

KOMBINACE ODSTŘEDIVÉHO A ELEKTROSTATICKÉHO ZVLÁKŇOVÁNÍ

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil
Studijní obor: 3106R016 – Textilní technologie, materiály a nanomateriály
Autor práce: **Roman Motl**
Vedoucí práce: doc. Ing. Eva Košťáková, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Roman Motl**
Osobní číslo: **T12000368**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Textilní technologie, materiály a nanomateriály**
Název tématu: **Kombinace odstředivého a elektrostatického zvlákňování**
Zadávací katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

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

1. Seznamte se s odbornou literaturou věnující se tématu odstředivého zvlákňování a kombinacím odstředivého a elektrostatického zvlákňování.
2. Vypracujte rešerši na dané téma.
3. Sestavte zařízení kombinující elektrostatické a odstředivé zvlákňování.
4. Otestujte toto zařízení s několika druhy polymerních materiálů (roztoky polymerů).
5. Zhodnoťte a diskutujte výsledky, zejména strukturní charakteristiky vyrobených vláknenných materiálů.
6. Vypracujte závěr.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- 1) O. O. Dosunmu, G. G. Chase, W. Kataphinan and D. H. Reneker, Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, Nanotechnology 17 (2006) 11231127, doi:10.1088/0957-4484/17/4/046
- 2) Wei-Min Chang, Cheng-Chien Wang, Chuh-Yung Chen, The combination of electrospinning and forcespinning: Effects on a viscoelastic jet and a single nanofiber, Chemical Engineering Journal 244 (2014) 540551
- 3) F. Dabirian, S.A. Hosseini Ravandi, A.R. Pischevar b, R.A. Abuzade, A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems, Journal of Electrostatics 69 (2011) 540e546

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Eva Košťáková, Ph.D.

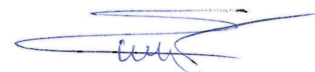
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **17. června 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce: **14. května 2015**



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 17. června 2014

Prohlášení

Byl jsem seznámen 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 vědom 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 vypracoval 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:

Poděkování

Děkuji Doc. Ing. Evě Košťákové, Ph.D., vedoucí mé bakalářské práce, za věcné připomínky a odbornou pomoc.

Dále bych rád poděkoval Ing. Lence Blažkové za asistenci při provádění experimentů.

V neposlední řadě náleží poděkování mé rodině, která mne plně podporovala po celou dobu studia.

Abstrakt

Cílem této práce je porovnání vlastností vlákenného materiálu vyrobeného na pokusném spinneru Technické univerzity v Liberci. Toto zařízení umožňuje výrobu vláken dvěma metodami. První z nich je odstředivé zvlákňování, druhou pak kombinace odstředivého a elektrostatického zvlákňování. Spinner sestává z uzemněné spinnerety poháněné elektromotorem a kolektoru uspořádaného v kruhu okolo spinnerety. Kolektor je tvořen osmi tyčemi kruhového průřezu, vzájemně vodivě propojených. Propojení jednotlivých segmentů kolektoru umožňuje snadné napojení na zdroj vysokého napětí a jeho následné vybití. Na tomto přístroji bylo testováno zvlákňování třech různých polymerních roztoků. Každý z roztoků byl připraven ve třech rozdílných hmotnostních koncentracích. Vlákenný materiál vyrobený ze všech roztoků byl poté zkoumán pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a snímkován. Snímky vláken pořízené SEM byly následně zpracovány pomocí systému pro počítačovou analýzu obrazu. Na snímcích byly změřeny průměry vláken a poté vypočítán jejich aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Na závěr byly porovnány průměrné hodnoty průměrů vláken a směrodatné odchylky shodných materiálů a koncentrací, ale vyrobených odlišnými metodami. Kombinace odstředivého a elektrostatického zvlákňování oproti zvlákňování odstředivému vykazovala, krom jednoho, u všech vyrobených vzorků v průměru jemnější vlákna i jejich nižší směrodatné odchylky. Na základě těchto zjištění je možné potvrdit náš předpoklad, že u námi zkoumaných materiálů umožňuje kombinované zvlákňování, oproti zvlákňování odstředivému, docílit menších průměrů vláken. Takto vyrobená vlákna navíc vykazují i menší směrodatné odchylky jejich průměrů.

Klíčová slova: nanovlákno, odstředivé zvlákňování, elektrospinning, kombinace odstředivého a elektrostatického zvlákňování, průměr vlákna

Abstract

The aim of this study is to compare the characteristics of the fiber material produced on an experimental spinner of Technical University in Liberec. This device allows the production of fibers by two methods. The first one is the centrifugal spinning, then the second one the combination of centrifugal and electrostatic spinning. Spinner consists of grounded spinneret which consists of an electric driven motor and collector arranged in a circle around the spinneret. The collector consists of eight rods of circular cross section, mutually conductively connected. Connection of segments of the collector allows easy link to a high voltage source, and its subsequent discharge. On this equipment we tested spinning of three different polymer solutions. Each of solution was prepared at three different weight concentrations. Fibrous material made of all solutions was then examined by scanning electron microscope. Images of fibers taken by SEM were processed using a computer system for image analysis. The diameter of the fiber measured on the images and the average diameter and standard deviation were calculated. Finally we compared average values of fiber diameters and standard deviation by materials of the same weight concentration but made by different methods. The combination of centrifugal and electrostatic spinning against centrifugal spinning showed with the, exception of one sample, that the samples produced had an average finer fibers and a lower standard deviation of diameter. Based on these findings, it is possible to confirm our assumption that for examined material combined spinning compared to centrifugal spinning enables to achieve smaller fiber diameters. Thus fibers produced moreover exhibit smaller standard deviation of diameters.

Keywords: nanofiber, centrifugal spinning, electrospinning, combination of centrifugal and electrostatic spinning, fiber diameter

Obsah

1	ÚVOD	11
2	REŠERŠE	12
2.1	Elektrospinning.....	12
2.1.1	Elektrospinning – zvlákňování z jehly/kapiláry	15
2.1.2	Elektrospinning – bezjehlový stacionární.....	18
2.1.3	Elektrospinning – bezjehlový rotační.....	19
2.2	Odstředivé zvlákňování	21
2.2.1	Rotary jet spinning	21
2.2.2	Bezjehlové odstředivé zvlákňování.....	22
2.3	Kombinace odstředivého zvlákňování a elektrospinningu.....	25
3	CÍL EXPERIMENTU	27
4	POUŽITÉ MATERIÁLY	28
5	ZAŘÍZENÍ	29
5.1	Nastavení parametrů zařízení a zapojení	31
6	POPIS EXPERIMENTU	33
7	ZVLÁKŇOVÁNÍ.....	34
7.1	Zvlákňování PVB	34
7.1.1	PVB, snímky SEM	37
7.1.2	Vyhodnocení zvlákňování PVB a diskuse.....	41
7.2	Zvlákňování PCL.....	42
7.2.1	PCL, snímky SEM	45
7.2.2	Vyhodnocení zvlákňování PCL a diskuse	49
7.3	Zvlákňování PA6	50
7.3.1	PA6, snímky SEM	53
7.3.2	Vyhodnocení zvlákňování PA6 a diskuse.....	57
7.4	Porovnání průměrných hodnot všech vzorků	58
8	ZÁVĚR	59
9	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	60

Seznam obrázků

Obrázek 1 : Průběh vzniku Taylorova kužele z kapky kapaliny.	13
Obrázek 2 : Taylorův kužel a vznik nanovlákná pomocí elektrospinningu.	14
Obrázek 3 : Princip elektrospinningu.	15
Obrázek 4 : Náhled na keramickou porézní trubici a proudy polymeru.	16
Obrázek 5 : Řez zobrazující porézní trubku, s válcovým kolektorem.	16
Obrázek 6 : Distribuce četnosti průměrů vláken PA6 vyrobených jehlovým elektrospinningem a elektrospinningem z porézní trubky.....	17
Obrázek 7 : Bezjehlový stacionární elektrospinning – z kovové tyčky.....	18
Obrázek 8 : Bezjehlový proces zvlákňování – rotační elektrospinning.....	19
Obrázek 9: Forcespinning™	22
Obrázek 10: Princip melt spinning.....	23
Obrázek 11 : Kombinace elektrostatického a odstředivého zvlákňování.	25
Obrázek 12 : SEM snímek nanovláken vyrobených kombinovaně.	26
Obrázek 13: Spinner, pohled z boku.....	32
Obrázek 16 : PVB 10 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	37
Obrázek 17 : PVB 10 hmotnostních %, zvětšeno 500x.....	37
Obrázek 18 : PVB 10 hmotnostních %, zvětšeno 10000x.	38
Obrázek 19 : PVB 12 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	38
Obrázek 20 : PVB 12 hmotnostních %, zvětšeno 1000x.....	39
Obrázek 21 : PVB 12 hmotnostních %, zvětšeno 5000x.....	39
Obrázek 22 : PVB 14 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	40
Obrázek 23 : PVB 14 hmotnostních %, zvětšeno 1000x.....	40
Obrázek 24 : PVB 14 hmotnostních %, zvětšeno 5000x.....	41
Obrázek 25 : PCL 16 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	45
Obrázek 26 : PCL 16 hmotnostních %, zvětšeno 1000x.	45
Obrázek 27 : PCL 16 hmotnostních %, zvětšeno 5000x.	46
Obrázek 28 : PCL 18 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	46
Obrázek 29 : PCL 18 hmotnostních %, zvětšeno 1000x.	47
Obrázek 30 : PCL 18 hmotnostních %, zvětšeno 5000x.	47
Obrázek 31 : PCL 20 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	48
Obrázek 32 : PCL 20 hmotnostních %, zvětšeno 1000x.	48
Obrázek 33 : PCL 20 hmotnostních %, zvětšeno 5000x.	49
Obrázek 34 : PA6 13 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	53
Obrázek 35 : PA6 13 hmotnostních %, zvětšeno 1000x.....	53
Obrázek 36 : PA6 13 hmotnostních %, zvětšeno 5000x.....	54
Obrázek 37 : PA6 15 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	54
Obrázek 38 : PA6 15 hmotnostních %, zvětšeno 1000x.....	55
Obrázek 39 : PA6 15 hmotnostních %, zvětšeno 5000x.....	55
Obrázek 40 : PA6 18 hmotnostních %, zvětšeno 100x.....	56
Obrázek 41 : PA6 18 hmotnostních %, zvětšeno 1000x.....	56
Obrázek 42 : PA6 18 hmotnostních %, zvětšeno 5000x.....	57

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled materiálů zvlákňovatelných bezjehlovým rotačním elektrospinningem.	20
Tabulka 2: Přehled frekvencí otáčení a obvodových rychlostí spinnerety o průměru $d = 50$ mm v závislosti na napájecím napětí motoru U	31
Tabulka 3: Přehled aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PVB.	36
Tabulka 4: Přehled aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PCL.....	44
Tabulka 5: Přehled aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PA6.....	52

Seznam grafů

Graf 1: Zvlákňování PVB. Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty průměrů vláken PVB.	34
Graf 2: Zvlákňování roztoku PVB 10 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.	35
Graf 3: Zvlákňování roztoku PVB 12 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.	35
Graf 4: Zvlákňování roztoku PVB 14 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.	36
Graf 5: Zvlákňování PCL. Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty průměrů vláken PCL.....	42
Graf 6: Zvlákňování PCL 16 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.....	43
Graf 7: Zvlákňování PCL 18 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.....	43
Graf 8: Zvlákňování PCL 20 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.....	44
Graf 9: Zvlákňování PA6. Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty průměrů vláken PA6.....	50
Graf 10: Zvlákňování PA6 13 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.....	51
Graf 11: Zvlákňování PA6 15 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.....	51
Graf 12: Zvlákňování PA6 18 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.....	52
Graf 13: Přehled aritmetických průměrů z naměřených průměrů vláken vyrobených ze všech koncentrací polymerních roztoků.	58

Seznam symbolů, zkratek a termínů

PVB	Polyvinyl butyral
PA6	Polyamid 6
PCL	Polykaprolakton
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
PAL	Povrchově aktivní látky
μ	Aritmetický průměr
σ	Směrodatná odchylka
U	Napětí
v	Rychlost
s	Dráha
t	Čas
V	Volt
d	Průměr
r	Poloměr
p_c	Kapilární tlak
p_e	Elektrický tlak
γ	Povrchové napětí kapaliny
E	Intenzita elektrického pole
ϵ_0	Permitivita vakua
F_o	Odstředivá síla
F_c	Kapilární síla
ω	Úhlová rychlost
ρ	Hustota
q	Náboj
f	Frekvence
R_o	Reynoldsovo číslo
H	Viskozita
R	Rádus

1 Úvod

Nanotechnologie patří v současné době k velmi sledovaným a diskutovaným technickým oborům. Co jsou to vlastně nanotechnologie? Jde o technické obory, ve kterých se pracuje s materiály o rozměrech v řádu nanometrů tzn. 10^{-9} m. Znamená to, že stavební prvky takových materiálů jsou rozměrově na molekulární či dokonce atomární úrovni. V praxi je možné se setkat i s jinými definicemi. Důležitější než definice jsou však vlastnosti, kterými se tyto materiály vyznačují. Nanomateriály se vyznačují unikátními vlastnostmi, vycházejícími především z jejich velkého specifického měrného povrchu. Jednou z důležitých vlastností nanovláken je jejich porozita ovlivnitelná procesními podmínkami. Je možné připravit jak hladká vlákna, tak vlákna s póry o velmi malých velikostech. Vzhledem ke své hmotnosti vynikají nanomateriály i v mechanických vlastnostech.

Od poslední dekády minulého tisíciletí, kdy nastal prudký rozvoj nanotechnologií, jsou navrhovány nové postupy výroby a starší stále zdokonalovány. Zpočátku laboratorní postupy se během let vývoje přeměnily v aplikace umožňující průmyslové využití nanomateriálů. Paleta produktů, které lze nanotechnologiemi připravit, je velmi široká. Zahrnuje tvarově odlišné výrobky od nanočástic, přes vlákna, trubice, destičky až po 3D struktury. Nanomateriály jsou využívány jako velmi výkonné filtrační materiály. Vynikající vlastnosti vykazují nanovláknenné kompozity. Samostatnou kapitolou jsou pak aplikace využívající uhlíkových nanotrubic. Nanovlákna umožňují pěstování tkání i postupné dávkování léků v nich navázaných. Z pohledu typu materiálů jsou využívány různé syntetické a biologické polymery, ale i anorganické sloučeniny a prvky. Uplatnění nanotechnologií nacházíme mimo textilních oborů ve zdravotnictví, automobilovém průmyslu, elektronice, kosmetice, ale i v jiných oborech. Je zřejmé, že postupem času nachází nanotechnologie uplatnění ve stále širším okruhu oborů a aplikací.

Nanovlákna jsou připravována rozličnými výrobními postupy. Jsou mezi nimi zastoupeny technologie laboratorní i metody vhodné pro průmyslovou výrobu. Z účelu použití vyplývají odlišné nároky na zařízení a v konečném důsledku na jejich cenu. Zvolená technologie ovlivňuje výrobnost a vlastnosti vyrobených vláken jakými jsou třeba průměr, nebo jejich orientace. Některé výrobní postupy jsou navíc limitovány omezenou volbou použitelných polymerů.

Pro potřeby experimentu jsou v další kapitole uvedeny pouze zvláknovací procesy relevantní pro tuto práci. Detailněji je popsáno elektrostatické zvláknování, zvláknování odstředivé a na závěr kombinace obou výše uvedených metod. Poslední dva zvláknovací postupy byly předmětem experimentu.

2 Rešerše

2.1 Elektrospinning

Elektrospinning je metodou výroby, při které je pro tvorbu vláken využívána síla elektrického pole. Rozlišujeme metody jehlové a bezjehlové. Bezjehlové postupy jsou dále děleny na rotační a stacionární. Procesy elektrostatického zvlákňování jsou definovány materiálovými a procesními parametry, které se vzájemně ovlivňují. Změnami parametrů je možno ovlivňovat morfologii vyráběného materiálu i průměry vláken. Mezi procesní parametry patří uspořádání zvlákňovacího zařízení, vzdálenost elektrody od kolektoru, použité napětí, teplota, vlhkost. Materiálovými podmínkami jsou typ polymeru, jeho molekulová hmotnost a distribuce molekulových hmotností, rozpouštědlo a koncentrace roztoku, u tavenin teplota, viskozita, povrchové napětí, elektrická vodivost, aditiva.

Nanovlákná při elektrospinningu vznikají takzvaným samosestavováním. Jde o souhru řady spolupůsobících fyzikálních jevů. Tyto jevy umožňující vznik nanovlákná a vláknenné vrstvy a přímo ovlivňují jejich vlastnosti. Vlastnosti vláken je tak možné ovlivnit jen částečně a nepřímo. Elektrospinning je podmíněn dvěma hlavními, fyzikálními jevy. Kapilárním tlakem p_c vyjádřeným jako poměr dvojnásobku povrchového napětí kapaliny γ vůči poloměru r kruhového povrchu roztoku, například kapky

$$p_c = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{Rovnice 1})$$

a elektrickým tlakem. Elektrický tlak p_e je vyjádřen jako polovina násobku druhé mocniny celkové intenzity elektrického pole E a permitivity vakua ϵ_0 .

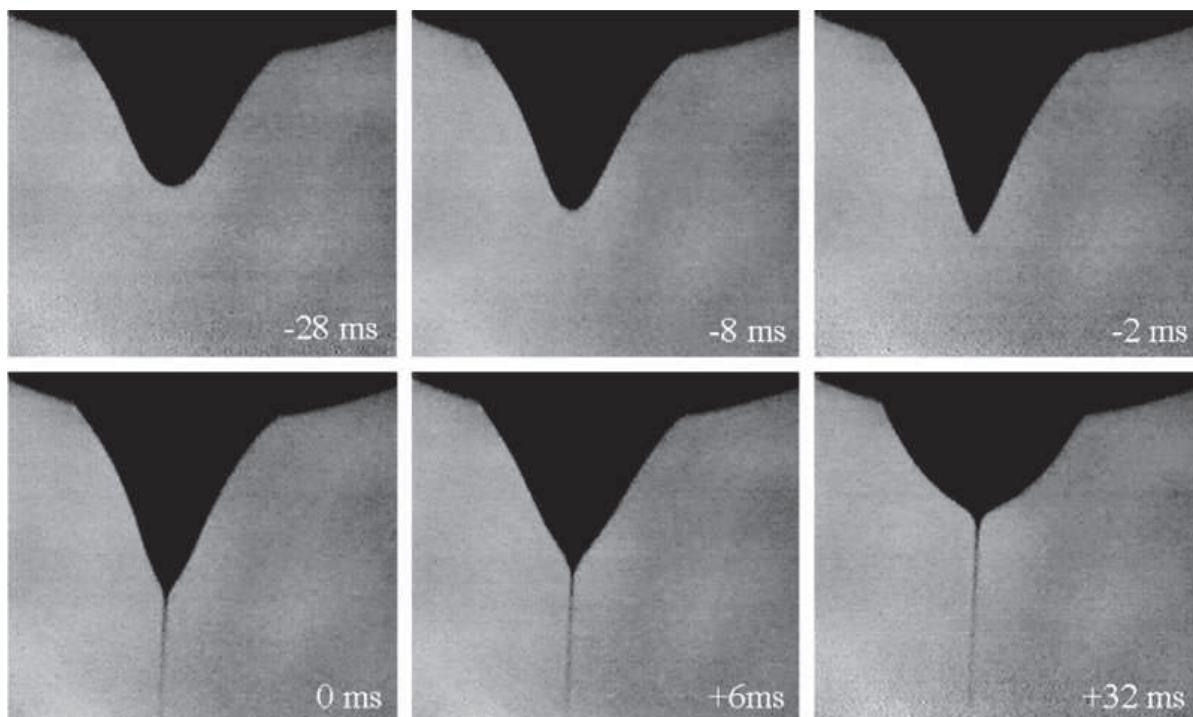
$$p_e = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \quad (\text{Rovnice 2})$$

Elektrospinning je možný pouze v případě, že elektrický tlak je vyšší, než tlak kapilární.

$$p_c \geq p_e \quad (\text{Rovnice 3})$$

Pouze za situace vyjádřené rovnicí (3) se při elektrospinningu z původní kapky na konci kapiláry, nebo volném povrchu roztoku, vytvoří Taylorův kužel. Z vrcholu kužele je následně směrem ke kolektoru vystřelen proud polymerního roztoku. Jednotlivé fáze tohoto procesu jsou znázorněny a popsány v článku Electrospinning jets and polymer nanofibers [1].

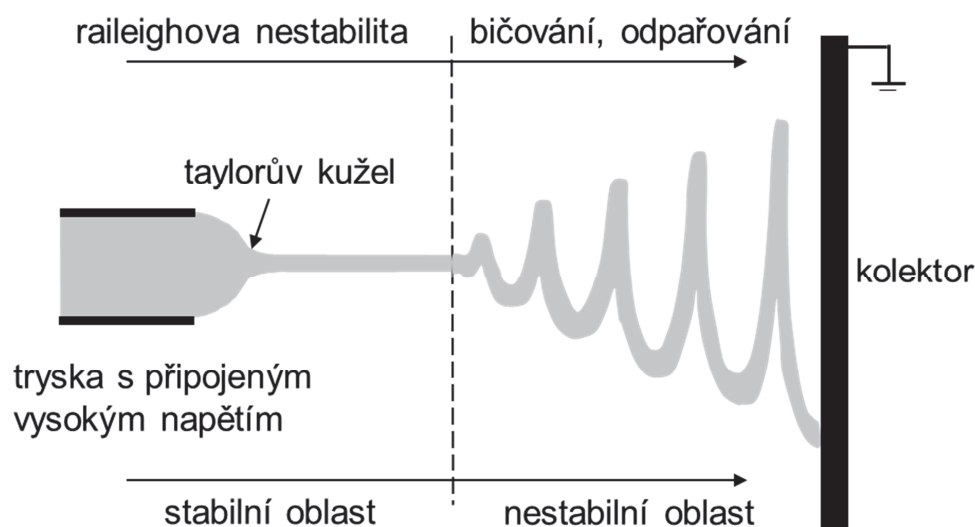
Po oddělení polymerního proudu od Taylorova kužele se kapka vrací do svého původně sférického tvaru. Celý cyklus tvorby Taylorova kužele (obrázek 1), výtrysku polymerního proudu a formování kapky probíhá v řádu desítek milisekund.



Obrázek 1 : Průběh vzniku Taylorova kužele z kapky kapaliny. Na vybraných snímcích jsou záběry z videa pořizujícího záběry v intervalu 2 MS. Snímek, na kterém se poprvé objevil polymerní proud byl zvolen jako čas nula. Vysoké napětí bylo připojeno jen o něco dříve, než před 28 MS. Kapka roztoku POE na snímku v čase -28 MS už byla elektrickým polem změněna do tvaru kužele. Zaoblený vrchol kužele se zaostřuje a z hrotu kužele vychází v čase 0 proud polymeru. V čase +6 MS byl tvar kužele změněn a o 26 MS později zaujímá kapka opět oblé tvar. Rychle se prodlužující a ztenčující polymerní proud, nesoucí elektrický náboj, se oddělil od kapky. Tento stabilní tvar přetrvával tak dlouho, dokud z něho neunikl polymerní proud roztoku. Uniklý roztok byl v kapce doplněn skrz otvor ve lžici. Kapka na lžici ulpívá pomocí povrchového napětí. V tomto pokusu byl v kapalině o výšce hladiny několika milimetrů umístěná ve lžici vytvořen hydrostatický tlak. Tvar a velikost ustáleného stavu kapky se může změnit, pokud se změní hodnoty hydrostatického tlaku, nebo hodnoty elektrického pole. Délka vodorovné hrany snímku je 1 mm. Electrospinning jets and polymer nanofibers [1]

Po oddělení polymerního proudu od Taylorova kužele v první fázi tvorby nanovlákn je jeho pohyb pomalý a polymerní proud se nachází ve stabilní oblasti (Obrázek 2). Přibližováním se ke kolektoru je pohyb vznikajícího vlákna zrychlován. Dochází k ohybové nestabilitě polymerního proudu a takzvanému bičování. Vznikající, elektricky nabitě, vlákno je deformováno do spirálovitého tvaru a dále prodlouženo za současného odpařování rozpouštědla. V případě použití taveniny je vznikající vlákno

během dloužení ochlazováno. V obou případech je vzniklé nanovláknو následně zachyceno a uloženo na kolektoru výrobního zařízení.



Obrázek 2 : Taylorův kužel a vznik nanovláknna pomocí elektrospinningu.

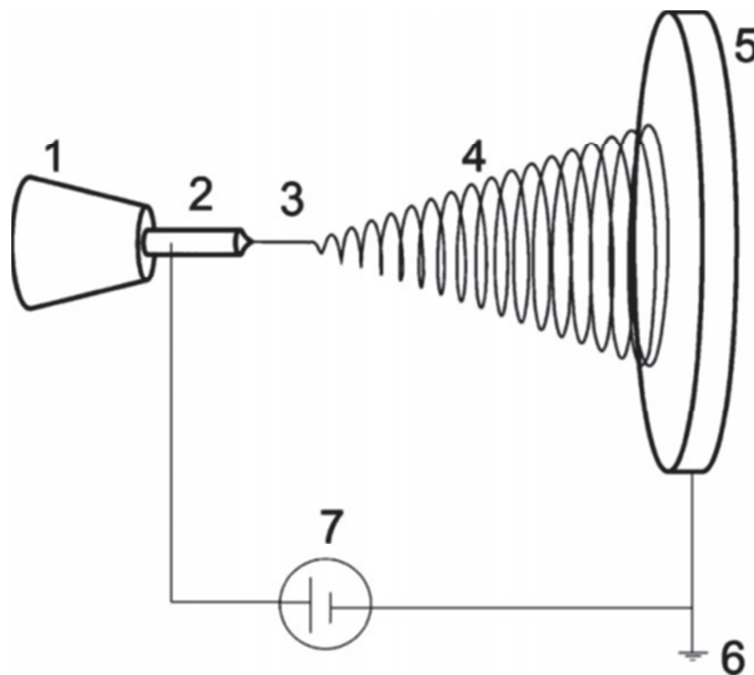
Zvlákňováním extrémně zředěných roztoků dochází vlivem rayleighovy nestability na rozhraní kapaliny a vzduchu ke vzniku perličkového efektu. V tomto případě je ve vytrysklém polymerním proudu v převaze povrchové napětí nad viskoelastickými silami. Proud polymeru se tak snaží zaujmout energeticky výhodnější tvar, jakým je koule se svým nejnižším poměrem objemu vůči povrchu. Perličkování je možné v některých případech odstranit změnou procesních nebo materiálových parametrů. Příkladem může být zvýšení napětí nebo použití PAL. V jiných případech je naopak žádoucího rozpadu polymerního proudu na kapky, známého také pod pojmem electrospraying, využíváno pro nanášení submikronových kapek na různé povrchy.

Vzniklá vlákna jsou po zachycení a vybití na kolektoru výrobního zařízení náhodně uložena ve vznikající vlákenné vrstvě. Orientaci vláken ve vlákenné vrstvě lze ovlivnit použitím vhodně navrhnutých, nejčastěji pohyblivých kolektorů. Pro ilustraci je možné uvést vibrující desky, rotující válce, vidličky, bubny, nebo bodové kolektory. Speciálním případem typu kolektoru je tištěný spoj. Vlákna vzniklá elektrospinningem mají průměry od 50 nm výše.

Pro zvlákňování z taveniny lze použít například PE, nebo PP. Jsou využívány roztoky PA 6, PVA, PVB, PUR, PAN, PVDF, PVP.

2.1.1 Elektrospinning – zvlákňování z jehly/kapiláry

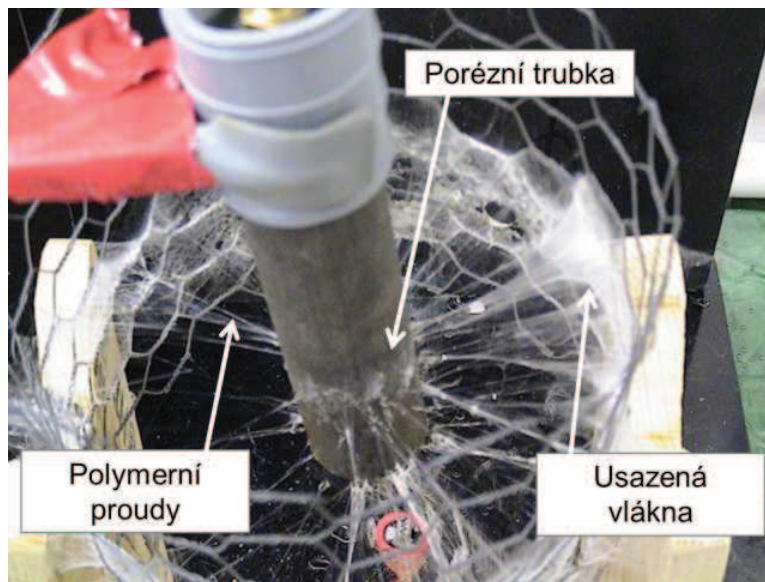
Jehlová zařízení sestávají ze tří základních součástí. Dávkovacího zařízení se stříkačkou ukončeného kapilárou, kolektoru a zdroje vysokého napětí.



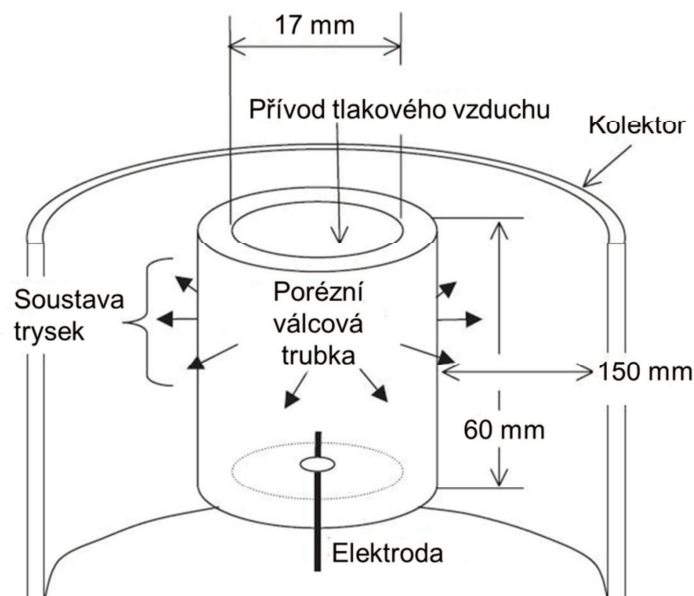
Obrázek 3 : Princip elektrosponingu (1) Dávkovací zařízení se stříkačkou, (2) Jehla sloužící zároveň jako elektroda, (3) Stabilní část polymerního prudu, (4) Zóna bičování, (5) Kolektor, (6) Uzemnění, (7) Zdroj vysokého napětí. Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century) [3]

Na jehlu (2) je přiveden jeden z pólů zdroje vysokého napětí (7) a druhý pól pak na kovový kolektor (5). Z dávkovacího zařízení (1) je kapilárou ven vytlačován polymerní roztok nebo tavenina. Vznik vlákna je popsán v předešlé kapitole. Vyrobené vlákno je nakonec zachyceno na kolektoru (6) přístroje. Jehlová zařízení jsou vhodná spíše pro laboratorní účely. Nevýhodou tohoto výrobního postupu je jeho malá výrobnost. Za další nevýhodu je možno považovat jeho poměrnou složitost. Pro zvýšení produkce je nutné navýšení počtu trysek. Zvýšení počtu trysek s sebou ovšem přináší vysoké pořizovací náklady. Jehlovým elektrosponingem jsou v závislosti na nastavení procesu vyráběna vlákna o průměrech 100 nm - 1000 nm.

V článku *Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface* [2] je prezentován postup, kterým se autoři článku snaží odstranit nevýhodu malé výrobnosti jehlových zařízení. V pokusném zařízení je kapilára nahrazena porézní trubicí z polyuretanu nebo keramiky. Fotografie ze zvlákňování pomocí tohoto postupu je znázorněna na obrázku 4. Řez celým přístrojem je vyobrazen na obrázku 5.



Obrázek 4 : Náhled na keramickou porézní trubici a proudy polymeru vznikající na jejím povrchu. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface [2]

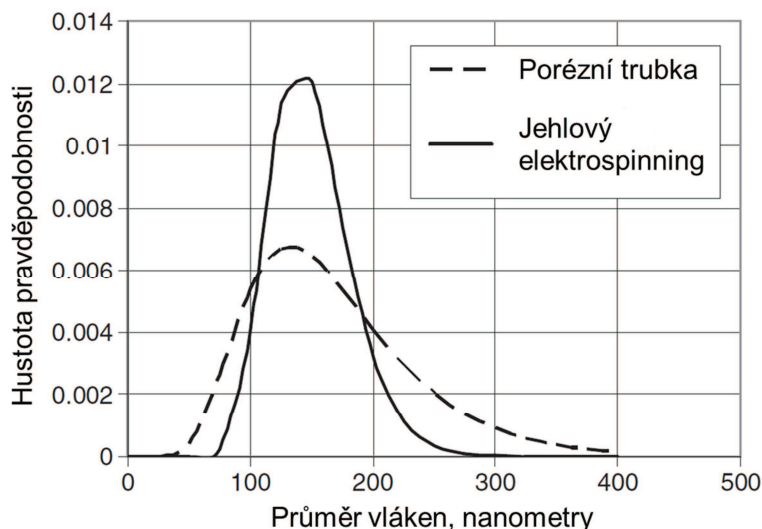


Obrázek 5 : Řez zobrazující válcovou porézní trubku, se souosým válcovým kolektorem. (rozměry neodpovídají měřítku). Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface [2]

Spodní část trubice, o vnějším průměru 31 mm, byla trvale uzavřena a opatřena elektrodou. Do protějšího konce válce byl upevněn přívod stlačeného vzduchu pracující s tlakem 0,4 - 0,8 kPa. Trubka samotná byla vyrobena z porézního polyuretanu. Velikost pórů se pohybovala v rozmezí od 10 do zhruba 100 μm .

Pórovitost, o hodnotě 0,43, byla vypočítána jako podíl objemu pórů k objemu stěny trubky. Póry, v polyuretanové trubici, se vyznačovaly vysokými rozměrovými a geometrickými nepravidelnostmi. Použitím porézní trubice byl podstatně navýšen počet kapilár, ze kterých může probíhat zvlákňování. Kapiláry vystupující na povrch trubky mají stejnou funkci jako ústí jehly. Poté co tlak na polymerní roztok vytvoří v ústích kapilár kapičky roztoku, připojené vysoké napětí z nich formuje Taylorovy kužele a probíhá zvlákňování znázorněné na obrázku 4.

Jako reference pro porovnání průměrů vyrobených vláken a výrobnosti nového zařízení posloužila vlákna vyrobená jehlovým elektrospinningem. Jehlové zvlákňovací zařízení bylo sestaveno podle obrázku 3. Byla použita jehla o vnitřním průměru 0,5 mm. Špička jehly byla od kolektoru vzdálena 15 cm. Napětí 20 000 V bylo shodné pro oba zvlákňovací postupy. Pro obě metody zvlákňování byl použit roztok polyamidu 6 a kyseliny mravenčí o shodné hmotnostní koncentraci. Byly porovnány průměry vláken vyrobených oběma metodami a hodnoty zaneseny do grafu 6. Porovnáním výrobnosti metody jehlového elektrospinningu a zvlákňováním z porézní trubice o délce 2 cm bylo autory konstatováno, že nový postup je zhruba 250 krát výkonnější. Jehlovou metodou bylo vyráběno $0,02 \text{ gh}^{-1}$ oproti 5 gh^{-1} při zvlákňování z porézní trubice. Extrapolací lze odhadnout rychlost produkce pro trubku délky 1 m a to na 252 gh^{-1} na 1 metr délky trubky.



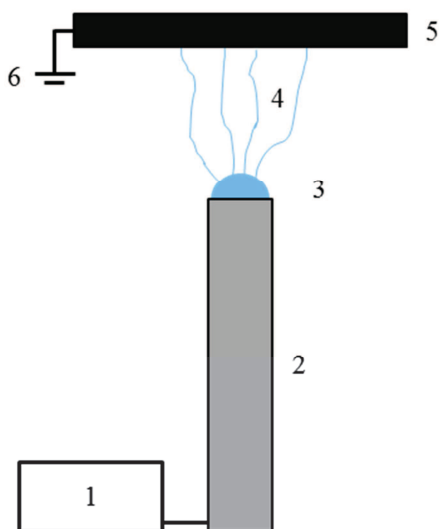
Obrázek 6 : Distribuce četnosti průměrů vláken PA6 vyrobených jehlovým elektrospinningem a elektrospinningem z porézní trubky. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface [2]

Z obrázku 6 vyplývá, že vlákna vyrobená oběma metodami mají podobné průměry. Avšak vlákna vyráběná porézní trubicí mají oproti zvlákňování z jehly větší rozsah průměrů vláken.

Obecným problémem zařízení obsahujících kapiláry nebo jehly, je jejich velmi malý vnitřní průměr, a tím riziko jejího zneprůchodnění například při přerušení výroby, nebo vychladnutí.

2.1.2 Elektrospinning – bezjehlový stacionární

U bezjehlových stacionárních metod probíhá zvlákňování přímo z volného povrchu polymerního roztoku. Příkladem, technicky asi nejjednoduššího zařízení pro výrobu nanovláken, je aparát na obrázku 7.



Obrázek 7 : Bezjehlový stacionární elektrospinning – z kovové tyčky (1) Zdroj vysokého napětí, (2) kovová tyčka, elektroda, (3) Kapka výchozího polymerního materiálu – roztok, nebo tavenina, (4) Vznikající nanovlákná, (5) Kolektor, (6) Uzemnění kolektoru

Na horní podstavu válcové tyčky z kovu (2), sloužící jako elektroda, je umístěn zvlákňovaný polymer (3). Kolektor zařízení (5) je uzemněn (6). Po připojení zdroje vysokého napětí (1) k elektrodě dojde ke vzniku elektrického pole. Původně polokulovitý tvar kapky je vlivem elektrického tlaku deformován a na povrchu kapky, se vytvářejí Taylorovy kužele. Tyto jevy vedou k tvorbě nanovláken (4). Vzhledem ke konstrukci tohoto zařízení není možné doplňovat výchozí polymerní materiál v průběhu výroby vláken. Plocha podstavy tyčky umožňuje pracovat jen s velmi omezeným objemem polymeru. Jedná se o metodu diskontinuální, vhodnou pouze pro laboratorní účely s velmi nízkou výrobností.

2.1.3 Elektrospinning – bezjehlový rotační

Bezjehlové rotační metody elektrospinningu jsou založeny na zvlákňování přímo z volného povrchu elektrody při jejím relativně pomalém otáčení. Na povrchu elektrody samovolně ulpívá zvlákňovaný polymerní roztok nebo tavenina a není třeba technicky složitějšího dávkovacího zařízení. Oproti zvlákňování z jehly je zde docilováno mnohem většího počtu polymerních proudů vytryskujících z celého povrchu elektrody a tím podstatného zvýšení produkce vláken. Zvlákňování může probíhat z různých typů elektrod. Namátkou můžeme uvést spirály nebo kotoučky. Převratem v této metodě je myšlenka týmu profesora Jirsáka [4] použít jako elektrody rotující válec smáčený v polymerním roztoku, nebo tavenině. Tato idea vede až k sestrojení komerčně úspěšného zařízení Nanospider®.



Obrázek 8 : Bezjehlový proces zvlákňování – rotační elektrospinning.
<http://www.elmarco.cz/fotogalerie/technologie-nanospider/>

Firmou Elmarco s.r.o., která je výrobcem zařízení Nanospider[®], je v závislosti na procesních a materiálových parametrech udávána střední hodnota průměru vyráběných vláken od 50 nm. Technologie umožňuje zvlákňování roztoků i tavenin. Přehled základních použitelných materiálů je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled materiálů zvlákňovatelných bezjehlovým rotačním elektrospinningem.

Přehled materiálů zvlákňovatelných elektrospinningem			
Organické polymery	Anorganické sloučeniny	Kovy	Biopolymery
PA6	TiO ₂	Pt	PVA (polyvinylalkohol)
PA6/12	SiO ₂	Cu	PLA (Kyselina polymléčná)
PAI (Polyamidimid)	SnO ₂	Mn	PCL (Polykaprolaktam)
PUR (Polyuretan)	WO ₃		Želatina
PES (Polyethersulfon)	Al ₂ O ₃		Chitosan
PVA (Polyvinylalkohol)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂		Kolagen
PAN (Polyakrylonitril)			PAA (Polyaramid)
PEO (Polyetylenoxid)			
PS (Polystyren)			
PVDF (Polyvinylidenfluorid)			
PVP (Polyvinylpyrrolidon)			
PVP – I (Povidon-iodin)			

2.2 Odstředivé zvlákňování

Stejně jako u elektrospinningu můžeme postupy odstředivého zvlákňování rozdělit na tryskové a metody trysku nepoužívající. Nespornou výhodou této metody je možnost použití nevodivých roztoků, nebo tavenin. Podobně jako u elektrospinningu je i zde podmíněn vznik vláken nerovnováhou sil při zvlákňování (Rovnice 6). Při odstředivém zvlákňování je při tvorbě vlákna nahrazena síla elektrického pole silou odstředivou (Rovnice 5). Oproti elektrospinningu vzniká polymerní proud vlivem odstředivé síly O působící proti síle kapilární P_c (Rovnice 4).

$$F_c = o\gamma\cos\theta \quad (4)$$

Kde o je obvodem kruhu, γ povrchové napětí a θ je úhel, který svírá vektor povrchového napětí vůči kolmici k podstavě.

a odstředivá síla, kde je m hmotnost tělesa, ω úhlová rychlost a r poloměr křivosti.

$$F_o = m\omega^2r \quad (5)$$

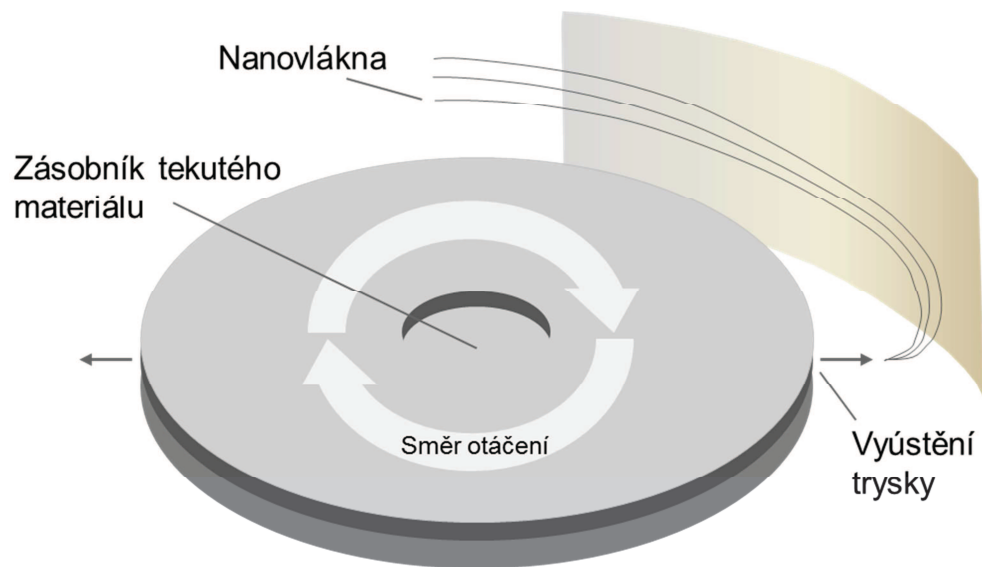
Vznik vláken je tedy podmíněn převahou síly odstředivé nad kapilární.

$$F_o \geq F_c \quad (6)$$

Mezi procesní parametry odstředivého zvlákňování patří uspořádání zvlákňovacího zařízení, vzdálenost spinnerety od kolektoru a rychlost jejího otáčení, teplota a vlhkost. Materiálovými podmínkami jsou typ polymeru, jeho molekulová hmotnost a distribuce molekulových hmotností, typ rozpouštědla, koncentrace roztoku, viskozita, povrchové napětí, aditiva, u tavenin navíc jejich teplota.

2.2.1 Rotary jet spinning

Odstředivé zvlákňování se v odborných publikacích objevuje také pod názvy centrifugal spinning, rotary jet spinning, nebo přímo pod obchodním názvem ForcespinningTM firmy FibeRio[®] Technology Corporation [5]. Odstředivá zvlákňovací metoda využívá pro výrobu vláken odstředivé síly vznikající na rotujícím kotouči spinnerety. Pravděpodobně nejrozšířenějším zařízením je varianta využívající trysky spojené se zásobníkem materiálu připevněným na spinneretě. Společnost FibeRio[®] Technology Corporation vyrábí stroje na přípravu nanovláken právě touto technologií.



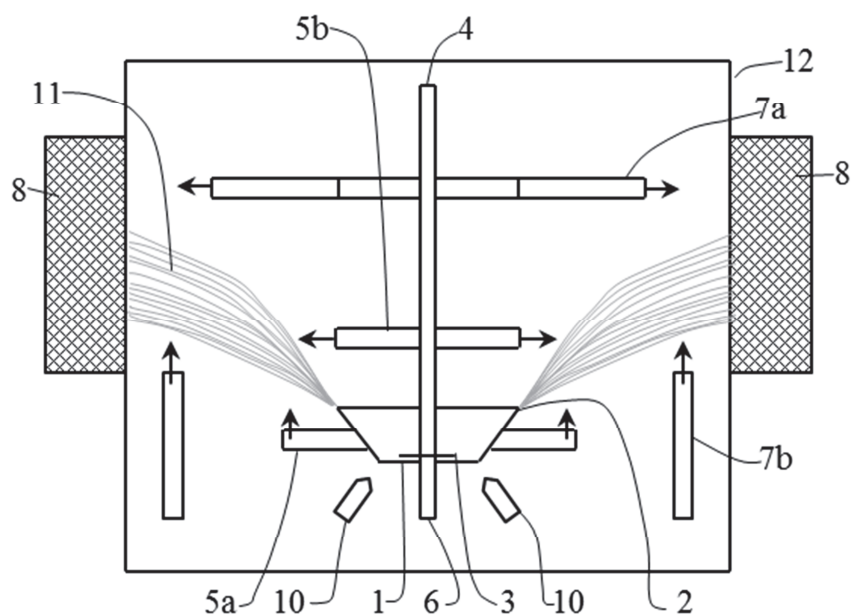
Obrázek 9: Forcespinning™ - princip výroby nanovláken odstředivým zvlákňováním se spinneretou vybavenou tryskou [5]

Do zásobníku spinnerety je umístěn výchozí materiál ve formě taveniny, nebo roztoku. Odstředivá síla vzniklá otáčením spinnerety, v řádu tisíců otáček za minutu, vytlačují spolu s hydrostatickou silou kapalinu skrz trysku ven ze spinnerety. Proti těmto silám působí kapilární síla. Při překonání kapilární síly je kapalina vytlačena tryskou ven. V trysce dochází k současnému rozpletení a orientaci molekul polymeru. Po průchodu tryskou se z proudu polymeru začíná tvořit vlákno. Při rotačním pohybu dochází k dlužení vláken, vypařování rozpouštědla, případně chlazení taveniny a k následnému zachytávání vláken na kolektoru zařízení. Tato metoda je využívána pro průmyslovou výrobu nanovláken. Pomocí forcespinningu jsou vyráběna vlákna o průměru větším než 45 nm. Pro výrobu vláken jsou mimo jiné používány fluorované polymery, polyuretany, polyester, polyolefiny, polyamidy, polyimidy, polymery na biologické bázi a keramické materiály.

2.2.2 Bezjehlové odstředivé zvlákňování

Pro naši práci je velmi důležitá následující varianta odstředivého zařízení. Jde o variantu beztryskovou, patentovanou firmou DuPont jako melt spinning [6]. Pojem melt spinning je však oproti patentové přihlášce US8,277,711B2 používán pro celou řadu dalších výrobních zvlákňovacích postupů. V literatuře se velmi často objevují pojmy melt splitting, nebo spin-coating. Zařízení na obrázku 10 původně navržené pro zvlákňování z tavenin umožňuje i přívádění horkých či chladných plynů (N_2 , vzduch) do prostoru zvlákňování.

Základem přístroje je opět spinnereta rotující ve vysokých otáčkách. Oproti předchozí metodě však není spinnereta vybavena tryskou.



Obrázek 10: Princip melt spinning (1) Disk spinnerety, (2) Vnější hrana spinnerety, (3) Statický stírací disk, (4) Trubička dávkovacího zařízení, (5a,b) Rotující kroužky s tryskami horkého plynu, (6) Šachta, (7a,b) Chladicí trysky, (8) Kolektor, 10 Vyhřívání. Melt spinning z patentové přihlášky US 8,277,711 B2 [6]

Disk spinnerety (1) je buď vypouklý, až do tvaru polokoule, nebo plochý a je spojen šachtou (6) s vysokootáčkovým motorem. Nad diskem spinnerety může být volitelně umístěn statický stírací disk (3) sloužící ke zlepšení distribuce zvláknovaného materiálu po ploše spinnerety a směrem k její vnější hraně (2). Oba již zmíněné disky jsou nepřímo vyhřívány (10). Tavenina je dávkovacím zařízením trubičkou (4) dodávána na spinneretu (1). Rotující kroužky s tryskami horkého plynu (5a,b) směřujícími na disk s taveninou a jeho okraje udržují taveninu a tvořící se vlákna na potřebné teplotě a napomáhají tak k jejich dlužení. Trysky mohou být nasměrovány i ke kolektoru a pomáhat tak k němu vlákna navádět. Chladicí trysky (7a,b) mohou velmi rychle ochlazovat vlákna ještě před dosáhnutím kolektoru. Kolektor (8) může být chlazen. Pohyblivá zástěna (12), která je součástí kolektoru pomáhá usměrňovat ukládaná vlákna. Zařízení umožňuje i připojení vysokého napětí pro zvýšení uniformity vláken. Oproti zvláknování z polymerních roztoků odpadá při melt spinningu a zvláknování z tavenin obecně recyklace rozpouštědel. Vyloučením rozpouštědel je tak tato metoda šetrnější k životnímu prostředí. Nevýhodou použití taveniny je nutnost udržet teplotu v přesném rozmezí teplot. Při překročení horní hranice teploty dochází k tepelné degradaci roztaveného polymeru. V opačném případě neprobíhá tvorba vláken.

V roce 2008 byl týmem R.T.Weitze publikován článek [8] představující zjednodušený postup a zařízení pro bezjehlové odstředivé zvláknování roztoků. Na

povrch ploché, hladké, rotující spinnerety je kapán polymerní roztok. Na povrchu spinnerety se vytváří tenká rovnoměrná vrstvička kapaliny o síle jen několika desítek mikrometrů. K tvorbě vlákna dochází vznikem poruch v kapalném filmu při vzájemném působení odstředivé a Laplaceovy síly. Tato síla působí v zakřivením povrchu roztoku díky povrchovému napětí. Rayleigh-Taylorova nestabilita na rozhraní roztoku polymeru a vzduchu způsobuje vznik tenkých proudů polymeru z vnějšího rámusu polymerního filmu. Vznikající vlákna jsou stejně jako v předchozím postupu dlužena, dochází k odpařování rozpouštědla, spirálovité deformaci vláken a usazování na kolektoru zařízení.

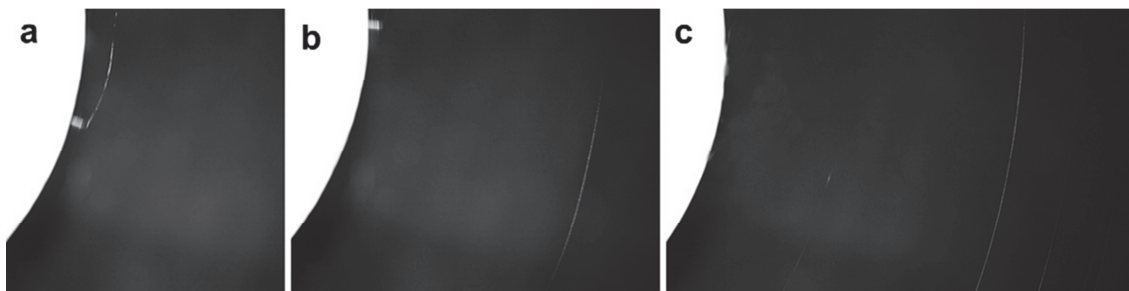
2.3 Kombinace odstředivého zvlákňování a elektrospinningu

Jak již samotný název napovídá, jsou vlákna vyráběna kombinací elektrospinningu a odstředivého zvlákňování. Pro zvlákňování mohou být použity pouze vodivé polymerní roztoky. S odhlédnutím od síly gravitační je při kombinaci odstředivého a elektrostatického zvlákňování tvorba vlákna a formování vlákněné vrstvy ovlivňováno třemi hlavními silami. Jde o kapilární sílu ve zvlákňovaném roztoku (Rovnice 4), sílu odstředivou (Rovnice 5) a sílu elektrického pole (Rovnice 7).

$$F = \frac{|q_1 q_2|}{4\pi\epsilon d^2} \quad (\text{Rovnice 7})$$

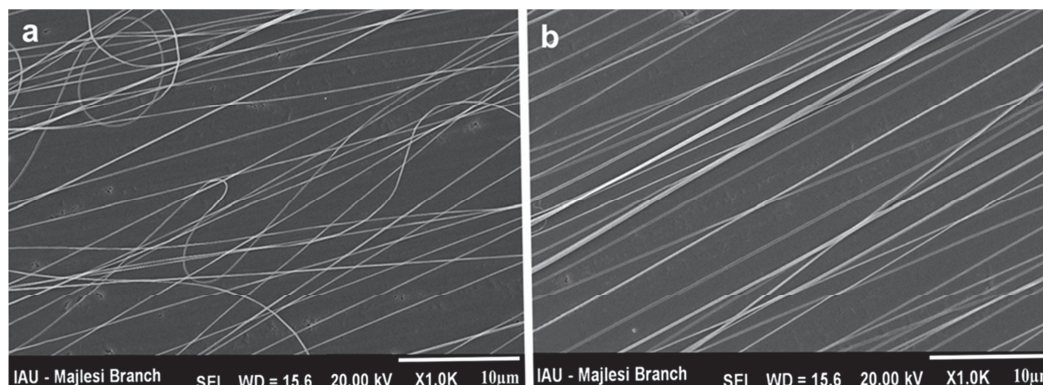
Coulombovým zákonem je určena elektrická síla, působící mezi dvěma bodovými náboji. Velikost elektrické síly závisí na velikosti nábojů q_1 a q_2 , vzdálenosti těles d a permitivitou prostředí ϵ mezi nimi.

V počátku je polymerní proud formován výhradně působením odstředivé síly proti síle kapilární. Po opuštění spinnerety je polymerní proud deformován současným působením elektrického pole a odstředivé síly. Vznikající vlákno je oběma silami rychle a intenzivně dlouženo. Posléze jsou vzniklá vlákna ukládána na kolektor zařízení. F.Dabirian [9] porovnává tvorbu vlákna elektrospinningem, odstředivým i kombinovaným způsobem. Pro srovnání je porovnáváno chování vody a 15 % hmotnostním roztoku PAN v dimetyl formamidu. Z pozorování jsou F.Dabirianem, oproti elektrospinningu, uváděny nižší frekvence výskytu ohybových nestabilit ve vznikajícím vlákně a jejich amplitudy. Autor tento fenomén vysvětluje rozdílem relativní rychlosti vlákna vůči okolnímu vzduchu, čímž dochází k rychlejšímu vypařování rozpouštědla z polymerního proudu. Při zvýšení koncentrace zvlákňovaného roztoku jsou ohybové nestability proudu zredukovány ještě více a proud putuje rovnou ke kolektoru. Na obrázku 11 je znázorněn polymerní proud roztoku PAN. Ze snímku je zřejmé, že polymerní proud je naprosto rovný.



Obrázek 11 : Kombinace elektrostatického a odstředivého zvlákňování 16 % hmotnostního roztoku PAN v DMF při otáčkách 6360 otáček za minutu. Ohybová nestabilita polymerního proudu je výrazně potlačena. A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems [9]

Jak je patrné ze snímků 12 a a b, z roztoků o vyšších koncentracích mohou být vyráběny vysoce orientované vlákenné vrstvy.



Obrázek 12 : SEM snímek nanovláken vyrobených kombinací elektrostatického a odstředivého zvlákňování z (a) 15 % and (b) 16 % hmotnostních roztoků PAN v DMF, při 6360 otáček za minutu a napětí 15 kV. A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems [9]

Princip tvorby polymerního proudu, jeho zakřivení a dloužení v závislosti na rychlosti otáčení, síle elektrického pole, hustotě, viskozitě a jejich vliv na vlastnosti vláken byl také zkoumán týmem W.M.Changa a je popsán v článku [10]. Vlastnosti polymerního proudu při kombinovaném postupu zvlákňování byly vyjádřeny Reynoldsovým číslem (vzorec 8).

$$Re = \frac{\rho v_0 R_0}{\eta_0} \quad (\text{Rovnice 8})$$

Reynoldsovo číslo je tedy podílem násobku hustoty roztoku ρ , rychlosti polymerního proudu v_0 a rádiusu polymerního proudu R_0 ku viskozitě polymerního roztoku η_0 . Velikostí Reynoldsova čísla, potažmo velikostí rádiusu polymerního proudu, jsou přímo ovlivněny vlastnosti vzniklých vláken. Při malém Re nemají vznikající vlákna dostatečný čas na dloužení a vznikají vlákna o vyšších průměrech. S rostoucím Re a poloměrem zakřivení se průměr vyráběných vláken snižuje a zároveň se snižuje i četnost výskytu defektů jako korálky na niti, perličky. Při nižších otáčkách spinnerety, nebo vyšší viskozitě roztoku, je možné zvětšit rádius polymerního proudu zvýšením napětí. Zároveň s vyšším napětím vzrůstá i orientovanost vláken ve vlákenné vrstvě.

3 Cíl experimentu

Cílem tohoto experimentu je ověření strukturních vlastností vláken vyrobených metodami odstředivého a kombinací odstředivého a elektrostatického zvlákňování.

U vyrobených vláken se zaměříme na tvorbu vad, průměrné hodnoty průměrů vláken a jejich směrodatné odchylky. Porovnáním chceme zjistit zda má způsob zvlákňování oběma metodami vliv na strukturní vlastnosti vláken a vlákenné vrstvy a jak se vlákna, popřípadě vlákenné vrstvy od sebe odlišují.

4 Použité materiály

Pro zvláknování byly připraveny roztoky tří polymerů ve třech různých hmotnostních koncentracích.

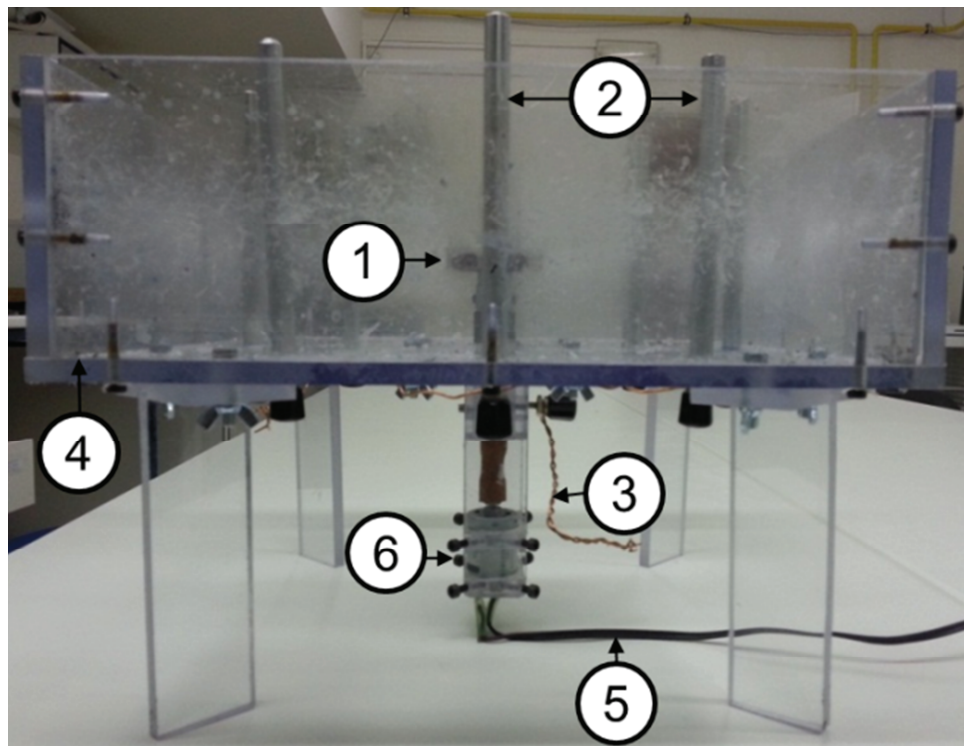
Prvním použitým polymerem byl polyvinyl butyral. Roztoky PVB a etanolu C_2H_5OH byly připraveny v koncentracích 10, 12 a 14 hmotnostních %. PVB byl vyroben firmou Kuraray a nese obchodní označení Mowital B60H. Molární hmotnost PVB činila $60\ 000\ g\cdot mol^{-1}$. Etanol byl vyroben firmou Tereos TTD, a. s. lihovar Kojetín. PVB je velmi dobře zvláknitelný materiál při použití různých zvláknovacích metod. V mnoha průmyslových oborech je PVB využíváno jako lepidla.

Druhým zvláknovaným polymerem byl polykaprolakton. Roztoky koncentrací 16, 18 a 20 hmotnostních% polykaprolaktonu $[-O(CH_2)_5CO-]_n$ byly připraveny z polymeru o molární hmotnosti $43\ 000 - 50\ 000\ g\cdot mol^{-1}$ vyrobeného firmou Polysciences, Inc. 400 Valley Road, Warrington, PA. Jako rozpouštědlo polymeru posloužila směs chloroformu $CHCl_3$ a etanolu C_2H_5OH připravená v poměru 9:1. Výrobce chloroformu je firma Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o.. Etanol byl vyroben ve firmě Tereos TTD, a. s. lihovar Kojetín. PCL je zástupcem materiálu často používaného v tkáňovém inženýrství. Jedná se o bikompatibilní a biodegradabilní materiál vhodný pro výrobu scaffoldů.

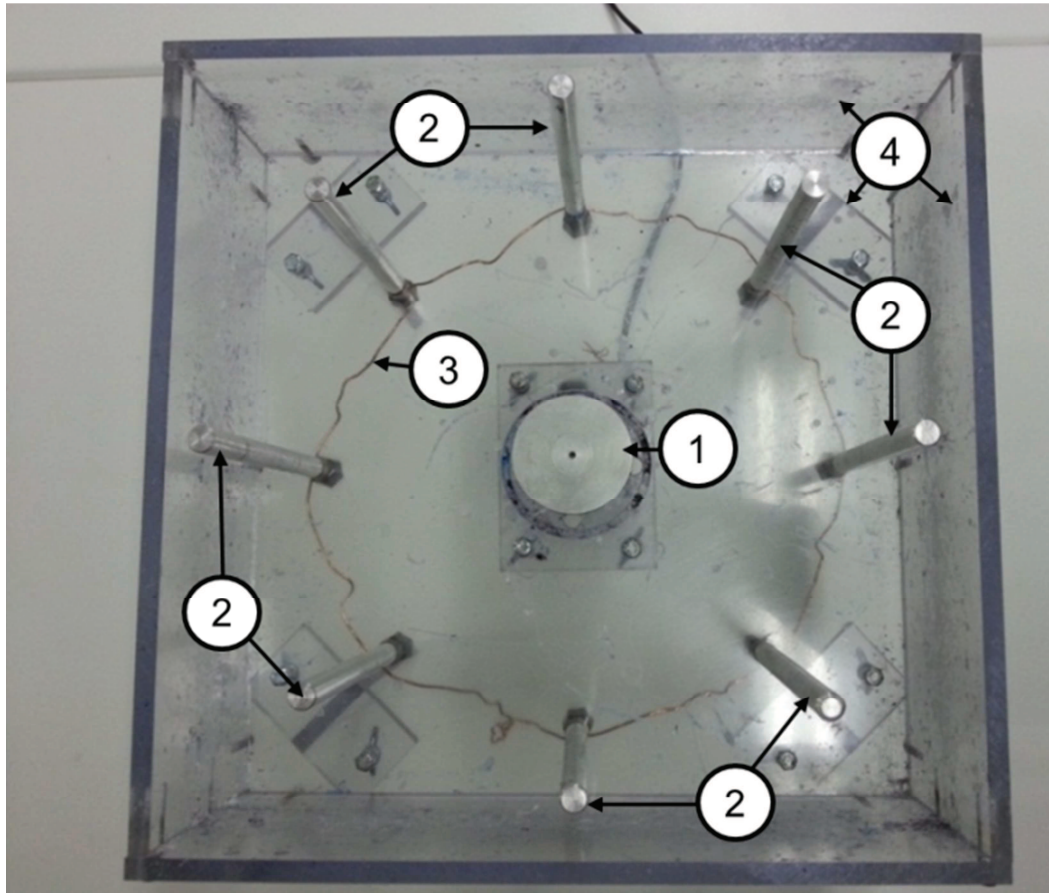
Třetím testovaným polymerem byl polyamid 6. Byly připraveny roztoky o hmotnostních koncentracích 13 %, 15 % a 18 %. Rozpouštědly byly kyseliny octová a mravenčí smíchané v poměru 2:1. PA6 pod obchodním označením Ultramid B27 byl vyroben firmou BASF. 99% kyselina octová (CH_3COOH) i 98% kyselina mravenčí ($HCOOH$) byly vyrobeny firmou Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o.. Polyamid 6 je používán pro výrobu filtračních materiálů a membrán. Dále může sloužit pro výrobu kompozitů ve spojení s uhlíkovými nanotrubicemi. Díky své biokompatibilitě nachází uplatnění jako materiál pro výrobu scaffoldů.

5 Zařízení

Zvlákňování vzorků bylo provedeno na experimentálním spinneru Technické univerzity v Liberci, Katedry netkaných textilií, obrázky 13 a 14. Tělo spinneru sestává z průhledného plexisklového boxu (4) čtvercového půdorysu. Ke dnu boxu je upevněn stejnosměrný elektromotor (6) otáčející spinneretou (1). Motor spinneru je spojen vodičem (5) s laboratorním zdrojem stejnosměrného proudu. Na rotoru elektromotoru je připevněna spinnereta kruhového průřezu. Spinner je vybaven dvěma spinneretami o průměrech 40 a 50 mm. Ke dnu boxu je taktéž uchycen kolektor (2). Kolektor je složen ze soustavy 8 tyček kruhového průřezu ze slitiny hliníku umístěné v pravidelných vzdálenostech v kruhu kolem spinnerety. Vnitřní průměr kolektoru má rozměr 240mm. Pro průměr spinnerety 40 mm je tak vzdálenost od kolektoru 100 mm a pro spinneretu o průměru 50 mm činí 95 mm. Jednotlivé elementy kolektoru jsou vzájemně vodivě propojeny vodičem (3). Připojením vysokého napětí na kolektor je možno vytvořit elektrické pole, popřípadě kolektor uzemnit.



Obrázek 13: Spinner, pohled z boku (1) spinnereta, (2) segmenty kolektoru, (3) propojovací vodič kolektoru, (4) plexisklový box, (5) napájecí vodič, (6) elektromotor.



Obrázek 14: Spinner, pohled shora (1) spinnereta, (2) segmenty kolektoru, (3) propojovací vodič kolektoru, (4) plexisklový box.

5.1 Nastavení parametrů zařízení a zapojení

Motor spinneru je napájený zdrojem stejnosměrného elektrického proudu a otáčí spinneretou frekvenci otáčení f . Frekvence otáčení je závislá na napájecím napětí motoru U . Hodnoty napětí, z nich vyplývající frekvence otáčení a obvodové rychlosti spinnerety jsou uvedeny v tabulce 2. Součinem frekvence otáčení a délky obvodu kruhu byla vypočtena dráha, která je spinneretou opsána z sekundu (Rovnice 7).

$$s = \pi d f \quad (\text{Rovnice 7})$$

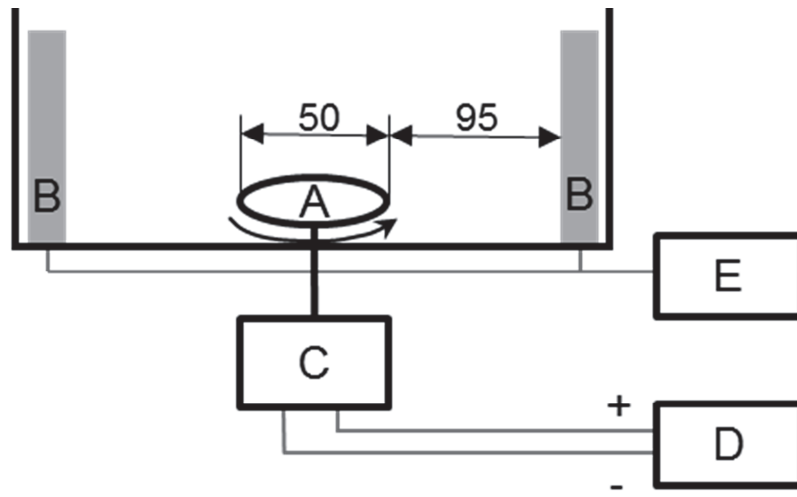
Obvodová rychlost byla vypočtena jako podíl dráhy opsané spinneretou za jednotku času (Rovnice 8).

$$v = \frac{s}{t} \quad (\text{Rovnice 8})$$

Tabulka 2: Přehled frekvencí otáčení a obvodových rychlostí spinnerety o průměru $d = 50$ mm v závislosti na napájecím napětí motoru U

Elektroodstředivé zvlákňovací zařízení		
Průměr spinnerety $d = 50$ mm		
U [V]	Frekvence otáčení spinnerety [Hz]	Obvodová rychlost spinnerety [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
2	67.87	10,66
3	86.30	13,56
4	119.53	18,78
5	157.53	24,75
6	188.80	26,66
7	225.23	35,38
8	251.40	39,49
9	272.57	42,81
10	308.48	48,46

Pro zvláknovací pokusy bylo zařízení sestaveno a zapojeno podle obrázku 15.



Obrázek 15 : Zapojení spinneru (A) spinnereta o průměru 50 mm, (B) kolektor (C) motor spinneru, (D) laboratorní zdroj stejnosměrného proudu (E) zdroj vysokého napětí.

Spinner byl osazen spinneretou (A) o průměru $d = 50$ mm a umístěn do digestoře. Vzdálenost okraje spinnerety od kolektoru (B) činila 95 mm. K motoru spinneru (C) byl vodiči připojen laboratorní zdroj stejnosměrného elektrického proudu (D), vyrobený firmou Hadex, spol. s r.o. (Laboratorní zdroj HY3010 0-30V/0-10A). Na laboratorním zdroji stejnosměrného elektrického proudu bylo nastaveno napětí 5 V, pod kterým pracoval elektromotor. Tomuto napětí odpovídá podle tabulky 2 obvodová rychlost spinnerety $24,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Kromě nastavení popsaného v předešlém odstavci, použitého pro odstředivé zvláknování byl pro kombinaci odstředivého a elektrostatického zvláknování navíc použit zdroj vysokého napětí SL150 firmy SPELLMAN HIGH VOLTAGE ELECTRONICS CORPORATION, připojený záporným pólem na obvod kolektoru. Jednotné napětí pro kombinované zvláknování činilo 20 kV.

Vzorky vláknenného materiálu byly před vložením do SEM pozlaceny v naprašovačce kovů Quorum Q150R ES. Vzorky nanovláken byly zkoumány a snímkovány rastrovacím elektronovým mikroskopem VEGA3 SB od firmy Tescan. Proměření vláken na snímcích ze SEM následně proběhlo pomocí programu obrazové analýzy NIS-Elements Advanced Research od společnosti NIKON.

6 Popis experimentu

Po úplném rozpuštění polymerů v rozpouštědlech byly roztoky kapány pipetou do středu rotující spinnerety zvláknovacího zařízení, nastaveného a pracujícího podle popisu v kapitole 5.1. Vlákna, usazená na kolektoru spinneru, byla po vyschnutí rozpouštědla vyjmuta a připravena na analýzu pomocí SEM. Po ukončení zvláknování každého jednotlivého roztoku byly z celého zařízení odstraněny zbytky vláken a z povrchu spinnerety film polymeru, který se během pokusu vytvořil. Identický postup byl aplikován také pro kombinaci odstředivého a elektrostatického zvláknování.

Příprava vláken pro zkoumání pomocí SEM spočívala v připevnění vláken na terčík elektronového mikroskopu a pozlacení v naprašovačce kovů zlatou vrstvičkou o tloušťce 7 nm. Vzorky vláken byly zkoumány a snímkovány rastrovacím elektronovým mikroskopem při zvětšeních od 20x do 10 000x. Po vytvoření snímků ze SEM byly na snímcích pomocí obrazové analýzy změřeny průměry 200 vláken všech zvlákněných vzorků. Pro měření průměrů vláken byly přednostně použity snímky o velikostech zvětšení 10 000x a 5 000x.

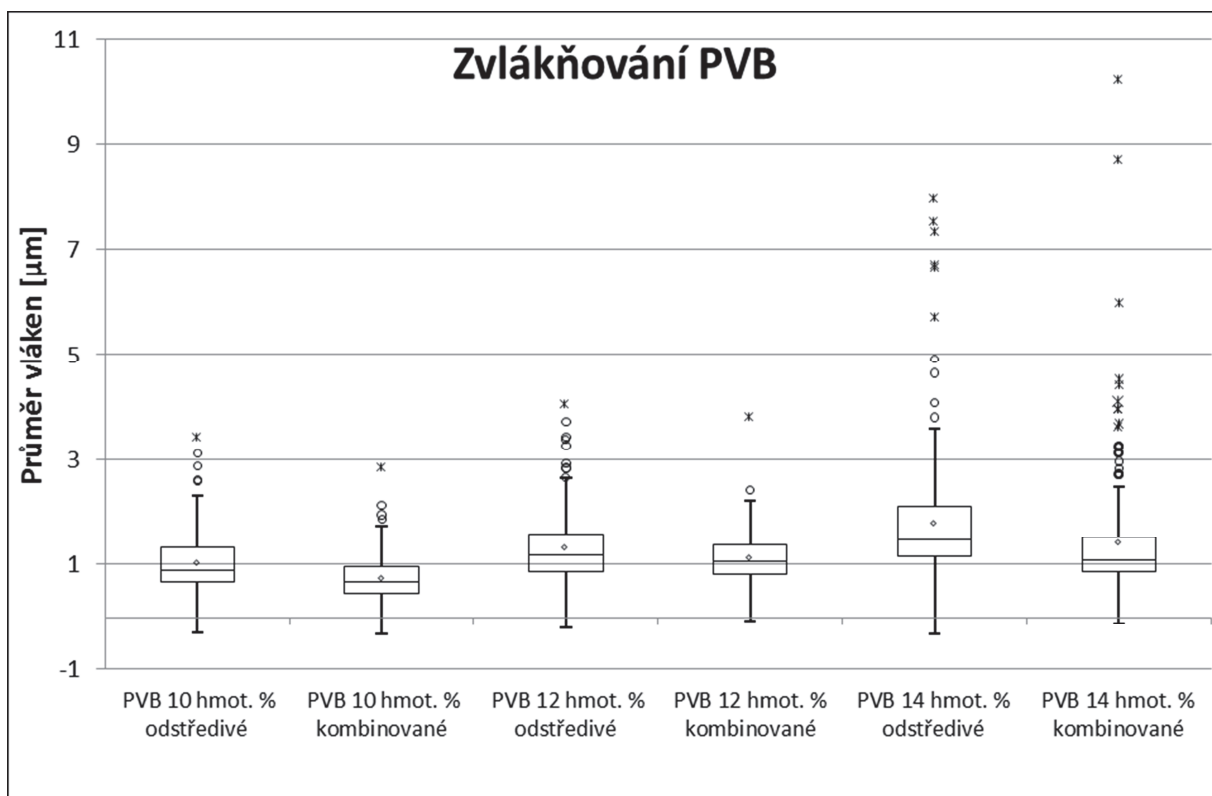
Naměřená data byla zpracována následujícím postupem. Pro názornost byly zpracovány krabicové grafy a byly vypočteny hranice homogenity jako 1,5 násobek mezikvartilového rozpětí. Vzdálená pozorování a extrémní hodnoty nebyly do dalšího vyhodnocení zahrnuty. Ze zbylých homogenních dat byly vypočítány aritmetické průměry průměrů vláken a jejich směrodatné odchylky. Dále byl pro aritmetický průměr vypočten 95 % interval spolehlivosti. Porovnávány byly aritmetické průměry a směrodatné odchylky vláken shodného polymeru a koncentrace, avšak vyrobené rozdílnými zvláknovacími metodami. Morfologie vlákenného materiálu byla posouzena vizuálně ze snímků v celém rozsahu zvětšení.

7 Zvlákňování

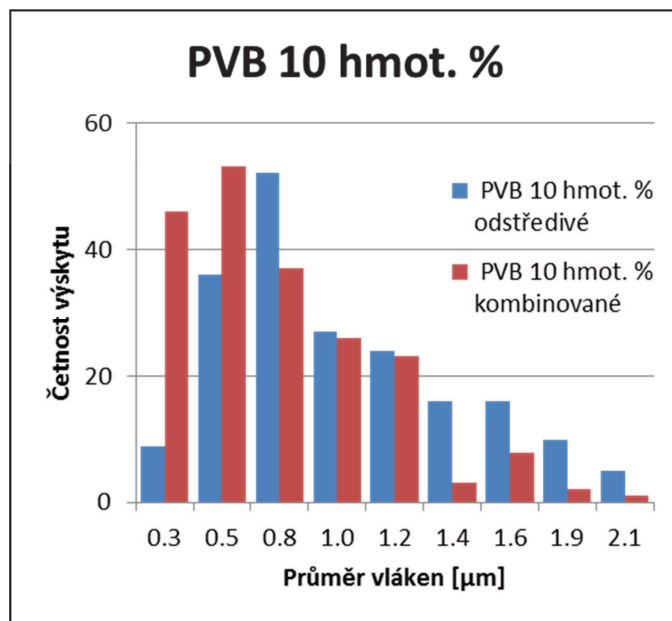
7.1 Zvlákňování PVB

Zvlákňování roztoků 12 a 14 hmotnostních % PVB probíhalo za teploty 23,6°C a relativní vlhkosti vzduchu 40 %. Odstředivé a kombinované zvlákňování koncentrace 14 hmotnostních % PVB pak za teploty 23,5°C a relativní vlhkosti vzduchu 30 %. Opakované zvlákňování koncentrace 14 hmotnostních % PVB bylo nutné z důvodu ztráty vzorků.

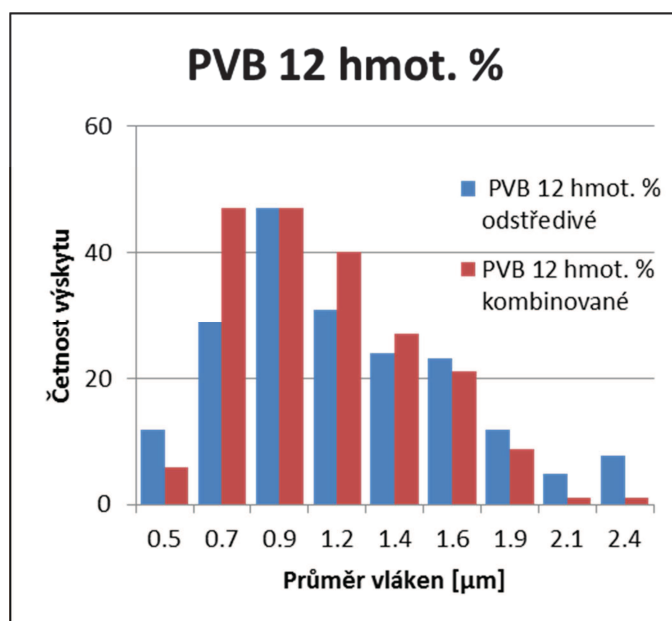
Při pohledu na hodnoty uvedené v grafu 1 je zřejmé, že nejvíce odlehlých pozorování a extrémních hodnot se vyskytovalo u obou vzorků 14 hmotnostních %. Tyto výrazně vybočující hodnoty mohly být teoreticky způsobeny i rozdílnými klimatickými podmínkami. Pro potvrzení nebo vyvrácení této domněnky by však bylo nutné provést zvlákňování veškerých roztoků PVB a jejich analýzu znovu.



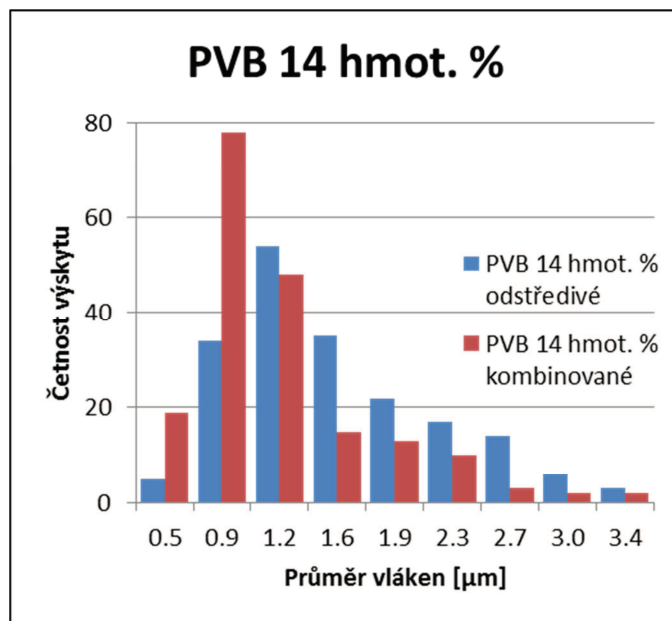
Graf 1: Zvlákňování PVB. Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty průměrů vláken PVB. Box definuje hodnoty Q1 a Q3 oddělené mediánem. Na úsečce vycházející z boxu je vynesena hodnota 1,5 násobku mezikvartilového rozpětí. Znakem \diamond je označena hodnota aritmetického průměru, \circ vzdálená pozorování a hvězdičkou extrémní hodnoty.



Graf 2: Zvláknění roztoku PVB 10 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.



Graf 3: Zvláknění roztoku PVB 12 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.



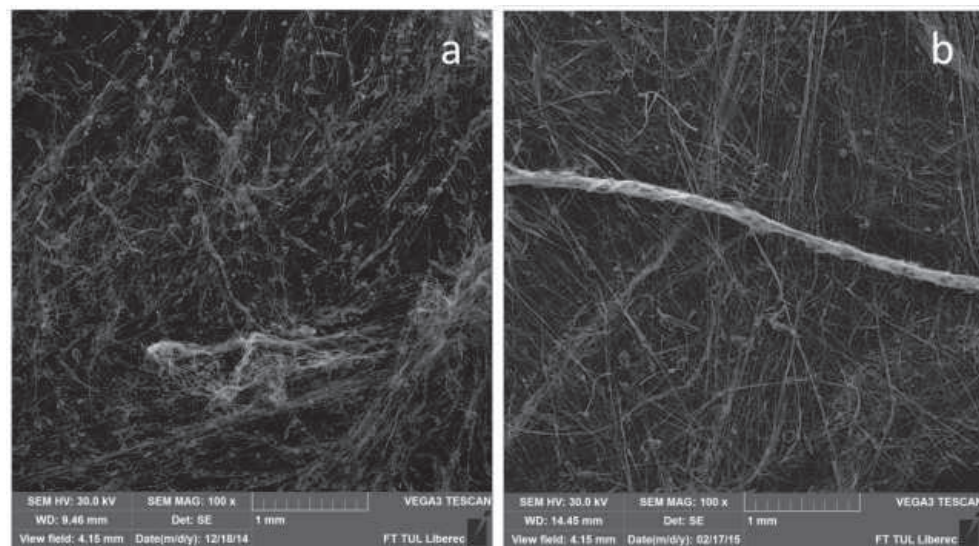
Graf 4: Zvlákňování roztoku PVB 14 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.

V grafech 2,3 a 4 jsou vyobrazeny četnosti výskytu vláken v devíti skupinách, rozdělených podle průměrů vláken. Kombinované zvlákňování PVB vykazuje větší počty jemnějších vláken, než zvlákňování odstředivé. Zvláště výrazně jsou vidět rozdíly obou metod zvlákňování u 10 % a 14 % roztoků (Graf 2 a Graf 4). V tabulce 3 nalezneme porovnání aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PVB. Se zvyšující se koncentrací zvlákňovaných roztoků rostly u odstředivé i kombinované metody hodnoty μ a σ průměrů vláken. Při porovnání stejných koncentrací roztoků, ale odlišných výrobních postupů, vykazuje kombinované zvlákňování ve všech třech koncentracích roztoků PVB u kombinovaného zvlákňování pokles hodnot μ průměrů vláken. Snižující se hodnota σ indikuje vzestup stejnoměrnosti průměrů vyrobených vláken.

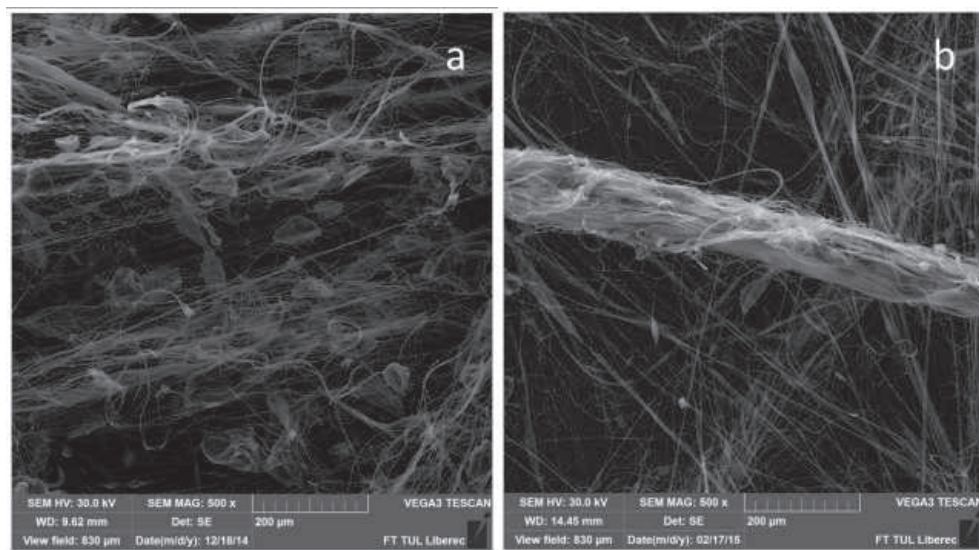
Tabulka 3: Přehled aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PVB.

Porovnání aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PVB [μm]				
	odstředivé zvlákňování		kombinované zvlákňování	
	μ	σ	μ	σ
PVB 10 hm. %	0.98	0.44	0.72	0.34
PVB 12 hm. %	1.21	0.48	1.10	0.36
PVB 14 hm. %	1.58	0.64	1.14	0.47

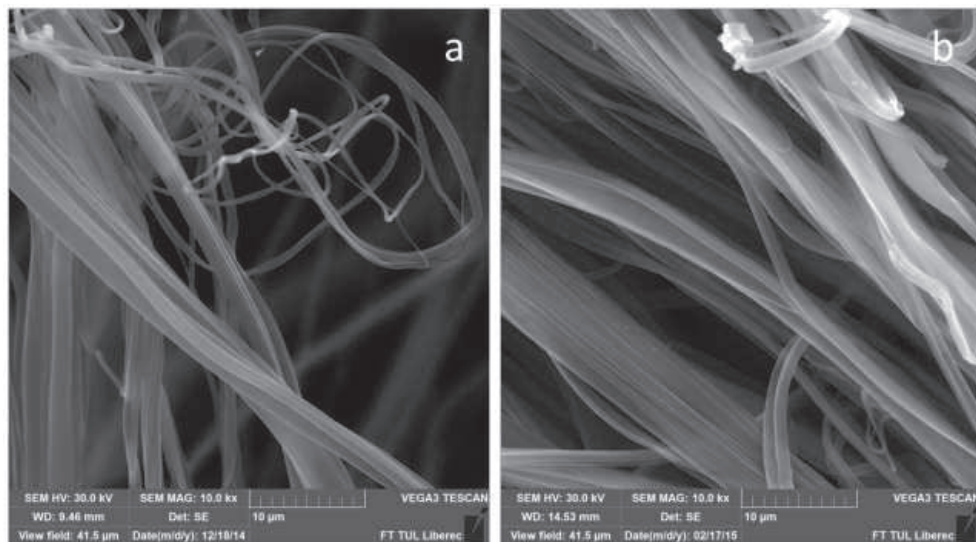
7.1.1 PVB, snímky SEM



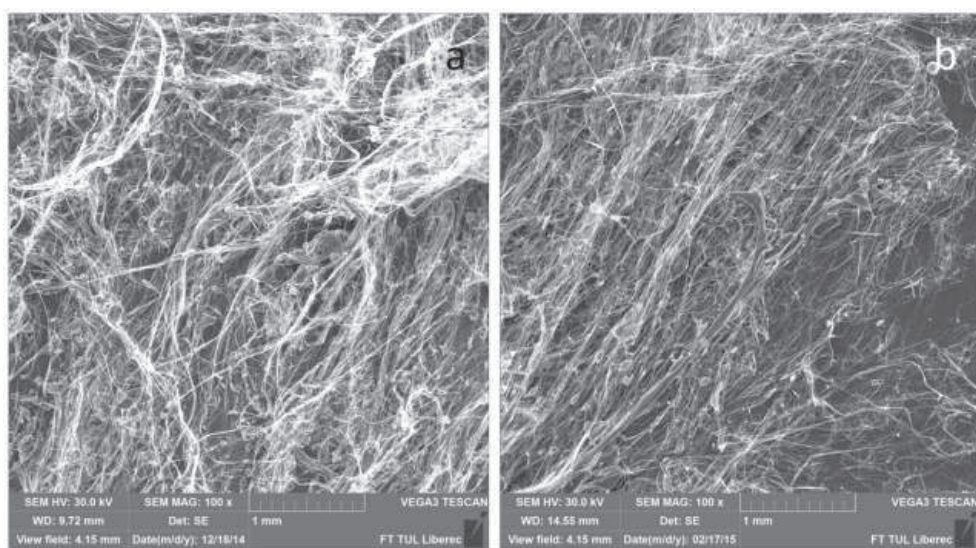
Obrázek 16 : PVB 10 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) je dobře patrný velmi početný výskyt perliček, který je u vzorku na obrázku b) podstatně zredukován. U obou snímků není patrná výraznější orientace celé vlákně vrstvy, pouze občasné křížící se pásy vláken.



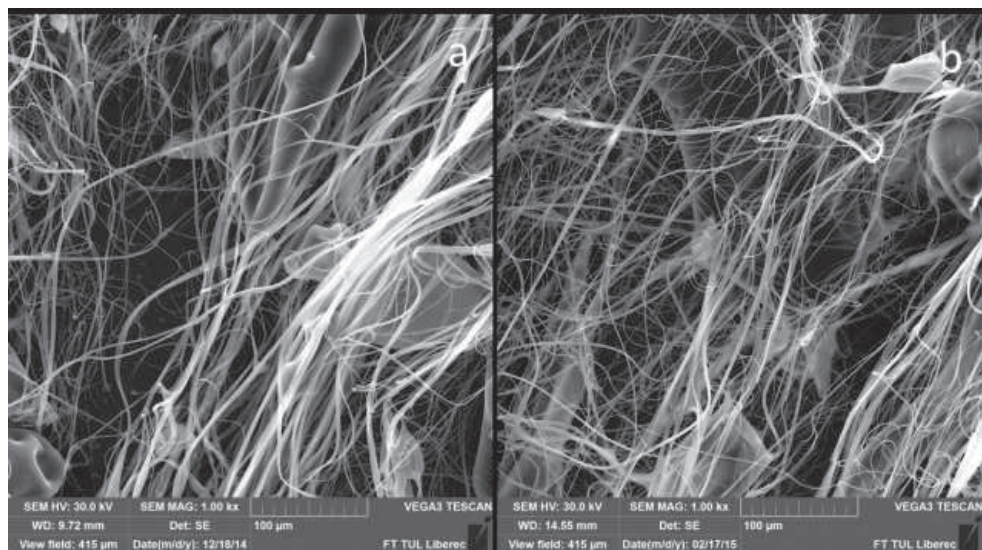
Obrázek 17 : PVB 10 hmotnostních %, zvětšeno 500x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) je viditelný vysoký výskyt perliček a částečná orientace vláken. Na obrázku b) je patrný snížený výskyt vad a vyšší orientace vlákně vrstvy.



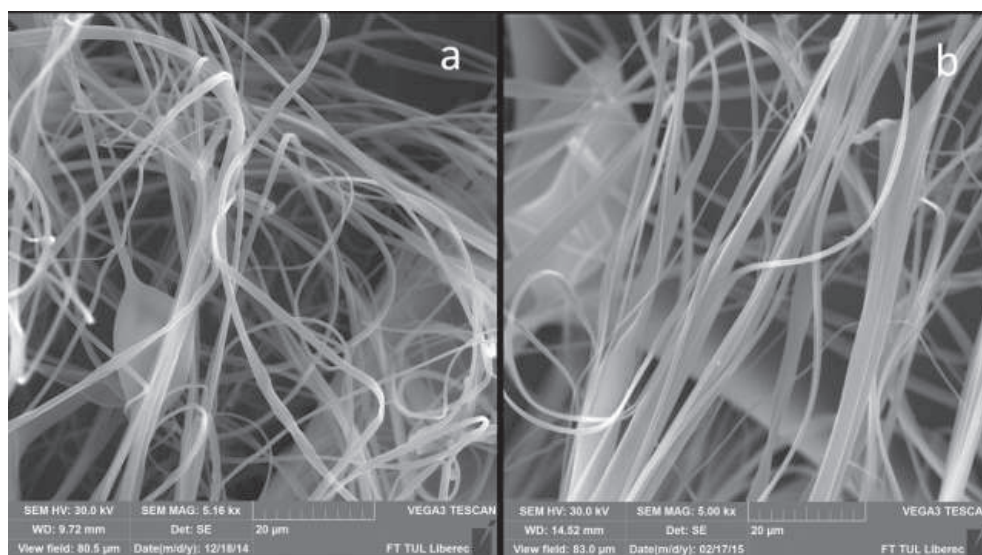
Obrázek 18 : PVB 10 hmotnostních %, zvětšeno 10000x, a) odstředivé b) kombinované. Detail zdvojených vláken.



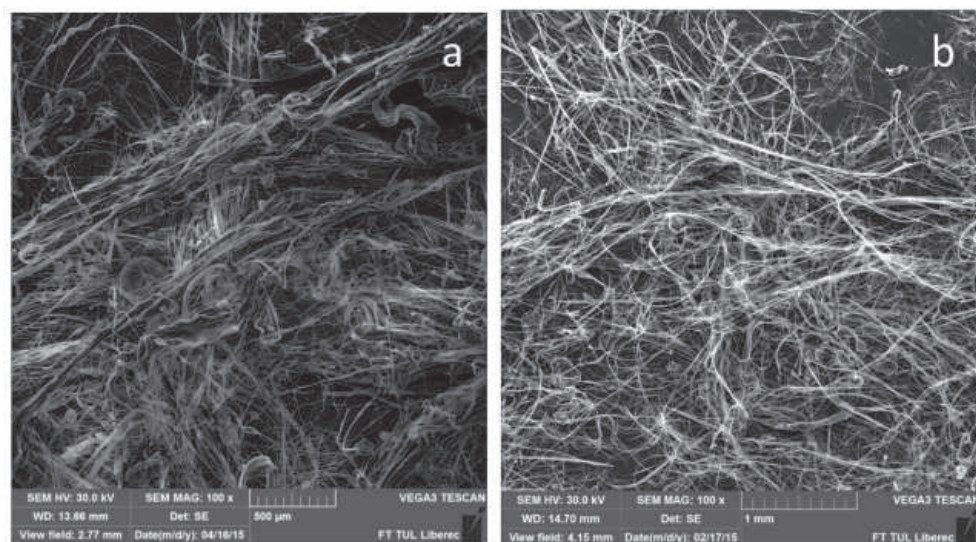
Obrázek 19 : PVB 12 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) početné svazky a chomáče vláken. Oproti koncentraci PVB 10 hmotnostních % je zde znatelný úbytek perliček ve vlákně. Obrázek b) vrstva vláken neobsahuje větší vlákně svazky. Vlákna jsou oproti obrázku a) více orientována.



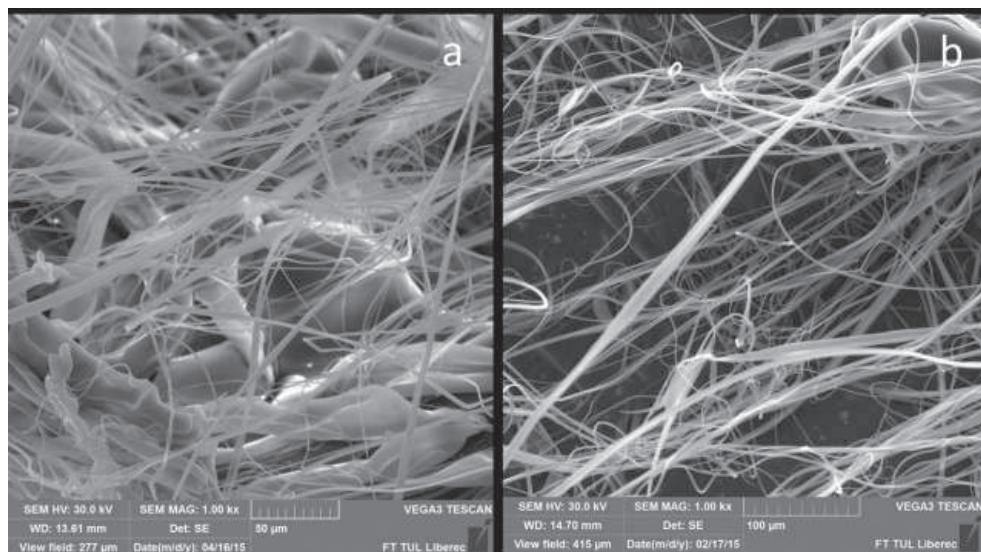
Obrázek 20 : PVB 12 hmotnostních %, zvětšeno 1000x, a) odstředivé b) kombinované . Na obou obrázcích jsou viditelné vady ve vlákně vrstvě.



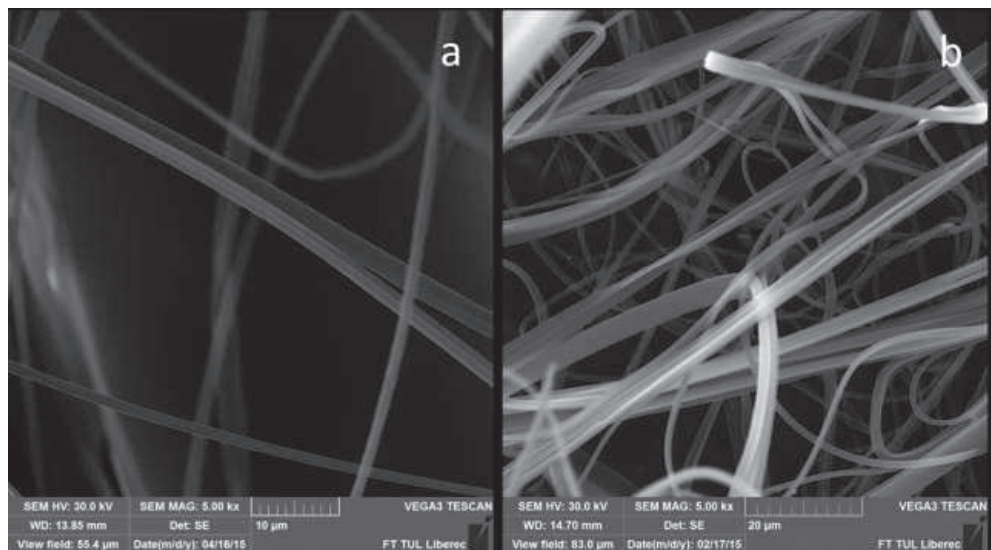
Obrázek 21 : PVB 12 hmotnostních %, zvětšeno 5000x, a) odstředivé b) kombinované. Detail zapletených, zdvojených a rozvětvených vláken na obrázku a) i b).



Obrázek 22 : PVB 14 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) početná nedloužená vlákna a minimální orientace vrstvy, se svazky vláken. Obrázek b) vrstva vláken neobsahuje vláknenné svazky a výskyt nedloužených vláken je minimální. Minimální je i orientace vláken ve vláknenné vrstvě.



Obrázek 23 : PVB 14 hmotnostních %, zvětšeno 1000x, a) odstředivé b) kombinované. Detail vad. Na obrázku a) velmi nesteromerná vlákna. Na obrázku b) snížení četnosti nedloužených vláken.



Obrázek 24 : PVB 14 hmotnostních %, zvětšeno 5000x, a) odstředivé b) kombinované.

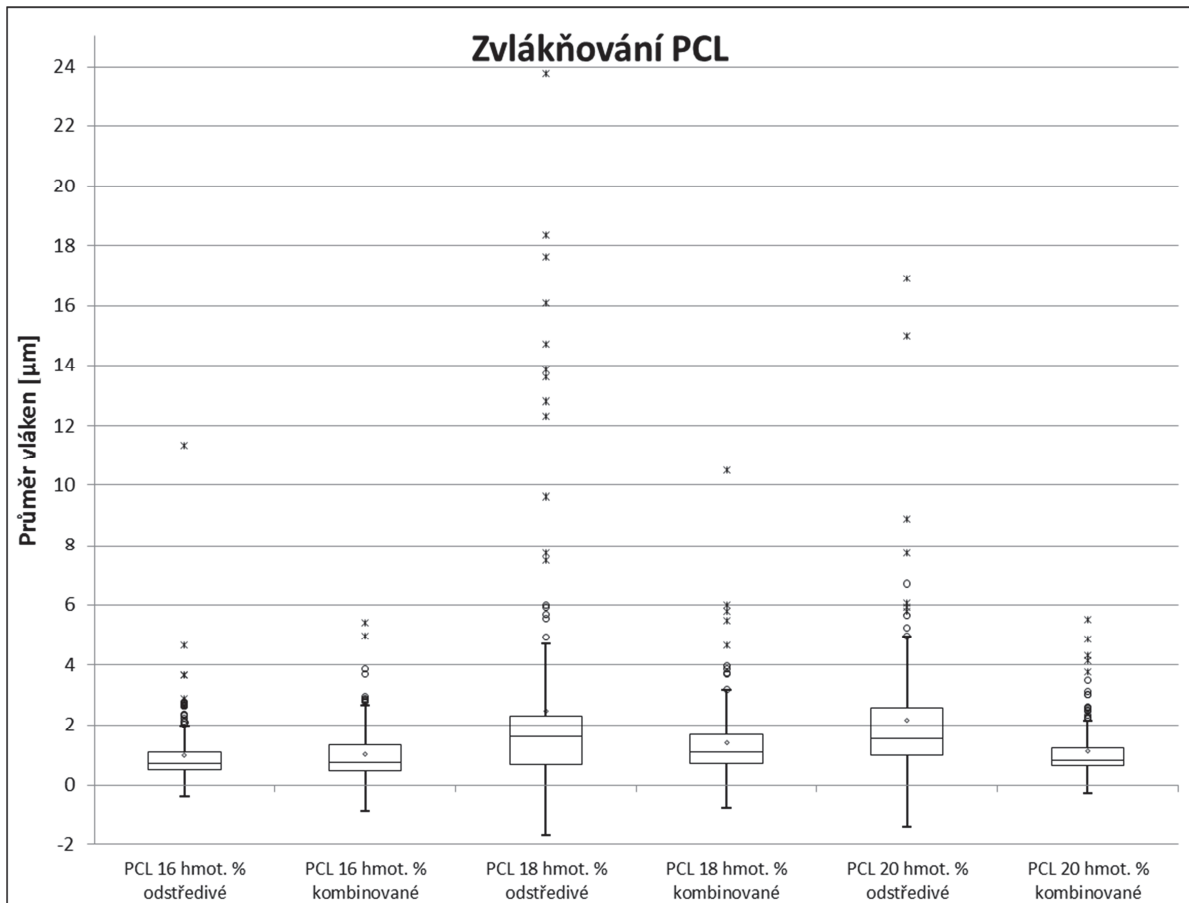
7.1.2 Vyhodnocení zvlákňování PVB a diskuse

Polyvinyl butyral byl zvlákňován jako první ze všech tří polymerních materiálů. Při zvlákňování se na spinneretě velmi rychle tvořila zasychající vrstva polymeru, která znesnadňovala další výrobu vláken. Vzhledem k množství spotřebovaného polymerního roztoku se na kolektoru tvořila jen velmi řídká pavučinka, navíc silně poškozená odletujícími kapkami polymeru. Při odstředivém zvlákňování se ve vlákenné vrstvě vyskytovalo mnoho defektů. Perličky se zvyšující se koncentrací roztoku ubývalo. Velmi častý je výskyt zdvojených vláken způsobený dopadem vláken s neúplně odpařeným rozpouštědlem na kolektor.

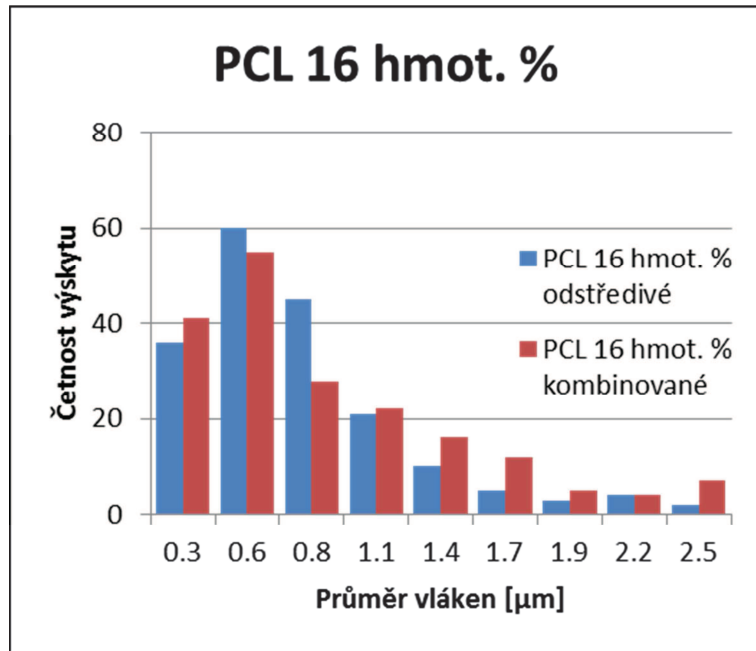
Ve vlákenném materiálu vyrobeném kombinovaným postupem se vyskytoval vysoký počet svazků vláken často mírně zakroucených. Výskyt perliček je výrazně nižší. I zde byla vlákna zdvojena, avšak ne tak často, jako u odstředivého zvlákňování. Objevovala se vlákna rozdvojená. Při porovnání vlákenných vrstev pocházejících ze stejných koncentrací PVB je znatelný trend úbytku perliček při kombinovaném zvlákňování oproti odstředivé metodě. Výskyt hrubých defektů v podobě vláken velkých průměrů, až bloků polymeru, připomínajících zmačkanou fólii byl při kombinovaném zvlákňování taktéž omezen. Vlákna vyrobená kombinovaným zvlákňováním měla menší průměry a výskyt defektů byl taktéž nižší. Směrodatná odchylka průměrů vláken dokládá stejnoměrněji vyrobená vlákna (Tabulka 3).

7.2 Zvlákňování PCL

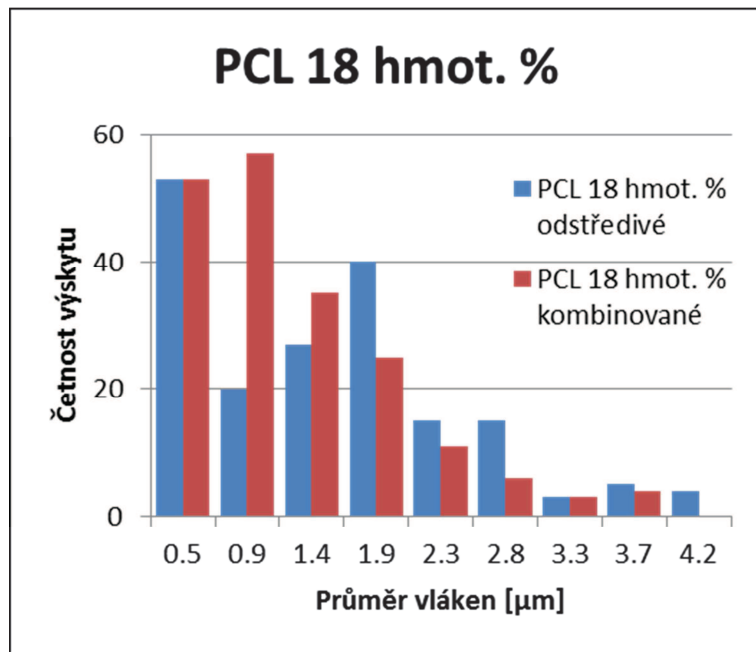
Vzorky PCL byly vyráběny za teploty 23,6°C a relativní vlhkosti vzduchu 40 %. Stejně jako u vláken vyrobených PVB, byly i u PCL vypracovány krabčkové grafy a následně vypočítány aritmetické průměry průměru vláken, jejich směrodatné odchylky a intervaly spolehlivosti. V grafu 5 jsou patrné extrémní hodnoty průměrů vláken a to především u odstředivého zvlákňování roztoků koncentrace 18 a 20 %.



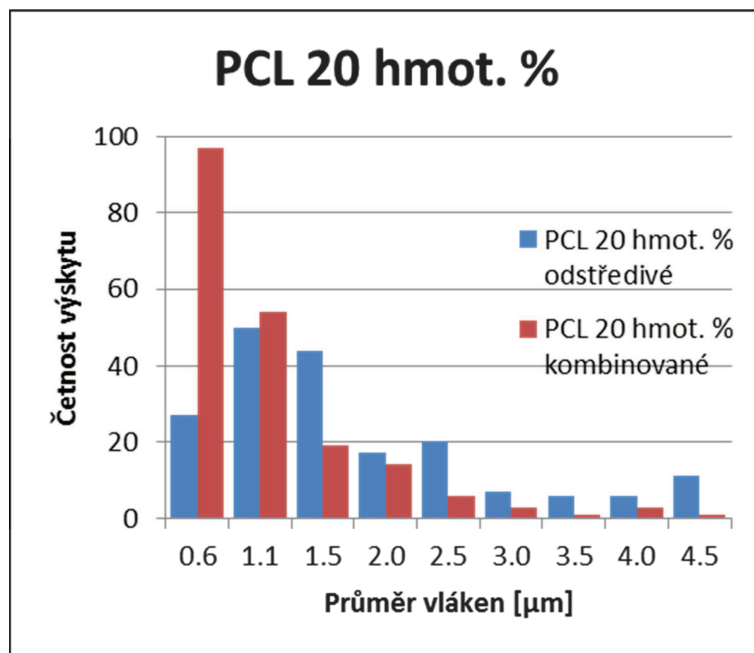
Graf 5: Zvlákňování PCL. Krabčkový graf znázorňující naměřené hodnoty průměrů vláken PCL. Box definuje hodnoty Q1 a Q3 oddělené mediánem. Na úsečce vycházející z boxu je vynesena hodnota 1,5 násobku mezikvartilového rozpětí. Znakem \diamond je označena hodnota aritmetického průměru, \circ vzdálená pozorování a hvězdičkou extrémní hodnoty.



Graf 6: Zvláknování PCL 16 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.



Graf 7: Zvláknování PCL 18 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.

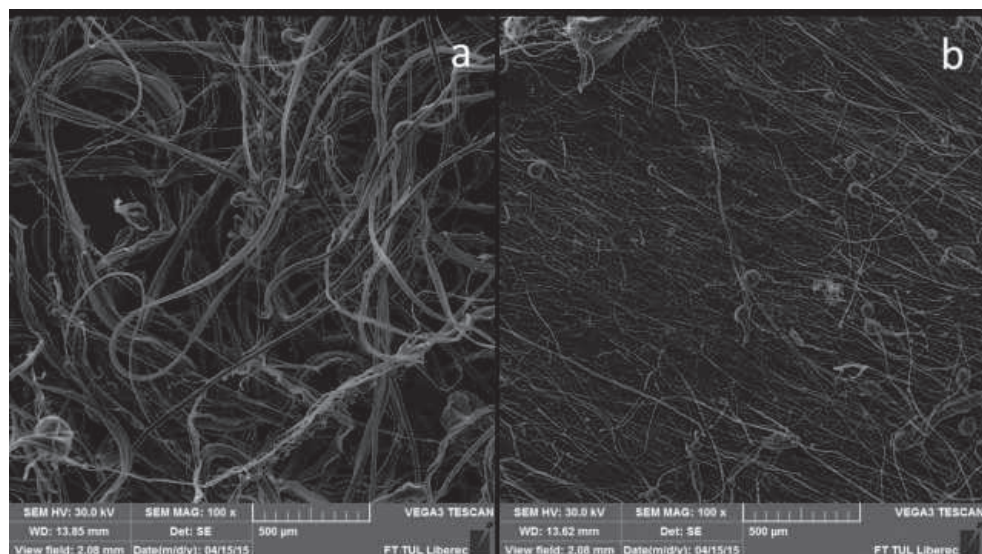


Graf 8: Zvlákňování PCL 20 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken. V grafech 6,7 a 8 jsou porovnány četnosti výskytu vláken PCL, rozdělených podle průměrů do devíti skupin. Až na roztok 16 % (Graf 6) vykazuje kombinované zvlákňování PCL větší počty jemnějších vláken, než zvlákňování odstředivé. Porovnáním μ a σ PVB vláken v (Tabulka 4). Stoupající koncentrace zvlákňovaných roztoků vede ke zvyšování μ průměrů vláken stejně jako σ . Vyjímkou je pouze pokles u kombinovaného zvlákňování PCL 20 hm. %, kde naopak hodnoty μ a σ průměrů vláken klesly. Při porovnání hodnot μ a σ rozdílných metod, ale shodných koncentrací polymerních roztoků dochází u kombinovaného zvlákňování, až na zmíněnou výjimku v případě PCL 16 hm. %, k poklesu hodnot μ a σ oproti odstředivému zvlákňování.

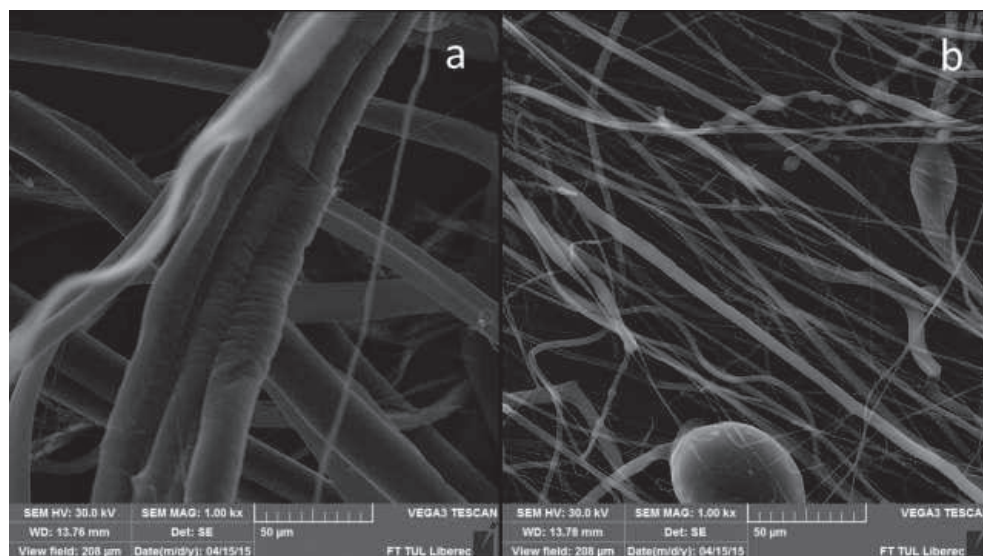
Tabulka 4: Přehled aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PCL.

Porovnání aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PCL [μm]				
	odstředivé zvlákňování		kombinované zvlákňování	
	μ	σ	μ	σ
PCL 16 hm. %	0.75	0.35	0.89	0.57
PCL 18 hm. %	1.54	0.95	1.19	0.65
PCL 02 hm. %	1.79	1.09	0.91	0.40

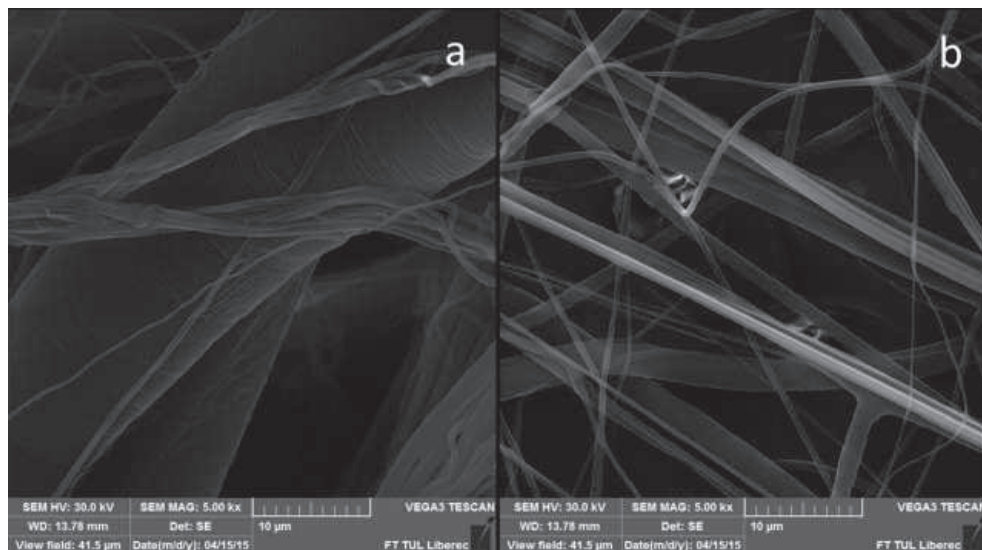
7.2.1 PCL, snímky SEM



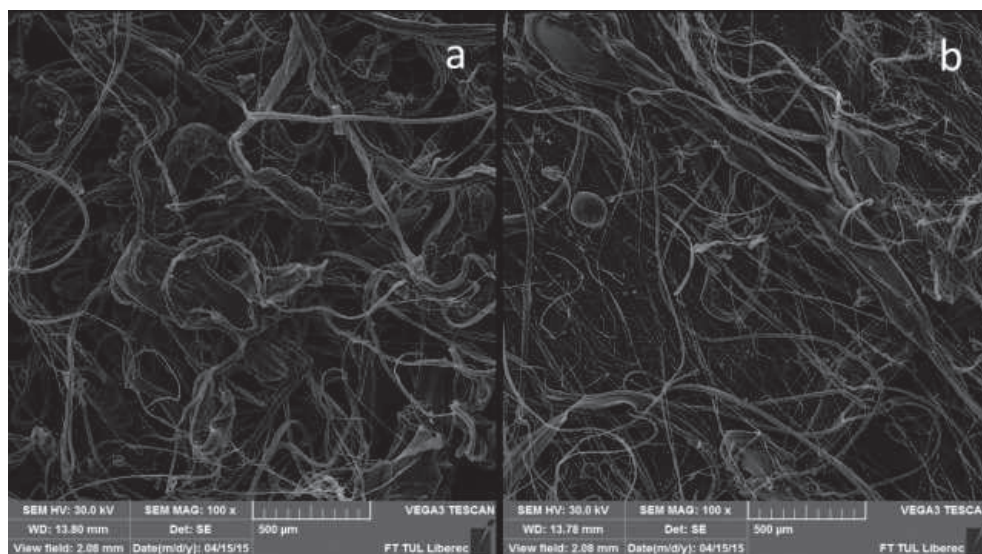
Obrázek 25 : PCL 16 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) početná nedlouhá vlákna velkých průměrů a minimální orientace vrstvy. Obrázek b) zobrazuje výrazně orientovaná vlákna s občasným výskytem defektů.



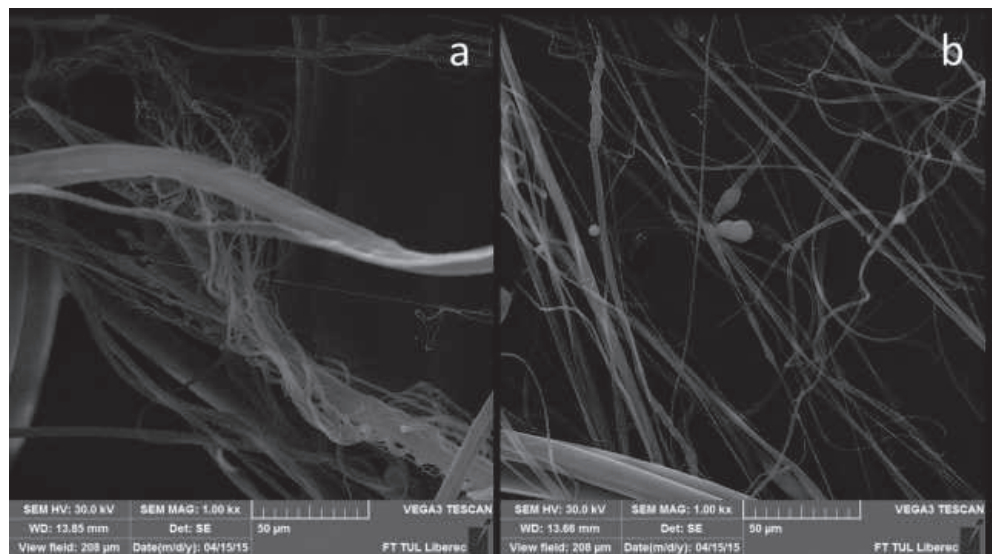
Obrázek 26 : PCL 16 hmotnostních %, zvětšeno 1000x, a) odstředivé b) kombinované. Detail vad. Na obrázku a) Zdvojená vlákna. Na obrázku b) je viditelný častý výskyt korálek na niti.



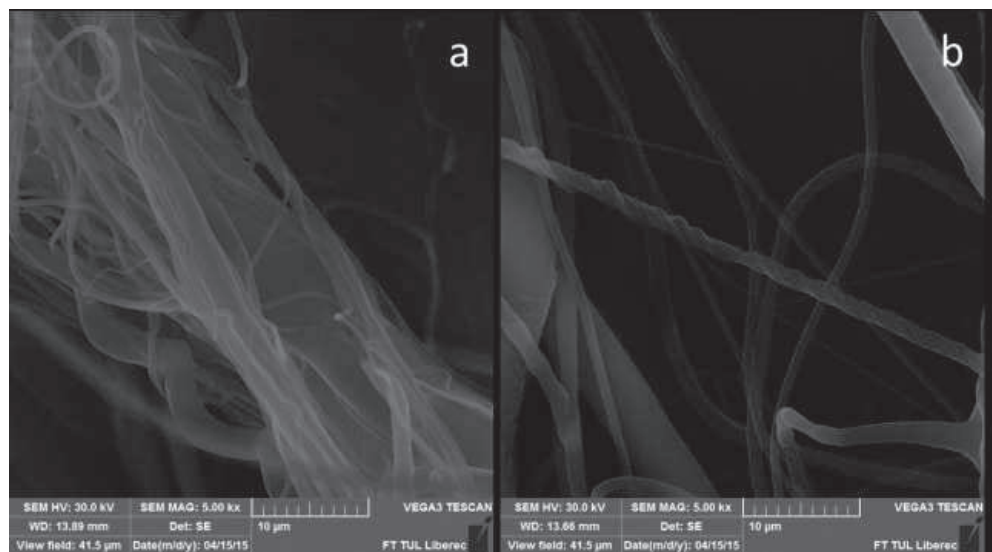
Obrázek 27 : PCL 16 hmotnostních %, zvětšeno 5000x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) svazky vláken a vlákna velkém průměru. Na obrázku b) zdvojená a spojená vlákna.



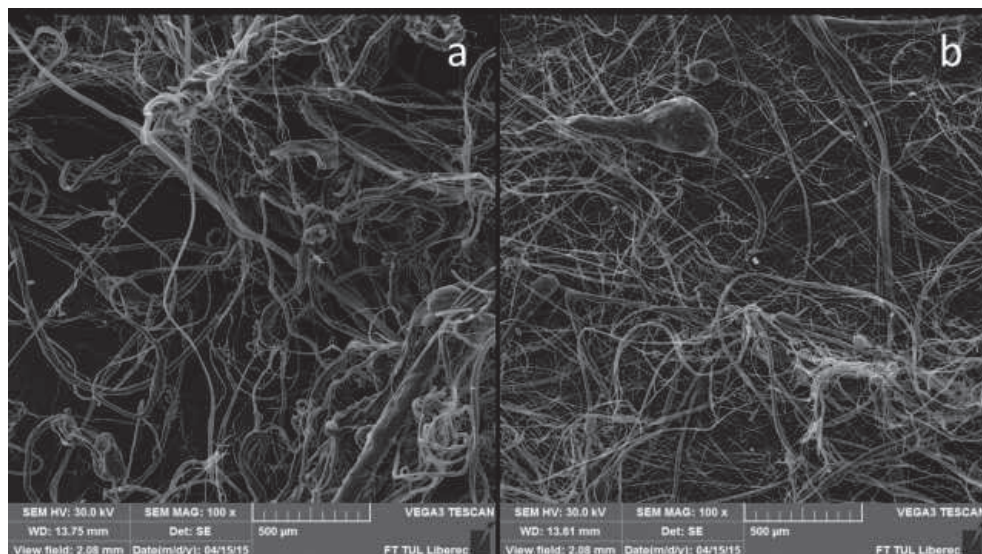
Obrázek 28 : PCL 18 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) i b) početná nedlouhá vlákna velkých průměrů. Obrázek b) vykazuje nižší výskyt vláken vysokých průměrů. Orientace vláknenné vrstvy je vyšší.



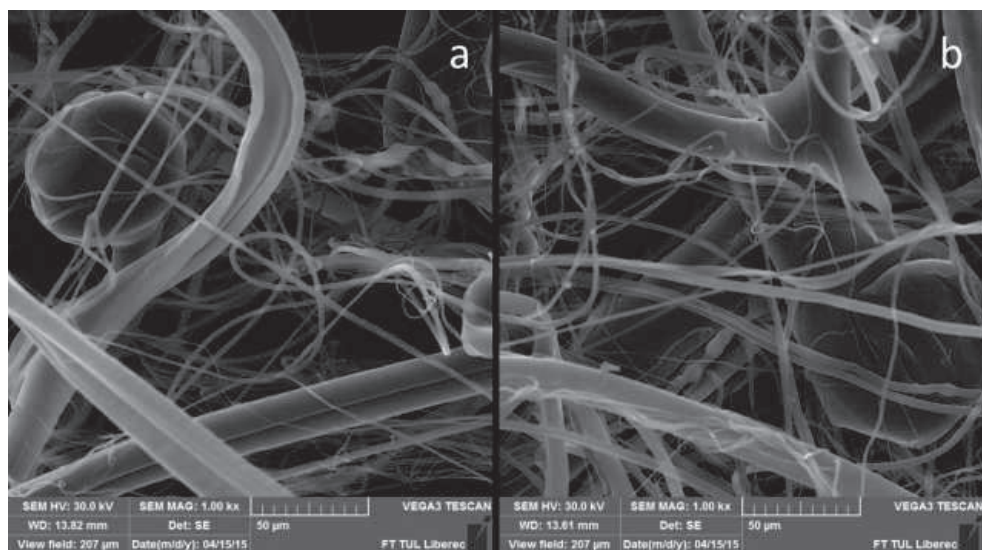
Obrázek 29 : PCL 18 hmotnostních %, zvětšeno 1000x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) svazky vláken a vlákna velkém průměru. Viditelné jsou i spirály vzniklé ohybovou nestabilitou polymerního proudu. Na obrázku b) jsou viditelná zdvojení a spojení vláken. Dále můžeme pozorovat perličky, spirály vláken do sebe zakroucená vlákna.



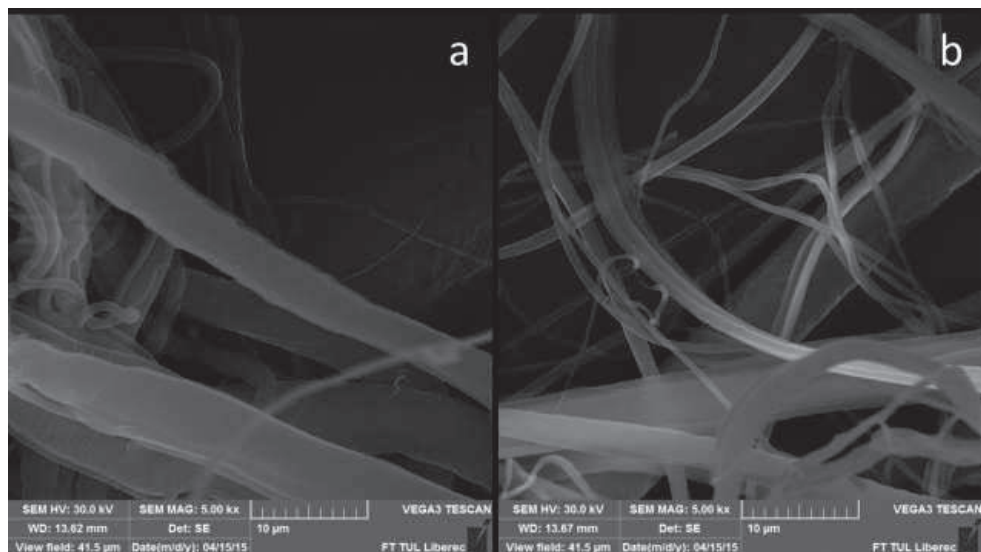
Obrázek 30 : PCL 18 hmotnostních %, zvětšeno 5000x, a) odstředivé b) kombinované. Obrázek a) ukazuje detail svazku vláken s vlákenou spirálou. Na obrázku b) je detail stočeného vlákna. Na několika vlákních je možné pozorovat i zárodky korálků na niti.



Obrázek 31 : PCL 20 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) jsou početná nedlouhá vlákna velkých průměrů. Obrázek b) vykazuje podstatně nižší výskyt vláken vysokých průměrů.



Obrázek 32 : PCL 20 hmotnostních %, zvětšeno 1000x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) jsou zdvojená vlákna a množství vláken s korálky na niti. Na obrázku b) jsou viditelná zdvojení a svazky vláken.



Obrázek 33 : PCL 20 hmotnostních %, zvětšeno 5000x, a) odstředivé b) kombinované.

7.2.2 Vyhodnocení zvlákňování PCL a diskuse

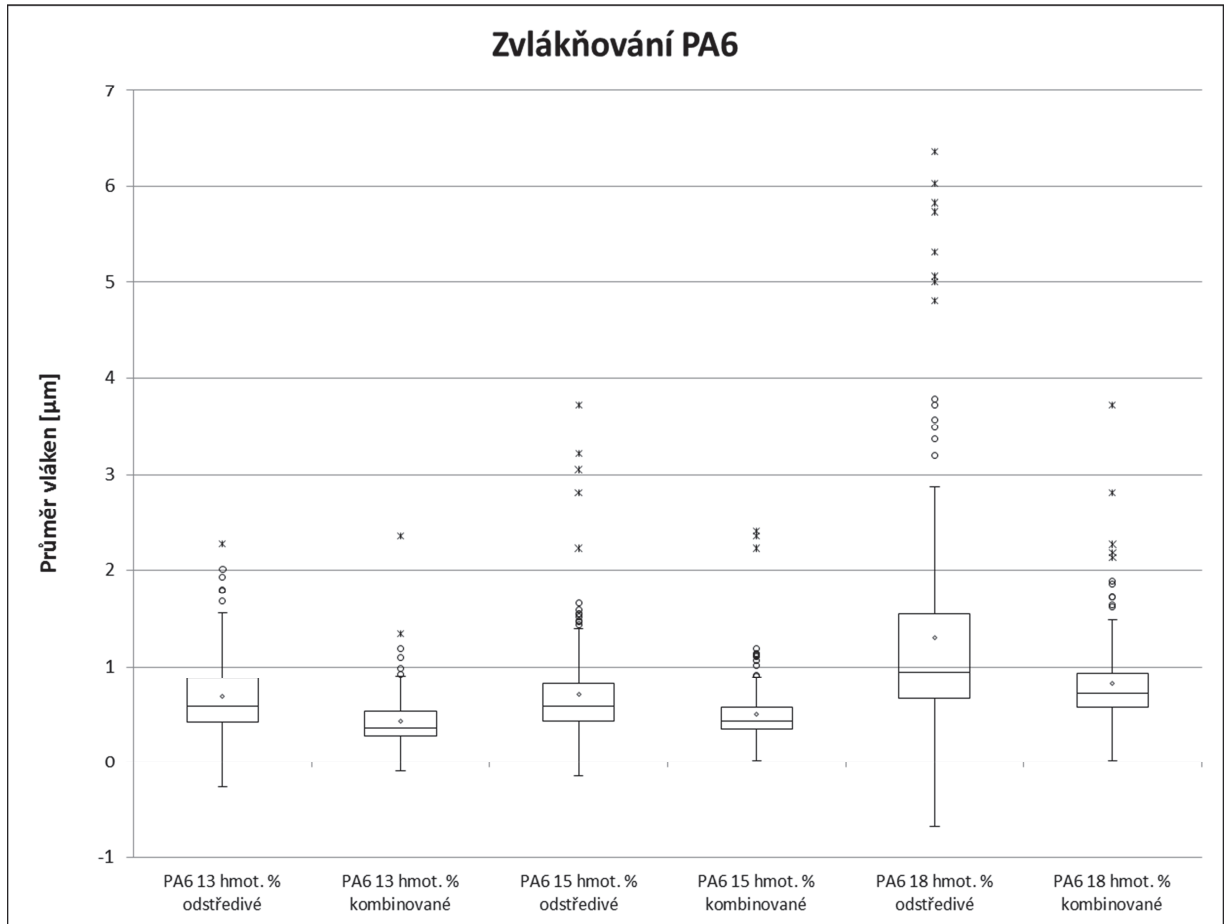
Polykaprolakton byl zvlákňován v pořadí jako druhý. Objevovaly se zde podobné problémy s tvorbou filmu na spinneretě jako u předchozího polymeru. Obecně lze říci, že ve vlákenném materiálu vyrobeném pouhým odstředivým zvlákňováním převažovala vlákna o velkých průměrech a velké množství defektů. Velká část vláken o velkých průměrech byla ve formě různých spirál. Velmi často se objevovaly prameny stočených vláken s velmi odlišnými průměry. Taktéž se objevovala vlákna stočená do formy spirály.

Při kombinovaném zvlákňování byl výskyt hrubých defektů velmi výrazně potlačen a vlákna se jevila jako stejnoměrnější a uspořádanější. Bylo pozorováno větvení vláken a korálky na niti. Svazky vláken obsahovaly jejich menší počet o podobných průměrech. Jejich výskyt byl taktéž podstatně nižší.

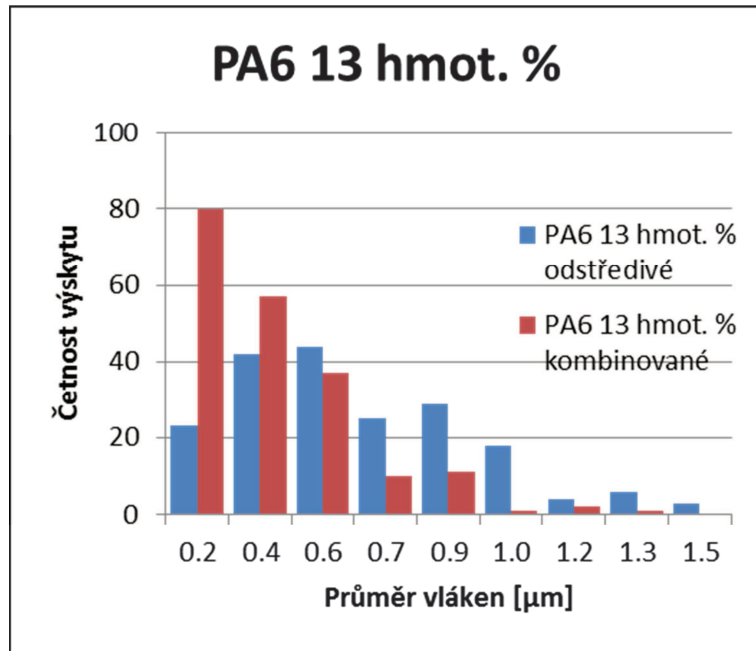
Kromě vzorku PCL 16 hm. %, u kterého došlo při kombinovaném zvlákňování ke zvýšení μ a σ průměru vláken, byl u ostatních dvou koncentrací zaznamenán pokles obou parametrů. Dá se říci, že kombinované zvlákňování v tomto případě zcela změnilo strukturu vlákenného materiálu.

7.3 Zvlákňování PA6

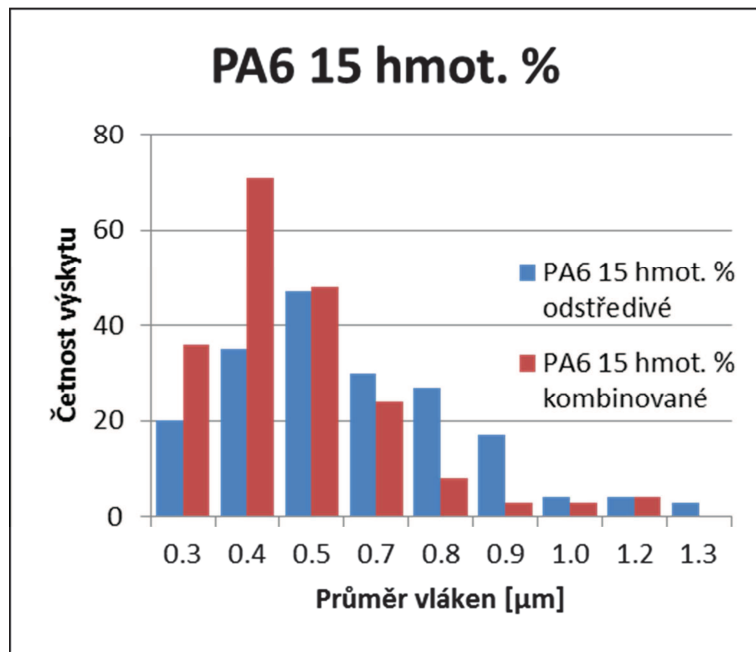
Roztoky PA6 byly zvlákňovány při teplotě 23,6°C a relativní vlhkosti vzduchu 40 %. Nejvyšší nehomogenitu vykazoval opět vzorek o nejvyšší hmotnostní koncentraci.



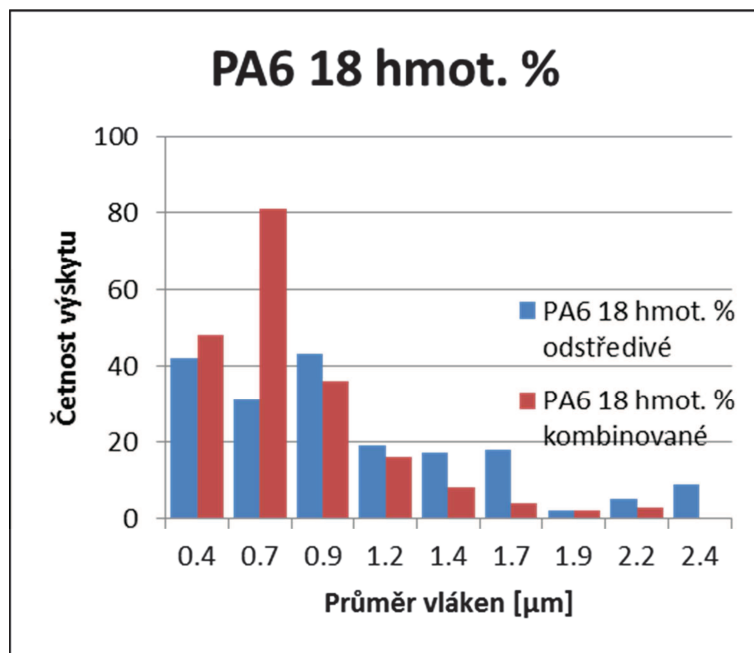
Graf 9: Zvlákňování PA6. Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty průměrů vláken PA6. Box definuje hodnoty Q1 a Q3 oddělené mediánem. Na úsečce vycházející z boxu je vynesena hodnota 1,5 násobku mezikvartilového rozpětí. Znakem \diamond je označena hodnota aritmetického průměru, \circ vzdálená pozorování a hvězdičkou extrémní hodnoty.



Graf 10: Zvláknění PA6 13 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.



Graf 11: Zvláknění PA6 15 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken.

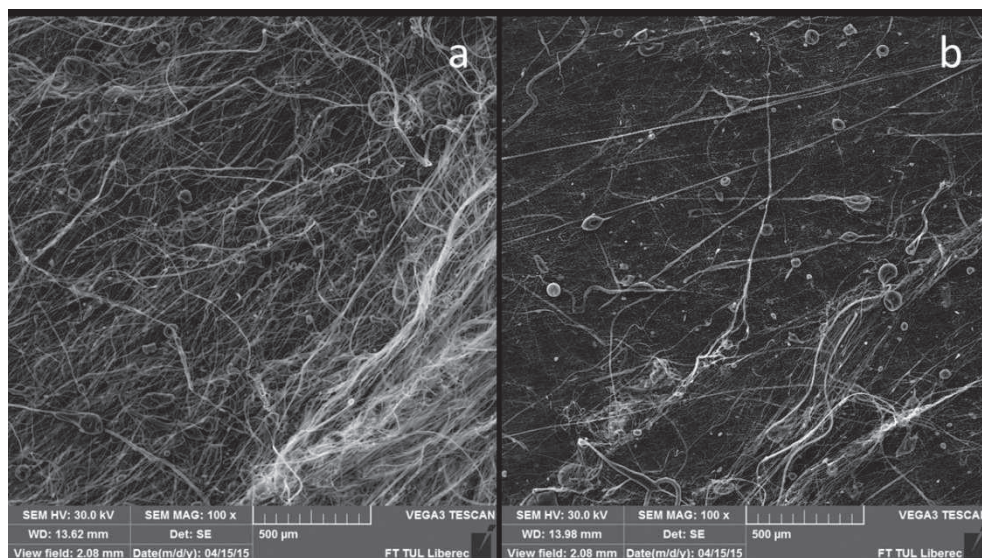


Graf 12: Zvlákňování PA6 18 hmotnostních % - histogram četností průměrů vláken
 Z grafů 10,11 a 12 je zřetelný výskyt většího počtu jemných vláken PA6, vyrobených kombinací zvlákňování. Hodnoty μ a σ vláken PA6 v tabulce 4 nevykazují žádné abnormality. Ve všech vzorcích došlo při kombinovaném zvlákňování k poklesu hodnot μ oproti odstředivé metodě. Stejně tak i hodnoty směrodatných odchylek při kombinaci zvlákňování poklesly avykazují absolutně nejnižší hodnoty ze všech vzorků vyrobených polymerů.

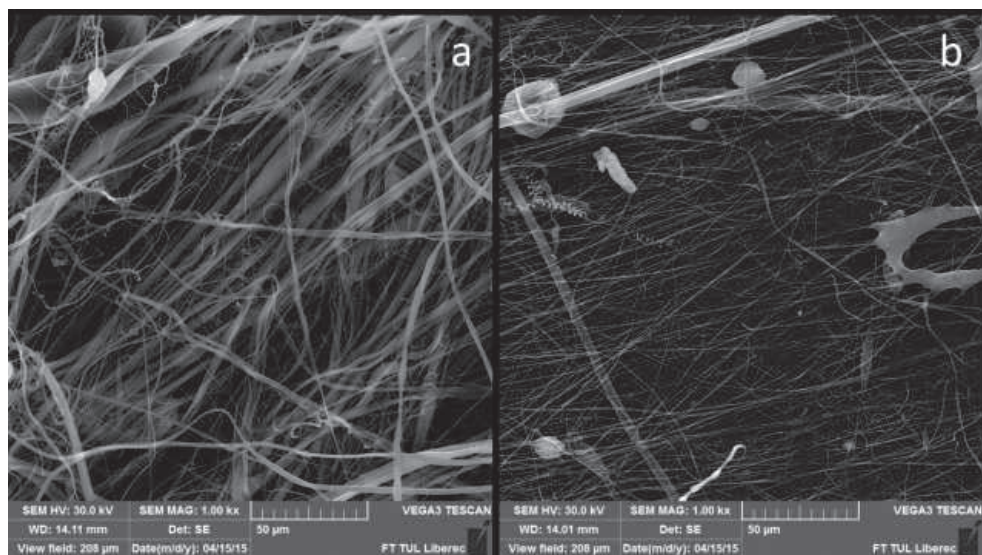
Tabulka 5: Přehled aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PA6.

Porovnání aritmetických průměrů μ a směrodatných odchylek σ průměrů vláken PA6 [μm]				
	odstředivé zvlákňování		kombinované zvlákňování	
	μ	σ	μ	σ
PA6 13 hm. %	0.64	0.29	0.41	0.17
PA6 15 hm. %	0.60	0.24	0.45	0.14
PA6 18 hm. %	1.05	0.54	0.74	0.25

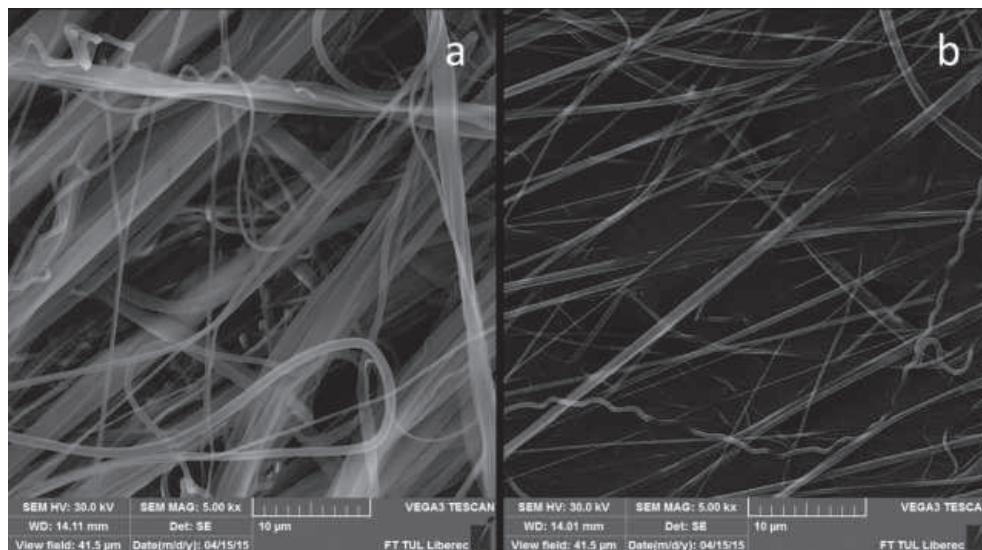
7.3.1 PA6, snímky SEM



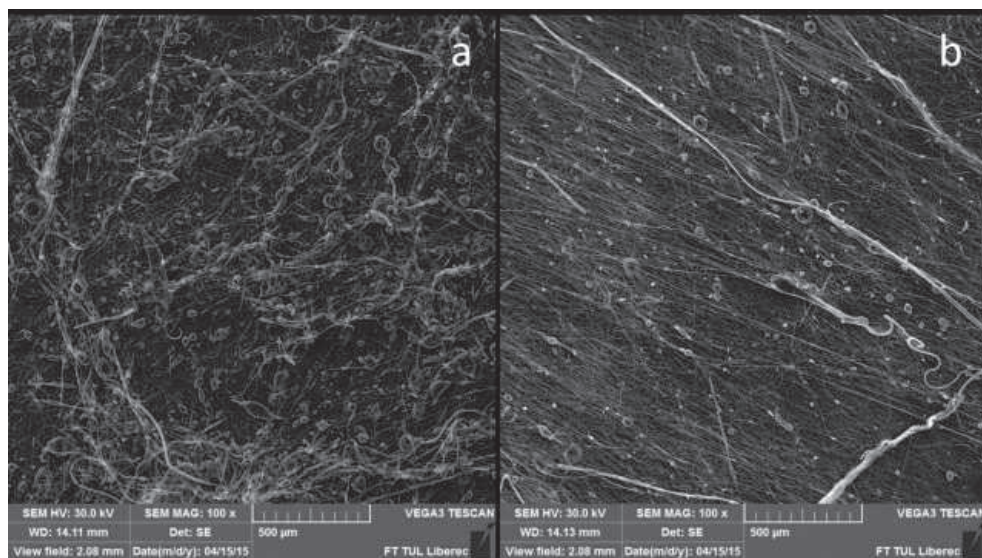
Obrázek 34 : PA6 13 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Oba vzorky materiálu obsahují množství perliček a toroidů, které se v předchozích polymerních materiálech nevyskytovaly. U obou snímků je patrná orientace celé vlákenné vrstvy.



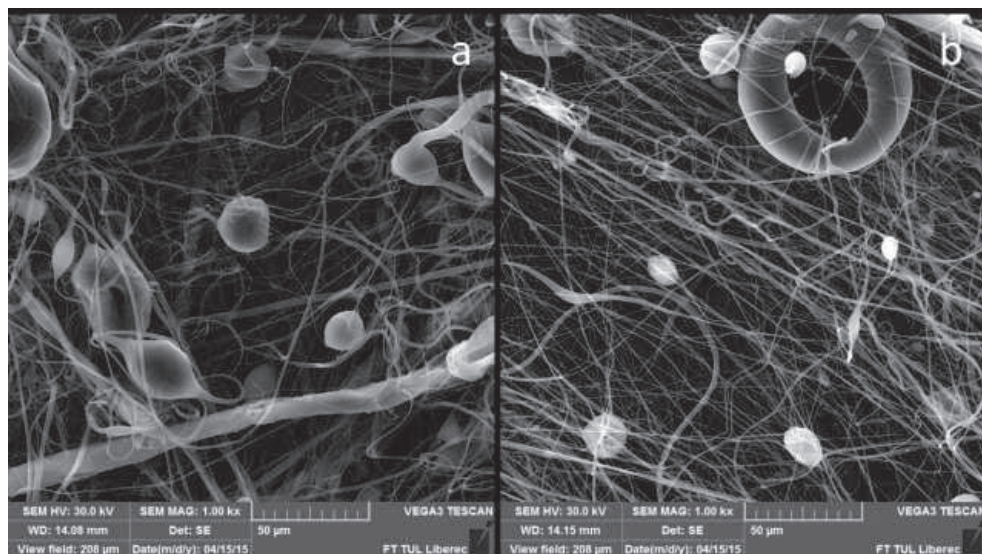
Obrázek 35 : PA6 13 hmotnostních %, zvětšeno 1000x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) svazky jemných vláken. Velmi častý je výskyt spirálovitých vláken vzniklých ohybovou nestabilitou polymerního proudu. Na obrázku b) zřetelně ubylo spirálek.



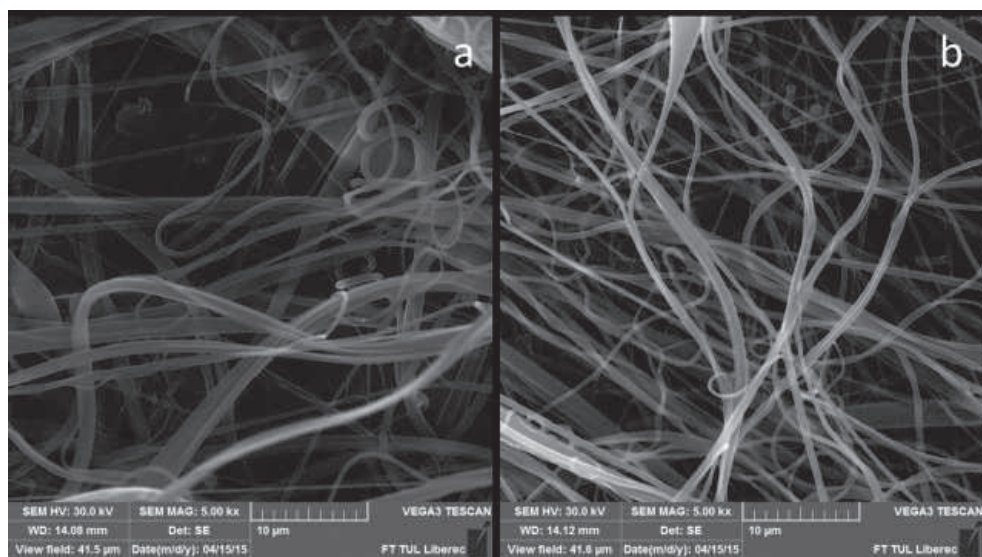
Obrázek 36 : PA6 13 hmotnostních %, zvětšeno 5000x, a) odstředivé b) kombinované. Detaily spirálovitých vláken a jejich svazků.



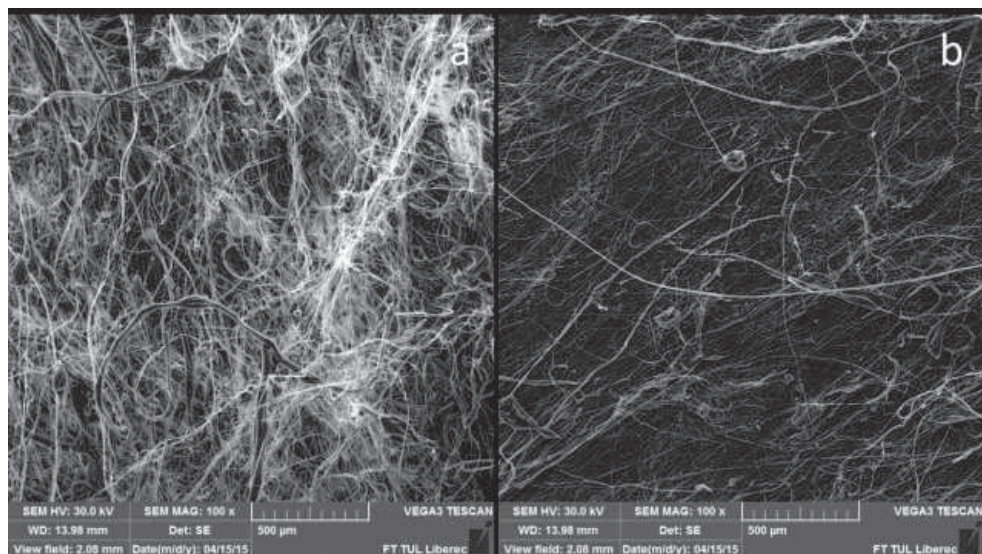
Obrázek 37 : PA6 15 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) je dobře patrný velmi početný výskyt perliček a defektů. Na obrázku b) je znatelná výrazná orientace vlákně vrstvy.



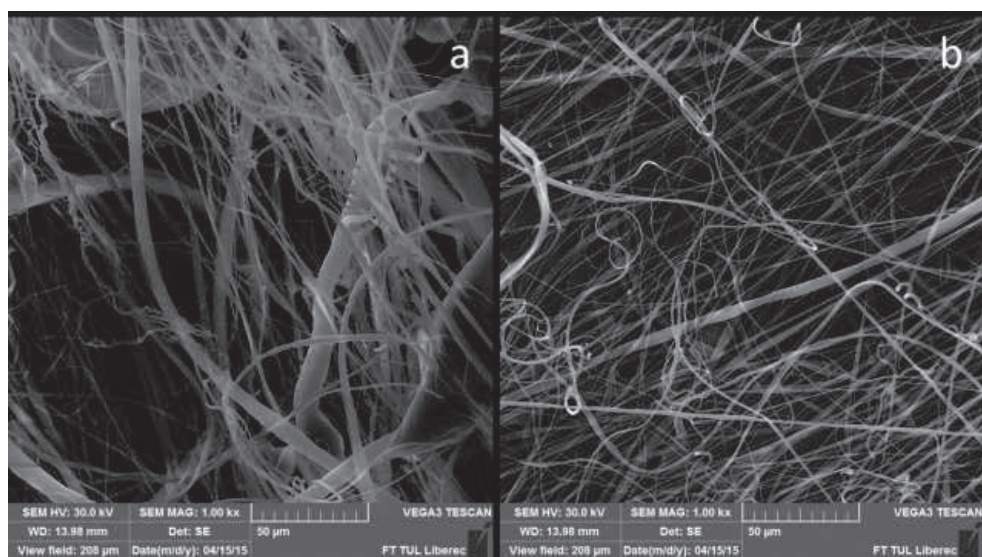
Obrázek 38 : PA6 15 hmotnostních %, zvětšeno 1000x, a) odstředivé b) kombinované. Detail perliček a toroidů na obou obrázcích se sníženým výskytem defektů na obrázku b) Na obrázku b) je znatelný nižší výskyt spirálovitých vláken.



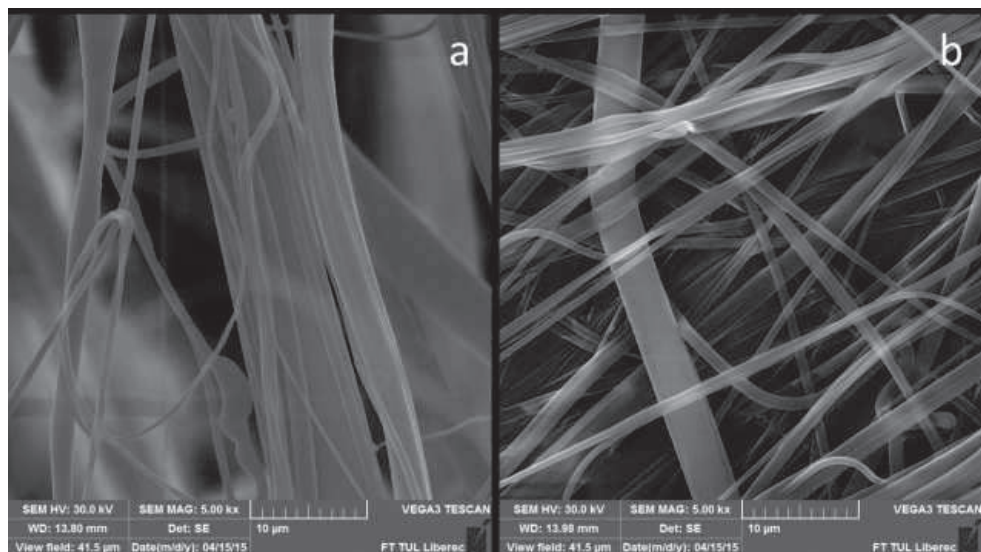
Obrázek 39 : PA6 15 hmotnostních %, zvětšeno 5000x, a) odstředivé b) kombinované.



Obrázek 40 : PA6 18 hmotnostních %, zvětšeno 100x, a) odstředivé b) kombinované. Na obou obrázcích je velmi nízký výskyt defektů. Na obrázku b) je znatelná výrazná orientace vláknenné vrstvy.



Obrázek 41 : PA6 18 hmotnostních %, zvětšeno 1000x, a) odstředivé b) kombinované. Na obrázku a) je vznamelný velmi častý je výskyt spirálovitých vláken. Na obrázku b) se spirálky téměř nevyskytují.



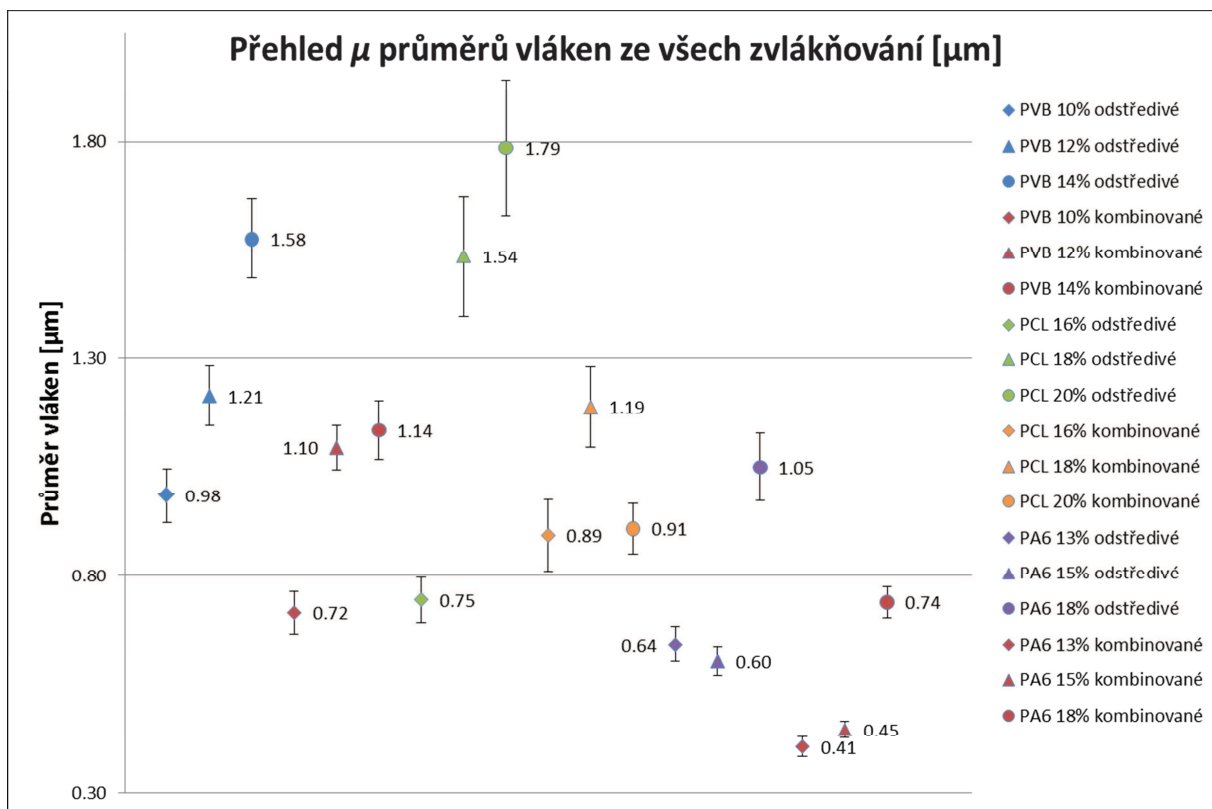
Obrázek 42 : PA6 18 hmotnostních %, zvětšeno 5000x, a) odstředivé b) kombinované.

7.3.2 Vyhodnocení zvlákňování PA6 a diskuse

Jako poslední z polymerů byl testován polyamid 6. Tvorba pavučiny byla bezproblémová. Při odstředivém zvlákňování se takřka nevyskytovaly svazky vláken. U 13% a 15% roztoku byl zaznamenán zvýšený výskyt perliček a toroidů. U 18% roztoku PA6 se objevila vlákna o velkých průměrech. Velmi často byly pozorovány jemné vlákně spirály.

U kombinovaného zvlákňování všech tří vzorků byla většina jmenovaných nežádoucích efektů výrazně zredukována. Vlákněný materiál se jevil celkově uspořádanější. U kombinovaného zvlákňování došlo u všech koncentrací k poklesu aritmetického průměru tlouštěk vláken. Se zvyšující koncentrací roztoků se zvyšovala stejnoměrnost vláken. I u polyamidu 6 se tedy dá konstatovat, že kombinované zvlákňování má vliv na strukturní vlastnosti produkovaného materiálu. Dle předpokladu dochází oproti odstředivému zvlákňování ke snižování počtu defektů, snižování průměrů vláken, egalizaci a k jejich vyšší orientaci.

7.4 Porovnání průměrných hodnot všech vzorků



Graf 13: Přehled aritmetických průměrů z naměřených průměrů vláken vyrobených ze všech koncentrací polymerních roztoků metodou odstředivého zvlákňování a její kombinací s elektrostatickým zvlákňováním.

V posledním grafu (Graf 13) jsou zobrazeny aritmetické průměry průměrů vláken, včetně intervalu spolehlivosti, všech šesti zvlákňovaných polymerních roztoků. Graf znázorňuje růst μ průměrů vláken se zvyšující se koncentrací polymerního roztoku. K poklesu hodnoty μ průměru oproti roztoku s nižší koncentrací došlo pouze u PCL 20 % kombinovaného a PA6 15 % odstředivého zvlákňování. Dalším proovnáním jsou hodnoty μ průměrů vláken mezi odstředivým a kombinovaným zvlákňováním. Kombinované zvlákňování vykazuje pokles μ průměrů vláken oproti zvlákňování odstředivému. Jedinou výjimkou jsou vlákna PCL 16 % vyrobená kombinovaně.

8 Závěr

Metodami odstředivého a kombinací odstředivého a elektrostatického zvlákňování byla vyrobena vlákna. Vlákna byla vyfotografována na SEM, změřena a výsledky z obou metod pro stejný polymer a shodnou koncentraci mezi sebou porovnány. Dále byla hodnocena struktura vláken a defekty vyrobené vlákenné vrstvy.

U všech vláken byl u kombinovaného zvlákňování pozorován úbytek vad oproti odstředivému zvlákňování. Snižoval se počet vláken o velkých průměrech a perliček. Zmenšil se i počet vláken uspořádaných do pramenů. U pramenů nadále se vyskytujících ve vzorcích z kombinovaného zvlákňování se snížil počet vláken v nich obsažených. Snížila se i frekvence výskytu zdvojených vláken. Vlákna obsažená ve vlákenné vrstvě vyrobená kombinovanou metodou se jevila jako lépe orientovaná.

Při porovnání výsledků měření průměrů vláken byl zjištěn pokles μ průměrů vláken a jejich směrodatných odchylek. K nejvýraznějším poklesům μ průměrů vláken PCL a PA6. Nejmenší rozdíly hodnot mezi oběma metodami byly pozorovány u roztoků PVB. I u PVB však došlo u kombinovaného zvlákňování ke zlepšení všech sledovaných parametrů.

Na závěr je tedy možné konstatovat, že kombinované odstředivé a elektrostatické zvlákňování zvyšuje orientaci vlákenné vrstvy. Oproti odstředivému zvlákňování vzniká ve vlákenné vrstvě méně defektů, vlákna jsou stejnoměrnější s nižším μ průměrů vláken.

9 Seznam použité literatury

- [1] D. H. Renneker; A. L. Yarin, *Electrospinning jets and polymer nanofibers*, Polymer 49 (2008) 2387-2425; DOI: 10.1016/j.polymer.2008.02.002
- [2] O. O. Dosunmu; G. G. Chase; W. Kataphinan and D. H. Reneker, *Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface*, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, Nanotechnology 17 (2006) 11231127, doi:10.1088/0957-4484/17/4/046
- [3] D. Lukáš; A. Sarkar; L. Martinová; K. Vodsed'álková; D. Lubasová; J. Chaloupek; P. Pokorný; P. Mikeš; J. Chvojka; M. Komárek, *Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century)*, *Textile Progress*, 41:2, 59 – 140, DOI:10.1080/00405160902904641
- [4] Jirsák O; Sanetrník F; Lukáš D; Kotek V; Martinová L; Chaloupek J, (2005), *A Method of nanofibers production from polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the Method*, CZ Patent, CZ294274 (B6), WO 2005024101
- [5] Fiberio [online]. [cit. 2016-04-06].
Dostupné z <http://fiberiotech.com/technology/how-it-works/>
- [6] T. Huang; L. R. Marshall; J. E. Armantrout; S. Yembrick; W. H. Dunn; J. M. Oconnor, T. Mueller; M. Avgousti; M. D. Wetzel; Weniger, *Production of nanofibers by melt spinning*, US Patent, US 8277711 B2
- [7] K. Sarkar; C. Gomez; S. Zambrano; M. Ramirez; E. de Hoyos; H. Vasquez; K. Lozano, *Electrospinning to Forcespinning*, NOVEMBER 2010 | VOLUME 13 | NUMBER 11
- [8] R. T. Weitz; L. Harnau; S. Rauschenbach; M. Burghard; K. Kern, *Polymer Nanofibers via Nozzle-Free Centrifugal Spinning*, NANO LETTERS 2008, Vol. 8, No. 4, doi:10.1021/nl080124q
- [9] F. Dabirian; S.A. Hosseini Ravandi; A.R. Pishevar ; R.A. Abuzade, *A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems*, Journal of Electrostatics 69 (2011) 540e546
- [10] Wei-Min Chang; Cheng-Chien Wang; Chuh-Yung Chen, *The combination of electrospinning and forcespinning: Effects on a viscoelastic jet and a single nanofiber*, Chemical Engineering Journal 244 (2014) 540551