

# Analýza vybraných parametrů při zvlákňování ligninu

## Diplomová práce

*Studijní program:*

N0723A270001 Textilní inženýrství

*Autor práce:*

**Bc. Jan Lepšík**

*Vedoucí práce:*

doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů



## Zadání diplomové práce

# Analýza vybraných parametrů při zvlákňování ligninu

*Jméno a příjmení:* **Bc. Jan Lepšík**  
*Osobní číslo:* T19000048  
*Studijní program:* N0723A270001 Textilní inženýrství  
*Zadávající katedra:* Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů  
*Akademický rok:* **2020/2021**

### Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s charakteristikou ligninu.
2. Proveďte rešerši na metody měření vybraných parametrů roztoků ligninu.
3. Seznamte se s chováním polymerních makromolekul v elektrickém poli.
4. Prostudujte problematiku reologie a elektroeologie.
5. Stávající experimentální zařízení vhodně modifikujte a proveďte příslušné experimenty a vyhodnoťte je. Získané výsledky diskutujte.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování práce:  
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace  
40-60 dle potřeby  
tištěná/elektronická  
Čeština



### Seznam odborné literatury:

1. AKPAN, Emmanuel Isaac a Samson Oluropo ADEOSUN, ed. *Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [cit. 2021-01-12]. ISBN 978-3-030-18791-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-18792-7
2. BAKER, Darren A. a Timothy G. RIALS. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **130**(2), 713-728 [cit. 2021-01-12]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.39273
3. RAMAKRISHNA, Seeram. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. New Jersey: World Scientific, c2005. ISBN 981-256-415-2.
4. PEER, Petra, Martin STENICKA, Petr FILIP a Vladimír PAVLINEK. Comparison of Electrorheological Measurements Based on Different Methods of Electric Field Generation. *Applied Rheology* [online]. 18.4.2014 [cit. 2021-01-12]. Dostupné z: doi:10.3933/APPLRHEOL-24-42875
5. Polyaniline Coated Core-Shell Typed Stimuli-Responsive Microspheres and Their Electrorheology. *Polymers* [online]. 2018, **10**(3) [cit. 2021-01-12]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10030299

Vedoucí práce:

doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D.  
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání práce:

1. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

28. května 2021

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

L.S.

Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.  
vedoucí katedry

## 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.

20. května 2021

Bc. Jan Lepšík

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval panu doc. Ing. Pavlu Pokornému, Ph.D. vedoucímu mé bakalářské práce za poskytnutí odborných rad, vedení a pomoc při zpracování práce. Ing. Pavlu Holcovi za cenné rady a výpomoc při experimentech. Ing. Miroslavě Pechočiakové, Ph.D. za analýzy TGA a DSC a Mgr. Vítu Novotnému za měření molekulové hmotnosti pomocí gelové chromatografie.

## **Anotace**

Diplomová práce se zabývá hledáním vhodných parametrů pro tvorbu vláken z ligninu elektrostatickým zvlákňováním, zejména pak elektoreologickými vlastnostmi, molekulovou hmotností a teplotami fázových přechodů ligninu. Teoretická část se zaměřuje na parametry procesu výroby ligninových vláken elektrostatickým zvlákňováním, přeměnu na vlákna uhlíková a jejich aplikaci. Roztoky pro elektrostatické zvlákňování byly připravovány ze tří druhů ligninu z různých zdrojů o různých vlastnostech. Viskozimetr na Katedře netkaných textilií byl upraven za účelem měření viskozity roztoků ligninu v silném elektrickém poli. Předpokládalo se, že na základě získaných hodnot lze předpovídat kvalitu produkované nanovlákněné vrstvy či vůbec její vznik. V experimentální části ukazujeme na změnu strukturních vlastností ligninu frakcionací pomocí organických rozpouštědel, a to měřením jeho molekulové hmotnosti a tepelných vlastností.

## **Klíčová slova:**

Lignin, bezjehlové elektrostatické zvlákňování, elektoreologie, molekulová hmotnost, uhlíková vlákna

## **Annotation**

This thesis is focused on finding suitable parameters for electrospinning of lignin. In particular on electrorheological properties, molecular weight and phase transition temperatures of lignin. Theoretical part deals with process parameters of electrospinning of lignin, its conversion to carbon fibers and their application. Solutions were prepared from three types of lignin from different sources with different properties. Rheometer on department of Nonwoven textile of Technical university of Liberec has been modified for a purpose of measuring viscosity in electrical field. Based on this characterization method we can predict the quality of produced fibers. Experimental part describes changes in structure due to fractionation by organic solvents by measuring molecular weight and thermal properties.

## **Keywords:**

Lignin, electrospinning, electrorheology, molecular weight, carbon fiber

## Obsah

<b>Úvod</b> .....	<b>16</b>
<b>1. Teoretická část</b> .....	<b>17</b>
1.2. Lignin.....	17
1.2.1. Chemická struktura ligninu .....	18
1.2.2. Vhodná rozpouštědla .....	20
1.2.3. DMF .....	22
1.3. Elektrostatické zvlákňování.....	22
1.4. Parametry elektrického zvlákňování .....	24
1.4.1. Parametry roztoku pro elektrospinning .....	25
1.5. Reologie.....	28
1.6. Elektroeologie .....	33
1.7. Elektrostatické zvlákňování ligninu .....	36
1.7.1. Mísení ligninu.....	37
1.7.2. Úprava ligninu .....	39
1.8. Uhlíková vlákna na bázi ligninu .....	42
1.8.1. Aplikace.....	45
<b>2. Experimentální část</b> .....	<b>47</b>
2.2. Použité chemikálie.....	47
2.3. Použité přístroje .....	47
2.3.1. Použité experimentální metody .....	49
<b>3. Výsledky a jejich diskuze</b> .....	<b>50</b>
3.1. Zvlákňování .....	51
3.1.1. Roztoky.....	51
3.1.2. Frakcionace.....	51
3.1.3. Mísení .....	53
3.1.4. Tvorba kapkovitých defektů .....	54
3.1.5. SEM analýza.....	57
3.2. Parametry zvlákňování .....	58
3.2.1. Elektroeologie .....	58
3.2.2. Viskozita.....	61

3.2.3. Tepelné vlastnosti ligninu.....	65
3.2.4. Molekulová hmotnost.....	68
<b>4. Závěr.....</b>	<b>72</b>
<b>Literatura.....</b>	<b>73</b>
<b>Přílohy .....</b>	<b>81</b>



## Seznam zkratk a symbolů

AC	střídavý proud
C	uhlík
$C_{\min}$	minimální koncentrace
$C_{\max}$	maximální koncentrace
D	smyková rychlost [ $s^{-1}$ ]
DC	stejnoseměrný proud
DMF	dimethylformamid
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
E	intenzita elektrického pole
ER	elektroreologie
H	vodík
K	index úměrnosti
KNT	katedra netkaných textilií a nanovláčkových materiálů
M	kroučící moment síly
O	kyslík
PA 6	polyamid 6
PAN	polyakrylonitril
PANI	polyanilin
PEO	polyethylenoxid
PP	polypropylen
PVP	polyvinylpyrrolidon
PVA	Polyvinylalkohol
R	interakční poloměr
SEM	skenovací elektronový mikroskop
TGA	termogravimetrická analýza
THF	tetrahydrofuran
$T_g$	teplota skelného přechodu
U	elektrické napětí [V]
$\delta D$	složka disperzních sil

$\delta H$	složka vodíkových sil
$\delta P$	složka polárních sil
$v$	rychlost [m/s]
$\alpha$	úhel štěrbiny [rad]
$\gamma$	smyková deformace [ $s^{-1}$ ]
$\eta$	dynamická viskozita [Pa]
$\rho$	hustota [ $kg \cdot m^{-3}$ ]
$\sigma$	smykové napětí [Pa]
$\nu$	kinematická viskozita [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
$n$	index neneutronovského chování
$w$	úhlová rychlost [ $rad \cdot s^{-1}$ ]

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Struktura buněčné stěny v rostlinách (Lee et al., 2004).....	17
Obrázek 2: Stavební jednotky ligninu (C Ivo-Flores & Dobado, 2010).....	18
Obrázek 3: (a) Typická struktura (vlevo) a kalotový model (vpravo) ligninu Hardwood, (b) Softwood s vyznačenými monomery a etherovými vazbami (Liu et al., b.r.) .....	20
Obrázek 4: Hansenovy parametry rozpustnosti v kartézských souřadnicích. Křížkem vně poloměru R jsou označena nerozpouštědla a kolečky uvnitř sféry jsou označena rozpouštědla (Lukáš et al., 2009).....	21
Obrázek 5: Strukturní vzorec dimethylformamidu (Dimethylformamide, b.r.) .....	22
Obrázek 6: Srovnání elektrospinningu (vlevo) a elektrosprayingu (vpravo) (Bioinicia, b.r.).....	23
Obrázek 7: Schéma elektrostatického zvlákňování (Filip & Pavlínek, b.r.).....	24
Obrázek 8: Ukázka rozdílů ve struktuře při zvyšování koncentrace polymeru při zvlákňování PVP (Higashi et al., 2020).....	26
Obrázek 9: Ukázka struktury polymerních vláken pro různé molekulové hmotnosti PVA v roztoku (Koski et al., 2004) .....	27
Obrázek 10: Ukázka rozdílů ve struktuře vláken pro různé hodnoty viskozity. Jednotka 1 centipoise, zmíněná v popisu obrázku, odpovídá 1 mPa·s (Fong et al., 1999) ...	27
<i>Obrázek 11: Viskozitní křivka pseudoplastické kapaliny (Divínová, b.r.).....</i>	30
Obrázek 12: Časová závislost viskozity. Newtonská kapalina (plná čára), tixotropní kapalina (tečkovaná) a reopexní kapalina (čárkovaná), (Holubová, 2014) .....	31
Obrázek 13: Schéma rotačního viskozimetru (Holubová, 2014).....	32
Obrázek 14: Schéma závislosti mezi viskozitou a intenzitou elektrického pole v ER kapalinách (Hao, 2002): Schéma závislosti mezi viskozitou a intenzitou elektrického pole v elektroeologických kapalinách (Hao, 2002) .....	34
Obrázek 15: Schéma elektroeologického chování částic (Kwon et al., 2015) .....	34
Obrázek 16: Ukázka nárůstu smykového napětí v oblasti nízkých otáček (Peer et al., 2014) .....	35

Obrázek 17: Schéma elektrostatického zvlákňování roztoku ligninu (Oroumei et al., 2015) .....	36
Obrázek 18: (a) Počet vědeckých článků o elektrospinningu ligninu bez dalšího smísení s polymerem a se smísením, (b) Druhy polymerů, se kterými se lignin dá smísit za účelem tvorby vláken (Adam et al., 2020) .....	38
Obrázek 19: Účinek polyetylenoxidu na uspořádání Softwood ligninu v roztoku (Imel et al., 2016) .....	38
Obrázek 20: Zvyšování koncentrace syntetické složky (PEO) ve zvlákňovacím roztoku (Aslanzadeh et al., 2016).....	39
Obrázek 21: Analýza frakcí ligninu pomocí chromatografie po frakcionaci organickými rozpouštědly. Frakce L4 s nejnižší a frakce L2.1 s nejvyšší střední molekulovou hmotností (Hämäläinen et al., 2018).....	40
Obrázek 22: Frakcionace pomocí membránové technologie (Sadeghifar & Ragauskas, 2020) .....	41
<i>Obrázek 23: Pohyb atomů v molekule ligninu po překročení teploty skelného přechodu (Radziuk &amp; Möhwald, 2016) .....</i>	<i>41</i>
Obrázek 24: Globální poptávka po uhlíkových vláknech v kilotunách v časové ose od roku 2010 do roku 2022 (Composites Market Report 2016, b.r.) .....	42
Obrázek 25: Prekurzory pro grafenovou strukturu: lignin se zakroužkovanou strukturální jednotkou, celulóza a PAN (Ogale et al., 2016).....	43
Obrázek 26: Postup a proměnné při přípravě uhlíkových vláken na bázi ligninu .....	44
Obrázek 27: Aplikace uhlíkových vláken na bázi ligninu (Svinterikos et al., 2020) .....	46
Obrázek 28: Zaslá tryska na tyče s roztokem ligninu .....	48
Obrázek 29: Graf 3D sféry Hansenových parametrů rozpustnosti pro lignin (Hansen, 2007b) .....	48
Obrázek 30: Ukázka postupu frakcionace ligninu organickými rozpouštědly .....	52
Obrázek 31: Frakcionovaný lignin (vlevo) nízkomolekulární Sigma (vpravo) vysokomolekulární MetGen.....	53
Obrázek 32: 40% lignin v DMF (vlevo) bez PEO (vpravo) mísení s 5 hm.% PEO. Měřítko je 20 $\mu\text{m}$ . .....	54
Obrázek 33: Přechod z tvorby kapkovitých defektů na vlákenné útvary změnou koncentrace ligninu. Měřítko je 10 $\mu\text{m}$ . .....	55

Obrázek 34: Tvorba defektů při použití nízkomolekulárního ligninu v rozpouštědle (měřítko vlevo je 5 $\mu\text{m}$ , měřítko vpravo je 20 $\mu\text{m}$ ).....	56
Obrázek 35: Dva druhy ligninu (jiné molekulové hmotnosti) při stejné koncentraci 40% lignin/DMF. Měřítka je 20 $\mu\text{m}$ .....	56
Obrázek 36: Histogram průměrů vláken.....	57
Obrázek 37: Průměry vláken vztažené k použitému napětí v krabicovém grafu .....	57
Obrázek 38: Měření vlivu elektrického pole na viskozitu roztoků pomocí upraveného viskozimetru.....	58
Obrázek 39: Upravená část viskozimetru Bohlin GEMINI HR .....	59
Obrázek 40: Ukázka naměřených hodnot viskozity v přítomnosti elektrického pole v čase 90-120 s (červený rámeček).....	60
Obrázek 41: Závislost mezi viskozitou vysokomolekulárního ligninu a zvláknitelností (Zvětšení snímků 2000x) .....	61
Obrázek 42: Porovnání viskozit pro tři druhy ligninů v závislosti na koncentraci.....	62
Obrázek 43: Ukázka tixotropního chování, které ukázal roztok MetGen ligninu starý jeden měsíc.....	63
Obrázek 44: Hodnoty viskozit pro jednotlivé koncentrace ligninu ve sloupcovém grafu s chybovými úsečkami.....	64
Obrázek 45: Hodnoty viskozit pro jednotlivé koncentrace ligninu ve sloupcovém grafu s chybovými úsečkami.....	64
Obrázek 46: (Vlevo) Vliv přídavku NaCl do roztoku Metgen ligninu. (Vpravo) Vliv mísení UPM ligninu s přidaným polymerem PEO o molekulové hmotnosti 400 kDa.....	65
Obrázek 47: DSC křivky pro ligniny .....	67
Obrázek 48: TGA křivky pro ligniny .....	67
Obrázek 49: Vztah mezi rozpustností a molekulovou hmotností ligninu pro různá rozpouštědla (Sameni et al., 2017).....	69
Obrázek 50: Porovnání chromatogramů pro různé druhy ligninů .....	70
Obrázek 51: Porovnání chromatogramů před a po frakcionaci .....	71

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Zastoupení ligninu, hemicelulózy a celulózy v různých materiálech (Chung & Washburn, 2016b).....	19
Tabulka 2: Parametry ovlivňující výslednou kvalitu vláken (Karakas et al., b.r.) .....	25
Tabulka 3: Dopad změny parametrů na morfologii vláken (Sill & von Recum, 2008) ..	26
Tabulka 4: přehled hodnot různých ligninů před a po frakcionaci .....	53

## Úvod

V diplomové práci se zabývám stanovením vhodných procesních parametrů dostupných ligninů za účelem tvorby vláken pomocí elektrického zvlákňování. Téma je aktuální mimo jiné z důvodu nahrazení syntetického materiálu přírodním. Lignin je odpadní produkt v papírenském průmyslu. Díky jeho aromatické struktuře se z něj dají vytvořit uhlíková vlákna. Ligninová vlákna po tepelné úpravě nacházejí díky jejich dobrým elektrickým vlastnostem uplatnění jako nadějný elektrodový materiál. V návaznosti na svoji bakalářskou práci, kde se úspěšně podařilo zvláknit lignin a následně vlákna převést pomocí stabilizace a karbonizace na vlákna uhlíková, se snažím zjistit důvod problémů s dalším zvlákňováním.

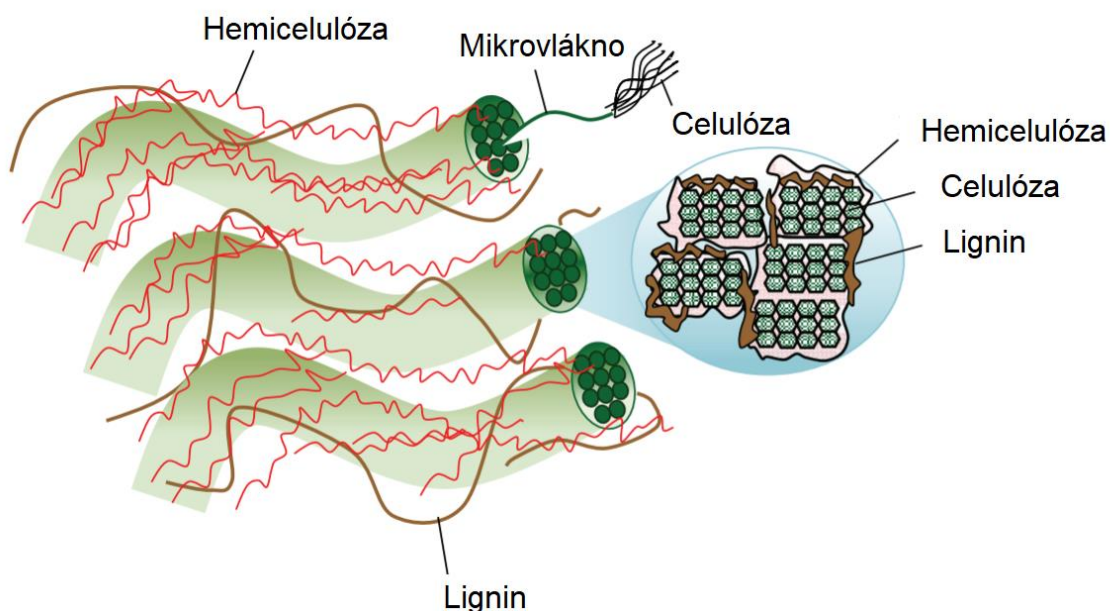
Elektrostatické zvlákňování je metoda pro výrobu nanovláken za pomoci elektrického pole. Problémem přírodních polymerů včetně ligninu je široká distribuce molárních hmotností, což je kritický parametr pro elektrostatické zvlákňování. Odkazují se na základní parametry ovlivňující kvalitu finálních vláken, kterými je mimo jiné viskozita, molekulová hmotnost a tepelné vlastnosti ligninu. Nižší, nebo naopak vyšší viskozita roztoku, která je potřeba ke tvorbě vláken vede k tvorbě kapkovitých útvarů, či k žádné tvorbě vláken. V práci se zabývám měřením viskozity v přítomnosti elektrického pole na upraveném viskozimetru. Hledám podobnosti s dobře zvláknitelnými polymery (Peer et al., 2014), snažím se na základě výsledků vytvořit závislosti parametrů a z nich vyvozovat závěry o zvláknitelnosti.

Analyzovány jsou tři druhy ligninu o různých rozpouštědlových systémech a molekulových hmotnostech. V práci se okrajově zabývám přidáním syntetické látky do roztoku. Přidání dalšího členu způsobí, že přeměna na vlákna uhlíková je několikanásobně delší, avšak pro některé ligniny je mísení s dalším polymerem v malém množství nezbytné pro tvorbu vláken.

# 1. Teoretická část

## 1.2. Lignin

Lignin je součástí buněčných stěn rostlin. Je to vysokomolekulární biopolymer a amorfní polyfenolická látka. Jeho obsah se zvyšuje v rostlinách při jejich stárnutí a slouží zde jako stavební materiál. Je největším přírodním zdrojem aromatické složky a po celulóze je lignin druhý nejvíce zastoupený biopolymer v přírodě. Pro vhodné využití je potřeba jednoznačně stanovit parametry komerčně dostupných ligninů. Každý rok je ho k dispozici miliony tun vznikajících v papírenském průmyslu jako vedlejší produkt. Lignin je vnímán jako odpadní produkt a v 98-ti% je spalován. Jedná se o obnovitelný „zelený“ netoxický polymer, který v určitých oblastech může nahradit syntetické polymery. Lignin je komplexní látka se složitou molekulární strukturou. Fyzikální i chemické vlastnosti materiálu souvisí právě s vnitřní strukturou a obsahem jednotlivých monomerů (Akpan & Adeosun, 2019). Nemluvíme tak o jednom druhu ligninu, ale spíše o „ligninech“.



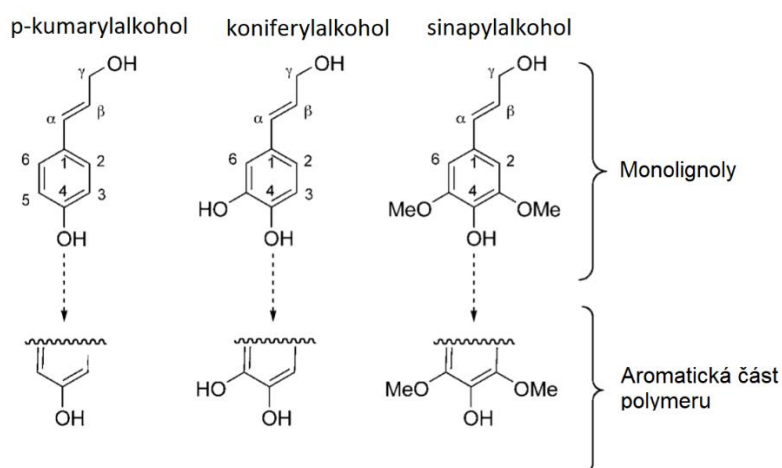
Obrázek 1: Struktura buněčné stěny v rostlinách (Lee et al., 2004)



### 1.2.1. Chemická struktura ligninu

Švédský botanik A.P. Candolle poprvé použil termín lignin z latinského slova lignum neboli „dřevo“. Vyplňuje mezery v buněčných stěnách a hraje klíčovou roli při vedení vody a vodných živin ve stoncích rostlin. Lignin je kovalentně vázán na hemicelulózu, zesiluje tedy rostlinné polysacharidy, pomáhá udržet integritu a pomáhá tak rostlinám proti chorobám. Obsahuje tři základní strukturní jednotky, které jsou navzájem spojeny etherovými vazbami a vazbami mezi uhlíky. Tyto jednotky se nazývají „monolignoly“ a jsou to p-kumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol (viz *Obrázek 2*). Makromolekula ligninu obsahuje velké množství polárních hydroxylových skupin, proto molekuly ligninu snadno a silně intereagují mezi sebou (Bajpai, 2017).

Nerovnoměrně uspořádaná distribuce molekulové hmotnosti tohoto biopolymeru je důsledkem náhodně pospojovaných řetězců. Stejně jako u jiných amorfních polymerů jsou makromolekuly ligninu náhodně rozprostřeny. Oproti syntetickým lineárním polymerům postrádá pravidelně se opakující stavební jednotky.



*Obrázek 2: Stavební jednotky ligninu (C Ivo-Flores & Dobado, 2010)*

Lignin můžeme dělit do dvou základních skupin podle typu dřeva, ze kterého je izolován na Softwood (izolovaný z jehličnatých stromů) a Hardwood (izolovaný z listnatých stromů) lignin (Bajpai, 2017). Lignin má jako přírodní polymer široké rozložení molekulové hmotnosti. Chemická struktura ligninu je složitá a z velké

části závisí na technologii, kterou je izolován. Mimo jiné jeho vlastnosti závisí na procentuálním zastoupení monomerů, a tedy na jeho molekulové hmotnosti.

Pro izolaci ligninu se využívají různé metody. Lignin se izoluje z odpadních produktů po výrobě buničiny. Ta se nejčastěji vyrábí procesem přeměny dřeva do buničiny zvaným Kraft proces, neboli sulfátové rozvolňování. Dřevěné třísky se ošetřují horkou vodou, hydroxidem sodným (NaOH) a sulfidem sodným (Na<sub>2</sub>S). Alternativně je využíván sulfitový proces, kde se využívá reakce dřeva s oxidem siřičitým a směsí dalších látek za zvýšené teploty. Další zmíněné mohou být Soda proces, Organosolý proces, nebo rozpouštěním biomasy v různých kyselinách. Různé druhy metod produkují ligniny o různých molekulových hmotnostech, koncentracích jednotlivých funkčních skupin a ligniny o rozdílné čistotě (Chung & Washburn, 2016a). Během procesů izolace ligninu z biomasy zanikají vazby mezi ligniny a sacharidy kvůli chemickým a tepelným úpravám, nebo kvůli vysokého tlaku. Různé podmínky výroby vedou k rozdílným vlastnostem ligninu.

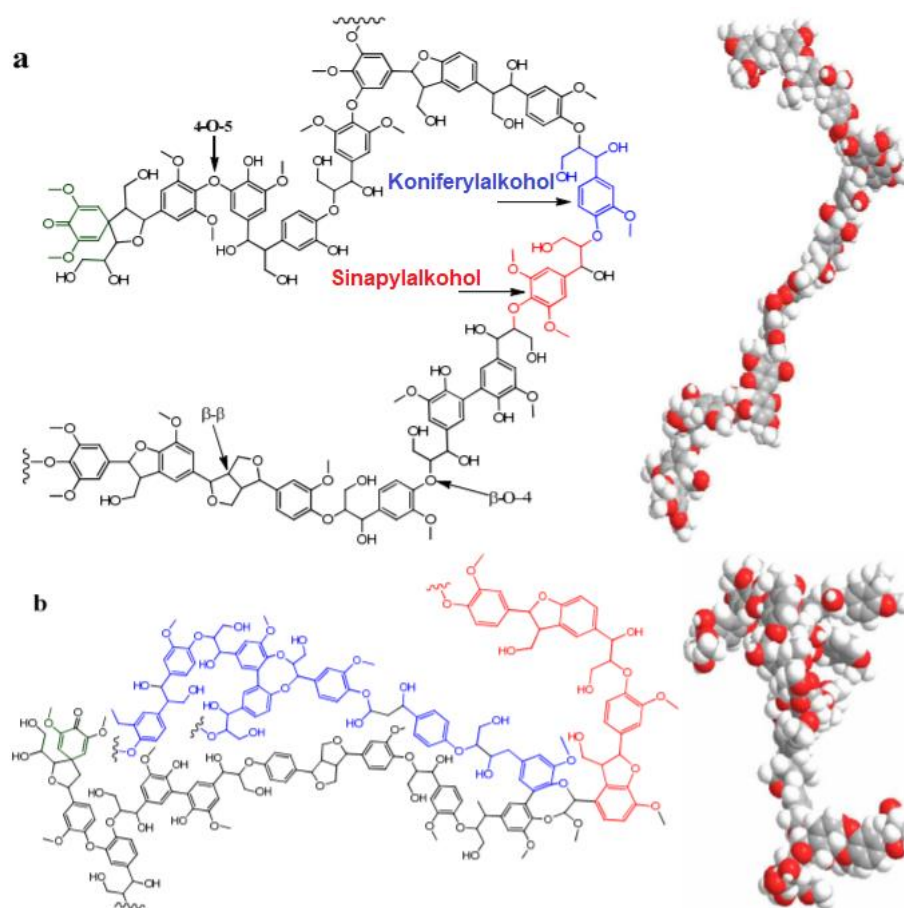
*Tabulka 1: Zastoupení ligninu, hemicelulózy a celulózy v různých materiálech (Chung & Washburn, 2016b)*

<b>Zdroj</b>	<b>Lignin (%)</b>	<b>Hemicelulózy</b>	<b>Celulóza</b>
Jehličnaté dřevo	25-31	25-29	40-44
Listnaté dřevo	16-24	25-35	43-47
Juta	13	14	71
Konopí	6	22	70
Len	3	12	63
Bavlna	1	2	95

Nejpoužívanější komplexní vzorec ligninu byl prvně popsán Adlerem, který detailně popisuje jeho složitou strukturu (Adler, 1957). Sumární vzorec tohoto modelu je C<sub>170</sub>H<sub>196</sub>O<sub>64</sub>. Molární hmotnost takto vykresleného vzorce je 3263,3 g/mol s procentuálním zastoupením prvků 62,57 % C, 6,05 % H, 31,38 % O.

Na Obrázku 3 vidíme, že pro Hardwood a Softwood lignin se modelové vzorce liší. Hardwood ligniny mohou být brány jako strukturně složitější než ligniny Softwood

z hlediska obsahu monomerů (Mörck et al., 1988). Hardwood ligniny se skládají ze dvou monomerů, a to koniferylalkoholu a sinapylalkoholu, naopak Softwood ligniny pouze z koniferylalkoholu. Třetí monomer, p-kumarylalkohol, se ve struktuře vyskytuje ve velmi malém zastoupení.



Obrázek 3: (a) Typická struktura (vlevo) a kalotový model (vpravo) ligninu Hardwood, (b) Softwood s vyznačenými monomery a etherovými vazbami (Liu et al., b.r.)

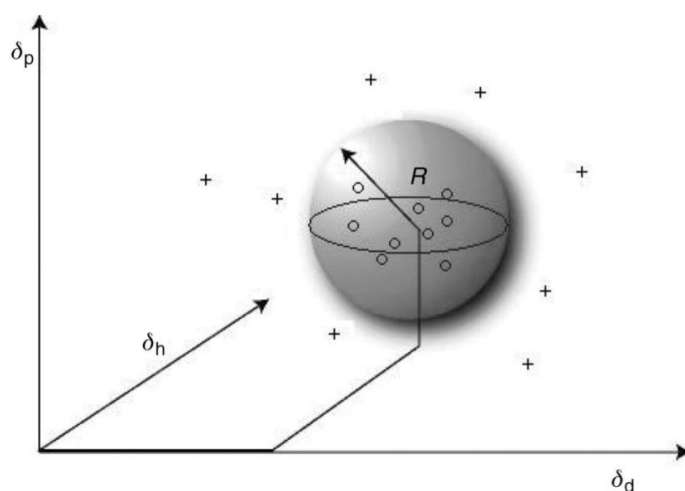
### 1.2.2. Vhodná rozpouštědla

Pro odhad, bude-li daný polymer rozpustný ve vybraném rozpouštědle, lze použít srovnání parametrů rozpustnosti. Vzhledem k omezené rozpustnosti ligninu jsem

při výběru rozpouštědla vycházel ze znalosti tzv. Hansenových parametrů rozpustnosti (Hansen, 2007a).

Hansen navrhl rozdělení Hilderbrandových parametrů rozpustnosti na tři části. K určení rozpouštědla jsem využil programu HSPiP (Hansen, 2007a), který umožnil zjistit, jaké rozpouštědlo bude vhodné použít. Každý polymerní materiál i rozpouštědlo je určen třemi parametry rozpustnosti ( $\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$ ). Polymerní materiál je dále určen interakčním poloměrem  $R$ . Interakční poloměr udává hranici rozpustnosti polymeru, tzv. sféru rozpustnosti. Z těchto čtyř parametrů ( $\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$ ,  $R$ ) je možné sestavit 3D grafy rozpustnosti. V závislosti na umístění rozpouštědla vzhledem k této hranici je možné rozlišovat tři druhy rozpouštědel:

1. rozpouštědla v blízkosti středu sféry jsou označována jako tzv. dobrá rozpouštědla,
2. rozpouštědla blíže k hranici rozpustnosti jsou tzv. špatná rozpouštědla,
3. rozpouštědla za hranicí rozpustnosti jsou tzv. nerozpouštědla.

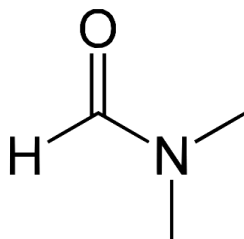


Obrázek 4: Hansenovy parametry rozpustnosti v kartézských souřadnicích. Křížkem vně poloměru  $R$  jsou označena nerozpouštědla a kolečky uvnitř sféry jsou označena rozpouštědla (Lukáš et al., 2009)

### 1.2.3. DMF

Pro rozpouštění ligninu byl vzhledem k Hansenovým parametrům vybrán N, N- dimethylformamid. DMF je bezbarvá organická sloučenina mísitelná s vodou a dalšími organickými rozpouštědly. Používá se běžně jako rozpouštědlo pro různé chemické reakce.

Je to hořlavá kapalina III. třídy s teplotou vznícení při 410°C. Hustota při 20°C je 0,95 g/cm<sup>3</sup>. Dynamická viskozita je 0,802 mPa·s. Je škodlivý při vdechování a při styku s kůží. Vstřebává se snadno pokožkou a může zesílit toxicitu jiných chemikálií. Dráždí oči. Jedná se o teratogenní látku. Při práci s ním je nutné dodržovat bezpečnost práce, tzn. zajistit dobré větrání na pracovišti a použití ochranných pomůcek.

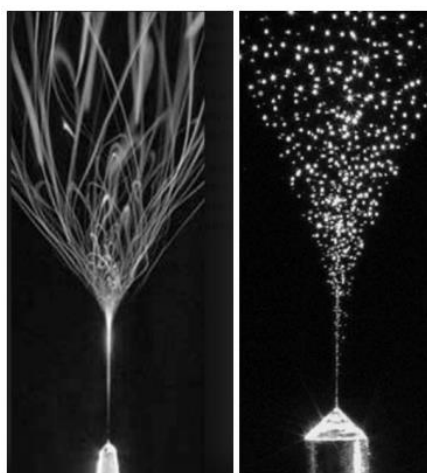


Obrázek 5: Strukturální vzorec dimethylformamidu (Dimethylformamide, *b.r.*)

### 1.3. Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování neboli electrospinning je způsob výroby nanovláken za působení elektrického pole o vysoké intenzitě. Nanovláknna se dají definovat jako vlákna o submikronových rozměrech. Vlákna se vyznačují unikátními vlastnostmi jako je vysoký měrný povrch, malý průměr vláken a vysoká porozita.

Elektrické zvlákňování využívá samoorganizace hmoty, kdy se do nelineárního systému přivádí energie a systém se začne organizovat do určité struktury. Za pomoci kapilárních a elektrostatických sil vlákna mohou být vyráběna buď z roztoku polymerů, nebo z taveniny (Pokorný et al., 2009).



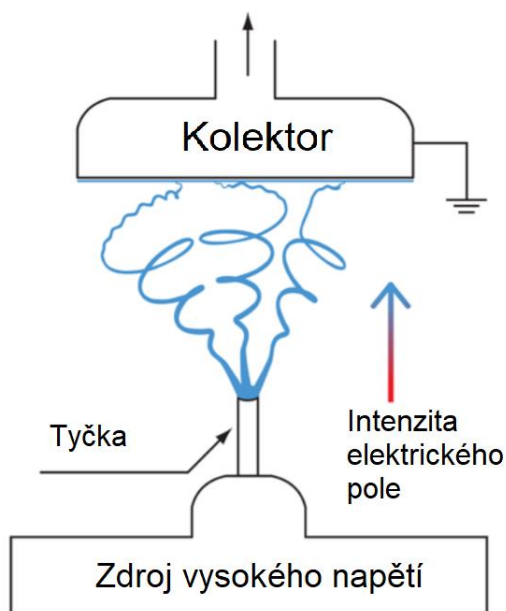
*Obrázek 6: Srovnání elektrospinningu (vlevo) a elektrosprayingu (vpravo) (Bioinicia, b.r.)*

Zdroj vysokého napětí vytváří elektrostatické pole. Na roztok působí síly povrchového napětí, kapilární a vlivem rozdílu potenciálů mezi elektrodami také síla elektrostatická (Lukáš et al., 2009). Zvláknění probíhá mezi dvěma elektrodami, kde jedna je připojena na zdroj vysokého napětí a druhá protielektroda je uzemněna a slouží jako kolektor.

Na povrchu kapaliny je indukován elektrický náboj a pokud je elektrické pole dostatečně vysoké, dojde k překonání povrchového napětí kapaliny. Zvyšováním elektrického pole je dosaženo kritické hodnoty, při které odpudivá elektrostatická síla překoná povrchové napětí. Na volné hladině dochází k tvorbě tzv. Taylorových kuželů, ze kterých je roztok strháván směrem ke kolektoru, dochází k odpařování rozpouštědla a vznikají vlákna.

Zpočátku je vlákno stabilní a pokračuje rovným směrem, dále se začíná pohybovat chaoticky. Ve stabilní části má proud přímočarou trajektorii. V této oblasti je soudržnost kapalinového proudu ovlivněna Rayleighovou nestabilitou, která způsobuje trhání kapalinového proudu a tvorbu kapkovitých defektů. V nestabilní části dochází k ovlivnění trajektorie vlákna osově nesymetrickou nestabilitou tzv. bičování. Vlákna se prodlužují a vlivem vypařování rozpouštědla se na kolektoru zachycují již pevná vlákna. V této oblasti může docházet k indukci náboje stejného znaménka, které

je na kolektoru. Zvlákňování může probíhat z volného povrchu například z tyčky, ze struny nebo válečku.



Obrázek 7: Schéma elektrostatického zvlákňování (Filip & Pavlínek, b.r.)

Vlákenné vrstvy mají vysoký specifický povrch a nachází široké uplatnění v různých odvětvích jako například filtrace, kompozitní materiály, nebo v biomedicínských odvětvích (tkáňové inženýrství, uvolňování látek v těle). Každý materiál však není vhodný pro výrobu elektrostatickým zvlákňováním. U přírodních materiálů jako je lignin je problémem široká distribuce molekulových hmotností, což je kritický parametr pro tento typ zvlákňování (Ramakrishna et al., 2005).

#### 1.4. Parametry elektrostatického zvlákňování

Řada faktorů přímo ovlivňuje proces elektrostatického zvlákňování a vlastnosti výsledné vlákenné struktury. Parametry elektrického zvlákňování, které ovlivňují výslednou kvalitu vláken můžeme rozdělit na parametry polymeru, parametry rozpouštědla,

parametry roztoku polymeru a procesní parametry. Parametry, které ovlivňují výsledná vlákna si rozdělíme do Tabulky 2.

*Tabulka 2: Parametry ovlivňující výslednou kvalitu vláken (Karakas et al., b.r.)*

	<b>Parametr</b>
<b>Vlastnosti polymeru</b>	Molekulová hmotnost
	Rozpustnost
	Teplota skelného přechodu
<b>Parametry roztoku</b>	Koncentrace
	Viskozita
	Vodivost
	Povrchové napětí
	Aditiva
	pH
<b>Procesní parametry</b>	Vzdálenost
	Aplikované napětí
	Rychlost dávkování
	Typ kolektoru, elektrody
	Teplota, vlhkost vzduchu

Vlhkost okolního vzduchu a jeho teplota má významný vliv na rychlost odpařování rozpouštědla ze systému. Příliš malá vzdálenost elektrod může být příčinou pro deformovaná vlákna. Při zvyšující se vzdálenosti elektrod mají vlákna více času na dloužení a odpaření rozpouštědla, ale je zapotřebí vyššího napětí.

#### **1.4.1. Parametry roztoku pro elektrostatické zvlákňování**

Mezi důležitými vlastnosti roztoku je volba systému polymer-rozpouštědlo, viskozita, povrchové napětí a elektrická vodivost. Koncentrace polymeru v roztoku hraje při tvorbě vláken elektrospinningem velmi důležitou roli. S koncentrací úzce souvisí viskozita roztoku. Víme, že obecně při nízkých koncentracích polymeru v roztoku při elektrospinningu dochází kvůli povrchovému napětí ke vzniku mikročástic. V této chvíli dochází místo elektrospinningu k elektrickému rozprašování. Se zvyšující se koncentrací se kulovité útvary přemění na vlákenné útvary a můžeme pozorovat směs

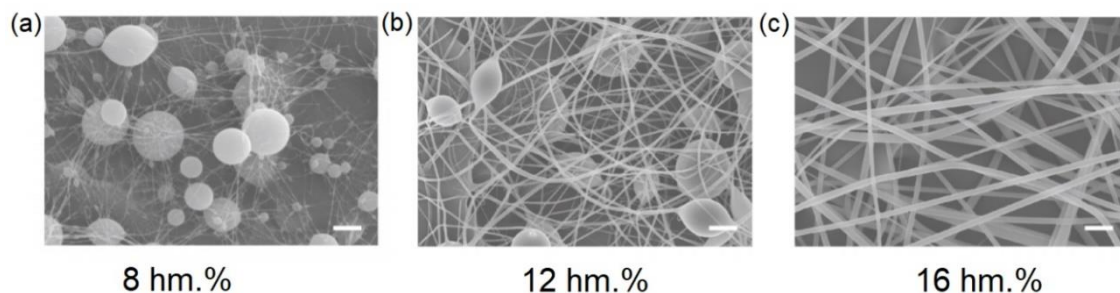


kapkovitých a vlákných útvarů. Když dojdeme ke vhodné koncentraci, pozorujeme hladká vlákna (Eda & Shivkumar, 2007; Gupta et al., 2005; Nie et al., 2009).

Tabulka 3: Dopad změny parametrů na morfologii vláken (Sill & von Recum, 2008)

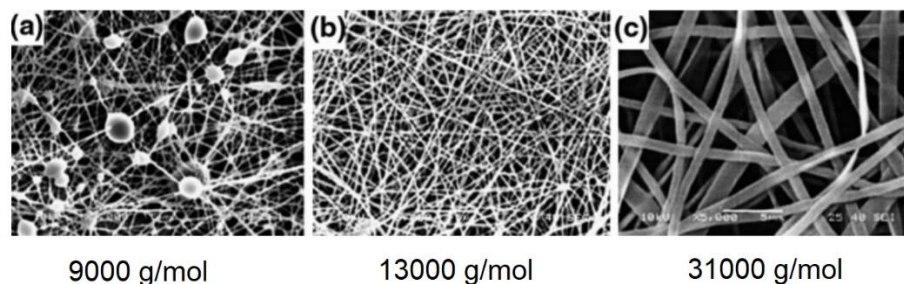
Parametr	Morfologie vláken
↑ Viskozita (koncentrace)	↑ Průměr vláken
↑ Vodivost roztoku	↓ Průměr vláken (široká distribuce)
↑ Vzdálenost kolektoru	↓ Průměr vláken (kapky-krátká vzdálenost)
↑ Aplikované napětí	↓ Průměr vláken
↑ Průtok	↑ Průměr vláken (kapky-velký průtok)

Můžeme pozorovat dvě kritické koncentrace  $C_{\min}$  a  $C_{\max}$ , mezi kterými se roztok polymeru pohybuje. Pod koncentrací  $C_{\min}$  pozorujeme pouze kapkovité defekty, kvůli nedostatečnému zapletení řetězců (Tao & Shivkumar, 2007). Nad touto minimální koncentrací pozorujeme kombinaci vláken a defektů, až do koncentrace  $C_{\max}$ . Při této koncentraci jsou produkována vlákna bez defektů.



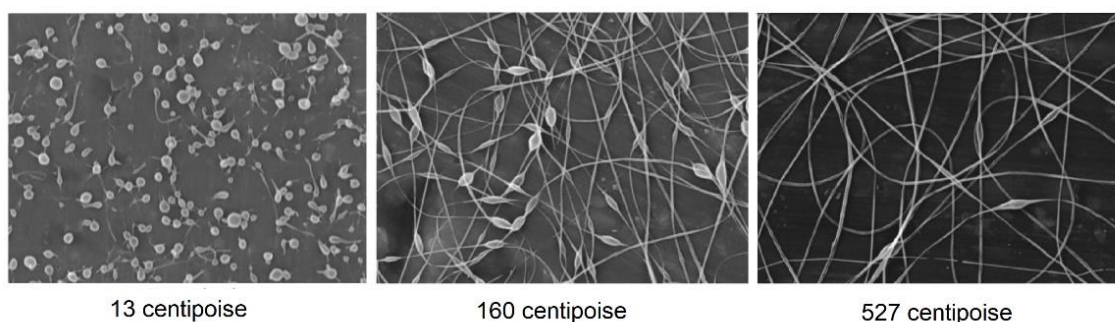
Obrázek 8: Ukázka rozdílů ve struktuře při zvyšování koncentrace polymeru při zvlákňování PVP (Higashi et al., 2020)

Velikost molekulové hmotnosti polymeru je další parametr, který má při elektrospinningu efekt na morfologii vláken. V principu, molekulová hmotnost odráží stupeň zapletení makromolekul polymeru v roztoku. Pokud bychom při konstantní koncentraci roztoku snižovali molekulovou hmotnost, opět by se z hladkých vláken začaly vytvářet kulovité útvary (Jacobs et al., 2010; Lee et al., 2004). Stejný jev byl pozorován v experimentální části této diplomové práce.



Obrázek 9: Ukázka struktury polymerních vláken pro různé molekulové hmotnosti PVA v roztoku (Koski et al., 2004)

Pro tvorbu vláken elektrospinningem je potřeba nalézt vhodnou viskozitu roztoku. Viskozita může být upravena zvyšováním koncentrace polymeru v roztoku. Rozsah viskozit, při kterých je polymerní roztok zvláknitelný, se liší pro každý polymer. Vyšší viskozita se mimo jiné odrazí na průměru vláken, ten se s rostoucí viskozitou zvyšuje. Když viskozita dosáhne určité hranice, znemožní se formace trysek. Zvýšení viskozity můžeme dosáhnout mimo jiné přidáním dalšího polymeru do roztoku o vyšší molekulové hmotnosti (Yuan et al., 2012; Zhang et al., 2008). Jednotka 1 centipoise, zmíněná v popisu obrázku odpovídá 1 mPa·s. Pro uvedení příkladu viskozita při teplotě 20°C u mléka je 2 mPa·s, u olivového oleje 100 mPa·s, u šampónu 3000 mPa·s a u medu přibližně 10 000 mPa·s (Bürkle GmbH, Viscosity of liquids 2011).



Obrázek 10: Ukázka rozdílů ve struktuře vláken pro různé hodnoty viskozity. Jednotka 1 centipoise, zmíněná v popisu obrázku, odpovídá 1 mPa·s (Fong et al., 1999)

Povrchové napětí je při tvorbě vláken dalším důležitým parametrem. Povrchové napětí má původ v silách působících mezi molekulami kapaliny. Kapalina se snaží

zaujmout co nejmenší povrch, a proto i kapky díky minimálnímu povrchu při konstantním objemu mají tvar koule. Při zvlákňování můžeme pozorovat tvorbu kapkovitých defektů, kvůli přítomnosti více molekul rozpouštědla a málo polymerních zapletenin. Pokud je ale koncentrace polymerních klubek dostatečná, tvorba vláken se zlepšuje. Povrchové napětí roztoku polymeru můžeme také měnit volbou jiného rozpouštědla, nebo jejich kombinací (Li & Wang, 2013).

## 1.5. Reologie

Reologie je vědní disciplína, která popisuje tok hmoty a její počátky sahají do roku 1928, kdy byla zkoumána americkým fyzikem E.C. Binghamem.

Při působení vnějších mechanických sil můžeme pozorovat dva krajní typy chování materiálu. Prvním je elastické chování, kde je možné po odstranění vnějších sil pozorovat návrat do původního stavu. Opačným typem je chování viskózní, kde při aplikování vnějších mechanických sil dojde k tečení a nedochází k návratu tělesa do původního stavu. Odezva polymerních materiálů má částečně elastický a částečně viskózní charakter, proto se jejich chování nazývá viskoelastické (Bartovská & Šišková, 2005).

K popisu se využívá modelu dvou planárních desek. Tok si můžeme představit jako nevratnou deformaci, která je způsobena smykovým napětím  $\sigma$  a platí, že za konstantního napětí se deformace zvětšuje. Při smykové deformaci  $\gamma$  dochází k paralelnímu posunu desek.

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (1)$$

Kapalina se nepohybuje stále stejnou rychlostí  $v$ , ale mění se ve vzdálenosti od spodní vrstvy  $dy$ . Hodnota změny rychlosti paralelních vrstev podél osy  $y$  je dána rychlostním gradientem  $D$  (smyková rychlost), který můžeme vyjádřit jako změnu smykové deformace  $\gamma$  v čase  $t$ , jehož jednotkou je  $s^{-1}$ .

$$D = \frac{dv}{dy} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dy} \right) \quad (2)$$

### Newtonovské kapaliny

Viskozita může být vyjadřována jako odpor vůči tečení a je projevem vnitřního tření kapaliny. Dynamická viskozita je látkovou charakteristikou a je závislá na teplotě a tlaku. Kapaliny, které se řídí Newtonovým zákonem, se nazývají *newtonovské*. Tyto látky jsou většinou čisté kapaliny jako je voda, nebo zředěné roztoky polymeru nízkomolekulárního charakteru.

Pro ideální viskózní materiál platí Newtonův zákon pro smykové napětí  $\sigma$ :

$$\sigma = \eta \cdot \frac{dv}{dy} = \eta \cdot D \quad (3)$$

Dynamická viskozita je definována jako podíl smykového napětí  $\sigma$  a smykové rychlosti  $D$ :

$$\eta = \frac{\sigma}{D} \quad (4)$$

kde  $\eta$  je dynamická viskozita [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$  dříve Poise],  $\sigma$  je smykové napětí [ $\text{Pa}$ ] a  $D$  je smyková rychlost [ $\text{s}^{-1}$ ].

Kinematická viskozita  $\nu$  je definována jako podíl dynamické viskozity a hustoty měrné kapaliny:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (5)$$

kde  $\nu$  je kinematická viskozita [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $\eta$  je dynamická viskozita [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ] a  $\rho$  je hustota kapaliny [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]. Kinematická viskozita se používá při popisu dějů, kdy je kapalina ovlivněna vlastní hmotností.

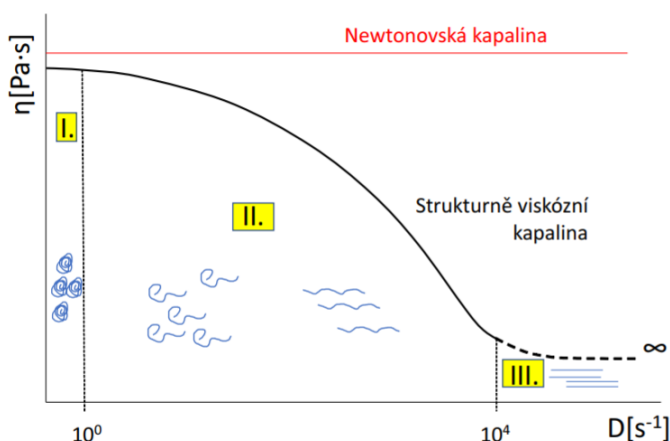
## Nenewtonovské kapaliny

U těchto soustav není závislost smykového napětí a smykové rychlosti lineární. Mohou to být například roztoky polymerů o vysokých molekulových hmotnostech. Neplatí zde Newtonův viskózní zákon v celém rozsahu smykových rychlostí  $D$ . U těchto kapalin je  $\eta$  zdánlivá viskozita a není látkovou konstantou. K charakterizaci toku těchto kapalin je potřeba znát průběh viskozity  $\eta$  v širším rozsahu smykové rychlosti  $D$ .

Viskozitní křivku nenewtonovské kapaliny můžeme popsat rozdělením do několika částí (viz Obrázek 11). V části I. při nízkých smykových rychlostech můžeme pozorovat newtonovské chování kapaliny a můžeme ji popsat výše zmíněným zákonem. Makromolekuly mají tvar klubek a pohybují se jako celek. Část II. můžeme nejlépe popsat pomocí tzv. mocninového zákona, též Ostwald-de Waleho, kde závislost napětí na rychlosti smykové deformace není lineární:

$$\sigma = K \cdot D^n \quad (6)$$

kde  $\sigma$  je smykové napětí [Pa],  $D$  je smyková rychlost [ $s^{-1}$ ],  $n$  je index nenewtonovského chování, který vyjadřuje stupeň odklonu od tokové křivky newtonského charakteru a  $K$  je index úměrnosti (konzistence). Oba indexy jsou konstanty závislé na teplotě.

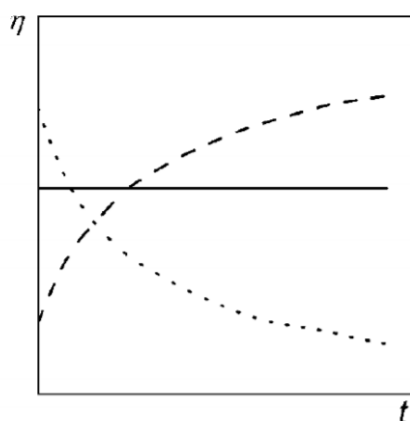


Obrázek 11: Viskozitní křivka pseudoplastické kapaliny (Divínová, b.r.)

Pokud je index  $n < 1$  viskozita  $\eta$  klesá se zvyšující se smykovou rychlostí  $D$  a jedná se o *pseudoplastické tekutiny*. Tyto řídnuocí tekutiny mohou téct už při nízkých hodnotách smykového napětí, což je vítanou vlastností v průmyslu. S rostoucí smykovou rychlostí se částice či molekuly začnou orientovat ve směru pohybu tekutiny. Jedná se zejména o roztoky polymerů a taveniny. Pokud změna struktury nastane až po nějaké době, jedná se o tixotropní tekutiny.

Pokud je index  $n > 1$  viskozita  $\eta$  stoupá se zvyšující se smykovou rychlostí  $D$  a jedná se o *dilatantní tekutiny*. V těchto houstnoucích tekutinách se při vyšších smykových rychlostech začínají částice uspořádat do vrstev a suspenze se mírně roztáhne nebo také dilatuje. Mezi dilatantní jevy patří například tuhnutí betonu, nebo suspenze škrobu ve vodě. Pokud dilatace suspenze pozorujeme se zpožděním, mluvíme o reopexních tekutinách.

Další skupinou jsou Binghamské kapaliny, u kterých dochází k toku až po překročení určitého smykového napětí, nebo také meze toku. Za klidového stavu se chovají jako pevné těleso. Mez toku udává minimální sílu, která je potřeba k přerušení interakcí mezi molekulami a částicemi v tekutině a tím začne kapalina téct. Jako příklad Birminghamské tekutiny můžeme uvést zubní pastu.

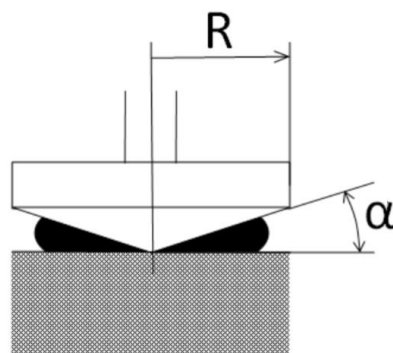


Obrázek 12: Časová závislost viskozity. Newtonská kapalina (plná čára), tixotropní kapalina (tečkovaná) a reopexní kapalina (čárkovaná), (Holubová, 2014)

Jak bylo zmíněno, reologické vlastnosti látek mohou být komplikovány závislostí na čase. Pokud s dobou působení smykového napětí klesá viskozita, jedná se o látky

tixotropní. Toto souvisí s rozrušováním nadmolekulární struktury a jakmile přestaneme působit napětím, viskozita opět stoupá. Reopexní soustavy naopak ukazují, že smykové napětí pomáhá vytvořit vyšší stupeň uspořádanosti řetězců, které je doprovázeno zvýšením viskozity.

Na rotačních viskozimetrech můžeme mít uspořádání například kužel-deska, kterého bylo používáno v této práci (viz *Obrázek 13*). Vzorek je umístěn mezi spodní statickou deskou a horní rotující kužel, kde jedna se otáčí o dané úhlové rychlosti  $w$  a zjišťujeme kroutící moment  $M$ . Kroutící moment je úměrný smykovému napětí a je přenášený přes vzorek na statickou plochu. Druhá plocha je statická a na ní se umísťuje vzorek. Smyková rychlost je měřitelná veličina přímo úměrná rychlosti otáčení. K měření jsem použil režim CR (Controlled Rate), kdy jsem předem nastavil smykovou rychlost  $D$  a měřil jsem smykové napětí a viskozitu. Rotačním viskozimetrem snadno získáme hodnoty napětí  $\sigma \approx M$  pro různé hodnoty rychlostního gradientu  $D$ , jehož hodnota je dána rychlostí otáčení a poloměrem válců.



*Obrázek 13: Schéma rotačního viskozimetru (Holubová, 2014)*

Další typy viskozimetrů rozlišujeme podle metody měření. Pro měření viskozity se běžně používají průtokové, tělískové (pádové) a rotační viskozimetry. Rotační viskozimetry můžeme ještě rozdělit podle různého provedení, rozsahů a uspořádání, které se vždy provádí podle požadavků, které vyplývají ze struktury měřené kapaliny.

Vztah mezi smykovým napětím  $\sigma$  a momentem síly  $M$  viskozimetru uspořádaného kužel-deska je vyjádřeno rovnicí:

$$\sigma = \frac{3 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \quad (7)$$

A pro smykovou rychlost dále platí:

$$D = \frac{w}{\alpha} \quad (8)$$

kde  $w$  je úhlová rychlost [ $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ] a úhel  $\alpha$  je úhel štěrbin v radiánech. Tokovou rovnicí newtonovských kapalin můžeme tímto viskozimetrem určovat přímo z naměřených závislostí momentu síly a úhlové rychlosti a platí následující vztah:

$$\eta = \frac{\sigma}{D} = \frac{3 \cdot M \cdot \alpha}{2 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot w} \quad (9)$$

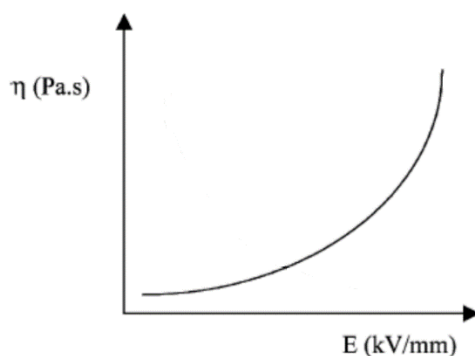
kde  $M$  je kroutící moment a  $R$  je poloměr kužele.

## 1.6. Elektroeologie

Elektroeologie vysvětluje, jak se propojí makromolekuly v roztoku při aplikování elektrického pole. Willis Winslow byl první, kdo v roce 1949 pozoroval tyto jevy.

Po vystavení polarizovaných částic vnějšímu elektrickému poli se vytvoří řetězová struktura ve směru intenzity elektrického pole. Tento jev pozorujeme například na rozptýlených částicích v suspenzi, kde se vlivem elektrického pole částice polarizují, a vytváří se tak orientovaná struktura ve směru intenzity. Řetězové struktury způsobí, že struktura je výrazně pevnější a viskozita a smykové napětí kapalin výrazně roste (Růžička, 2000).

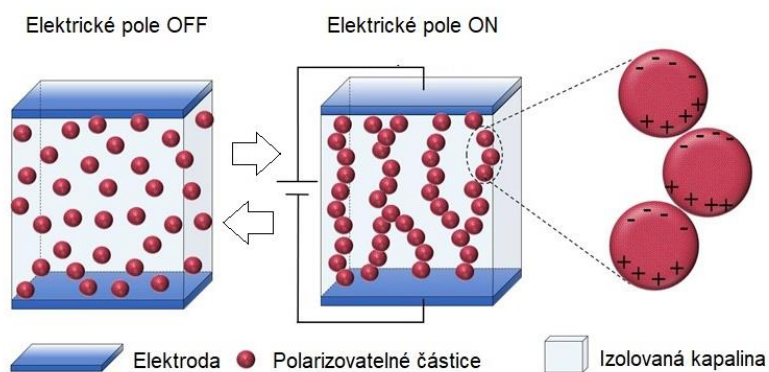




Obrázek 14: Schéma závislosti mezi viskozitou a intenzitou elektrického pole v ER kapalinách (Hao, 2002)

Během procesu elektrického zvláknování je reologické chování polymerního roztoku významně ovlivněno přítomností vnějšího elektrického pole a jeden z měřitelných parametrů v elektrickém poli je viskozita.

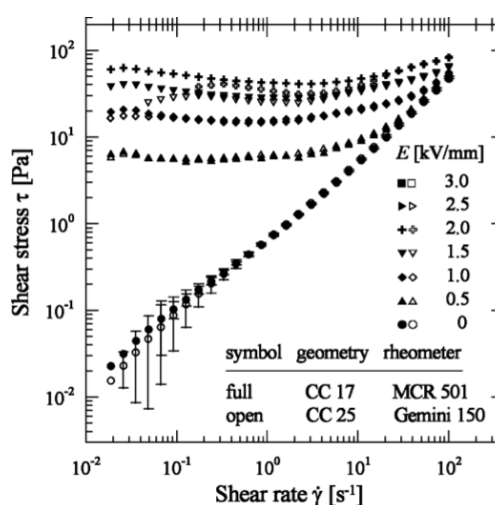
Elektroreologické kapaliny jsou speciální viskózní kapaliny, které jsou charakterizovány tím, že mají schopnost výrazně změnit své mechanické vlastnosti za přítomnosti elektrického pole. Těchto vlastností může být využito v technických aplikacích jako například v hydraulických ventilech, tlumičích, nebo brzdách. Tento efekt je slabší pro polymerní a organické roztoky, než pro anorganické materiály (Hao, 2002).



Obrázek 15: Schéma elektroreologického chování částic (Kwon et al., 2015)

V pracích Peer můžeme pozorovat změny při nízkých otáčkách viskozimetru pro 10% hmot. roztok polyanilinových částic v oleji (Peer et al., 2014). V souladu s průzkumem Peer bylo provedeno měření roztoku PA 6, který vykazoval zvýšení viskozity po vystavení elektrickému poli v rozpětí 19-25% (Tomáš Kalous, 2019).

Může být vysloven předpoklad, že interakci dvou makromolekul je možné zprostředkovat skrze molekuly rozpouštědla, které svou vysokou mobilitou umožňují překlenutí prostoru mezi řetězci makromolekul a usnadňují interakci dipólů (Tomáš Kalous, 2019)

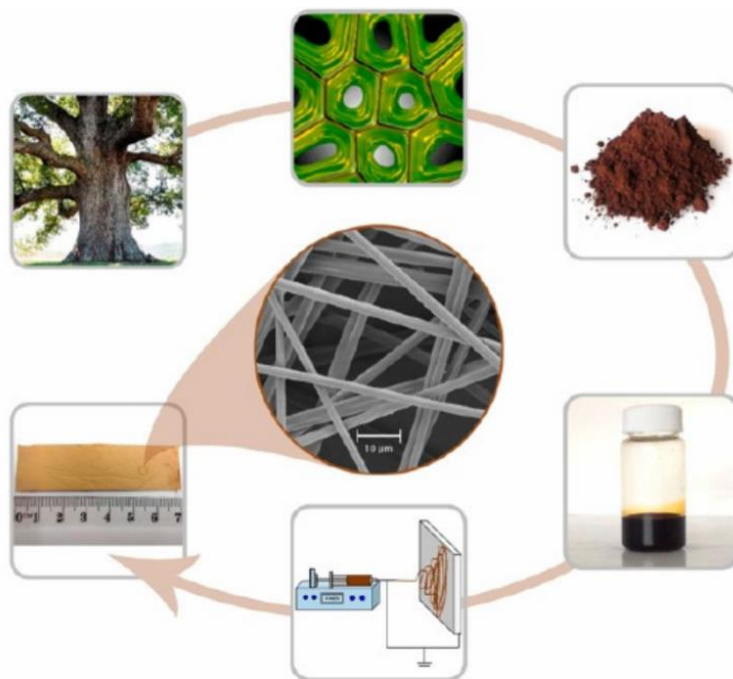


Obrázek 16: Ukázka nárůstu smykového napětí v oblasti nízkých otáček (Peer et al., 2014)

Ne každý materiál je vhodný pro elektrostatické zvlákňování. Výsledky ukazují na vhodnost užití elektroeologické charakterizace polymerních materiálů ještě před vlastním zvlákňováním, například viskozity v přítomnosti a absenci elektrického pole. Na základě této charakterizace lze předvídat kvalitu produkované nanovlákněné vrstvy či vůbec její vznik. Můžeme také na základě výsledků posoudit možnost přidání komponenty podporující zvlákňování. Výsledky po porovnání s dobře zvlákňitelnými polymery pomohou stanovit meze, ve kterých se roztok neznámého polymeru může pohybovat, aby byl dobře zvlákňitelný pomocí elektrosponingu („Speciální sekce fyzika“, b.r.).

## 1.7. Elektrostatické zvlákňování ligninu

Lignin má poměrně špatnou schopnost tvorby vláken pomocí elektrospinningu v porovnání s lineárními vysokomolekulárními polymery. Roztok musí být modifikován smíšením s druhým polymerem, nebo použitím vysokomolekulární frakce ligninu (Poursorkhabi et al., 2016). Molekulová hmotnost ligninu je obecně relativně nízká, není sjednocená a závisí na rostlinném zdroji a metodě extrakce. Pro elektrické zvlákňování je jednou z podmínek to, aby měl roztok polymeru požadovanou viskozitu. Požadovaná viskozita se liší s druhem ligninu a úzce závisí s molekulovou hmotností a koncentrací ligninu v roztoku.



Obrázek 17: Schéma elektrostatického zvlákňování roztoku ligninu (Oroumei et al., 2015)

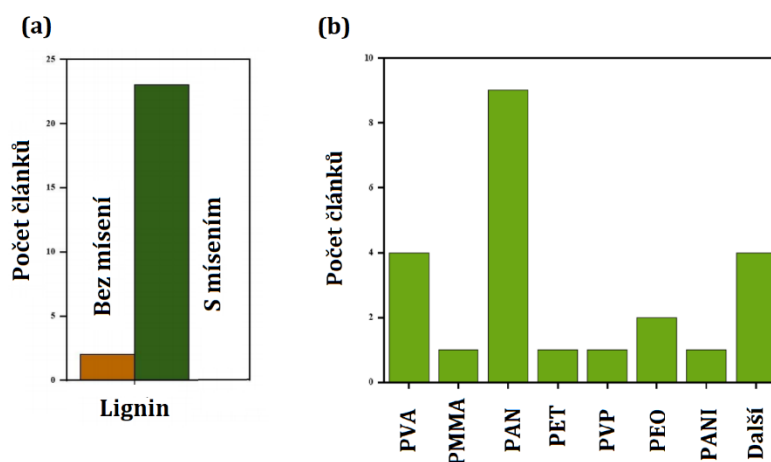
Příprava ligninových vláken elektrostatickým zvlákňováním bez přidaného polymeru je v literatuře stále velmi málo zmiňována. Makromolekuly ligninu v roztoku nedokážou vytvořit dostatečné zapletení řetězců a dochází tak spíše ke sprayingu.

Bez přidaného polymeru se první podařilo zvláknit Organosolov lignin s nízkou molekulovou hmotností (Lallave et al., 2007) a dalším skupinám (Aslanzadeh et al., 2016). Několik skupin se zabývalo zvlákněním ligninu pomocí elektrospinningu (Schlee et al., 2019; Wei et al., 2020), ve většině případů se ale tvořili kapky místo vláken (Oroumei et al., 2015).

V návaznosti na mou bakalářskou práci, kde se podařilo zvláknit lignin a následně karbonizovat na uhlíková vlákna odstředivým zvlákněním se snažíme stanovit vhodné procesní parametry pro elektrostatické zvláknění (Jan Lepšík, 2018). Vlákna byla připravena bez přidaného polymeru z ligninu v DMF několika technikami přípravy polymerních nanovláken s největší výtěžností u elektro-odstředivého zvláknění.

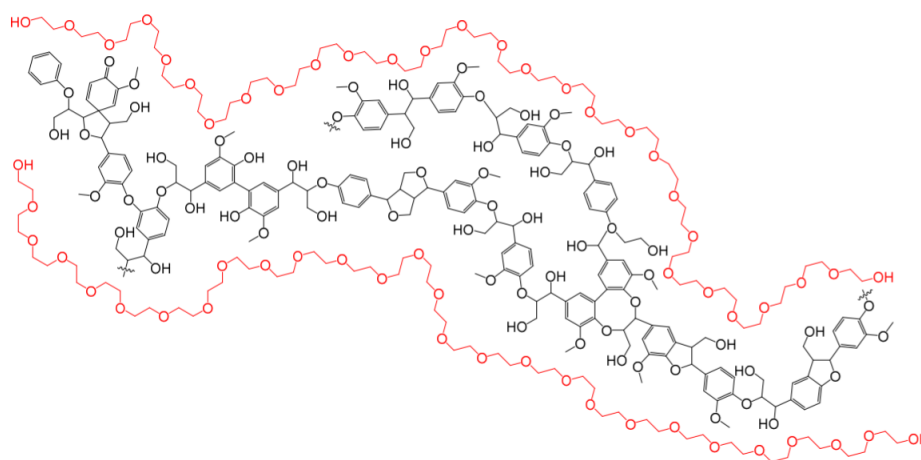
### **1.7.1. Mísení ligninu**

Roztok samotného ligninu v rozpouštědle často nedosahuje potřebné viskoelastivity pro elektrospinning a je tedy stále otevřeným úkolem. Proto se lignin často mísí s dalším polymerem. Většina vědeckých publikací se zabývá zvlákněním ligninu s přidaným nosným polymerem. Každý typ polymeru různě ovlivňuje morfologii a fyzikální vlastnosti výsledných vláken. Na obrázku 18 b) můžeme vidět s jakými polymery se lignin běžně mísí. Vlákna takto vytvořená se ve většině případů vyrábí pro přeměnu na vlákna uhlíková a využití shledávají jako elektrodový materiál v superkapacitorech. Mísení sice zlepšuje vlastnosti materiálu, ale zvýší náklady na finální produkt, proto se preferuje co nejmenší koncentrace dalšího polymeru. V práci (Adam et al., 2020) je shrnuta celá škála směsí polymerů s ligninem, parametrů zvláknění, podmínek při přeměně na uhlíková vlákna a jejich elektrických vlastností.



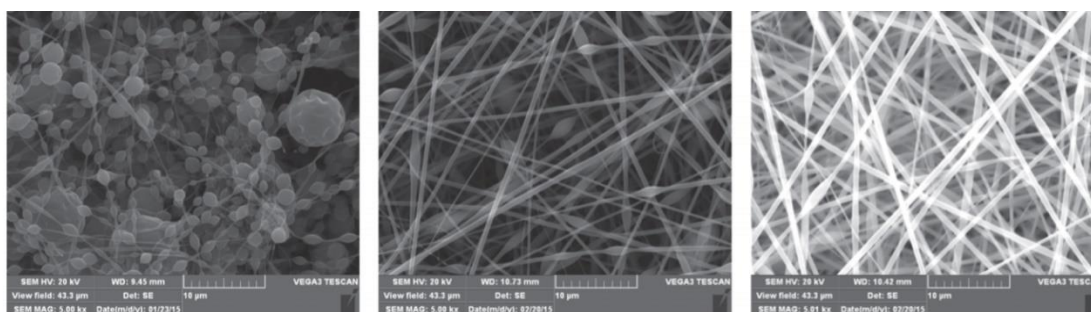
Obrázek 18: (a) Počet vědeckých článků o elektrospinningu ligninu bez dalšího smísení s polymerem a se smísením, (b) Druhy polymerů, se kterými se lignin dá smíset za účelem tvorby vláken (Adam et al., 2020)

Přidáním PEO usnadní formování vláken i jiných biopolymerů z roztoku pomocí elektrospinningu, jako je keratin, nebo chitosan. Předchozí výzkum ukázal, že s přidavkem 1-2 hm.% PEO se zlepší vlastnosti vláken (Imel et al., 2016). Přídavek PEO je úspěšně pozorován ve více studiích (Aslanzadeh et al., 2016; Poursorkhabi et al., 2015). PEO je mísitelný s ligninem a rozpustný ve vodě a dodává roztoku elasticitu. Tento polymer se ale vyskytuje v široké škále molekulových hmotností s různými oblastmi použití a jinými fyzikálními vlastnostmi, které se při mísení s ligninem projeví.



Obrázek 19: Účinek polyetylenoxidu na uspořádání Softwood ligninu v roztoku (Imel et al., 2016)

Dalším z přístupů, jak umožnit ligninu lépe zvláknovat, je rozpuštění ve vhodném rozpouštědle spolu s PVA, PAN, nebo PP (Kadla et al., 2002; Kubo & Kadla, 2005; Lai et al., 2014). S rostoucím podílem syntetické složky je problém v tepelných procesech nutných k přeměně na uhlíková vlákna. Vlákna nevydrží pohromadě a roztaví se (J. I. Dalmeyer, b.r.). Lignin ve směsi s voděrozpustnými polymery jako je PEO a PVA se zvláknit podařilo. (Poursorkhabi et al., 2015). V návaznosti na vodná rozpouštědla, lignin a PAN v DMF byla zvlákněna pomocí elektrostatického zvláknování, za účelem nahrazení části PAN za lignin. Tato studie ukázala, že se zvyšujícím obsahem ligninu od 50% do 80% se snižuje viskozita a elektrická vodivost, což vede k tvorbě kapkovitých defektů a tlustějších vláken (Seo et al., b.r.). Dále stojí za zmínku elektrospinning z roztoku s příměsí dalších biopolymerů jako je celulóza (Ahn et al., 2014), nebo chitosan (Schreiber et al., 2014).



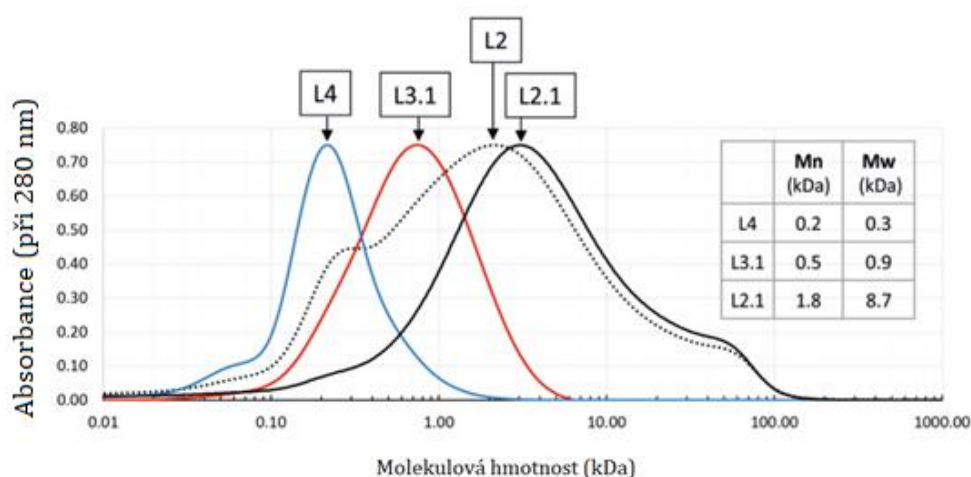
Obrázek 20: Zvyšování koncentrace syntetické složky (PEO) ve zvláknovacím roztoku (Aslanzadeh et al., 2016)

### 1.7.2. Úprava ligninu

Jednou z klíčových charakteristik pro lignin je sjednocení jeho molekulové hmotnosti. Protože lignin z výroby vychází s vysokým obsahem nečistot, je proto nutné před zvláknováním tyto nečistoty redukovat. Pokud provedeme frakcionaci ligninu pomocí organických rozpouštědel, můžeme dostat jednotlivé frakce o daných molekulových hmotnostech (I. Dalmeyer et al., 2014). Za účelem získání více informací o jeho složité struktuře a fyzikálních vlastnostech je lignin rozdělen do frakcí o různých molekulových hmotnostech (Yoshida et al., 1987). Po této úpravě jsme schopni izolovat

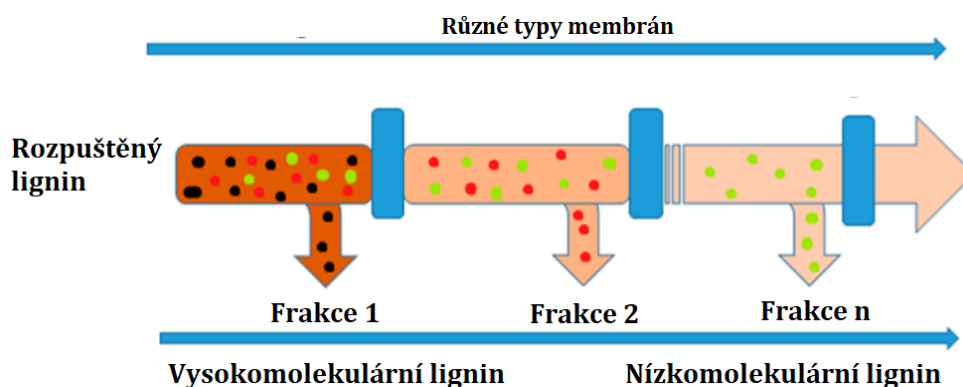
z materiálu pouze námi požadovanou frakci. Fragменты ligninu s nižší molekulovou hmotností jsou rozpustné lépe a ve více rozpouštědlech, než fragmenty s vyšší molekulovou hmotností (Horvath, 2006).

Frakcionace komerčně dostupných ligninů pomocí organických rozpouštědel je známa (Teng et al., 2013). Nečistoty ligninu jsou odstraněny promýváním okyselenou vodou. První až třetí frakce jsou získány opakovaným promýváním v methanolu. Nerozpuštěný vysokomolekulární lignin je dále rozpuštěn ve směsi methanol/dimethylchlorid 70/30 (objemových procent) za účelem zvýšení čistoty.



Obrázek 21: Analýza frakcí ligninu pomocí chromatografie po frakcionaci organickými rozpouštědly. Frakce L4 s nejnižší a frakce L2.1 s nejvyšší střední molekulovou hmotností (Hämäläinen et al., 2018).

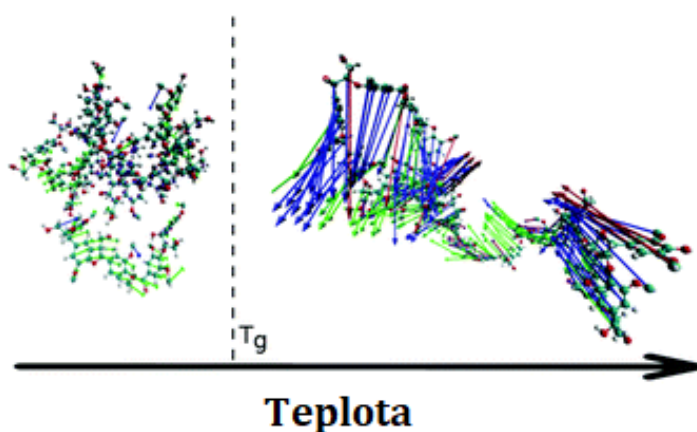
Právě kvůli své heterogenní struktuře lignin selhává jako prekurzor pro uhlíková vlákna. Frakcionace za účelem sjednotit strukturu je vhodný způsob, jak získat specifické vlastnosti. Frakcionace může probíhat pomocí organických rozpouštědel, enzymatické úpravy, nebo pomocí membránových technologií. Membránové technologie využívají fyzikální filtrace na základě odlišných polymerních velikostí pro různé molekulové hmotnosti (viz Obrázek 22). (Jääskeläinen et al., 2017; Sadeghifar & Ragauskas, 2020)



Obrázek 22: Frakcionace pomocí membránové technologie (Sadeghifar & Ragauskas, 2020)

Každý krok úpravy vláken na uhlíková vlákna zahrnuje tepelnou úpravu, proto chceme znát, jak se lignin chová za vyšších teplot. Také při tepelném zpracování biomasy se teploty dostávají nad jeho teploty skelného přechodu.

Teplota skelného přechodu je definována jako inflexní interval tepelného průběhu a indikuje teplotu, ve které materiál přechází ze sklovitého stavu do kaučukovitého stavu. Toto chování je způsobeno zvýšeným pohybem segmentů makromolekul. Pro amorfní polymery se viskozita při zvyšování teploty kontinuálně snižuje. Zahříváním se segmenty molekuly začnou pohybovat, dokud se materiál zcela neroztaví. Čím více je struktura ligninu zesíťovaná, tím vyšší je teplota skelného přechodu (Norberg, 2012)



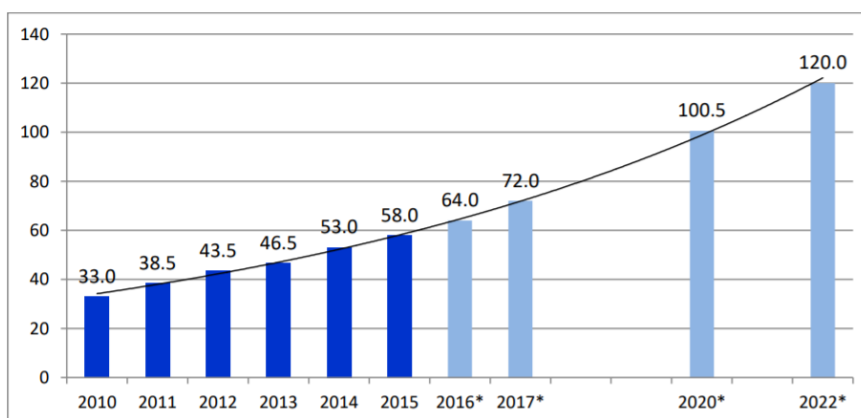
Obrázek 23: Pohyb atomů v molekule ligninu po překročení teploty skelného přechodu (Radziuk & Möhwald, 2016)



Rozdílná teplota skelného přechodu po frakcionaci může odkazovat na oddělení nízkomolekulárních složek, které byly odstraněny. Obecně vyšší molekulová hmotnost ligninu vede k vyšším teplotám skelného přechodu. Teplota skelného přechodu ligninu určená pomocí DSC se liší pro různé typy ligninů. Například pro lignin z jehličnatých stromů se teplota pohybuje v rozmezí 138-160°C, pro lignin izolovaný z listnatých stromů pomocí Kraft procesu 110-130°C a pro lignin izolovaný z listnatých stromů pomocí Organosolého procesu je teplota určena na 95°C (Kun & Pukánszky, 2017).

## 1.8. Uhlíková vlákna na bázi ligninu

Uhlíková vlákna jsou pro svou nízkou hustotu vyráběna po celém světě. Tato vlákna jsou dnes hojně využívána spíše ve speciálních oblastech jako jsou automotive, aerospace, sportovní zboží, nebo v elektronice. Uhlíková vlákna jsou ve více než 90-ti% vyráběna z polyakrylonitrilového (PAN) prekursoru, který je produktem při zpracování ropy. Komerční aplikace uhlíkových vláken je podstatně omezena jejich cenou, kde 50% ceny uhlíkových vláken připadá nákladům na prekursor PAN (Mainka, b.r.). Výroba uhlíkových vláken je tedy poměrně nákladná, a proto je jejich aplikace limitována na vysokovýkonné materiály.

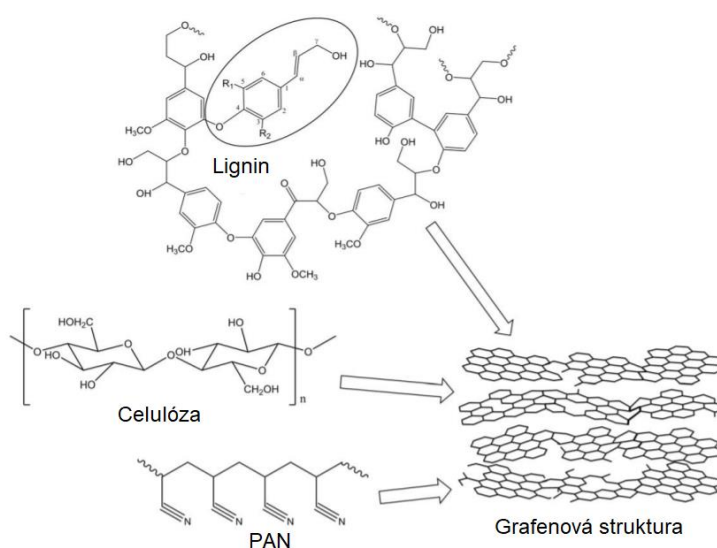


Obrázek 24: Globální poptávka po uhlíkových vláknech v kilotunách v časové ose od roku 2010 do roku 2022 (Composites Market Report 2016, b.r.)

Lignin je masově produkován v papírenském průmyslu a bio rafinériích. Papírenský průmysl ročně produkuje kolem 50-60 milionů tun a z 98-ti% je lignin spalován jako zdroj energie (Chen, b.r.). Tento přírodní polymer se nabízí jako náhrada za polymer syntetický. Hledá využití a je schopen redukovat náklady na výrobu o více než 80%, proto je zvažován jako alternativa za PAN (F. Baker, b.r.). Je atraktivním zdrojem uhlíkových vláken z ekonomického i ekologického hlediska.

Zlepšení mechanických vlastností ligninových vláken dosáhneme jejich karbonizací (Mijung Cho et al., 2017). Abychom dosáhli dobrých mechanických vlastností, musí být lignin nejen velmi čistý, ale také mít rovnoměrné uspořádání molekulové hmotnosti (D. A. Baker & Rials, 2013). Uhlíková vlákna na bázi ligninu jsou typicky produkována konvenčními metodami jako je melt spinning, dry spinning, nebo wet spinning (Chatterjee et al., 2016; Sudo & Shimizu, 1992). Průměry takto připravených vláken se pohybují v desítkách mikrometrů, zatímco elektrospinning vytváří vlákna v jednotkách mikro až stovkách nanometrů.

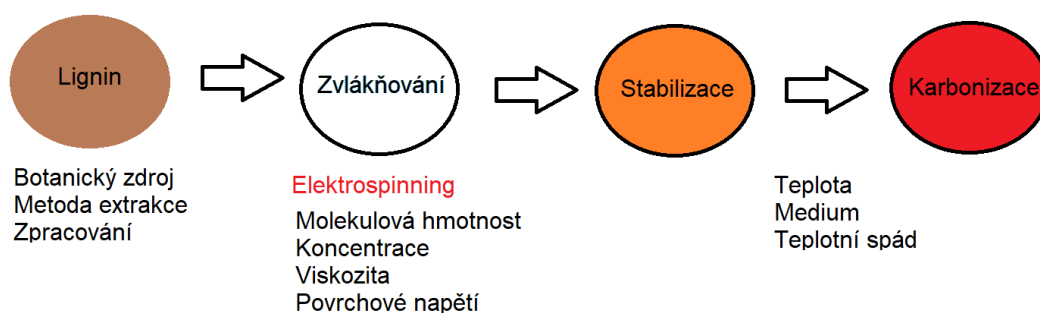
Lignin obsahuje kolem 65-ti% uhlíku a je již částečně oxidován. Celulóza má v porovnání s ligninem lépe orientovanou strukturu, ale chybí jí právě dostatečný obsah uhlíku. Obecně mají celulózová vlákna obsah uhlíku přibližně 45% a po karbonizaci pouze kolem 15-30-ti% (Bengtsson et al., 2019). V několika studiích se připravují vhodné směsi ligninu a celulózy (Byrne et al., 2018).



Obrázek 25: Prekurzory pro grafenovou strukturu: lignin se zakroužkovanou strukturální jednotkou, celulóza a PAN (Ogale et al., 2016)

První příprava uhlíkových vláken na bázi ligninu proběhla v 60. letech pomocí dry- a wet-spinningu a dále byla využívána spíše metoda melt-spinningu. V této metodě je roztavený lignin vytlačen skrz spinneretu a tvoří vlákna, která jsou zachycena na kolektoru (Akpan & Adeosun, 2019). Výroba ligninových vláken je stále složitá, kvůli jeho nespojité molekulové hmotnosti, polydisperzitě a amorfní struktuře. Lignin je termoplastický polymer a při tavném zvlákňování je důležitá jeho  $T_g$ . Aby nedošlo ke spojení ligninových vláken je nutné při zvlákňování udržovat teplotu nižší, než je teplota  $T_g$  konkrétního ligninu. Jelikož původ ligninu má velký dopad na jeho vlastnosti, liší se jeho teploty skelného přechodu s různými druhy ligninů.

Obecně je výroba uhlíkových vláken na bázi ligninu rozdělena do několika kroků (viz *Obrázek 26*). Nejprve musíme upravit lignin tak, aby měl dostatečnou čistotu a neobsahoval nežádoucí sloučeniny. Dalším krokem je příprava vhodného roztoku a samotné zvlákňování. Zvlákňování může probíhat pomocí elektrospinningu (Lallave et al., 2007; Rosas et al., 2014).



*Obrázek 26: Postup a proměnné při přípravě uhlíkových vláken na bázi ligninu*

Dalším krokem je stabilizace na vzduchu. Pokud bychom vlákna ihned karbonizovali, vlákna se roztaví po dosažení  $T_m$ . Proto je oxidujeme na vzduchu při teplotách 200 °C a zesítujeme tak ligninové řetězce pomocí etherových skupin. Stabilizace předpokládá pospojování původních polymerních molekul navzájem a vytvoření netavitelné struktury. Jedná se o potřebný krok přeměny ligninových vláken na vlákna uhlíková. Toto pospojování zvýší teplotu skelného přechodu a umožní vláknům vydržet vysoké teploty v inertní atmosféře. V některých studiích se v přeměně na vlákna uhlíková vynechá krok stabilizace, což může vést ke zvýšení vodivosti vláken (MiJung

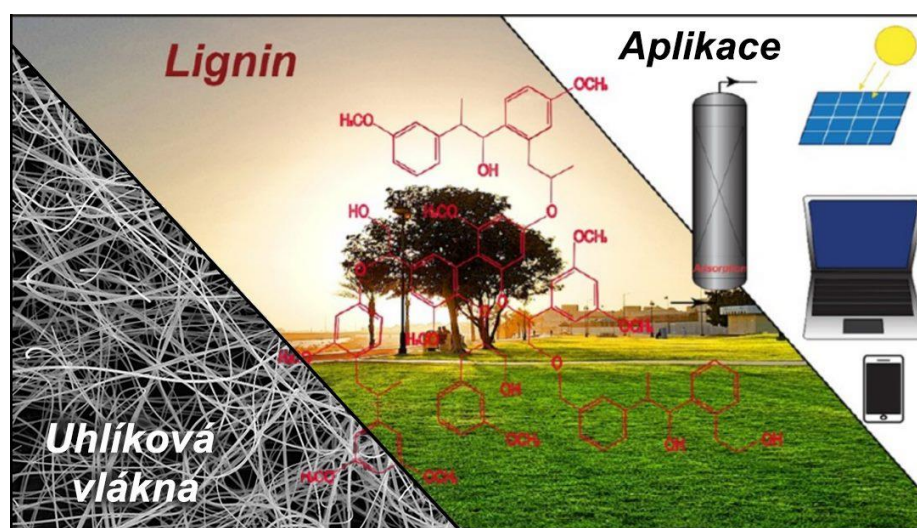
Cho et al., b.r.). Náhrada ligninu za PAN nejen sníží náklady na počáteční materiál, ale také jednoznačně zvýší rychlost stabilizace vláken (Fang et al., 2017).

Během karbonizace v materiálu kromě uhlíku zreagují ostatní prvky a pak se v plynné podobě vypaří. Karbonizace probíhá v inertní atmosféře, při teplotách kolem 1000°C. Struktura by měla obsahovat více než 90% uhlíku. Kvůli uvolňování páry a plynů z vláken se mění povrch a tvoří se vady a defekty (Faruk & Sain, 2016.). Karbonizace ligninu vede k produktům s dobrými elektrickými vlastnostmi jako je vodivost. Pro svůj vysoký obsah uhlíku a jeho dominantní aromatickou strukturu je lignin velmi atraktivní při úvahách o vhodném materiálu pro přípravu uhlíkových vláken. Při karbonizaci se zmenší průměr vláken a zároveň se zvýší jejich vodivost i specifický povrch (Poursorkhabi et al., 2015).

Přidáním plastického členu do zvláknovacího roztoku se výrazně prodlouží karbonizace, což má za výsledek vyšší náklady na výsledná vlákna. Lignin je již částečně oxidován, tudíž oxidační stabilizace samotných ligninových vláken je podstatně rychlejší (v řádu minut), než u jiných prekurzorů (v řádu hodin) (Baker & Rials, 2013, s. 715).

### **1.8.1. Aplikace**

Tzv. “zelená” uhlíková vlákna na bázi ligninu můžeme využít jako materiál pro elektrody v aplikacích pro uskladnění energie (Kumar et al., 2019). Uhlíková vlákna mají vysoký specifický povrch, vysokou porozitu, vysokou vodivost a vysoký obsah uhlíku. Tyto vlastnosti z nich dělají ekonomicky zajímavý materiál pro elektrody v superkapacitorech. Aplikace ve strukturálních kompozitech a automotive průmyslu doposud není možná, kvůli složité struktuře ligninu. Uhlíková vlákna na bázi ligninu ale můžeme využít v nestrukturních aplikacích jako například při adsorpci plynů, čištění vody, nebo termální izolaci. Ačkoliv uhlíková vlákna na bázi ligninu nemohou konkurovat vláknům z PAN co se týče mechanických vlastností, mají velmi dobré elektrické vlastnosti. Vlákna můžeme ještě dopovat metalickými ionty, nebo heteroatomy pro zlepšení elektrických vlastností.



Obrázek 27: Aplikace uhlíkových vláken na bázi ligninu (Svinterikos et al., 2020)

Vývoj v oblasti skladování energie je žádoucí právě díky rychle se rozvíjejícím oblastem elektromobility a přenosných elektrických zařízení. Superkapacitory jsou schopné skladovat a následně uvolnit elektrickou energii díky iontové adsorpci na povrchu elektrody. Jejich kapacita je úměrná specifickému povrchu elektrody, která může být tvořena uhlíkovými vlákny (Lai et al., 2014). Za účelem výroby elektrody z uhlíkových vláken do superkapacitorů z přírodního, levného materiálu bylo vyzkoušeno několik zdrojů ligninu (Stojanovska et al., 2018) (Ranallo et al., 2016; Wei et al., 2020).

Velký vliv na finální vlákna mají výrobní parametry jako je způsob tvorby vláken a následný postup tepelných úprav. Pokroky v nalezení lepších vlastností musíme hledat ve všech aspektech tvorby vláken, počínaje strukturou ligninu. Dosažení dobrých mechanických vlastností uhlíkových vláken z ligninu s nízkými procesními náklady je zatím nesplněný úkol (Ian Dallmeyer, b.r.).

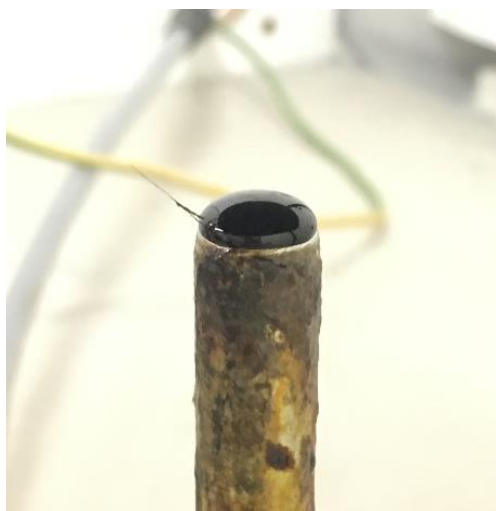
## **2. Experimentální část**

### **2.2. Použité chemikálie**

Prášek ligninu byl získán ze tří různých zdrojů. Jedním zdrojem byla společnost Sigma Aldrich s.r.o., dalším zdrojem byla instituce UPM Biochemicals, Helsinky, Finland a instituce MetGen, Kaarina, Finland. K rozpouštění roztoků byl podle Hansenových parametrů rozpustnosti použit dimethylformamid (DMF). Jako přísady pro změnu viskozity a odstranění kapkovitých defektů byly vyzkoušeny tyto chemikálie: methanol (MeOH), chlorid sodný (NaCl), kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a kyselina fosforečná (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Roztok ligninu byl mísen s polyethylenoxidem (PEO) o různých molekulových hmotnostech. Zkouška rozpustnosti ligninu v tetrahydrofuranu (THF) byla provedena v různých koncentracích THF.

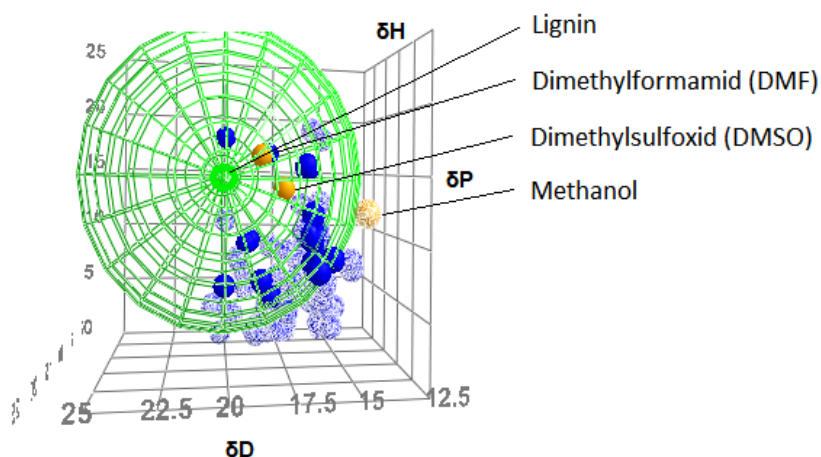
### **2.3. Použité přístroje**

Zvlákňování probíhalo v laboratořích na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci. Na ligninu bylo odzkoušeno odstředivé zvlákňování i za pomoci zdroje vysokého napětí. Dále byla testována metoda stejnosměrného i střídavého elektrostatického zvlákňování. Jako vhodná metoda přípravy vláken z ligninu bylo zvoleno elektrostatické zvlákňování pomocí stejnosměrného zdroje napětí. Zvlákňování probíhalo základním způsobem z tyčkové elektrody na deskový kolektor. Zvlákňovací napětí bylo odzkoušeno v rozmezí 30-60 kV a vzdálenost elektrod 10-15 cm.



Obrázek 28: Zaslá tryska na tyčce s roztokem ligninu

Pro výběr vhodného rozpouštědla bylo využito Hansenových parametrů rozpustnosti. Vhodná rozpouštědla pro makromolekulu ligninu se v grafu nacházejí uvnitř sféry a nejbližší středu. Takto sestrojený graf ukázal, že jedním z dobrých rozpouštědel pro lignin se jevil dimethylformamid (DMF), který byl jako jediný použitý v této práci. V grafu je pro porovnání dimethylsulfoxid a methanol. Hansenovy parametry rozpustnosti jednotlivých materiálů, včetně grafů, byly zjištěny ze zakoupeného softwaru „Hansen Solubility Parameters in Practice-HSPiP“, verze HSPiP 5th Edition 5.0.04.



Obrázek 29: Graf 3D sféry Hansenových parametrů rozpustnosti pro lignin (Hansen, 2007b)

### **2.3.1. Použité experimentální metody**

#### **Elektroreologie**

K měření viskozity v elektrickém poli byl upraven deskový viskozimetr Bohlin Gemini HR. Deska byla nabíjena zvlákňovacím napětím (10 kV) a druhá byla uzemněna. Mezi desky byla umístěna nevodivá vrstva z polyethylenu, aby nedošlo k poškození měřícího zařízení. Zdroj vysokého napětí byl nastaven na stejnosměrný proud a měření probíhalo při nastavení mezery mezi deskami na 0,200 mm.

#### **TGA**

Na přístroji firmy Mettler Toledo, TGA/SDTA851 do teplot 300°C a 600°C v atmosféře dusíku.

#### **DSC**

Pro měření byl použit diferenční snímací kalorimetr od firmy Mettler Toledo, DSC 3+. Měření proběhlo v atmosféře dusíku. Zahřátí proběhlo na teplotu 600 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Průtok dusíku 50 ml/min.

#### **Gelová chromatografie**

Byl použit systém Ultimate 3000 firmy Dionex s připojeným UV-VIS diode array detektorem, ELSD detektorem Varian LC-385 a detektorem rozptylu světla Agilent MDS 1260. Přístroj byl ovládán softwarem Chromeleon verze 6.80 SR12. Separace probíhala na koloně Phenomenex Phenogel 1E5. Velikost částic byla 5 µm, délka kolony 300 mm a vnitřní průměr kolony 7,8 mm. Jako mobilní fáze bylo použito tetrahydrofuran HPLC čistoty. Rychlost průtoku mobilní fáze byla po celou dobu analýzy 1,0 mL/min. Kolona byla udržována při teplotě 30 °C. Bylo nastříkováno 30 µl vzorku. Detekován byl signál při vlnových délkách 200, 210, 220 a 250 nm. Signál byl zaznamenáván až do doby 20 min po nástřiku.

#### **SEM**

Ligninová vlákna byla zkoumána pod rastrovacím elektronovým mikroskopem Vega Tescan 3 SB Easy Probe na Katedře netkaných textilií v Liberci. Vzorky vláken byly



oboustrannou lepicí páskou připevněny na speciální terčíky a poté vloženy do přístroje pro nanášení tenké vrstvy zlata, kde byla aplikována 7nm vrstva zlata za účelem zvýšení vodivosti povrchu. Snímky SEM byly vytvořeny při různých zvětšeních od 100x do 50 000x.

### **Viskozimetrie**

Viskozitu jsme měřili rotačním viskozimetrem – RotoVisco RV1 při teplotě 24°C. Nastavení přístroje: měřicí geometrií byl kuže-deska, doba měření: 40- 150 s, počet hodnot: 100, konstantní hodnota otáček: 30 ot./min.

## **3. Výsledky a jejich diskuze**

Pro lignin je potřeba najít jak vhodné parametry roztoku, tak i procesní parametry pro další vývoj vláknenné vrstvy. U elektrického zvláknování ligninu je problém v jeho nesjednocené molekulové hmotnosti, proto před zvláknováním musíme získat vhodnou frakci. Nízkomolekulární frakce ligninu se dají zvláknit pomocí melt-spinningu a vysokomolekulární frakce můžeme využít pro elektrostatické zvláknování. To se pojí s otázkou, kde získat čistý vysokomolekulární lignin po frakcionaci vhodný pro elektrostatické zvláknování a zda je stále ekonomicky výhodný. Jaká část odpadního spalovaného ligninu je právě vhodnou frakcí s vysokou molekulovou hmotností?

Rozpustnost ligninu v toxických rozpouštědlech značně omezuje výrobu a také aplikaci vláken připravených přímo z roztoku. V tomto případě se vlákna testují za konečným úkolem vlákna karbonizovat. Tímto způsobem se zbavíme toxických látek a vlákna můžeme testovat pro aplikace, kde jsou využívána klasická uhlíková nanovlákna z jiných prekurzorů.

Z pohledu na makromolekulu ligninu můžeme vidět, že není možné vytvořit zcela narovnaný řetězec. Povrch makromolekul ligninu je polární a tvoří tak snadno vazby se sousedními molekulami, čímž se ještě více komplikuje narovnání řetězců. Vysoká polarita zapříčiňuje navlhavost ligninu a může ve výsledných vláknech umožňovat samovolné překroucení makromolekul do energeticky výhodnějšího uspořádání. To může mít vliv na výslednou stabilitu vláken.

### **3.1. Zvlákňování**

V experimentální části byl pozorován při zvlákňování vysokomolekulárního ligninu od firmy MetGen přechod z elektroprayingu na elektrospinning. Reologické chování roztoku ligninu bylo přímo závislé na molekulové hmotnosti polymeru a jeho koncentraci v roztoku. Nižší, nebo naopak vyšší viskozita, která byla potřeba k výrobě vláken pomocí elektrospinningu vedla k tvorbě kapkovitých útvarů, nebo se vlákna netvořila vůbec.

#### **3.1.1. Roztoky**

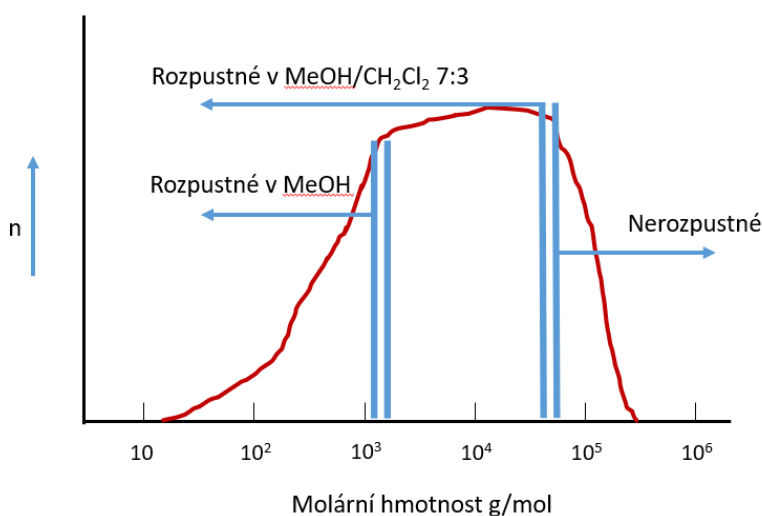
Požadovaná viskozita roztoku k elektrostatickému zvlákňování může být získána buď zvýšením koncentrace polymeru v roztoku, nebo použitím téhož polymeru o vyšší molekulové hmotnosti. Tři ligniny o různých vlastnostech byly v této práci testovány pro elektrospinning. Pokud bych chtěl zvyšovat koncentraci ligninu v roztoku, narazím na mez viskozitní, kdy je roztok natolik viskózní, že se polymer suší na povrchu elektrody. Zkusil jsem do roztoku přidání malého podílu chloridu sodného, který prokazatelně snížil viskozitu roztoku. Bohužel tyto roztoky dále nezvlákňovali nejspíš proto, že chlorid sodný disocioval na ionty, které začaly přerušovat ligninové vazby a snížila se tak viskozita roztoků.

Roztoky jsem připravoval z různých ligninů v koncentračních řadách v rozmezí mezi 40-50 hm.% ligninu v DMF. Dalším problémem byla poměrně krátká životnost roztoků ligninu v DMF. Může za to pravděpodobně rychlé odpařování DMF z roztoků a skokový nárůst viskozity. Bylo by vhodné provést také časový experiment v závislosti na změně viskozity. Zaschlé roztoky jsem se snažil „obnovit“ přidáním DMF ovšem neúspěšně. Proto je vhodné připravovat roztoky přímo před zvlákňováním a dlouho je neskladovat.

#### **3.1.2. Frakcionace**

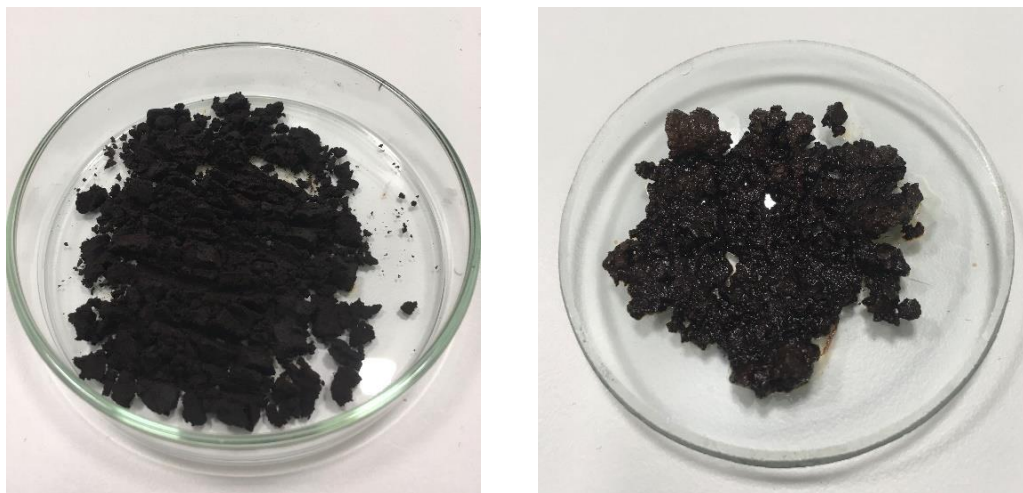
Lignin je možné frakcionovat pomocí organických rozpouštědel s různými parametry rozpustnosti a zvýšit tak homogenitu chemické struktury ligninu. Frakcionace proběhla v organických rozpouštědlech podle předem popsaného postupu (I. Dallmeyer et al.,

2014). Tato úprava proběhla za účelem rovnoměrné uspořádanosti distribuce molekulové hmotnosti ligninu. Na Obrázku 30 můžeme vidět přibližný postup frakcionace ligninu. Obrázek popisuje, jaké části, nebo také frakce se oddělují promýváním organickými látkami. Vlevo na obrázku jsou značeny krátké makromolekuly ligninu a uprostřed dlouhé makromolekuly. Krátké molekuly ligninu se dobře rozpouští v methanolu a středně dlouhé makromolekuly ve směsi MeOH/CH<sub>2</sub>OH (7:3 obj.). Směs jsem nepoužíval jako rozpouštědlo, protože jsou tyto látky těkavé a rychle by se vypařovaly z roztoku. Od určité vyšší molekulové hmotnosti jsou frakce ligninu velmi špatně rozpustné. Účelem frakcionace bylo získat co nejvyšší molekulovou hmotnost a odstranit tak nízkomolekulární složky. Úspěšně byla vyzkoušena zvláknitelnost frakcionovaného vysokomolekulárního MetGen ligninu. Změna molekulové hmotnosti ligninu vlivem frakcionace je podložena měřením molekulové hmotnosti pomocí gelové chromatografie.



Obrázek 30: Ukázka postupu frakcionace ligninu organickými rozpouštědly

Frakcionace proběhla s malým výtěžkem ligninů. Frakcionovaný nízkomolekulární lignin jsem smíchal s PEO a zvláknoval. Po rozpuštění ve směsi organických rozpouštědel se ukázalo, že nejvyšší výtěžek má vysokomolekulární lignin, což odpovídá s předpokladem, že se krátké makromolekuly z roztoku vymyjí.



Obrázek 31: Frakcionovaný lignin (vlevo) nízkomolekulární Sigma (vpravo) vysokomolekulární MetGen

Tabulka 4: Přehled hodnot různých ligninů před a po frakcionaci

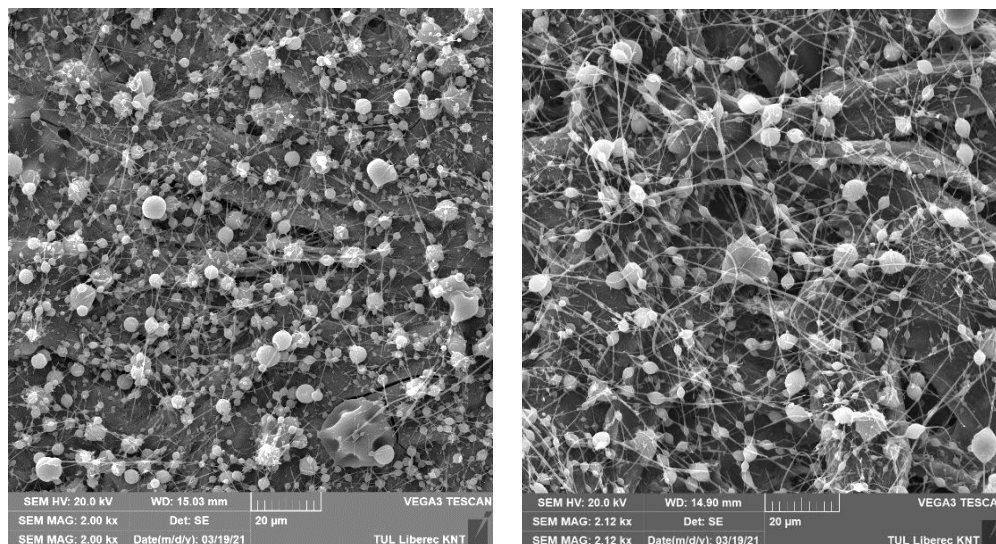
<i>Lignin</i>	<i>Navážka</i>	<i>Po frakcionaci</i>	<i>Výtěžek</i>
UPM	10 g	0 g	0 %
Sigma	10 g	2,43 g	24 %
Metgen	10 g	5,29 g	53 %

### 3.1.3. Mísení

Z každého procesu výroby vychází lignin s jinými vlastnostmi. Elektrostatické zvlákňování je vhodné pro vysokomolekulární frakce ligninu. Nízkomolekulární frakce bohužel nemají dostatečnou viskoelasticitu, a proto je zkouším mísit v co nejmenším množství s dalším nosným polymerem. Tento přístup by mohl otevřít řadu dalších aplikací pro ligninová vlákna, a to díky lepší rozpustnosti nízkomolekulárního ligninu. Pokud by se podařilo rozpustit lignin v netoxických rozpouštědlech, případně mísit s dalším nezávadným polymerem, mohla by se takto připravená vlákna aplikovat i v biomedicínských aplikacích (García-Mateos et al., 2019).

Problém s tvorbou kapek jsem se snažil odstranit přidáním dalšího plastického členu do roztoku, který ligninu pomůže zvlákňovat. Mísení proběhlo

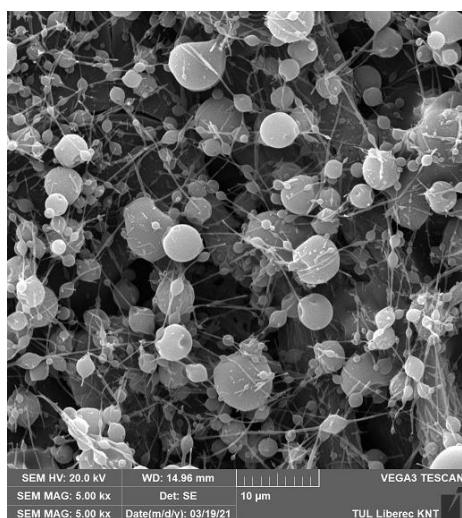
s polyethylenoxidem (PEO) o dvou různých molekulových hmotnostech (400 kDa a 900 kDa). Do 40% roztoku, který stále tvoří kapkovité defekty jsem přidal 5 hm. % PEO (400 kDa) a pozorovali morfologii vláken.



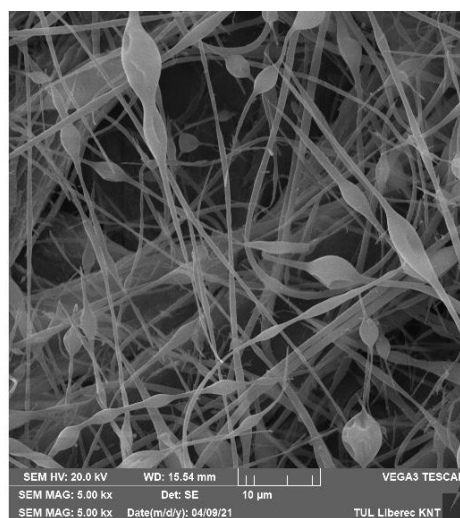
*Obrázek 32: 40% lignin v DMF (vlevo) bez PEO (vpravo) mísení s 5 hm.% PEO. Měřítka je 20 µm.*

### **3.1.4. Tvorba kapkovitých defektů**

Několik koncentrací ligninu bylo připraveno, ale pouze vyšší koncentrace ligninu v roztoku tvořily vlákna. U nízkých koncentrací docházelo k elektrospayingu. S nárůstem koncentrace se začala tvořit kapkovitá vlákna. Některé koncentrace ligninu netvořily vlákna vůbec. Problém je v tom, že pokud zvýšíme koncentraci na vhodnou, můžeme narazit na viskozitní mez. V literatuře je navrhováno do roztoku přidat před zvlákněním sůl kvůli zvýšení vodivosti a odstranit tím problém s tvorbou kapek.



**40 hm.%**

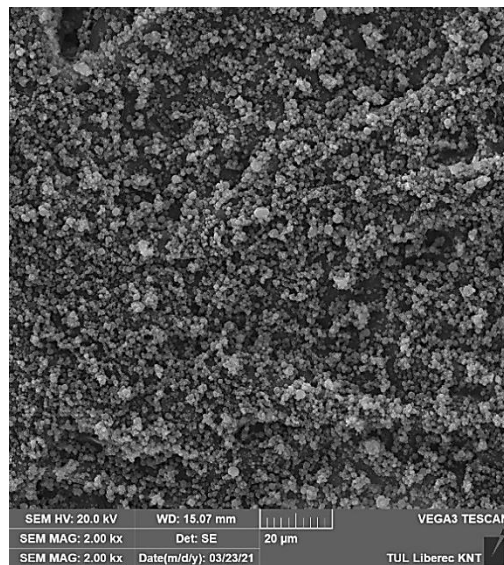
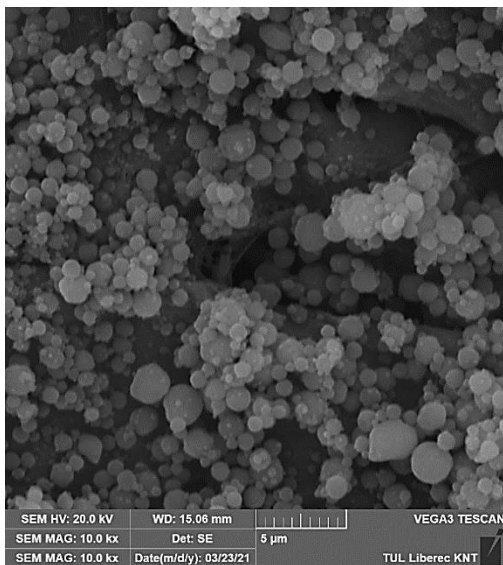


**43 hm.%**

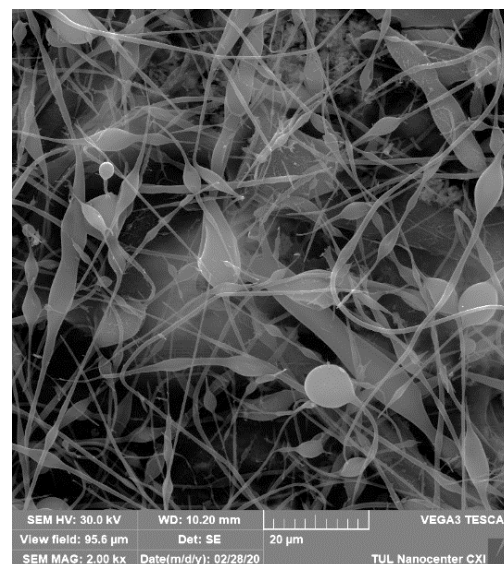
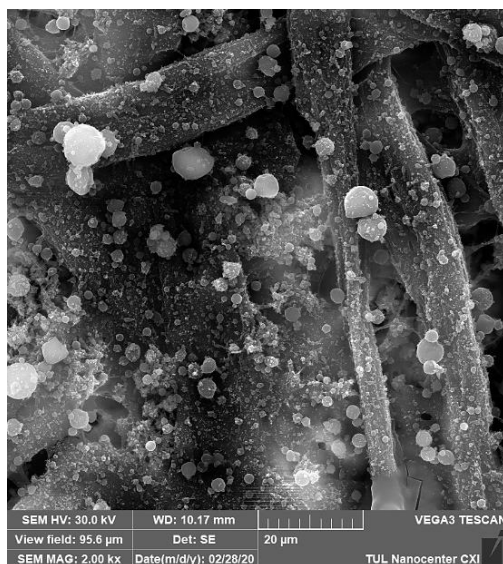
*Obrázek 33: Přechod z tvorby kapkovitých defektů na vláknenné útvary změnou koncentrace ligninu. Měřítko je 10 µm.*

Pokoušel jsem se najít hranice, ve kterých bude lignin zvláknitelný bez přidané plastické složky. Ukázalo se, že molekulová hmotnost ligninu je zásadním faktorem při tvorbě vláken z ligninu. Zvláknění polymeru s nízkou molekulovou hmotností se projevilo rozprašováním částic. Tento výsledek je pro lignin obecně známý avšak některým skupinám se podařilo zvláknit i nízkomolekulární lignin bez mísení s přidaným plastickým polymerem (Aslanzadeh et al., 2016).





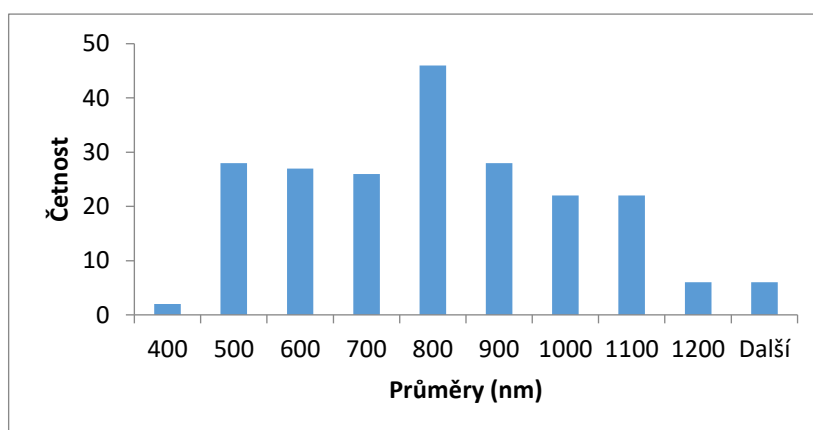
Obrázek 34: Tvorba defektů při použití nízkomolekulárního ligninu v rozpouštědle (měřítko vlevo je 5  $\mu\text{m}$ , měřítko vpravo je 20  $\mu\text{m}$ )



Obrázek 35: Dva druhy ligninu (jiné molekulové hmotnosti) při stejné koncentraci 40% lignin/DMF. Měřítko je 20  $\mu\text{m}$ .

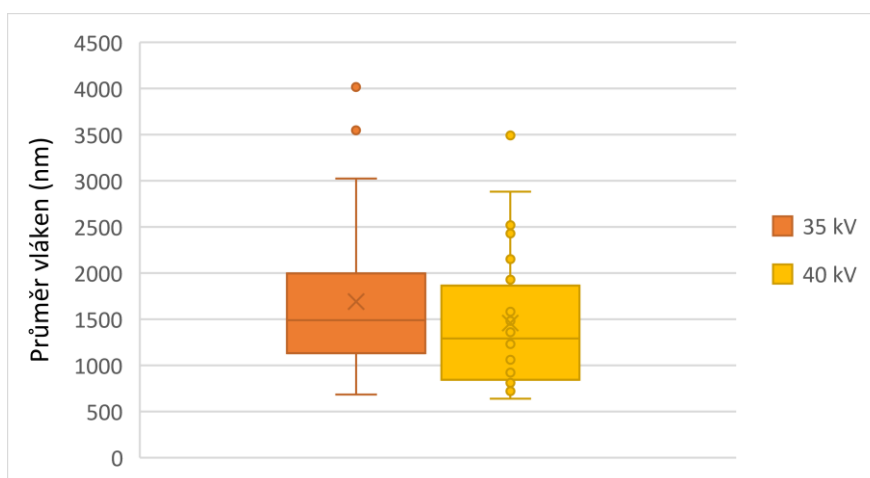
### 3.1.5. SEM analýza

Na rastrovacím mikroskopu byla pozorována morfologie vláken a provedena základní statistická analýza průměrů vláken v programu MS Office Excel. Histogram byl vytvořen pomocí analýzy dat (viz Obrázek 36). Celkový počet průměrů vláken je 213. Vlákná na snímcích bohužel nejsou uniformní a stále obsahují viditelné kapkovité defekty.



Obrázek 36: Histogram průměrů vláken

Z krabicových grafů vidíme, že průměry vláken se pohybují přibližně v rozmezí 0,5- 2  $\mu\text{m}$ . Zvláknovací podmínky mají viditelný vliv na průměry vláken. Při porovnání podmínek zvláknování na Obrázku 37 můžeme vidět malý rozdíl v hodnotách průměrů, které se pohybují kolem 1500 nm. Minima a maxima jsou si velmi podobná.



Obrázek 37: Průměry vláken vztahované k použitému napětí v krabicovém grafu



## 3.2. Parametry zvlákňování

### 3.2.1. Elektoreologie

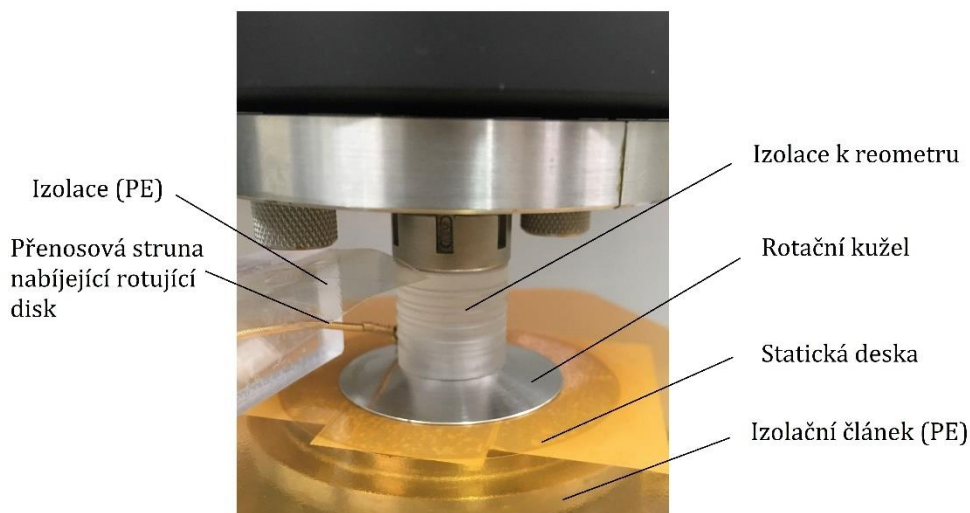
K měření viskozity v elektrickém poli byl upraven deskový viskozimetr Bohlin Gemini HR. Desky zde mají funkci elektrod, přičemž jedna z nich byla izolována od zbytku přístroje a byla nabíjena zvlákňovacím napětím (10 kV). Druhá elektroda byla uzemněna. Mezi desky jsme umístili nevodivou vrstvu z polyethylenu, aby se nedošlo k probití měřícího zařízení. Zdroj vysokého napětí byl nastaven na stejnosměrný proud a měření probíhalo při 10 kV. Nastavení mezery mezi deskami bylo nastaveno na 0,200 mm. Při tomto uspořádání má intenzita elektrického pole na místě vzorku 5 MV/m.



*Obrázek 38: Měření vlivu elektrického pole na viskozitu roztoků pomocí upraveného viskozimetru*

Při elektoreologických experimentech v naší laboratoři na viskozimetru Bohlin GEMINI HR jsme očekávali, že se podaří zopakovat a nezávisle potvrdit zjištění Kalouse a Peer, provedená na reometru Anton Paar. Na základě jejich výsledků můžeme usoudit, že polymery reagují na silné elektrické pole. To, že se nepovedlo uvedená zjištění potvrdit

je pravděpodobně dáno buď konfigurací reometru Bohlin a nebo tím, že je problém mnohem komplikovanější a méně jednoznačný.

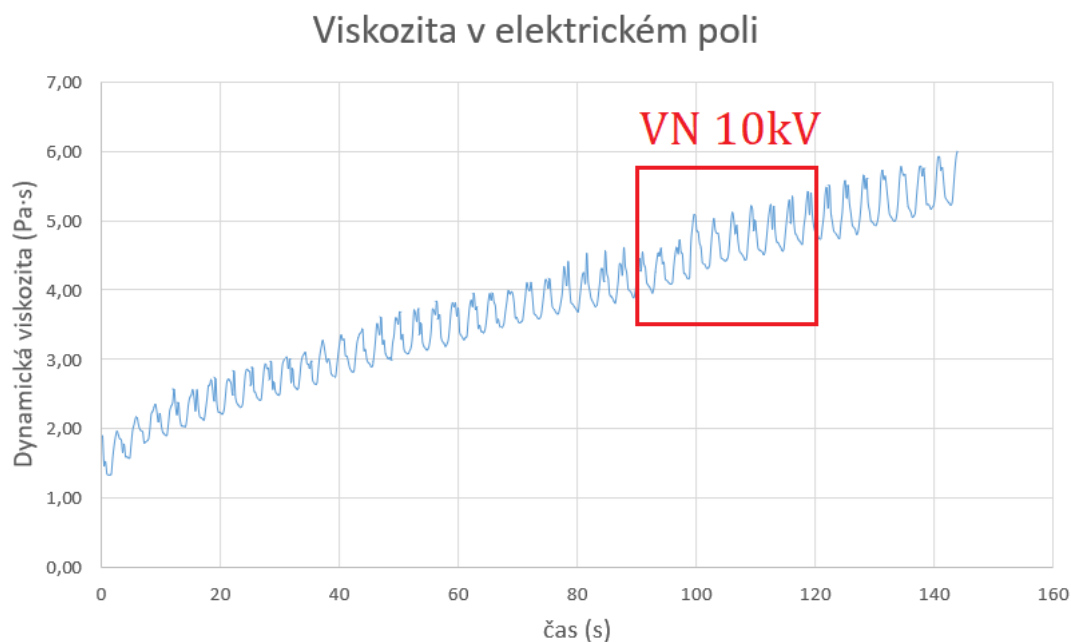


Obrázek 39: Upravená část viskozimetru Bohlin GEMINI HR

Makromolekuly ligninu s nízkou molekulovou hmotností se chovají jako sférické částice bez možnosti zapletení. Proto můžeme makromolekuly ligninu do určité koncentrace popsat jako suspenzi rigidních sférických částic v rozpouštědle (DMF) (Aslanzadeh et al., 2016). Tyto částice jsou dost polární, protože obsahují velké množství hydroxylových skupin. Můžeme si představit, že na molekulové úrovni dochází ke vzniku parciálních záporných nábojů na atomech s vyšší elektronegativitou. V našem případě se na složitě sesíťované makromolekule záporný parciální náboj nachází na kyslíku a kladný parciální náboj na uhlíku. Důsledkem tohoto nerovnoměrného rozložení elektronů ve vazbě je to, že se makromolekula do určité míry dokáže chovat jako permanentní dipól. Můžeme tedy předpokládat, že se v silném elektrickém poli o vysoké intenzitě se zesíťované makromolekuly ligninu budou snažit zaujmout energeticky výhodnou konfiguraci.

Studie ukázala za pomoci infračervené spektroskopie (FTIR) orientaci makromolekul ligninu ve vláknech z elektrospinningu ve prospěch ose vláken (Mijung Cho et al., 2019). Dále na dvojlomu filmu ligninu ukazuje, že molekuly ligninu mohou

být organizovány za pomalého odpařování rozpouštědla při pokojové teplotě. Odtud tedy můžeme předpokládat, i přestože je lignin vnímán jako komplexní náhodně uspořádaný polymer, že jeho segmenty mohou být ovlivněny a poskládány do organizované struktury.



Obrázek 40: Ukázka naměřených hodnot viskozity v přítomnosti elektrického pole v čase 90-120 s (červený rámeček)

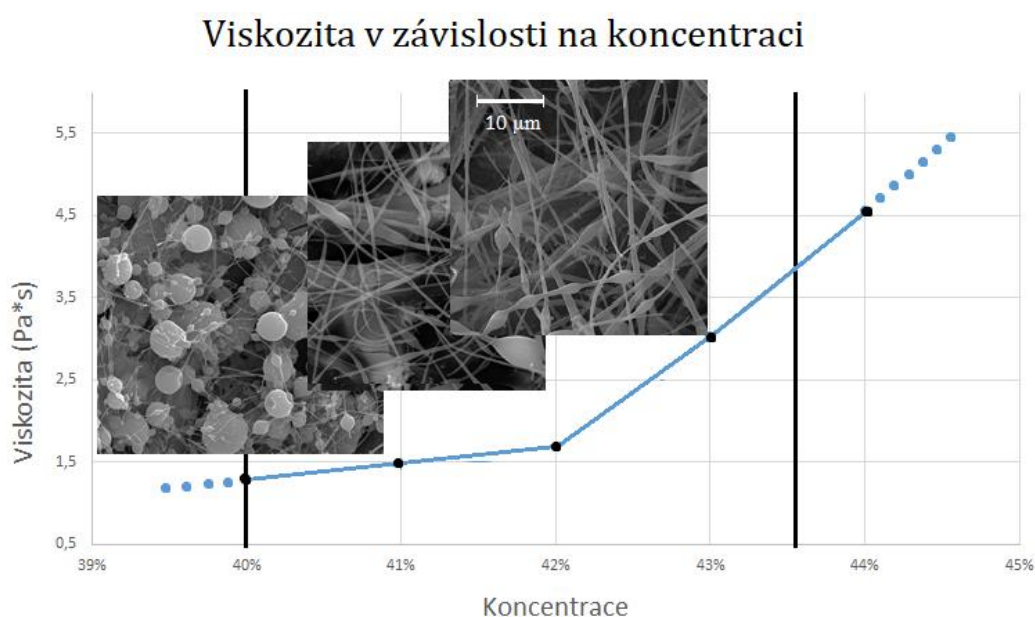
Při měření viskozity v elektrickém poli jsme pracovali pouze při konstantní hodnotě 30 otáček za minutu. To z toho důvodu, že právě při nízkých otáčkách je nejlépe vidět změna smykového napětí vlivem elektrického pole. Při zvýšeném mechanickém namáhání totiž dochází ke stírání rozdílů vlivu elektrického pole a mechanického namáhání na smykové napětí (Tomáš Kalous, 2019). Měření probíhalo po dobu 140 sekund. Můžeme pozorovat nárůst viskozity v čase způsobený rapidním odpařováním rozpouštědla. Nepřesnosti a výkyvy na křivce jsou důsledkem nedokonalé kolmosti nabíjeného kužele vůči statickému disku, způsobené nedokonalou izolační vložkou. Vysoké napětí o velikosti 10 kV bylo připojeno v čase 90-120 sekund. V tomto čase, ani před a po, nepozorujeme na křivce viditelnou změnu hodnot. Na základě předešlých měření viskozity polymerních roztoků v elektrickém poli se nepodařilo potvrdit vyslovené hypotézy. Je možné, že chyby vnášené do měření úpravou zařízení,

jsou větší než změny dané napětím. Rozpracování problému je námětem pro další experimenty v oblasti chování polymerních materiálů v silném elektrickém poli.

### 3.2.2. Viskozita

Obecně má viskozita polymerního roztoku při elektrostatickém zvláknování velký vliv na výslednou tvorbu vláken a je úzce spjata s expanzí polymerních klubek. Pokud je viskozita příliš nízká může docházet ke tvorbě kapek místo vláken. Naopak, pokud je viskozita příliš vysoká nemusí k nastartování procesu elektrospinningu vůbec dojít.

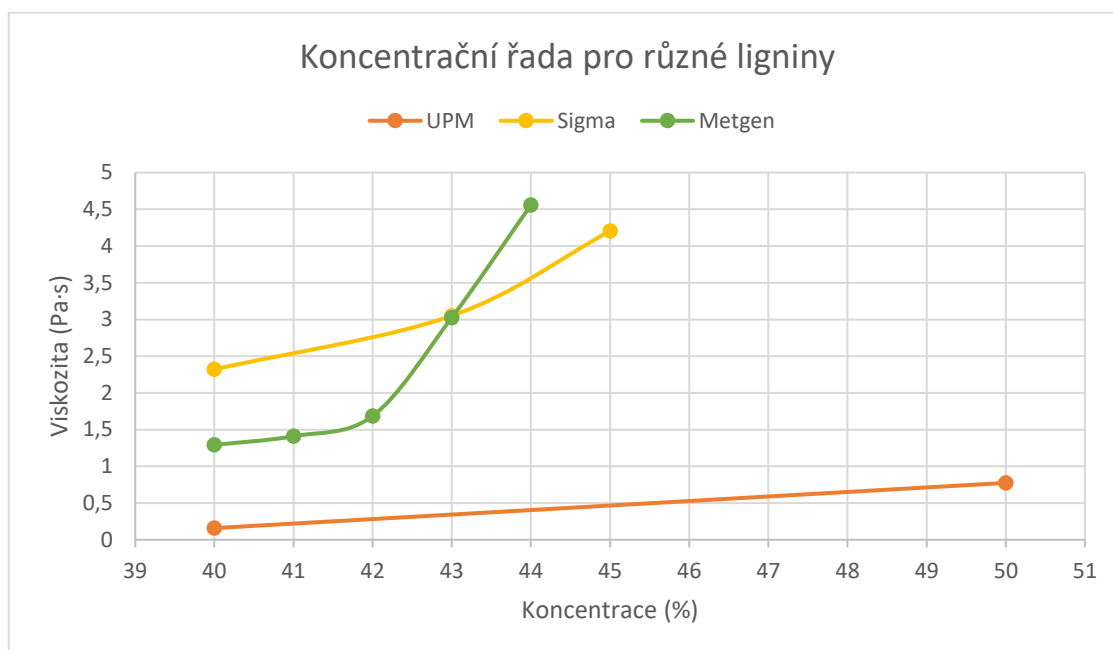
Vztah mezi viskozitou a koncentrací ligninu v roztoku může být použitý pro předpověď minimální koncentrace potřebné pro tvorbu vláken. Hodnoty běžně zvláknovaných polymerních roztoků se pohybují obvykle v rozmezí 0,5-1,5 Pa.s. Hodnoty byly měřeny pro porovnání při konstantní hodnotě rychlosti smykové deformace  $30 \text{ s}^{-1}$ .



*Obrázek 41: Závislost mezi viskozitou vysokomolekulárního ligninu a zvláknitelností (Zvětšení snímků 5000x)*

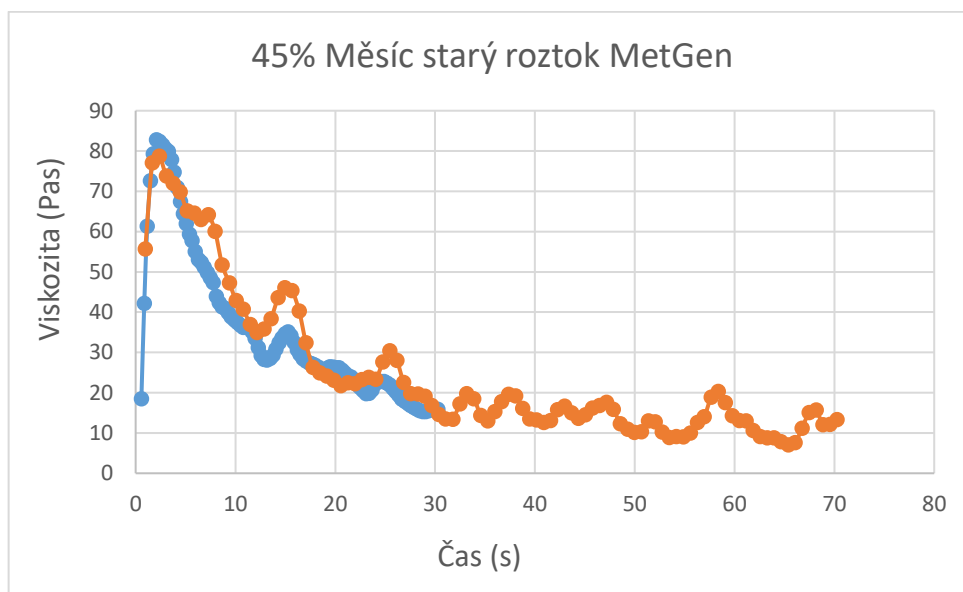
Podobné grafy závislostí pro zvláknování můžeme vidět v pracích pro PVB a pro PEO (Peer et al., 2021). Graf na obrázku ukazuje, že se změnou koncentrace dochází

k viditelným změnám v morfologické struktuře výsledných vláken. Dochází k přechodu z tvorby kapkovitých defektů na vlákenný materiál. Je potřeba říct, že se jedná o vysokomolekulární lignin bez přidaného syntetického polymeru.



Obrázek 42: Porovnání viskozit pro tři druhy ligninů v závislosti na koncentraci

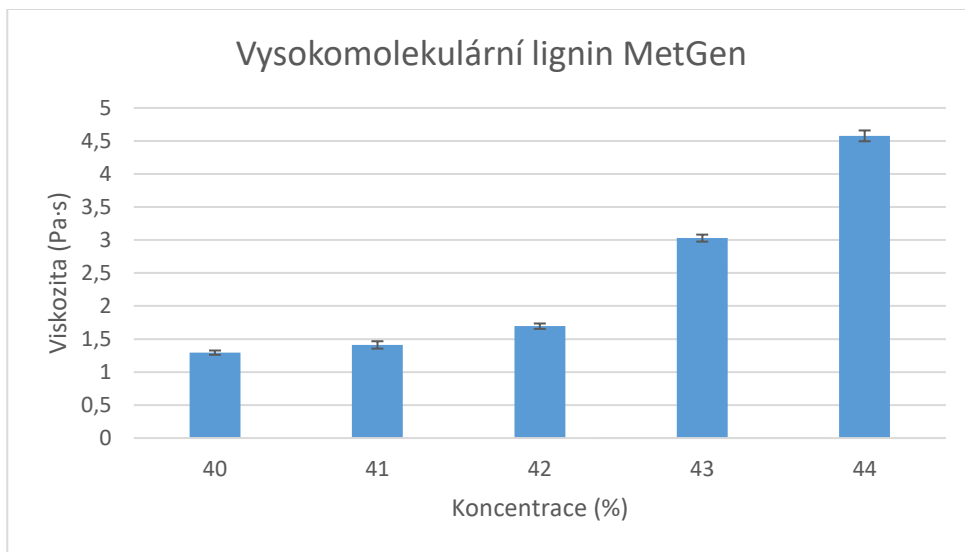
Byla proměřena viskozita koncentrační řady pro tři typy ligninů. U ligninu UPM si můžeme všimnout nízkých hodnot v rozsahu koncentrací 40-50%. Je to dáno velmi nízkou molekulovou hmotností ligninu. Vyšší počáteční hodnoty pozorujeme u druhých dvou ligninů, které se pohybují v hodnotách 1-2,5 Pa·s.



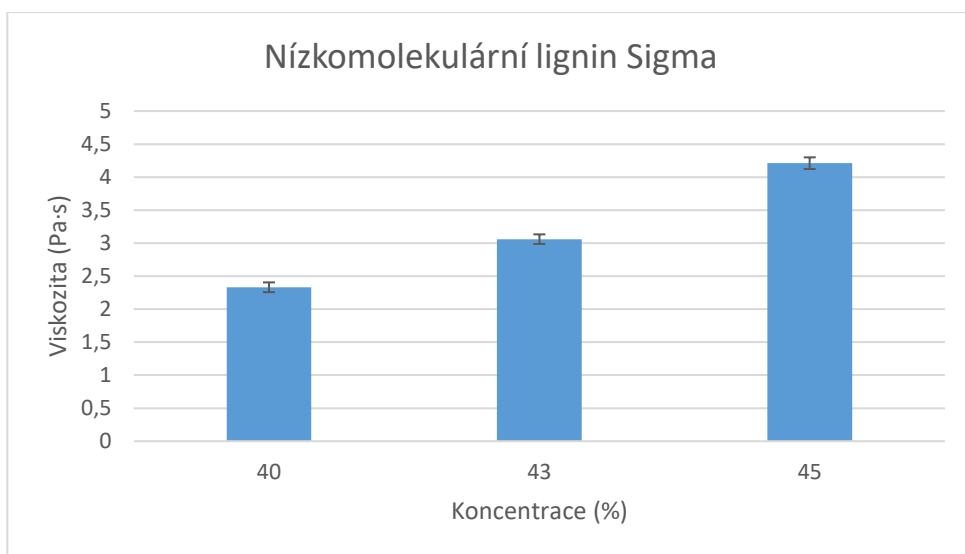
Obrázek 43: Ukázka tixotropního chování, které ukázal roztok MetGen ligninu starý jeden měsíc

Roztokům ligninu v DMF s postupem času velmi rychle stoupá viskozita. Je to dáno nejspíše odpařováním rozpouštědla. Pokud v čase působení smykového napětí viskozita klesá, mluvíme o látkách tixotropních. Souvisí to s rozrušováním struktury mechanickým namáháním a jakmile přestaneme působit napětím viskozita opět stoupá. Kvůli tomuto chování není možné používat ke zvláknování staré roztoky, ale musí se před vlastním zvláknováním připravit zcela nové.

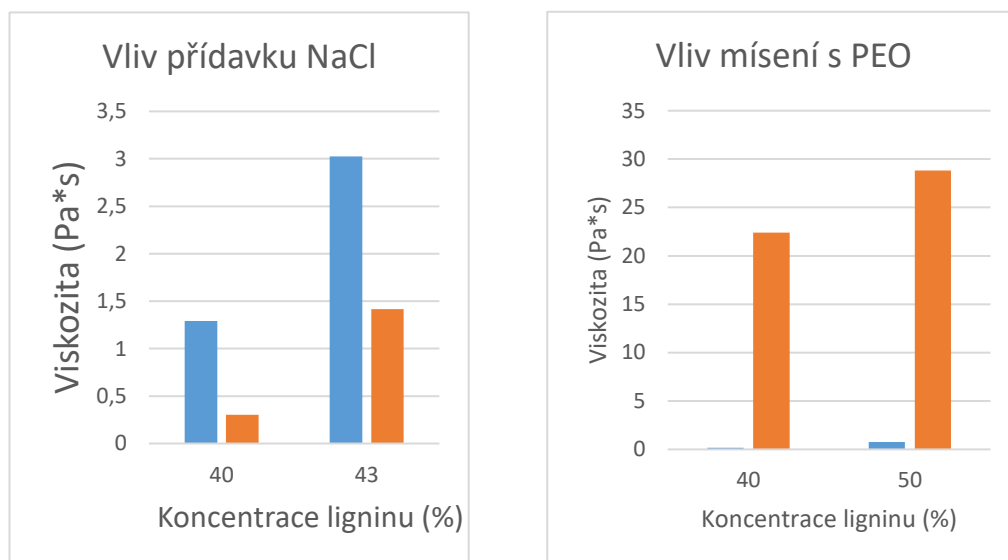
Hodnoty měření viskozity jsou při konstantních otáčkách 30 otáček za minutu. Při pohledu na výsledky měření rotačním viskozimetrem můžeme vidět, že naměřené hodnoty dynamické viskozity rostou se zvyšující se koncentrací roztoku (viz Obrázek 44 a 45). Pro porovnání dynamických viskozit jsme použili sloupcových grafů s chybovými úsečkami o velikosti směrodatné odchylky měření. Během prvních tří sekund měření viskozity roztoků vzrostly vlivem počátečního tření a poté se hodnoty ustálily. V případě vysokomolekulárního ligninu MetGen můžeme pozorovat u prvních tří koncentrací nejprve lineární nárůst viskozit a dále skokový nárůst. Je zajímavé, že právě v této oblasti kolem skokového nárůstu viskozity pozorujeme přechod z tvorby kapkovitých defektů na vlákna.



Obrázek 44: Hodnoty viskozit pro jednotlivé koncentrace ligninu ve sloupcovém grafu s chybovými úsečkami



Obrázek 45: Hodnoty viskozit pro jednotlivé koncentrace ligninu ve sloupcovém grafu s chybovými úsečkami



Obrázek 46: (Vlevo) Vliv přidavku NaCl do roztoku Metgen ligninu. (Vpravo) Vliv mísení UPM ligninu s přidáním polymerem PEO o molekulové hmotnosti 400 kDa

### 3.2.3. Tepelné vlastnosti ligninu

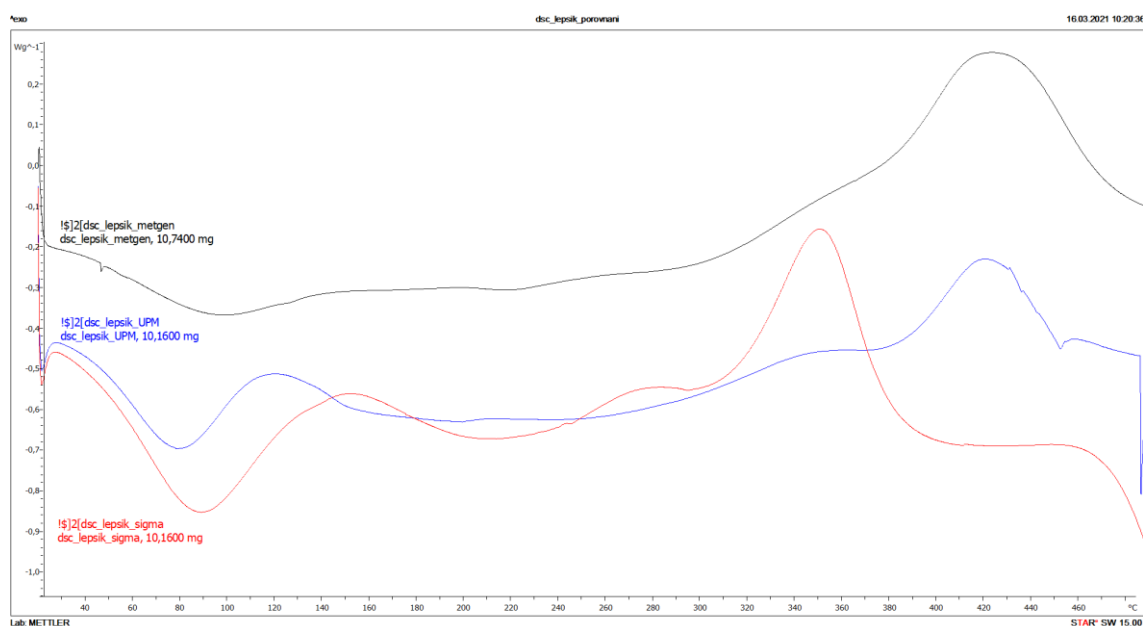
Obecně je termální dekompozice ligninu velmi komplexní fenomén a dochází zde k různým reakcím. Hlavní úbytek hmotnosti se vyskytuje (v závislosti na typu a extrakci ligninu) mezi 370-395 °C. První vrchol se nachází v rozmezí mezi 150-270 °C a náleží úniku fenolických sloučenin z ligninu. Úbytek hmotnosti před 150 °C připisujeme vypařování vody a dehydratačním reakcím. K dalšímu uvolňování může docházet po 380 °C a to u methoxy skupin ( $\text{CH}_3\text{O}$ -). Tyto skupiny jsou v monomerech na aromatickém kruhu a následně se převádí na methanol. Kolem těchto hodnot se může uvolňovat celá aromatická skupina methoxyfenolu, zejména syringol, který je doprovázený zápachem uzeného masa. Tento zápach byl zaznamenán u několika vzorků. Metan je dalším produktem, který se může uvolňovat a to mezi 350- 420 °C. Oxid uhličitý se kvůli zániku vazeb C-O-C a C=O začne uvolňovat kolem 200 °C a pokračuje až do 650 °C (Akbari et al., 2021). Termální stabilita se liší pro různé ligniny o různých molekulových hmotnostech (Wang et al., 2010).



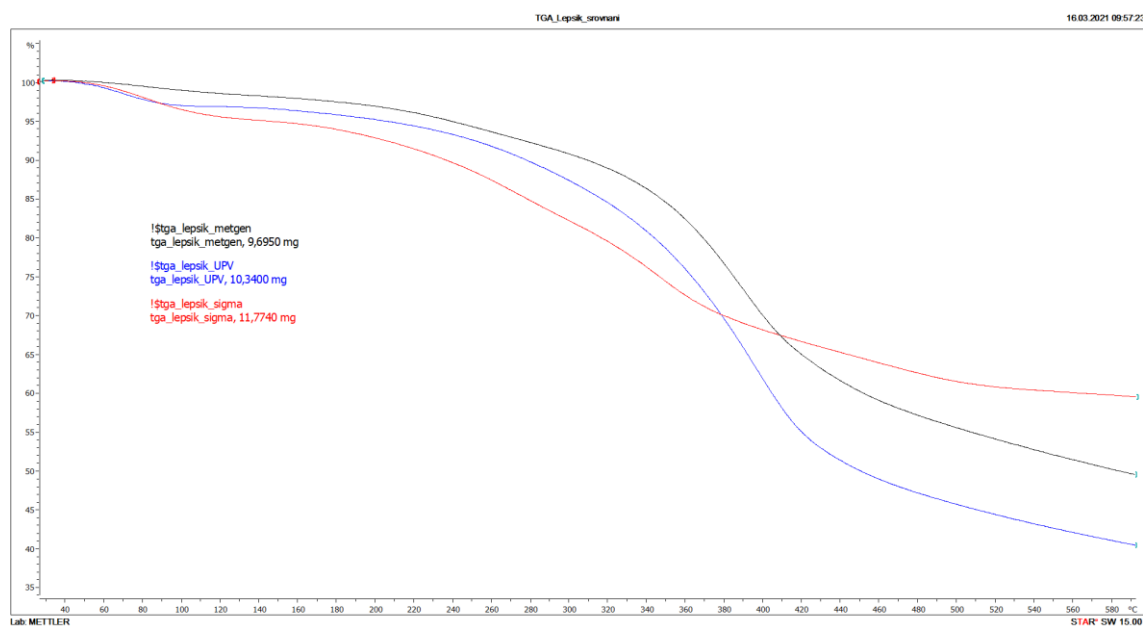
Diferenční skenovací kalorimetrie DSC je analýza, která může být využita při studiu fázových přechodů a testování kvality polymerních materiálů. Dokážeme díky ní určit teploty tání, skelných přechodů a krystalizací materiálů. Křivky z naší DSC analýzy jsou konkávní, tedy kladně křivé při dějích exotermních. Konvexní, tedy záporné křivosti jsou při dějích endotermních.

Vlivem frakcionace ligninu jsou ve výsledných křivkách prokazatelnější exotermní a endotermní děje (viz Příloha 1 a 2). Na začátku křivek můžeme vidět pokles způsobený obsahem vody. Teplota skelného přechodu  $T_g$  a teplota tání  $T_m$  jsou zřetelněji vidět na červené křivce, která odpovídá frakcionovanému ligninu. Předpoklad byl takový, že vlivem frakcionace dojde k viditelnému posunu inflexních bodů z důvodu změny molekulové hmotnosti. Při hodnotách teploty kolem 300°C dochází k uvolňování příměsí a degradačním jevům (štěpení řetězců atd.). Za těchto teplot se uvolňuje například také methoxyfenolová skupina siryngol, která je důsledkem štěpení -COC- vazeb a příčinou zápachu vzorků po uzeném mase při jejich ohřívání.

Pozorujeme (viz Příloha 1 a 2) vyšší teplotu skelného přechodu (142 °C) ligninu Sigma Aldrich, než u firmy MetGen (127°C). Okolo 250°C můžeme vidět průběh křivky charakteristický pro degradaci, ale pravděpodobně se jedná o tání. Projev není tolik viditelný jako u vzorku MetGen. Následuje exotermní děj, který je v tomto případě nejspíš v podobě štěpení řetězců. Tyto děje se jinde mohou projevit jako krystalizace, nebo sítování. Průběh křivek se liší pro každý lignin, a proto je velmi těžké určit, jaká látka se uvolňuje při daných teplotách. Je to opět dáno složením ligninu, které se liší od zdroje ke zdroji a není tak zcela jednoznačné definitivně určit jednotlivé produkty reakcí.



Obrázek 47: DSC křivky pro ligniny



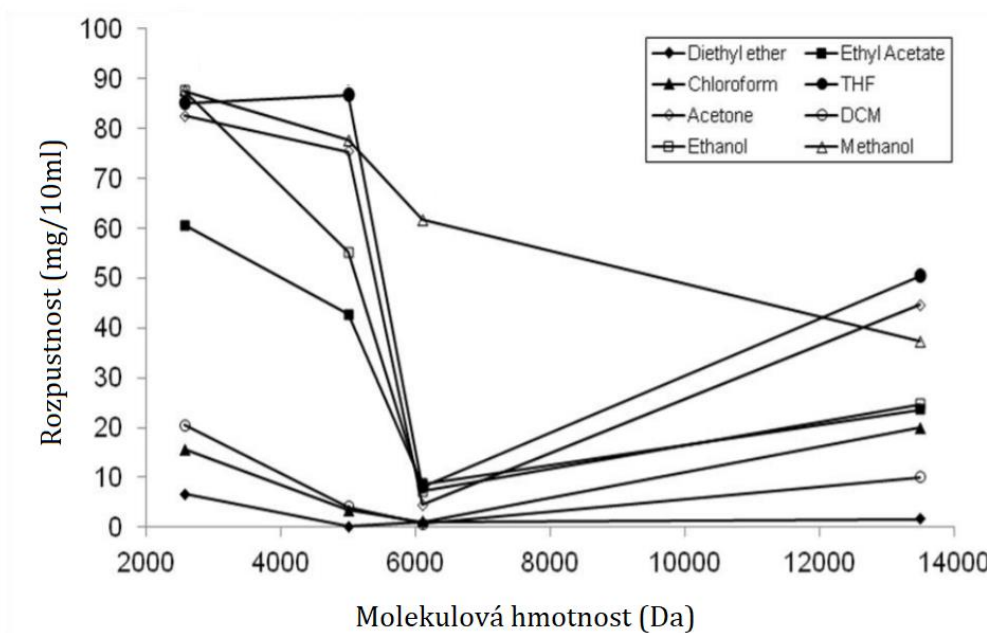
Obrázek 48: TGA křivky pro ligniny

Teploty poklesu hmotností na Obrázku 48 odpovídají teplotám fázových přechodů naměřeným na DSC. Největší stálost, tedy nejmenší úbytek hmotnosti vlivem zvyšující se teploty můžeme pozorovat u vysokomolekulárního ligninu MetGen.

### 3.2.4. Molekulová hmotnost

Na tomto místě je potřeba uvést, že každý izolovaný lignin má určitou distribuční křivku molekulové hmotnosti. Lignin obsahuje jinak zesíťované řetězce a je velmi polydisperzní. Rozpustnost polymeru v organických rozpouštědlech je závislá na molekulové hmotnosti a polydisperzitě. Rozpustnost je závislá na zapletení makromolekul polymeru a je funkcí molekulové hmotnosti. Polymery s nízkou molekulovou hmotností vykazují vyšší stupeň zapletení.

Obecně nízkomolekulární lignin je lépe rozpustný ve více rozpouštědlech, než lignin s vysokou molekulovou hmotností. Rozpustnost ligninu se liší od zdroje a není doslova předvídatelná z Hansenových parametrů rozpustnosti (Sameni et al., 2017). Rozpustnost v organických rozpouštědlech závisí na počtu hydroxylových skupin, jejich zesíťování a celkové molekulové hmotnosti. Ve vodných alkalických rozpouštědlech se lépe rozpouští ty ligniny, které mají vyšší zastoupení fenolové složky (Evstigneev, 2011). Malé molekuly ligninu můžeme lépe popsat jako suspenzi brownovských sférických částic v DMF, než jako polymerní roztok s dlouhými řetězci. Molekulová hmotnost ligninu může mít také efekt na elektrickou vodivost a povrchové napětí roztoku (Ferry, b.r.).

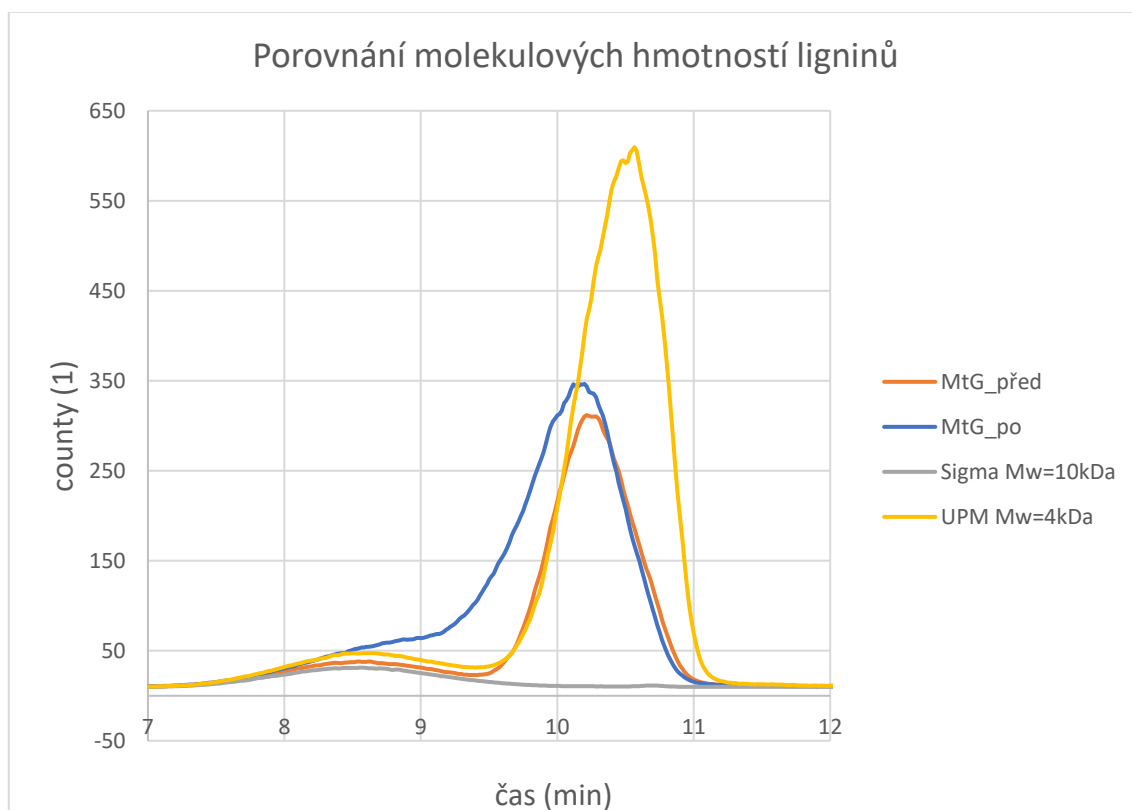


Obrázek 49: Vztah mezi rozpustností a molekulovou hmotností ligninu pro různá rozpouštědla (Sameni et al., 2017)

Změna molekulové hmotnosti byla zkoumána pomocí gelové permeační chromatografie (GPC). Výsledky měření jsou prezentovány pomocí grafu závislosti odezvy přístroje vyjádřené jako množství „countů“ v čase. Na grafu můžeme pozorovat na x-ové souřadnici čas, který je zde závislý na velikosti molekulové hmotnosti. Změnu molekulové hmotnosti můžeme pozorovat na maximech chromatogramu. S posunutím vlevo se molekulová hmotnosti zvětšuje. Y-ová souřadnice ukazuje počet, tedy množství dané frakce. Přepočítání graficky prezentovaných dat na číselné hodnoty molekulové hmotnosti nebylo možné z důvodu nedostatku vhodných standardů pro lignin.

GPC byla provedena v laboratořích CXI, TUL Mgr. Vítem Novotným na přístroji typu HPLC systém Ultimate 3000 firmy Dionex s připojeným UV-VIS diode array detektorem, ELSD detektorem Varian LC-385 a detektorem rozptylu světla Agilent MDS 1260. Ke kalibraci molekulové hmotnosti podle retenčního času byly použity standardy ligninu o molekulové hmotnosti 4 a 10 KDa od firmy Sigma a UPM. Vzorky ligninu byly odváženy do 4 ml vialek a byly k nim přidány 4 ml THF. Poté byly vzorky zahřívány na vodní lázni na teplotu cca 60°C, vortexovány a nakonec ponechány přes noc. I přes zvýšenou teplotu a dlouhou dobu rozpouštění se vzorky nepodařilo dokonale rozpustit.

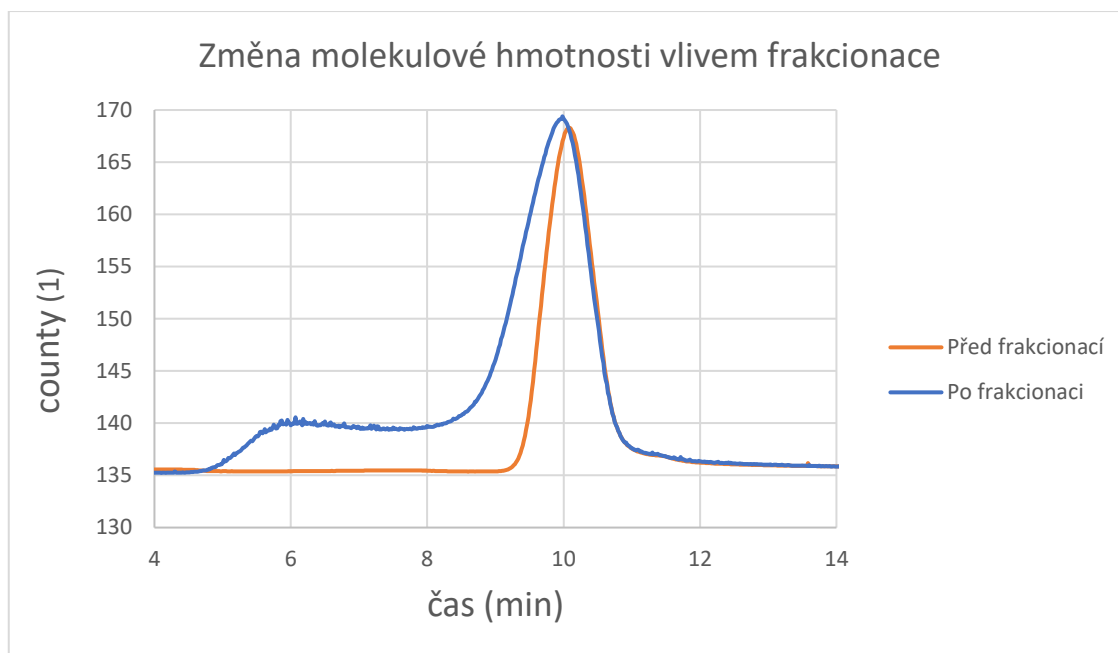
Použití ultrazvuku se pro polymery nedoporučuje, protože může způsobit degradaci. Vzorky byly před nastříknutím přefiltrovány přes 13 mm PTFE stříkačkový filtr s velikostí pórů 0,5  $\mu\text{m}$ .



Obrázek 50: Porovnání chromatogramů pro různé druhy ligninů

Při porovnání molekulových hmotností jsme použili jako standardy zadané molekulové hmotnosti od dodavatelů prášku ligninu. Na šedé křivce pozorovat předem určenou molekulovou hmotnost výrobcem SigmaAldrich s.r.o., který udává hodnotu ligninu kolem 10 kDa. Žlutá křivka znázorňuje druhý standard od firmy UPM, který udává hodnotu molekulové hmotnosti na 4 kDa. Lignin od firmy MetGen, který se jako jediný podařilo zvláknit, se nalézá mezi těmito dvěma maximy. Můžeme tak konstatovat, že v prášku ligninu od firmy MetGen se nachází velká část krátkých makromolekul podobných těm od UPM a malá část ligninu SigmaAldrich s.r.o. s vyšší molekulovou hmotností. Předpoklad byl takový, že tento prášek od firmy MetGen má mnohem vyšší

molekulovou hmotnost a je proto také lépe zvláknitelný. Je možné, že tento lignin se zcela nerozpustil v THF, a proto se neukázal jako vysokomolekulární oproti dvěma ostatním nízkomolekulárním, které se nepodařilo zvláknovat pomocí elektrostatického zvláknování.



Obrázek 51: Porovnání chromatogramů před a po frakcionaci

Na Obrázku 52 můžeme pozorovat změnu molekulové hmotnosti ligninu od firmy MetGen, která je způsobená frakcionací v organických rozpouštědlech. Vidíme posun maxima na chromatogramu doleva, tedy zvyšující se molekulovou hmotnost. Pozorujeme nepatrný nárůst v oblastech vyšší molekulové hmotnosti. Na základě posunu maxima, můžeme říct, že se molekulová hmotnost vlivem frakcionace změnila.

## 4. Závěr

Pro tento velmi specifický materiál lišící se od zdroje ke zdroji je potřeba nalézt vhodné procesní parametry pro tvorbu vláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Lignin je masově spalován jako odpadní produkt a hledá se jeho využití s přidanou hodnotou. Využití nachází ligninová vlákna, převážně díky vysokému obsahu aromatické složky. Tepelnou přeměnou na uhlíková vlákna je můžeme použít jako elektrodový materiál v superkapacitorech s dobrými elektrickými vlastnostmi. Mechanické vlastnosti takto připravených vláken jsou omezeny nelineární složitou strukturou ligninu.

Tři typy ligninu byly zkoumány pomocí různých analýz v rozpouštědle, které bylo vybráno na základě literatury. Lignin byl frakcionován za účelem získání vyšší čistoty a vhodné vysokomolekulární frakce pro elektrostatické zvlákňování. Nízkomolekulární ligniny nezvlákňují pomocí elektrostatického zvlákňování a nabízí se tak pro mísení s dalším syntetickým polymerem. Jsou také lépe rozpustné a ve větší škále rozpouštědel. Po získání vysokomolekulárního ligninu se podařilo pozorovat přechod z tvorby kapkovitých defektů na vláknový materiál pomocí elektrostatického zvlákňování.

Mezi klasické parametry, které ovlivňují strukturu výsledných vláken jsme využili měření viskozity v přítomnosti elektrického pole, a to pomocí rotačního viskozimetru Bohlin Gemini HR upraveného na KNT. Hypotézu změny viskozity polymerních roztoků, a tedy utvoření řetízkové struktury vlivem přítomnosti elektrického pole se nepodařilo potvrdit. Je možné, že chyby vnášené do měření úpravou zařízení, jsou větší než změny dané napětím. Rozpracování problému je námětem pro další experimenty v oblasti chování polymerních materiálů v silném elektrickém poli. Tyto problémy je třeba pozorovat, protože mají velký potenciál pro vývoj vlákněné vrstvy pomocí elektrostatického zvlákňování. Na základě výsledků z měření můžeme předvídat kvalitu produkované nanovlákněné vrstvy či vůbec její vznik.

Změna vlastností ligninu vlivem frakcionace v organických rozpouštědlech je patrná z měření molekulové hmotnosti pomocí gelové chromatografie.

Termogravimetrická analýza ukázala vysokomolekulární lignin jako nejstabilnější ze tří zkoumaných ligninů. Vyčištění ligninu se na DSC analýze projevilo tak, že v oblastech fázových přechodů je pokles tepelného toku o něco zřetelnější u frakcionovaných vzorků.

## Literatura

- Adam, A. A., Ojur Dennis, J., Al-Hadeethi, Y., Mkawi, E. M., Abubakar Abdulkadir, B., Usman, F., Mudassir Hassan, Y., Wadi, I. A., & Sani, M. (2020). State of the Art and New Directions on Electrospun Lignin/Cellulose Nanofibers for Supercapacitor Application: A Systematic Literature Review. *Polymers*, 12(12), 2884. <https://doi.org/10.3390/polym12122884>
- Adler, Erich. (1957). Structural Elements of Lignin. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(9), 1377–1383. <https://doi.org/10.1021/ie50573a031>
- Ahn, Y., Kang, Y., Park, B., Ku, M. K., Lee, S. H., & Kim, H. (2014). Influence of lignin on rheological behaviors and electrospinning of polysaccharide solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(7), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.40031>
- Akbari, S., Bahi, A., Farahani, A., Milani, A. S., & Ko, F. (2021). Fabrication and Characterization of Lignin/Dendrimer Electrospun Blended Fiber Mats. *Molecules*, 26(3), 518. <https://doi.org/10.3390/molecules26030518>
- Akpan, E. I., & Adeosun, S. O. (Ed.). (2019). *Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-18792-7>
- Aslanzadeh, S., Zhu, Z., Luo, Q., Ahvazi, B., Boluk, Y., & Ayranci, C. (2016). Electrospinning of Colloidal Lignin in Poly(ethylene oxide) *N*, *N* - Dimethylformamide Solutions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(4), 401–413. <https://doi.org/10.1002/mame.201500317>
- Bajpai, P. (2017). *Carbon Fibre from Lignin*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-4229-4>
- Baker, D. A., & Rials, T. G. (2013). Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(2), 713–728. <https://doi.org/10.1002/app.39273>
- Baker, F. (b.r.). *Low Cost Carbon Fiber from Renewable Resources*. 28.
- Bartovská, L., & Šišková, M. (2005). *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* (Praha VŠCHT). [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-579-X/pages-img/001.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/001.html)
- Bengtsson, A., Bengtsson, J., Sedin, M., & Sjöholm, E. (2019). Carbon Fibers from Lignin-Cellulose Precursors: Effect of Stabilization Conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(9), 8440–8448. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00108>
- Bioinicia*. (b.r.). <https://bioinicia.com/electrospinning-machine-manufacturers/>
- Byrne, N., De Silva, R., Ma, Y., Sixta, H., & Hummel, M. (2018). Enhanced stabilization of cellulose-lignin hybrid filaments for carbon fiber production. *Cellulose*, 25(1), 723–733. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1579-0>



- Calvo-Flores, F. G., & Dobado, J. A. (2010). Lignin as Renewable Raw Material. *ChemSusChem*, 3(11), 1227–1235. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000157>
- Composites Market Report 2016. (b.r.). [http://www.eucia.eu/userfiles/files/20161128\\_market\\_report\\_2016\\_english.pdf](http://www.eucia.eu/userfiles/files/20161128_market_report_2016_english.pdf)
- Dallmeyer, I., Lin, L. T., Li, Y., Ko, F., & Kadla, J. F. (2014). Preparation and Characterization of Interconnected, Kraft Lignin-Based Carbon Fibrous Materials by Electrospinning: Preparation and Characterization of Interconnected .... *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(5), 540–551. <https://doi.org/10.1002/mame.201300148>
- Dallmeyer, J. I. (b.r.). *PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LIGNIN NANOFIBRE-BASED MATERIALS OBTAINED BY ELECTROSTATIC SPINNING*. 175.
- Dimethylformamide. (b.r.). <https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethylformamide>
- Divínová, N. (b.r.). *Reologické chování roztoků polymeru vhodných pro elektrostatické zvláknování*. 66.
- Eda, G., & Shivkumar, S. (2007). Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(1), 475–487. <https://doi.org/10.1002/app.25907>
- Evstigneev, E. I. (2011). Factors affecting lignin solubility. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84(6), 1040–1045. <https://doi.org/10.1134/S1070427211060243>
- Fang, W., Yang, S., Wang, X.-L., Yuan, T.-Q., & Sun, R.-C. (2017). Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chemistry*, 19(8), 1794–1827. <https://doi.org/10.1039/C6GC03206K>
- Faruk, O., & Sain, M. (Ed.). (2016). *Lignin in polymer composites*. Elsevier : William Andrew.
- Ferry, J. (b.r.). *Viscoelastic properties of polymers* (3., Roč. 1980).
- Filip, A. P., & Pavlínek, A. V. (b.r.). *P 2808 Chemistry and Materials Technology 2808V006 Technology of Macromolecular Substances*. 81.
- Fong, H., Chun, I., & Reneker, D. H. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40(16), 4585–4592. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00068-3)
- García-Mateos, F. J., Ruiz-Rosas, R., Rosas, J. M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2019). Controlling the Composition, Morphology, Porosity, and Surface Chemistry of Lignin-Based Electrospun Carbon Materials. *Frontiers in Materials*, 6, 114. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00114>
- Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E., & Wilkes, G. L. (2005). Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): Exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer*, 46(13), 4799–4810. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.021>

- Hämäläinen, V., Grönroos, T., Suonpää, A., Heikkilä, M. W., Romein, B., Ihalainen, P., Malandra, S., & Birikh, K. R. (2018). Enzymatic Processes to Unlock the Lignin Value. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 6, 20. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00020>
- Hansen, C. M. (2007a). *Hansen solubility parameters: A user's handbook* (2nd ed). CRC Press.
- Hansen, C. M. (2007b). *Hansen solubility parameters: A user's handbook* (2nd ed). CRC Press.
- Hao, T. (2002). *Electrorheological suspensions*. 35.
- Higashi, S., Hirai, T., Matsubara, M., Yoshida, H., & Beniya, A. (2020). Dynamic viscosity recovery of electrospinning solution for stabilizing elongated ultrafine polymer nanofiber by TEMPO-CNF. *Scientific Reports*, 10(1), 13427. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69136-2>
- Holubová, R. (2014). *Základy reologie a reometrie kapalin*. Univerzita Palackého v Olomouci.
- Horvath, A. L. (2006). Solubility of Structurally Complicated Materials: I. Wood. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1), 77–92. <https://doi.org/10.1063/1.2035708>
- Chatterjee, S., Saito, T., & Bhattacharya, P. (2016). Lignin-Derived Carbon Fibers. In *Lignin in Polymer Composites* (s. 207–216). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00011-4>
- Chen, M. C.-W. (b.r.). *COMMERCIAL VIABILITY ANALYSIS OF LIGNIN BASED CARBON FIBRE*. 105.
- Cho, MiJung, Karaaslan, M. A., Chowdhury, S., Ko, F. K., & Renneckar, S. (b.r.). *Skipping oxidative thermal stabilization for lignin-based carbon nanofibers*. 30.
- Cho, Mijung, Karaaslan, M. A., Renneckar, S., & Ko, F. (2017). Enhancement of the mechanical properties of electrospun lignin-based nanofibers by heat treatment. *Journal of Materials Science*, 52(16), 9602–9614. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1160-0>
- Cho, Mijung, Ko, F. K., & Renneckar, S. (2019). Molecular Orientation and Organization of Technical Lignin-Based Composite Nanofibers and Films. *Biomacromolecules*, 20(12), 4485–4493. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01242>
- Chung, H., & Washburn, N. R. (2016a). Extraction and Types of Lignin. In *Lignin in Polymer Composites* (s. 13–25). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00002-3>
- Chung, H., & Washburn, N. R. (2016b). Extraction and Types of Lignin. In *Lignin in Polymer Composites* (s. 13–25). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00002-3>
- Ian Dallmeyer. (b.r.). *Handbook of Green Materials* (Roč. 2014). [https://doi.org/10.1142/9789814566469\\_0049](https://doi.org/10.1142/9789814566469_0049)

- Imel, A. E., Naskar, A. K., & Dadmun, M. D. (2016). Understanding the Impact of Poly(ethylene oxide) on the Assembly of Lignin in Solution toward Improved Carbon Fiber Production. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(5), 3200–3207. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10720>
- Jääskeläinen, A.-S., Liitiä, T., Mikkelsen, A., & Tamminen, T. (2017). Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. *Industrial Crops and Products*, 103, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.039>
- Jacobs, V., Anandjiwala, R. D., & Maaza, M. (2010). The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(5), 3130–3136. <https://doi.org/10.1002/app.31396>
- Jan Lepšík. (2018). *Nano- a mikrovlákná z ligninu*. KNT TUL.
- Kadla, J. F., Kubo, S., Venditti, R. A., Gilbert, R. D., Compere, A. L., & Griffith, W. (2002). Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*, 40(15), 2913–2920. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00248-8)
- Karakaş, H., Jahangiri, S., & Saraç, A. S. (b.r.). *Structure and Process Parameter Relations of Electrospun Nanofibers*. 8.
- Koski, A., Yim, K., & Shivkumar, S. (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, 58(3–4), 493–497. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00532-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00532-9)
- Kubo, S., & Kadla, J. F. (2005). Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 13(2), 97–105. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-2941-0>
- Kumar, M., Hietala, M., & Oksman, K. (2019). Lignin-Based Electrospun Carbon Nanofibers. *Frontiers in Materials*, 6, 62. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00062>
- Kun, D., & Pukánszky, B. (2017). Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *European Polymer Journal*, 93, 618–641. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035>
- Kwon, S., Piao, S., & Choi, H. (2015). Electric Field-Responsive Mesoporous Suspensions: A Review. *Nanomaterials*, 5(4), 2249–2267. <https://doi.org/10.3390/nano5042249>
- Lai, C., Zhou, Z., Zhang, L., Wang, X., Zhou, Q., Zhao, Y., Wang, Y., Wu, X.-F., Zhu, Z., & Fong, H. (2014). Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 247, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.082>
- Lallave, M., Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Otero, J. C., Marquez, M., Barrero, A., & Loscertales, I. G. (2007). Filled and Hollow Carbon Nanofibers by Coaxial Electrospinning of Alcell Lignin without Binder Polymers.

- Advanced Materials*, 19(23), 4292–4296.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200700963>
- Lee, J. S., Choi, K. H., Ghim, H. D., Kim, S. S., Chun, D. H., Kim, H. Y., & Lyoo, W. S. (2004). Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1638–1646.  
<https://doi.org/10.1002/app.20602>
- Li, Z., & Wang, C. (2013). Effects of Working Parameters on Electrospinning. In Z. Li & C. Wang, *One-Dimensional nanostructures* (s. 15–28). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36427-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36427-3_2)
- Liu, W.-J., Jiang, H., & Yu, H.-Q. (b.r.). *Thermochemical conversion of lignin for functional materials: A review and future direction*. 22.
- Lukáš, D., Sarkar, A., Martinová, L., Vodsed'álková, K., Lubasová, D., Chaloupek, J., Pokorný, P., Mikeš, P., Chvojka, J., & Komárek, M. (2009). Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century). *Textile Progress*, 41(2), 59–140.  
<https://doi.org/10.1080/00405160902904641>
- Mainka, H. (b.r.). *Characterization of the major reactions during conversion of lignin to carbon fiber*. 15.
- Mörck, R., Reimann, A., & Kringstad, K. P. (1988). Fractionation of Kraft Lignin by Successive Extraction with Organic Solvents. III. Fractionation of Kraft Lignin from Birch. *Holzforschung*, 42(2), 111–116.  
<https://doi.org/10.1515/hfsg.1988.42.2.111>
- Nie, H., He, A., Wu, W., Zheng, J., Xu, S., Li, J., & Han, C. C. (2009). Effect of poly(ethylene oxide) with different molecular weights on the electrospinnability of sodium alginate. *Polymer*, 50(20), 4926–4934.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.07.043>
- Norberg, I. (2012). *Carbon fibres from kraft lignin*. Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology (KTH).  
<http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-92256> urn:nbn:se:kth:diva-92256
- Ogale, A. A., Zhang, M., & Jin, J. (2016). Recent advances in carbon fibers derived from biobased precursors. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(45).  
<https://doi.org/10.1002/app.43794>
- Oroumei, A., Fox, B., & Naebe, M. (2015). Thermal and Rheological Characteristics of Biobased Carbon Fiber Precursor Derived from Low Molecular Weight Organosolv Lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(4), 758–769.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00097>
- Peer, P., Stenicka, M., Filip, P., & Pavlinek, V. (2014). Comparison of Electrorheological Measurements Based on Different Methods of Electric Field Generation. *Appl. Rheol.*, 4.

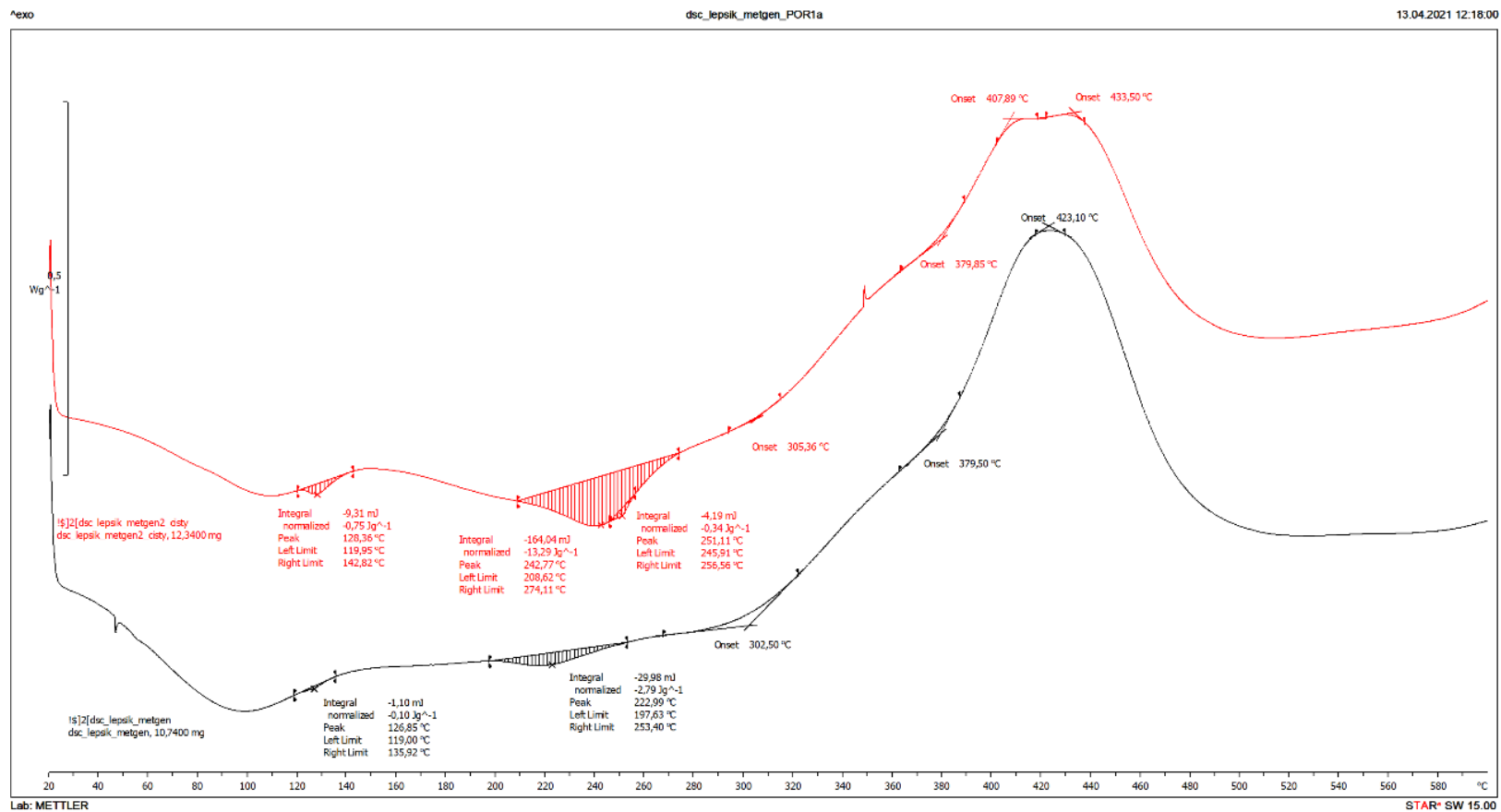
- Peer, P., Zelenkova, J., Filip, P., & Lovecka, L. (2021). An Estimate of the Onset of Beadless Character of Electrospun Nanofibers Using Rheological Characterization. *Polymers*, *13*(2), 265. <https://doi.org/10.3390/polym13020265>
- Pokorný, P., Mikeš, P., & Lukáš, D. (2009). *NEOBVYKLÉ VLASTNOSTI PROCESU ELEKTROSTATICKEHO ZVLÁKŇOVÁNÍ EXCEPTIONAL FEATURES OF ELECTROSPINNING*. 9.
- Poursorkhabi, V., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2015). Electrospinning of aqueous lignin/poly(ethylene oxide) complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(2), app.41260. <https://doi.org/10.1002/app.41260>
- Poursorkhabi, V., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2016). Characterization of Carbonized Electrospun Lignin Fibers. *Plastics Engineering*, *72*(1), 38–41. <https://doi.org/10.1002/j.1941-9635.2016.tb01459.x>
- Radziuk, D., & Möhwald, H. (2016). Ultrasonically treated liquid interfaces for progress in cleaning and separation processes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *18*(1), 21–46. <https://doi.org/10.1039/C5CP05142H>
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.-E., Lim, T.-C., & Ma, Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. <https://doi.org/10.1142/9789812567611>
- Ranallo, S., Amodio, A., Idili, A., Porchetta, A., & Ricci, F. (2016). Electronic control of DNA-based nanoswitches and nanodevices. *Chem. Sci.*, *7*(1), 66–71. <https://doi.org/10.1039/C5SC03694A>
- Rosas, J. M., Berenguer, R., Valero-Romero, M. J., RodrÃ-guez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2014). Preparation of Different Carbon Materials by Thermochemical Conversion of Lignin. *Frontiers in Materials*, *1*. <https://doi.org/10.3389/fmats.2014.00029>
- Růžička, M. (2000). *Electrorheological fluids: Modeling and mathematical theory*. Springer.
- Sadeghifar, H., & Ragauskas, A. (2020). Perspective on Technical Lignin Fractionation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *8*(22), 8086–8101. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01348>
- Sameni, J., Krigstin, S., & Sain, M. (2017). Solubility of Lignin and Acetylated Lignin in Organic Solvents. *BioResources*, *12*(1), 1548–1565. <https://doi.org/10.15376/biores.12.1.1548-1565>
- Seo, D. K., Jeun, J. P., Kim, H. B., & Kang, P. H. (b.r.). *PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE CARBON NANOFIBER MAT PRODUCED FROM ELECTROSPUN PAN/LIGNIN PRECURSORS BY ELECTRON BEAM IRRADIATION*. 4.
- Schlee, P., Hosseinaei, O., Baker, D., Landmér, A., Tomani, P., Mostazo-López, M. J., Cazorla-Amorós, D., Herou, S., & Titirici, M.-M. (2019). From Waste to Wealth: From Kraft Lignin to Free-standing Supercapacitors. *Carbon*, *145*, 470–480. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.035>

- Schreiber, M., Vivekanandhan, S., Cooke, P., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2014). Electrospun green fibres from lignin and chitosan: A novel polycomplexation process for the production of lignin-based fibres. *Journal of Materials Science*, 49(23), 7949–7958. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8481-z>
- Sill, T. J., & von Recum, H. A. (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989–2006. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011>
- Speciální sekce fyzika. (b.r.). *Ústav pro hydrodynamiku AC ČR, v.v.i., 2014*. [https://www.sciam.cz/files/pdf/2014/spec\\_sekce\\_fyzika\\_web.pdf](https://www.sciam.cz/files/pdf/2014/spec_sekce_fyzika_web.pdf)
- Stojanovska, E., Kurtulus, M., Abdelgawad, A., Candan, Z., & Kilic, A. (2018). Developing lignin-based bio-nanofibers by centrifugal spinning technique. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.047>
- Sudo, K., & Shimizu, K. (1992). A new carbon fiber from lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 44(1), 127–134. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070440113>
- Svinterikos, E., Zuburtikudis, I., & Al-Marzouqi, M. (2020). Electrospun Lignin-Derived Carbon Micro- and Nanofibers: A Review on Precursors, Properties, and Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(37), 13868–13893. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03246>
- Tao, J., & Shivkumar, S. (2007). Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA. *Materials Letters*, 61(11–12), 2325–2328. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.09.004>
- Teng, N.-Y., Dallmeyer, I., & Kadla, J. F. (2013). Effect of Softwood Kraft Lignin Fractionation on the Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(19), 6311–6317. <https://doi.org/10.1021/ie303261z>
- Tomáš Kalous. (2019). *Studium technických možností střídavého elektrického zvláknování*.
- Wang, K., Xu, F., & Sun, R. (2010). Molecular Characteristics of Kraft-AQ Pulping Lignin Fractionated by Sequential Organic Solvent Extraction. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(8), 2988–3001. <https://doi.org/10.3390/ijms11082988>
- Wei, J., Geng, S., Pitkänen, O., Järvinen, T., Kordas, K., & Oksman, K. (2020). Green Carbon Nanofiber Networks for Advanced Energy Storage. *ACS Applied Energy Materials*, 3(4), 3530–3540. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00065>
- Yoshida, H., Mörck, R., Kringstad, K. P., & Hatakeyama, H. (1987). Fractionation of Kraft Lignin by Successive Extraction with Organic Solvents. II. Thermal Properties of Kraft Lignin Fractions. *Holzforschung*, 41(3), 171–176. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1987.41.3.171>

- Yuan, H., Zhao, S., Tu, H., Li, B., Li, Q., Feng, B., Peng, H., & Zhang, Y. (2012). Stable jet electrospinning for easy fabrication of aligned ultrafine fibers. *Journal of Materials Chemistry*, 22(37), 19634. <https://doi.org/10.1039/c2jm33728b>
- Zhang, Y. Z., Su, B., Ramakrishna, S., & Lim, C. T. (2008). Chitosan Nanofibers from an Easily Electrospinnable UHMWPEO-Doped Chitosan Solution System. *Biomacromolecules*, 9(1), 136–141. <https://doi.org/10.1021/bm701130e>

# Přílohy

Příloha 1 - DSC analýza MetGen ligninu po úpravě organickými rozpouštědly. Nahoře (červeně) po úpravě, dole (černě) před úpravou.





Příloha 2 - DSC analýza Sigma Aldrich ligninu po úpravě organickými rozpouštědly. Nahoře (červeně) po úpravě, dole (černě) před úpravou

