnostmi a přispěl k vytváření senzorů nejrůznějších veličin, a to v nanoměřítku. Tím věda došla ke studiu nanostruktur, které jsou základem všeho živého. Tak se dostala věda blíže k řešení otázek života a dokonce i života umělého a překročí brzy hranice problémů klonování. Prvním krokem bude pomocí nanotechnologií vytvořit živou buňku. K tomu dala nanotechnologie uhlíkových nanotrubiček (nanotubulenů) velký podnět. Je třeba připomenout, že do nanotechnologie patří i fyzika a technologie kapalných krystalů, která již doznala velkých aplikačních úspěchů [3], [4]. Jako ryze aplikační monografii zvláště na elektronická a optoelektronická zařízení s vysokou teoretickou hodnotou lze doporučit monografii F.Léonarda [21].

### **8.9 Časový přehled vývoje uhlíkových nanotrubiček**

**1952** Radushkevich a Lukyanovich uveřejnili v sovětském časopisu journal of physical chemistry článek dutých uhlíkových vláknec o průměru 50nm.

**1960** Bollmann a Spreadborough diskutovali mechanismus tření uhlíku při sbalování grafenu v trubičky v časopise Nature. Zobrazili elektronovým mikroskopem trojstěnovou trubičku.

**1976** Oberlin, Endo, Kayama oznámili objev technologie chemické depozice par CVD) vytvářející uhlíková vlákna průměru nanometrů.

**1979** zpracoval Arthur C.Clark sci-fi novelu Rajské fontány, ve které popularizoval výlety do kosmu užitím výtahu z diamantových vláken.

**1985** objev fullerenu na Nobelovu cenu za chemii

**1987** Howard G.Tennent vydal US patent na grafitická dutá vlákna

**1991** Nanotrubičky objevené v tmavé části obloukového výboje v japonské společnosti NEC Sumionem Iijimaem.

V srpnu objevili A.Harrington a T.Maganas při používání chemickém ukládání v parách metodu nanášení tenkých vrstev na tubuleny.

**1992** Teoretické první předpovědi elektronických vlastností tubulenů.

**1993** Objev jednostěnových tubulenů za použití technologie katalýzy užitím přechodových prvků.

**1995** Objev elektronové emise uhlíkových nanotrubiček.

**1997** Konstrukce prvního nanotubulenového transistoru pracujícího za nízkých teplot a jejich využití v optice.

**1998** Konstrukce prvního FRT transistoru.

**2000** Zjištění že ohyb nanotubulenů mění jejich měrný elektrický odpor (resistivitu).

**2001** První zpráva, jak oddělit vodivé a polovodivé nanotubuleny.

**2002** Zjištění, že vícesměnové nanotubuleny mohou sloužit jako oscilátory s nejvyšší frekvencí vyšší než 50GHz.

**2003** Oznámení první masové výroby nanotubulenových transistorů.

**2004** Časopis Nature zveřejnil fotografii zveřejnil fotografii 40 mm dlouhé jednostěnové nanotrubičky.

**2005** uvedená dp provozu 100mm plochá foliová obrazovka. Nanotubuleny ve tvaru písmene Y mohou sloužit jako transistory. vyvinutá nanotubulenová diody. Zjistěný fotovoltaický jev, vedoucí k novým typům ekonomičtějších solárních panelů. Foliová obrazovka rozměr. 50mm x 1000mm.

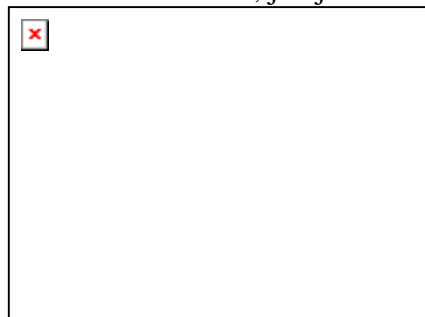
**2006 Březen** : Firma IBM oznámila, že vytvořila elektronický obvod na bázi uhlíkové nanotrubičky

Nanotrubičky byly použity jako výstuha pro regeneraci poškozených nervů

Objevená metoda přesného rozmís%tování naotrubiček

Objevená metod atřídění nanotrubiček podle rozměrů a elektrických vlastností

Z nanotrubiček byl vytvořený kompozit použitý na konstrukci kola, které vyhrálo Tour de France v roce 2006, jak je znázorňuje obrázek



Obr.8.53. Vítězné kolo s konstrukcí z uhlíkových nanotrubiček

**2009** Nanotrubičky byly aplikované do virových baterií

**2012** Firma IBM vytvořila uhlíkový nanotrubičkový transistor o průměru nanotrubiček 9nm

Z uvedeného náznaku je vidět, jak rychle dochází k aplikacím fyzikya achmie nanotubulenů v praxi a jak rychlý je vývoj aplikací , i když není zdaleka "ještě ukončený výzkum v tomto oboru.

## 8.10 Literatura

[1] Sodomka,L., Sodomkova, Mag.: *Nobel prizes in physics*. Set Out 1997 in Czech

Sodomka,L., Sodomkova, Mag., Sodomkova, Mar.: *Nobel Prizes Chronical I,II*  
Adhesiv Liberec 2001, 2002 in Czech

- Sodomka, L., Sodomkova, Mag., Sodomkova, Mar.: *Nobel Prizes Chronical* Knižní klub Praha 2004 in Czech
- [2] Sodomka, L.: Uhlík od starověku po současnost. Sborník 13. semináře o vyučování
- [3] Sodomka, L., Fiala, J. Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi 1,2. Adhesiv Liberec 2003, 2004, kap. 25
- [4] Sodomka, L.: Základy fyziky pro aplikace a nanotechnologii. Adhesiv, Liberec 2012 na CD kap. 4.3
- [5] Koruga, D. et al.: Fullerene C60. North Holland, Amsterdam 1993.
- [6] Smithells, C. J.: Metals reference book. Vol. 1. 1955
- [7] Sodomka, L.: Nobelovy ceny za fyziku (1901 až 2011) Adhesiv, Liberec na CD 2012
- [8] Kostř
- [9] Sodomka, L., Sodomková, Mag.: Nobelovy ceny za fyziku, Adhesiv Liberec 2012 na CD.
- [10] Daenen, M., et al.: A wondrous world of carbon nanotubes. 27.2.2003. Eindhoven. Google /student chem.
- [11] Purkert
- [12] viz [3] díl 1. kap. 3
- [13] Dresselhaus, M.S., et al.: Physics of carbon nanotubes. Carbon 33, No. 7, 1995, 883
- [14] Wong, S., S., et al.: Nature 387, 7, 1998, 52 chemistry
- [15] Sodomka, L.: Mechanoluminescence a její použití. Academia Praha 1985.
- [16] Rotkin, S. V.: Theory of nanotube nanodevices
- [17] Quantum theory of grafen: google
- [18] Sodomka, L.: Základy fyziky pro aplikace a nanotechnologii 1, 2, 3. díl 1.
- [19] Jorio, A., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., editors.: Carbon nanotubes, Springer Heidelberg 2007
- [20] Saitto, S., Zettl, A.: Carbon nanotubes: Quantum cylinder of graphene. Elsevier Amsterdam 2008.
- [21] Léonard, F.: The Physics of Carbon Nanotubes. William. Andrew. Norwich, NY USA
- [22] Dresselhaus, M.S., et al.: Physics of carbon nanotubes. Carbon 33, No 7, 1995, 883
- [23] Physica Status solidi 246, 2009, No 11/12, 2650 Quantum pump formulae of double walled carbon nanotubes.
- [24] Zolyoi, V.: Theoretical investigation of small diameter carbon nanotube, doktor disertation Eötvös University
- [25] Rodrigues N.M.: A review of catalytically grown carbon nanofibers. JMR 8, 1993, 3233
- [26] Jong, K.P. de, Geus, J.W.: Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and application. Catal. Rev.-Sci Eng. 42, 2000, 471
- [26] Daenen, M., et al.: A wondrous world of carbon nanotubes. 27.2.2003. Eindhoven. Google student chem.
- [27] Wesolowski, R.P., et al.: Carbon nanotube membranes. 2010.
- [28] Google /applications of nanotubes
- [29] Košťř, J.: Biochemie známá neznámá. Avicenum Praha 1980
- [30] Sodomka, L., Fiala, J.: Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi, díl 2. Adhesiv Liberec 2003, kap. 23, str. 203
- [31] Kelly, A., Groves, G.W.: Crystallography and crystal defects, Longman, London 1970
- [32] Lonsdale, K.: international tables for X-ray crystallography. vol. 1. Kynoch Press Birmingham 1952
- [33] Hoppe, W., et al.: Biophysik, kap. 11 Membranen, str. 303
- [34] Wesolowski, R.A., et al.: Carbon nanotube membranes. In Advances in absorption technology, Nova science Publisher 2010, chap. 7, 212.
- [35] v [30], kap. 25, str. 264

[36] v [33] , kap.11, str.317

### 8.10. Příklady knižních publikací

Pro aktuálnost nanotrubiček jako univerzálních nanomateriálů, roste počet publikací snad i exponenciálně. Tomuto růstu odpovídající i vznikající monografie, které překročily několik desítek, což je úctyhodná počet na tak krátkou dobu od jejich objevů. Uvedeme některé z nich spolu s dekami některých z nich:

Jorio,A., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus. G, editors.: Carbon nanotubes, Springer Heidelberg 2007

Reich,S., et al.: Carbon nanotubes. Wiley-CV Darmstadt 2004

Harris, P.J.F.: Carbon nanotubes and related structures Cambridge 2001

Dresselhaus,M.S.: et al.: The science of fullerene and carbon nanotubes, Academic press 1996

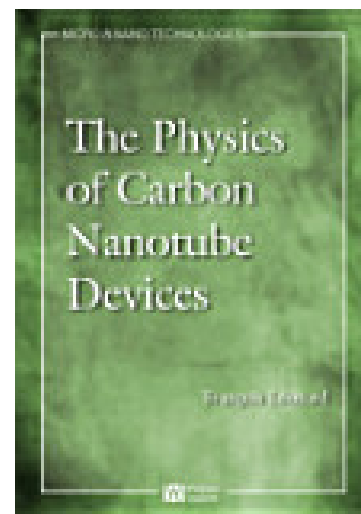
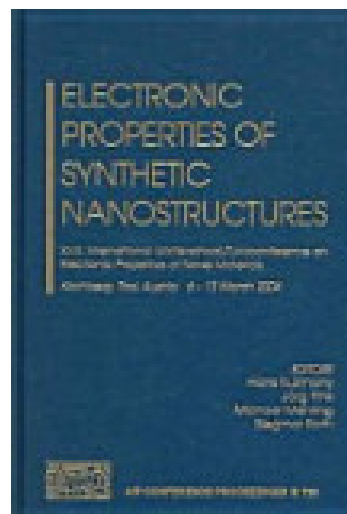
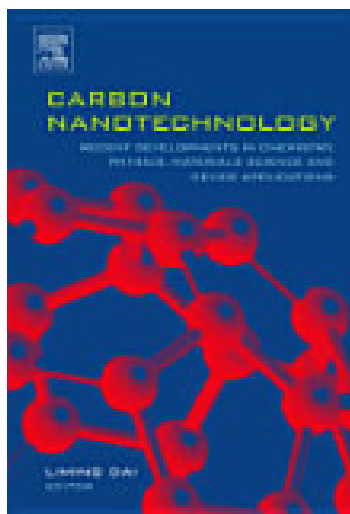
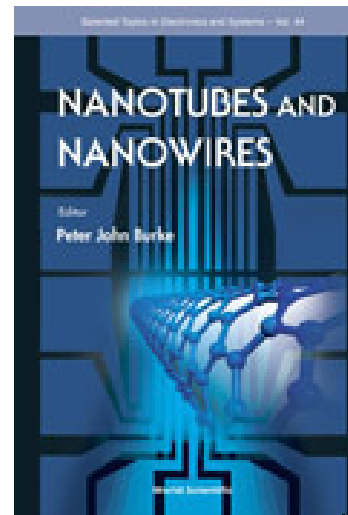
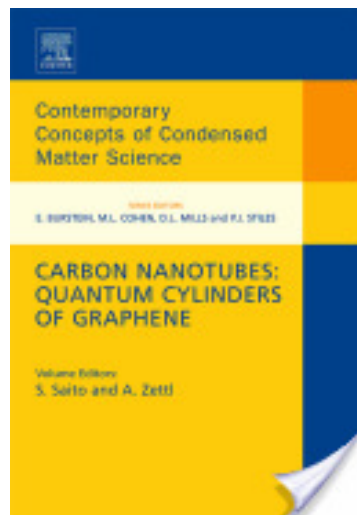
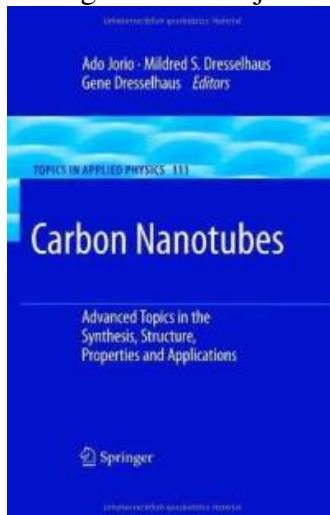
Dresselhaus,M.S.: et al.: Carbon nanotubes. Springer Verlag 2000

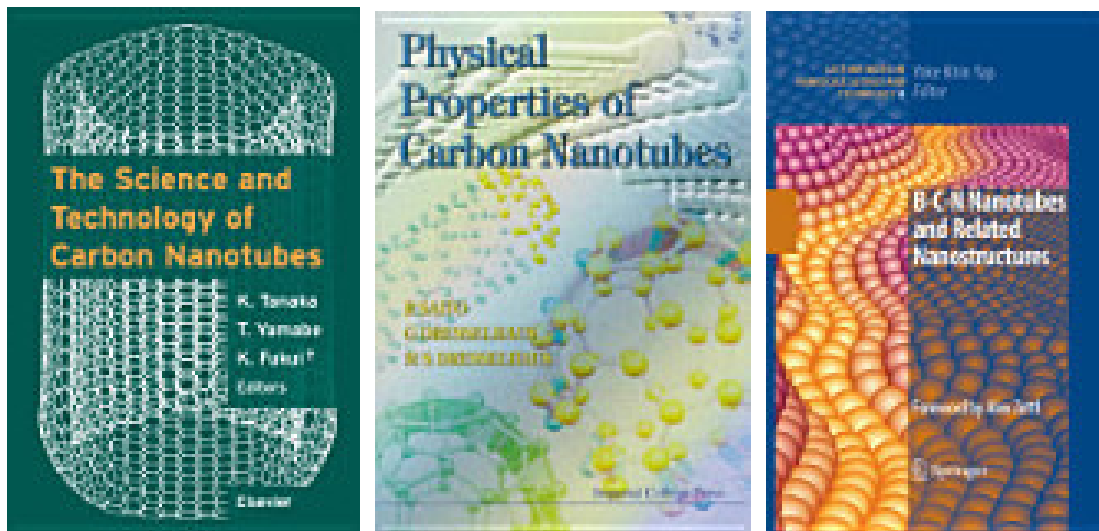
Saito, R., et al.: Physical properties of carbon nanotubes. World scientific 1998

Léonard, F.: The physics of karbon nanotube device. WilliamAndrew 2008

Yoke Kim Yap.: B-C-N nanotubes and related nanostructures. Springer 2009

Další monografie je možné vyhledat na google/ carbon nanotubes . Obálky některých monografií následují.





## 9. Použití nanovláken a nanotrubiček

### Abstrakt

Významná použití nanovláken, a to jak polymerových, tak i trubičkových s jejich dvojfázovým povrchově-objemovým charakterem, dělají z nanovláken nový typ univerzálních materiálů, které skýtají svými rozsáhlými vlastnostmi a zvláště pak jejich nanometrickými rozměry takový typ materiálů, které rozšiřuje jejich využití od makrorozměrů až po rozměry kvantové. Vytvoření dokonce i kvantové nanoelektroniky nahradí v aplikacích mikroelektroniku a přiblíží se pochodům probíhajícím v živých organismech. To vede k využití nanovláken nejen v technice, ale i v biologii a medicíně.

Nanovlákná i v aplikacích rozdělíme do dvou skupin, a to na nanovlákná polymerová a trubičková. Poslední nabývají s vývojem stále většího a univerzálnějšího uplatnění. Všechny vlastnosti nanovláken, a to objemové rozšířené o povrchové rozšiřují také jejich využití. Ukazuje se, že všechny typy materiálů je možné připravit jako nanovlákná, takže mohou mít v podstatě všechny vlastnosti kondenzovaných látek, obohacených navíc i o jejich vlastnosti povrchové. V této kapitole budou probírána všechna důležitá použití nanovláken jak polymerových tak trubičkových i když mnoho je jich ještě otevřených.. Zvláště významné je využití elektronických a optoelektronických vlastností uhlíkových nanotrubiček. Tak se dostává molekulová fyzika podle Feynmana až k samému dnu. Kromě využití nanovláken k získávání nových experimentálních skutečností, nabízejí i rozsáhlé dosud neobjevené aplikace

### 9.1. Úvod

Od roku 1959, kdy R.Feynman při obědě diskutoval otázky objevu „strojů“ pracujících v nanoměřítku v nalogii s biologickými pochody, začal rozvoj nanotechnologie ve fyzice. R.Feynman uvažoval mechanismy v živých organismech a prohlásil: There is plenty room at bottom, což znamená, že je dosti prostoru pro objevy v nanoměřítku tj. s energiemi na samém dnu energií molekulové fyziky jdoucí do rozmětu kvantové fyziky. Tím se tak dostáváme s aplikacemi na samou hranici pevných látek. To byl podnět k pozdějšímu užívanému pojmu

nanotechnologie, který prosadil do názvosloví v roce 1974 japonský fyzik Norio Tagiguci a posvětil v roce 1979 v knize „Engines of creation : The dominy era of nanotechnology“ a tím byla zahájena éra nanotechnologie [1]. Tak vyšly do technologické hry nanočástice, nanovlákná a nanomembrány. Jejich zvláštní význam spočívá v tom, že jejich povrch přispívá značnou měrou k objemové části celým nenočásticím. Je známé, že po studiu objemové struktury se ukázalo, že povrch, který tvoří velkou poruchu krystalové struktury, hraje někdy podstatnější roli na ovlivňování vlastností kondenzovaných látek, než objem. To je známé hlavně z biologie a medicíny, kde v nanoměřítku pracující membrány jsou tvůrci života. To je každému známe i z lidského těla, kde pokožka nejen chrání celé tělo, ale pomáhá dýchání a při výměně látek a tvoří jen nepatrnou část jeho objemu. Na povrchích chladnoucích kapalin se vytvářejí povrchové vrstvy, které brání dalšímu unikání tepla ze soustavy. Stejnou funkci má i mimo jiné lidská pokožka. To, co činí nanočástice, nanovlákná a nanomembrány tak přitažlivými, je právě velký podíl povrchu na jejich objemu, takže přinášejí kromě mnoha nových vlastností i mnoho důležitých použití pro vývoj malých a citlivých zařízení, přístrojů a techniky, jak to předpověděl R. Feynman, jejich vliv na tvorbě živých organismů a jejich funkce. Proto nabízejí nanočástice rozsáhlé aplikace ve všech oborech, proto je i velký zájem o ně v současnosti, bude i v budoucnosti a proto podněcují rozvoj jejich technologie, zvláště pak technologie nanovláken.

V této části se budeme věnovat současnému i budoucímu potenciálnímu využití těchto nových útvarů. Je třeba podotknout, že chemie některých oblastí jako jsou suspenze a disperze pracovala již v nanotechnologii dříve předtím, než byl tento pojem zavedený do fyziky. Problematika nanovláken je tak dynamická, že již existuje několik významných knižních publikací, které shrnují podstatné poznatky v tomto oboru spolu s jejich aplikacemi (viz knihy o nanotechnologii na konci publikace).

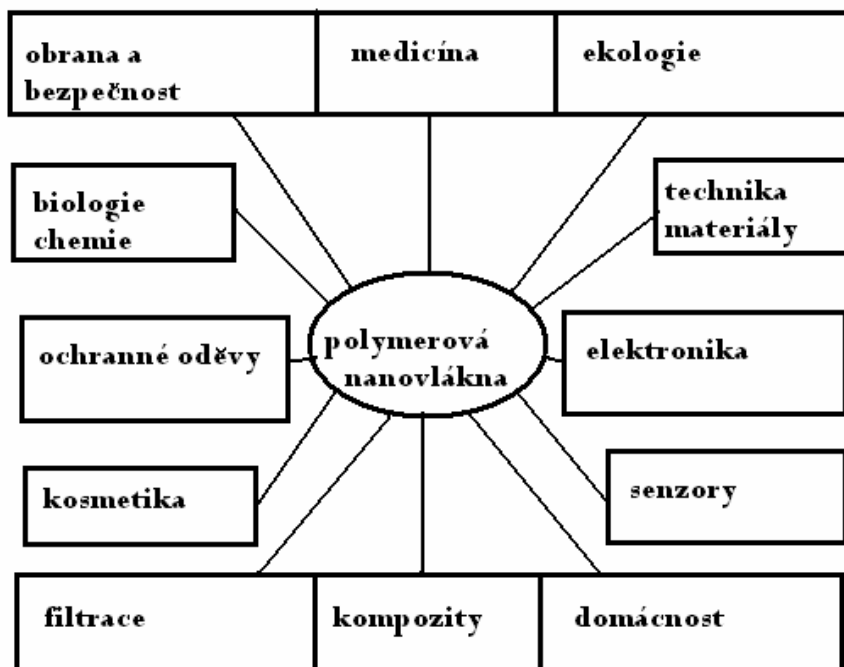
Ihned z počátku je třeba ukázat, že potenciální aplikace nanotechnologie a nanoproductů zasahují do všech oborů lidské činnosti a jsou uvedené v přehledném schématu na obr.9.1. Podle váhy aplikací se volí specializované výzkumy jak v polymerových elektrostaticky zvláknovaných nanovláken, tak i uhlíkových nanotrubišek, jak ukazuje schéma na obr.2. Podle něho je výzkum nanovláken nejvíce orientovaný na vlastnosti nanovláken a to jak na mechanické, elektrické, elektronické, optické, optoelektronické, piezoelektrické, pyroelektrické, fotoluminiscenční, elektroluminiscenční, mechanoluminiscenční, tribologické, triboelektrické [2] a na řadu dalších vlastností slibujících všestranná využití (viz kap5. a 6.). Poněvadž nanotechnologie je určovaná požadovanou strukturou nanovláken, je třeba k zjišťování struktury nanovláken využívat všechny známé zobrazovací a měřicí metody jako jsou mikroskopické, elektronomikroskopické (morfologii) metody, metody strukturní analýzy jako je rentgenová, elektronová a neutronová difraktografie a metody zkoumající povrchy a jejich vlastnosti a struktura. Je třeba si uvědomit, že nanofyzika se nezabývá oddělenými atomy a molekulami, ale jejich shluky (klastry), o rozměrech více než stonásobných proti rozměrům atomů a molekul, tj. útvary, které mají svou vlastní atomovou a molekulovou strukturu. Důležitou nanotechnologickou diagnostickou technikou je také řádkovací tunelový silový mikroskop, který umožňuje nejen zobrazovat povrchy vláken, ale i určovat silové působení mezi atomy v nanoútvarech. Je třeba i na struktury nanovláken aplikovat měřicí metody určující i poruchy v nanovlákněch a tak zlepšovat jejich vlastnosti a rozšiřovat možnosti jejich využití.

K rozšíření vlastnosti nanovláken je třeba aplikovat i různé modifikované technologie jako je difúze nanočástic do nanovláken a jako jsou chemické ukládání (depozice) atomů v plynech a různé leptací technologie. Tyto modifikace si vyžadují zvláště konstrukce a technologie senzorů. Ukazuje se také, že při přípravě monofilních vláken je třeba kontrolovat jejich kvalitu a dokonalost. To je možné zajistit např. akustickou emisí [3], [4], která může



detekovat nebezpečné pohyblivé poruchy ve vláknech a zaručit jejich mechanickou stabilitu a kvalitu.

Použití nanovláken rozdělíme do tří oddílů, a to na použití: 1. polymerových nanovláken tvořících pavučinku, rouno či rouniny, 2. monofilních nanovláken jednotlivých i uspořádaných ve tkaninách či pleteninách a 3. použití grafenových nanotrubiček.



Obr.9.1 Některé aplikační obory polymerových nanovláken

energie a elektronika baterie palivové clánky kondenzátory 3%	obrana a bezpečnost ochranné oděvy pro armádu kompozity senzory 11%	teorie a technologie  24%
---------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------

hygiena a ekologie ochrana proti infekci filtrační membrány 6%	bioinženýrství léčba tkání a zranění protidrogová léčba membrány 20%	vlastnosti vláken morfologie struktura vlastnosti mechanické elektronické 36%
-------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------

Obr.9.2 Zastoupení výzkumných oborů nanovláken [2]

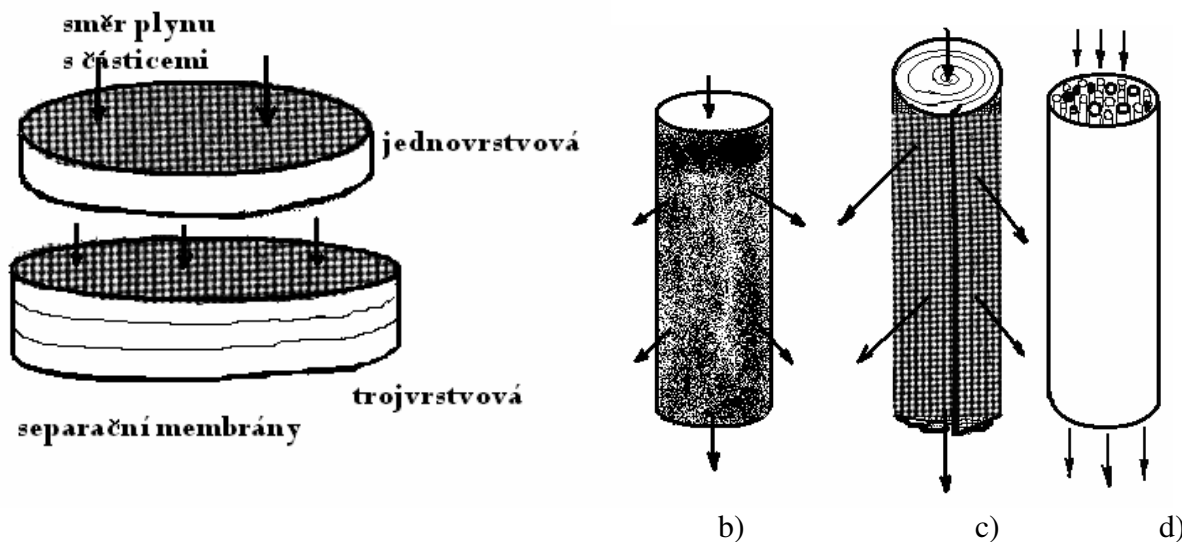
## 9.2. Použití polymerových nanovláken

Podstatu použití polymerových vláken lze převzít z přírodních biologických soustav z říše rostlinné i živočišné. Listy, větve, kmeny, traviny i obiloviny by bez vláknové výstuže a zpevnění nemohly existovat. Stejně je tomu u živočichů. Jejich svaly a všechny orgány zvyšují jejich mechanické vlastnosti jako je pružnost, tuhost, pevnost a další mechanické

vlastnosti jsou způsobené právě působením vláken v jejich struktuře tkání a pletiv. Ty pak tvoří spolu s výplní přírodní kompozity. Nanovláknna, jejichž specifikum je zastoupení velké části povrchu v celkovém jejich objemu, mají pak tuto vlastnost tak podstatnou, že vytvářejí materiály se zcela novými vlastnostmi. Jak ukázala fyzika povrchů [4], [5], [6] a mnoho dalších, jsou znalosti fyziky povrchů a tím i povrchů nanovláken, pro jejich odlišné zákonitosti od objemu kondenzovaných látek, tak důležité, že je nutné věnovat zvláštní pozornost i jejich vlastnostem. Ty pak vedou nejen k jejich vlastnostem mechanickým, ale i elektrickým optickým, piezoelektrickým a k dalším významným vlastnostem, dále pak ke konstrukci čidel (senzoru) a dalších inteligentních součástí v nanorozměrech. To pak vede ke konstrukci elektronických součástí v rozměrech 10 až 100 nm a mikroelektroniku pak nahrazuje nanoelektronika.

### **9.2.1 Použití polymerových nanotechnologicky zvláknovaných nanovláken v pavučinkách a rounech**

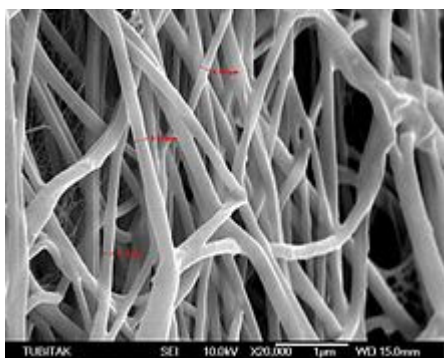
První vyrobená nanovláknna elektrostatickým zvláknováním ve formě pavučinek či rouna nebyla používána samostatně, ale byla nanášená na podklady nejčastěji podkladové rounové textilie či tkaniny a pleteniny. Takto nanosená nanovláknna měla sloužit ke zvýšení filtrační účinnosti filtrů, k protiinfekčním účelům a k využitím na lékařské účely zvláště pak protiinfekčních roušek. Tehdy se užívá modifikovaných nanovláken atomy stříbra a jiných septicky působících látek. A tak se dostáváme k nanokompozitům. Již samotná nanovláknna lze považovat za binární kompozity vytvořené povrchovou a objemovou strukturou oddělených rozhraním [5]. Podle volby roztoku polymerů a jejich aktivací lze připravit nanokompozity, přidáním speciálních aktivátorů, pyroelektrické, optické, supravodivé či mechano-elektro-optické či optoelektrické vlastnosti. Pro takové speciální účely jsou vhodné elektricky vodivé, fotoelektrické, pyro- a piezoelektrické polymery jako jsou např. polyacetylen aktivovaný sodíkem a chlorem, polyvidilenfluorid a řada dalších, aktivované magnetickými, či supravodivými nanočásticemi apod.(viz kap.5). Pro nanovláknna s definovanými speciálními vlastnostmi (viz kap.6) se dává přednost elektrostatickému zvláknování z taveniny k dosahování vyšší čistoty. Z rounových a nanokompozitních textilií je možné pak konstruovat separační membrány k oddělování mikro- a nanočástic. Několik konstrukcí separačních membrán je uvedených na obr.9.3. První typy jsou jednovrstvová a dvojevrstvová destička (obr.9.3a). Proud separačního prostředí dopadá kolmo na plochu destičky a částice se separují uvnitř destiček. Další typy jsou válcové trubičky, a to prostá, ve které se zachycují částice povrchem válcové plochy (obr.9.3b), válcová šroubovitě sblaná (obr.9.3c) a válcová vyplněná svazkem paralelních nanovláken (obr.9.3d). Takto je možné zkonstruovat i vzduchové filtry. Podrobnosti o filtraci nanovláknny elektrostaticky zvlákněné lze nalézt v [7].



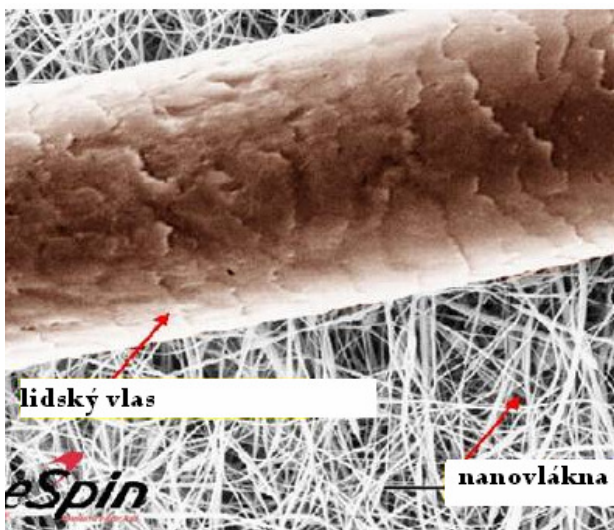
a) Obr.3 Různé tvary separačních membrán

### 9.2.2 Použití nanovláken připravených z roztoků

Zatím velmi rozšířená je výroba nanovláken elektrostatickým zvlákňováním z roztoků, zvláště pak nanášení nanovláken na textilní podklady tkanin či rounin, které slouží ke konstrukci filtrů, k separaci nanočástic, k antiseptickým a hygienickým účelům, v medicíně jako antiseptických roušek a podobně. Zatím nejrozšířenější je použití nanovláken v rouninách v lékařství. Pro zvýšení filtrační účinnosti se nanovlákná nanášejí na poklady. Strukturu části nanovláken vláknové vrstvy zachycuje obr.9.4 pořízený elektronovým mikroskopem. K porovnání nanovláken s rozměrem lidského vlasu slouží obr. 9.5.

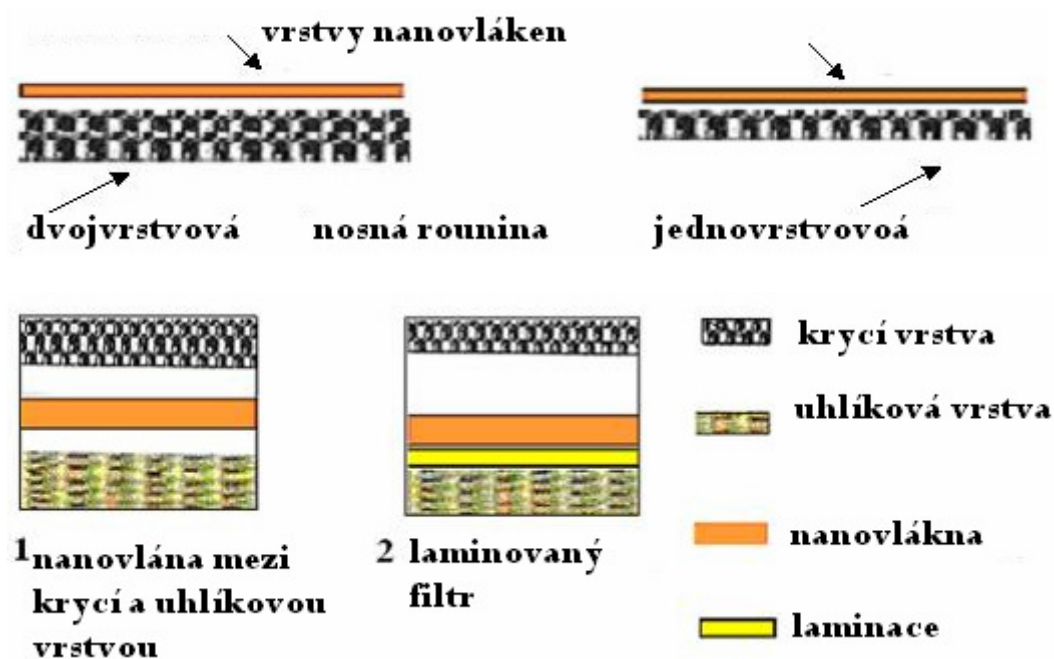


Obr.9.4 Zvětšená nanovlákná



Obr.9.5 Srovnání lidského vlasu a nanovláken

Podstaty konstrukcí vrstevných kompozitů určených pro filtraci s vrstvou nanovláken uvnitř vrstevného laminátu jsou uvedené na obr.9.6. Nanovlákná jsou umístěná na vnitřních vrstvách laminátu chráněná krycí vrstvou a krycí vrstvou z uhlíkových vláken.



Obr.9.6 Možné konstrukce kompozitu pro filtraci

Nanovláknových vrstev se s výhodou využívá k tvorbě tkání a pletiv. Nanovláknové vrstvy je možné ..zhotovit aké s rovnoběžnými vlákny, jak znázorňuje obr.9.7.



Obr.9.7. Nanovlákná s paralelní orientací

### 9.2.3 Zařízení na tvorbu elektrostaticky zvlákňovaných nanovláken

Zařízení jsou k dispozici jednak laboratorní a jednak výrobní. Jedno z laboratorních zařízení je uvedené na obr.9.8 a jedno z výrobních zařízení na obr.9.9.



Obr.9.8 Laboratorní zařízení



Obr.9.9 Nanospider Elmarco

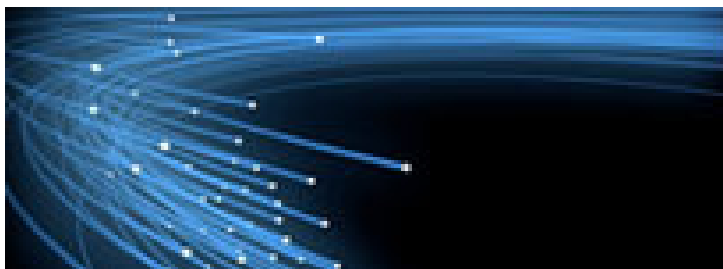
V pravé části obr.9.8 jsou uvedené snímky elektronového mikroskopu připravených nanovláken. Na obr.9.9 je představené výrobní zařízení beztryskovou elektrosvláknovací metodou, jejíž princip je na obr.7.5. Jak lze zjistit již z tohoto obrázku, nanovláknina jsou nedoužená, takže mají malou pevnost, zato však filtrační schopnosti nanočástic. Musí být proto naneseny na nosný pevný podklad a jejich využití je omezené pro lékařské účely.

### 9.3 Použití nanovláken z tavenin

Použití hotových nanovláken z tavenin se v podstatě neliší od použití vláken z roztoků. Liší se však podstatně v technologii. Zatím většina nanovláken elektrostatickým zvláknováním se připravila z roztoků a poměrně několik typů vláken z klasických polymerů jako je polyetylen (PE), polypropylen (PP), polyamidy, polyethylentereftalát (PET) a několik dalších [7], [8], [9]. Další údaje o přípravě nanovláken z roztoků a tavenin lze najít v knižní literatuře na konci této části publikace. Nanovláknina z tavenin jsou mnohem čistější a jejich použití v elektronice a optoelektronice, které jsou závislé na čistotě a znalostech příměsí s polovodičovou čistotou spolu s poruchami ve struktuře, je výhodnější. Příměsí zvláště pak pro nanovláknina elektricky vodivá, supravodivá, piezoelektrická, pyroelektrická, luminiscenční, elektroluminiscenční, elektretová jsou nutná pro konstrukci senzorů a inteligentních textilií [24], je možné implantovat do suroviny nebo difúzí do jejich povrchů. Proto technologie nanovláken z tavenin je příznivější vzhledem k zachování čistoty a pro využití jejich elektronických a optoelektronických vlastností.

### 9.4 Použití nanovláken zvláknovaných rozfoukáváním a odstředivě

Elektrostatické zvláknování má své omezení jednak v produktivitě a jednak v zařízeních elektrostatického zvláknování zvláště z roztoků, které jsou u většiny vláken toxické. Toto se výzkum a vývoj snaží nahradit elektrostatickou zvláknovací technologií rozfoukávacími technologiemi z tavenin (melt blown) a odstředivou tvorbou nanovláken. Použití nanovláken z rozfoukávací technologie dává soustavu nanovláken s normálním rozložením vláken podle průměru kolem 400nm. Z nich je tak možné separovat vlákna podle průměrů. Produktivita vláken je vyšší než elektrostatickým zvláknováním a je při ní snížena neurčitost při tvorbě nanovláken. Technologie je použitelná pro většinu obvyklých polymerových vláken. Příklad vláken vylétajících při odstředivém zvláknování je na obr.9.10



Obr.9.10 Vlákna vylétající při odstředivé technologii

Technologie přípravy nanovláken na rychlých odstředivkách se zkouší již od roku 1963 a jsou pro ní dodávané strojní zařízení firmou Fiberio typu L-1000M/D (obr.9.11) schopných produkce silnovrstevných textilií přímo pro konfekční výroby, jak je zachycuje obr.9.11.



Obr.9.11 Příklad cyklon L-1000 pro odstředivou výrobu nanovláken firmy Fiberio



Obr.9.11 Konfekční výrobky z nanovláken:čepice, župan, šála. Vynikají hebkostí a tepelnou izolací

#### 9.4 Použití monofilních nanovláken připravených tažením a dlužením

Nanovlákná lze připravovat i ve větším množství ve vrstvách s rovnoběžnými vlákny v přízích i kablících pro další textilní zpracování, zvláště pak jako monofilní vlákna tažením z taveniny a dlužením běžných vláken.

#### 9.5 Použití monofilních nanovláken v plošných nanotextiliích

Monofilních nanovláken obvykle se speciálními fyzikálními vlastnostmi je možné využívat jako senzorů a pro vytváření nanotextilií jako jsou tkaniny a pleteniny pro vojenská a lékařská

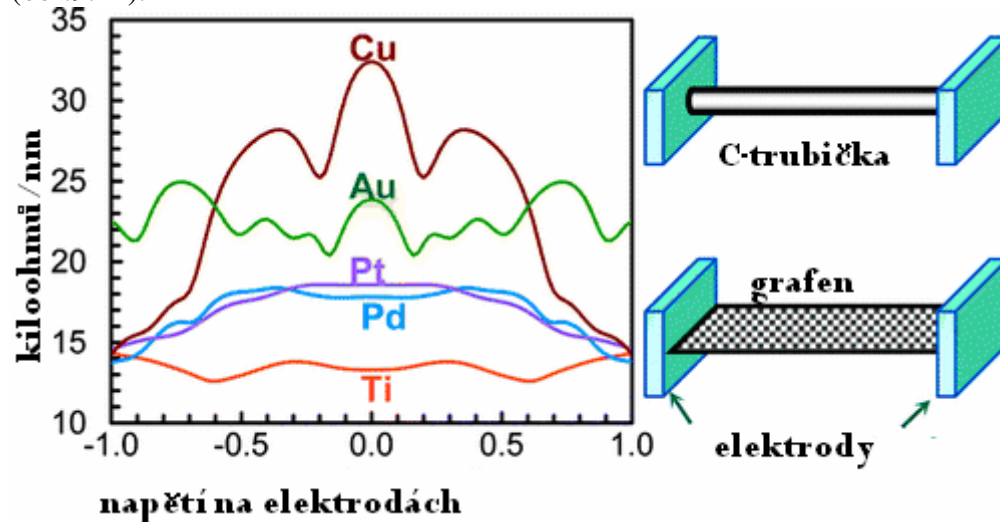
využití. Jednoduchá úvaha potvrdí jejich význam a důležitost. Máme-li vlákna s průměrem  $1000\text{nm} = 1\mu\text{m}$  tak na  $1\text{mm}$  tkaniny s těsným směstnáním se vejde 1000 nití a v ploše  $1\text{mm}^2$  bude pak  $10^6$  vazných bodů tkaniny. Ty se mohou stát při využití elektroluminiscenčních vláken ve tkanině  $10^6$  svítícími pixely tj. v počtu 1megapixelů případně jako  $10^6$  diod jako konstrukční prvky pro nano počítače.. Pro piezoelektrická vlákna pak 1megapixelů míst k získání tlakových informací apod. Speciální nanovlákna mohou podnítit i zavedení nanotextilní techniky.

### 9.6 Použití polymerových nanovláken jako elektronických a optoelektronických prvků a zdrojů světla

Vytvořením polymerových nanovláken typu P a N např. polyacetyleny aktivovaného sodíkem a jodem a jejich rovnoběžným uspořádáním do vrstvy, překřížením vrstev a jejich termoplastických spojení vznikne obrovské množství překřížených bodů, které je možné působením elektrického pole rozsvítit a máme k dispozici svítící elastickou foliovou plochu s obrovským počtem svítících diod. Vytvořením z těchto vláken nanotkaniny lze využít takovou soustavu i pro konstrukci nano počítačů.

### 9.7 Použití uhlíkových nanotrubiček (UNT, CNT) v elektrických, elektronických prvcích a optoelektronických prvcích a součástek

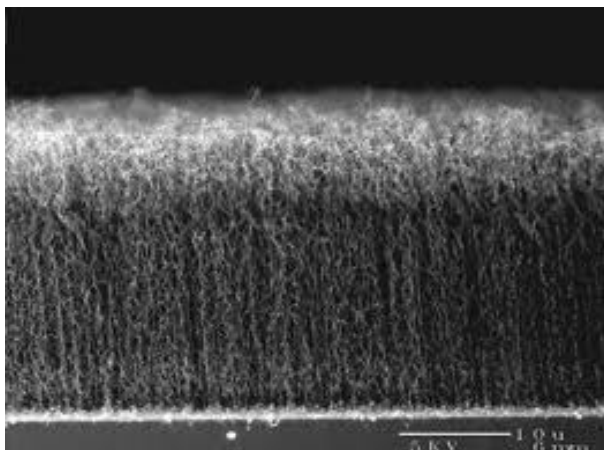
Použití nanotrubiček je zcela univerzální, a to do kompozitů pro jejich vysoké hodnoty jak mechanických, tak elektrických, elektronických a optoelektronických vlastností. Z elektrických vlastností uhlíkových nanotrubiček se používá jejich vodivosti (odporu) popsaného měrným odporem (vodivostí) jednotkové plochy tj. veličiny  $\rho/S$ . Jak závisí měrný odpor na elektrickém napětí pro nanotrubičku či grafen je názorně uvedené na obr.9.12. Z něho je patrné, jak veličina  $\rho/S$ , vjadřená v jednotkách  $\text{k}\Omega/\text{nm}$  závisí na kvalitě elektrod (obr.9.12).



Obr.9.12 . Závislost veličiny  $\rho/S$  v  $\text{k}\Omega/\text{nm}$  na napětí připojeném na elektrody pro uhlíkovounanotrubičku a grafen.

Veličina  $\rho/S$  je vzhledem k napětí zrcadlově souměrná. Závisí i na materiálu elektrod. Největší je pro měděné elektrody, nejnižší pro elektrody titanové.

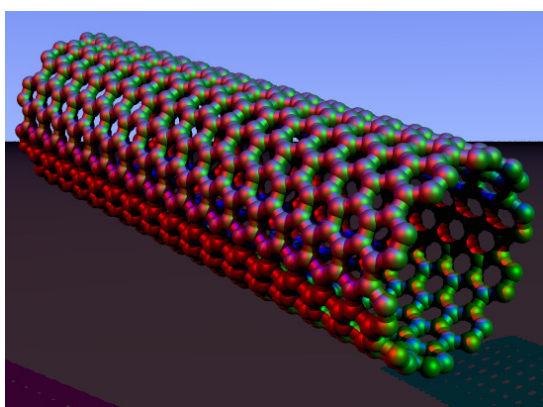
Velmi významným důležitým konstrukčním elektrickým prvkem je les trubiček na obr.9.13, kterého se užívá s výhodou jako plošného emisního zdroje využívajícího poměrně nízkého napětí zesíleného ostrými konci nanotrubiček lesa.



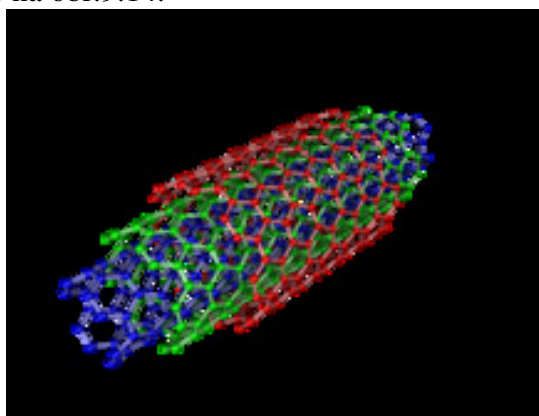
Obr.9.13 Les nanotrubiček představujícího „plošnou emisní elektrodu“

Daleko rozsáhlejší je využití nanotrubiček v elektronických a optoelektronických součástkách a zařízeních založených na vlastnostech nanotrubiček.

Schéma struktury grafenových jednostěnových a trojstěnových uhlíkových nanotrubiček vytvořených sbalením grafenových vrstev je na obr.9.14.



A



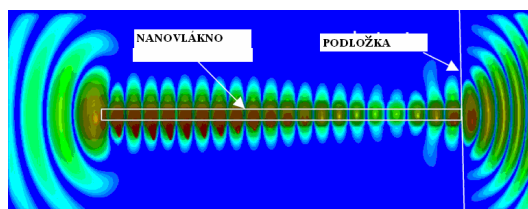
B

Obr.9.14 A Jednostěnový , B trojstěnový tubulen

Vzhledem k tomu, že uhlíkové tubuleny mají univerzální vlastnosti, neboť jsou vodivé, polovodivé, supravodivé i izolační a kromě toho mohou být aktivované jako polovodiče typu P i N, mohou jevit v podstatě všechny typy luminiscence jako jsou fotoluminiscence, termoluminiscence, elektroluminiscence, mechanoluminiscence, katodoluminiscence [2], [4], [18]. Luminiscence je možné využívat jako zdroje světla (obr.9.15) i jako displeje na obrazovkách (obr.9.17) či jako vláknových laserů (obr.9.16). Jednoduché je využití na silniční svízivé značky.

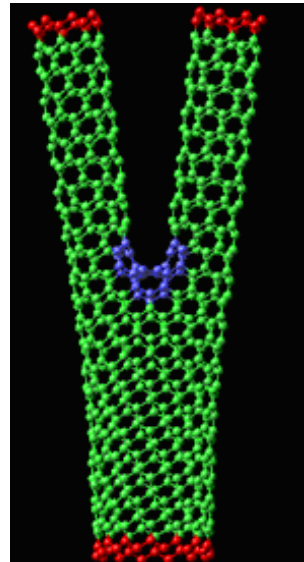
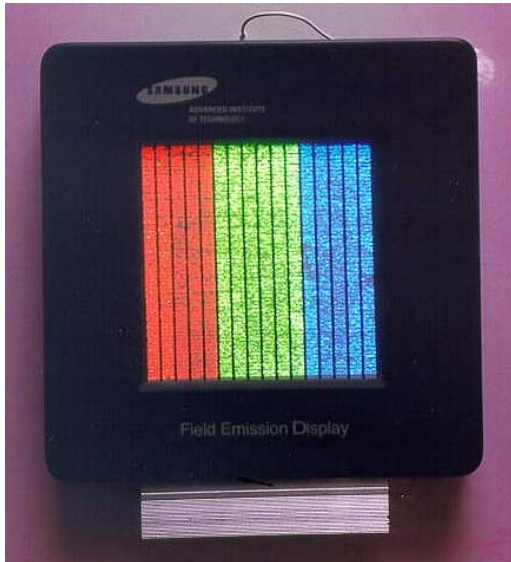


Obr.9.15 Příklady zdrojů světla

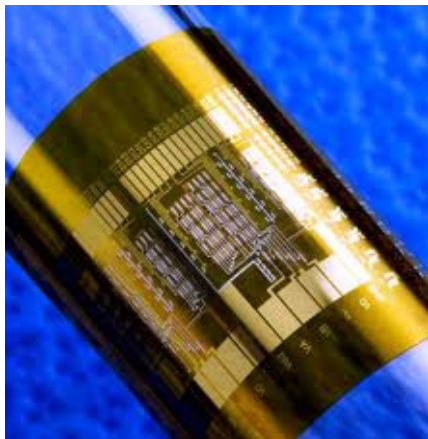


Obr.9.16 Nanovláknový laser





Obr.9.17 Nanotubulenový displej a svítící plocha ve tvaru Y



Obr.9.18 Nanoelektronická součástka Obr.9.19 Prototyp CNTobrazovky

Z uhlíkových nanotrubiček byly již sestavené nejrůznější elektronické a optoelektronické součásti jako jsou prototypy obrazovek, displejů, svítících ploch a nanoelektrických součástí (obr.9.15 až 9.19)

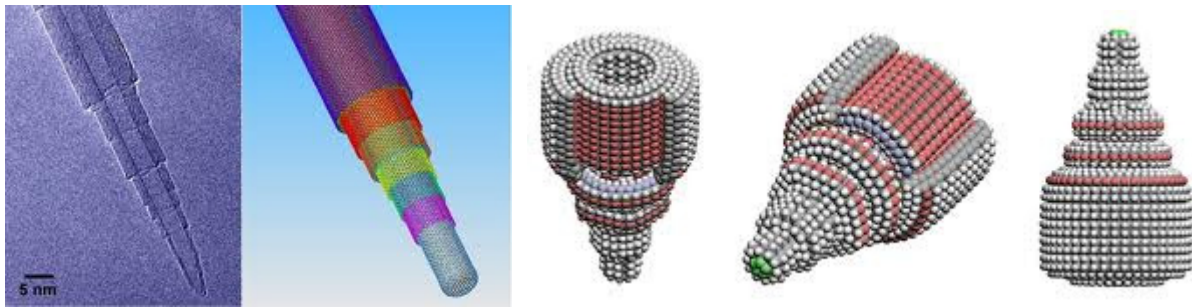
### 9.7.1 Použití mechanických vlastností nanotrubiček

Vysoké hodnoty mechanických modulů a pevnosti nanotrubiček vytvořené grafenovou vazbou a jejich nízká objemová hmotnost dělají z nanotrubiček výhodný materiál pro konstrukci lehkých kompozitů s vynikajícími mechanickými vlastnostmi, které vyžaduje raketový, letecký a automobilový průmysl a průmysl sportovního náradí jako jsou tenisové rakety, tyč pro skok o tyči a další. Teoretický odhad modulu jednoduchých nanotrubiček činí až 1TPa. Ve skutečnosti dosahují kompozity s nanotrubičkami až 400GPa. Uhlíkové nanotrubičkové kompozity mají pro konstrukci raket, letadel a závodních automobilů mnohem výhodnější vlastnosti než sebedokonalejší ocel. Mechanické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček se hodnotí mimo jiné jejich tuhostí  $F/\Delta L$  jako vetknutého nosníku, tj. jejich vychýlením z vodorovné polohy  $\Delta L$  působením síly  $F$ , pro kterou platí

$$F/\Delta L = (m/4l^5)(\rho^2/E)^{1/2}, \quad (9.1)$$

kde  $m$  je hmotnost nosníku,  $l$  jeho délka,  $\rho$  je objemová hmotnost (hustota) a  $E$  je modul pružnosti v tahu. Z (9.1) vyplývá, že pro danou tuhost je hmotnost nosníku (nanovlákná)

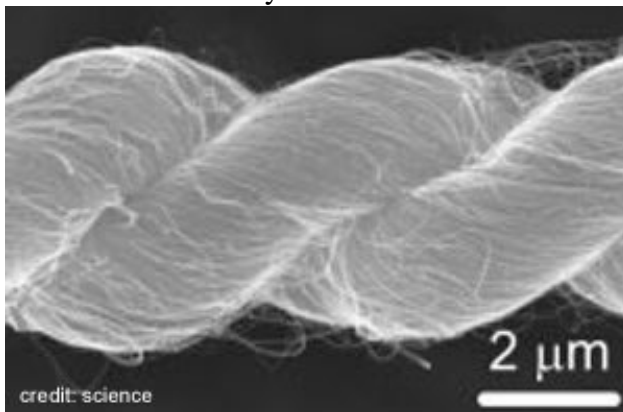
minimální pro maximální hodnotu  $E/\rho^2$ , tj. pro maximální hodnotu modulu  $E$  a minimální hodnotu  $\rho$ . Proto jsou pro konstrukční účely uhlíkové trubičky tak výhodné [11]. Ukazuje se také, že modul pružnosti pro vícenásobné trubičky je silně závislý na pořádku trubiček ve vícenásobné trubičce a na poruchách ve svinutých jednotlivých grafenových nanotrubičkách. U dokonalých vícenásobných trubiček dosahují moduly v tahu až hodnot 1TPa. Vlivem nepořádku v trubičkách a vlivem poruch v jejich grafenové struktuře klesne modul pružnosti a tím i pevnost  $\sigma_T \approx E/10$  [13] až o dva řády. Poruchy ve vrstevné struktuře nanovláken hrají v jejich pevnosti stejnou úlohu jako poruchy v objemech pevných látkách, jen je jejich počet značně rozšířený [14]. Kompozity s CNT mají perspektivy pro konstrukce s největším zatížením a jsou perspektivními materiály pro kosmické konstrukce. Jak jsou vázané CNT v CNT lanách, představuje obr.9.16. Na něm je ukázané, jak se uplatňují mechanické vlastnosti nanotrubiček v CNT lanách. Dosud se podařilo připravit CNT o nejnižším průměru 0,4nm, které nazýváme kvantové drátky kvantové fyzikálních rozměrů. Vysokých hodnot modulů pružnosti a pevnosti předurčily využití vícevrstevných trubiček, tubulů, jako hrotů pro atomový silový mikroskop (ATM) (obr.9.15). Technologie umožňuje také vytvářet z nanotrubiček silná tažná



Obr.9.15

Příklady možných konstrukcí hrotů pro atomový silový mikroskop (ATM)

lana, jak je znázorňuje obr.9.16 pro konstrukci kosmických výtahů s vysokými náklady a je vize na konstrukci výtahu i na Měsíc.

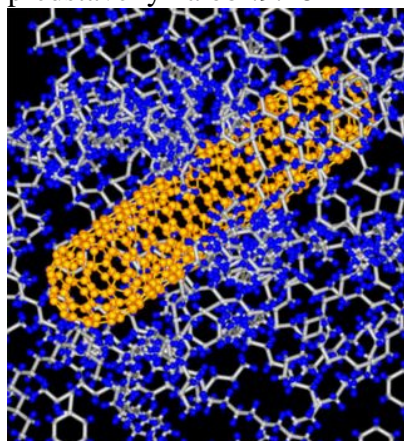


Obr.9.16 Základ vysokopevnostního trubičkového lana

### 9.7.2 Kompozitní uhlíkové nanotrubičky, CNT

Kompozity vytvořené z nanotrubiček v polymerové matici dosahují vysokých hodnot mechanických modulů a pevnosti kolem 95% těchto hodnot nanotrubiček, Jak se vytváří struktura těchto kompozitů znázorňuje obr.9.17. Vysokých hodnot mechanických modulů a pevnosti kompozitů CNT je využíváné také ke konstrukci bojových neprůstřelných oděvů oděvů opatřených i různými senzory a počítačovém vyhodnocením založeném právě na

elektronice nanotrubiček a oděvů nebezpečných sportů jako jsou hokej, rugby, americký či australský fotbal a neprůstřelné oděvy armády a policie. Příklad takových oděvů je představený na obr.9.18

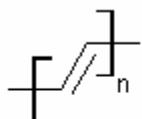


Obr.9.17 Představa vazby CNT v matrici pojiva Obr.9.18 Konstrukce vojenských oděvů

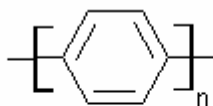
### 9.8 Použití elektrických vlastností nanotrubiček (CNT)

Vysoká elektrická a tím i tepelná vodivost předurčují uhlíkové nanotrubičky pro konstrukci kompozitů s vysokou elektrickou a tepelnou vodivostí, která je vysoká ve směru os nanotrubiček. Elektricky vodivé kompozity jsou využitelné ke stínění elektromagnetických polí v kosmické i pozemské technice, kde je třeba lehkých konstrukcí. Pro přípravu elektrovodivých nanovláken je třeba užívat elektricky vodivých polymerů představených v obr.9.19. Uhlíkové nanotrubičky smáčené v kapalině mohou vytvářet vodivé kapaliny a nahrazovat pro vodivé kontakty rtuť zvláště pak v kapalinových reostatech.

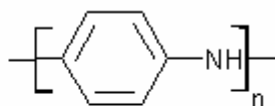
#### 9.8.1 Použití elektronických vlastností CNT



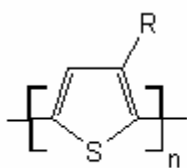
trans -polyacetylen



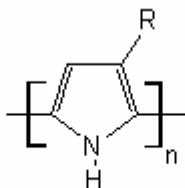
poly(p-fenylene)



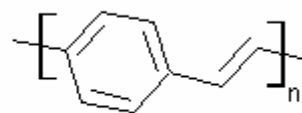
polyanilin (báze)



polythiofen

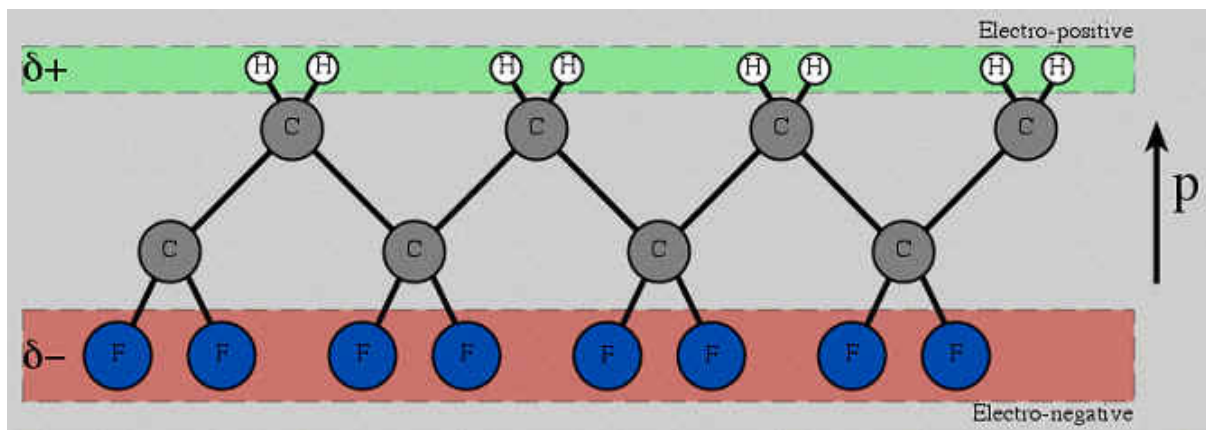


polypyrrol



poly(p-fenylenvinyle)

a)



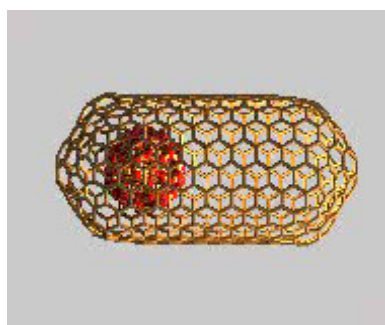
b)

Obr.9.19 Elektricky aktivní polymery a) vodivé, b) Struktura piezo- a pyroelektrického polyvinilidenfluoridu.

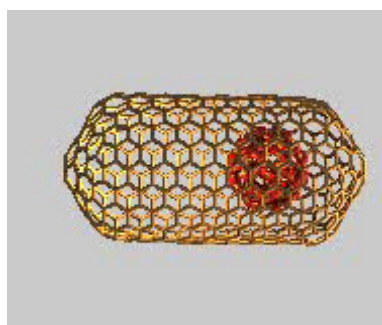
Z vodivých polymerů se zatím nejvíce užívají polyacetylen, který po aktivaci sočímek a chlorem skýtá dokonce polovodiče typu P a N. vhodné pro elektrické aplikace. Částečně je prozkoumaný i polyanilin. Využití ostatních polymerů obr.9.15a mohou být předmětem výzkumu pro nanovlákná. Polyvinilidenfluorid v nanovláknovém stavu lze využívat pro konstrukci tlakových a teplotních čidel (senzorů).

### 9.9 Počítačové aplikace

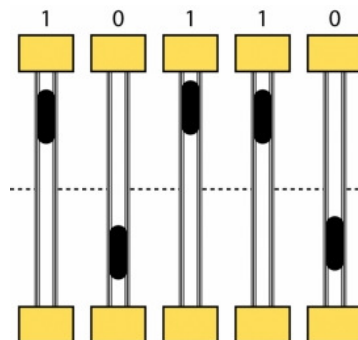
V počítačové technologii je důležité uskutečňovat bity, tj. nula jedničkovou kombinaci. Při používání uzavřených nanotrubiček s fullerénovou molekulou se realizuje bit (0,1) fullerénovými molekulami u konců nanotrubičky, jak je znázorněné na obr.9.20A,B.



Obr.9.20A. Realizace 0



B Realizace 1



Obr.9.21 Relizace bit

Jak se uskuteční v řadě nuly 0 a jedničky 1 bitů znázorňuje obr.9.21. Uvážíme-li, že průměry nanotrubiček jsou kolem 1nm a délky 10nm, dostáváme se s nanosoučástkami téměř do molekulových rozměrů.

### 9.10 Použití nanovláken ve vědě

I když nanotechnologie je sama vědeckou disciplínou, zdá se tento odstavec poněkud paradoxní. tj. aplikovat vědu ve vědě. Objev fullerenu, grafenu a nanotrubiček je objevem experimentální nanotechnologie, která dala k dispozici nové fyzikální objekty v nanotorozměrech, tj. v oblasti v délkových rozměrech kvantové fyziky. Bude tedy nutné předat jejich teoretické zpracování kvantové fyzice, která využije technologické přípravy a základních strukturních výsledků pro vytvoření teorie jejich existence a k vysvětlení případně další předpovědi jejich vlastností. Polymerová nanovlákná vyžadují teoretické zpracování

kohezních sil vytvářejících nanovláknna, tj. je třeba teoreticky kvantifikovat kohezní síly vytvářející stabilní nanovláknna. Jde o využití fyzikálních a chemických sil interakce mezi molekulami vytvářejících nanovláknna. Jde o to najít podmínky tvorby nanovláken a na problémy adheze nanočástic k povrchu nanovláken, jde o problémy vzniku triboelektřiny, což je zvláště důležité při hodnocení odstředivé nanotechnologie (viz obr.9.10) a povrchových elektrických vlastností a makrokvantových jevů jako je supravodivost. Jde o zpravování vlivu poruch v nanovláknnech zvláště pak pro nanovláknna speciální. Zvláště rozsáhlou oblast nanoporuch se objevil v nanotrubičkách, které nenajdeme mezi poruchami obvyklých pevných látek jako jsou poruchy Stonesovy-Walesovy, kde pravidelné šestiúhelníky jsou nahrazené pravidelnými pětiúhelníky, a poruchy speciální pro nanotubuleny jako je jejich deformace, na nanotubelny naroubované části fulerenů a nanotrubiček, spojení nanotubulenů, interkalované části či atomy do tubulenů, jak jsou znázorněné na obr.8.38 až 8.41 v kap. 8, Rovněž elektronické, optoelektronické a luminiscenční vlastnosti v podstatě ovlivňují poruchy ve struktuře nanotubulenů. Všechny tyto problémy může teoreticky řešit kvantová fyzika. Tím nabízejí experimentální výsledky o nanovláknnech své výsledky k teoretické aplikaci kvantové fyzice. V živých organismech probíhají podobné mechanismy jako v aplikacích nanovláken a proto výsledky kvantové mechaniky na nanovláknnech je možné předávat biologickým útvarům vytvářet nanobiologii potřebnou k porozumění jevů probíhajících v živých organismech . Příkladem mohou být trubičky DNK a DNK natočená na nanotrubičkách v obr.8.49 až 8.62. Využití uhlíkových nanotubulenů v náhradách biologických struktur ilustruje obr.9.22.

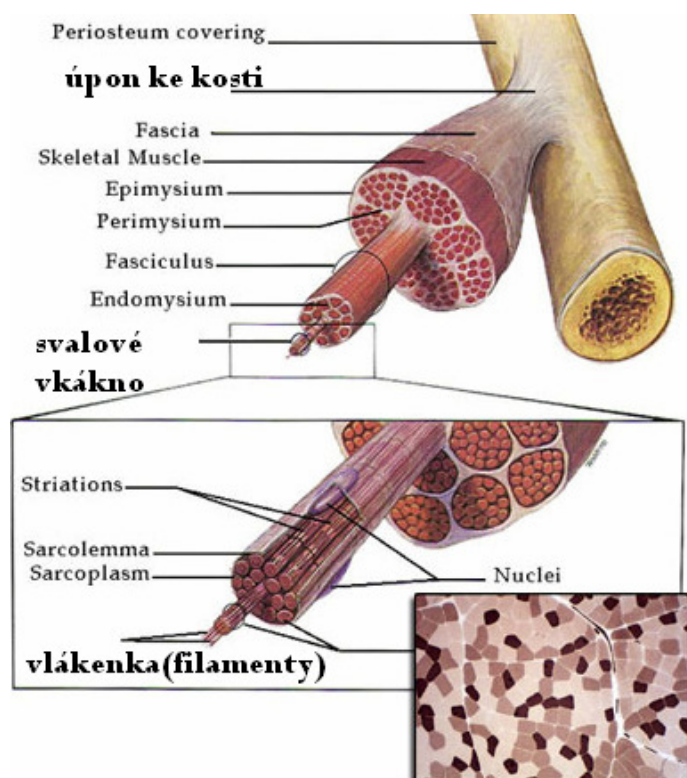
Podobně je tomu při využití nanotubulenů ke konstrukci kompozitů v maticích kovů, polymerů, keramiky a dalších, zde je třeba nabídnout uhlíkové nanotubuleny k teoretickému zpracování v teorii kompozitů a k předpovědi jejich vlastností. Některé z uvedených problémů byly již zpracované v knižní literatuře [19] [20] [21] [22].

Důležitým problémem, který nastoluje experimentální technika jsou také připojení nanotrubiček a nanografenů ke kovovým kontaktům (obr.9.12), elektronické a optoelektronické problémy uhlíkových tubulenů, které lze objasnit a vyřešit právě řešením kvantové fyziky.

### **9.11 Nanovláknna v medicíně**

Vzhledem ke kvantovým rozměrům nanotrubiček, lze očekávat rozsáhlé aplikace nanotubulenů v molekulové biologii a medicíně. a to v regenerativní medicíně, jako nové léčebné metody rakoviny a pro nové diagnostické metody [23]. Nyní budou uvedené přehledu postupně ta odvětví medicíny, kde se mohou při léčbě nanovlákně uplatnit. Začneme regenerativní medicínou. Zde se mohou uplatnit nanovláknna téměř ve všech oblastech, jako je prevence paralýzy a slepoty, poinfartová regenerace srdce, léčba Alzheimerovy a parkinsonovy choroby, léčba neuronů k snížení mozkových příhod, při léčbě cukrovky, univerzální vyhojení všech typů zlomenin, tvorba nových zubů, náhrada svalových vláken, jak názorně obr.9.21 a další aplikace.

Nesmíme zapomínat ani na klasické textilní aplikace nanovláken, které poskytnou jemné, měkké, splývavé textilie s vysokou teplotní izolací, které předstihnou dosavadní textilie.



Obr.9.22 Náhrady svalových tkání

Nanovláken lze užit i k regeneraci centrální nervové soustavy. Lze jich rovněž použít i k léčbě krevních chorob a lze je považovat za univerzální léčebný prostředek. Nejjednodušší technologie nanášení nanovláken na textilní podklady, které se užívají v medicíně jako antiseptické roušky. Výhoda je, že mají elektrostatické účinky a jsou schopné přitahovat těmito účinky drobná tělíška jako jsou viry a bakterie. V kombinaci s kovovými nanočásticemi vytvářejícími nanokompozity se používají jako antiseptické materiály. Využitím nanočástic těžkých kovů s nanovláknem je možné vytvořit materiály chránící pro rentgenovému záření a vytvářet detekční čidla.

Velmi významné aplikace v lékařství mají biologická nanovlákná jako jsou vlákna proteinová, nanovlákná DNA a další nanovlákná tvořící náhrady pletiv a tkání biologických soustav. Zvláštní význam mají v medicíně tubuleny, které mohou přenášet ve svém vnitřku léky na místo určení působením elektrických polí, což je důležité při léčbě rakoviny.

### 9.12 Nanovlákná v technice

I když je materiálový obor nanovláken relativně mladý a dosud teoreticky nedokonale probádaný, skýtá již v současnosti rozsáhlé aplikace od jednoduchých v domácnosti, přes vytváření ve velkém množství textilního rouna, které po zpracování vede i ke konfekčním výrobkům. Lze tedy očekávat v první řadě rozsáhlá použití nanovláken v textilním průmyslu. Složitější aplikace jsou pak postupně v chemickém průmyslu pro filtraci kapalin a plynů a pro ekologická využití. Nejnáročnější je však využití v elektrotechnickém, elektronickém a optoelektronickém průmyslu k podstatnému snížení rozměrů součástí a nahrazení mikroelektroniky nanoelektronikou. Nanoelektronika a nanooptoelektronika pak pronikne do konstrukce miniaturních čidel času, teploty, tlaku, zvuku, elektrického a magnetického pole, záření, světla a dalších fyzikálních veličin a ke konstrukci foliových displejů, pro inteligentní mobilní telefony a tablety a minipočítače. Ty pak lze využívat ke konstrukci inteligentních textilií a ke konstrukci měřících přístrojů s podstatně nižšími rozměry a energetickými nároky

[24]. Nanosenzorů je pak možné s výhodou používat k regulaci a automatizaci mechanismů biologických soustav ve zdravotnictví i pro osobní hygienu.

Uhlíkové nanotubuley jsou také důležitými součástkami pro konstrukci nádrží na vodík pro energetiku.

### **13. Nanovlákná pro konstrukci nanočidel**

Použití čidel technických veličin se neustále zvyšuje při rostoucí regulaci, automatizaci a robotizaci technických procesů. Nejčastěji se s nimi setkáváme při funkci otvírání dveří při obsluze automobilů. Ve většině případů jde o čidla optická. S tlakovými a teplotními čidly se setkáváme při léčebných procesech u lékaře, častěji však v nemocnici. S chemickými čidly pak vedle výrobních závodů i při ochraně životního prostředí apod. Důležitá jsou také čidla radioaktivního záření. Největší význam bude mít nanoelektronika pro robotizaci. Při konstrukci nanočidel se uplatňují vlákna s různými elektronickými vlastnostmi jako jsou vlastnosti piezoelektrické, pyroelektrické, mechanické, elektrické i luminiscenční.

#### ***Nanočidla mechanických veličin a vlhkosti***

S rostoucí náročností na přesnost a miniaturizací techniky se kladou i větší nároky na indikátory technických veličin, tj. jejich čidla (senzory). Začneme s čidly mechanických veličin. Uhlíkové trubičky se snadno deformují tahem tlakem, ohybem, krutem, čehož je možné využít ke konstrukci čidel mechanických veličin. Všechny typy známých čidel mechanických veličin a vlhkosti je možné nahradit čidly na bázi nanovláken. Zvláště výhodné jsou nanotrubičková nanočidla využitelná v biologických systémech.

#### ***Nanočidla tepelných veličin***

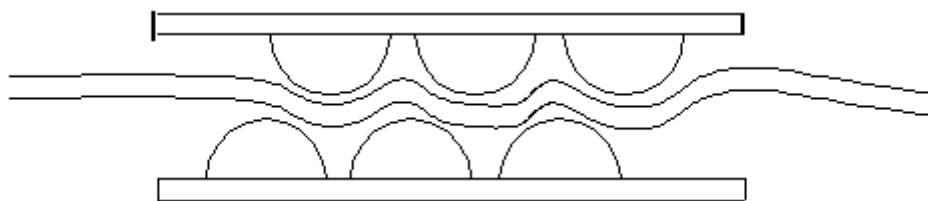
Vedle mechanických veličin jsou nejčastěji užívaná čidla teplotní. Užívá se jich masově ke kontrole spotřeby tepla, funkce tepelných strojů, k regulaci provozní teploty místností, strojů a přístrojů, v teplárnách, elektrárnách a pekárnách. V poslední době se rozšířila teplotní čidla i do domácnosti k nastavení teploty a času vaření a pečení nanočidla teploty a tlaku v medicíně.

#### ***Nanočidla záření***

V současnosti jsou orgány živočichů a lidí vystaveny různých formách záření od infrazvuků, přes zvuk, ultrazvuk, ultrafialovému záření, rentgenovému záření, radioaktivnímu záření a kosmickému záření z různých zdrojů. V domech a bytech se setkáváme s radioaktivním zářením radonu. Všechny typy záření je třeba zjišťovat příslušnými čidly, jednak k detekci a jednak k jejich proměření. Velké množství čidel záření a jejich nízká cena umožní vybavit každého jedince čidly záření i pro osobní ochranu.

#### ***Optická nanočidla***

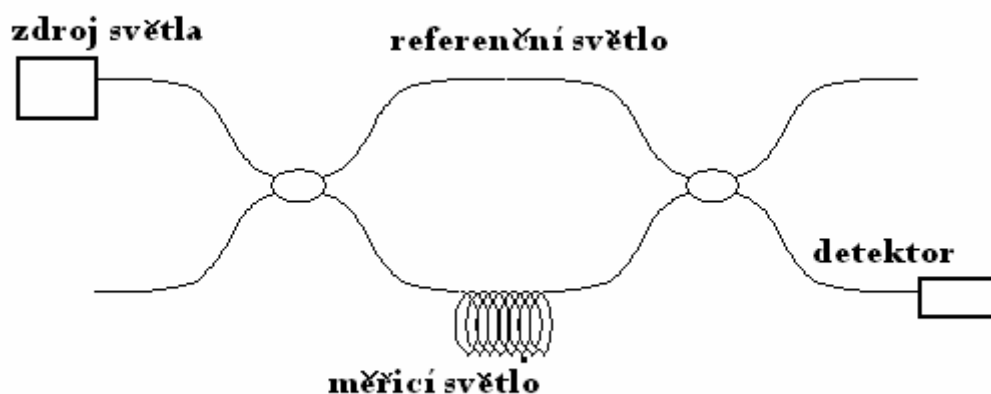
Optická nanočidla jsou ve fyzikálních základech založená na stejných optických zákonitostech jako běžná vlákna, popsána v kap.3. Zvláště důležitá pro konstrukci optických čidel jsou difrakční optická vlákna, jejichž fyzikální podstata byla již v kapitole tři podrobně popsána (obr.3.6). Kromě toho se uskutečňují optická čidla na základě deformací nanovláken (obr.9.23). Vlákno se stlačuje mezi dvěma čelistmi, čímž dochází ke změně intenzity světla na výstupu proti intenzitě světla na vstupu do zařízení.



Obr.9.23 Princip tlakového a deformačního čidla

a na podstatě Machova-Zehnerova interferometru (obr.9.24)[23]. Světlo se ze zdroje rozdělí do dvou vláknových větví, a to na referenční a měřicí, které se interferencí spojí a změny v interferenčních obrazcích se zaznamenávají detektorem a vyhodnocují.

Speciální vlákna jako např. piezoelektrická, pyroelektrická, luminiscenční, mechano- a elektroluminiscenční mohou sloužit přímo jako čidla [2].



Obr.9.24 Podstata vláknového interferometru

### 9.14 Nanomembrány

Nanomembrány jsou plošné molekulové útvary s tloušťkou pod 0,5nm do 100nm. Nejvíce se využívají v přírodních rostlinových a živočišných strukturách. Techn.ologie syntetických nanomembrán je zatím v samém začátku výzkumu a vývoje (viz článek 8.6) . Ideální syntetickou membranu tvoří rovinový grafen, jehož využití bude jistě předmětem zkoumání také pro aplikace. Nanomembrány jsou předmětem intenzivního výzkumu, který se bude rozšiřovat. S využitím nanomembrán se počítá např. na zábobníky technických plynů jako je vodík, kyslík a další, kromě náročnějších aplikací.

### 9.15 Nanovlákna v domácnosti

Nejrozšířenější využití polymerových nenovláken je v současnosti v domácnostech a institucích, kde se zajišťuje úklid. Nanovlákna se zpracovávají z rouna na mopy a na textilní prachovky, utěrky čistící textilie, které zvyšují čistící účinnost elektrostatickým přitahováním částic a jejich zachycením, vznikajícím při tření anení třeba užívat chemických prostředků.

### 9.16 Světová produkce nanotrubiček

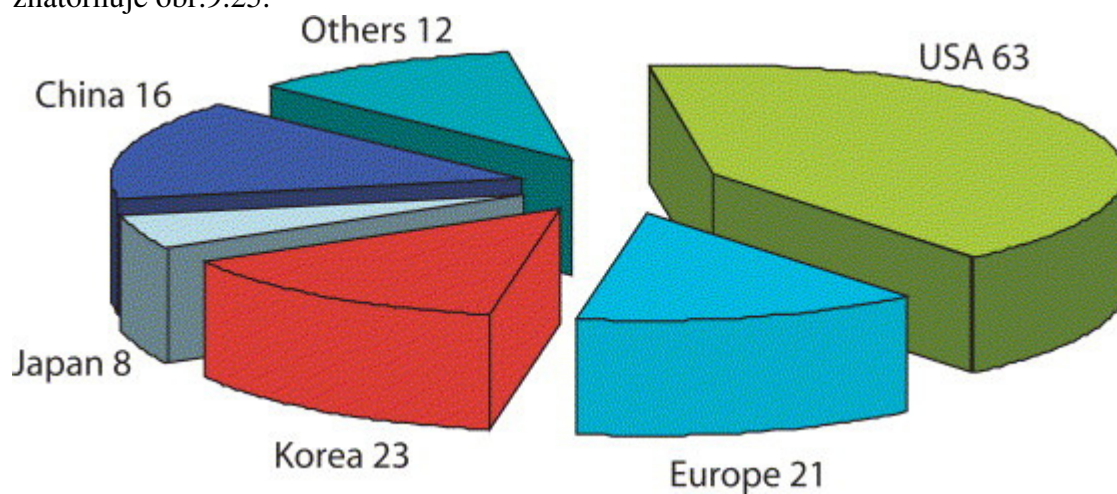


Pro rozsáhlá použití uhlíkových nanotrubiček je třeba rozvinout technologie pro tunové produkce tohoto materiálu. Výroba nanotrubiček se od jejich objevu v letech 1991 až 1993 doznala do současnosti již desetitunových množství. V dalším je uvedena produkce uhlíkových tubulenů v USA, Asii a v Evropě ve dvou kategoriích vícečetných tubulenů a jednotných tubulenů. Výsledky jsou shrnuté v tab.9.1.

Tab9.1 Produkce uhlíkových nanotubulenů ve světě

	USA	Asie	Evropa
Vícečetné tubuleny v tunách za rok	74	170	27
Jednotné tubuleny	1,5	5,3	0,1

V Asii převážně v Číně je produkce tohoto strategického materiálu 2,3 krát větší než v USA a 6,3 krát větší než v Evropě. U jednotných tubulenů pak 3,5 krát větší v Asii než v USA a 53krát větší než v Evropě [25], [26], [27]. Přehled výroby nanovláken ve světě znázorňuje obr.9.25.



### 9.17 Souhrnný přehled aplikací nanotrubiček a jejich složitých struktur

V tomto odstavci předložíme přehled aplikací nanotrubiček pro všechny obory, které nelze všechny probrat v podrobnější verzi. Jde o aplikace ve všech možných oborech, z nichž u některých již došlo k jejich realizaci, některé jsou ve vývoji a mnohé jsou v přípravě. Textilie: k výrobě nepromokavých textilií, inteligentních a protioděrových textilií, neprůstřelné vesty  
**1.Stavebnictví** : zvýšení mechanických vlastností betonu, pevnosti v tlaku, mosty s náhradou ocelové výstuže

**2.sportovní nářadí:** tenisové rakety, golfové hole, tyče pro skok o tyči, části bicyklů.

**3. biologie :** umělé svaly a tkáně

**4.technika :** lana výtahů, výstuže konstrukcí, pružiny a péra, protipožární konstrukční prvky.

**5.elektrotechnika:** vodivé filmy, vodivé kapaliny, kartáče do elektromotorů, žhavicí vlákna do žárovek, emisní elektrody, solární panely, silné magnety, supravodivost, vysokokapacitní kondenzátory, diody, transistory, displeje, elektromagnetické anteny a další elektrotechnická zařízení, optické zapalování, elektroakustické prvky (mikrofony).

**6.chemie:** polymerové kompozity, odsolování vody, filtrace, vodíkové nádrže,

**7. mechanika:** oscilátory, membrány, plochy beze tření

**8.elektronické a optoelektronické součástky:** všechny typy mikroelektronických a optoelektronických součástek převedených na nanosoučástky.

**9.počítačová technika:** všechny mikroelektronické prvky počítačů v provedení nanoelektronických součástek

**10. senzory a aktivátory:** nanoelektronickými prvky je možné uskutečnit všechny dosud známé senzory a aktuátory, které jsou vhodnými součástkami i pro biologii a medicínu [28].

není oblasti, kde by nebylo možné využívat univerzálních vlastností uhlíkových nanotrubiček.

### 9.18 využití speciální technologie elektrovlákňovaných nanovláken na podkladech

Speciální technologie nanášení nanovláken beztryskovým elektrovlákňováním na textilní zvláště pak rounové textilie je popsána v [29]. výroba takových textilií se uskutečňuje na zařízeních nanospider uvedených ve dvou provedeních na obr.9.25 a 9.26. v článku [30] je uvedený podrobnější popis výrobního zařízení nanospider s jeho četnými aplikacemi. výrobky jsou vhodné k využití k filtraci nanočástic působením nanosených nanovláken na podklad, v medicíně pak na hygienické roušky k filtraci bakterií a virů.



1.1

1.2 obr.9.25 Nanospider pro menší produkci filtračních textilií

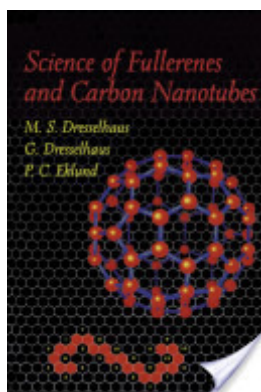
1.3

---

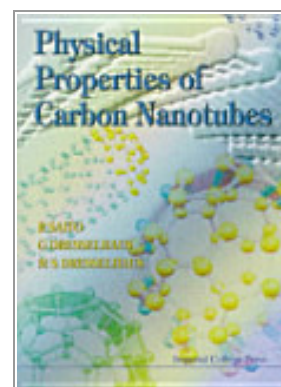
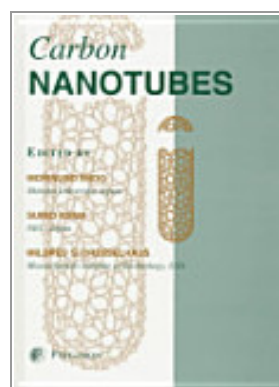
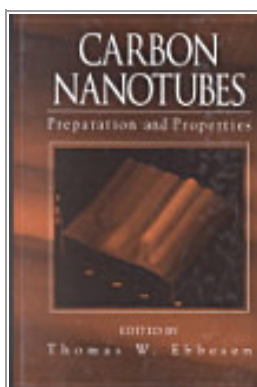


obr.9.26 nanospider pro větší produkci filtračních textili

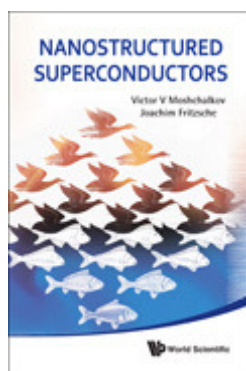
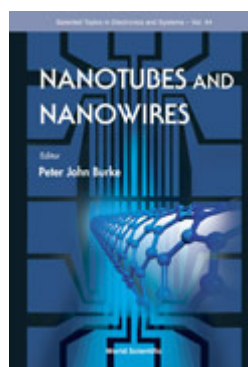
### 9.19 doplňující výběr knih o uhlíkových nanotubulech



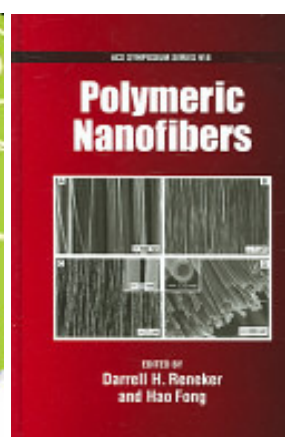
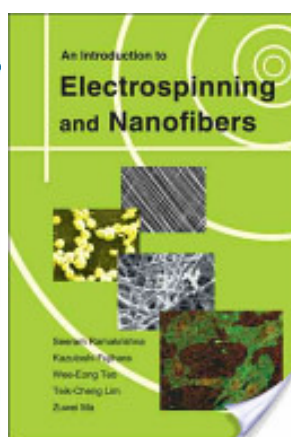
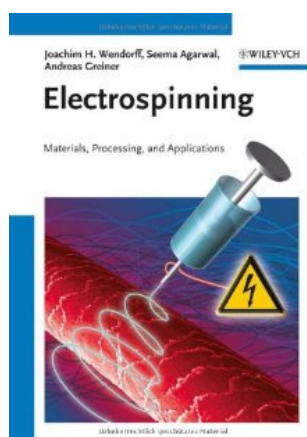
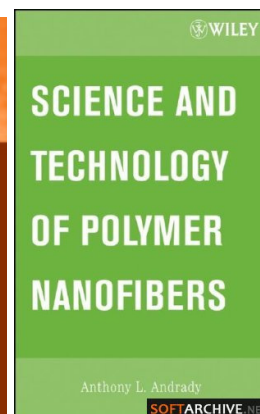
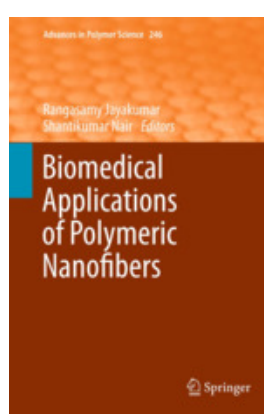
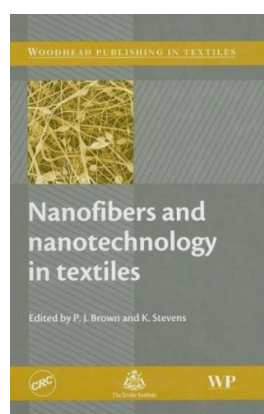
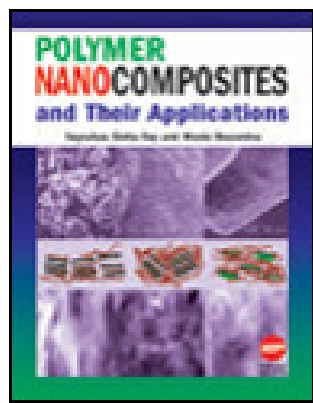
1.4



1.5



moshchalkov, v.v., fritzsche,j.: nanostructured superconductors. world scientific 2011



## 9.19 Literatura

- [1] History of nanofibers , google
- [2] Sodomka,L.: Mechanoluminescence, Academia Praha 1987
- [3] Sodomka,L.: Akustická emise v textiliích Defektoskopie 2005. Proc of KOnf. str.237
- [4] Sodomka,L., Fiala, J.: Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi. 2, kap.23,24 Adhesiv , Liberec 2003.
- [5] Fink, J.: Physik der Oberflächen. Přednášky Technische Hochschule Karlsruhe, (Universität)1990/1991
- [6] Zankwill, A.: Physics at surfaces. Cambridge university press, Cambridge USA 1996
- [7] Xiao-Hong Chin, Shan –Juan Wang : Filtration properties of electrospinning nanofibers. Jour. Appl.Polymer Sci. 102, 2006, 1285
- [8] Růžičková,J.: Elektrostatické zvlákňování nanovláken. TUL, Liberec 2004, str.15-17.
- [9] Ramakrishna, S., et al.: An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing, Singapure 2005, str.44-47
- [10] Hartus, P.D.F.: Carbon Nanotube Science. Cambridge USA 2005
- [11] Salvetat, J.P., et al.: Mechanical properties of carbon nanotubes. Appl.Phys. A 69,1999, 255
- [12] Ajayan, P.J., et al.:P.M., Zhou, E., Z.: Application of nanotube. Appl.Phys.80,2001, 321
- [13] Sodomka,L., et al.: Základy fyziky pro aplikace. Adhesiv Liberec 2007, str.123.
- [14] Sodomka,L., Fiala,J.: Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi1. Adhesiv, Liberec 2003, kap.2, str.95, díl 2. kap.18, str. 72.
- [15] Wang,N., et al.: Materiál science: Single- walled 4A karbon nanotube arrays. Nature 408,2000, 50
- [16] Jorio,A., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus. G, editors.: Carbon nanotubes, Springer Heidelberg 2007
- [17] The Physics of Carbon Nanotube Devices

- [18] Sodomka, L.: Základy fyziky pro aplikace a nanotechnologii 1,2,3. Adhesiv Liberec 2012 na CD
- [19] Saito, R., et al.: Physical properties of carbon nanotubes.
- [20] Dresselhaus, M.S. et al.: Science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic press 1996
- [21] Léonard, F.: The Physics of Carbon Nanotubes. William. Andrew. Norwich, NY USA
- [22] Dresselhaus, M.S., et al.: Physics of carbon nanotubes. Carbon 33, No7, 1995, 883
- [23] Strup, S.I.: Futures for medicine from nanotechnology. google/ nanofibers in medicine.
- [24] Tao, X.: Smart fibres, fabrics and clothing. CRC Cambridge 2000
- [25] google/production of nanotubes
- [26] Feeró, L. Schönerberger, Ch.: Carbon nanotubes, materials for the future. Europhysics News 32, 2001, No.3
- [27] Tyrell, J.: Carbon nanotubes production: a big picture. Nanotechblog.org
- [28] Selvarajan, A.: Fiber optic sensors and their applications.: google/NTU
- [29] Jirsák, O., et al.: A method of nanofiber production from a polymer solution using electrostatic spinning.. The patent cooperation treaty WO 2005/024101 2005
- [30] Petrik, S., et al.: Wlectrospun nanofiber. Edana International conference Stockholm 5/6 May 2009

## 10. Zhodnocení technologie , vlastností a použití nanovláken

Objev nanovláken lze přisoudit s malou pravděpodobností již Starým Egyptanům při tažení zlatých a stříbrných nití či textilií pro vládců či krále-faraóna. Takovými otázkami se však Egypťané nezabývali. První uhlíková vlákna připravil T.A.Edison ke konci 18.století. jako vlákna pro žárovky. Z hlediska soudobého pojetí nanovláken došlo k rozvoji polymerových vláken elektrovlákňováním v letech 1934 až 1944 na základě patentů A.Formhalse. Další krok k rozvoji nanovláken učinil v roce 1966 H.L:Simons svými patenty na zařízení k přípravě nanovláken, následovaný v roce 1971 P.K.Baumgartnerem, který vytvořil zařízení na elektrovlákňování akrylových nanovláken o průměru 500nm. Na světovém trhu se objevila nanovlákná v roce 1980 a v roce 1981 byla dodávána ve velkém množství pro filtrační účely a nanovlákná se začala užívat i pro konfekční účely [1].

Rovněž i uhlíkové nanotubule mají svou historii sahající až k roku 1889. Rozvinuté současné technologie, výzkum výroby uhlíkových nanotrubiček (UNT, CNT) vznikly až ke konci dvacátého století. První s výrobou UNT začali Japonci v roce 1991 ve firmě Nicooso pod komerčním jménem Grasker. V tomtéž roce je objevena i první významná publikace o UNT autora Sumioa Iijimaa [2]. Tím byla zahájena vědecká činnost v oblasti UNT. Technologie nanovláken je vhodné rozdělit na dvě skupiny, a to na nanovlákná polymerová, kde jde o technologie elektrovlákňování polymerů, zvlákňování rozfukováním a odstředivé zvlákňování a uhlíková nanotubulenová vlákna představující dvojrozměrové periodické (krystalové) struktury. Byly vyvinuté tři základní technologie přípravy a výroby nanovláken UNT, a to laserová, plazmová elektrodová a chemická nanášením v parách uhlovodíků. Nezdá se, že by se objevila v budoucnosti zásadně nová technologie, je však možné současné technologie zdokonalovat. K tomu je třeba vyřešit strukturální problémy UNT nanovláken v souvislosti s jejich současnými a potenciálními vlastnostmi např. nanovlákná UNT v souvislosti s jejich vodivostí, polovodivostí a supravodivostí. V současnosti jsou již UNT vlákna známá jejich vynikajícími mechanickými vlastnostmi jako jsou moduly pružnosti a pevnost, převyšující těmito vlastnostmi i oceli a jejich nízkou měrnou hmotností vhodnou pro aplikaci v letectví kosmonautice, automobilovém průmyslu a ve sportovním nářadí (tenisové rakety, tyče apod.) Jsou již částečně prozkoumané jejich elektrické, elektronické a optoelektronické vlastnosti vedoucí k zavedení nanoelektroniky, která nahradí

mikroelektroniku. Součástky nanoelektroniky budou rozměrově menší a energeticky méně náročné. I když již existují prototypy nanoelektronických zařízení, je třeba je dostat do masové produkce. Dnes již jsou v provozu UNT displeje, obrazovky televizorů, foliové obrazovky mobilních telefonů a tabletů. a vývoj bude rychle pokračovat. Nanovlákná UNT se již používají ke konstrukci kompozitů v materiálových technologiích užívaných ve strojírenství a stavebnictví. Miniaturními rozměry se dostáváme tak již do blízkosti technologie a funkce biologických materiálů živých organismů, jak si to na začátku představoval R.P.Feynman. To však je jen začátek. Přes nanovlákná dochází opět k urychlování vědeckotechnické revoluce.

## Literatura 10

[1] Google Nafigate 20.10.2012

[2] Sumio Iijima.: Helical microtubules in grafitic carbon. Nature 354,1991, 56

## 11. Perspektivy dalšího rozvoje nanovláken

Lze tvrdit , že v současné době největší nárůst nových materiálů v materiálových vědách doznaly právě nanočástice, nanovláknové zvláště pak nanotubulenové vláknové materiály a nanomembrány. Velký pokrok v produkci polymerových nanovláken byl dosažený v poměrně mladém objevu odstředivého zvláknování polymerových nanovláken v roce 2008 a od objevu nanotubulenových vláken v roce 2009 do dneška. Jak bude probíhat vývoj nanovláken v letech 2010 až 2014 popsany jedním z parametrů jakou je produkce nanovláken v jednotkách US dolarů za rok je uvedený v tab.11.1 [1]. Lépe by bylo vyjadřovat produkci v jednotkách počtu tun produkce za rok, neboť dolar je jednotkou komerční a není stálou veličinou fyzikální.

Tab.11.1 Předpověď (predikce) rozvoje produktivity v letech 2010 až 2014 [1]

	jednotka	rok 2010	2011	2012	2013	2014
	US 10 <sup>6</sup> dolarů/rok	102	136	183	246	330
světová produkce						
světový růstový poměr	%	26	34	34	34	34
podíl nanovláken						
v nanotechnologii	%	4,5	4,9	5,3	5,8	6,3

Z tab. 11.1 je patrný komerční růst výroby nanovláken podmíněný růstem jejich aplikací. Ten je však dále určovaný výzkumem strukturálních a vlastnostních aplikací nanovláken, což znamená rozvojem využívání všech známých diagnostických metod k hodnocení struktury, měřením vlastností a rozšiřováním jejich využití. Rozvoj produkce proto bude v dalším záviset na využití struktury a vlastností nanovláken. Zatím největší uplatnění našla nanovlákná mechanických vlastností na konstrukci kompozitů pro aplikace konstrukčních materiálů (konstrukční materiály, beton ) nahrazujících ocel, aplikace v medicíně jako jsou hygienické roušky a ve sportovním náradí (kola, rakety , golfové hole a další). K mnohem většímu nárůstu dojde při využívání nanovláken v elektronickém, optoelektronickém průmyslu a v elektrotechnice při výrobě miniaturních čidel , automatů a robotů, což je teprve v začátcích Zde však vývoj je mnohem náročnější na teoretické znalosti. Bez velkých prognostických znalostí lze předvídat velký rozvoj využívání nanovláken všeho druhu pro jejich univerzální vlastnosti s perspektivou minimálně 50 let, podobně jako tomu bylo s polovodiči. Využití nanovláken je však mnohem širší, neboť mohou být konstrukčními prvky náhradních orgánů živých bytostí a ke konstrukci humanoidů. Je třeba více pozornosti

věnovat teoretickému studiu nanovláken zvláště pak uhlíkových nanotubulenů, které poskytují nové součástky na úrovni kvantové fyziky. Poněvadž jde o materiály univerzální, očekává se vauřítí na vláknové lasery, jako luminiscenční a supravodivé materiály, zvláště pak vysokoteplotní supravodivosti keramiky. Vznikají nové kvantové objekty jako jsou nanotečky, nanodrátky, které přinesou nová hlediska a aplikace v informační technologii. Ty pak proniknou i do manipulací v živých organismech na úrovni buněk a membrán a pomohou rozřešit i biologické procesy a přinést nové pokroky medicíně, kosmonautice, robotice a pomohou tak zvýšit technickou úroveň života. Rozvoj nanotubulenových vláken ukazuje, že je nutné věnovat i více pozornosti kvantovým projevům materiálů. To pak vede i ke změnám školské politiky a např. věnovat i větší pozornost fyzice na základních a středních školách vzdělávání ve kvantové výuce fyziky, chemie a biologie. Bude nutné zvláště v chemii a biologii posilovat myšlení v této oblasti vědění. Jak toho dosáhnout je třeba rovněž podrobit výzkumu. Jistě k tomu mohou pomoci i seznamování se s objevy laureátů Nobelových cen, kteří nám otvírají poznání v tomto směru cestu [2], [3], jak ukazuje i letošní Nobelova cena za fyziku [4]. Mezi perspektivní obory nanovláken patří např. výzkum v oblasti supravodivých nanovláken za zvýšené teploty nad teplotou kapalného dusíku, výzkum elektrod mezi uhlíkovými trubičkami a další v oblasti elektroniky a optoelektroniky. Významnými výzkumy budou v technologii tvorby monofilních nanovláken a možnosti jejich textilního zpracování zvláště pak v nanotkaninách. Na podporu této skutečnosti uveďme jednoduchý příklad významu nanotkanin. Užijeme-li do osnova nanotkaniny vlákna o průměru 1000nm, vejde se jich do osnova délky 1mm tisíc. Podobně je tomu i s útkovými vlákny, takže v 1mm<sup>2</sup> nanotkaniny vznikne 10<sup>6</sup> vazných bodů, které je možné převést vhodnou technologií na 10<sup>6</sup> svítících pixelů. Tento odhad snad posílí názory, jaké jsou možnosti nanotubulenových nanovláken, kde nanovlákná mohou být ještě o tři řády nižší a na ploše 1mm<sup>2</sup> může být až 10<sup>12</sup> informačních bodů. Z takových „nanotkanin“ je možné vytvářet velmi miniaturní počítačové soustavy, které se již blíží rozměrům biologickým. Najdou se však i dosud nečekané aplikace nanovláken, které se objeví po jejich teoretickém zpracování. Velkým úkolem budoucnosti bude řešit také projekty jak struktury, tak vlastností a technologie nanomembrán, které budou mít velké aplikace v biologii a medicíně. Mají tedy nanovlákná v budoucnosti otevřené problémy jak pro základní výzkum tak i jejich rozsáhlé aplikace. Vyplatí se tedy angažovanost v tomto novém materiálovém odvětví. Je třeba podotknout skutečnost, že rozvoj nanovláken, posílil fyzikální teorie kondenzovaných látek a aplikace kvantové fyziky, které je třeba posilovat i ve výuce fyziky na středních školách.

## **Literatura 11**

- [1] Google/Navigate october 21, 2012
- [2] Sodomka,L., Sodomková, Mag.: Nobelovy ceny za fyziku. SetOut Praha 1997
- [3] Sodomka,L., et al.: Kronika Nobelových cen. Knižní Klub Praha 2004-
- [4] Sodomka,L.: Nobelova cena za fyziku 2012. Připraveno do tisku.
- [5] Wesolowski, R.A., et al.: Carbon nanotube membranes. In Advances in absorption technology, Nova science Publisher 2010, chap.7,str.212.

## **12. Filosofie, strategie a taktika při výzkumu technologií a zpracování nanovláken**

### **Abstrakt**

Ve 20.století se věda stala skutečnou silou rozvoje společnosti. Toto pojetí zahájil již ve 13.století Roger Bacon, na kterého navázal Francis Bacon a v knize Novum Organon vyslovil památnou větu: Scientia et potentia humana in idem coincidunt [1], což je známé ve zkrácené podobě:Scientia potestas est, Věda je moc. A teprve 20.století tuto myšlenku potvrdilo. Věda

dala do rukou člověka prostřednictvím jaderných zbraní takovou moc, že může dojít i k sebezničení lidstva. Vznikly nové objevy prezentované Nobelovými cenami [2,3]. Máme k dispozici rozhlas, televizi, telefony, mobilní telefony, zdravotnická zařízení, dopravní prostředky, letadla, rakety, ale i sofistikované a ničivé zbraně. Máme k dispozici štěpnou jadernou energii a chystá se využití slučování jader vodíku k získávání zdrojů pro člověka a lidstvo neomezenou energii. Věda se poučila i od přírody a nebýt katolické církve, dostala by se už i dnes k umělé přípravě rostlinných a živočišných buněk a zbavila lidstvo pověr a mýtů o existenci duše a s tím související duševní činnosti člověka. Věda začala poznávat život člověka jako „stroj“. S myšlenkou chápat člověka jako mechanický stroj přišel R.Descartes. Postupným poznáváním součástí lidského těla se došlo až k buňkám jako základním stavebním jednotkám lidského těla. To vedlo R Feynmana k názoru orientovat výzkum na „molekulové stroje“, ze kterých jsou vytvořené rostlinné a živočišné organismy. Ukázalo se, že výstavba organismů je z polymerových molekul s rozměry nanometrů a to byl podnět k pokusům výroby polymerových nanovláken, což se rozšířilo i na nanovlákná z uhlíkových nanotrubiček, nanotubulenů. Nanovlákná jsou mimo jiné výstuží všech rostlin a živočichů a mohou se také stát novou dokonalou surovinou pro textilní průmysl.

## Úvod

### *Trochu filosofie a prognostiky v rozvoji nanovláken*

Předpona nano se začala vyskytovat ve fyzice po uzákonění fyzikálních jednotek po roce 1948 a vyjadřovala zlomek základních jednotek zlomkem  $10^{-9}$ , což v délkových jednotkách znamená 1nm nanometr =  $10^{-9}$ m. Tato jednotka se později přenesla i do nanotechnologie. Tento pojem se začal užívat na návrh japonského fyzika Norioa Tagigucia v roce 1979 inspirovaný diskusí s R.Feynmanem. Dosud není jednoznačná ještě definice nanostruktur. Ty se vyskytují jako D(0) tj. nanočástice, D(1) nanovlákná a D(2) jako nanomembrány. Podívejme se historie nanostruktur. Již ve Starém Egyptě narazíme na využívání nanočástic využívaných na barvení skla a na leštění žuly a možná i nanovláken vzniklých tažením zlata. Tyto technologie jsou na svou dobu tak překvapující, že je ufologové přizývají im portu mimozemských civilizací. Podobně lze přepokládat vytvoření nanočástic Demokritovi, na jejichž základě vytvořil atomovou teorii. Poněkud složitější situace nastává pro nanostrukтуры D(1), nanovlákná. Pro ně je vzorem příroda, kde nanovlákná jsou důležitým konstrukčním prvkem rostlin i živočichů. v 2. polovině 20. století začala éra nanovláken a éra nanotechnologie. Vznikla celá škála technologií nanovláken od elektrosvláhování, přes rozfukování technologií k technologii odstředivé v roce 2008. Byly vyvinuté technologie mnohačláčkové i technologie monofilní. K dispozici je již dostatek nanovláken, že je možné uvažovat o rozsáhlých aplikacích. Již dnes zasahují nanovlákná jako nové struktury materiálů do všech oblastí lidské činnosti. Ukazuje se, že nanovlákná vytvoří nové pojetí elektroniky a zajistí přechod od mikroelektroniky v nanoelektroniku a dostane se do měřítek kvantové fyziky. V předpovědi lze uvažovat alespoň 50leté perspektivy nanotechnologie v 21. století. Proto je třeba již uvažovat o teorii nanovláken a jejich aplikacích. Při volbě problematiky výzkumu je proto třeba vycházet z aplikací a to buď známých nebo i teoreticky odvozených. Nanovlákná, která jsou stavebním prvkem rostlin i živočichů se staly předmětem zájmů výzkumu a výroby ve 40tých letech 20. století na základě patentů A Formhalse [4]. Ukázalo se, že nanovlákná jsou dalším novým typem dvojfázového materiálu v jednom objektu, a to dvojrozměrové 2D struktury povrchu a trojrozměrové struktury 3D vnitřku nanovláken. Sdružují se tedy obě fáze v nanovláčcích a nanovláččková tedy mají jak 2D, tak i 3D vlastnosti. Nanovláččková se stala velmi brzy předmětem zájmu jak výzkumu tak i technologie výroby. Nanovláččková, která mají podmikronové průměry v rozsahu 100 až 500nm vynikají především 30procentním zastoupením povrchu na celém objemu nanovláččková. Malý průměr vláččková



vytváří vlákna velmi ohebná proti vláknům klasickým. Vezmeme za míru ohebnosti (flexibility) vláken veličinu  $\Phi$  určenou výrazem

$$\Phi = 64/\pi E d^4 \quad (\text{Pa}^{-1}\text{m}^{-4}) \quad (12.1)$$

V něm  $E$  je modul pružnosti v tahu a  $d$  průměr vlákna. Uvedme jako příklad polypropylenové vlákno o průměru 0,1mm a nanovlákna průměru 100nm a určíme jejich ohebnost  $\Phi$  a délkovou hmotnost  $M_L$ . Délková hmotnost polypropylenových vláken průměru 0,1mm  $M_L(0,1\text{mm})=2,83\text{tex}$  a délková hmotnost nanovláken průměru 100nm  $M_L(100\text{nm})=2,83\mu\text{tex}$ . Modul v tahu polypropylenu je 1450MPa, takže  $\Phi(0,1\text{mm})=1,4 \cdot 10^8 (\text{Pa}^{-1}\text{m}^{-4})$  a  $\Phi(100\text{nm})=1,4 \cdot 10^{19} (\text{Pa}^{-1}\text{m}^{-4})$ . Ohebnost je pro nanovlákno  $10^{11}$ krát větší než je ohebnost normálního vlákna. Již tyto skutečnosti svědčí o mnohonásobně vyšší kvalitě ve velkých řádech délkové hmotnosti a ohebnosti nanovláken. Nízká délková hmotnost a ohebnost vedou také k mnohonásobně větší tepelné izolaci a splývavosti z nich vyrobených textilií. Jsou však i další vlastnosti nanovláken ovlivňující aplikace nanovláken jako jsou jejich elektrické vlastnosti zvláště pak triboelektrické a optoelektronické, které předurčují nanovlákna k jejich rozsáhlým použitím a tím lze předvídat nanovláknům velkou budoucnost stejnou, jaká byla předvídaná v 60tých letech po objevu transistoru polovodičům. Proto se většina technologických laboratoří a výroben orientují na nanovlákna a zkoumání jejich struktury a vlastností.

### ***Jakou filosofii vláknových nanotechnologií***

Technologie tenkých podmikronových vláken se začala rozvíjet od třicátých let 20.století a poskytla nepřehlednou řadu problémů k základnímu výzkumu i aplikacím. Je proto velmi obtížné uprostřed velkého množství výběru možností výzkumu vybrat pro výzkum optimální problém. Jeden postup vzniká při objevu a jeho rozvíjením až po aplikaci. U známého objevu je výhodnější formulovat řešení z vybrané aplikace.

Technologie tenkých podmikronových vláken se začala rozvíjet od třicátých let 20.století a poskytla nepřehlednou řadu problémů k základnímu výzkumu i aplikacím. Je proto velmi obtížné uprostřed velkého množství výběru možností výzkumu vybrat pro výzkum optimální problém. Jeden postup vzniká při objevu a jeho rozvíjením až po aplikaci. U známého objevu je výhodnější formulovat řešení z vybrané aplikace.

Nanočástice, nanovlákna případně jejich soustavy jako jsou rouniny, tkaniny, pleteniny se staly jako nanomateriály předmětem zájmu jak základního, tak aplikovaného výzkumu i pro využití. Poněvadž nanovlákna nacházejí využití ve všech oborech, je třeba vytvořit filosofii postupu tvorby nanovláken a jejich uplatnění v praxi. Filosofie musí vycházet z možných a rozsáhlých aplikací a podle toho volit materiál a technologie výroby a jejich produkci. Zatím nejproduktivnější technologie tvorby nanovláken jsou základní technologie: elektrovlákňování, zvlákňování rozfukováním, odstředivé zvlákňování a jejich kombinace, které lze považovat za vysoce produktivní. Zvláště produktivní je odstředivé zvlákňování, které umožňuje vytvářet velké množství nanovláken jako jsou rouno, předena, které lze pak dále zpracovávat běžně známými textilními technologiemi..