



Diplomová práce

Stanovení potřebné koncentrace roztoku polyamidu 6 pro elektrické zvlákňování na základě roztokové viskozity

Studijní program:

N0723A270001 Textilní inženýrství

Autor práce:

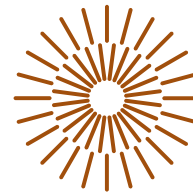
Bc. Martin Dašek

Vedoucí práce:

Ing. Jakub Erben, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných
materiálů

Liberec 2024



Zadání diplomové práce

Stanovení potřebné koncentrace roztoku polyamidu 6 pro elektrické zvlákňování na základě roztokové viskozity

Jméno a příjmení:

Bc. Martin Dašek

Osobní číslo:

T22000022

Studijní program:

N0723A270001 Textilní inženýrství

Zadávací katedra:

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Akademický rok:

2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Seznámení se s danou problematikou.
2. Vypracování rešerše na dané téma.
3. Stanovení metodiky hodnocení užitečných vlastností polymerního roztoku.
4. Výroby polyamidových nanovláknenných vrstev na zařízení Nanospider.
5. Provedení strukturní a materiálové charakterizace.
6. Statistické vyhodnocení dat a stanovení predikovatelnosti koncentrace roztoku.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 40-60 dle potřeby
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: čeština

Seznam odborné literatury:

1. Kubanek, R.P., Vladimír (2019) Lactam-based Polyamides, Volume I: Polymerization Structure. Boca Raton: CRC Press.
2. McMurry, J.E. (2010) Fundamentals of Organic Chemistry, 7th Edition. 7th edition. Australia ; United States: Cengage Learning.
3. Ramakrishna, S. (2005) An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific.
4. Rubinstein, M. and Colby, R.H. (2003) Polymer Physics. 1st edition. Oxford ; New York: Oxford University Press.

Vedoucí práce: Ing. Jakub Erben, Ph.D.
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání práce: 1. listopadu 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 20. května 2024

doc. Ing. Vladimír Bajzík, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.
garant studijního programu

V Liberci dne 1. listopadu 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval panu doktoru Erbenovi za jeho odborné vedení, pomoc a ochotu, kterou mi po celou dobu věnoval. Dále bych rád poděkoval panu docentu Chvojkovi za jeho pomoc s vyřízením tématu a dalších úkonů kolem mé diplomové práce. Poděkování také patří paní doktorce Pechočiakové za měření a vysvětlení ohledně DSC. Za konzultace k průběhu měření a jejich interpretací bych rád poděkoval panu profesoru Jirsákovi a docentu Pokornému.

Dále bych rád poděkoval společnosti Elmarco za umožnění této práce a podpory po celý průběh spolupráce. Jmenovitě panu inženýru Ponomarevovi, panu doktoru Křenkovi a paní inženýrce Špačkové za jejich trpělivost a pomoc, kdykoli bylo třeba.

Stanovení potřebné koncentrace roztoku polyamidu 6 pro elektrické zvlákňování na základě roztokové viskozity

Abstrakt

V průmyslovém prostředí roste tlak na úsporu času, energie a materiálů, což vyžaduje vývoj technologií a postupů. Technologie elektrického stejnosměrného zvlákňování čelila problémům s technologickými možnostmi a požadavky průmyslu, dokud profesor Jirsák s kolegy z Technické univerzity v Liberci nepřinesli revoluční inovaci umožňující zvlákňování polymerů s vysokou produktivitou a nízkými náklady. Tato práce se zaměřuje na optimalizaci procesů výroby nanovláken pomocí technologie Nanospider. V první části na experimentální stanovení funkční závislosti koncentrace roztoku na jeho viskozitě a dále pak na optimalizaci parametrů procesu zvlákňování. Výsledky mohou být aplikovány v širším kontextu průmyslové výroby nanovláken, ve smyslu aplikace podobných predikcí i na další zvlákňované polymery. V této práci navržené postupy zkracují čas potřebný k vyhodnocení vstupního roztoku a zároveň viskozitně-koncentrační predikce eliminuje možné navlhání u hydrokopických polymerů. Díky široce pojatému testování je možné poznatky zjištěné v rámci této práce aplikovat na další podobné projekty pracující s tímto typem roztoku. Jelikož v rámci elektrického zvlákňování jsou polyamidy obecně hojně využívány, lze tyto poznatky o přímém vlivu procesních a materiálových parametrů na výslednou vlákennou vrstvu opětovně dále využít i mimo rozsah této práce. Krom viskozitně-koncentrační predikce zde byl modifikován a vylepšen postup zpracování odpadků, který může nalézt své uplatnění u všech hydrokopických polymerů. Sdílené práce podobného typu by do budoucna jistě přinesly zefektivnění průmyslových postupů elektrického zvlákňování.

Klíčová slova: elektrické zvlákňování, viskozita, koncentrace, polyamid 6, nanovlákná

Determination of the Required Concentration of Polyamide 6 Solution for Electrospinning Based on Solution Viscosity

Abstract

In the industrial environment, there is a growing pressure to save time, energy, and materials, which necessitates the development of new technologies and processes. Electrospinning technology has faced challenges in meeting the technological capabilities and demands of industry until Professor Jirsák and his colleagues at the Technical University of Liberec introduced a revolutionary innovation that enables high-productivity and low-cost polymer electrospinning. This work focuses on optimizing nanofiber production processes using Nanospider technology. The first part focuses on the experimental determination of the functional dependence of solution concentration on its viscosity and then on the optimization of electrospinning process parameters. The results can be applied in the broader context of industrial nanofiber production, in the sense of applying similar predictions to other electrospun polymers. The procedures proposed in this work reduce the time required to evaluate the input solution, and the viscosity-concentration prediction eliminates possible wetting of hygroscopic polymers. Thanks to extensive testing, the findings of this work can be applied to other similar projects working with this type of solution. Since polyamides are generally widely used in electrospinning, these findings on the direct influence of process and material parameters on the resulting fiber layer can be further reused outside the scope of this work. In addition to the viscosity-concentration prediction, the evaporation treatment process has been modified and improved, which can be applied to all hygroscopic polymers. Sharing work of this type in the future would certainly lead to the streamlining of industrial electrospinning processes.

Key Words: electrospinning, viscosity, concentration, polyamide 6, nanofibers

Obsah

Obsah.....	8
Seznam zkratk.....	11
Seznam symbolů.....	12
1. Úvod	13
2. Cíle práce	14
3. Teoretická část	15
3. 1 Elektrické zvlákňování.....	15
3. 1. 1 Elektrické zvlákňování za využití stejnosměrného proudu – z kapiláry	16
3. 1. 2 Elektrické zvlákňování za využití stejnosměrného proudu – z volné hladiny	17
3. 1. 3 Elektrické zvlákňování s využitím střídavého proudu	18
3. 2 Elektricky zvlákňované polymery	19
3. 2. 1 Polysacharidy	20
3. 2. 2 Vinylové polymery	20
3. 2. 3 Esterové polymery	21
3. 2. 4 Fluorované polymery.....	22
3. 2. 5 Polyuretany.....	22
3. 3 Polyamidy	23
3. 3. 1 Druhy polyamidů	24
3. 3. 2 Polymerace za otevření kruhu – příprava PA 6	26
3. 3. 3 Polykondenzace – příprava PA 6, 6	27
3. 3. 4 Polyamid 6	29
3. 4 Predikční modely	30
3. 5 Viskozita.....	32
3. 5. 1 Mark-Houwinkova rovnice.....	33
3. 5. 2 Měření viskozity.....	34
3. 5. 3 Faktory ovlivňující viskozitu	35
3. 5. 4 Newtonské kapaliny.....	36
3. 5. 5 Neneutonské kapaliny.....	36
4. Experimentální část	38
4. 1 Šarže a stav polymeru.....	39
4. 2 Příprava roztoku.....	41
4. 2. 1 Rozpouštědlový systém	41
4. 2. 2 Stanovení hmotnosti.....	42

4. 2. 3 Postupy rozpouštění polymeru	44
4. 2. 4 Vyhodnocení postupů rozpouštění polymeru	47
4. 3 Hodnocení roztoku – koncentrace roztoku	49
4. 3. 1 koncentrace roztoku	49
4. 3. 2 Chyba při stanovování koncentrace	49
4. 3. 3 Standartní postup odparků	51
4. 3. 4 Odparky s chladnutím v exikátoru	53
4. 3. 5 Izolace odparků	54
4. 3. 6 Vliv užívaného polymeru na koncentraci	58
4. 3. 7 Optimalizace teploty a času sušení odparků	59
4. 4 Hodnocení roztoku – viskozita roztoku	61
4. 4. 1 Nastavení viskozimetru	61
4. 4. 2 Odchylka při měření viskozity	64
4. 4. 3 Teplotní závislost viskozity	65
4. 4. 4 Stárnutí polymerního roztoku	69
4. 4. 5 Predikce koncentrace roztoku dle viskozity	72
4. 4. 6 Predikce koncentrace roztoku dle viskozity – automatický přepočet	78
4. 4. 7 Statistické ověření platnosti predikce	79
4. 4. 8 Mísení roztoků při odchylce od požadované koncentrace	82
4. 5 Hodnocení roztoku – Konduktivita	83
4. 5. 1 Odchylka měření konduktivity	83
4. 5. 2 Vliv koncentrace na konduktivitu	84
4. 6 Vyhodnocení stability polymeru v roztoku – Gelová permeační chromatografie	86
4. 7 Zvláknování a modifikace zvláknovací hlavy Nanospideru	88
4. 7. 1 Sledované parametry zvláknování	89
4. 7. 2 Statický vzorek	92
4. 7. 3 Kontinuální zvláknování	93
4. 8 Vyhodnocení vláknenných vrstev – plošná hmotnost	93
4. 8. 1 Škály průvleků	94
4. 8. 2 Škála koncentrací roztoku	94
4. 8. 3 Škála vlhkostí	96
4. 9 Vyhodnocení vláknenných vrstev – prodyšnost	97
4. 9. 1 Škály průvleků	98
4. 9. 2 Škála koncentrací roztoku	98
4. 9. 3 Škála vlhkostí	99
4. 10 Vyhodnocení vláknenných vrstev – průměry vláken	100

4. 10. 1 Škály průvlaků	101
4. 10. 2 Škála viskozit	103
4. 10. 3 Škála vlhkostí.....	104
4. 11 Vyhodnocení vlákenných vrstev – Porozimetrie	105
4. 12 Srovnání granulátu PA 6 a nanovláken PA 6 Diferenční skenovací kalorimetrií.....	107
5. Diskuse.....	112
6. Závěr	117
7. Použitá literatura	118

Seznam zkratek

PA 6	Polyamid typu 6
PA 6, 6	Polyamid typu 6, 6
PA 6, 10	Polyamid typu 6, 10
PA 4, 6	Polyamid typu 4, 6
PA 6, 12	Polyamid typu 6, 12
PA 4, 5	Polyamid typu 4, 5
PA 11	Polyamid typu 11
PA 12	Polyamid typu 12
PCL	Polykaprolakton
PLA	Kyselina polymléčné
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetát
PVDF	Polyvinylidendifluorid
PES	Polyethylentereftalát
PUR	Polyuretan
PVC	Polyvinylchlorid
PTFE	Polytetrafluorethen (teflon)
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
EVA	Ethylenvinylacetát
PGA	Kyselina polyglykolová
DC	Stejnoseměrný proud
AC	Střídavý proud

Seznam symbolů

K, x^a	Konstanty Mark-Houwinkovy rovnice
M_n	Početně střední molární hmotnost
M_v	Viskozitně střední molární hmotnost
M_w	Hmotnostně střední molární hmotnost
x^n	Index stupně odklonu od Newtonské kapaliny
φ	Úhel vychýlení od výchozí polohy
η	Dynamická viskozita
σ	Smykové napětí
$\dot{\gamma}$	Smyková rychlost
F	Síla
A	Plocha
v	Rychlost
Pa	Pascal
\sim	Přibližná hodnota
m	Hmotnost
P	Poise
t	Čas
ν	Kinematická viskozita
ρ	Hustota
η_{rel}	Relativní viskozita
η_{spec}	Specifická viskozita
η_{red}	Redukovaná viskozita
c	Koncentrace
η_i	Inherentní viskozita
Q	Průtok
r	Poloměr
l	Délka
π	Číslo Pi
P	Tlak
ΔP	Tlakový spád
g	Tíhové zrychlení na zemi
ω	Úhlová rychlost
τ_{xy}	Tečné napětí
V	Objem
W	Hmotnostní zlomek
n	Látkové množství
G	Vodivost
S	Siemens
σ	Měrná elektrická vodivost

1. Úvod

V rámci výrobního procesu je stále vyšší tlak na časovou, energetickou a materiálovou úsporu. Technologie elektrického zvlákňování využívající stejnosměrný proud pro tvorbu polymerních nanovláken byla po dlouhou dobu limitována nedostatečnou výrobní produktivitou vzhledem k požadavkům průmyslu. Avšak již v této době byl o nanovlákná zájem například v oblastech medicíny, nebo filtrace pro jejich unikátní vlastnosti vycházející z unikátní morfologie a materiálové verstatility. Problémem však byla jejich cena plynoucí z produkčně efektivního jehlového zvlákňování. Obrat přinesl profesor Jirsák se svými kolegy z katedry netkaných textilií a nanovláknenných materiálů Technické univerzity v Liberci na počátku nového tisíciletí. Toto řešení spočívalo v podobě přelomové inovace technologie spočívající v možnosti zvlákňování ze zakřivené volné hladiny polymerního roztoku na válci, brodicím se v polymerním roztoku, coby zvlákňovací elektrodě v celé jeho šíři. To vedlo k výraznému zvýšení produktivity. Na základě toho vyvinula společnost Elmarco přístroje produktové řady Nanospider, které déle vyvíjela. Nanospidery od společnosti Elmarco jsou schopny průmyslové produkce nanovláken, při relativně vysokém stupni automatizace samotného procesu.^{43, 42}

Jak bylo zmíněno výše, tento proces je relativně novinkou v oblasti průmyslu. Proto se stále dynamicky rozvíjí oproti jiným segmentům průmyslu, zde stále nejsou pevně stanovené výrobní postupy ve všech směrech. Příkladem tohoto je strukturní uniformita vyráběných vláken. Je zde tak prostor pro zavádění efektivních přístupů k tvorbě inovací výrobních postupů, například na základě využití predikčních modelů. V rámci výroby vláken je důležitým předvýrobním úkonem tzv. „škálování“. Mezi hlavní materiálové parametry elektrického zvlákňování patří koncentrace, ta má přímý vliv na viskozitu a s ní ovlivňuje další parametry. Postup stanovení koncentrace je však časově náročný a jak bylo zmíněno výše nepodléhá základnímu požadavku na časovou úsporu. V rámci urychlování procesu hodnocení roztoku je proto snaha přípravy predikce, jež by koncentraci určila na základě viskozity. Viskozitu lze stanovit pomocí časově méně náročného měření a v rámci vzájemného provázání veličin stanovit přepočtení na koncentraci. Pro newtonskou povahu polymerních roztoků, nelze tento vztah jednoduše spočítat, ale je nutné jej experimentálně stanovit.

V této práci bude snaha o jednu z výše zmíněných inovací postupu při výrobě nanovláken, která by měla vést k časové úspoře v rámci výrobního procesu. Bude proto rozpracován postup stanovení predikce koncentrace dle viskozity roztoku. A následně budu za její pomoci vyrobeny vláknenné vrstvy, přičemž bude hledáno optimální nastavení procesu elektrického zvlákňování, na základě naměřených údajů při vyhodnocování vláknenných vrstev a sledování samotného procesu.

Oblast vývoje nanovláken je v průmyslu i výzkumu velmi široká a možnost aplikace takovýchto predikcí je tak možná v rozsáhlém měřítku. Jakýkoliv další rozvoj v tomto oboru tak může znamenat vyšší produkci nanovláken a tím i do budoucna snížení jejich ceny, což spolu s postupnou systematizací průmyslové výroby umožní jejich plnohodnotné využívání napříč obory.^{3, 8}

2. Cíle práce

Cílem této práce je pomocí predikce koncentrace roztoku dle jeho viskozity přispět k průmyslové optimalizaci procesu elektrického zvláknování tohoto typu polymeru. Společně se široce pojatým testováním použitých roztoků a nastavených parametrů procesu tvoří tato práce souhrn poznatků, na jejichž základě lze v budoucnosti rychleji a efektivněji modifikovat parametry vstupního roztoku a procesních parametrů dle aktuálních požadavků. Fundamentálními cíli práce tedy jsou stanovení efektivního postupu přípravy a vyhodnocení vysoce koncentrovaného roztoku PA 6 a následné experimentální stanovení predikce koncentrace dle viskozity roztoku. Dalším cílem je pak rozsáhlé testování parametrů procesu a jejich vlivu na výslednou kvalitu nanovlákněné vrstvy, kdy vyrobená nanovlákněná vrstva je podrobena základní laboratorní analýze.

Fundamentální cíle:

- **Efektivní a přesná laboratorní příprava a vyhodnocení roztoku a následné stanovení predikce koncentrace dle viskozity:**
 - Vypracovat a ověřit standardizovaný protokol pro přípravu a vyhodnocení roztoku polyamidu 6 B27 (PA 6 B27).
 - Experimentálně stanovit funkční závislost mezi koncentrací roztoku a jeho viskozitou pomocí reologických měření.
 - Nalézt matematický vztah pro predikci koncentrace roztoku dle jeho viskozity.
 - Validovat predikci koncentrace na nezávislém souboru dat.
- **Zvláknění vysoce koncentrovaných roztoků PA 6 B27 a stanovení optimálních podmínek pro zajištění stabilního procesu zvláknování:**
 - Systematicky studovat a optimalizovat parametry procesu elektrického zvláknování, jako je vlhkost, koncentrace roztoku a průměr průvlastku.
 - Stanovit optimální podmínky pro dosažení stabilního procesu elektrického zvláknování a produkce kvalitních nanovlákněných vrstev z vysoce koncentrovaných roztoků PA 6 B27.
- **Vyhodnocení základních parametrů vlákněných vrstev a na jejich základě spolu s podmínkami procesu zvláknování volba optimálního nastavení parametrů procesu:**
 - Provést detailní analýzu morfologie vláken a vlastností elektricky zvlákněných nanovlákněných vrstev vyrobených z vysoce koncentrovaných roztoků PA 6 B27 za různých podmínek procesu.
 - Zhodnotit průměrný průměr vláken, distribuci průměru vláken a hmoty, pórovitost, mechanické vlastnosti a další relevantní parametry vlákněných vrstev.
 - Korelovat výsledky vyhodnocení s podmínkami procesu zvláknování a stanovit optimální nastavení parametrů pro dosažení požadovaných vlastností vlákněných vrstev.

3. Teoretická část

V teoretické části budou rozebrány základní poznatky poskytující teoretický základ tematicky související s experimentální částí této diplomové práce. Je zde představeno obecně elektrické zvlákňování, včetně jeho některých modifikací. Dále zde jsou představeny vybrané polymery, které lze pomocí této technologie zpracovat. Poté následuje podrobnější představení skupiny polyamidů s důrazem na polyamid 6. Uvedeny zde jsou také základní zkoumané veličiny, jako je například viskozita, koncentrace, či vodivost a jejich vysvětlení a základní ovlivňující faktory.³⁹

3.1 Elektrické zvlákňování

První počátky elektrického zvlákňování jsou datovány do počátku 20. století. V roce 1902 podal Morton v USA patent na vznik vláknitého materiálu z tzv. kompozitní kapaliny vlivem Wimshurstovy influenční elektřiny. Kompozitní kapalina byl pouze tehdejší název pro ještě neznámé polymerní roztoky. Tento patent byl prvním přímým sledováním působení silného elektrického pole na roztok (s vědomím existence elektrického pole a dalších zákonitostí), kdy roztok v důsledku elektrického pole byl organizován do vláknitých útvarů. Poté v roce 1934 Anton Formhlas patentoval soubor teorií a návrhů na výrobu vlákenné hmoty z polymerních roztoků vlivem působícího silného elektrického pole. Z těchto poznatků vyháží standardní zvlákňování z kapiláry, nejčastěji v podobě ocelové jehly, které bylo po řadu let nejrozšířenějším způsobem výroby nanovláken působením silného elektrického pole. Tento systém je však v průmyslovém měřítku relativně složitý, a tedy méně praktický. Stejně tomu je i s jeho produktivitou, která nedosahuje v průmyslu požadovaných objemů výroby. V roce 2003 byl patentován Libereckou Technickou univerzitou, profesorem O. Jirsákem et al. nový systém pro elektrické zvlákňování, jež byl výrazně produktivnější. Tento patent „*Method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method*“ představil možnost zvlákňování ze volné hladiny roztoku, kdy hladina byla zakřívována válečkem, brodicí se v roztoku a zároveň sloužícím jako elektroda. Tento patent byl vzorem pro celou průmyslovou sérii strojů Nanospider (od firmy Elmarco).^{5, 43}

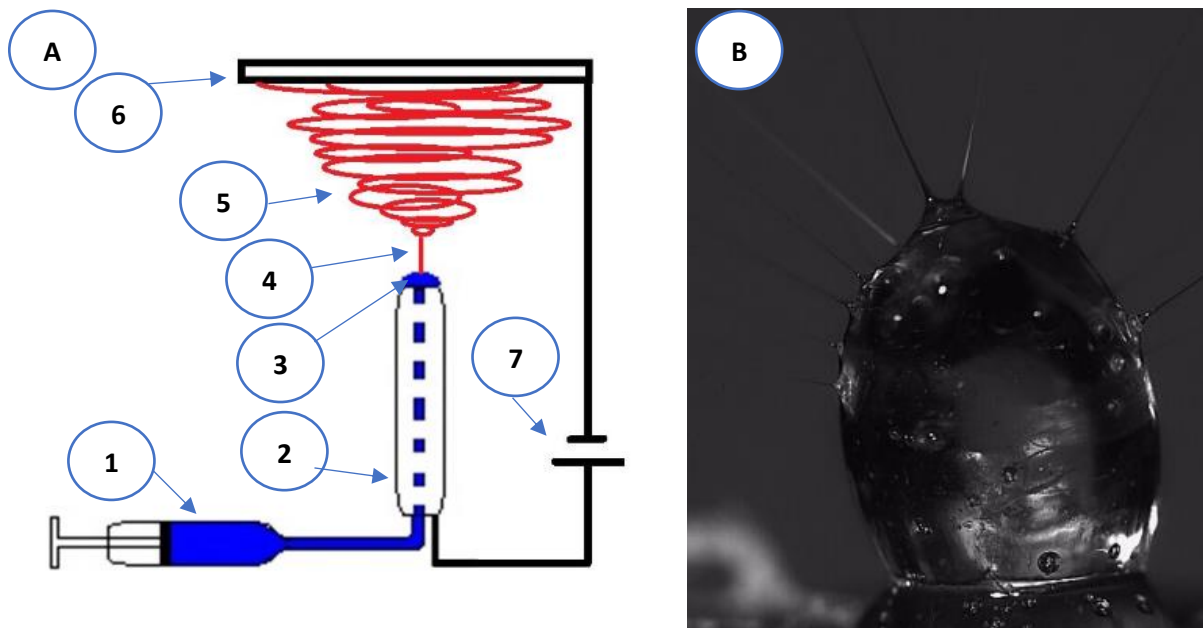
Elektrické zvlákňování lze rozdělit na dva základní typy, dle použitého zdroje napětí, na stejnosměrné a střídavé. Elektrické zvlákňování využívající stejnosměrný proud je v současné době rozšířenějším z těchto dvou typů mimo jiné zásluhou technologie Nanospider. Sám princip stejnosměrného elektrického zvlákňování má mnoho konstrukčních modifikací, jako je zvlákňování z kapiláry-jehly a ze zvolné hladiny polymerního roztoku, například ze struny. V rámci stejnosměrného elektrického zvlákňování je v základu vždy podobná konstrukce v podobě uniformě nabitě zvlákňovací elektrody a uniformním opačným nábojem nabitého kolektoru.

U druhého typu elektrického zvlákňování je využíván zdroj střídavého proudu. Tento způsob zvlákňování při využití střídavého proudu nevyžaduje klasický kolektor, ale pouze zvlákňovací elektrodu.

Oba způsoby jsou v současné době rozvíjeny a vlákenné vrstvy z nich vyrobené jsou uplatňovány v různých aplikacích. Pro vzájemné strukturní odlišnosti mezi vrstvami vyrobenými pomocí střídavého a stejnosměrného zvlákňování si tak mohou být vzájemně doplňky^{3,5}

3. 1. 1 Elektrické zvlákňování za využití stejnosměrného proudu – z kapiláry

Jak bylo v předchozí kapitole zmíněno jedná se o nejstarší způsob elektrického zvlákňování. Systém sestává z kapiláry, která je připojena k zdroji vysokého stejnosměrného napětí, nejčastěji kladnému. Na obrázku 3. 1. 1. I je jehla znázorněna jako spinnereta. Důvodem využití nejčastěji kladného napětí na zvlákňující elektrodě je nižší spotřeba energie na počátku procesu než při použití záporného náboje. Kladný náboj na elektrodě ionizuje okolní vzduch a vytváří směrem k zápornému kolektoru virtuální kladnou elektrodu. Tím se zmenšuje teoreticky vzdálenost mezi elektrodami a tím klesá energie potřebná pro spuštění procesu. Do této jehly je pumpou přiváděn polymerní roztok, který tvoří na špičce jehly kapku, která má zakřivenou hladinu. Tato kapka je vystavena silnému stejnosměrnému elektrickému poli, v jehož důsledku dochází k elektroreologickým jevům v roztoku polymeru. Dochází k uspořádání molekul v roztoku dle působícího elektrického pole. Polymerní roztok je nabit opačným nábojem než kolektor a je tedy k němu přitahován. Uspořádané molekuly v kapce zapříčiní nárůst viskozity a začíná povrchová deformace kapky v elektrickém poli. Vlivem povrchové deformace se hladina zakřivuje a dochází k nárůstu intenzity elektrického pole působícího na dané zakřivení. Na kapce se začínají tvořit zárodky Taylorových kuželů. Tato zakřivení na povrchu kapky se poté formují do Taylorových kuželů. V momentě, kdy je překročena kritická intenzita elektrického pole působícího na daný Taylorův kužel, dojde k výtrysku části polymerního roztoku směrem ke kolektoru. Tento výtrysk polymeru je orientován v působícím poli do tvaru vlákna a zároveň vlivem prudké kontrakce po opuštění Taylorova kužele je zbaven rozpouštědla. Tím je vytvořen tvar polymerního vlákna, které je hnáno elektrickým větrem od elektrody ke kolektoru. Formující se vlákno přechází z nejprve stabilní do nestabilní oblasti, kde probíhá tzv. „bičování“. V důsledku toho vláknitý materiál je formován do spirálovitého tvaru. Tento jev je na obrázku znázorněn nejprve rovnou čarou, která znázorňuje počáteční trajektorii vlákna a poté tvoření elips, které znázorňují právě oblast tzv. bičování. Takto jsou vlákna přiváděna na kolektor, na kterém se tvoří vlákenná vrstva. Pro úspěšné provedení procesu by měl být poměr velikosti elektrody a kolektoru 1:10. Prvotní využívání jehly bylo krom jiných důvodů, kvůli zakřivení hladiny vytvářející se kapky. Právě zakřivená hladina způsobí vychýlení siločar v elektrickém poli a jejich koncentraci v místě největšího zakřivení. Zde dochází také k největšímu nárůstu intenzity elektrického pole, a tedy k tvorbě Taylorových kuželů, jak je znázorněno na druhém obrázku.^{5,8}



Obrázek 3. 1. 1. I: Elektrické zvlákňování z kapiláry využívající stejnosměrného proudu. Obrázek A⁷: 1-pumpa dodávající polymerní roztok 2-polarizovaná kapilára, 3-zakřivená hladina roztoku na ústí kapiláry s detailem v obrázku B⁸, 4-stabilní oblast, 5-nestabilní oblast-bičování, 6-nabitý kolektor a 7-zdroj stejnosměrného elektrického napětí.

Tento princip elektrického zvlákňování za využití stejnosměrného proudu popsany zde na kapilární elektrodě je velmi podobný i pro ostatní technologické modifikace tohoto zařízení. Hlavním rozdílem je tak způsob zakřívání kladiny roztoku. Právě, ale modifikace strojního zařízení, kdy je hladina zakřívána ve větší šíři, může být výrazně produktivnější než takto jedna kapka.^{5, 8}

3. 1. 2 Elektrické zvlákňování za využití stejnosměrného proudu – z volné hladiny

Jak bylo zmíněno v počátku kapitoly o elektrickém zvlákňování, významnou technologickou modifikací bylo zakřívání hladiny pomocí válečku brodicího se v polymerním roztoku, který slouží zároveň jako zvlákňovací elektroda. Tento systém původní metody Nanospider vychází z opět nejčastěji kladně nabitého válečku coby elektrody. Ten na sebe vlivem otáčení v polymerním roztoku nanáší stále čerstvý roztok. Na jeho vrcholu dochází ke koncentraci siločar elektrického pole mezi elektrodou a kolektorem. Tento vrchol, však na rozdíl od kapky není „jeden bod“ ale jedná se o linii po celé výšce válečku. Množství Taylorových kuželů je tak několikanásobné a tím i množství vznikajících nanovláken.^{3,5,39,40}

Modifikací tohoto původního systému Nanospider je nahrazení válečku strunou, na níž je nanášen polymerní roztok. Původní systém po určité době procesu trpěl špatnou kontrolou zvlákňujícího roztoku, kdy část se vyvláknila a část se vracela zpět. Využití struny ještě více zakřívuje volnou hladinu naneseného roztoku a tím zefektivňuje proces elektrického zvlákňování.

Zároveň na struně je nanoseno vždy minimální množství roztoku, jež se vyčerpá před dalším nánosem (pokud je proces správně nastaven) a je tedy úspornější z hlediska spotřeby a efektivity využití polymerního roztoku. Struna je také stále převíjena, proto je i zajištěn odvod případných fragmentů nevyčerpaného polymeru z předchozích nánosů. Tenčí nános roztoku na struně zároveň snižuje potřebnou energii k uspořádání roztoku v elektrickém poli. Takto vytvořená nanovlákná jsou opět unášena směrem ke kolektoru, před nímž bývá podkladový materiál, na nějž jsou vlákna zachytávána a odváděna. Tento systém má celou řadu dalších výhod, vycházejících z pozorování procesu na původním zařízení. Například umožňuje snazší ovládání pracovní šíře pouze omezením pojezdu nanášecí hlavy. Nebo umožňuje snazší výměnu polymerních roztoků.⁴²

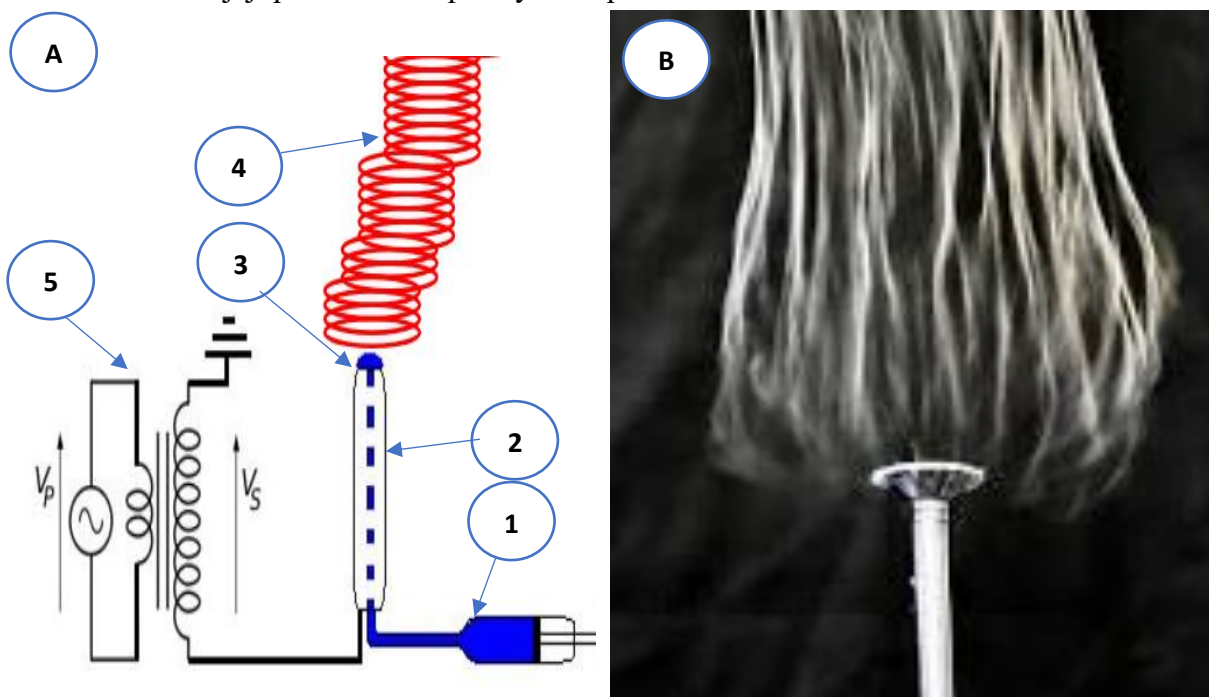
Mimo tyto systémy Nanospider je jednou z dalších modifikací elektrického zvlákňování z volné hladiny Bubblespinning. Tento systém pracuje se zakřivením volné hladiny pomocí bublin. Polymerní roztok je prosycován plynem a na jeho hladině se tvoří bubliny. Ty zakřivují hladinu polymerního roztoku a na tomto zakřivení dochází právě k nárůstu intenzity elektrického pole a tvorbě Taylorových kuželů a zvlákňování. Zde není využívána klasická elektroda, ale právě roztok pod napětím s bublinami. Jedná se o jednu z méně rozšířených modifikací.²⁹

Mimo tyto modifikace elektrického zvlákňování jsou i systémy s propojením odstředivého a elektrického zvlákňování. Tento systém je založen na tvorbě nanovláken vlivem odstředivé síly, která vzniká otáčením spinnerety, do které je přiváděn polymerní roztok. Systém může být doplněn o zapojení do stejnosměrného elektrického pole, kdy vlivem tohoto pole je odstředivá energie potřebná tvorbě nanovláken menší. Opět se jedná o jednu z méně využívaných modifikací.^{3, 5, 8}

3. 1. 3 Elektrické zvlákňování s využitím střídavého proudu

Využití střídavého proudu při produkci nanovláken není potřeba klasický kolektor. Při tomto systému je opět podobný princip popsáný v kapitole „3. 1. 1 Elektrické zvlákňování stejnosměrným proudem – jehlové“. Rozdílem je zde stálé střídání elektrického náboje na elektrodě dle přiváděného střídavého proudu a jeho frekvence. Jako kolektor zde však vystupuje samo vlákno. Při první fázi je vytvořen opět Taylorův kužel a z něj vytryskne proud polymeru, který je nabit stejně jako byl náboj v daný okamžik výtrysku polymeru. Poté dochází k změně náboje na elektrodě na opačný, a tak je i nabit polymerní roztok nad kterým je v prostoru stále v předchozím kroku vytvořené vlákno s opačným nábojem. To slouží jako virtuální kolektor. Dříve vzniklé vlákno s opačným nábojem působí na opačně nabitý polymerní roztok na elektrodě a opět dochází k tvorbě Taylorova kužele a výtrysku polymerního roztoku. Takto se celý proces opakuje s frekvencí přiváděného střídavého proudu. Vznikající nanovlákná jsou odváděna elektrickým větrem od elektrody v podobě nanovláknenné vlečky, jak je dobře patrné na obrázku I-B. Výhodou zde je oproti klasickému stejnosměrnému zvlákňování relativně jednodušší strojní zařízení, z hlediska absence klasického kolektoru a zároveň měniče proudu ze střídavého přiváděného napětí na stejnosměrné. Výhodou je zde i ve srovnání se stejnosměrným zvlákňováním vyšší produktivita procesu.

Vznikající vláknenné vrstvy jsou zároveň výrazně poréznější a objemnější z hlediska rozprostření vláknenné hmoty. Sama vlákna jsou svou strukturou rozdílná od vláken tvořených stejnosměrným zvlákňováním. Vlákna vzniklá tímto procesem mají širší distribuci průměrů vláken a zároveň mají rozdílnou morfologii vláknenné vrstvy ve srovnání s vláknennými vrstvami vyrobenými za využití stejnosměrného proudu. Tato technologie zažívá v posledních letech nárůst a snahu o její převedení do průmyslové praxe.^{5,9}



Obrázek 3. 1. 3. I: A⁷-schéma zařízení pro elektrické zvlákňování za využití střídavého proudu. 1-pumpa s polymerním roztokem, 2-nabitá kapilára, 3-vrchol kapiláry se vznikajícími nanovláknny v detailu na snímku B³⁰, 4-nanovláknenná vlečka, 5-transformátor.

3. 2 Elektricky zvlákňované polymery

Pro elektrické zvlákňování se využívá celá řada polymerů avšak, paradoxně polyolefiny nejhojněji zpracovávané technologiemi meltblown a spunbond v tomto výčtu chybí. To je dané jejich velmi obtížnou rozpustností v organických rozpouštědlech, což je základní podmínka úspěšné zpracovatelnosti polymerů touto technologií, která ze své podstaty neumožňuje využívání polymerní taveniny. Dále by rozpouštědlový systém s polymerem měl být vodivý a po určitý čas stabilní. Nemělo by tedy docházet k degradaci polymeru v rozpouštědlovém systému, tak aby nebyl zpracovatelný. Z těchto a mnoha dalších důvodů jsou některé z běžně využívaných polymerů zde nevyužívány, nebo postup jejich zvlákňování vyžaduje modifikaci.^{3, 6, 23}

3. 2. 1 Polysacharidy

Polysacharidy jsou sacharidové polymery složené z opakujících se monosacharidových jednotek spojených glykosidickými vazbami. Slouží například jako zdroje energie, strukturální složky buněčných stěn, signální molekuly. Polysacharidy se v přírodě nacházejí v rostlinách, řasách, houbách a bakteriích. Díky svým vlastnostem, jako je biodegradabilita, biokompatibilita, bakteriostatika a bakteriocidní materiály jsou polysacharidy hojně využívanými materiály pro medicínu a například tkáňové inženýrství.²⁰

Pro elektrické zvlákňování se používají například chytosan, nebo acetát celulózy. Chytosan je chemicky lineární polysacharid, který vzniká částečnou deacetylací chitinu. To je přírodní polymer tvořený glukózaminem a N-acetylglukosaminem. Chytosan je biokompatibilní, biodegradabilní a vykazuje antimikrobiální aktivitu. Tento polysacharid je také známý svou nízkou toxicitou a schopností podporovat proces hojení ran tím, že poskytuje optimální mikroprostředí pro diferenciaci buněk. Chytosan se často využívá právě pro medicínské a kosmetické aplikace. Příkladem mohou být nanovláknenné náplasti podporující hojení a zabraňující růstu bakterií. Právě pro podporu buněčné adheze a proliferace je též vhodným materiálem pro tkáňové inženýrství.²²

Acetát celulózy je derivát celulózy, který vzniká acetylací celulózy pomocí octanu kyseliny octové. V rámci elektrického zvlákňování se nanovláknena acetátu celulózy používají v hlavně biomedicínských aplikacích. Příkladem může být využití nanovláken acetátu celulózy v směsi s polykaprolaktonem (PCL) a electrospayingem dodanými částicemi CeO₂ pro léčbu ran u diabetických pacientů, dle studie „*Diabetic wound healing function of PCL/cellulose acetate nanofiber engineered with chitosan/cerium oxide nanoparticles*“^{20,21, 40}

3. 2. 2 Vinylové polymery

Vinylové polymery jsou obecně hojně využívanou skupinou polymerů. Vinylové polymery jsou polymery odvozené od vinylu neboli ethenylu (-CH=CH₂). Mezi nejčastěji používané, při elektrickém zvlákňování, patří například polyvinylalkohol (PVA), nebo z PVA vyrobený polyvinylacetát (PVAc). Mezi vinylové polymery patří také polyvinylchlorid (PVC), polyvinylpyrrolidon (PVP), který má rovněž široké pole aplikací, například díky své netoxicitě jako plnivo kosmetických přípravků, a další.³

PVA je široce používaným polymerem v oblasti elektrického zvlákňování. Jeho výhodou pro zvlákňování je jeho rozpustnost ve vodě. To umožňuje omezení toxických a dráždivých rozpouštědel při výrobě nanovláken. Při používání vody jako rozpouštědla je méně zatěžováno životní prostředí, proces je bezpečnější pro personál a zároveň výsledné produkty neobsahují toxická, či dráždivá rezidua. To umožňuje aplikace PVA v oblasti kosmetiky a medicíny, a to zároveň kvůli své biokompatibilitě, nízké tendenci k adhezi proteinů. Specifická použití zahrnují náhrady chrupavky, v podobě nanovláken. Dále různé práce v oblasti výzkumu jako studie od Remziye Aysun Kepekçi et al. na inkorporaci látek do roztoku polymeru a následná výroba nanovláken s inkorporovanými látkami jako zde například extrakty z artyčoku pro podporu hojení ran.²⁴

Pro některé aplikace, kde je materiál vystaven vodnému prostředí, je pak omezení v jeho rozpustnosti ve vodě, ale po zesíťování je i tato komplikace odstraněna. Problémem však může být častá toxická síťující prostředků.²⁴

PVAc je využíván v běžném textilním průmyslu, například v netkaných textiliích jako pojivo. Zde se využívá i ve směsi, či v kopolymerech s dalšími polymery jako například ethylvinylacetát (EVA). V oblasti nanovláken se opět využívá v medicíně a kosmetice. Touto oblastí se zabývá i například studie H.A. Vidotti en al. na využití nanovláken jako potencionálního vyztužení dentálních kompozitů. Nanovlákná z PVAc vyrobená z roztoku s dimethylformamidem přidaná jako vyztuž do pryskyřice, z které je zpracován dentální implantát.²¹

3. 2. 3 Esterové polymery

Esterové polymery jsou tvořené spojováním výchozích monomerů esterovou vazbou. Jsou to organické sloučeniny obsahující karbonylovou skupinu vázanou na atomy uhlíku a kyslíku. Jejich výroba zahrnuje reakci mezi kyselinou a alkoholem za přítomnosti katalyzátoru. Polyethyltereftalát (PET) je jeden z nejznámějších esterových polymerů, vzniká esterifikací kyseliny Tereftalové (p-benzendikarboxylové) a ethylenglykolu (ethan-1,2-diol). Polyesterové polymery mají dobré mechanické vlastnosti, relativně dobrou odolnost v oděru a proti chemikáliím. Jsou používány hojně v textilním průmyslu (např. výroba vláken), jedná se o nejrozšířenější syntetické vlákno. Dalšími příklady esterových polymerů jsou polykarbonáty a polyakryláty.⁵⁰

Při výrobě nanovláken se polyestery hojně využívají pro výrobu vláken využitelných například v regenerativní medicíně. Využívá se zde často polymerizované kyseliny polymléčné (PLA), polykaprolaktonu (PCL) a také například polymerizované kyseliny glykolové (PGA). PLA je biokompatibilním a biodegradabilním materiálem, který má široké uplatnění v medicínské oblasti. Slouží k výrobě degradabilních šicích nití a dalších prostředků pro hojení ran. V oblasti výzkumu elektrického zvlákňování pro potřeby tkáňového inženýrství je příkladem vývoj krycího materiálu rán na bázi koaxiálních nanovláken PLA/PVP s inkorporovanými látkami podporujícími hojení in situ. Tato studie ze School of Pharmacy, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine využívá postupné biodegradace nanovláken PLA a PVP, kdy tak dochází ke postupnému uvolňování léčivé látky v místě rány. Tyto materiály jsou vhodné pro hojení spatně se hojících ran například diabetických pacientů, jak tato studie pojednává.²⁶

Dalším rozšířeným polyesterem je PCL, který se opět hojně využívá pro tkáňové inženýrství. PCL se skládá z jednotek kaprolaktonu. Polymerizace PCL je typicky „otevřením kruhu“, což je mechanismus, při kterém se monomerní jednotky otevírají na kruhové struktury a spojují se s dalšími jednotkami za vzniku lineárního polymeru. Tato polymerizace se obvykle provádí pomocí katalyzátorů, jako jsou organokovové sloučeniny. Má lineární strukturu a biodegradabilní a biokompatibilní vlastnosti, což ho činí vhodným materiálem pro aplikace v oblasti medicíny. PCL má nízkou teplotu tání (asi 60 °C) a dobré mechanické vlastnosti.

Je relativně snadno elektricky zvláknitelný a v rámci používaných polymerů v oblasti medicíny je výhodný pro relativně nízkou cenu a jeho všeobecné schválení (FDA) pro medicínské aplikace. Příkladem nanovlákněných aplikací PCL jsou experimentální cévní náhrady, nebo kožní krytí pro hojení chronických nebo špatně se hojících ran.^{13, 20, 26, 38}

3. 2. 4 Fluorované polymery

Polyvinylidenfluorid (PVDF) je fluorovaný polymer připravený polymerací vinylidenfluoridu. PVDF má vysokou míru krystalinity, vysokou tepelnou stabilitu, odolnost vůči chemikáliím, hydrofobitu a vysokou dielektrickou pevnost. Vykazuje také piezoelektrické vlastnosti, což znamená, že může generovat elektrický náboj při mechanickém namáhání. Tato vlastnost je využívána v různých technologických aplikacích, jako jsou senzory, ultrazvukové zařízení, piezoelektrické generátory a elektroakustické zařízení. PVDF je také oblíbeným materiálem pro výrobu povlaků, membrán, izolačních materiálů a trubek díky své vysoké chemické odolnosti a mechanické pevnosti. V oblasti nanovláken se využívá právě pro svou odolnost pro aplikace membrán, či filtrů. Tento polymer se zvláknuje z roztoku s dimethylformamidem, který je vysoce toxický. Výsledný produkt je však odolný vůči biologické a chemické degradaci. Rozšířenou aplikací bylo například v době koronavirových opatření využití nanovlákněné vrstvy PVDF coby filtrační vrstvy v rouškách. Vzhledem k jeho vlastnostem je tak i vhodná další aplikace coby filtračního média. V oblasti medicíny byl využit například při výzkumu glaukomových implantátů na KNT TUL, kdy tubulární nanovlákněné scaffoldy byly testovány pro léčbu glaukomu. Další aplikací PVDF se zabývala studie pocházející z College of Textile Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, kde byla snaha o využití nanovlákněné vrstvy PVDF s aditivem stříbrných nano drátků jako vrstvy reagující se slunečním zářením. Dle studie lze takovéto vrstvy využívat k přeměně slunečního záření na teplo a v podmínkách s velmi nízkými teplotami tak zvyšovat teplený komfort oblečení.^{8,25,57}

3. 2. 5 Polyuretany

Polyuretany vznikají z reakce polyolů (více sytné alkoholy) s izokyanáty nebo polyisokyanáty za přítomnosti katalyzátorů a případně dalších aditiv. Tato chemická reakce, známá jako polyadice, umožňuje vytvářet polymery s různými vlastnostmi, dle chemické struktury a vlastností odvozených od výchozích monomerů. Tyto vlastnosti jsou dány jejich poměrem a druhem, jako například elasticita, odolnosti proti opotřebení, odolnosti proti oděru, biodegradabilita a chemické odolnosti. Prekurzory jsou míseny v přesně stanovených poměrech za přítomnosti katalyzátorů. V důsledku toho vznikají lineární nebo síťové struktury, které tvoří polyuretanový polymer. Polyuretany jsou široce využívány v mnoha odvětvích, včetně výroby elastomerů, pěn, lepidel, povlaků, izolačních materiálů a lékařských prostředků. Jejich vlastnosti a aplikace se mohou výrazně lišit v závislosti na použitých prekurzorech a podmínkách syntézy.⁵⁹

V oblasti nanovláken jsou jejich aplikace dle použitého typu polyuretanu, od tkáňového inženýrství po filtrační média. Příkladem využití membrán je studie „*Electrospun Polyurethane Nanofiber Membranes for Microplastic and Nanoplastic Separation*“, která se zabývá využitím kompozitní nanovlákněné polyuretanové membrány pro čištění odpadních vod od mikro a nano plastů a methylenové modři. Z hlediska kompozitu se nanovlákněná složka využila k mechanické separaci částic plastů. PUR se obecně v nanovlákněném průmyslu využívají k výrobě membrán, kde lze vyvářet cílené, či plošné aplikace produktů. Příkladem využívaného PUR je polymer s obchodním názvem Laritan.^{44,58}

3.3 Polyamidy

Polyamidy patří mezi termoplastické polymery. Jsou tvořeny opakujícími se jednotkami dvou výchozích monomerů, diové kyseliny a diaminu, které jsou spojeny peptidickými vazbami (-CONH-). A jsou tvořeny alifatickými nebo aromatickými řetězci. Dle struktury řetězce je i lze dělit do tří základních skupin. První skupina alifatických polyamidů má lineární řetězce, bez aromatických jader. Druhá skupina polyftalamidů disponuje řetězci, ve kterých je jeden z monomerů rovinný a druhý s aromatickým jádrem a třetí kategorií jsou aromatické polyamidy neboli aramidy. Ty již sestávají z obou výchozích monomerů s aromatickými jádry. Právě výskyt aromátů a délka řetězce výchozích monomerů výrazně ovlivňují výsledné vlastnosti polymeru, z hlediska mechanických, termických, chemických a strukturních vlastností. Celkově struktura těchto dvou typů výchozích monomerů poskytuje polyamidům významné vlastnosti jako jsou pevnost, pružnost, odolnost vůči opotřebení a chemická odolnost. Příkladem alifatického polyamidu je polyamid 6, s obchodním názvem silon, zatímco aromatickými polyamidy jsou například kevlar či nomex.^{1, 19, 34}

Polyamidy jsou vyráběny reakcí monomerů obsahujících amidové a karboxylové skupiny, jako jsou například adipová kyselina a hexamethyldiamin pro polyamid 6,6. Druhou metodou výroby polyamidů je polymerizace za otevření kruhu monomeru laktamu, což je cyklický amid obsahující aminovou a karboxylovou skupinu. Při reakci se otevírá cyklická struktura a spojováním monomerních jednotek se vytváří se lineární polyamidový řetězec. Tyto monomery reagují za vysokých teplot polykondenzační reakcí, čímž vznikají dlouhé lineární polymery. Tvar a struktura vzniklého polyamidu jsou ovlivněny konkrétními monomery a podmínkami reakce. Polyamidy mají široké spektrum vlastností, které je činí vhodnými pro širokou škálu aplikací jako je výroba textilních vláken, potahů, a také technických plastů pro výrobu součástí automobilů, elektroniky a jiných spotřebních výrobků. Mohou být také modifikovány různými plnivy a aditivy, aby získaly specifické vlastnosti, jako je zvýšená odolnost vůči UV záření, hořlavost nebo tepelná stabilita.^{1, 2, 19}

3. 3. 1 Druhy polyamidů

Tato práce je zaměřená na práci s polyamidem, přesněji polyamidem 6 (PA 6), proto je zde této problematice věnováno nejvíce prostoru a jsou zde srovnávány i různé druhy polyamidů.

Dle vstupních monomerů lze rozdělit polyamidy na dva druhy, které se liší svou chemickou strukturou a vlastnostmi. Homopolyamidy jsou vytvořeny z jednoho typu monomeru, obvykle laktonů, které jsou cyklické amidy odvozené od příslušných ω -aminokyselin. Příkladem homopolyamidu je polyamid 6 (PA 6) (poly(ϵ -kaprolakat)), polyamid 11 (PA 11) (poly(ω -undekanolakat)) a polyamid 12 (PA 12) (poly(ω -laurolokat)). Heteropolyamidy jsou vytvořeny polykondenzační reakcí z více než jednoho typu monomeru, obvykle dvou, zahrnujících dikarboxylové kyseliny (nebo jejich halogenidy) a diaminy. Mezi heteropolyamidy patří například polyamid 6, 6 (PA 6, 6) připravený z adipové kyseliny a hexamethylendiaminu, stejně jako méně běžné polyamid 6, 10 (PA 6, 10) a polyamid 6, 12 (PA 6, 12) a další. Toto rozdělení je patrné vždy i z názvu polyamidu, kde číslice znázorňuje počet uhlíků v řetězci výchozího monomeru. U homopolyamidů je pouze jeden výchozí monomer, proto jedna číslice a u heteropolyamidů dva výchozí monomery a tedy 2 číslice.¹⁹

V důsledku možných variací výchozích monomerů mají polyamidy široké pole aplikací a vlastností vycházející z jejich chemického složení daného výchozími monomery. Pro demonstraci variability těchto vlastností jsou zde v tabulce vybrány některé z používaných polyamidů s jejich vlastnostmi a pro ilustraci je zde i uveden v rámci práce stěžejní PA 6

Tabulka 3. 3. 1: Vlastnosti různých druhů polyamidů

Polyamid	Výchozí monomery	Vlastnosti	Aplikace
Polyamid 6 PA 6 poly(ϵ - kaprolaktam) ¹⁴	ϵ -kaprolaktam (polymerace otevřením kruhu) ⁵⁶	- lineární alifatický homopolyamid - $T_i \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ - $T_g \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ - chemicky a tepelně stabilní - vynikající mechanické vlastnosti a odolnost – oděru vzdornost - dobře elektricky zvláknitelný - nanovlákna s úzkou distribucí průměrů vláken - úzká distribuce průměrů pórů-vhodné pro filtraci ^{19,56}	- filtrace vzduchová - oděvy - filtrace kapalinová - separační membrány ^{19,56}

Polyamid 6, 6 PA 6,6 nylon 6,6 15	kyselina adipová a hexamethyldiamin (polykondenzační reakcí) ⁵⁶	- lineární alifatický heteropolyamid - $T_t \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ - $T_g \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ - vysoká pevnost a tuhost - termická a chemická odolnost ⁵⁶	- oděvy - lana - technické textilie - díly v průmyslu ⁵⁶
Polyamid 11 PA 11 poly(ω -undecane-laktam) 19	ω -undecane-laktam (polymerace otevřením kruhu) ¹⁹	- lineární alifatický homopolyamid - $T_t \sim 185 \text{ }^\circ\text{C}$ - $T_g \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ - vysoká chemická odolnost - oděru vzdorný - rozměrová stabilita ⁵⁶	- kartáče - kefy - zubní nitě 19,56
Polyamid 12 PA 12 poly(ω -laurolaktam) 19	ω -laurolaktam (polymerace otevřením kruhu) ¹⁹	- lineární alifatický homopolyamid - $T_t \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ - $T_g \sim 41 \text{ }^\circ\text{C}$ - odolnost vůči UV záření - odolnost proti povětrnostním vlivům - chemická stabilita ¹⁹	- venkovní aplikace - materiály s expozicí slunečnímu záření - stavebnictví - výroba hadic ^{16, 19}

Vlastnosti lineárních alifatických heteropolyamidů se postupně mění s rostoucím počtem methylenových skupin mezi amidovými skupinami. Tyto vlastnosti zahrnují teplotu skelného přechodu, teplotu tání, mechanickou pevnost, rozpustnost a propustnost plynu. Tato změna, ale není vždy podle jednoduché křivky i jak je patrné na přechodových teplotách uvedených v tabulce. například teploty tání jsou ovlivněny jak počtem methylenových skupin, tak tím, zda je jejich počet sudý nebo lichý

Díky závislosti uvedených vlastností na postupně se měnící struktuře polyamidů je značné množství různých druhů se specifickými vlastnostmi. Jejich relativní dostupnost spolu s možností je rozpouštět (většinu) v jednom druhu rozpouštědla je vhodným základem pro cílené a efektivní průmyslové a laboratorní aplikace. Tyto polymery mohou být použity jako vysoce variabilní materiály vhodné k přípravě nanovláken pro konkrétní aplikace. Právě zvláknování ze stejného rozpouštědlového systému umožňuje snadné záměny vstupního polymeru dle požadavků bez nutnosti výrazných změn v procesu. Různé druhy polyamidů lze využít jako substráty pro extrakci na tuhou fázi v analytické chemii a filtračních systémech pro vzduch nebo kapalinu.^{11, 17, 31}

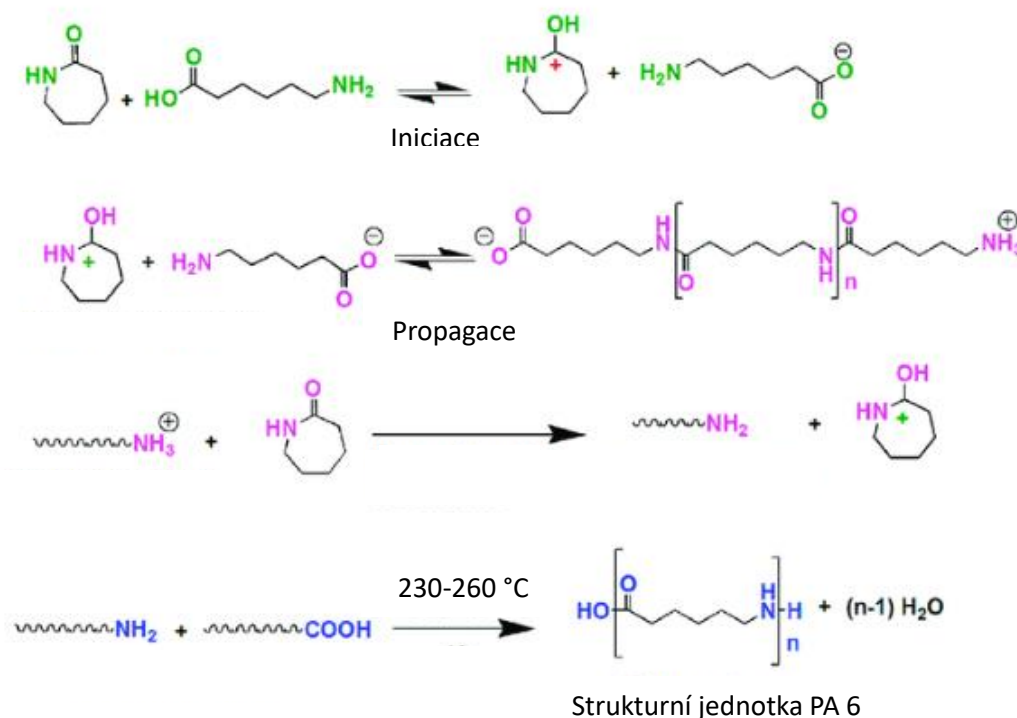
3. 3. 2 Polymerace za otevření kruhu – příprava PA 6

Princip syntézy homopolyamidů je principálně podobný. Proto zde je podrobně rozpracován princip syntézy polyamidu 6, jako modelového zástupce a zároveň polymeru, který byl využit při této práci.

PA 6 se vyrábí polymerizací ϵ -kaprolaktamu. Kaprolaktam je cyklický ester kyseliny kapronové. Každá molekula kaprolaktamu obsahuje dvě funkční skupiny: aminovou skupinu (NH_2) a karbonylovou skupinu ($\text{C}=\text{O}$). Při reakci se amidová skupina jednoho monomeru (NH_2) reaguje s karbonylovou skupinou druhého monomeru ($\text{C}=\text{O}$), jak je patrné na obrázku I, což vede k tvorbě amidové vazby neboli také peptidické vazby ($-\text{CONH}-$) mezi jednotlivými monomery. Současně se odštěpí molekula vody (H_2O) jako nízkomolekulární vedlejší produkt. Tato principiálně polykondenzační reakce je moderována katalyzátorem, například kyselinou fosforečnou (H_3PO_4). Kyselina fosforečná funguje jako Lewisova kyselina, která katalyzuje reakci tvorby amidových vazeb mezi aminovými skupinami monomerů kaprolaktamu. Tento katalyzátor zlepšuje efektivitu reakce a urychluje růst polymerového řetězce. Vznikající polymer má lineární strukturu s opakujícími se jednotkami $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]$ spojenými amidovými-peptidickými vazbami.^{1, 2, 11}

Pro zvýšení produktivity reaktantů lze kromě katalyzátorů použít i další metody jako odstranění vedlejších produktů, vody. To vychýlí reakční rovnováhu směrem k vytváření produktů. Odstranění vody lze dosáhnout pomocí destilace. Reakce probíhá při teplotách mezi 230 až 260 °C. Vysoká teplota umožňuje řádnou aktivaci reakce a vede k tvorbě polymeru v přijatelných časových intervalech. Právě reakční teplota nad bodem varu vody znamená, že vznikající voda, je při těchto teplotách v plynném skupenství, ale polymer se vyskytuje ve stavu kapaliny. Vodu lze jako plyn od reakce snadno odvést. Je to i nutnost z důvodu degradace, zpětné hydrolyzy vznikajícího polymeru. Hydrolyza amidových vazeb může nastat při teplotách nad 150 °C a v přítomnosti vlhkosti, jako je například vodní pára nebo kondenzovaná voda. Tento nežádoucí jev je nutné sledovat i při následovném zpracování a skladování polymeru. Protože polyamid 6 je hygroskopický materiál, tedy absorbuje vlhkost ze vzduchu, je důležité minimalizovat expozici vodě a udržovat výrobní procesy v suchých podmínkách. Degradace polymeru obecně může způsobit snížení mechanických vlastností a dalších požadovaných vlastností materiálu, a to dle míry jejího rozsahu.^{19, 23}

Samotný princip polykondenzační reakce popsany v tomto odstavci a znázorněný na obrázku I. je principiálně shodný s postupem výroby ostatních homopolyamidů, jako například PA 12, či PA 11. Například PA 11 se vyrábí z kyseliny 11-aminoundekanové, která se získává z ricinového oleje. Jde tedy o plast vyrobitelný z obnovitelných zdrojů. Kyselina se pak polymerizuje zahříváním na 200 °C a opět nepřetržitým odstraňováním vznikající vody. PA 12 se vyrábí podobným postupem jako PA 6. Monomerem je zde dodekanolaktam, který se vyrábí z butadienu. Proces využívá taktéž katalyzátor, ale vyšší teploty než PA 6 (300–350 °C) kvůli vyšší odolnosti 13členného kruhu monomeru.^{18, 34}



Obrázek 3. 3. 2. I: Schéma polymerace za otevření kruhu při syntéze PA 6 z monomeru kaprolaktamu ⁴⁰

3. 3. 3 Polykondenzace – příprava PA 6, 6

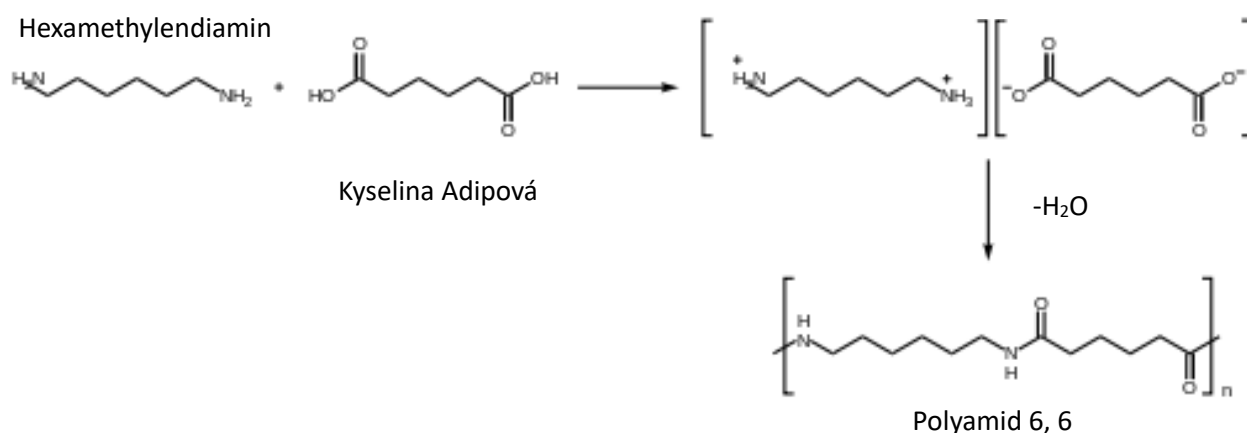
V běžné praxi se kromě PA 6 používá stejně hojně i PA 6, 6. Jako heteropolyamid má však odlišný postup syntézy od homopolyamidů. Byť i zde se principiálně jedná o polykondenzaci, ale z jiných výchozích monomerů. Pro názornou ilustraci rozdílů mezi těmito skupinami polymerů je zde proto uveden postup jeho syntézy jako modelového zástupce heteropolyamidů. Proces polykondenzace popsany u PA 6, 6 je principiálně podobný i u ostatních heteropolyamidů, jen s rozdílem výchozích monomerů

PA 6, 6 je kondenzačním produktem hexamethyldiaminu a kyseliny adipové vyráběných z ropy. Tyto monomery musí být připraveny v čisté formě, aby se minimalizovaly nečistoty a zajistila kvalita finálního polymeru. Monomery jsou stechiometricky kombinovány do vodného roztoku solí, jehož pH lze pečlivě kontrolovat. Je důležité udržovat správný molární poměr obou monomerů, aby byla dosažena požadovaná chemická struktura polymeru. Použití katalyzátorů, jako kyseliny octové je pro kontrolu molekulové hmotnosti. Kyselina octová může být přidána do reakční směsi s cílem regulovat délku polymerových řetězců. Kondenzační polymerizační reakce je za daných podmínek samovolným procesem, ale přítomností vhodného katalyzátoru je usnadněna a usměrněna reakce mezi karboxylovými skupinami kyseliny adipové a aminovými skupinami hexamethyldiaminu. Roztok soli s hexamethyldiaminem je nejprve koncentrován odpařováním vody za podmínek minimalizující ztráty hexamethyldiaminu. V první fázi jsou tlak a teplota postupně zvyšovány, což zahájí polykondenzační reakci. Během této reakce jsou odstraňovány molekuly vody a vytváří se amidové vazby (-CONH-) mezi monomery. ^{1, 2}

Dochází tak k řetězení molekul hexamethylendiaminu s molekulami kyseliny adipové. Následně je roztok udržován při tlaku 1,7 MPa, zatímco je odváděna pára a teplota je zvyšována na 275 °C. Tlak je poté snížen na atmosférický, a nakonec je udržován při teplotě 275 °C (za částečného vakua, pokud je to nutné) po dobu potřebnou k dosažení konečné molekulové hmotnosti. Průběh reakce je monitorován pomocí různých analytických technik, jako je chromatografie nebo spektroskopie, aby se zajistila správná konverze monomerů a kontrola molekulové hmotnosti polymeru. Poté lze vzniklý polymer opět zpracovat například litím nebo granulací.^{15, 19}

I zde musí být u výsledných produktů a samotných dalších zpracovatelských postupů zajištěno odstranění vlhkosti z důvodu hydrofobických vlastností PA 6, 6. Zvýšením teploty při dalším zpracování nebo skladování za přítomnosti přirozené vlhkosti 2 až 4 % by vedlo k jeho degradaci.¹⁵

Vyrábí se celá řada dalších polyamidů, a to různými variacemi výchozích monomerů. Některé semi-aromatické polyamidy však mohou způsobovat problémy v důsledku vysoké viskozity taveniny při zpracování, a proto je nutná modifikace výrobního postupu. Příkladem je proces pro výrobu polymerů hexamethylendiaminu, kyseliny adipové, tereftalové kyseliny a isoftalové kyseliny. Ten zahrnuje odpaření směsi solí v reaktoru s vysokou teplotou, následované zvýšením molekulové hmotnosti v extrudéru se dvěma šnekovými válcovými spirálami s účinným odstraňováním vlhkosti. Řada semi-aromatických polyamidů s vysokou teplotou tání, které byly uvedeny na trh v 90. letech, má nižší absorpci vlhkosti a zvýšenou tuhost a pevnost. Mezi příklady patří Zytel HTN (Du Pont); Amodel, označovaný jako polyftalamid nebo PPA (Amoco); a Arlen (Mitsui Petrochemical). Polyftalamid je definován jako „polyamid, ve kterém zbytky kyseliny tereftalové nebo kyseliny isoftalové nebo jejich kombinace tvoří alespoň 60 molárních procent kyseliny dikarboxylové v opakujících se strukturních jednotkách v polymerním řetězci“. Obecně tak platí, jak bylo konstatováno dříve, že skupina polyamidů umožňuje přípravu specifických a cílených polymerů dle potřeb dané aplikace.^{23, 41}



Obrázek 3. 3. 2. I: Schéma polykondenzace PA 6, 6⁶⁰

3. 3. 4 Polyamid 6

V této kapitole bude podrobně popsán polyamid 6 jako stěžejní polymer využívaný při této práci. PA 6 je termoplastický polymer se širokou škálou aplikací. Jeho výroba byla popsána v kapitole výše, zde budou uvedeny jeho vlastnosti a případná zpracování.

V Česku též známý jako Silon, pod tímto obchodním označením bylo vyráběno v Československu do začátku 90. let 20. století. Historie vzniku silonu v laboratořích společnosti Baťa ve Zlíně. Zde chemik Otto Wichterle v roce 1940 objevil postup výroby tohoto materiálu z kaprolaktamu. Z tohoto polymeru bylo možné vyrábět monofil, což bylo výrazným pokrokem oproti tehdejším konvenčním materiálům. Právě schopnost průmyslové produkce nekonečných jemných vláken byla v té době přelomová pro textilní průmysl.^{32,37}

Mezi přední mechanické vlastnosti PA 6 patří vysoká pevnost v tahu. Proto jedou z jeho aplikací coby vlákna jsou horolezecká lana. Tahová pevnost PA 6 je kolem 85 MPa. Modul pružnosti v tahu je 3100-4500 MPa a prodloužení při lomu je kolem 50 %. Dále je vysoce oděru vzdorný a má nízký koeficient tření, což z něj činí vhodný materiál pro výrobu nemazaných nezamazaných ložisek nebo ozubených kol.^{31,33,34}

Má relativně vysokou tepelnou odolnost, je schopen aktivně odolávat do 160 °C při udržení většiny svých mechanických vlastností. Teplota tání je kolem 220-230 °C dle dané chemické struktury. A teplota skelného přechodu je přibližně 85 °C. Při poklesu teplot výrazně níže pod bod mrazu se stává více křehkým a tažnost též klesá.³⁶

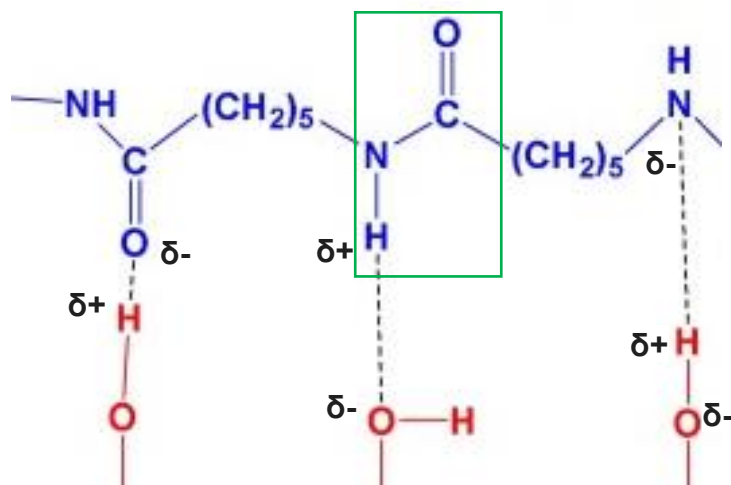
PA 6 je obecně odolný vůči mnoha chemikáliím. Přes svou celkovou chemickou odolnost je citlivý na silné kyseliny, které mohou způsobit degradaci materiálu. V závislosti na makromolekulárním uspořádání, a tedy míře krystalického podílu v hmotě má PA6 hustotu 1130 až 1140 kg/m³. Podíl krystalické fáze v polyamidu 6 je obvykle kolem 40-60 %. Konkrétní podíl krystalické fáze v PA 6 může být ovlivněn různými faktory, jako je způsob výroby, zpracování a podmínky chlazení materiálu a v případě vláken i podmínky dloužení.^{31,36}

PA 6 je hygroskopický materiál, tedy absorbuje vlhkost z okolního prostředí. To může ovlivnit jeho mechanické a rozměrové vlastnosti. Avšak navlhavost především výrazně ovlivňuje jeho zpracovatelské vlastnosti při vyšších teplotách, kde může vlivem vlhkosti docházet k degradaci. Při extruzi vede vlhkost k tvorbě bublin, či nestabilního proudu taveniny z trysky, kdy proud taveniny je přerušován expanzí páry. Tento nežádoucí jev se může negativně projevat například při technologii Meltblown. Navlhavost PA 6 se obvykle pohybuje kolem 3-4 % a může být ovlivněna různými faktory, jako je teplota, vlhkost vzduchu a povrchová úprava materiálu.³¹

PA 6 má obvykle nízkou elektrickou vodivost. Jeho elektrická pevnost se pohybuje kolem 22 kV×mm⁻¹. Tato vlastnost je dána strukturou materiálu, a tedy například v procesu elektrického zvláknování funguje jako dielektrikum (neplatí pro rozpouštědla, kyseliny). Z hlediska tepelné vodivosti je taktéž považován za izolant, jeho tepelná vodivost je kolem 0,33 W×(m×K)⁻¹.^{17,23}

Jak bylo popsáno v kapitolách výše PA 6 má monomery spojené amidickou vazbou. Tato peptidická vazba se běžně vyskytuje u proteinů, kde se její pomocí propojují jednotlivé aminokyseliny.

Výhodou této vazby je její polarita, pro tvorbu vodíkových můstků mezi jednotlivými řetězci polymeru. Vodíkové můstky jsou nejsilnější ne vazebné mezi molekulové interakce a dodávají tak danému materiálu vyšší pevnost i v směru kolmém na směr orientace makromolekulárních řetězců. Tyto vodíkové můstky mohou vychylovat teplotu tání, kdy pro vhodném urovnání řetězců do podélného paralelního uspořádání, je tvořeno množství vodíkových můstků, jež je nutné pro roztavení taktéž rozložit. Energie k tomu potřebná je tak vyšší než v případě jejich absence. Vodíkové můstky mají energii přibližně $10-60 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$. Oproti standartním vazbám, které se pohybují v řádu stovek $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ je to méně, ale při jejich množství se tato přidaná vazebná energie projevuje právě například jako zvýšení teploty tání. Mezi makromolekulárními řetězci PA6 vzniká spojením parciálního záporného náboje na dvojně vázaném kyslíkovém zbytku karboxylu a vznikajícího parciálního kladného náboje vodíku původního aminu. Tyto vodíkové můstky mohou projevovat svůj vliv i v dalších oblastech jako je například viskozita, kdy svými interakcemi zvyšují mezi molekulové působení a tím i samotný odpor proti tečení, tedy viskozitu. Struktura a propojení dvou stavebních jednotek polyamidu 6 je dobře patrné z níže uvedeného obrázku I, kde červeně je znázorněna peptidická vazba a při atomech kyslíku a vodíku jsou znázorněny parciální náboje odpovědné za vodíkové můstky.^{15, 17, 61}



Obrázek 3. 3. 4. I: Znázornění chemické struktury dvou stavebních jednotek PA6, včetně parciálních nábojů a peptidické vazby v zeleném rámečku.⁶¹

3. 4 Predikční modely

Predikční modely jsou chápány, jako analytické nástroje pro predikci budoucího vývoje nebo trendů. Tyto predikce jsou sestavovány na základě dat získaných předchozím pozorováním daného jevu. Při pozorování je patrná určitá zákonitost, se kterou se projevují určitá působení. Například pokud bude uvažována kulička na vyvýšeném bodě a bude puštěna po dané rovinné dráze s danými parametry sklonu, odporu a dalšími, jsme schopni určit přibližnou rychlost, jakou se bude na konci dráhy pohybovat. Zde však je třeba stanovit požadovanou přesnost predikce. Vzhledem ke množství přispívajících jevů není možné všechny působící vlivy zahrnout do predikční úvahy.

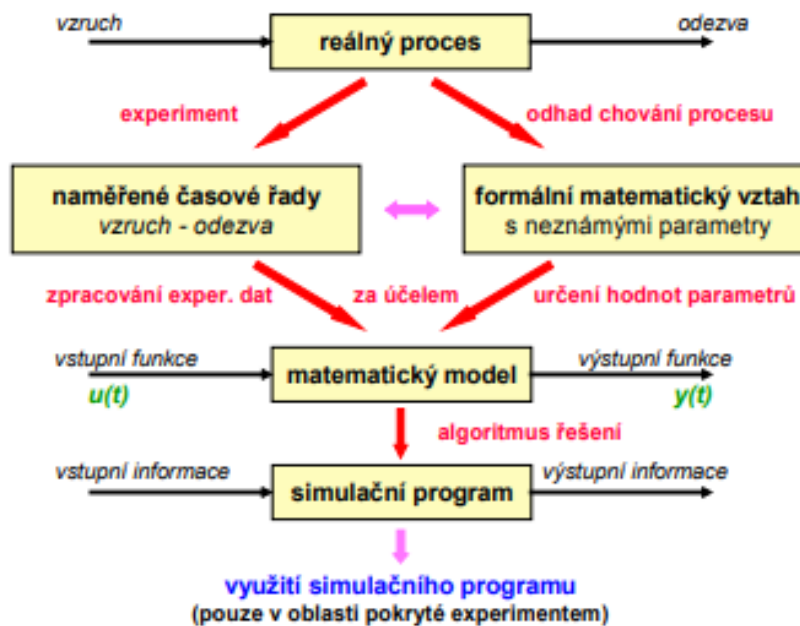
Proto ve fyzikálních predikcích dochází k zanedbání některých přispívajících veličin. Jako například u výše zmíněné kuličky by bylo možné zanedbat například tření, nebo odpor vzduchu. Některé veličiny se zanedbávají i pro jejich nestabilitu. Příkladem by bylo spuštění zmíněné kuličky po teoretické dokonale rovné dráze s konstantním sklonem z vrcholu Ještědu s nadmořskou výškou 1012 m. n. m. dolů do centra Liberce s nadmořskou výškou 350 m. n. m. Při této dráze je působící odpor vzduchu rozdílný na vrcholu Ještědu, kde je vlivem nadmořské výšky mírně řidší vzduch než v dolní poloze teoretické dráhy. Vlivem nehomogenní hustoty odporového prostředí tak není možné přesně spočítat jeho působení, proto je tato veličina zanedbána. Tento ryze teoretický příklad však demonstruje běžnou vlastnost modelů, jejich výsledky predikcí jsou mnohdy velice přesné a těsně se blíží reálné hodnotě, ale nedosahují jí. Jejich přesnost však může být natolik vysoká, že je větší než odchylka při měření, a tedy jejich nedokonalost nezaznamenáme. Tento příklad je možné demonstrovat na dvou modelech fyziky, a to na modelu klasické fyziky a relativistické fyziky.⁶²

Model klasické fyziky, je velmi podrobná představa lidstva o fungování fyzikálních jevů za běžných podmínek, která je podpořena řadou měření při těchto podmínkách. Avšak dojde-li k porušení výchozích podmínek, například pohybem vysokou rychlostí, blíží se rychlostem světla. Tento klasický model přestává stačit, proto je omezen doplňujícími podmínkami, za jakých platí. Mimo tyto podmínky je pak vytvořen další model, a to model relativistické fyziky, který vysvětluje právě chování mimo model klasické fyziky.⁶²

Modely obecně využívají různé statistické metody, strojové učení nebo jiné algoritmy k identifikaci vzorců a trendů v datech a k vytvoření prognóz. Existuje mnoho druhů predikčních modelů, které se používají v různých oblastech, jako je finance, zdravotnictví, marketing, meteorologie a další.⁶³

Například v ekonomice se predikční modely používají k předpovídání inflace, růstu HDP nebo chování trhu. V medicíně mohou být predikční modely využívány k diagnostice chorob nebo k predikci pravděpodobnosti vzniku určitých onemocnění u pacientů. Při vytváření predikčních modelů je důležité vybrat vhodný model a správně do něj vložit data. Následně je každý model testován a validován pomocí historických a experimentálních dat a je zkoušena jeho schopnost předpovídat budoucí události.⁶³

V oblastech průmyslu, výzkumu, meteorologie, ekonomie a mnoha dalších platí obecné schéma tvorby daného modelu, které je popsáno na obrázku I. Vždy je nejprve pozorován reálný proces, tedy reakce na vzruch. Poté je snaha o napodobení procesu experimentálně a následně i o predikci odezvy na základě znalosti vstupního signálu. Poté následuje matematicko-statistické zpracování experimentálních, či vypočtených dat s cílem stanovení vzájemného funkčního vztahu. Na základě tohoto vztahu je pak možné vytvořit program jež bude na základě vložených dat predikovat výsledný jev. Tyto predikce jsou pak vždy v rozmezí, které je pokryto experimentálním testováním, mimo něj nastává riziko snížení přesnosti. Procesy testování modelů se obecně nazývají validace modelu (ověření kvality predikce) a verifikace (ověření kvantity a reprodukovatelnosti predikce).^{12, 46}



Obrázek 3.4. I: Schéma obecné tvorby modelu ¹²

3. 5 Viskozita

Viskozita je veličina, která popisuje odpor tekutiny vůči toku. Kdy tento odpor vůči toku vzniká v důsledku vnitřního tření v hmotě. Vnitřní tření ve hmotě tekutiny má také za následek, že hmota tekutiny odolává relativnímu pohybu ponořených předmětů skrze ni i pohybu jednotlivých vrstev tekutiny s různou rychlostí v ní. V případě ideální kapaliny je předpokládáno, že v ní neexistuje tečné napětí. V případě reálné kapaliny, tato teze platí pouze v případě, kdy se kapalina nepohybuje. Když kapalina proudí, lze ji modelovat jako jednotlivé vrstvy, které jsou složeny z molekul vody. Jednotlivé molekuly jsou v relativním pohybu a mezi dvěma sousedními vrstvami je rozdílná rychlost. V důsledku toho na jejich rozhraní vzniká tření a dochází ke vzniku smykového napětí. Právě tento jev je způsobován viskozitou tekutiny. ^{47,51}

Jednotkou viskozity SI je [Pa×s]. Další užívanou jednotkou je poise [P]. Vzájemný vztah obou jednotek je pak dán přepočtem, deset poise se rovná 1 Pa×s. ⁴

Dynamická viskozita je definována jako podíl mezi smykovým napětím σ a smykovou rychlostí $\dot{\gamma}$ dle vztahu: ⁵²

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma}$$

Viskozita (reprezentovaná symbolem η "eta") dána poměrem smykového napětí σ (F (síla) / A (plocha)) ke gradientu rychlosti ($\Delta v_x / \Delta y$ nebo dv_x / dy) v kapalině. ⁵²

$$\eta = \frac{F / A}{dv_x / dy}$$

Standartní forma tohoto vztahu, nazývaná Newtonova rovnice vyjadřuje, že výsledné smykové napětí je přímo úměrné použité síle a nepřímo úměrný její viskozitě. Z tohoto plyne zřejmá podobnost s druhým Newtonovým pohybovým zákonem ($F = m \times a$). ⁴⁷

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad \Rightarrow \quad F = m \frac{dv}{dt}$$

Výše definovaná veličina se nazývá dynamická viskozita, nebo také absolutní viskozita, aby se odlišila od veličiny kinematické viskozity. Kinematická viskozita je mírou odporového toku tekutiny pod vlivem gravitace. Používá se pro popis dějů probíhajících pod vlivem gravitace a je ovlivňována vlastní hmotností kapaliny. Kinematická viskozita (reprezentovaná řeckým písmenem ν „nu“) je poměr viskozity kapaliny k její hustotě a je dán vztahem: ⁵¹

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Viskozitu lze dále vyjádřit jako relativní viskozitu, kde η značí zdánlivou viskozitu daného roztoku polymeru a η_0 značí zdánlivou viskozitu čistého rozpouštědla. ⁵²

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Z viskozity relativní, lze dopočítat viskozitu specifickou η_{spec} vztahem: ⁵²

$$\eta_{\text{spec}} = \eta_{\text{rel}}^{-1}$$

Poté lze vyjádřit redukovanou viskozitu, kde platí, že koncentrace c je vyjádřena v g/100 ml daného roztoku. Redukovaná viskozita η_{red} je dána vztahem: ⁵²

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{spec}}}{c}$$

Z redukované viskozity pak lze získat inherentní viskozitu η_i danou vztahem: ⁵²

$$\eta_i = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c}$$

Zde je opět koncentrace c vyjádřena v g/100 ml daného roztoku. Limitní viskozitní číslo $[\eta]$, jinak vnitřní viskozita je definováno jako společná limita redukované a inherentní viskozity roztoku za předpokladu nekonečného zředění. Je tedy dáno tímto vztahem: ⁵²

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_i$$

Z tohoto je patrné, že limitní viskozitní číslo, lze určit jako průsečík vynesných křivek závislosti redukované a inherentní viskozity na koncentraci roztoku. V případě, že obě křivky se vzájemně protínají pod příliš malým úhlem, je pro přesnost vhodnější provést extrapolaci redukované viskozity na nulovou hodnotu koncentrace. Z limitního viskozitního čísla pak přímo vychází Mark-Houwinkova rovnice. ^{4, 41, 47, 48}

3. 5. 1 Mark-Houwinkova rovnice

Mark-Houwinkova rovnice definuje vztah mezi limitním viskozitním číslem polymerního roztoku a viskozitně střední molární hmotností polymeru. Platí zde, že $[\eta]$ je limitní viskozitní číslo, M_v je viskozitně střední molární hmotnost polymeru v jednotkách $[g \times mol^{-1}]$, konstanty K a „ a “ jsou specifické a je volena dle dané kombinace polymer-rozpouštědlo, které je nutno určit experimentálně na základě molárních hmotností stanovených jinými metodami. Rovnice slouží ke stanovení molárních hmotností polymerů.

$$[\eta] = K \times M_v^a$$

Pro zjištěnou hodnotu viskozitně střední molární hmotnosti polymeru M_v platí:

$$M_n < M_v < M_w$$

Zde platí, že M_n je početně střední molární hmotnost a M_w je hmotnostně střední molární hmotnost polymeru. Použití Mark-Houwinkovy rovnice je tak omezeno výhradně pro stanovování molárních hmotností jednotlivých frakcí téhož polymeru. Může být využita například v kombinaci s gelovou permeační chromatografií.⁴⁸

3. 5. 2 Měření viskozity

Viskozitu lze měřit například pomocí zařízení zvaného kapilární viskozimetr. Když jsou dvě tekutiny stejného objemu umístěny do identických kapilár a nechají se protékat vlivem gravitace, viskóznější tekutině trvá protékání trubicí déle než té méně viskózní. Výpočet viskozity pomocí kapilárního viskozimetru lze provést pomocí několika různých metod, ale jedna z nejběžnějších je z Hagen-Poiseuilleova zákona pro laminární proudění tekutiny v trubici kruhového průřezu. Tento zákon určuje vztah mezi rychlostí proudění kapaliny skrze kapiláru, viskozitou kapaliny, délkou kapiláry a jejím průřezem, dle tohoto vzorce:⁴⁹

$$Q = \frac{r^4 \times \pi \times \Delta P}{8 \times \eta \times l}$$

Další metoda padající kuličky, kdy měření vychází ze Stokesova vztahu popisující pád koule s poloměrem r v prostředí s viskozitou η .

$$\eta = \frac{2 \times r^2 \times g \times (\rho_k - \rho)}{9 \times v}$$

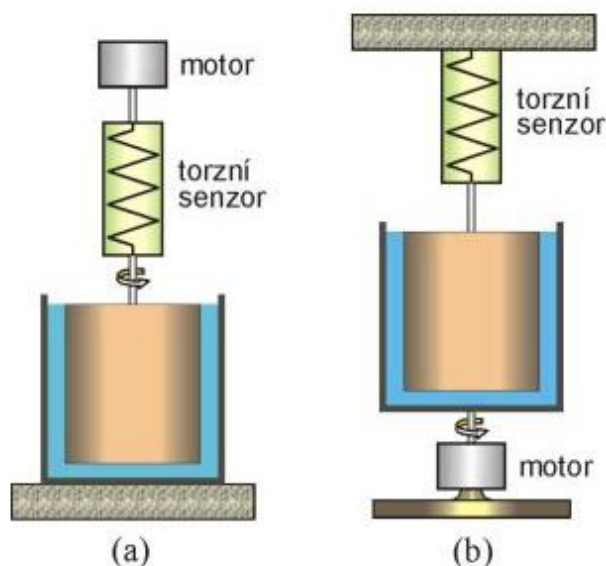
Obvyklým uspořádáním kuličkových viskozimetrů je Höpplerův viskozimetr. Kulička se pohybuje skleněnou trubicí s přesně daným vnitřním průměrem a sklonem s úhlem 10° . Tato trubice je naplněna měřenou kapalinou. Viskozimetrová trubice je obvykle doplněna temperačním pláštěm pro zajištění stabilní teploty při měření. Stanovuje se čas, který je třeba k průchodu kuličky od horní rysky po spodní rysku. Měření se obvykle provádí srovnávacím způsobem, tedy porovnáním měření rychlosti prostupu kuličky kapalinou se známými parametry viskozity a kapalinou měřenou. Tyto viskozimetry lze použít pouze pro průhledné newtonské kapaliny.^{41, 54}

Další metoda měření viskozity, která byla využita i v rámci této diplomové práce je rotační viskozimetrie. Tato metoda je založena na měření torzní síly, kterou působí rotující kapalina na element zavěšený na torzním vlákně, nebo v opačném provedení kdy je kapalina v klidovém stavu a působí na rotující element. Rotační viskozimetr je konstruován buď ze dvou soustředných válců, mezi něž je do úzké mezery umístěna měřená kapalina. Nebo druhou alternativou je konstrukce složená z kužele a desky, kdy mezi kuželem a deskou je umístěna měřená kapalina. Jeden z elementů (válec, nebo kapalina) se otáčí konstantní úhlovou rychlostí, v důsledku vnitřního tření kapaliny se otáčivý moment přenáší na druhý element. Ten je zavěšený na torzním vlákně, které je velmi citlivé na změna napětí. Měření vždy probíhá daný čas do ustálení rovnováhy, rovnovážného napětí.

Po ustálení rovnováhy je stanovován úhel pootočení elementu od výchozí polohy φ , ten je přímo úměrný vyvinuté úhlové rychlosti ω a zkoumané viskozitě kapaliny. Pro výpočet je tento proces dán vztahem, kde platí, že K je konstanta přístroje.⁵⁴

$$\varphi = K \cdot \eta \cdot \omega$$

Rotační viskozimetry jsou vhodné mimo jiné i k měření neneutonských kapalin. Umožňují stanovovat úhel pootočení, který je úměrný napětí ve funkční závislosti na rychlosti otáčení, která je úměrná rychlosti deformace kapaliny. Běžná konstrukce těchto viskozimetrů je patrná na obrázku I, kde jsou znázorněna obě provedení s rotujícím elementem i kapalinou. V současnosti v rámci měření reologických jevů se vyskytují i konstrukce s kombinací válcového a kuželového elementu, jako například zde znázorněný rotační viskozimetr HAAKE Viscotester VT550. Schematicky by pak odpovídal provedení „a“, kdyby byl válcový element zaměněn za válcový element s kuželovým zakončením. Samo měření je také doplněno o postupné změny zatěžování zkoumané kapaliny a systémové extrapolace získaných hodnot. To má za cíl eliminaci vlivu chování polymerních roztoků jako neneutonských kapalin.^{41, 47, 48}



Obrázek 3. 5. 2. I: Schéma rotačního viskozimetru se dvěma soustřednými válci. (a) Systém Couett s otáčivým vnitřním válcem, (b) Systém Searle s otáčivým vnějším válcem.⁴¹

3. 5. 3 Faktory ovlivňující viskozitu

Viskozita je ovlivňována řadou faktorů, jako je teplota, koncentrace měřeného roztoku, typ roztoku a mnoho dalších. Jedním z hlavních vlivů je teplota, kdy jejím nárůstem dochází k poklesu viskozity a jejím poklesem k nárůstu viskozity. Z tohoto důvodu je nutné dbát v průběhu veškerých měření viskozity na zajištění konstantní teploty. Z hlediska koncentrace roztoku je patrný souběžný nárůst viskozity s rostoucí koncentrací daného roztoku, ale dochází i k dalším jevům vycházejícím ze specifické povahy dané kapaliny. Obecně pro polymerní roztoky platí, že se jedná o neneutonské pseudoplastické kapaliny. To znamená, že viskozita je ovlivněna dalšími faktory jako je deformace roztoku. Dalším aspektem důležitým pro roztoky je jejich složení.^{4, 47}

Pokud je roztok složen z polárních látek může v něm docházet k tvorbě vodíkových můstků mezi molekulami, a to může vést k náhlému nárůstu viskozity, ale po určité deformaci kapaliny, kdy dojde k destrukci můstků dochází i k jejímu náhlému poklesu. Mimo tyto zmíněné faktory je v případě polymerních roztoků viskozita významně ovlivňována polymeračním stupněm rozpouštěného polymeru. Roztok s vyšším polymeračním stupněm polymeru má vyšší viskozitu než roztok s polymerem s nižším polymeračním stupněm. Dalším důležitým faktorem je tvar a upořádání polymerních řetězců. Řetězce umožňující vznik zapletenin mohou v roztoku vykazovat vyšší viskozitu. Řetězce iniciující vznik zapletenin jsou například delší makromolekulární řetězce bez objemných postranních skupin. Důležitým vlivem je i použité rozpouštědlo, kdy ideální rozpouštědlo by mělo iniciovat přednostně interakce polymer-rozpouštědlo, než interakce polymer-polymer. Takové rozpouštědlo je možné určit na základě znalosti polymeru a dle Hansenových parametrů rozpustnosti. Tyto teoretické predikce rozpustnosti však nemusí přímo reflektovat daný stav polymeru. Pokud je tedy zvoleno nevhodné rozpouštědlo má to negativní vliv na roztok v podobě špatné rozpustnosti a nestabilní viskozity. Přímých a nepřímých vlivů na viskozitu je samozřejmě více, zde však byly uvedeny pouze ty základní pro hrubé představení problematiky. Z tohoto důvodu také snadno nelze na základě znalosti koncentrace roztoku, typu polymeru a rozpouštědla vypočítat výslednou viskozitu roztoku a je tak nutné experimentální stanovení, právě pro komplikovanost přispívajících jevů. Podrobnější vysvětlení právě neneutonských kapalin bude vysvětleno v následující podkapitole. ^{1, 4, 47, 48, 53}

3. 5. 4 Newtonské kapaliny

Newtonská kapalina je kapalina, která při laminárním proudění vykazuje lineární závislost mezi tečným napětím τ_{xy} a rychlostním gradientem du_x/dy . Tato závislost se řídí Newtonovým zákonem. Proto platí, že dynamická viskozita je zde považována za konstantu a je nezávislá na velikosti tečného napětí a na rychlostním gradientu. Lze tedy konstatovat, že deformace působící na kapalinu nemá vliv na její viskozitu a viskozita je vlastností charakteristickou pro určitou kapalinu. Příkladem takové kapaliny je voda. Jako newtonské tekutiny se dále chovají veškeré plyny, poté většina čistých kapalin a část roztoků a disperzí, vyjma polymerních, které již spadají do kategorie neneutonských kapalin. ^{41, 55}

3. 5. 5 Neneutonské kapaliny

Pro neneutonské kapaliny platí, že vztah mezi smykovou rychlostí a smykovým napětím není lineární. Neplatí tedy, že by poměr mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí byl konstantní pro daný materiál, ale je závislý na působící deformační síle. Kapalina se tedy neřídí Newtonovým zákonem, ani v případě laminárního proudění. V případě neneutonských kapalin se viskozita označuje jako „zdánlivá“ viskozita. Samotná viskozita nestačí pro popis tokových vlastností dané kapaliny a využívá se i toková křivka. Toková křivka popisuje závislost viskozity na smykové rychlosti v širším intervalu užitých smykových rychlostí při měření. Z tohoto intervalu je následně stanovena výsledná hodnota viskozity dané kapaliny.

Pro vyjádření neneutonského chování se používá vztah vycházející z mocninového zákona. Zde platí, že K je index konzistence a n je koeficient vyjadřující stupeň odklonu od newtonského průběhu, jinak též tokový index. Obě tyto konstanty jsou přímo závislé na teplotě, i proto je nutná při měření teploty kapaliny.⁴¹

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

Pokud index $n < 1$, platí že viskozita klesá se zvyšující se smykovou rychlostí. Takové kapaliny se nazývají pseudoplastické a jejich chování je ovlivněno změnami vnitřní struktury kapaliny vlivem smykového napětí. Příkladem takových kapalin jsou taveniny polymerů a koncentrované polymerní roztoky. Pro tyto látky platí, že při nízkých smykových rychlostech lze jejich viskozitu považovat za konstantní, a tedy Newtonskou viskozitu. Při tomto stavu jsou makromolekuly polymeru v roztoku ve formě klubek, ta jsou při toku transportována jako celek. Pokud je však smyková rychlost zvýšena dochází k otevírání klubek ve směru působícího smykového napětí. To zapříčiní usnadnění jejich transportu a tím menší odpor proti pohybu, a tedy i nižší hodnotu viskozity. Při vysokých smykových rychlostech pak dochází i k úplnému rozbalení klubek a narovnání makromolekul.⁵⁴

V případě kdy $n > 1$ dochází k nárůstu viskozity společně se zvyšující se smykovou deformací. Tyto látky se dle svého chování nazývají dilatantní. Toto chování je typické pro heterogenní směsi, například suspenze, tedy třeba škrob ve vodě.

Další kategorií jsou Binghamské kapaliny. Ty se vyznačují tím, že smyková deformace se zde začne projevovat až po překročení určitého smykového napětí, které je pro danou kapalinu hraniční. Tato hranice je nazývána mezí toku. Kapalina se po překročení této meze může chovat newtonsky i neneutonsky. V těchto kapalinách nejprve musí smykové napětí překonat přitažlivé síly mezi dispergovanými částicemi v médiu a až poté může docházet k toku. Běžným příkladem je zubní pasta.⁵⁵

Látky lze též rozlišovat na tixotropní a reopexní. Tixotropní látky při dlouhodobém souvislém smykovém namáhání vykazují pokles zdánlivé viskozity, odvíjející se od doby působení smykového napětí. Tento jev závisí na rozrušování nadmolekulární struktury těchto látek. Po skončení působení smykového napětí viskozita začne opět stoupat. Na tokové křivce těchto systémů je patrná hysterezní smyčka. To znamená, že průběh tokové křivky zaznamenané při opakovaném zvyšování smykového napětí se neshoduje s průběhem zaznamenaným při jeho postupném snižování. Na rozdíl od reopexie je hysterezní smyčka ve shodném směru s pohybem hodinových ručiček. Tixotropní chování je pozorováno u některých gelů s reverzibilními i ireverzibilními fyzikálními spoji. Jsou-li síly spojující jednotlivé disperzní částice do sítě velmi slabé, je možné gel opětovně převést na kapalinu s nižší viskozitou vlivem mechanického namáhání - třepání.

Reopexní látky se chovají v opačném trendu než tixotropní. Při dlouhodobém působení smykového napětí dochází k uspořádání molekulových řetězců a tím k nárůstu viskozity. Je-li systém uveden do klidu, viskozita se začne vracet na počáteční hodnotu. Na tokové křivce těchto systémů je opět patrná hysterezní smyčka.

Tyto jevy mohou nastávat i v důsledku probíhajících chemických reakcí v daném systému. Příkladem je polymerační reakce, nebo tuhnutí cementů.^{41, 54, 55}

4. Experimentální část

Cílem experimentální části je stanovení predikce koncentrace roztoku, na základě viskozity roztoku, bez nutnosti časově náročné gravimetrické metody odparků. Spolu s tím je náplní práce důkladné popsání technologických procesů a postupů v rámci přípravy roztoku pro technologii elektrického zvlákňování pomocí laboratorních a polo-průmyslových zařízení Nanospider. Základní specifikace ohledně požadované cílené koncentrace roztoku a některých postupů v rámci přípravy, vyhodnocení a aplikace roztoku byla přímo zadána firmou Elmarco.

Jedním z parametrů, které se testují vždy před zvlákňováním, i když se jedná o zavedený proces je koncentrace připraveného roztoku. Tento parametr výrazně ovlivňuje produktivitu procesu, průměry vláken a další parametry, jako viskozitu a skrze ni i volbu průvlaků. Určování koncentrace probíhá většinou metodou „odparků“, které jsou však časově velmi náročné a u některých použitých polymerů, jako například hydrokopických polyamidů, zde hrozí navlhání odparku při chladnutí a tím zkreslení naměřených dat. Proto jedním z cílů této práce je sestavení predikce koncentrace dle viskozity, která je poměrně snadno a přesně měřitelná veličina, a hlavně měření je časově výrazně méně náročné a zároveň tak lze eliminovat možnou chybu vlivem navlhání vzorku při standartním procesu určování koncentrace. Obecná závislost viskozity na koncentraci je známá věc, u pseudoplastických kapalin, kterými jsou polymerní roztoky však není stabilní a není jí tak možné přesně vypočítat. Jedná se tedy o zefektivnění procesu hodnocení roztoku.

Po připravení a vyhodnocení roztoku je možné přejít k procesu zvlákňování, i zde je při zavádění nových typů roztoků potřeba při „škálování“ upravit potřebné parametry pro zajištění efektivního procesu. V rámci této práce se pracuje s vysoce koncentrovanými roztoky PA 6. Tyto vysoce koncentrované roztoky vyžadují úpravy procesu oproti standartním koncentracím kolem 12 % (hmotnostních). Proto v rámci teoretické části byl popsán proces elektrického stejnosměrného zvlákňování a základní ovlivňující faktory. V experimentální části na základě znalosti těchto proměnných v procesu je možné testovat jejich vzájemné provázání a volbu nejefektivnějšího nastavení parametrů pro optimalizaci procesu zvlákňování. Toto experimentální testování procesních parametrů je pojato v širokém rozpětí, mimo jiné pro širší aplikovatelnost získaných poznatků a jejich možnou aplikaci v dalších projektech, bez nutnosti dalšího rozsáhlého experimentálního ověřování.

Poslední částí je vyhodnocení připravených nanovláknenných vrstev, kde jsou porovnány jednotlivé materiálové a procesní parametry a jejich vliv na parametry výsledné vláknenné vrstvy. Je zde také na základě získaných dat vyhodnoceno nejefektivnější nastavení procesu pro daný typ sledovaného roztoku PA 6.

Pro vyhodnocování vláknenných vrstev je celá řada hodnotících testů, zde však pro základní popis parametrů vláknenné vrstvy jsou vybrány jen některé, které přímo reflektují vliv parametrů procesu na vláknennou vrstvu.

4.1 Šarže a stav polymeru

Jako výchozí polymer byl zvolen PA 6 s obchodním názvem Ultramid B27, který je vyráběn společností BASF. PA 6 B27 má molekulovou hmotnost 66 000 g/mol a polydisperzitu 3,2. Je vhodný pro aplikace, které vyžadují vyšší relativní viskozitu. Dále je jeho předností robustnost, dlouhá životnost a recyklovatelnost. Kromě mikrovláken se uplatňuje také umožňuje pro výrobu běžných vláken s aplikacemi od textilních monofilů až po semi-technické příze střední jemnosti a houževnatosti. ^{45, 64}

Pro dále uvedené experimenty byly k dispozici dvě šarže polymerního granulátu, které byly skladovány za stabilních atmosférických podmínek. Starší šarže polymeru měla stáří 60 měsíců a pro následující operace s ní byla označena jako „*Starý polymer*“. Novější šarže měla stáří 12 měsíců a pro následující operace s ní byla označena jako „*Nový polymer*“.

V rámci práce byl sledován vliv stáří polymeru při výše uvedeném způsobu skladování na jeho chování v roztoku, při elektrickém zvlákňování a případný rozdíl vláknenných vrstev vyrobených ze Starého, či Nového polymeru.

Jak je obecně známo PA 6 je navlhavý polymer díky své chemické struktuře schopné vázat vodu. V rámci podmínek skladování byl předpoklad určité míry zvlhnutí polymeru. Pro stanovení podílu vlhkosti v polymeru byl polymer vysušen ve vakuové sušárně dle podmínek uvedených v tabulce „*Tabulka 4. 1. I: Podmínky sušení polymeru*“ a následně byla stanovena jeho hmotnost. Z rozdílů hmotností před a po sušení byl stanoven hmotnostní podíl vlhkosti v polymeru. Aby bylo v co největší míře zabráněno zpětnému navlhání polymeru, byl polymer vždy po sušícím cyklu ponechán ve vakuovém prostředí sušárny až do ochlazení na teplotu, kdy bylo možné stanovovat jeho hmotnost, aby nedošlo k poškození vah.

Pro další experimenty byly zvoleny 4 varianty polymeru PA 6 B27 dle jeho stáří a způsobu skladování. Bylo pracováno se Starým a Novým polymerem a též bylo pracováno se sušeným a nesušeným polymerem, kdy nesušený polymer, byl bez jakýchkoliv úprav odebírán přímo ze skladu. Samotné předsoušení, skladování a manipulace s vysušeným polymerem je logisticky a energeticky náročnější oproti běžnému způsobu uskladnění, a proto bylo v dalších experimentech sledováno jaký mají tyto jednotlivé aspekty vliv na samotný proces a vlastnosti vláknenné vrstvy.

V rámci značení polymeru dále platí, že veškeré koncentrace jsou uváděny jako hmotnostní koncentrace, pokud není řečeno jinak.

Tabulka 4. 1. I: Podmínky sušení polymeru

Název	PA6_B27_Starý	PA6_B27_Nový	PA6_B27_Starý	PA6_B27_Nový
Doba sušení [hod]	3	3	3	3
Typ sušárny	Vakuová	Vakuová	Vakuová	Vakuová
Teplota sušení [°C]	100	100	100	100
Hmotnost polymeru odebraného [g]	165,30	171,77	153,82	164,51
Hmotnost polymeru sušeného [g]	165,10	169,80	153,59	162,87
Vlhkost polymeru [%]	0,12%	1,16%	0,15%	1,01%

Z naměřených a zpracovaných dat je patrné, že Starý polymer vykazoval nižší hodnotu podílu vlhkosti oproti Novému polymeru. V rámci postupu sušení a chlazení, byly dodržovány podmínky vakua a stanovování hmotnosti probíhalo bezprostředně po vyjmutí polymeru ze sušárny, tudíž zpětné navlhání bylo zanedbatelné. Obě balení polymerního granulátu byly skladovány v průběhu času v různých skladech chemikálií, je tudíž možné, že k tomuto rozdílu ve vlhkostech došlo právě vlivem rozdílné historie skladování.

Po vysušení a stanovení hmotnosti byl polymerní granulát přesypán do vzduchotěsných nádob do nichž byl k polymeru vložen vysušený silikagel v prodyšných síťových obalech, aby bylo omezeno případné zpětné navlhání polymeru při manipulaci s ním. Použitý silikagel vykazoval barevnou změnu při navlhnutí a byl sušen za stejných podmínek jako polymer. Po jeho vložení k vysušenému polymeru byl v průběhu experimentů s vysušeným polymerem pravidelně ve dvou týdenních intervalech měněn za nový (vysušený). Při jeho výměně nebyla pozorována barevná změna silikagelu, proto lze předpokládat, že používaný polymer měl stále minimální vlhkost.

4. 2 Příprava roztoku

Roztoky byly připravovány v různých koncentracích a při různých podmínkách rozpouštění, aby bylo možné porovnat nejefektivnější postup přípravy z hlediska přesnosti a logistiky. Roztok byl připravován nejprve v laboratorních lahvích „Lahev s GL45 250 ml“ od firmy Fisherbrand, které jsou vhodné k přípravě a uchování roztoků. Déle byly využity běžné kádinky, které byly z vrchu opatřeny alobalem a pro zamezení úniku par rozpouštědel, byly ještě navíc překryty ochranou jednorázovou rukavicí. Při přípravě roztoku takto v kádinkách bylo také experimentováno s využitím automatické regulace ohřevu pomocí termosond napojených k magnetickým vyhřívaným míchačkám a s ohřevem pouze rigidně přednastaveným na míchačce.

V rámci připravovaných roztoků se jako limitní pro krátkodobou práci s roztokem ukázala koncentrace 28 % při 22 °C. Tato koncentrace byla po dobu 5 dnů sledována a při stálém míchání nedocházelo ke zpětnému vysrážení polymeru. Při koncentracích nad 28 % při teplotě 22 °C již docházelo v řádu dní ke zpětnému vysrážení polymeru. Roztok nejprve ztratil čirý charakter a mléčně se zakalil, a poté nastávala separace jednotlivých fází. Proto pokud bylo v rámci některých experimentů pracováno s roztoky s koncentrací nad 28 % jednalo se o jednorázové experimenty, kdy nebylo nutné roztok uchovávat déle.

Tabulka 4. 2. I: Základní podmínky rozpouštění polymeru

Teplota [°C]	80
Čas [h]	3

4. 2. 1 Rozpouštědlový systém

K přípravě roztoků z PA 6 byl zvolen rozpouštědlový systém kombinace kyseliny metanové (mravenčí) 98% od PENTA Chemicals a kyseliny etanové (octové) 99% od PENTA Chemicals, kde jejich poměrové hmotnostní zastoupení bylo 1:1. Tento rozpouštědlový systém je často využíván pro elektrické zvlákňování PA 6 a zároveň odpovídal požadavkům firmy Jelikož tento rozpouštědlový systém je těkavý, tak jako jeho jednotlivé složky, při manipulaci s ním bylo nutné dodržet základní bezpečnostní podmínky. Veškerá manipulace probíhala v odsávaných digestořích a po odebrání jednotlivých kyselin, nebo při ohřevu rozpouštědlového systému byla nádoba vždy důkladně uzavřena. Zároveň byla snaha veškeré manipulační časy s otevřeně přístupným rozpouštědlovým systémem zkrátit na minimum. Omezení možnosti těkání rozpouštědlového systému do okolí bylo také nutné pro zabránění ztrát přesně naváženého rozpouštědla, které by pak mohli generovat nepřesnosti v rámci výsledné koncentrace roztoku.

4. 2. 2 Stanovení hmotnosti

V laboratořích byly k dispozici analytické váhy s rozlišovací schopností na 4 desetinná místa, ale omezením na maximální hmotnost navážky 100 g. Toto omezení bylo limitující pro přípravu většího množství roztoku o vyšších koncentracích PA 6, se kterým bylo počítáno při průmyslovém využití poznatků této práce.

Dále byly k dispozici laboratorní předvážky s rozlišovací schopností na 2 desetinná místa ale s omezením na maximální hmotnost navážky na 2 kg. Pro předpoklad polo-průmyslové, nebo průmyslové aplikace poznatků této práce byly preferovány, jako efektivnější zařízení pro stanovení hmotnosti větších množství látek.

S ohledem na nutnost určité přesnosti stanovování hmotnosti, ale také na efektivitu procesu pro větší množství surovin, byly jednotlivé váhy porovnány při přípravě roztoku o téže koncentraci a hmotnosti, za použití identických surovin a přístrojů, jako byl i stejný typ míchaček. Pro zabránění úniků rozpouštědla při procesu rozpouštění a chladnutí roztoku a tím ovlivnění výsledků byl roztok připravován ve výše zmíněných nádobách od firmy Fisherbrand s těsnícím uzávěrem. Obě váhy byly umístěny ve stejné digestoři a příprava obou sad kontrolních roztoků probíhala téměř ve stejném čase, tedy i za identických atmosférických podmínek, aby bylo zabráněno zkreslení výsledků vlivem odlišných podmínek stanovování hmotnosti. Identické podmínky pro obě sady byly zajištěny i při stanovování koncentrace roztoku pomocí odparků. I zde byl použit postup minimalizující navlhání odparků, kdy jsou vzorky pro odparky připravovány do alobalových mističek, které se při vyjímání z pece uzavřou a stanovení hmotnosti probíhá okamžitě po vyjmutí, celý postup je podrobně rozveden níže v kapitole „4. 3 Hodnocení roztoku – koncentrace roztoku“ Pro všechny roztoky v tomto experimentu byl použit pro minimalizaci odchylek v důsledku vlhkosti a stáří polymeru Nový sušený polymer, jak je popsán výše v kapitole „4. 1 Šarže a stav polymeru“. Všechny roztoky použité v tomto experimentu byly připravovány o hmotnosti 50 g.

Každá sada obsahovala tři roztoky a z každého roztoku byly odebrány tři vzorky pro stanovení výsledné koncentrace. Jedna sada roztoků byla připravena odvážením surovin na analytických vahách a druhá sada roztoků byla připravena navážením surovin na předvážkách. Vzájemné porovnání dat získaných při srovnání obou postupů je uvedeno níže v tabulce „*Tabulka 4. 2. 2. I: Porovnání analytických vah s předvážkami*“. Stanovení hmotnosti vzorků odebraných pro odparky a odparků po jejich vysušení bylo provedeno pro obě skupiny na analytických vahách.

Tabulka 4. 2. 2. I: Porovnání analytických vah s předvážkami

Název roztoku	Analytické váhy_A	Analytické váhy_B	Analytické váhy_C	Předvážky_A	Předvážky_B	Předvážky_C
Způsob vyhotovení odparku	Alobalová mistička					
Teplota sušárny [°C]	130					
Průměrná koncentrace roztoku [%]	19,31 %	19,38 %	19,36 %	19,39 %	19,27 %	19,35 %
Cílená koncentrace roztoku [%]	19,30 %			19,30 %		
Průměr koncentrace z 3 roztoků měření [%]	19,35 %			19,34 %		
Směrodatná odchylka koncentrace roztoků [%]	0,03 %			0,05 %		
Variační koeficient [%]	0,15 %			0,26 %		
95% Interval spolehlivosti [%]	0,07 %			0,12 %		

Cílená koncentrace roztoku byla 19,3 %, v obou sadách je reálná koncentrace připravených roztoků mírně vychýlená oproti plánované hodnotě. Ve všech vzorcích byl stejný postup a podmínky pro stanovení koncentrace roztoku gravimetrickou metodou za pomoci odparků.

U roztoků připravených za pomoci analytických vah je patrné, že výchylka byla pouze směrem k vyšším koncentracím. Jelikož jsou analytické váhy přesnější, tak je zde menší možnost chyby způsobené při stanovování hmotnosti. Vzniklá mírná odchylka tak je pravděpodobně způsobena odpařováním rozpouštědla během přípravy roztoku a manipulace s ním, kdy tak v důsledku odparu rozpouštědla je jeho výsledné podílové zastoupení v systému menší, a tedy výsledná koncentrace je tak mírně vyšší. Roztoky připravené za pomoci analytických vah také vykazují menší míru variability hodnot koncentrací.

Roztoky připravené pomocí předvážek vykazují oproti roztokům připravených za pomoci analytických vah mírně vyšší míru variability hodnot koncentrací. A zároveň je zde odchýlení i pod plánovanou hodnotu koncentrace. Tyto odchylky jsou patrně krom výše zmíněného odparu rozpouštědla při manipulaci a přípravě roztoku způsobeny také mírně vyšší mírnou nepřesností stanovování hmotnosti surovin v důsledku užití méně přesných vah.

Pro toto porovnání byly použity pouze malé hmotnosti roztoků, tak aby byly v rozsahu funkčnosti obou typů vah. Pro další přípravu většího množství roztoků jsou analytické váhy pro svůj hmotnostní limit nevyhovující. Zároveň chyba způsobená použitím předvážek místo analytických vah je pouze mírně vyšší, a tudíž jí lze, ve srovnání s ostatními faktory jako je například těkavost rozpouštědla, zanedbat. Roztoky připravované pro další experimenty byly připravovány ve množství od 100 g více a pro testování polo-průmyslového zpracování v peristaltickém laboratorním Nanospideru byly připravovány již v řádu kilogramů. Bylo by tedy nepraktické využití analytických vah pro přípravu roztoků pro další experimenty.

4. 2. 3 Postupy rozpouštění polymeru

Při rozpouštění polymeru bylo využito různých variant a kombinací vybavení a postupů. Výchozí podmínky požadované firmou byly rozpouštění v rozpouštědlovém systému ohřátém na 80 °C po dobu 3 hodin a následně vypnutí ohřevu a postupné chladnutí roztoku. Právě díky zvýšené teplotě bylo možné dosáhnout časově efektivního rozpouštění i více koncentrovaných roztoků s koncentrací nad 22 %.

Dosáhnout stabilního a homogenního procesu rozpouštění za dané teploty v celém objemu roztoku v laboratorních podmínkách při různých hmotnostech roztoku bylo komplikované. Další komplikací byla těkavost rozpouštědla, kdy po zvýšení teploty docházelo k intenzivnějšímu odparu, a tedy v důsledku k růstu koncentrace výsledného roztoku. Pro zvolení nejvhodnějšího postupu vzhledem k výše uvedeným překážkám byly testovány různé alternativy nádob, ve kterých byl polymer rozpouštěn, a také různé způsoby kontroly ohřevu a stability teploty v objemu systému při rozpouštění.

V rámci procesu přípravy roztoku byla snaha o omezení manipulace s otevřeným rozpouštědlovým systémem pro jeho těkavost, proto bylo aplikováno přímé navažování do nádoby pro rozpouštění. Obě složky rozpouštědlového systému byly navažovány postupně, zvlášť. Ihned po odvážení složek rozpouštědla byly používané nádoby uzavřeny a vloženy na magnetická míchadla, či do jiného homogenizačního zařízení.

Lahev s GL45 250 ml od firmy Fisherbrand a magnetická míchadla s ohřevem bez termosondy:

Nejprve byla zvážena láhev s víčkem a magnetickým míchadlem, na láhvi byla uvedena výsledná suma hmotností míchadla a láhve s víčkem spolu s označením vzorku. Poté bylo odváženo rozpouštědlo pomocí laboratorních předvážek, na kterých byla vytárována přímo láhev pro rozpouštění.

Následně byla láhev přesunuta na magnetická míchadla (Magnetic hotplate stirrer, MR Hei-Tec) s nastavenou teplotou vyšší než požadovaných 80 °C a se spuštěným homogenizačním procesem. Vyšší teplota byla nastavena, protože při nastavení přesné teploty nebyla při jejích kontrolách kontaktním teploměrem měřena teplota 80 °C, ale teplota nižší. Obvykle byla nastavována teplota o 10 až 30 °C vyšší v závislosti na množství roztoku. Při postupném ohřívání roztoku byl navážen polymer.

Pokud se jednalo o předsoušený polymer byla snaha o co nejrychlejší proces navázení a vložení polymeru do předehřátého rozpouštědlového systému, aby nedocházelo k jeho navlhání. Reálná teplota rozpouštědla byla kontrolována kontaktním teploměrem na několika místech vnějšího skla láhve s rozpouštědlovým systémem.

Při dosažení stabilní teploty 80 °C byla láhev sejmuta a otevřena a byl do ní vložen navážený polymer a poté byla uzavřena. Po přidání polymeru byly zvýšeny otáčky míchadla. Takto byla směs 3 hodiny ponechána a po uplynutí 3 hodin byl ohřev vypnut a roztok ponechán k postupnému zchladnutí.

Kádinka a magnetická míchadla s ohřevem bez termosondy:

Nejprve byla zvážena kádinka s magnetickým míchadlem a na kádinku byla uvedena výsledná suma hmotností míchadla s kádinkou spolu s označením vzorku. Poté bylo odváženo rozpouštědlo pomocí laboratorních předvážek, na kterých byla vytárována přímo kádinka pro rozpouštění. Ihned po odvážení složek rozpouštědla byla kádinka uzavřena alobalem, který byl utěsněn po obvodu jejího hrdla, a ještě byl zajištěn ochranou jednorázovou rukavicí pro utěsnění.

Takto byly kádinky vloženy na magnetická míchadla (Magnetic hotplate stirrer, MR Hei-Tec). Na nich byla nastavena opět teplota vyšší než požadovaných 80 °C a otáčky míchadla v závislosti na typu míchadla a množství roztoku. Při postupném ohřívání roztoku byl navážen polymer. Pokud se jednalo o předsoušený polymer byla snaha o co nejrychlejší proces navázení a vložení polymeru do předehřátého rozpouštědlového systému, aby nedocházelo k jeho navlhání. Reálná teplota rozpouštědla byla kontrolována kontaktním teploměrem na několika místech vnějšího skla kádinky s rozpouštědlovým systémem.

Při dosažení stabilní teploty 80 °C byla kádinka sejmuta otevřena a byl do ní vložen navážený polymer a poté byla uzavřena. Po přidání polymeru byly zvýšeny otáčky míchadla. Takto byla směs 3 hodiny ponechána a po uplynutí 3 hodin byl ohřev vypnut a roztok ponechán k postupnému zchladnutí.

Kádinka a magnetická míchadla s ohřevem kontrolovaným termosondou:

Nejprve byla zvážena kádinka s magnetickým míchadlem a na kádinku byla uvedena výsledná suma hmotností míchadla s kádinkou spolu s označením vzorku. Poté bylo odváženo rozpouštědlo pomocí laboratorních předvážek, na kterých byla vytárována přímo kádinka pro rozpouštění. Ihned po odvážení složek rozpouštědla byla kádinka uzavřena alobalem, který byl utěsněn po obvodu jejího hrdla, a ještě byl zajištěn ochranou jednorázovou rukavicí pro utěsnění.

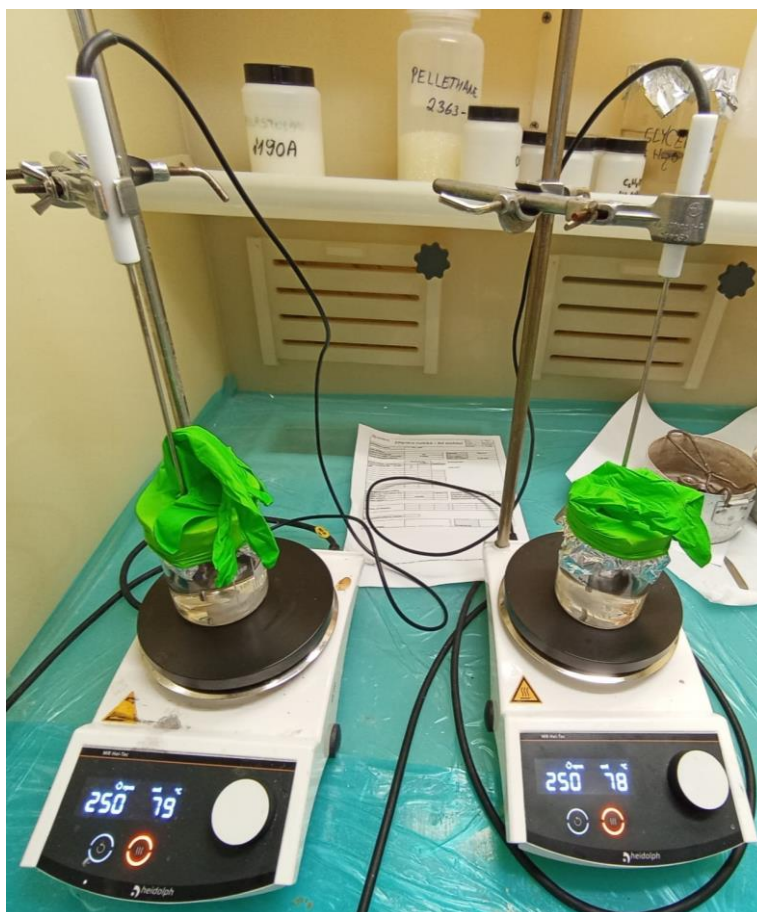
Takto byla kádinka vložena na magnetická míchadla (Magnetic hotplate stirrer, MR Hei-Tec). Na nich byla nastavena teplota 80 °C a otáčky míchadla v závislosti na typu míchadla a množství roztoku. K míchadlům byla připojena termosonda a pomocí upínacího stojanu byla umístěna do kádinky, těsně nad rotující míchadlo. Do kádinky byla vložena skrz alobalovou zátku a ochranou jednorázovou rukavicí, do které byl vytvořen otvor v místě prstů, aby co nejvíce přiléhala na sondu a bylo tak zabráněno odparu rozpouštědel. Při postupném ohřívání roztoku byl navážen polymer.

Pokud se jednalo o předsoušený polymer byla snaha o co nejrychlejší proces navážení a vložení polymeru do přehřátého rozpouštědlového systému, aby nedocházelo k jeho navlhání.

Po dosažení stabilní teploty 80 °C byla nejprve opatrně vyjmuta termosonda, která byla očištěna. Poté byla sejmuto kryt kádinky a byl do ní vložen navážený polymer, po přidání polymeru byly zvýšeny otáčky míchadla.

Poté byla kádinka uzavřena a umístěna opět přesně po držák termosondy na původní místo aby nebyl tvořen další otvor. Termosonda byla tak, aby nedošlo k zvětšení otvoru zavedena do kádinky nad rotující míchadlo. Takto byla směs 3 hodiny ponechána a po uplynutí 3 hodin byl ohřev vypnut. Následně byl roztok ponechán k postupnému zchladnutí spolu s termosondou. Po zchladnutí roztoku byla termosonda vyjmuta, očištěna izopropylalkoholem. Otvor po termosondě byl zajištěn lepicí páskou.

Jelikož bylo připravováno takto velké množství roztoků různými způsoby a k různým testům byla snaha o snížení spotřeby pomocného materiálu, a to bez negativního vlivu na přípravu roztoků.



Obrázek 4. 2. 3. II: Rozpouštění roztoku v kádinkách na magnetických míchadlech za využití termosondy

Příprava roztoku ve Speedmixeru Hauschild

Principem přípravy roztoku ve speedmixeru Hauschild DAC Series je promísení jednotlivých komponent roztoku za vysokých otáček. Pro lepší homogenizaci jednotlivých komponent byly na stěny nádoby speedmixeru tavnou pistolí připevněny 4 válečky o průměru přibližně 0,5 cm ode dna nádoby k jejímu hrdlu. Tyto válečky byly rozmístěny naproti sobě v přibližně stejných odstupech. Jejich funkcí bylo rozrušování laminárního proudění u stěn nádoby a tím zajištění vyšší efektivity rozpouštění a tím i snížení času nutného k rozpouštění. Ve speedmixeru není možnost ohřevu při rozpouštění, ale příprava roztoku je výrazně rychlejší oproti klasickému rozpouštění za zvýšené teploty. Pro tyto benefity byla testována právě možnost přípravy roztoku pomocí speedmixeru a následně byl roztok z něj srovnáván s roztoky připravenými výše uvedeným postupem.

Jednotlivé složky rozpouštědlového systému a polymerní granulát byly naváženy a přemístěny do nádoby speedmixeru. Nádoba byla uzavřena a uzávěr byl opatřen pojistnou izolační páskou. Takto připravená nádoba byla vložena do nástavce pro danou nádobu ve speedmixeru. Poté byla uzavřena komora s rotační deskou a byl spuštěn program vždy na 5 minut 2000 otáček za vteřinu. Po každých 5 minutách byl vizuálně kontrolován stav roztoku a dle sledování postupného rozpouštění byl nakonec vytvořen skript pro rozpouštění 22% roztoku PA 6 B27 za standartních laboratorních podmínek.

Tento skript střídavě opakoval 2 x 5 minut po 2000 otáčkách za minutu a poté 1 x 5 minut při 400 otáčkách. Tento cyklus se opakoval 3x po sobě, kdy vizuální kontrolou byl roztok čirý a bylo jej možné považovat dle vizuální kontroly za rozpuštěný. Během rozpouštění polymeru při takto vysokých otáčkách docházelo k jeho zahřívání včetně plastové nádoby speedmixeru. Při rozpouštění směsi s menší koncentrací polymeru v důsledku nižší viskozity došlo k úniku směsi do komory a díky vysokým otáčkám i k jejímu rozptýlení po prostoru komory. Při používání dráždivých a žíravých rozpouštědel, jako v tomto případě, je tak nevhodné užívání tohoto postupu u méně viskózních roztoků z důvodu ohrožení personálu.

4. 2. 4 Vyhodnocení postupů rozpouštění polymeru

Při vyhodnocení kvality roztoku popsaném níže v kapitole „4. 3. vyhodnocení kvality roztoku“ za využití lahví s GL45 250 ml od firmy Fisherbrand pro jeho přípravu, měl roztok výslednou koncentraci velmi blízkou k plánované koncentraci roztoku, kdy naměřená odchylka byla minimální. Roztok takto připravený tedy nevykazoval známky výrazného odparu rozpouštědla při jeho přípravě. Roztok byl také čirý a nevykazoval tak známky nehomogenního rozpouštění polymeru. Tento postup přípravy však díky pevnému uzavření nádoby, které je jeho výhodou, nedovoluje využití termosondy pro automatickou regulaci teploty rozpuštěného systému na magnetických míchadlech.

Na míchačkách musela být nastavována vyšší teplota, která byla podle kontaktního teploměru postupně upravována. Je zde tedy obtížnější kontrola teploty a také vymývání použitých lahví a jejich uzávěrů s těsněním. Pro experimenty byl tento postup zprvu používán pro obavy o nadměrný únik rozpouštědla, a tedy vychýlení koncentrace připravovaného roztoku.

Z prvních roztoků byly tvořeny první odhady predikce závislosti koncentrace na viskozitě roztoku, a proto byl tento procesně náročnější a dle očekávání přesnější postup aplikován. Ze stejných důvodů byl i striktně používán předsušený polymer. V dalších přípravách roztoků však byl tento postup postupně nahrazován postupem za využití kádinek, který umožňuje přípravu větších množství roztoků o hmotnosti řádově v kilogramech a přímou automatickou regulaci teploty při přípravě.

Při vyhodnocení roztoku připraveného v kádince ohřívané na míchačkách bez využití termosondy roztok vykazoval po vizuální kontrole kvalitní rozpuštění polymeru, byl čirý. Koncentrace roztoku byla také blízká koncentraci plánované, byly zde však mírně vyšší odchylky. Proto bylo nutné volit vždy kádinku s vhodným objemem, aby prostor mezi uzávěrem a hladinou rozpuštěné směsi co nejmenší a nedocházelo k vyššímu odparu rozpouštědel a jejich úniku při manipulaci s roztokem. Tento postup obecně umožňoval flexibilnější přípravu v rámci množství roztoku, a i následné čišění bylo časově méně náročné. Využitím jednorázové ochranné rukavice, jako zajištění alobalového uzávěru proti únikům par rozpouštědel byl také odstraněn problém s jejich únikem. Nebyla však bez termosondy možná automatická regulace teploty rozpouštěného systému při jeho rozpouštění a na míchačkách musela být nastavována vyšší teplota, která byla podle kontaktního teploměru postupně upravována. Tento postup byl v dalších přípravách často využíván pro nedostatek termosond při přípravách koncentračních škál roztoků.

Roztok připravený v kádince ohřívané na míchačkách s využitím termosondy vykazoval po vizuální kontrole kvalitní rozpuštění polymeru, byl čirý. Koncentrace roztoku byla také blízká koncentraci plánované, srovnatelné s postupem za nevyužití termosondy. I zde bylo nutné volit vždy kádinku s vhodným objemem, aby prostor mezi uzávěrem a hladinou rozpuštěné směsi byl co nejmenší a nedocházelo k vyššímu odparu rozpouštědel a jejich úniku při manipulaci s roztokem. Tento postup umožňoval oproti láhvím flexibilnější přípravu v rámci množství roztoku, a i následné čišění bylo časově méně náročné. Využití jednorázové ochranné rukavice, jako zajištění alobalového uzávěru proti únikům par rozpouštědel je zde narušeno vložení termosondy, ale při opatrné manipulaci, jsou úniky minimální díky smrštění špičky rukavice kolem sondy. Termosonda umožňovala automatickou regulaci teploty rozpouštěného systému při jeho rozpouštění. Tento postup byl v dalších přípravách využíván při přípravě méně vzorků najednou, nebo roztoků o větších množstvích.

Využití speedmixeru se po vyhodnocení roztoku neosvědčilo. Roztok nebyl dokonale rozpuštěný, nebyl čirý a byly v něm částičky nerozpuštěného polymeru. Při přípravě roztoků s nižší viskozitou došlo k úniku roztoku z nádoby při jeho rozpouštění za rotace v důsledku povolení uzávěru. Tento postup nebyl dále využíván.

4. 3 Hodnocení roztoku – koncentrace roztoku

V této kapitole jsou rozebrány postupy a výsledky hodnocení roztoků PA 6 B27. Jsou zde popsány základní charakteristiky roztoků, jako je stanovení koncentrace roztoku, viskozita a konduktivita. V rámci některých stanovovaných veličin byl standartní postup užívaný ve firmě nedostačující, kvůli specifickému chování jednotlivých druhů polymerů. Proto jsou zde uvedeny modifikace těchto postupů spolu s jejich vyhodnocením.

4. 3. 1 koncentrace roztoku

Jedním z cílů této práce bylo stanovení predikce závislosti koncentrace roztoku na jeho viskozitě. Pro tuto závislost musela být známá přesná koncentrace roztoku. V rámci přípravy roztoku je řada kroků, kdy může dojít k vzniku chyby a následné odchylce od plánované koncentrace. Pro přesnost výše zmíněné predikce bylo nutné efektivně a dostupnými metodami stanovovat přesnou koncentraci roztoku, což bude popsáno níže v následujících kapitolách. Užití vyhřívaných vah pro stanovování koncentrace je v tomto případě nepraktické z několika důvodů. Tyto váhy nejsou schopny efektivně stanovovat hmotnost pro potřeby například škálování velké množství roztoků. Dále je poměrně vysoká pořizovací cena oproti optimalizaci běžně používaných metod, jako jsou termické sušárny. V neposlední řadě v případě sdílených laboratoří pro více projektů současně, tedy s různými chemikáliemi jsou nevhodné díky specifickým potřebám v rámci teplotní odolnosti daných polymerů a jejich rozpouštědel, kdy je nutné zpracovávat velké množství různých vzorků najednou.

4. 3. 2 Chyba při stanovování koncentrace

Při stanovování koncentrace roztoku skrze odparky, jak je popsáno níže v kapitole „4. 3. 3 Standartní postup odparků“ může docházet ke vzniku chyby, vlivem různých faktorů, jako jsou výrobcem udávaná odchylka analytických vah, vibrace při stanovování hmotnosti, nedokonalé uzavření analytických vah a další. Pro stanovení běžně se vyskytující chyby při stanovování koncentrace roztoku byly ze statisticky nezpracovaných výsledků vyhotoveny směrodatné odchylky vždy mezi třemi vzorky, ze kterých se pak dále dělal průměr. Tyto směrodatné odchylky byly zprůměrovány a výsledná průměrná směrodatná odchylka, tak byla používána pro znázornění možné chyby v měření. Tato průměrná směrodatná odchylka byla stanovena na roztocích připravených různými postupy, jak je výše v kapitole „3. 2. 3 Postupy rozpouštění polymeru“ uvedeno. Dále byly použity data z roztoků z celého spektra koncentrací, které v rámci testování byly používány.

Tabulka 4. 3. 2. I: Stanovení odchyly při měření koncentrace

Vzorek	Koncentrace roztoku [%]	Směrodatná odchylna [%]
22%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230828_speedmixer_A	21,85%	0,10%
22%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230828_speedmixer_B	21,96%	
22%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230828_speedmixer_C	22,10%	
12% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_A	11,85%	0,01%
12% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_B	11,85%	
12% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_C	11,88%	
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230828_A	21,84%	0,01%
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230828_B	21,84%	
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230828_C	21,87%	
19,3%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230823_A	19,25%	0,02%
19,3%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230823_B	19,21%	
19,3%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230823_C	19,19%	
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_A	21,30%	0,02%
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_B	21,33%	
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_C	21,35%	
30% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_A	30,17%	0,04%
30% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_B	30,08%	
30% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_C	30,12%	
19,3%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230823_A	19,31%	0,01%
19,3%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230823_B	19,27%	
19,3%PA6_B27_nový_AA:FA>1:1_20230823_C	19,28%	
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230828_A	21,84%	0,01%
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230828_B	21,83%	
22% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230828_C	21,84%	
12% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_A	11,87%	0,02%
12% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_B	11,92%	
12% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230829_C	11,89%	
Průměrná směrodatná odchylna koncentrace roztoku [%]		0,03%

Podle této tabulky „*Tabulka 4. 3. 2. I: Stanovení odchyly při měření koncentrace*“ byla stanovena průměrná směrodatná odchylna pro všechny následující práce s koncentrací. Je takto uváděna ve všech grafech s touto problematikou, není-li uvedeno jinak. Avšak v některých případech je vzhledem k měřítku grafu nepatrná, vzhledem k velikosti bodů v grafu.

4. 3. 3 Standartní postup odparků

Standartním postupem pro stanovování koncentrace je pomocí gravimetrické metody, kdy je porovnávána hmotnost odebraného polymerního roztoku s hmotností sušiny neboli odparku. Běžným postupem ve firmě bylo zvážení malé Petriho misky na analytických vahách a zapsání její hmotnosti. Poté byl pomocí injekční stříkačky bez hrotu odebrán polymerní roztok a na analytických vahách byl do zvážené a vytárované Petriho misky vpraven vzorek o hmotnosti přibližně 1 až 1,5 g. Takto byly připraveny 3 vzorky, u nichž byla snaha o co největší podobnost mezi navážkami polymerního roztoku, aby byla co nejvíce eliminována chyba v důsledku nedostatečného odpaření rozpouštědel a tím zkreslení výsledných hodnot koncentrace roztoku.

Připravené vzorky byly vkládány do sušárny s teplotou 110 °C a standartním atmosférickým tlakem. V sušárně byly ponechány po dobu přibližně 2,5 hodin ve výše zmíněných podmínkách. Poté byly z sušárny vyjmuty a nechány přibližně 20 minut zchladnout, před samotným stanovováním hmotnosti. Podobněji je to uvedeno v tabulce „*Tabulka 4. 3. 3. I : Parametry odparků a jejich přípravy*“. Po vychladnutí byly vzorky spolu s podkladovým sklem postupně zváženy a dle níže uvedeného vztahu vycházejícího z přímé úměry byla stanovena koncentrace roztoku.

$$C_{\text{roztoku}} [\%] = \frac{m_{\text{sušiny_a_misky}} [g] - m_{\text{misky}} [g]}{m_{\text{polymerního_roztoku}} [g]} \times 100\%$$

C_{roztoku} – Výsledná koncentrace roztoku uváděná převážně v procentech

$m_{\text{sušiny_a_misky}}$ – Hmotnost naváženého zchlazeného odparku spolu s podkladovou miskou

m_{misky} – Hmotnost podkladové misky bez roztoku, či sušiny

$m_{\text{polymerního_roztoku}}$ – Hmotnost pouze navážky polymerního roztoku, bez podkladové misky

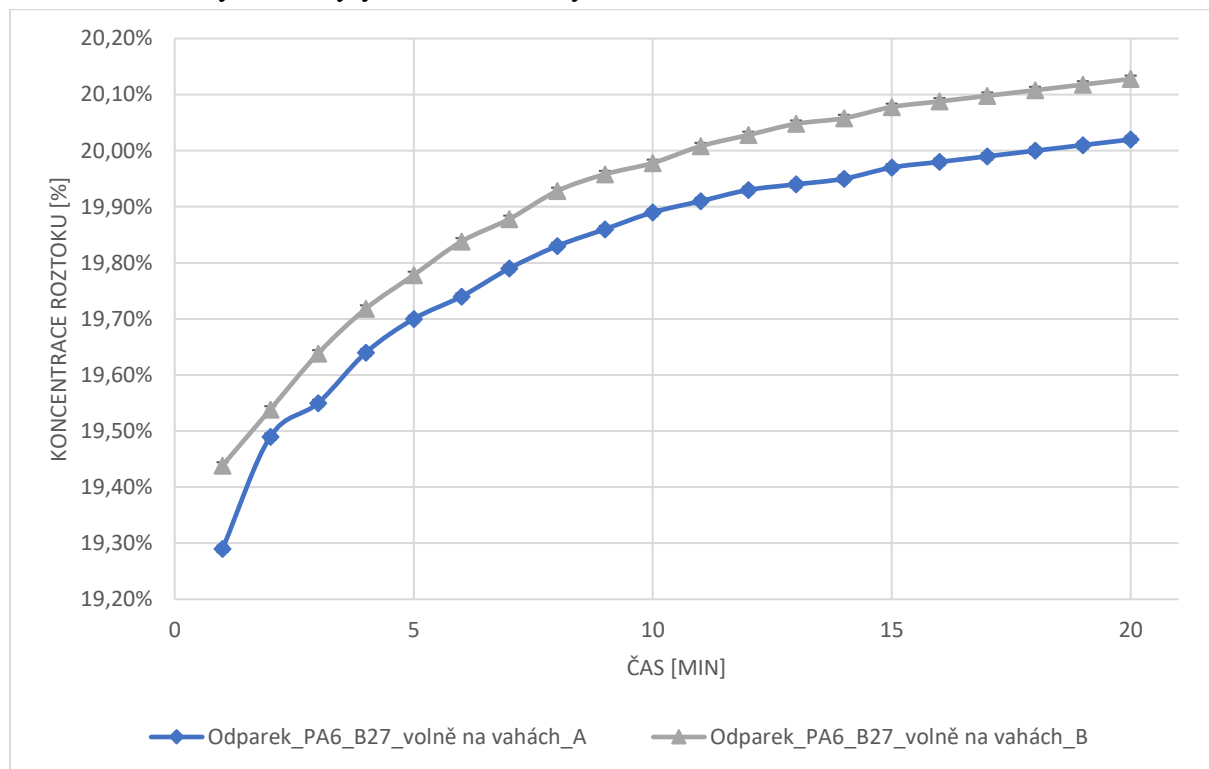
Tabulka 4. 3. 3. I: Parametry odparků a jejich přípravy

Typ místičky	Petriho miska
Navážka polymerního roztoku [g]	1 (+/- 0,1)
Teplota sušení [°C]	110
Čas sušení [hod]	2,5
Čas chladnutí [min]	20
Prostředí chladnutí	Laboratoř

Tento postup se ukázal být velmi nepřesný v důsledku zpětného navlhání sušiny. Vzniklý odparek z PA 6 má díky použitému polymeru schopnost vázat vodu, a tedy i přijímat vzdušnou vlhkost z okolního prostředí. Tím se zvyšuje jeho celková hmotnost a při stanovování výsledné koncentrace roztoku gravimetricky se tak vzorek jeví, jako polymerní roztok o původně vyšší koncentraci.

Tato problematika je názorně ukázána na níže uvedeném grafu „Graf 4. 3. 2. I: Navlhání zobrazené jako přírůstek hmotnosti sušiny odparku po dobu 20 minut“. Vzorky byly ihned po vytažení umístěny na termoizolační podložku, která chránila analytické váhy a poté byla v intervalu 60 vteřin zaznamenávána hmotnost sušiny.

Termoizolační podložka byla umístěna na analytické váhy a vytárována na nulovou hodnotu. Poté na ní byl přímo z sušárny umístěn vzorek odparku. Pro test byly připraveny dva nezávislé roztoky, které byly takto sledovány.



Graf 4. 3. 3. I: Navlhání odparků – zobrazené jako nárůst koncentrace roztoku

V grafu je patrná v počátku křivky vzniklá odchylka mezi roztoky, ta je dána pravděpodobně odchylkou v přípravě druhého roztoku. V rámci postupu stanovování hmotnosti byla časomíra spuštěna v okamžiku otevření sušárny pro vysoušení odparků a první záznam byl proveden v čase jedné minuty.

Pro názornost vzniklé chyby v grafu je zobrazen přírůstek hmotnosti sušiny na odparku ze sledovaného roztoku o koncentraci 19,3 %. Z grafu je jasné patrné, že při chladnutí odparku dochází zprvu k prudkému navlhání, kdy v prvních 10 minutách je zvýšený přírůstek hmotnosti vyjádřen jako přírůstek koncentrace původního roztoku o 0,7 %, poté je proces navlhání již pozvolnější. V důsledku tohoto jevu však celková zdánlivá koncentrace původního roztoku vzroste o přibližně o 0,9 %.

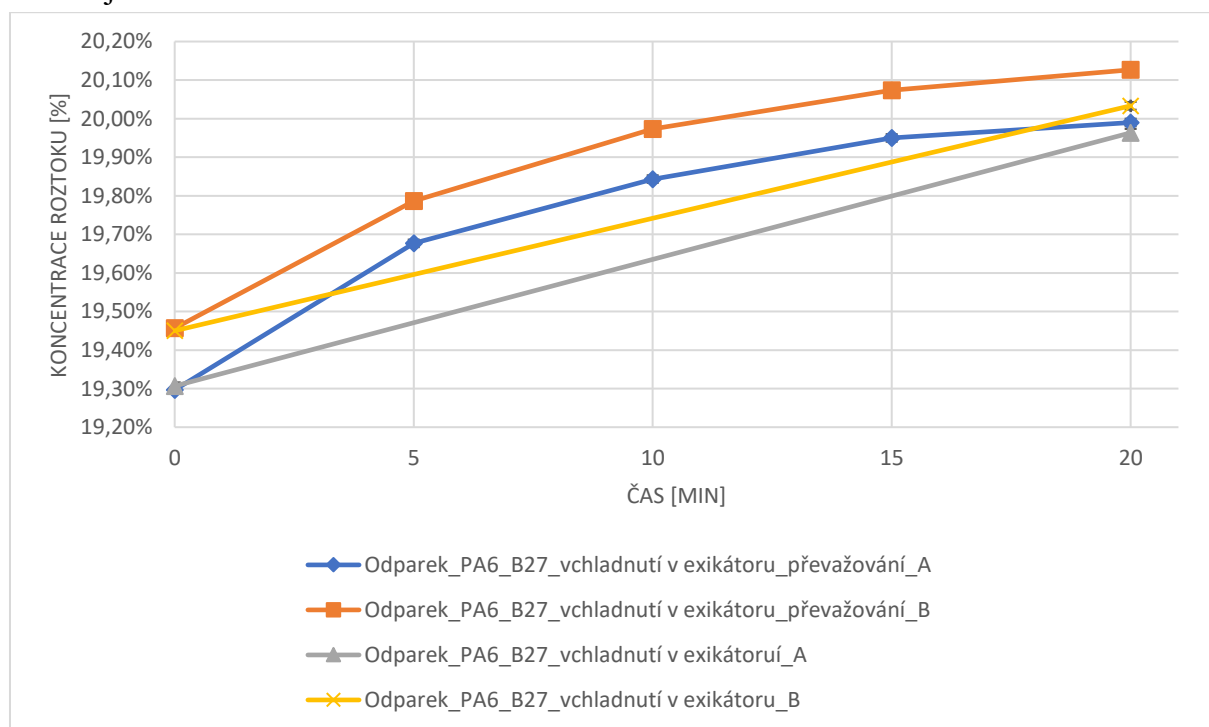
Při potřebě přesného stanovování koncentrace pro tvorbu predikce závislosti viskozity na koncentraci, je však tato chyba příliš výrazná a bylo nutné hledat jiný postup, či modifikaci postupu pro odstranění této chyby.

4. 3. 4 Odparky s chladnutím v exikátoru

Pro navlhání odparků při standartním chladnutí volně v prostředí laboratoře byla úvaha nechat je chladnout v prostředí exikátoru. Pro zkoušku byly opět vyhotoveny z dvou nezávislých roztoků vzorky pro odparky, které byly vyhotoveny dle výše uvedených podmínek a parametrů z tabulky „*Tabulka 4. 3. 3. I: Parametry odparků a jejich přípravy*“.

Takto připravené odparky byly po vyjmutí ponechány 20 minut chladnou v exikátoru, kde byl předpoklad snížení míry navlhání. Exikátor byl připraven pro tyto experimenty s nově vysušeným silikagelem dle podmínek sušení uvedených v kapitole „*4. 1 Šarže a stav polymeru*“. Pro kontrolu přírůstků hmotnosti byl exikátor umístěn vedle analytických vah a v 5. minutových intervalech byly vzorky převažovány. První stanovení hmotnosti bylo přitom přímo po vyjmutí z sušárny, tedy z hlediska měření v čase nula. Při kontrole chyby zanesené tímto krokem bylo konstatováno, že čas mezi vyjmutím z sušárny a vložením na analytické váhy s termoizolační podložkou je menší jak 15 vteřin proto byl zanedbáván.

V rámci častého otevírání exikátoru bylo riziko jejich navlhání v důsledku narušování vnitřního prostředí exikátoru. Proto byly vyrobeny další dva kontrolní odparky, které byly převaženy také ihned po vyjmutí z sušárny na termoizolační podložce, ale po jejich převažení byly vloženy na celých 20 minut do exikátoru a převaženy byly až po uplynutí daného času. I zde byl měřen čas jako v předchozím případě. Zároveň zde v obou případech byl menší počet po sobě jdoucích měření, proto byly od každého ze dvou roztoků připraveny 3 vzorky a výsledné hodnoty jsou tak zde průměrnou hodnotou vztahující se k danému roztoku ze tří měření jednoho roztoku.



Graf 4. 3. 4. I: Navlhání odparků v exikátoru – zobrazené jako nárůst koncentrace roztoku

V grafu „*Graf 4. 3. 4. I: Navlhání odparků v exikátoru – zobrazené jako nárůst koncentrace roztoku*“ byly zobrazeny i odchylky mezi jednotlivými měřeními. Zde byla chyba vyjádřena jako směrodatná odchylka mezi jednotlivými sadami odparků po třech měřeních v sadě. Její hodnota byla pouze 0,05 % proto v grafu není téměř patrná. Zde byla odchylka v podobě směrodatné odchylky určována zvláště, kvůli odlišnosti prostředí testu. V grafu je znázorněné porovnání průměrných hodnot dvou sad roztoků A a B, které jsou oproti sobě mírně vychýleny v důsledku přípravy roztoku.

Z dat je patrné, že při pravidelném převažování vzorků umístěných v exikátoru dochází v důsledku stálého narušování vnitřního prostředí exikátoru k nárůstu hmotnosti, tedy navlhání. Toto stálé otevírání simuluje případné reálné zacházení se vzorky, kdy je vždy měřena sada odparků kvůli statistickému vyhodnocení a exikátor by tak byl stále otevírán. Tyto přírůstky hmotnosti jsou i zde vyjádřeny jako výsledná koncentrace původního roztoku a její vychýlení v důsledku navlhání, a tedy znázornění zkrácení měřených dat.

Pro pokus byl tento experiment proveden i s vzorky které do exikátoru byly umístěny po vyjmutí z sušárny a rychlém zvážení, a poté po celou dobu chlazení s exikátorem nebylo manipulováno. I zde však došlo k navlhání, což znázorňují přímkami v grafu, které spojují počáteční hodnotu hmotnosti vzorku vyjádřenou jako původní koncentraci roztoku a navlháním způsobenou odchylku v podobě přírůstku koncentrace v původním roztoku. Přírůstek je zde oproti stálému převažování vzorků nepatrně menší, ale i tak je zde vysoké vychýlení počáteční hodnoty.

Obě tyto metody ukazují velikost zkrácení dat a pro použití zjištěné koncentrace v predikci závislosti mezi viskozitou a koncentrací je jejich použití nevhodné.

4. 3. 5 Izolace odparků

Pro nedostatečné potlačení navlhání při chlazení odparků byly vytvořeny další sady vzorků, které byly testovány na různé modifikace postupu tvorby odparků s cílem omezit navlhání sušiny. V následujících případech byly vždy připraveny jeden až dva vzorky, které byly vyhotoveny jako odparky a ihned po vyjmutí ze sušárny byly vloženy na analytické váhy na termoizolační podložku kde bylo sledováno jejich navlhání v průběhu 20 minut, které odpovídají době chlazení. Tato doba představuje také časový úsek potřebný pro zpracování například několika sad odparků při škálování roztoků.

Právě z důvodu většího počtu vzorků byla vyloučena varianta okamžitého měření odparků ihned po vyjmutí z sušárny za využití termoizolační podložky. Tento postup by byl v průmyslové aplikaci, která klade důraz na přesnost, ale také efektivitu a reprodukovatelnost postupu nepraktický. Postup by byl časově náročnější a opakované otevírání sušárny by v ní snižovalo teplotu. Tudiž v případě, že by se v ní nacházeli i jiné vzorky, které by se ještě sušily, tak jejich výsledná sušina by nemusela být kvůli tomuto stálému zasahování dostatečně vysušena a docházelo by ke zkrácení dat ostatních pracovníků.

První zkoušenou alternativou bylo připravení odparků standartním způsobem a po vysušení odparku, ještě před jeho vyjmutím z sušárny byl přikryt druhou Petriho miskou a v tomto stavu byl ponechán k ochlazení.

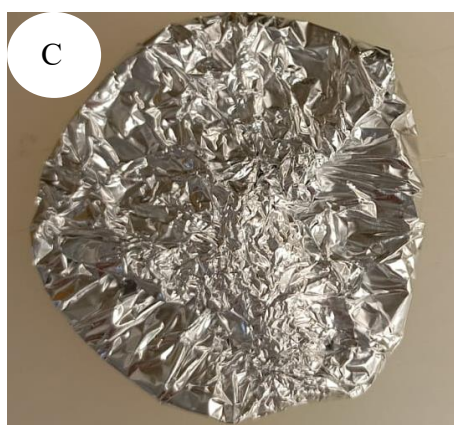
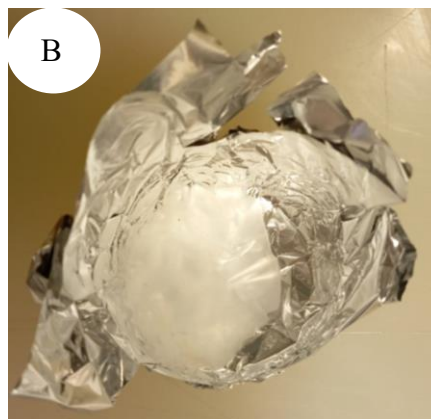
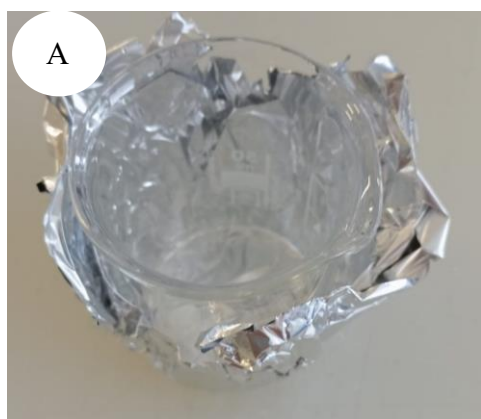
Pro sledování navlhání byl vzorek takto ihned po přikrytí a vyjmutí vložen na termoizolační podložku na analytických vahách a byla sledována změna jeho hmotnosti, která byla pro názornost jako v předešlých případech zobrazena jako procentuální nárůst koncentrace původního roztoku.

Modifikací přikrytí Petriho misky druhou miskou bylo opatření hrdla misky teflonovou páskou, která měla zvýšit schopnost izolace prostou mezi miskami, kde chladla sušina. Díky použitému materiálu teflonu, který má vysokou termickou odolnost nebyly potíže s procesem sušení. Díky tomu nebyl nijak narušen dosavadní postup přípravy odparků.

Tento postup byl stejný jako u předešlého postupu s dvěma Petriho miskami, pouze s inovací v podobě teflonového těsnění. Na vzorcích tak mohla být od začátku stanovována hmotnost jako hmotnost Petriho misky s páskou a hmotnost polymerního roztoku naneseného na misku.

Jelikož ovíjení Petriho misek teflonovou páskou bylo časově náročnější a při mytí misek byla izolace vždy nevratně poškozena a musela být vytvářena znova. Byla snaha o jednodušší metodu, kdy byl vzorek připraven dle standartního výše uvedeného postupu. Takto připravený vzorek byl před navážením vložen do alobalového obalu, který ho celý obepínal s přesahy umožňující jeho uzavření. Takto byla stanovena hmotnost Petriho misky v alobalu a hmotnost polymerního roztoku a byly zapisovány k výpočtu koncentrace původního roztoku dle výše uvedeného vztahu. Vzorek byl takto sušen a po vysušení při vyjmutí z sušárny byly alobalové přesahy zmačknuty směrem k sobě a do středu misky, tak aby izolovaly její obsah od okolního prostředí. Takto pak byly vkládány vzorky na termoizolační podložky analytických vah. A byl sledován přírůstek hmotnosti navlháním. Tento postup byl oproti užití teflonové pásky praktičtější, jelikož alobal byl po použití snadno odstraněn a nahrazen novým.

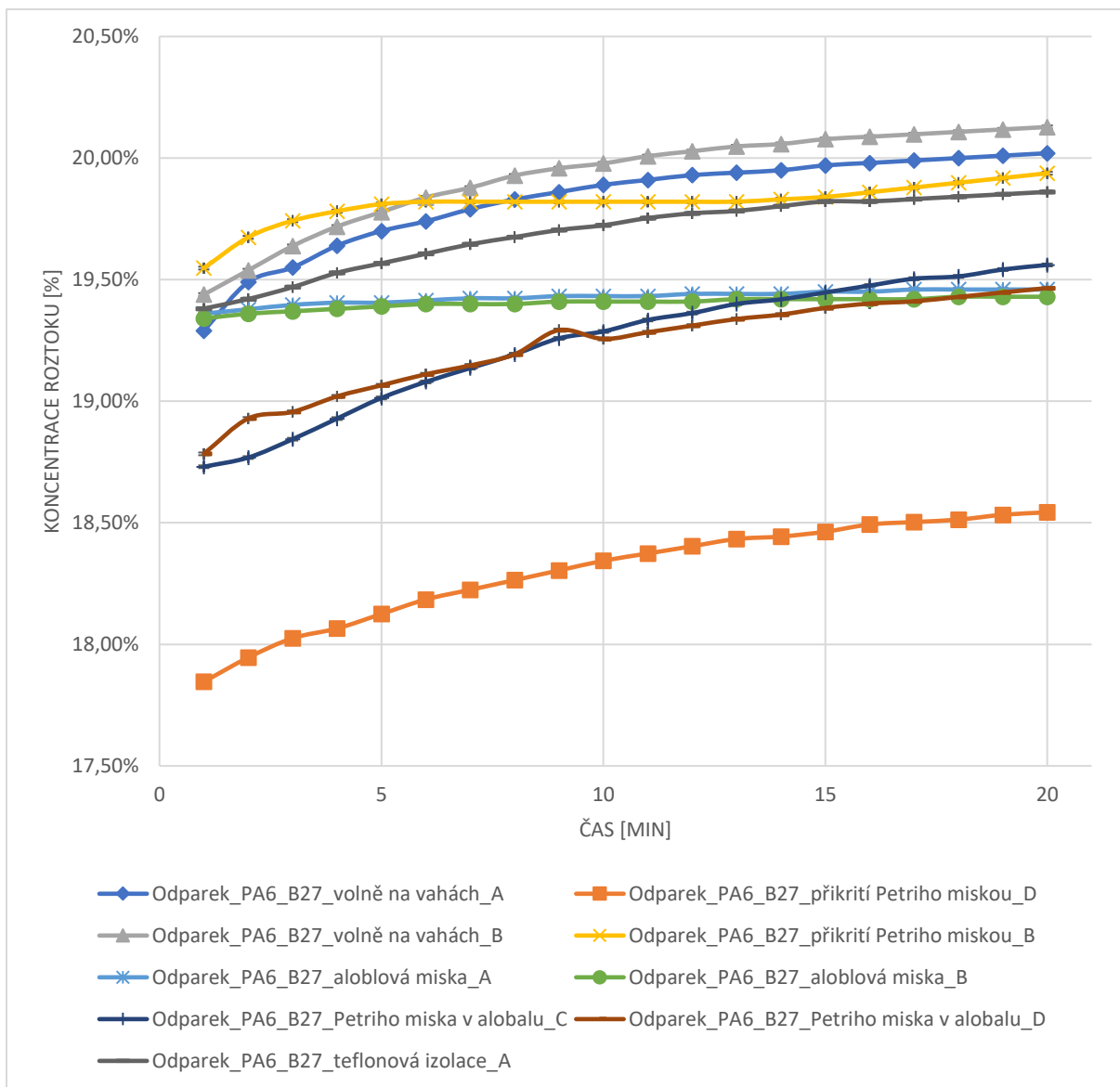
Poslední variantou bylo využití čistě alobalové misky. Byl předpoklad snadnější manipulace a zkrácení času chlazení, jelikož by tepelně vodivý alobal s malou hmotností a malou tepelnou kapacitou rychle chladl. Při tvorbě alobalové misky byl odstřižen kus alobalu formátu přibližně A5, ten byl v půlce přehnut a položen na malou 50ml kádinku. Dle této kádinky byl z alobalu vytvořen tvar misky a její dno bylo označeno názvem vzorku, který ponese. Poté byl z kádinky sejmout a zvážen stejně jako předtím samotná Petriho miska. Důležité bylo, aby přesahy alobalu po stranách umožňovaly uzavření vzorku při vyjmutí z sušárny a jeho ochranu před navlháním z okolního prostředí. Po vytárování vah byl do této alobalové misky nadávkován polymerní roztok stejně jako v předešlých případech. Takto připravené vzorky byly vkládány do sušárny. Po vysušení byly ihned po otevření sušárny okraje alobalových misek ohnuty dovnitř a vzorek uvnitř byl tak izolován od okolí. Takto byl přemístěn na termoizolační podložku na analytické váhy, kde byl sledován přírůstek hmotnosti, pro názornost zobrazený jako zdánlivé zvýšení koncentrace původního roztoku.



Obrázek 4. 3. 5. I: A-vytvoření alobalové misky s přesahy, B-vysušený odparek v podobě v jaké je vkládán do sušárny, C-stlačení přesahů misky k zaizolování odparku, D-označení vzorku na spodní straně, lepší čitelnost a ochrana před poškozením při manipulaci

V grafu „Graf 4. 3. 5. I: Navlhání odparků – zobrazené jako nárůst koncentrace roztoku na různých vzorcích“ Jsou uvedeny písmena A až D jež označují různé roztoky a různých koncentracích. Pro efektivní využití připravených roztoků byly tyto testy provedeny na standartně používaných roztocích v rámci dalších experimentů, aby nedocházelo k plýtvání s materiálem. Roztoky pro tyto testy byly vybírány o blízké koncentraci. Mírná odchylka v počátečních koncentracích opakovaně používaných roztoků je dána odpařením rozpouštědla při skladování roztoku v době mezi testy.

Pro vyloučení zkreslení výsledků použitým materiálem podkladu pro odparky byly provedeny testy umístění alobalu a Petriho misek s i bez teflonové izolace do sušárny za stejných podmínek jako odparky a následné sledování jejich chování na vahách. Ve všech případech byly rozdíly v hmotnostech srovnatelné s výchytkou vah udávanou výrobcem, a tedy nepatrné a zanedbatelné.



Graf 4. 3. 5. I: Navlhání odpareků – zobrazené jako vzrůstající koncentrace roztoku v závislosti na čase na různých vzorcích. V počátku křivky je zobrazena reálná koncentrace roztoku a s narůstajícím časem je patrný přírůstek hmotnosti odpareku způsobený sorpcí vzdušné vlhkosti, který se projevuje jako nárůst koncentrace, tedy zkreslení reálné hodnoty.

Z grafu „Graf 4. 3. 5. I: Navlhání odpareků – zobrazené jako nárůst koncentrace roztoku na různých vzorcích“ je patrné, že přikrytí Petriho misky druhou miskou nemělo prakticky žádný vliv na omezení navlhání. I zde docházelo k nárůstu hmotnosti vzorku, vyjádřené jako změna koncentrace původního roztoku, a to na obou sledovaných vzorcích pocházejících z roztoků o jiné koncentraci. Přístup vlhkosti byl pravděpodobně zapříčiněn vytvořením podtlaku v prostoru mezi miskami. Tento podtlak byl způsobován chladnutím vzduchu v prostoru mezi miskami, tedy zmenšováním jeho objemu a postupným přisáváním vzduchu z okolí, včetně vzdušné vlhkosti. Pro další práci na predikci koncentrace dle viskozity, byl pro svou nepřesnost tento postup vynechán.

Po neúspěšném pokusu s Petriho miskami byla tato metoda modifikována použitím teflonové izolace na styku misek. Při využití teflonové pásky na styku Petriho misek nedošlo k očekávanému poklesu navlhání vzorku. Průběh navlhání byl srovnatelný s experimenty s Petriho miskami bez izolace.

Vytvořený podtlak mezi miskami umožnil přisávání vzduchu z okolí a přítlak mezi miskami s izolací nebyl dostatečný k jeho omezení. Proto nebyla ani tato modifikace pro další postup využita.

Pokus s obalováním Petriho misek v alobalu, jako celkové zaizolování systému také nepřinesl očekávaný výsledek. Manipulace s horkou podložní Petriho miskou byla náročnější a utěsnění prostoru odparku nebylo dostatečné. I zde docházelo k přístupu vlhkosti z okolí, jelikož izolace alobalem nebyla dostatečná. Při ohýbání přesahů alobalu k zatěsnění odparku v Petriho misce i zde vznikl prostor kolem odparku s horkým vzduchem ze sušárny a při jeho chladnutí vytvářející se podtlak způsoboval přisávání okolního vlhkého vzduchu. Pro další využití byla tato modifikace vyhodnocena jako nevyhovující kvůli zkreslení dat.

Po úvaze, kdy byl za hlavní příčinu navlhání v tomto případě označen podtlak umožňující přísun okolního vzduchu. Byla připravena modifikace, která měla omezit prostor kolem odparku a tím zamezit vytváření podtlaku a jím způsobeného přisávání okolního vzduchu s vlhkostí. Podle výše zmíněného postupu byla vytvořena přímo alobalová miska bez skleněné vložky. Tato miska byla při otevření sušárny zaizolována ohnutím a stlačením přesahujících okrajů. Díky výše zmíněným vlastnostem hliníku nebyla miska na dotyk horká a manipulace s ní byla snadná. Po stlačení uvnitř zbyl minimální prostor pro vytváření podtlaku a díky rychlému chladnutí hliníku nebylo nutné ani čekat 20 minut jako u výše uvedených variant. Ke zchladnutí na teplotu umožňující bezpečné stanovení hmotnosti na analytických vahách bez termoizolační podložky a manipulaci se vzorkem bez rukavic docházelo do 2 až 3 minut. Proces byl tedy tímto postupem časově výhodnější. Toto u předchozích postupů s Petriho miskami nebylo možné. V rámci sledování navlhání je patrné, že po dobu 20 minut, kdy byly vzorky sledovány nedocházelo k jejich výraznému navlhání. Přírůstky hmotnosti byly minimální a jejich vyjádření jako nárůst koncentrace původního roztoku byl zanedbatelný. Pro svou časovou výhodnost a přesnost byl tento postup zvolen i pro další práci a stanovení predikce koncentrace dle viskozity.

4. 3. 6 Vliv užívaného polymeru na koncentraci

V rámci vyhodnocování vzorků roztoku z jejich hlediska koncentrace bylo pozorováno, že odchylka výsledných koncentrací od plánovaných je mezi sušeným a nesusšeným polymerem velice nízká. Tato chyba byla ve srovnání s ostatními vlivy zanedbatelná, proto bylo rozhodnuto dále využívat výhradně nesusšený polymer.

Využívání nesusšeného polymeru je pro plánované polo-průmyslové a průmyslové aplikace snazší a vznikající odchylka bývá vyrovnána odparem rozpouštědla při manipulaci s roztokem v rámci jeho přípravy. Tyto informace byly zjištěny průběžným pozorováním při práci s těmito roztoky.

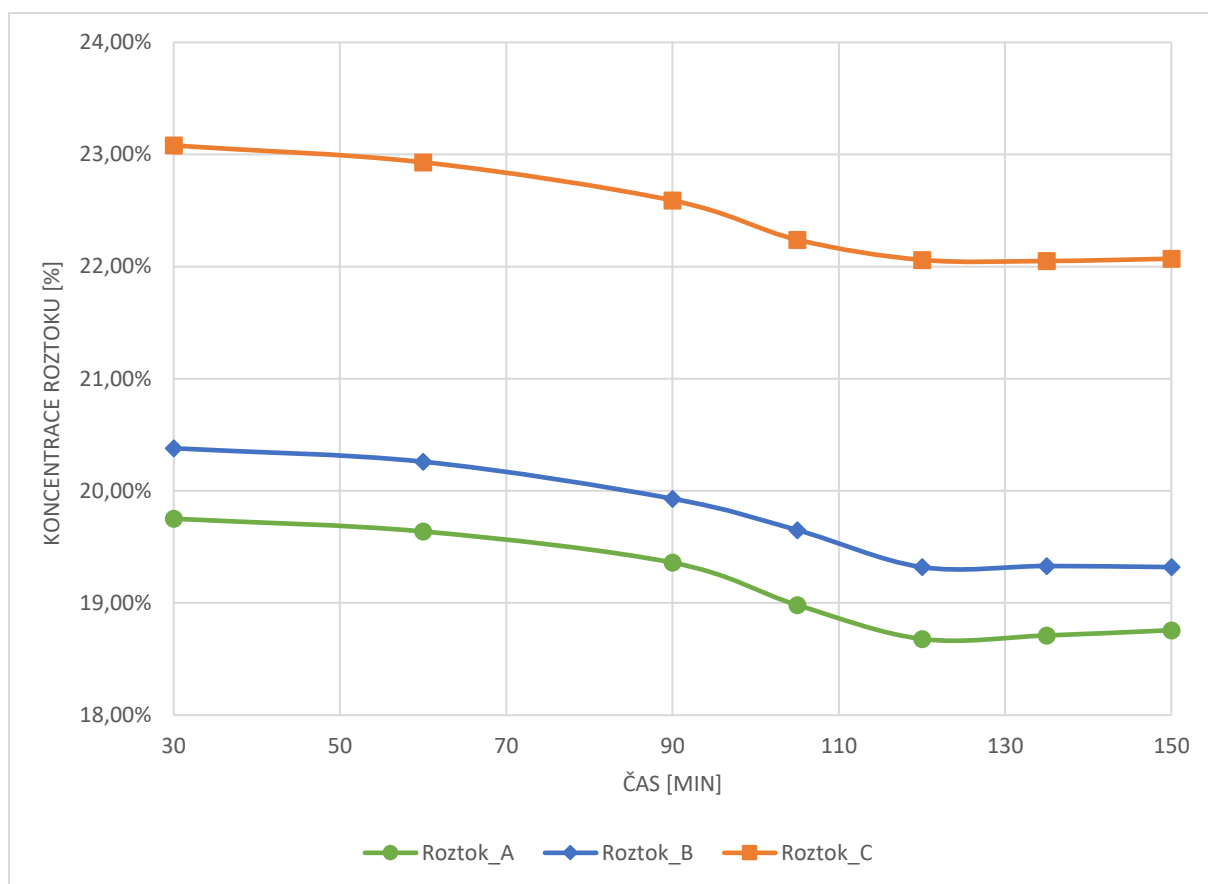
4. 3. 7 Optimalizace teploty a času sušení odparků

Obecně nastavená norma ve firmě je sušení roztoků, kde jsou rozpouštědly organické kyseliny při teplotě 110 °C. Při této teplotě proces vysušení odparku dle výše uvedených parametrů trvá přibližně 2,5 hodiny. Po modifikaci odparků, při které došlo k snížení časové náročnosti procesu chlazení odparků o přibližně tři čtvrtiny z původního času 20 minut, byla snaha snížit časovou náročnost i v procesu sušení.

Pro další testování byly vybrány dvě teploty na již dříve používané sušárně. Využití vakuové sušárny nebylo zvoleno, jelikož nemusí být standardním vybavením podniků pracujících s těmito roztoky. Při provedení prvního testu byl vzorek polymerního roztoku navážen standardně na alobalovou misku, která byla vložena do sušárny a v pravidelných časových intervalech, které se ke konci zmenšovaly, byla stanovována hmotnost vzorku. Při tom byl vždy vzorek schován pod ohnuté a mírně stlačené přesahy, kvůli zabránění navlhání v co největší míře. Zároveň však nebyl vzorek s alobalovou miskou stlačován příliš, aby jej bylo po převážení možné opět rozvinout a vložit zpět do sušárny. V níže uvedeném grafu „*Graf 4. 3. 5. I: Optimalizace času sušení a teploty odparků*“ jsou uvedeny výsledky vývoje stavu vysušení vzorku, které jsou gravimetricky vyhodnocovány jako úbytky hmotnosti vzorku. Tyto úbytky hmotnosti jsou pro lepší názornost opět zobrazovány jako koncentrace původního roztoku, což ukazuje případnou vzniklou odchylku měření koncentrace od původního roztoku, a tedy významnost chyby při nedodržení postupu.

Pro test byly zvoleny 3 roztoky o 3 různých koncentracích. Od každého roztoku byl test vždy proveden pouze na jednom roztoku. Pouze jeden roztok byl volen proto, že časté otevírání sušárny při vyjmutí a zpětném uložení vzorků do ní narušovalo stabilní teplotu v sušárně. Při více vzorcích by toto narušování již mohlo výrazněji snížit teplotu v sušárně a tím ovlivnit experiment. Proto byl tento test prováděn vždy na jednom vzorku od jednoho roztoku.

Hmotnost vzorků byla stanovována okamžitě po vyjmutí na analytických vahách a opět zde byla využívána vytárovaná termoizolační podložka. Pro experimenty byly zvoleny 2 teploty, 150 °C a 130 °C. Protože zkoumaným polymerem byl polyamid 6, který má teplotu tání až po překročení 220 °C dle literatury (kde se teploty mírně různí v závislosti na typu a míře krystalinity polymeru), byly zvoleny tyto teploty. Při 150 °C byl sice výrazně nižší čas sušení, ale vzorek po vyjmutí vykazoval barevnou změnu z čistě bílé na zažloutlou až nahnědlou. Pro obavy z možné degradace polymeru v roztoku s určitým malým podílem vody při sušení o takto vysoké teplotě, byly ostatní testy provedeny již při teplotě 130 °C. Právě při teplotě 130 °C při prvních testech pro zvolení vhodné teploty polymerní sušina nevykazovala barevnou změnu.



Graf 4. 3. 7. I: Optimalizace času sušení a teploty odparků

Z výsledků znázorněných v grafu „Graf 4. 3. 7. I: Optimalizace času sušení a teploty odparků“ je patrné, že optimální vysušení je po přibližně 2 hodinách. Tento čas sušení je vhodný pro odparky z přibližně 1 gramu odebraného polymerního roztoku. Intenzivnější měření v menších časových intervalech po 90. minutě sušení bylo zvoleno pro přesnější stanovení času ideálního vysušení. V grafu je patrné zastavení poklesu křivky na přibližně dvou hodinách, po kterých je na některých křivkách vidět i mírný nárůst. Ten je pravděpodobně způsoben častým vyjímáním z sušárny, při kterých není vzorek dostatečně izolován a může docházet k mírnému navlhání. Nevyrovnanost křivky v této oblasti je však velice mírná a její chyba tak zanedbatelná. Díky tomuto experimentu tak bylo možné stanovit nové podmínky sušení odparků při teplotě 130 °C a 2 hodinách. Spolu s modifikací misky na odparky je celková časová úspora na procesu sušení a analýze sušiny přibližně 45 minut. Tyto modifikace, tak mohou pomoci efektivnějšímu postupu stanovování koncentrace při dalších projektech s tímto typem roztoku. V rámci této práce bude tento postup využíván pro další stanovování koncentrace původního roztoku.

4. 4 Hodnocení roztoku – viskozita roztoku

Jak bylo již výše zmíněno jedním z cílů této práce bylo vytvoření predikce koncentrace v závislosti na viskozitě roztoku. Tato predikce by umožňovala časově efektivnější práci s tímto typem roztoku. I přes úspory času, kterých se podařilo výše uvedenými modifikacemi dosáhnout, je postup stanovení koncentrace roztoku přes odparky časově stále náročný. Existuje však závislost mezi viskozitou a koncentrací. Pro určení této závislosti, tedy tohoto vztahu bylo nejprve nutné detailně popsat a optimalizovat postup přípravy i stanovování koncentrace roztoku, kde bylo nemalé množství možných vlivů způsobující v důsledku odchylky od reálné koncentrace roztoku.

Výhodou viskozimetrie je poměrně malá časová náročnost oproti práci s odparky. Další výhodou je, že většina podniků pracujících s polymerními roztoky disponuje viskozimetry, které jsou snadno ovladatelné a samo měření je převážně automatické. Prostor pro chybu, je tak menší oproti složitému a mnoha krokovému stanovování koncentrace skrze odparky.

4. 4. 1 Nastavení viskozimetru

Roztoky měřené na rotačním viskozimetru HAAKE Viscotester VT550 byly pro výrazné rozdíly mezi viskozitami jednotlivých koncentrací měřeny pomocí dvou programů. Programu pro nižší a pro vyšší viskozity v rámci těchto roztoků. Nastavení viskozimetru je dle tabulky „*Tabulka 4. 4. 1. I: Nastavení programů viskozimetru – nastavení standart*“ pro nižší viskozity a nastavení pro vysoké viskozity dle tabulky „*Tabulka 4. 4. 1. II: Nastavení programů viskozimetru – nastavení pro vysoké viskozity*“. Důvod dvou rozdílných nastavení byl kvůli právě vysoké viskozitě více koncentrovaných roztoků, kdy standartní nastavení vyvíjí vyšší smykovou rychlost a při vysokých koncentracích byla viskozita natolik vysoká, že přístroj nebyl schopen takové smykové rychlosti dosáhnout a měření tak nebylo možné. Proto pro roztoky o vyšších koncentracích byla využívána maximální smyková rychlost 20 1/s a pro roztoky méně koncentrované 50 1/s. Koncentrace, při které docházelo k změně programů byla 22 % což odpovídá přibližně viskozitě 2,7 Pa×s při 22 °C.

Do nádoby viskozimetru bylo dávkováno 20 ml polymerního roztoku. Tvar používaného rotačního elementu byl válcový s kuželovým zakončením. Průměr válce byl 27 mm

Tabulka 4. 4. 1. I: Nastavení programů viskozimetru – nastavení standart

Nastavení standart		
Fáze měření 1	Smyková rychlost [1/s]	50
	Doba fáze měření [s]	300
	Teplota měření [°C]	20
Fáze měření 2	Smyková rychlost [1/s]	20
	Doba fáze měření [s]	60
	Teplota měření [°C]	22
Fáze měření 3	Smyková rychlost [1/s]	10
	Doba fáze měření [s]	10
	Teplota měření [°C]	22
Fáze měření 4	Smyková rychlost [1/s]	od 10 do 50
	Doba fáze měření [s]	60
	Teplota měření [°C]	22
Fáze měření 5	Smyková rychlost [1/s]	50
	Doba fáze měření [s]	20
	Teplota měření [°C]	22
Fáze měření 6	Smyková rychlost [1/s]	od 50 do 10
	Doba fáze měření [s]	60
	Teplota měření [°C]	22

Tabulka 4. 4. 1. II: Nastavení programů viskozimetru – nastavení pro vysoké viskozity

Nastavení pro vysoké viskozity		
Fáze měření 1	Smyková rychlost [1/s]	20
	Doba fáze měření [s]	300
	Teplota měření [°C]	20
Fáze měření 2	Smyková rychlost [1/s]	20
	Doba fáze měření [s]	60
	Teplota měření [°C]	22
Fáze měření 3	Smyková rychlost [1/s]	10
	Doba fáze měření [s]	10
	Teplota měření [°C]	22
Fáze měření 4	Smyková rychlost [1/s]	od 10 až do 20
	Doba fáze měření [s]	60
	Teplota měření [°C]	22
Fáze měření 5	Smyková rychlost [1/s]	20
	Doba fáze měření [s]	20
	Teplota měření [°C]	22
Fáze měření 6	Smyková rychlost [1/s]	od 20 až do 10
	Doba fáze měření [s]	60
	Teplota měření [°C]	22

Aby byla i zde zaručena přesnost měření byla v blízkosti přechodové viskozity provedena měření s použitím obou nastavení na jednom roztoku.

Přesnost získaných viskozit byla klíčová pro stanovení požadované predikce závislosti mezi viskozitou a koncentrací. Daný roztok byl tak nejprve měřen za pomoci nastavení standart a poté za pomoci nastavení pro vyšší koncentrace. Mezi jednotlivými měřeními nebylo nijak manipulováno s roztokem. Získaná data jsou vždy průměrem hodnot ze dvou měření při jednom nastavení. Tímto způsobem bylo porovnáno několik různých roztoků o různých koncentracích a pro srovnání byl poté vždy stanoven rozdíl mezi získanými hodnotami viskozit při různých nastavení. Roztoky použité pro tento test byly v rámci efektivního využití roztoků používány i pro další testy, proto se výrazně liší v názvech. Tento experiment bylo možné provést spolu se standartním stanovováním viskozity v průběhu běžných měření bez výraznějšího omezení provozu viskozimetru pro ostatní pracovníky v laboratoři.

Tabulka 4. 4. 1. III: Rozdíl naměření hodnoty viskozity v závislosti na užitém programu

Název vzorku	Koncentrace roztoku [%]	Viskozita_ nastavení standart [Pa×s]	Viskozita_ nastavení vysoká viskozita [Pa×s]	Rozdíl měření [Pa×s]
230922_3 kg 19,3 % PA6_B27_nový_ NESUŠENÝ_AA:FA_ 1:1	20,5	1,977	2,002	0,025
230922_20 kg 22 % PA6_B27_nový_ NESUŠENÝ_ plotna140_AA:FA_1:1	22	2,690	2,696	0,006
230922_100 g 22,5 % PA6_B27_nový_ NESUŠENÝ_ plotna140_AA:FA_1:1	22,5	2,996	3,033	0,037
230925_75 g 18 %_ PA6_B27_nový_ NESUŠENÝ_ plotna140_AA:FA_1:1 _Analytické_váhy	18,2	1,212	1,227	0,015

Z tabulky „Tabulka 4. 4. 1. III: Rozdíl naměření hodnoty viskozity v závislosti na užitém programu“ je patrné, že při změně nastavení programu nedochází k výraznému odchylení hodnot měřené viskozity roztoku. V přechodové oblasti kolem 22% koncentrace, kde u tohoto roztoku vždy docházelo k přepnutí programů je vidět pouze nepatrný rozdíl v měřeních, který je shodný s možnou udávanou odchylkou přístroje.

Naopak při použití obou programů u roztoku s koncentrací přesahující 22 % je vzniklý rozdíl již výraznější, jelikož se v této oblasti viskozita blíží limitům stroje při vyšších otáčkách. Odpor, který klade roztok je tak příliš vysoký. U srovnání roztoků o nižší koncentraci je také patrné odchýlení hodnot získaných oběma nastaveními. Tento experiment proto potvrdil, že při měření viskozity roztoku PA 6 B27 Ultramid, při 22 °C a rozpouštědlovém systému AA : FA v poměru 1 : 1 je bod zlomu pro přepnutí programů koncentrace roztoku 22 %.

4. 4. 2 Odchylka při měření viskozity

Při měření a rotačním viskozimetru HAAKE Viscotester VT550 je výrobcem udávána určitá odchylka měření. Tato odchylka však souvisí s použitým nastavením a měřeným roztokem, kdy při vysokých viskozitách, kdy se viskozita blíží limitům přístroje, může docházet k vzniku odchylek pravděpodobněji. Ke stejnému jevu může docházet na opačné straně spektra viskozit, při roztocích o příliš nízké viskozitě, jež pro svou nízkou hodnotu, a tedy její fyzikální vliv nemusí být přístrojem správně detekován.

Vzhledem k používaným roztokům o vyšších koncentracích. Byla preventivně stanovena průměrná odchylka měření jako průměr 3 směrodatných odchylek získaných vždy z 5 měření na jednom roztoku. Kvůli různým koncentracím roztoků byly zde měřené roztoky tři nejčastěji využívané koncentrace v rámci této práce. Tyto koncentrace se zároveň pohybují po celém intervalu používaných koncentrací. Vybranými koncentracemi byly 19,3 %, 22 % a 30. Při měření roztoku o koncentraci 30 % také docházelo k největším odchýlkám mezi naměřenými hodnotami. Průměrná viskozita tohoto 30% roztoku přesahovala 15 Pa·s, což byla hodnota, jež se blížila limitům přístroje a musely být pro to upravovány parametry měření přímo pro tento roztok. Jelikož se však jednalo o ojedinělé měření takto vysoké koncentrace, nebylo nutné pro tento roztok připravovat vlastní podmínky měření. Jeho výsledky viskozity však obecně byly zatíženy největší chybou i jak ukazuje tabulka „*Tabulka 4. 4. 2. I: Stanovení průměrné směrodatné odchylky při měření viskozit*“, tudíž odchylka pomocí něj stanovená bezpečně pokrývala i ostatní měření roztoků o nižších koncentracích.

Jedním z důvodů takto vysoké viskozity 30% roztoku je pravděpodobně již možnost intenzivnějšího mezimolekulárního působení polárních molekul PA 6. V jeho důsledku se zvyšuje soudržnost polymerních řetězců, a tak odpor roztoku proti tečení, tedy vyjádřeno veličinou viskozitu.

Tabulka 4. 4. 2. I: Stanovení průměrné směrodatné odchylky při měření viskozit

Název vzorku	19,3% PA6_B27_nový_ AA:FA- >1:1_20230823	21,3% PA6_B27_nový_ AA:FA- >1:1_20230829	30% PA6_B27_nový_ AA:FA- >1:1_20230906
Viskotita_1 [Pa×s]	1,550	2,690	15,330
Viskotita_2 [Pa×s]	1,544	2,695	15,419
Viskotita_3 [Pa×s]	1,547	2,683	15,365
Viskotita_4 [Pa×s]	1,558	2,698	15,482
Viskotita_5 [Pa×s]	1,555	2,689	15,348
Směrodatná odchylka [Pa×s]	0,005	0,005	0,055
Průměrná směrodatná odchylka [Pa×s]	0,022		

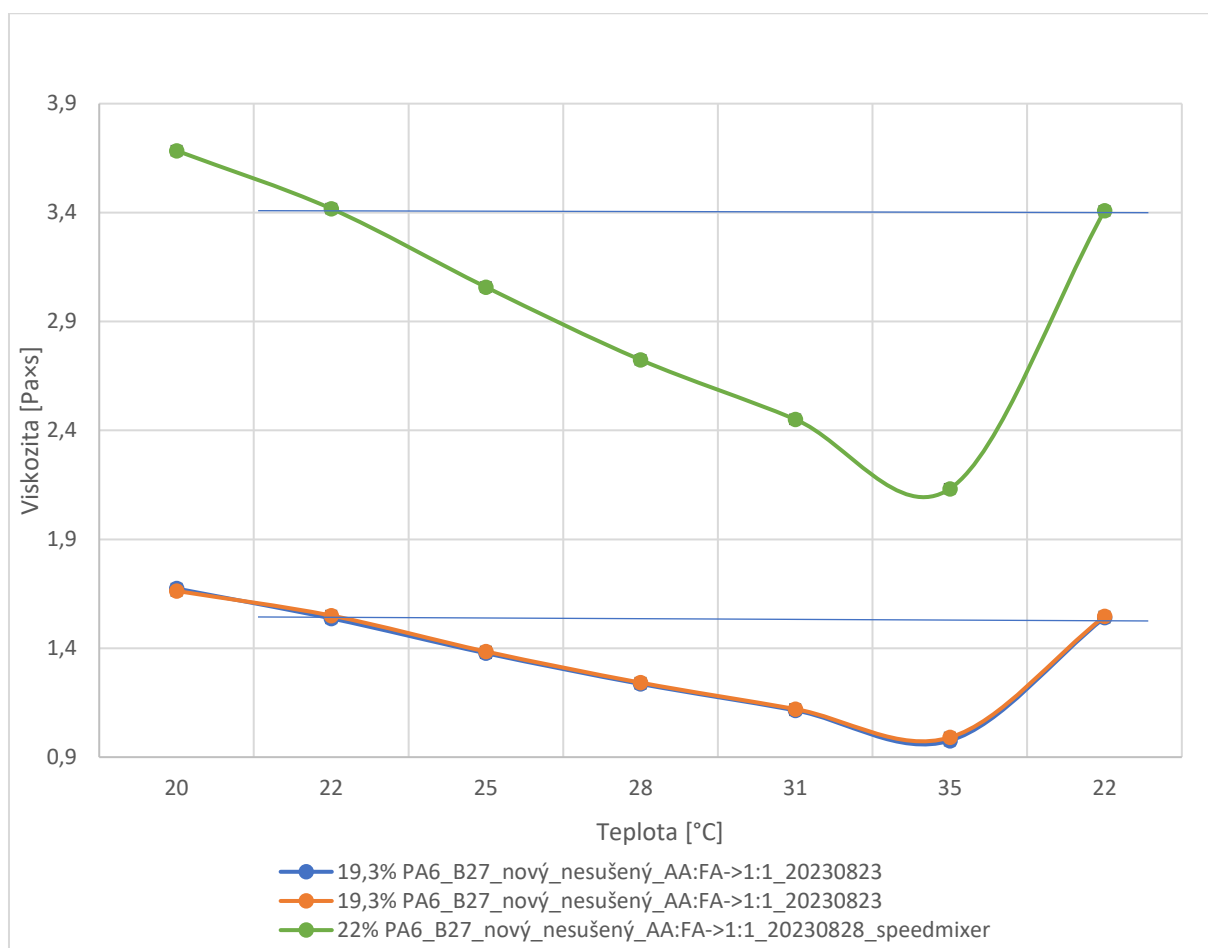
Podle této tabulky byla pro veškerá znázornění a měření viskozity nastavena tato průměrná směrodatná odchylka. Ta je uvedena ve všech znázorněních dat, avšak pro její nízkou hodnotu je stejně jako v případě odchylky koncentrace pro svou malou hodnotu v znázornění zanedbatelná. Proto v případě grafů s méně podrobným měřítkem nemusí být přímo zřetelná oproti velikosti bodů v grafu.

4. 4. 3 Teplotní závislost viskozity

Viskozita je přímo závislá na teplotě, s rostoucí teplotou viskozita obecně klesá a naopak. V rámci práce s těmito roztoky, hlavně při jejich zvláknování, nebylo vždy možné přímo udržovat přesně teplotu 22 °C. Při vysokých letních teplotách i přes klimatizační systém stroje docházelo k výchylkám teplot až o 2 °C směrem nahoru. Tyto výchylky byly dány i přes limitní nastavení klimatizace dlouhou drahou, kterou klimatizovaný vzduch musel přes průmyslovou halu v potrubí urazit. Kvůli tomuto nepříznivému jevu byla snaha o popsání chování viskozity těchto daných roztoků při nárůstu teplot. Dalším důvodem těchto testů byl předpoklad uvedení těchto a dalších poznatků v polo-průmyslové a průmyslové praxi i v jiných částech světa. Každý podnik nemusí být vybaven takto výkonnými klimatizacemi, nebo se může nacházet v zeměpisné oblasti s výrazně vyššími teplotami. Pro možnost úpravy predikce závislosti koncentrace na viskozitě i pro jiné podmínky, než v liberecké provozovně ve firmě Elmarco, tak byly vyhotoveny teplotní škály viskozity na nejvíce exponovaných roztocích v rámci experimentů a předpokládaného využití.

Testy byly provedeny na rotačním viskozimetru HAAKE Viscotester VT550 s termoregulační jednotkou. Kalíšek viskozimetru, ve kterém byl ponořený rotační válec zakončený kuzelem, byl vložen do přístroje do úchyty se schopností regulace teploty. Poté byla na řídicí jednotce viskozimetru nastavena teplota a pomocí počítače program měření. Takto byl ten samý roztok proměřen v různých teplotách.

Roztok byl měřen vždy totožný, aby nedocházelo k odchylce naměřených dat v důsledku změny roztoku. Roztok byl měřen od teploty 20 °C po teplotu 35 °C a poté bylo nastaveno chlazení viskozimetru a roztok byl na konec ještě jednou proměřen na 22 °C. Tento zpětný teplotní skok byl proveden u všech měřených roztoků kvůli ověření stability roztoku při různých teplotách. Pokud by viskozita měřená na konci při opakované teplotě 22 °C byla výrazně odlišná od předchozí měřené hodnoty, došlo by v průběhu měření k znehodnocení roztoku a experiment by nebyl validní. Toto zpětné měření bylo náhradní kontrolou za opakovaná měření téhož roztoku, kdy by bylo vyhotoveno více teplotních škál a výsledné hodnoty by se statisticky vyhodnocovaly. Tento experiment byl velice časově náročný, s ohříváním, chlazením a samotným měřením trvala jedna škála přibližně kolem 2 hodin. Při standartním chodu laboratoře by tyto experimenty s kontinuálním měřením znemožňovaly měření ostatních roztoků pro další vývoj a výrobu. Proto bylo zvoleno toto náhradní řešení.



Graf 4. 4. 3. I: Vliv teploty na viskozitu roztoku

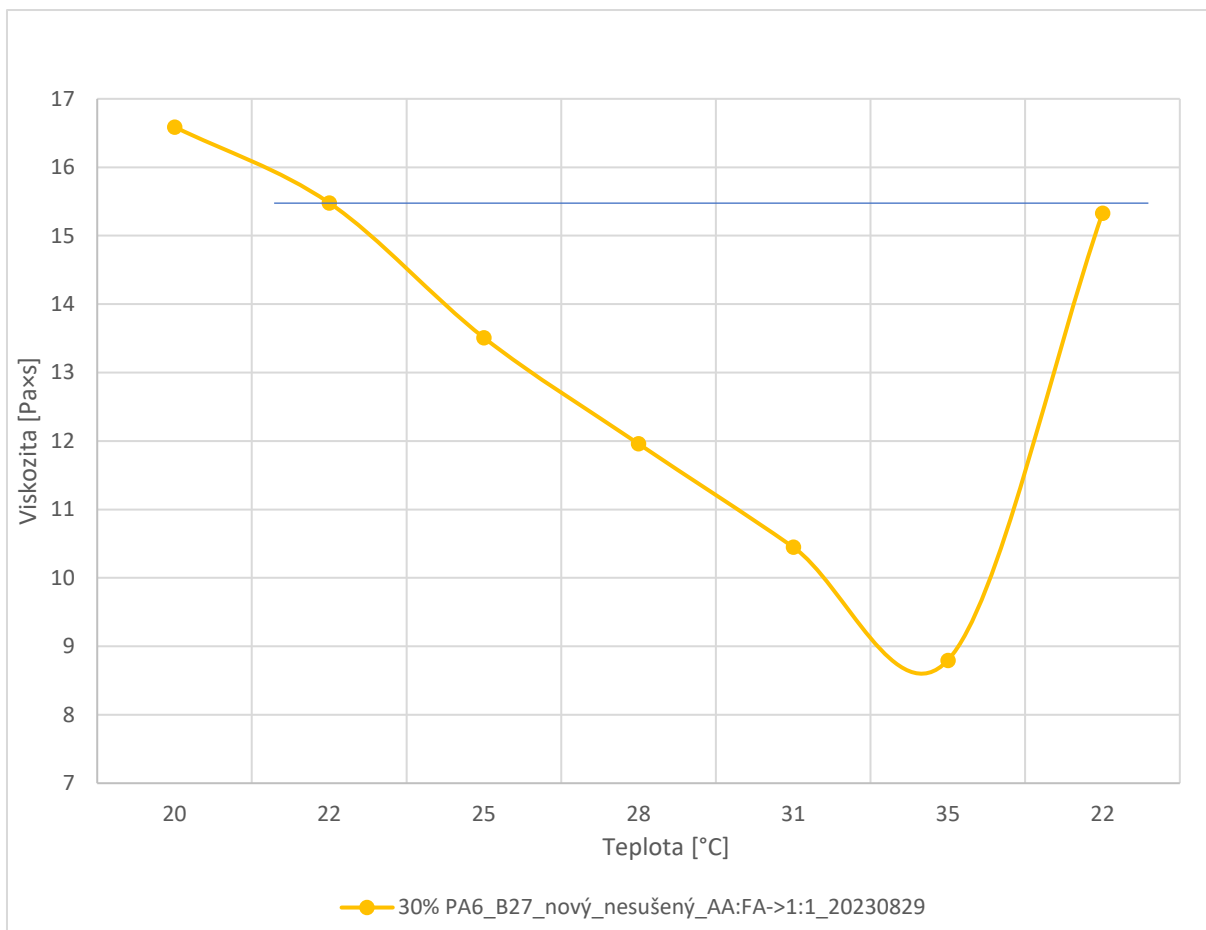
V rámci tohoto testu byla sledována teplotní závislost viskozity na teplotě roztoku u cílového roztoku s koncentrací 19,3 % a u kontrolního roztoku s koncentrací 22 %. Tento kontrolní roztok byl vyhotovený jako přídavný roztok pro zvláknování cílového roztoku.

V případě nevyhovující koncentrace cílového roztoku, které by byla nižší než 19,3 %, by roztok byl smísen s tímto zásobním roztokem ve vhodném poměru a tím by byla vyrovnána koncentrace cílového roztoku na 19,3 %. Roztoky s koncentrací 19,3 % byly měřeny dva a s odstupem jednoho dne.

V grafu „*Graf 4. 4. 3. I: Vliv teploty na viskozitu roztoku*“ je patrné, že odstup jednoho dne má na vlastnosti roztoku v rámci stability viskozity minimální vliv. Křivky obou měření jsou téměř totožné a překrývají se. Modrá přímka spojující kontrolní měření při opětovné teplotě 22 °C protíná oba body v grafu, to dokazuje stabilitu roztoku v průběhu měření a potvrzuje, že roztok nebyl v průběhu měření znehodnocen. Stejný jev je patrný i u roztoku s koncentrací 22 %, kde opět modrá přímka protíná oba body měření. Všechny křivky vykazují bez ohledu na koncentraci podobný průběh poklesu viskozity s rostoucí teplotou. Toto potvrzení podobného průběhu potvrzuje možnost úpravy predikce koncentrace dle viskozity na vhodnou teplotu, dle klimatických podmínek daného podniku.

V grafu je také patrný výraznější rozdíl naměřených viskozit u roztoku s vyšší koncentrací. Roztok s koncentrací 19,3 % na tomto teplotním rozhraní se pohybuje mezi hodnotami 1 Pa×s až téměř 2 Pa×s. Roztok s koncentrací 22 % se již pohybuje při stejných teplotách na rozhraní od přibližně 2 Pa×s do přibližně 4 Pa×s. Tato data ukazují závislost mezi koncentrací, viskozitou a jejím vlivem na teplotní náchylnost roztoku. Při použití roztoku o koncentraci 19,3 % byla při jeho zvlákňování maximální teplotní odchylka 2 °C. v rámci měření byla tato odchylka pro zajištění tolerance při zvlákňování posunuta na 3 °C. Právě 3 °C dle naměřených hodnot způsobí vychýlení viskozity roztoku o přibližně 0,15 Pa×s. tato odchylka ve viskozitě dle níže uvedených vyhodnocení zvlákňování má minimální vliv na vlastnosti vlákenné vrstvy, jako je průměr vláken. Ale při použití roztoků o vyšší koncentraci, jako byl roztok 22%, je při rozdílu 3 °C odchylka viskozity již přibližně 0,4 Pa×s. Tato skutečnost ukazuje, že při zvlákňování koncentrovanějších roztoků výrazně roste jejich citlivost na změny teploty při procesu oproti jejich požadovaným podmínkám.

Pro ověření hypotézy, že se zvyšující se koncentrací roztoku, v návaznosti na to viskozity roztoku dochází k větší citlivosti na změnu teploty byl připraven roztok o koncentraci 30 %. Tento roztok byl vyhodnocen za stejných podmínek, jako předchozí roztoky na chování viskozity při měnící se teplotě. Výsledky vyhodnocení tohoto roztoku, však museli být uvedeny ve zvláštním grafu, kvůli přehlednému zobrazení výsledků. Roztoky o menších viskozitách by v společném grafu neměli patrný výrazný pokles viskozity vlivem teploty.



Graf 4. 4. 3. II: Vliv teploty na viskozitu 30% roztoku

Z grafu „Graf 4. 4. 3. II: Vliv teploty na viskozitu 30% roztoku“ je opět patrná závislost mezi viskozitou a teplotou. Zde je ale oproti výše uvedeným křivkám roztoků s koncentracemi 19,3 a 22 % výrazně patrnější pokles viskozity s rostoucí teplotou. Jelikož zde opět přímka spojující body viskozity měření při teplotě 22 °C spojuje oba body nedošlo v průběhu měření k poškození roztoku. A na grafu znázorněný výrazný pokles viskozity je dán teplotní závislostí. Zde je patrný pokles viskozity při zvýšení teploty o 3 °C o téměř 2 Pa·s.

Tento experiment a jeho výsledky dokazují závislost koncentrace roztoku a jí způsobenou viskozitou na teplotě a zároveň ukazují náchylnost koncentrovanějších roztoků na změny teploty. Proto při práci s koncentrovanějšími roztoky je nutná důkladná kontrola teploty při zvlákňování. U roztoků s nižšími koncentracemi, zde reprezentovanými jinak vysokou koncentrací 19,3 % je vyšší tolerance roztoku na změnu teploty. A jak je zpracováno níže, teplotní odchylka 2 °C nevede k patrným rozdílům ve struktuře výsledné vlákně vrstvy. Tyto koncentrované roztoky jsou tak vhodné jako zásobní roztoky pro případné vyrovnání koncentračních odchylek připravených roztoků, ale zvlákňování je obtížnější z hlediska kontroly stálé teploty, při například nepříznivých klimatických podmínkách.

4. 4. 4 Stárnutí polymerního roztoku

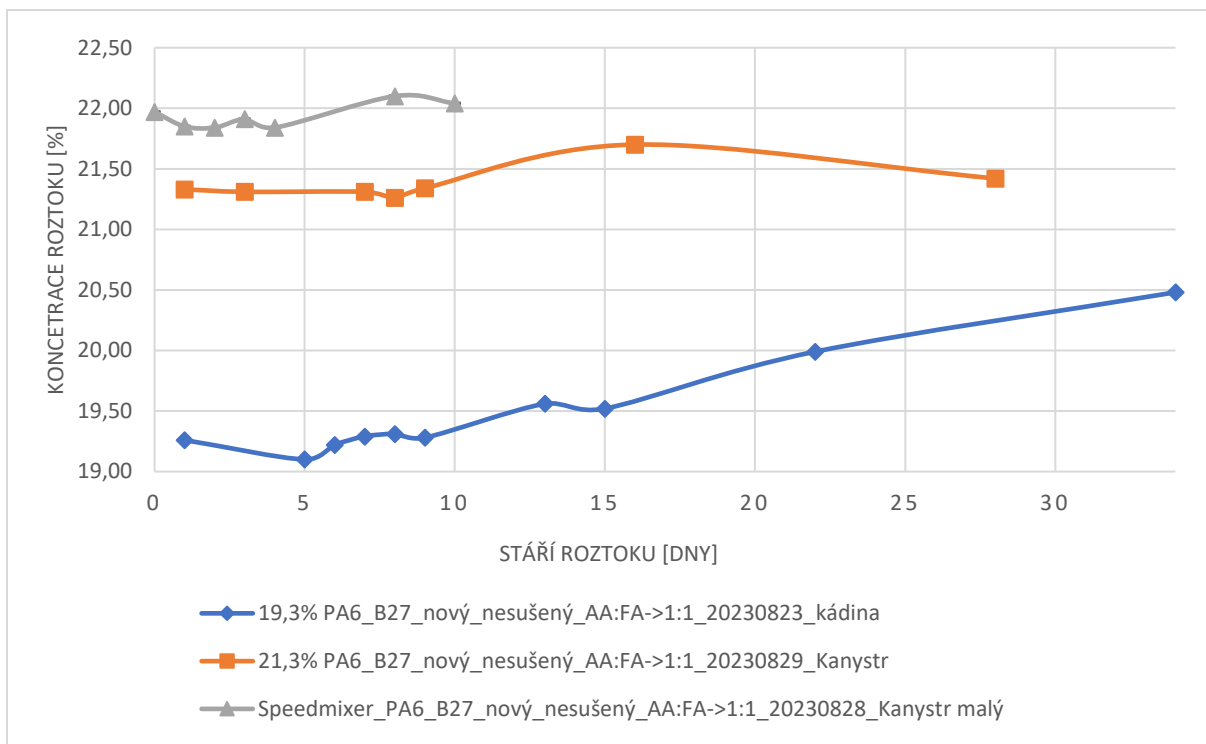
Při práci s roztokem, a hlavně poté při jeho průmyslovém zpracování je důležitým faktorem stabilita roztoku v čase. Roztoky jsou pro efektivitu a přesnost připravovány v kotlích. Kotle mají různý objem, a právě pro přesnost je vhodné využívat celý jejich objem k přípravě roztoku. Pokud není celý objem využíván, může docházet v důsledku většího volného prostoru k odparu rozpouštědla a pokud nedojde k jeho zpětné kondenzaci, tak i k vychýlení koncentrace roztoku. Také pro polo-průmyslové aplikace je v laboratorních podmínkách připravováno určité množství roztoku, jež musí vystačit pro jeho analýzy i samotné zvlákňování. Pokud by byl připravován stále nový roztok, hrozí riziko chyby při přípravě každého dalšího roztoku, která by ovlivnila celkový proces, a tak znemožnila porovnání získaných dat. Proto se i v laboratorních podmínkách připravuje větší množství roztoku, aby bylo možné prováděné experimenty vykonávat na stále stejném vstupním materiálu. V důsledku těchto potřeb je nutné roztok po určitý čas skladovat, a to tak, aby nedocházelo k jeho degradaci.

V rámci této práce byly proto různé roztoky, které byly používány podrobeny testování jejich stability v čase. Roztok byl opakovaně v postupně se zvětšujících časových odstupech testován. Měřena byla vždy jeho viskozita, koncentrace a vodivost. Hlavním sledovaným kritériem byla viskozita a s ní svázaná koncentrace. Z hlavního zásobního roztoku byl vždy odebrán vzorek, který byl analyzován a poté zlikvidován. Vzorky, které byly proměřeny nebyly zpětně vráceny a znovu používány, aby nebyl případným vzorkem, poškozeným při měření ovlivněn celý zbývající roztok. Roztoky pro takovéto testy byly skladovány ve dvou rozdílných podmínkách.

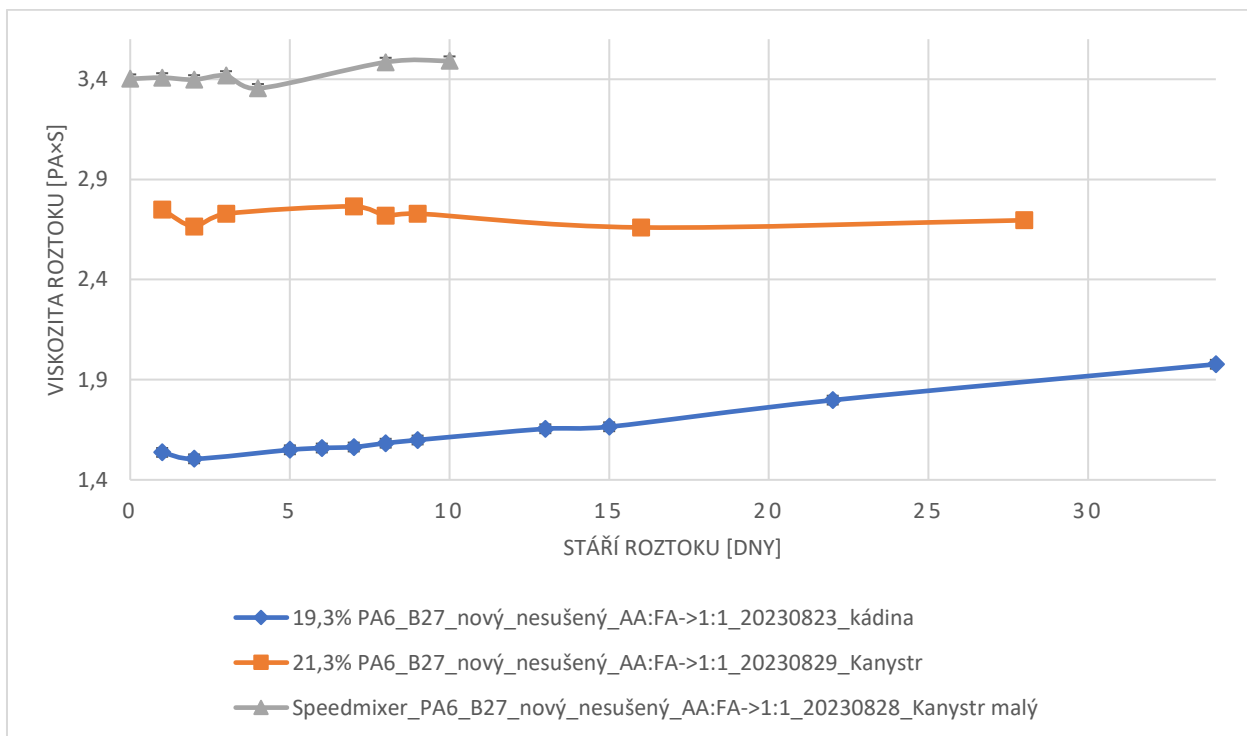
První variantou bylo skladování roztoku ve velké 5 litrové kádini, která byla umístěna na magnetických míchadlech a v ní bylo vloženo magnetické míchadlo. Roztok byl tak stále míchán, tím bylo omezeno případné riziko jeho sedimentace, či zpětného vysrážení. Jelikož se pracovalo s takto koncentrovanými roztoky, byla tato alternativa zpětného vysrážení roztoku po delším časovém úseku hlídána. Hrdlo kádiny bylo zakryto alobalovým uzávěrem, jenž byl vytvarován i kolem nálevky kádiny, aby byl omezen v co největší případný odpar rozpouštědla. Tento alobalový uzávěr byl ještě kompresně stažen para-filmem po obvodu hrdla kádiny pro dokonalejší utěsnění nádoby. Takto byl skladován roztok pro přímé testování a zvlákňování o cílené koncentraci 19,3 %.

Druhou variantou bylo umístění roztoku do kanystru, bez jakékoliv následné homogenizace. Výhodou kanystru mělo být lepší utěsnění nádoby. Při manipulaci byl vždy roztok v kanystru homogenizován protřepáním, právě kvůli možnosti případné sedimentace. Tímto způsobem byl skladován zásobní roztok o koncentraci 22 % právě proto, že takto by bylo ideální uchování koncentrovanějšího roztoku, pro případné vyrovnávání koncentrace roztoků, u kterých by docházelo k jejímu vychýlení. Stejný způsob uchování roztoku byl také u experimentálního roztoku připraveného pomocí speedmixeru.

Skladování roztoku v kanystru je i v souladu s efektivním využitím laboratorního vybavení, kdy zásobní roztok neblokuje míchadla pro přípravy nových roztoků a neomezuje práci ostatních pracovníků v laboratoři.



Graf 4. 4. 4. I: Vliv stáří roztoku na koncentraci



Graf 4. 4. 4. II: Vliv stáří roztoku na viskozitu

K oběma měřeným roztokům byl pro porovnání přidán i vyhotovený roztok ze speedmixeru, který však byl pouze v menším množství, a tak byl po 7. testování spotřebován. Z grafu „Graf 4. 4. 4. I: Vliv stáří roztoku na koncentraci“ je patrné, že roztok uchovávaný v kanystru s vzduchotěsným uzávěrem byl lépe chráněn před vnějším prostředím, a nedocházelo k tak velkému odparu rozpouštědla vzhledem k roztoku uchovávanému pouze v zatěsněné kádince.

Z hlediska koncentrace byly oba roztoky uchovávané v kanystru v čase stabilnější. Na křivce je patrný výkyv koncentrace v 16. dni. Avšak vzhledem k pozdějšímu měření koncentrace, které opět potvrzuje přibližně předešlé hodnoty koncentrací, a také grafu viskozitní závislosti, kde žádné vychýlení patrné není, se tak zřejmě jednalo o chybné vyhodnocení koncentrace roztoku. Nejedná se tedy o reálný výkyv v stabilitě roztoku. Tento jev je patrný i u měření koncentrace roztoku v kádíně a je opět způsoben stejnými důvody. Na roztoku uchovávaném v zaizolované kádíně je patrný postupný nárůst koncentrace. Tento nárůst také postupně zrychluje. Je to pravděpodobně dáno odebíráním roztoku pro testování, kdy nad hladinou roztoku vzniká volný objem, kam se mohou odpařovat rozpouštědla. Vlivem opakovaného otevírání uzávěru kádiny, tyto páry byly uvolněny do okolí a při manipulaci v odsávané digestoři docházelo k jejich odsátí. Takto se volný prostor nad hladinou roztoku stále zvětšoval a uvolňováním nasyceného prostředí při manipulaci docházelo k přístupu nenasyčeného okolního vzduchu, jenž se po uzavření opět mohl sytit parami rozpouštědel. Cyklickým opakováním tohoto postupu tak docházelo k nárůstu koncentrace. U kanystrů tento jev posupného nárůstu koncentrace není tak výrazně patrný, jelikož otvor v kanystru je vůči zbytku jeho objemu velmi malý a nedochází tak k výraznému přístupu nového nenasyčeného vzduchu, a tedy i k následné možnosti dalšího odparu. Tento proces samozřejmě není zcela eliminován, ale je omezen. Dalším faktorem je patrně ne zcela dokonalé odizolování kádiny, kdy i v uzavřeném stavu mohlo docházet k částečnému úniku par rozpouštědla z nádoby, přes netěsnosti víka. Toto je u kanystru opět minimalizováno.

V grafu „*Graf 4. 4. 4. II: Vliv stáří roztoku na viskozitu*“ je patrný podobný průběh stárnutí roztoku jako u sledování koncentrace. Jelikož tyto dvě veličiny jsou spolu silně spjaty, lze očekávat, že pokud dojde k zvýšení koncentrace téhož roztoku vlive stárnutí, dojde též k zvýšení jeho viskozity. Na roztocích uchovávaných v kanystru jsou patrné mírné fluktuace naměřených dat, ale ty jsou pravděpodobně způsobeny odebíráním nedokonale homogenizovaného roztoku, kdy pokud nebyl před odebráním roztok dostatečně promísen mohlo dojít k jeho mírné sedimentaci. Tento jev vykazují oba roztoky uchovávané v kanystru a je možné jej snadno odstranit dokonalejší homogenizací roztoku, před jeho odběrem, například intenzivnějším a delším protřepáním. U roztoku uchovávaném v kádíně je patrný pozvolný nárůst viskozity roztoku. Ten je dán zvyšující se koncentrací roztoku, jejíž důvod je popsán v předešlém odstavci. Jinak jsou obě křivky znázorňující závislosti viskozity a koncentrace na stáří roztoku tvarově velmi podobné (vyjma výše uvedené a vysvětlené odchylky), což dokazuje provázanost veličin a správnost naměřených dat, jež spolu přímo souvisí.

Ze získaných dat je tak patrné, že uchovávání tohoto roztoku v kádíně, je po určité době 10 dní možné bez výraznějších změn kvality roztoku. Roztok takto uchovávaný by však měl být uchováván v kádíně o vhodném objemu, aby nebyl vytvořen příliš velký volný objem nad hladinou roztoku, z výše popsaných důvodů. U roztoků uchovávaných v kanystru je nutné při jejich odběrech zajistit dostatečnou homogenizaci celého systému, například intenzivním a dostatečně dlouhým protřepáním. Jinak z hlediska zachování kvality roztoku je uchovávání v kanystru vhodnější metodou pro uskladnění například zásobního roztoku při testování roztoků, u kterých by mohla být třeba korekce vychýlené koncentrace.

A krom jiného je zde patrná i náchylnost stanovování koncentrace roztoku, která může vést k chybou zatíženým vyhodnocením. Proto je také vhodná predikce koncentrace dle viskozity, která i z výše uvedených dat je přesnějším a na chybu méně náchylným nástrojem pro nepřímé určení koncentrace roztoku.

4. 4. 5 Predikce koncentrace roztoku dle viskozity

Po provedení všech výše uvedených experimentů, ve kterých byly sledovány různé vlivy a jejich důsledky na chování roztoku, bylo možné stanovit tuto predikci. Při výše popsané časové náročnosti určování koncentrace roztoku gravimetrickou metodou skrze odparky, byla snaha tento náchylný a zdlouhavý proces nahradit, a právě skrze závislost mezi viskozitou a koncentrací roztoku při dodržení daných podmínek postupu přípravy roztoku.

Pro stanovení této predikce byly připraveny sady roztoků, které byly vyhodnoceny na koncentraci roztoku přes odparky v alobalové misce. Pro stanovení koncentrace roztoku byly připraveny vždy 3 vzorky, ze kterých byl vypočten aritmetický průměr. Daný roztok byl poté podroben viskozitnímu testu. Díky poměrně malé odchylce při měření viskozity a větší vytiženosti přístroje v laboratoři byla hodnota viskozity získána z jednoho měření na daném roztoku. Pro její kontrolu byla dále porovnávána s dalšími získanými viskozitami z roztoků o stejné nebo blízké koncentraci. V rámci experimentu bylo provedeno množství měření viskozity, avšak jelikož některé testované a před testováním používané metody stanovování koncentrace nesly značné zatížení chybou, pro přesnost výsledné predikce, byly ze souboru dat odebrány.

V rámci interakcí molekul polymeru a rozpouštědel v roztoku, které s měnící se koncentrací mění svou intenzitu, nebylo možné stanovit univerzální predikci koncentrace dle viskozity pro celé spektrum užívaných koncentrací roztoků. Takto vytvořená predikce by byla zatížena poměrně velkou odchylkou. Tyto teoreticky predikované komplikace univerzální predikce koncentrace pro celé spektrum používaných roztoků se potvrdily při vynášení dat viskozity s koncentrací.

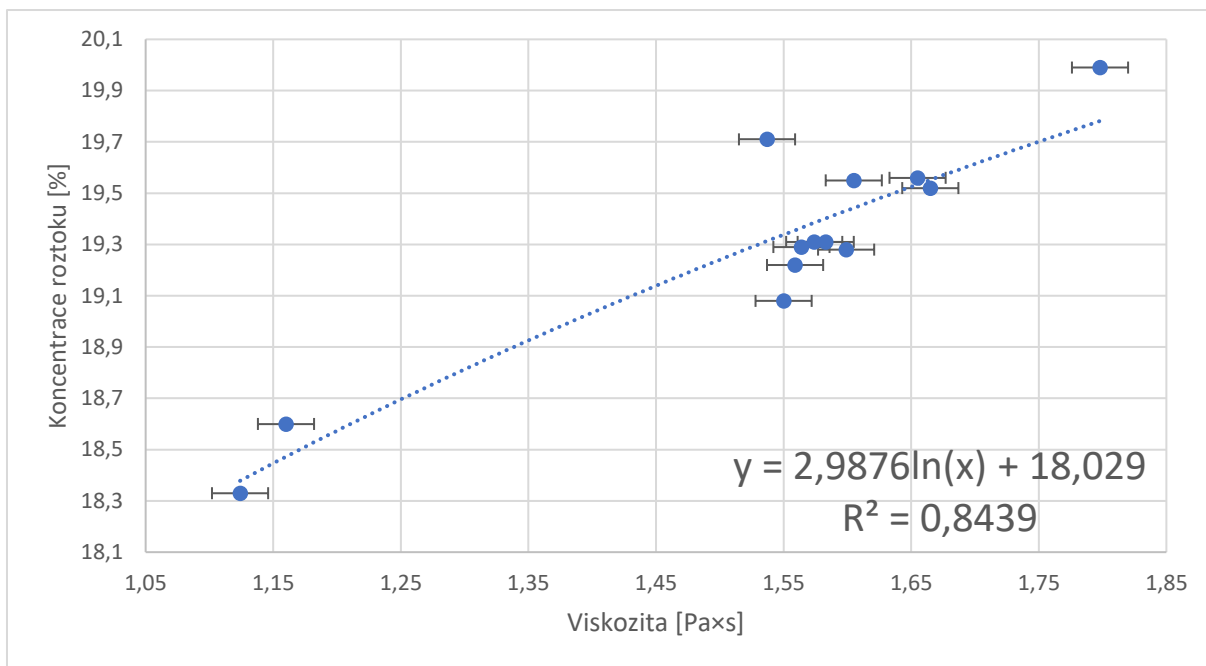
Na finální viskozitu roztoku má vliv množství faktorů jako jsou teplota, použitá rozpouštědla, koncentrace roztoku, použitý polymer, jeho molekulová hmotnost, či jeho polarita a mnohé další. Obsáhnout teoretickým výpočtem všechny tyto proměnné by bylo velice náročné a zdlouhavé, a to bez předem očekávaných výsledků. Získání této predikce dle empirických dat a jejich následné experimentální ověření bylo v tomto případě rychlejší a snazší. Zároveň po stanovení přesného a efektivního postupu pro přípravu a vyhodnocení roztoku je pro tento typ polymeru možné tyto empiricky získané predikce stanovovat rychleji i cíleně pro daný typ polymeru a požadovanou koncentraci roztoku. Pro přesnější stanovení koncentrace dle viskozity, z výše uvedených důvodů, byla data rozdělena dle koncentrací roztoků do několika skupin, která byla samostatně znázorňována v intervalech po přibližně dvou procentech koncentrace roztoku.

Jednalo se tak o běžný postup rozdělení získaných dat do blízkých intervalů, čímž se sníží zatížení chybou vlivem nepravidelností vzájemné závislosti dvou a více veličin pro vliv více okolních faktorů. Po rozdělení získaných dat dle těchto intervalů došlo k výraznému zpřesnění predikcí, které jsou znázorněny níže v této kapitole.

Tabulka 4. 4. 5. I: Vybrané roztoky pro stanovení predikce koncentrace dle viskozity

Vzorek	Měřená průměrná koncentrace [%]	Viskozita [Pa.s]
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,71	1,537
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,08	1,550
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,22	1,559
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,29	1,564
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,31	1,583
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,28	1,599
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,56	1,655
18,5% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230905	18,33	1,124
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230906_G	19,31	1,574
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,52	1,665
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230823	19,99	1,798
18,5% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_20230905	18,60	1,160
19,3% PA6_B27_nový_AA:FA->1:1_Velký_20230914	19,55	1,605

V níže uvedených grafech jsou znázorněny křivky prokládající naměřená a vzájemně vynesena data. Tyto křivky, bez ohledu na využitou funkci, jsou tvořeny automaticky v softwaru Microsoft Excel a jsou vytvářeny pomocí metody nejmenších čtverců. Zároveň veškerá měření probíhala při teplotě 22 °C. Při vysokém vlivu teploty na viskozitu bylo tedy nutné veškerá měření viskozity provádět při této teplotě, jinak by se data neshodovala.



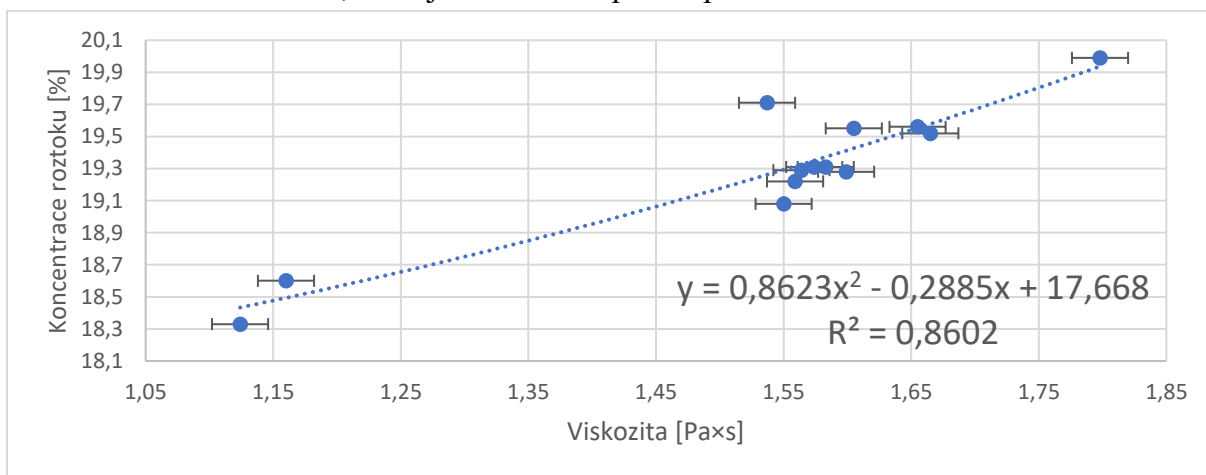
Graf 4. 4. 5. I: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace a stanovení empirické rovnice závislosti mezi veličinami

Jedním z cílů práce bylo vytvoření této empirické predikce, aby byla zajištěna její maximální přesnost vycházející z kvality použitých dat oproti kvantitě dat. Roztoky, jež byly zahrnuty do tvorby této predikce byly vybrány podle přesnosti jejich přípravy, tedy srovnání připravované koncentrace a měřené koncentrace. Zároveň podle jejich uniformnosti vzhledem k ostatním datům a přesnosti stanovení koncentrace roztoku, pomocí již modifikované metody odparků skrze alobalové mističky. A také podle stáří roztoku, kdy jeho stáří nepřesahovalo 3 týdny, aby byla snížena možnost odchylky dat vlivem degradace roztoku způsobené právě stářím, či chybnou manipulací v průběhu jeho uchovávání. Zároveň tři týdny byly zvoleny jako maximální vhodná doba pro uchovávání roztoku pro potřeby výzkumu. Z uvedených důvodů bylo nakonec zvoleno takto omezené množství dat. V grafickém znázornění vždy dvojice dat odpovídá nově stanovené koncentraci a viskozitě, v případě že se jedná o tentýž roztok, ale měřený s časovým odstupem. Toto měření téhož roztoku s časovým odstupem reprezentovalo roztoky, u kterých by se právě předpokládalo dlouhodobější využívání při několikadenním testování. V predikci jsou tak uvedeny roztoky připravené přímo pro tento experiment, ale také obecně používané a uchovávané roztoky.

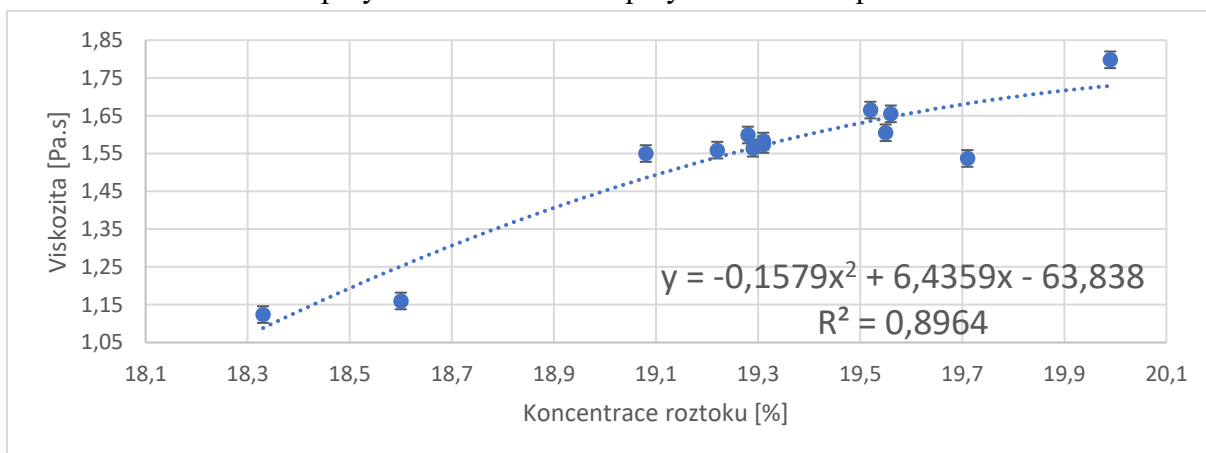
Empirická predikce se řídí logaritmickou závislostí mezi koncentrací vnesenou na ose Y a viskozitou vnesenou na ose X. Tato logaritmická závislost znázorněná křivkou, prokládající data a její rovnice je doplněna o koeficient determinace, jenž v tomto případě dosahuje vyšší kladné hodnoty. Z toho je možné tato data v tomto rozložení označit za silně pozitivně logaritmicky závislá a lze z nich tak usuzovat trend i pro další měření.

Pro zvolení optimální závislosti byla data vykreslena v různém rozpoložení na osách X a Y. A vždy byla tato data prokládána křivkou a z ní byl určován koeficient determinace pro stanovení míry závislosti.

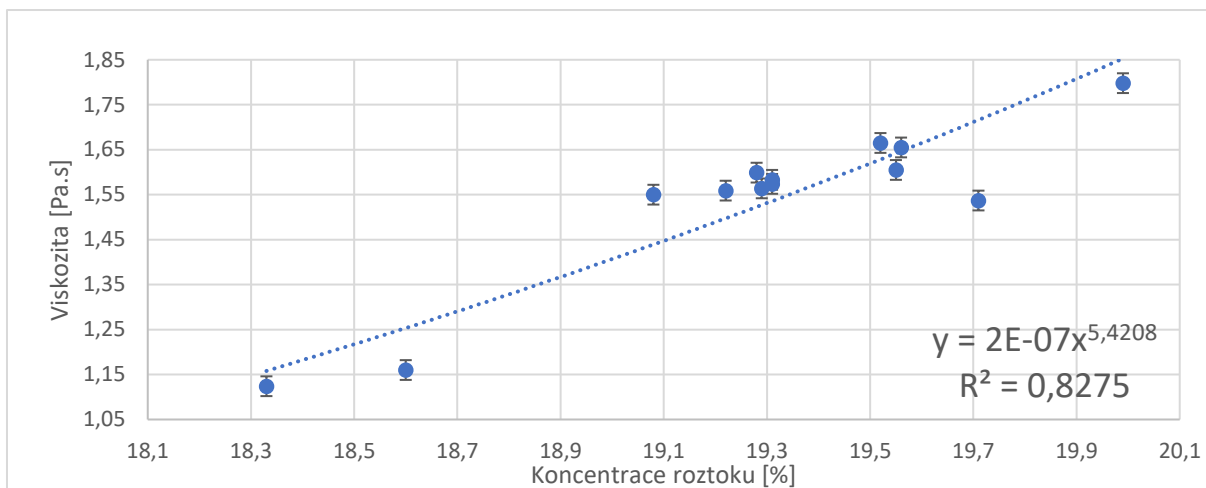
Koeficient determinace nebyl však jediným kritériem. Například po proložení dat polynomičkou křivkou polynomu 2. stupně při stejném rozložení os grafu jako v případě grafu „Graf 4. 4. 5. I: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace a stanovení empirické rovnice závislosti mezi veličinami“, byla hodnota koeficientu o přibližně 2 setiny vyšší než u proložení logaritmickou křivkou použitou v empirické predikci. Pro otestování nejvhodnějšího proložení křivkou reflektující reálnou závislost získaných dat byly veličiny na osách vzájemně vyměněny a pro takovéto rozložení a vykreslení dat byly opět zpracovány grafy s proložení křivkou metodou nejmenších čtverců. Pro logaritmické proložení po vzájemné výměně dat bylo zvoleno položení převrácené k logaritmickému, tedy exponenciální, u polynomičkého bylo zachováno polynomičké 2. stupně a pro doplnění bylo přidáno proložení křivkou lineární závislosti, které je univerzální pro rozložení veličin na osách.



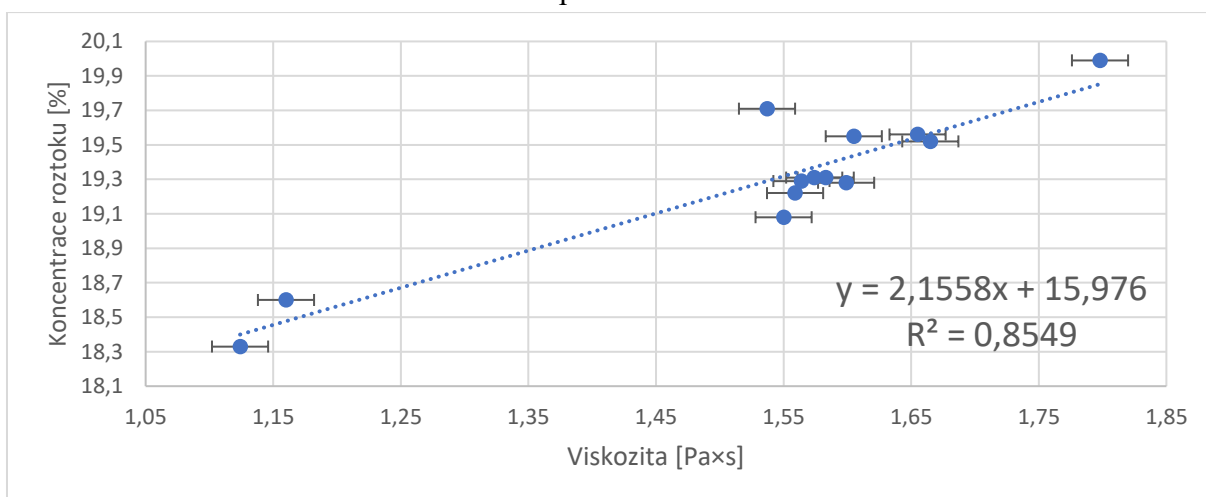
Graf 4. 4. 5. II: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou polynomičké závislosti polynomem 2. stupně



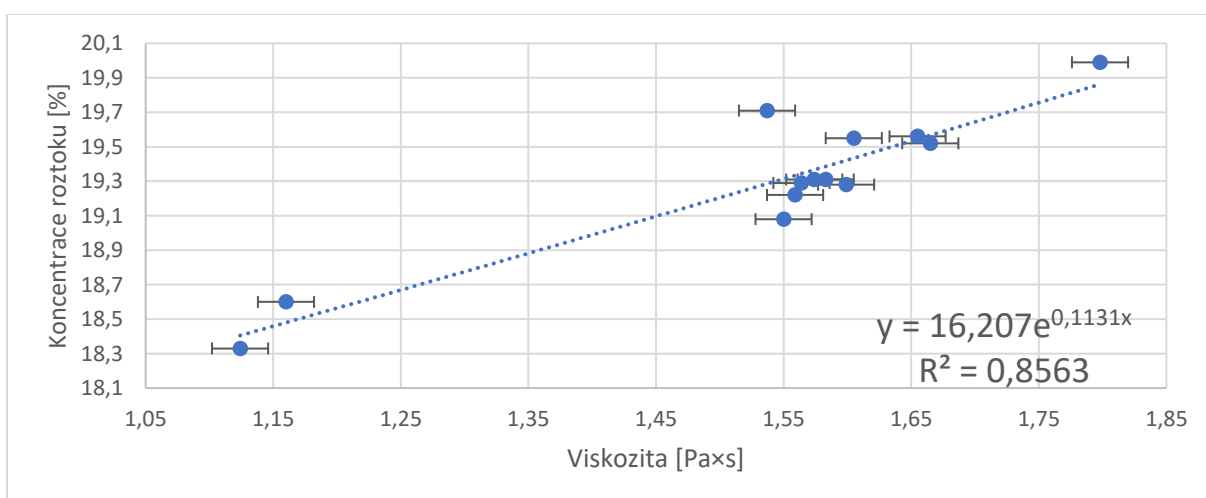
Graf 4. 4. 5. III: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou polynomičké závislosti polynomem 2. stupně, při vzájemné výměně veličin na osách oproti predikci



Graf 4. 4. 5. IV: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou mocninné závislosti, při vzájemné výměně veličin na osách oproti predikci



Graf 4. 4. 5. V: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou lineární závislosti



Graf 4. 4. 5. VI: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou exponenciální závislosti, při vzájemné výměně veličin na osách oproti predikci

V grafu „*Graf 4. 4. 5. II: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou polynomické závislosti polynomem 2. stupně*“ je patrný vyšší koeficient determinace oproti zvolené logaritmické závislosti. A to, jak bylo již uváděno o přibližně 2 setiny. A však z grafu „ *Graf 4. 4. 5. III: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou polynomické závislosti polynomem 2. stupně, při vzájemné výměně veličin na osách oproti predikci*“ je patrné, že pokud by byla tato funkce vykreslena pro širší oblast dat, její tvar by postupně ztrácel na růstu. To je proti empirickému zjištění i teoretickému předpokladu, že se zvyšující se koncentrací dochází k strmějšímu nárůstu viskozity v důsledku silnějších interakcí mezi molekulami polymeru, spolu s vlivem dalších faktorů. Proto byla predikce stanovená na polynomické závislosti vyhodnocena jako nevhodná, a i přes vyšší hodnotu koeficientu determinace nebyla využita.

Při vykreslení lineární závislosti mezi daty v grafu „*Graf 4. 4. 5. V: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou lineární závislosti*“ je koeficient determinace opět přibližně o setinu vyšší než u predikce při stejném vykreslení rozložení veličin na osách. Výhodou tohoto typu závislosti by byla jeho aplikovatelnost pouze s lehkou obměnou pro obě varianty rozložení veličin na osách. Naměřená data však ukazují na širším rozpětí koncentrací roztoků výrazně vyšší nárůsty viskozity oproti růstu koncentrace roztoku. Lineární závislost tedy nereflektuje dostatečně vzájemnou závislost veličin i přes vyšší shodu mezi prokládanou křivkou a daty, vyjádřenou koeficientem determinace.

V grafu „*Graf 4. 4. 5. IV: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou mocninné závislosti, při vzájemné výměně veličin na osách oproti predikci*“ je patrný stále rostoucí trend závislosti koncentrace na viskozitě. Naměřená data také ukazují na širším rozpětí koncentrací roztoků výrazně vyšší nárůsty viskozity oproti růstu koncentrace roztoku. Toto vychází i opět z empirických zjištění a teoretického předpokladu, že se zvyšující se koncentrací dochází k strmějšímu nárůstu viskozity v důsledku silnějších mezimolekulárních sil mezi molekulami polymeru, spolu s vlivem dalších faktorů. Avšak při širším znázornění intervalu při mocninném vykreslení křivka neodpovídá celkovému rozložení dat v okrajových oblastech. V důsledku toho je tak i toto znázornění závislosti dat považováno za nedostačující.

Poslední z uvedených grafů je graf „*Graf 4. 4. 5. VI: Znázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace proložených křivkou exponenciální závislosti, při vzájemné výměně veličin na osách oproti predikci*“ ukazující exponenciální závislost mezi daty při vzájemné výměně veličin na osách. Tento exponenciální růst výrazně lépe reflektuje skutečný vyšší nárůst viskozity roztoku při zvyšování jeho koncentrace. Pokud by byla predikce přes snížení její přesnosti vykreslena na širší oblast dat, zohledňující i roztoky o koncentraci například 30 %, je exponenciální funkce schopna vyjádřit tento nárůst koncentrace a s ním výrazně vyšší zvýšení viskozity. Tyto skutečnosti exponenciálního znázornění nenabízí žádná z dříve uvedených funkcí. Proto po kontrole vykreslení dat do grafu s vzájemně vyměněnými veličinami na osách oproti původnímu stavu, byla pro predikci zvolena právě logaritmická funkce. Její funkčnost, je i přes nižší koeficient determinace, jako znázornění reálné závislosti mezi koncentrací a viskozitou, bližší.

Na této logaritmické predikci, dané rovnicí uvedenou v grafu „*Graf 4. 4. 5. I : Znárodnění naměřených hodnot viskozity a koncentrace a stanovení empirické rovnice závislosti mezi veličinami*“ jsou postaveny všechny dále uváděné predikce daného typu s těmito veličinami.

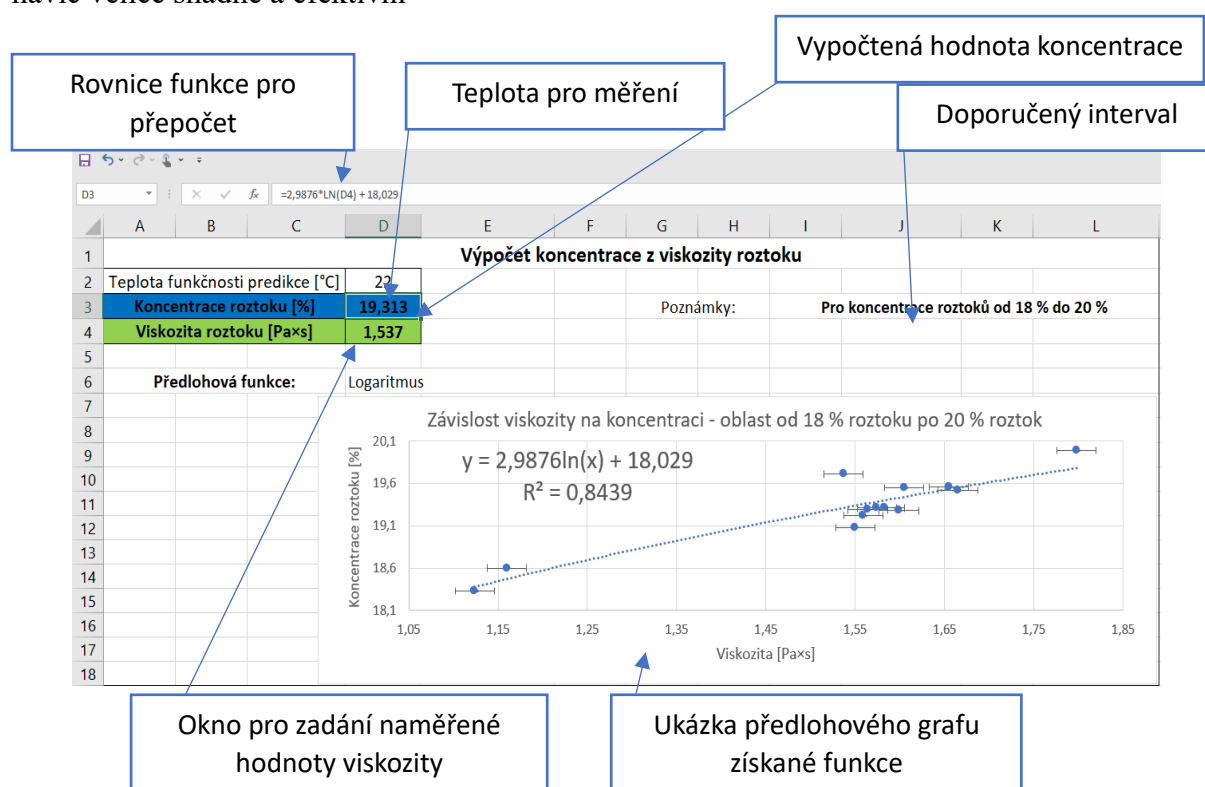
V rámci práce je takto stanovena predikce pouze v doporučeném rozpětí mezi koncentrací 18 % a 20 %. To odpovídá požadavkům firmy a ostatních zainteresovaných subjektů. Takto doporučené rozpětí je z důvodu přesnosti, kdy v širších intervalech docházelo k větším odchylkám mezi predikční závislostí, která byla dána výše uvedenou logaritmickou rovnicí a měřenou hodnotou koncentrace roztoku. Jelikož cílová koncentrace roztoku dle požadavků firmy Elmarco byla 19,3 % a možná pozorovaná odchylka v rámci přípravy roztoku průmyslovým způsobem pomocí kotle, byla přibližně 0,5 %. Tato odchylka byla stanovena průběžným pozorováním při přípravě roztoku a byla dána například již deklarovanou odchylkou stanovování hmotnosti kotle pro přípravu roztoku. Deklarovaná hodnota odchylky je platná při naplnění kotle na 50 g. Ale při menším množství vstupního materiálu může být vyšší. Zároveň při menším množství vstupního materiálu vzniká volná objem nad hladinou roztoku umožňující intenzivnější odpar rozpouštědel, což také vede k vychýlení koncentrace. V důsledku těchto a dalších možných vlivů při uvedené běžně pozorované odchylce mezi připravovanou koncentrací roztoku a jeho reálnou koncentrací je dvouprocentní interval dostačující.

V případě potřeby je možné stanovit podobnou rovnicí i pro jiné požadované rozpětí koncentrací, při již známé logaritmické závislosti mezi daty a rozložením veličin na osách odpovídající predikci. Jelikož postup přípravy a vyhodnocení roztoku včetně modifikací procesu pro zvýšení jeho přesnosti je již výše uveden, bylo by takové stanovení výrazně rychlejší i snazší a je možné jej dle potřeby provést. V rámci této práce je proto uvedeno pouze toto jedno pro aktuální potřeby s daným roztokem dle zadaných požadavků.

4. 4. 6 Predikce koncentrace roztoku dle viskozity – automatický přepoččet

Pro snadnější a efektivnější využití experimentálně stanoveného vzorce využívajícího logaritmickou závislost mezi viskozitou a koncentrací byla myšlenka vytvoření snadno ovladatelného skriptu, který by na základě vložených dat vypočetl požadovanou hodnotu. Primárně aby z naměřené hodnoty viskozity roztoku stanovil jeho koncentraci. K vytvoření takového skriptu lze využít řadu programů, jako je Matlab, či na příklad velice rozšířený Microsoft Excel. Microsoft Excel je standartním softwarovým vybavením téměř každé společnosti a jeho ovládání je velice jednoduché a uživatelsky přívětivé. A zároveň na rozdíl od Matlabu nevyžaduje téměř žádné specifické dovednosti mimo standartní znalosti práce s tímto programem. Další výhodou je velice snadné vytvoření skriptu pomocí tohoto programu, ale i jednoduchost úpravy tohoto skriptu v případě potřeby modifikace, což například u Matlabu vyžaduje zásah do kódu programu. Z těchto důvodů byl zvolen Microsoft Excel jako program pro vytvoření skriptu.

Skript byl v Microsoft Excel vytvořen pomocí standartního použití předem přeprogramované funkce pro logaritmus, popřípadě pro exponenciální funkci, při opačném převodu z koncentrace na viskozitu. Získané parametry byly vloženy z rovnice logaritmické funkce, která v předchozí kapitole v grafu „Graf 4. 4. 5. I: Zázornění naměřených hodnot viskozity a koncentrace a stanovení empirické rovnice závislosti mezi veličinami“ představovala křivku znázorňující vzájemnou závislost dat. Poté pro možnost vkládání vlastních naměřených hodnot proměnných viskozity byla za hodnotu X v rovnici vložena buňka, do které je možné zadat naměřenou viskozitu. Tato rovnice v programu Microsoft Excel vrací jako hodnotu Y koncentraci roztoku. Stanovaný postup umožňuje rychle a efektivně dle potřeby měnit jednotlivé parametry funkce a například upravit danou predikci dle jiného požadovaného rozpětí koncentrací, než je zvoleno zde. Celá příprava skriptu a jeho sdílení mezi pracovišti je navíc velice snadné a efektivní



Obrázek 4. 4. 6. I: Popis možného skriptu pro výpočet koncentrace roztoku z jeho viskozity

Na tomto obrázku je ukázka jednoho ze skriptů vytvořených v předchozím odstavci popsaným postupem. Uvedení předlohového grafu slouží k lepší představě vzájemné závislosti veličin. Doporučený interval je rozsah, ve kterém je mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami nejmenší hodnota vzájemné odchylky. A zde zelené pole pro zadání viskozity slouží k vložení hodnoty změřené viskozimetrem a v modrém poli s označením koncentrace roztoku je pak uvedena spočítaná hodnota koncentrace roztoku.

4. 4. 7 Statistické ověření platnosti predikce

Pro zjednodušení statistického testu byla porovnávána velikost absolutní hodnoty odchylky mezi predikcí stanovenou koncentrací a koncentrací experimentálně stanovenou.

V názvech roztoků jsou písmena „L“ = laboratorní příprava a „K“ = kotlík – průmyslová příprava. Cílem bylo srovnat přesnost predikce v laboratorních i průmyslových podmínkách.

Tabulka 3. 4. 7. I: Statistické vyhodnocení predikce koncentrace dle viskozity roztoku

L=laboratorní příprava K=příprava v kotlíku A-M=označení roztoku	L_A	L_B	L_C	L_D	L_E	L_F	L_G	L_H	L_I	K_J	K_M
Viskozita měřená [Pa×s]	1,574	1,599	1,549	1,665	1,574	1,537	1,559	1,583	1,160	1,418	1,402
Koncentrace spočtená [%]	19,34	19,39	19,30	19,51	19,34	19,27	19,32	19,36	18,44	19,07	19,04
Koncentrace měřená [%]	19,32	19,28	19,28	19,52	19,31	19,26	19,25	19,31	18,60	19,1	19,06
Rozdíl koncentrací [%], absolutní hodnota]	0,02	0,11	0,02	0,01	0,03	0,01	0,07	0,05	0,16	0,03	0,02
Mediánová odchylka koncentrací [%]	0,03										
Průměrná odchylka koncentrací [%]	0,05										
Směrodatná odchylka rozdílu koncentrací [%]	0,05										
95% Interval spolehlivosti odchylky koncentrací [%]	0,03										
Shapiro-Wilk - test normálního rozdělení dat $\alpha=0,05$	P hodnota= 0.0055 -> Na hladině 5 % zamítnuta normalita dat										
Hypotézy	H0: Střední hodnota odchylky koncentrace $\mu = 0,1$ %										
	H1: Střední hodnota odchylky koncentrace $\mu < 0,1$ % (test proti levostranné alternativě)										
Wilcoxon Signed- Rank Test, one sample, $\alpha=0,05$	P hodnota = 0.0071 -> Na hladině 5 % zamítnuta H0 ve prospěch H1										
Vyhodnocení	P hodnota menší než hladina významnosti $\alpha=0,05$, proto lze na této hladině zamítnout H0, tedy že střední hodnota odchylky by byla větší než 0,1 %										
	Střední hodnota odchylky koncentrace (testován Medián) je menší než 0,1 %										

Z tabulky „*Tabulka 4. 4. 7. I: Statistické vyhodnocení predikce koncentrace dle viskozity roztoku*“ a provedených statistických testů vyplývá, že střední absolutní hodnota odchylky predikce koncentrace dle viskozity roztoku je na hladině významnosti $\alpha=0,05$, tedy s 95% pravděpodobností menší než 0,1 %.

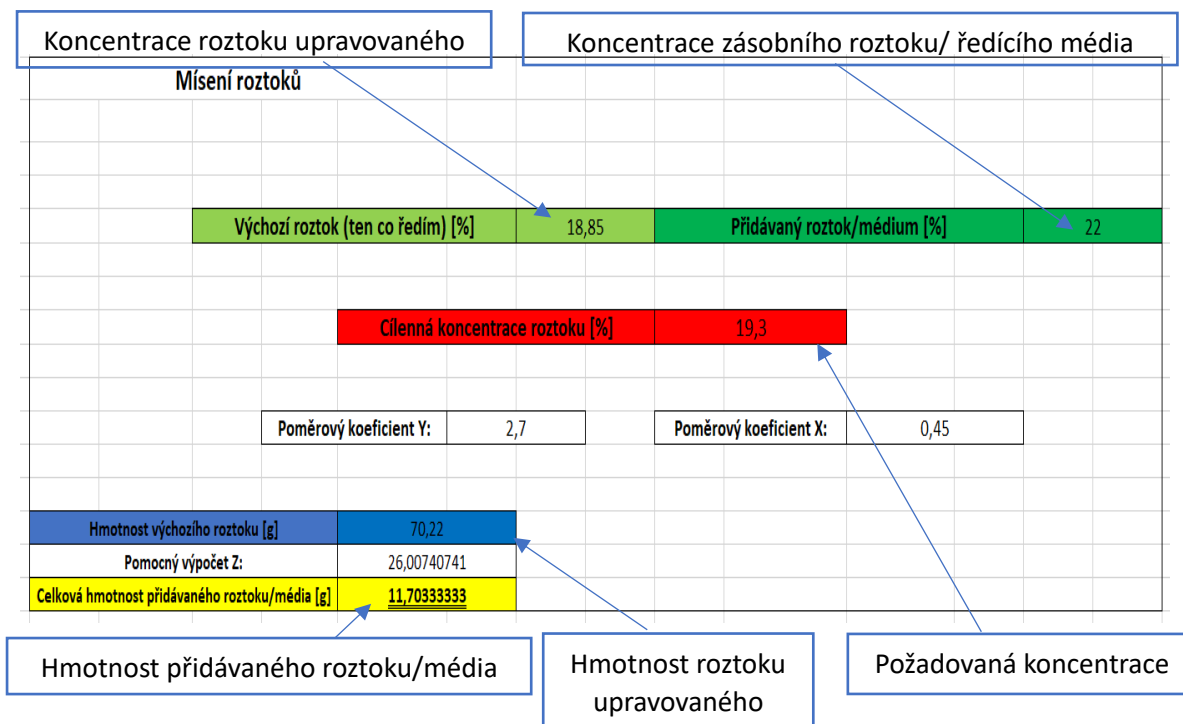
V statistickém vyhodnocení bylo nejprve nutné stanovit odchylku mezi koncentracemi. Pro její znázornění byla zvolena absolutní hodnota rozdílu mezi koncentrací stanovenou predikcí a koncentrací stanovovanou experimentálně. Z této absolutní hodnoty odchylky byla stanovena základní popisná statistika. Kde z hodnot mediánu a průměru je patrné že střední hodnota odchylek je pod 0,1 %. Průměr zohledňující vybočující měření má vyšší hodnotu než medián, jelikož je zatížen vysokou hodnotou odchylek u vzorků B a I. Medián tyto odchylky v naměřených datech nezohledňuje a díky tomu není tak citlivý na vybočující měření. Proto byl pro další statistická vyhodnocení, mimo popisné statistiky, zvolen jako střední hodnota odchylky. Hodnota směrodatné odchylky vypočítaná z průměru získaných hodnot absolutních odchylek byla též pod hodnotou 0,1 %. Díky využití průměru jako střední hodnoty je tak možné konstatovat že při započítání směrodatné odchylky absolutních hodnot odchylek k jejich průměrné hodnotě, je výsledek opět v toleranci 0,1 %. Při využití 95% intervalu pro střední hodnotu, kde při jeho vynesení od použité střední hodnoty průměru je výsledná hodnota zprava 0,08 %. To je opět v požadované toleranci s 95% pravděpodobností. V rámci popisné statistiky lze konstatovat, že při využití průměru jako střední hodnoty absolutních hodnot odchylek je možná odchylka v toleranci 0,1 %.

Pro testovou statistiku byla zvolena dle požadavků prováděných testů střední hodnota jako medián absolutních hodnot odchylek koncentrací. Testovací statistika byla vyhodnocena v programu „*BlueSky Statistics © 2023*“ pracujícím na programovacím jazyku „R“, funkčně upraveném pro běžné uživatele. Pro zvolení vhodného testu bylo nejprve nutné stanovení rozdělení dat. Vzhledem k hodnotám nebyla automaticky předpokládána normalita dat, byl proto proveden Shapiro-Wilk test normálního rozdělení dat na hladině významnosti 5 %. Výsledná P hodnota byla nižší než hladina významnosti, v takovém případě je zamítána nulová hypotéza ve prospěch alternativní. Nulová hypotéza zde byla, že data pochází z normálního rozdělení proti alternativní hypotéze, že z normálního rozdělení nepochází. Vzhledem k datům, u kterých dle testu nelze předpokládat normální rozdělení, byl pro test hypotéz zvolen „*Wilcoxon Signed-Rank Test, one sample*“ na hladině významnosti 5 %. Nulová hypotéza zde byla, že střední hodnota absolutních hodnot odchylek koncentrací je rovna 0,1 %, proti alternativní hypotéze, že střední hodnota absolutních hodnot odchylek koncentrací je menší než 0,1 %, tedy proti levostranné alternativě. P hodnota testu však vyšla menší, než byla hladina významnosti α , lze tedy konstatovat, že na hladině významnosti 5 je zamítnuta nulová hypotéza ve prospěch alternativní. Střední hodnota absolutních hodnot odchylek koncentrací je menší než 0,1 % s 95% pravděpodobností a predikce tak splňuje toleranční odchylku.

4. 4. 8 Mísení roztoků při odchylce od požadované koncentrace

Jak bylo již výše zmíněno, při samotné přípravě, nebo nevhodném uchovávání roztoku, může docházet k vychýlení jeho koncentrace od té požadované. V případě, že zjištěná hodnota koncentrace je vyšší než ta požadovaná, je snadné řešení v podobě přidání rozpouštědla ve vhodném poměru pro dosažení optimální koncentrace. Při výchylce koncentrace opačným směrem je nejněsnější možností smísení stávajícího roztoku o menší než požadované koncentraci s roztokem o vyšší než požadované koncentraci. Jak bylo zmíněno výše v kapitole „4. 4. 4 Stárnutí polymerního roztoku“ byla zkoumána nejoptimálnější metoda pro dlouhodobější uchovávání koncentrovanějších roztoků, než cílová koncentrace 19,3 %, právě z tohoto důvodu. Roztok uchovávaný k tomuto účelu měl být o dostatečně vysoké koncentraci, aby při směsování s méně koncentrovaným roztokem nebylo nutné příliš velké množství tohoto roztoku, ale zároveň koncentrace nebyla natolik vysoká, aby nedocházelo ke zpětnému vysrážení polymeru. Roztok pro takové potřeby by nemohl být dlouhodobě uchovávan na magnetických míchadlech, které by zajišťovali jeho neustálou homogenizaci, protože by tak blokoval laboratorní vybavení pro ostatní pracovníky. Bylo nutné jej tedy uchovávat v kanystru z důvodů popsaných právě výše v již zmiňované kapitole.

Mísení dvou roztoků o známých koncentracích za účelem získání požadované cílené koncentrace lze spočítat několika způsoby, jako je směšovací rovnice, či matematická úvaha. Pro zvýšení efektivity při práci a omezení možné chyby způsobené lidským omylem, byl vytvořen podobný výpočtový skript v Microsoft Excel. Tento skript však nevycházel z experimentálně získaných dat, ale z matematické úvahy. Jeho používaná podoba je uvedena níže na obrázku včetně popisu proměnných. Pro přepočty byla zvolena koncentrace roztoku, jelikož není jako viskozita citlivá na změny teploty.



Obrázek 4. 4. 8. I: Skript pro výpočet mísících poměrů dvou roztoků

4. 5 Hodnocení roztoku – Konduktivita

Konduktivita, česky vodivost je veličina popisující míru vodivosti, tedy opak odporu. Při měření této veličiny v roztocích bývá vyjadřována vodivost (neboli specifická vodivost) roztoku elektrolytu je mírou jeho schopnosti vést elektřinu. Jednotkou odvozenou ze standartních rozměrů SI jednotek je u vodivosti siemens na metr [S/m]. Pro účely této práce používaný konduktometr měřil používané roztoky v jednotkách [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

4. 5. 1 Odchylka měření konduktivity

Při měření konduktivity byla pozorována poměrně vysoká odchylka mezi jednotlivými měřeními na jednom vzorku roztoku oproti dříve zkoumaným a výše uvedeným veličinám. Pro měření byla využívána vybraná sonda používaná pouze pro kyselinové rozpouštědlové systémy. Před samotným měřením byla na konduktometru vždy nastavena konstanta dle používané sondy, ta pak byla vložena do roztoku a po přibližně jedné minutě byla odečtena hodnota konduktivity roztoku z displaye přístroje. Pro stanovení průměrné směrodatné odchylky konduktivity byly vybrány 4 vzorky roztoků o různých koncentracích.

Roztoky svou koncentrací zastupovaly koncentrace roztoků ve škále využívané v rámci práce. Na každém z těchto 4 vzorků byla 3× měřena hodnota konduktivity a poté byla stanovena směrodatná odchylka těchto měření. Mezi jednotlivými měřeními byla vždy sonda z roztoku vyjmuta, ostřena od zbylého polymeru a vložena do mycí lázně s rozpouštědlem (zde kyselina mravenčí). Po jejím promytí byla z lázně vyjmuta, osušena od zbylého rozpouštědla a ponořena opět do zkoumaného vzorku roztoku. Tento postup byl opakován u všech měření pro stanovení průměrné směrodatné odchylky konduktivity. Jelikož je konduktivita krom jiných vlivů, výrazně ovlivněna teplotou, byla měřena vždy v tolerančním rozsahu standartních laboratorních podmínek, aby se tento vliv mohl zanedbat.

Tabulka 4. 5. 1. I: Stanovení průměrné směrodatné odchylky konduktivity

Roztok:	A			B			C			D		
Průměrná koncentrace roztoku [%]	20,50 %			19,30 %			30,13 %			25,09 %		
Konduktivita a [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	450	475	430	448	472	432	332	314	356	368	410	407
Směrodatná odchylka konduktivity [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	18,41			16,44			17,20			19,13		
Průměrná konduktivita [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	451,67			450,67			334,00			395,00		
Průměrná směrodatná odchylka konduktivity [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	17,80											

Dle této tabulky byla jako průměrná směrodatná odchylka stanovena hodnota 17,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Oproti dříve zkoumaným veličinám tak konduktivita vykazuje nejvyšší odchylku. Při měření těchto hodnot byla snaha měřit roztok vždy v daném časovém intervalu najednou, aby moha být zanedbána odchylka teploty a dalších vlivů mezi jednotlivými měřeními.

4. 5. 2 Vliv koncentrace na konduktivitu

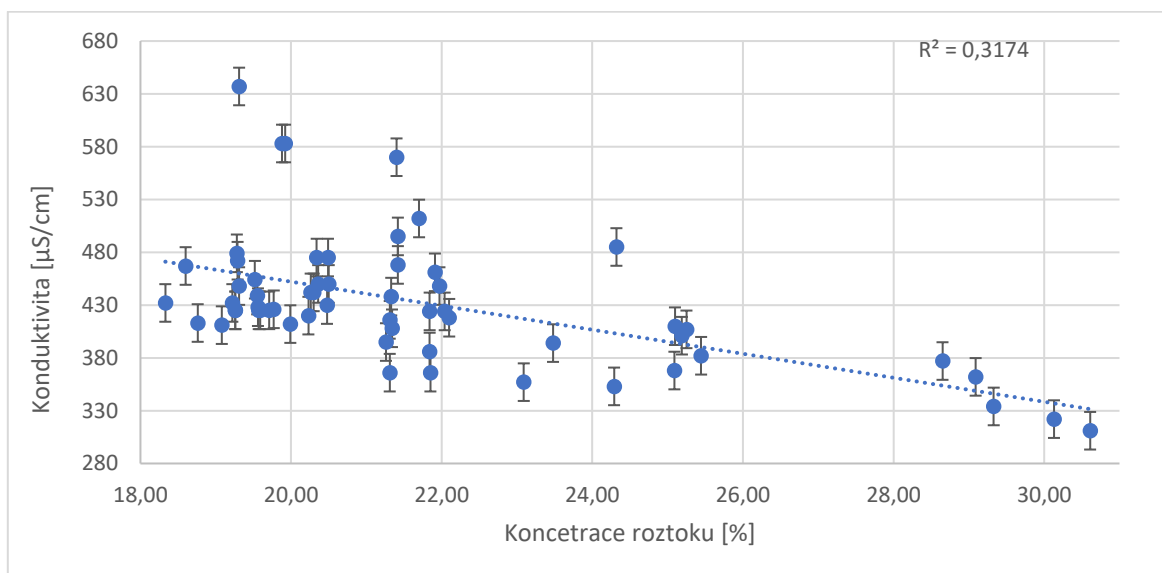
Konduktivita nebyla srovnávána s koncentrací, místo viskozity, kvůli mnoha faktorům. Jedním z důvodů bylo, kromě jiných, že jelikož viskozita byla měřena vždy při přesně 22 °C s odchylkou do 0,02 °C, jak uváděl přístroj.

U měření konduktivity, nebylo možné takto přesné stabilní teploty vždy dosahovat, byla měřena v tolerančním rozsahu pro standardizované laboratorní podmínky. Zkoumaná závislost by vycházela z měření při různých teplotách. Tudiž by nebylo možné je efektivně srovnávat. Dalším důvodem bylo, že viskozita je ovlivňována výrazně molekulovou hmotností a polymeračním stupněm rozpouštěné látky, ale na konduktivitu tyto faktory výrazný vliv nemají. Konduktivita je výrazně ovlivněna kromě teploty, která ovlivňuje rychlost pohybu iontů, právě množstvím iontů. V tomto roztoku je jako rozpouštědlový systém použita směs v poměru 1:1 kyseliny mravenčí a octové. Kyseliny nebyly v 100% koncentraci a byla tedy možná jejich disociace.

Při disociaci kyselin vznikají ionty, proto tento rozpouštědlový systém je oproti jiným rozpouštědlovým systémům pro elektrické zvlákňování vysoce vodivý. To se projevovalo i u samotného zvlákňování, kdy daný proces probíhal s vysokou intenzitou.

Obecně tak lze závislost mezi konduktivitou a koncentrací zjednodušit. Pro zjednodušení je úvaha stálé teploty a použití kyselin ve stejném poměru a jejich koncentraci. Lze tak konstatovat, že s rostoucí koncentrací roztoku, je v systému méně kyselin a více polymeru, který má spíše charakter izolantu. Při menším zastoupení kyselin vytvářejících ionty, schopné nést náboj je tak nižší i celková schopnost roztoku vést elektrický proud. Pro potřeby elektrického zvlákňování jsou však kyselinové roztoky dostatečně vodivé a ani nejvyšší připravované koncentrace roztoků tak nejsou ve zvlákňování svou konduktivitou omezeny.

Pro znázornění závislosti mezi konduktivitou a koncentrací mohli být použity téměř všechny měřené roztoky. V předchozích kapitolách byly odchylky mezi jednotlivými měřeními velice nízké, a proto byla vzájemně porovnávána pouze data s minimálními odchylkami v měření. Zde však při vysoké variabilitě naměřených hodnot konduktivity, jsou maximální odchylky koncentrace oproti konduktivitě zanedbatelné. Proto zde lze porovnávat celý soubor připravovaných roztoků a z nich získaných dat.



Graf 4. 5. 2. I: Vliv koncentrace roztoku na jeho konduktivitu

Jak bylo možné očekávat z předpokladu, že množství komponenty roztoku, která je schopna tvořit ionty ovlivňuje vodivost roztoku, tak grafické znázornění získaných dat toto potvrzuje. Konduktivita roztoku klesá s poklesem koncentrace vodivé komponenty roztoku s těmito použitými látkami. Zjevný vliv koncentrace na konduktivitu, dokládá i proložená lineární křivka, jejíž koeficient determinace tuto závislost také potvrzuje. V grafu jsou uvedeny průměrné směrodatné odchylky koncentrace i konduktivity, ale jejich rozdíl je výrazně patrný. Odchylka koncentrace není v grafu téměř patrná, ale odchylka konduktivity ano. Výrazný rozdíl naměřených hodnot konduktivity proto lze pozorovat až s větším odstupem jednotlivých koncentrací roztoků. Odchylka hodnot konduktivity, však patrně není dána reálným vychylováním vodivosti, pokud považujeme teplotu a koncentraci roztoku za konstantní veličiny. Ale je patrně způsobena chybou měření, kdy přístroj nedokonale zaznamenává konduktivitu roztoku. Tato chyba může být pravděpodobně dána opotřebením sondy. Jelikož však konduktivita, jak bylo v této kapitole výše zmíněno je postačující, nebyla hlavním zkoumaným kritériem, tak měřená hodnota postačovala pro tuto práci.

4. 6 Vyhodnocení stability polymeru v roztoku – Gelová permeační chromatografie

Při přípravě roztoku byl polymer s rozpouštědlem zahříván na 80 °C. Během přípravy roztoku bylo zkušeno několik různých postupů, z nichž byly zvoleny dva finální používané při dalších experimentech

V případě přípravy většího množství druhů roztoků byly připravovány bez termosond (pro jejich nedostatek), kdy byla ploténka ohřáta na více než 80 °C a přes kontaktní teploměr byla sledována teplota v roztoku, kde musela dosáhnout 80 °C. Druhý postup byl pro přípravu roztoku o větším objemu, nebo menším množství druhů roztoků s termosondami, kde byla teplota automaticky regulována. Dále byly tetovány různé šarže polymeru z hlediska jejich stáří a také různé stavy polymeru z hlediska jeho vysušení na případnou vlhkost. Podrobnější popis je uveden výše v kapitole „4. 2 Příprava roztoku“.

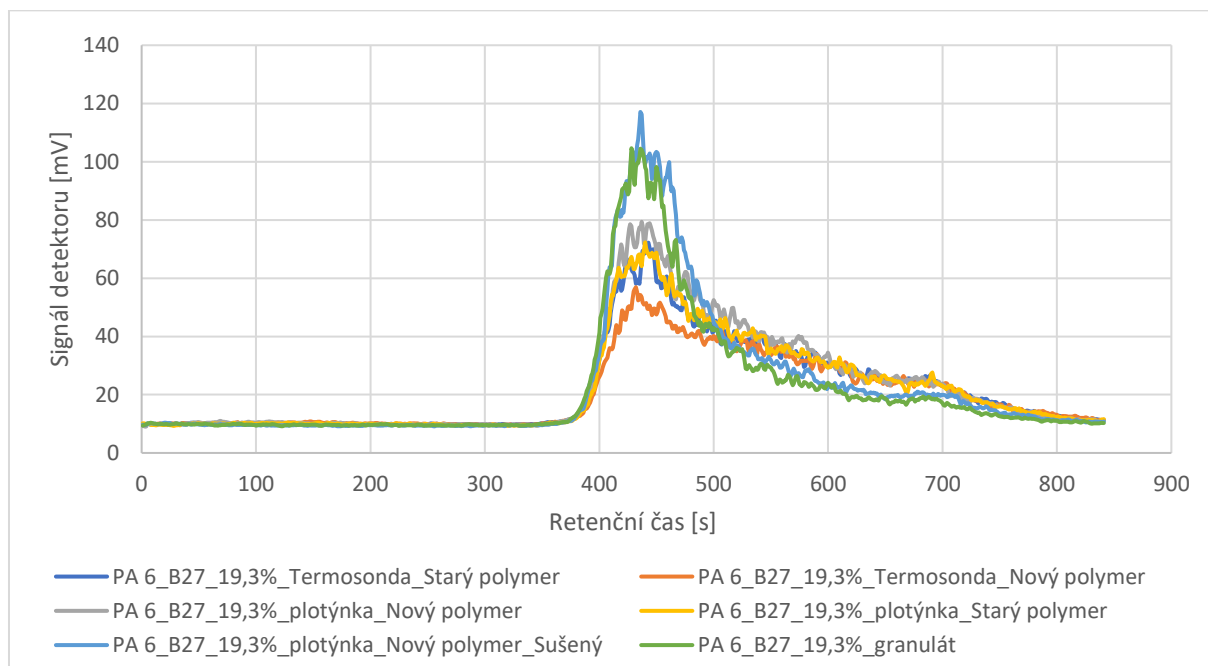
Jedním z úkolů bylo zjistit, zda některý z výše uvedených parametrů nezpůsobuje při přípravě roztoku, nebo manipulaci s polymerem jeho degradaci. Při porovnání šarží polymerů, kdy z nich připravené roztoky o téže koncentraci vykazovaly mírnou odchylku ve viskozitě. Roztoky připravené ze Starého polymeru měli trochu nižší hodnotu viskozity oproti roztokům z Nového polymeru o téže koncentraci. Proto bylo využito metody Gelové permeační chromatografie (GPC), pro ověření stability polymeru, zdali nedochází k degradaci, tedy zmenšování molekulové hmotnosti.

Stanovení molekulové hmotnosti bylo zhotoveno metodou gelové permeační chromatografie. GPC pracuje s rozdílnými molekulovými hmotnostmi jednotlivých frakcí vzorku. Frakce jsou transportovány mobilní fází a separovány porézním gelem. Částice jsou separovány dle velikosti, kdy menší jsou snadněji pohlceny póry gelu. Větší částice pro svou velikost nejsou póry zadrženy a jsou unášeny mobilní fází. Takto je směs rozdělena na jednotlivé frakce dle velikostí částic. Sledován je pak podíl jednotlivých frakcí a jejich zastoupení z čehož je získán údaj o molekulové hmotnosti ze znalosti velikosti pórů a distribuci dle postupné separace, kdy největší částice opustí kolonu nejrychleji a malé nejpozději.

Pro měření byl využit systém HPLC Dionex 3000 se softwarem Agilent GPC/SEC Software - 2.2.281.39672. Jako kalibrační médium byly využity roztoky polymethylmethakrylátu (PMMA) s různou M_w . Použité M_w byly od 32 000 g/mol do 210 000 g/mol. Dle těchto roztoků byla stanovena kalibrační řada pro měření předložených vzorků.

Tabulka 4. 6. I: Vyhodnocení vzorků GPC

Vzorek	Číselná střední molární hmotnost (Mn) [g×mol ⁻¹]	Hmotnostní střední molární hmotnost (Mw) [g×mol ⁻¹]	Polydisperzita (Mw/Mn)	Retenční čas [s]
PA 6_B27_19,3%_Termosonda_Starý polymer	34145	111971,32	2,44	7,37
PA 6_B27_19,3%_Termosonda_Nový polymer	26521	134761,76	2,77	7,18
PA 6_B27_19,3%_plotýnka_Nový polymer	29644	123877,49	2,70	7,27
PA 6_B27_19,3%_plotýnka_Starý polymer	28617	117774,05	2,77	7,32
PA 6_B27_19,3%_plotýnka_Nový polymer_Sušený	39759	125981,90	2,36	7,25
PA 6_B27_19,3%_granulát_Nový	43436	144152,06	2,32	7,12



Graf 4. 6. I: Vyhodnocení vzorků GPC

Z tabulky „*Tabulka 4. 6. I: Vyhodnocení vzorků GPC*“ je patrné, že mezi všemi vzorky jsou podobné retenční časy a hodnoty polydisperzity, lze tedy konstatovat, že k výrazné degradaci polymeru nedochází. Dle molekulových hmotností je patrný malý rozdíl mezi šaržemi polymeru, ale rozdíl je minimální a nedochází v jeho důsledku ani k ovlivnění retenčních časů. Lze tedy předpokládat dle GPC a v souvislosti s měřenými rozdíly viskozity, že k malému poklesu molekulové hmotnosti polymeru vlivem stárí dochází, ale ve zde sledovaném časovém horizontu a podmínkách skladování je tento pokles zanedbatelný. Případná výrazná degradace se nepotvrdila ani v případě různých postupů přípravy, kdy vzorky připravované s termosondou nevykazují odchylky v molekulové hmotnosti a retenčních časech oproti vzorkům připravovaným bez termoregulačních sond. Proto lze i zde konstatovat, že zvolené postupy přípravy roztoku nemají za následek výraznou degradaci polymeru, pokud jsou dodrženy podmínky přípravy dle daného postupu uvedené výše. Pro celkové srovnání byly všechny vzorky, které byly získány jako sušina z odpadků porovnávány s původním polymerním granulátem Novým. Zde je vidět, že jeho molekulová hmotnost je nejvyšší ze všech vzorků, avšak rozdíl oproti ostatním vzorkům je minimální, stejně jako rozdíl retenčního času. Proto i v tomto srovnání s původním materiálem lze konstatovat že případná degradace je zanedbatelná.

Všechny vzorky roztoků byly pro získání sušiny sušeny na 130 °C v alobalové misce, a i v tomto případě je to potvrzení, že zvolená teplota a čas sušení nezpůsobují výraznou degradaci polymeru. Tyto testy tak potvrzují vhodnost zvolených postupů přípravy a vyhodnocení roztoku, z hlediska jeho degradace, ke které nedochází ve výrazné formě a lze ji tudíž zanedbat.

4. 7 Zvlákňování a modifikace zvlákňovací hlavy Nanospideru

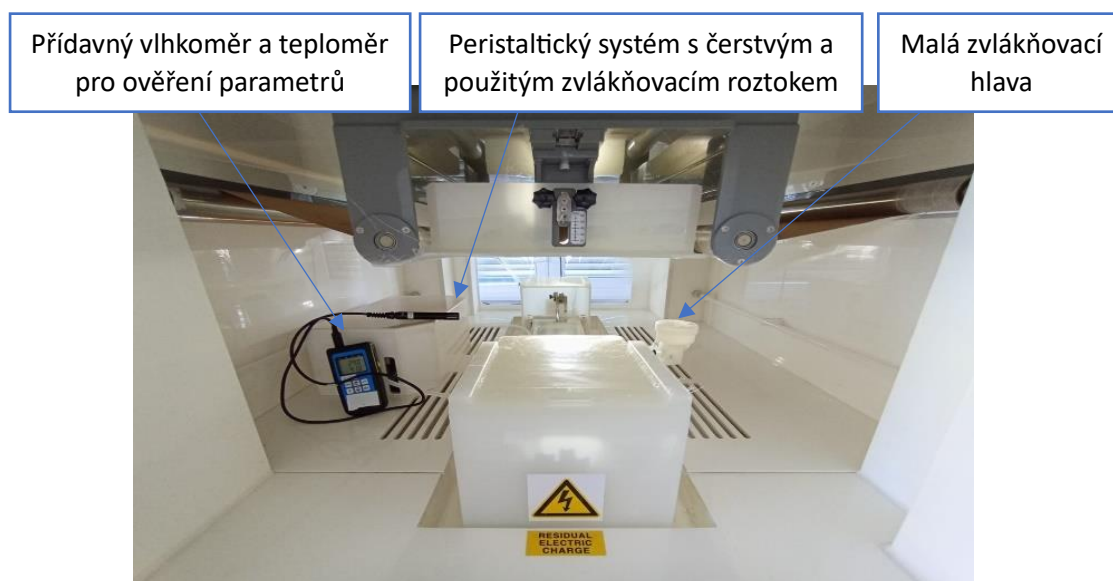
Zvlákňování probíhalo na zvlákňovací jednotce NS 3S500U. Pro zvlákňování byla využívána konfigurace s jednou zvlákňující elektrodou a pracovní šíří 500 mm. Dávkový režim byl zvolen dle typu testu 50 ml, či peristaltický systém 1000 ml. Pro optimalizaci klimatických podmínek byla využita externí klimatizační jednotka NS AC150. S využitelným rozmezím teplot 20-25 °C s přesností 1 °C. Řízení vlhkosti je na výstupu klimatizace s přesností 3 %. Proto byl pro efektivnější kontrolu teploty a relativní vlhkosti používán přenosný teploměr COMET C3121 s vlhkoměrem. Zbylé používané technické a procesní parametry odpovídají tabulce „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“

Pro prvotní zvlákňování, při kterém byly nastavovány a upravovány podmínky procesu, byla využívána zvlákňovací hlava bez automatického doplňování zvlákňovacího roztoku s objemem 50 ml. Před zahájením procesu byly nejprve nastaveny potřebné hodnoty procesních podmínek, jako vlhkost, teplota, průměr průvlastku a další. Vstupní parametry roztoku byly korigovány dle postupů uvedených v kapitolách výše. Zde byla snaha zvlákňování roztoků s přesně danými parametry a jejich možná přímá okamžitá korekce dle požadavků. Po spuštění procesu před samotnou tvorbou vzorku, byly dle potřeb vyplívajících z viskozity roztoku a průměru průvlastku korigovány rychlosti pojezdu hlavy a případné prodlevy.

Poté byla již nastavena rychlost pohybu podkladu a byl vytvářen samotný vzorek. Tento typ hlavy byl využíván pro škálování, tedy hledání optimálních podmínek pro zvlákňování. Škálování vždy probíhalo v jednom dni pro zachování co nejstabilnějších podmínek vhodných k porovnávání mezi vzorky z dané škály. Vždy po vytvoření daného vzorku byl proces přerušen a byly upraveny procesní parametry dle škály a byl doplněn roztok.

Na takto vyrobených vzorcích byla poté provedena základní laboratorní analýza pro popis vlákenné vrstvy, jak je psáno níže v kapitolách „*Vyhodnocení vlákenných vrstev*“. Po otestování nastavených procesních podmínek byly vybrány ty parametry, jež vedly k vytvoření vzorků s homogenní vlákennou strukturou z hlediska distribuce vlákenné hmoty a jejich požadovaných průměrů.

Takto zvolené a otestované procesní podmínky byly podrobeny polo-průmyslovému testování na peristaltickém laboratorním Nanospideru. Tato modifikace nabízí doplňováním roztoku nepřerušovaný proces zvlákňování s menším množstvím užitého roztoku, energie a dalšího materiálu oproti průmyslovému Nanospideru. Lze tak otestovat stabilitu parametrů zvlákňování a zvlákňovací roztok při delší časové expozici v podmínkách zvlákňovací komory. Takto vyhotovené vzorky byly testovány na homogenitu distribuce vlákenné hmoty a průměrů vláken a dalších parametrů v ploše vlákenné vrstvy.



Obrázek 4. 7. I: Popis zvlákňovací komory Nanospideru s peristaltickou modifikací

4. 7. 1 Sledované parametry zvlákňování

Pro přehlednost sledovaných parametrů jsou uvedeny v tabulce „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“, tato tabulka znázorňuje směry škálování. Parametry byly řízeny externí průmyslovou klimatizací potrubně spojenou s laboratorním Nanospiderem a zároveň přímým nastavením na Nanospideru.

Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování

Parametry	Parametry procesní/materiálové	Hodnota	Důvod změn
Rigidní	Vzdálenost elektrod [mm]	180	/
	Napětí horní elektrody [kV]	-36	/
	Napětí zvlákňovací elektrody [kV]	60	/
	Rychlost podkladu [mm/min]	50	/
	Průtok vzduchu in [m ³ /h]	100	/
	Průtok vzduchu out [m ³ /h]	120	/
	Průměr drátu [mm]	0,2	/
	Pohyb drátu [mm/s]	0,4	/
	Podklad	Silikonový papír	/
	Výška horní struny [mm]	60	/
Polymer	PA 6 (B27)	/	
Měněné dle potřeb procesu, podkladu, či okolní podmínky	Perioda hlavy [s]	1-1,5	Optimální nanášení roztoku
	Pauza [s]	1-1,3	
	Teplota OUT [°C]	20-24	Okolní počasí
	Relativní vlhkost OUT [%]	50-80	
	Pojezd cartridge strana obsluhy [mm]	20-45	Dle šíře podkladu
	Pojezd cartridge strana naproti obsluze [mm]	465-540	
Teplota IN [°C]	22-24	Výkyvy vlivem okolního prostředí, limity klimatizace	
Měněné účelně pro škálování	Průvlak [mm]	0,7;0,8;0,9;1,0;1,1;1,2	Škálování
	Hlava [ml]	10,40, peristaltická – 500 až 1000	Škálování/testování
	Relativní vlhkost IN [%]	20-50	Škálování
	Viskozita [Pa×s]	1,1 až 5,5	Škálování

Z této tabulky je patrné, že hlavními sledovanými parametry byly relativní vlhkost ve zvlákňovací komoře, průměr průvlaků, viskozita roztoku a v závislosti na druhu testu také typ hlavy. Parametry, které jsou uvedeny jako „Měněné dle potřeb procesu, podkladu, či okolní podmínky“ jsou při těchto testech upravovány dle potřeb procesu, pro jeho efektivitu a plynulost. Jejich vliv je však zde považován za zanedbatelný vůči cíleně sledovaným parametrům. Tyto parametry byly vždy pozměňovány pouze v nutné míře pro dosažení stabilního procesu zvlákňování (stabilita hodnoty proudu a optimální vyvlákňování nanášeného roztoku). Proces byl vždy nastavován na vizuálně a parametricky podobný průběh.

Mezi parametry „*Měněné dle potřeb procesu, podkladu, či okolní podmínky*“ je i teplota ve zvlákňovací komoře. Zde byla snaha o její maximální stabilitu na hodnotě 22 °C, ale v průběhu léta v důsledku vysokých okolních teplot, nebylo vždy v komoře možné tuto teplotu dodržet. Snaha o její dodržení byla omezena limity klimatizace a vedení klimatizovaného vzduchu. V důsledku umístění klimatizace v rámci průmyslových prostor, pro jejich potřeby, byl do laboratoře zaveden vývod jdoucí přes delší vzdálenost. Právě při vyšší okolní teplotě byl přiváděný vzduch cestou ohříván na teplotu vyšší než 22 °C i přes podchlazování vzduchu na 20 °C na klimatizaci (limitní teplota). Pro přehlednější zpracování výsledků byl tento dvou stupňový výkyv zanedbáván a teplota byla považována za stabilní při 22 °C.

Vlhkost byla sledována jako parametr, který byl měněn účelně pro dosažení lepších vlastností vlákenné vrstvy. V rámci rozpouštědlového systému zde byla použita kyselina octová a mravenčí, obě tyto látky jsou hydrofilní a vlhkost hraje při jejich zvlákňování významnou roli. Proto byla ze zvoleného roztoku vyhotovena vlhkostní škála, při které byla měněna pouze hodnota relativní vlhkosti a ostatní parametry byly stanoveny jako rigidní. Průvlak zde byl použit o průměru 0,9 mm, teplota byla korigována na 22 °C a viskozita odpovídající sledované koncentraci 19,3 %. Pouze vizuálním srovnáním bylo patrné, že při stejných procesních i materiálových parametrech také nižší vlhkosti docházelo k výraznějšímu a méně stabilnímu zvlákňování, až tzv. „fousování“. Naopak při vyšších hodnotách vlhkosti byl proces stabilnější, bez tzv. „fousování“ a vznikající vlákenná vrstva byla vizuálně homogennější. Tato škála byla vyhotovena od relativní vlhkosti přibližně 20 % po 50 %. Byly testovány i hodnoty mimo toto rozpětí, ale takové podmínky jsou již omezovány limity klimatizační jednotky, nebo procesem, který již nedosahuje potřebných parametrů. V rámci vzorkování byl vždy vyhotoven statický vzorek a poté průběžný vzorek, statický vzorek ukazuje rovnoměrnost procesu v daném krátkém časovém úseku a zároveň napříč vlákennou vrstvou. Průběžný vzorek ukazuje homogenitu procesu v delším časovém horizontu, tedy po délce vlákenné vrstvy. Všechny vzorky ze škály byly vyhodnoceny a jsou uvedeny v kapitolách „*Vyhodnocení vlákenných vrstev*“. Avšak i pouze dle vizuálního srovnání je možné hodnotou relativní vlhkosti výrazně ovlivňovat zvlákňování tohoto typu polymerního roztoku

Dalším sledovaným parametrem byl průměr průvlatku, což je element vložený mezi zvlákňovací hlavu a strunovou elektrodu, jímž je zprostředkováván nános polymerního roztoku na strunu. Čím větší tento prostor je, tedy čím vyšší větší je průměr, tím více roztoku je na strunu přiváděno. Tím by měla být i vyšší produktivita, avšak při větší vrstvě polymerního roztoku je třeba větší energie na vytvoření Taylorova kužele a následně vlákna. Proto byla sledována škála průvlatků při výše uvedených hodnotách napětí na elektrodách a vzdálenosti elektrod, které byly zvoleny jako neměnné, jelikož jsou při tomto typu roztoku a rozsahu ostatních procesních parametrů stabilní, bez ohledu na řadu podkladových materiálů. Nedochází zde k tvorbě výbojů a proces zvlákňování spolehlivě probíhá. Zároveň zde byl použit roztok viskozitě odpovídající sledované koncentraci 19,3 %. Škála průvlatků měla vyhodnotit nejefektivnější volbu průvlatku a jeho vliv vzhledem k stabilitě procesu a kvalitě výsledné vlákenné vrstvy. Při tomto testování bylo vizuálně patrné, že při menších průměrech průvlatků, přibližně 0,7 mm docházelo k intenzivnějšímu vyvlákňování naneseného roztoku, až k nežádoucímu „fousování“ a vysychání struny i při maximální rychlosti hlavy.

Zároveň při delším zvlákňování docházelo k zasychání polymerního roztoku v průvlaku a jeho ucpání. Při středních průměrech v rozmezí 0,9 – 1,0 mm byl proces výrazně stabilnější, nedocházelo zde k vysychání struny ani k odkapávání přebytečného polymeru. Při využití průvlaků s průměrem 1,1 a 1,2 mm byl proces též stabilní, ale pro odkapávání polymerního roztoku ze struny byly sníženy rychlosti pojezdu hlavy a dle potřeby přidány pauzy na počáteční a koncové úvratí dráhy hlavy. Celkově při srovnání jednotlivých procesů byl s rostoucím průměrem průvlaků nárůst množství odpadního roztoku, kdy u průměru 1,2 se jednalo přibližně až o jednu třetinu celkového objemu. Přesné vyhodnocení vlivu průvlaků na výslednou vláknennou vrstvu je uvedeno v kapitolách „*Vyhodnocení vláknenných vrstev*“. Celkově však z procesního hlediska byly malé průvlakové nevhodné pro zasychání roztoku, a naopak velké průvlakové pro neúměrnou spotřebu roztoku, s vysokým množstvím odpadu.

Poslední z cíleně měněných parametrů byla viskozita, ta byla měněna při stabilně fixovaných podmínkách: průměru průvlaků 0,9 mm, relativní vlhkosti v intervalu 35-40 % a teplotě 22 °C. Při pouze malých odchylkách viskozity, přibližně 0,3 Pa·s od cílené hodnoty 1,6 Pa·s, nevykazoval proces zvlákňování výrazné změny. Proces byl i v delším čase stabilní, nedocházelo k zasychání ani k odkapávání roztoku. Toto nastavení bylo také testováno na peristaltickém laboratorním Nanospideru, kde byla potvrzena jeho stabilita v čase. Zvolené parametry průvlaků a vlhkosti vycházely z dřívějších experimentů, kde se ukázaly jako nejvhodnější pro daný typ roztoku. Při experimentech s nižší viskozitou docházelo za identických podmínek k nadměrnému uvolňování roztoku na strunu a jeho odkapávání i mimo odpadní rezervoár hlavy. Naopak při vyšších hodnotách viskozity docházelo k zasychání roztoku v průvlaku a v důsledku toho k nestabilitě procesu v čase. Proto při experimentech s výrazně vyššími viskozitami nad 5 Pa·s byla nutnost využít průvlak s průměrem 1,2 mm. Dle samotného procesu však bylo potvrzeno, že zvolené procesní parametry se zvolenou viskozitou, která odpovídá 19,3% roztoku polymeru PA6 B27 jsou optimální a pro jiné hodnoty viskozity je nutná úprava procesních parametrů. Jejich vliv na vlastnosti vláknenné vrstvy, která byla vyhodnocena na průměry vláken, plošnou hmotnost a prodyšnost je uveden v kapitolách „*Vyhodnocení vláknenných vrstev*“.

4. 7. 2 Statický vzorek

Statické vzorky byly vytvářeny vždy po dobu 2 minut. Tato časová rigidnost umožňuje případně dle potřeby s dalšími parametry stanovit výrobnost stroje při daných proměnných.

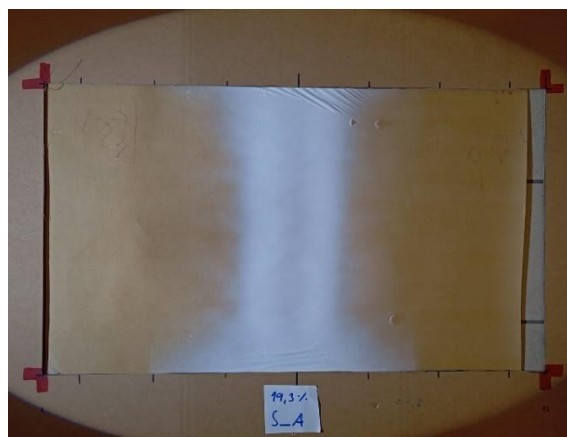
Na obrázku „*Obrázek 4. 7. 1. I: Statický vzorek RH 40 %*“ je patrné rovnoměrné pokrytí podkladového materiálu vláknennou vrstvou. Pokrytí je stejnoměrné v okrajích i středu vzorku vznikající vláknenná vrstva je tedy ve své šířce (CD) relativně homogenní v distribuci vláknenné hmoty, proto o tomto nastavení z hlediska relativní vlhkosti, lze hovořit jako vhodném.

Opačný stav je patrný na snímku „*Obrázek 4. 7. 1. II: Statický vzorek RH 20 %*“, kde je patrná větší kumulace vláknenné hmoty na okrajích vzorku. To je dáno způsobem nanášení polymerního roztoku na strunu, kdy v okrajích dojde k zatažení hlavy a změně směru zpět. V důsledku toho je v tomto místě nanášeno více polymerního roztoku a v případě podmínek umožňující maximální vyvlákňování roztoku dochází k tvorbě nehomogenity (CD).

Proto i přes dynamičtější proces zvlákňování nemusí být výsledná vrstva vhodná. V případě tvorby průběžného vzorku by tyto nehomogenity nemusely být ihned patrné a byly by odhaleny až při laboratorním testování.



Obrázek 4. 7. 1. I: Statický vzorek RH 40 %



Obrázek 4. 7. 1. II: Statický vzorek RH 20 %

4. 7. 3 Kontinuální zvlákňování

Pro ověření průmyslové aplikovatelnosti získaných parametrů byl využit peristaltický systém Nanospideru. Bylo testováno nastavení s průměrem průvlaku 0,9 mm, viskozitou roztoku 1,6 Pa·s, teplotou 22 °C a relativní vlhkost 35 % pro lepší kompatibilitu s ostatními parametry (ostatní parametry viz „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“). Takto vyrobené průběžné vzorky byly vyhodnocovány po úsecích ve vzdálenosti 1 m. Homogenita byla testována přes nepřímý parametr prodyšnosti. Ta je úzce dána distribucí vlákenné hmoty, její tloušťkou a průměry vláken. Po otestování bylo možné konstatovat, že tyto parametry byly vhodné jak z hlediska výsledné vrstvy, tak pro stabilitu procesu.

4. 8 Vyhodnocení vlákenných vrstev – plošná hmotnost

Plošná hmotnost je jedním ze základních parametrů, dle kterých se hodnotí vlákenná vrstva. Je užitečná pro sledování homogenity distribuce vlákenné hmoty ve vrstvě, ale i ke kontrole výrobnosti procesu. Zde byla srovnávána plošná hmotnost s testovanými parametry výrobního procesu a použitého typu (dle koncentrace) roztoku. Pro možnost srovnání byly základní parametry procesu jako je rychlost pohybu podkladu, nebo napětí na elektrodách stálé. Pokud byly některé parametry, jako je perioda nanášení roztoku na strunu pozměněny, jednalo se pouze o nutné korekce pro zajištění stability procesu, standartní nastavení odpovídá: „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“.

Odběr vzorků pro stanovení plošné hmotnosti probíhal vždy v běžných atmosférických podmínkách provozu. Vzorky byly odebírány vždy od strany ovládání Nanospideru k protější straně. Takto bylo odebráno vždy 5 vzorků, každý o ploše 100 cm² a navážená hodnota byla následně převedena na metry čtverečné.

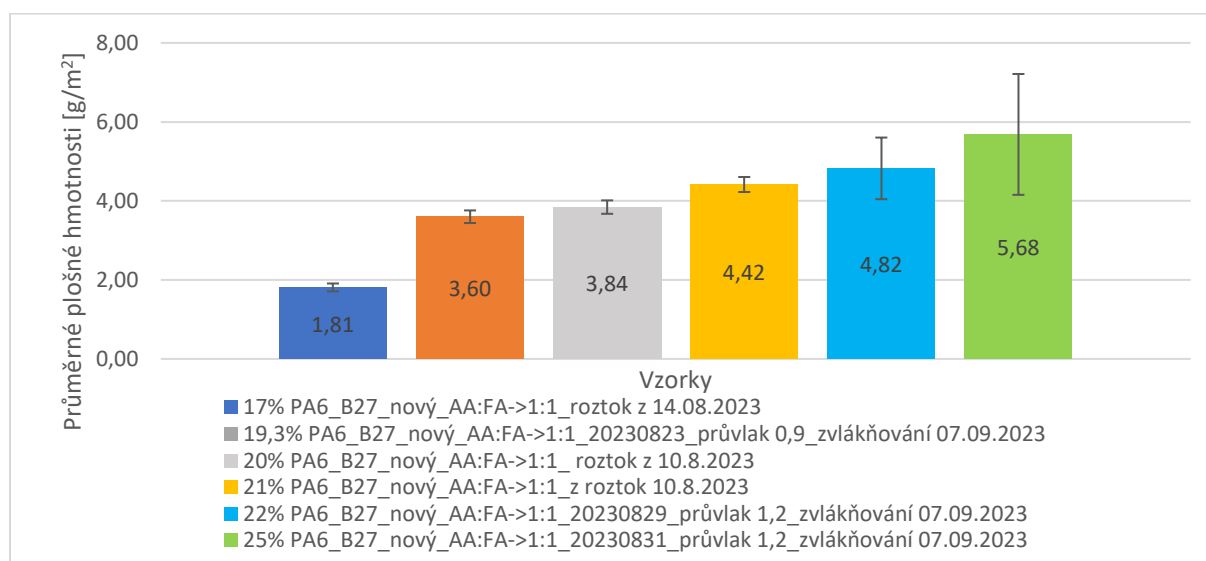
K odběru byl využíván kruhový látkový vzorkovač vždy se stejnou plochou výřezu. Takto nařezané vzorky byly postupně umisťovány na váhy vždy ve stejném pořadí jako byly vyřezávány pro možnost sledování distribuce vlákenné hmoty v šíři materiálu, od ovládání k druhé straně. Stanovování hmotnosti probíhalo vždy na výše uvedených analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa. Pro stanovení průměrné plošné hmotnosti bylo zváženo a zapsáno všech 5 vzorků a z nich byl stanoven aritmetický průměr jako střední hodnota a také směrodatná odchylka. Ze směrodatné odchylky je zde možné také srovnávat homogenitu vlákenné vrstvy, ale bez možnosti určení polohy případné nehomogenity. Z dat vyplývá, že z hlediska vrstvy není prokazatelný rozdíl mezi starou a novou šarží polymeru. Veškerá měření probíhala na základě normy „ČSN EN ISO 12127“.

4. 8. 1 Škály průvlaků

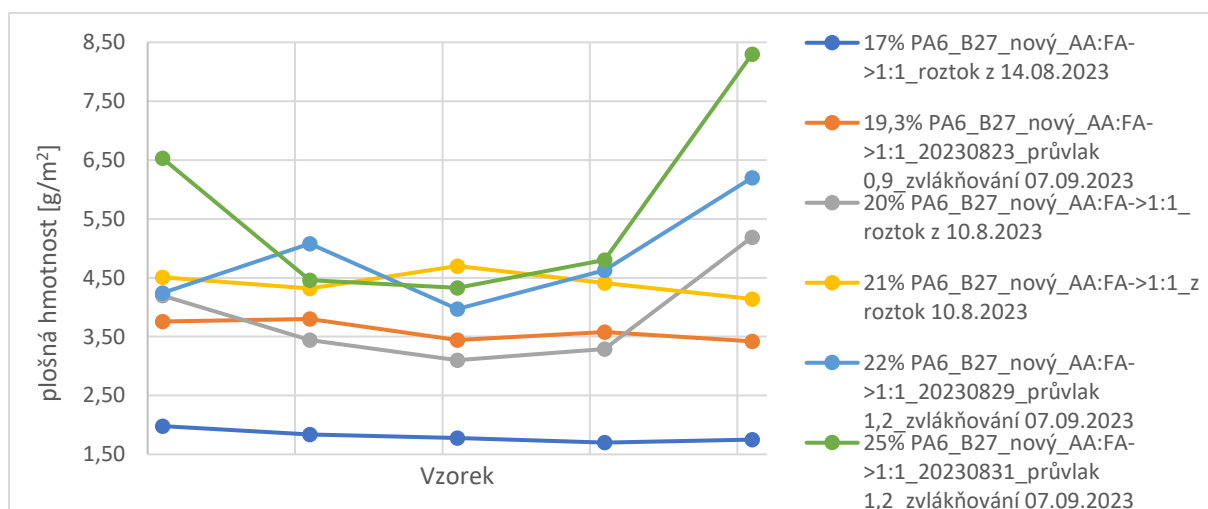
Při analýze získaných dat bylo patrné, že variace průvlaků nemá reálný vliv vzhledem ke směrodatné odchylce na výslednou plošnou hmotnost vlákenné vrstvy. Tento výsledek je patrně zapříčiněn tím, že při různých průměrech průvlaků byly vždy vhodně k procesu korigovány parametry zvlákňování, jako rychlost nanášení polymerního roztoku na strunu. To mělo za příčinu, že i když s menším průvlakem bylo na strunu nanášeno méně polymeru na jeden nános, zvýšením frekvence nanášení byl tento rozdíl korigován. Tyto korekce procesu byly nutné pro jeho stabilitu, například předejití zasychání roztoku v průvlaků, nebo vysušení struny (neprobíhá zvlákňování, tedy neefektivní využití stroje).

4. 8. 2 Škála koncentrací roztoku

Tento materiálový parametr měl výrazný vliv na výslednou plošnou hmotnost vlákenné vrstvy, ale i na homogenitu distribuce vlákenné hmoty v šíři materiálu. U vyšších koncentrací byla obecně vyšší plošná hmotnost, ale i vyšší rozpětí distribuce.



Graf 4. 8. 2. I: Vliv koncentrace roztoku na plošnou hmotnost



Graf 4. 8. 2. II: Ilustrace vlivu koncentrace roztoku na homogenní distribuci vlákenné hmoty

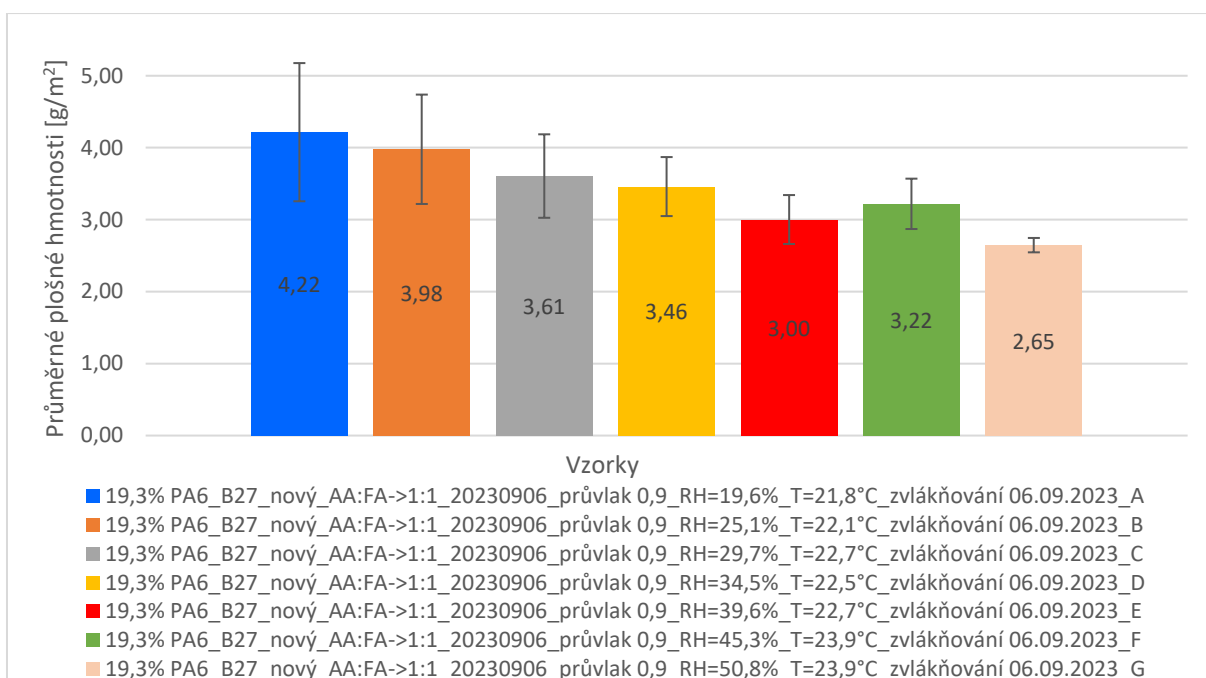
V těchto grafech byla uvedena data z koncentrační škály vyhotovené pro sledování homogenity v plošné hmotnosti a prodyšnosti. Trend, která tato data znázorňují je patný i u ostatních dat, kde bylo pracováno s koncentrací roztoku, ale pro přehlednost dat, byla uvedena pouze tato konkrétní škála. V druhém grafu je pouze ilustračně znázorněna distribuce vlákenné hmoty v šíři textilie, jako znázornění výskytu případných nehomogenit na konkrétním vzorku, proto zde nejsou uvedeny chybové úsečky dat.

Z graficky zpracovaných dat je patrné, že koncentrace má přímý vliv na plošnou hmotnost a její distribuci. U nejméně koncentrovaných roztoků je z prvního grafu patrné, že i přes úpravy procesu (korekce rychlosti nanášení) pro jeho optimalizaci vůči použitému roztoku je výsledná plošná hmotnost nejnižší. Ale stejnoměrnost vzorku je naopak nevyšší. Tento trend vykazovaly i ostatní vzorky s podobnými koncentracemi. Při koncentracích kolem 19,3 % je již téměř dvojnásobná plošná hmotnost, což potvrzují i ostatní vyhodnocené vlákenné vrstvy vyrobené z takto koncentrovaného roztoku. Je zde však i mírně vyšší nehomogenita distribuce, která je výrazněji patrná na druhém grafu, ale jedná se o zanedbatelný výkyv vzhledem k celkové vrstvě. U koncentrací od 22 % bylo nutné využít průvlastky s vyšším průměrem 1,2 mm, jelikož jinak docházelo k zasychání polymeru v průvlastku. U těchto vzorků je nárůst plošné hmotnosti patrný v prvním grafu spojen s vysokým nárůstem nehomogenity, ptaným hlavně v druhém ilustračním grafu. Přírůstek hmotnosti oproti méně koncentrovaným roztokům je při krajích, kde zároveň dochází k prodlevě cartridge při nanášení roztoku. Celkově vzhledem k odchylkám uvedeným v prvním grafu a znázorněným v druhém, tak nelze objektivně potvrdit výrazný přírůstek hmotnosti.

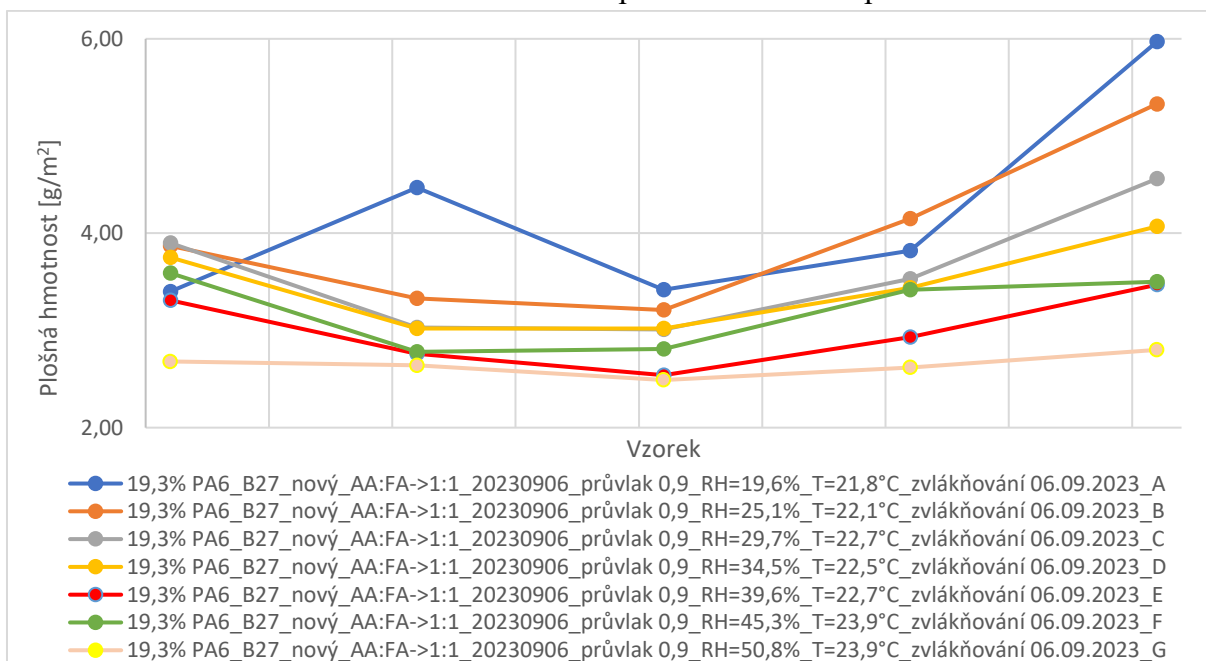
Vzhledem k nehomogenitě je, možné konstatovat, že při tomto nastavení parametrů procesu je vhodné využívat roztoky do hraniční koncentrace 21 %. Po této koncentraci dochází již k nepřiměřenému nárůstu nehomogenity vzhledem k nárůstu produktivity i přes korekce nanášecích průvlastků.

4. 8. 3 Škála vlhkostí

Tento procesní parametr měl vliv na výslednou plošnou hmotnost vlákenné vrstvy, ale i na homogenitu distribuce vlákenné hmoty v šíři materiálu. U vyšších vlhkostí byla obecně nižší plošná hmotnost a vyšší homogenita distribuce. Obecně platí pro hydrofilní rozpouštědlový systém, že při vyšší vlhkosti prostředí dochází během zvlákňování k poklesu produktivity. Rozpouštědlo není kvůli nasycenosti prostředí, tak efektivně odváděno od vznikajících vláken a produktivita tudíž klesá. Opačný jev je pozorován při nižších vlhkostech, kde naopak dochází k rychlejšímu odvodu rozpouštědla, a tak i vyšší produktivitě.



Graf 4. 8. 3. I: Vliv relativní vlhkosti při zvlákňování na plošnou hmotnost



Graf 4. 8. 3. II: Ilustrace vlivu relativní vlhkosti na homogenitu distribuci vláken

Vlhkostní škála postupovala po 5 % vlhkosti. Na prvním grafu je patrný postupný pokles plošné hmotnosti vzhledem se zvyšující se relativní vlhkosti. Mezi jednotlivými stupni škály je na vzorcích i datech patrný mírný pokles plošných hmotností, avšak vzhledem k směrodatné odchylce to není přímo prokazatelné. Proto pouze 5 % odchylka vlhkosti nevede k dramatické změně plošné hmotnosti, tedy výrobnosti a je zde jistá tolerance.

Celkový trend, vyjádřený hodnotami plošné hmotnosti mezi prvním a posledním vzorkem s ohledem na postupný sestup od nejnižších hodnot relativní vlhkosti po nejvyšší, dokazuje závislost plošné hmotnosti na relativní vlhkosti. Obecně lze dle prvního grafu konstatovat, že snížením relativní vlhkosti dojde k nárůstu plošné hmotnosti výsledné vrstvy. Tento fakt však nebere v úvahu homogenitu vrstev ani kvalitu a průměry vláken.

S postupným nárůstem vlhkosti je i patrné zvyšování homogenity, kdy v prvním grafu dochází k zmenšování chybové úsečky znázorňující směrodatnou odchylku. Tento trend je ilustrativně lépe patrný na druhém grafu, kde vrstvy vyrobené za vyšších vlhkostí mají relativně vyrovnanou křivku spojující jednotlivé zvážené plošné hmotnosti, a tedy i malé rozdíly v šíři vrstvy. U křivek spojujících jednotlivé plošné hmotnosti vrstev vyrobených za nižší vlhkosti je patrná rozkolísanost křivek a jejich vychýlení při okrajích. Tento druhý graf opět nemá znázorněné odchylky hodnot, jedná se pouze o názornější demonstraci rostoucí nehomogenity vlákně vrstvy při výrobě za nižší vlhkosti.

Celkově tak lze konstatovat, že zvlákňováním za nižších relativních vlhkostí lze dosáhnout vrstev s vyšší plošnou hmotností, ale menší homogenitou a opačně. Pro většinu zvlákňování byla používána relativní vlhkost 35 %, která i dle zde uvedených dat vykazuje vhodný poměr mezi produktivitou procesu a jeho homogenitou v šíři materiálu.

4. 9 Vyhodnocení vlákněných vrstev – prodyšnost

Dalším sledovaným parametrem byla prodyšnost vlákněné vrstvy. Prodyšnost bývá i v průmyslu hojně využívána pro sledování homogenity materiálu v ploše. Zde byla sledována jak z důvodu kontroly homogenity, pro potvrzení závěrů vycházejících z měření plošné hmotnosti, tak pro hledání optimálního nastavení parametrů při zvlákňování těchto vysoce koncentrovaných roztoků PA 6 a pro zajištění vhodné prodyšnosti. Vzhledem ke struktuře a vlastnostem nanovlákněných vrstev jsou jednou z častých aplikací membrány. Právě u membrán je parametr prodyšnosti stěžejní vlastností.

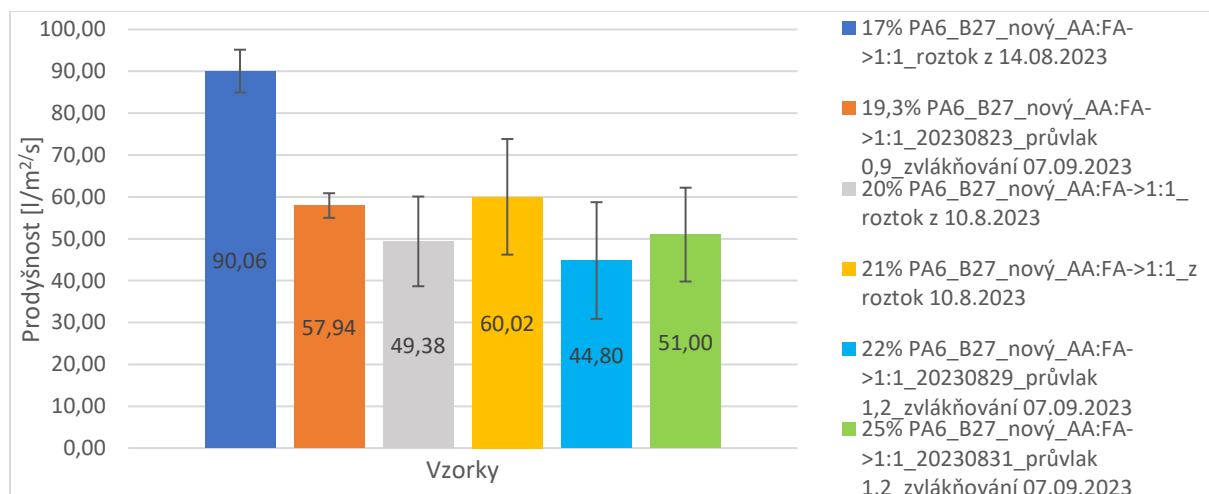
Veškerá měření probíhala na základě normy „ČSN EN ISO 9237“ a zvolený tlakový spád byl 200 Pa. Od každého vzorku bylo změřeno 5 hodnot prodyšnosti a z nich byl stanoven aritmetický průměr spolu se směrodatnou odchylkou, coby ukazatelem homogenity dat, a tedy vlastní textilie. Měření probíhalo na pruhu vlákněné vrstvy v stejných rozestupech mezi měřícími body. Opět byla vlákněná vrstva testována ze strany ovládnání Nanospideru po druhý okraj a v tomto pořadí zapisována jednotlivá měření. Měření bylo prováděno na přístroji „FX 3300 LabAir“ od firmy Textest. Plocha mřená přístrojem odpovídá 20 cm² a dle nastavených jednotek jsou naměřené hodnoty automaticky přepočítávány na zvolené jednotky, v tomto případě: [l/m²/s].

4. 9. 1 Škály průvlaků

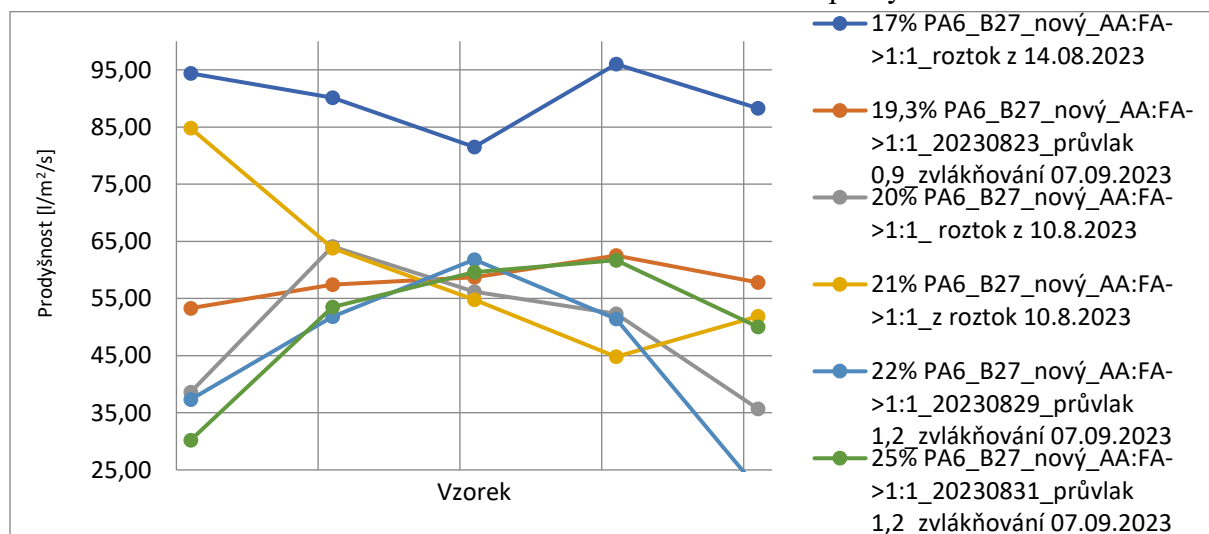
Z analýzy výsledků prodyšnosti porovnávaných s užitým průvlakem při zvlákňování, nebyl patrný vzhledem ke stanoveným směrodatným odchylkám reálný vliv na prodyšnost vláknenné vrstvy. I zde je tento výsledek patrně zapříčiněn korekcemi (jako je například: rychlost nanášení polymerního roztoku na strunu) dle aktuálně zvoleného průvlaku, pro zajištění stabilních podmínek zvlákňování. Tyto korekce tak opět eliminovaly případné změny ve výsledné vláknenné vrstvě. Avšak korekce procesu provedeny být musely pro zajištění bezpečnosti a stability procesu zvlákňování.

4. 9. 2 Škála koncentrací roztoku

Koncentrace zvlákňovacího roztoku ovlivňuje průměry vláken, na nichž závisí velikost pórů, což ovlivňuje prodyšnost vláknenné vrstvy při dané plošné hmotnosti, při stejném výchozí materiálu vrstvy. Opět se zde projevuje růst nehomogenity vláknenné vrstvy po její šíři s rostoucí koncentrací roztoku. Ale neprojevuje se zde trend změny prodyšnosti s rostoucí koncentrací roztoku.



Graf 4. 9. 2. I: Vliv koncentrace roztoku na prodyšnost

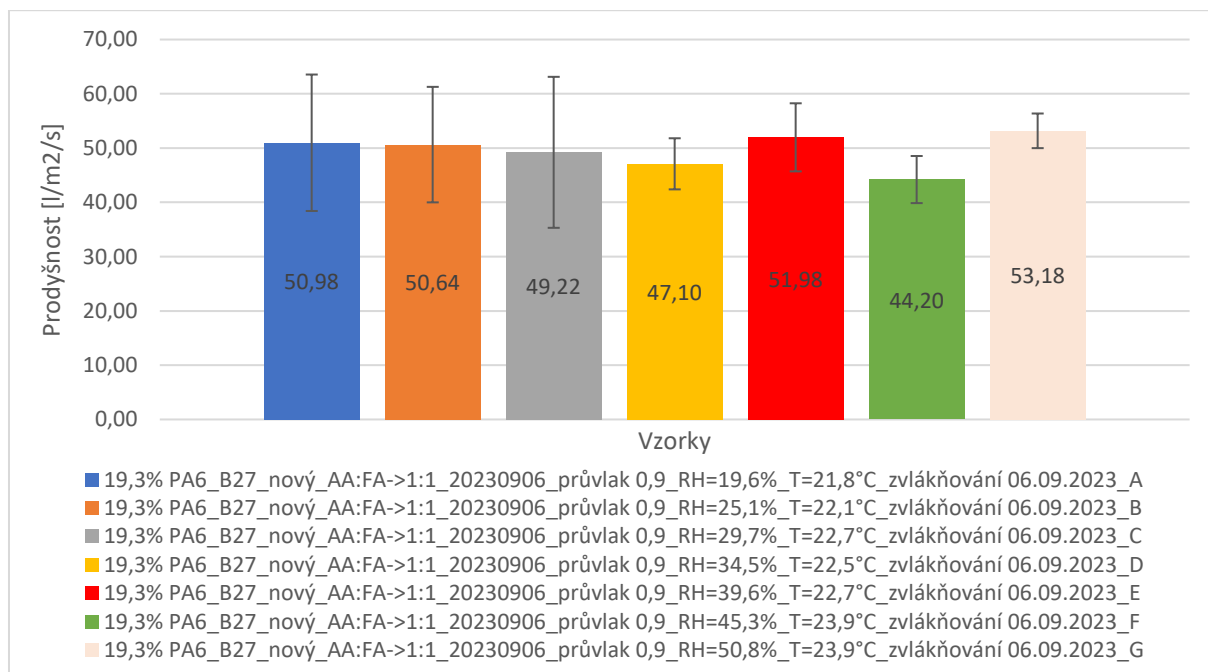


Graf 4. 9. 2. II: Ilustrace vlivu koncentrace roztoku na homogenitu prodyšnosti

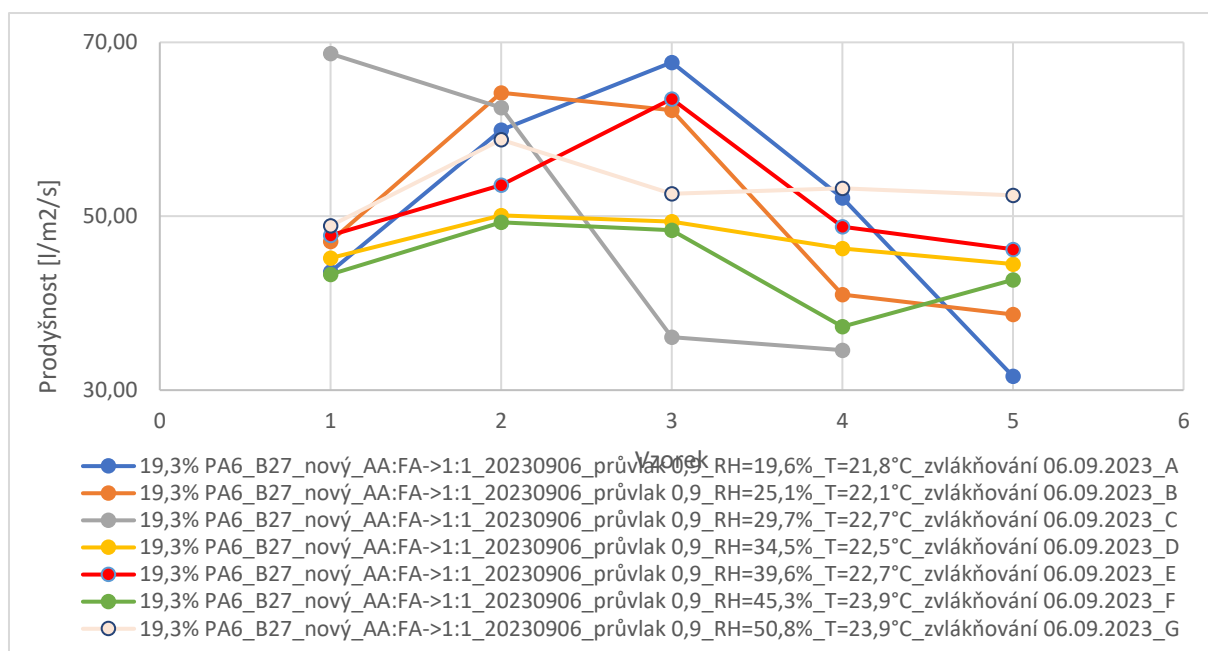
Z prvního grafu není patrný trend závislosti prodyšnosti na koncentraci výchozího roztoku. Je zde však patrné jako u plošné hmotnosti, že s rostoucí koncentrací výchozího roztoku dochází k nárůstu nehomogenity vrstvy, což se zde projevuje větším rozsahem chybových úseček znázorňujících směrodatné odchylky zpracovaných dat. V rámci tohoto experimentu je opět zvolená cílová koncentrace roztoku 19,3 % vhodná pro další testování, jelikož při této koncentraci výchozího roztoku je výsledná vlákenná vrstva z hlediska prodyšnosti i plošné hmotnosti stále homogenní. Na ilustrativním druhém grafu je patrný opačný tvar většiny křivek znázorňující rozložení prodyšností v šíři textilie oproti plošným hmotnostem. Což vzhledem k opozitní provázanosti těchto veličin dokazuje vzájemně správnost měření. Jelikož průběhy křivek opozitně vyhovují plošným hmotnostem, ale sama prodyšnost nevykazuje trend závislý na koncentraci roztoku, bude pravděpodobně mezi vláknými vrstvami rozdíl v průměrech vláken, které úzce souvisí s celkovým zaplněním. Tento aspekt bude dále testován a znázorněn v další kapitole.

4. 9. 3 Škála vlhkostí

Vlhkost všeobecně výrazně ovlivňuje vlastnosti vláken při elektrickém zvlákňování. I zde je jako u plošné hmotnosti patrný rozdíl z hlediska homogenity vlákenné vrstvy při různých vlhkostech. Opět to je zapříčiněno mimo jiné aspekty rychlosti odvádění uvolněného rozpouštědla od vznikajícího vlákna.



Graf 4. 9. 3. I: Vliv relativní vlhkosti při zvlákňování na prodyšnost



Graf 4. 9. 3. II: Ilustrace vlivu relativní vlhkosti na homogenní distribuci vláken

I v případě vlivu vlhkosti není patrný trend ve změně prodyšnosti v závislosti na změnách relativní vlhkosti při procesu zvlákňování, jak je patrné z prvního grafu. To je pravděpodobně stejně, jako u škály koncentrací, způsobeno změnou dalších vlastností vlákněné vrstvy. Dále je ale z grafu patrné, že opět s rostoucí relativní vlhkostí při zvlákňovacím procesu dochází k postupnému zlepšování homogenity vlákněné vrstvy. Stejně jako u plošné hmotnosti i zde jsou chybové úsečky, znázorňující směrodatnou odchylku naměřených dat, se zvyšující se vlhkostí menší. Potvrzuje to tak předešlý závěr u plošné hmotnosti, že proces je méně dynamický oproti nižším vlhkostem, ale výsledná vrstva je homogennější. Z druhého grafu, kde je ilustrováno rozložení hodnot prodyšností v šíři textilie od ovládání Nanospideru pro druhý okraj, je opět patrná opozitní provázanost s plošnou hmotností, jako s jedním z parametrů ovlivňující prodyšnost. Potvrzuje to tak vzájemně správnost měření. Z prvního grafu je také patrné, že při relativní vlhkosti kolem 35 % dochází ke zmenšení směrodatné odchylky mezi daty oproti datům naměřeným na vrstvách vyrobených při nižší relativní vlhkosti. Tato relativní vlhkost byla používána při ostatních experimentech, jako vhodná z hlediska homogenity výsledné vrstvy, tak dalších podmínek procesu, a i zde z měření prodyšnosti vychází, jako vhodně zvolený parametr.

4. 10 Vyhodnocení vlákněných vrstev – průměry vláken

Průměry vláken jsou jedním z hlavních stanovovaných parametrů, který je u nanovlákněných vrstev hodnocen. Pro jejich stanovování se využívá stejný princip, jako u Lanametrů. Tedy je pracováno s předpokladem kruhových průřezů vláken a je měřen jejich 2D obraz, který odpovídá průměru vlákna. Při měření průměrů nanovláken se mnohdy přibližuje k hranicím optické mikroskopie, proto se využívá často skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Ze snímků ze SEM se pak měří průměry jednotlivých vláken.

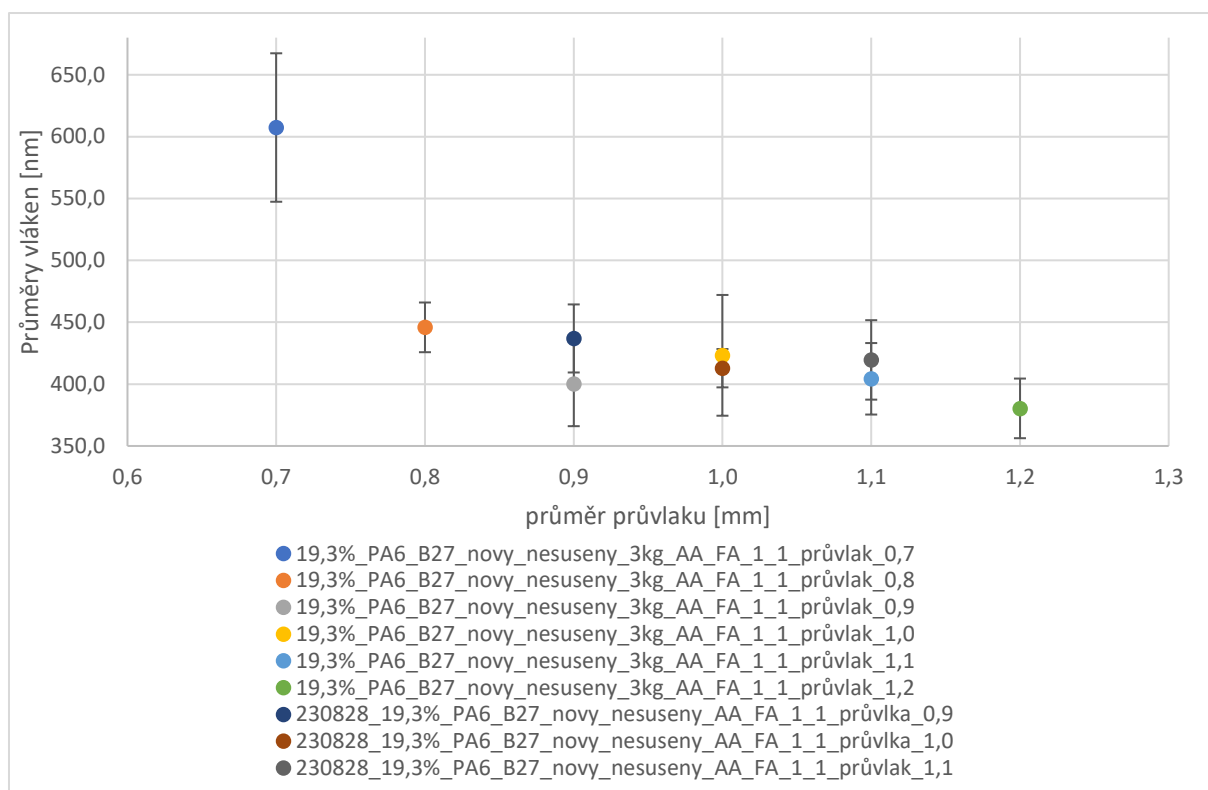
Pro zajištění korektnosti měření se vždy měří průměry vláken v podobné zobrazovací hladině, aby nedocházelo ke zkreslení dat, vlivem vzdáleností preparátu od objektivu.

Samotné snímání a příprava pro snímání odebraných vlákenných vzorků bylo provedeno specializovaným zaměstnancem firmy pro práci s SEM. Získané snímky byly poté měřeny ve vlastním softwaru společnosti Elmarco.

Pro měření průměrů vláken byly z každé vlákenné vrstvy vždy odebírány vzorky nejprve z okraje od ovládní (O) Nanospideru z lící strany, tedy ze strany od struny z pohledu ve stroji. A poté z rubní strany, kdy stejně se odebíraly vzorky i ve středu (S) vlákenné vrstvy a na druhém okraji (Z). Takto odebraných 6 vzorků od každé vrstvy bylo postupně snímáno SEM a následně ze snímků byly vyhodnocovány průměry vláken. Na každém odebraném vzorku z dané vrstvy bylo měřeno 15 průměrů vláken a z výsledných 90 měření byla vyhodnocena základní statistika s průměrnou hodnotou pro danou vlákennou vrstvu. Tyto odběry vzorků z různých míst textilie měly za účel komplexní zkoumání vlákenné vrstvy z obou stran a napříč její šíří. Důvodem bylo zjištění, kdy u některých nastavení procesu vznikaly vrstvy s mírně rozdílnou plošnou hmotností při okrajích a u středu vzorku. Zde bylo právě zkoumáno krom jiného, zdali se tento jev neopakuje.

4. 10. 1 Škály průvlaků

Při tomto testu byl předpoklad, že množství polymerního roztoku naneseného na strunu ovlivňuje rychlost elektro-reologických jevů v roztoku. Při menším nánosu by proces měl být rychlejší a při silnějším nánosu naopak. Tato úvaha vycházela ze principu původního patentu Nanospider. I zde však pro zajištění stabilního zvlákňovacího procesu muselo docházet ke korekcím rychlostí nanášení polymerního roztoku. U průvlaků s malým průměrem by jinak docházelo při stejném nastavení k vysychání struny a u velkých naopak k odkapávání zbytkového polymerního roztoku. A to pro efektivitu procesu není žádoucí. Provedené korekce dle tabulky: „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“ tak mohly snížit výsledný rozdíl ve vlákenných vrstvách mezi jednotlivými průvlaků, avšak i tak byl jistý rozdíl patrný. Tento rozdíl byl výrazný při pozorování procesu zvlákňování, kdy u malých průvlaků docházelo k dynamickému vyvlákňování naneseného roztoku a tvorbě „fousů“ tedy nánosů vláken po stěnách komory. Naopak proces s využitím průvlaků s větším průměrem byl rizikový právě odkapáváním přebytků roztoku. Cílem bylo stanovení vhodného průměru průvlaků pro roztoky o cílené koncentraci 19,3 %. V grafu jsou uvedeny chybové úsečky jako směrodatné odchylky jednotlivých vlákenných vrstev.



Graf 4. 10. 1. I: Vliv užitého průvlastku na průměry vláken

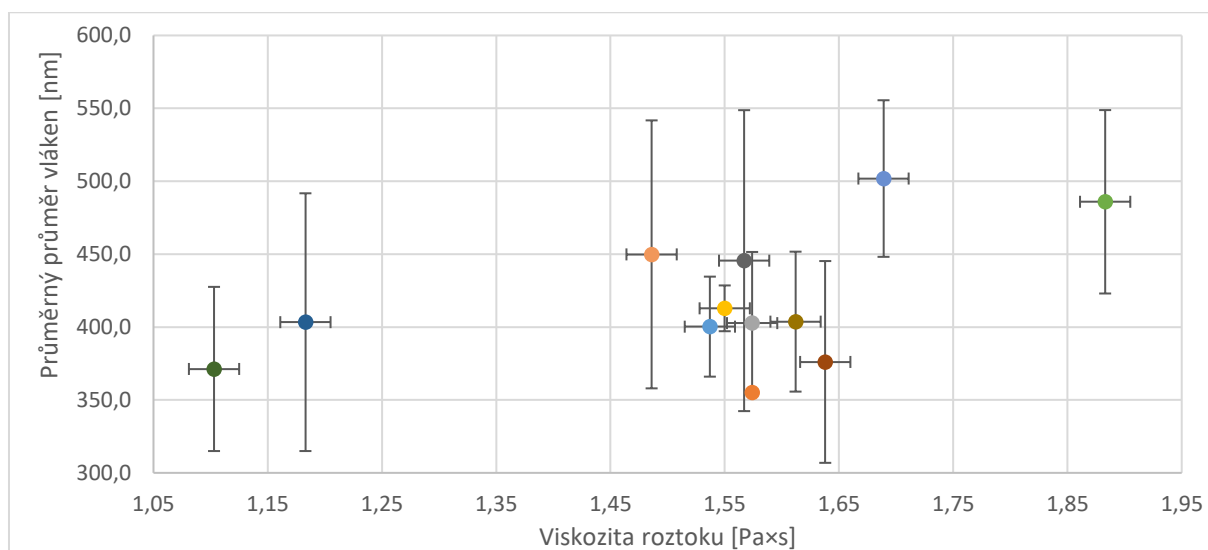
V grafu jsou znázorněny průměrné průměry vláken v závislosti na použitém průvlastku. Z rozložení je patrný jistý méně výrazný trend ukazující mírný pokles průměrů vláken s rostoucím průměrem průvlastku. A zároveň postupné snižování směrodatné odchylky, tedy rozdílů mezi jednotlivými měřeními. Při využití nejmenšího průvlastku o průměru 0,7 mm je patrná poměrně vysoká variabilita naměřených průměrů vláken. Zároveň je i výrazně vyšší hodnota průměrů vláken. Také ze SEM snímků byla patrná nestejnomyšlnost vlákněné vrstvy a samotný proces byl také technologicky nevhodný pro nadměrné zanášení zvlákňovací komory. U průměrů průvlastků od 0,9 mm po 1,1 mm jsou vlivem korekcí procesu výsledné hodnoty velmi podobné, a i směrodatné odchylky poměrně vyrovnané.

Tyto hodnoty jsou zároveň opětovně potvrzené při druhém testování optimální volby průvlastků. Proces byl stabilní i v delším časovém horizontu. U průvlastku 1,2 mm je patrná malá variabilita naměřených hodnot, a i průměry vláken jsou nejnižší, avšak pro komplikace při procesu toto nastavení nebylo opětovně testováno. Docházelo k nadměrnému odkapávání polymerního roztoku ze struny i s minimální frekvencí nanášení.

Celkově tak bylo vyhodnoceno že z hlediska procesu a výsledné vlákněné vrstvy při využití roztoku PA 6 s koncentrací 19,3 % je nejlepším nastavením využití průvlastků od 0,9 po 1,1 mm. Přičemž pro nejlepší stabilitu procesu byl volen průvlastek 0,9 mm, kdy prakticky nedocházelo k odkapávání roztoku ze struny, ale proces byl stále velmi produktivní.

4. 10. 2 Škála viskozit

Viskozitní škála byla připravena pro zjištění vlivu viskozity na výsledné průměry vláken. Vlivem viskozity bylo však třeba výrazně měnit průměr použitého průvlaku. Při pokusu využití totožných průvlaků docházelo ke gelaci polymeru v průvlaku, nebo naopak k přílišnému průtoku a odkapávání. Vlivem toho byla třeba i korekce nastavení rychlostí nanášení polymerního roztoku, vzhledem ke zvolenému průvlaku. Tyto změny viskozit, potažmo koncentrací měly za následek změny v produktivitě, které se projevily například při sledování plošné hmotnosti. Kdy právě koncentrovanější – viskóznější roztoky byly produktivnější. Korekce procesu však měly zajistit stabilitu procesu a omezení kolísání průměrů vláken



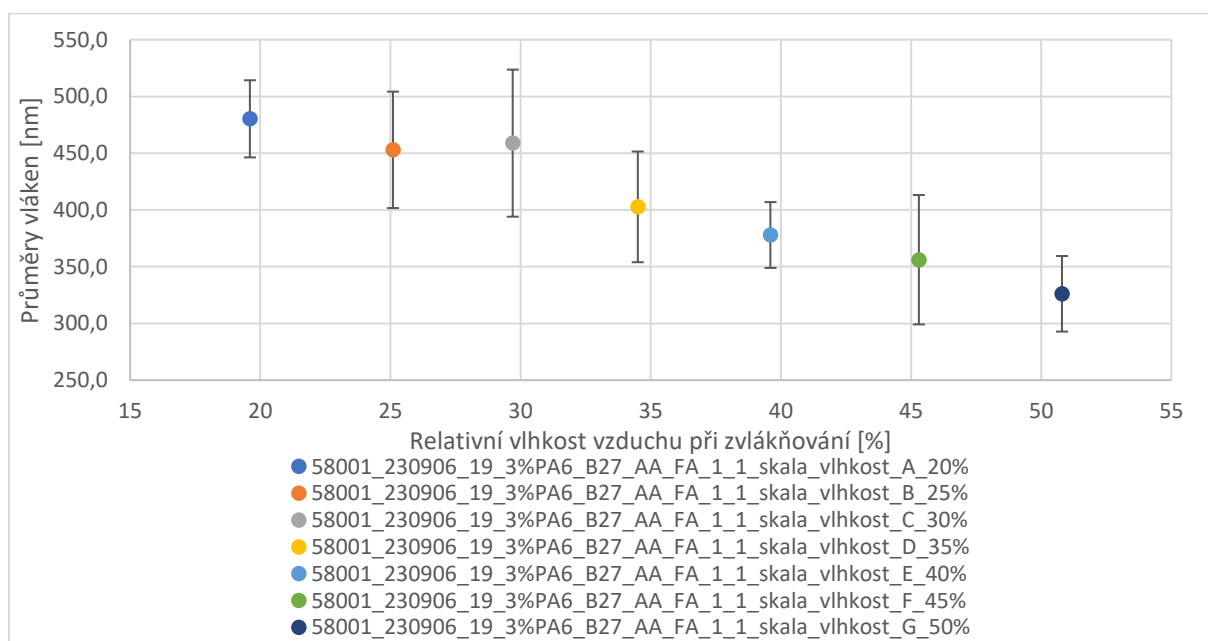
Graf 4. 10. 2. I: Vliv viskozity na průměry vláken

Z dat je patrné, že právě vlivem korekcí procesu se i přes využití různých viskozit podařilo zajistit stabilní průměry vláken. Kdy při započtení směrodatných odchylek není mezi průměrnými hodnotami reálný rozdíl.

Proto tedy lze i přes vyšší koncentrace – viskozity roztoků dosahovat podobných průměrů vláken, ale výrazně vyšší produktivity procesu z hlediska plošné hmotnosti, což bylo potvrzeno v předchozí kapitole z dat znázorněných v grafu „Graf 4. 8. 2. I: Vliv koncentrace roztoku na plošnou hmotnost“. V grafu jsou vyneseny vždy jednotlivé směrodatné odchylky dat každé vlákně vrstvy. Zde v grafu není patrný trend z hlediska nárůstu nebo poklesu velikosti odchylky vlivem koncentrace. Ale při vyhodnocení mimo tento experiment provedených zvláknování roztoků s koncentrací ~25 % byl patrný nárůst odchylek. Avšak ve zde uvedeném rozmezí od 1 do 2 Pa·s nejsou patrné změny odchylek. Z hlediska produktivity procesu ku průměrům vláken spolu se stabilním procesem zvláknování je potvrzena vhodnost cílové koncentrace 19,3 % s viskozitou přibližně 1,6 Pa·s.

4. 10. 3 Škála vlhkostí

V rámci předchozích vyhodnocení vlivu vlhkosti na proces zvlákňování, bylo potvrzeno, že vlhkost má výrazný vliv. Zároveň tento parametr lze měnit pouze nastavením klimatizační jednotky, která bývá doplňkem zařízení Nanospider. Změnou vlhkosti dochází k výrazným strukturním změnám výsledné vláknenné vrstvy a zároveň při změně tohoto parametru není třeba výrazně zasahovat do zbylých parametrů. To je na rozdíl od předešlých úprav výrazný benefit, jelikož proces lze relativně snadno a cíleně korigovat změnou jednoho parametru, bez nutnosti následné korekce dalších, jež by v důsledku této jedné změny též vyžadovaly korekce. Toto je výhodou z hlediska času, kdy není třeba kvůli jednomu parametru měnit ostatní a připravovat vzorky až do srovnání procesních parametrů. Pro technologii je to tak snadný a efektivní zásah. A zároveň se jedná i o potvrzení potřeby řízených klimatických podmínek ve zvlákňovací komoře pro tento typ polymeru a rozpouštědlového systému.



Graf 4. 10. 3. I: Vliv relativní vlhkosti na průměry vláken

V grafu je patrný relativně výrazný trend závislosti průměrů vláken na relativní vlhkosti. Je zde vidět, že s postupným nárůstem relativní vlhkosti při zvlákňování dochází k snižování průměrů vláken. Lze tedy s určitou odchylkou upravovat vlhkost tak aby výsledná vláknenná vrstva obsahovala nanovlákná s požadovaným průměrem. Je patrné, že při nejnižších hodnotách vlhkosti dochází k tvorbě vláken s největšími průměry. Tento jev lze vysvělit tím, že při nízké relativní vlhkosti a použití hydrofilního rozpouštědlového systému, je velká volná kapacita v prostředí kolem tvořícího se vlákna. Uvolněné rozpouštědlo ta může být rychle odváděno od vznikajícího vlákna. Zároveň to však neposkytuje tvořícímu se vláknu dostatek času na jeho uspořádání do výrazně podélného tvaru s malým průměrem průřezu.

Opačný případ tohoto jevu lze pozorovat na druhém konci škály, kde naopak vysoká relativní vlhkost v okolí neumožňuje tak rychlý odvod uvolněného roupuštědla a vznikající vlákno má dostatek času na své uspořádání a zmenšení průměru. Proto z hlediska čistě průměrů vláken u tohoto typu polymeru i roupuštědla lze konstatovat, že čím nižší průměry vláken jsou požadovány tím vyšší relativní vlhkost musí být nastavena. Toto tvrzení dokládají data do relativní vlhkosti 50 %, což byl rozsah prováděných testů.

Proti průměrům vláken jde však v opačném trendu produktivita, zde sledovaná přes plošnou hmotnost. Kdy naopak s roztoucí vlhkostí produktivita klesá. Proto bylo třeba stanovit vhodné parametry z hlediska průměrů vláken, produktivity a stability procesu. Pro preferovaný roztok 19,3 % bylo tak vybráno nejlepším nastavením relativní vlhkost ~35 %. Při těchto podmínkách vznikaly vláknenné vrstvy s dostatečnou efektivitou-produktivitou a zároveň s optimálními průměry vláken.

4. 11 Vyhodnocení vláknenných vrstev – Porozimetrie

U vybraných vrstev, které nejlépe vycházely svými parametry a reprodukovatelností výroby byla dále vyhotovena porozita Porozimetrie byla měřena na zařízení „*PMI Advance Filter Analyzer*“ od společnosti „*Porous Materials, Inc. Analytical Services Divisio*“. Metoda vychází z představy ideálního póru s kruhovým průřezem. Měření probíhá v první fázi za „sucha“ a v druhé fázi za „mokra“. Pro zajištění optimálního smáčení libovolného vzorku se jako kapalinové měřicí médium využívá flourovaná kapalina Galwick s povrchovým napětím 0.016 N/m.²⁷ Měřený vzorek je kruhový s minimálním měřeným průměrem 20 mm. Rozsah měřitelných pórů se pohybuje od 0,013 μm do 500 μm při rozsahu tlaků 0 – 3447 kPa. Stroj je primárně navržen pro testování membrán.²⁸

Měření ideálního póru je na principu rovnováhy působících sil. Z jedné strany je vzorek smočen tenkou vrstvou kapaliny, zde přímo kapaliny Galwick. Síla, kterou kapalina působí na pór je určena velikostí povrchového napětí a obvodu. Z druhé strany vzorku působí tlak vzduchu, který je přiváděn. Ten se snaží proniknout smočeným vzorkem a kapalinu z vzorku vytěsnit. Tato druhá síla je daná tlakem a plochou póru. Z rovnováhy síly vznikající povrchovým napětím a druhé síly v důsledku tlaku vzduchu, která vytlačuje kapalinu z póru, je možné vypočítat jeho průměr. Takto je určen průměr maximálního póru.

Měření probíhá nejprve vložení suchého vzorku na mříčku v měřicí čelisti. Poté je zajištěn kruhovým ocelovým závažím s izolací pro zabránění úniku vzduchu. Následně je celá čelist zhora zajištěn šroubovacím tlakovým uzávěrem.

Poté je připojen přívod tlakového vzduchu. V první fázi probíhá měření za sucha dle nastavení programu porozimetru, které je pro tenké nanovláknenné membrány dodáno výrobcem. Po skončení první fáze je odjištěn tlakový vzduch a do hrdla je nadávkována kapalina Galwick pro měření mokrého póru. Toto měření je časově relativně náročnější, proto je vhodné vybrat vzorky k měření. Zde byly opět vybrány od každé zkoumané vrstvy tři vzorky pro měření, a to od kraje ovládání (o) ze středu (s) a z druhé strany (z). Z nich byly následně statisticky stanoveny výsledné hodnoty.

Nejvhodnější vzorky byly vybrány na základě vyhodnocení v předchozích kapitolách, z hlediska kvality vlákenné vstvy, produktivity výroby a zároveň reprodukovatelnosti procesu. Vhodné tak jsou vlákenné vrstvy vyrobené při teplotě 22 °C, relativní vlhkosti 35 % s využitím průvllaků od 0,9 po 1,1 mm z roztoku s koncentrací 19,3 %. Zbylé nastavení odpovídá tabulce „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“. Pro úplné srovnání pak byla vyhodnocena na porozimetrii i škála vlhkostí.

Tabulka 4. 11. I: Výsledky porozimetrie vybraných vrstev

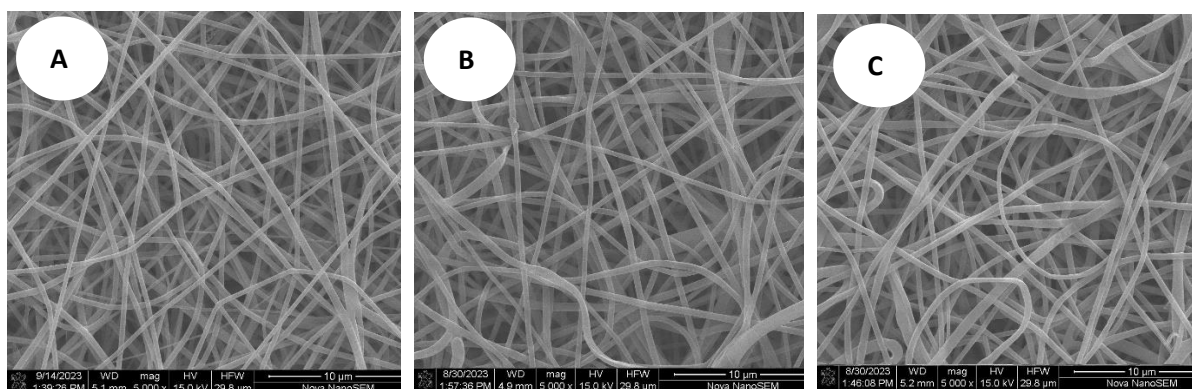
Vzorek (C-koncentrace, RH– relativní vlhkost, T– teplota, NNP–nový nesušený polymer)	Maximální pór [μm]	Střední pór [μm]	Průměrná velikost MAX. pór [μm]	Směrodatná odchylka MAX. pór [μm]	95% MAX. [μm]	IS pór
C19, 3% _NNP_ RH35%_T22°C_ Průvllak 0,9 mm	1,831	1,452	1,901	0,054	0,066	
	1,954	1,176				
	1,893	1,292	Průměrná velikost STŘ. pór [μm]	Směrodatná odchylka STŘ. pór [μm]	95% STŘ. [μm]	IS pór
	1,857	1,25	1,272	0,099	0,123	
1,969	1,189					
C19, 3% _NNP_ RH35%_T22°C_ Průvllak 1,0 mm	2,038	1,487	Průměrná velikost MAX. pór [μm]	Směrodatná odchylka MAX. pór [μm]	95% MAX. [μm]	IS pór
	2,159	1,427	2,046	0,069	0,110	
	1,977	1,266	Průměrná velikost STŘ. pór [μm]	Směrodatná odchylka STŘ. pór [μm]	95% STŘ. [μm]	IS pór
	2,008	1,281	1,365	0,094	0,150	
C19, % _NNP_ RH35%_T22°C_ Průvllak 1,1 mm	1,940	1,479	Průměrná velikost MAX. pór [μm]	Směrodatná odchylka MAX. pór [μm]	95% MAX. [μm]	IS pór
	1,940	1,479	1,984	0,045	0,072	
	2,011	1,296	Průměrná velikost STŘ. pór [μm]	Směrodatná odchylka STŘ. pór [μm]	95% STŘ. [μm]	IS pór
	2,044	1,337	1,398	0,083	0,131	

Jak bylo v předchozí kapitole o závislosti průměru vláken na použitém průvllaku konstatováno, tak vlivem korekcí procesu jsou minimální strukturální rozdíly mezi vrstvami vyrobenými s průvllaky od 0,9 do 1,1 mm. V rámci směrodatných odchylek nejsou rozdíly v porozitě prokazatelné, stejně jako nebyly u průměrů vláken, které přímo souvisí s velikostí pórů. Proto lze výsledky zobecnit tak, že při dodržení těchto podmínek má vlákenná vrstva průměr maximálního póru přibližně 2 mikrometry a průměr středního póru dosahuje přibližně 1,3 mikrometru.

U vzorku vyrobeného na průvlaku 0,9 mm bylo realizováno další kontrolní měření z důvodu přísnějšího testování této vrstvy. Právě tento průměr průvlaku byl dle výše zmíněných výsledků zvolen jako nejvhodnější a proto i zde byl podrobněji testován.

Z dat je patrná i podobně nízká směrodatná odchylka mezi měřenými hodnotami, což ukazuje na celkově homogení vláknenné vrstvy z hlediska distribuce mezivláknenných pórů. Proto i tento test potvrdil vhodnost zvolených parametrů výroby vstvy na základě předchozích testů a měření.

Právě relativně nízká hodnota průměru mezivláknenných pórů mimo jiné nenaznačuje, že by vytvářená vláknenná vrstva byla špatně formována. A dle získaných dat by bylo možné takto vyrobené nanovláknenné vrstvy využít případně jako membrány, či filtry. Průměry pórů jsou v ploše textilie rovnoměrně rozloženy, tudíž by nemělo docházet vlivem rozdílné velikosti pórů k nerovnoměrné filtraci.



Obrázek 4. 11. I: A-vrstva C19,3%_NNP_RH35%_T22°C_Průvlak 0,9 mm, B- vrstva C19,3%_NNP_RH35%_T22°C_Průvlak 1,0 mm, C- vrstva C19,3%_NNP_RH35%_T22°C_Průvlak 1,1 mm

Na snímcích I – III jsou zobrazeny vybrané nanovláknenné vrstvy pro porozimetrii nasnímané pomocí SEM při stejném měřítku. Ze snímků je patrné, že i pouhým vizuálním srovnáním jsou vrstvy v místě snímku rovnoměrné (rovnoměrnost je patrná i na ostatních snímcích při jiných zvětšeních a lokacích). Toto vizuální srovnání je tak v souladu s výsledky porozimetrie a zároveň předchozího měření průměrů vláken.

4. 12 Srovnání granulátu PA 6 a nanovláken PA 6 Diferenční skenovací kalorimetrií

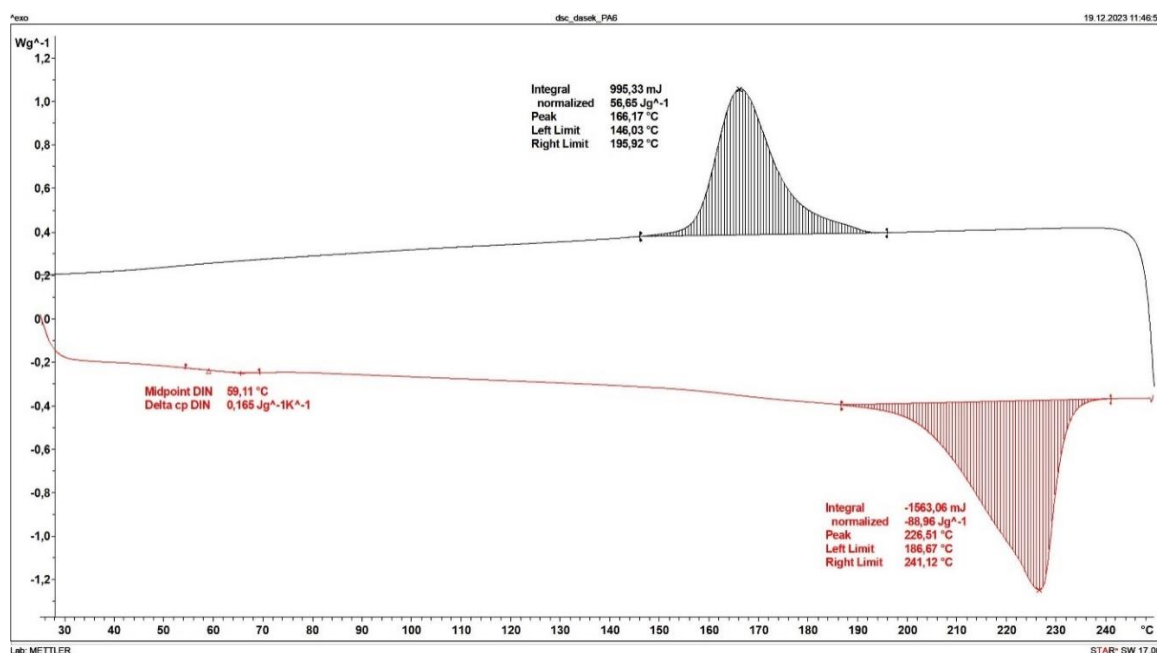
Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je termická metoda sloužící pro stanovení teplot skelného přechodu, krystalizace, tání a míry krystalizace zkoumaného materiálu. Jedná se o velmi přesnou, ale časově náročnou metodu, proto zde jako u jiných měření není statistika naměřených hodnot, ale je provedeno jedno měření.

Princip metody tkví ve srovnávání zkoumaného a referenčního vzorku. oba vzorky jsou umístěny na velmi přesných senzorech ve speciálních uzavřených pánvičkách. Komora se vzorky je hermeticky uzavřena a tepelně odizolována.

Oba vzorky jsou současně ohřívány na stejnou teplotu a je sledován rozdíl mezi množstvím energie, které je nutné dodat k zahřátí vzorku referenčního a zkoumaného. Na základě těchto rozdílů je možné vyhodnotit typ děje ve zkoumaném vzorku a dle teploty při jaké k rozdílu mezi vzorky došlo i přechodové teploty zkoumaného vzorku a na jejich základě typ a strukturu materiálu. Referenční vzorek je navržen, tak aby jeho ohřev byl lineární.

Zde byly měřeny dva zkoumané vzorky, oba vždy o velmi podoné hmotnosti. Byl měřen vzorek granulátu výchozího polymeru a vzorek nanovláken z tohoto výchozího polymeru. Cílem experimentu bylo zjistit zda vrámci procesu zvlákňování a přípravy roztoku nedošlo k degradaci výchozího polymeru. Ohřev zde byl nastaven na přírůstek 10 °C za minutu do konečné teploty 250 °C. poté byl proces nastaven na ochlazování stejným tempem, tedy 10°C/minuta. Zpětné ochlazování bylo nastaveno jako kontrola vhodných limitů teploty ohřevu, zda nedošlo k destrukci polymeru a zároveň jako sledování případně zpětné krystalizace.

Pro tyto testy byla zvolena vláknenná vrstva vyrobená z roztoku s koncentrací 19,3 %, za teploty 22 °C při relativní vlhkosti vzduchu 35 %. Použitý průvlak byl s průměrem 0,9 mm a ostatní parametry odpovídají taulce „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“.



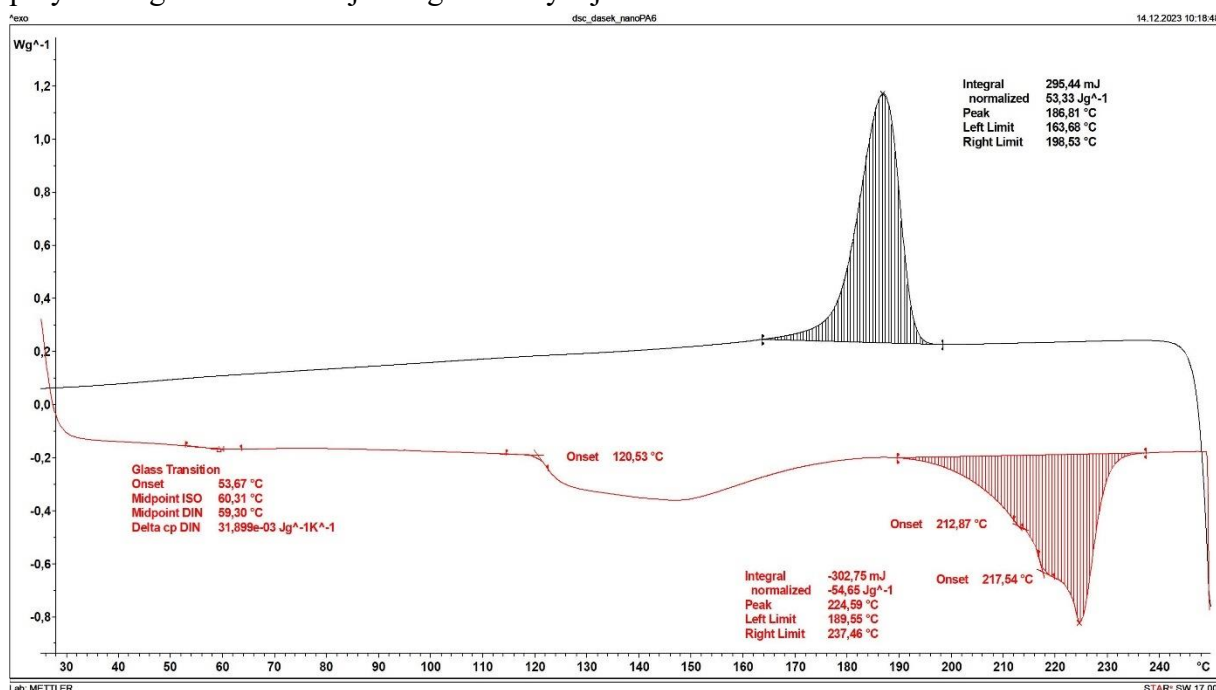
Obrázek 4. 12. I: DSC záznam granulátu PA 6

Na prvním záznamu je znázorněn průběh DSC testu granulátu. Na spodní červené křivce je při jejím počátku v levo patrný první zlom. Tento zlom je dán právě rozdílem energie nutné k ohřevu na konstantní teplotu spolu s referenčním vzorkem. Zde tento zlom odpovídá teplotě přibližně 59 °C. Tato teplota odpovídá teplotě skelného přechodu PA 6, kdy při tomto procesu narůstá množství dodané energie pro konstantní ohřev, jedná se tak o endotermický děj. Zároveň je patrná celkově oblast tohoto zlomu, což odpovídá teplotnímu intervalu, typickému pro fázové přechody druhého druhu vysokomolekulárních látek.

Druhý výraznější zlom začíná při teplotě přibližně 186 a pik má při teplotě 226 °C Tento výrazný zlom je počátek tání krystalické fáze, kdy v počátku tohoto zlomu při 186°C nejprve tají nejmenší krystaly a poté při teplotě 241°C při konci tají největší krystaly. Tání krystalické fáze je endotermním jevem, čemuž odpovídá i výrazná deprese křivky.

Zpětné ochlazování vzorku znázorněné černou křivkou má výrazný výkyv při teplotě přibližně 196 °C, kdy dochází k počátku zpětné krystalizace a tento výkyv končí teplotou přibližně 146 °C. Zde je opačný jev, než při tání krystalické fáze, jedná se o exotermní děj, je tedy nutné pro konstantní ochlazování odebrat od zkoumaného vzorku více nenergie než od referenčního. Opět se jedná o teplotní interval, typický pro fázové přechody 2. řádu. Tím že dochází ke zpětné krystalizaci je potvrzeno, že polymer byl při ohřevu pouze roztaven a ne zdestruován. Proto teploty popsané z červené křivky odpovídají teplotě skelného přechodu a tání krystalické fáze.

Obě tyto teploty odpovídají semikrystalickému polyamidu 6. Vzhledem k tomu, že teploty fázových přechodů krystalické a amorfní fáze odpovídají obecným hodnotám pro PA 6, polymerní granulát není nijak degradovaný a jedná se o kvalitní surovinu.



Obrázek 4. 12. II: DSC záznam nanovláken PA 6

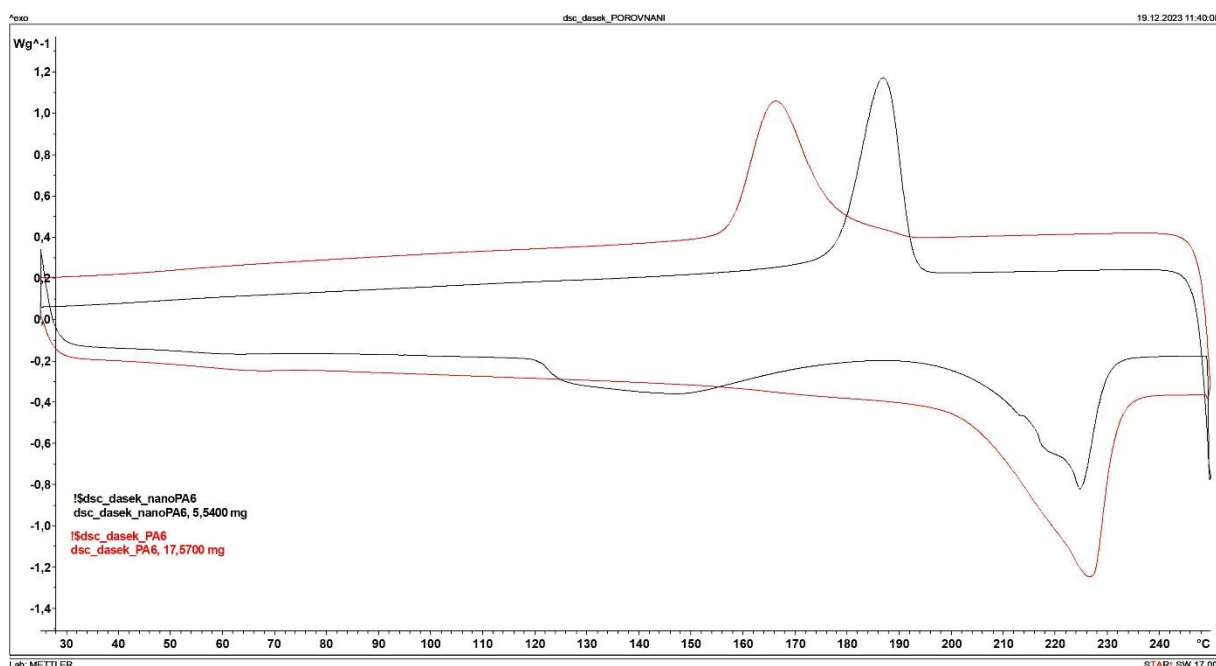
Na druhém záznamu je znázorněn průběh DSC testu vyrobených nanovláken. Opět je na spodní červené křivce patrný zlom v oblasti mezi 53 a 60 °C. Tento zlom odpovídá opět skelnému přechodu. Jeho teplota je srovnatelná s teplotou zaznamenanou u granulátu, na základě čehož lze konstatovat, že při procesu přípravy roztoku a zvláknování nedošlo k poškození polymeru a je zde srovnatelná amorfní fáze s granulátem.

Výraznější a nový zlom nastává při teplotě kolem 120 °C. Tento zlom nebyl přítomen na křivce granulátu. Jelikož se jedná o teplotu nízkou na teplotu tání krystalické fáze PA 6 i při nízkém polymeračním stupni, pravděpodobně se může jednat o příměs, která byla do vlákně vrstvy přidána nedopatřením při manipulaci, nebo při přípravě vzorku.

Vzorky byly mimo testování uloženy v prostředí, mimo přímé sluneční záření, jako ochrana před UV degradací, proto by se nemělo ani jednat o její produkty.

Nejvýraznější zlom zde nastává opět při podobné teplotě jako u granulátu, a to při hodnotách přibližně 190 °C po 241 °C s maximem v 225 °C. Tento interval odpovídá tání krystalické fáze polymeru. Tyto teploty jsou opět srovnatelné s předlohovým granulátem a tedy potvrzují srovnatelnost krystalické fáze mezi granulátem a nanovlákný. Při procesu tedy nedochází k jejímu nárůstu, ani výraznému poklesu a strukturně-chemické vlastnosti zůstávají zachovány.

Při zpětném ochlazování je opět mezi teplotami přibližně 199 °C a 164 °C patrná zpětná krystalizace. Tento interval je na rozdíl od granulátu mírně užší, ale rozdíl zde není ovlivňující pro produkt nanovláken. A opět potvrzuje, že při ohřevu vzorku nedošlo k jeho degradaci a naměřené hodnoty tak odpovídají intervalovým teplotám skelného přechodu a teplotě tání krystalické fáze.



Obrázek 4. 12. III: Srovnání DSC záznamu nanovláken a granulátu PA 6

Jak již bylo výše podrobněji rozebráno křivky ohřevu vzorků nanovláken a granulátu jsou si relativně výrazně podobné, i jak je patrné z tohoto třetího snímku sloučených křivek. Na křivkách se objevují mírné rozdíly v hloubkách a šíři výkyvů křivky, avšak jsou v podobných oblastech. Tyto mírné nesrovnalosti odpovídají relativně zanedbatelným změnám polymeru při jeho zpracování do podoby nanovláken. Tyto změny mohou být například mírně odlišné rozložení podílů velikostí krystalů v krystalické fázi. Přesto však obecný tvar křivky je srovnatelný mezi nanovlákný i granulátem. A je tak srovnatelná struktura polymeru, a tedy při procesu tvorby nanovláken nedošlo k strukturně-chemickým změnám a jsou tak zachovány jeho vlastnosti vyplývající ze struktury a molekulové hmotnosti.

Vzhledem k použitému roztoku a parametrům procesu zvlákňování je toto nastavení vhodné i z hlediska chemicko-strukturního vlivu zvlákňování na polymer. Je to tak finální srovnávací potvrzení vhodného nastavení a použití roztoku s koncentrací 19,3 %. Zvlákňování za teploty 22 °C při relativní vlhkosti vzduchu 35 %. Použití průvlaku s průměrem 0,9 mm a ostatní parametry odpovídají taulce „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“.

5. Diskuse

Cílem této práce bylo stanovit predikci koncentrace polymerního roztoku na základě jeho viskozity, pro úsporu času při produkci nanovláken metodou elektrického zvlákňování. Tato predikce měla být primárně pro vysoce koncentrované roztoky Polyamidu 6 (PA 6) v rozpouštědlovém systému kyseliny mravenčí a octové v hmotnostním poměru 1:1. Jako cílová koncentrace dle zadání byla zvolena 19,3 %. Výchozím typem polymeru PA 6 byl zvolen Ultramid B27 od firmy BASF. Po zpracování postupu pro vyhodnocení vysocekoncentrovaných roztoků měly být popsány parametry efektivního zvlákňování takovýchto roztoků. Postup zvolený jako ideální, měl být zvolen na základě kvality jím vyrobených vlákenných vrstev a stability daného procesu, s ohledem na jeho průmyslovou reprodukovatelnost. Pro popsání základních parametrů vyrobených vlákenných vrstev bylo nutné jejich základní vyhodnocení a vzájemné srovnání.

První analýzou prošel samotný polymerní granulát. Při předchozích testech tohoto procesu docházelo k různým odchylkám, a proto byla sledována možnost rozdílnosti šarží polymerního granulátu dle jejich stáří. Ve firemních skladech se nacházela dvě balení, obě uschovaná ve podmínkách omezující foto degradaci. Balení se lišila stářím 4 let. Tyto výchozí podmínky byly zároveň vhodnou simulací možných podmínek ve průmyslových podnicích, kde na rozdíl od laboratorních zařízení se používá i materiál s ne zcela přesnou nebo delší historií uskladnění. Na základě porovnání viskozit roztoků o stejné koncentraci, připravených při stejných podmínkách a poté jejich porovnání na gelové permeační chromatografii bylo vyhodnoceno, že mezi šaržemi jsou zanedbatelné rozdíly. Z hlediska průmyslové výroby pak nepodstatné. Z hlediska zásob polymeru, byla pak pro většinu experimentů používána nová šarže polymeru. Jelikož polymery nebyly uskladněny v hermeticky uzavřeném prostředí a PA 6 je navlhavý, byla zkoumána míra absorbované vlhkosti. Úroveň absorbované vlhkosti však byla poměrně nízká a při porovnávání roztoků připravených ze starého a nového polymeru nebyly zaznamenány vzájemně rozdílnější odchylky mezi připravovanou a reálnou koncentrací roztoku. Zde tak bylo opět možné tyto aspekty zanedbat a nebyla další nutnost energeticky náročného předsoušení polymeru.

Poté byly testovány různé možnosti přípravy polymerního roztoku s cílem dosáhnout nejefektivnějšího postupu z hlediska přesnosti připravované a měřené koncentrace. Tento postup měl být i dále vhodný pro běžné laboratorní ověřování při průmyslové výrobě. Jako nejefektivnější postup byla nakonec zvolena příprava roztoku v kádinkách, které byly uzavřeny alobalem a přetaženy elastickou izolační folií. Pro kontrolu a přímou regulaci teploty ohřevu, pak byly využívány při velkých objemech termosondy. Pro stanovení hmotností surovin dle připravených poměrů byly zvoleny laboratorní předvážky. Bylo tak rozhodnuto kvůli manipulovatelnosti a rozsahu vah, spojeného s dostatečnou přesností.

Pro přesná vyhodnocení koncentrace roztoku se běžně využívá metody tzv. „Odparků“. Zde však byla nutná modifikace této metody, jelikož PA 6 je navlhavý polymer. Obecně není navlhání u tohoto polymeru zpracovatelsky příliš výrazné. Ale odparek (sušina z roztoku) má poměrně velký měrný povrch.

To zapříčinilo stálé překračování plánované hodnoty koncentrace roztoků hodnotou reálnou. Vzorky se před stanovováním hmotností na analytických vahách musely nechat vychladnout a při tom absorbovaly vlhkost jež způsobovala odchylku koncentrace až 0,6 % hmotnostních. Po mnoha neúspěšných pokusech o omezení navlhání byly zvoleny alobalové misky, vyrobené vytvarováním kusu alobalu na kádince. Do nich byl dávkován roztok a při vyjímání ze sušárny byly jejich okraje ohnuty přes sebe a nakonec zmačknuty. Tak byla vytlačena většina vzduchu a nemohlo docházet ani k tvorbě podtlaku, který by přísával vzduch z okolí. Tento jednoduchý postup se na testech sledování navlhání výrazně osvědčil. Další úpravou oproti běžnému provoznímu postupu bylo sušení při vyšší teplotě a kratším čase. Toto zkrácení sušení spolu s výrazně rychlejším chladnutím tepelně vodivých alobalových misek vedlo i k 45 minutové úspoře času při stanovování koncentrace.

Poté co byl zoptimalizován postup stanovování koncentrace, bylo možné k roztokům s přesně měřenou hodnotou koncentrace přiřazovat naměřené hodnoty viskozity. Toto byl mimo jiné další důvod přípravy predikce koncentrace dle viskozity. Viskozita je změřena během přibližně 9 minut, koncentrace je z odparků stanovována přibližně 3 hodiny. Měření viskozity je od vložení vzorku po jeho vyjmutí provedeno zcela automaticky a je tak minimalizován prostor pro lidskou chybu, na rozdíl od zdlouhavého postupu při vyhodnocování koncentrace odparky. Pro stanovení predikce tak bylo připraveno několik škál roztoků o různé koncentraci. Poté byla vzájemně zpracována data a závislost mezi nimi. Tato závislost vyjádřená vzorcem mohla být vložena do libovolného výpočetního programu a poté již vhodnou úpravou vzorce vyjadřovat z vložených hodnot viskozity koncentraci roztoku. Tento postup lze využít i při rychlých úpravách připravených roztoků například při odchylce koncentrace, kdy rychlým zjištěním koncentrace z viskozity, lze vhodným mísením upravit koncentraci na požadovanou hodnotu. Tento vzorec byl omezen intervalem použitelných viskozit pro jeho zpřesnění. Takto byl úspěšně testován na laboratorních přípravách roztoků i na průmyslové přípravě v kotlích, a to více nezávislými pracovníky laboratoře. Dále byl podroben statistickému ověření, kdy byly sledovány rozdíly mezi vypočtenými a měřenými hodnotami koncentrací a tyto rozdíly nesměli překročit 0,1 % koncentrace roztoku. I v tomto testu byla predikce úspěšně potvrzena.

Při elektrickém zvlákňování je z hlediska parametrů důležitou vlastností konduktivita roztoku. I ta projevuje, stejně jako viskozita, určitou funkční závislost na koncentraci. Proto byla v rámci laboratorního vyhodnocení vždy měřena. Avšak při statistickém vyhodnocení a následném porovnání s ostatními daty se její měření projevilo jako zatížené vyšší chybou než ostatní měření. Proto byla pouze ilustrativně popsána v závislosti na zkoumaných parametrech, ale pro možné predikce nevyužita.

Při manipulaci s roztokem a jeho přípravě byly suroviny a roztok často vystaveny mechanickému a teplotnímu zatížení. Proto bylo třeba ověřit, zda v jejich důsledku nedochází k degradaci polymeru v roztoku. Pro toto ověření byla využita metoda gelové permeační chromatografie (GPC). Byly mezi sebou porovnávány vzorky odparků připravené různými postupy ohřevu, různé šarže polymeru a předsoušený polymer s výchozím, tedy nevysušeným granulátem. Při zpracování výsledků z GPC bylo patrné, že chromatogramy všech vzorků disponují peaky v téměř totožných zónách retenčního času.

Jednotlivé vzorky vykazovaly také téměř totožné hodnoty polydisperzity jako podílu hmotnostně a početně středních molárních hmotností polymeru. Vzhledem k podobnému stupni polydisperzity mezi všemi vzorky a výchozím granulátem, bylo možné konstatovat, že nedochází k změně distribucí molekulových hmotností, a tedy řetězce polymeru jsou v rámci procesu přípravy a manipulace s roztokem zachovávány. Vzhledem k tomu bylo možné konstatovat, že k degradaci na relevantní úrovni nedochází. Používané postupy přípravy a vyhodnocení roztoku, včetně pro další práce doporučených jsou k polymeru z hlediska degradace šetrné.

Při elektrickém zvlákňování bylo testováno mnoho modifikací zvlákňovací hlavy pro tvorbu laboratorních vzorků a také pro napodobení průmyslové výroby. Pro tvorbu klasických malých vzorků (do délky 2 m) byla využita standartní konfigurace hlav Nanospideru s objemem 10 nebo 40 ml. Pro polo-průmyslovou výrobu byl využit laboratorní Nanospider s peristaltickým systémem, tedy s kontinuálním dávkováním roztoku a přídavným zásobníkem mimo zvlákňovací hlavu. Díky tomuto systému bylo možné vyrábět bez přerušení procesu dlouhé průběžné vzorky a testovat tak vhodná nastavení na jejich stabilitu v čase. Právě takto bylo otestováno a stanoveno nejlepší nastavení s použitím relativní vlhkosti 35 %, průvlakem o průměru 0,9 mm a výchozí koncentrací roztoku 19,3 %. Zbytek parametrů odpovídal tabulce „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“. Při kontinuálním zvlákňování bylo možné ověřit, že proces negeneruje přílišné množství odpadního roztoku, projevující se odkapáváním a znečištěním komory, ani nedochází k přílišnému zasychání roztoku na struně, či dalším nežádoucím jevům.

Vrstvy vyrobené podle zvoleného nastavení bylo nutné analyzovat dle klíčových parametrů a vylidovat tak vhodnost všech parametrů výrobního procesu vzhledem k produktům. Toto bylo druhé kritérium vedle reprodukovatelnosti nastavení procesu zvlákňování. Pro toto vyhodnocení vrstev byly zvoleny 3 základní a 2 speciální parametry pro vybrané vrstvy.

Prvním z parametrů byla plošná hmotnost. Jak bylo podrobně rozebráno v kapitole zabývající se plošnou hmotností, vlivem korekcí procesu nutných pro zajištění jeho stability a bezpečnosti byl vliv prův laku na plošnou hmotnost neprůkazný. Dalším testovaným parametrem byly úpravy koncentrací výchozího roztoku. Zde bylo z grafického znázornění patrné, že při zvýšení koncentrace i přes opět nutné další korekce procesu došlo k nárůstu plošné hmotnosti, tedy produktivity procesu, ale spolu s nárůstem plošné hmotnosti i růstu nehomogenity. Proto bylo nutné hledat vhodnou mez z hlediska koncentrace roztoku a produktivity procesu ku homogenitě jím vyrobených vrstev. Dalším měněným parametrem byla vlhkost, která měla také vliv na výrobnost. S rostoucí vlhkostí klesala výrobnost, ale rostla homogenita. Při zohlednění požadavků na výrobnost a homogenitu bylo jako ideální nastavení zde určeno využití relativní vlhkosti 35 %, prův laku o průměru 0,9 mm a výchozí koncentrace roztoku 19,3 % a ostatní parametry dle „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“. Toto nastavení umožňovalo vytvářet vrstvy s dostatečnou produktivitou, bylo vhodné i z hlediska reprodukovatelnosti procesu a zároveň byly vyrobené vrstvy poměrně homogenní.

Dalším sledovaným parametrem byla prodyšnost vrstev, jež se i v průmyslu může používat jako nepřímá metoda měření homogenity. Zde opět, ze stejných důvodů jako u plošné hmotnosti, nebyly patrné relevantní rozdíly z hlediska použitých průvlaků.

Na samotnou prodyšnost neměly reálný vliv ani změny nastavení vlhkosti, či koncentrace roztoků. Tyto změny vedly pouze k změnám homogenního rozložení měřených prodyšností v šíři textile. V tomto byl stejný trend jako u plošné hmotnosti, kdy vyšší koncentrace roztoku měly za následek tvorbu vrstev s vyšší nehomogenitou distribuce prodyšností v jejich šíři. I v tomto případě s rostoucí vlhkostí při zvlákňování klesala nehomogenita v distribuci naměřených hodnot prodyšnosti. Proto i zde z hlediska prodyšnosti bylo zvoleno nastavení s dostatečnou produktivitou procesu a zároveň dostatečnou homogenitou vlákněných vrstev. Efektivní nastavení tak bylo stejné jako u plošné hmotnosti.

Pro zhodnocení strukturní homogenity vlákněných vrstev spočívající ve stanovení distribuce průměrů vláken a mezivlákněných pórů v závislosti na zvolených parametrech, byla využita obrazová analýza snímků ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Z každé vlákněné vrstvy byly přesně z daných lokací odebrány vzorky a ty byly nasnímány SEM. Od každého vzorku byl naměřen určitý počet vláken a tato data statisticky vyhodnocena pro celkovou vrstvu, z hlediska střední hodnoty průměru vláken, variability průměrů ve vrstvě a zároveň distribuce průměrů vláken ve vrstvě. Z hlediska použitých průvlaků se nejvíce osvědčily průměry 0,9 až 1,1 mm. Mezi těmito průvlaků vlivem korekcí procesu nebyly patrné reálné rozdíly. Homogenita distribuce průměrů vláken ve vrstvě byla srovnatelná, a hodnoty průměrů vláken byly velmi blízké. Co se ukázalo jako hlavní faktor ovlivňující průměry vláken, byla relativní vlhkost vzduchu. S rostoucí vlhkostí vzduchu průměr vláken klesal. Tento trend jde proti závislosti produktivity na vlhkosti. Proto byl jako nejlepší nastavení zvolen soubor parametrů při relativní vlhkosti v rozmezí 35 až 40 %, průvlakem o průměru 0,9 mm a výchozí koncentrací roztoku 19,3 % a ostatní parametry dle „*Tabulka 4. 7. 1. I: Parametry zvlákňování*“. Tyto parametry opět vyhovovaly i ostatním závěrům analýz vlákněných vrstev. A při těchto parametrech lze očekávat průměry vláken v rozmezí 350 až 400 nm.

Jelikož zvolené průvlaků různých průměrů si byly v mnoha parametrech vyrobených vlákněných vrstev velmi podobné, byly déle tyto vrstvy podrobeny porozimetrii. Pro tuto analýzu byly vybrány pouze vrstvy vyrobené při parametrech zmíněných několikrát v předchozích odstavcích s průměry průvlaků od 0,9 po 1,1 mm. Tyto vrstvy byly testovány na hodnotu maximálního a středního póru. Ve všech případech byly výsledné hodnoty podobné, včetně odchylek a nebyl patrný v rámci odchylek reálný rozdíl mezi jednotlivými vrstvami. Hodnota maximálního póru se pohybovala kolem 2 μm a středního póru kolem 1,3 až 1,4 μm . Tyto průměry by umožňovaly využití vlákněné vrstvy například jako membrány, či filtru.

Na konečné fázi procesu výroby byly vlákněné vrstvy a v nich obsažený polymer podrobeny poměrně výrazným termickým a mechanickým deformačním vlivům. Proto proběhlo otestování na zachování chemicko-strukturních vlastností výchozího polymeru. Toto zkoumání bylo provedeno pomocí termické metody DSC. Na základě výsledků bylo patrné, že teplota skelného přechodu pro výchozí granulát a nanovláknů ve vrstvě byla srovnatelná. Tedy amorfni fáze polymeru zůstala zachována.

Poté byla srovnatelná i teplota tání krystalické fáze obou vzorků a bylo tak možné konstatovat zachování i krystalické fáze v polymeru. Úspěšnost testu byla v obou případech potvrzena zpětnou krystalizací vzorku polymeru při chlazení. Z tohoto testu bylo patrné, že nedošlo k výrazným změnám z hlediska poměru krystalické a amorfní fáze a zároveň byly v co největším rozsahu zachovány chemicko-strukturní vlastnosti výchozího polymeru. Pro tento test byla opět vybrána vlákenná vrstva vyrobená při dříve objasněných a na základě testů vybraných parametrech.

Ze zkoumaných parametrů bylo možné na základě škály provedených testů zvolit nejvhodnější nastavení, jež opakovaně vykazovalo nejstabilnější zvláknovací proces. A zároveň při tomto nastavení a vstupních parametrech roztoku vznikali nejhomonější nanovláknenné vrstvy.

6. Závěr

Z celkových výsledků lze konstatovat, že cíle praktické části diplomové práce byly splněny. Byla stanovena predikce viskozity, která výrazně snižuje čas pro stanovení koncentrace roztoku polyamidu 6 (B27) při daných omezeních vyplývajících z rozsahu experimentálního ověření predikce. Toto omezení platí pro látky užití k přípravě zvláknovacích polymerního roztoku a následný postup přípravy nanovláken technologií elektrického zvláknování, ať už v průmyslovém nebo laboratorním měřítku. Dále pro přesnější predikci koncentrací byl její rozsah omezen na blízké hodnoty ke sledované koncentraci 19,3 %. Mimo jiné byl optimalizován postup vyhodnocení tohoto roztoku, kdy byl vytvořen modifikovaný postup stanovování koncentrace pomocí odparků, jež je méně náchylný vůči vlivům okolních podmínek.

Dále v souladu se zadáním byly z takto vysoce koncentrovaných roztoků vyrobeny vláknenné vrstvy technologií elektrického stejnosměrného zvláknování na polo-průmyslovém laboratorním zařízení Nanospider. Z pozorování procesu zvláknování bylo možné stanovit nejstabilnější nastavení, která by byla průmyslově reprodukovatelná z hlediska stability zvláknovacího procesu v čase. Toto stanovení optimálních nastavení z hlediska stability je důležité pro průmyslové aplikace a výrazně tento proces zjišťování optimálního nastavení usnadňuje. Tato úspora tkví samozřejmě hlavně v energetické a materiálové úspoře, ale také časové a personální.

Na základě vyhodnocení vybraných vlastností nano-vláknenných vrstev bylo možné zhodnotit testovaná nastavení parametrů procesu z hlediska jejich vlivu také na výslednou vláknennou vrstvu. Z dat získaných během vyhodnocování byly vybrány optimální parametry procesu zvláknování. Tyto parametry byly poté přímo otestovány na polo-průmyslovém laboratorním Nanospideru i z hlediska jejich průmyslové reprodukovatelnosti, a to úspěšně. Byl tedy splněn i tento bod zadání, který předpokládal vyhodnocení vláknenných vrstev.

Z celkového shrnutí veškerých získaných dat a pozorování, tak vychází jako nejlepší nastavení procesních a materiálových parametrů relativní vlhkost přibližně 35 %, průvlak 0,9 mm a výchozí koncentrace roztoku 19,3 %. Ostatní parametry pak odpovídají tabulce „*Tabulka 4. 7.1. I: Parametry zvláknování*“. Toto nastavení je stabilní v čase, jím vyrobené vláknenné vrstvy mají vhodný poměr kvality ku náročnosti procesu. Je tedy vhodné vzhledem k přípravě roztoku v průmyslovém měřítku, jeho rychlém a efektivním testování a vhodným procesním parametrům pro průmyslové aplikace. Vzhledem k získaným datům je na tomto typu vstupního materiálu možné provádět poměrně snadné korekce procesu dle požadavků zákazníka na finální vláknennou vrstvu z hlediska zkoumaných parametrů. Právě pro široký záběr testování a vyhodnocování je možná i vícenásobná aplikace získaných poznatků z hlediska variability požadavků trhu, při využití tohoto vstupního materiálu.

7. Použitá literatura

- [1] Kubanek, R.P., Vladimir (2019) Lactam-based Polyamides, Volume I: Polymerization Structure. Boca Raton: CRC Press.
- [2] McMurry, J.E. (2010) Fundamentals of Organic Chemistry, 7th Edition. 7th edition. Australia ; United States: Cengage Learning.
- [3] Ramakrishna, S. (2005) An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific.
- [4] Rubinstein, M. and Colby, R.H. (2003) Polymer Physics. 1st edition. Oxford ; New York: Oxford University Press.
- [5] Lukáš, D., Sarkar, A., Martinová, L., Vodsed'álková, K., Lubasová, D., Chaloupek, J., Pokorný, P., Mikeš, P., Chvojka, J., Komárek, M.: Physical principles of electrospinning, Textile progres, Vol. 41, No. 2, 2009, 59 – 140, ISBN-13:978-0-415-55823-5
- [6] POKORNÝ, Pavel, Tomáš KALOUS a Jakub ERBEN. Elektrické zvlákňování nanovláken aneb méně obvyklé zpracování polymerů. , s. 1–20.
- [7] KUŽELOVÁ KOŠŤÁKOVÁ, Eva. *Elektrostatické zvlákňování –netradiční postupy: Textile NANOMaterials*. Dostupné z: <https://docplayer.cz/7333665-Elektrostaticke-zvlaknovani-netradicni-postupy.html>.
- [8] SPURTEX. NANO ROUŠKA SPURTEX® PP STANDARD-technický list. *Nanospace*. Dostupné z: https://www.nanospace.cz/user/related_files/prohlasenipp.pdf.
- [9] LUKÁŠ, David. 10 Střídavé elektrické zvlákňování.
- [10] FIALOVÁ, Anna a Všcht PRAHA. Rozpustnost polymerů – podstatné kritérium pro výběr konsolidačních prostředků Solubility of Polymers – Essential Criteria for Selection of Consolidants. . 2015, s. 5–8.
- [11] TANAKA, Fumihiko. Polymer physics: Applications to molecular association and thermoreversible gelation. 2011. ISBN 9780511975691. DOI: 10.1017/CBO9780511975691
- [12] MODELOVÁNÍ - Měřicí a řídicí technika – magisterské studium FTOP. . 2009, s. 1–9.
- [13] KLICOVA, Marketa et al. Biomimetic hierarchical nanofibrous surfaces inspired by superhydrophobic lotus leaf structure for preventing tissue adhesions. *Materials and Design*. 2022, roč. 217. ISSN 18734197. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110661

- [14] Lakshman Sri, Karthick A a Dinesh C. Evaluation of mechanical properties of 3D printed PETG and Polyamide (6) polymers. *Chemical Physics Impact*. Elsevier B.V., 2024, roč. 8, č. January, s. 100491. ISSN 26670224. DOI: 10.1016/j.chphi.2024.100491
- [15] BOTTINO, F. A. et al. Synthesis and characterisation of new polyamides containing 6,6'-oxy or 6,6'-carbonyldiquinoline units. *Polymer*. 2001, roč. 42, č. 8, s. 3323–3332. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00752-7
- [16] DAVIS, R D, W L JARRETT a L J MATHIAS. Solution 13 C NMR spectroscopy of polyamide homopolymers commercial copolymers. *Polymer*. 2001, roč. 42, s. 2621–2626.
- [17] RWEI, Syang Peng et al. Synthesis of low melting temperature aliphatic-aromatic copolyamides derived from novel bio-based semi aromatic monomer. *Polymers*. 2018, roč. 10, č. 7. ISSN 20734360. DOI: 10.3390/polym10070793.
- [18] SHAYESTEHFAR, Shima et al. Physical and mechanical properties of nylon 6/titanium dioxide micro and nano-composite multifilament yarns. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2014, roč. 9, č. 3, s. 158–167. ISSN 15589250. DOI: 10.1177/155892501400900319
- [19] PALMER, J. R. Polyamides, Plastics. *Polymer Science and Technology*. 2001, s. 23.
- [20] KAMALIPOOYA, Samaneh et al. Diabetic wound healing function of PCL/cellulose acetate nanofiber engineered with chitosan/cerium oxide nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics*. Elsevier B.V., 2024, roč. 653, č. January, s. 123880. ISSN 18733476. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2024.123880
- [21] VIDOTTI, H.A. et al. An experimental PVAc nanofiber: Electrospinning and characterization. *Dental Materials*. 2013, roč. 29, s. e62–e63. ISSN 01095641. DOI: 10.1016/j.dental.2013.08.128
- [22] SÁNCHEZ-MACHADO, Dalia I. et al. Functional and antibacterial characterization of electrospun nanofiber membranes made of chitosan and polyvinyl alcohol. *Results in Chemistry*. 2024, roč. 7, č. January. ISSN 22117156. DOI: 10.1016/j.rechem.2024.101314
- [23] HOLEC, Pavel et al. The alternating current electrospinning of aliphatic polyamides solutions enhanced with sulfuric acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2023, č. August. ISSN 1226086X. DOI: 10.1016/j.jiec.2023.12.039
- [24] HORANI, Rahaf Zead Al, Remziye Aysun KEPEKÇI a Halil İbrahim İÇOĞLU. Bioactive PVA nanofiber mat loaded with artichoke bracts extract as a promising wound dressing biomaterial. *Materials Today Communications*. 2024, roč. 38, č. January. ISSN 23524928. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.108249

[25] FU, Yongjing et al. Preparation of multifunctional PVDF/AgNWs nanofiber membranes and study on their warmth retention properties. *Polymer*. 2024, roč. 297, č. January. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.126822

[26] WANG, Hongwei et al. Astragaloside/PVP/PLA nanofiber functional dressing prepared by coaxial electrostatic spinning technology for promoting diabetic wound healing. *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd, 2024, roč. 210, č. March, s. 112950. ISSN 00143057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112950

[27] POROMETER. Wetting Liquids. Online. Dostupné z: <https://www.porometer.com/products/wetting-liquids>.

[28] POROUS MATERIALS INC. ALL RIGHTS RESERVED., 2020. Advanced Filter Analyzer. Online. Dostupné z: <https://pmiapp.com/products/advanced-filter-analyzer/>.

[29] LIU, Y., J. H. HE a J. Y. YU. Bubble-electrospinning: A novel method for making nanofibers. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008, roč. 96, č. 1. ISSN 17426596. DOI: 10.1088/1742-6596/96/1/012001

[30] Motivační video experimentu střídavé zvlákňování I. Video č. 5 - Střídavé zvlákňování I. Online. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/mod/resource/view.php?id=256997&forceview=1>

[31] Palmer, R. J. 2001. Polyamides, Plastics. *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology* DOI:10.1002/0471440264.pst251

[32] Making nylon: The "nylon rope trick" [online]. Royal Society of Chemistry

[33] Polyamide Fiber Physical and Chemical Properties of Nylon 6”, textilefashionstudy.com, retrieved May 9, 2016.

[34] Jiří Militký, Mohanapriya Venkataraman, Rajesh Mishra, 12 - The chemistry, manufacture, and tensile behavior of polyamide fibers, Editor(s): Anthony R. Bunsell, In *The Textile Institute Book Series, Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 2018, Pages 367-419, ISBN 9780081012727, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00012-2>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081012727000122>)

[35] RWEI, Syang Peng et al. Synthesis of low melting temperature aliphatic-aromatic copolyamides derived from novel bio-based semi aromatic monomer. *Polymers*. 2018, roč. 10, č. 7. ISSN 20734360. DOI: 10.3390/polym10070793

[36] PA6. Online. Dostupné z: <https://designerdata.nl/materials/plastics/thermo-plastics/polyamide-6>.

[37] Vývoj chemického výzkumu v Zlíně, Masarykova univerzita Brno, 2018.

[38] ERBEN, Jakub et al. The combination of meltblown and electrospinning for bone tissue engineering. *Materials Letters*. Elsevier, 2015, roč. 143, s. 172–176. ISSN 18734979. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.12.100

[39] NETKANÉ TEXTILIE. Prof. RNDr. Oldřich JIRSÁK, CSc. Ing. Klára KALINOVÁ, Ph.D.

[40] LABORATORY OF POLYMERS AND BIOMATERIALS, INSTITUTE OF FUNDAMENTAL TECHNOLOGICAL RESEARCH, POLISH ACADEMY OF SCIENCES. Electrospinning. Online. Dostupné z: <http://polybiolab.ippt.pan.pl/research/electrospinning>.

[41] BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie; ZNAMENÁČEK, Jiří; JIRÁT, Jiří; NIČ, Miroslav et al., 2005. Projekt č. 602 „Integrovaný systém elektronických studijních opor VŠCHT Praha“, projekt č. 602 „Integrovaný systém elektronických studijních opor VŠCHT Praha“. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze Vydavatelství VŠCHT Praha Technická 5, 166 28 Praha 6 <http://vydavatelstvi.vscht.cz>. Dostupné také z: https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/main.obsah.html.

[42] ELMARCO SRO. Fine fiber electro-spinning equipment, filter media systems and methods. Inventor Thomas B. GreenScotty L. KingLei Li. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/US8366986B2/en>.

[43] Jirsak Oldrich, Sanetnik Filip, Lukas David, Kotek Vaclav, Martinova Lenka, Chaloupek Jiri, TECHNICKA UNIVERZITA V LIBERCI. Method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/US7585437B2/en>.

[44] Kandiyil, Jurajj & Ammed, Saeed & Chinglenthobba, Chingakham & Ramasubramanian, Brindha & Ramakrishna, Seeram & Vasudevan, Suni & Athiyathil, Sujith. (2023). Electrospun Polyurethane Nanofiber Membranes for Microplastic and Nanoplastic Separation. *ACS Applied Nano Materials*. 6. 10.1021/acsanm.3c00112.

[45] BASF. Ultramid® B27 (PA 6) - Global Polyamides and Intermediates. Online. Dostupné z: https://chemicals.basf.com/global/en/Monomers/polyamide_intermediates/polyamide_for_fibers/ultramid_b27_pa_6.html.

[46] WIKISOFIA, Model, dostupné z: <https://wikisofia.cz/wiki/Model>, 2013 ISSN: 2336-5897.

[47] CHMELÍK, František, 2014, Fyzika I – mechanika, 20. 3. 2014, Univerzita Karlova: material.karlov, Dostupné také z: <https://material.karlov.mff.cuni.cz/people/hajek/skripta/skripta.pdf>.

[48] Schaetz, M.; Vondráček, P.: Zkoušení polymerů. SNTL. VŠCHT Praha, 1988.

[49] WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy, příspěvek UK k výukovým zdrojům sítě lékařských fakult MEFANET • ISSN 1804-6517 • e-mail: info@wikiskripta.eu. Text je dostupný pod licencí Creative Commons, Podpořeno OP VVV č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/16_015/0002362. Podpořeno z projektu „Transformace pro VŠ na UK“, financovaného z Národního plánu obnovy, registrační číslo NPO_UK_MSMT-16602/2022.

[50] Skopalová J., Kotouček M., Adamovský P., *VÝPOČTY Z ELEKTROANALYTICKÝCH METOD: VIII. KONDUKTOMETRIE*, Univerzita Palackého, Katedra analytické chemie. Dostupné z: <https://ach.upol.cz/ucebnice2/kond.htm>.

[51] Adamson A.W.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 5th Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York 1990

[52] Weissberger A., Rossiter B.W. (Edits.): *Physical Methods of Chemistry*. Vol. I. 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York 1971 || ISBN: 0-471-93266-3 || ISBN: 0-471-92735-X.

[53] Šcukin E.D., Percov A.V., Amelinová E.A.: *Koloidní chemie*. Academia, Praha 1990 || ISBN: 80-200-0259-6.

[54] Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K.: *Techniques of Chemistry, Vol.II, ORGANIC SOLVENTS, Physical Properties and Methods of Purification*. 4th Ed., New York 1986 || ISBN: 0-471-08467-0.

[55] Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. SNTL, Praha 1998 || ISBN: 80-7080-331-2.

[56] HRDLIČKA, Zdeněk, 2020. *MODIFIKACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ*. V Praze dne 14. 10. 2020: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze Vydavatelství VŠCHT Praha Technická 5, 166 28 Praha 6. Dostupné také z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0068104/0114~c3P2CNH1KErJyUw-05OdiMSM90hMyszJLEkE8vIyzzTqFhQlnmlMTgUA.pdf?redirected>.

[57] Andrea Klapstova, Jana Horakova, Maros Tunak, Andrii Shynkarenko, Jakub Erben, Jana Hlavata, Petr Bulir, Jiri Chvojka, A PVDF electrospun antifibrotic composite for use as a glaucoma drainage implant, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 119, 2021, 111637,

ISSN 0928-4931, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111637>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493120335554>)

[58] NAFIGATE CORPORATION, A.S. *PRODUKTOVÝ LIST-NANOVLÁKENNÉ MEMBRÁNY PRO OCHRANNÉ A ZDRAVOTNICKÉ PROSTŘEDKY*. Dostupné také z: https://www.nafigatepark.cz/wp-content/uploads/2020/09/corp.kat_nano_produkty_bez_tabulky_cj-1.pdf.

[59] Randall, David; Lee, Steve (2002). *The Polyurethanes Book*. New York: Wiley. ISBN 978-0-470-85041-1.

[60] SOBKOWSKI, Michał, 2009. *Polyamide 6-6 synthesis: Polyamide 6-6 synthesis from AH salt*. In: . Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyamide_6-6_synthesis.svg.

[61] Taha F. Hassanein, Ahmed M. Masoud, Wael S. Mohamed, Mohamed H. Taha, Eric Guibal, Synthesis of polyamide 6/nano-hydroxyapatite hybrid (PA6/n-HAp) for the sorption of rare earth elements and uranium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 9, Issue 1, 2021, 104731, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104731>.

[62] BAJER, Jiří. *Mechanika 1*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2004 (1.vydání). ISBN 80-244-0819-8. Kapitola Úvod do fyziky.

[63] UNIVERZITA JANA EVANGELISTY PURKYNĚ-PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA-KATEDRA INFORMATIKY. *Prediktivní modelování*. Dostupné také z: <https://ki.ujep.cz/cs/prediktivni-modelovani/>.

[64] Jakub Erben, Marketa Klicova, Andrea Klapstova, Martina Háková, Ivona Lhotská, Slavomíra Zatrochová, Dalibor Šatínský, Jiri Chvojka, New polyamide 6 nanofibrous sorbents produced via alternating current electrospinning for the on-line solid phase extraction of small molecules in chromatography systems, *Microchemical Journal*, Volume 174, 2022, 107084, ISSN 0026-265X, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107084>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X2101170X>)