

# Optimalizace zvlákňování polyvinylidenfluoridu na zařízení Nanospider

## Bakalářská práce

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



## 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.



Technická univerzita v Liberci  
Fakulta textilní  
Akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Alena Stolariková**  
Osobní číslo: **T10000203**  
Studijní program: **B3107 Textil**  
Studijní obor: **Netkané textilie**  
Název tématu: **Optimalizace zvlákňování polyvinylidenfluoridu na zařízení Nanospider**  
Zadávatel 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: dle potřeby dokumentace

Rozsah pracovní zprávy: 40-60 dle potřeby

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 nanovláknenných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: 8. června 2016

Termín odevzdání bakalářské práce: 5. května 2017

  
Ing. Jana Drašarová, Ph.D.  
děkanka



  
prof. RNDr. David Lukáš, CSc.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 8. června 2016

## 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. Jiřímu 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 neposlednom rade ďakujem taktiež **partnerovi a dcérke, mojej rodine a kamarátom** 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 nanovláknien, ktoré boli použité pre výrobu nanovláknien PVDF. Hlavnou podstatou teoretickej časti je kapitola venovaná polyméru Polyvinylidenfluoridu.

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

**Kľúčové slová:** *PVDF, elektrostatické zvlákňovanie, nanovláknna, rozpúšťadlá*

# ABSTRACT

This Bachelor work thesis deals with the optimization of polymer polyvinylidenfluoride electrospinning using equipment Nanospider<sup>TM</sup>. 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 manufacturing the nanofibers a given technology, which are described in the theoretical part. It was needs to select properly solvents and concentration of the polymer solution for electrospinning nanofibers layer and create the Nanospider. The best concentration that have built up in the nanofiber layer was the electrospinning of rods, needles transferred Nanospider.

**Keywords:** *PVDF, electrospinnig, nanofibers, solvent*

## Zoznam symbolov a skratiek

Ac	acetón
DMAc	N, N-dimethylacetamid
DMF	N, N-dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
Elektrospraying	elektrostatické rozprašovanie
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	oxid železnato - železitý
FTIR	Fourierovej transformácie infračervenej spektroskopie
g	1 gram
hm %	hmotnostná koncentrácia roztoku
KNT	Katedra netkaných textílií a nanovlákných materiálov
kap.	kapitola
kV	vysoké napätie
MEK	methyl – ethylketon čistý
N/A	Not Available ( ne je k dispozícii)
nm	nanometer
obr.	obrázok
PET	polyethylentereftalát
PVA	polyvinylalkohol
PVDF	polyvinylidenfluorid
RH	relatívna vlhkosť [%]
RPM	revolutions per minute (otáčky za minútú)
SEM	snímací elektrónový mikroskop



t	teplota [°C]
TEAB	tetraethylamoniumbromid
TGTG	trans-gauche-trans-gauche
tab.	tabuľka
v %	objemová koncentrácia roztoku
μm	mikrometer
α	alfa
β	beta
γ	gama
g/m <sup>2</sup>	plošná hmotnosť
kg/mol	molekulárna hmotnosť

## Obsah

1	Úvod.....	11
2	Rešerš.....	12
2.1	Nanovlákná.....	12
2.2	Polyvinylidenfluorid – PVDF.....	12
2.2.1	Štruktúra PVDF.....	13
2.2.2	Kryštalové fázy.....	13
2.2.3	Vlastnosti PVDF.....	15
2.2.4	Aplikácie.....	15
2.2.5	Zhotovenie PVDF/PVA mikrotrubiek koaxiálnym elektrostatickým zvlákňovaním.....	16
2.2.6	Morfológia, správanie polymorfizmu a molekulárna orientácia elektrostatického zvlákňovania.....	18
2.2.7	Vplyv koncentrácie na elektrostatické zvlákňovanie prechodom do kryštalickej fázy PVDF.....	20
2.2.8	Elektrostatické zvlákňovanie nanovláknien s PVDF, DMF, acetónu a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanočastic.....	22
2.2.9	Charakterizácia nanovláknien elektrostatického zvlákňovania PVDF-HFP kopolyméru na rôznych rozpúšťadlách.....	23
2.2.10	Elektrostatické zvlákňovanie PVDF na PET fóliu.....	25
2.3	Rozpúšťadlá.....	27
2.4	Aditíva - soľ.....	30
2.5	Elektrostatické zvlákňovanie.....	30
2.5.1	Podstata procesu a zariadenie.....	31
2.5.2	Elektrostatické zvlákňovanie z ihly.....	32
2.5.3	Elektrostatické zvlákňovanie z tyčky.....	33
2.5.4	Metóda Nanospider™.....	34
2.6	Skenovací elektrónový mikroskop (SEM) FEIPHENOM.....	35
3	Experimentálna časť.....	37
3.1	Cieľ experimentu a jeho priebeh.....	37
3.2	Použité chemikálie a zariadenie.....	37
3.2.1	Polyméry.....	37
3.2.2	Rozpúšťadlá a aditíva.....	38
3.2.3	Zariadenie pre zvlákňovanie a jeho parametre.....	38
3.3	Výber vhodného rozpúšťadlá.....	41

3.4	Popis použitých koncentrácií.....	42
3.5	Elektrostatické zvlákňovanie polymérnych roztokov.....	43
3.5.1	Zvlákňovanie z „tyčky“ .....	43
3.5.2	Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z „tyčky“ .....	47
3.5.3	Zvlákňovanie z „tyčky“ s prídavkom soli.....	48
3.5.4	Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z „tyčky“ s prídavkom soli..	50
3.5.5	Zvlákňovanie z „ihly“ .....	51
3.5.6	Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z „ihly“ .....	52
3.5.7	Diskusia výsledkov elektrostatického zvlákňovania z „tyčky“ a z „ihly“ .....	53
3.6	Elektrostatické zvlákňovanie vybraných roztokov metódou Nanospider .....	54
3.6.1	Optimalizácia Nanospideru odťahovou rýchlosťou .....	56
3.6.2	Optimalizácia Nanospideru relatívnou vlhkosťou vzduchu.....	59
3.6.3	Diskusia elektrostatického zvlákňovania metódou Nanospider.....	62
3.7	Analýza priemeru vlákien.....	63
3.8	Plošná hmotnosť .....	66
3.8.1	Diskusia analýzy priemerov vlákien a plošnej hmotnosti vzoriek.....	67
4	Záver .....	69
5	Použité zdroje.....	71
	PRÍLOHA .....	75

# 1 Úvod

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

K výrobe nanovlákien 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.

Nanovlákná 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 nanometrov až po 1 mikrometer. Vďaka svojim mnohým špecifickým vlastnostiam a výnimočnej štruktúre sú nanovlákná 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 nanovlákien.

## 2 Rešerš

### 2.1 Nanovlákná

Nanovlákná sú definované ako vlákna s priemerom menším než 100 nm. Veľkosť nanovláknien sa pohybuje okolo 200 – 600 nm. Okrem polymérnych nanovláknien sú aj nanovlákná, sklenené, keramické, kovové a uhlíkové.

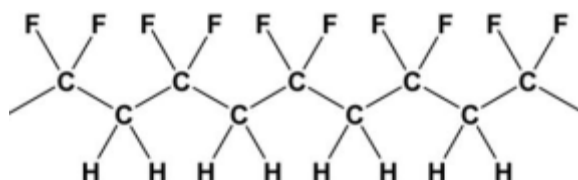
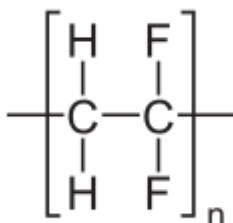
Nanovlákná majú vďaka svojej štruktúre špeciálne vlastnosti, ktoré nachádzajú využitie v rozličných oblastiach. Dajú sa používať k filtrácii, v zdravotníctve, automobilovom priemysle a ďalších odvetviach ako je napr. stavebníctvo (1).

Medzi výnimočné vlastnosti nanovláknien patrí obrovský merný povrch (až tisícnásobne väčší než mikrovlákná), vysoká pórovitosť, malá veľkosť pórov, priemer vláknien 50 – 500 nm, plošná hmotnosť 0,5 – 5 g/m<sup>2</sup>, vynikajúce mechanické vlastnosti k ich váhe, transparentnosť – priemer nanovláknien je výrazne menší než vlnová dĺžka svetla, čo 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 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 (3).



Obr. 1: Chemický vzorec PVDF. Prevzaté (3)

Obr. 2: PVDF. Prevzaté (4)

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 peroxidovými zlúčeninami, ktoré pôsobia ako katalyzátory procesu polymerizácie (5).

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 (6).

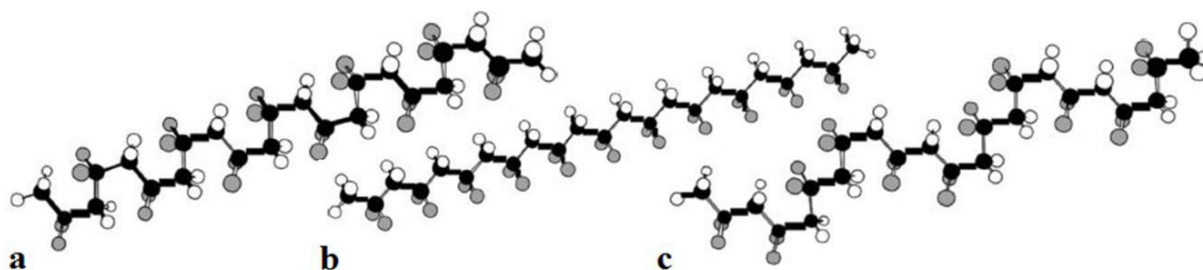
PVDF je charakterizovaný zaujímavými mechanickými, reologickými a elektrickými vlastnosťami. Pôvod piezoelektrického efektu v PVDF možno pripísať nesymetrickým zarovnaním elektronegatívneho atómu fluóru v každom monoméri. V tekutej fáze menia jeho molekuly stále svoju orientáciu okolo molekuly uhlíka (5).

### 2.2.1 Štruktúra PVDF

Ide o semikryštalický homopolymér PVDF s dlhým reťazcom makromolekúl, ktoré obsahujú 59,4 hm. % fluóru a 3 hm. % vodíku. Obvykle je kryštalita PVDF v rozpätí 35 – 70 % v závislosti na príprave a tepelno-mechanickom spracovaní (7).

### 2.2.2 Kryštalové fázy

PVDF ako polymér môže obsahovať 3 kryštalické fázy  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ , ktoré sa od seba líšia konformáciou a reťazením. Avšak, jeden z najdôležitejších aspektov PVDF je usporiadanie skupín  $\text{CH}_2$  a  $\text{CF}_2$ , ktoré majú za príčinu rôzne kryštalové stavy polyméru, predovšetkým rôznu intermolekulárnu konformáciu, ktorú však ovplyvňujú rôzne spôsoby prípravy polyméru (8).

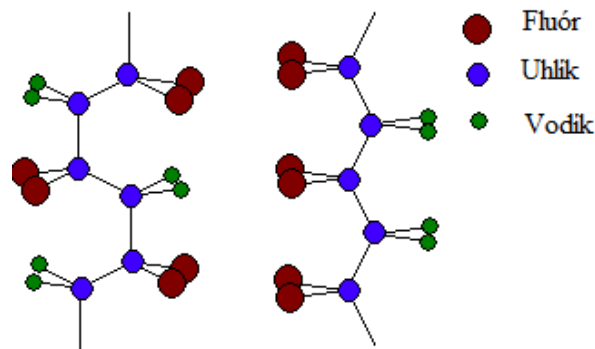


Obr. 3: Tri kryštalové skupiny PVDF : čierna farba predstavuje atóm uhlíku, biela vodík a sivá atóm fluóru. a)  $\alpha$ -fáza, b)  $\beta$ -fáza, c)  $\gamma$ -fáza. Prevzaté (7).

### 2.2.2.1 $\alpha$ – fáza

Kryštalová  $\alpha$  – 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  $\alpha$  – 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 (9).

V tejto  $\alpha$  – fáze dochádza k teans-gauche-trans-gauche (TG TG) rotácií. Túto rotáciu môžeme vidieť na obr. 4, nie je špirálová, ani v rovine. Ide o cik-cak kombináciu na oboch stranách. Trans-Gauche-Trans Gauche' (TG TG') usporiadanie dipólov má za následok ich vzájomné vyrušenie. TG TG' usporiadanie je charakteristické pre alfa a gama fázu (9).



Obr. 4: Štruktúra PVDF  $\alpha$  – fáza (vľavo),  $\beta$  – fáza (vpravo). Prevzaté (9).

### 2.2.2.2 $\beta$ – fáza

V  $\beta$  kryštalickej fáze je termodynamická stabilná štruktúra, ktorá ma ortorombickú kryštalovú mriežku s konformáciou polymérnych reťazcov Trans-Trans-Trans-Trans (TTTT), ale taktiež aj planárne CIK – CAK fáze.  $\beta$  – fáza ukazuje najväčšiu spontánnu polarizáciu a taktiež výborné piezo-, pyro-, a ferroelektrické vlastnosti. Vďaka zrovnaniu dipólu v rovnakom smere sa stáva PVDF veľmi dobrým potenciálnym adeptom na využitie v rôznych aplikáciách (9).

### 2.2.2.3 $\gamma$ -fáza

Posledná  $\gamma$ - fáza má ako  $\alpha$  – fáza taktiež monoklinickú kryštálovú mriežku, ale konformácie polymérnych reťazcov TTTGTTTG sú polárne. Fáza je tiež elektricky aktívna a tento efekt obsahuje prítomnosť G konformácie (9).

## 2.2.3 Vlastnosti PVDF

Teplota skelného prechodu je približne  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a teplota topenia je  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Má široký rozsah teplôt pri spracovaní, a to  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (10). Amorfný PVDF má hustotu  $1,68\text{ g.cm}^{-3}$ . Kryštálové modifikácie  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ - fázy majú hustotu  $1,92$ ,  $1,97$  a  $1,93\text{ g.cm}^{-3}$ . Typická hodnota hustoty komerčných produktov sa pohybuje v rozmedzí  $1,75$  –  $1,78\text{ g.cm}^{-3}$ , čo odráža stupeň kryštalinity (viac než 50%) (11). PVDF sa sieťuje pri vystavení ionizujúcim žiarením, čo vedie k modifikácii jeho mechanických vlastností (10).

PVDF má vynikajúcu chemickú, tepelnú a oxidačnú odolnosť. Nie je toxický. Taktiež má výbornú odolnosť proti oderu, nárazom a pôsobiacej sile, vysokú pružnosť a dielektrickú pevnosť. Má vynikajúcu odolnosť voči UV žiareniu a vysokoenergetické žiarenie. Je dobrý izolant (10).

## 2.2.4 Aplikácie

PVDF má vynikajúce vlastnosti, ale taktiež vplyv chemických agresívnych látok bez degradácie a výborné mechanické vlastnosti. PVDF je 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 (11).

Vďaka vysokej čistote je PVDF ideálny materiál pre úpravu vody a inštalátorských prác. V inštalátorských prácach nám prináša niekoľko výhod: nekoroduje, jednoduchosť nákladov na inštaláciu, žiadne znečistenie vôd ťažkými kovmi, nepriľnavosť bio-filmu na povrch (11).



PVDF je materiál vhodný pre výrobu poréznych membrán. Je možné z neho vytvoriť film pre automobilový priemysel a stavebníctvo. Piezoelektrické PVDF filmy môžu byť použité ako senzory v lekárstve (11).

### **2.2.5 Zhotovenie PVDF/PVA mikrotrubiek koaxiálnym elektrostatickým zvlákňovaním**

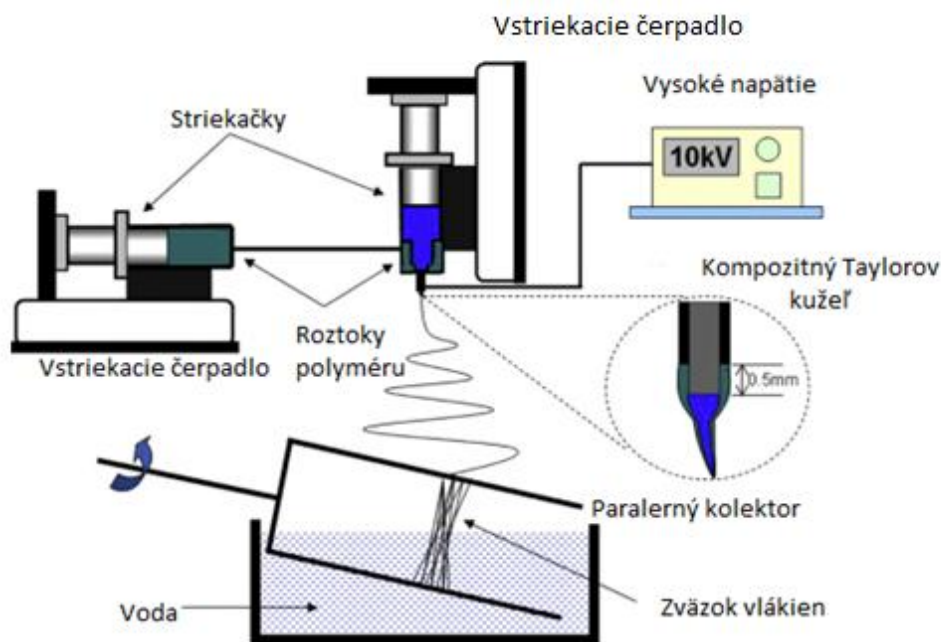
Vedecké poznatky o zhotovení PVDF/PVA mikrotrubiek elektrostatickým zvlákňovaním boli pripravené z roztoku PVDF o koncentrácii 0,17 g/ml a rozpustenej v zmesi DMSO(dimethylsulfoxid)/Ac v pomere (4:6, v/v). PVA je rozpustené na koncentráciu 0,19 g/mL v zmesi DMSO a etanolu (9:1, v/v) (12).

Koaxiálne elektrostatické zvlákňovanie je zostavené z dvoch striekačiek so samostatným plnením PVDF a PVA roztokov, ktoré sa využíva pri zvlákňovaní mikrotrubiek *obr. 5*.

Pri tejto technike sú potrebné dva ciele:

- 1) tvorba mikrotrubky
- 2) zmiernenie sekundárnej erózie (12).

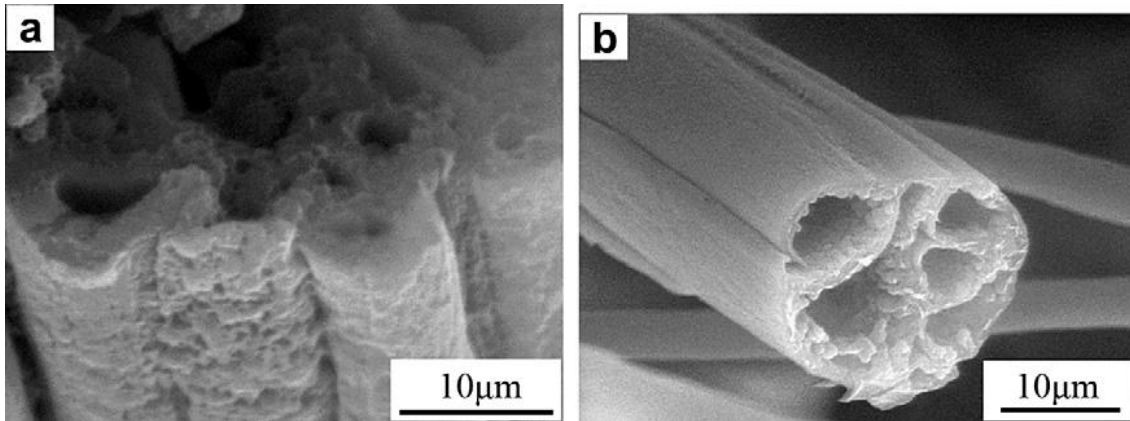
Napätie pre zvlákňovanie je konštantné 10 kV. Kolektor je vytvorený z dvoch rovnobežných kovových drôtov. Vzdialenosť medzi dvoma kovovými drôtmí je 9 cm a počet otáčok je 60 za min. H<sub>2</sub>O sa používa ako kúpeľ pre koaguláciu PVDF/PVA mikrotrubky pri zvlákňovaní (12).



Obr. 5: Schéma koaxiálneho elektrostatického zvlákňovania. Prevzaté (12)

Na obr. 6 môžeme vidieť priesečník PVDF/PVA mikrotrubky. Trubková štruktúra je dobre viditeľná a získané PVDF/PVA mikrotrubky tvoria zväzky vlákien. Rozpúšťadlá narušili povrch, a to sa prejavilo ako jamky, ktoré sú na povrchu vnútornej a vonkajšej PVDF/PVA mikrotrubky obr. 6 a).

V experimente sa taktiež používal DMSO ako rozpúšťadlo pre PVDF. Vyšší bod varu DMSO sa v procese zvlákňovania odparuje a zostatok rozpúšťadla DMSO postupne preniká do povrchu a narušuje tak steny vlákna. To vedie k sekundárnej erózií. Výsledky erózie procesu sú na povrchu vlákien PVDF/PVA mikrotrubiek obr. 6 a). Nahradenie rozpúšťadla iným, ktoré vykazuje nižší bod varu, alebo zvýšením teploty spracovania, môžeme urýchliť odparovanie rozpúšťadla a zmierniť tak sekundárnu eróziu a zvýšiť tak hladkosť povrchu vlákna. Na zvýšenie odparovania rozpúšťadla sa používajú konvenčné pece. Je zrejme, že táto metóda znižuje eróziu na vláknach PVDF/PVA, a to zvyšuje hladkosť povrchu. Niektoré sa môžu spojiť ako je znázornené na obr. 6 b) (12). (citované: Haining Na, Pei Chen, Shing-Chung Wong\*, Shane Hague, Qian Li, Fabrication of PVDF/PVA microtubules by coaxial electrospinning)

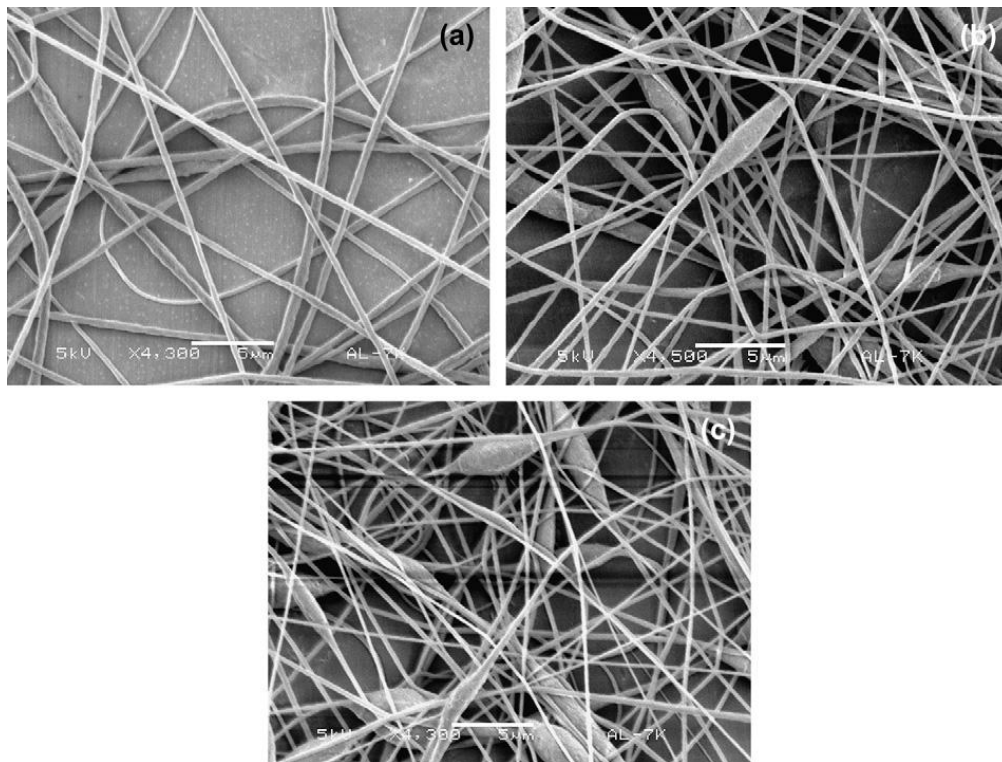


Obr. 6: SEM PVDF/PVA mikrotrubky a) erózia vlákien, b) povrchová hladkosť vlákien.  
V mierke 10  $\mu\text{m}$ . Prevzaté (12)

### 2.2.6 Morfológia, správanie polymorfizmu a molekulárna orientácia elektrostatického zvlákňovania

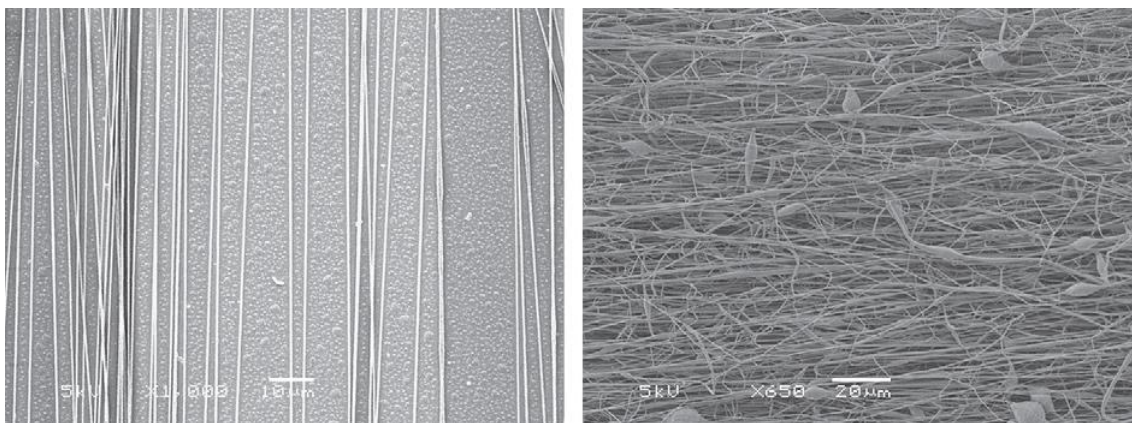
Na SEM snímkach PVDF vlákien pripravených pomocou elektrostatického zvlákňovania 20 hm. % PVDF rozpustených v DMF/Ac s rozdielnym pomerom (60/40, 70/30 a 80/20) sú uvedené na obr. 7. Zvýšením pomeru DMF/Ac bol priemer vlákien nižší, zatiaľ čo veľkosť korálok bola zvýšená, čo možno pripisovať vyššej polarite a bodu varu DMF nad Ac (13).

Na rozdiel od morfológie, polymorfne správanie sa s pomerom nemení. Pomer DMF/Ac ovplyvňuje výrazne morfológiu vlákna (13).



*Obr. 7: SEM snímky zobrazujúce morfológiu PVDF vlákien elektrostatického zvlákňovania pri 15 kV roztoku z 20 hm. % PVDF v DMF/Ac v pomeroch: a) (60/40), b) (70/30) a c) (80/20). V mierke 5 $\mu$ m. Prevzaté (13).*

Rotujúci kolektor bol používaný pre zber elektrostatického spriadania vlákien PVDF pri rôznych rýchlostiach otáčania. Ak bola rýchlosť otáčania nižšia ako 600 rpm (otáčky za minútu), vlákna nemohli byť efektívne usporiadané v smere otáčania. S vyššou rýchlosťou otáčania (600 rpm alebo viac) bolo dosiahnuté jednosmerné zarovňovanie PVDF vlákien vo veľmi krátkom čase zbierania na kolektor ako je to znázornené na *obr. 8 a*). Po dlhšej dobe zbierania s rotujúcim kolektorom, hoci keď bolo elektrostatické spriadanie vlákien všeobecne vyrovnané jednosmerne, tak došlo k náhodnému usporiadaniu vlákien, ktoré je znázornené na *obr. 8 b*) (13).



Obr. 8: SEM snímky zobrazujúce morfológiu PVDF vlákien elektrostatického zvlákňovania odoberajúce pomocou rotačného kolektora pri 1000 rpm: a) 10 s, b) 5 min.

20 hm. % PVDF DMF/Ac (60/40) pre obe vzorky. V mierke 10 - 20µm. Prevzaté (13).

### Electrospraying/ Elektrostatické zvlákňovanie

PVDF roztok sa umiestnil do plastovej injekčnej striekačky s ihlou o priemere 200, 30 a 1 µm. PVDF vlákna boli zvlákňované pri vysokom napätí, ktoré sa pohybovalo od 15 – 21 kV. Mierka stanovenia dávkovania roztoku bola 0,25 ml/h., vzdialenosť medzi hrotom ihly a zberným kolektorom bola nastavená na 15 cm. Vlákna boli náhodne uložené na doske kolektora tvoriaci tenký film vláknami (13). (citované: Wu Aik Yee a, Masaya Kotaki b, Ye Liu b, Xuehong Lu, Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers)

### 2.2.7 Vplyv koncentrácie na electrospaying/elektrostatické zvlákňovanie prechodom do kryštalickej fázy PVDF

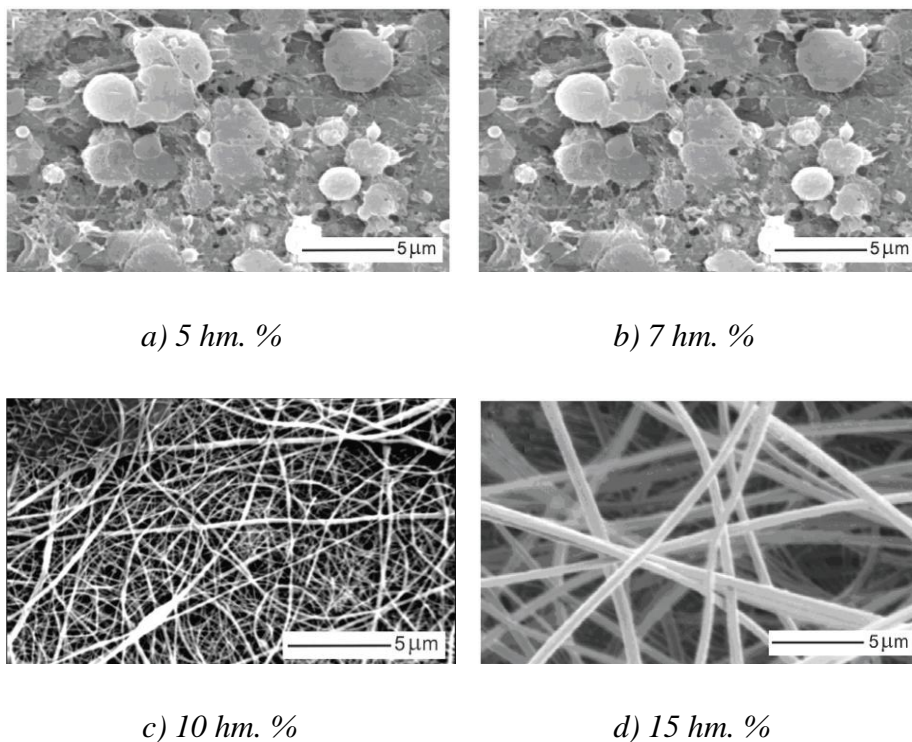
Táto kapitola rieši vplyv koncentrácie PVDF/DMF a PVDF/DMF/Ac medzi electrospayingom a elektrostatickým zvlákňovaním prechodom  $\alpha$  a  $\beta$  kryštalickej fázy PVDF (14).

Bol použitý PVDF Forafon® 4000 HD(od Elf Atochem). Ako rozpúšťadlá boli použité N,N-DMF a Ac. Roztoky boli pripravené v hm. % koncentráciách 5, 7, 10 a 15. PVDF používa ako rozpúšťadlo čistý DMF a zmes DMF/Ac v pomere (3:1, v/v). Pomer zmesi DMF a Ac bol zvolený kvôli vytvoreniu tenkých a homogénnych nanovláknien v electrospinningu. K rozpusteniu došlo miešaním pri 70°C po dobu jednej hodiny (14).

## Electrospraying/Elektrostatické zvlákňovanie

Pre elektrostatické zvlákňovanie a electrospraying bolo použité zariadenie o sklenenej striekačke 20 ml s oceľovou ihlou o priemere 0,7 mm. Vzďialenosť medzi ihlou a kolektorom bola 3 cm a zdroj vysokého elektrického napätia 10 kV. Na kolektore bol hliníkový disk s priemerom 15 cm a šírke 5 cm a bola použitá uhlová rýchlosť 60 rpm. Tento proces sa vykonával pri teplote 25 °C a RH 55 % (14).

Na obr. 9 a) až 9 d) a 10 a) až 10 d) môžeme vidieť morfológiu vlákien z roztokoch PVDF/DMF a PVDF/DMF/Ac o rôznych koncentráciách (14).



Obr. 9: Spracované vzorky PVDF roztokov v koncentráciách 5, 7, 10 a 15 hm. % PVDF/DMF

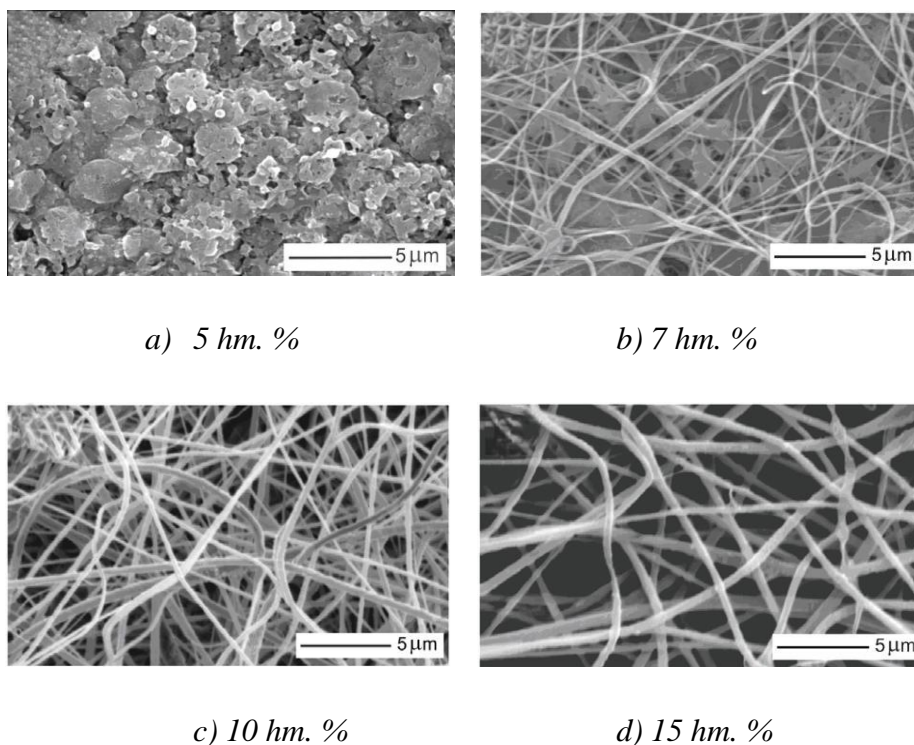
V mierke 5 μm. Prevzaté (14).

Na obr. 9 a); 9 b) môžeme pozorovať zloženie filmu, ktoré pozostáva z malých kvapôčiek, ktoré sú charakteristické pre proces electrosprayingu. Morfológia tohto filmu závisí okrem iného od objemu kvapôčky pri náraze a na rýchlosti odparovania rozpúšťadla.

Na obr. 9 c); 9 d) a obr. 10 c); 10 d) prebiehalo zvlákňovanie a na snímkach prevládajú vlákna. Na mikroskopických snímkach obr. 9 c); 10 b) u elektrostatického zvlákňovania predpokladáme niektoré malé kvapôčky, čo ukazuje, že koncentrácia ešte nie je ideálna pre vytvorenie homogénnych vlákien. U koncentráciách 15 hm. % PVDF/DMF a 10,



15 hm. % PVDF/DMF/AC sa vytvárali vlákna s lepšou homogenitou (14). (citované: Lígia Maria Manzine Costa, Rosário Elida Suman Bretas, Rinaldo Gregorio, Jr., *Effect of Solution Concentration on the Electrospay/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF*)



Obr. 10: Spracované vzorky PVDF roztokov v koncentráciách 5, 7, 10 a 15 hm. % PVDF/DMF/Ac (3:1 v/v). V mierke 5 μm. Prevzaté (14).

### 2.2.8 Elektrostatické zvlákňovanie nanovlákién s PVDF, DMF, acetónu a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanočastic

Štúdiá sú zamerané na posúdenie účinkov o rôznych koncentráciách polyvinylidenfluorid – PVDF, N,N – dimetylformamid – DMF a acetón – Ac, kde sa roztoky spojili s nanopráškom oxidu železa (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) o priemere nanočastic 20 nm až 30 nm. Na tvorbu nanovlákién sa využívalo zariadenie elektrostatického zvlákňovania (15).

K vytvoreniu elektrického poľa bolo použité vysoké napätie 0 – 30 kV. Pripojená sklenená striekačka 0,5 ml s ihlou o priemere 0,40 mm a dĺžkou 13 mm s cieľom získať orientované nanovlákién ukladané na kolektor. Vzdialenosť medzi ihlou kolektorom bola nastavená na 10 cm (15).

Cieľom tohto experimentu bolo získanie orientovaných nanovlákiem. Morfológia nanovlákiem bola analyzovaná pomocou FTIR a SEM (15).

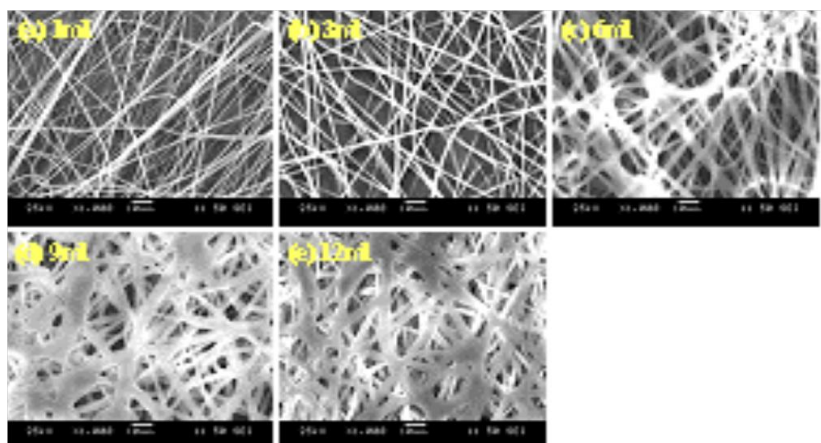
Najlepšie výsledky boli zistené z polymérnych roztokov obsahujúcich PVDF, DMF a Ac pri koncentráciách 18 hm. % a DMF/Ac v pomere (3:1), s nanopráškom ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) na PVDF v pomere (1:5, 1:10 a 1:15). Pri nižšej koncentrácií PVDF dochádzalo k elektrostatickému rozprašovaniu. Koncentrácia PVDF v pomere (1:15) DMF/Ac vytvorila nanovláka s priemerom od 150 nm do 250 nm. To bolo overené pomocou SEM, no priemer vlákiem bol nerovnomerný v dôsledku tvorby aglomerátov oxidu železa (15). *(citované: Juan A. González, Rogerio Furlan, Esteban Fachini, Electrospinning Of Nanofibers Solutions With PVDF, DMF, Acetone And Fe3O4 Nanoparticles)*

### **2.2.9 Charakterizácia nanovlákiem elektrostatického zvlákňovania PVDF-HFP kopolyméru na rôznych rozpúšťadlách**

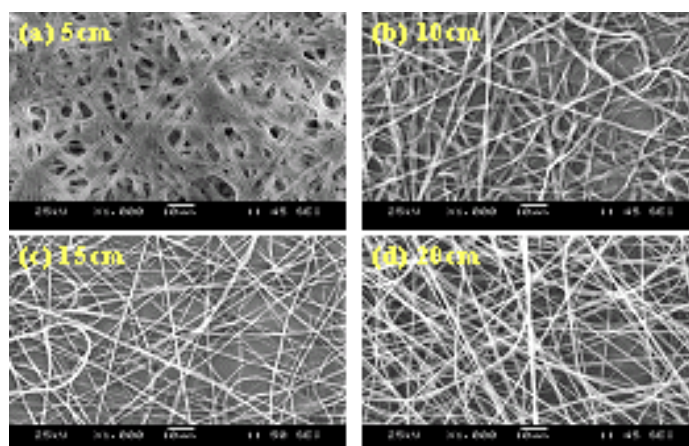
Výroba nanovlákiem PVDF-HFP kopolyméru v rôznych rozpúšťadlách Ac, DMAc a Ac/DMAc v pomere (2:1) procesom elektrostatického zvlákňovania s použitím iónového separátora membrány. Roztoky mali 10 hm. % koncentrácie. Najlepšia zmes rozpúšťadla pre elektrostatické zvlákňovanie bola (2:1) Ac/DMAc (16).

Podmienky pre elektrostatické zvlákňovanie – vysoké napätie 8 – 20 kV, sklenená striekačka 30 ml s prietokom 1 – 12 ml/h., vzdialenosť medzi ihlou a kolektorom bola 5 – 20 cm (16).





Obr. 11: SEM zobrazenie PVDF-HFP/Ac/DMAc nanovlákien elektrostatického zvlákňovania rôzneho prietoku. Koncentrácia 15 hm. %, napätie 12 kV, vzdialenosť 15 cm a prietok roztoku a) 1 ml/h, b) 3 ml/h, c) 6 ml/h, d) 9 ml/h. V mierke 5 μm. Prevzaté (16).



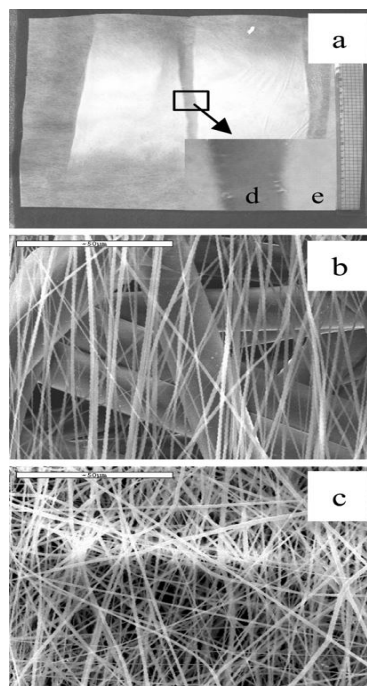
Obr. 12: SEM zobrazenie PVDF-HFP/Ac/DMAc nanovlákien elektrostatického zvlákňovania o rôznych vzdialenostiach kolektoru. Koncentrácia 12,5 hm. %, napätie 16 kV, vzdialenosť a) 5 cm, b) 10 cm, c) 15 cm, d) 20 cm. V mierke 5 μm. Prevzaté (16).

Na SEM snímkach PVDF-HFP/Ac je vidieť vlákna pri elektrostatickom zvlákňovaní o rôznych prietokoch (so zvyšujúcim sa prítokom dochádzalo k zníženiu tvorby vlákien), ktoré sú uvedené na obr. 11. Priemer vlákien klesá s rastúcou vzdialenosťou od kolektoru obr. 12 (16). (citované: Yong-Jun Choa, Duck-Rye Changb, Gie-Seok Heob, Chang-Nam Choia, Characterizations of nanofibers from electrospinning of PVDF-HFP copolymer at various solvents)

## 2.2.10 Elektrostatické zvlákňovanie PVDF na PET fóliu

Elektrostatické zvlákňovanie PVDF na PET podklade pomocou elektrického uzemneného bubna získavajú vyššiu vedeckú pozornosť a priemyselný význam. PVDF má vynikajúce vlastnosti a je stále široko používaný ako filtračné membrány pre mikrofiltráciu, ultrafiltráciu a nanofiltráciu. Z tohto dôvodu sme sa zamerali na PET fóliu ako podkladový materiál pre PVDF vláknennej vrstvy (17).

Okrem PET fólií bol taktiež vyskúšaný Al (hliníkový) list a zistilo sa, že došlo k vytvoreniu rovných a náhodne uložených nanovláknien. Tie sú znázornené na *obr. 13 a)* vyrovnaná vrstva, oblasť bola transparentná *obr. 13 d)*. Pričom náhodne usporiadané vlákna mali oblasť nepriehľadnú *obr. 13 e)*, SEM *obr. 13 b)*, *c)* ukazujú vlákna ako sú uložené. Na *obr. 13 b)* je vidieť veľké vlákna pod usporiadanými vláknami v rámci tvorby vrstvy pre PET vlákno. Vzhľad vlákien PVDF môžeme odlíšiť zbernou elektródou (PET fólia) a kolektorom o rôznej distribúcií náboja. Niektoré časti boli statické k elektricky uzemnenému Al kolektoru a tým boli neuzemnené. Nanovláknna boli vytvorené v neuzemnenej oblasti. PET fólia nebola vodivý materiál a nemala žiadny záporný náboj (17).



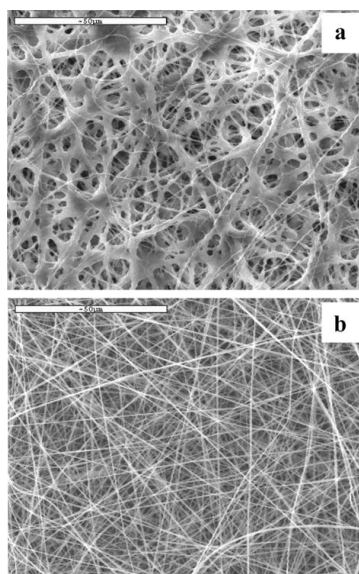
*Obr. 13: a) PVDF usporiadanie nanovlákennej vrstvy, b) sú zobrazené nanovláknna urovnaná c) SEM náhodne uložené nanovláknna. V mierke 50  $\mu\text{m}$ . Prevzaté (17).*

PVDF nanovlákná boli úspešne elektrostaticky zvláknené v rámci určitých parametrov ako sú napätie, vzdialenosť, prietok a koncentrácia polyméru. Priemer vlákien sa pohyboval od 200 nm až do 1  $\mu$ m. Vzhľad vlákien PVDF môžeme odlíšiť zbernou elektródou, PET, kolektorom a s Al kolektorom (17).

PVDF nanovlákná vyrobené elektrostatickým zvláknovaním, ktoré sa skladalo z injekčnej striekačky 0,52 ml a ihly o vnútornom priemere 0,41 mm. Ihla bola pripojená k napájaciemu zdroju vysokého napätia. Vlákna sa ukladali na PET fóliu pripevnenú na uzemnený kolektor. Elektrostatické zvláknovanie prebiehalo pri napätí 6 – 15 kV. Vzdialenosť medzi ihlou a kolektorom (tzv. dopravná vzdialenosť) bola 7 – 15 cm a prietoková rýchlosť 0,4 – 1 ml/h (17).

Polymér bol rozpustený pri teplote 35 °C v zmesi rozpúšťadiel Ac/DMAc v pomere (7:3) a získanej koncentrácii 19 hm. %. Experimenty boli vykonané pri teplote 19 – 24 °C a RH 15 – 25 (17).

K elektrostatickému zvláknovaniu bol použitý roztok 16 hm. % PVDF v DMAc/Ac, kde dochádzalo ku koráľkovým efektom a vlákna neboli dostačujúce. Z toho dôvodu bola zvýšená koncentrácia na 19 hm. % pri napätí 6 – 10 kV a vzdialenosti 7 – 15 cm. Najlepšie vlákna sa tvorili pri 13 kV a vyššom napätí. Vysoké napätie spôsobilo to, že sa rozpúšťadlo odparilo rýchlejšie, a to najmä Ac. Tento proces mal zlý vplyv pre vznikajúce vlákna. A okrem toho, čím bola kratšia vzdialenosť medzi elektródami, tým sa vlákna rýchlejšie zachytávali na kolektore a získavali sa mokré vlákna *obr. 14 a*). Tento problém bol vyriešený tým, že sa znížilo napätie na 6 kV a rovnakú vzdialenosť medzi kolektorom a zvláknovacím hrotom. Vznikli vlákna, ktoré sú zobrazené na *obr. 14 b*) (17). (citované: Noppavan Chanunpanich, Byungsoo Lee, Hongsik Byun, *A Study of Electrospun PVDF on PET Sheet*)



Obr. 14: Snímka 19% PVDF/DMAc/Ac (3:7) vzdialenosť 7 cm, a) 7 kV, 0,25 ml/h, b) 6 kV, 0,25 ml/h. V mierke 50 $\mu$ m. Prevzaté (17)

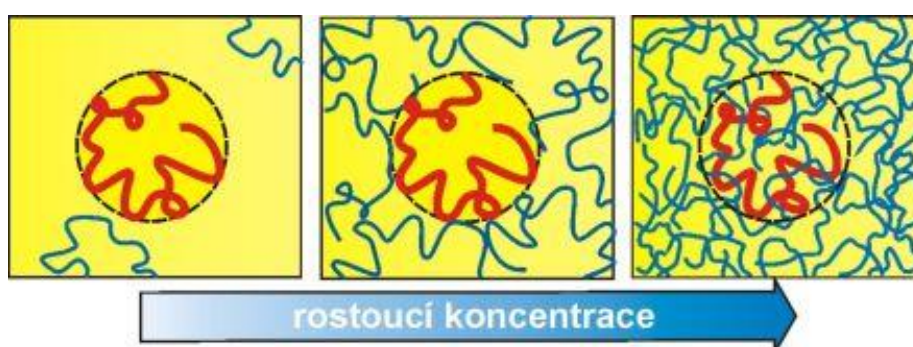
## 2.3 Rozpúšťadlá

Táto kapitola sa zaoberá popisom daných rozpúšťadiel, ktoré boli použité pre prípravu roztokov PVDF v experimentálnej časti. Tieto rozpúšťadlá 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 roztoku závisí na afinite segmentu makromolekulárneho reťazca k rozpúšťadlu, ktorý je výsledkom troch čiastkových interakcií: interakcia polymér – polymér, polymér – rozpúšťadlo a interakcia medzi molekulami rozpúšťadla (18).

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 (18).

V zlých rozpúšťadlách je klbko viac zvinuté, pretože dochádza k vytváraniu kontaktov medzi jednotlivými segmentmi 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 klbko rozvinie, pod touto teplotou klbko svoj objem znižuje (18).



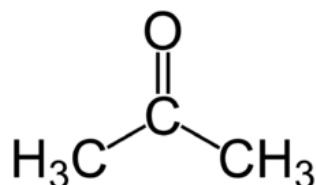
Obr. 15: Štruktúra rôzne koncentrovaných roztokov polymérov, čiarkovaná čiara – hranica domény klbka; medzery medzi reťazcami sú vyplnené molekulami rozpúšťadla. Prevzaté (18).

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. Rozbíjajú sa tepelným pohybom a vytvárajú sa opäť na iných miestach. Pri začínajúcej fáze separácie 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) koncentrácií polyméru z nich môžu vzniknúť reverzibilné gély (18).

V tejto práci boli používané nasledujúce rozpúšťadlá:

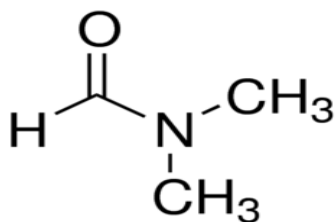
- Acetón – **Ac** – taktiež známy pod názvom dimethylketon, propan-2-on, je bezfarebná kvapalina so špecifickým zápachom, horľavá, s vodou neobmedzene miesiteľná. Zmes pár s kyslíkom tvorí výbušné páry. Používa sa ako organické rozpúšťadlo organických

látok s konečným vzorcom  $C_3H_6O$ , teplota topenia  $-95,4^\circ C$ , teplota varu  $56,2^\circ C$ . Molárna hmotnosť  $58,08 [g/mol]$ . Štruktúrny vzorec Ac je uvedený na obr. 16 (19).



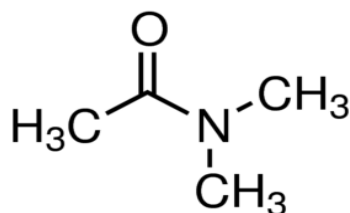
Obr. 16: Štruktúrny vzorec Ac. Prevzaté (20).

- 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  $152 - 154^\circ C$ , teplota topenia  $-61^\circ C$ . Je toxický a teda zdraviu veľmi škodlivý. Štruktúrny vzorec DMF je uvedený na obr. 17 (21).



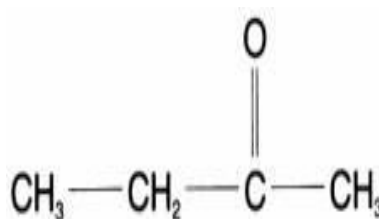
Obr. 17: Štruktúrny vzorec DMF. Prevzaté (22).

- N,N - Dimethylacetamid – **DMAc** – je bezfarebná kvapalina, miesiteľná s vodou s väčšinou organických rozpúšťadiel so sumárnym vzorcom  $C_4H_9NO$ . Molárna hmotnosť  $87,12 [g/mol]$ , teplota varu  $56^\circ C$ . Štruktúrny vzorec DMAc je uvedený na obr. 18 (23).



Obr. 18: Štruktúrny vzorec DMAc. Prevzaté (23).

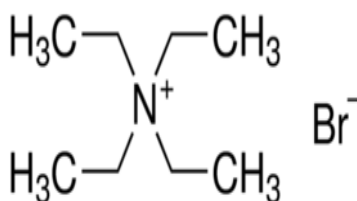
- Methyl – ethylketon čistý – **MEK** – butanon, je známy ako MEK, je bezfarebná kvapalina, organická zlúčenina so sumárnym vzorcom  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Má ostrú sladkú vôňu pripomínajúcu karamel a acetón. Molárna hmotnosť 72,11 [g/mol], teplota varu  $79^\circ\text{C}$ , teplota topenia  $-86^\circ\text{C}$ . Štruktúrny vzorec MEK je uvedený na obr. 19 (24).



Obr. 19: Štruktúrny vzorec MEK. Prevzaté (24).

## 2.4 Aditíva - soľ

- Tetraethylammonium bromide – **TEAB** – svetlý kryštalický prášok rozpustný vo vode, metanolu, chloroformu a v chladnom roztoku ethanolu 96% so sumárnym vzorcom  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBr}$  o hustote  $140\text{ kg/m}^3$ , pH 8 a teplote rozkladu  $286^\circ\text{C}$ . Štruktúrny vzorec TEAB je uvedený na obr. 20 (25). Bol použitý ako povrchová aktívna látka pre lepšiu vodivosť.



Obr. 20: Štruktúrny vzorec TEAB. Prevzaté (25).

## 2.5 Elektrostatické zvlákňovanie

Termín electropinnig 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 (26). 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 polarita. Pri svojom experimente použil roztok acetátu celulózy, z ktorého vplyvom elektrostatickej sily vznikli jemné filamenty zachytávajúce sa na uzemnenom kolektore (27). V roku 1964 prezentoval svoju prácu Geoffrey Taylor, ktorá sa zaoberala vplyvom elektrického poľa pri tvorbe vlákien v procese elektrostatického zvlákňovania (28). Elektrostatické zvlákňovanie sa plne rozvinulo až v poslednom desaťročí, dnes už existuje niekoľko postupov výroby nanovláknien (29).

Medzi tieto postupy patrí napr. dĺženie, šablónová syntéza, fázová separácia a proces samo-organizovania, ktorý je založený na princípe organizovania jednotlivých prvotných zložiek do požadovaných vzorov a funkcií (29). Elektrostatické zvlákňovanie je veľmi progresívna metóda na výrobu nanovláknenných vrstiev. Vlákna vyrábané touto metódou majú o niekoľko rádov menšie priemery ako vlákna vyrobené konvenčnými spôsobmi. Tieto nanovlákná, taktiež nazývané ultra jemné vlákna, sú charakterizované priemerom, ktorý sa pohybuje v rozmedzí niekoľko nanometrov až do mikrometrov. Týmto procesom sa zvláknené nanovlákná vyznačujú výnimočnými vlastnosťami (30).

### **2.5.1 Podstata procesu a zariadenie**

Elektrostatické zvlákňovanie je proces, ktorý slúži k výrobe netkaných nanovláknenných materiálov z roztoku polyméru alebo polymérnej taveniny využívajúci vysoké napätie. Touto metódou boli zvláknené rôzne druhy polymérov, prírodné aj syntetické. Táto metóda umožňuje pracovať s rôznym typom výrobného zariadenia (30). 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 $\mu$ m (27). Nanovlákná môžu vytvárať netkané textilné vrstvy, orientované vlákenné 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 tak následne zvlákniť (3).

Bežne využívaná aparatura sa skladá zo štyroch základných komponentov:

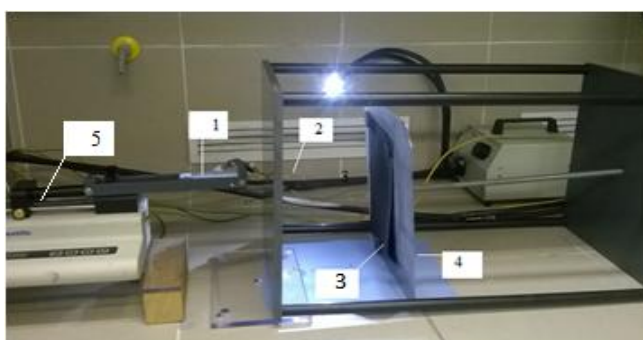


- 1) viskózný roztok polyméru alebo taveniny polyméru
- 2) zdroj vysokého napätia, ktorý je pripojený ku kapiláre (ihle)
- 3) kapilára (ihla), ktorá vedie zvlákňovaciu kvapalinu do zvlákňovacieho poľa
- 4) kolektor

Toto zariadenie môže byť usporiadané vertikálne alebo horizontálne (2).

## 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 obr. 21 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 pumpke. Pumpa dodáva množstvo polyméru, ktorý je vytlačovaný z hrotu ihly. Dávkovanie sa dá nastaviť, hodnoty sú udávané v ml/hod. Druhá elektróda je pripojená na kolektor. V dôsledku pôsobenia elektrického poľa medzi dvoma elektródami, kapilárou – kolektorom, je na povrchu kvapaliny indukovaný elektrický náboj. Zvýšením elektrického poľa dochádza k predlžovaniu 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 Taylorovho kužeľa je vypudený nabitý prúd kvapaliny, ktorý je pôsobením nestability formovaný a dlžený v smere ihly. Pri procese dlženia vlákna dochádza k odpareniu rozpúšťadla a jeho následným usadzovaním na kolektore vznikajú suché nanovlákná (2).



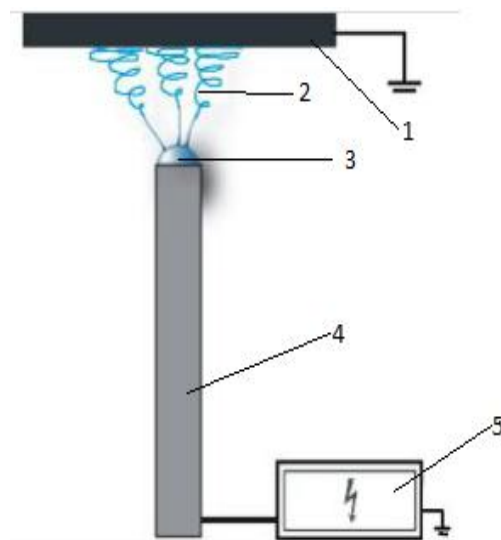
Obr. 21: Schéma zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie roztoku z ihly, (1) striekačka s polymérnym roztokom, (2) ihla, (3) nanovlákná putujúce ku kolektoru, (4) zberný kolektor, (5) dávkovacia pumpa

### 2.5.3 Elektrostatické zvlákňovanie z tyčky

Elektrostatické zvlákňovanie je založené na podobnom princípe ako zvlákňovanie z ihly. Polymér tu nie je vytlačáň z ihly, ale nanosený v kvapkovom množstve na zvlákňovaciu 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 nanovlákn stihlo odpariť celé rozpúšťadlo (2).



a)



b)

Obr. 22: Schéma zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie z roztoku z tyčky a) laboratórne zariadenie TUL, b) schéma elektrostatického zvlákňovania z tyčky prevzaté (31). Zdroj vysokého napätia (5), zvlákňovacia elektróda(4), polymérny roztok v kvapkovom množstve (3), uzemnený kolektor (1), jednotlivé nanovlákn (2)

## 2.5.4 Metóda Nanospider™

Technická univerzita v Liberci ako prvá na svete vyvinula túto technológiu a postavila zariadenie, ktoré je schopné vyrábať netkané nanovláknenné textílie v priemyselnom meradle. Táto technológia sa nazýva Nanospider™ a na vývoji sa podieľal tím pána profesora Oldřicha Jirsáka z KNT a následne bola táto technológia patentovaná. Výhradným partnerom TUL k ďalšiemu rozvoju technológie je firma Elmarco (32).



*Obr. 23: Prístroj Nanospider™ – typ NS 1 WS 500 U TUL – Liberec*

Táto technológia je založená na objave, kde je možné vytvoriť Taylorov kužeľ a následný prúd hmoty nielen z vrcholu kapiláry, ale aj z tenkej vrstvy roztoku polyméru. Na rozdiel od ostatných metód, ktoré sú bežne známe, u technológie Nanospider sa nepoužívajú žiadne trysky ani kapiláry na 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 z roztoku polyméru. Polymér je rotačným pohybom valca vynášaný bližšie k opačnej elektróde (protielektróde) a v dôsledku maximálnej sily elektrického poľa sa začnú vytvárať mnohopočetné ohniská Taylorových kužeľov, ktoré následné vyústia v procese zvlákňovania *obr. 24*. Výhodou tejto technológie je výrazný rast vo výrobnej kapacite (33).

Taylorové kužele a následné prúdy hmoty sú husto rozmiestnené vedľa seba na hornej časti valca. Tým je dosiahnutá vysoká výrobná kapacita zvlákňovacej hlavy Nanospidera™. Prúdy roztoku polyméru sú tesne predtým než dopadnú na kolektor zbavené rozpúšťadla a vytvárajú pevné nanovlákná (34).



Obr. 24: Ohniská Taylorových kuželov – hlava Nanospideru<sup>TM</sup>. Prevzaté (34).

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<sup>TM</sup>. Prevzaté (35)

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

## **2.6 Skenovací elektrónový mikroskop (SEM)**

### **FEIPHENOM**

Pripravené vrstvy z elektrostatického zvlákňovania z laboratórneho zariadenia, ale taktiež z Nanospideru<sup>TM</sup>, boli pozorované pod elektrónovým mikroskopom FEI PHENOM.

MIKROSKOP Phenom je umiestnený na KNT a nanovláknenných materiálov a slúži k zobrazeniu štruktúry vytvorených vlákenných vrstiev a ich obrazovej analýze. Rastrovací elektrónový mikroskop Phenom je vysoko rozlišovací prístroj s veľkou hĺbkou ostrosti určený na pozorovanie povrchov, štruktúr a rozmerov (priemer častíc, dĺžka nanotrubiiek). Vyznačuje

sa vynikajúcimi elektrónovo-optickými vlastnosťami, je plne riadený počítačom. Poskytuje vysoký stupeň komfortu zahrňujúci automatické nastavenie mikroskopu, taktiež systém pre spracovanie, vyhodnotenie, archiváciu snímok a obraz s vysokým jasom (36).

Pre lepšiu orientáciu sa každá jedna vzorka označila číslom. Je dôležité povrch vzoriek opatriť vodivou vrstvou kovu, napr. zlato alebo platina (36).

Terčik so vzorkami sa vloží do pracovnej časti mikroskopu a spustí sa snímanie. Z obrázku snímacích vzoriek sa vyberú z hľadiska hodnotenia tie najlepšie miesta. Nakoniec bola vzorka vložená do preparátovej komory a pomocou softwaru boli vytvorené snímky (36).

## **3 Experimentálna časť**

### **3.1 Cieľ experimentu a jeho priebeh**

Hlavným cieľom experimentálnej časti tejto bakalárskej práce bolo definovanie polyméru PVDF vhodného k tvorbe nanovlákennej vrstvy. Neoddeliteľnou súčasťou experimentu je výber vhodných rozpúšťadiel pre proces elektrostatického zvlákňovania tohto polyméru. Následne bola sledovaná morfológia nanovláken. K dosiahnutiu pozitívneho výsledku bolo potrebné vytvoriť vrstvu s čo najjemnejšími vláknami a s minimálnym výskytom nežiaducich štruktúrnych defektov.

Priebeh experimentu:

- Výber vhodného rozpúšťadla
- Príprava vzoriek k elektrostatickému zvlákňovaniu
- Elektrostatické zvlákňovanie
- Analýza štruktúry nanovláknenných vrstiev s využitím elektrónového mikroskopu
- Zvlákňovanie vybraných roztoku metódou Nanospider – typ NS 1 WS 500 U
- Charakteristika pripravených vrstiev z PVDF pomocou elektrónového mikroskopu

### **3.2 Použité chemikálie a zariadenie**

#### **3.2.1 Polyméry**

K experimentu boli použité polyméry od firmy Arkema rady Solef a Kynar a tiež práškový polymér typu 3015, ktoré sú pripravené polymerizáciou. Použité polyméry a vlastnosti sú zaznamenané v kapitole 2.2 a v *tab.2*.

Tab. 2 Vlastnosti použitých polymérov. Prevzaté (37), (38), (39), (40)

Označenie	Solef 720	Kynar 761	3015
Typ	Homopolymér	Homopolymér	Homopolymer
Forma	perleťový granulát	perleťový granulát	biely prášok
Molekulová hmotnosť [ $10^3$ g/mol]	-	145,00	-
Index toku taveniny (230 °C) 3.8 kg [g/10 min]	5 – 29	-	-
5 kg [g/10 min]	-	-	2 – 7
12.5 kg [g/10 min]	-	-	2 – 6
Teplota topenia [°C]	165 – 172	170	140 – 145
Teplota skelného prechodu Tg [°C]	-40 až -38	-40	-40
Teplota rozkladu	375	375	375
Absorpcia vody 24 hod. [%]	0,03	0,02	0,030 – 0,050
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,77 – 1,79	1,77 – 1,79	1,77
Viskozita taveniny [Pa.s] (230 °C;100 1/s)	5 – 12	23 - 29	12 - 18

### 3.2.2 Rozpúšťadlá a aditíva

K rozpúšťaniu PVDF boli použité rozpúšťadlá, ktoré sú zaznamenané v kap. 2.3. Zmesi rozpúšťadiel pre PVDF boli zvolené na základe (41) Polymer Data Handbook Copyright. Zmes a koncentrácia bola zvolená tak, aby umožnila tvorbu vlákien.

K zvýšenie vodivosti polymérneho roztoku bol použitý Tetraethylammonium bromide od firmy Sigma-Aldrich. Jeho vlastnosti a vzorec sú zhrnuté v kap. 2.4.

### 3.2.3 Zariadenie pre zvlákňovanie a jeho parametre

Roztoky boli pripravené za využitia dostupného laboratórneho vybavenia nachádzajúceho sa v laboratóriách KNT Technickej univerzity v Liberci.

- Overenie zvlákňovateľnosti roztokov prebiehalo na laboratórnom zariadení „*elektrostatické zvlákňovanie* z „*tyčky*“ a „*z ihly*“, ktoré využívajú vysoké elektrické napätie a sú popísané v kapitolách 2.5.2 (ihla), 2.5.3 (tyčka). Výhodou týchto zariadení je nízka spotreba roztoku vzhľadom k aplikácii v kvapkovom množstve a možnosti regulácie vytlačovaného roztoku.

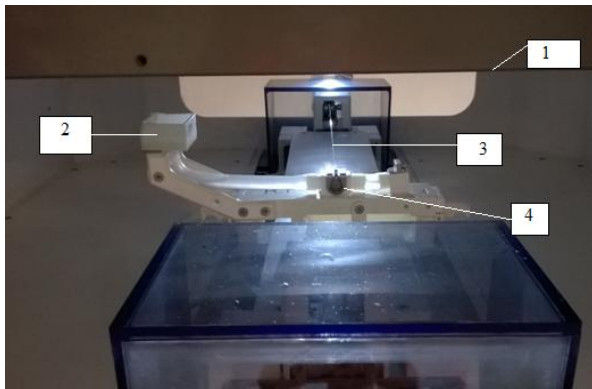
- Vybrané roztoky úspešne zvláknené metódou zvlákňovania z tyčky a ihly sú následne spracované zariadením *Nanospider<sup>TM</sup> - typ NS 1 WS 500 U obr.25*, ako zvlákňovacia elektróda je použitá zvlákňovacia statická struna o priemere 200  $\mu\text{m}$  (3). Nanášanie polyméru na strunu je zaistené nanášacím elementom (prievlakom) (4) s presne definovaným otvorom. Do prievlaku je polymér dodávaný zo zásobnej nádržky (2). Vratný pohyb nanášacieho zariadenia je zaistený pneumatickým lineárnym pohonom. Usporiadanie zariadenia je zrejmé z *obr. 26*. Správne dávkovanie roztoku polyméru je zaistiť pomocou nanášacieho elementu (4), s priemerom 0,8 mm. Vo zvlákňovacom priestore bola netkaná textília umiestnená vodorovne v požadovanej vzdialenosti od struny. Mala za úlohu zachytiť vznikajúcu nanovláknennú vrstvu. V tomto prípade bol použitý polypropylénový Spun bond (1).



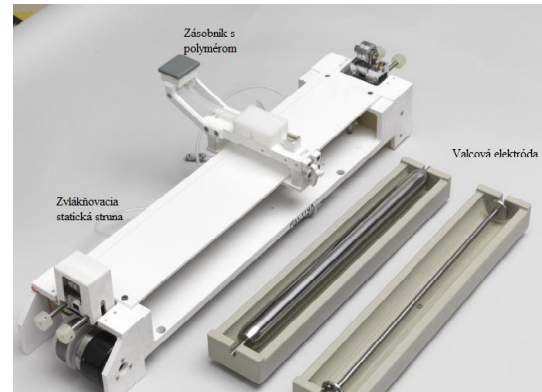
*Obr. 25: Schéma zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie Nanospider<sup>TM</sup>.*

*1-LCD obrazovka, 2, 3-zdroj vysokého napätia, 4-ovládacie panel, 5- Spun bond(substrát) na zachytávanie nanovláken*





a)



b)

Obr. 26: Systém zvlákňovania zo statickej struny, Nanospider<sup>TM</sup>.

a) detail struny – bočný pohľad,

b) detail struny a zvlákňovacích valčekov.

Prevzaté (42)

- Vlákenné vrstvy pripravené na laboratórnom zvlákňovacom zariadení, ale aj z Nanospider-u boli pozorované skenovacím elektrónovým mikroskopom **FEI HENOM**. Elektrónová mikroskopia bola použitá k overeniu vlákenej morfológie, nanovlákených vrstiev a ich charakteristiky. 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  $\text{g/m}^2$ .

### **3.3 Výber vhodného rozpúšťadlá**

Keďže PVDF je rozpustný v rozpúšťadlách a v zmesi rozpúšťadiel, ktoré sa objavujú v literatúre (41), boli k príprave zmesí na elektrostatické zvlákňovanie použité. Pre výrobu zmesí polymérnych roztokov PVDF bol použitý rozpúšťadlový systém v *tab. č. 3*.

*Tab. 3 Rozpustnosť PVDF vo vybraných rozpúšťadlách.*

Rozpúšťadlo Pomer [hm.]	Rozpustnosť PVDF s max. koncentráciou		
	Solef 720	Kynar 761	3015
DMF/Ac 3:1	20%	26%	-
DMF/Ac 1:2,33(3:7)	16%	22%	-
DMF/Ac 4:1	16%	26%	24%
DMF/Ac 1:4	16%	-	-
DMF/MEK 2:3	26%	26%	-
DMF/MEK 3:2	0%	0%	0%
DMAc -	-	20%	18%
DMAc/Ac 1:2,33(3:7)	20%	20%	-

Pri príprave roztokov bol sledovaný priebeh rozpustnosti v závislosti na koncentrácii polyméru a veľkosti pevných častíc. Predpokladá sa, že práškový polymér sa plne rozpustí skôr ako polymér vo forme granulátu.

Do jednotlivých uzatváracích nádob boli navážené rozpúšťadlá a do každej z nich bol postupne pridávaný PVDF až kým nebola dosiahnutá požadovaná koncentrácia. Celkové koncentrácie boli zvolené na základe experimentu, ktorý vykonal Lígia Maria Manzine Costa a spol. (14). Počas tohto experimentu sa ako najvhodnejšie koncentrácie PVDF vhodné k elektrostatickému zvlákňovaniu ukázali 5 – 15 hm.% (14). Keďže používal na experiment

iný typ PVDF ako bol použitý v tejto práci, boli zvolené koncentrácie v širšom rozsahu a to od 5 do 26%.

Najprv bola vykonaná skúška rozpustnosti pri laboratórnej teplote 21°C, a to miešaním na magnetickom miešadle s otáčkami 300 ot/min.. Jednotlivé vzorky (rôzne typy rozpúšťadiel) boli kontrolované v intervaloch po 2 hodinách, kedy bolo sledované, či dochádza k rozpúšťaniu PVDF. Podľa zdroja Kynar® PVDF sa pri laboratórnej teplote rozpustí minimálne 5 – 10 % tohto polyméru (43).

Keďže ani po 24 hodinách nedošlo k viditeľnému rozpusteniu častíc polyméru v roztokoch, bolo pristúpené k ich zahrievaniu pomocou termostatickej vyhrievacej doštičky na magnetickom miešadle. So zvyšujúcou sa teplotou sa dostavovali požadované výsledky.

Polyméry sa v rozpúšťadlách najrýchlejšie rozpúšťali pri teplote 54°C. Pri voľbe teploty bol braný ohľad na najnižší bod varu rozpúšťadiel tak, aby nedochádzalo k varu. Najnižší bod varu má DMAc, a to 56°C. Vyparovanie však nepredstavovalo prekážku, pretože príprava roztokov prebiehala v uzavretých nádobách a tým pádom aj k spätnej kondenzácii pár.

Z troch druhov PVDF (typ Solef 720, Kynar 761 a typ 3015) bol za daných podmienok najrýchlejšie rozpustený práve posledný zmienený. Keďže typ 3015 bol v práškovej forme a nie vo forme granúl, jeho častice sa rozpustili pri teplote 54°C už po dvoch hodinách.

### **3.4 Popis použitých koncentrácií**

Pri tvorbe nanovlákennej vrstvy boli použité polyméry, ktoré sú uvedené v kapitole 3.2.1. K elektrostatickému zvlákňovaniu bolo nutné polyméry previesť do formy roztoku s vhodnými vlastnosťami. Preto boli tieto polyméry rozpustené vo vybraných rozpúšťadlách na finálne koncentrácie 5 hm.% až 26 hm.%. Naváženie roztoku prebiehalo na digitálnych váhach s presnosťou na 0,1 g.

Polymérne roztoky boli pripravené v koncentráciách 5 hm.%, 10 hm.%, 12 hm.%, 14 hm.%, 16 hm.%, 20 hm.%, 22 hm.% a 26 hm.%. V týchto koncentráciách neboli pripravené roztoky zo všetkých typov PVDF. Roztoky boli pripravené v dvoch verziách, bez pridaných aditív, ale aj s prídavkom soli. Pri teplote 54°C došlo k rozpusteniu polymérov vo všetkých rozpúšťadlách až na zmes DMF/MEK v pomere (3:2).

Pre uľahčenie zvlákňovania bola k vybraným roztokom pridávaná soľ TAEB v koncentrácii 1 hm.%.

## **3.5 Elektrostatické zvlákňovanie polymérnych roztokov**

### **3.5.1 Zvlákňovanie z „tyčky“**

Prvým experimentom elektrostatického zvlákňovania PVDF bolo zvlákňovanie z „tyčky“, kde bola pripravená séria zvlákňovacích roztokov PVDF, ktoré obsahovali koncentrácie 5 – 26 hm.% tohto polyméru, bez pridaných aditív. Táto metóda, ako aj metóda zvlákňovania z ihly boli použité k verifikácii zvlákňiteľnosti pripravených roztokov vzhľadom na malý objem používaného polyméru. Zvlákňovanie polymérnych roztokov prebiehalo na zariadení, ktoré je popísané 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 prskal na podklad a na vrstve boli viditeľné kvapky. Pri nízkom napätí zvlákňovanie prebiehalo buď veľmi pomaly alebo vôbec. Okolité podmienky (relatívna vlhkosť a teplota) neboli konštantné, z tohto dôvodu sú ich hodnoty uvedené pri každom roztoku. Na kolektoroch bol upevnený substrát vo forme čierneho papiera, ktorý zachytával vznikajúcu vlákennú vrstvu.

Pri prvých pokusoch uskutočnených na tyčke, bol použitý roztok polyméru o koncentráciách 5 hm.%, 10 hm.%, 20 hm.% PVDF Kynar 761, Solef 720 v roztoku s rozpúšťadlom DMAc/Ac (1:2,33). Vzďialenosť elektród bola 10 cm a napätie 28 kV. Pri pokusoch o elektrostatické zvlákňovanie pri tejto koncentrácii dochádzalo k electro sprayingu, teda k tvorbe kvapôčok, ktoré sa usadzovali na kolektor. Išlo o nežiaduci jav.

#### **Priebeh zvlákňovania bol hodnotený piatimi stupňami:**

- 1 – najlepší priebeh zvlákňovania (veľká intenzita tvorby vlákenej vrstvy na kolektore)
- 2 – lepší priebeh zvlákňovania (vlákna sú tvorené vo veľmi tenkej vrstve)
- 3 – dobrý priebeh zvlákňovania (kvapka sa behom pôsobenia elektrostatického poľa postupne zdeformuje)

**4** – electrospaying (elektrostatické rozprašovanie, nedochádza teda k tvorbe žiadnych nanovláken

**5** – najhorší priebeh (zvlákňovanie neprebieha, dochádza k odtrhávaniu kusov polyméru na kolektore, tuhnutiu kvapky a vzniku krápníčkov na kovovej tyčke)

Výsledky zvlákňovania zhrňuje *tab.4*.

Tab. 4 Výsledky zvlákňovania PVDF z tyčky

Polymér	Rozpúšťadlo	c [hm.%]	Zvlákňovanie	Vzhľad roztoku	RH [%]; t [°C]
Kynar 761	DMF/Ac (3:1)	5	5	Číry	20; 21,5
		16	3		20; 21,5
		18	3		20; 21,5
		22	4		20; 21,5
		26	4		20; 21,5
	DMF/Ac (1:2,33)	10	3	Číry	20; 21,5
		16	4		20; 21,5
		22	5		20; 21,5
	DMF/Ac (4:1)	14	4	Číry	25 ; 22
		20	3		25; 22
		26	2	Číry, pri laboratórnej teplote dochádza k tvorbe gélu	25; 22
	DMF/Ac (1:4)	10	5	Číry	25; 22
		16	2-3		25; 22
	DMF/MEK (2:3)	5	5	Číry	20; 21,5
		10	5		20; 21,5
		14	5		20; 21,5
		20	4		20; 21,5
		26	4		20; 21,5
	DMAc/Ac (1:2,33)	5	5	Číry	25; 22
		10	5		25; 22
		20	5		25; 22
	DMAc	10	5	Číry	25; 22
		14	5		25; 22
		16	5		25; 22
		20	4		25; 22

Solef 720	DMF/Ac (3:1)	5	5	Číry	20; 21,5
		16	4		20; 21,5
		18	3		20; 21,5
		20	5		20; 21,5
	DMF/Ac (1:2,33)	5	5	Číry	20; 21,5
		10	5		20; 21,5
		14	3		20; 21,5
		16	4		20; 21,5
	DMF/Ac (4:1)	10	5	Číry	25; 21,5
		16	5		20; 21,5
	DMF/Ac (1:4)	10	4	Číry	25; 21,5
		14	4		25; 21,5
		16	3		25; 21,5
	DMF/MEK (2:3)	5	5	Číry	20; 21,5
		10	5		20; 21,5
		14	5		20; 21,5
		20	4		20; 21,5
		26	4		20; 21,5
	DMAc/Ac (1:2,33)	10	5	Číry	25; 22
		14	5		25; 22
20		5	25; 22		
3015	DMF/Ac (4:1)	10	5	Číry	25; 22
		16	3		25; 22
		20	3 + tvorba fólie		25; 22
		24	4		25; 22
	DMAc	10	4	Číry	25; 22
		14	4		25; 22
		18	3		25; 22

Z tabuliek je vidieť, že pri zvlákňovacích roztokoch pri nízkych koncentráciách 5 hm.% - 10 hm.% nedochádza k zvlákňovaniu, pri zvyšujúcej koncentrácii sa priebeh zvlákňovania postupne zlepšuje.

Najhoršie prebiehalo zvlákňovanie u roztokov tvorených zo zmesi rozpúšťadiel DMF/MEK (2:3) a DMAc/Ac (1:2,33), a to u polymérov Kynar 761 a Solef 720. Polyméry PVDF rozpustené v samotnom DMAc tiež neboli úspešne zvláknené.

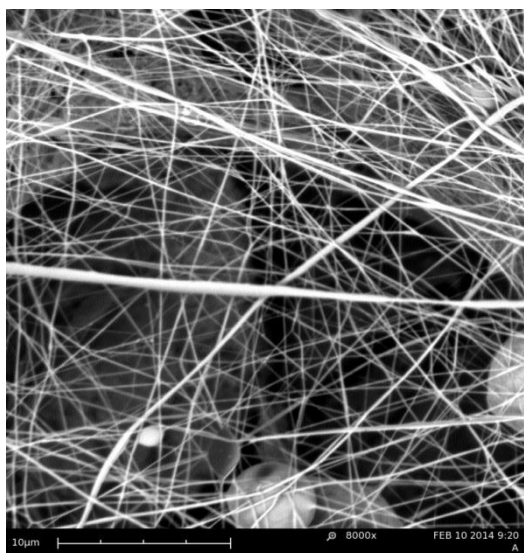
Naopak, najlepšie zvlákňovanie prebiehalo z roztokov, ktoré obsahovali zmes rozpúšťadiel DMF/Ac (Kynar 761 u zmesi DMF/Ac (3:1), (4:1) a (1:4), a Solef 720 DMF/Ac (1:4). V prípade PVDF typu 3015 tieto rozpúšťadlá nevedli k úspešnému zvlákňovaniu).

### **3.5.2 Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z „tyčky“**

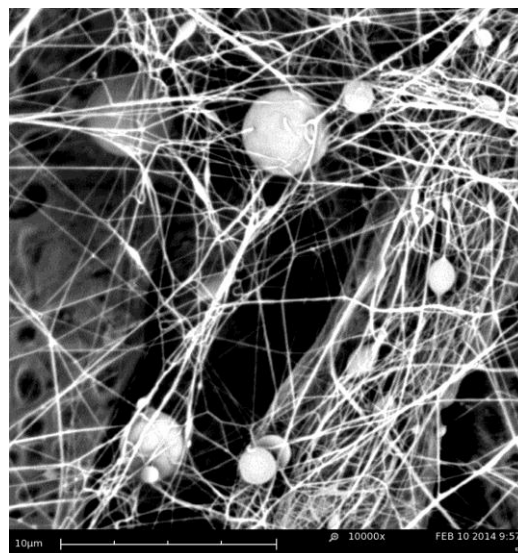
Najlepšie nanovlákné štruktúry sú zobrazené na *obr. 27*. Zachytávajú nanovlákná získané zvlákňovaním polymérnej zmesi PVDF typu Kynar 761 a DMF/Ac v pomeroch (3:1), (4:1), a (1:4) a s rôznym obsahom PVDF. Na základe obrázkov je možné usúdiť, že kvalita nanovláken vzrastá spolu s koncentráciou PVDF v roztoku *obr. 27 c), d)*.

Keďže maximálna koncentrácia PVDF v roztoku bola 26 %, ale zároveň bol tento roztok nestabilný, bol k zvlákňovaniu na zariadení Nanospider vybraný roztok s koncentráciou 20 % PVDF. Roztok PVDF typu 3015 s obsahom DMF/Ac (4:1) obsahoval defekty v podobe silných vláken. Najvyššia možná zvláknená koncentrácia tohto polyméru tvorila len 16 hm.%.

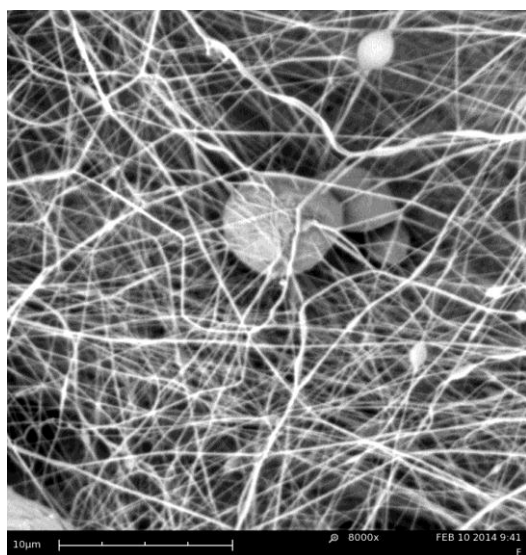




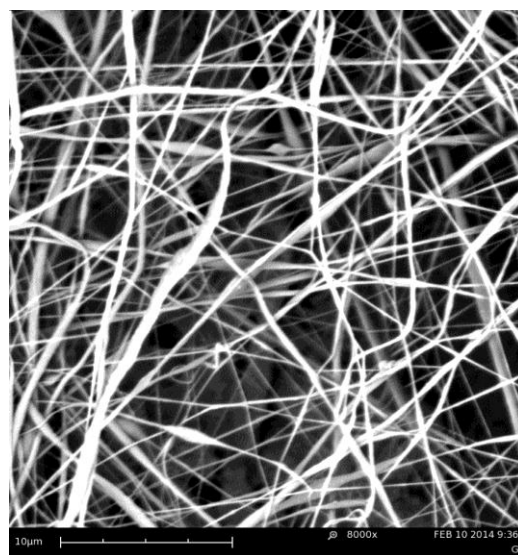
a) 16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (1:4)



b) 18 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (3:1)



c) 20 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1)



d) 26 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1)

Obr. 27: Snímky nanovláknenných vrstiev roztoku PVDF typu Kynar 761 a DMF/Ac . V mierke 10 μm.

### 3.5.3 Zvlákňovanie z „tyčky“ s prídavkom soli

Po prvotnom overovaní zvlákňiteľnosti zmesí bolo pristúpené k úprave roztokov soľou. K vybraným roztokom zvlákňovaných za pomoci zvlákňovacej tyčky bola pridaná soľ TEAB, vždy v koncentrácii 1 hm.%. Cieľom tejto úpravy bolo sledovať vplyv soli na priebeh

zvlákňovania. Predpokladá sa totiž, že soľ pozitívne ovplyvní vodivosť roztoku, čím zníži povrchové napätie, čo uľahčí priebeh zvlákňovania.

Všetky pripravené roztoky s obsahom soli TEAB boli zvlákňované z tyčky. Vzďialenosť medzi tyčkou a kolektorom bola nastavená na 10 cm. Zvlákňovanie prebiehalo vo všetkých prípadoch pri napätí v rozsahu od 25 do 32 kV. Výsledky zvlákňovania zhrňuje *tab.5*.

*Tab. 5 Výsledky zvlákňovania PVDF s prídavkom soli z tyčky*

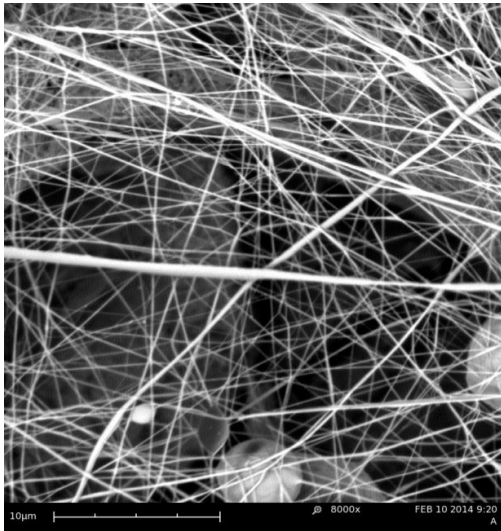
Polymér	Rozpúšťadlo	c [hm%]	Zvlákňovanie	Vzhľad roztoku	RH [%]; t [°C]
Kynar 761	DMF/Ac (4:1)	16	3	Číry	63,6; 22,6
		18	5		63,6; 22,6
		20	3	Číry, hustý	63,6; 22,6
	DMAc	12	2	Číry	63,6; 22,6
		16	3		63,6; 22,6
		18	2 + 3		63,6; 22,6
		20	3	Zlatistá farba	63,6; 22,6
	3015	DMF/Ac (4:1)	16	2 + 3	Číry
18			Tvorba fólií	63,6; 22,6	
20			Tvorba fólií	63,6; 22,6	
DMAc		12	2	Perleťová farba	63,6; 22,6
		16	3	Číry	63,6; 22,6
		18	2 - 3		63,6; 22,6

Soľ bola prídavaná k roztokom, pri ktorých zvlákňovanie prebiehalo (DMF/Ac s Kynarom 761), ale aj ku roztokom, ktoré boli bez soli takmer nezvlákňiteľné.

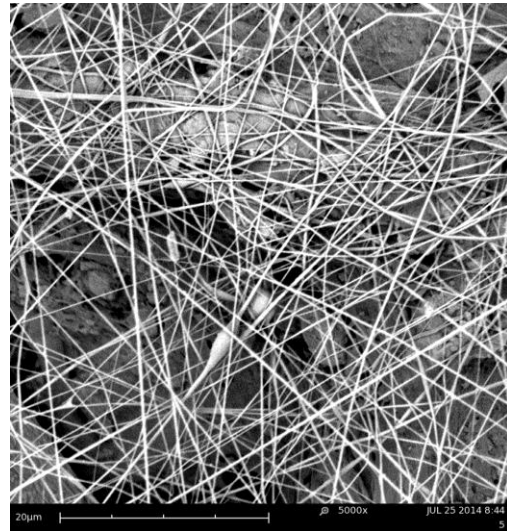
Z tabuľky č. 5 ktorá popisuje priebeh zvlákňovania polymérnych zmesí s prídavkom soli je zrejmé, že soľ nemala veľký vplyv na zvlákňovanie zmesi DMF/Ac (4:1). Výrazné zlepšenie zvlákňiteľnosti nastalo prídavkom soli k roztoku čistého DMAc s PVDF typu 3015.

### 3.5.4 Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z „tyčky“ s prídavkom soli

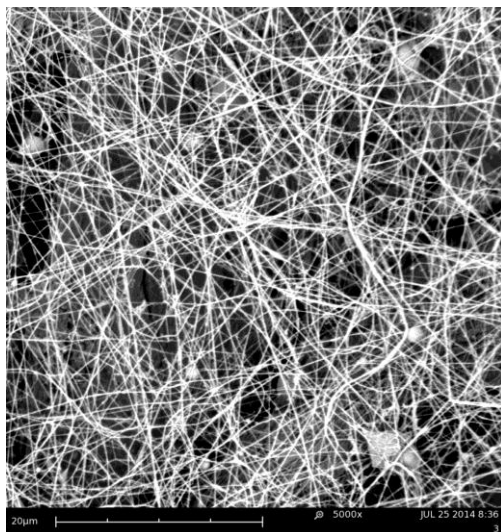
Na základe snímok z elektrónového mikroskopu je možné usudzovať, že pridaná soľ nemala zásadný vplyv na morfológiu nanovláken. Značne však zvýšila vodivosť roztoku a zlepšil sa priebeh zvlákňovania.



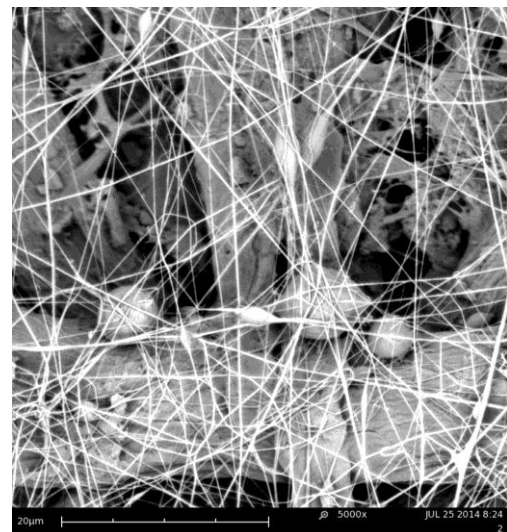
a.) 16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1)



b.) 16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1) + TEAB



c.) 16 hm.% Kynar 761 DMAc



d.) 16 hm. % Kynar 761 DMAc + TEAB

Obr. 28 Nanovláknenné vrstvy vyrobené z roztoku Kynar 761 s DMF/Ac. Bez soli a), c) a s pridanou soľou b), d). V mierke 10 – 20 μm.

### 3.5.5 Zvlákňovanie z „ihly“

Ďalší experiment elektrostatického zvlákňovania PVDF prebiehal z ihly. Ihla, ktorá má priemer niekoľkokrát menší ako tyčka, je vhodným zariadením pre zvlákňovanie ťažšie zvlákňiteľných roztokov. Intenzita elektrického poľa sa sústreďuje do hrotu ihly, z ktorého vyteká polymér. Popis zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie z ihly je popísané v kap.2.5.2.

Zvlákňovacie roztoky boli pripravené v koncentráciách 12 – 22 hm.%. 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. Štandardne sa teplota pri počiatočných experimentoch pohybovala v rozpätí 20 – 22°C, relatívna vlhkosť vzduchu v digestore bola 21 – 24%. K uľahčeniu zvlákňovania bola vlhkosť v digestore zámerne zvyšovaná, a to na 55% pomocou jednoduchého zvlhčovača umiestneného do blízkosti ihly. Výsledky zvlákňovania sú zhrnuté v tab. 6.

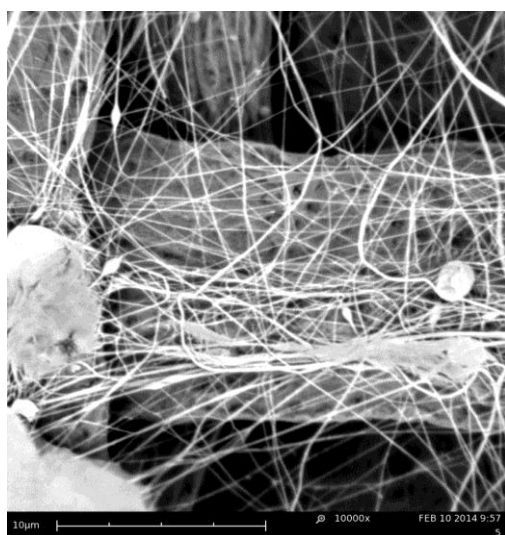
Tab. 6 Výsledky zvlákňovania PVDF z ihly

Polymér	Rozpúšťadlo	c [hm%]	Zvlákňovanie	Vzhľad roztoku	RH [%];t [°C]
Kynar 761	DMF/Ac (1:4)	16	1	Číry	55; 24
	DMF/Ac (4:1)	16	3	Číry	55; 24
		20	5		55; 24
		22	2 + 3		55; 24
	DMAc	20	2	Číry	55; 24
		22	4		55; 24
Solef 720	DMF/Ac (4:1)	16	4	Zlatistá farba	55; 24
		20	tvorba fólií	Číry	55; 24
		22	2 hniezda vlákien		55; 24
	DMAc	20	1	Číry	55; 24
		22	tvorba fólií		55; 24

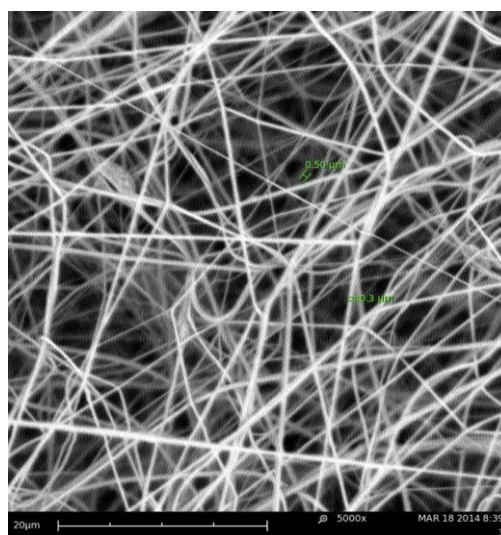
Tak ako sa dalo očakávať, zvlákňovanie z ihly prebiehalo lepšie ako z tyčky. Polymér v malom množstve sa na hrote ihly v pôsobení elektrického poľa hneď formoval do kónusu. Zvlákňovanie prebiehalo bez problémov, avšak po vyhodnotení vrstiev bolo pristúpené k zvlhčovaniu vzduchu pri ďalších experimentoch. Cieľom zvlhčovania vzduchu tak nebolo ovplyvnenie zvlákňovania, ale zmena morfológie výsledných vrstiev

### 3.5.6 Analýza vzoriek elektrostatického zvlákňovania z „ihly“

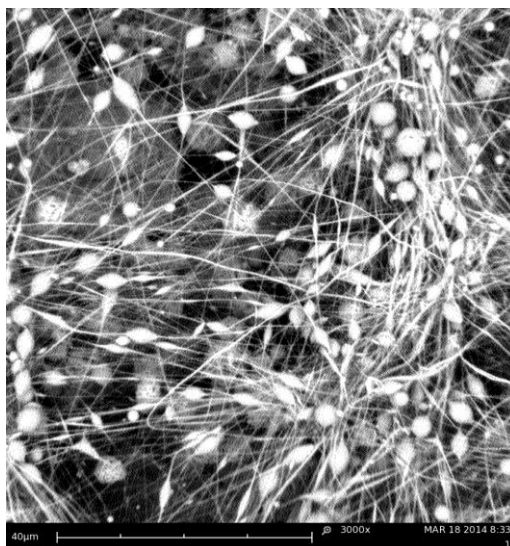
Vrstvy nanovláken z polymérnych zmesí, ktorých zvlákňovanie prebiehalo uspokojujúco, sú zaznamenané na *Obr. 29 a), b)*. Tvorbu korálok je naopak vidieť na *Obr. 29 c)*. Pri tomto roztoku prebiehalo zvlákňovanie menej uspokojivo.



a) 20 hm.% DMAC Solef



b) 16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1)



c) 16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (1:4)

Obr. 29 Snímky nanovláknenných vrstiev roztoku PVDF - Kynar 761 a Solef 720.

V mierke 10 – 20 µm

### 3.5.7 Diskusia výsledkov elektrostatického zvlákňovania z „tyčky“ a z „ihly“

K verifikácii zvlákňiteľnosti polymérnych roztokov PVDF boli použité koncentrácie v rozsahu od 5 – 26 hm.% polyméru v zmesi. Po úspešnom rozpustení polyméru vo vybraných rozpúšťadlách bolo pristúpené k elektrostatickému zvlákňovaniu zmesi na tyčke. Zvlákňovanie neprebiehalo úspešne. Z tohto dôvodu bola do vybraných zmesí aplikovaná soľ s cieľom upraviť vodivosť roztokov. Z tabuľky č. 5 je zrejmé, že prídavkom soli nebol výrazne ovplyvnený roztok DMF/Ac (4:1). Výrazné zlepšenie zvlákňiteľnosti nastalo prídavkom soli k roztoku čistého DMAc s PVDF typu 3015. Maximálna možná koncentrácia, ktorá bola úspešne zvláknená je 22 hm.%. Ideálne koncentrácie predstavovali 16 – 20 hm. % polyméru PVDF v zmesi, konkrétne roztoky 16 hm.% Kynar 761+ DMF/Ac (4:1) + soľ a 16 hm.% Kynar 761+DMAc+ soľ. Roztoky s koncentráciou nad 26 hm.% nebolo možné zvlákniť, pretože dochádzalo k zmene ich charakteru a tzv. „gelovateniu“.

Lepší priebeh zvlákňovania bol očakávaný pri použití zvlákňovacej ihly. Pri týchto pokusoch boli roztoky pripravené obdobným spôsobom ako pri predchádzajúcom experimente. Roztoky neobsahovali soľ, ale zámerne bola pri experimente zvýšená RH na

55%. Uspokojivé výsledky prinieslo zvlákňovanie roztoku *PVDF* typu *Solef 720* 20 hm.% v rozpúšťadle *DMAc* a typu *Kynar 761* 16 hm.% v rozpúšťadle *DMF/Ac* (4:1).

### **3.6 Elektrostatické zvlákňovanie vybraných roztokov metódou Nanospider**

Na základe priebehu elektrostatického zvlákňovania z „tyčky“ a z „ihly“ boli na prípravu vlákenej vrstvy z *PVDF* metódou Nanospider vybrané roztoky, ktoré obsahovali nasledujúce rozpúšťadlá: *DMF/Ac* (4:1), *DMF/Ac* (4:1) + 1 hm.% sol' *TEAB*, *DMAc* + 1 hm.% sol' *TEAB*. Tieto roztoky vykazovali najlepší priebeh zvlákňovania a vzniknuté vrstvy boli bez značných defektov. Elektrostatické zvlákňovanie prebiehalo pri pôsobení elektrického poľa s napätím 36 kV. Vzdialenosť od zvlákňovacej elektródy, ktorú tvorila statická struna, bola 138 mm. Pod elektródou bol upevnený spunbond, ktorý zachytával vznikajúcu vlákennú vrstvu. Teplota vzduchu počas experimentov bola 22 °C. Na zvlhčovaní vzduchu bol využívaný tzv. „hmlovač“. Vznikajúca para bola do zariadenia vháňaná pomocou nasávania, a tým mohla byť zvyšovaná relatívna vlhkosť z 0 % na 25 %. Zvlákňovanie prebiehalo pri vlhkosti 0 %, ale i pri vlhkosti 25 %. Hodnoty relatívnej vlhkosti sú zaznamenané v tabuľke.

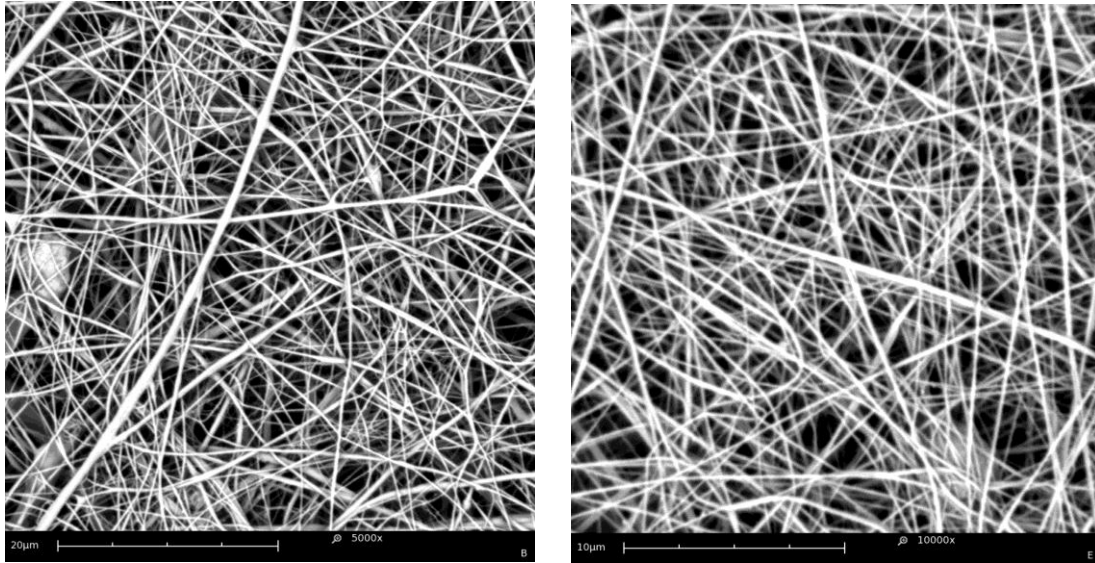
Pri zvlákňovaní na Nanospideri bolo vo všetkých prípadoch nastavené napätie na kolektore a to 24 kV a na zvlákňovacej elektróde 36 kV. V niektorých prípadoch pri nanosení zvlákňovacieho roztoku na strunu, roztok zasychal a „gelovateľ“ v nanášacom elemente, čím dochádzalo k jeho upchávaní. Výsledky zvlákňovania sú zhrnuté v *tab. 7*.

Tab. 7 Výsledky zvlákňovania PVDF z Nanospidra

Označenie roztoku	Polymér	Rozpúšťadlo	c [hm .%]	TEAB [hm .%]	Zvlákňovanie	Vzhľad roztoku	RH [%]; t [°C]
(A)	Kynar 761	DMF/Ac (4:1)	20	-	1	Číry	25; 22
(B)	Kynar 761	DMF/Ac (4:1)	16	1	1	Číry tvorba gelu	0; 22
(C)	Kynar 761	DMF/Ac (4:1)	16	1	1	Číry	25; 22
(D)	Kynar 761	DMAc	16	1	1	Číry tvorba gelu	0; 22
(E)	Kynar 761	DMAc	16	1	1	Číry	25; 22
(F)	Kynar 761	DMF/Ac (1:4)	16	-	4	Číry	25; 22
(G)	Kynar 761	DMF/Ac (4:1)	26	-	4	Číry tvorba gelu	25; 22
(H)	3015	DMF/Ac (4:1)	16	1	4	Číry	25; 22

Roztoky, ktoré boli zvlákňované pri nízkej RH, začali veľmi rýchlo uvoľňovať vlhkosť do okolia a tým na strune zasychali. Zvlákňovanie v týchto podmienkach bolo možné len v prípade okamžitého zvlákňovania. V prípade roztoku G, tvorba gélu bola spôsobená vysokou koncentráciou polyméru. Zvlákňovanie bolo tým takmer neuskutočniteľné.





a) 16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1) + 1 hm.% TEAB (B) b) 16 hm.% Kynar 761 DMAc + 1 hm.% TEAB (E)

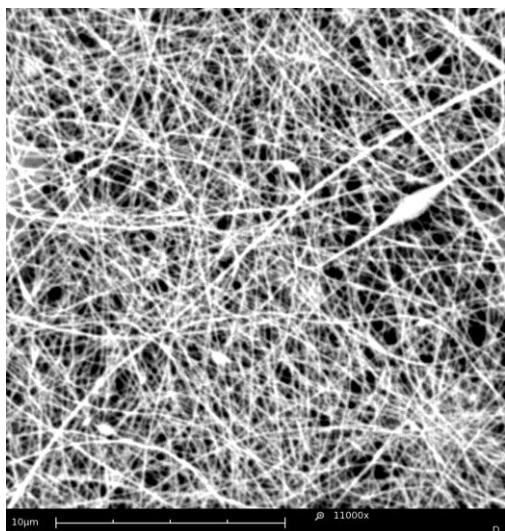
Obr. 30 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF. V mierke 20 – 40  $\mu\text{m}$

Z obrázkov je na prvý pohľad zrejmé, že nanovlákná, ktoré vznikli z roztoku z rozpúšťadla DMAc sú jemnejšie (roztok E).

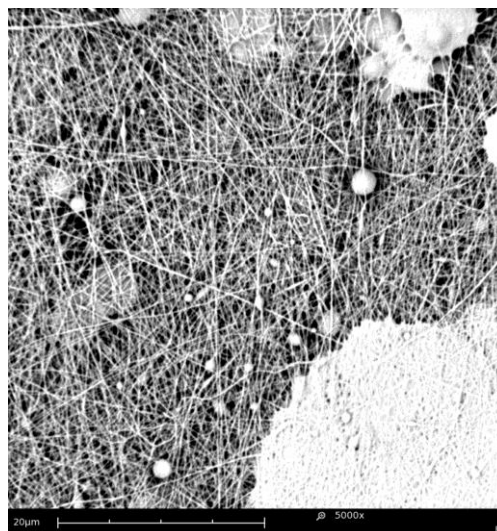
### 3.6.1 Optimalizácia Nanospideru odťahovou rýchlosťou

Pri zvlákňovaní polyméru na Nanospidru boli na základe výsledkov vybrané dané roztoky s polymérom Kynar 761: 16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1) + 1 hm.% TEAB (**B**) a 16 hm.% Kynar 761 DMAc + 1 hm.% TEAB (**E**). Z týchto roztokov následne prebiehalo zvlákňovanie s rôznou odťahovou rýchlosťou. Odťahová rýchlosť má vplyv na výslednú morfológiu, predovšetkým na jemnosť vlákien. Experiment prebiehal za rovnakých podmienok ako predchádzajúci, napätie pri zvlákňovaní bolo konštantné, 36 kV, premennou bola odťahová rýchlosť, ktorá sa zvyšovala na 20, 35 a 50 mm/min.

Pri zvlákňovaní roztoku, roztok zasychal na strune a gélovateľ v nanášacom elemente, čím dochádzalo k upchávaniu. Pri okamžitom zvláknení roztoku boli dosiahnuté uspokojivé výsledky. Tieto vláknenné štruktúry sú uvedené na snímkach č. 31 – 32.

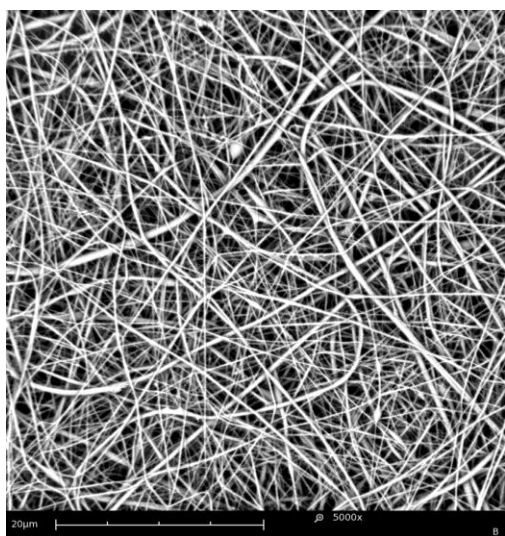


*a) pri odťahovej rýchlosti 20 mm/min*

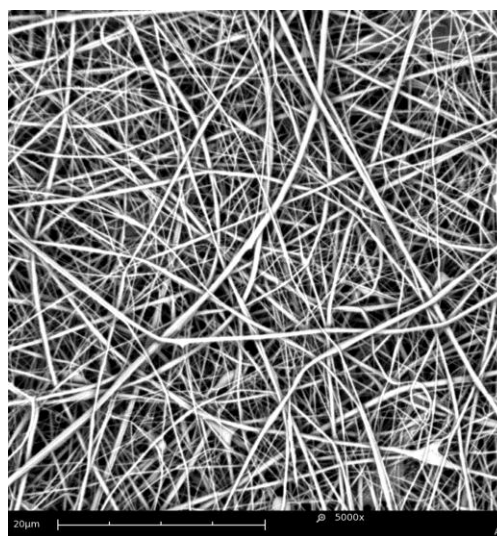


*b) pri odťahovej rýchlosti 35 mm/min.*

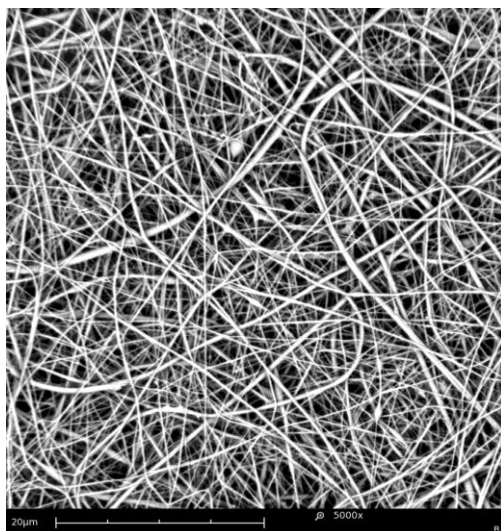
*Obr. 31 Snímky nanovláknenných vrstiev zvláknnených z roztoku PVDF: 16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1) + 1 hm% TEAB (B). V mierke 10 – 20 μm*



*a) odťahová rýchlosť 20 mm/min,*



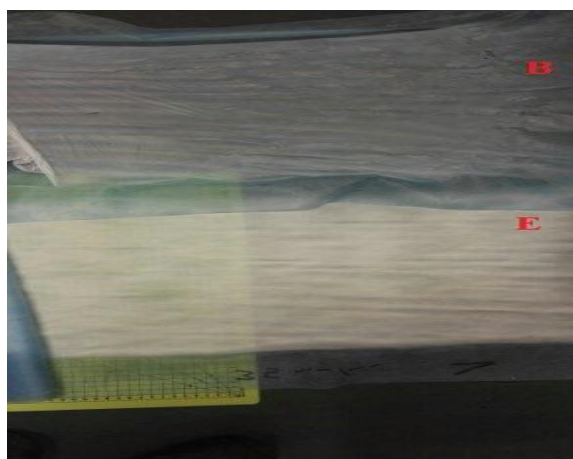
*b) odťahová rýchlosť 35 mm/min,*



*c) odťahová rýchlosť 50 mm/min.*

*Obr. 32 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF: 16 hm.% Kynar761 DMAc + 1 hm.% TEAB (E). V mierke 20 μm*

U roztoku E s rozpúšťadlom DMAc dochádzalo k tvorbe kompaktnej vrstvy pri každej odťahovej rýchlosti. Naopak, vrstvy tvorené roztokom B mali veľkú tendenciu zmršťovať sa a trhať sa. Je evidentné, že roztok B s rozpúšťadlom DMF/Ac, ktorého zvlákňovanie neprebiehало ideálne, tvorí jemnejšie nanovlákná ako roztok E. Nanovlákná roztoku B boli pri pôsobení odťahovej rýchlosti veľmi jemné a to malo za následok trhanie vrstvy. Pri odťahovej rýchlosti 50 mm/min z roztoku B nebolo možné vytvoriť snímky, keďže sa vrstva nalepila na odťahovacie valčeky a tým bola vzorka znehodnotená a nebolo možné s ňou pracovať.



*Obr. 33 Snímka vláknenných vrstiev 16 hm. % Kynar 761 DMF/Ac (4:1) + TEAB (B) a 16 hm. % Kynar 761 DMAc + 1 hm.% TEAB (E)*

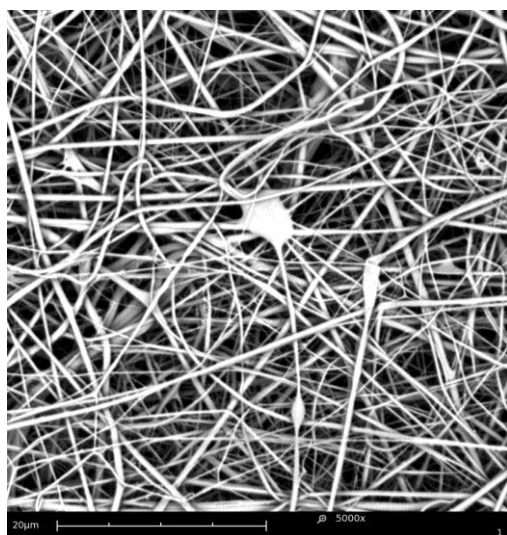
### 3.6.2 Optimalizácia Nanosideru relatívnou vlhkosťou vzduchu

Tak ako odťahová rýchlosť, ani vplyv relatívnej vlhkosti vzduchu na priebeh zvlákňovania a výslednú štruktúru nemôže byť opomenutý. Pri zvolených parametroch, kde napätie na kolektore je 24 kV, na zvlákňovacej elektróde 36 kV a teplota vo vnútri zvlákňovacieho zariadenia je 22 °C, dochádzalo k cieľenej zmene relatívnej vlhkosti. Jednotlivé hodnoty RH sú uvedené v *tab. 8*.

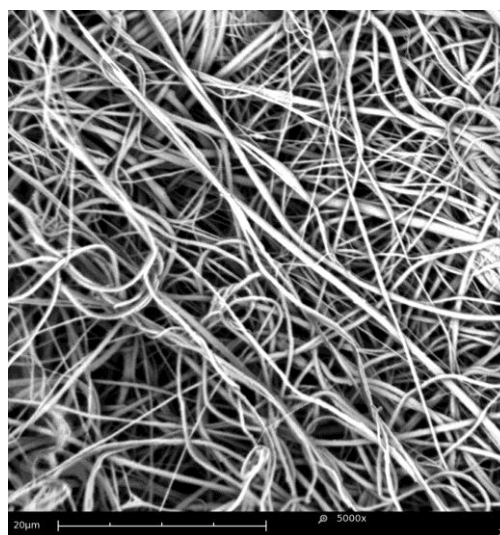
*Tab. 8 Výsledky zvlákňovania PVDF*

Označenie roztokov	Polymér	Rozpúšťadlo	c [hm. %]	TEAB [hm. %]	Zvlákňovanie	Roztok	RH [%]; t[°C]
(B)	Kynar 761	DMF/Ac (4:1)	16	1	2	Číry	39,3; 22
(B)		DMF/Ac (4:1)	16	1	1		29; 22
(E)		DMAc	16	1	2	Číry	46,3; 22
(E)		DMAc	16	1	1		24,6; 22

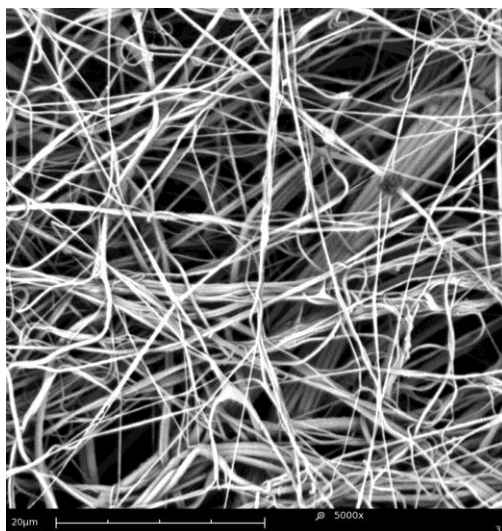
Z tabuľky vyplýva, že priebeh zvlákňovania bol ovplyvnený vzdušnou vlhkosťou. So zvyšujúcou sa RH nad 29 % nedochádzalo k rýchlemu odparovaniu rozpúšťadla a tým ani ku zmene charakteru roztoku.



*a) RH 29%*

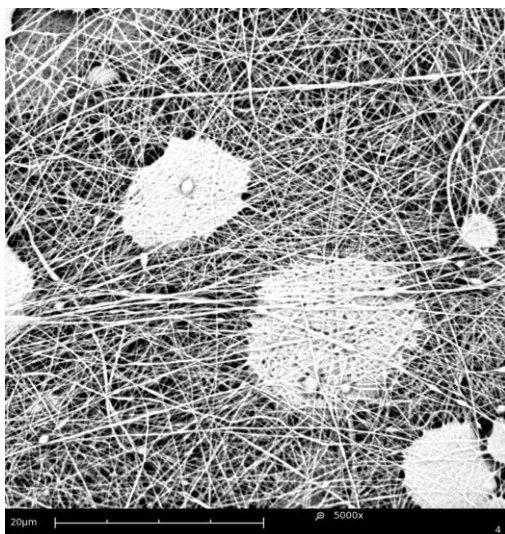


*b) RH 39,3 %*

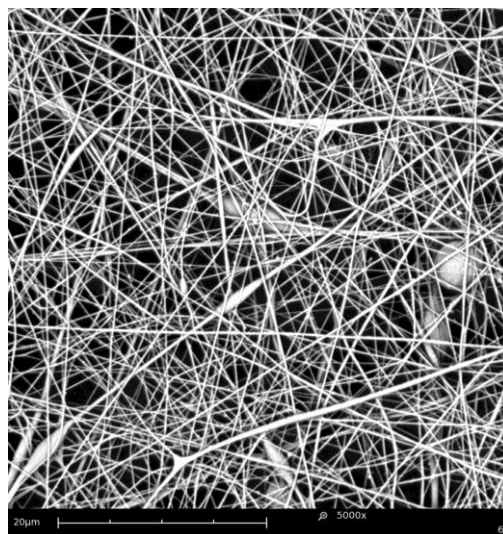


*c) RH 39,3 % zhluky vláken*

*Obr.34 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF: 16 hm. % Kynar 761 DMF/Ac (4:1) +1 hm. % TEAB. (B). V mierke 20 μm*



*a) RH 24,6%*



*b) RH 46,3 %*



*c) RH 46,3 % zhluky vláken*

*Obr. 35 Snímky nanovláknenných vrstiev PVDF: 16 hm. % Kynar 761 DMAc + 1 hm. % TEAB (E). V mierke 20 µm*

Vrstvy PVDF hodnotené na SEM obsahovali defekty. Tieto defekty boli v podobe hrubších a zlepených vláken. U roztoku B aj E dochádza so zvyšujúcou sa vlhkosťou k tvorbe zhlukov, ktoré sú viditeľné voľným okom v rôznych častiach vlákenej vrstvy.

Pri experimente s rastúcou relatívnou vlhkosťou mal samotný proces elektrostatického zvlákňovania búrlivý charakter. Už pri 39,3 % a 46 % relatívnej vlhkosti nebolo možné zabrániť vzniku zlepených zväzkov vláken, tzv. hrubých polymérnych džetov, ktoré sú zachytené na *obr. 36*. Vytvárali sa v priestore medzi zvlákňovacou statickou strunou a protielektrodou. Tento jav bol pozorovaný len pri experimente s vyššou relatívnou vlhkosťou vzduchu a vznikali pritom nadýchané vlákna.





*Obr. 36 polymérne „džety“ na substráte*

### **3.6.3 Diskusia elektrostatického zvlákňovania metódou Nanospider**

Polymérne roztoky PVDF, ktoré boli úspešne prevedené do formy roztoku a zvláknené, boli po overení v kvapkovom množstve na „tyčke“ a „ihle“ zvláknené aj metódou Nanospider. Prvotné zvlákňovanie, nazvané tiež zvlákňovanie za štandardných podmienok, prebiehalo pri nulovej vlhkosti vzduchu, ale aj pri vlhkosti 25 %. Zásadný vplyv na zvlákňovanie, vlhkosť v tomto prípade nemala. Jediné, čo bolo zaregistrované, bolo, že pri nízkej alebo nulovej vlhkosti dochádzalo k rýchlemu zasychaniu polyméru na zvlákňovacej strune. Po úzkej selekcii roztokov na základe úspešnosti zvlákňovania, bolo pristúpené k optimalizácii procesu 1.) zvýšením odťahovej rýchlosti, 2.) zvýšením relatívnej vlhkosti vzduchu, vždy však samostatne, nikdy nie zároveň. Jednotlivé roztoky boli označené ako B (16 hm.% Kynar 761 DMF/Ac (4:1) + 1 hm.% TEAB) a E (16 hm.% Kynar 761 DMAc + 1 hm.% TEAB). Cieľom bolo zistiť vplyv odťahovej rýchlosti či vlhkosti na vznikajúcu vrstvu, na priemer vlákien, a na proces samotný. V prípade 1.), pri zvýšení odťahovej rýchlosti prebiehalo zvlákňovanie pri roztoku E bez problémov. Vrstvy vytvorené z roztoku B sa naopak zmršťovali a trhali. Snímky z mikroskopu potvrdzujú predpoklad, že z roztoku B vznikali vplyvom vzrastajúcej odťahovej rýchlosti veľmi jemné vlákna, a preto sa vrstva trhala.

Sledovanie vplyvu vlhkosti 2.), tiež prinieslo zaujímavé výsledky. Relatívna vlhkosť v zariadení pre zvlákňovanie bola cielene zvyšovaná do hodnoty 46 %. Pri prekročení hodnoty cca 30 % dochádza k združovaniu vlákien a tvorbe tzv. džetov. Pozitívom však bolo, že pripravené roztoky na strune vo vlhkom vzduchu nevysychali a neboli tak znehodnotené.

### 3.7 Analýza priemeru vlákien

U jednotlivých vzoriek boli merané priemery vzniknutých vlákien pomocou programu imageJ. Pomocou tohto programu bolo postupne pri každom vzorku 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 nanovlákien pri štandardnom nastavení Nanospideru, pri jeho optimalizácii odťahovou rýchlosťou a pri optimalizácii vlhkosťou.

Tab. 9 Výsledky priemerov vlákien

Označenie roztoku	Štandardné nastavenie Nanospideru		Optimalizácia Nanospideru odťahovou rýchlosťou			Optimalizácia Nanospideru vlhkosťou	
	RH [%]	Priemer vlákien [nm]	RH [%]	Odtáhová rýchlosť [mm/min]	Priemer vlákien[nm]	RH [%]	Priemer vlákien [nm]
(A)	25	569	-	-	-	-	-
(B)	25	530	25	20	121	29	346
			25	35	168	39,3	352
			25	50	-	-	-
(C)	-	438	-	-	-	-	-
(D)	-	194	-	-	-	-	-
(E)	25	193	25	20	235	24,6	113
			25	35	263	46,3	140
			25	50	307	-	-

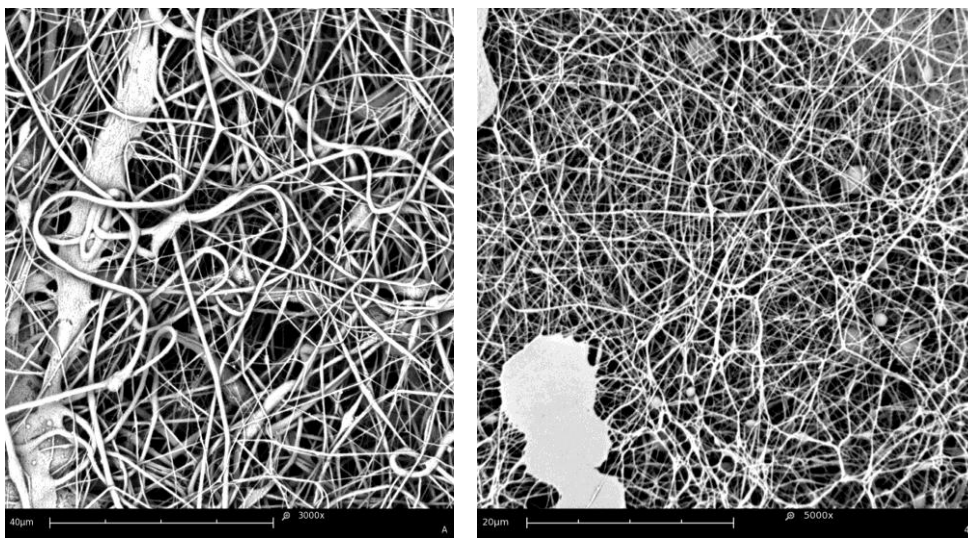
Z tabuľky Tab. 9 vyplýva, že za štandardných podmienok nastavenia Nanospideru, ako je popísané v kap. 3.6, je priemer vlákien tvorených roztokmi A-C väčší, ako je u vlákien



z roztokov D a E. Posledné spomínané roztoky obsahovali iný typ rozpúšťadla aký bol použitý v roztokoch A až C.

Odťahová rýchlosť mala na vlákna z roztoku B opačný vplyv ako na vlákna z roztoku E. Zatiaľ čo prvé sú jemnejšie, hodnota priemeru druhých naopak vzrástla. Tento jav je pozorovaný aj pri vplyve vlhkosti.

Na obrázku 37 a) a b) sú zobrazené vlákna s najväčším kontrastom v hodnotách priemeru. *Obr. 37 a)* – roztok A zvlákňovaný pri zvýšenej vlhkosti 25 %, bez odťahovej rýchlosti. Vlákna majú priemer prevažne cca 569 nm. *Obr. 37 b)* – roztok E zvlákňovaný pri vlhkosti 25 %, bez odťahovej rýchlosti. Vlákna majú priemer okolo 113 nm.



a)

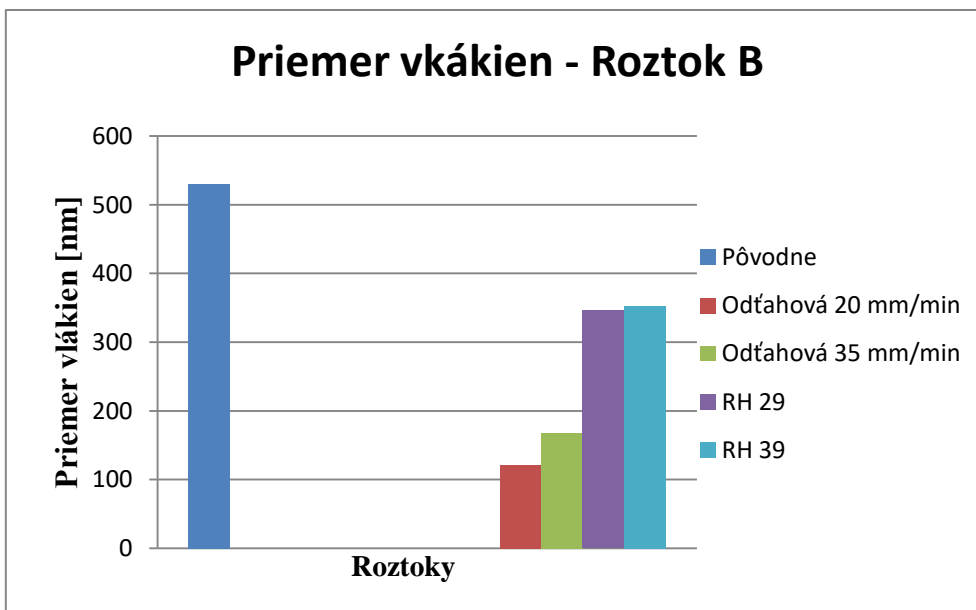
b)

*Obr. 37: a) Nanovláknenné vrstvy s obsahom vlákien s najväčšími priermi – roztok A,*

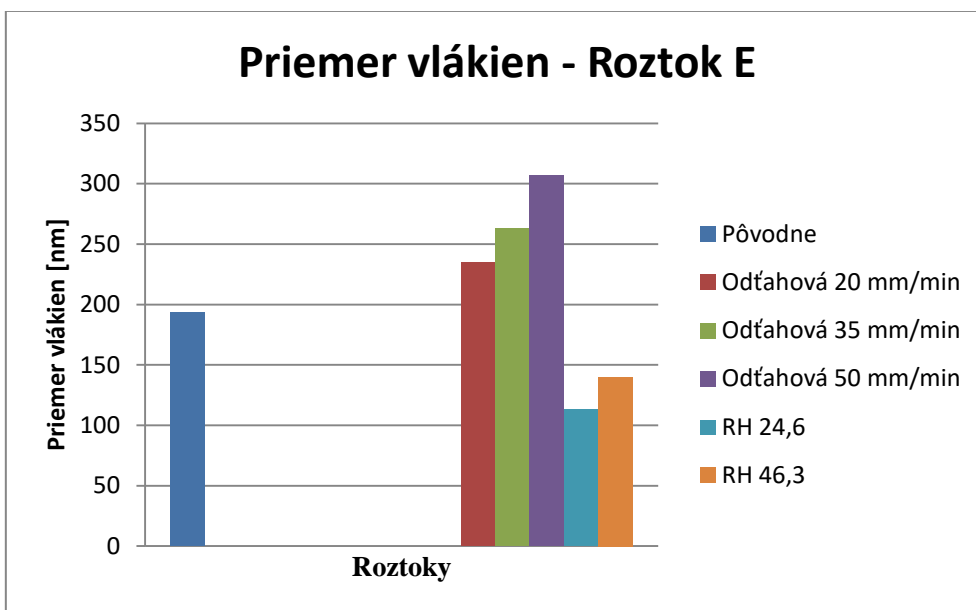
*b) Nanovláknenné vrstvy s obsahom vlákien s najmenšími priermi – roztok E.*

*V mierke 20 – 40 μm*

Z nasledujúcich histogramov na *obr. 38 – 38* je možné vidieť distribúciu priemerov vlákien u vzoriek vyrobených technológiou Nanospider.



*Obr. 38 Histogram početnosti priemerov vlákien - roztok B  
Závislosť priemeru vlákien na odťahovej rýchlosti a RH pôvodne*



*Obr.39 Histogram početnosti priemerov vlákien - roztok E  
Závislosť priemeru vlákien na odťahovej rýchlosti a RH*

### 3.8 Plošná hmotnosť

Plošná hmotnosť bola skúmaná pri vzorkách vytvorených z roztokov B a E, zmesi Kynar v koncentrácii 16 hm.%, rozpusteného v DMF/Ac (B) a DMAc (E), s prídavkom soli. V prípade zistenia plošnej hmotnosti nanovlákennej vrstvy vytvorenej technológiou Nanospider, ktorá sa skladala z dvoch častí, zo substrátu v podobe spun bondu a polyvinylidenfluoridovej nanovlákennej vrstvy, bola zistená plošná hmotnosť substrátu a následne vyjadrená plošná hmotnosť nanovlákennej vrstvy.

Tab. 10 Hodnoty plošných hmotnosti nanovlákenných vrstiev

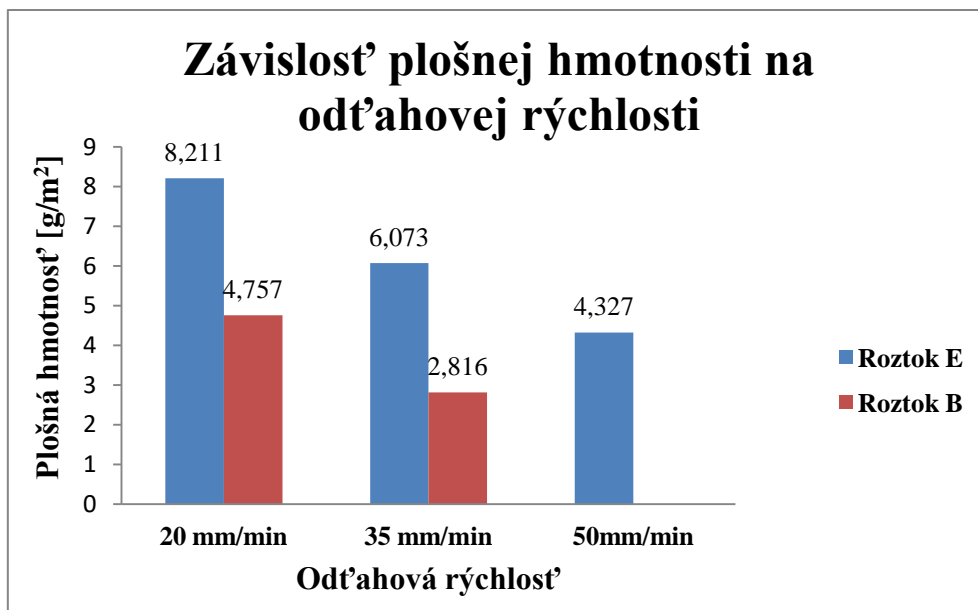
Označenie roztoku	Odtáhová rýchlosť	Plošná hmotnosť [g/m <sup>2</sup> ]
(B)	20 mm/min	4,757
	35 mm/min	2,816
	50 mm/min	N/A
(E)	20 mm/min	8,211
	35 mm/min	6,073
	50 mm/min	4,327

Závislosť plošnej hmotnosti nanovlákennej vrstvy s rastúcou odtáhovou rýchlosťou roztoku PVDF bola sledovaná len pri vzorkách vyrobených z roztoku B a E.

Z tabuľky je zrejmé, že so zvyšujúcou sa odtáhovou rýchlosťou klesá plošná hmotnosť skúmaných vzoriek. Nanovlákenná vrstva z roztoku B tvorila pri odtahu výrazne slabšiu vrstvu ako vrstva tvorená roztokom E.

Závislosť plošnej hmotnosti na odtáhovej rýchlosti 50 mm/min u vzorky z roztoku B nebolo možné sledovať, keďže vytvorená vlákenná vrstva sa lepila na odtáhovacie valčeky a tým bola vzorka znehodnotená.

Priebeh závislosti plošnej hmotnosti vytvorených nanovlákenných vrstiev na rastúcu odtáhovú rýchlosť môžeme sledovať na *Obr. 40*.



Obr. 40 Závislosť plošnej hmotnosti na odťahovej rýchlosti

### 3.8.1 Diskusia analýzy priemerov vlákien a plošnej hmotnosti vzoriek

Je zjavné, že roztoky PVDF tvorené zo zmesi DMAc/Ac v rôznych pomeroch tvoria hrubšie vlákna, ako roztoky PVDF s rozpúšťadlom DMAc. Avšak oba tieto roztoky reagujú rôzne pri pôsobení odťahovej rýchlosti. Kým pri roztoku B priemer vlákien so zvyšujúcou sa odťahovou rýchlosťou klesal zhruba o 77%, pri roztoku E tomu bolo naopak. Tu priemer vlákien odťahom substrátu rástol cca o 55%. Pôsobenie odťahovej rýchlosti na výslednú plošnú hmotnosť je značná. So zvyšujúcou sa rýchlosťou odťahu logicky klesá množstvo a teda aj hmotnosť zachytávanej vrstvy. Najlepšie výsledky sú dosiahnuté u roztoku E, a to 8,211 g/m<sup>2</sup>.

Vplyvom zvyšujúcej sa vlhkosti u oboch roztokov dochádzalo k rastu priemeru vlákien, avšak tieto hodnoty sú všeobecne nižšie ako vrstvy zvlákňované za štandardných podmienok. Dalo by sa konštatovať, že ideálna vlhkosť pri zvlákňovaní spomínaných roztokov je 25 – 30 %.

Charakteristiky vybraných roztokov a procesných parametrov zvlákňovania vzhľadom k tvorbe najjemnejších nanovláken zobrazuje *tab. 11*

Tab.11 Charakteristika roztokov a procesných podmienok zvlákňovania

Roztok					Procesné parametre			Charakteristika vrstiev	
Označenie Roztoku	Typ PVDF	c [hm.%]	Rozpúšťadlo	TEAB [hm.%]	RH	Odtáhová rýchlosť [mm/min]	Teplota [°C]	Predpokladaná plošná hmotnosť [g/m <sup>2</sup> ]	Priemer vlákien [nm]
(B)	Kynar	16	DMF/Ac (4:1)	1	25	20	22	4,757	121
(E)	Kynar	16	DMAc	1	24,6	-	22	N/A	113

## 4 Záver

Táto bakalárska práca sa zaoberá *optimalizáciou zvlákňovania polyvinylidenfluoridu na zariadení Nanospider*. Hlavným cieľom bolo pripraviť vhodné roztoky a pripraviť z nich, čo najlepšie nanovláknenné vrstvy. Podarilo sa vytvoriť nanovláknenné vrstvy z PVDF, ktoré ale obsahovali malé defekty. Aby bolo možné dôjsť k zvlákňovaniu na Nanospideri, bolo vykonaných mnoho experimentov na zvlákňovacej „tyčke“ a „ihle“. Pre lepšiu zvlákňiteľnosť roztoku bola zvolená soľ TEAB, ktorá bola do roztokov pridávaná v koncentrácii 1 hm.%. Táto soľ vo väčšine prípadov pozitívne ovplyvnila vodivosť roztoku a samotné zvlákňovanie.

Z niekoľkých druhov rozpúšťadiel sa ako najlepšie javili DMF/Ac a DMAc. K experimentom boli používané tri druhy PVDF, a to typy Kynar 761, Solef 720 a 3015.

K zvlákňovaniu zariadením Nanospider boli po početných pokusoch vybrané dva, a to zmesi B a E, ktoré obsahovali DMF/Ac a DMAc. Maximálna možná koncentrácia PVDF v zvlákňiteľných roztokoch tvorila 16 hm.%. Pokusy o dosiahnutie vyššej koncentrácie zlyhali, roztoky boli nevlákňiteľné. Roztok B, tvorený rozpúšťadlom DMF/Ac a PVDF tvoril nanovlákná s priemerom okolo 500 nm, pričom roztok E, tvorený rozpúšťadlom DMAc vytváral nanovlákná jemnejšie, s priemerom cca 200 nm.

Neoddeliteľnou súčasťou tejto bakalárskej práce je aj optimalizácia procesu zvlákňovania zvyšovaním odťahovej rýchlosti a tiež zvyšovaním relatívnej vlhkosti. Predpokladala sa zmena procesu zvlákňovania, aj samotnej morfológie vláken.

Vlákná z roztoku B sa stávali tenšími s rastúcou odťahovou rýchlosťou z pôvodných 530 nm na 168 nm. Vlákná zvláknené z roztoku E sa chovali opačne, ich priemer rástol s vyššou odťahovou rýchlosťou a to z pôvodných 193 nm na 307 nm. S rastúcou odťahovou rýchlosťou klesala aj plošná hmotnosť zachytávaných vrstiev. Pri pokusoch so zvyšujúcou sa vlhkosťou, priemer vláken rástol pri roztoku B z 346 nm na 352 nm a pri roztoku E zo 113 nm na 140 nm. Priemer vláken ale klesol oproti pôvodným hodnotám, kedy proces nebol optimalizovaný.

Je možné vyvodiť záver, že u roztoku B má na jemnosť vláken väčší vplyv zvýšená odťahová rýchlosť než vyššia relatívna vlhkosť. Naopak, u roztoku E, je to zvýšená relatívna vlhkosť, než odťahová rýchlosť.

K úspešnej a veľkoplošnej produkcii nanovláken z PVDF je nutný ďalší vývoj. Elektrostatické zvlákňovanie má veľkú budúcnosť. Ako je vidieť, aj elektrostatické zvlákňovanie polymérov akým je PVDF, je možné. Široké spektrum rozpúšťadiel ponúka mnohé možnosti výskumu. Ako z bakalárskej práce vyplýva, zariadenia na ktorých prebieha zvlákňovanie sú rovnako dôležité. Zmena procesných parametrov tiež ponúka mnoho možností k experimentom.

Záverom by som odporúčala nadviazať v ďalšom vývoji na roztoky vyššie uvedené, a sledovať vplyv odťahovej rýchlosti a vlhkosti na proces a morfológiu vrstiev z nich vyrobených.

## 5 Použité zdroje

1. **Václava, Lebedová.** *Studium nasákavosti nanovláken připravených z derivátů hyaluronanu.* Hradec Kralové : Univerzita Karlova v Praze, 2013.
2. **Košťáková, Eva.** Prednášky TNA pro kombinované studium. *Úvod do elektrostatického zvlákňování.* [Online] KNT,FT,TUL, 2011. [Citace:11.11.2015.] Dostupné z: [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](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. Nanovláknó In Wikipedia the free encyclopedia. *Wikipedia Foundation.* [Online] Encyklopedia. [Citace:24.8.2015.] Dostupné z: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/ea/Polyvinylidenfluorid.svg/120px-Polyvinylidenfluorid.svg.png>.
4. Linetec. *70% PVDF - A Highly Weatherable and Sustainable Coating.* [Online] Linetec © 2009. [Citace: 22.11.2015.] Dostupné z: [http://www.linetec.com/Finishing\\_Facts/PVDF-promotes-sustainability.html](http://www.linetec.com/Finishing_Facts/PVDF-promotes-sustainability.html).
5. **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.* místo neznámé : Nanoscalke č.8, 2011. DOI: 10.1039/C1NR10773A.
6. **MARK, Jamaes E.** *Polymer data handbook.* New York : Oxford University Press, 1999. str. 949. 01-951-0789-6.
7. **Zhaoliang Cuia, Enrico Driolia a Young Moo Lee.** *Recent progress in fluoropolymers for membranes.* [citace: 19.1.2016]. místo neznámé : Progress in Polymer Science, 2014. stránky 164-198. Sv. 39, Dostupné z:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013000889>. 00796700.
8. **Ramesh Neppallia, Santosh Wanjaleb, Mallinath Birajdarb, Valerio Causina.** *The effect of clay and of electrospinning on the polymorphism, structure and morphology of poly(vinylidene fluoride).* [citace: 19.1.2016]. 2013. stránky 90-99. Sv. 49, Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305712003187>. 00143057.
9. **Esterly, Daniel M.** *Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties.* Blacksburg, Virginia : autor neznámý, 2002. 08212002-093930.
10. [sk.swewe.org](http://sk.swewe.org). *Polyvinylidenfluorid.* [Online] 2016. [Citace: 18.2.2016.] Dostupné z:[http://sk.swewe.org/word\\_show.htm/?1385147\\_1&Polyvinylid%C3%A9nfluorid](http://sk.swewe.org/word_show.htm/?1385147_1&Polyvinylid%C3%A9nfluorid).
11. [www.equflow.com](http://www.equflow.com). *Solef Hylar PVDF.* [Online] 2009. [Citace: 25.12.2015.] Dostupné z:[http://www.equflow.com/sites/default/files/bijlagen/bestanden/solef\\_hylar\\_2009.pdf](http://www.equflow.com/sites/default/files/bijlagen/bestanden/solef_hylar_2009.pdf).



12. **Haining Na, Pei Chen, Shing-Chung Wong\*, Shane Hague, Qian Li.** *Fabrication of PVDF/PVA microtubules by coaxial electrospinning.* [citace: 19.1.201]. místo neznámé : Polymer, 2012. stránky 2736-2743. Sv. 53, Dostupné z:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386112003369>. 0032-3861.
13. **Wu Aik Yee a, Masaya Kotaki b, Ye Liu b, Xuehong Lu.** *Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers.* [citace: 25.1.2017]. místo neznámé : Polymer, 2006. stránky 512-521. Sv. 48, Dostupné z:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106012924>. 0032-3861.
14. **Lígia Maria Manzine Costa, Rosário Elida Suman Bretas, Rinaldo Gregorio, Jr.** *Effect of Solution Concentration on the Electrospay/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF.* [Citace:26.3.2016]. místo neznámé : Scientific Research, 2010. stránky 247-252. Sv. 24, Dostupné z:<https://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=2989>.
15. **Juan A. González, Rogerio Furlan, Esteban Fachini.** *Electrospinning Of Nanofibers Solutions With PVDF, DMF, Acetone And Fe3O4 Nanoparticles.* Proceedings of The National Conference. místo neznámé : Proceedings of The National Conference, 2013. Sv. University of Wisconsin La Crosse, WI.
16. **Yong-Jun Choa, Duck-Rye Changb, Gie-Seok Heob, Chang-Nam Choia.** *Characterizations of nanofibers from electrospinning of PVDF-HFP copolymer at various solvents.* místo neznámé : Chemistry of materials, 2006. stránky 104-115. Sv. 19.
17. **Noppavan Chanunpanich, Byungsoo Lee, Hongsik Byun.** *A Study of Electrospun PVDF on PET Sheet.* místo neznámé : Macromolecular Research, 2008. stránky 212-217. Sv. 16.
18. *roztoky makromolekul, macromolekular solutions.* [Online] [Citace:26.4.2016.] Dostupné z:[http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/hesla/roztoky\\_makromolekul.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/roztoky_makromolekul.html).
19. *cs.dbpedia.org. Acetón.* [Online]-[Citace:12.12.2015.] Dostupné z:<http://cs.dbpedia.org/page/Aceton>.
20. Wikipedia: the free encyklopedia. *wikiskripta.* [Online] [Citace:13.12.2015.] Dostupné z:<http://www.wikiskripta.eu/index.php/Aceton>.
21. coJeco. *Encyklopedie co je co.* [Online] [Citace:13.12.2015.] Dostupné z:[http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id\\_desc=20088&title=dimethylformamid&s\\_lang=2](http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id_desc=20088&title=dimethylformamid&s_lang=2).
22. sigmaaldrich. *N,N-Dimethylacetamide.* [Online] [Citace:13.12.2015.] Dostupné z:<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d5511?lang=en&region=CZ>.
23. N,N-Dimethylacetamid Produkt Beschreibung. *chemicalbook.com.* [Online] [Citace: 23. 12.2015.] Dostupné z:[http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_DE\\_CB8853004.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB8853004.htm).

24. pactox. *Human ToEthyl Ketone (MEK)*. [Online] [Citace:20.12.2015.] Dostupné z: <http://www.pactox.com/library/article.php?articleID=24>.
25. sigmaaldrich. *Tetraethylammonium bromide*. [Online] [Citace:10.1.2016.] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tetraethylammoniumbromide210167191011?lang=en&region=CZ>.
26. **Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu.** *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. 2010. stránky 325-347. Sv. 28, [citace:25.10.2015] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975010000066>. 0734-9750.
27. **Formhals, A.** *Process and apparatus for preparing artificial threads*. místo neznámé : US Patent, Patent č. 1975504, 1934.
28. **Goddard, A. W., Brenner, W. D., Lyshevski, E. S. Iafrate, J. G.** *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*. USA : 2 CRC press, 2007. str. 1080. 0-8493-7563-0.
29. **Whitesides, G., Grzybowski, G. M.** *Self-assembly at all scales*. Science, 2002. str. 295. 2418-2421.
30. **Audrey Frenot, Ioannis S. Chronakis.** *Polymer nanofibers assembled by electrospinning*. místo neznámé : Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2003. stránky 64-75. [citace:26.12.2016] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029403000049> . 1359-0294.
31. *nanoed tul.* [Online] [Citace:12.12.2015.] Dostupné z: <https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/689/course/section/1113/uloha%206.pdf>.
32. **ZOUZALÍK, Marek.** Unikátní technologie výroby nanovláken vznikla v ČR!. 21@STOLETÍ. [Online] 21.1.2005. [Citace:18.2.2016.] Dostupné z: <http://www.21stoleti.cz/view.php?cislocclanku=2005012122>.
33. **J, Hruza.** Nanovláčkové filtry a jejich použití v sanačních technologiích. *Výzkumné centrum: Pokročilé sanační technologie a procesy*. [Online] [Citace: 18.2.2016.] Dostupné z: <http://artec.tul.cz/?content=upload/ARTEC-kapitola6-sidlof-hruza.pdf&lang=cs>.
34. Elmarco. [Online] [Citace: 26. 3 2016.] Dostupné z: [www.elmarco.com](http://www.elmarco.com).
35. [Online] technologie nanospider společnosti elmarco stanislav petrik.pdf. [Citace: 12. 12 2016.] Dostupné z: [http://japatech.zelenausporam.cz/gallery/0/30-5\\_technologie\\_nanospider\\_spolecnosti\\_elmarco\\_stanislav\\_petrik.pdf](http://japatech.zelenausporam.cz/gallery/0/30-5_technologie_nanospider_spolecnosti_elmarco_stanislav_petrik.pdf).
36. *užívateľská príručka Phenom Fei company*.
37. KYNAR® & KYNAR FLEX® PVDF. *Premium thermoplastics for engineering applications*. [Online] [Citace:12.12.2016.] Dostupné z:

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

38. This is the free Material Data Center Datasheet of Kynar® 761 - PVDF - ARKEMA. *materialdatacenter.com*. [Online] [Citace:16.3.2017.] Dostupné z:

<http://www.materialdatacenter.com/ms/en/Kynar/ARKEMA/Kynar%C2%AE+761/f612a084/248>.

39. [search.totalmateria.com](http://search.totalmateria.com). [Online] [Citace:25.2.2017.] Dostupné z:  
<http://search.totalmateria.com/PLUS/SubgroupList/27907?group=1>.

40. RESINEX. *PVDF KYNAR® a KYNAR FLEX®*. [Online] [Citace: 25. 2 2017.] Dostupné z: <http://www.resinex.cz/produkty/kynar.html>.

41. *Polymer Data Handbook Copyright*. Oxford University Press : Inc.str.950, 1999. 9780195181012.

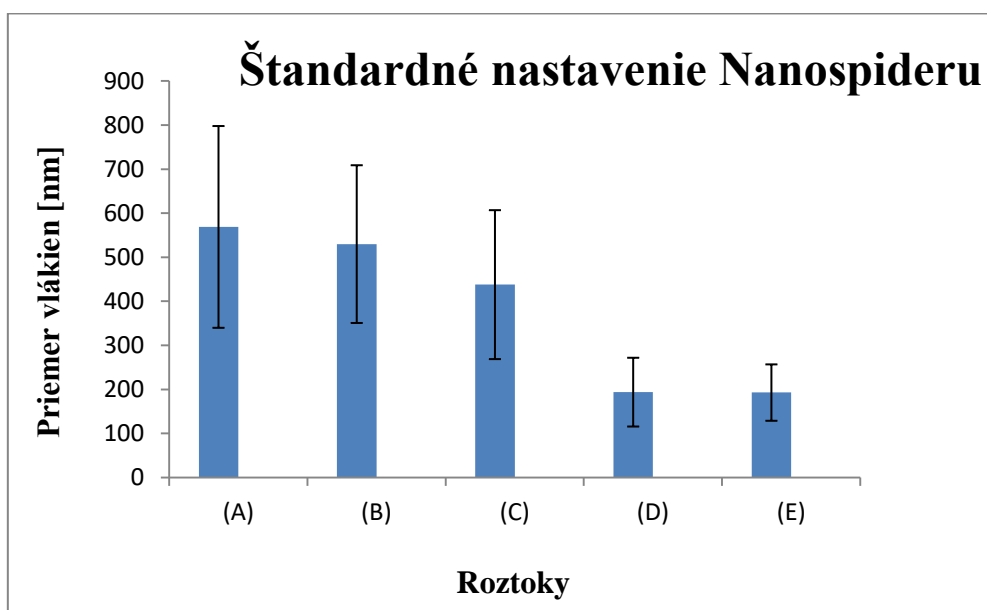
42. elmarco. [Online] [Citace: 17. 12 2016.] [www.elmarco.com](http://www.elmarco.com).

43. *Kynar® PVDF, the high performance choice for industrial membranes*. **Kynar, Arkema**. U.S.A : Arkema Inc.

## PRÍLOHA - Hodnoty priemeru vlákien a smerodatných odchýliek

Tab.1 Výsledky priemerov vlákien a smerodatných odchýliek štandardné nastavenie Nanospideru

Označenie roztoku	RH [%]	Priemer vlákien [nm]	Smerodatná odchýlka [nm]
(A)	25	569	229
(B)	25	530	179
(C)	-	438	169
(D)	-	194	78
(E)	25	193	64

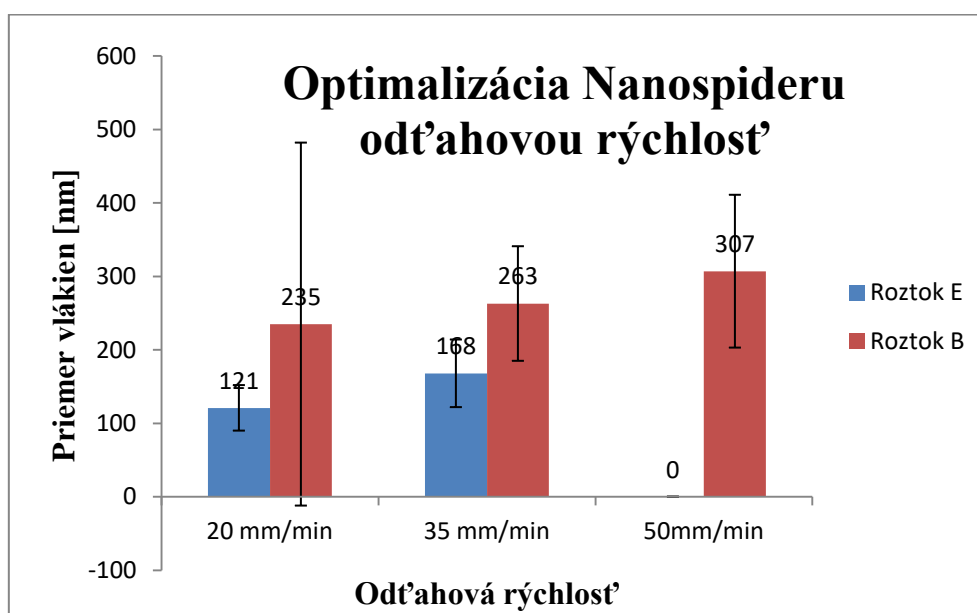


Obr.1 Histogram početnosti priemerov vlákien roztokov

Závislosť priemeru vlákien na štandardnom nastaveniu Nanospideru

Tab.2 Výsledky priemerov vlákien a smerodatných odchýliek optimalizácia Nanospideru odťahová rýchlosť

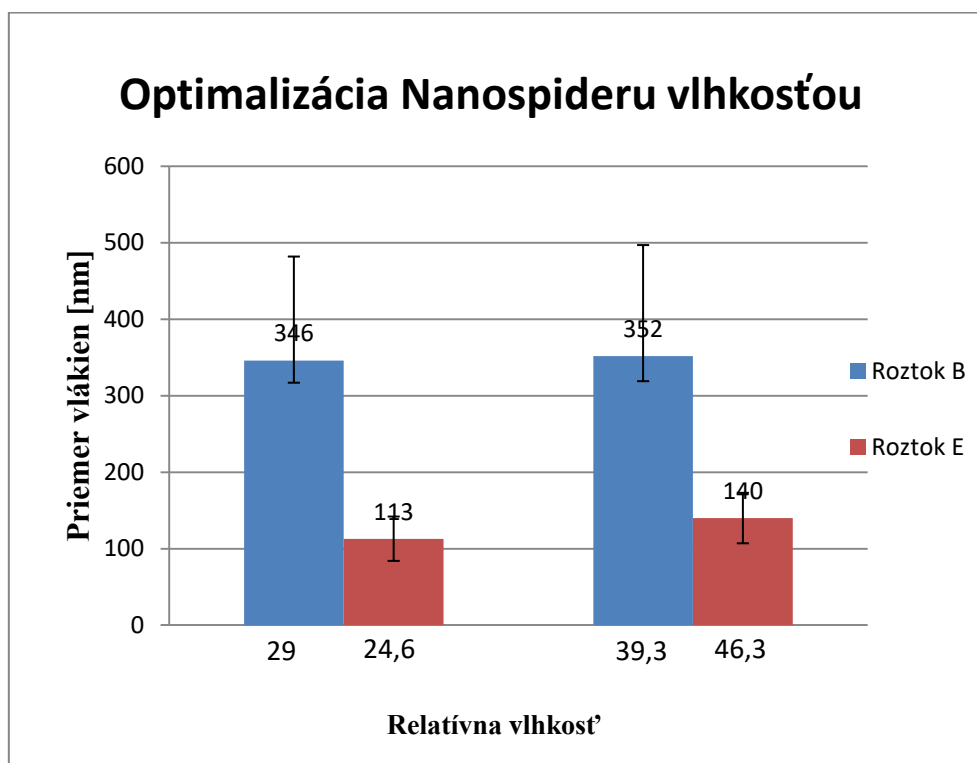
Označenie roztoku	Odťahová rýchlosť [mm/min]	Priemer vlákien [nm]	Smerodatná odchýlka [nm]
(B)	20 mm/min	121	31
	35 mm/min	168	46
	50 mm/min	N/A	N/A
(E)	20 mm/min	235	247
	35 mm/min	263	78
	50 mm/min	307	104



Obr.3 Histogram početnosti priemerov vlákien  
Závislosť priemeru vlákien na odťahovej rýchlosti

Tab.3 Výsledky priemerov vlákien a smerodatných odchýliek optimalizácia Nanospideru vlhkosťou

Označenie roztoku	RH% [%]	Priemer vlákien [nm]	Smerodatná odchýlka [nm]
(B)	29	346	136
	39,3	352	145
(E)	24,6	113	29
	46,3	140	33



Obr. Histogram početnosti priemerov vlákien  
Závislosť priemeru vlákien na relatívnej vlhkosti