

Zvlákňování PID technologií bubble-spinning

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil
Studijní obor: 3106R016 – Textilní technologie, materiály a nanomateriály
Autor práce: **Jindřich Kuba**
Vedoucí práce: Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering ■

Spinning of PID by bubble-spinning technology

Bachelor thesis

Study programme: B3107 – Textil

Study branch: 3106R016 – Textile Technologies, Materials and Nanomaterials

Author: **Jindřich Kuba**

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: **Jindřich Kuba**
Osobní číslo: **T13000324**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Textilní technologie, materiály a nanomateriály**
Název tématu: **Zvlákňování PID technologií bubble-spinning**
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. Vypracování rešerše na dané téma.
2. Návrh experimentu a modifikace spinneru.
3. Experimentální činnost.
4. Vyhodnocení výsledků a závěr.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby dokumentace**

Rozsah pracovní zprávy: **30-40 dle potřeby**

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

Seznam odborné literatury:

1. LUKAS D, SARKAR A, MARTINOVA L, VODSEDALKOVA K, LUBASOVA D, CHALOUPEK J, POKORNY P, MIKES P, CHVOJKA J, KOMAREK M: Physical principles of Electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century). Textile Progress: 41: 59-140: 2009.
2. Ramakrishna, S. Fujihara, K. Teo, W. et al. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. 2005, ISBN 9812564543.
3. Rou-Xi CHEN, Ya LI, Ji-Huan HE: Mini-review on Bubble spinning process for mass-production of nanofibers. Revista Materia. ISSN 1517-7076 artigo 11560, pp.325-344, 2014
4. Ji-Huan HE, Hai-Yan KONG, Rui-Rui YANG, Hao DOU, Naeem FARAZ, Liang WANG, and Chao FENG: REVIEW ON FIBER MORPHOLOGY OBTAINED BY BUBBLE ELECTROSPINNING AND BLOWN BUBBLE SPINNING. THERMAL SCIENCE, Year 2012, Vol. 16, No. 5, pp. 1263-1279

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

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

V prvé řadě bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce, panu Ing. Jiřímu Chvojkovi, za vedení, cenné rady, připomínky, přátelský přístup a velkou trpělivost při čekání na vypracování.

Dále bych rád poděkoval konzultantovi, panu Ing. Patriku Novákovi, za odbornou pomoc a cenné rady. V neposlední řadě děkuji také paní Ing. Denise Zálešákové za pomoc a ochotu v laboratořích.

Velký dík patří také panu Liboru Bursovi za výrobu skleněných spinnerů v jeho sklářské dílně v Železném Brodě.

Děkuji také celé své rodině a přátelům za velkou a neustálou podporu při studiu a při vypracovávání této práce.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem elektrostatického zvlákňování polyimidu metodou bubble spinning a optimalizací spinneru. V teoretické části jsou zpracovány informace o elektro i bubble spinningu, jejich historie a parametry, které je ovlivňují. Experimentální část je věnována hledání vhodného rozpouštědla polyimidu, nalezení vhodné koncentrace a podmínek ke zvlákňování a aplikování výsledků na metodu bubble spinning. Nechybí ani shrnutí výsledků a snímky z elektronového mikroskopu. Poslední část této práce se zabývá optimalizací spinneru pro dosažení lepších výsledků zvlákňování.

Klíčová slova

Elektrostatické zvlákňování, bubble spinning, polyimid, nanovlákná

Abstract

This bachelor thesis deals with the study of electrospinning of the polyimide using bubble spinning method and a spinner optimization. In the theoretical part there are described informations about electro and bubble spinning, their history and parameters that affect them. The experimental part is devoted to finding a right solvent for polyimide, finding a convenient concentration and conditions for electrospinning and an application results for bubble spinning method. There is summary of results and images from an electron microscope also. The last part deals with optimization of the bubble spinner to reach a better results.

Keywords

Electro spinning, bubble spinning, polyimide, nanofibres, glass spinners

Seznam použitých zkratk a symbolů

DMAC	Dimethylacetamid	
DMF	Dimethylformamid	
EM	Elektronový mikroskop	
NMP	Methylpyrrolidon	
PID	Polyimid	
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop	
TEM	Transmisní elektronový mikroskop	
d	Průměr	[m]
s	Směrodatná odchylka průměrů vláken	[jednotka]
U	Napětí	[V]
V	Objem	[m ³]
\bar{x}	Aritmetický průměr	[jednotka]
\hat{x}	Modus	[jednotka]
\tilde{x}	Medián	[jednotka]

Obsah

1. Úvod.....	12
2. Rešerše.....	13
2.1 Nanotechnologie.....	13
2.2 Nanovlákná	14
2.3 Elektrostatické zvlákňování (electro-spinning).....	15
2.4 Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování	17
2.5 Bubble spinning	19
2.5.1 Počet bublin, jejich velikost a tvorba	20
2.6 Porovnání vláken zvlákňovaných metodami electro a bubble spinning	22
2.7 Použitý polymer - polyimid (PID).....	23
2.8 Rozpouštědla polyimidu.....	25
2.8.1 Dioxan.....	25
2.8.2 Methylpyrrolidon - NMP.....	25
2.8.3 Dimethylformamid - DMF.....	26
2.8.4 Dimethylacetamid – DMAc.....	27
2.9 Zvlákňování polyimidu – první pokusy	27
2.10 Elektronové mikroskopy	29
2.11 Použité vzorce pro výpočty	30
3. Experimentální část	32
3.1 Testování rozpouštědel polyimidu	32
3.2 Zvlákňování polyimidu na tyčce.....	33
3.2.1 Podmínky zvlákňování.....	33
3.2.2 Zvlákňování DMAc – tyčka	34

3.2.3	Zvlákňování DMF - tyčka	35
3.2.4	Zvlákňování NMP - tyčka	36
3.2.5	Výsledky ze zvlákňování z tyčky	37
3.3	Zvlákňování polyimidu metodou bubble spinning na originálním spinneru 39	
3.3.1	Originální spinner.....	40
3.3.2	Podmínky zvlákňování.....	40
3.3.3	Zvlákňování DMAc - bubble spinning – originální spinner.....	41
3.3.4	Zvlákňování DMF - bubble spinning – originální spinner.....	43
3.3.5	Zvlákňování NMP - bubble spinning – originální spinner	44
3.3.6	Porovnání výsledků zvlákňování metodou bubble spinning a z tyčky 46	
3.3.7	Volba vhodné koncentrace PID a rozpouštědla pro experiment s optimalizovanými spinnery.....	48
4.	Optimalizace spinneru	49
4.1	Výroba optimalizovaných spinnerů ze skla	49
4.1.1	Optimalizované spinnery detailně	50
4.1.2	Označení optimalizovaných spinnerů.....	52
4.2	Zvlákňování polyimidu na optimalizovaných spinnerech	53
4.2.1	Zvlákňování PID 18% + NMP – spinnery velikosti S	53
4.2.2	Zvlákňování PID 18% + NMP – spinnery velikosti M	54
4.2.3	Zvlákňování PID 18% + NMP – spinnery velikosti L	56
4.2.4	Statistika vláken u optimalizovaných spinnerů	58
4.2.5	Fotografie optimalizovaných spinnerů při zvlákňování.....	61
4.3	Porovnání originálního spinneru s optimalizovanými spinnery.....	62

5. Shrnutí	64
6. Závěr	66
7. Zdroje.....	67

1. Úvod

Nanotechnologie patří mezi jednu z nejvíce diskutovaných technologií v současné době a zabývá se výrobou a použitím materiálů s měřítkem v řádu nanometrů. V dnešní době mají nanovlákná obrovské využití, které stále roste. Nalezneme je třeba ve filtrech, kompozitech, v ochranných pomůckách a v mnoha dalších výrobcích, které spadají do oborů jako je automobilový průmysl, zdravotnictví, elektrotechnika, oděvní průmysl a další [2]. Tento obor ještě není zdaleka dostatečně prozkoumán a vědci po celém světě stále zkoumají použití dalších polymerů a zdokonalují již ověřené postupy výroby nanovláken [1]. Existuje více způsobů elektrostatického zvlákňování. Mezi ty nejznámější způsoby patří zvlákňování z jehly, válečku a tyčky.

Tato bakalářská práce je zaměřena na elektrostatické zvlákňování polyimidu metodou bubble spinning a optimalizaci spinneru. Je v ní popsáno i samotné elektrostatické zvlákňování, ze kterého bubble spinning vychází. Rešerše obsahuje důležité informace o polyimidu, jeho rozpouštědlech, dosavadní výsledky při jeho zvlákňování a možnosti jeho využití. V experimentální části práce byl polyimid podroben testu rozpustnosti ve zjištěných rozpouštědlech a následně byla nalezena vhodná koncentrace pro zvlákňování. Výsledky byly dále aplikovány na metodu bubble spinning a optimalizovány tak, aby byla výsledná vlákenná struktura co nejlepší. V konečné fázi této práce byl optimalizován spinner tak, aby bylo dosaženo co možná nejlepších výsledků při zvlákňování polyimidu metodou bubble spinning. Veškeré výsledky a snímky z elektronového mikroskopu jsou zde samozřejmě také k nahlédnutí.

2. Rešerše

2.1 Nanotechnologie

Jako nanotechnologie je obecně pojmenován technický obor, který se zabývá tvorbou a využitím technologií v měřítku nanometrů. Zkoumá možnosti práce s hmotou v molekulárním a atomárním měřítku. Jejím cílem je přesné ovládní jednotlivých atomů a molekul tak, aby vznikl nějaký objekt anebo struktura daných rozměrů a vlastností [3]. Jedním z jejich zakladatelů je Richard Feynman, který základní myšlenku prezentoval na výroční schůzi Americké společnosti fyziků již v roce 1957 ve své přednášce s názvem Tam dole je spousta místa (There's Plenty of Room at the Bottom). Ve své přednášce položil otázku: „Proč ještě neumíme zapsat všech dvacet čtyři svazků Encyklopedie Britanniky na špendlíkovou hlavičku?“. Zmínil možnost manipulace s atomy a molekulami. Tehdy tento obor nazýval jako mikrotechnologii a pojem nanotechnologie se objevil až později v roce 1974 ústy japonského fyzika Taniguchiho, který takto označil novou měřicí metodu pro výrobu součástek přesných na nanometry [5].

Nanotechnologie mají opravdu širokou oblast využití. Týká se totiž téměř všeho, co se nachází kolem nás. Patří sice k novým vědním oborům, ale některé její metody uměl člověk používat už dávno, aniž by si to uvědomoval. Příkladem může být barvení skla pomocí zlata, stříbra, síry a selenu. Bylo zjištěno, že se tyto látky ve skle vyskytují ve formě nanokrystalů. Další příklad je použití sazí při výrobě pneumatik. Jedná se o částice amorfního uhlíku s rozměry 10 až 500 nm.

V současné době se nanotechnologie objevují nejen v oblasti materiálů, chemie, zdravotnictví, IT, energetiky a péče o životní prostředí [5].

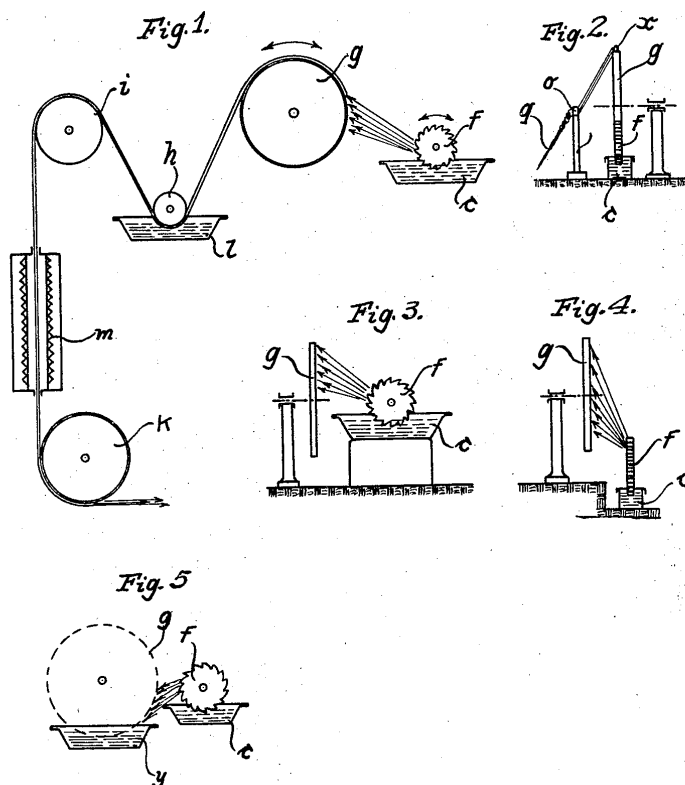
2.2 Nanovlákná

Pojmem nanovlákná v praxi označujeme taková vlákna, která mají průměr v rozmezí desítek až stovek nanometrů a nepřekračují 500 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10^{-6}\text{mm}$) [6]. Dle některých zdrojů je ale nanovlákná považováno za nanovlákná jen v případě, že jeho průměr spadá pod 100 nm [1] a z toho důvodu je zde uvedena pouze tato obecná definice.

Nanovlákná jsou přibližně tisíckrát tenčí než lidský vlas, jsou tak malá a lehká, že jen o trochu větší množství než jeden gram by obtočilo Zemi kolem rovníku [7]. Nejdou pozorovat okem ani optickým mikroskopem, jejich průměr je totiž menší, než vlnová délka světla. Nanovlákná mohou být vyrobena z více jak 50 syntetických i přírodních polymerů, což je nejčastější, ale není to podmínkou. Lze je vyrobit i ze skla, keramiky, kovu či uhlíku [1]. Disponují mnoha vlastnostmi, jako je například vysoký měrný povrch (povrch vlákna ku objemu), malá hustota, výborné mechanické vlastnosti v poměru ku hmotnosti a další [6].

První pokusy o výrobu polymerních vláken za použití elektrostatické síly byly provedeny už v letech 1933 – 1934. Jejich autorem byl A. Formhals, který použil polymerní roztok (acetát celulózy), který pomocí 2 trysek opačné polarity zvláknil v první filamenty, které zachytil na uzemněný kolektor [1]. Od té doby bylo vyvinuto ještě několik dalších přístrojů pro výrobu nanovláken. Vše vyvrcholilo vynalezením přístroje Nanospider pod vedením profesora Oldřicha Jirsáka z Technické university v Liberci. Jednalo se o první průmyslově používané zařízení na výrobu nanovláken [8].

Nanovlákná jsou označována jako materiál třetího tisíciletí a našla uplatnění v medicíně, elektronice, automobilovém průmyslu a mnoha dalších oborech. Jejich záběr se stále rozšiřuje a jejich vývoj není zdaleka u konce.

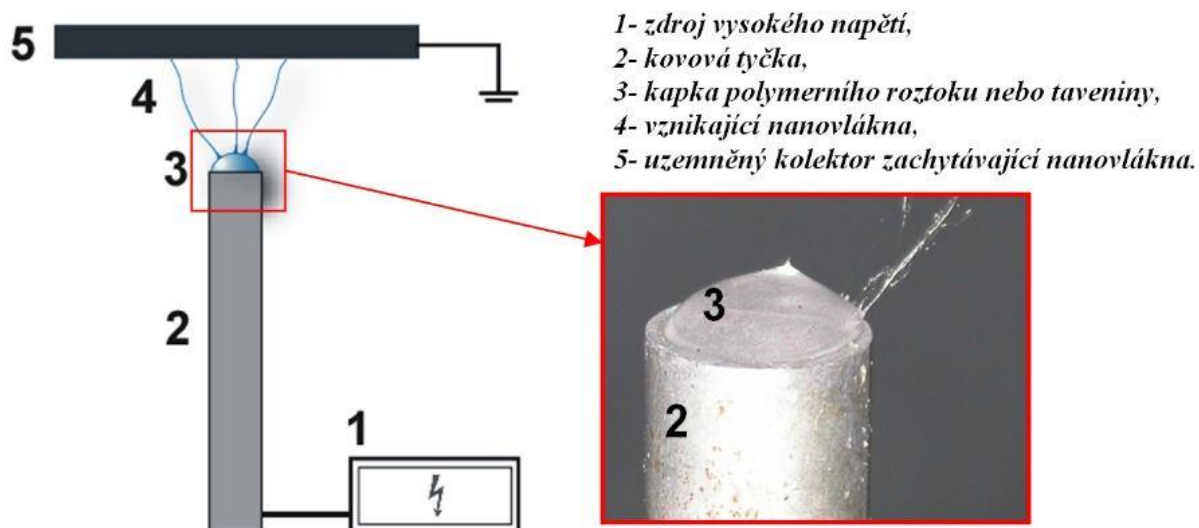


Obrázek 1 - První patentované zařízení pro výrobu umělých nití – převzato z [4]

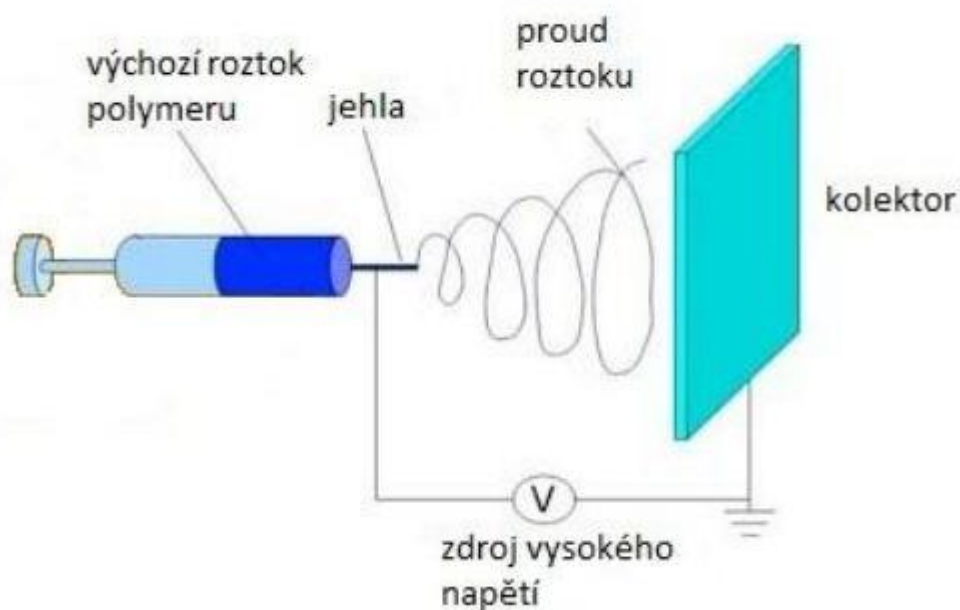
2.3 Elektrostatické zvlákňování (electro-spinning)

Tato metoda výroby nanovláken využívá vodivosti polymerních roztoků a tavenin formovaných pomocí elektrostatického pole. Zvlákňování tedy probíhá mezi dvěma elektrodami, z nichž jedna je připojena na zdroj vysokého napětí a ta druhá je nejčastěji uzemněna a je označována jako kolektor (musí být zachován rozdíl el. potenciálů). Elektroda připojená na zdroj napětí je v přímém kontaktu s polymerním roztokem či taveninou, která je strhávána elektrostatickými silami směrem k uzemněné elektrodě v podobě kapiček nebo nanovláken (za ideálních podmínek) [1].

Polymer může být dodáván kontinuálně pomocí dávkovacího zařízení do kapiláry či vaničky s válečkem, nebo po kapkách manuálně například na tyčku (Obrázek 2 a Obrázek 3).



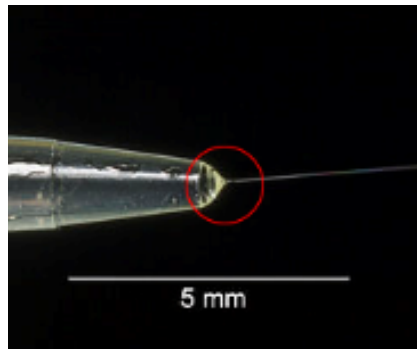
Obrázek 2 - Schéma elektrostatického zvlákňování z tyčky – převzato z [24]



Obrázek 3 - Schéma elektrostatického zvlákňování z kapiláry – převzato z [1]

Při zvlákňování na povrchu polymeru či taveniny vzniká tzv. Taylorův kužel (Obrázek 4), který je trvalý za předpokladu, že rychlosti přívodu a úbytku polymeru jsou stejné. Jedná se o útvar vzniklý v důsledku působení elektrostatických sil mezi elektrodami. Povrchové napětí zvlákňovaného materiálu je překonáno elektrostatickými silami a z Taylorova kuželu vytryskávají nabitě tenké svazky ve formě vláken či kapiček [1]. Na cestě ke kolektoru probíhá dlužení vláken a

zároveň odpařování rozpouštědla. Na kolektoru se nakonec hromadí výsledná nanovlákná či kapičky. Vysoká plošná rovnoměrnost je zajištěna tím, že všechna vlákna v elektrickém poli mají stejný náboj, vrství se na místa s co nejmenším množstvím vláknenné hmoty.



Obrázek 4 - Taylorův kužel (zakroužkován) – převzato z [25]

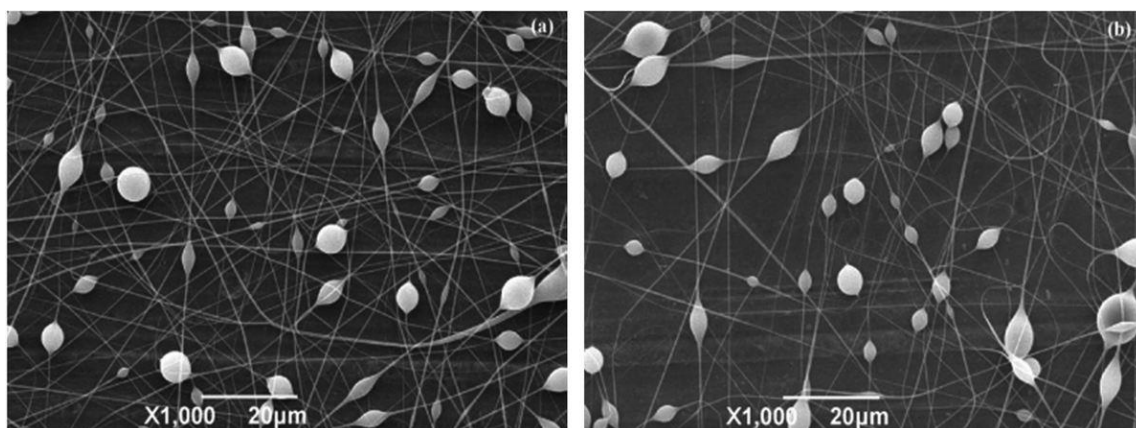
2.4 Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování

Existuje řada faktorů, které přímo ovlivňují vlastnosti výsledné vláknenné struktury i samotný proces elektrostatického zvlákňování. Musí být zajištěny vhodné podmínky prostředí, což je například vlhkost vzduchu, teplota a atmosférický tlak. Dále musí být vhodně nastaven zvlákňovací přístroj – zde se jedná o vzdálenost kolektoru od zvlákňovací trysky, tvar kolektoru a vhodné napětí. Také polymerní roztok musí mít vhodné parametry – koncentraci, viskozitu, povrchové napětí a molekulovou hmotnost [1].

Vlhkost okolního vzduchu a jeho teplota má vliv na schopnost zvlákňovat polymerní roztok a na výsledná vlákna. Vlhkost vzduchu ovlivňuje především to, jestli budou vlákna tenká, nebo tlustá. Obecně lze říci, že s vyšší vlhkostí vzduchu se tloušťka vláken snižuje. Je to dáno rychlostí odpařování rozpouštědla. Při nízké vlhkosti polymer tuhne už za tryskou a dloužení vláken je tím omezeno [10]. S teplotou vzduchu je to složitější. Ne vždy platí, že s vyšší teplotou se průměr vláken snižuje. Podstatnou roli zde hraje rozpouštědlo a použitý polymer [9].

Koncentrace a viskozita polymeru spolu úzce souvisí a tyto veličiny mají veliký vliv na průměr zvlákněných vláken. Při zvýšení koncentrace se zvýší i viskozita. Pod určitou koncentrací polymerního roztoku se při zvláknění tvoří pouze kapičky a roli zde hraje převážně povrchové napětí [11]. Tento proces označujeme jako electro-spraying. Při zvyšování koncentrace polymeru roste i průměr vláken. Naopak rychlost ukládání vláken na kolektor se snižuje. Koncentrace a viskozita ovlivňuje i tvar vláken a tvorbu korálového defektu [1] [11].

Snížením povrchového napětí lze redukovat či eliminovat korálový defekt na vláknech. Obecně platí, že snížením povrchového napětí se vlákna stávají hladšími (na povrchu je méně defektů) [11]. Povrchové napětí lze upravovat pomocí volby rozpouštědla – každé má totiž jiné vlastnosti a tím pádem i vliv na výslednou strukturu vláken [1].



Obrázek 5 - Korálový defekt – převzato z [5]

Za nízké molekulové hmotnosti mají vzniklá vlákna v průřezu kruhovitý tvar a poměrně malý průměr. Zároveň se na nich objevuje i korálový defekt (Obrázek 5). S vyšší molekulovou hmotností se zvyšuje doba odpařování rozpouštědla. Díky tomu jsou vlákna na kolektoru zploštěna – kvůli přítomnosti zbytku rozpouštědla. [5]

Zcela logicky lze odvodit, že při zvyšující se vzdálenosti kolektoru od trysky se průměr vláken snižuje. Vlákna mají totiž více času na dlužení se. Zároveň je ale nutné zvláknovat s vyšším napětím, aby vlákna na kolektor vůbec dopadla.

Při příliš krátké vzdálenosti se nestačí odpařovat rozpouštědlo a vlákna mohou být navíc i deformována dopadem na kolektor. Z tohoto důvodu se hledá ideální vzdálenost kolektoru a trysky [11].

Při elektrostatickém zvlákňování se nejčastěji používá stejnosměrné elektrické napětí (je možné ale zvlákňovat i střídavým el. napětím – kolektorem je poté vzduch). S rostoucím napětím se zvyšuje množství polymeru, který putuje ke kolektoru, což zvyšuje průměr vláken. Dle provedených výzkumů to ale není vždy pravidlem, záleží na koncentraci a na typu polymeru [11].

2.5 Bubble spinning

Tato metoda byla objevena teprve v roce 2007 Ji-Huanem a jeho kolegy [12] a není ještě řádně prozkoumaná tak dobře, jako ostatní metody elektrostatického zvlákňování. Malá míra produkce nanovláken a nutnost použití vysokého napětí jsou hlavními důvody, proč se stále zkoumají nové možnosti elektrostatického zvlákňování. Jednou z nich je právě i bubble spinning (Obrázek 6).

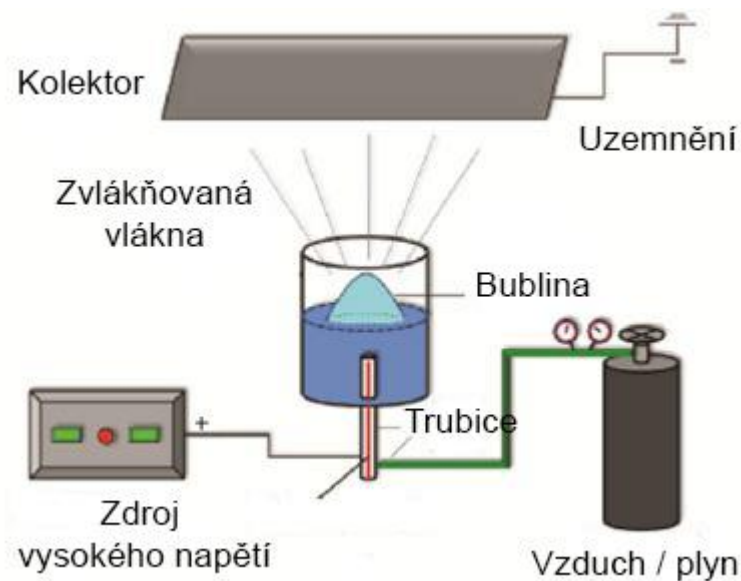
Oproti klasickému elektrostatickému zvlákňování je v této metodě použit ještě plyn či vzduch, který se žene do trysky s polymerem. Tryska je uložena tak, aby hladina polymeru byla v horizontální poloze a bublinky vzduchu či plynu stoupaly skrz polymer směrem nahoru.

Na hladině polymeru tedy vznikají bubliny, na jejichž povrchu se nachází tenká vrstva polymeru, který lze zvláknit. Působením elektrostatického pole se bubliny zašpičatí, vytvoří se Taylorův kužel a dochází ke zvlákňování. Po překonání povrchového napětí je bublina porušena a praskne. Část polymeru uvolněného do vzduchu je zvlákněna a z části vznikají nové menší bublinky, které se díky povrchovému napětí drží v blízkosti větších bublin a může docházet ke spojování. Celý proces se opakuje [13].

Výhodou bubble spinningu je fakt, že díky bublinám procházejícím skrze polymer, není třeba tak vysoké elektrostatické síly ke zvláknění vláken.

Dále může probíhat zvlákňování z více bublin současně, což pozitivně ovlivňuje produktivitu výroby [13].

Nevýhodou je, že lze velice obtížně redukovat počet a velikost bublin, což vedlo Ji-Huana k sestrojení zařízení, které pracovalo pouze s jednou bublinou. Toto zařízení je vhodné pouze pro účely výzkumu a nehodí se na hromadnou produkci.



Obrázek 6 - Schéma bubble spinningu – převzato z [26]

2.5.1 Počet bublin, jejich velikost a tvorba

Při zvlákňování polymeru metodou bubble spinning je velice obtížné regulovat počet bublin, jejich tvorbu a velikost. Proces tvorby bublin je zdánlivě velice jednoduchý. V nepřítomnosti elektrického pole bubliny plynu či vzduchu prostupují polymerem směrem nahoru a zachytávají se na jeho povrchu (Obrázek 41 – str. 60).

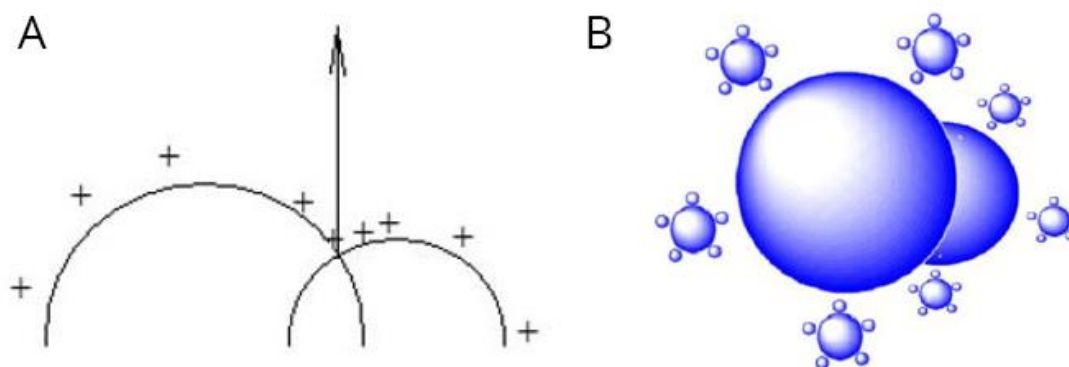
Při působení elektrického pole ale dojde k interakci povrchu bubliny, vzniká tangenciální napětí, které má za následek deformaci bubliny směrem nahoru, tvorbu Taylorova kuželu a tryskání polymerního roztoku směrem ke kolektoru. Jakmile překoná elektrostatická síla povrchové napětí bubliny, dojde k prasknutí.

Část polymeru je strhávána elektrostatickou silou směrem ke kolektoru a část padá zpět na hladinu polymeru, kde díky tomu mohou vznikat nové menší bubliny. Ty jsou opakovaně zvlákňovány anebo se shlukují do větších bublin.



Obrázek 7 - Proces prasknutí bubliny v elektrickém poli – převzato z [14]

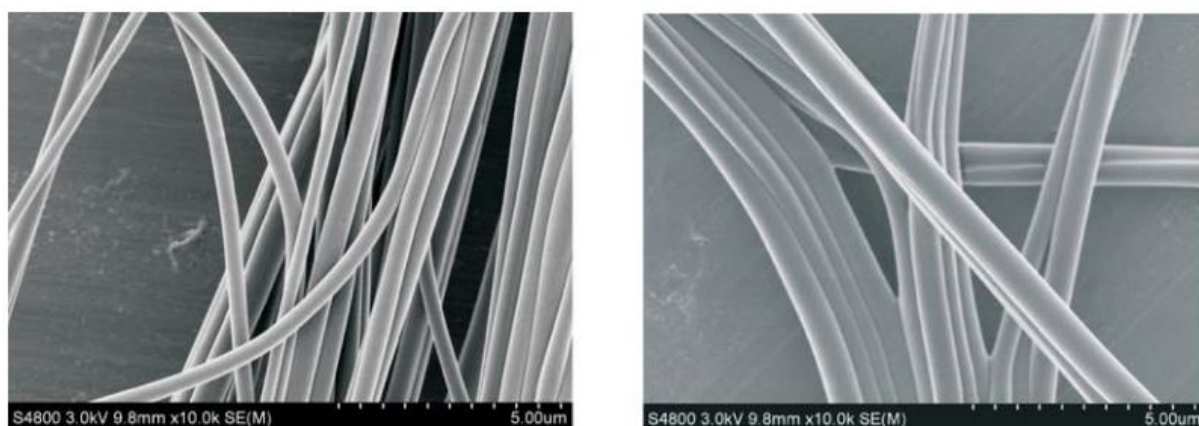
Při styku 2 vedlejších bublin dochází k potřebě minimalizace jejich povrchového napětí, což vede právě ke spojování v jednu větší bublinu. Před spojením na jejich společnou stěnu ale stále působí elektrostatická síla, která proces spojení podpoří. Tento proces se stále opakuje v řádu několika milisekund.



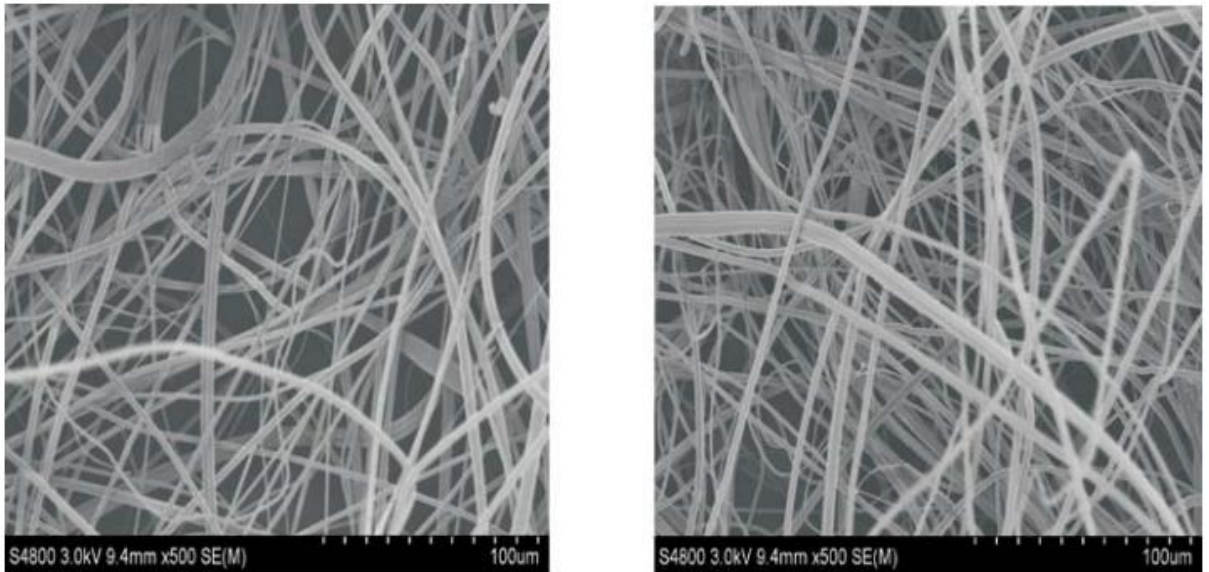
Obrázek 8 - A - Interakce 2 bublin v elektrickém poli, B - Tvorba menších bublin při prasknutí - převzato z [14]

2.6 Porovnání vláken zvlákněných metodami electro a bubble spinning

Porovnání vláken vytvořených metodou electro spinning a bubble spinning za stejných podmínek je poměrně zajímavé. Experiment byl proveden s polyvinylalkoholem (PVA) rozpuštěným ve vodě na koncentraci 6%. Napětí zdroje bylo 22 kV, vzdálenost kolektoru ani další parametry nebyly uvedeny, předpokládá se ale, že byly u obou metod stejné, což je pro porovnání dostačující. Následující snímky z elektronového mikroskopu jsou vhodné pro porovnání vlivu na vlákna z těchto 2 metod electro spinningu [17].



Obrázek 9 - Bubble spinning – 6% PVA – převzato z [17]



Obrázek 10 - Electro spinning – 6% PVA – převzato z [17]

Ze snímků lze vyčíst (Obrázek 9 a Obrázek 10), že vlákna vytvořená metodou bubble spinning jsou mnohem jemnější a více orientovaná. Mají rozměr přibližně 400nm.

Vlákna tvořená metodou electro spinning jsou méně orientovaná a jejich průměr se pohybuje přibližně v rozmezí 3,5 - 4 μ m.

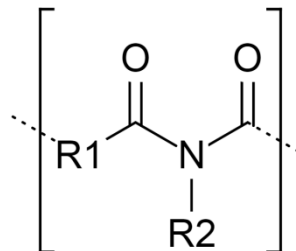
2.7 Použitý polymer - polyimid (PID)

Pro účely této bakalářské práce byl použit polyimid P84 ve formě granulátu (Obrázek 12). Jeho stěžejní vlastnosti jsou vysoká tepelná odolnost (dlouhodobě 452 °C a krátkodobě až 704 °C), dobrá chemická odolnost (odolávají olejům, esterům, etherům a slabým kyselinám), odolnost vůči radiaci [16], vysoká mechanická pevnost, nízký koeficient tření a minimální opotřebení v ohybu. Díky tomu mají polyimidy široké možnosti využití. Používají se v elektrotechnickém průmyslu pro ochranu často ohýbaných kabelů (spojení displeje notebooku se základovou deskou), dále jako součást lepidel s vysokou tepelnou odolností a nachází uplatnění jako tepelná izolace. Také mohou být použity pro výrobu odlitků, ložisek a jsou vhodné k lisování za tepla.

Jeho vlákna jsou použita v uhelných elektrárnách jako filtrace horkých plynů. Nachází uplatnění v automobilovém, leteckém průmyslu i kosmickém průmyslu.

Polyimidy obecně se masově začaly vyrábět v roce 1955 kondenzací dianhydridu kyseliny pyromellitové a 4,4-oxydianilinu. Podle složení jejich hlavních řetězců mohou být alifatické, semi-aromatické a aromatické. V závislosti na typu interakce mezi hlavními řetězy mohou polyamidy být termoplasty a termosety [15].

Obecný vzorec polyimidu



Obrázek 11 - Obecný vzorec polyimidu – převzato z [27]



Obrázek 12 - Granulát polyimidu použitý pro účely této práce

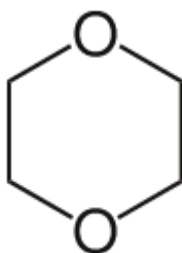
2.8 Rozpouštědla polyimidu

Rozpouštědla polyimidu byla určena na základě informací získaných nastudováním materiálů o tomto druhu polymeru [28]. Následně byla všechna zvolená rozpouštědla prokonzultována s paní Ing. Denisou Zálešákovou.

2.8.1 Dioxan

Dioxan je bezbarvá těkavá kapalina se slabým éterickým zápachem. Jedná se o heterocyklickou sloučeninu s jedním šestičlenným kruhem a párem kyslíkových atomů. Tato látka je neomezeně mísitelná s vodou, je rozpustná v polárních i nepolárních organických rozpouštědlech. Je silně hořlavá a v kombinaci se vzduchem má výbušné páry v koncentracích 2 – 22%. Používá se především jako rozpouštědlo a také jako ředidlo v lacích a nátěrových hmotách [18]. Dále je dioxan hořlavý a nebezpečný pro zdraví při styku s pokožkou.

Vzorec: $C_4H_8O_2$

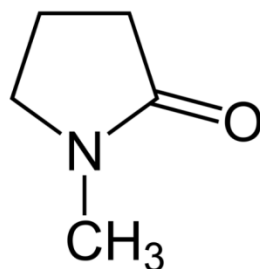


Obrázek 13 - Strukturální vzorec dioxanu – převzato z [18]

2.8.2 Methylpyrrolidon - NMP

Methylpyrrolidon je bezbarvá, někdy mírně nažloutlá těkavá kapalina mísitelná s vodou používaná jako rozpouštědlo. Také se používá v nátěrových hmotách a čistících prostředcích [19]. NMP je velice nebezpečný pro svou reprodukční toxicitu, dále dráždí kůži a dýchací cesty.

Vzorec: C_5H_9NO

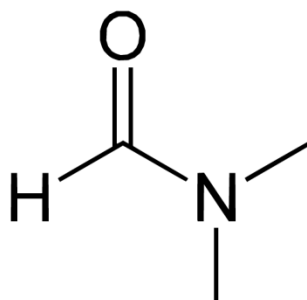


Obrázek 14 - Strukturální vzorec methylpyrrolidonu – převzato z [19]

2.8.3 Dimethylformamid - DMF

Dimethylformamid je organická sloučenina – bezbarvá kapalina mísitelná s vodou a většinou organických kapalin. Používá se jako běžné rozpouštědlo pro různé chemické reakce, například při výrobě akrylátových vláken a plastů. Nalezne uplatnění při výrobě pesticidů, lepidel, syntetických kůží, vláken a fólií. Má vysoký bod varu, odpařuje se poměrně pomalu a je téměř bez zápachu [20]. Co se bezpečnosti týče, jedná se o hořlavou kapalinu, která je škodlivá při kontaktu s kůží, nebo očima a při vdechnutí výparů.

Vzorec: C_3H_7NO

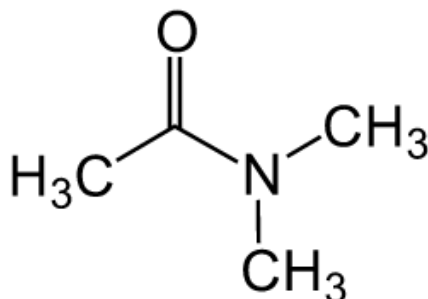


Obrázek 15 - Strukturální vzorec dimethylformamidu – převzato z [20]

2.8.4 Dimethylacetamid – DMAc

Jedná se o amid kyseliny octové. Je to tedy organická sloučenina mísitelná s vodou – kapalina bezbarvého až mírně nažloutlého vzhledu se slabým zápachem. Používá se jako rozpouštědlo pro výrobu akrylových vláken, dále jako reakční složka při výrobě mnoha chemikálií. Také se užívá jako rozpouštědlo pro celulózová vlákna. Tato sloučenina je škodlivá při kontaktu s kůží a při vdechnutí.

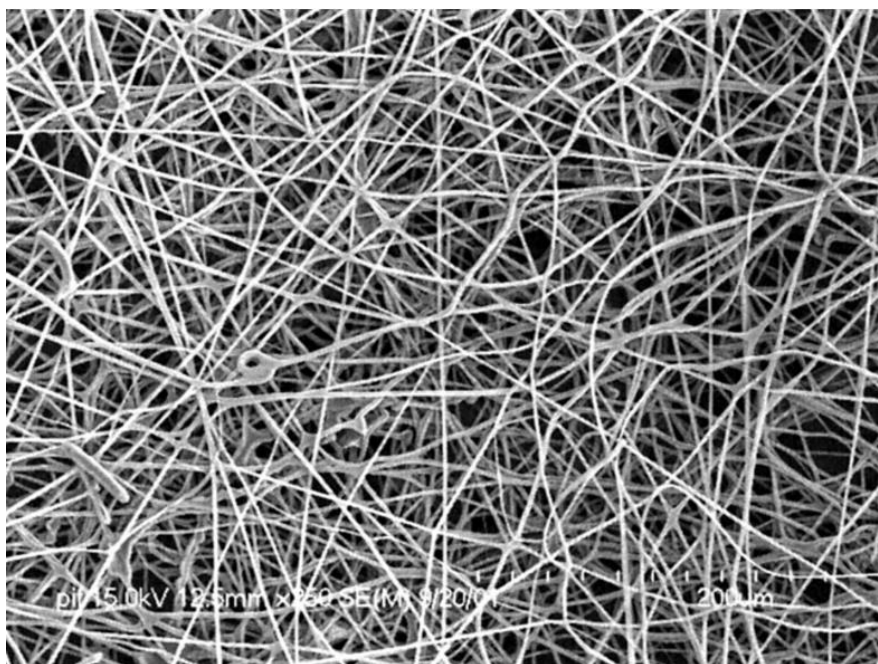
Vzorec: C₄H₉NO



Obrázek 16 - Strukturální vzorec Dimethylacetamidu - převzato z [21]

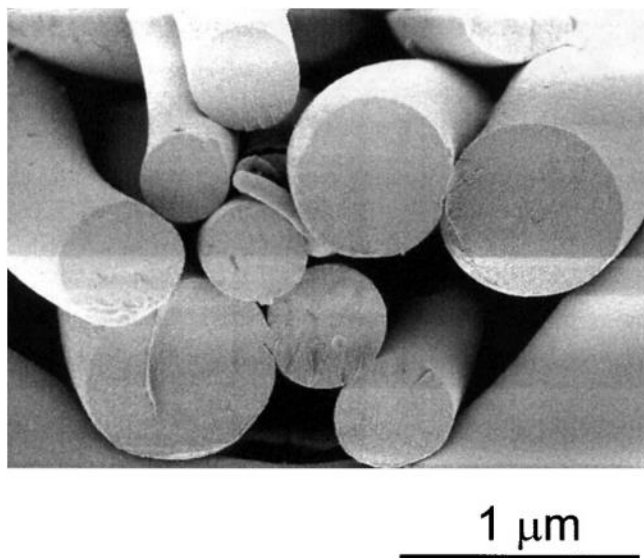
2.9 Zvlákňování polyimidu – první pokusy

Polyimid je polymer, který se zatím elektrostaticky nezvlákňuje příliš často a díky tomu jsou zdroje informací poměrně obtížně sehnatelné. Přesto ale existují výsledky, které jsou vhodné pro prezentaci v této bakalářské práci. Na snímku níže (Obrázek 17) jsou vidět polyimidová vlákna zvlákněná pomocí elektrostatického zvlákňování z jehly na vodní hladinu, která tvořila kolektor. Průměry těchto vláken se pohybují v rozmezí od několika desítek nm do jednotek μm. Podrobnější statistika vláken nebyla provedena. Vyrobená vlákna jsou kandidátem pro uplatnění například pro izolační účely, případně tam, kde je kladen důraz na vysokou tepelnou odolnost polyimidu [29].



Obrázek 17 - Snímek z EM - PID vlákna, měřítko 200 μm , převzato z [29]

Na dalším snímku (Obrázek 18) jsou PID vlákna zobrazena v řezu. Jak je vidět, všechna vlákna vykazovala dokonalý kruhový průřez bez defektů.



Obrázek 18 - Snímek PID vláken v řezu, převzato z [29]

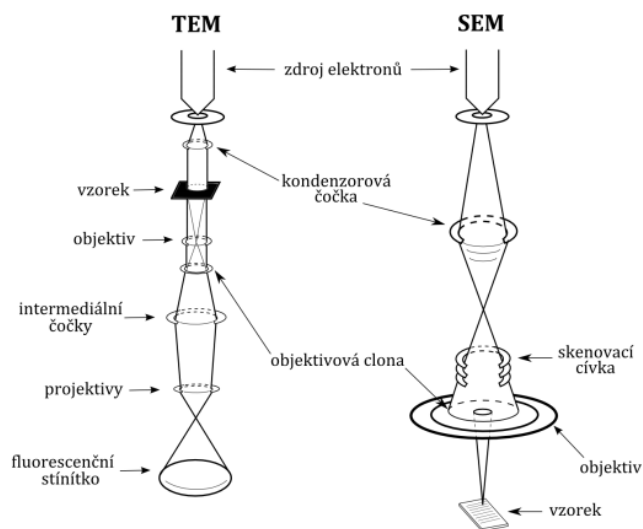
2.10 Elektronové mikroskopy

Rozlišovací mez u optických mikroskopů je omezena takzvaným difrakčním limitem, který tvoří přibližně polovina vlnové délky použitého světla. Ty nejlepší optické mikroskopy dnešní doby mají rozlišovací schopnost až 0,2 μm . Pro výzkum zvlákněných vzorků z této práce tedy není optický mikroskop vhodný a přichází na řadu elektronový mikroskop, který má rozlišovací schopnost až o 5 řádů lepší.

Elektronový mikroskop je zařízení, které usměrňuje proud elektronů pomocí soustavy elektromagnetických cívek vytvářejících vhodně tvarované magnetické pole. Zdrojem elektronů v elektronové mikroskopii je elektronová tryska, případně elektronové dělo. Elektrony se tubusem pohybují směrem ke zkoumanému preparátu. Částice vzduchu by mohly negativně ovlivnit směr elektronů, takže je tubus vakuován pomocí výkonných vývěv (10^{-3} až 10^{-5} Pa). Elektrony, které prošly vzorkem, nebo se odrazily, jsou snímány pomocí soustavy objektivu, kondenzoru a projekтиву. Samotný vzorek musí být vhodně připraven pro použití v elektronovém mikroskopu – musí odolávat vakuu a být vodivý. Vodivost se zajišťuje pozlacením, případně pokovením, či nanesením tenké vrstvy uhlíku [20]. Existují celkem 2 základní druhy elektronových mikroskopů (Obrázek 19):

Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop (SEM) – elektrony dopadají na povrch vzorku

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) – elektrony vzorkem prochází



Obrázek 19 - Schéma elektronového mikroskopu TEM a SEM – převzato z [22]

Pro zkoumání zvlákněných struktur v této bakalářské práci byly použity rastrovací elektronové mikroskopy Phenom FEI a VEGA 3 Tescan.

2.11 Použité vzorce pro výpočty

Pro vyhodnocení naměřených hodnot (zejména průměru vláken) byly použity následující statistické veličiny:

Aritmetický průměr

Aritmetický průměr je statistická veličina, která vyjadřuje hodnotu, která je typická pro větší soubor hodnot. V našem případě se bude jednat o průměry vláken.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Rovnice 1 – Aritmetický průměr

Kde x značí jednotlivé hodnoty a n je počet těchto hodnot.

Modus

Modus je hodnota, která má nejvyšší četnost. Zjednodušeně tedy nejčastější naměřená hodnota a značí se \hat{x} .

Medián

Mediánem je označena hodnota, která se nachází v polovině naměřených hodnot seřazených od nejmenší k největší. Pro lichý počet naměřených hodnot se medián vyjadřuje dle vzorce

$$\tilde{x} = x_{\left(\frac{n+1}{2}\right)}$$

Rovnice 2 – Medián, lichý počet

a pro sudý počet

$$\tilde{x} = \frac{x_{\left(\frac{n}{2}\right)} + x_{\left(\frac{n}{2}+1\right)}}{2}$$

Rovnice 3 – Medián, sudý počet

Směrodatná odchylka

Směrodatná odchylka udává, jak jsou jednotlivé hodnoty odchýleny od průměru hodnot. Čím je směrodatná odchylka větší, tím více se jednotlivé hodnoty od sebe liší. Matematicky se jedná o kvadratický průměr odchylek od jejich průměru aritmetického.

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 - N\bar{x}^2 \right)}$$

Rovnice 4 – Směrodatná odchylka

Objem válce

Pro určení objemu spinneru byl použit vzorec pro výpočet objemu válce:

$$V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h$$

Rovnice 5 – Objem válce

Kde d je průměr spinneru a h jeho výška.

3. Experimentální část

Experimentální část této bakalářské práce je zaměřena na testování rozpustnosti polyimidu ve vybraných rozpouštědlech, nalezení vhodné koncentrace pro zvlákňování z tyčky, aplikování poznatků na metodu bubble spinning, analýzu snímků z elektronového mikroskopu a její vyhodnocení, následnou optimalizaci spinneru a porovnání naměřených výsledků.

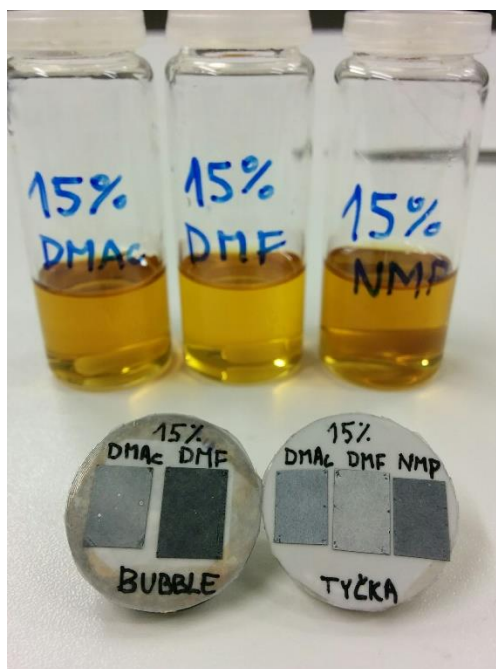
3.1 Testování rozpouštědel polyimidu

Polyimid je poměrně obtížně rozpustný polymer a proto byl na zkoušku postupně rozpouštěn ve 4 rozpouštědlech popsanych v rešerši (Kapitola 2.8). Byla tedy zvolena tato rozpouštědla: methylpyrrolidon, dimethylacetamid, dioxan a dimethylformamide.

Test rozpustnosti probíhal vždy v gramáži 10g roztoku o koncentracích PID 5, 10, 15 a 20% + rozpouštědlo. Koncentrace PID 5% + rozpouštědlo byla rychle zavržena, netvořila se totiž vlákna. Rozpouštění probíhalo ve skleněných laboratorních baňkách s víčkem za stálého míchání magnetickým míchátkem. Čas potřebný pro rozpouštění nebyl zaznamenáván, pohyboval se ale v řádu hodin.

Jako první byl pro rozpuštění polyimidu testován dioxanu, protože se jedná o nejméně nebezpečnou látku ve srovnání s ostatními zvolenými rozpouštědly. Bohužel ale nedošlo k rozpuštění, granule polymeru se spíše shlukovaly do žmolků, nepomohlo ani zvyšování teploty do 50°C.

Další 3 rozpouštědla už polyimid rozpustila a mohlo dojít k dalšímu zkoumání a hledání vhodné koncentrace pro optimální zvlákňování na tyčce. Barva roztoků byla u všech použitých rozpouštědel průhledně žlutá (Obrázek 20) a viskozita by se dala přirovnat k tekutému medu.



Obrázek 20 – Horní část - PID rozpuštěný v rozpouštědlech, dolní část - připravené terčíky s vláknennou strukturou pro zkoumání pod EM

3.2 Zvlákňování polyimidu na tyčce

Pro nalezení vhodných koncentrací a zkoumání vláknenné struktury zvlákněného polyimidu byl polymer nejprve zvlákňován z tyčky v různých koncentracích. Byl kladen důraz na to, aby byly podmínky zvlákňování stejné u všech vzorků. Následně proběhla analýza zvlákněných struktur pomocí elektronového mikroskopu a její vyhodnocení.

3.2.1 Podmínky zvlákňování

Vzdálenost kolektoru od tyčky: 10 cm

Teplota vzduchu: 22 – 22,4 °C

Výchozí napětí na elektrodě: 25 – 35 kV (pokud vzorek nezvlákňoval, napětí bylo zvyšováno)

Relativní vlhkost vzduchu RH: 40%

Použitý zdroj napětí: Spellman SL150

Zvlákňování probíhalo v odsávané digestoři.

3.2.2 Zvlákňování DMAc – tyčka

Zvlákňování PID 5% + DMAc

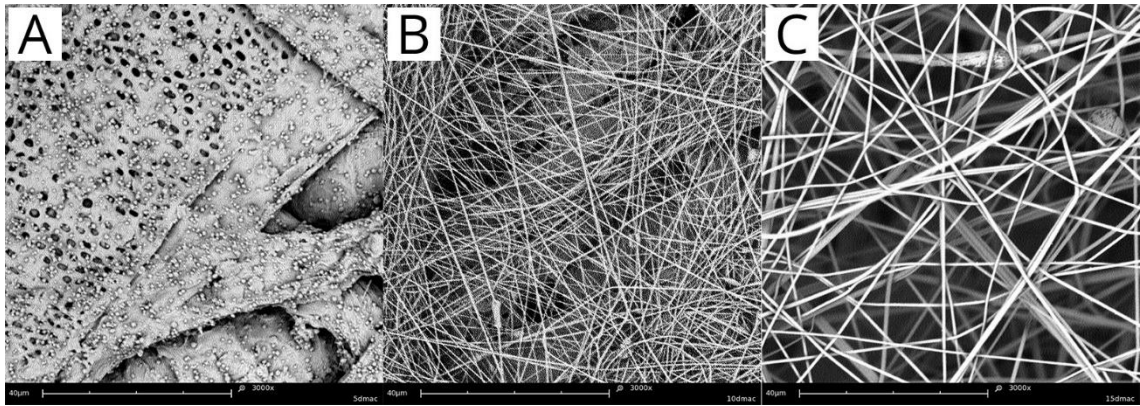
Roztok byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila jemná vrstva, která byla zřetelná po zvláknění 2 kapek roztoku na tyčce. Na snímcích z elektronového mikroskopu jsou vidět kapičky, z toho plyne, že tato koncentrace je nevhodná (Obrázek 21 - A).

Zvlákňování PID 10% + DMAc

Roztok byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila jemná vrstva vláken, která byla zřetelná po zvláknění už 1 kapky roztoku na tyčce. Na snímcích z elektronového mikroskopu je vidět vlákenná vrstva (Obrázek 21 - B).

Zvlákňování PID 15% + DMAc

Roztok byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila jemná vrstva vláken, která byla zřetelná po zvláknění už 1 kapky roztoku na tyčce. Polymer tuhnul už na cestě ke kolektoru a tvořil se „chuchvalec pavučin“. Na snímcích z elektronového mikroskopu je vidět pěkná vlákenná vrstva (Obrázek 21 - C).



Obrázek 21 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 µm, A – PID 5% + DMAc, B – PID 10% + DMAc, C – PID 15% + DMAc

3.2.3 Zvlákňování DMF - tyčka

Zvlákňování 5% PID + DMF

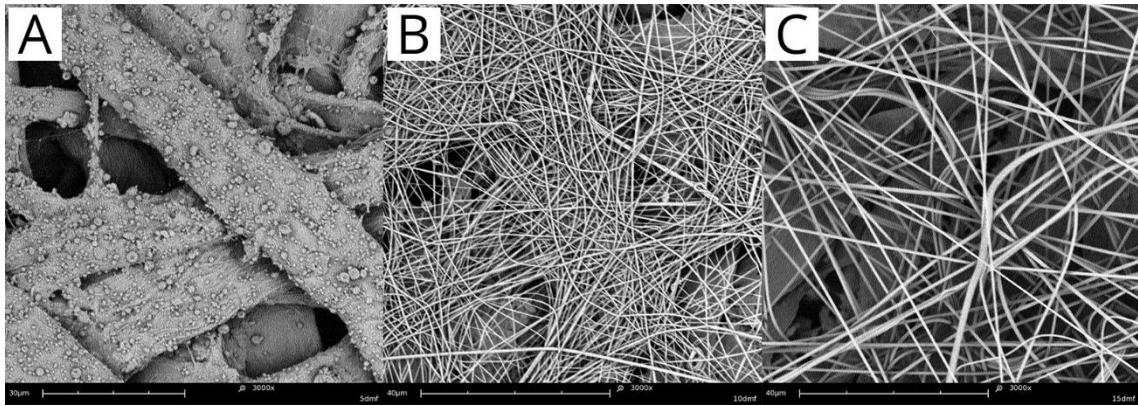
Roztok byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila jemná vrstva, která byla zřetelná po zvláknění 2 kapek roztoku na tyčce. Na snímcích z elektronového mikroskopu jsou vidět kapičky, z toho plyne, že je tato koncentrace nevhodná (Obrázek 22 - A).

Zvlákňování 10% PID + DMF

Roztok byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila jemná vrstva vláken, která byla zřetelná po zvláknění už 1 kapky roztoku na tyčce. Na snímcích z elektronového mikroskopu je vidět hustá vlákenná vrstva (Obrázek 22 - B).

Zvlákňování 15% PID + DMF

Roztok byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila jemná vrstva vláken, která byla zřetelná po zvláknění už 1 kapky roztoku na tyčce. Polymer tuhnul už na cestě ke kolektoru, ale „chuchvalec pavučin“ se netvořil. Na snímcích z elektronového mikroskopu je vidět vlákenná vrstva (Obrázek 22 - C).



Obrázek 22 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 μm , A – PID 10% + DMF, B – PID 15% + DMF, C – PID 20% + DMF

3.2.4 Zvlákňování NMP - tyčka

Zvlákňování 10% PID + NMP

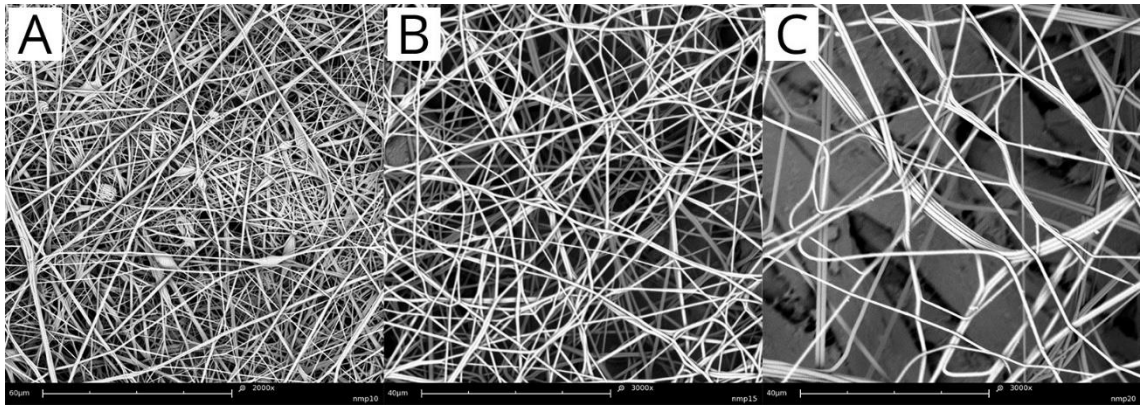
Roztok byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila vrstva vláken, která byla zřetelná po zvláknění už 1 kapky roztoku na tyčce. Tvoří se pěkný Taylorův kužel. Na povrchu zvlákněné vrstvy jsou zřetelné tečky. Na snímcích z elektronového mikroskopu je vidět vlákenná vrstva s korálovým defektem (Obrázek 23 - A).

Zvlákňování 15% PID + NMP

Roztok byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila jemná vrstva vláken, která byla zřetelná po zvláknění už 1 kapky roztoku na tyčce. Roztok velice mírně zasychal. Tvořil se pěkný Taylorův kužel. Na snímcích z elektronového mikroskopu je vidět pěkná vlákenná vrstva (Obrázek 23 - B).

Zvlákňování 20% PID + NMP

Roztok polymeru byl zvláknitelný, na černém papíru se tvořila jemná vrstva vláken, která byla zřetelná po zvláknění už 1 kapky roztoku na tyčce. Polymer tuhnul už na cestě ke kolektoru a tvořil se „chuchvalec pavučin“. Na snímcích z elektronového mikroskopu je vidět slabší vlákenná vrstva (Obrázek 23 - C).

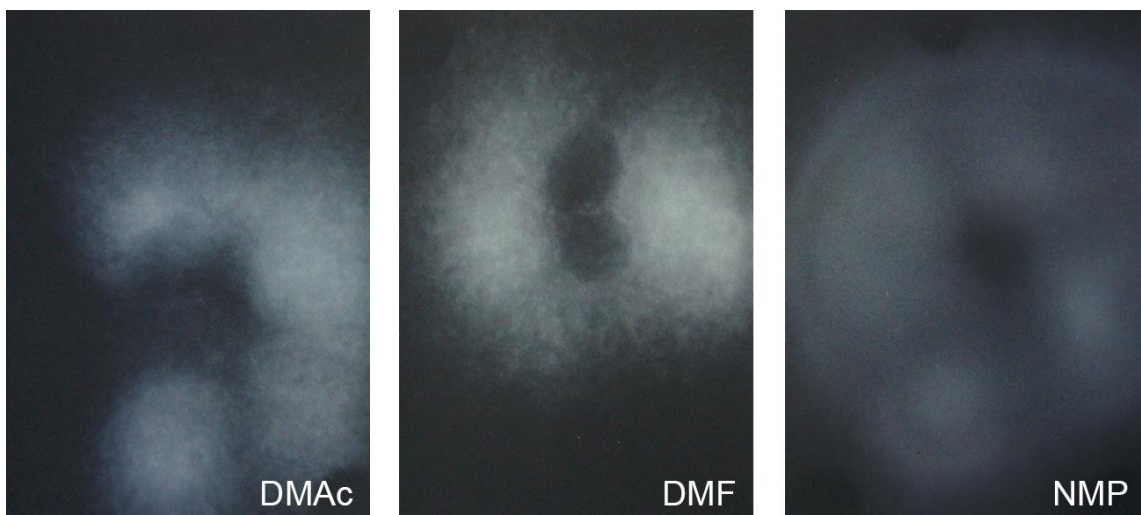


Obrázek 23 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 µm, A – PID 10% + NMP, B – PID 15% + NMP, C – PID 20% + NMP

3.2.5 Výsledky ze zvlákňování z tyčky

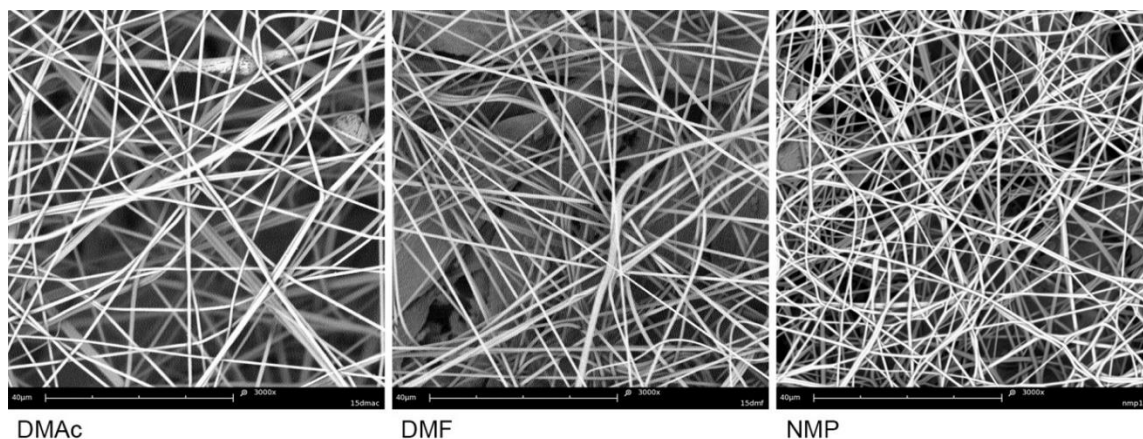
Veškeré popsané koncentrace PID a rozpouštědla byly vzájemně porovnány. S ohledem na kvalitu vláken i nejlepší průběh samotného zvlákňování byly pro podrobnou statistiku vláken zvoleny snímky s koncentrací PID 15% + rozpouštědla.

Na podkladovém papíru je u PID s koncentrací 15% a všech použitých rozpouštědlech vidět jednoduše struktura (Obrázek 24). Na povrchu se nenacházely chuchvalce přebytečných vláken, ani kapičky nezvlákněného polymeru.



Obrázek 24 - Výsledná vlákenná vrstva PID 15% + rozpouštědel po zvlákňování z tyčky

Při zkoumání vzniklých vláken pod elektronovým mikroskopem nejsou vidět žádné výrazné defekty a vady (Obrázek 25). Nej hustší vláknenná vrstva vznikla při použití rozpouštědla NMP. Průměry vláken a další údaje jsou dispozici v tabulce níže (Tabulka 1).

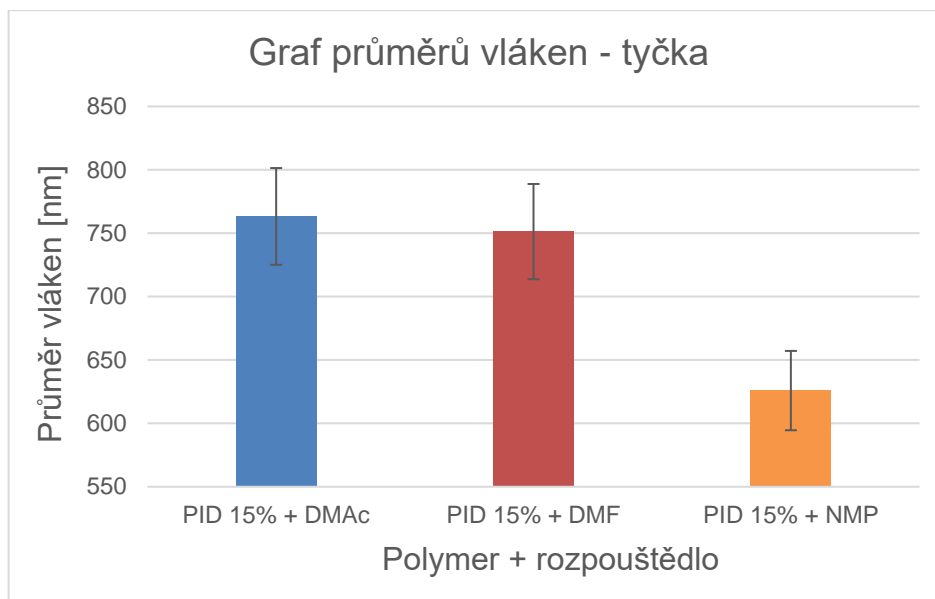


Obrázek 25 - Výsledná vláknenná struktura PID 15% + rozpouštědel pod elektronovým mikroskopem - zvětšeno 3000x, měřítko 40 µm

	PID 15% + DMAc	PID 15% + DMF	PID 15% + NMP
Průměr [nm]	763	751	626
Medián [nm]	721	722	614
Modus [nm]	656	573	512
Směr. odch. [nm]	206	172	106
IS 95%	45	38	23
Maximum [nm]	1524	1509	882
Minimum [nm]	445	426	381

Tabulka 1 - Statistika vláken z tyčky - zvlákňování PID 15% + rozpouštědla

Nejjemnější vlákna vznikla při použití NMP rozpouštědla. Zároveň nejnížší směrodatná odchylka $s = 106$ nm naznačuje, že si měřená vlákna byla velikostně dosti podobná a nijak významně nevybočovala od průměru.



Graf 1 - Graf průměrů vláken - PID 15% + rozpouštědla – z tyčky

Po posouzení a konzultaci snímků z elektronového mikroskopu byla koncentrace 15% polymeru v rozpouštědlech DMAc, DMF i NMP zvolena jako výchozí pro zvlákňování metodou bubble spinning. Pokud by ale mělo být vybráno nejlepší rozpouštědlo polyimidu pro zvlákňování z tyčky, bylo by to NMP s koncentrací PID právě 15%.

3.3 Zvlákňování polyimidu metodou bubble spinning na originálním spinneru

Díky nalezení vhodné koncentrace 15% na tyčce byl polymer zvlákňován metodou bubble spinning. Koncentrace PID byly zvoleny na 15, 18 a 20% + rozpouštědlo. Koncentrace PID 10% a nižší nemělo smysl zvlákňovat, protože se při zběžném pokusu se zbytkem polymerního roztoku vůbec netvořily bubliny, které jsou podmínkou této metody.

3.3.1 Originální spinner

Pro otestování nově zvolených koncentrací PID a rozpouštědla byl použit spinner, který měl následující parametry:

Vnitřní průměr: 20mm

Vnější průměr: 23mm

Výška kuželu uvnitř: 17mm



Obrázek 26 - Původní spinner pro metodu bubble spinning

3.3.2 Podmínky zvlákňování

Vzdálenost kolektoru od spinneru : 10 cm

Teplota vzduchu : 23 °C

Výchozí napětí: 25 – 35 kV (pokud vzorek nezvlákňoval, napětí bylo zvyšováno)

Zvlákňování probíhalo v odsávané digestoři za stejných podmínek, jako tomu bylo u zvlákňování z tyčky (viz kapitola 3.2.1).

3.3.3 Zvlákňování DMAc - bubble spinning – originální spinner

Zvlákňování PID 15% + DMAc

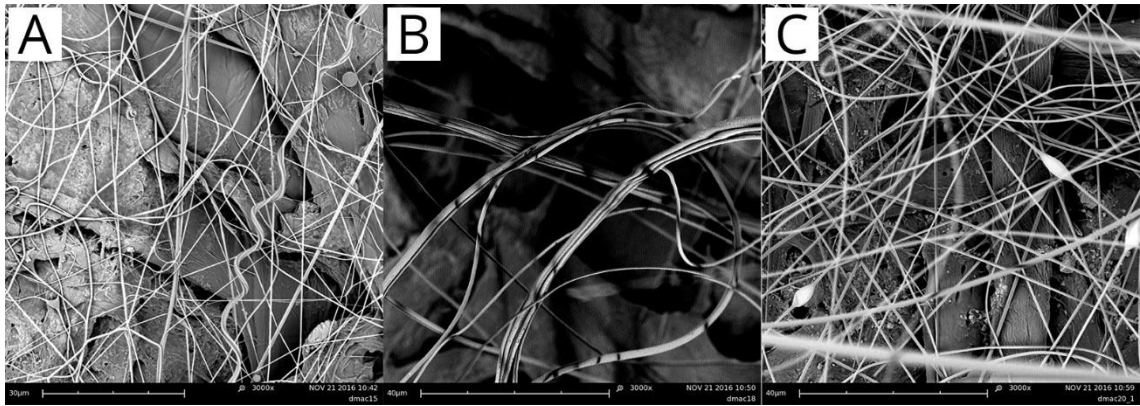
Bublínky vzduchu hned praskaly, při zvýšení napětí na 30 kV se bublinky začaly zašpičatovat a zvlákňování proběhlo v minimální formě – velice pomalu. Na podkladovém papíru se tvořily tečky (kapičky nezvlákňovaného polymeru). Na elektronovém mikroskopu je vidět slabší vlákenná struktura (Obrázek 27 a Obrázek 28 - A).

Zvlákňování PID 18% + DMAc

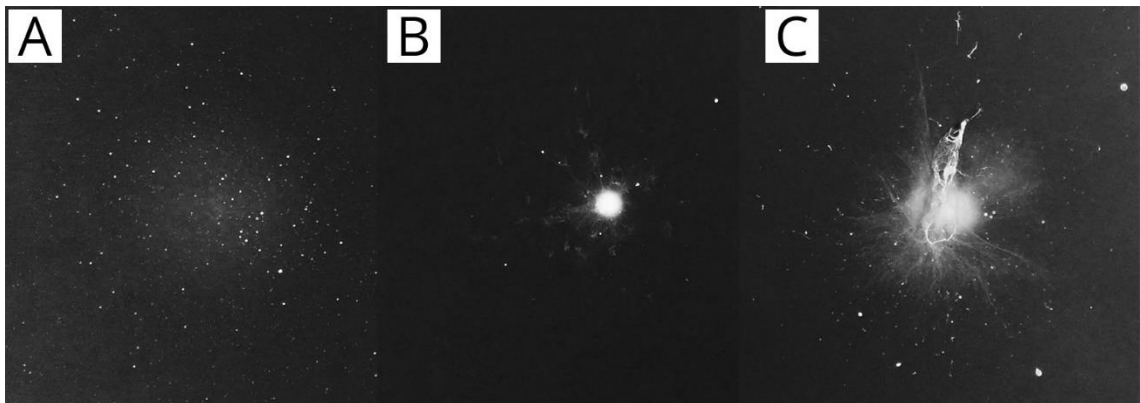
Bublínky vzduchu už nepraskaly hned, zvlákňování probíhalo z povrchu bublin, po době cca 1 s docházelo k prasknutí. Tvořila se lokální vlákenná vrstva a byl vidět pěkný Taylorův kužel. Při delším zvlákňování se tvořil shluk vláken (komín) do prostoru směrem ke spinneru. Na elektronovém mikroskopu byla vidět nekvalitní vlákenná struktura. Došlo pravděpodobně k poškození vzorku při manipulaci. (Obrázek 27 a Obrázek 28 - B)

Zvlákňování PID 20% + DMAc

Bublínky vzduchu vydržely 1 – 2 s, zvlákňování při této koncentraci probíhalo rychle. Při prasknutí bublin se na podkladovém papíru tvořily tečky (nezvlákňovaný polymer). Zvlákňování sice fungovalo pěkně, ale směrem ke spinneru se tvořil výrazný komín tvořený z vláken. Při zkoumání snímků z elektronového mikroskopu byla vidět pěkná vlákenná struktura, ale některá vlákna mají koráلكový defekt. (Obrázek 27 a Obrázek 28 - C).



Obrázek 27 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 µm, A – PID 15% + DMAc, B – PID 18% + DMAc, C – PID 20% + DMAc



Obrázek 28 - Snímky vlákněných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 15% + DMAc, B – PID 18% + DMAc, C – PID 20% + DMAc

Polymer	PID 15% + DMAc	PID 18% + DMAc	PID 20% + DMAc
Napětí [kV]	30	30	30
Rychlost zvl.	Velice pomalá	Rychlejší, než 15%, ale stále pomalá	Rychlá
Bublíny	Nedrží, hned praskají, tečky při prasknutí	Drží 1s, pár teček při prasknutí	Drží 1 - 2s, tvoří se tečky při prasknutí
Vlákněná vrstva - EM	Slabší	Nekvalitní	Pěkná, mírný korálový defekt
Vlákněná vrstva - papír	Tenká, rozšířena do okolí	Soustředěná do 1 bodu, tvoří se mírný komín do prostoru	Pěkná, ale tvoří se výrazný komín vláken
Poznámka			Nejlepší z DMAc v této koncentraci

Tabulka 2 - Shrnutí zvláknění - PID + DMAc - originální spinner

3.3.4 Zvlákňování DMF - bubble spinning – originální spinner

Zvlákňování PID 15% + DMF

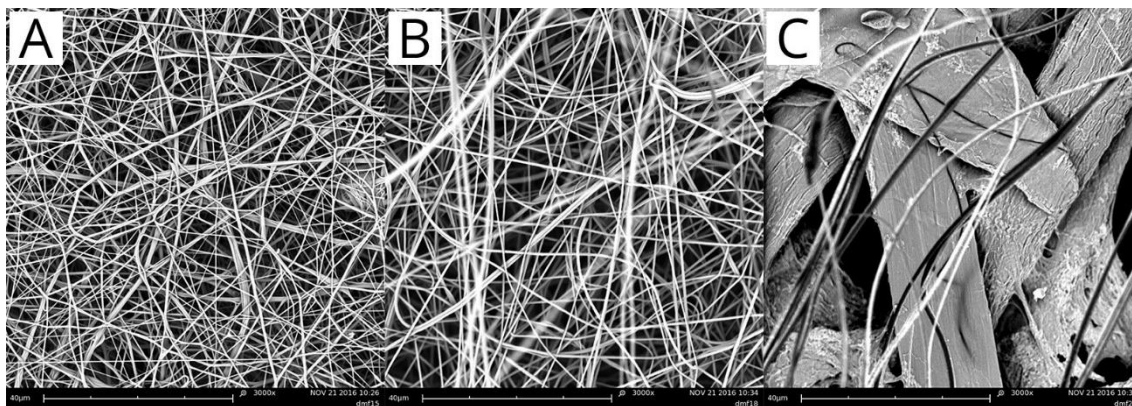
Při napětí 25 kV téměř nedocházelo ke zvlákňování. Napětí tedy bylo postupně zvednuto až na 35 kV, kdy už se vlákna tvořila. Bubliny vzduchu se na povrchu téměř nedržely a hned praskly. Vlákenná vrstva na podkladovém papíru se tvořila nejvíce v okamžiku praskání bublin. Jsou zde opět vidět tečky nezvlákněného polymeru, ale není jich příliš mnoho. Vlákenná struktura ze snímků z EM je poměrně hustá a bez defektů (Obrázek 29 a Obrázek 30 - A).

Zvlákňování PID 18% + DMF

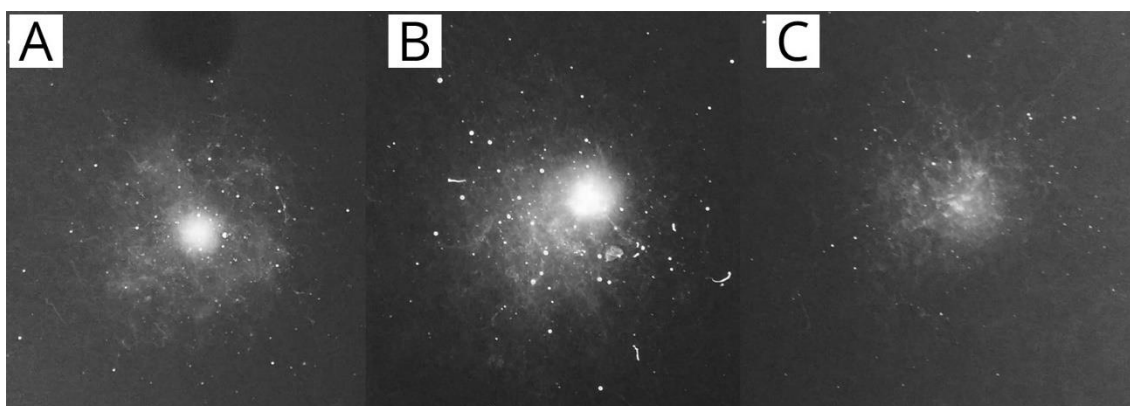
Bublinky vzduchu vydržely déle, občas jich bylo na hladině i více. Tvořily se menší chuchvalce vláken v prostoru mezi spinnerem a kolektorem. Samotné zvlákňování probíhalo poměrně rychle, při prasknutí bubliny vzduchu na podkladovém papíru vznikaly kapky nezvlákněného polymeru. Vlákenná struktura na snímcích z EM je méně hustší, stále ale pěkná (Obrázek 29 a Obrázek 30 - B).

Zvlákňování PID 20% + DMF

Zvlákňování bylo pomalejší, než při koncentraci 15% PID + DMF, bublinky vzduchu držely na hladině přibližně stejnou dobu, ale kapek nezvlákněného polymeru je na podkladovém papíru méně. Vlákenná vrstva je od pohledu méně kvalitní, než při koncentraci 15 a 18% (Obrázek 29 a Obrázek 30 - C).



Obrázek 29 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 µm, A – PID 15% + DMF, B – PID 18% + DMF, C – PID 20% + DMF



Obrázek 30 - Snímky vlákných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 15% + DMF, B – PID 18% + DMF, C – PID 20% + DMF

Polymer	PID 15% + DMF	PID 18% + DMF	PID 20% + DMF
Napětí [kV]	25 -> 35	30	30
Rychlost zvl.	Velice pomalá, při 35 kV rychlejší	Rychlá	Pomalejší než 15%
Bubliny	Nedrží, hned praskají, 35 kV - zašpičatění, tečky při prasknutí	Drží 1 - 2s, vznikají tečky při prasknutí	Drží 1 - 2s, teček je méně
Vlákněná vrstva - EM	Hustá, bez defektů	Méně hustá, bez defektů	Nekvalitní
Vlákněná vrstva - papír	Poměrně tenká, tečky při prasknutí bublin	Pěkná	Horší než u 15%
Poznámka	Při 25 kV skoro nezvláknuje, při 35 kV je to lepší	Ideální koncentrace pro DMF	Zvláknuje celkem dobře, ale struktura je horší, než při 15%

Tabulka 3 - Shrnutí zvláknování - PID + DMF - originální spinner

3.3.5 Zvláknování NMP - bubble spinning – originální spinner

Zvláknování PID 15% + NMP

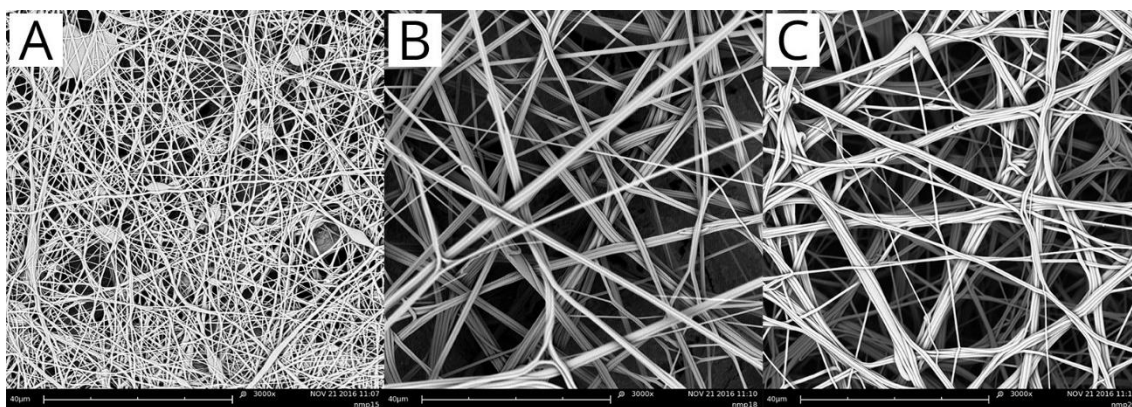
Při napětí 30 kV nedocházelo ke zvláknění. Při zvednutí na 35 kV už probíhalo zvláknění střední rychlostí. Bublinky se držely na hladině polymerního roztoku přibližně 1s. Nejvýraznější zvláknění probíhalo v okamžiku prasknutí bublinek vzduchu. Vlákněná vrstva byla ale poměrně slabá. Na snímcích z EM jsou vidět jemná vlákna, na některých z nich je ovšem korálový defekt (Obrázek 31 a Obrázek 32 - A).

Zvlákňování PID 18% + NMP

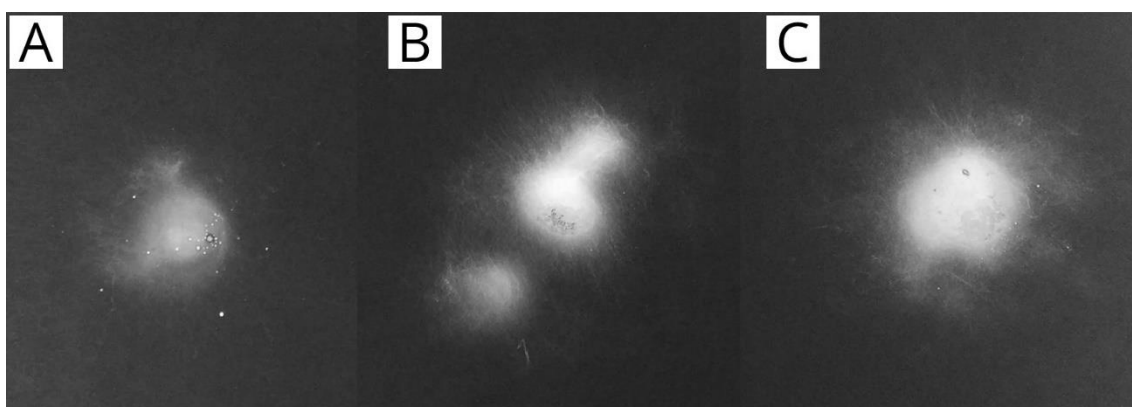
Bublínky se tvořily a vydržely 1 – 2 s při napětí 35 kV. Rychlost zvlákňování byla střední, vlákněná vrstva byla od pohledu kvalitnější, než při použití koncentrace 15% PID + NMP. Na snímcích z EM jsou vidět pěkná vlákna, která jsou občas spojená v 1 celek (Obrázek 31 a Obrázek 32 - B).

Zvlákňování PID 20% + NMP

Zvlákňování probíhalo rychle, vše bylo podobné, jako při použití koncentrace 18%, ale vlákněná vrstva byla mírně slabší. Na snímcích z EM je vidět mnoho spojených vláken do 1 celku (Obrázek 31 a Obrázek 32 - C).



Obrázek 31 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 µm, A – PID 15% + NMP, B – PID 18% + NMP, C – PID 20% + NMP



Obrázek 32 - Snímky vlákněných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 15% + NMP, B – PID 18% + NMP, C – PID 20% + NMP

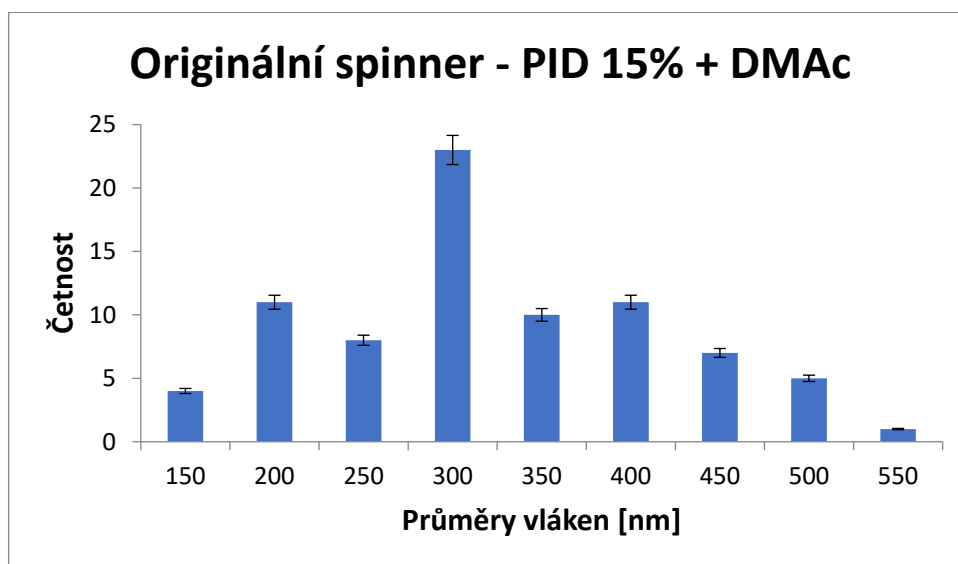
Polymer	PID 15% + NMP	PID 18% + NMP	PID 20% + NMP
Napětí [kV]	30 -> 35	30 -> 35	35
Rychlost zvl.	30 kV - nezvlákňuje, 35 kV - střední	Střední	Rychlá
Bublina	Drží max 1s, při prasknutí zvlákňuje nejvíce	Drží 1 - 2s	Drží 2s, vzájemně se střídají
Vláknenná vrstva - EM	Hustá, jemná, korálový defekt	Pěkná	Pěkná, zdvojená vlákna
Vláknenná vrstva - papír	Slabá	Při vyšším napětí pěkná vrstva	Pěkná
Poznámka		Nejlepší z NMP v této koncentraci	

Tabulka 4 - Shrnutí zvlákňování - PID + DMF - originální spinner

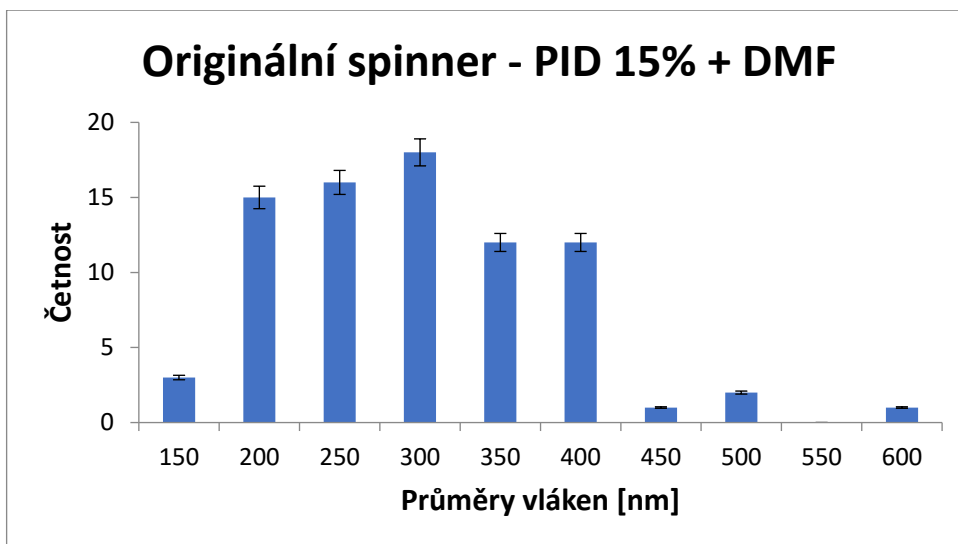
3.3.6 Porovnání výsledků zvlákňování metodou bubble spinning

a z tyčky

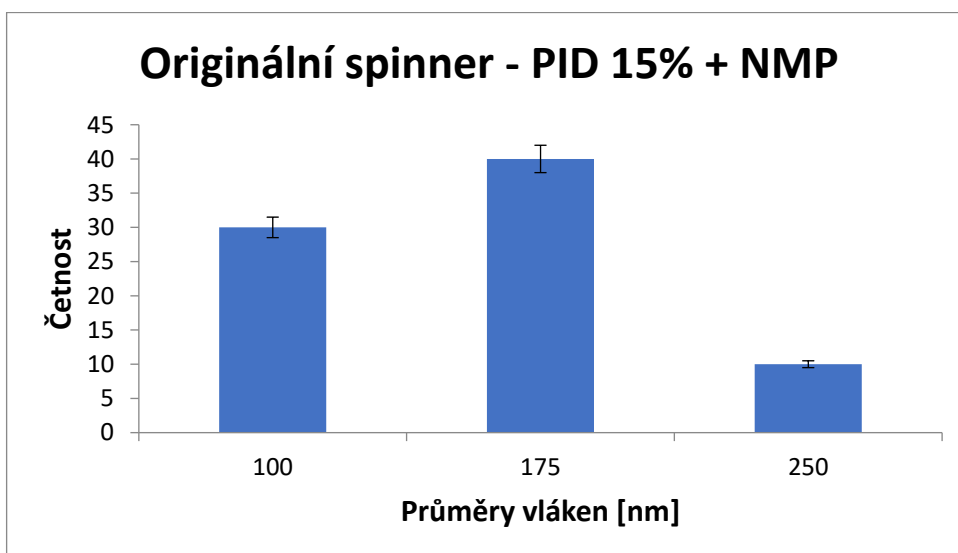
Pro porovnání metod bubble spinning (při použití originálního spinneru) a zvlákňování z tyčky byla statistika průměrů vláken provedena u koncentrace PID 15% + všechna rozpouštědla. Výsledky jsou vidět na grafech a v tabulce níže.



Graf 2 – Graf průměrů vláken - PID 15% + DMAc – bubble spinning – originální spinner



Graf 3 - Graf průměrů vláken - PID 15% + DMF – bubble spinning – originální spinner



Graf 4 - Graf průměrů vláken - PID 15% + NMP – bubble spinning – originální spinner

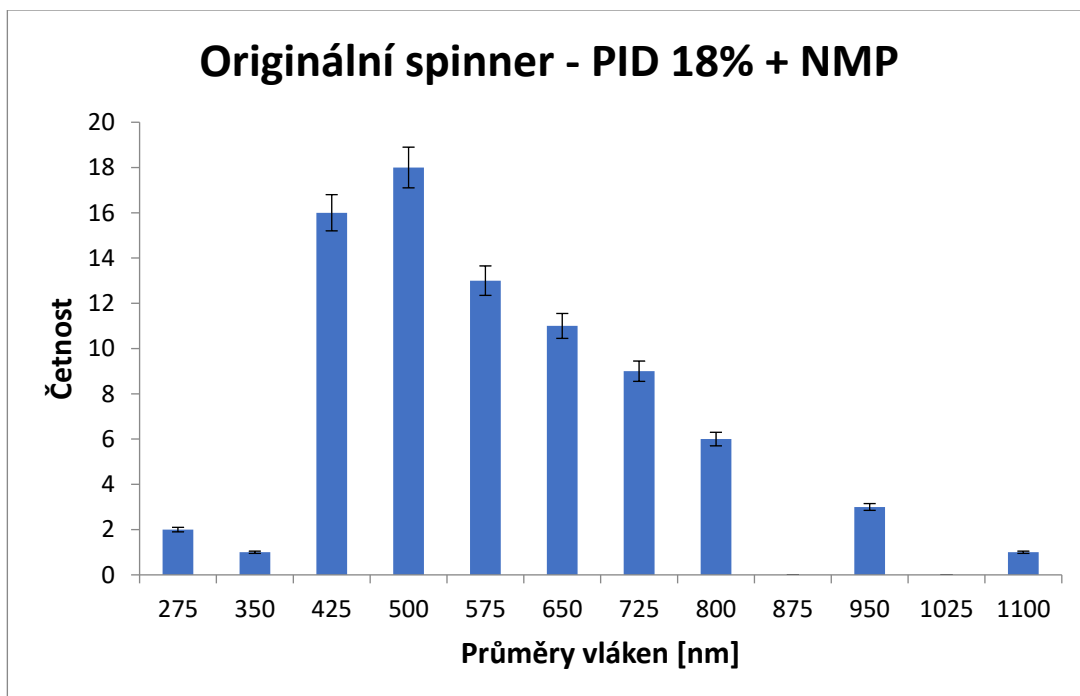
	Originální spinner		
	PID 15% + DMAc	PID 15% + DMF	PID 15% + NMP
Průměr [nm]	346	326	195
Medián [nm]	336	314	189
Modus [nm]	166	370	159
Směr. odch. [nm]	98	87	46
IS 95%	22	19	10
Maximum [nm]	566	624	315
Minimum [nm]	166	197	117

Tabulka 5 - Statistika vláken – bubble spinning – originální spinner - zvláknování PID 15% + rozpouštědla

Jak je vidět v tabulce výše (Tabulka 5), nejjemnější vlákna vznikla při použití PID v koncentraci 15% rozpuštěného pomocí NMP. Bylo také ověřeno, že s metodou bubble spinning lze vyrobit jemnější vlákna, než při zvlákňování z tyčky (Tabulka 1) při zachování stejných podmínek zvlákňování.

3.3.7 Volba vhodné koncentrace PID a rozpouštědla pro experiment s optimalizovanými spinnery

Na základě konzultace a provedených experimentů (Kapitola 3.3.3) při zvlákňování metodou bubble spinning na originálním spinneru byl pro zvlákňování z optimalizovaných spinnerů zvolen PID v koncentraci 18% rozpuštěný v rozpouštědle NMP. Statistiku průměrů vláken (Tabulka 6) včetně grafu (Graf 5) můžete vidět níže.



Graf 5 - Graf průměrů vláken - PID 18% + NMP – bubble spinning – originální spinner

	Originální spinner - PID 18% + NMP
Průměr [nm]	540
Medián [nm]	515
Modus [nm]	396
Směr. odch. [nm]	156
IS 95%	34
Maximum [nm]	1068
Minimum [nm]	223

Tabulka 6 - Statistika vláken – bubble spinning – originální spinner - zvlákňování PID 18% + NMP

4. Optimalizace spinneru

Další část bakalářské práce se zabývá aplikací doposud získaných výsledků na optimalizované spinnery a zkoumáním jejich vlivu na výslednou vláknennou strukturu.

Optimalizace proběhla výrobou 2 druhů nových spinnerů. První typ měl hranu zabroušenou do roviny a druhý typ měl hranu opálenou plamenem – její geometrie se tedy přibližovala půlkruhovitému tvaru. Spinnery měly vnější průměr 10, 22 a 32 mm a všechny byly otestovány pro zvlákňování metodou bubble spinning. Výsledky byly zaznamenány a dále vyhodnocovány.

4.1 Výroba optimalizovaných spinnerů ze skla

Nové spinnery byly vyrobeny ve sklářské dílně Libor Bursa - Ruční sklářská výroba – Železný Brod. Použitým materiálem bylo technické sklo (borokřemičité), které se běžně používá pro laboratorní, dekorační i užitkové předměty. Je také označováno názvem varné sklo a má dobrou chemickou i teplotní odolnost. Zároveň je tvrdé a vhodné pro použití v této práci. Vstupním polotovarem se staly skleněné trubice kulatého průřezu, které byly zpracovány nad sklářským kahanem. Přívod elektrického napětí a vzduchu do středu spinneru byl vyřešen pomocí mosazné trubičky průměru 6 mm a délky přibližně 25 mm. Tato trubička byla dodána skláři ještě před samotnou výrobou a sloužila pro přesné vymezení velikosti otvoru ve dně spinnerů.

Postup výroby vypadal zjednodušeně takto:

- 1)** Zkrácení vstupního polotovaru (skleněná trubice) na požadovanou délku
- 2)** Zatahování jedné strany spinneru na průměr mírně přesahující 6 mm (tak, aby šla předložená mosazná trubička do otvoru lehce zasunout)
- 3)** Usazení mosazné trubičky do středu spinneru
- 4)** Zakápnutí zasunuté mosazné trubičky UV lepidlem a následné tuhnutí pod UV světlem
- 5)** Začištění hrany a zakulacení plamenem, nebo zabroušení na brusném kotouči

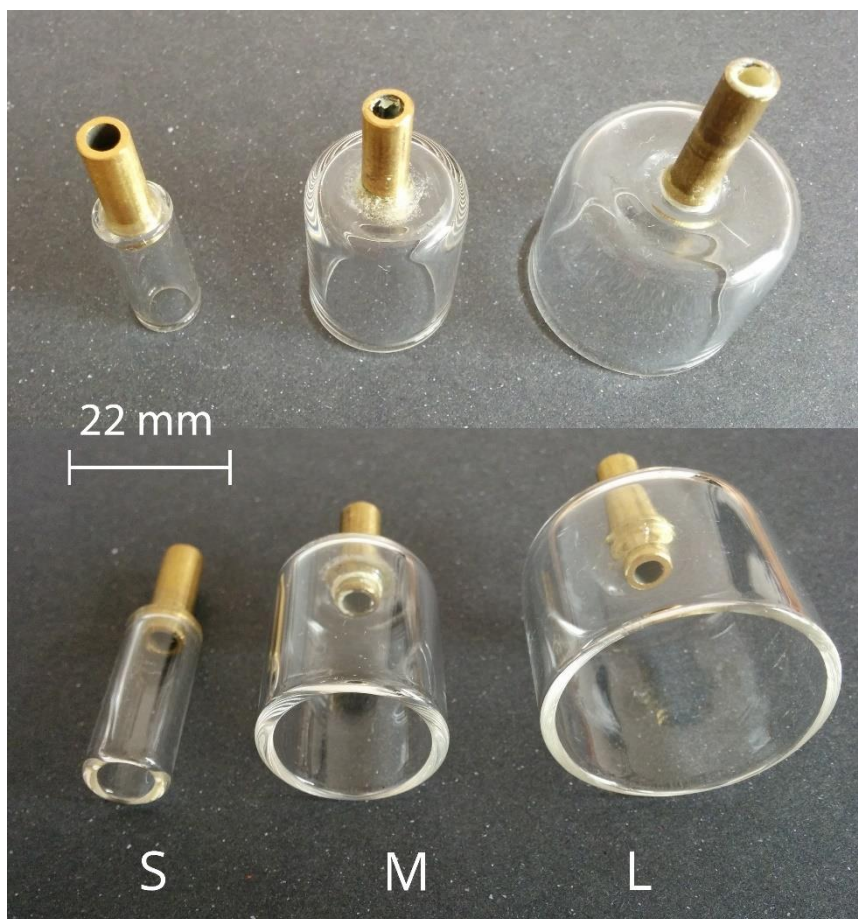
4.1.1 Optimalizované spinnery detailně

Jak již bylo výše zmíněno, byly vyrobeny 3 průměry spinnerů s následujícími parametry:

S – 10 mm vnější a 7 mm vnitřní průměr, výška 25 mm, objem 0,962 ml

M – 22 mm vnější a 19 mm vnitřní průměr, výška 28 mm, objem 7,9 ml

L – 32 mm vnější a 29 mm vnitřní průměr, výška 25 mm, objem 16,513 ml



Obrázek 33 - Optimalizované spinnery velikosti S, M a L

Všechny tyto 3 velikosti spinnerů byly navíc vyrobeny ve 2 verzích:

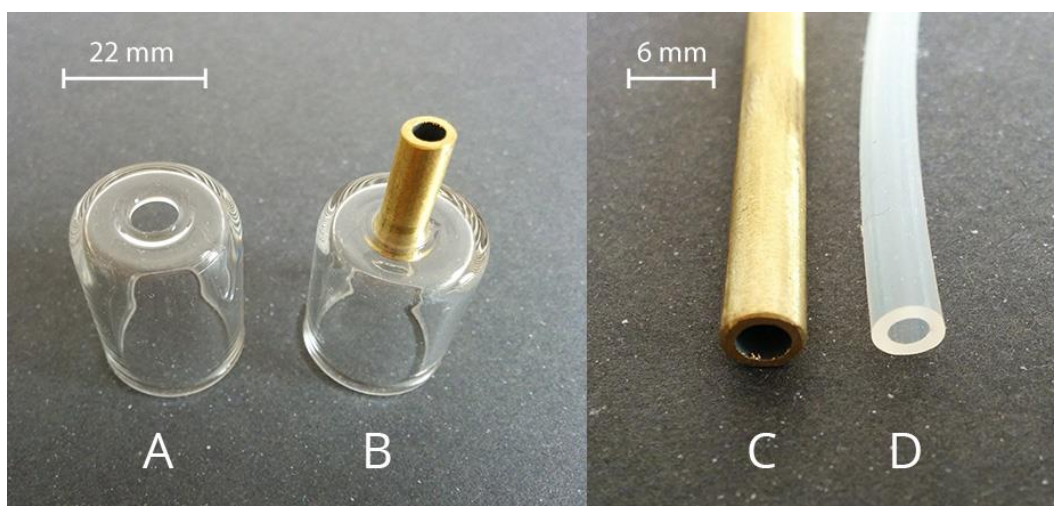
A - Se zakulacenou hranou (Obrázek 34 - A)

B - Se zabroušenou hranou (Obrázek 34 - B)



Obrázek 34 - Detail hran optimalizovaných spinnerů, A – zakulacená hrana, B – zabroušená hrana

Do spinnerů byla spodním otvorem přivedena mosazná trubička průměru 6 mm, která byla zafixována UV lepidlem. Tato trubička byla napojena na zdroj elektrického napětí pomocí měděného kabelu a dále na přívod vzduchu, který je nezbytný pro zvláknování metodou bubble spinning. Jako těsnění byla použita silikonová trubička průměru 5 mm (Obrázek 35).



Obrázek 35 - Optimalizovaný spinner, A – bez mosazné trubičky, B – se zalepenou mosaznou trubičkou, C – mosazná trubička, D – silikonová trubička

Ukázkové výkresy spinnerů MA, MB a mosazné trubičky jsou vidět v příloze 1. Nechybí ani fotografie 3D modelů (Příloha 1).

4.1.2 Označení optimalizovaných spinnerů

Z důvodu přehlednosti je zde vysvětleno značení optimalizovaných spinnerů, které jsou popsány dvojicí písmen například ve tvaru SA. První písmeno udává velikost spinneru a druhé tvar hrany (Kapitola 4.1.1). Příklad:

Spinner SA = spinner s vnějším průměrem 10 mm a zakulacenou hranou.

4.2 Zvlákňování polyimidu na optimalizovaných spinnerech

Na základě dříve získaných výsledků byly optimalizované spinnery testovány s 18% polymerem PID rozpuštěným v rozpouštědle NMP. Podmínky zvlákňování byly stejné, jako u originálního spinneru (viz kapitola 3.3.2), aby byly výsledky práce co nejvíce směrodatné.

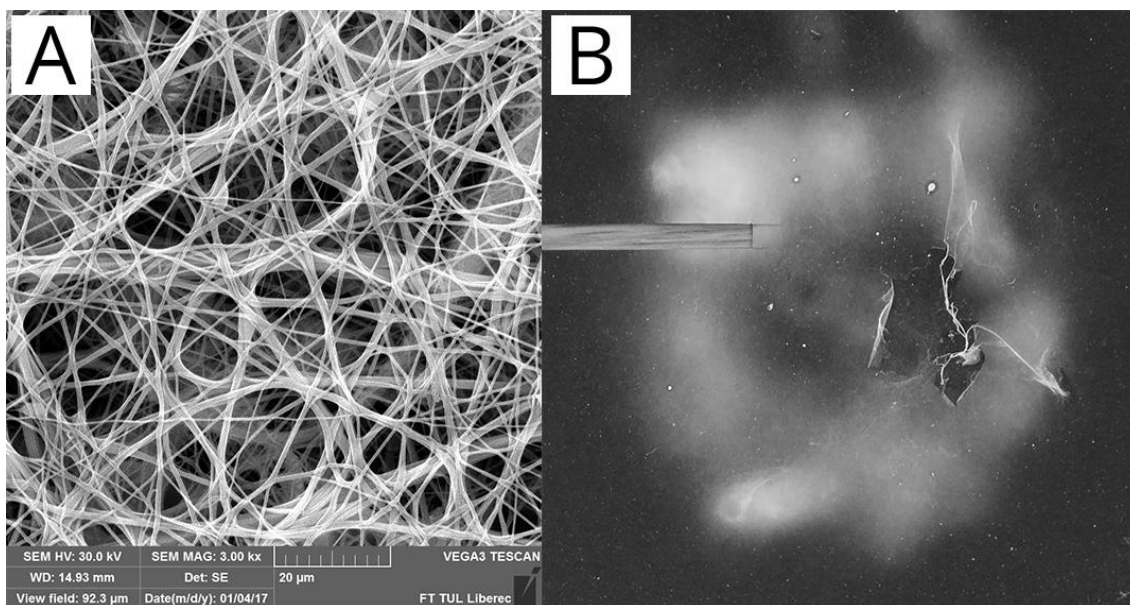
4.2.1 Zvlákňování PID 18% + NMP – spinnery velikosti S

Spinner SA

Při pokusu o zvlákňování došlo vlivem přivedeného vzduchu k vytlačení téměř celého obsahu polymerního roztoku ven ze spinneru. Bubliny se neměly možnost vytvořit, přesto ale došlo ke zvláknění z vytékajícího polymerního roztoku přes hranu spinneru. O výsledcích se ale nedá říci, že pocházejí z metody bubble spinning. Přiložený obrázek níže (Obrázek 36) se snímkem EM a vlákenné vrstvy je zde spíše pro zajímavost.

Spinner SB

Spinner SB si při zvlákňování vedl stejně, jako spinner SA. Oba 2 spinnery tohoto průměru nejsou vhodné pro zvlákňování metodou bubble spinning.



Obrázek 36 – A - Snímek z EM (PID 18% + NMP na spinneru SA) - 3000x zvětšeno, měřítko 20 µm, B – Snímek vlákenné vrstvy – reálná velikost

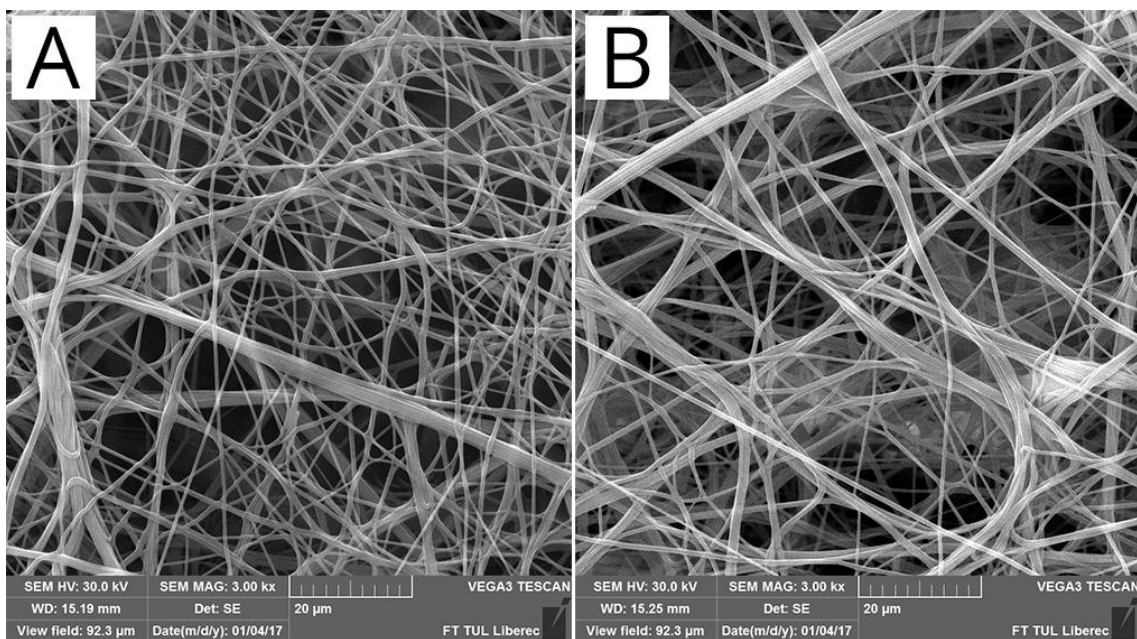
4.2.2 Zvlákňování PID 18% + NMP – spinnery velikosti M

Spinner MA

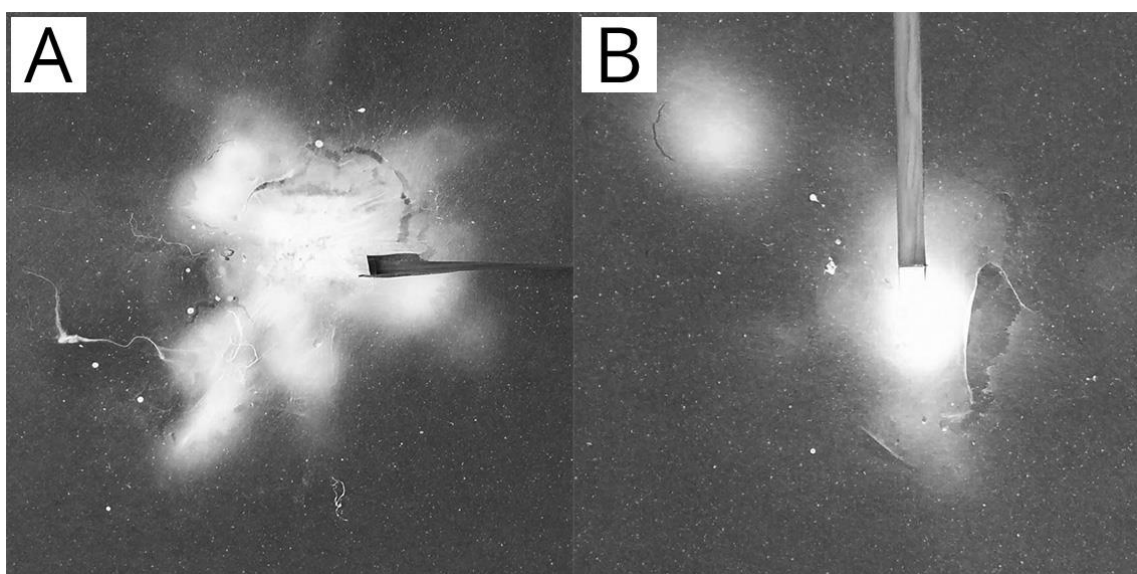
Zvlákňování probíhalo dobře, tvořily se bubliny, které vydržely 2 – 3 sekundy. Při prasknutí první bubliny se okamžitě tvořila nová bublina. Vlákenná vrstva je poměrně silná, při delším zvlákňování se na povrchu podkladového papíru mírně tvořily chuchvalce vláken. Na snímku z EM je vidět hustá vlákenná vrstva (Obrázek 37 a Obrázek 38 - A).

Spinner MB

Zvlákňování probíhalo dobře, tvořily se velké bubliny, které vydržely až 3 – 3,5 sekundy. Pokud se uzavřel přívod vzduchu tak, aby další bublina nemohla vytlačit tu aktuální, vydržela bublina na povrchu i déle. Při zvlákňování se nevytvářely chuchvalce vláken a tento spinner se jevil jako nejlepší ze všech testovaných spinnerů v této práci. Na snímku z EM je vidět pěkná vlákenná struktura (Obrázek 37 a Obrázek 38 - B).



Obrázek 37 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 20 μm , A – PID 18% + NMP ze spinneru MA, B – PID 18% + NMP ze spinneru MB



Obrázek 38 - Snímky vlákněných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 18% + NMP ze spinneru MA, B – PID 18% + NMP ze spinneru MB

Polymer	PID 18% + NMP	
Spinner	MA	MB
Napětí [kV]	30	30
Rychlost zvl.	Dobrá	Dobrá
Bubliny	Velké, vydrží 2 - 3 sekundy, jedna bublina střídá druhou	Velké, vydrží 3 - 3,5 sekundy, někdy i 2 najednou
Vlákněná vrstva - EM	Hustá	Hustá
Vlákněná vrstva - papír	Pěkná	Pěkná
Poznámka		Nejvhodnější spinner

Tabulka 7 - Shrnutí zvlákňování - PID + NMP – spinner MA a MB

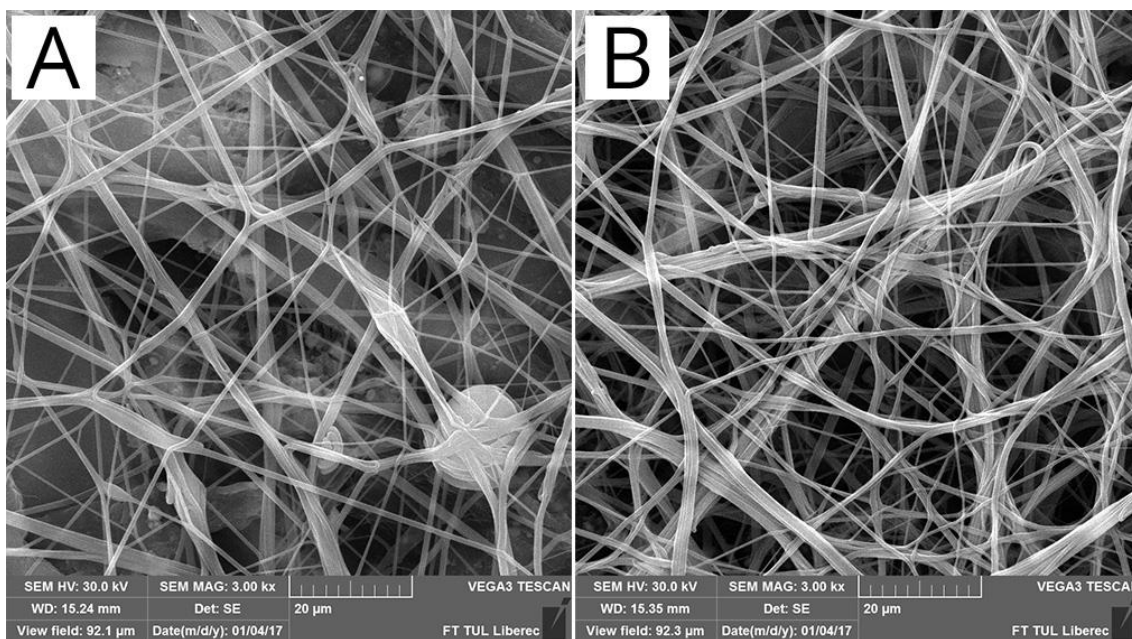
4.2.3 Zvlákňování PID 18% + NMP – spinnery velikosti L

Spinner LA

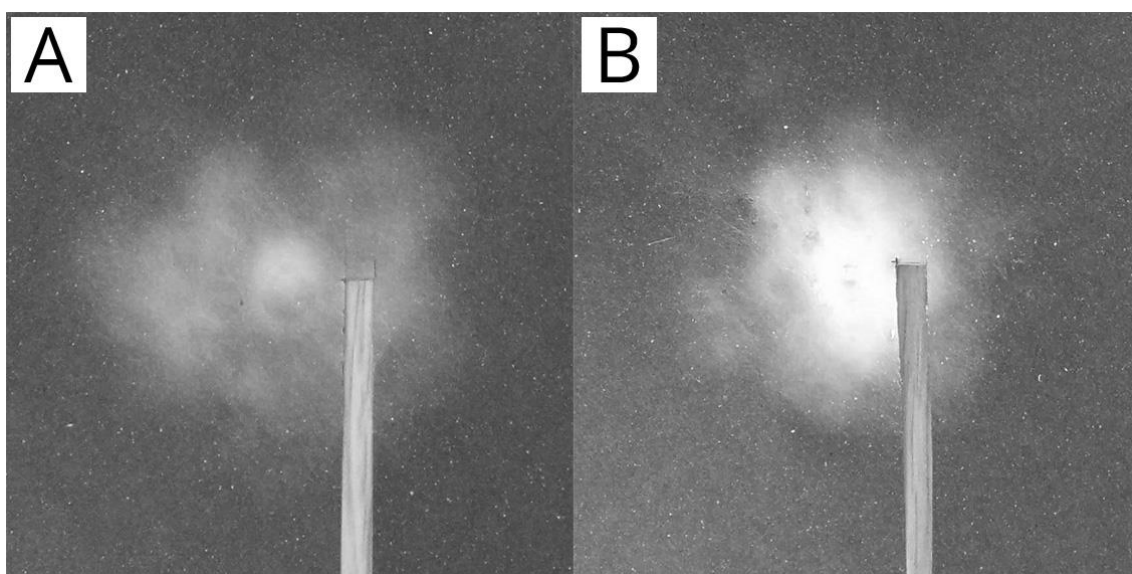
Při napětí 30 kV bylo zvlákňování pomalé, proto bylo napětí zvednuto na 35 kV, kdy docházelo k rychlejšímu zvlákňování. Bubliny se tvořily, vydržely maximálně 2 sekundy a k největšímu zvlákňování docházelo v okamžiku prasknutí bubliny. Vlákenná vrstva je rovnoměrná, ale poměrně slabá. Na snímku z EM jsou vidět vlákna s defekty – nejčastěji korálový defekt (Obrázek 39 a Obrázek 40 - A).

Spinner LB

Napětí bylo zvednuto ze 30 kV na 35 kV ze stejných důvodů, jako u spinneru LA. Bubliny se tvořily, při prasknutí byly velice špičaté a vydržely 1,5 – 2 s. Vlákenná vrstva byla stále pěkně rovnoměrná a silnější, než u spinneru LA. Na snímku z EM jsou vidět poměrně pěkná vlákna (Obrázek 39 a Obrázek 40 - B).



Obrázek 39 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 20 μm , A – PID 18% + NMP ze spinneru LA, B – PID 18% + NMP ze spinneru LB



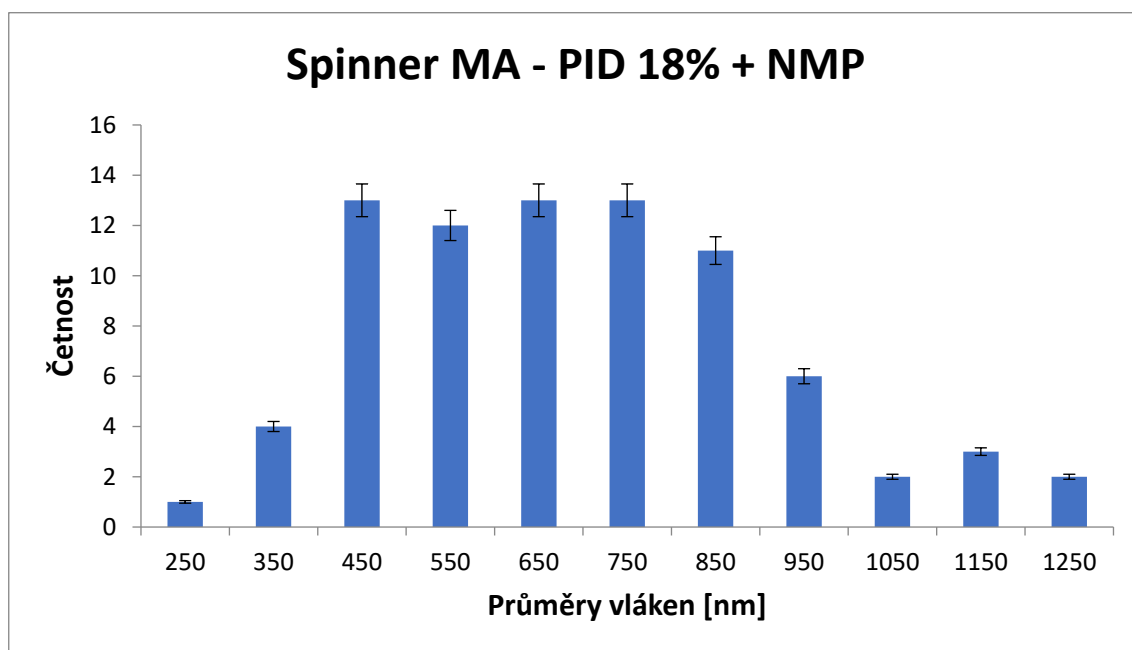
Obrázek 40 - Snímky vlákněných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 18% + NMP ze spinneru LA, B – PID 18% + NMP ze spinneru LB

Polymer	PID 18% + NMP	
Spinner	LA	LB
Napětí [kV]	30 -> 35	30 -> 35
Rychlost zvl.	Pomalá, při 35 rychlejší	Pomalá, při 35 rychlejší
Bubliny	Vydrží až 2s, nejvíce zvlákňuje při prasknutí	Vydrží 1,5 - 2s, nejvíce zvlákňuje při prasknutí
Vlákněná vrstva - EM	Poměrně hustá, korálkový defekt	Hustá
Vlákněná vrstva - papír	Rovnoměrná, ale slabší	Rovnoměrná a silnější

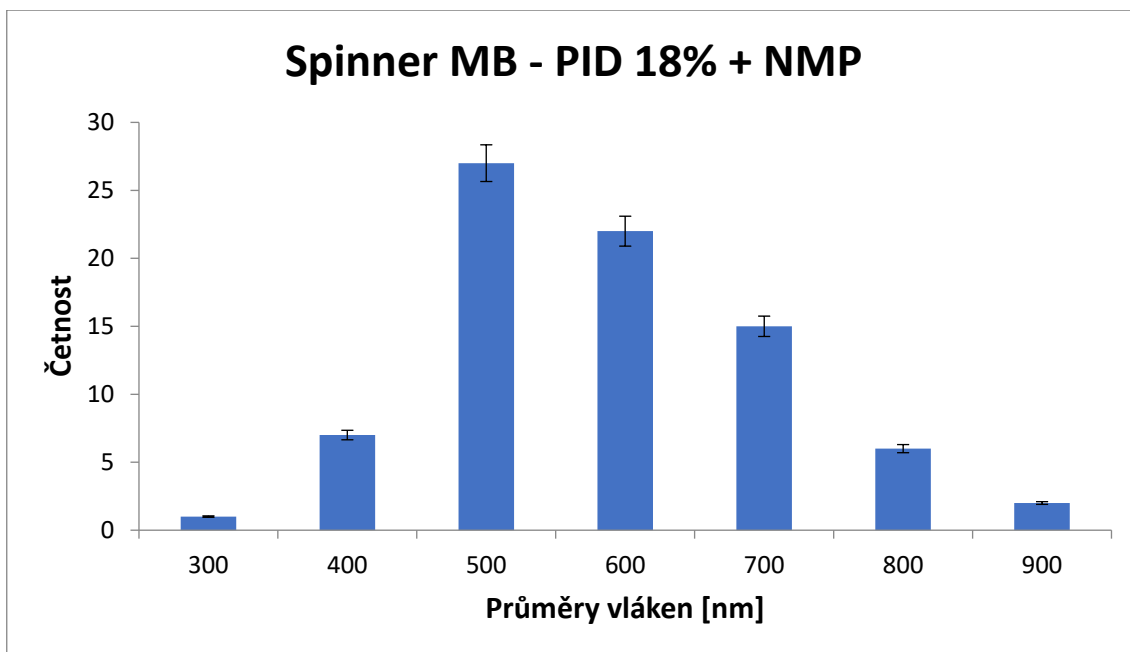
Tabulka 8 - Shrnutí zvlákňování - PID + NMP – spinner LA a LB

4.2.4 Statistika vláken u optimalizovaných spinnerů

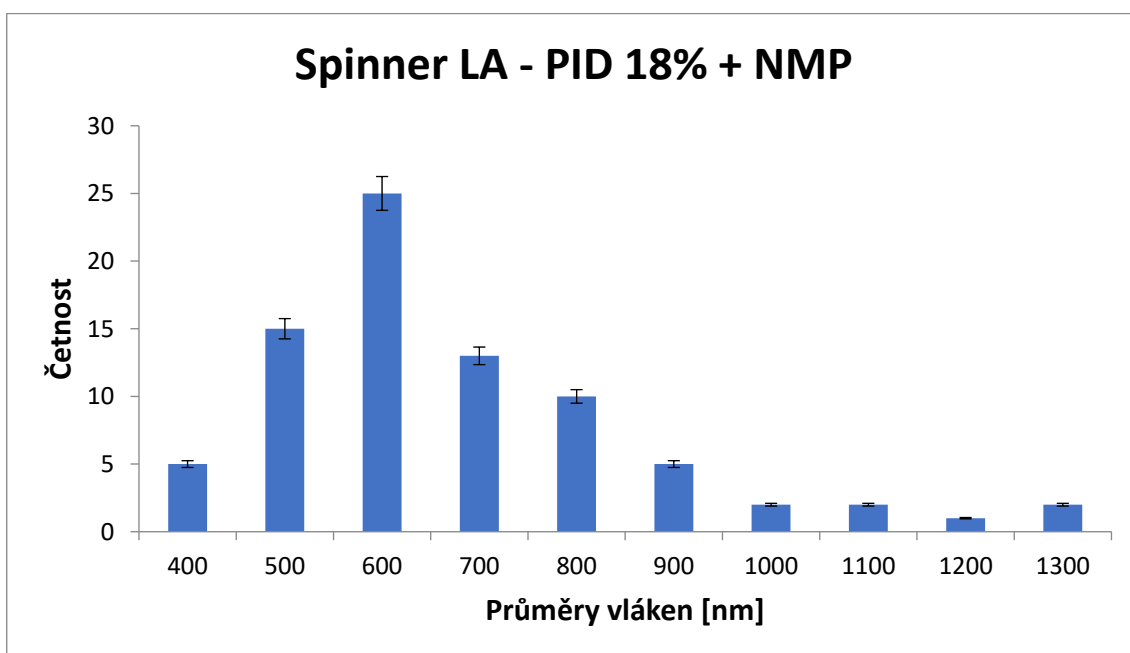
Vlákna získaná zvlákňováním z optimalizovaných spinnerů byla statisticky vyhodnocena. V grafech níže jsou zobrazeny průměry vláken z jednotlivých spinnerů a v tabulce (Tabulka 9) jsou navíc další statistické údaje.



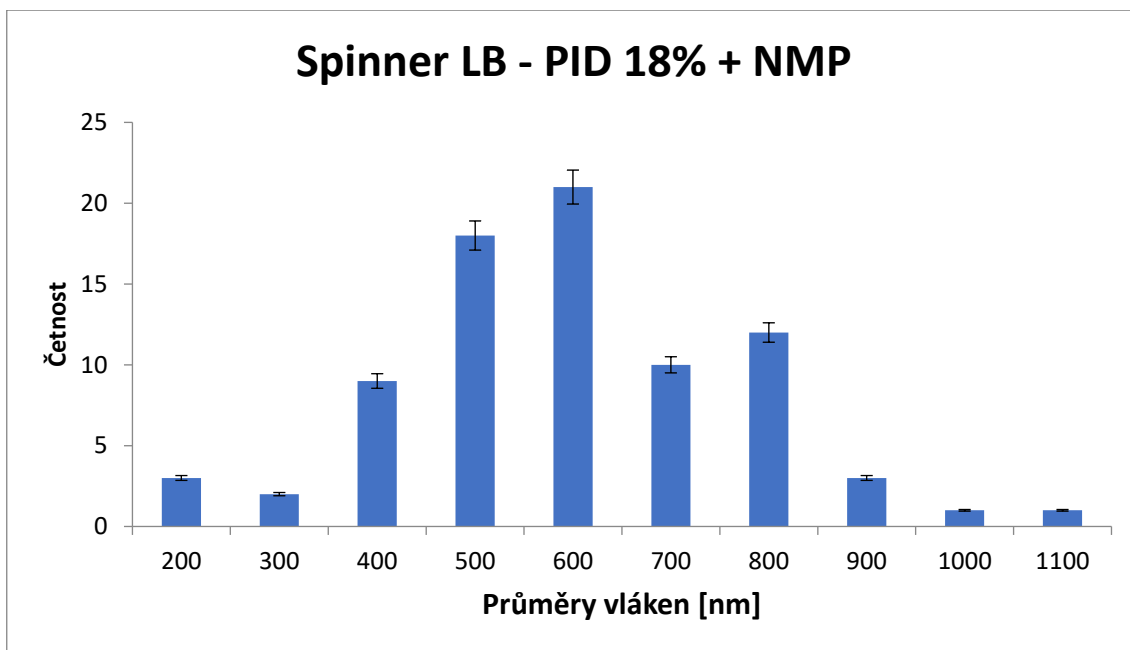
Graf 6 - Graf průměrů vláken - PID 18% + NMP – bubble spinning – spinner MA



Graf 7 - Graf průměrů vláken - PID 18% + NMP – bubble spinning – spinner MB



Graf 8 - Graf průměrů vláken - PID 18% + NMP – bubble spinning – spinner LA



Graf 9 - Graf průměrů vláken - PID 18% + NMP – bubble spinning – spinner LB

	Optimalizované spinnery - PID 18% + NMP			
	MA	MB	LA	LB
Průměr [nm]	640	534	631	649
Medián [nm]	590	519	582	638
Modus [nm]	685	751	568	485
Směr. odch. [nm]	222	118	191	174
IS 95%	49	26	42	38
Maximum [nm]	1248	889	1297	1143
Minimum [nm]	195	292	350	272

Tabulka 9 - Statistika vláken – bubble spinning – optimalizované spinnery - zvlákňování PID 18% + NMP

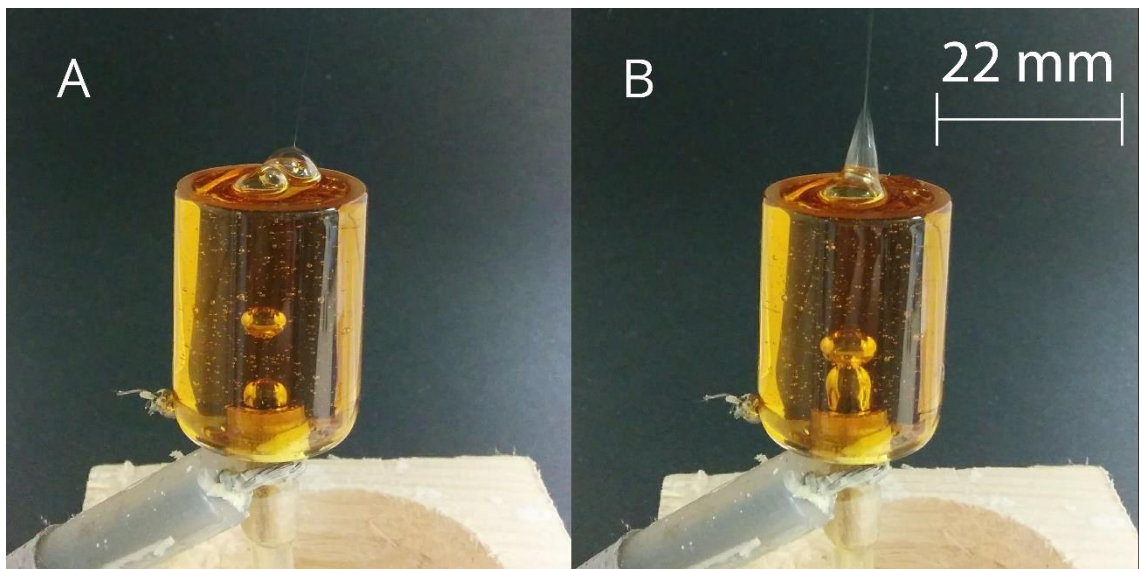
Na základě statistiky průměrů vláken a průběhu samotného zvlákňování byl optimalizovaný spinner MB zvolen jako nejvhodnější. Vlákná z tohoto spinneru měla nejnížší průměrný průměr 534 nm a zároveň i nejnížší směrodatnou odchylku 118 nm. Vláknenná vrstva byla tedy poměrně jednotná a jednotlivá vlákna se od sebe průměrem příliš nelišila.

Celkově probíhalo zvlákňování ze spinnerů se zabroušenou hranou lépe. Vláknenná vrstva na papíru byla vždy kvalitnější a dle snímků z EM i hustější.

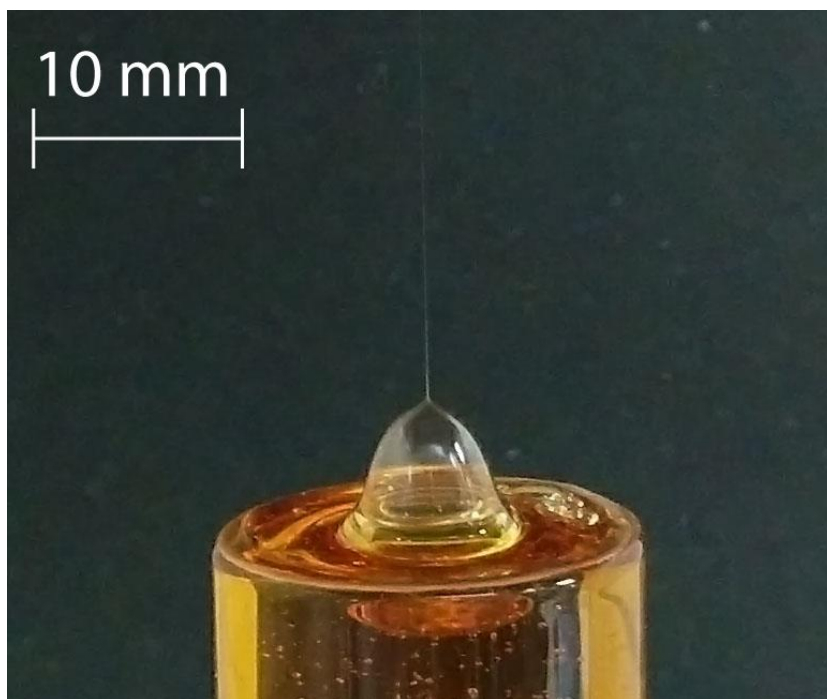
Také směrodatná odchylka byla u spinnerů typu B vždy nižší, což značí menší rozdíly v průměrech vláken a tím pádem i homofobnější strukturu.

4.2.5 Fotografie optimalizovaných spinnerů při zvlákňování

Při zvlákňování s optimalizovanými spinnery se podařilo získat zajímavé fotografie, které stojí za zveřejnění. Na prvním obrázku je vidět spinner MB naplněný po okraj roztokem polymeru. Na hladině je zobrazena dvojice vzduchových bublin (Obrázek 41 - A). V další části obrázku je zachyceno prasknutí bubliny a zároveň i pěkný Taylorův kužel (Obrázek 41 - B), jehož detail je vidět na dalším obrázku (Obrázek 42).



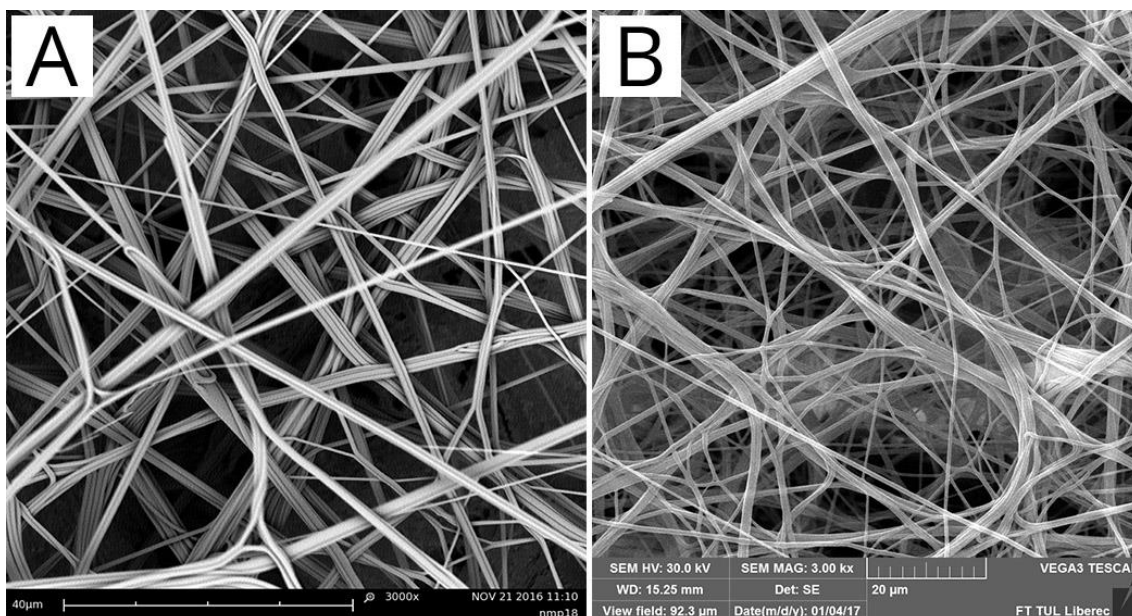
Obrázek 41 - Spinner MB, A – 2 bubliny a Taylorův kužel, B – Bublina těsně před prasknutím a Taylorův kužel



Obrázek 42 - Spinner MA a detail Taylorova kuželu

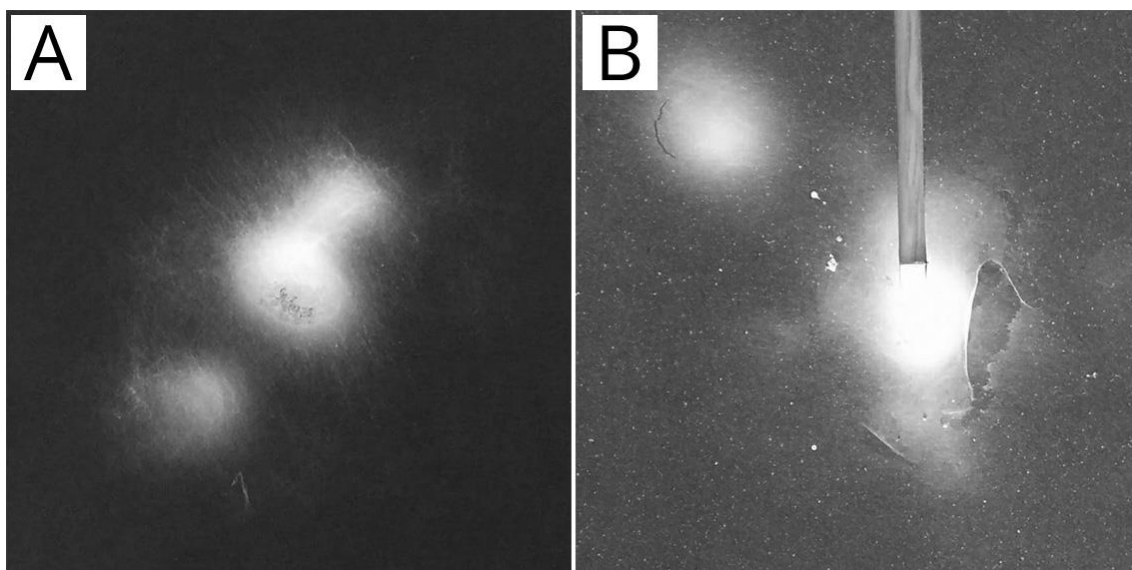
4.3 Porovnání originálního spinneru s optimalizovanými spinnery

Bylo provedeno porovnání průměrů vláken u originálního a optimalizovaných spinnerů. Potvrdilo se, že při nižší koncentraci PID 15% + rozpouštědlo na originálním spinneru vznikala jemnější vlákna. Při zvednutí koncentrace na 18% PID + rozpouštědlo originální spinner produkoval vlákna průměru 540 nm. Optimalizovaný spinner MB (zvolen jako nejlepší) při stejné koncentraci produkoval mírně jemnější vlákna průměru 534 nm. Tyto 2 výsledky jsou téměř srovnatelné, ale zvlákňování u spinneru MB probíhalo mnohem lépe – bylo rychlejší a vlákenná struktura byla hustší a kvalitnější. Při porovnání snímků z EM originální spinner produkoval často zdvojená vlákna, u spinneru MB se tento problém částečně vyřešil (Obrázek 43), ale vlákna zase nejsou tolik urovnaná.



Obrázek 43 – Snímky z EM, zvětšeno 3000x, PID 18 % + NMP, A – originální spinner – měřítko 40 µm, B – spinner MB – měřítko 20 µm

Vlákněná struktura na podkladovém papíru u optimalizovaného spinneru vypadá na první pohled méně kvalitně (Obrázek 44 - B), defekty jsou ale způsobeny neopatrnou manipulací před pořízením fotografie. Ve skutečnosti byla vlákněná vrstva ze spinneru MB kvalitnější, než u originálního spinneru (Obrázek 44 - A).

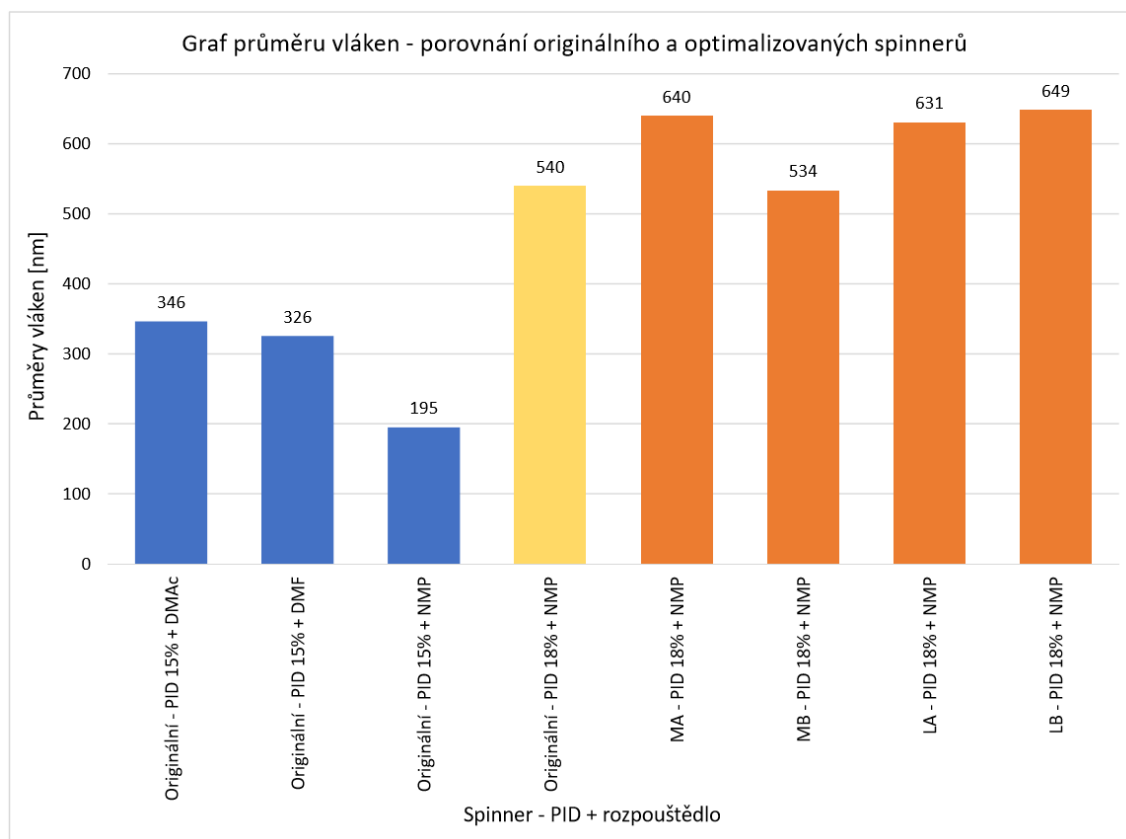


Obrázek 44 - Snímky z vlákněné struktury na podkladovém papíru, PID 18 % + NMP, A – originální spinner, B – spinner MB

Průměry vláken jsou graficky vyobrazeny v grafu (Graf 10) a podrobnější statistické údaje pak ve srovnávací tabulce (Tabulka 10).

	Originální spinner				Optimalizované spinnery - PID 18% + NMP			
	PID 15% + DMAc	PID 15% + DMF	PID 15% + NMP	PID 18% + NMP	MA	MB	LA	LB
Průměr [nm]	346	326	195	540	640	534	631	649
Medián [nm]	336	314	189	515	590	519	582	638
Modus [nm]	166	370	159	396	685	751	568	485
Směr. odch. [nm]	98	87	46	156	222	118	191	174
IS 95%	22	19	10	34	49	26	42	38
Maximum [nm]	566	624	315	1068	1248	889	1297	1143
Minimum [nm]	166	197	117	223	195	292	350	272

Tabulka 10 - Porovnání originálního a optimalizovaných spinnerů



Graf 10 - Porovnání originálního a optimalizovaných spinnerů

5. Shrnutí

Za celou dobu vypracování této bakalářské práce nenastal žádný výrazný problém, který by znemožnil, nebo výrazně zpomalil její vypracování. Prvním

úkolem bylo nalezení vhodného rozpouštědla PID. Po provedených testech rozpustnosti PID byl ze vzorků rozpouštědel vyřazen dioxan, který granulát polyimidu pouze naleptával. Zbylá rozpouštědla (DMAc, DMF a NMP) byla pro rozpuštění PID vhodná a mohlo se začít s hledáním vhodné koncentrace pro zvlákňování z tyčky.

Pro elektrostatické zvlákňování z tyčky byly zvoleny koncentrace PID 5, 10, 15 a 20 hm% + rozpouštědla, přičemž se velice rychle ukázalo, že nejnižší koncentrace 5 hm% není vhodná pro zvlákňování touto metodou. Na snímcích z EM byla vidět tečkovitá struktura bez přítomnosti vláken. Následně byl proveden rozbor a porovnání naměřených výsledků, na základě kterých byla koncentrace PID 15 hm% + rozpouštědla vyhodnocena jako ideální. Tato koncentrace byla také brána jako výchozí pro zvlákňování metodou bubble spinning při použití originálního spinneru.

Následné zvlákňování metodou bubble spinning na originálním spinneru probíhalo za použití koncentrací 15, 18 a 20hm% PID + rozpouštědla. Pro zajímavost byl také proveden pokus zvlákňování koncentrace 10 hm% PID + DMAc, ale na hladině polymerního roztoku se vůbec netvořily bublinky vzduchu. Pokud by došlo k zvlákňování, nejednalo by se o metodu bubble spinning.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití PID 18 hm% a rozpouštědla NMP. Průměry vláken dosahovaly velikosti 540 ± 156 nm, což je sice více, než při koncentraci PID 15 hm% + NMP (195 ± 46 nm), ale přesto byla pro test optimalizovaných spinnerů zvolena právě tato koncentrace. Bylo totiž zohledněno mnoho dalších faktorů, jako například kvalita vlákenné struktury, rychlost zvlákňování a vzhled vláken na snímcích z EM – a v tomto ohledu si 18 hm% PID a rozpouštědlo NMP vedlo nejlépe.

Následovala optimalizace spinneru pro metodu bubble spinning, která byla splněna výrobou skleněných spinnerů se zakulacenou a rovnou hranou. Hlavní myšlenkou při volbě skla jako materiálu pro optimalizované spinnery byla jeho téměř nulová elektrická vodivost, výborná chemická odolnost a také fakt, že skleněné spinnery nejsou u elektrostatického zvlákňování příliš časté.

Optimalizované spinnery byly testovány zvlákňováním PID 18 hm% rozpuštěným v NMP. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u spinneru MB (se zabroušenou hranou), který produkoval nepatrně jemnější vlákna, než originální spinner. Výrazně lépe si optimalizovaný spinner vedl v rychlosti zvlákňování a v kvalitě výsledné vlákenné struktury. Optimalizací se také povedlo částečně odstranit efekt zdvojených vláken, který byl u originálního spinneru výrazný.

Pro další zlepšení vlákenné struktury by bylo vhodné experimentovat s podmínkami zvlákňování. Zejména větší vzdálenost kolektoru od spinneru by mohla zapříčinit zjemnění vláken. Pro co nejobektivnější výsledky byly ale podmínky zvlákňování u všech metod pokud možno co nejpodobnější.

6. Závěr

V rámci této bakalářské práce byly splněny veškeré cíle, které byly při zadání stanoveny. Teoretická část obsahuje základní informace o elektrostatickém zvlákňování metodou bubble spinning i z tyčky. Jsou zde také shrnuty informace o použitém polyimidu a jeho rozpouštědlech. Dále byl proveden test rozpustnosti PID ve zvolených rozpouštědlech a také byla nalezena vhodná koncentrace polymerního roztoku pro elektrostatické zvlákňování z tyčky. Tyto poznatky byly následně aplikovány na metodu bubble spinning, kdy proběhlo zvlákňování na originálním spinneru. Polyimid rozpuštěný v DMAc, DMF a NMP byl zvlákněn v koncentracích 15, 18 a 20 hm%. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při zvlákňování 18 hm% PID rozpuštěného v NMP. Výsledná vlákenná struktura byla kvalitní a samotné zvlákňování probíhalo nejlépe ze všech ostatních koncentrací. Následná analýza snímků z EM odhalila mírný defekt v podobě zdvojených vláken, která měla průměr 540 ± 156 nm.

Optimalizace spinneru byla splněna výrobou nových skleněných spinnerů se zakulacenou a rovnou hranou. Výroba proběhla externě ve sklářské dílně pana Libora Bursy v Železném Brodě.

Na základě dříve získaných poznatků byly tyto nové optimalizované spinnery testovány zvlákňováním 18 hm% polyimidu rozpuštěného v NMP. Konečné analýza vzniklých vlákenných vrstev a pozorování samotného procesu zvlákňování vedla k označení optimalizovaného spinneru typu MB jako nejlepšího ze všech v této práci testovaných. Po zkoumání vlákenných vrstev na snímcích z EM bylo zjištěno, že se podařilo částečně eliminovat zdvojená vlákna. Optimalizovaný spinner MB produkoval vlákna průměru 534 ± 118 nm, což je v porovnání s originálním spinnerem (540 ± 156 nm) lepší výsledek. Na druhou stranu vlákna vzniklá na spinneru MB byla méně orientovaná, než při použití originálního spinneru.

7. Zdroje

- [1] ZAHŘÁDKOVÁ, Simona. *Příprava nanovlákných vrstev pomocí electro-spinningu*, Brno, 2012 [cit. 2016-08-02]. Dostupné z:
<http://www1.fs.cvut.cz/stretech/2012/sbornik/31.pdf>
- [2] *Nanovlákn* – obecné informace
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Nanovl%C3%A1kno>
- [3] RŮŽIČKOVÁ, Jana. *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*. Vyd. 2., nezměn. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-066-3.
- [4] FORMHALS, Anton. *Process and apparatus for preparing artificial threads*. US1975504 A, 2. říjen 1934, Dostupné z:
<https://www.google.com/patents/US1975504>
- [5] KUBÍNEK, Roman a STRÁNSKÁ, Vendula. *Úvod do problematiky nanotechnologií*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. Dostupné z:
<http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf>
- [6] ELMARCO, *Charakteristika nanovláken*. Dostupné z:
<http://www.elmarco.cz/technologie/nanovlakna/>
- [7] NAFIGATE corporation. *O nanovlákn*. Dostupné z:
<http://www.nafigate.info/cs/content/o-nanovl%C3%A1knech>

- [8] ELMARCO, *Technologie Nanospider TM*. Dostupné z:
<http://www.elmarco.cz/technologie/technologie/>
- [9] De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A. et al. *J Mater Sci* (2009) 44: 1357. *The effect of temperature and humidity on electrospinning*
DOI: 10.1007/s10853-008-3010-6, 8. října 2008. Dostupné z:
<http://link.springer.com/article/10.1007/s10853-008-3010-6>
- [10] PELIPENKO, Jan., KRISTL, Julijana., JANKOVIČ, Biljana., BAUMGARTNER, Saša., KOCBEK, Petra. *The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers*. University of Ljubljana, Faculty of Pharmacy, 1 November 2013, Pages 125–134. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517313007254>
- [11] LI, Z., WANG, C.. *Effects of Working Parameters on Electrospinning*, 2013, ISBN: 987-3-642-36426-6. Dostupné z:
http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9783642364266-c2.pdf?SGWID=0-0-45-1386231-p174912752
- [12] CHEN, Rou-Xi; LI, Ya and HE, Ji-Huan. *Mini-review on Bubbfil spinning process for mass-production of nanofibers*. *Matéria (Rio J.)* [online]. 2014, vol.19, n.4 [cited 2017-04-24], pp.325-343. Dostupné z:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762014000400325
- [13] LI, Zheng-Biao; LIU, Hong-Yan and DOU, Hao. *On air blowing direction in the blown bubble-spinning*. *Matéria (Rio J.)* [online]. 2014, vol.19, n.4 [cited 2017-04-24], pp.345-349. Dostupné z:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762014000400345&lng=en&nrm=iso&tlng=en
- [14] JI-HUAN, He., YONG, Liu. *Control of bubble size and bubble number in bubble electrospinning*, Soochow University, National Engineering Laboratory for Modern Silk, September 2012, Pages 1033–1035. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089812211200226X>

- [15] *Polyimid* – základní informace. Dostupné z:
<https://en.wikipedia.org/wiki/Polyimide>
- [16] MINGYAN, Zhang., ZHAOLI, Wang., YUJUN, Zhang. *Preparation of Polyimide Nanofibers by Electrospinning*. The 2006 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems. Dostupné z:
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=4155234>
- [17] He, C-H., et al.: *Bubbfil Spinning for Fabrication of PVA Nanofibers*
THERMAL SCIENCE: Year 2015, Vol. 19, No. 2, pp. 743-746. Dostupné z:
<http://thermalscience.vinca.rs/pdfs/papers-2015/TSCI150413061H.pdf>
- [18] *Dioxan* – základní informace. Dostupné z:
<https://cs.wikipedia.org/wiki/1,4-dioxan>
- [19] *Methylpyrrolidon* – základní informace. Dostupné z:
<https://en.wikipedia.org/wiki/N-Methyl-2-pyrrolidone>
- [20] *Dimethylformamid* – základní informace. Dostupné z:
<https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethylformamide>
- [21] *Dimethylacetamid* – základní informace. Dostupné z:
<https://de.wikipedia.org/wiki/Dimethylacetamid>
- [22] KOPECKÁ, Jirka. *Elektronová mikroskopie*, Praha: VŠCHT Praha, Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/EM.pdf?redirected>
- [23] KUBÍNEK, Roman., ŠAFÁŘOVÁ, Klára., VŮJTEK, Milan. *Elektronová mikroskopie*, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011, 1.vydání.
Dostupné z:
<https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>
- [24] KOŠŤÁKOVÁ, Eva. *Schéma elektrostatického zvláknování z tyčky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, část E, vydáno v únoru 2012. Dostupné z:
<https://nanoed.tul.cz/mod/glossary/view.php?id=511>
- [25] *Taylorův kužel* – obrázek. Dostupné z:
<http://pubs.sciepub.com/joe/2/2/1/image/fig1.png>
- [26] *Schéma bubble spinningu* – obrázek. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/profile/Ji_Huan_He/publication/266456792/fig

ure/fig1/AS:295591562235917@1447485928651/Figure-1-The-experimentalset-up-of-the-bubble-electrospinning-a-bubble.png

[27] *Obecný vzorec polyimidu* – obrázek. Dostupné z:

<https://en.wikipedia.org/wiki/Polyimide>

[28] *Informace o polyimidu*. Dostupné z:

<http://www.hppolymer.com/pdfs/P84-Solution-Brochure.pdf>

[29] Nah, C., Han, S. H., Lee, M.-H., Kim, J. S. and Lee, D. S. (2003),

Characteristics of polyimide ultrafine fibers prepared through electrospinning.

Polym. Int., 52: 429–432. doi:10.1002/pi.1106. Dostupné z:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.1106/full>

Obrázky

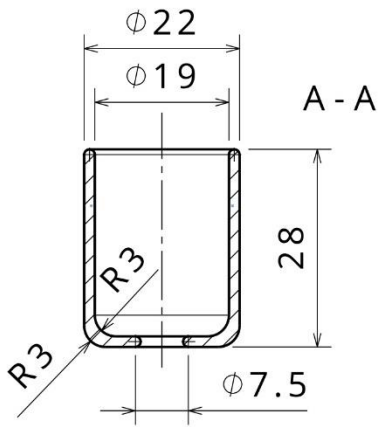
Obrázek 1 - První patentované zařízení pro výrobu umělých nití – převzato z [4]	15
Obrázek 2 - Schéma elektrostatického zvlákňování z tyčky – převzato z [24] 16
Obrázek 3 - Schéma elektrostatického zvlákňování z kapiláry – převzato z [1]	... 16
Obrázek 4 - Taylorův kužel (zakroužkován) – převzato z [25] 17
Obrázek 5 - Korálový defekt – převzato z [5] 18
Obrázek 6 - Schéma bubble spinningu – převzato z [26] 20
Obrázek 7 - Proces prasknutí bubliny v elektrickém poli – převzato z [14] 21
Obrázek 8 - A - Interakce 2 bublin v elektrickém poli, B - Tvorba menších bublin při prasknutí - převzato z [14] 21
Obrázek 9 - Bubble spinning – 6% PVA – převzato z [17] 22
Obrázek 10 - Electro spinning – 6% PVA – převzato z [17] 23
Obrázek 11 - Obecný vzorec polyimidu – převzato z [27] 24
Obrázek 12 - Granulát polyimidu použitý pro účely této práce 24
Obrázek 13 - Strukturní vzorec dioxanu – převzato z [18] 25
Obrázek 14 - Strukturní vzorec methylpyrrolidonu – převzato z [19] 26
Obrázek 15 - Strukturní vzorec dimethylformamidu – převzato z [20] 26
Obrázek 16 - Strukturní vzorec Dimethylacetamidu - převzato z [21] 27

Obrázek 17 - Snímek z EM - PID vlákna, měřítko 200 μm , převzato z [29]	28
Obrázek 18 - Snímek PID vláken v řezu, převzato z [29]	28
Obrázek 19 - Schéma elektronového mikroskopu TEM a SEM – převzato z [22]... 30	
Obrázek 20 - Horní části - PID rozpuštěný v rozpouštědlech, dolní část - připravené terčíky s vláknennou strukturou pro zkoumání pod EM	33
Obrázek 21 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 μm , A – PID 5% + DMAc, B – PID 10% + DMAc, C – PID 15% + DMAc	35
Obrázek 22 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 μm , A – PID 10% + DMF, B – PID 15% + DMF, C – PID 20% + DMF	36
Obrázek 23 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 μm , A – PID 10% + NMP, B – PID 15% + NMP, C – PID 20% + NMP	37
Obrázek 24 - Výsledná vláknenná vrstva PID 15% + rozpouštědel po zvláknění z tyčky	37
Obrázek 25 - Výsledná vláknenná struktura PID 15% + rozpouštědel pod elektronovým mikroskopem - zvětšeno 3000x, měřítko 40 μm	38
Obrázek 26 - Původní spinner pro metodu bubble spinning	40
Obrázek 27 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 μm , A – PID 15% + DMAc, B – PID 18% + DMAc, C – PID 20% + DMAc.....	42
Obrázek 28 - Snímky vláknenných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 15% + DMAc, B – PID 18% + DMAc, C – PID 20% + DMAc	42
Obrázek 29 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 μm , A – PID 15% + DMF, B – PID 18% + DMF, C – PID 20% + DMF	43
Obrázek 30 - Snímky vláknenných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 15% + DMF, B – PID 18% + DMF, C – PID 20% + DMF	44
Obrázek 31 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 40 μm , A – PID 15% + NMP, B – PID 18% + NMP, C – PID 20% + NMP	45
Obrázek 32 - Snímky vláknenných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 15% + NMP, B – PID 18% + NMP, C – PID 20% + NMP	45
Obrázek 33 - Optimalizované spinnery velikosti S, M a L	51

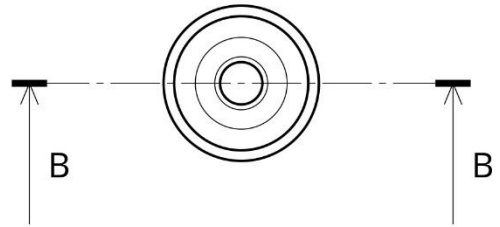
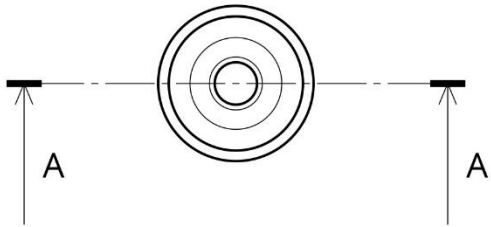
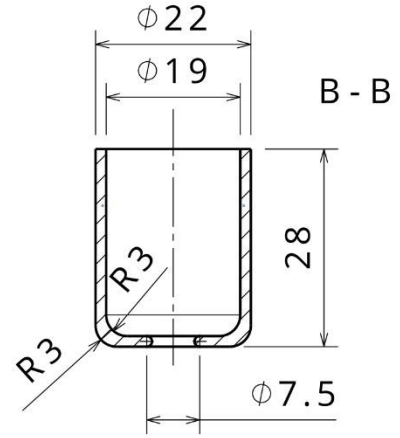
Obrázek 34 - Detail hran optimalizovaných spinnerů, A – zakulacená hrana, B – zabroušená hrana	51
Obrázek 35 - Optimalizovaný spinner, A – bez mosazné trubičky, B – se zalepenou mosaznou trubičkou, C – mosazná trubička, D – silikonová trubička.....	52
Obrázek 36 – A - Snímek z EM (PID 18% + NMP na spinneru SA) - 3000x zvětšeno, měřítko 20 μm , B – Snímek vlákenné vrstvy – reálná velikost	54
Obrázek 37 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 20 μm , A – PID 18% + NMP ze spinneru MA, B – PID 18% + NMP ze spinneru MB.....	55
Obrázek 38 - Snímky vlákenných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 18% + NMP ze spinneru MA, B – PID 18% + NMP ze spinneru MB.....	55
Obrázek 39 - Snímky z EM - 3000x zvětšeno, měřítko 20 μm , A – PID 18% + NMP ze spinneru LA, B – PID 18% + NMP ze spinneru LB.....	57
Obrázek 40 - Snímky vlákenných vrstev na papíru, reálná velikost, A – PID 18% + NMP ze spinneru LA, B – PID 18% + NMP ze spinneru LB.....	57
Obrázek 41 - Spinner MB, A – 2 bubliny a Taylorův kužel, B – Bublina těsně před prasknutím a Taylorův kužel	61
Obrázek 42 - Spinner MA a detail Taylorova kuželu	62
Obrázek 43 – Snímky z EM, zvětšeno 3000x, PID 18 % + NMP, A – originální spinner – měřítko 40 μm , B – spinner MB – měřítko 20 μm	63
Obrázek 44 - Snímky z vlákenné struktury na podkladovém papíru, PID 18 % + NMP, A – originální spinner, B – spinner MB	63

Příloha 1

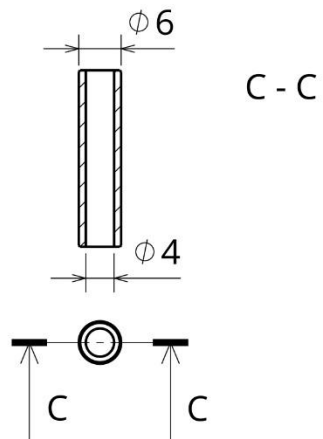
Spinner MA



Spinner MB



Mosazná trubička



3D modely - náhled

2:1

