



VYUŽITÍ NEDESTRUKTIVNÍCH METOD K HODNOCENÍ TECHNOLOGIÍ, STRUKTURY A VLASTNOSTÍ NANOVLÁKEN

THE USE OF NON-DESTRUCTIVE METHODS FOR THE EVALUATION OF TECHNOLOGY, STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOFIBRES

Lubomír SODOMKA
Adhesiv, TUL Liberec,
lubomir.sodomka@volny.cz

Motto: R.Feynman (parafráze) : Je velký prostor pro studium fyziky v rozměrech od 1 nm do 100 nm..Originál: R.P.Feynman „ There ´s plenty room at the bottom“.

Abstrakt

V příspěvku je uvedený přehled technologií zvláknování nanovláken, náznaky teorie a použití akustické emise k testování monofilů. Jsou uvedené některé stávající technologie přípravy polymerových nanovláken a zvláště pak nedestruktivní diagnostika technologie, struktury a vlastností nanovláken z nanotrubiček a jejich diagnostické nedestruktivní testování. Při přípravě protahováním a dloužením je možné využít akustické emise k hodnocení kvality těchto vláken.

Abstract

In the paper the review of nanofiber technology are being presented, elemental theories are being suggested and properties testing method of drawn and enlarged monofils using acoustic emission are being proposed. The paper is being also contained the review of all nanofiber technologies used for their production. The principles of preparing the polymer nanofiber technologies: gravitational, melt blowing, electrostatic, drawing, enlarging and centrifugal are being reviewed. The nondestructive methods for diagnostic of nanofibers are being presented.

1. Úvod

Od roku 1970 se objevily pro výrobu nové technologie materiálů v nanorozměrech. Ukázaly se jejich využitelné a univerzální vlastnosti ve všech oborech techniky také v biologii a medicíně. Zvláštní a zásadní význam mají pak nanovlákná. Nanovlákná jsou významným konstrukčním prvkem přírodních podpůrných pletiv v listech stoncích, ve svalech a kostech [1] kap.26. Jde o nový druh materiálu sestávající ze dvou fází pevné fáze v jádru nanovlákná a povrchovou fází, spojených v jeden celek. Nanovlákná se vyskytují ve dvou druzích jako vlákna polymerová a vlákna nanotrubičková. V prvním případě jde o dvojfázovou strukturu sestávající z povrchu vláken a objemu. Jde tedy o spojení dvojrozměrové, 2D a trojrozměrové, 3D struktury. Polymerové struktury jsou již podle jejich technologie jen částečně krystalické. Chtějí-li se zaručit reprodukovatelné vlastnosti polymerových nanovláken, je třeba diagnostikovat jejich strukturu. K tomu je nutné využívat všechny dostupné diagnostické nedestruktivní metody, a to metody přímé i nepřímé jako jsou metody elektronové mikroskopie a rentgenové, elektronové a neutronové difrakční metody, metody optické jako jsou laserové difrakční metody, holografie, spektroskopické metody, interferenční metody,

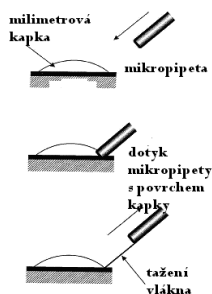
metoda snižování úplného odrazu (ATR metoda), rezonanční metody [1], kap.3 . Průběžnou kvalitou výroby nanovláken je možné zajišťovat laserovými difrakčními a interferenčními metodami a akustickou emisí. Daleko složitější je diagnostika uhlíkových tubulenových vláken. Poněvadž jde o strukturu v nanorozměrech, jevící i vlastnosti kvantové, je třeba využívat i všech diagnostických metod zasahujících do nanorozměrů jako jsou ramanovská, rayleighovská spektroskopie, metoda zeslabování úplného odrazu, laserové difrakční metody a skvrková interferometrie, rentgenové difrakční a interferenční metody [1] kap.3. Jistě se uplatní i rezonanční metody [1] díl1. Ukazuje se, že nanovláčna přinášejí do materiálových věd nové materiály s novými vlastnostmi, které vyžadují k hodnocení jejich technologie a vlastností, téměř všechny známe nedestruktivní metody, navíc pak ještě takové, které vyžadují hodnocení kvantových projevů materiálů, neboť nanovláčnové uhlíkové nanotrubičky a jejich agregáty svými rozměry zapadají do rozměrů kvantové fyziky. Nanovláčna oživí podstatně nedestruktivní diagnostické metody a možná, že budou vyžadovat i metody nové.

2.Technologie nanovláken

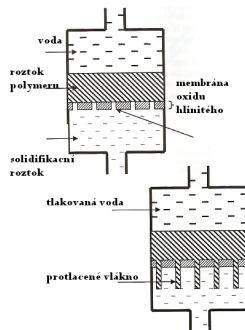
I když stopy nanovláken mohou vést až do Starého Egypta, kdy pro ozdobné účely textilií byla tažená vlákna ze zlata a stříbra a mohou pro vědecké účely dosahovat i rozměrů nanovláken. Uhlíkovým nanovláčným předcházela v 90 letech 19.století, také uhlíková vlákna T.A.Edisona pro žárovky. Za nanovláčna se považují délkové útvary, jejichž příčné rozměry dosahují hodnoty daleko menší než 1000nm. Dnes existuje již přesnější definice. Nanovláčna mají příčné rozměry v mezích 1nm až 100nm. Zatímco se tyto hodnoty u polymerových vláken dosahují obtížně, u uhlíkových trubiček to již tak obtížné není.

2.1 Přehled technologií polymerových vláken

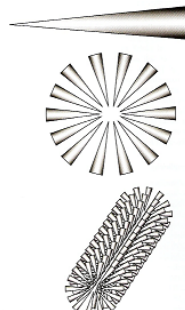
Zařízení na tvorbu nanovláken jsou založená na několika principech , a to: 1. tažení z roztoku či taveniny (obr.1), 2. protlačováním mikrootvory v masce (obr.2), 3. sdružováním molekul (obr.3) [2], 4. rozfukáváním roztoku či taveniny (obr.7.4 a 7.6), 5. metoda elektrostatického zvlákňování a 6. metoda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



Obr.1 Tažení nanovláken



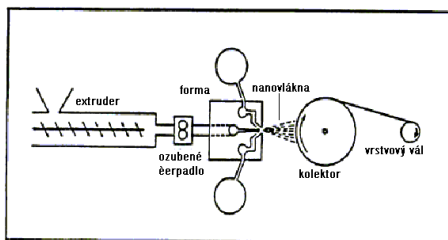
Obr.2 Protlačování nanovláken



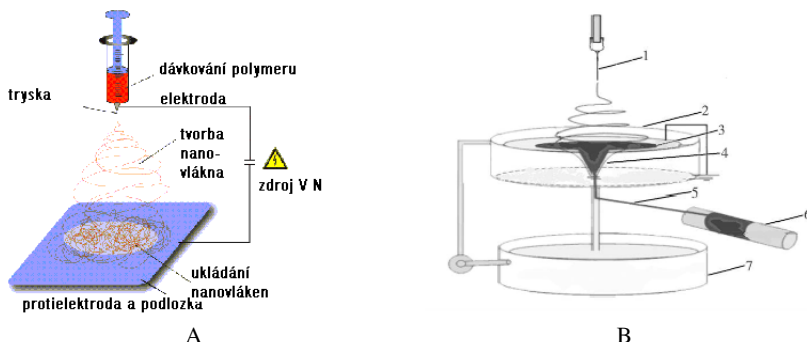
Obr.3 Sdružování

Zatím nejrozšířenější jsou technologie elektrostatického zvlákňování, technologie rozfukování a v poslední době technologie nejproduktivnějšího odstředivého zvlákňování.

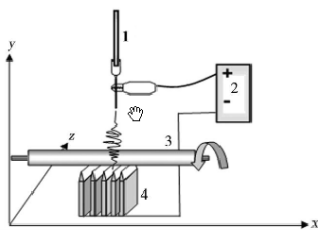
Zvlákňování se provádí jednak z roztoků a jednak z taveniny polymerů. Jako příklady elektrostatického zvlákňování je uvedené ještě jejich několik příkladů elektrostatického zvlákňování. Podstata prvního z nich je na obr.5A: Podle něho se vlákno ukládá na rovinový kolektor jako pavučinka případně jako rouno.



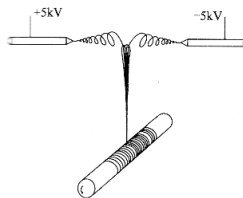
Obr.4 Technologie rozfukováním



Obr.5 A Základní uspořádání k tvorbě nanovláčna B Modifikace uspořádání



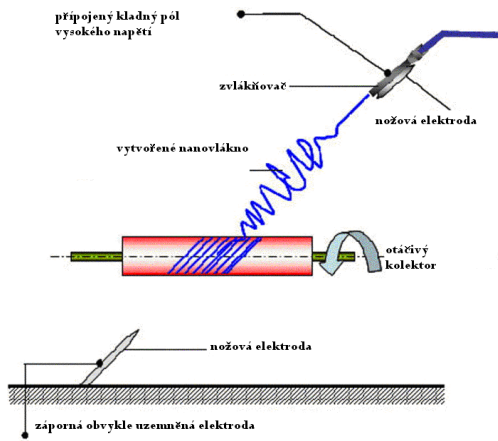
Obr.6 1 tryska, 2 zdroj napětí
3 otočný kolektor, nožové elektrody



Obr.7 Zdvojení tvorby nanovláčna

Modifikace elektrosvláknovací technologie na obr.5 A, B umožňuje vytvářet z vytvořených vláken elektrosvláknováním kabelky případně přízi tj. lineárního útvaru pro další textilní zpracování. Kolektorem je pak otáčející se deska s nálevkovitým otvorem.

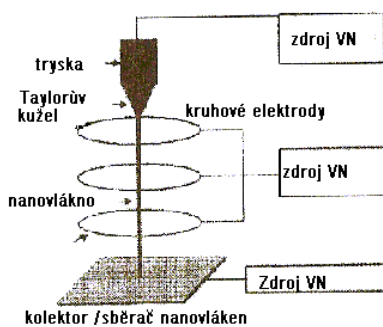
Nejproduktivnější a nejmladší metodou zvlákňování nanovláčen je odstředivé zvlákňování, jehož princip je na obr.11.



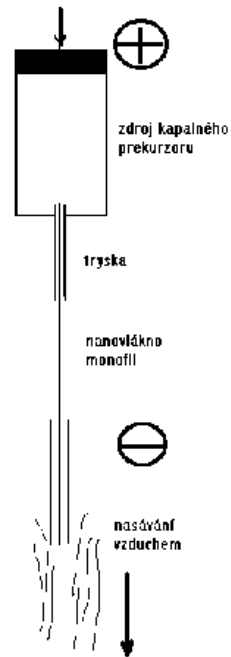
Obr.8 Šikmé navíjení nanovláknna na kolektor



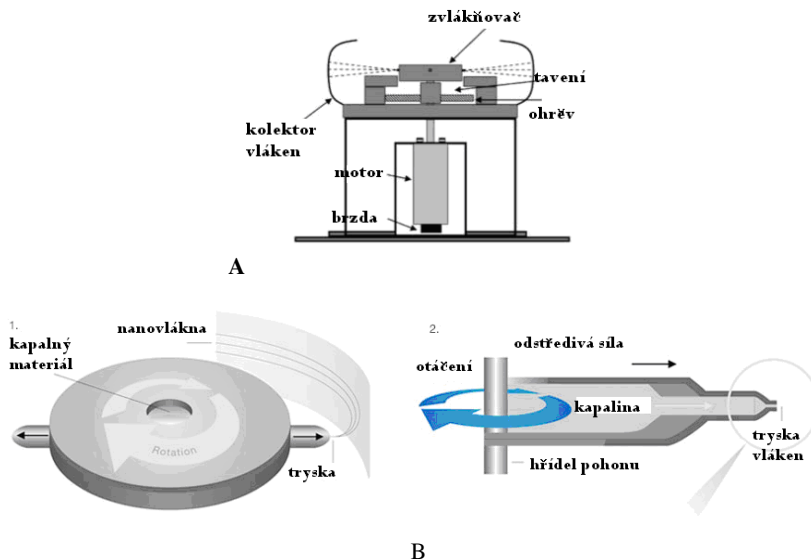
Obr.9 Nožový otáčivý kolektor



Obr.9 Víceelektrová soustava zajišťuje vlákno, v ose.

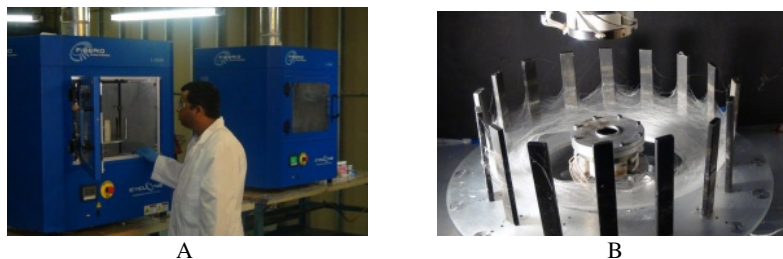


Obr.10 Vlákenný útvar zajišťuje nasávání do trubičky.



Obr.11 A: Celkové funkční schéma odstředivé zvlákňovací nanovláken, B: Detaily rotoru a celkový pohled na nanovláknovou odstředivku

Podstatou OZ(ZO) je zvlákňovací komora se dvěma tryskami. Tekutý materiál nanovláken je vytlačovaný odstředivou silou dvěma tryskami do okolí OZ, po výstupu strháváný, proudícím vzduchem a ukládaný na okolní válcový kolektor v podobě vláken. Rozdělení proudu v nanovláčna 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 uvedené na obr.11A. Jak se ukládají vlákna na kolektoru OZ, tvořících vřeteno, je na obr. 11 B.



Obr.12. 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.13. Z obr.13 jsou patrné dráhy jednotlivých nanovláken a jejich přibližná rovnoběžnost i jejich průměr. Je možné určovat i průměr vláken, který je na první pohled rovnoměrný a „nekonečnost“ vláken při jejich ukládání na kruhový kolektor v podobě kruhových přaden, jak naznačuje i obr.12B. Výrobní zařízení na základě OZ vyvinula a vyrábí firma Fiberio typu cyklone L-1000 s různou výrobní kapacitou [16,17,18,19,20,21]



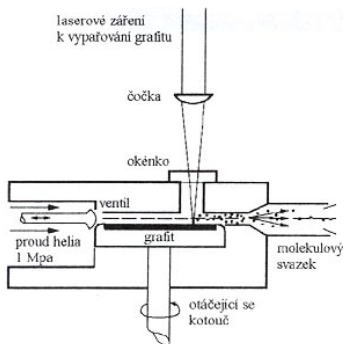
Obr. 13 Tvorba a ukládání svazku vláken při OZ



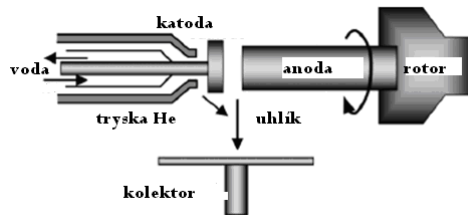
Obr.14. Chomáč připravený odstředivým zvlákněním

Odstředivá technologie vyřešila problém výroby většího množství vláken, které lze zpracovávat již běžnými textilními technologiemi, neboť poskytuje neomezené množství vláken ve vytvořeném rounu (obr.14). Dalším krokem je měřit řízení technologií k dosahování reprodukovatelnosti a jakosti vyráběných vláken a jejich vlastností např. stejnoměrnosti. K tomu je třeba využívat současných nedestruktivních metod zkoušení materiálů a případně vyvinout nové pro nanovlákná a aplikovat nedestruktivní metody testování na nanovlákná.

2.2 Přehled technologií uhlíkových nanotrubiček (nanotubulenů)



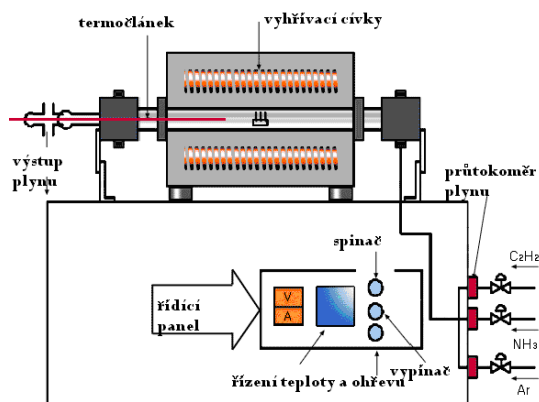
Obr.15 Podstata laserové technologie



Obr.16 . Plazmová technologie přípravy nanotrubiček

Technologie nanotrubiček je mnohem mladší než technologie polymerových nanovláken. Navazuje na technologii fullerénů objevených Curleem, Krotoem a Smalleyem v roce 1985. Za objev získali Nobelovu cenu za chemii v roce 1996. Objevem fullerénů nastala také doba uhlíkových nanotrubiček. Bylo třeba vypracovat technologii pro získávání většího množství tohoto materiálů. K tomu byly vypracované v podstatě tři různé technologie založené na převedení grafitu v páry uhlíku a ty pak chlazením v nanotrubičky. První je založená na technologii fullerénů a nazývá se laserová se schématem na obr.15. Druhá technologie je založená na ohřevu grafitových elektrod vysokoteplotní plazmou (obr.16). Páry grafitu chráněné inertní atmosférou se ochlazením převádějí kondenzací na nanotrubičky.

Třetí metoda je chemická. Její podstata je na obr.17. Do třemenné trubice vyhřáté na 600 až 700⁰ C se vhání uhlovodíkové plyny (C₂H₂, CH₄,...) případně CO za vzniku par uhlíku a jeho srážením vznikají již uhlíkové nanotrubičky.



Obr.17 : Metoda chemického ukládání par k přípravě uhlíkových tubulů.

3. Diagnostické nedestruktivní metody nanovláken

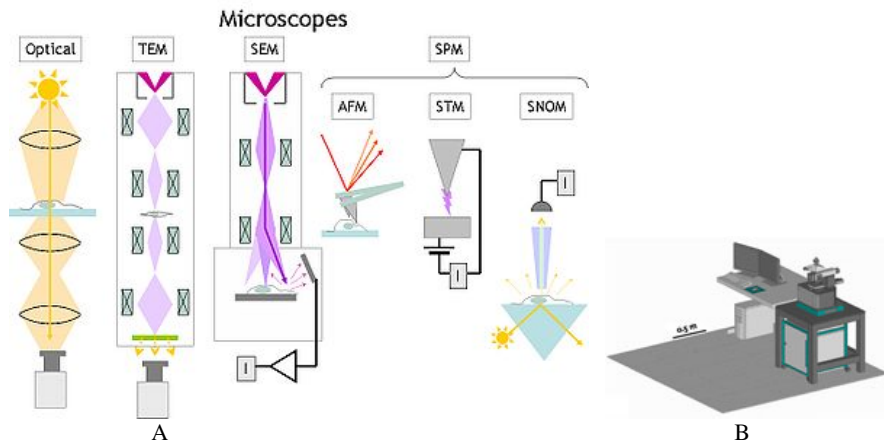
Poněvadž nanovlákná jsou v podstatě dvoufázové struktury dvojrozměrové (2D) a trojrozměrového (3D) vnitřní části nanovláken, bude třeba užívat k hodnocení jejich technologie a vlastností nedestruktivních metod jak povrchových tak i objemových. Ty rozdělíme na hodnocení technologií a vlastností nanovláken a na metody hodnocení polymerových nanovláken a nanovláken na bázi nanotrubiček.

3.1 Diagnostika polymerových nanovláken

Jak ukázala zjednodušená teorie elektrosvlákňování polymerů z roztoků a taveniny [5], [6], [7] závisí elektrotechnologie nejsilněji (kvadraticky) na intenzitě elektrického pole, dále pak na vlastnostech polymerové suroviny permitivitě ϵ , dynamické viskozitě η a povrchovém napětí σ prekurzorové kapaliny. Poněvadž všechny závisejí obecně na teplotě T a na intenzitě elektrostatického pole E , stačí pro udržování stálých technologických podmínek monitorovat tyto dvě veličiny a veličiny ϵ , η , σ , a to klasickými měřicími technikami [2], aby se dosahovalo reprodukovatelné výroby nanovláken. Pro využívání nanovláken je však třeba měřit jejich vlastnosti, a to nedestruktivními měřicími technikami. 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).

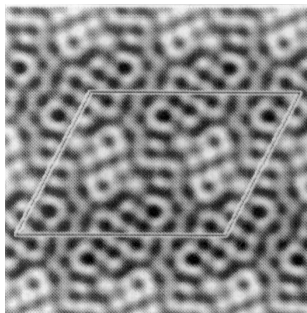
Využívá se zatím převážně zobrazovacích metod ultrarychlouštní kamery (obr.13), metod elektronové mikroskopie (obr.14), zvláště pak atomového silového mikroskopu a řádkovacích tunelových mikroskopů elektronové a neutronové difrakce, ramanovské a luminiscenční spektroskopie .

I když pro strukturální diagnostiku polymerových vláken je třeba užívat rentgenovou difraktografii, zatím nebyla použita. Je třeba získávat krystalový a amorfní podíl vlákna k tomu použít rentgenovou difraktografii. Z vlastností čeká prozkoumat mechanické vlastnosti vláken a zjistit i pohyblivé poruchy. K tomu je vhodné používat klasické diagnostiky mechanických vlastností doprovázených spektroskopii akustické emise (AE) a Fourierovy transformace (FT) průběhů pulsů a tak získat informace o deformaci nanovláken. k diagnostice povrchů je třeba používat interferometrických metod a z optických metodu snižování úplného odrazu , tzv. ATP metodu [1].

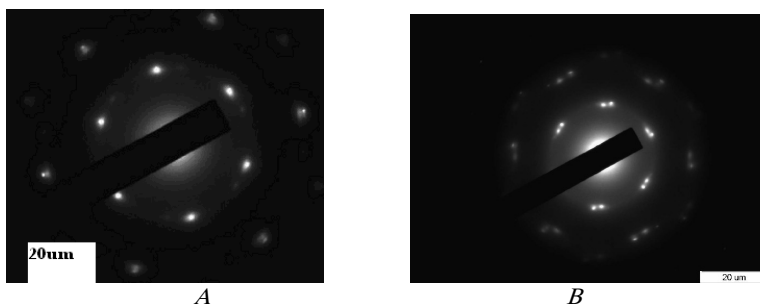


Obr.18 A Zatím nejužívanější zobrazování nanovláken elektronovými mikroskopy s principy Porovnání podstaty mikroskopického zobrazování zleva do prava. Světelný mikroskop (optical), transmisní elektronový mikroskop (TEM), řádkovací elektronový mikroskop (SEM). Atomový silový mikroskop (AFM), řádkovací tunelový mikroskop, řádkovací blzký optickému v kombinaci s ATM. (google). B technické provedení SNOM.

3.2 Diagnostika uhlíkových nanotubulenů



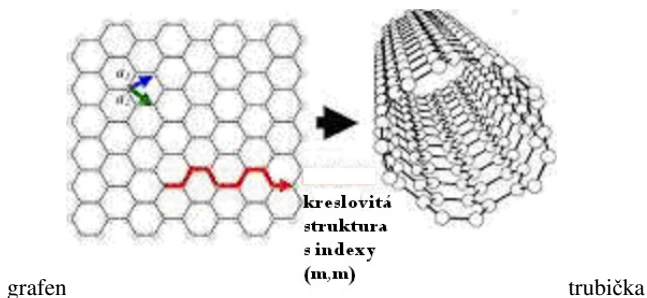
Obr.19. Ze snímku elektronového mikroskopu lze určit typ a mřížky a mřížkové parametry.



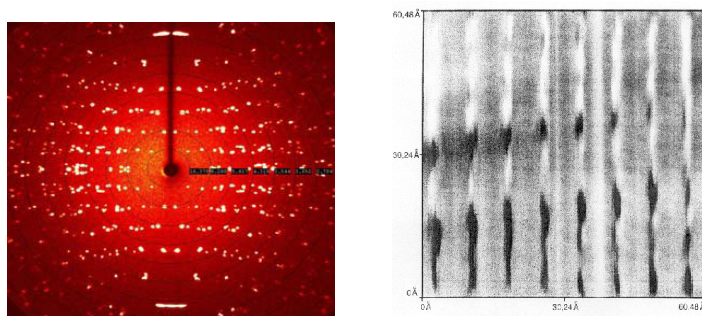
Obr. 20 A Elektronový difraktogram jednověnovétrubičky, B dvojsměnové trubičky

Pro diagnostiku struktury a vlastností uhlíkových nanotubulenů je třeba diagnostické metody proti metodám polymerových nanovláken podstatně rozšířit. Podobně jako u fullerénů je třeba zkoumat nanotrubičky nejprve hmotovým spektrografem k získání jejich počtu uhlíkových atomů v trubičkách. K určování strukturní morfologie a dokonce i 2D strukturní mřížky lze užívat elektronového mikroskopu s vysokou rozlišovací schopností, jak dokazuje snímek na obr.19. Z jeho je možné určit monoklinickou 2D mřížku spolu s jejími parametry.

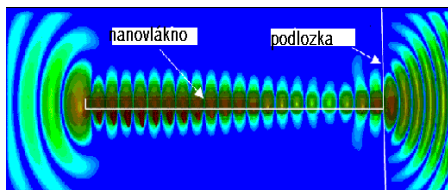
K rozlišení jedno a dvojsměnových tubulenů poslouží i snímky elektronové difraktoografie, jak naznačují obr. 20A a B. Poněvadž nanotrubičky vznikají teoreticky sbalením rovinového grafenu (obr.21), je zřejmé že nanotrubičky jsou téměř dokonalé 2D krystalové struktury [1]. To potvrzuje i snímek rentgenové difraktoografie na obr.21, který potvrzuje využití rentgenové difraktoografie k hodnocení struktury uhlíkových trubiček. Řada většiny vlastností nanotrubiček závisí na indexech (n,m), na průměru trubiček $d_{nm} = (0,246/\pi) \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$. Obě veličiny jsou kvantované celými čísly, n a m, tvarem tubulenů a jejich poruchami. Poruchy v nanotrubičkách podobně jako u pevných látek rozhodují o většině jejich vlastností. U ně však přistupují navíc poruchy ve struktuře nanotrubiček jako jsou jejich vakance, intersticiály deformace trubiček, opásání nanotrubiček a poruchy mezi tubuleny. Např. závislosti na indexech (nm) určují kovovou či polovodičovou vodivost. Poruchy pak určují určité typy polovodičů p či n důležité pro elektronické a optoelektronické vlastnosti. Vedle určování struktury elektronomikroskopickými metodami se užívají k určování elektronických a optoelektronických vlastností nanotrubiček metody optické. Jde především o ramanovskou spektroskopii, fotoluminiscenci a elektroluminiscenci, které umožňují vytvořit v nanovláčkách i lasery, jak dokazuje obr.23.



Obr.21 Vznik tubulenu sbalením grafenu



Obr.22. Rentgenový difrakční snímek nanotrubičky Obr.23 Molekulová struktura AFM



Obr.23 Laser v nanovlákněch



Obr.24 Přenosný ramanovský spektrometr

Ramanovská spektroskopie umožňuje získávat údaje o přesunech a reakcích na molekulové úrovni. Soudové přístroje, jejichž představitel je na obr.24, jsou schopné provádět ramanovskou spektroskopii téměř okamžitě a tak sledovat změny v materiálech v závislosti na čase. Důležitými diagnostickými metodami pro nanotubuleny jsou také metody luminiscenční, které zkoumají nanotrubičky z hlediska jejich elektronové struktury, tj. v oblasti kvantové fyziky. Zatím nejužívanější je fotoluminiscence a elektroluminiscence, které se zasloužili i na konstrukci nanolaseru, jehož podstata je na obr.23. V budoucnosti se stanou i diagnostickými luminiscenčními metodami fraktoluminiscence, a triboluminiscence vedle triboelektriny [8], neboť hlavního použití nanotubulenu se předpokládá v optoelektronice. O tom svědčí již dnes vyvinuté obrazovky a displeje na bázi uhlíkových nanotrubiček.



Obr.25 Plošné, foliové obrazovky

Některé významné diagnostické metody jako jsou ultrazvuková, mikrovlnová diagnostika a diagnostika akustické emise čekají ještě na využití. Mikrovlnová spektroskopie se uplatní k hodnocení supravodivého stavu nanotubulenu a akustická emise ke sledování jejich mechanických vlastností a řízení kvality technologie.

Výroba a využívání nanovláken jako nových materiálů přinese využívání ve větší míře současných nedestruktivních diagnostických metod a vypracování nových speciálních pro diagnostiku nanovláken. Vzhledem k silné závislosti vlastností nanotrubiček na nízkých teplotách při studiu supravodivosti a na silné závislosti elektronických vlastností na silných magnetických polích, je třeba připravit pro tyto účely i diagnostické metody.

Literatura

- [1] Sodomka, L., Fiala, J. Fyzika a chemie kondenzovaných látek, Liberec 2003,2004
- [2] Brož,J., et al Základy fyzikálních měření I,II,III. SPN Praha 1983
- [3] Ramakrishna,S., et al.:Electrospinning and nanofibers. World scientific, Singapore 2005
- [4] Sodomka,L., et al.: Kronika Nobelových cen I,II . Adhesiv, Liberec 2002,2003
- [5] Sodomka,L.: Fundamental ideas for the nanofiber theory.Part I. Strutex Proc. of international conference TUI Liberec 2005, str.199.
- [6] Sodomka,L.: Simple theoretical consideration to nanofiber spinning. Proc. CNN 2009
- [7] Sodomka,L., et al.: TOS00, Prešov 2007
- [8] Sodomka,L.: Mechanoluminiscence a její použití. Academia Praha 1985