

Optimalizace zvlákňování polyvinylidenfluorid na zařízení Nanospider

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil
Studijní obor: 3106R004 – Netkané textilie
Autor práce: **Alena Stolariková**
Vedoucí práce: Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering



Optimization of polymer polyvinilidenfluoride electrospinning using equipment Nanospider

Bachelor thesis

Study programme: B3107 – Textil
Study branch: 3106R004 – Nonwoven
Author: **Alena Stolariková**
Supervisor: Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.

Liberec 2016



Technická univerzita v Liberci
Fakulta textilní
Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Alena Stolariková**
Osobní číslo: **T1000203**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Netkané textilie**
Název tématu: **Optimalizace zvlákňování polyvinylidenfluorid na zařízení Nanospider**
Zadávající katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracování rešerše na dané téma.
2. Příprava vhodného polymerního roztoku PVDF a vhodného rozpouštědlového systému pro elektrostatické zvlákňování.
3. Příprava nanovlákných vrstev na zařízení Nanospider.
4. Optimalizace výrobního procesu plošných nanovlákných textilií.
5. Analýza struktury připravených nanovlákných vrstev.



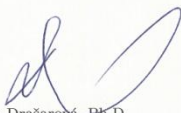
Rozsah grafických prací: 10
Rozsah pracovní zprávy: 50
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

1. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites: Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 15, November 2003, Pages 2223-2253
2. Conducting polymers. A short review: Kenneth J. Wynne, G. Bryan Street Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1982, 21 (1), pp 23-28 DOI: 10.1021/i300005a005 Publication Date: March 1982
3. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure: Wan, Meixiang, ISBN 978-3-540-69323-9,
4. Conducting Polymers, A New Era in Electrochemistry: Inzelt, György, ISBN 978-3-642-27621-7


Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.
Katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: 26. března 2015

Termín odevzdání bakalářské práce: 13. května 2016


Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka




prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 26. března 2015

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Pod'akovanie

Touto cestou by som rada pod'akovala svojmu vedúcemu bakalárskej práce **Ing. Jiřimu Chvojkovi Ph.D.** za odborné vedenie, cenné pripomienky a veľkú ochotu pri vypracovaní tejto bakalárskej práce. Pod'akovanie patrí aj **Ing. Denise Zálešakovej** za pomoc v priebehu experimentu.

V neposlednej rade ďakujem taktiež **mojej rodine, partnerovi a dcérke** za ich morálnu podporu, trpezlivosť a možnosť štúdia na tejto univerzite.

ANOTÁCIA

Táto bakalárska práca sa zaoberá optimalizáciou zvlákňovania polyvinylidenfluoridu na zariadení Nanospider. Teoretická časť práce vysvetľuje postupy výroby nanovláken, ktoré boli použité pre výrobu nanovláken PVDF. Hlavnou podstatou teoretickej časti je kapitola venovaná polyméru Polyvinylidenfluoridu.

Praktická časť sa zaoberá výrobou nanovlákenej vrstvy danými technológiami, ktoré sú popísané v teoretickej časti. Bolo potrebné vybrať vhodné rozpúšťadlá a koncentrácie polymérneho roztoku pre elektrostatické zvlákňovanie a vytvoriť nanovláknú vrstvu na Nanospideru. Najlepšia koncentrácia, pri ktorej sa vytvárala nanovláknena vrstva, bola pri elektrostatickom zvlákňovaní z tyčky, prevedená technológiou Nanospider.

Kľúčové slová: *PVDF, elektrostatické zvlákňovanie, nanovlákná, rozpúšťadla*

ABSTRACT

This Bachelor work thesis deals with the optimization of polymer polyvinylidene fluoride electrospinning using equipment NanospiderTM. The Theoretical part explains how to manufacture nanofibers, which were used for the production of nanofibers PVDF. The main essence of the theoretical part is the chapter dedicated to the polymer PVDF.

The practical part deals with manufacturing the nanofibers a given technology, which are described in the theoretical part. It was needed to select properly solvents and concentration of the polymer solution for electrospinning nanofibers layer and create the Nanospider. The best concentration that has been built up in the nanofiber layer was the electrospinning of rods transferred Nanospider.

Keywords: *PVDF, electrospinning, nanofibers, solvent*

Zoznam symbolov a skratiek

Ac	acetón
°C	teplota
DMAc	N, N-dimethylacetamid
DMF	N, N-dimethylformamid
EM	elektrónový mikroskop
Fe ₃ O ₄	oxid železnato - železitý
FTIR	Fourierovej transformácie infračervenej spektroskopie
MEK	Methyl – ethylketon čistý
PET	polyethylentereftalát
PVDF	polyvinylidenfluorid
RH	relatívna vlhkosť [%]
SEM	snímací elektrónový mikroskop
TEAB	tetraethylamoniumbromid
TGTG	trans-gauche-trans-gauche

Obsah

1. Úvod	11
2. TEORETICKÁ ČASŤ	12
1.4 Nanovlákná	12
2.2 Literárna rešerš	12
2.2.1 Vplyv riešenia koncentrácie na elektrosparyng/elektrostatické zvlákňovanie prechodom do kryštalickej fázy PVDF	12
2.2.2 Riešenie elektrostatické zvlákňovanie nanovláknien s PVDF, DMF, acetónu a Fe ₃ O ₄ nanočastíc	14
2.2.3 Charakterizácia nanovláknien elektrostatické zvlákňované PVDF-HFP kopolymér, na rôznych rozpúšťadlách	14
2.2.4 Štúdium elektrostatického zvlákňovania PVDF na PET fóliu.....	16
2.3 Polyvinylidenfluorid – PVDF	19
2.3.1 Štruktúra PVDF	19
2.3.2 Kryštalové fázy	20
2.3.3 Vlastnosti PVDF	22
2.3.4 Aplikácie	22
2.4 Rozpúšťadlá	23
2.5 Elektrostatické zvlákňovanie	26
2.5.1 Podstata procesu a zariadenie	27
2.5.2 Elektrostatické zvlákňovanie z ihly	27
2.5.3 Elektrostatické zvlákňovanie z tyčky	28
2.5.2 Metóda Nanospider TM	29
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	32
3.2 Cieľ experimentu a jeho priebeh	32
3.2 Použité chemikálie a zariadenie	32
3.2.1 Polyméry	32
3.2.2 Rozpúšťadla	33
3.2.3 Zariadenie	34
3.2 Skúška rozpustnosti v niekoľkých rozpúšťadlách	36
3.3 Popis použitých koncentrácie	37
3.3.1 Postup prípravy PVDF	38
3.4 Elektrostatické zvlákňovanie polymérnych roztokov	38
3.4.1 Zvlákňovanie z tyčky	38

3.4.2	Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z tyčky.....	40
3.4.3	Zvlákňovanie z tyčky s prídavkom soli	41
3.4.4	Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z tyčky s prídavkom soli	43
3.4.5	Zvlákňovanie z ihly	44
3.4.6	Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z ihly	46
3.5	Prevod na Nanospider.....	46
3.5.1	Optimalizácia Nanospidru s odt'ahovou rýchlosťou.....	48
3.5.2	Optimalizácia Nanospidru vyššou RH%	50
3.6	Priemer vláken	53
3.7	Plošná hmotnosť.....	56
4.	Diskusia	58
5.	Záver	60
6.	Použité zdroje	62

1. Úvod

Témou tejto bakalárskej práce je optimalizácia zvlákňovania polyvinylidenfluoridu na zariadení Nanospider.

K výrobe nanovláken je možné použiť veľké množstvo polymérov, ktoré môžeme medzi sebou rôzne kombinovať a vytvárať tak materiály s vhodnými vlastnosťami. Uplatnenie polymérov prináša revolúciu v medicíne, elektronike, v ochrane životného prostredia a v mnohých iných odvetviach.

Nanovláka môžu byť spracované rôznou technikou. Najvýznamnejšou metódou je metóda elektrostatického zvlákňovania. Táto technológia využíva elektrostatické sily k tvorbe polymérnych nanovláken, ktorých základné štruktúrne jednotky majú rozmer od niekoľkých nanomentrov až po 1 mikrometer. Vďaka svojim mnohým špecifickým vlastnostiam a výnimočnej štruktúre sú nanovláka predurčené k aplikáciám v rôznych oblastiach. K elektrostatickému zvlákňovaniu sa používajú rôzne druhy syntetických i prírodných polymérov.

Úlohou tejto práce je optimalizovať elektrostatické zvlákňovanie polyméru PVDF metódou Nanospider, sledovať jeho proces a výslednú vrstvu nanovláken.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

1.4 Nanovlákná

Nanovlákná sú definované ako vlákna s priemerom menší než 1000 nm. Veľkosť nanovláknien sa pohybuje v okolo 200 – 600 nm. Okrem polymérnych nanovláknien sú aj nanovlákná kovové, sklenené, keramické a uhlíkové.

Nanovlákná majú vďaka svojej štruktúre špeciálne vlastnosti, ktoré nachádzajú využitie v rozličných oblastiach. Dajú sa používať k filtrácii, v zdravotníctve, automobilovom priemysle a ďalších odvetviach ako je napr. stavebníctvo (1).

Medzi výnimočné vlastnosti nanovláknien patrí obrovský merný povrch (až tisíc násobne väčší než mikrovlákná), vysoká pórovitosť, malá veľkosť pórov, priemer vláknien 50 – 500 nm, plošná hmotnosť 0,5 – 5 g/m², vynikajúce mechanické vlastnosti k ich váhe, transparentnosť – priemer nanovláknien je výrazne menší než vlnová dĺžka svetla, to znamená, že nanovlákná nie je vidieť pod optickým mikroskopom (2).

V súčasnosti majú najväčšie využitie v oblasti vzdušnej filtrácie, kde odstraňujú submikronové častice spoločne s vírusmi a baktériami (1).

2.2 Literárna rešerš

2.2.1 Vplyv riešenia koncentrácie na

elektrospraying/elektrostatické zvlákňovanie prechodom do

kryštalickej fázy PVDF

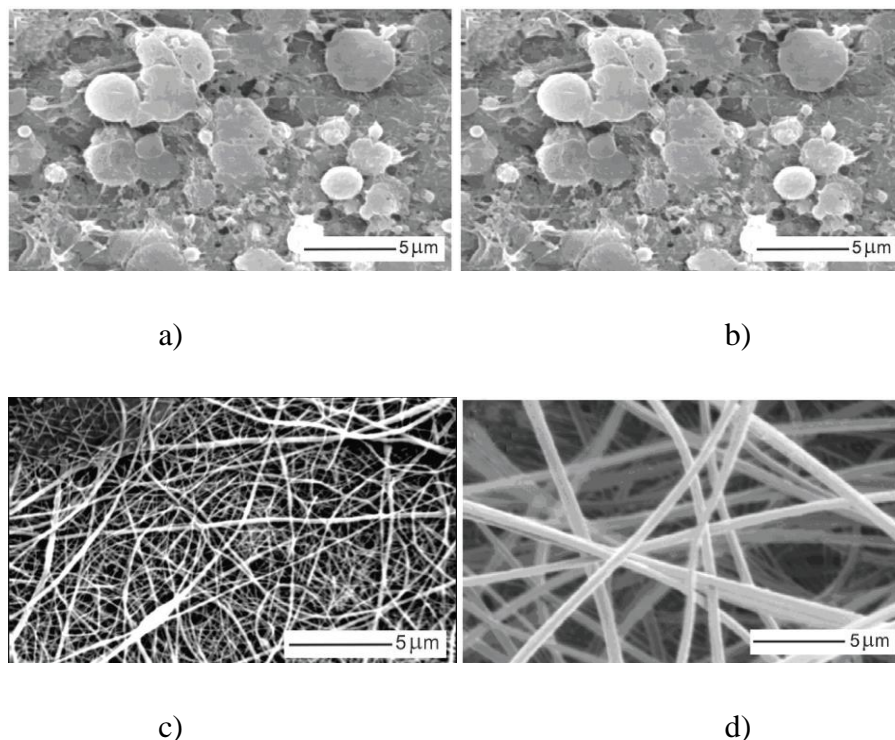
Boli vykonané štúdiá, súvislosti účinkom koncentrácie PVDF/N,N – dimethylformamide (DMF) a PVDF – DMF – Ac riešenie na prechode medzi elektrospraying a elektrostatického zvlákňovania a na tvorbu α a β kryštalickej fázy PVDF (3)

Zariadenie pre elektrostatické zvlákňovanie a electro spraying bolo použité: 20 ml sklenená striekačka s oceľovou ihlou o priemerom 0,7 mm. Vzďialenosť medzi ihlou a kolektorom bolo 3 cm a elektrické napätie bolo aplikované 10 kV pomocou zdroja

vysokého napätia. Na kolektor bol použitý hliníkový disk s priemerom 15 cm a šírke 5 cm, pri uhlovej rýchlosti 60rpm. Tento proces sa vykonával pri teplote 25 °C a RH 55% (3).

Boli vytvorené PVDF-DMF a PVDF-DMF-Ac roztoky o rôznych koncentráciách. A to 5 a 7 wt % PVDF-DMF, 5 wt% PVDF-DMF-Ac (3).

Na obr. 1 a) až d) môžeme vidieť morfológiu vlákien z roztokoch PVDF/DMF a PVDF/DMF/acetón o rôznych koncentráciách. Zloženie filmu pozostáva z malých kvapôčok, charakteristika procesu electro spraying. Morfológia tohto filmu závisí okrem iného od objemu kvapôčky pri náraze a na rýchlosti odparovania rozpúšťadla. 10,15 wt% DMF, 7, 10 a 15wt% DMF-Ac vlákna prevládajú charakteristický elektrostatické zvlákňovanie. 10 wt % PVDF-DMF a 7 % PVDF-DMF-Ac u elektrostatického zvlákňovaní predpokladáme niektoré malé kvapôčky, čo ukazuje, že koncentrácia ešte nie je ideálna pre vytvorenie homogénnych vlákien. 15% PVDF-DMF a 10, 15 % PVDF-DMF-Ac sa ukázali vlákna so zlepšenou homogenitou a žiadne kvapky (3)



Obr. 1 spracované vzorky PVDF roztokov v nasledujúcich koncentráciách PVDF-DMF: a) 5 %, b) 7%, c) 10% a d) 15%. V mierke 5 μm. Prevzaté (3)

2.2.2 Riešenie elektrostatické zvlákňovanie nanovlákién s PVDF, DMF, acetónu a Fe₃O₄ nanočastic

Štúdia sú zamerané na posúdenie účinkov rôznych koncentráciách polyvinylidenfluorid – PVDF, N, N – dimetylformamid – DMF a acetón roztoky sa spojili s oxidom železa nanoprášok – Fe₃O₄ priemerom nanočastic 20 nm až 30 nm. Na tvorbu nanovlákién s využívalo zariadenie elektrostatické zvlákňovanie (4).

Vysoké napätie (0 – 30 kV) bolo použité na vytvorenie elektrického poľa. Pripojená sklenená striekačka 0,5 ml a ihlou o priemere 0,4 mm a 13 mm dĺžkou. S úmyslom získať orientované nanovláka ukladané na kolektor. Vzdialenosť medzi ihlou kolektorom bola nastavená 10cm (4).

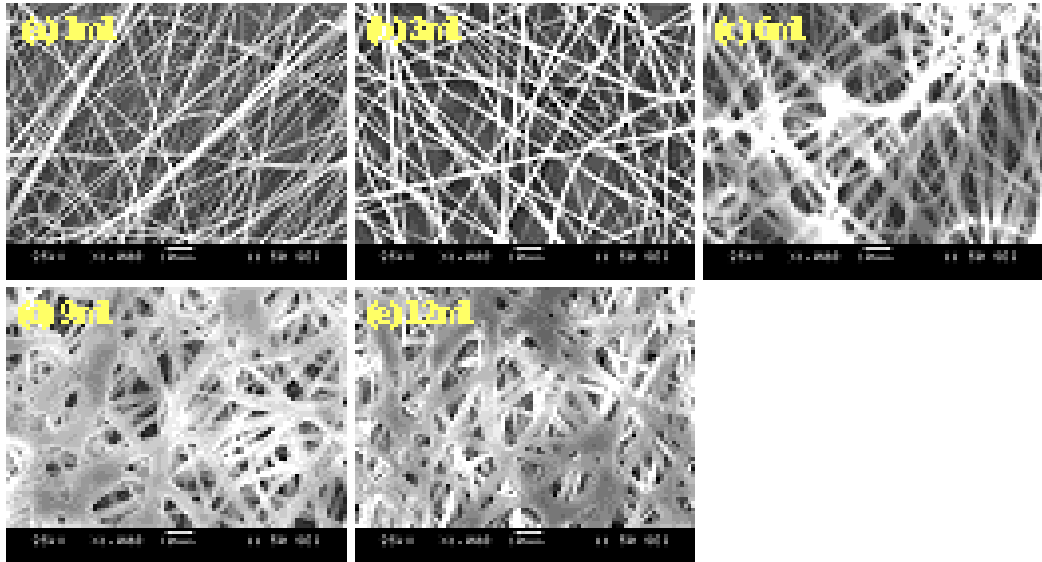
Cieľom tohto experimentu bolo potrebné získať, orientované nanovláka. Morfológia nanovlákién a riešenia, analyzovaná pomocou Fourierovej transformácie infračervenej spektroskopie (FTIR) a elektrónového mikroskopu (SEM). Najlepšie výsledky boli zistené s polymérnych roztokov obsahujúci PVDF, DMF a acetónu pri koncentráciách 18 % hm a DMF-Ac v pomere 3:1, PVDF pomer 1:5, 1:10, 1:15. Nižšia koncentrácia PVDF má za následok uloženie kvapky, ktorá je charakteristická procesu elektrostatické rozprašovanie [30]. Koncentrácia PVDF v pomere DMF a acetón 1:15 spôsobí to že nanovláka sú o priemere 150 nm do 250 nm, ktoré bolo overené pomocou SEM. Ale priemer vlákién bol nerovnomerný v dôsledku tvorby aglomerátov oxidu železa (4).

2.2.3 Charakterizácia nanovlákién elektrostatické zvlákňované PVDF-HFP kopolymér, na rôznych rozpúšťadlách

Charakterizácia elektrostatického zvlákňovania v rôznych rozpúšťadlách, boli študované na výrobu nanovlákién z (polyvinylidenedifloridehexafluoropylene) PVDF-HFP kopolymér, pre použitie ióntovej separátora membrána (5).

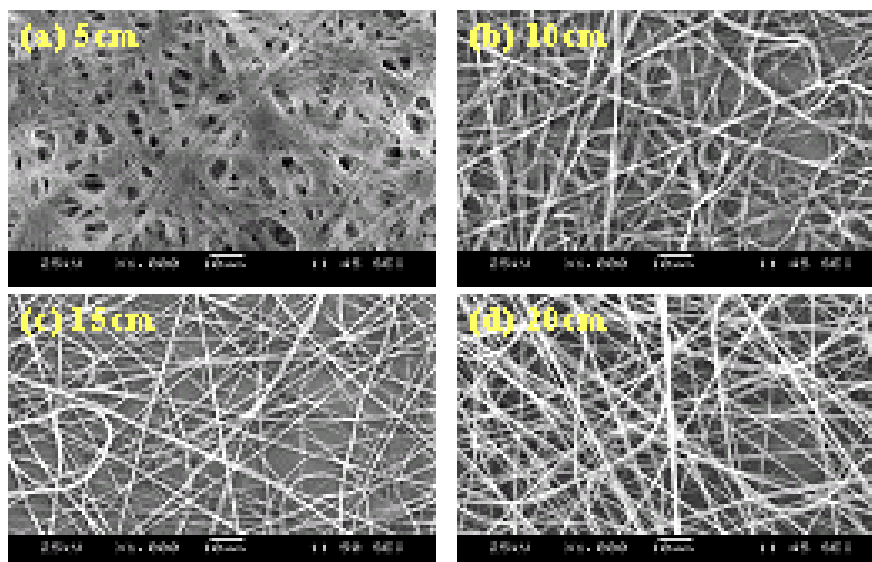
V roztoku bolo použité rozpúšťadlo (acetón alebo DMAc), nebolo nemožné kontinuálne elektrostatické zvlákňovaniu pretože, pri nízkej teplote a nízkou viskozitu. Zmes rozpúšťadla Ac-DMAc v pomere 2:1 pre elektrostatické zvlákňovanie PDFV –

HFP, pretože umožňuje kontinuálne elektrostatické zvlákňovanie a zníži sa priemer vlákien. Priemer vlákien 550 nm a sú tvorené z 10 wt % koncentrácií, napätie 16kV, 3ml/h prietoku, 15 cm vzdialenosť od kolektora (5).



Obr. 2 SEM zobrazenie PVDF- HFP / AC - DMAc nanovláknien elektrostatického zvlákňovania rôzneho pretoku. Koncentrácia 15%, napätie 12kV, vzdialenosť 15 cm (prietok roztoku a) 1 ml/h, b) 3ml/h, c) 6 ml/h, d) 9 ml/h, e) 10 ml/h V mierke 5 μ m.

Prevzaté (5)



Obr.3 SEM zobrazenie PVDF-AC-DMAc nanovlákien elektrostatického zvlákňovania na roznych vzdialenostiach ku kolektoru. Koncentrácia 12,5%, napätie 16kV (vzdialenosť a) 5 cm, b) 10 cm, c) 15 cm d) 10 cm) V mierke 5 μ m. Prevzaté (5)

2.2.4 Štúdium elektrostatického zvlákňovania PVDF na PET

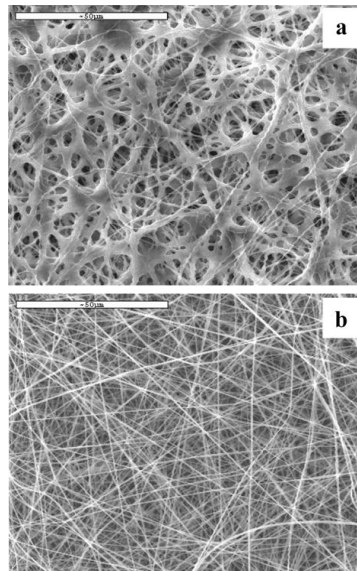
fóliu

Cieľom tejto štúdie bolo vyrobiť vlákna PVDF, stanoviť ich účinky spracovania na parametre a ich morfológie, a pokúsiť sa o zvlákňovanie PVDF vlákien na PET fóliu, pre filtračné membrány (6).

PVDF nanovlákná boli vyrobené elektrostatickým zvlákňovaním. Pre elektrostatické zvlákňovanie sa skladá z injekčnej striekačky 0,5 ml a ihlou o priemere 0,41 mm – vnútorný priemer. Ihla bola pripojená k napájacemu zdroju vysokého napätia. Vlákna sa ukladali na PET fóliu pripevnenú na uzemnený kolektor. Elektrostatické zvlákňovanie sa vykonávalo pri napätí 6 – 15 kv. Vzdialenosť medzi ihlou a kolektorom (tzv. dopravná vzdialenosť bola) 7 – 15 cm a prietoková rýchlosť je 0,4 – 1ml/h (6).

Príprava roztokov: polymér bol rozpustený vo zmesi rozpúšťadiel Ac/DMAc v pomere 7:3 hm a získaná koncentrácia 19 hm. Polymér bol rozpustený pri 35 °C . experiment boli vykonané pri 19 – 24 °C a 15 – 25 % (6).

V tejto práci boli elektrostatickým zvlákňovaním roztok 16 % PVDF v DMAc/Ac dochádzalo ku koráľkovým, priebeh vlákien nebolo dostačujúce. Z tohto dôvodu bola koncentrácia navýšená na 19 % zvlákňovanie pribiehalo 6 – 10 kV a vzdialenosť 7 – 15cm. Najlepšie vlákna sa tvorili. Pri 13 kV a vyššom napätí, sa vlákna tvorili na špičke hrotu. Vysoké napätie spôsobilo to, že rozpúšťadlo sa odparilo rýchlejšie a to, najmene acetón. Tento proces ma zlí vypli pre vlákna. A okrem toho čím bola kratšia vzdialenosť medzi elektrodami. Tým vlákna rýchlejšie sa zachytávali na kolektoru a získavali sa mokré vlákna *Obr. 4 a*). Tento problém bol vyriešený tým že sa znížilo napätie na 6 kV a rovnakú vzdialenosť medzi kolektorom a zvlákňovacím hrotom. Vlákna boli pekné na *obr.4 b*).

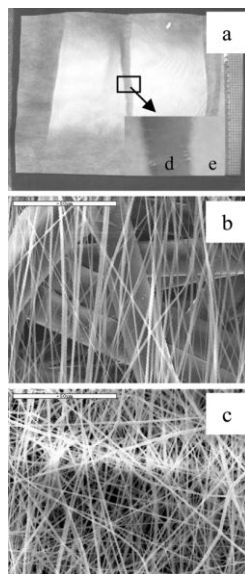


Obr.4 Snímka 19% PVDF DMAc/Ac 3:7 hm vzdialenosť 7 cm, A) 7 kV, 0,25 ml/h, B) 6 kV, 0,25 ml/h V mierke 50 µm. Prevzaté (6)

Elektrostatické zvlákňovania PVDF na PET podklade pomocou elektrickým uzemneným bubne. Získava vyššiu vedeckú pozornosť a priemyselný význam, PVDF ma vynikajúce vlastnosti, je stále široko používaný ako filtračné membrány pre mikrofiltráciu, ultrafiltráciu a nanofiltráciu. Z toho to dôvodu sme sa zamerali na PET fóliu ako podkladový materiál na PVDF vlákené vrstvy (6).

Okrem PET fólii bolo tak tiež vyskúšaná Al list, zistenie bolo to že, rovné nanovlákná a náhodne uložené nanovlákná, ako je znázornené na *obr.5 a*) vyrovnaná vrstva, oblasť bola transparentná *5 d*), pričom náhodné usporiadaná vlákna oblasť bola

nepriehľadná 5 e), SEM obr. 5 b), c) ukazujú vlákna ako sú uložené. Na obr. 5 b) sú veľké vlákno v rámci tvorby vrstvy bolo PET vlákno. Vzhľad vlákien PVDF môžeme byť odlišní keď zbernou elektródou je PET fólia – kolektorom v dôsledku rôznu distribúciou náboja. Niektoré časti boli statické k elektricky uzemnenému kolektoru a tým bolo neuzemnené. Nanovlákná boli vytvorené v neuzemnenej oblasti. PET fólia nebola vodivý materiál a nemal žiadny záporný náboj. Bol vytvorený menší náboj na fólii a nebol dokonale pripojený na kraj kolektoru. Z tohto dôvodu, skok z jedného uzemnenej oblasti kolektora na ďalšiu najbližšiu časť, čím sa získa rovná línia nanovláknien (6).

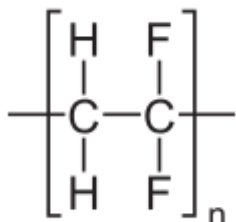


Obr.5 Snímka PVDF vrstvy sú zobrazené na SEM nanovlákná urovnane B) a SEM náhodne uložené nanovlákná V mierke 50 μ m. Prevzaté (6)

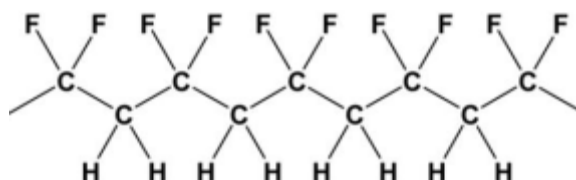
PVDF nanovlákná boli úspešné elektrostatické zvláknené v rámci určitých parametrov - napätím, vzdialenosťou, prietokom a koncentráciou polyméru. Priemer vlákien sa pohyboval od 200 nm až do 1 mikrometru. Vzhľad vlákien PVDF môžeme byť odlišní keď zbernou elektródou je PET kolektor s Al kolektorom (6).

2.3 Polyvinylidenfluorid – PVDF

PVDF (Polyvinylidenfluorid) je špeciálny termoplastický fluoropolymér, ktorý sa využíva napr. k oplášteniu káblov, ako membránový materiál, v podobe piezoelektrických filmov atď. PVDF sa získava polymerizáciou vinylidendifluoridu.[7].



Obr.6 Chemický vzorec PVDF Prevzaté (7)



Obr. 7 PVDF Prevzaté (8).

PVDF je typickým semi-kryštalickým polymérom, ktorý obsahuje okolo 50 % amorfnej fázy a má vysokú molárnu hmotnosť. Tento polymér sa najčastejšie vyrába pomocou radikálovej polymerizácie 1,1 difluorethylenu. Syntéza PVDF je obvykle vo vode s peroxydovými zlúčeninami, ktoré pôsobia ako katalyzátory procesu polymerizácie (9).

Základnou stavebnou jednotkou PVDF je monomér v podobe $-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$. Molekulárna hmotnosť tohto polyméru sa pohybuje okolo 60 až 70 kg/mol (10).

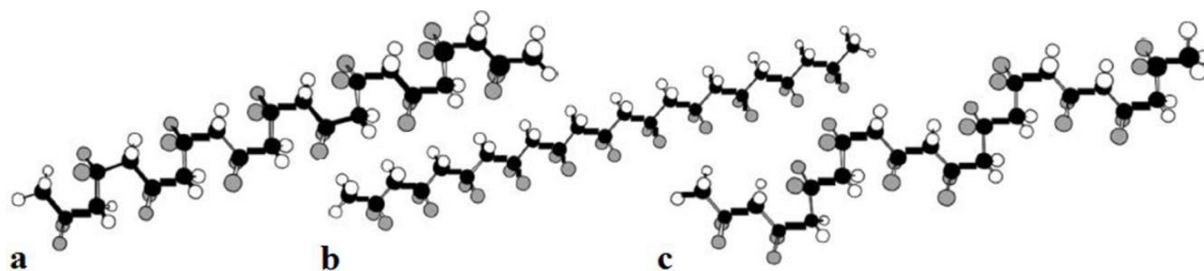
PVDF je charakterizovaný zaujímavými mechanickými, reologickými a elektrickými vlastnosťami. Z hľadiska možných aplikácií tohto polyméru najpodstatnejšou aplikáciou môže byť polymorfizmus, feroelektrické a piezoelektrické vlastnosti. Pôvod piezoelektrického efektu v PVDF možno popísať nesymetrickým zarovnaním elektronegatívneho atómu fluóru v každom monomére. V tekutej fáze menia jeho molekuly stále svoju orientáciu okolo molekuly uhlíka (9)

2.3.1 Štruktúra PVDF

Je to homopolymér PVDF s dlhým reťazcom makromolekúl, ktoré obsahujú 59,4hm.%, fluóru a 3 hm.% vodíku. Kryštalita PVDF je v rozpätí 35 – 70 %, v závislosti na príprave a tepelno – mechanickom spracovaní (11)

2.3.2 Kryštalové fázy

PVDF ako polymér môže obsahovať 3 kryštalické fázy α , β , a γ , ktoré sa od seba líšia konformáciou a reťazením. Avšak, jeden z najdôležitejších aspektov PVDF je usporiadanie skupín CH_2 a CF_2 , ktoré má za príčinu rôzne kryštalové stavy polyméru, predovšetkým rôznu intermolekulárnu konformáciu, ktorú však ovplyvňujú rôzne spôsoby prípravy polyméru (12).

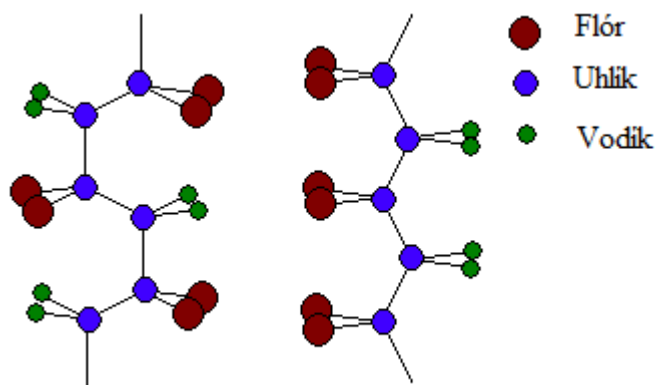


Obr. 8 Tri kryštalové skupiny PVDF: čierna farba predstavuje atóm uhlíku, biela vodíku a sivá atóm fluóru. a) α – fáza, b) β – fáza, c) γ – fáza. Prevzaté (11)

2.3.2.1 α – fáza

Kryštalová α – fáza je najčastejšie vyskytujúca sa fáza PVDF. Zároveň kineticky najvýhodnejšia. Jej podstata je založená na antiparalelnom usporiadaní dipólov, čo má za následok ich vzájomné vyrušenie. K vzniku nepolárnej α – fázy môže dochádzať kryštalizáciou PVDF roztoku polyméru za takmer akýchkoľvek teplôt. Skladá sa z nepolárnych antiparalelných reťazcov a dochádza k jej vzniku pri kryštalizácii PVDF za bežných podmienok, ako je napr. atmosférický tlak (13).

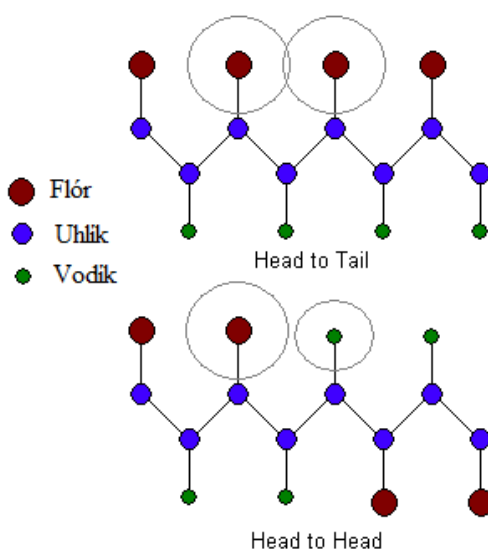
V tejto α – fáze dochádza k trans-gauche-trans-gauche (TGTG) rotácií. Túto rotáciu môžeme vidieť na obr.9, nie je špirálová, ani v rovine. Ide o cik-cak kombináciu na oboch stranách. Trans-Gauche-Trans Gauche' (TGTG'), usporiadanie dipólov má za následok ich vzájomné vyrušenie. TGTG' usporiadanie je charakteristické pre alfa a gama fázu (13).



Obr. 9. Štruktúra PVDF α - fáza (vľavo) a β - fáza (vprav). Prevzaté (13).

2.3.2.2 β – fáza

V β kryštalickej fáze PVDF tvorí rovinu cik-cak, alebo TT kde T označuje trans väzby, ktorá zostáva v rovnakej rovine ako je uhlík v stavbe reťazci. Všetky – trans štruktúry β fázy v PVDF sily flóru atómu pozdĺž uhlíku reťazca, aby sa priblížila bližšie k sebe a prekrýva ich van der Waalsove. Orientácia dipólu má za následok veľkosť dipólového monomeru na momomernu jednotku. β – fáza ukazuje najväčšie spontánnu polarizáciu a tak tiež výborné piezo-, pyro-, a ferroelektrické vlastnosti. Vďaka zrovnaniu dipólu v rovnakom smere sa stáva PVDF veľmi dobrým potenciálnym adeptom na využitie v rôznych aplikáciách (13).



Obr. 10 Z kruhy okolo atómov predstavujú van der Waalsove sily medzi atómami uhlika, pozdĺž chrbtice. Vzďalenosť medzi atómami Head to Head konfigurácia majú viac priestoru medzi atómami. Prevzaté (13)

2.3.2.3 γ – fáza

Posledná γ – fáza má ako α – fáza taktiež monoklinickú kryštálovú mriežku, ale konformácie polymérnych reťazcov TTTGTTTG sú polárne. Fáza je tiež elektricky aktívna a tento efekt obsahuje prítomnosť G konformácie (13).

2.3.3 Vlastnosti PVDF

Teplota skleneného prechodu je približne -40°C a teplota topenia je 170°C , široký rozsah teplôt pri spracovaní $185^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ (14). Amorfní PVDF ma hustotu $1,68\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Kryštáľovej modifikácie α - β - γ - fáza majú hustotu $1,92, 1,97$ a $1,93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Typická hodnota hustoty komerčných produktov sa pohybuje v rozmedzí $1,75 - 1,78\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, čo odráža stupeň kryštalinity (viac než 50%) (15). PVDF sa sieťuje pri vystavení ionizujúcim žiarením, čo vedie k modifikácii jeho mechanických vlastnosti (14)

PVDF má vynikajúcu chemickú odolnosť, vynikajúcu tepelnú odolnosť sfarbenie a oxidačnú odolnosť. Nie je toxický. Tak tiež ma vynikajúcu odolnosť proti oderu, pružnosť, pevnosť a vysokú odolnosť proti nárazom odolnosť na silu. Má vynikajúcu odolnosť voči UV žiareniu a vysokoenergetické žiarenie. Je dobrý izolant. PVDF je menej hydrofilné. Môže byť vstrekovanie a vytlačovanie fluorovaného živice (bežne známy ako termoplastický teflon). Tepelná odolnosť a vysoká dielektrická pevnosť (14).

2.3.4 Aplikácie

PVDF nám vynikajúce vlastnosti, ale taktiež vplyv chemických agresívnych látok bez degradácie a výborné mechanické vlastnosti. PVDF jeden z hlavných materiálov pre použitie v opláštení káblov a optických káblov, ktoré sa využívajú v oblastiach ako sú zabezpečovacie a telekomunikačné systémy, automobilový priemysel, v letectve pri transporte ropy. PVDF bol používaný v drsných podmienkach pri ťažbe ropy, ako viacvrstvové flexibilné potrubie, ktoré prináša ropu z podmorských vrtov až do ropných plošín.

Vďaka vysokej čistote je PVDF ideálny materiál pre úpravu vody a inštalatérskych prác. V inštalatérskych prácach nám prináša niekoľko výhod:

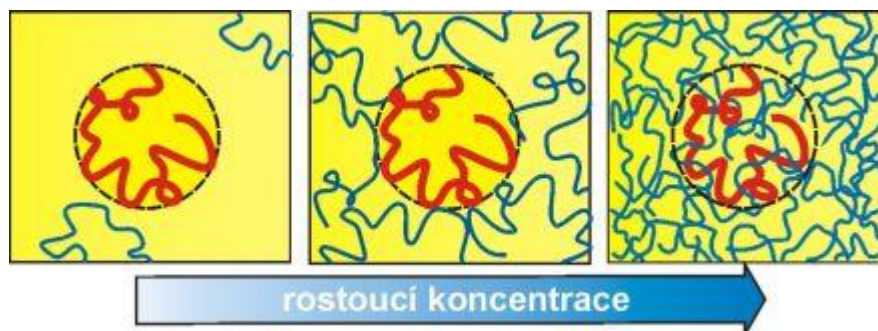
nekoroduje, jednoduchosť nákladov na inštaláciu, žiadne znečistenie vôd ťažkými kovmi, nie je príľnavosť bio-filmu na povrch.

PVDF je materiál vhodný pre výrobu poréznych (pórovité) membrán. Je tu možnosť vyrobiť film pre automobilový priemysel a stavebníctvo. Piezoelektrické PVDF filmy môžu byť použité ako senzory v lekárstve (15).

2.4 Rozpúšťadlá

Táto kapitola sa zaoberá popisom daných rozpúšťadiel, ktoré boli použité pre prípravu roztokov PVDF v experimentálnej časti. Tieto rozpúšťadla boli zakúpené od spoločnosti Penta.

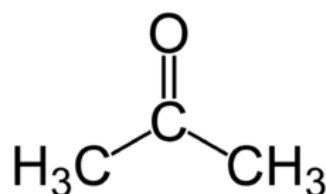
V zriedených roztokoch sú makromolekuly od seba dostatočne vzdialené, takže každé makromolekulárne kĺbko je obklopené len molekulami rozpúšťadla. V roztoku sa vyskytujú rôzne zvinuté reťazce, ktorých konformácia sa mení u každej makromolekuly s časom. Tepelný pohyb a otáčavosť jednotlivých článkov sú do značnej miery ovplyvnené priestorovými zábranami, ktoré môžu byť spôsobené prítomnosťou objemných substituentov. Stupeň zvinutia makromolekulárneho kĺbka v roztoku závisia na afinite segmentu makromolekulárneho reťazca k rozpúšťadlu, ktorá je výsledkom troch čiastkových interakcií: interakcia polymér – polymér, polymér – rozpúšťadlo a interakcia medzi molekulami rozpúšťadla. V dobrých rozpúšťadlách sa makromolekula snaží vystaviť pôsobeniu rozpúšťadla čo najviac svojich častí; stredná vzdialenosť koncov a teda i objem kĺbka sa zväčšuje, preniká do neho ďalšie rozpúšťadlo – kĺbko napučí. V zlých rozpúšťadlách je kĺbko viac zvinuté, pretože dochádza k vytváraniu kontaktov medzi jednotlivými segmentami makromolekuly, než k ich styku s molekulami rozpúšťadla. Rozpúšťadlá, v ktorých sú vzájomne vytvorené interakcie, nazývame indiferentné alebo theta – rozpúšťadlá (reťazce makromolekúl sa správajú akoby boli tvorené iba hmotnými bodmi, pri náhodnom stretnutí si navzájom neprekážajú ani spolu neinteragujú). Takéto chovanie sa dosiahne len za určitých podmienok. Kvalita rozpúšťadla sa mení s teplotou - theta podmienky pre danú dvojicu polymér-rozpúšťadlo existujú pri jedinej teplote - tzv. theta-teplote. Pri vyšších teplotách sa kĺbko rozvinie, pod touto teplotou kĺbko svoj objem znižuje (16).



Obr. 11 Štruktúra rôzne koncentrovaných roztokov polymérov, čiarkovaná čiara – hranice domény klobka; medzery medzi reťazcami sú vyplnené molekulami rozpúšťadla
Prevzaté (16)

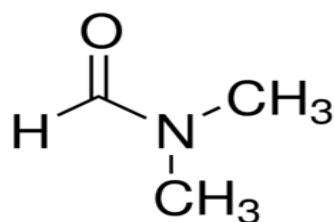
V koncentrovanejších roztokoch prichádza mnoho článkov reťazcov do styku s článkami iných vysokomolekulárnych reťazcov prítomných v roztoku, jednotlivé reťazce sú tak prepletené a počet kontaktov (entanglements) medzi segmentmi rôznych makromolekúl rastie s koncentráciou. V jednoduchších sústavách (rovnorodých reťazcov v dobrom alebo theta-rozpúšťadle) sú tieto kontakty len krátkodobé, rozbijajú sa tepelným pohybom a vytvárajú sa opäť na iných miestach. Pri začínajúcej fázovej separácii alebo u nerovnorodých reťazcov, ktoré miestami obsahujú chemicky alebo štruktúrou odlišné skupiny, sa môžu objaviť trvalejšie a pevnejšie spoje, vytvárajúce vetvené asociačné štruktúry. Po dosiahnutí kritickej (často malej) koncentrácie polyméru môžu z nich vznikajú reverzibilné gély (16).

- Acetón – **Ac** – taktiež známy pod názvom dimethylelketon, propan-2-on, je bezfarebná kvapalina so špecifickým zápachom, horľavá, s vodou neobmedzene miesiteľná. Zmes pár s kyslíkom tvorí výbušné páry. Používa sa ako organické rozpúšťadlo organických látok s konečným vzorcom C_3H_6O . Teplota topenia - 95,4 °C, tvaru 56,2 °C. Molárna hmotnosť 58,08 [g/mol]. Štruktúrny vzorec Ac je uvedený na Obr. 12 (17).



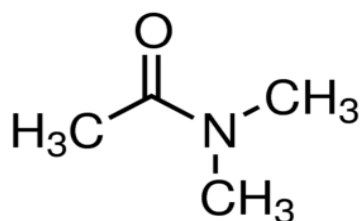
Obr. 12 Štruktúrny vzorec Ac. Prevzaté z (18)

- N,N – Dimethylformamid – **DMF** – je bezfarebná kvapalina, miesiteľná s vodou. Je to jedna z hlavných polárnych organických rozpúšťadiel používaných pri bežných chemických reakciách so sumárnym vzorcom C_3H_7NO . Molárna hmotnosť 73,09 [g/mol], teplota varu 152 – 154 ° C, teplota topenia -61 ° C. Je toxický a teda zdraviu veľmi škodlivý. Štruktúrny vzorec DMF je uvedený na *Obr.13* (19).



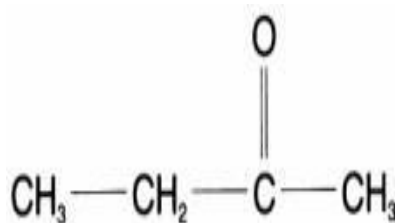
Obr. 13 Štruktúrny vzorec DMF. Prevzaté z (20)

- N,N – Dimethylacetamid – **DMAc** – je bezfarebná kvapalina, miesiteľná s vodou a s väčšinou organických rozpúšťadiel so sumárnym vzorcom C_4H_9NO . Molárna hmotnosť 87,12 [g/mol], teplota varu 56 ° C. Štruktúrny vzorec DMAc je uvedený na *Obr. 14* (21)



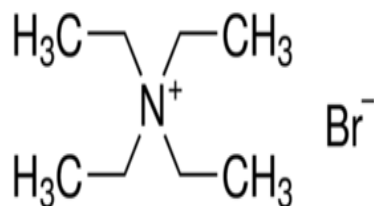
Obr. 14 Štruktúrny vzorec DMAc. Prevzaté z (20)

- Methyl – ethylketon čistý – **MEK** – butanon, je známy ako MEK, je bezfarebná kvapalina, organických zlučenina so sumárnym vzorcom $CH_3CCH_2CH_3$. Má ostrú sladkú vôňu pripomínajúcu karamel a acetón. Molárna hmotnosť 72,11 [g/mol], teplota varu 79 ° C, teplota topenia -86 ° C. Štruktúrny vzorec MEK je uvedený na *Obr. 15* (22).



Obr.15 Štruktúrny vzorec MEK. Prevzaté z (22)

- Tetraethylammonium bromide **TEAB** – svetlý kryštalický prášok $C_8H_{20}NBr$. Hustota 140 kg/m^3 , pH 8 a teplota rozkladu 286°C . Štruktúrny vzorec TEAB je uvedený na *Obr.16* (23).



Obr.16 Štruktúrny vzorec TEAB. Prevzaté z (23)

2.5 Elektrostatické zvlákňovanie

Termín electrospinnig bol prvýkrát použitý nedávno, a to v roku 1994, ale táto technológia je ešte staršia. Prvé patenty na elektrostatické zvlákňovanie sa objavili už v rokoch 1934 až 1944 od autora A. Formhala a ďalších (24). V roku 1934 si nechal A. Formhals patentovať vynález procesu elektrostatického zvlákňovania. Ako prvému sa mu podarilo zvlákniť polymérny roztok pomocou zvlákňovacích trysiek medzi dvoma elektródami opačnej polarít. U svojho experimentu použil roztok acetátu celulózy, z ktorého vplyvom elektrostatickej sily vznikli jemné filamenty zachytávajúce sa na uzemnenom kolektore (25). V roku 1964 prezentoval svoju prácu Geoffrey Taylor, ktorá sa zaoberala vplyvom elektrického poľa na tvorbu vlákien v procese elektrostatického zvlákňovania (26). Elektrostatické zvlákňovanie sa plne rozvinulo až v poslednom desaťročí, dnes už existuje niekoľko postupov výroby nanovláken (27).

Medzi tieto postupy patrí napr. dlženie, šablónová syntéza, fázová separácia a proces samo-organizovania, ktorý je založený na princípe organizovania jednotlivých prvotných zložiek do požadovaných vzorov a funkcií (27). Elektrostatické zvlákňovanie je veľmi progresívna metóda pre výrobu nanovlákených vrstiev. Vlákna vyrábané touto metódou majú o niekoľko rádov menšie priemery ako vlákna vyrobené konvenčnými spôsobmi. Tieto nanovláka, taktiež nazývané ultra jemné vlákna, sú charakterizované priemerom, ktorý sa pohybuje v rozmedzí niekoľko nanometrov až do mikrometrov. Týmto procesom zvláknené nanovláka sa vyznačujú výnimočnými vlastnosťami (28).

2.5.1 Podstata procesu a zariadenie

Elektrostatické zvlákňovanie je proces, ktorý slúži k výrobe netkaných, nanovlákných materiálov z roztoku polyméru alebo polymérnej taveniny využívajúci vysoké napätie. Touto metódou boli zvlákné rôzne druhy polymérov, prírodné aj syntetické. Tato metóda umožňuje pracovať s rôznym typom výrobného zariadenia (28). Výberom vhodného polyméru a rozpúšťadla je možné vyrobiť nanovlákná v rozmedzí 40 – 2000 nm (0,04 – 2 mikrónov). Pri tomto procese vznikajú vlákna s priemerom menším než 1 μ m[13]. Nanovlákná môžu vytvárať netkané textilné vrstvy, orientované vlákné zväzky a dokonca trojrozmerné štruktúrované nosiče – všetky s veľkým merným povrchom a vysokou pórovitosťou. Nevýhodou tohto procesu je toxicita rozpúšťadiel, v ktorých je nutné polymér najprv rozpustiť a až následne zvlákniť (7)

Bežne využívaná aparátúra sa skladá zo štyroch základných komponentov: 1 viskózný roztok polyméru alebo taveniny polyméru 2 zdroj vysokého napätia, ktorý je pripojený ku 3 kapiláre (ihly) a vedie zvlákňovaciú kvapalinu do zvlákňovacieho poľa a 4 kolektor. Toto zariadenie môže byť usporiadané vertikálne alebo horizontálne.

2.5.2 Elektrostatické zvlákňovanie z ihly

Podstatou elektrostatického zvlákňovania je využitie vysokého napätia k vytvoreniu elektricky nabitého prúdu polymérneho roztoku alebo taveniny (2). Na obrázku 17 je zariadenie, ktoré je pracovným nástrojom v laboratóriách TUL pre elektrostatické zvlákňovanie z ihly. Prvou elektródou je injekčná striekačka, ktorá obsahuje polymérny roztok, ktorý je umiestnený na dávkovacej pumpe. Pumpa dodáva množstvo polyméru, ktorý je vytlačovaný z hrotu ihly. Dávkovanie sa dá nastaviť, hodnoty sú udávané ml/hod. Druhá elektróda je pripevnená na kolektoru. V dôsledku pôsobenia elektrického poľa medzi dvoma elektródami, kapilárou – kolektorom, je na povrchu kvapaliny indukovaný elektrický náboj. Zvýšením elektrického poľa dochádza k predĺžovaniu hemisférického povrchu na kvapke vytvorenej na špičke a tvorí jeden alebo viac Taylorových kužeľov. Ďalším zvyšovaním elektrického poľa je dosiahnutá kritická hodnota, pri ktorej je elektrostatickou silou prekonané povrchové napätie a zo špičky Taylorova kužeľa je vypudený nabitý prúd kvapaliny, ktorý je pôsobením nestability formovaný a dlžený v smeru ihly. Pri procese dlženia vlákna dochádza

k odpareniu rozpúšťadla a jeho následným usadzovaním na kolektore vznikajú suché nanovlákná (2).



Obr17. Schéma zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie roztoku z ihly, (1) striekačka s polymérnym roztokom, (2) ihla, (3) nanovlákná putujúce ku kolektoru, (4) zberný kolektor, (5) dávkovacia pumpa

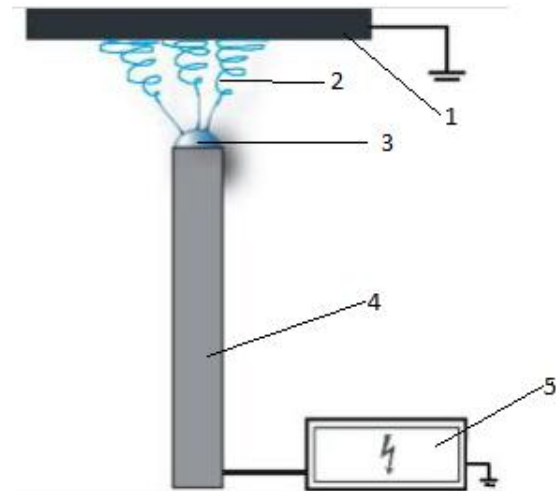
2.5.3 Elektrostatické zvlákňovanie z tyčky

Elektrostatické zvlákňovanie je založené na podobnom princípe ako zvlákňovanie z ihly. Polymér tu nie je vytlačovaný z ihly, ale nanosený v kvapkovom množstve na zvlákňovaciú tyčku tak, aby ním bol pokrytý celý povrch elektródy. V prípade, že zvlákňovací hrot je nabitý záporne a kolektor je uzemnený, dochádza k vytvoreniu elektrického poľa. Pôsobením elektrického napätia na polymérnu kvapku dochádza k vytvoreniu Taylorových kužeľov, ich vyprsknutiu a ťahaniu na kolektor. Ako bolo vyššie uvedené, kolektor musí byť umiestnený v dostatočnej vzdialenosti tak, aby sa z nanovláknien stihlo odpariť všetko rozpúšťadlo (2).

A,



B,



Obr. 18 Schéma zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie z roztoku z tyčky A) laboratórne zariadenie TUL, B) schéma elektrostatického zvlákňovania z tyčky Prevzaté (29). Zdroj vysokého napätia (5), zvlákňovacia elektróda (4), polymérny roztok v kvapkovom množstve (3), uzemnený kolektor (1), jednotlivé nanovlákná (2)

2.5.2 Metóda Nanospider™

Technická univerzita v Liberci ako prvá na svete vyvinula túto technológiu a postavila zariadenie, ktoré je schopné vyrábať netkané nanovláknenné textílie v priemyslovom merítke. Táto technológia sa nazýva Nanospider™ a na vývoji sa podieľal tím pána profesora Oldřicha Jirsáka z Katedry netkaných textílií a následne bola táto technológia patentovaná. Výhradným partnerom TUL k ďalšiemu rozvoju technológie je firma Elmarco (30).



Obr. 19 – prístroj Nanospider™ – typ NS 1 WS 500 U TUL – Liberec

Ide o spôsob prípravy nanovlákien a nanovlákených vrstiev metódou elektrostatického zvlákňovania z roztoku polyméru. Táto technológia je založená na objavu, kde je možné vytvoriť Taylorův kužeľ a následný prúd hmoty nielen z vrcholu kapiláry, ale aj z tenkej vrstvy roztoku polymeru. Na rozdiel od ostatných metód, ktoré sú bežne známe, u technológie Nanospider sa nepoužívajú žiadne trysky ani kapiláry, pre tvorbu vlákien. Slúži k tomu rotujúci valec čiastočne ponorený v roztoku polyméru. Tento valec sa otáča okolo svojej osy a pritom sa na jeho povrchu vytvára tenký film roztoku polyméru. Polymér je rotačným pohybom valca, vynášaný bližšie k opačnej elektróde (protielektróde), v dôsledku maximálnej sily elektrického poľa začnú vytvárať mnohopočetné ohniská Taylorových kužeľov, ktoré následné vyústia v proces zvlákňovania obr. 4. Výhodou tejto technológie je výrazný rast vo výrobnéj kapacite (31)

Taylorové kužele a následné prúdy hmoty sú husto rozmiestnené vedľa seba na hornej časti valca. Tým je dosiahnutá vysoká výrobná kapacita zvlákňovacej hlavy Nanospidra. Prúdy roztoku polyméru sú tesne predtým než dopadnú na kolektor zbavené rozpúšťadla a vytvárajú pevné nanovláka (32)



Obr. 20: Ohniská taylorových kuželov – hlava Nanospideru. Čerpané z (32)

Podstatou tejto technológie je modifikácia metód elektrostatického zvlákňovania polymérnych roztokov. Jej zásadná prednosť spočíva predovšetkým vo vysokej kvalite nanovláknenného materiálu a vysokej výrobnéj kapacite. Využitie a výhody technológie Nanospider popisuje *tab. 1*.

Tab. 1- výhody technológie Nanospider. prevzaté

Technológia Nanospider	
Využitie technológie	Výhody technológie
Použitie rôznych druhov polymérov	Vysoká výrobná kapacita
Sandwichový materiál zložený z vrstiev z rôznych polymérov s odlišnými vlastnosťami	Jednoduchá údržba a energeticky efektívna výroba
Nanovláknenné vrstvy s rôznymi plošnými hmotnosťami a objemovými hustotami	Vysoká kvalita homogénna vrstva

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.2 Cieľ experimentu a jeho priebeh

Hlavným cieľom experimentálnej časti tejto bakalárskej práce bolo definovanie polyméru PVDF vhodného k tvorbe nanovlákennej vrstvy. Cieľom práce bolo vytvoriť nanovlákenne vrstvy z PVDF a zo zmesi vybraných rozpúšťadiel vhodných pre proces elektrostatického zvlákňovania a morfológiu vytvorených nanovláken. Bolo potrebné vytvoriť vrstvu s čo najjemnejšími vláknami a s minimálnym výskytom nežiaducich štruktúrnych defektov.

Priebeh experimentu je uvedený nasledujúcich krokoch:

- Vybranie vhodného rozpúšťadla;
- Príprava vzoriek pre proces elektrostatického zvlákňovania;
- Popis a priebeh elektrostatického zvlákňovania;
- Štruktúra a analýza s využitím elektrónového mikroskopu;
- Vyhodnotenie vzoriek z hľadiska prípravy nanovlákennej vrstvy
- Na základe najúspešnejšieho experimentu, previesť daný roztok na Nanospider – typ NS 1 WS 500 U

3.2 Použité chemikálie a zariadenie

3.2.1 Polyméry

V rámci tejto bakalárskej práce boli použité polyméry od firmy Arkema rady Solef a Kynar, ktoré sú vyrobené polymerizáciou. Použité polyméri a vlastnosti sú zaznamenané v kapitole 2.4 a v *tab. 2*.

Tab. 2 Vlastnosti použitých polymérov . Prevzaté (33)

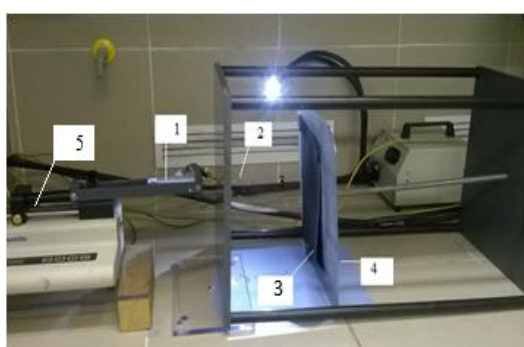
Označenie	720	761	3015
Typ	Homopolymér	Homopolymér	
Forma	Perličky perleťové	Perličky perleťové	Bieli prášok
Molekulová Hmotnosť [10^3 g/mol]	-	145,00	-
Teplota topenia [$^{\circ}$ C]	165 – 172	165 – 172	173
Teplota skelneho prechodu Tg	-40 - - 38	-	-
Hustota [g/cm^3]	1,77 – 1,79	1,77 – 1,79	1,77
Objemová hustota [g/cm^3]	0,961	0,288	-
Absorpcie vody 24 hod.	0,010 – 0,030 %	0,01 – 0,03 %	0,030 – 0,050 %
Viskozita taveniny	18	27	25
Viskozita roztoku	100	400	600

3.2.2 Rozpúšťadla

Ďalšími zložkami zvlákňovacích roztokov boli okrem vyššie uvedených polyméru aj tieto chemické látky. Všetky použité rozpúšťadla sú bezfarebné s čistotou p. a. a boli zakúpené od firmy Penta. Ich vlastnosti, vzorce a skratky sú zaznamenané v kapitole 2.3.

3.2.3 Zariadenie

Vyrobené roztoky boli elektrostaticky zvláknené pomocou zvlákňovacej tyčky a ihly *obr.21*, ktoré využívajú vysoké elektrické napätie a sú popísané v kapitolách 2.5.2 (ihla) a 2.5.3(tyčka). Oba tieto zariadenia sa nachádzajú v laboratóriách katedry natkaných textílií a nanovláknenných materiálov Technickej univerzity v Liberci.



A)



B)

Obr.21 Schéma laboratórneho zariadenia TUL pre elektrostatické zvláknovanie z roztoku A) ihly B) tyčky

Vzdialenosť medzi tyčkou a kolektorom bola nastavená na 10 cm. Prístroj bol pripojený na zdroj elektrického napätia, ktoré sa pohybovalo v rozmedzí 10 - 35 kV. Pri vyššom napätí dochádzalo ku kvapkovej nestabilite na podklad a na vrstve boli viditeľné kvapky. Pri nižšom napätí zvláknovanie prebiehalo pomaly, alebo vôbec. Okolité podmienky ako je teplota pri všetkých experimentoch bola 19 - 23°C, relatívna vlhkosť vzduchu 21 - 23%. Na kolektor bol upevnený čierny papier, ktorý zachytával vytvorenú nanovláknennú vrstvu. Bol používaný pre lepšiu viditeľnosť pri následnom mikroskopickom snímaní vzoriek.

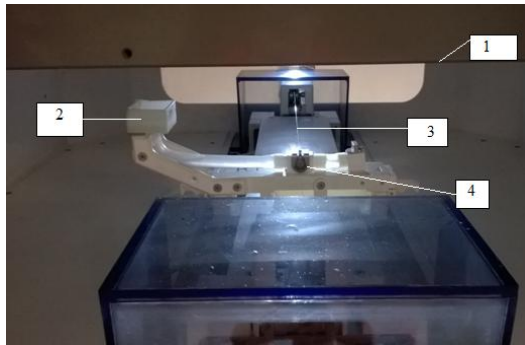
Nanovláknenné vrstvy boli pripravené na zariadení *obr. 22 Nanospider™* - typ NS 1 WS 500 U



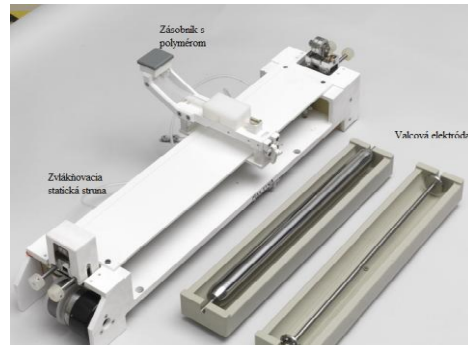
Obr. 22 Schéma zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie Superlab

1 –LCD zobrazuje základné nastavenie a merané parametre, 2 – zdroj vysokého napätia, záporný, 3 – zdroj vysokého napätia, kladný, 4 – ovládacie zariadenie, 5 – netkaná textília typu Spun bond

Nanospider™ sa skladá z nosnej konštrukcie, ovládacieho zariadenia, odvíjajúceho mechanizmu pre podkladovú netkanú textíliu, ktorá slúži pre zber nanovlákien. V tomto prípade bol použitý polypropylénový spunbond (1) obr. 23. Veľmi dôležitou časťou nanospideru je časť zariadenia spôsobená samostatným zvlákňovaním, a tou je zvlákňovacia elektróda. Ako zvlákňovacia elektróda je použitá zvlákňovacia statická struna o priemere 200 μm (3). K strune je pripevnené dávkovacie zariadenie (2), do ktorého bol stále naliaty roztok. Dávkovacie zariadenie je pripojené k pneumatickému mechanizmu. Správne dávkovanie roztoku polyméru bolo pomocou nanášacieho elementu (4) o priemere 0,8 mm. Vo zvlákňovacom priestore bola netkaná textília umiestnená vodorovne v požadovanej vzdialenosti od struny. Mala za úlohu zachytiť vznikajúcu nanovláknú vrstvu.



A)



B)

Obr.23 Systém zvlákňovania zo statickej struny, NanospiderTM b) Prevzaté (32)

Pripravené vlákenné vrstvy na laboratórnom zvlákňovacom zariadení ale aj z Nanospidru, boli pozorované pod skenovacím elektrónovým mikroskopom FEI HENOM. Zhotovené snímky boli skúmané za účelom zistenia vlákien a prípadných nežiadúcich útvarov alebo kvapkových defektov. Priemer vzniknutých vlákien bol nameraný pomocou programu imageJ.

Na stanovenie plošnej hmotnosti vzoriek z vlákenných vrstiev boli použité analytické váhy KERN ABS. Váženie vzoriek pre stanovenie plošnej hmotnosti sa riadilo v súlade s normou ČSN EN 29073-1. Princíp spočíva v meraní plochy a hmotnosti skúšanej vzorky a vo výpočte jej plošnej hmotnosti v g/m^2 .

3.2 Skúška rozpustnosti v niekoľkých rozpúšťadlách

Do jednotlivých uzatváracích fľaštičiek boli navážené rozpúšťadlá a do každej z nich pridaný PVDF v požadovaných koncentráciách. Najprv bola prevedená skúška rozpustnosti pri laboratórnej teplote 21°C miešaním na magnetickom miešadle, ktoré bolo súčasťou každej uzatváraciej fľaštičiek. Jednotlivé vzorky boli kontrolované v intervaloch po 2 hodinách, kde bolo sledované, či dochádza k postupnému PVDF v rozpúšťadle. Pri takto definovaných podmienkach nedošlo k rozpusteniu PVDF v rozpúšťadlách. Následne došlo k zvýšeniu teploty na 54°C , ktorá bola dosiahnutá

pomocou termostatickej vyhrievacej doštičky na magnetickom miešadle. Výsledky sú zaznamenané v *Tab. č. 3*.

Tabuľka č.3 Rozpustnosť PVDF vo vybraných rozpúšťadlách.

Rozpúšťadlo	Pomer	Koncentrácia	Rozpustnosť
DMF/Ac	8:2	5 - 26%	Obe rozpustené PVDF Soleft(720)/Arkena(761)
DMAc	-	5 - 26%	Obe rozpustené PVDF Soleft(720)/Arkena(761)
DMF/Ac	3:1	5 - 26%	Obe rozpustené PVDF Soleft(720)/Arkena(761)
DMF/MEK	4:6	5 - 26%	Nerozpustené Soleft(720)/Arkena(761)
DMF/Ac	2:8	5 - 26%	Obe rozpustené PVDF Soleft(720)/Arkena(761)
DMF/MEK	6:4	5 - 26%	Obe rozpustené Soleft(720)/Arkena(761)
DMF/Ac	3:7	5 - 26%	Obe rozpustené PVDF Soleft(720)/Arkena(761)

3.3 Popis použitých koncentrácie

Pre tvorbu nanovlákennej vrstvy boli použité polyméry, ktoré boli uvedené v kapitole 3.2.1. Z týchto polymérov boli pripravené roztoky o koncentráciách 5 – 26%. Naváženie roztoku prebiehalo na digitálnych váhach s hmotnosťou presne 0,1 g. Ako prvý bol pripravený roztok o koncentracii 14%, 20%, 26% PVDF Arkema (761), Solef (720) v roztoku s rozpúšťadlom MEK/DMF 6:4, po niekoľkých pokusoch o elektrostatické zvlákňovanie bola táto koncentrácia vyhodnotená ako nevyhovujúca. Následne sa menil pomer koncentrácií na 10%, 16%, 22% PVDF Arkema (761), Solef (720) v roztoku s rozpúšťadlom MEK/DMF 6:4, koncentrácia bola taktiež nevyhovujúca.

3.3.1 Postup prípravy PVDF

Na začiatku boli prevedené výpočty na určenie hmotnosti polyméru pre príslušnú koncentráciu roztoku, ďalej bol stanovený hmotnostný pomer použitých rozpúšťadiel. Po príprave rozpúšťadla došlo k naváženiu do uzatváracích fľaštičiek potrebného množstva polyméru PVDF. Pripravená zmes bola dôkladne premiešaná a ponechaná po dobu 24 hodín na magnetickom miešadle. Rozpustenie polyméru prebiehalo pri teplote 54 °C a 300ot./min. Pre testované materiály PVDF boli zvolené koncentrácie roztoku 5 - 26%. K meraniu boli použité všetky roztoky. Naopak, v čistom methyl – ethylketone sa skúška prejavila ako negatívna. Vzhľadom k tomu, že PVDF sa v čistom methyl – ethylketone nerozpúšťa, nemohol byť methyl – ethylketone použitý ako samostatné rozpúšťadlo.

3.4 Elektrostatické zvlákňovanie polymérnych roztokov

3.4.1 Zvlákňovanie z tyčky

Prvým experimento elektrostatického zvlákňovania PVDF bolo zvlákňovanie z tyčky. Kde bola pripravená séria zvlákňovacích roztokov PVDF a rozpúšťadlo, ktoré obsahovali koncentrácie 5 – 26 %. Zvlákňovanie polymérnych roztok prebiehalo na zariadení ktoré je popísane v teoretickej časti v kapitole 2.5.3.

Vzdialenosť medzi tyčkou a kolektorom bola nastavená na 10 cm. Zvlákňovanie prebiehalo vo všetkých prípadoch pri napätí medzi 25 a 32 kV. Pri vyššom napätí roztok striekal na podklad a na vrstve boli viditeľné kvapky. Pri nízkom napätí zvlákňovanie prebiehalo veľmi pomaly, alebo vôbec. Okolité podmienky (relatívna vlhkosť a teplota) neboli konštantné, z tohto dôvodu sú hodnoty uvedené pri každom roztoku. Na kolektoroch bol upevnený čierny papier, ktorý zachytával vznikajúcu vlákennú vrstvu.

Pri prvých pokusoch uskutočnených na tyčke, bol použitý roztok polyméru o koncentráciách 5hm, 7hm, 10hm, 19hm PVDF Arkema (761), Solef (720) v roztoku s rozpúšťadlom DMAc - Ac 3:7, o objemu 10 ml. Vzďialenosť elektród bola 10 cm

a napätie 28kV. Pri pokusoch o elektrostatické zvlákňovanie pri tejto koncentrácii dochádzalo k electro sprayingu, teda k tvorbe kvapôčok, ktoré sa usadzovali na kolektor. Išlo o nežiadúci jav. Taktiež pri koncentrácii 15hm DMF/Ac 2:8 nedochádzalo k zvlákňovaniu. Výsledky zvlákňovania zhrňuje *tab.4*.

Tab. 4 Výsledky zvlákňovania PVDF z tyčky

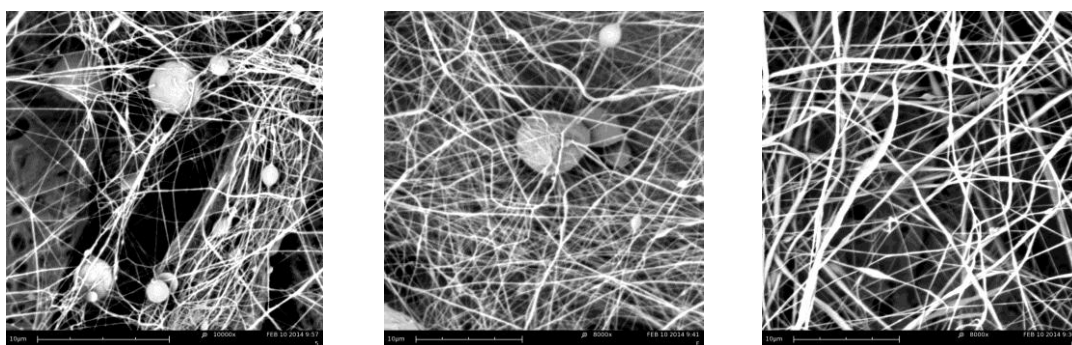
Polymér	Rozpúšťadlo	C %	Zvlákňovanie	Roztok	RH [%] – [°C]	
Arkena (761)	DMF/Ac 8:2	14%	Dochádzalo k electro sprayingu	Číra farba	25% ; 22 °C	
		20%	Zvlákňuje, na vláknach sú defekty	Číra farba	25% ; 22 °C	
		26%	Zvlákňujúci proces a vrstva	Číra farba, pri laboratórnej teplote sa vytváral gel	25% ; 22 °C	
	DMF/Ac 3:1	5%	Nezvlákňuje	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
		7%	Nezvlákňuje	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
		10%	Nezvlákňuje	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
		15%	Zvlákňuje, vlákna a defekty	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
		18%	Zvlákňuje, vlákna a defekty	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
	Solef (720)	DMF/Ac 3:1	5%	Nezvlákňuje	Číra farba	20% ; 21,5 °C
			7%	Nezvlákňuje	Číra farba	20% ; 21,5 °C
10%			Nezvlákňuje	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
15%			Zvlákňovanie + Electro spraying	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
18%			Zvlákňuje, ale je tam ½ vlákien a ½ defekty	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
DMF/Ac 8:2		10%	Electro spraying	Číra farba	25% ; 22,3 °C	
		16%	Electro spraying	Číra farba	20% ; 21,5 °C	
		22%	-	Nerozpustené	20% ; 21,5 °C	

Z tabuliek je vidieť, že u zvlákňovacích roztokoch pri nízkych koncentráciách 5% - 10% nedochádza k zvlákňovaniu, pri zvyšujúcej sa koncentrácii dochádza k electrospayingu a k čiastočnému zvlákňovaniu.

V prípade roztoku 22% DMF/Ac 8:2 Solef (720), sa polymér za stáleho miešania nerozpustil ani po dobu 24 hod.. Aj po dlhšiu dobu ohrievania a miešania (približne 48 hod.), boli v roztoku stále väčšie časti perličiek, ktoré sa ani po dlhšom čase rozpúšťania vôbec nezmenšovali. Táto koncentrácia bola označená ako najhoršie rozpustná.

V prípade roztoku 26% DMF/Ac 8:2 Arkema (761), sa roztok musel hneď zvlákniť. Inak sa pri laboratórnej teplote z roztoku vytváral gel.

3.4.2 Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z tyčky



a)

b)

c)

Obr. 24 Snímky nanovláknenných vrstiev

a) Roztok PVDF- Arkema (761) 18% /DMF/Ac 3:1, b) Roztok PVDF- Arkema (761) 20% /DMF/Ac 8:2, c) Roztok PVDF- Arkema (761) 26% /DMF/Ac 8:2. V mierke 10 μm .

Snímky vrstiev polymérov PVDF s najlepším vzhľadom sú zobrazené na obr. 24 a obsahujú štruktúrne defekty v podobe korálok. Pri hodnotení vrstiev SEM bolo vidieť, že vrstvy obsahovali mnoho defektov. Tieto defekty môžu byť spôsobené okolitými podmienkami, ale taktiež vlastnosťami roztoku. Tento roztok 20% DMF/Ac 8:2 Arkema (761), bol na základe získaných výsledkov vyhodnotený ako vhodný pre prevod na zariadenie Nanospider.

3.4.3 Zvlákňovanie z tyčky s prídavkom soli

Pre zlepšenie zvlákňovateľnosti roztoku bola pridaná soľ TEAB, ktorá je popísaná v kap. 2.4. Pre svoje relatívne dobré zvlákňovacie schopnosti boli vybrané roztoky 12%, 16%, 18%, 20% PVDF. K jednotlivým roztokom bolo pridávané 0,1g TEAB. Množstvo soli v koncentrovanom roztoku TEAB činila 0,1%.

Všetky pripravené roztoky boli zvlákňované z tyčky. Vzdialenosť medzi tyčkou a kolektorom bola nastavená na 10 cm. Zvlákňovanie prebiehalo vo všetkých prípadoch pri napätí medzi 25 a 32 kV. Okolité podmienky sú zaznamenané v *tab.5*.

Tab. 5 Výsledky zvlákňovania PVDF s prídavkom soli z tyčky

Polymér	Rozpúšťadlo	C %	Zvlákňovanie	Roztok	RH [%] - [°C]
Arkema (761)	DMAc	12%	Zvlákňujúci proces a vrstva. Vlákna sú tenké.	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMF – Ac 8:2	16%	Zvlákňuje, je tam viac defektov	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMAc	16%	Zvlákňuje, ale na vláknoch sú defekty	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMAc	18%	Zvlákňuje, viac defektov, vlákna sú jemné.	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMF – Ac 8:2	18%	Prenos hmoty	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMAc	20%	Zvlákňovanie, deformácie a prenos hmoty	Zlatista farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMF – Ac 8:2	20%	Zvlákňuje, defekty a deformácia vlákien	Číra farba a hustý	63,6% ; 22,6 °C
	3015	DMAc	12%	Zvlákňujúci proces a vrstva. Hustota vlákien je nižšia.	Perleťová farba

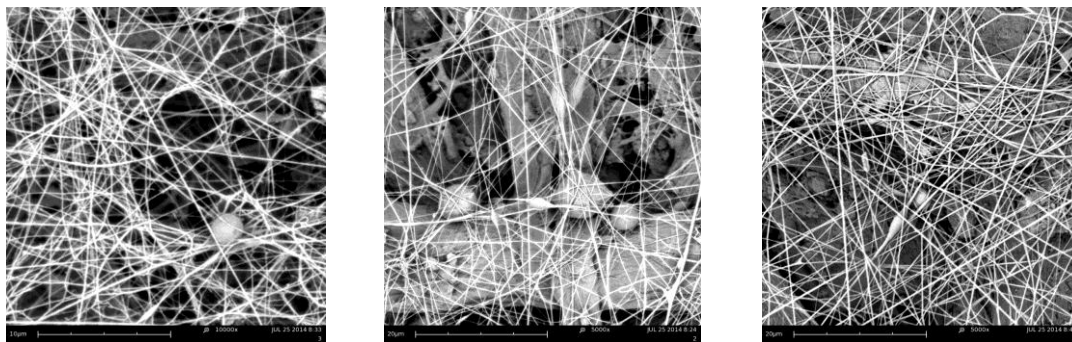
3015	DMF – Ac 8:2	16%	Zvlákňuje, ale je tam ½ vlákien a ½ defekty	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMAc	16%	Nezvláknilo	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMAc	18%	Zvlákňuje, ale na vláknach je niekoľko defektov	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMF – Ac 8:2	18%	Dochádzalo k tvorbe fólie	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMAc	20%	Nerozpustil sa	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C
	DMF – Ac 8:2	20%	Tvorba fólií	Číra farba	63,6% ; 22,6 °C

Z tabuliek je zrejmé, že zvlákňovacie roztoky najviac ovplyvnil prídavok TEAB. Zároveň bolo zistené, že pri koncentrovaných roztokoch 18% DMF/ Ac 8:2 dochádzalo k tvorbe prevažne kvapiek a to malo za následok prenos hmoty.

Roztok 20% DMAc 8:2, polymér sa za stáleho miešania nerozpustil ani po dobu 24 hod.. Pri dlhšej dobe ohrievania a miešania (cca 48 hod.) sa nerozpustil. Táto koncentrácia bola označená ako najhoršie rozpustná.

3.4.4 Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z tyčky s prídavkom

soli



a)

b)

c)

Obr. 25 Snímky nanovláknenných vrstiev

a) Roztok PVDF-Arkema 12% /TEAB0,1g/DMAc b) Roztok PVDF- Arkema 16% /TEAB0,1g/DMAc, c) Roztok PVDF- Arkema 16% /TEAB0,1g/DMF/Ac 8:2. V mierke 10 – 20 μm.

Pre zvýšenie vodivosti roztoku bolo pridané 0,1 g TEAB. Snímky vrstiev polyméru PVDF 3015 a Akremi (761) s najlepším vzhľadom vrstvy sú zobrazené na obr.25. Pri hodnotení vláknenných vrstiev SEM bolo vidieť mnoho defektov v koráľkových tvaroch, ale taktiež i fóliu. Na snímkach bolo možné vidieť prenos hmoty. Tieto defekty môžu byť spôsobené okolitými podmienkami. Pri nižších koncentráciách dochádzalo k elektrostatickému zvlákňovaniu.

Pri zvýšenej koncentrácii (20%DMAc) došlo k zhoršeniu rozpustnosti polyméru v rozpúšťadle.

3.4.5 Zvlákňovanie z ihly

Ďalší experiment elektrostatického zvlákňovania PVDF prebiehal z ihly. Boli pripravené zvlákňovacie roztoky, ktoré obsahovali koncentráciu 12 – 22 %. Zvlákňovanie polymérnych roztokov prebiehalo na zariadení, ktoré je popísané v teoretickej časti v kapitole 2.5.2.

Miera stanovenia dávkovania roztoku bola 0,20 - 0,43 ml/h, vzdialenosť medzi hrotom ihly a zberným kolektorom bola nastavená na 12 cm. Prístroj bol pripojený na zdroj elektrického napätia, ktoré sa pohybovalo od 10,2 - 17,1 kV, teplota pri experimentoch bola 20 - 22°C, relatívna vlhkosť vzduchu v digestore sa pohybovala v rozpätí 21 - 24%.

Pre lepšie podmienky v digestore, bola zvýšená teplota na 24°C a taktiež navýšená vlhkosť na 54%, z dôvodu lepšieho vytvorenia vlákenej vrstvy. Aby bola docielená vyššia vlhkosť, bolo potrebné použiť hmlovač a nádobu s horúcou vodou, ktorá bola na variči zohrievaná a hneď vyparovaná. Výsledky zvlákňovania sú zhrnuté v *tab. 6*

Tab. 6 Výsledky zvlákňovania PVDF z ihly

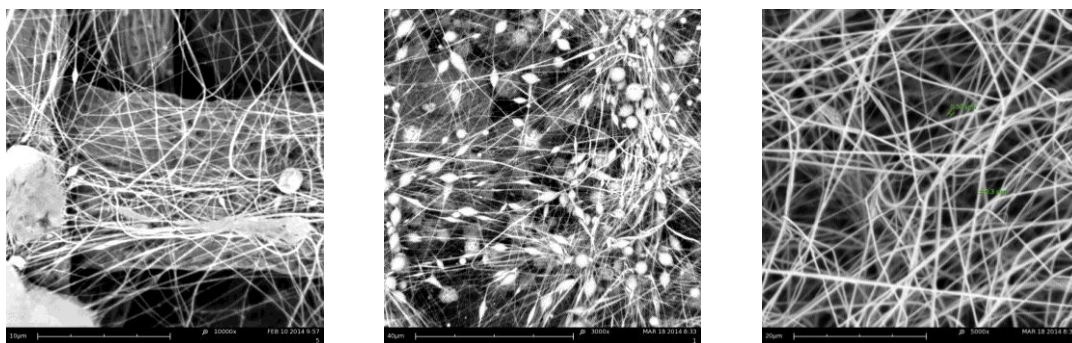
Polymér	Roypúšťadlo	C %	Zvlákňovanie	Roztok	RH [%] – [°C]
Arkena (761)	DMF/Ac 2:8	16%	Zvlákňujúci proces a vrstva	Číra farba	55% ; 24 °C
	DMF/Ac 8:2	16%	Zvlákňuje, ale na vláknach sú defekty	Číra farba	55% ; 24 °C
	DMAc/Ac 8:2	20%	Dochádzalo k electrosprayingu	Číra farba	55% ; 24 °C
		22%	Zvlákňuje, ale je tam ½ vlákien a ½ defekty	Číra farba	55% ; 24 °C
	DMAc	20%	Nezvláknilo	Číra farba	55% ; 24 °C
		22%	Nezvláknilo	Číra farba	55% ; 24 °C

Solef (720)	DMF/Ac 2:8	16%	-	Nerozpustné do 24 h	55% ; 24 °C
	DMF/Ac 8:2	16%	Nezvláknilo	Zlatista farba	55% ; 24 °C
	DMF/Ac 8:2	20%	Dochádzalo k tvorbe fólii	Číra farba	55% ; 24 °C
		22%	Zvlákňuje, vytvárali sa hniezda vlákien	Číra farba	55% ; 24 °C
	DMAc	20%	Zvlákňujúci proces a vrstva	Číra farba	55% ; 24 °C
		22%	Tvorba fólií	Číra farba	55% ; 24 °C

V prípade roztoku 22% DMF/Ac 2:8 Solef (720), sa polymér za stáleho miešania nerozpustil ani po dobu 24 hod.. Aj po dlhšiu dobu ohrievania a miešania (približne 48 hod.), boli v roztoku nepatrné perličky, ktoré sa dlhšom čase rozpúšťania vôbec nerozpúšťali. Pri rozpúšťaní PVDF v DMF/Ac pri teplote 54 °C dochádzalo k farebnej zmene na zlatistú farbu s predpokladom, že PVDF pri rozpustení by mohol degradovať a preto nedochádzalo k zvlákňovaniu.

Pri roztokoch, ktoré sú zaznamenané v tabuľke je uvedené, že nedochádzalo k zvlákňovaniu. Na kolektore sa nezachytávala takmer žiadna vrstva. Kvapka polyméru sa pôsobením napätia deformuje a dochádza k jej tuhnutiu na hrote. Ani pri zvyšujúcom sa napätí nedochádzalo k zvlákňovaniu.

3.4.6 Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z ihly



a)

b)

c)

Obr. 26 Snímky nanovláknenných vrstiev

a) Roztok PVDF- Solef (720) 20% /DMAc b) Roztok PVDF- Arkema (761) 16% /DMF/Ac8:2, c) Roztok PVDF- Arkema (761) 16% /DMF/Ac2:8. V mierke 10 – 20 μm .

Vrstvy hodnotené SEM obsahovali veľké množstvo geometrických defektov tzv. koraliek. Vlákna na obr. 26 sa veľmi podobajú svojou jemnosťou.

3.5 Prevod na Nanospider

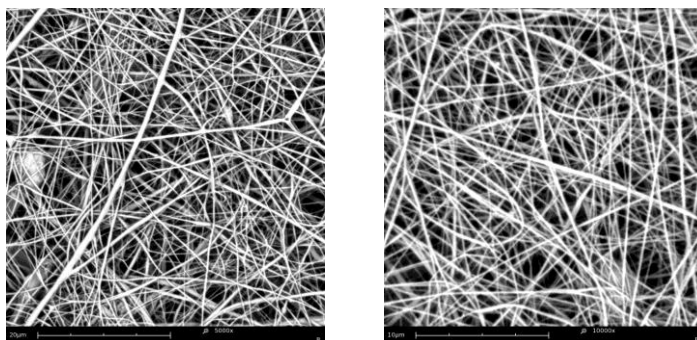
Pre výrobu vlákennej vrstvy PVDF, boli na základe výsledkov z technológie elektrostatického zvlákňovania z tyčky a ihly, vybrané rozpúšťadlá: DMF/Ac 8:2 hm, DMF/Ac 8:2hm + 0,1 g TEAB, DMAc + 0,1 g TEAB. Čas prípravy roztoku polyméru bol oproti príprave menšieho množstva roztoku rovnaký, len otáčky boli navýšené na 500 otáč. /min.. Elektrostatické zvlákňovanie prebiehalo pri pôsobení elektrického poľa s napätím 36 kV. Vzdialenosť od zvlákňovacej elektródy – statická struna bola 138 mm. Pod elektródou bol upevnený spunbond, ktorý zachytával vznikajúcu vlákennú vrstvu. Teplota pri experimentoch bola 22°C. Pri zvlákňovaní na Nanospidru, aby bola vyššia relatívna vlhkosť, bolo potrebné použiť hmlovača s nádobou s vodou. Vzniknutá para bola do zariadenia vháňaná pomocou nasávania, a tým mohla byť navýšená RH% na 25%. Pri zvlákňovaní jednotlivých vzoriek bola zapnutá RH%, ale zvlákňovanie prebiehalo aj bez použitia RH%.

Pri zvlákňovaní na Nospidru bolo vo všetkých prípadoch nastavené napätie na kolektoru – 24 kV a na zvlákňovacej elektróde 36 kV. Okolité podmienky sú zaznamenané v tabuľke. Pri nanosení zvlákňovacieho roztoku na strunu, roztok zasychal

a gelovateľ v nanášacom elemente, čím dochádzalo k upchávaniu. Výsledky zvlákňovania sú zhrnuté v tab. 7.

Tab. 7 Výsledky zvlákňovania PVDF

Polymér	Rozpúšťadlo	C %	TEAB (g)	Zvlákňovanie	Roztok	RH [%] – [°C]
Arkena (761)	(A) DMF/Ac 8:2	20%	-	Zvlákňujúci proces a vlákna vrstva	Číra farba	25% ; 22 °C
	(B) DMF/Ac 8:2	16%	0,1 g	Zvlákňujúci proces a vlákna vrstva	Číra farba	0 % ; 22 °C
	(C) DMF/Ac 8:2	16%	0,1 g	Zvlákňujúci proces a vlákna vrstva	Číra farba	25 % ; 22 °C
	(D) DMAc	16%	0,1 g	Zvlákňujúci proces a vlákna vrstva	Číra farba	0 % ; 22 °C
	(E) DMAc	16%	0,1 g	Zvlákňujúci proces a vlákna vrstva	Číra farba	25 % ; 22 °C
Arkena (761)	DMF/Ac 2:8	16%	-	Nezvlákňovalo	Číra farba	25 % ; 22 °C
	DMF/Ac 8:2	26%	-	Nezvlákňovalo	Číra farba vytvoril sa gel	25 % ; 22 °C
	DMF/Ac 8:2	16%	0,1 g	Nezvlákňovalo	Číra farba	25 % ; 22 °C



a)

b)

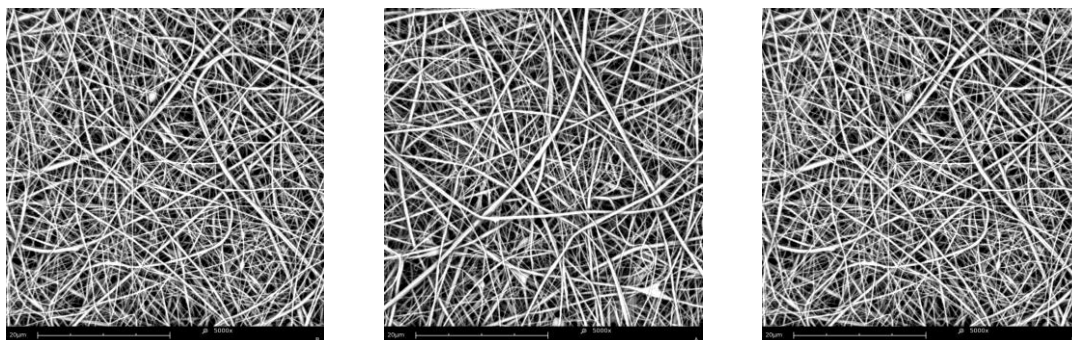
Obr. 27 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF.

a) Roztok PVDF 16% Arkema (761) TEAB DMF/Ac 8:2, b) PVDF 16% Arkema (761) TEAB DMAc pri relatívnej vlhkosti 25% V mierke 20 – 40 μm .

Vrstvy kopolyméru pripravované z daných rozpúšťadiel mali rovnaké podmienky. Jednotlivé pripravené vrstvy sú zobrazené na SEM na *obr. 27*. Pri porovnaní snímok zo SEM boli ako dobre hodnotené vrstvy pripravené zo zmesi (*obr. a*) a (*obr. b*), kde oproti ostatným vzorkam majú vrstvy viditeľné väčší priemer vlákien. Vlákna sú viditeľne jemné na vláknennej vrstve s roztoku 16% Arkema (761) DMAc + 0,1 g TEAB.

3.5.1 Optimalizácia Nanospidru s odtáhovou rýchlosťou

Pri zvlákňovaní polyméru na Nanospidru boli na základe výsledkov vybrané dané roztoky 16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB (**A**) a 16% 761 DMAc + TEAB (**B**). Z nich bol prevedený experiment, ktorého úlohou bolo zistiť, ako budú vznikať vlákenné vrstvy pri odtáhovej rýchlosti. Na Nanospidru bolo vo všetkých prípadoch pre roztoky nastavené napätie 36 kV a odtáhová rýchlosť 20, 35, 50 mm/min. Pri zvlákňovaní o 16% koncentráciách, roztok zasychal na strune a gelovateľ v nanášacom elemente, čím dochádzalo k upchávaniu. Výsledky zvlákňovania sú uvedené na snímkach na *obr. 28 - 29*.

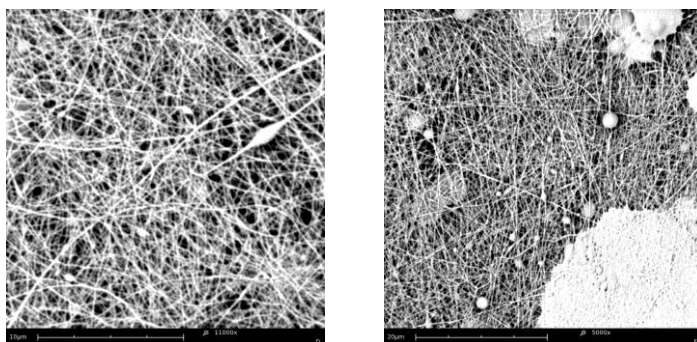


a)

b)

c)

Obr. 28 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF. Odťahová rýchlosť a) 20mm/min, b) 35 mm/min, c) 50 mm/min. Roztok PVDF 16% 761 DMF/Ac 8:2 + 0,1 g TEAB V mierke 20 μ m.



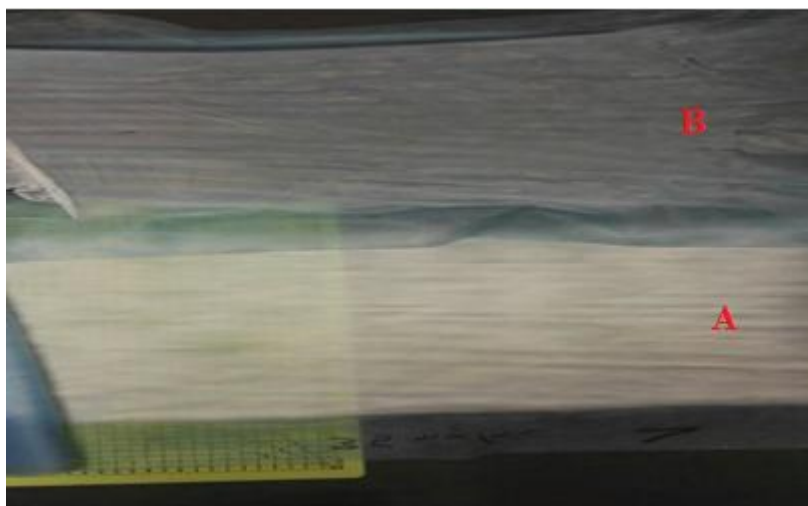
d)

e)

Obr. 29 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF. Odťahová rýchlosť d) 20mm/min, e) 35 mm/min. Roztok PVDF 16% 761 DMAc 8:2 + 0,1 g TEAB V mierke 10 – 20 μ m.

Vrstvy vytvorené roztokom **(B)** mali oproti roztoku **(A)** väčšiu tendenciu sa zmršťovať a trhať. Vzhľad jednotlivých pripravených vrstiev je zobrazený na obr.23 - 24. Najlepšie ohodnotená vrstva je na snímke Obr. 28, a). Ďalšie dobre hodnotené vrstvy na základe snímok sú na obr.28 b) a 28 c). Na prvý pohľad môžeme vidieť, že vlákna na snímkach obsahujú štruktúrne defekty v podobe hrubých vlákien. Morfológia vlákien bola ovplyvnená odťahovou rýchlosťou, ktorá bola regulovaná. Pri roztoku **(B)** na odťahovú rýchlosť 50 mm/min nebolo možné vytvoriť snímky, keďže sa nalepila na odťahovacie valčeky a tým bola vzorka znehodnotená a nebolo možné s ňou pracovať.

Na vzhľad vlákenej vrstvy má veľký vplyv dané zloženie polyméru v zvlákňovacom roztoku. Keďže u zvlákňovacieho roztoku (**A**) bola vrstva lepšia (hrubšia) a vlákna silnejšie, ako v prípade vzorku (**B**), ide o nanovlákná jemné a tenké. Z porovnania nanovláknenných vrstiev *obr.30*, je možné usúdiť, že vrstva (**A**) je lepšia.



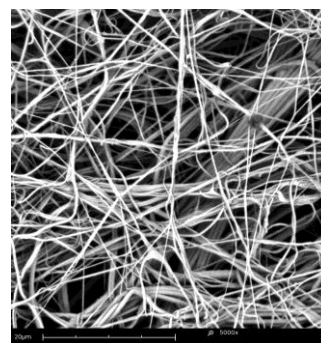
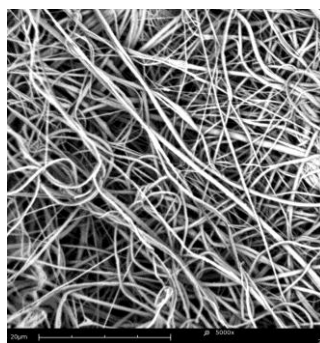
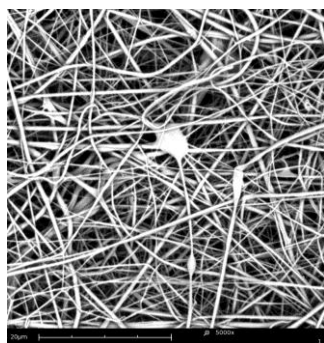
Obr. 30 Snímka vlákenných vrstiev 16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB (A) a 16% 761 DMAc + TEAB (B)

3.5.2 Optimalizácia Nanospidru vyššou RH%

Pri tomto experimentu sa sledoval vplyv vyššej RH % na proces elektrostatického zvlákňovania na technológiu Nanospider na výslednú vlákennú vrstvu. Pri zvolených parametroch, kde napätie na kolektoru je 24 kV, na zvlákňovacej elektróde 36 kV a teplota vo vnútri zvlákňovacieho zariadenia 22° C, sa menila RH %. Taktiež dochádzalo k zasychávaniu roztoku na strune a gelovateniu v nanášacom elemente.

Tab. 8 Výsledky zvlákňovania PVDF

Polymér	Rozpúšťadlo	C %	TEAB (g)	Zvlákňovanie	Roztok	RH [%] – [°C]
Arkena (761)	DMF/Ac 8:2	16%	0,1 g	Zvlákňujúci proces a vlákenná vrstva	Číra farba	39,3 % ; 22 °C
	DMF/Ac 8:2	16%	0,1 g	Zvlákňujúci proces a vlákenná vrstva	Číra farba	29 % ; 22°C
	DMAc	16%	0,1 g	Zvlákňujúci proces a vlákenná vrstva	Číra farba	46,3 % ; 22 °C
	DMAc	16%	0,1 g	Zvlákňujúci proces a vlákenná vrstva	Číra farba	24,6 % ; 22 °C

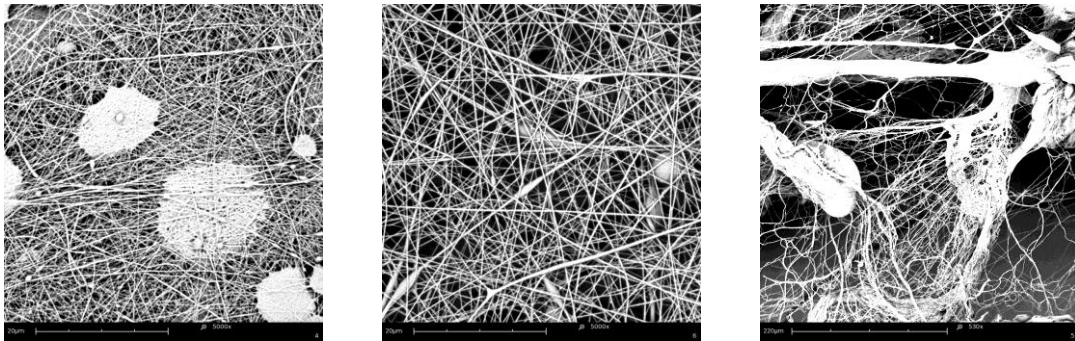


a)

b)

c)

Obr.31 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF 16% 761 DMF/Ac 8:2 + 0,1 g TEAB. a) RH % 29%, b) RH % 39,3 %, c) polymérne džety – fúzov V mierke 20 μm.



a)

b)

c)

Obr. 32 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF 16% 761 DMAc + 0,1 g TEAB. a) RH % 24,6%, b) RH % 46,3 %, c) polymérne džety – fúzov V mierke 20 μ m.

Vrstvy PVDF hodnotené na SEM obsahovali defekty. Tieto defekty boli v podobe hrubších vlákien a taktiež aj zlepených vlákien.

Pri experimente s rastúcou relatívnou vlhkosťou mal samotný proces elektrostatického zvlákňovania búrlivý charakter. Už pri 46 RH% nebolo možné zabrániť vzniku zlepených zväzkov vlákien, tzv. hrubých polymérnych džetov (vzhľad ako fúzy) ktoré sú zachytené na snímku *obr. 33*. Vytvárali sa v priestore medzi zvlákňovacou statickou strunou a protielektródou. Tento jav bol len pri experimente s vyššou relatívnou vlhkosťou vzduchu a vznikali pritom nadýchané vlákna.



Obr. 33 Snímka tvorby polymérne džety – fúzov

3.6 Priemer vláken

U jednotlivých vzoriek boli merané priemery vzniknutých vlákien pomocou programu imageJ. Pomocou tohto programu bolo postupne u každej vzorky premeraných sto náhodne vybraných vlákien do kríža. Štatistickými výpočtami boli získané stredné hodnoty priemeru vlákien a smerodatná odchýlka. V nasledujúcich tabuľkách sú uvedené hodnoty priemerov nanovlákién.

Tab. 9 Výsledky priemerov vlákien a smerodatných odchýliek

Vzorka	RH%	Priemer vlákien [nm]	Smerodatná odchýlka [nm]
20% 761 DMF/Ac 8:2	25%	569	229
16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB	25%	530	179
16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB	-	438	169
16% 761 DMAc + TEAB	-	194	78
16% 761 DMAc + TEAB	25%	193	64

Tab. 10 Výsledky priemerov vlákien a smerodatných odchýliek

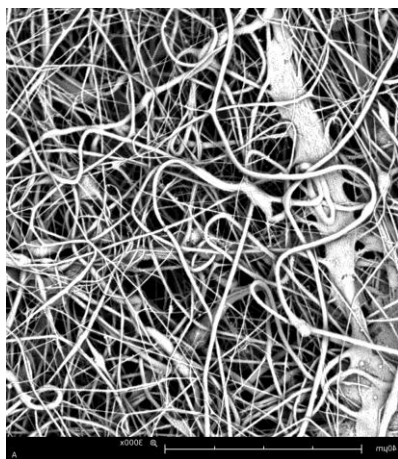
Vzorka	Odt'ahová rýchlosť	Priemer vlákien [nm]	Smerodatná odchýlka [nm]
16% 761 DMAc + TEAB	35 mm/min	263	78
	50 mm/min	307	104
	20 mm/min	235	247
16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB	35 mm/min	168	46
	50 mm/min	-	-
	20 mm/min	121	31

Tab. 11 Výsledky priemerov vlákien a smerodatných odchýliek

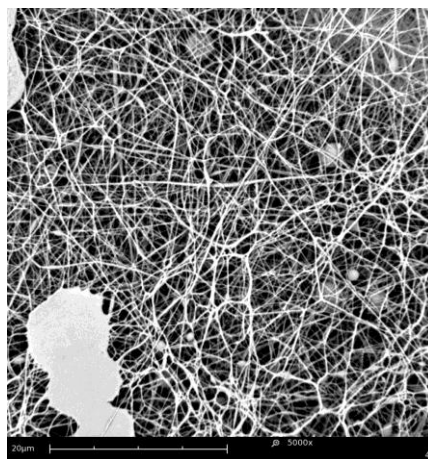
Vzorka	RH%	Priemer vlákien [nm]	Smerodatná odchýlka [nm]
16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB	s RH% (39,3)	352	145
16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB	bez RH% (29)	346	136
16% 761 DMAc + TEAB	bez RH% (24,6)	113	29
16% 761 DMAc + TEAB	s RH% (46,3)	140	33

Z tab. 9 - 11 vyplýva, že nanovlákná vrstva 16% 761 DMAc + TEAB bez RH% (24,6) obsahuje vlákna najmenších priemerov. Naopak u vzorky 20% 761 DMF/Ac 8:2 s RH% (25) je zložená z vlákien najväčších priemerov v porovnaní s ostatnými vzorkami. Nasledujúce snímky ukazujú porovnanie vlákien vzoriek **A** s najväčšími priemermi so vzorkami **B** s najmenšími priemermi.

A,

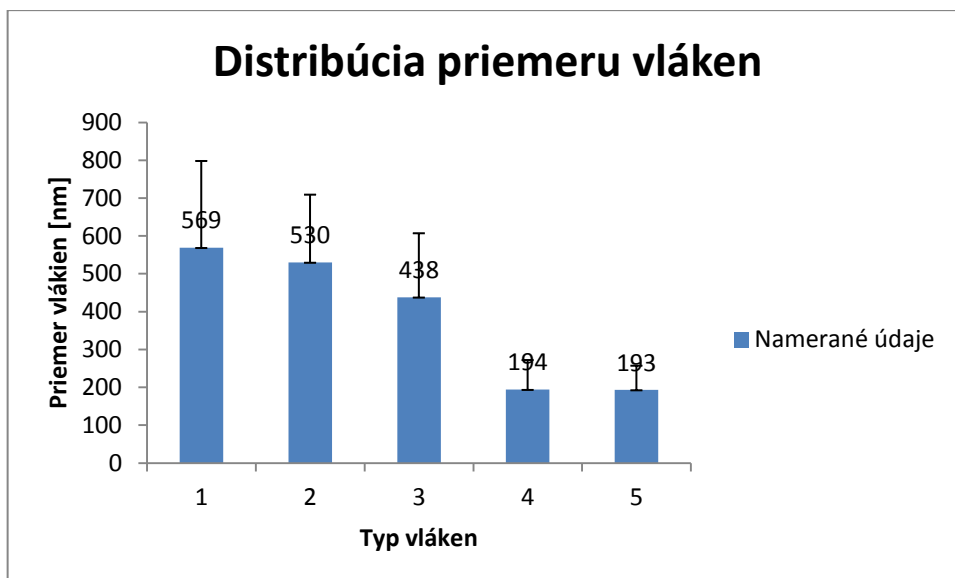


B,

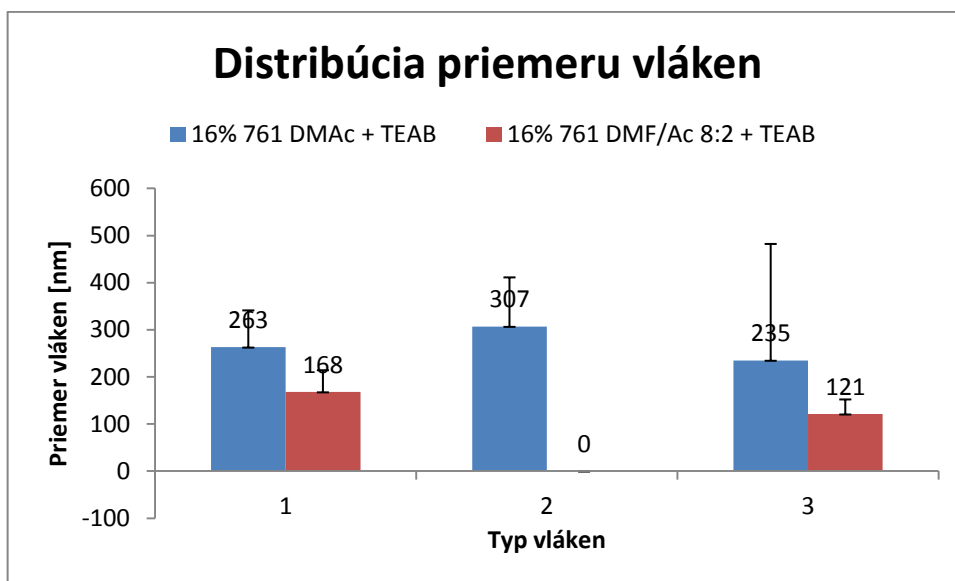


Obr. 34 A, B): Vlákna s najväčšími (A) a najmenšími (B) priemermi vlákien

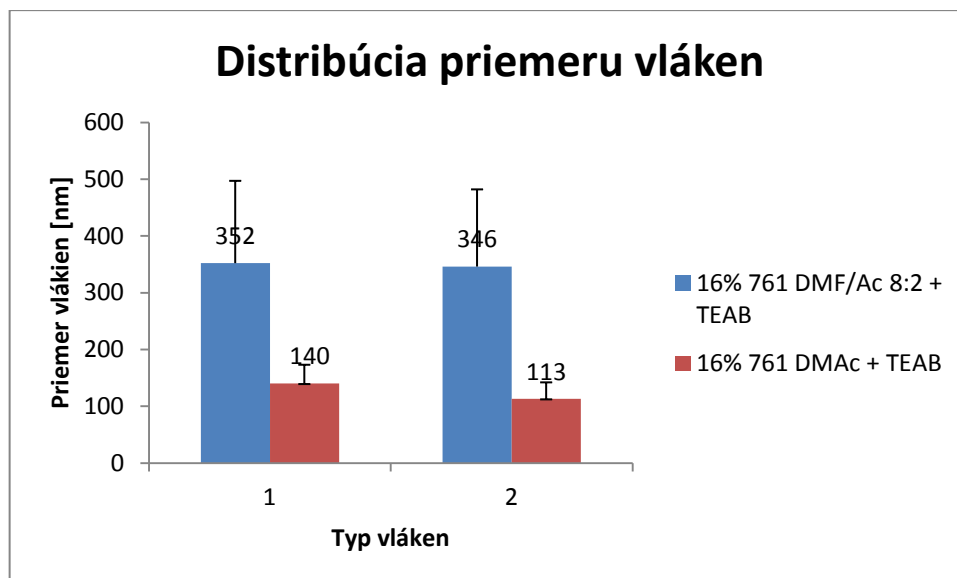
Z nasledujúcich histogramov na obr.35 – 37 je možné vidieť distribúciu priemerov vlákien u vzoriek vyrobených technológiou Nanospider.



Obr. 35 Histogram početnosti priemerov vláken. Vzorky : 1 - 20% 761 DMF/Ac 8:2 s RH% (25), 2 - 16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB s RH% (25), 3 - 16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB bez RH%, 4 - 16% 761 DMAc + TEAB bez RH%, 5 - 16% 761 DMAc + TEAB s RH% (25)



Obr. 36 Histogram početnosti priemerov vláken. Vzorky : 1- 35 odťahová rýchlosť mm/min, 2 – 50 odťahová rýchlosť mm/min, 3 – 20 odťahová rýchlosť mm/min



Obr. 37 Histogram početnosti priemerov vlákien. Vzorky 1- s RH%, 2 - bez RH%

Z vypočítaných hodnôt je vidieť, že vzorky majú menšiu hodnotu smerodatnej odchýlky, ktorá ovplyvňuje rovnomernosť vytvorenej nanovlákennej vrstvy z hľadiska priemeru vlákien. Taktiež môžeme vidieť aj hodnoty vyššej smerodatnej odchýlky, ktorá vykazuje nerovnomernosť vlákenej vrstvy, ale aj priemeru vlákien.

3.7 Plošná hmotnosť

Plošná hmotnosť bola zaistená len u vzorkách 16% DMF/Ac 8:2 + TEAB(1) a 16% DMAc + TEAB(2). V prípade zistení plošnej hmotnosti nanovlákennej vrstvy vytvorenej technológiou Nanospidru, ktorá sa skladala z dvoch častí, zo substrátu v podobe spunbondu a polyvinylidenfluoridovej nanovlákennej vrstvy, bola zistená plošná hmotnosť substrátu a následne vyjadrená plošná hmotnosť nanovlákennej vrstvy. Veľkosť vzorky na zistenie plošnej hmotnosti podľa vyššie uvedenej normy bola modifikovaná z dôsledku malej plochy t.j. 10x10cm² nanovlákennej vrstvy.

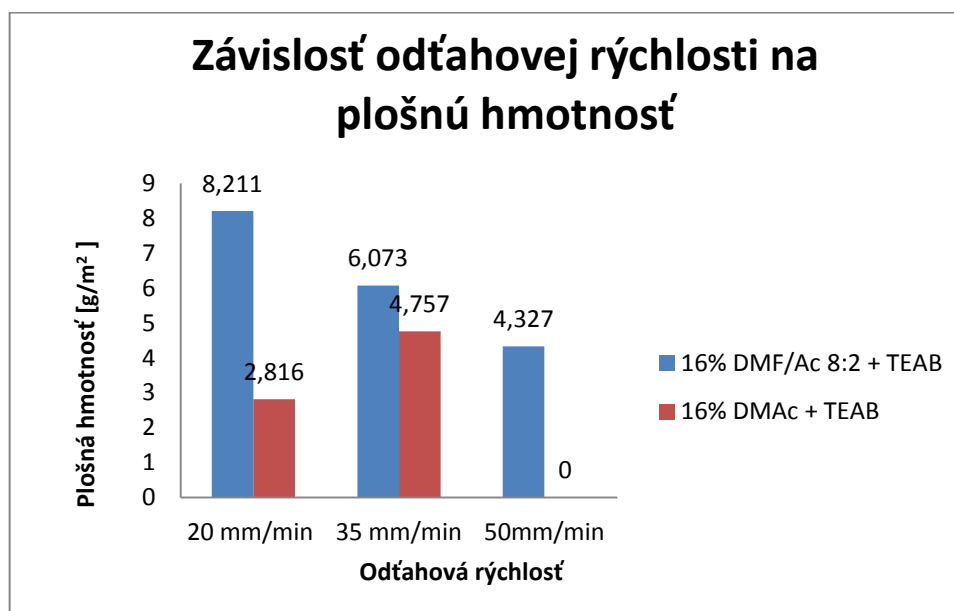
Tab. 12 Hodnoty plošných hmotnosti nanovlákenných vrstiev

Vzorka 1	20 mm/min	35 mm/min	50 mm/min
Plošná hmotnosť [g/m ²]	8,211	6,073	4,327
Vzorka 2	20 mm/min	35 mm/min	50 mm/min
Plošná hmotnosť [g/m ²]	2,816	4,757	-

Závislosť plošnej hmotnosti nanovlákennej vrstvy s rastúcou odťahovou rýchlosťou roztoku PVDF môžeme sledovať len medzi roztokmi 16% DMF/Ac 8:2 + TEAB(1) a 16% DMAc + TEAB(2). Je viditeľné, že pri experimente u vzorky 1 s nižšou odťahovou rýchlosťou, t.j. 20 mm/min dosahovali nanovláknenné vrstvy vyššiu plošnú hmotnosť ako pri experimentoch s ostatnými odťahovými rýchlosťami.

Závislosť plošnej hmotnosti na odťahovej rýchlosti 50 mm/min u vzorky (2) nebolo možné sledovať, keďže vytvorená vlákenná vrstva sa nám lepila na odťahovacie valčeky a tým bola vzorka znehodnotená a nebolo možné s ňou ďalej pracovať.

Priebeh závislosti plošnej hmotnosti vytvorených nanovláknenných vrstiev na rastúcu odťahovú rýchlosť môžeme sledovať na *Obr. 38*.



Obr. 38 Závislosť odťahovej rýchlosti na plošnú hmotnosť

4. Diskusia

Prvou úlohou tohto experimentu bolo vybrať, čo najlepšie rozpúšťadlá pre výrobu vlákenej vrstvy. Pri rozpúšťaní jednotlivých PVDF v rozpúšťadle bolo zistené, že najhoršie sa rozpúšťal a vôbec sa nerozpustil PVDF v roztoku DMF/MEK. Vďaka horšej rozpustnosti bola táto zmes rozpúšťadiel označená ako nevhodná pre ďalšie experimenty. V prípade ďalších rozpúšťadiel sa nevyskytol žiadny problém s rozpúšťaním.

Prvé experimenty boli prevedené zvlákňovaním z tyčky. Dôležitou úlohou tohto experimentu bolo zvlákňovanie najlepších rozpúšťadiel s PVDF. Pri niekoľkých experimentoch sa ukázalo, že nebolo možné PVDF zvlákniť v určitých rozpúšťadlách. Pri ďalších rozpúšťadlách s PVDF sa nevyskytol problém pri zvlákňovaní. Vzniknuté vlákenné vrstvy boli skúmané analýzou SEM, v ktorej bolo vidieť vytvorené vlákenné vrstvy. Najlepšia vytvorená vrstva bola na základe získaných vyhodnotení vhodná pre prevod na zariadenie Nanospider, čo bol roztok 20% /DMF/Ac 8:2 Arkema (761). Jediným problémom pri zvlákňovaní z tyčky bolo, že nie je možné riadiť okolité podmienky pri zvlákňovaní, a nešlo ľubovoľne zmeniť relatívnu vlhkosť a teplotu. Neriadené okolité podmienky mohli mať vplyv na tvorbu defektov na pripravených vrstvách, čo mohlo byť dôvodom, že nedochádzalo pri určitých rozpúšťadlách k zvlákňovaniu.

U zvlákňovania z tyčky bol prevedený experiment vplyvom prídavku soli TEAB do roztokov o rôznych koncentráciách. Vďaka obsahu soli a tým počtu elektricky nabitých častí vo zvlákňovacom roztoku dochádzalo k lepšej tvorbe vlákenej vrstve ako pri roztoku bez prídavku soli.

Ďalšou časťou experimentu bolo zvlákňovanie z ihly. Ide o inú techniku ako zvlákňovanie z tyčky, keďže ihla využíva nižšie napätie ako tyčka. Bolo možné manipulovať s okolitými podmienkami. Teplota bola zvýšená na 24°C a taktiež navýšená vlhkosť na 54%, z dôvodu lepšieho vytvorenia vlákenej vrstvy. Najlepšia vytvorená vrstva bola na základe získaných vyhodnotení vybraná ako vhodná pre zvlákňovanie na zariadení Nanospider, a tým bol roztok 16% /DMF/Ac 2:8 Arkema (761).

V poslednej časti bolo najdôležitejšou úlohou pokúsiť sa previesť najúspešnejšie experimenty zvlákňovania z tyčky a z ihly na Nanospider. V tab.7 na str.46 je zaznamenaný priebeh zvlákňovania najlepších roztokov z tyčky a ihly. Z týchto výsledných vrstvičiek boli po analýze SEM vybrané dva najlepšie roztoky a to 16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB a 16% 761 DMAc + TEAB. Pri ďalšom procese zvlákňovania najlepších roztokov zaoberala pôsobená vplyvom vyššej RH% a odťahovej rýchlosti. Pri optimalizácii zvlákňovania s obsahom vyššej RH% sa proces potýkal s tvorbou nežiaducich javov v podobe zlepených vlákien. Pri skúmaní vrstvičiek pri vyššej RH% (39 až 46 %) sa pri zvlákňovaní začali tvoriť nežiaduce nevlákenné útvary džety. Najskôr to môže byť spôsobené dlhším vyrovnávaním chemických potenciálov medzi zvlákňovacím roztokom a okolím zvýšenou RH%. Tak tiež môže mať vplyv meniace sa vlastnosti elektrického poľa. Ďalšia optimalizácia na elektrostátické zvlákňovanie bola odťahová rýchlosť. Pri pomalejšej rýchlosti obťahu je vrstva hrubšia ale môže byť aj tenšia, a to tak tiež závisí na roztoku a koncentrácii daného vzorku.

Z pripravených vlákenných vrstvičiek boli otestované všetky vzniknuté vrstvy na priemer vlákien. Hodnoty vzoriek boli namerané pomocou programu imageJ. Zpracované hodnoty priemerov sú uvedené v experimentálnej časti v tab.9 až tab.11. Najjemnejší priemer vlákien bol nameraný na vzorku 16% Arkema (761) DMAc + TEAB bez RH% (24,6%). Z toho vyplýva, že okolité podmienky majú vplyv na priemer vlákien, ale taktiež aj koncentrácie rozpúšťadiel roztokov, ako je vidieť v druhom roztoku v tom istom procese zvlákňovania 16% Arkema (761) DMF/Ac 8:2 + TEAB bez RH% (29%).

Hodnoty vypočítanej plošnej hmotnosti sú uvedené v tab.12. a spracované do grafu na obr.56. Bolo preukázané, že so zvyšujúcou sa odťahovou rýchlosťou sa znižovala plošná hmotnosť nanovlákných vrstvičiek.

Najvyššia produktivita zariadenia bola dosiahnutá u vzorku 16% DMF/Ac 8:2 + TEAB pri odťahovej rýchlosti 20 mm/min. Naopak najnižšia produktivita zariadenia bola dosiahnutá u vzorku 16% DMAc + TEAB pri odťahovej rýchlosti 35 mm/min obr.32.

5. Záver

Táto bakalárska práca sa zaoberá *optimalizáciou zvlákňovania polyvinylidenfluoridu na zariadení Nanospider*. Hlavným cieľom bolo pripraviť, čo najlepšiu nanovláknennú vrstvu na požadovanom zariadení. Podarilo sa vytvoriť nanovláknenné vrstvy z PVDF, ktoré ale obsahovali defekty. Aby bolo možné dôjsť k zvlákňovaniu na Nanospidru, prebiehalo množstvo experimentov na zvlákňovacej tyčke a ihle. Pre lepšiu zvlákňovateľnosť roztoku bola zvolená soľ TEAB, ktorá sa do roztoku pridávala v podobe prášku 0,1g.

Pri experimente u zvlákňovania z tyčky bol nájdený vhodný polymér pre zvlákňovanie PVDF. U tohto polyméru boli použité dva typy PVDF a to Solef a Kynar. Pre každý typ bolo zvolený iný rozpúšťadlový systém. Ako vhodné rozpúšťadlo pre zvlákňovanie sa javilo DMF/Ac a DMAc. Pri elektrostatickom zvlákňovaní z tyčky nebolo možné riadiť relatívnu vlhkosť a teplotu, vzhľadom k tomu je možné, že niektoré ďalšie testované rozpúšťadlá mohli byť tiež vhodné pre zvlákňovanie, ale pri iných podmienkach.

Po experimentoch zvlákňovania z tyčky a ihly bola potrebné previesť najúspešnejšie experimenty na zariadenie Nanospider. Pri prevodu roztokov bol rozdiel medzi technológiami zvlákňovania. Pre ďalšie dosiahnutie výborných výsledkov, bolo potrebné previesť ďalšie experimenty na Nanospidru, odťahovej rýchlosti a relatívnej vlhkosti vzduchu. Ďalšie parametre, ktoré by mohli ovplyvniť proces a kvalitu vrstvy, je napr. vzdialenosť a napätie elektród, ktoré sú dané nastavením pri zvlákňovaní Nanospidru. Zlým nastavením môže dôjsť k vzniku defektov na nanovláknenej vrstve.

Podarilo sa nám úspešne vytvoriť vláknennú vrstvu z PVDF, ale s defektmi.

V záverečnej časti experimentu bola vláknenná vrstva charakterizovaná práve tá, ktorá bola vyrobená na zariadení Nanospider. Priemer vlákien zvlákňovacích zmesí sa pohyboval okolo 300nm, čo sa považuje za veľmi uspokojivé hodnoty. Pri zvlákňovaní polymérneho roztoku 20% Arkena (761) DMF/Ac 8:2 je v *tab. 9* vidieť, že 25% RH je väčší priemer vlákien 569 nm. Taktiež je vidieť rozdiel pri dvoch roztokoch pri zvyšovaní RH%. Pri roztoku 16% 761 DMF/Ac 8:2 + TEAB viedla k zväčšovaniu priemeru vlákien na 352 nm, roztok 16% 761 DMAc + TEAB navyšovaniu RH%

dochádza k nízkym hodnotám priemeru vlákien t.j. 140 nm. Z toho vyplýva, že okolité podmienky majú vplyv na priemer vlákien. Plošná hmotnosť je zaznamenaná v *tab. 12* na str.56 vzorky sa líšili rozpúšťadlom. Vplyv na plošnú hmotnosť mala tiež aj odťahová rýchlosť. Čím sa odťahová rýchlosť zvyšovala, tým bola vlákenná vrstva tenšia.

Pre ďalšie výskumy by som navrhla: napr. Štúdium vplyvu inej soli, zvýšiť RH%, teplotu vzduchu a koncentráciu soli.

Dúfam, že moja práca bude aspoň trochu prínosná k neustálemu sa rozvíjajúcej technológii výroby nanovláknien.

6. Použité zdroje

1. **Lebedová, Václava.** *Studium nasákavosti nanovláken připravených hyaluronanu.* Hradec Králové : Univerzita Karlova V Praze, 2013.
2. Prednášky TNA pro kombinované studium: úvod do elektrostatického zvlákňování. [Online] 2011. [Citace: 11. 11 2015.]
http://dirk.kmi.tul.cz/depart/knt/web/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=44&dir=DESC&order=name&Itemid=36&limit=5&limitstart=5.
3. **Lígia Maria Manzine Costa, Rosário Elida Suman Bretas, Rinaldo Gregorio, Jr.** *Effect of Solution Concentration on the.* místo neznámé : Materials Sciences and Applications, 2010.
4. *Electrospinning of nanofibers solutions with PVDF, DMF, Acetone and Fe₃O₄ nanoparticles.* **Juan A. González, Rogerio Furlan, Esteban Fachini.** Proceedings of The National Conference, místo neznámé : University of Wisconsin La Crosse, 2013.
5. **Yong-Jun Choa, Duck-Rye Changb, Gie-Seok Heob,** Characterizations of nanofibers from electrospinning of PVDF - HFP copolymer at various solvents. 2006, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju, 506-824, Korea.
6. **Noppavan Chanunpanich, Byungsoo Lee, Hongsik Byun.** A Study of electrospun PVDF on PET sheet. 2007, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's.
7. Nanovláknó In Wikipedia the free encyclopedia. *Wikipedia Foundation.* [Online] [Citace: 24. 8 2015.]
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/ea/Polyvinylidenfluorid.svg/120px-Polyvinylidenfluorid.svg.png>.
8. Linetec. [Online] [Citace: 22. 11 2015.] http://www.linetec.com/Finishing_Facts/PVDF-promotes-sustainability.html.
9. **TSAI, Chen-Chih, Petr MIKES, Taras ANDRUKH, Edgar WHITE, Daria MONAENKOVA, Oleksandr BURTOVYY, Ruslan BURTOVYY, Binyamin RUBIN, David LUKAS, Igor LUZINOV, Jeffery R. OWENS a Konstantin G. KORNEV.** Nanoporous artificial proboscis for probing minute amount of liquids. *Nanoscale.* č. 8. DOI: 10.1039/c1nr10773a., 2011.
10. **MARK, J.** *Polymer data handbook.* New York : Oxford University Press, 1999.
11. **CUI, Zhaoliang, Enrico Driolil a Young Moo Lee.** Recent progress in fluoropolymers for membranes. [Online] 2014. [Citace: 25. 2 2016.]
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013000889>.
12. **NEPPALLI, Ramesh, Santosh WANJALE, Mallinath BIRAJDAR a Valerio CAUSIN.** The effect of clay and of electrospinning on the polymorphism, structure and morphology. *European*

- Polymer Journal*. [Online] 2013. [Citace: 10. 25 2015.]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305712003187>.
13. *Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and evaluation of its mechanical properties*.
Esterly, Daniel M. Blacksburg, Virginia, místo neznámé : Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002.
14. sk.swewe.org. *Polyvinylidénfluorid*. [Online] [Citace: 18. 2 2016.]
http://sk.swewe.org/word_show.htm/?1385147_1&Polyvinylid%C3%A9nfluorid.
15. Solef Hylar PVDF. [Online] 2009. [Citace: 2. 25 2015.]
http://www.equflow.com/sites/default/files/bijlagen/bestanden/solef_hylar_2009.pdf.
16. roztoky makromolekul. [Online] [Citace: 26. 4 20016.] http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/roztoky_makromolekul.html.
17. Aceton. [Online] [Citace: 12. 12 2015.] <http://cs.dbpedia.org/page/Aceton>.
18. Wikipedia: the free encyklopedia. [Online] 23. 12 2015.
<http://www.wikiskripta.eu/index.php/Aceton>.
19. Encyklopedie co je co . [Online] [Citace: 23. 12 2015.]
http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id_desc=20088&title=dimethylformamid&s_lang=2
.
20. sigmaaldrich. [Online] [Citace: 23. 12 2015.]
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d5511?lang=en®ion=CZ>.
21. N,N-Dimethylacetamid Produkt Beschreibung. *chemicalbook.com*. [Online] [Citace: 23. 12 2015.] http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB8853004.htm.
22. pactox. *Human Toxic Chemical Exposure - Methyl Ethyl Ketone (MEK)* . [Online] [Citace: 23. 12 2015.] <http://www.pactox.com/library/article.php?articleID=24>.
23. sigmaaldrich. *Tetraethylammonium bromide*. [Online] [Citace: 23. 12 2015.]
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tetraethylammoniumbromide210167191011?lang=en®ion=CZ>.
24. **Kundu, Bhardwaj and.** *Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique*. 2010.
25. **Formhals, A.** *US patent 1,975,504*. 1934.
26. **Goddard, A. W., Brenner, W. D., Lyshevski, E. S. lafrate, J. G.** *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*. USA : 2 vyd. CRC press, 2007. 1080 s. ISBN 0-8493-7563-0.
27. **Whitesides, G., Grzybowski, G. M.** *Self-assembly at all scales*. *Science*, 2002, 295, 2418 – 2421 s.
28. **Frenot. A. :Chronakis, I.S.** *Polymer nanofibers assembler by electrospinning*. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8, 64 – 75 s : autor neznámý, 2003.

29. nanoed.tul. [Online] [Citace: 23. 12 2015.]

<https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/689/course/section/1113/uloha%206.pdf>.

30. **ZOUZALÍK, Marek.** Unikátní technologie výroby nanovláken vznikla v ČR!. 21@STOLETÍ .

[Online] [Citace: 10. 3 2016.] <http://www.21stoleti.cz/view.php?cislocianku=2005012122>.

31. **J, Hruza.** Nanovláknenné filtry a jejich použití v sanačních technologiích. *Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy.* [Online] [Citace: 18. 2 2016.]

<http://artec.tul.cz/?content=upload/ARTEC-kapitola6-sidlof-hruza.pdf&lang=cs>.

32. elmarco. [Online] www.elmarco.com.

33. KYNAR® & KYNAR FLEX® PVDF. *Premium thermoplastics for engineering applications* .

[Online]

<http://www.nordsonmedical.com/technical/material/PVDF/Atofina%20Kynar%20Material%20Data.pdf>.