

**Nanotextílie,  
nanovlákná,  
nanopena**

# Nanotextílie a nanovlákná

# Obsah:

charakteristika nanovlákién

história

výroba

vlastnosti

použitie

Nanovlákná sú textilné výrobky s priemerom menším než  $1 \mu\text{m} = 1000 \text{ nm}$ , sú to tzv. submikrónové vlákna.

Ako surovina sa dá (zatiaľ) použiť asi 50 syntetických a prírodných polymérov.

Nanovlákná bývajú označované za materiály tretieho tisícročia, ktoré majú priniesť revolúciu v medicíne, elektronike, automobilovom priemysle, ďalej vo filtrácii, v ochrane životného prostredia, nanokompozitoch, ochranných pomôckach a bariérach.





SEM MAG: 4.00 kx  
HV: 30.0 kV

DET: BE Detector  
DATE: 10/01/03



Vega ©Tescan  
TU Liberec

# História

Prvé pokusy s výrobou nanovlákná boli realizované v rokoch 1934 až 1944.

V roku 1966 Simon, ktorý patentoval prístroj na výrobu ultratenkých a ultraľahkých nanovláknenných tkanín s rôznymi vzorkami pri použití elektrického zvlákňovania zistil, že vlákna z nízkoviskózných roztokov majú tendenciu sa skracovať a zjemňovať, zatiaľ čo vlákna z vysokoviskózných roztokov boli pomerne stále spojené.

# História

V roku 1971 Baumgarten zhotovil prístroj na elektrovlákňovanie akrylických vlákien s priemerom 0,05 - 1,1 mikrónov.

Zvlákňovaná kvapka sa uvoľňovala z kapilárovej rúrky z nerezovej ocele a jej stála veľkosť bola udržiavaná úpravou privádzacej rýchlosti infúznej pumpy.

Kapilárová trubka bola spojená s elektródou s vysokým napätím, zatiaľ čo vlákna boli zachytávané na uzemnenej kovovej clone.

# Výroba

Najpoužívanejší spôsob výroby je elektrostatické zvlákňovanie.

Elektrostatické zvlákňovanie je proces využívajúci elektrostatické sily na vytváranie jemných vlákien z polymérneho roztoku alebo polymérnej taveniny.

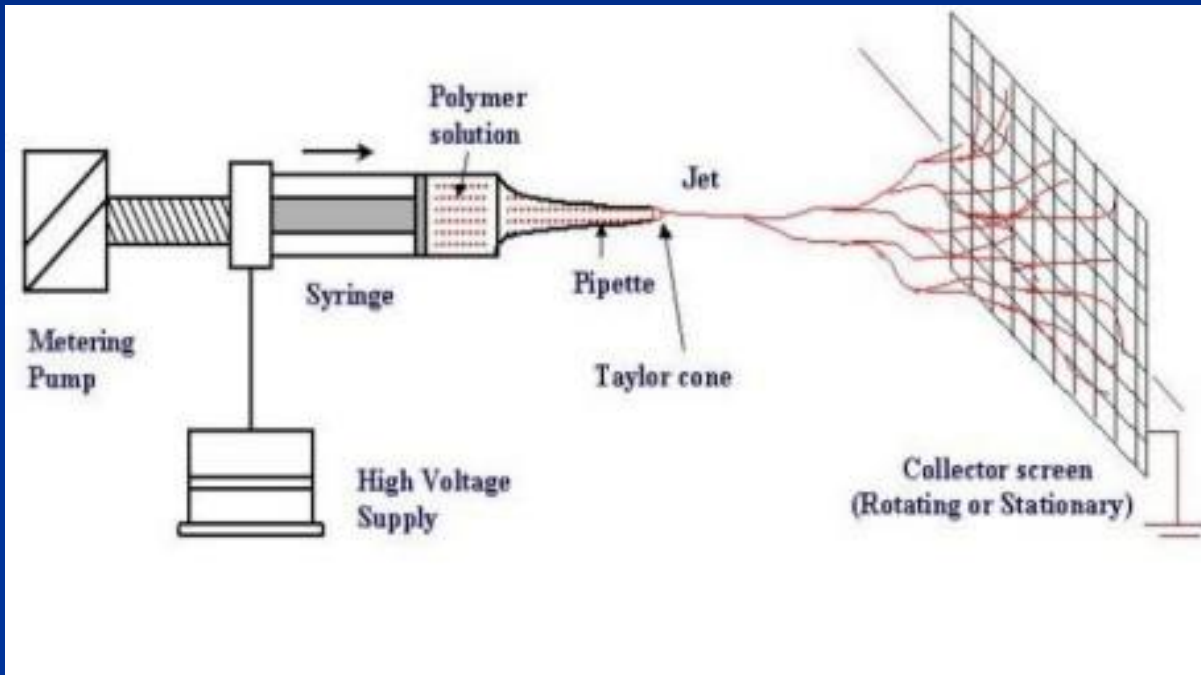
Princíp: Z kvapky polyméru prechádzajúcej elektrickým poľom s napätím až 50 kV sa tvoria kapiláry. Hotové nanovlákná s priemerom pod 500 nm sa neusporiadane ukladajú na kolektor, ktorý sa pohybuje po povrchu elektródy.



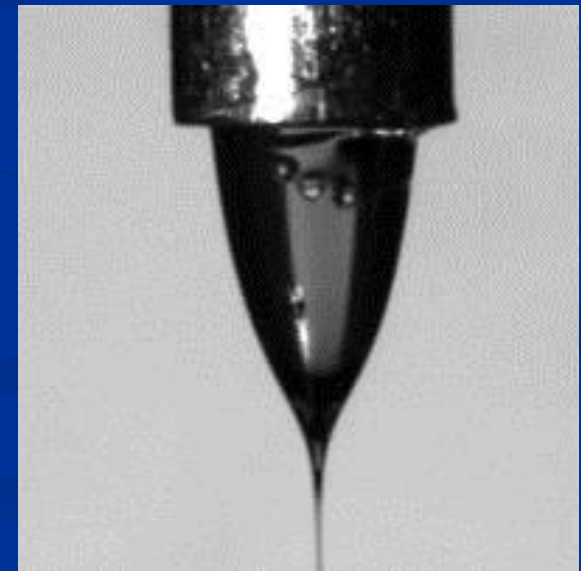
**Doteraz sú známe tri metódy  
elektrostatického zvlákňovania:**

- **z trysky**
- **z tyčky**
- **z valčeka**

# Technológia prípravy nanovlákién – Elektrostatické zvlákňovanie



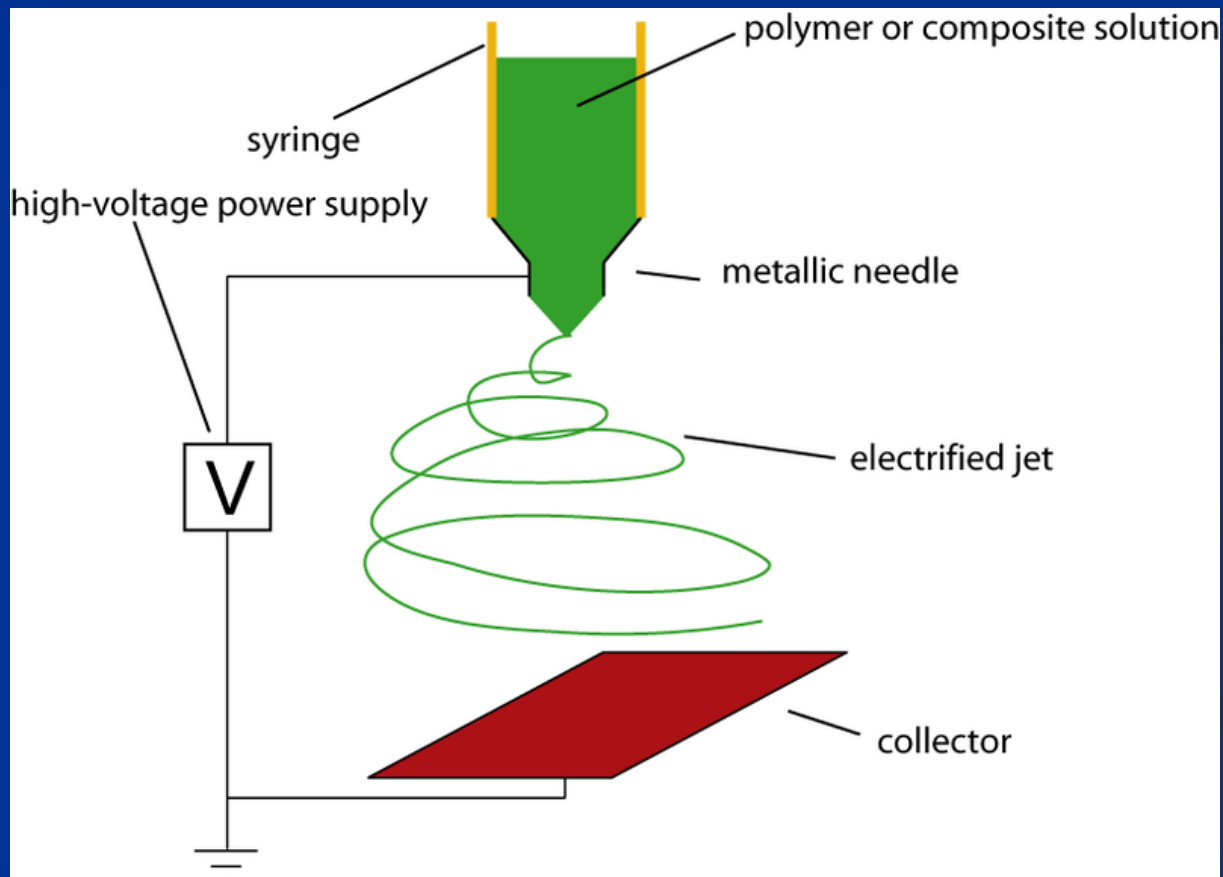
0.1 – 1 gram za hodinu



V procese elektrostatického zvlákňovania sa využíva vysoké napätie k vytvoreniu elektricky nabitého prúdu polymérneho roztoku alebo taveniny. Elektróda vysokého napätia je spojená priamo s polymérnym roztokom. Roztok je následne zvláknený kapilárou (zvlákňovacou tryskou). Vďaka vysokému elektrickému napätiu medzi špičkou kapiláry a uzemneným kolektorom vzniká tzv. Taylorov kužeľ na špičke kapiláry, z ktorého sú produkované submikrónové vlákna. Vlákna stuhnú po odparení rozpúšťadla a vytvoria vlákennú vrstvu na povrchu kolektora.

# Technológia prípravy nanovlákién

## – Nanospider





# Výrobné metódy:

Rozpúšťanie polymérnej matrice →

Elektrozvlákňovanie →

Nanospider™ →

patentovaná technológia →

upravená metóda elektrozvlákňovania z roztoku  
polyméru

**Roztok sa odstreďuje cez kapiláru vďaka vysokonapäťovému elektrickému poľu medzi špičkou kapiláry a uzemneného kolektora, potom Taylorov kužeľ – vyrába vlákna so submikrónovým priemerom – nabitý prúd sa približuje k protiľahlej zbernej elektróde, začína zrýchľovať, štiepiť sa a stenčovať, polymérny roztok sa vyparuje a prúdy sa pretvárajú na pevné vlákna - vytvárajú spojenú vrstvu vlákien na povrchu.**

**Pokusné zariadenie pracujúce na popísanom princípe môže za hodinu zhotoviť 0,1 - 1 gram vlákien. Okrem nízkej produktivity má táto metóda nedostatok napríklad v tom, že sa pri výrobe nedá ovplyvňovať rovnomernosť hrúbky vlákna, počet a veľkosť kvapiek vychádzajúcich z trysky je závislý na koncentrácii a viskozite polyméru atď. Výskumníci sa snažia odstrániť nedostatky modifikácií výrobného zariadenia napríklad inštaláciou otáčavého kolektora, pomocného elektrického poľa a podobne.**

# Vlastnosti

**Nanovláknó má:**

- obrovský merný povrch
- tisícnásobne väčšiu povrchovú plochu ako napr. mikrovlákno
- vynikajúcu tuhosť a húževnatosť
- vysokú pórovitosť a malé veľkosti pórov
- priemery vlákien: 50 – 500 nm
- plošnú váhu: 0,5 – 5 g/m<sup>2</sup>

# Vlastnosti

**Nanovláknó má:**

- vynikajúce mechanické vlastnosti v pomere k ich váhe
- transparentnosť – priemery nanovlákién sú výrazne menšie než vlnová dĺžka svetla
- nanovlákná sú neviditeľné pod optickým mikroskopom
- nanovlákná sa spracovávajú iba vo forme netkaných textílií

**Roztok polymérov → najdôležitejší parameter, ktorý určuje výsledné vlastnosti nanonvlákenných tkanín**

**Vodný základ → Polyvinylalkohol (PVA), polymér používaný na výrobu nanovlákieň, jednoduché vlákno tvoriace polymér, slabé mechanické vlastnosti obmedzujú oblasť jeho použitia**

**Nevodný základ → Polyurethan (PUR), Polyamid (PA) - dobré mechanické vlastnosti, vhodný materiál na výrobu nanovlákieň, biologicky rozložiteľný**

# Technológia Nanospider™

Princíp je založený na objave, že je možné vytvoriť Taylorov prúd z tenkej vrstvy roztoku polyméru, používa sa valec - čiastočne ponorený v roztoku polyméru - ako sa otáča nanáša na seba určité množstvo roztoku polyméru, to je prinášané na vrchnú časť valca - vytvára sa Taylorov kužel – začiatok tvorby nanovlákién

**Taylorove prúdy sú vytvárané blízko vedľa seba po celej dĺžke valca = vysoká výrobná kapacita.**

**Následne sa prúdy roztoku polyméru odparením rozpúšťadla spriadajú a stávajú sa z nich pevné nanovlákná.**



# Použitie:

farmácia, elektrotechnický, automobilový, chemický a potravinársky priemysel, zdravotníctvo, kozmetika atď...

filtračné prostriedky: motory, turbogenerátory...

krycí a obväzový materiál - krytie rán, prienik kyslíka



tkaninové inžinierstvo - nosiče buniek- rekonštrukcia kože, kostí, ciev, svalov, nervového tkaniva,  
filtračné systémy: separačné membrány s definovateľnými vlastnosťami, inteligentné filtre s antibakteriálnymi účinkami,  
hygiena- plienky, obrúsky, utierky,  
Kozmetika - výrobky s čistiacimi, hojivými účinkami,  
vatové tampóny s PA 6/12 odstraňujú mastný a lesklý vzhľad pleti.



# Ďalšie aplikácie:

**kompozity**

**filtrácie**

**separačné membrány**

**kozmetika**

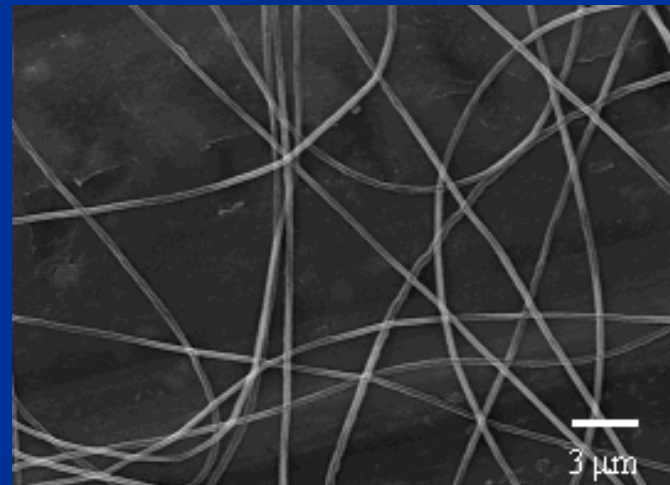
**biomedicína**

- **umelé orgány**
- **tkanivové inžinierstvo**
- **krvné cievy**
- **systemy cieleného doručenia liečiv**
- **obväzoviny**

**dýchacie masky**  
**ochranné odevy**  
**solárne plachty, svetelné plachty a**  
**zrkadlá pre použitie vo vesmíre**  
**aplikácie pesticídov na rastliny**  
**nanovodiče, nanoelektrické aplikácie**  
**nosiče chemických katalyzátorov**  
**vodíkové nádrže pre palivové články**

# Polymérne nanovlákná

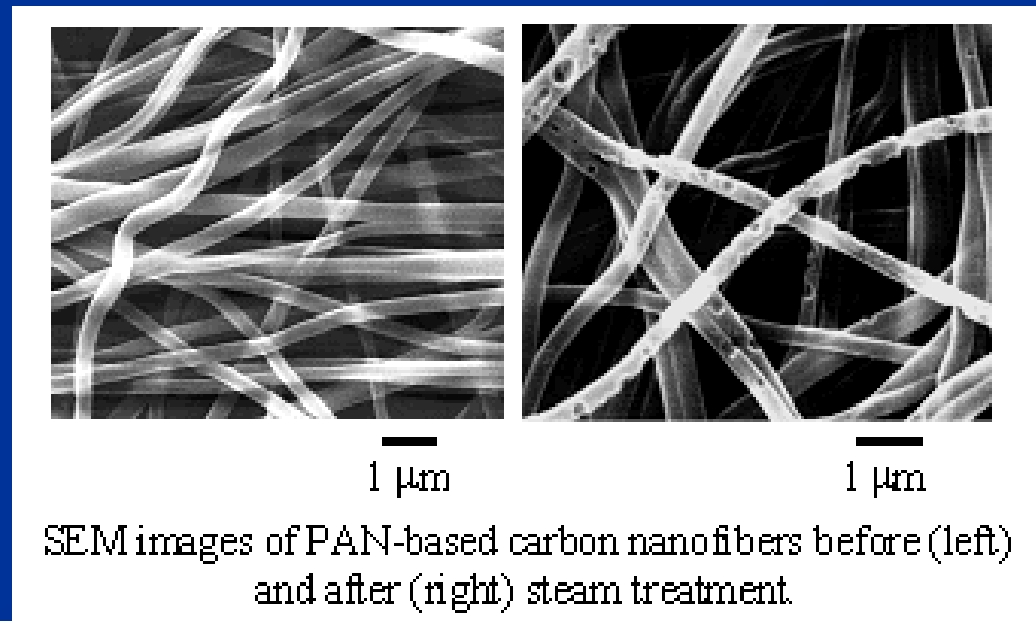
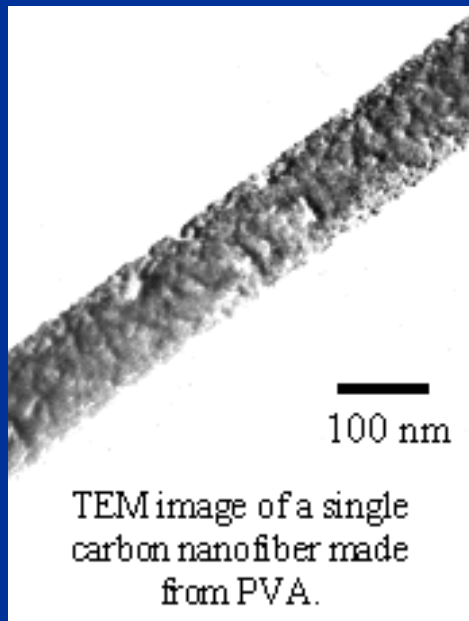
Polymérne nanovlákná môžu mať mnoho výnimočných vlastností zahŕňajúcich malý priemer (a z toho vyplývajúci veľký merný povrch), vysoko orientovanú kryštalickú štruktúru (a výsledne veľkú pevnosť), atď.



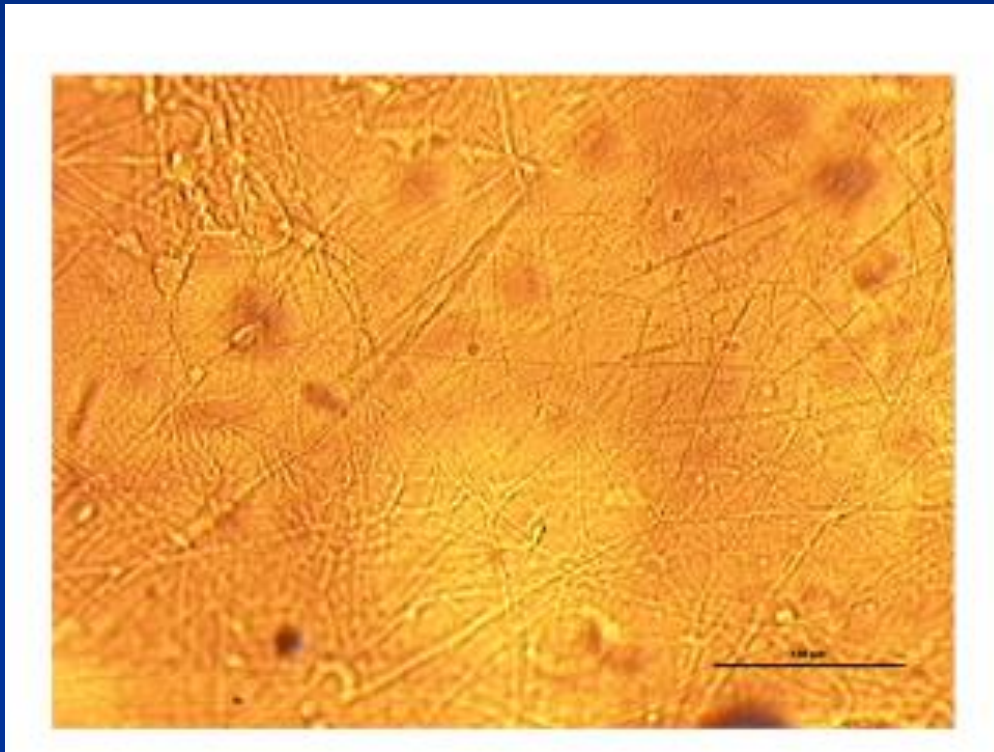
Representative electrospun poly (ethylene oxide) nanofibers

# Uhlíkové nanovláčka

Uhlíkové nanovláčka môžu byť vytvorené z polymérnych prekurzorov. Konkrétne z PAN alebo PVA nanovláčien.



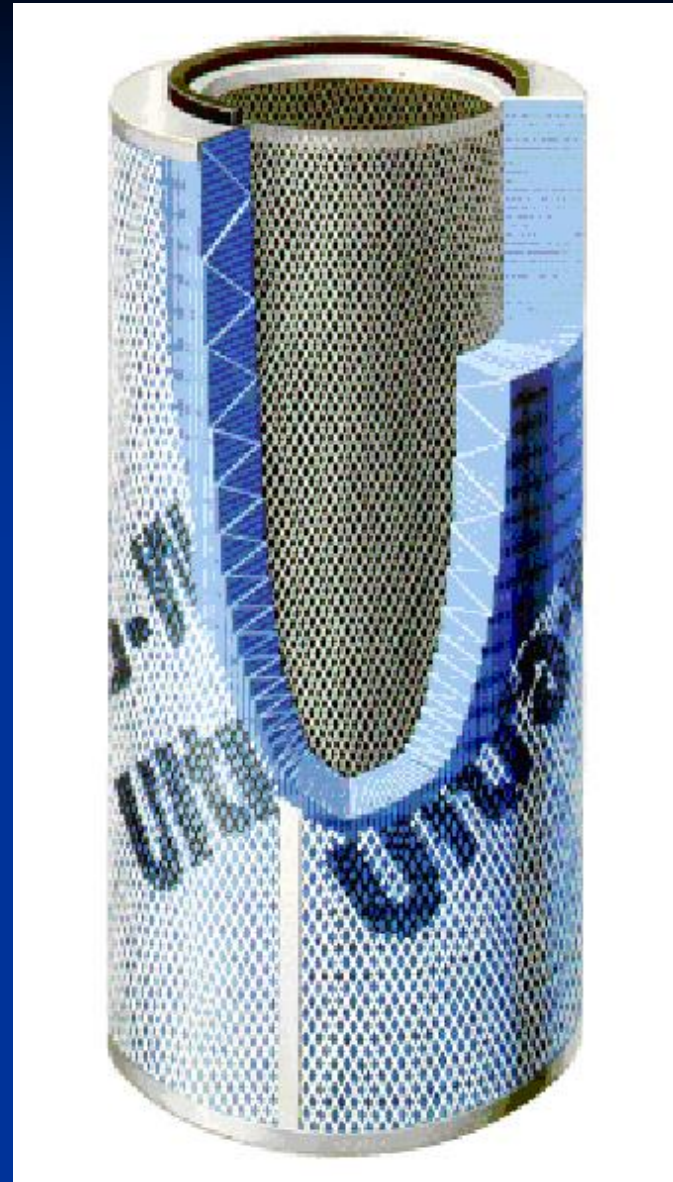
# Kompozitné materiály vystužené nanovláknami



Výhodou je, že vzniknutý kompozit môže byť transparentný



# Filtrácia



**Komerčný filter s nanovláknami**



# Biologické aplikácie

Takmer všetky ľudské tkanivá sú v nanovláknenných formách alebo štruktúrach. Nanovláknenné materiály sa používajú ako podložky pre rast tkanív.

Nervy

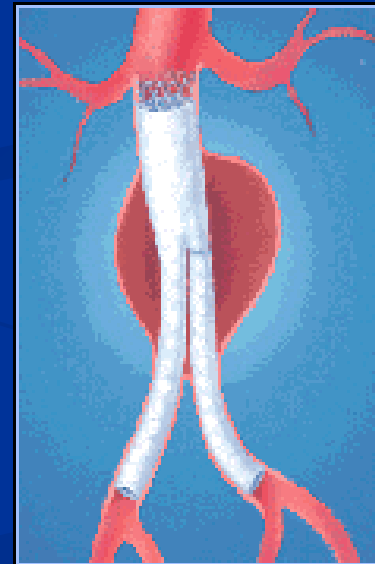
Kosti

Chrupavky

Kože

Krvné cievy

Kolagénové konštrukcie sú biodegradabilné a následne sú telom nahradené.



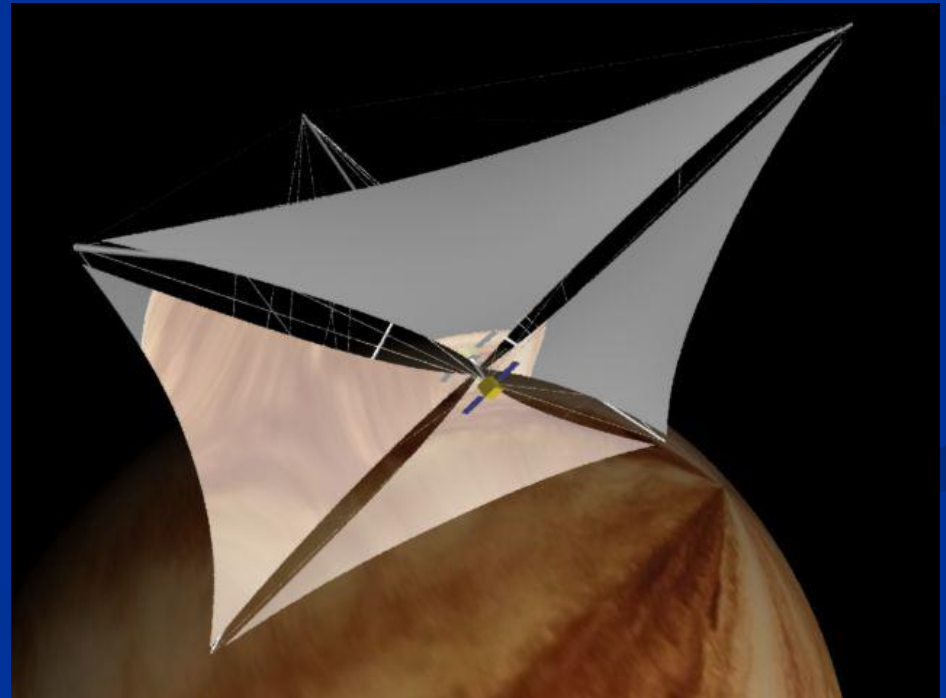
# Biologické aplikácie

Typické respirátory sú nepohodlné pri dlhodobom nosení. Na Washington University vyvinuli nano-vláknenný materiál pre masky, ktorý sa skladá z 2 % materiálu a 98 % vzduchu, čo ich robí pohodlnejšími.



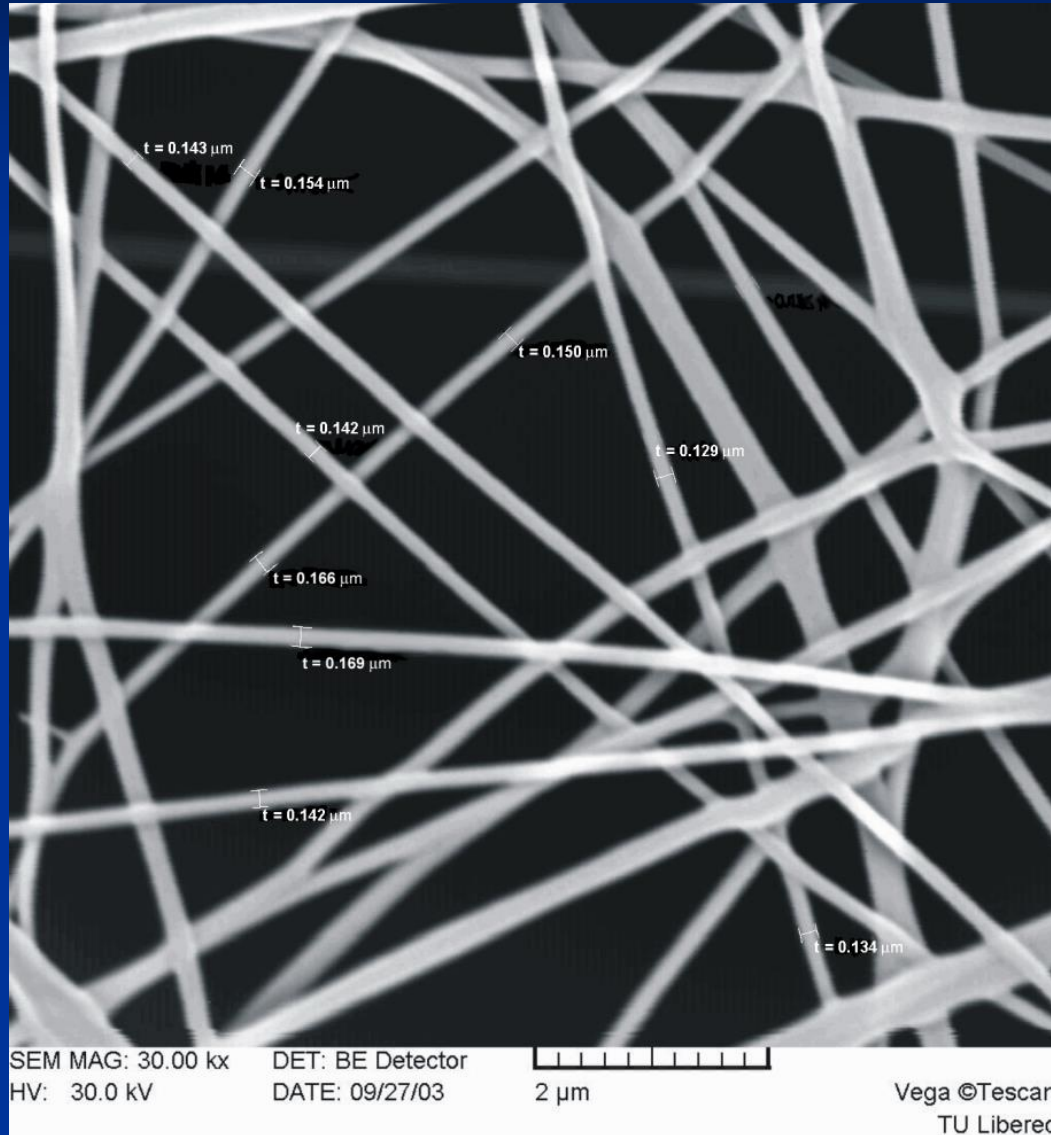
# Solárne plachty

Solar sail – slnečná plachta je vesmírne plavidlo s veľkým a ľahkým zrkadlom unášané pohybom spôsobeným tlakom svetla odrazeného od zrkadla namiesto rakiet.



Solárna plachta pracuje na princípe, že svetlo má moment. Keď svetlo zasiahne objekt (dopadajúce svetlo), prenesie svoj moment na tento objekt. Keď je svetlo odrazené, je tu druhá momentová výmena s objektom. Celková sila pôsobiaca na objekt je súčet vektorov síl dopadajúceho a odrazeného svetla.

# Nanovláknenná pavučina

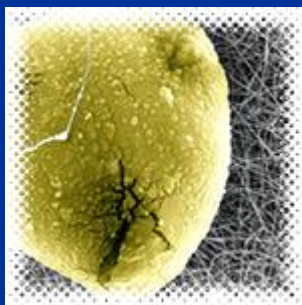


# Zaujímavé informácie

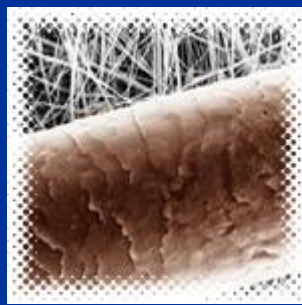
Nano-rozmer zodpovedá meraniu často na molekulárnej úrovni, nanovlákno je také malé a ľahké, že len o trochu väčšie množstvo ako jeden gram by opásalo Zem v rovníku.



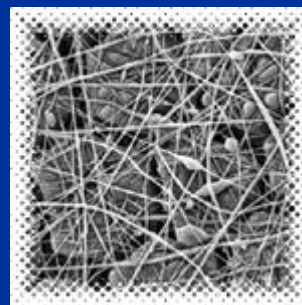
Červená krvinka



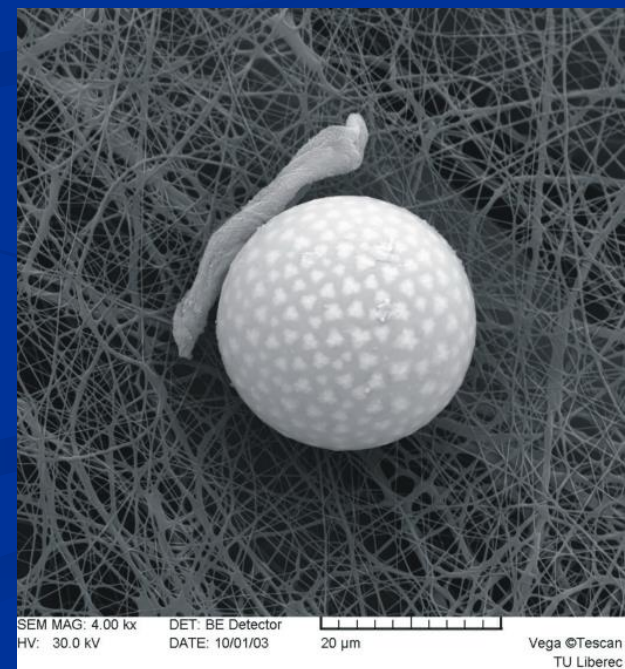
Peľ



Ľudský vlas



Leukocyt



# Ochranné odevy s nanočasticami striebra

Striebro je vysoko efektívny, šetrný, antimikrobiologický a pre človeka a životné prostredie neškodný chemický prvok.

Striebro je známe svojimi dezinfekčnými účinkami už z dôb starej Antiky.

Široké využitie nachádza predovšetkým v lekárstve: ihly na akupunktúru, chirurgické nástroje, náplasti či dezinfekčné výplachy očí dusičnanom strieborným u kojencov.

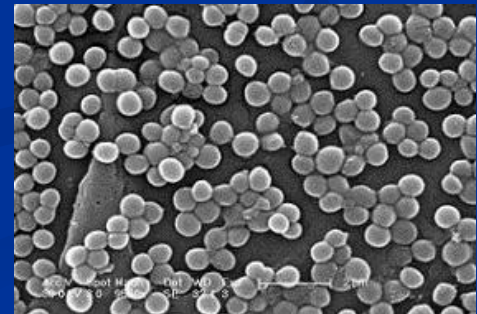


Striebro je účinné a bezpečné antibiotikum. Častice striebra o veľkosti desiatok nanometrov ovplyvňujú metabolizmus bunkového systému baktérií, potláčajú ich dýchanie a tým i prežívanie.

Textilný výrobok tým získava antiseptické a dezodoračné (protizápachové) účinky vyplývajúce zo zabrzdzenia rastu baktérií a plesní.

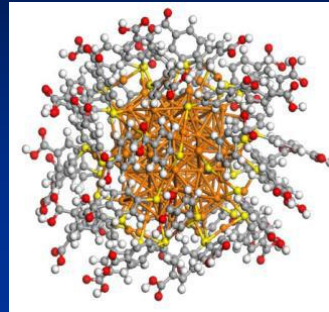
Certifikácia sa vykonáva na veľmi odolných kmeňoch baktérií *Staphylococcus aureus* a *Klebsiella pneumoniae*.

antibakteriálny efekt

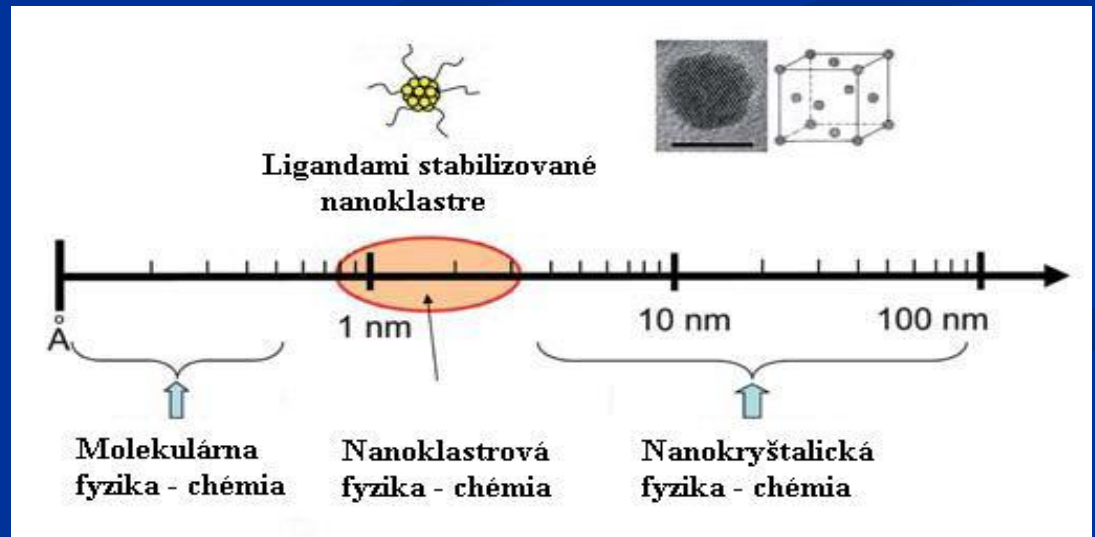




# Strieborné nanočastice



Rozmerové rozdelenie kovových nanočastíc:

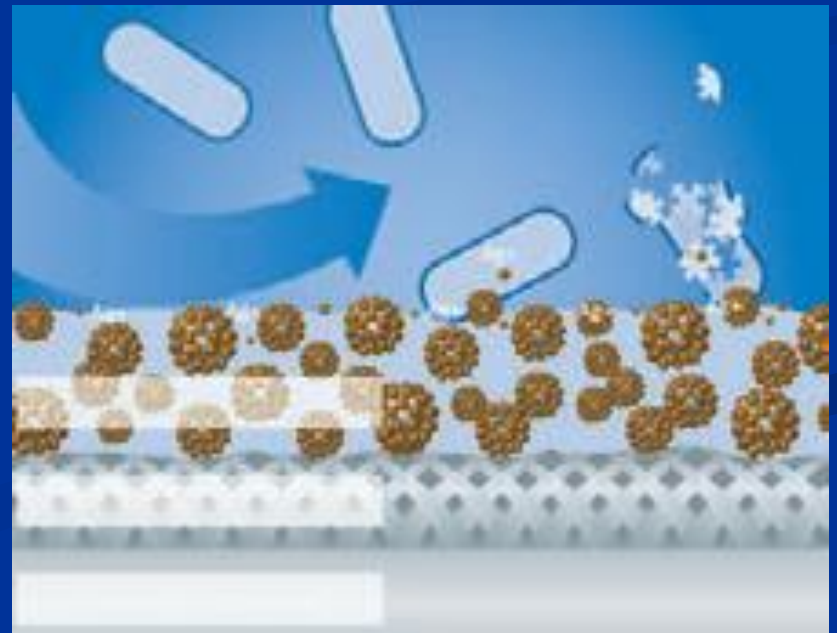


# AgPURE™ nano-častice striebra

majú široké spektrum využitia ako napr.: proti baktériám, kvasinkám a plesniam.

Účinná koncentrácia častíc AgPURE™ je pritom extrémne malá a jej hodnota je cca. 0,01 % striebra.

schematické znázornenie účinku AgPURE™ na mikróby



# Priebeh rastu baktérií



**laminát bez povrstvenia  
rast baktérií  
po 6-tich hodinách**

**laminát bez povrstvenia  
rast baktérií  
po 18-tich hodinách**

**laminát s povrstvením  
žiadny rast baktérií po 6-tich,  
18-tich hodinách**

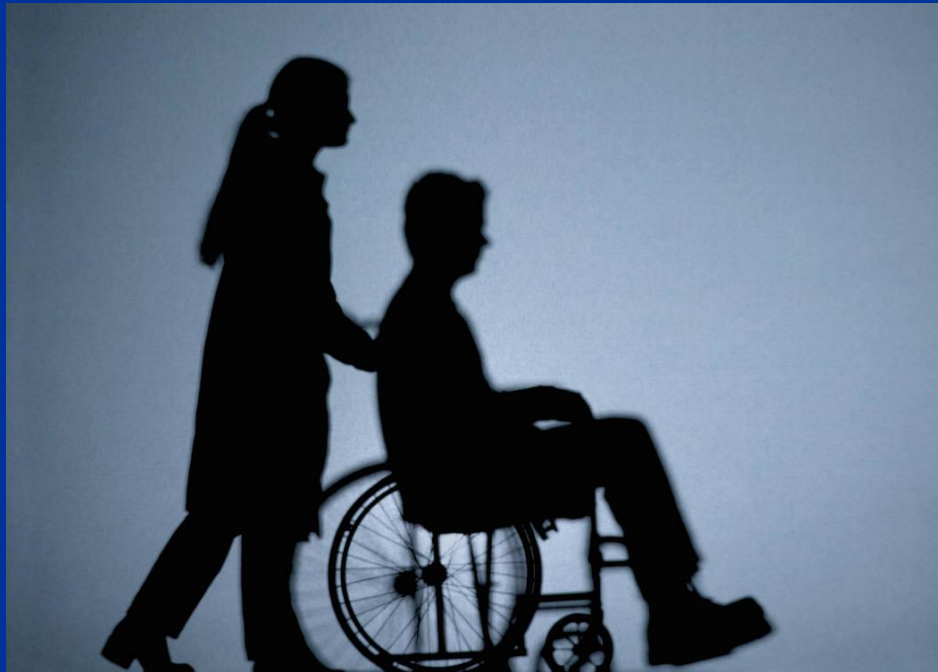
# Špeciálne textílie

V roku 2010 – skúšobné testy antibakteriálnych obliečok na paplóny.

Dĺžka testovania 3 mesiace, výsledky - výborné.



**V roku 2010 bol vyrobený špeciálny korzet pre pacientov po operácii chrbtice. Tento bol skúšaný na pacientoch s dobou liečenia aj niekoľko mesiacov. Počas skúšania sa u pacientov neprejavili nežiadúce účinky, dokonca sa znížila doba liečenia.**





# Testovanie výrobkov športovcami



Výrobky z materiálov s pridaním strieborných nanočastíc testovali aj motokrosoví športovci. Výsledky testov boli výborné, odevy s týmto vláknom po dlhodobom použití nespôsobovali žiadne odreniny, na nosenie na tele boli príjemné a ani po viacnásobnom použití nezanechávali zápach potu športovca.

# Jednorazové ochranné odevy s vnútornou vrstvou obsahujúcou antibakteriálne účinky

AgPURE™ - vytvorí bakteriostatickú vrstvu na vnútorných plochách, tzn. že tieto sa samostatne chránia pred baktériami, proti kvasinkám a plesniam, nechránia však blízke okolie.

Vrstva AgPURE™ je pre ľudské oko neviditeľná, avšak napriek tomu vysoko účinná, a zároveň nedochádza k zmene akýchkoľvek základných vlastností.

Vrchné vrstvy AgPURE™ sú aktivované vlhkosťou. K ich aktivácii stačí i bežná vlhkosť vzduchu.

# Niekoľko jednorazových špeciálnych odevov

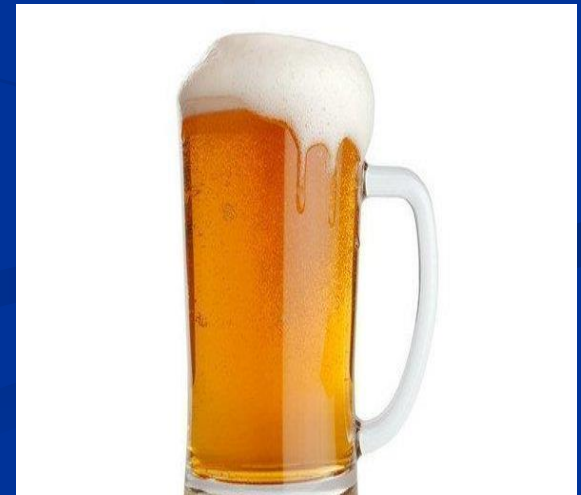




# Nanopena

***Pena*** je látka, ktorá je tvorená bublinami plynu v kvapaline alebo v pevnej látke. Ide o ***disperziu plynu v inej látke***.

***Reálne peny*** sú spravidla ***polydisperzné*** (charakterizujú sa ako penivý objem, definovaný ako pomer objemu peny k objemu kvapaliny, ktorá je v pene obsiahnutá alebo hustota peny, ktorá predstavuje prevrátenu hodnotu tohto objemu)



# Klasifikácia pien

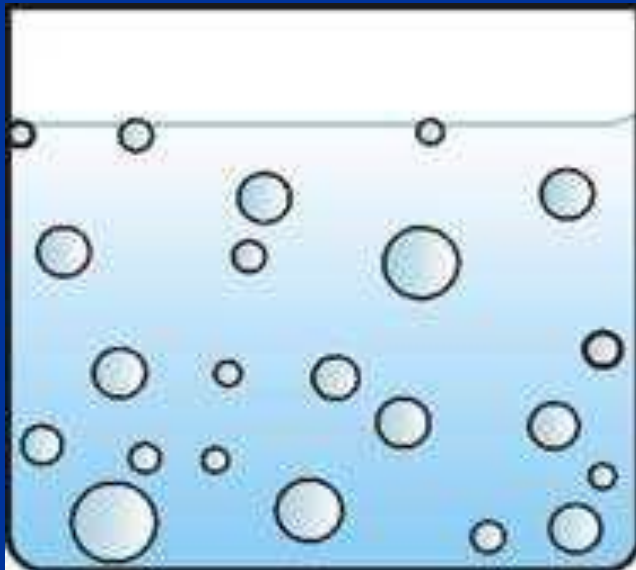
- zriedené disperzie plynu v kvapaline
- vlhké peny
- suché peny

# Zriedené disperzie plynu v kvapaline

Ako peny sa ani neoznačujú, sú obdobou zriedených emulzií

Objemový zlomok disperzného podielu býva menší ako 0,1.

Bubliny sú sférické, veľmi vzdialené.

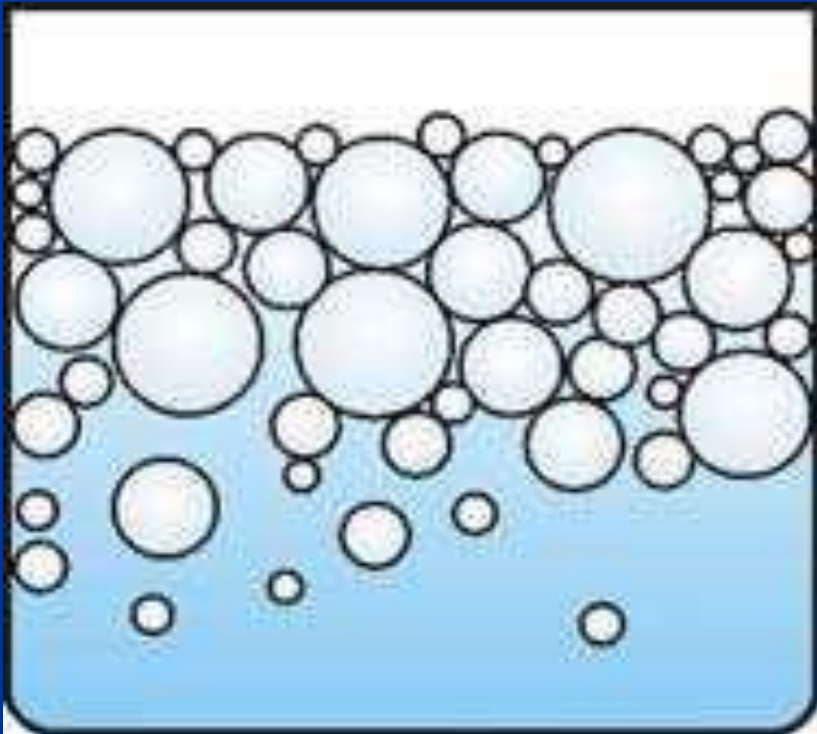


Zriedená disperzia plynu v kvapaline

Doba životnosti týchto systémov je krátka – v dôsledku veľkého rozdielu medzi hustotou spojitej fázy a rozptýleného plynu vplyvom gravitácie rýchlo sedimentujú smerom hore (vzplývajú) a tam zanikajú (napr. sódovka, šampanské) alebo vytvárajú vrstvu vlhkej peny (napr. pivo)

# Vlhké peny

Sú obdobou koncentrovaných emulzií.  
Obsahujú bubliny plynu guľovitého tvaru, oddelené silnejšou vrstvou kvapaliny.



Vlhká pena

**U mnohodisperzných systémov môže obsah plynnej fázy robiť maximálne 74 objem. % (plynu z geometrického usporiadania), v polydisperzných penách môže byť objemový podiel plynu vyšší...**

**Vlhké peny sú kineticky nestabilné.**

**Vplyvom gravitácie strácajú disperzné prostredie a prechádzajú na suché peny, pričom sa celkový objem peny mení len málo.**

# Suché peny

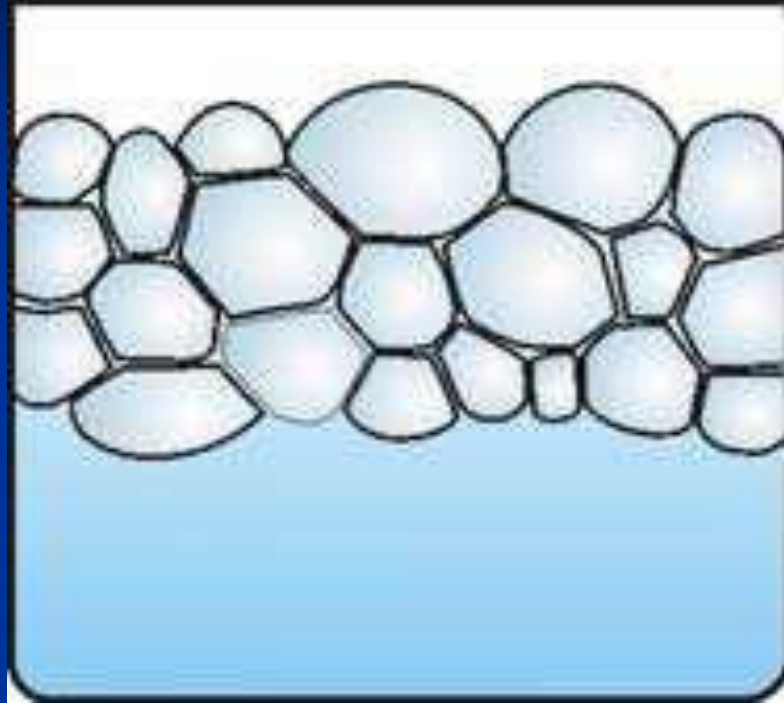
Sú vysoko koncentrované disperzie plynu v kvapaline.

Suchá pena má štruktúru plášťa.

Skladá sa z plynom zaplnených polyedrických buniek oddelených tenkými filmami disperzného prostredia, ktoré tvorí spojitú štruktúru.

Idealizovaným tvarom buniek je päťuholníkový dvanásťsten. Tieto útvary však nemôžu spojite vyplniť priestor a tak v reálnej pene sa stredný počet filmov, ktoré obklopujú bunku blíži viacmenej k 14.





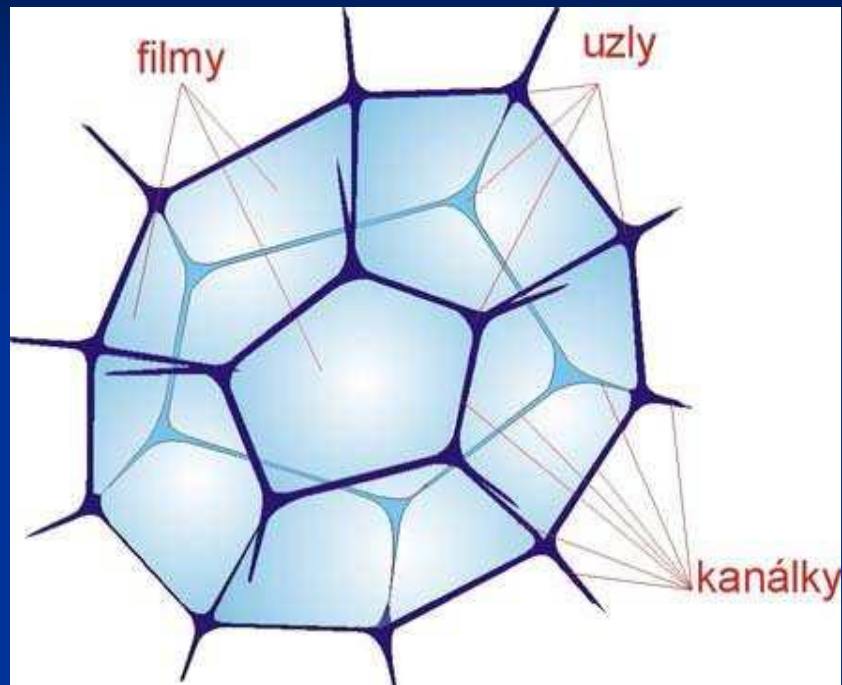
**Suchá pena**

Na styku troch stien bunky peny, ktoré zvierajú uhol približne  $120^\circ$  sa vytvárajú tzv. Gibbsony – Plateauove kanáliky vyplnené disperzným prostredím.

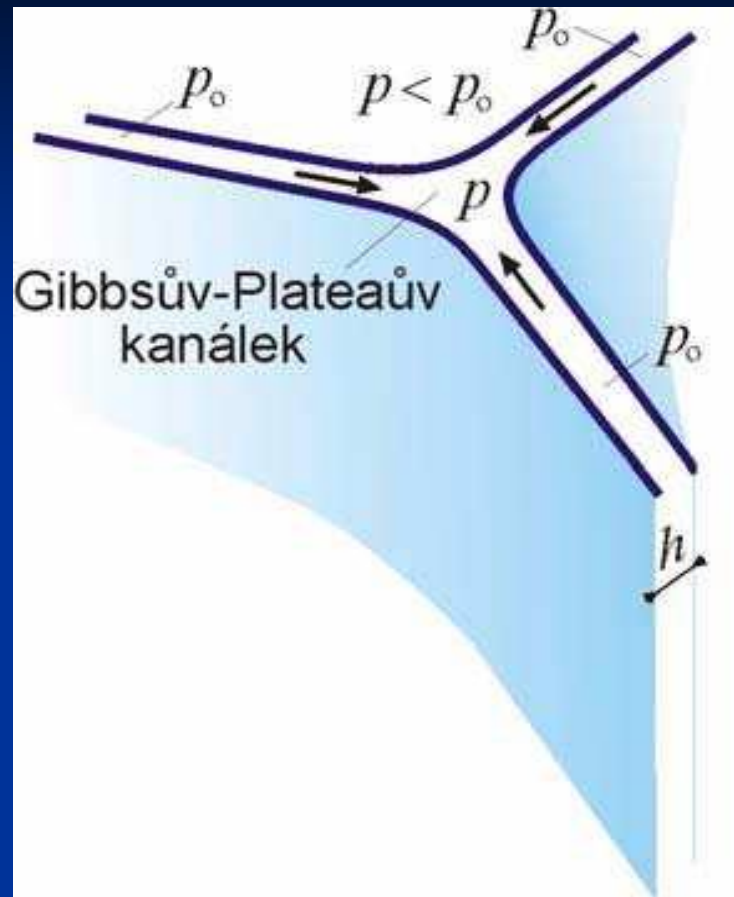
Povrch kanálika má zložitý konkávny tvar.

Prejavujú sa tu kapilárne javy, spojené so zakrivením povrchu v miestach styku troch filmov i v oblasti kontaktu tenkých vrstiev s makrofázou.

Pod zakriveným povrchom kanálika je tlak v kvapaline nižší o  $\Delta p$ , ktoré je dané Laplaceovou – Youngovou rovnicou. Tým dochádza k odsávaniu kvapaliny z plochých častí do vydutých, čo spôsobuje samovoľné stenšovanie prepážok.



**Idealizovaná bunka suchej peny  
( päťholníkový dvanásťsten )**



**Gibbsov Plateaov  
kanálik**

**h = hrúbka filmu**

Stupeň disperzity suchých pien je možno charakterizovať špecifickým povrchom alebo strednými hodnotami niektorých parametrov bunky.

Základnými geometrickými parametrami sú :

- stredný penivý objem
- hrúbka filmov  $h$  tvoriacich steny buniek
- stredný počet buniek v jednotke buniek
- stredný ekvivalentný polomer bunky

# Stabilita pien

Peny sú väčšinou veľmi nestále.

Zánik peny je dôsledkom procesu ako sú stenšenie a pretrhnutie filmov, izotermický prevod plynu z drobných buniek do buniek väčších a vytekanie disperzného prostredia z Gibbs – Plateauových kanálikov pôsobením gravitačnej sily.

Peny dynamické (sú doplňované prívodom disperzného podielu)

Peny statické (nie sú doplňované prívodom disperzného podielu)

Penotvorné činidlá sú látky rovnakého typu ako emulgátory. Môžu byť rozdelené do 4 skupín :

Mydlá a detergenty, u ktorých hlavnú úlohu hrá ľahká prispôsobilosť povrchového napätia mechanickým vplyvom.

Proteíny, ktoré vytvárajú mechanicky pevné filmy a poskytujú veľmi stáله peny.

Tuhé prášky, hromadiace sa na rozhraní kvapalina/plyn.

Ostatné penotvorné činidlá, ako rôzne polyméry, farbivá, sacharidy.

Stabilita pien je určená predovšetkým  
vlastnosťami povrchových filmov a dis-  
perzného prostredia.

Stanovenie stability pien:

- *Priamymi metódami*
- *Nepriamymi metódami*



# *Priame metódy*

Prevádza sa na samotných penách.

Stabilitu statických pien možno charakterizovať dobou existencie peny, t. j. časom, ktorý uplynie od okamihu vytvorenia peny do jej úplného zániku.

Stanovenie stability dynamických pien spočíva v prepúšťaní bubliniek plynu spevňovanou kvapalinou definovanou rýchlosťou a stanovení rovnovážnej výšky stĺpca peny, ktorý pri tom vzniká.



# *Nepriame metódy*

Posudzujú stabilitu peny podľa doby životnosti jednotlivých bubliniek plynu na povrchu kvapaliny - bublinka plynu vpustená do skúmaného roztoku zhora zahnutou kapilárou vyplaví na povrch a tu zotrvá dokiaľ nepraskne film, ktorý ju delí od atmosféry.

# Príprava pien

## Dispergováním plynu

v kvapaline za prítomnosti penidiel rôznymi spôsobmi:

pretrepávanie

premiešavanie

šľahanie

pretlačovanie plynu fritou do kvapaliny

## Kondenzačnými metódami

z presýtenej kvapaliny heterogénnou nukleáciou chemickou reakciou (instantná šľahačka, pивná pena)

# Odpeňovanie

Podľa druhu a objemu peny sa k rozrušeniu vzniknutej peny alebo zabránení jej tvorby využívajú dve skupiny metód:

## *Metódy fyzikálne*

Hlavne zmena teploty, ako silné ohriatie, tak silné ochladenie, zmena tlaku, ožiarenie, mechanické pôsobenie  $\Rightarrow$  úplnú deštrukciu peny spôsobí jej vysušenie

# *Metódy chemické*

Do sústavy sa zavádzajú povrchovo aktívne látky, ktoré vytesňujú penidlo z adsorbčného filmu a vytvárajú menejstále peny.

Iná skupina odpeňovadiel mení povrchové napätie disperzného prostredia v opačnom smere než penotvorné činidlo.

## *Žiadúca tvorba peny*

priemyselné uplatnenie (úprava rúd flotáciou)

hasenie požiarov

v potravinárskom priemysle

pri využití pracích a čistiacich prostriedkov

## *Nežiadúca tvorba peny*

pri destilácii, miešaní roztokov, transporte kvapalín,

v mikrobiologických výrobách sa niekedy vytvárajú

výdatné peny, ktoré zhoršujú priebeh procesu a je

treba ich umelo odstraňovať

# Uhlíková nanopena

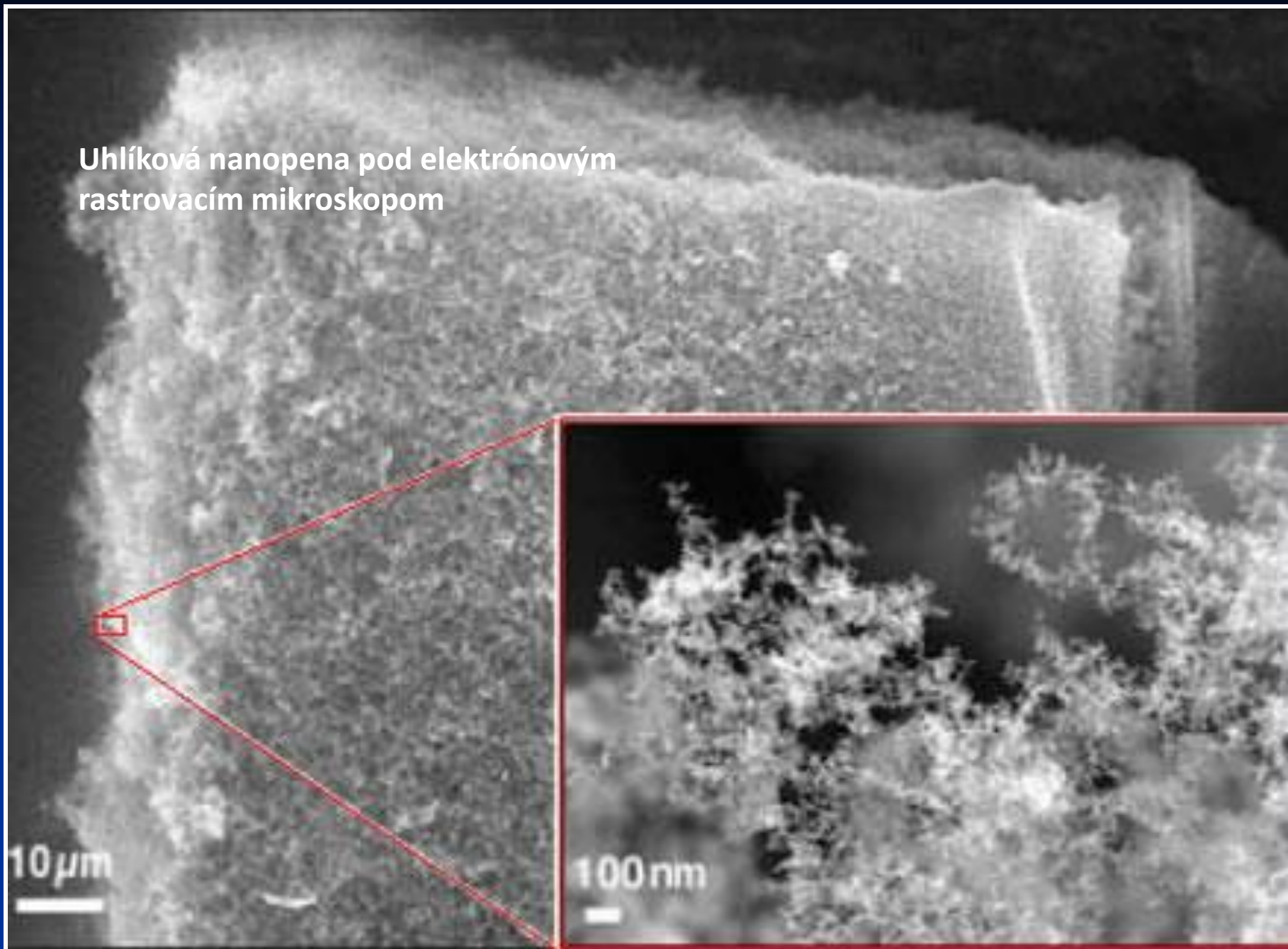
## Piata forma uhlíka

Fyzici v austrálskom národnom laboratóriu v Camberte vystavili uhlíkový terč pôsobeniu laserového pulzného systému za prítomnosti argónu.

Po zahriatí tejto mikroštruktúry na 10 000 °C vznikla NANOPENA, zhluk vzájomne chaoticky pospájaných uhlíkových nanorúrok s dĺžkou 5 nm.

Každý zhluk má 4 tisíc atómov

Uhlíková nanopena pod elektrónovým  
rastrovacím mikroskopom



# Vlastnosti

Magnetické vlastnosti - pri látkach z čistého uhlíka prekvapivé

Efekt po niekoľkých hodinách pri izbovej teplote vymizne, pri nízkych teplotách oveľa dlhšie

Polovodivá

Nízka hustota  $0,02 \text{ g/cm}^3$

Zle vedie teplo



# Využitie

v medicíne (rovina dohadov, výskum)

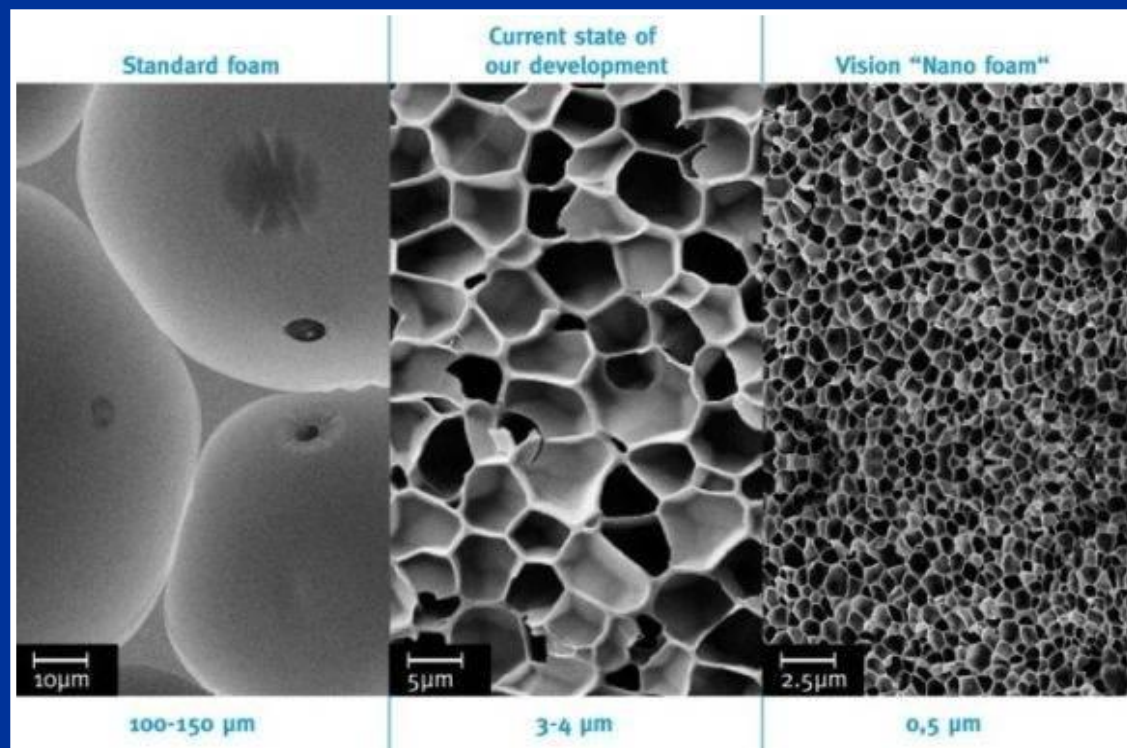
zviditeľnenie prietoku krvi pri magnetickej

rezonancii

liečba rakoviny

# Izolačná nanopena

2 x lepšie termoizolačné vlastnosti ako klasická polyuretánová izolačná pena



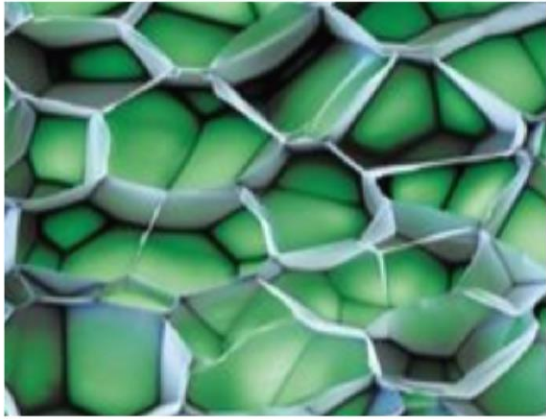
# Izolačná nanopena

Až dvakrát lepšie termické vlastnosti ako súčasné izolačné peny

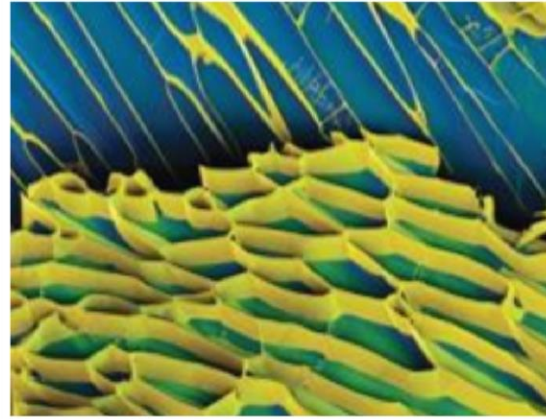
Zmenšiť energetickú náročnosť stavieb, chladničiek

Cesta k finálnemu výrobku bude ešte nejaký čas trvať

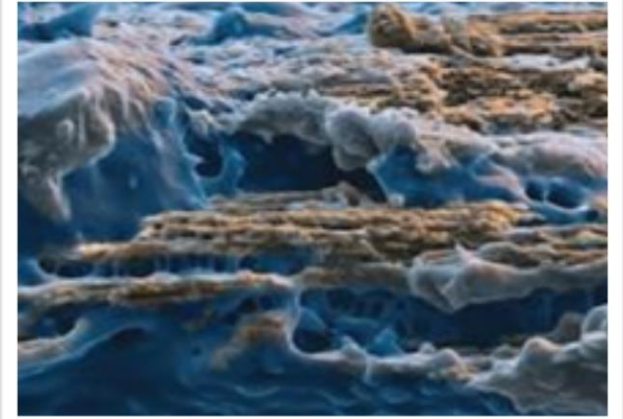
Zatiaľ sa vedcom podarilo vytvoriť póry 30x menšie



**Styrodur**



**Rheo matrix**



**Dichtschlamm**



**Nanopena**