

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta stavební

Katedra mechaniky



Seminární práce

# 1 Úvod

Tématem mé disertační práce je studium fyzikálních interakcí s nanotextiliemi, které by mělo vyústit v teoretické modelování prostupu tepla a vlhkosti nanotextilií. Pro popis interakcí na nanotextilii je nutné nejprve zjistit interakce s jedním nanovláknem. Z makroskopického hlediska zanedbáváme některé interakce působící na materiál. Toto si však v nanosvětě nemůžeme dovolit. Zcela jistě zde působí Van der Waalsovi síly či dipolové momenty. Poté je potřeba vytvořit 3D model, na kterém budou interakce modelovány pomocí programu COMSOL MultiPhysic.

## 2 Van der Waalsova síla

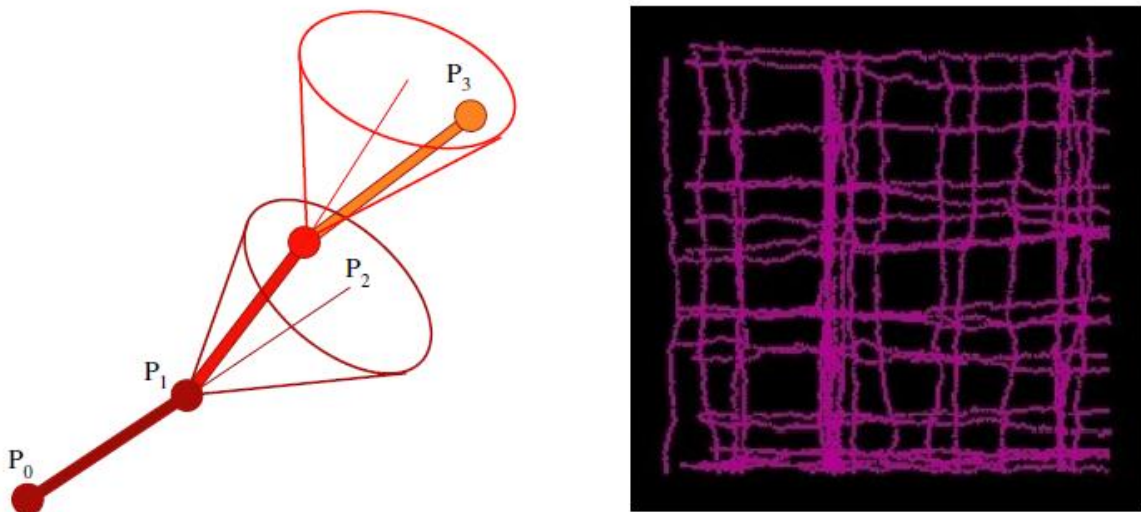
Van der Waalsova síla je nejslabším typem interakce mezi nenabitými atomy a molekulami. Je to interakce, při které dochází k reakci nepolárních atomů za okamžitého vzniku dipólu, jehož velikost i směr se rychle mění. K vzniku dipólu dochází díky pohybu elektronů vzhledem k atomovému jádru. Dochází ke vzniku odchylky v rovnováze kladného a záporného náboje. Existuje několik způsobů, jak se může tento dipól vytvořit a proto jsou van der Waalsovy síly rozděleny na disperzní interakce, interakce indukované a interakce mezi permanentními dipóly. (Hošek, Pavlík, and Pavlíková 2009)

*Peridynamic* (obr. 1) je metoda, která se používá k analyzování vlivu van der Waalsovy síly na mechanické chování nanovláken. Tato metoda spočívá v tom, že umožňuje přirozené začlenění sil jako jsou van der Waalsovy síly. Všechny interakce jsou totiž zvažovány jako interakce s "dlouhým doletem". Tato studie ukazuje, že přítomnost van der Waalsových sil může zvýšit pevnost i houževnatost nanovláknenné sítě. (Bobaru 2007) Bobaru použil polyethylenová (PE) vlákna, která byla vyrobena z uspořádané sítě molekul PE podél osy vlákna (obr. 2). Atomy podél struktury jsou spojeny pomocí kovaletní vazby, zatímco mezi boční řetězci působí van der Waalsovy síly. Vlákna byla prezentována pomocí dvourozměrné mřížky. Uzly této mřížky jsou ve směru z propojeny pomocí elastických prutů, které simulují intrařetězcovou kovaletní vazbu. Předpokladem bylo, že všechny řetězce mají konečnou molekulovou hmotnost, proto mají řetězce určitou délku. Deformace vláken byly simulovány postupně a to tak, že docházelo k přemístování uzlů v horní části mřížky ve směru osy z. Vycházelo se z rovnovážného uspořádání tak, aby přírůstek  $\delta\varepsilon$  byl v každém kroku simulace funkcí časového kroku  $\delta t$ . V okamžiku, kdy dojde k napětí mřížky ( $\delta\varepsilon$ ), nová rovnovážná

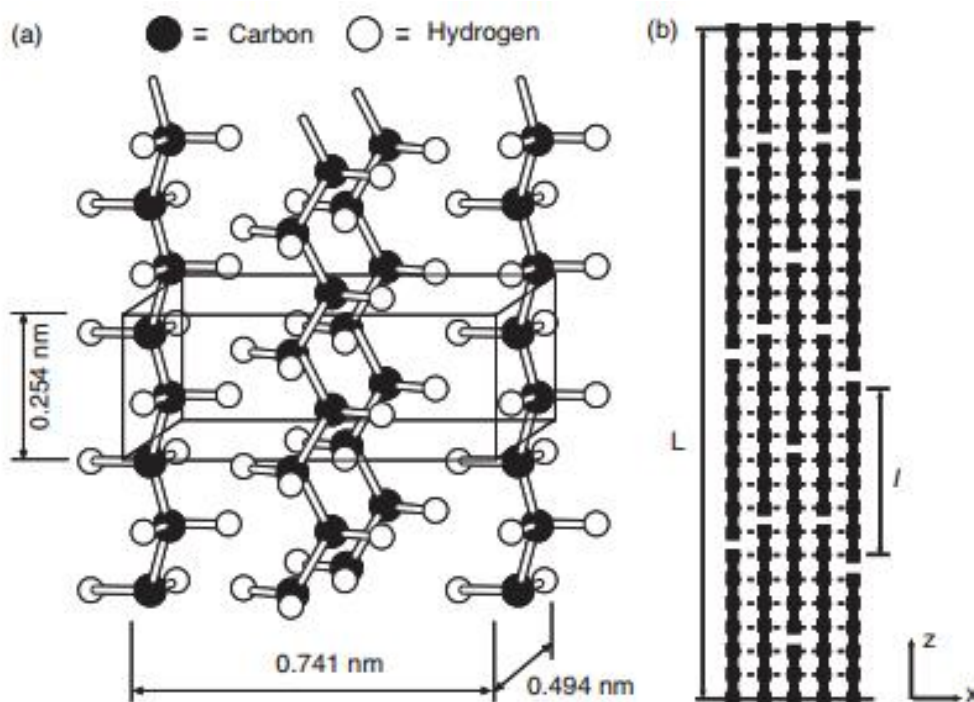
poloha se spočítá pomocí numerického algoritmu (viz kapitola 3 Gonzalez and Llorca 2003). Napětí působící na elastické pruty je stanoveno. Při experimentu se využívalo metody Monte Carlo a teorie lomu. Teorie lomu předpokládá, že kovaletní vazby a van der Waalsovy síly jsou propojeny oscilacemi za neustálé tepelné vibrace. Účinek vazby tak představuje Eyringova kinetická teorie lomu a míra přerušení vazby je dána

$$\dot{\epsilon} = t \exp\left\{\frac{-U + \beta\sigma}{kT}\right\}$$

kde  $\beta$  a  $\sigma$  je napětí odpovědné za přerušení vazeb,  $\tau$  je tepelné kmitání vazeb,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je absolutní teplota. (Gonzalez and Llorca 2003)



**Obrázek 1: Princip metody Perdynamic: generování nového uzlu ve směru, který zůstává uvnitř kužele (vlevo), výsledná optická síť (vpravo) (Bobaru 2007)**



**Obrázek 2: (a) Uspořádání PE sítě podél vlákna, (b) Idealizace dvourozměrné sítě (Gonz lez and LLorca 2003)**

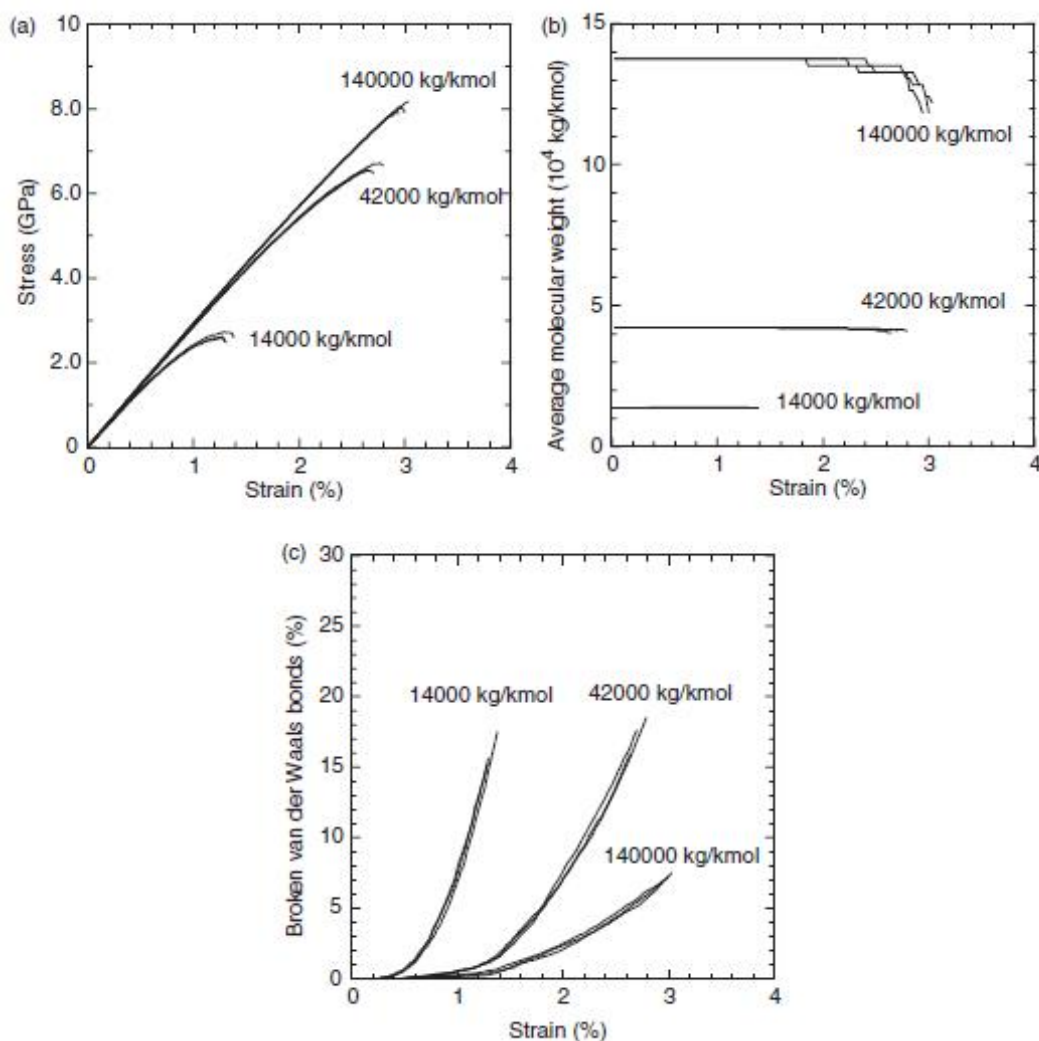
Pokud bychom chtěli určit počet přerušených vazeb během jednoho časového kroku  $\delta t$ , je pravděpodobnost lomu získaná podle

$$\hat{p}_i = \frac{F_i}{F_{\max}}$$

Vazby byly vybrány náhodně a postupně byly porovnávány s náhodným číslem  $\hat{p}_i$ , které se pohybuje mezi 0 a 1. K přerušení vazby dochází v případě, že toto náhodné číslo je vyšší než  $\hat{p}_i$ . Je zřejmé, že ke ztrátě rovnovážné polohy dochází až po poruše určitého počtu kovalentních a van der Waalsových vazeb. Předpokládalo se, že van der Waalsovy síly, jejichž smykové napětí bylo v nové rovnovážné poloze pod 10%, by se mohli znovu zformulovat. U kovalentních vazeb k tomuto dojít nemůže. Numerický algoritmus byl aplikován na třikrát, dokud nebyly znovu vytvořeny van der Waalsovy síly, aby došlo ke konečné rovnováze a mohl tak být celý postup znovu zopakován. (Gonz lez and LLorca 2003)

Takto vytvořený model byl využit ke studiu vlivu molekulové hmotnosti, deformační rychlosti a teploty na pevnostní chování PE vláken. Vlákna s vyšší molekulovou hmotností byla křehká a silná. Křivky napětí - deformace (obr. 3a) byly téměř lineární až do doby, kdy došlo k porušení. Pokud byla vlákna o nízké molekulové hmotnosti byla daleko slabší a dávala významnou nelineární deformaci. Vliv rychlosti deformace a teploty výrazně měnily mechanické chování PE vláken. Jelikož bylo dosaženo kvalitních výsledků, lze tyto modely

používat pro simulování deformací polymerních vláken. (Gonzalez and LLorca 2003; Bobaru 2007)



**Obrázek 3: (a) Vliv molekulové hmotnosti PE vláken na tahové křivky napětí - deformace, (b) vývoj molekulové hmotnosti v průběhu deformace, (c) Podíl přerušené van der Waalsovy interakce v průběhu deformace (Gonzalez and LLorca 2003)**

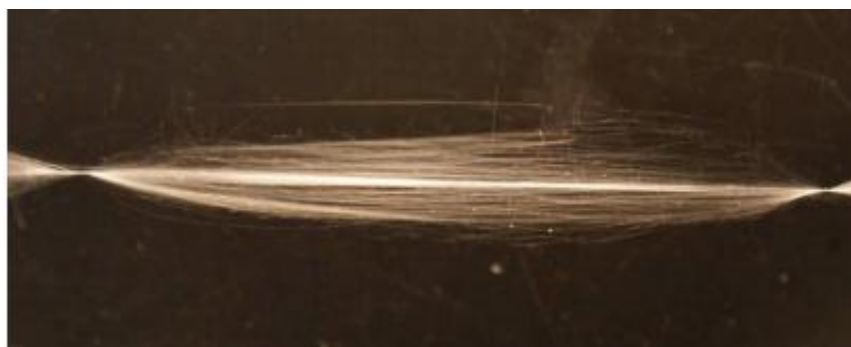
### 3 Piezoelektrický jev

Piezoelektrického jevu lze dosáhnout u středově nesymetrických krystalů. To jsou krystaly, které mají krystalovou mřížku tvořenou kladnými a zápornými ionty. Tyto ionty se soustředí na jedné ploše, tzn. že kladné se soustředí na jedné straně a záporné na straně druhé. Při deformaci krystalu dochází k deformaci jeho krystalické mřížky i částic v ní. Tyto částice se posouvají a vznikají dipóly, které mají za následek tvorbu povrchového napětí opačného polarity. Z pohledu tohoto principu je tedy možné definovat piezoelektrický jev jako deformaci

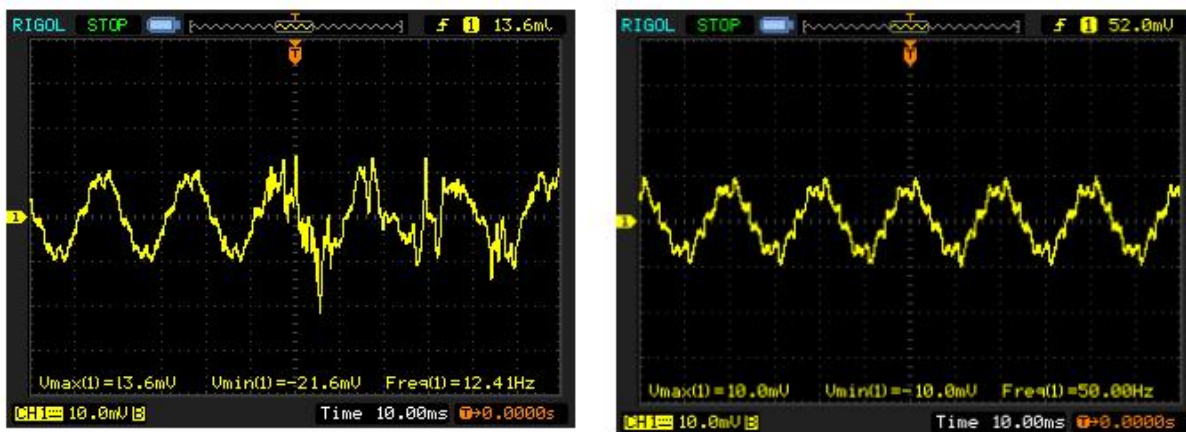
krystalu při níž dochází ke změně povrchového napětí. Tento jev se rozděluje na přímý a nepřímý. Přímý jev byl již popsán. Při nepřímém jevu dochází k deformaci krystalů za přítomnosti elektrického pole. Je zde potřebné velké elektrické napětí. (Budina 2014)

Proč zde popisuju piezoelektrický jev? Pro výrobu nanotextilií se mimo jiných polymerů také používá polyvinylidifluorid (PLDF).

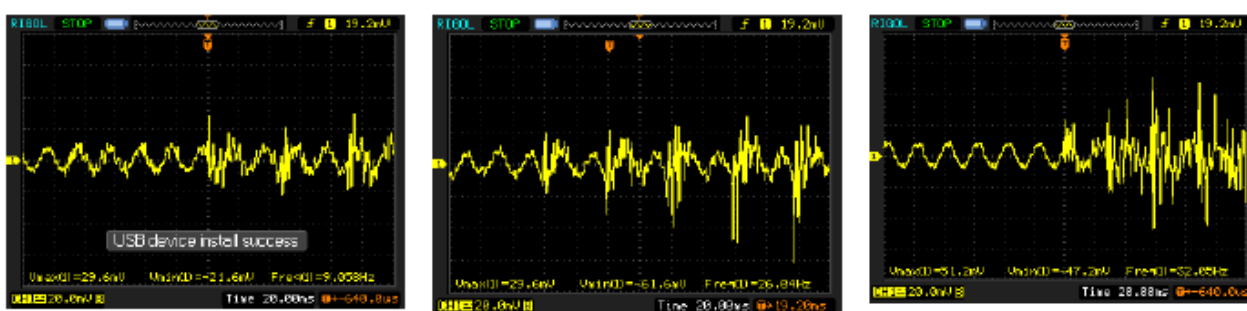
Pro ověření piezoelektrických vlastností PVDF vlákna byla nanesena na ohebnou destu a připevněna pomocí stříbrného vodivého laku. Desky byly upevněny a vystaveny opakujícím se mechanickým úderům. Druhým způsobem, kterým se ověřovala piezoelekticita PVDF vláken, bylo vkládání do vnějšího elektrického pole. Měřicí aparatura se skládala ze dvou desek kondenzátoru, které byly napojeny na zdroj vysokého napětí. Tak mezi sebou mohly vytvořit elektrického pole, jež působilo na nanovlákná. Předpokladem bylo, že po vložení by se měla vlákna odpuzovat (obr. 4). Autor píše, že při ověřování piezoelektrických vlastností nanovláken PVDF metoda vkládání do vnějšího elektrického pole nic neprokázala. Při metodě pomocí ohybu bylo z naměřených průběhů patrné, že nanovlákná při dynamickém zatěžování vykazují piezoelektické vlastnosti v podobě generovaných napět'ových pulzů (obr. 5 a 6). Na obrázku pět vlevo jsou patrné pulzy, které vznikly při ohybu desky při pouhém ťuknutí prstu ruky. Muselo být provedeno kontrolní měření (obr. 5 vpravo) v klidovém stavu. Na obrázku 6 jsou pak výsledky, kdy probíhalo měření za pomoci elektrického motorku. Autor však uvádí, že tuto metodu je nadále potřeba rozvíjet. Jen další výzkum může dít kvalitnější výsledky. (Budina 2014)



**Obrázek 4: Ukázka odpuzování vláken ve vnějším elektrickém poli**



Obrázek 5: Výsledný průběh po cvrknutí (vlevo) a kontrolní průběh (vpravo)



Obrázek 6: Výstupní průběh desky

## 4 DLVO potenciál

Pro popis nanosvětla existují různé modely. Pro tyto účely se v posledních letech začal používat tzv. Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) model. Tento model popisuje síly působící na elektricky nabitě částice v dielektrické kapalině. Tento model může být aplikován nejenom na interakci neorganických nanočástic s nanovláknem, ale i na pohyb mikroorganismů. Zde je uvedena základní rovnice tohoto modelu, kde se určuje silový potenciál  $U$  mezi dvěma kuličkami o poloměru  $a$  s nábojem  $Z$  ve vzdálenosti  $r$  od sebe. Další veličiny popisují různé vlastnosti prostředí, jako permitivita  $\epsilon$ , koncentrace iontů  $n$  a teplota  $T$ . Tyto rovnice mohou být modifikovány různými způsoby. Například v posledních letech se objevily články, kde na základě tohoto modelu jsou odvozeny rovnice popisující adhezní síly mezi nanočásticemi a nanovláknem, mezi fullereny v koloidních roztocích a dokonce i mezi mikroorganismy a podložkou.

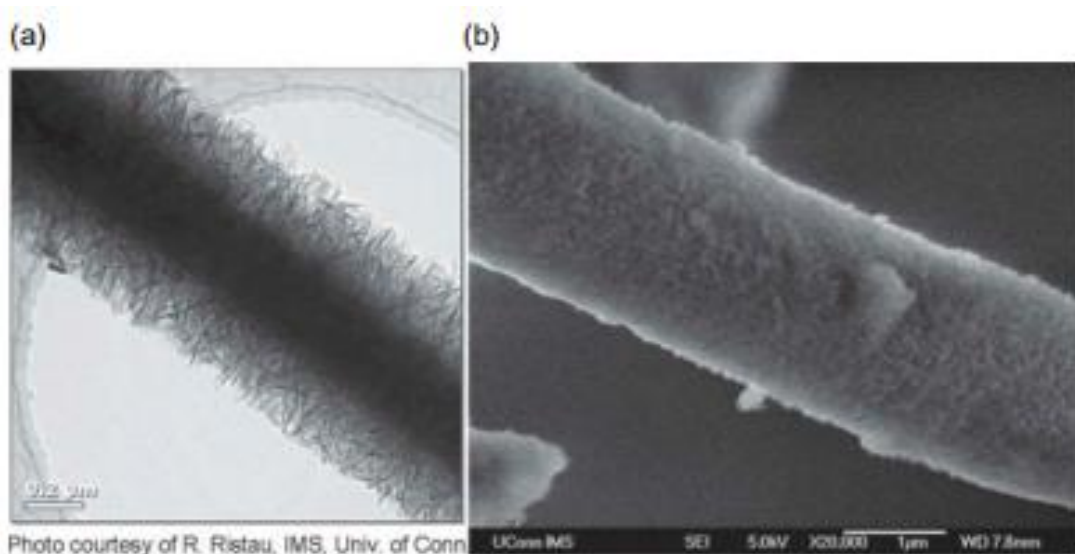
$$bU(r) = Z^2 I_B \left( \frac{\exp(ka)}{1 + ka} \right)^2 \frac{\exp(-kr)}{r},$$

$$I_B = \frac{e^2}{4pe_0ek_B T},$$

$$k^2 = 4pl_B n,$$

$$b^{-1} = k_B T.$$

Kaledin a jeho kolegové zkoumali skleněná mikrovlákná s nanovlákný oxidu a hydroxidů hlinitého. Tyto nanovlákná měly 2 nm průměr a délku 250 nm. Toto spojení si lze představit jako válec s drsným povrchem (obr. 5). Bylo zjištěno, že se vytváří významné elektrické pole, které je schopné přitahovat částice o velikosti v řádech nano a mikro až ze vzdálenosti 0,3 mm za několik sekund. Tento výsledek je však o několik řádů vyšší než jak předpovídá DLVO model. Tento experiment ukazuje, že daná sestava vytváří silné elektrické pole a je tak schopna přitahovat submikronové částice jako jsou viry, bakteriofágy, bakterie či latexové koule. Netkané materiály absorbují submikronové částice spíše na základě jejich přirozeného náboje, než fyzikálním zachycením na základě velikosti částic. (Kaledin, Tepper, and Kaledin 2014)



**Obrázek 7: (a) Navázaný oxid hlinitý na skleněné vlákno, (b) skleněné vlákno, které je celé pokryto oxidem hlinitým (Kaledin, Tepper, and Kaledin 2014)**

## 5 Závěr

V této seminární práci jsem vybrala zatím jen tři druhy interakcí, tj. van der Waalsovi síly, piezoelektrický jev a DLVO potenciál. Proč jsem si vybrala zrovna tyto interakce? V nalezených člancích jsem se především soustředila na materiály, ze kterých jsou u nás



nanotextilie vyráběny či je v plánu je vyrábět. Proto jsem se rozhodla pro detailnější popsání metod, které jsem našla a které bychom později využívat při našem výzkumu. Z práce je tedy patrné, že v současné době studujeme nanotextilie na bázi PVDF a v plánu jsou i jiné polymery. V posledním článku, který popisuju v kapitole DLVO potenciál jsem vybrala skleněná vlákna, na kterých je aplikován oxid a hydroxid hlinitý. Je snaha nanotextilie obohacovat také dalšími sloučeninami pro zlepšení jejich vlastností. Postup, který používají vědci v tomto článku, bychom možná jednou mohli také aplikovat na naše vlákna.

Tato seminární práce by se měla stát součástí mé rešeršní části disertační práce. Proto bych ji i nadále ráda rozšiřovala. V rámci této práce jsem bohužel více metod a interakcí nestihla prozkoumat, protože je složité najít články, ve kterých by zkoušeli materiály, které jsou podobné těm našim a bylo by tak možné postupy modifikovat a použít pro naše experimenty. V současnosti bych se ještě chtěla podívat na uhlíková nanovlákna a jaké interakce na ně působí a jak se zkoumají a modelují.

## Literatura

- Bobaru, F. 2007. "Influence of van Der Waals Forces on Increasing the Strength and Toughness in Dynamic Fracture of Nanofibre Networks: A Peridynamic Approach." *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 15 (5): 397–417. doi:10.1088/0965-0393/15/5/002.
- Budina, Jaroslav. 2014. "Využití PVDF Nanovláken v Elektrotechnice - Bakalářská Práce." ČVUT v Praze. <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/25029/F3-BP-2014-Budina-Jaroslav-prace.pdf?sequence=3>.
- Gonzalez, C, and J LLorca. 2003. "A Numerical Model to Simulate the Deformation and Fracture of Polyethylene Fibres." *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 11 (3): 349–64. doi:10.1088/0965-0393/11/3/308.
- Hošek, Jiří, Zbyšek Pavlík, and Milena Pavlíková. 2009. *Materiálové Inženýrství I*. ČVUT v Praze.
- Kaledin, Leonid A., Fred Tepper, and Tatiana G. Kaledin. 2014. "Long-Range Attractive Forces Extending from Alumina Nanofiber Surface." *International Journal of Smart and Nano Materials* 5 (3): 133–51. doi:10.1080/19475411.2014.919970.