

# Hybridní organosilanová vlákna – nová výzva v oblasti nanomateriálů

Johana Kulhánková <johana.kulhankova@tul.cz>, Veronika Mátová, Michal Řezanka

Nanovlákna přinášejí do moderní materiálové vědy každodenní výzvy. Různé druhy vláknenných materiálů vyrobených z organických nebo anorganických složek jsou celosvětově dobře známé a nacházejí uplatnění v různých oblastech průmyslu a každodenního života. Jejich kombinace ve formě hybridních nanovláken je však oblastí vědy, která dosud nebyla zcela prozkoumána. Hybridní organicko-anorganická organosilanová nanovlákna přinášejí zcela nové, jedinečné a mimořádné vlastnosti dané propojením organických a anorganických složek prostřednictvím silných kovalentních vazeb mezi křemíkem a uhlíkem. Tato práce stručně představuje patentovaný postup vedoucí k přípravě prvních čistě hybridních organicko-anorganických organosilanových nanovláken složených z organo-bis-silylovaných prekurzorů, které byly úspěšně připraveny metodou sol-gel v kombinaci s elektrostatickým zvlákněním.

**Klíčová slova:** Hybridní Materiály; Organosilany; Sol-Gel; Electrospinning; Hybridní Vlákna

## Úvod

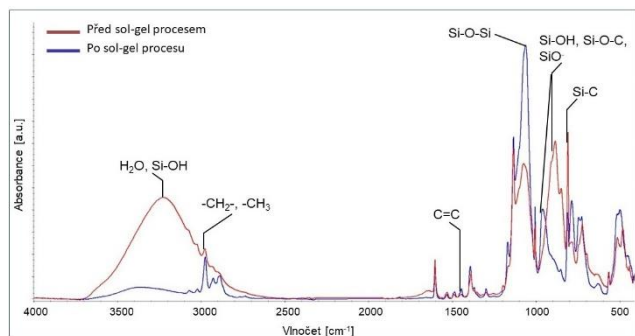
V této práci je popsána úspěšná příprava prvních typů hybridních organicko-anorganických nanovláken ve výrazně vysokém molárním poměru hybridních prekurzorů uvnitř matrice oxidu křemičitého ve srovnání s ostatními výzkumnými pracemi. Kromě toho byl tento proces použit v aplikacích, které jsou již patentovány (CN110723738 (A), 24.1.2020; CN106610397 (A) a CN106610394 (A), 3.5.2017; CN106353389 (A), 25.1.2017 – Mátová, Holubová, Kulhánková. Takto připravená vlákna vykazují vysoký aplikační potenciál, jako jsou systémy pro cílený transport léčiva doxorubicin, kompozity vykazující fluorescenci v důsledku existence bifenylových chromoforů ve stabilní organosilanové struktuře, tenké filmy vykazující velmi hladký povrch bez trhlin a vynikající mechanické chování určené pro aplikace jako senzory a biosenzory akustických vln nebo mezoporézní nanovlákna nebo nanotrubice připravené pomocí chirálních nízkomolekulárních gelátorů (LMWG), které jsou citlivé na hodnotu pH, teplotu a polaritu rozpouštědel [4,5]. Takto připravená nanovlákna byla úspěšně charakterizována různými technikami zahrnující infračervenou spektroskopii (FTIR), Ramanovu spektroskopii, termogravimetrickou analýzu (TGA) a rastrovací elektronovou mikroskopii (SEM). Jedná se o první nanovlákna, která byla připravena bez přítomnosti přísad a ve vysokém molárním obsahu hybridního prekurzoru dosahujícího 100 mol %.

## Metodika

Přemostěný organo-bis-silylovaný prekurzor (4,4'-bis (triethoxysilyl) -1,1'-bifenyl (BTEBP)), ethanol, deionizovaná voda a HCl byly přidány do 50 ml baňky s kulatým dnem a míchány při 700 rpm po dobu 30 minut. Hodnota pH solu byla upravena na 2. Nakonec byl sol zahřát na teplotu 90 ° C v olejové lázni a při 350 rpm refluxován až 24 hodin. Viskozita připraveného solu byla měřena před elektrostatickým zvlákněním a vhodně upravena destilací rozpouštědla. Hybridní vlákna byla připravena dvěma různými technikami elektrostatického zvláknění, jehlovým elektrostatickým zvlákněním pro laboratorní účely a následně byl využit i Nanospider™ pro průmyslovou výrobu.

## Výsledky a diskuze

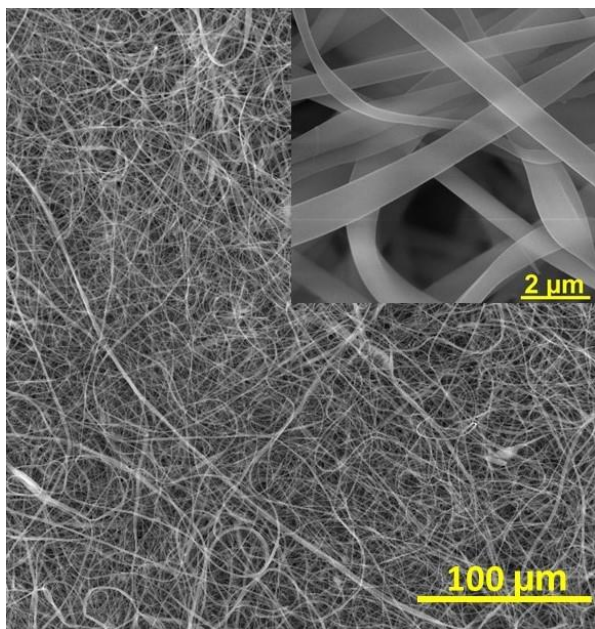
Změny ve struktuře během procesu sol-gel byly pozorovány pomocí FTIR spektroskopie. Hydrolytické a kondenzační reakce byly sledovány v oblasti otisku prstu od 1500  $\text{cm}^{-1}$  do 450  $\text{cm}^{-1}$ . V této oblasti lze pozorovat několik silných až středních absorpčních pásů popisujících zejména vazby mezi křemíkem, uhlíkem a kyslíkem v různých formách. Jak bylo předpokládáno, **Obrázek 1** ukazuje nárůst propojení silikátových jednotek do sítě vytvořením polysiloxanových jednotek vazbami Si–O–Si. Tyto jednotky převažují nad ne zcela hydrolyzovanými jednotkami, jako jsou silanoly, alkoxidy nebo defektní  $\text{SiO}^-$  struktury. Tvorbu křemičité struktury lze prokázat také snížením intenzity v oblasti otisků prstů silanolových skupin (1000  $\text{cm}^{-1}$ -900  $\text{cm}^{-1}$ ). V této oblasti



**Obrázek 1.** FTIR spektrum zobrazující změny ve struktuře solu na začátku a na konci procesu sol-gel

Ize probíhající hydrolyzu a kondenzaci pozorovat strukturální transformací jednotek Si–OH/Si–O–C/Si–O– na jednotky Si–O–Si (Ize také pozorovat v oblasti  $3500\text{ cm}^{-1}$ –  $3000\text{ cm}^{-1}$ ).

Struktura připravených vláken byla pozorována pomocí Ramanovy spektroskopie. Spektra hybridních vláken se vyznačují silným absorpčním pásem při  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá dvojně vazbě C=C a několika středními absorpčními pásy při  $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ , které charakterizují substituované sloučeniny křemíku (Si-(CH<sub>2</sub>)-R) a pás při  $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ , který náleží vazbám Si-O-C. Ve spektrech je také vidět několik slabých píků umístěných v oblasti od  $3100\text{ cm}^{-1}$  do  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Uvedené píky jsou typické pro uhlík a jeho vazby (-CH; =CH; -CH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>-; ...).



**Obrázek 2.** SEM snímek připravených hybridních organosilanových vláken pomocí Nanospider™

Morfologie a distribuce průměru vytvořených organosilanových vláken byla pozorována pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Jak je vidět na **obrázku 2**, hybridní vlákna jsou morfologicky kompaktní a homogenní s průměrnou velikostí 665,5 nm. Klíčovým parametrem při tváření hladkých vláken bez strukturálních nehomogenit pomocí technik

elektrostatického zvlákňování je viskozita zvlákňovacího roztoku. Bylo pozorováno, že příliš nízká viskozita polymeru vede k vláknům s kulovitými útvary rozloženými ve struktuře podél vláken. Tepelné vlastnosti hybridních organosilanových vláken byly studovány pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) spojené s FTIR spektroskopií. Organosilanová vlákna vykazují tři úbytky hmotnosti. Dvě menší ztráty (přibližně 0,05 hm.% a 7,03 hm.%) jsou přiřazeny odpařování adsorbované vody a disociaci ethanolu nebo ethoxy skupin uvolňujících se z ne zcela polymerované sítě. Hlavní úbytek hmotnosti (31,66 hm.%) Nastává v intervalu teploty 380-650°C. Podle FTIR spektroskopie je přičítán rozkladu aromatických struktur přítomných v hybridní organokřemičité struktuře.

## Závěr

Hybridní organosilanová nanovlákna připravená popsáním způsobem jsou prvními čistě hybridními organosilanovými materiály připravenými bez podpory organických polymerů, aditiv nebo různých typů povrchově aktivních látek. Jejich jedinečnost spočívá zejména v jejich použitelnosti v různých oblastech vědy jako je optoelektronika, katalýza nebo medicína. Výše popsaná nanovlákna se skládají pouze z organo-bis-silylovaného prekurzoru 4,4'-bis(triethoxysilyl)-1,1'-bifenyl (BTEBP) pomocí sol-gel metody. Nanovlákna BTEBP mají hladký povrch o průměru kolem 650 nm a vykazují tepelnou stabilitu dosahující téměř 400 ° C. Podle předběžných výsledků se tato hybridní nanovlákna zdají být slibným materiálem zejména pro optoelektronické a biomedicínské aplikace.

## Poděkování

Tato práce byla podpořena z projektu Studentské grantové soutěže (SGS) na Technické univerzitě v Liberci v roce 2021.

## Reference

- [1] HOLUBOVÁ B., et al. Novel chapter in hybrid materials: One-pot synthesis of purely organosilane fibers. *Polymer*, 190 (2020).
- [2] MÁKOVÁ V., et al. Hybrid organosilane fibrous materials and their contribution to the field of modern science. *Polymer*, 228 (2021).
- [3] KICKELBICK G. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications. John Wiley & Sons, (2007)