



Obrazová analýza elektrického zvlákňovacího procesu roztoku PVB pomocí vysokorychlostních kamerových záznamů

Diplomová práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

N0723A270001 Textilní inženýrství

Bc. Jan Vinter

Ing. Pavel Holec

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů





Zadání diplomové práce

Obrazová analýza elektrického zvlákňovacího procesu roztoku PVB pomocí vysokorychlostních kamerových záznamů

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Vinter**
Osobní číslo: T20000301
Studijní program: N0723A270001 Textilní inženýrství
Zadávací katedra: Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Seznámení se s technologií stejnosměrného a střídavého elektrického zvlákňování polymerních roztoků.
2. Rozvržení experimentu a určení vhodných proměnných.
3. Pořízení vysokorychlostních záznamů zvlákňování vybraných roztoků PVB.
4. Definování hodnotících kritérií a vyhodnocení záznamů.
5. Shrnutí výsledků a jejich diskuse.

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

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



Seznam odborné literatury:

- S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lim, Z. Ma, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific, 2005.
- S. Maheshwari, H.C. Chang, Assembly of Multi-Stranded Nanofiber Threads through AC Electrospinning, Adv. Mater. 21, 2009.
- T. Kalous, P. Holec, J. Erben, M. Bilek, O. Batka, P. Pokorný, J. Chaloupek, J. Chvojka, The Optimization of Alternating Current Electrospun PA 6 Solutions Using a Visual Analyse System, Polymers 13, 2021.

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Holec
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání práce:

1. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

16. května 2022

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

L.S.

doc. Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

10. května 2022

Bc. Jan Vinter

PODĚKOVÁNÍ

V následujících řádcích bych rád poděkoval Ing. Pavlu Holcovi a Ing. Tomášovi Kalousovi, Ph.D. za poskytnutí cenných konzultací, odbornou pomoc při provádění experimentů a také za celkovou podporu při zpracování této diplomové práce. Na konec bych chtěl poděkovat své rodině za duševní a materiální podporu během studia.

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá obrazovou analýzou střídavého elektrického zvlákňovacího procesu roztoku polyvinylbutyralu (PVB) rozpuštěného v denaturovaném ethanolu. Obrazová analýza byla provedena pomocí pozorování vysokorychlostních kamerových záznamů. Tato práce je rozčleněna na teoretickou a experimentální část. V teoretické části je věnována pozornost elektrickému zvlákňování a je charakterizována varianta jak se stejnosměrným, tak se střídavým proudem. Dále v teoretické části je popsána optimalizace střídavého zvlákňování. V první experimentální části byly využity vysokorychlostní záznamy za účelem vizuální analýzy zvlákňovacího procesu roztoků PVB 10 %, 11 % a 12 % při změně vysokonapěťového elektrického signálu. První signál byl sinusový a druhý obdélníkový. U každého roztoku také bylo testované dynamické a statické zvlákňování. V druhé experimentální části byl pozorován vliv průběhu vysokonapěťového signálu na tvar nanovláknenné vlečky, morfologii nanovláknenných struktur a výrobnost.

KLÍČOVÁ SLOVA

Střídavé elektrické zvlákňování, vysoko napěťový signál, nanovláknna, polymerní zapleteniny, nanovláknenná vlečka, polyvinylbutyral

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the visual analysis of the alternating electric spinning process of a solution of polyvinylbutyral (PVB) dissolved in denatured ethanol. The visual analysis was performed by observing high-speed camera recordings. This work is divided into theoretical and experimental part. In the theoretical part, attention is paid to electrospinning with direct current as well as alternating current. Furthermore, the theoretical part describes the optimization of alternating electric spinning process. In the experimental part, high-speed recordings were used for visual analysis of the alternating spinning process of 10 %, 11 % and 12 % PVB solutions as the high-voltage electrical signal was changed. The first signal was sinusoidal and the second rectangular. Dynamic and static spinning were also tested for each solution of PVB. In the second experimental part, the influence of the high-voltage signal on the morphology of nanofiber structures and production was observed.

KEY WORDS

Alternating current electrospinning, high voltage signal, nanofibers, polymer entanglements, nanofibrous plume, polyvinylbutyral

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ÚVOD | 1 |
| TEORETICKÁ ČÁST PRÁCE | 2 |
| 1. Nanotechnologie | 3 |
| 2. Elektrické zvlákňování | 5 |
| 2.1. Zvlákňovací podmínky u elektrospinningu | 6 |
| 3. Zvlákňování pomocí DC zdroje vysokého napětí | 8 |
| 3.1. Nanospider: průmyslová výroba nanovláken | 9 |
| 4. Využití nanovláken vyrobené AC zvlákňováním | 11 |
| 4.1. Kompozitní nanovláknenné příze pro lékařské použití | 11 |
| 4.2. Scaffoldy zhotovené AC spinningem | 12 |
| 4.3. Systém pro dodávání léčiv | 13 |
| 5. AC zvlákňování a jeho optimalizace | 15 |
| 6. Zařízení pro AC elektrospinning | 19 |
| 6.1. Šroubová pumpa | 20 |
| 7. Konformace makromolekul v elektrickém poli | 22 |
| 8. Vliv viskozity na zvlákňování | 23 |
| 9. Polymerní zapleteniny | 24 |
| 9.1. Koncentrované polymerní roztoky | 25 |
| 9.2. Stupeň zapletení | 29 |
| 10. Polyvinylbutyral | 31 |
| EXPERIMENTALNÍ ČÁST | 32 |
| 11. Popis použitého polymeru | 33 |
| 12. Elektroodový systém a vysoké napětí | 35 |
| 13. Vysokorychlostní kamera a osvětlení | 36 |
| 14. Vyhodnocení získaných dat | 37 |
| 15. Vliv VN signálu na polymerní roztok PVB | 41 |
| 15.1. VN sinus PVB 10 % | 42 |
| 15.2. VN sinus PVB 11 % | 43 |
| 15.3. VN sinus PVB 12 % | 44 |
| 15.4. VN obdélník PVB 10 %..... | 45 |
| 15.5. VN obdélník PVB 11 %..... | 46 |
| 15.6. VN obdélník PVB 12 %..... | 47 |
| 16. Vyhodnocení vlivu VN signálu na zvlákňovací proces | 48 |
| 16.1. Vyhodnocení relaxačního času | 50 |
| 17. Vliv vysokonapěťového signálu na tvorbu nanovláknenné vlečky, morfologii a výrobnost nanovláknenné vrstvy | 51 |
| 17.1. VN sinus PVB 10 % | 52 |
| 17.2. VN sinus PVB 11 % | 53 |
| 17.3. VN sinus PVB 12 % | 54 |
| 17.4. VN obdélník PVB 10 %..... | 55 |
| 17.5. VN obdélník PVB 11 %..... | 56 |
| 17.6. VN obdélník PVB 12 %..... | 57 |

| | |
|---|-----------|
| 18. Vyhodnocení vlivu vysokonapět'ového signálu na tvorbu nanovlákněné vlečky, morfologii a výrobnost..... | 58 |
| 19. Diskuze | 61 |
| 19.1. Limitace práce..... | 64 |
| ZÁVĚR..... | 66 |
| POUŽITÁ LITERATURA..... | 68 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obrázek 1: Základní uspořádání stejnosměrného elektrického zvlákňování (vlevo) a střídavé zvlákňování jako ekvivalentní varianta (uprostřed)..... | 6 |
| Obrázek 2: Základní varianty DC elektrického zvlákňování | 9 |
| Obrázek 3: Zařízení Nanospider NS 1WS500U..... | 10 |
| Obrázek 4: Výroba kompozitní nanovláknenné příze | 12 |
| Obrázek 5: Schéma elektrického větru (vlastní zdroj) | 16 |
| Obrázek 6: Generovaný virtuální kolektor (a), formování nanovláknenné vlečky a neutralizace náboje (b)..... | 16 |
| Obrázek 7: Vzdálenost hlavy zvlákňovací elektrody od rotačně-posuvného válce | 19 |
| Obrázek 8: Příklady tvorby sušiny na zvlákňovacích elektrodách..... | 20 |
| Obrázek 9: Testovací verze šroubové pumpy..... | 21 |
| Obrázek 10: Makromolekula uvnitř elektrického pole (vlastní zdroj) | 22 |
| Obrázek 11: Amidová vazba obsažená v PA 6..... | 23 |
| Obrázek 12: Model řetězce polymeru obtáčející rovinu ρ | 24 |
| Obrázek 13: V ředěních rostoucích jsou polymerní řetězce odděleny | 25 |
| Obrázek 14: Změna rychlosti mezi vrstvami tekutiny (vlastní zdroj)..... | 26 |
| Obrázek 15: Newtonovo plato dynamické viskozity ν | 27 |
| Obrázek 16: Objem prostoupený polymerem o délce hrany Rg (vlastní zdroj)..... | 28 |
| Obrázek 17: Vliv koncentrace a molekulové hmotnosti polymeru | 30 |
| Obrázek 18: Hydrolyza, případně methanolýza polyvinylacetátu za vzniku polyvinylalkoholu..... | 31 |
| Obrázek 19: Polyvinylbutyral..... | 31 |
| Obrázek 20: Graf dynamické viskozity PVB | 34 |
| Obrázek 21: Schematické zobrazení AC elektrospinningu | 35 |
| Obrázek 22: Schéma experimentálního uspořádání | 36 |
| Obrázek 23: Při pokusech byla použita kruhová ocelová přeplavovací elektroda | 37 |
| Obrázek 24: Vysokorychlostní kamera (i-SPEED 720)..... | 38 |
| Obrázek 25: Sekvence snímků zobrazuje elektrické zvlákňování PVB 10 % | 39 |
| Obrázek 26: Sekvence snímků zobrazuje elektrické zvlákňování PVB 10 % | 39 |
| Obrázek 27: Sinusový VN signál, kde jsou označeny obrázky (a) až (d)..... | 40 |
| Obrázek 28: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené sinusovým vysokonapěťovým signálem pro roztok PVB 10 % | 42 |

| | |
|--|----|
| Obrázek 29: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené sinusovým vysokonapěťovým signálem pro roztok PVB 11 % | 43 |
| Obrázek 30: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené sinusovým vysokonapěťovým signálem pro roztok PVB 12 % | 44 |
| Obrázek 31: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené obdélníkovým vysokonapěťovým signálem pro roztok PVB 10 % | 45 |
| Obrázek 32: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené obdélníkovým vysokonapěťovým signálem pro roztok PVB 11 % | 46 |
| Obrázek 33: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené obdélníkovým vysokonapěťovým signálem pro roztok PVB 12 % | 47 |
| Obrázek 34: Nanovlákná vložka (a), nanovlákná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů vláken PVB 10 % VN sinus (c) | 52 |
| Obrázek 35: Nanovlákná vložka (a), nanovlákná vrstva (b), histogram relativní četnosti průměrů PVB 11 % VN sinus (c) | 53 |
| Obrázek 36: Nanovlákná vložka (a), nanovlákná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů vláken PVB 12 % VN sinusový průběh (c) | 54 |
| Obrázek 37: Nanovlákná vložka (a), nanovlákná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů vláken PVB 10 % VN obdélník (c) | 55 |
| Obrázek 38: Nanovlákná vložka (a), nanovlákná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů vláken PVB 11 % VN obdélníkový signál (c) | 56 |
| Obrázek 39: Nanovlákná vložka (a), nanovlákná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů PVB 12 % VN obdélníkového signálu (c) | 57 |
| Obrázek 40: Nanovlákná vložka PVB | 58 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1: Obsah roztoku PVB | 33 |
| Tabulka 2: Připravené roztoky PVB | 33 |
| Tabulka 3: Množství PVB v etanolu | 33 |
| Tabulka 4: Dynamická viskozita, vodivost s povrchové napětí PVB | 34 |
| Tabulka 5: Časové intervaly jedné vlnové délky sinusového VN zvlákňování PVB bez přeplavování | 48 |
| Tabulka 6: Časové intervaly jedné vlnové délky sinusového VN zvlákňování PVB s přeplavováním | 48 |
| Tabulka 7: Časové intervaly jedné vlnové délky obdélníkového VN zvlákňování PVB bez přeplavování | 49 |
| Tabulka 8: Časové intervaly jedné vlnové délky obdélníkového VN zvlákňování PVB s přeplavováním | 49 |
| Tabulka 9: Relaxační čas pro statické i dynamické zvlákňování pomocí VN sinus a obdélník | 50 |
| Tabulka 10: Statistické vyhodnocení velikostí průměrů vláken | 59 |
| Tabulka 11: Výrobnost AC elektrického zvlákňování | 60 |
| Tabulka 12: Shrnutí zvlákňovacích procesů | 61 |

SEZNAM SYMBOLŮ

| Symbol..... | Význam a jednotka: |
|----------------------|---|
| $\dot{\gamma}$ | Gradient rychlosti [s^{-1}] |
| η | Dynamická viskozita [$Pa \cdot s$] |
| η_0 | Viskozita v nulovém smyku [$Pa \cdot s$] |
| η_c | Elementární objem |
| η_e | Stupeň zapletení |
| μm | Mikrometr [$m \cdot 10^{-6}$] |
| ν | Viskozita [$Pa \cdot s$] |
| τ | Smykové napětí [Pa] |
| ϕ | Koncentrace [%] |
| c | Konstanta |
| cm | Centimetr [$m \cdot 10^{-2}$] |
| \vec{E} | Intenzita elektrického pole [V/m] |
| f | Frekvence [Hz] |
| m | Hmotnost [kg] |
| M_e | Molekulová hmotnost polymeru mezi dvěma uzly |
| min | Minuta [60 s] |
| mm | Milimetr [$m \cdot 10^{-3}$] |
| ms | Milisekunda [$s \cdot 10^{-3}$] |
| \bar{M}_w | Hmotnostně průměrná molekulová hmotnost [$\frac{g}{mol}$] |
| N | Polymerační stupeň |
| nm | Nanometr [$m \cdot 10^{-9}$] |
| p | Tlak [Pa] |
| R_g | Gyrační poloměr |
| T | Termodynamická teplota [K] |
| t | Čas [t] |
| U | Elektrické napětí [V] |
| U_A | Napětí v amplitudě [V] |
| U_f | Efektivní napětí [V] |
| w | Hmotnostní zlomek |
| P | Výkon [w] |

SEZNAM ZKRATEK

| Zkratka | Význam: |
|---------------|---|
| AC | Střídavý proud |
| DC | Stejnoseměrný proud |
| KOMES | Komorový membránový spinner |
| PA 6 | Polyamid 6 |
| PC | Počítač |
| PCL | Polykaprolakton |
| PEO | Polyethylenoxid |
| PS | Polystyren |
| PVB | Polyvinylbutyral |
| PVPVA64 | Kopolymer polyvinylpyrrolidon-vinylacetát |
| SDS | Dodecylsulfát sodný |
| SEM | Rastrovací elektronový mikroskop |
| SPIR | Antihypertenzivum |
| THF | Tetrahydrofuran |

ÚVOD

Elektrické zvlákňování je technologie umožňující výrobu nanovláknenných struktur. Nevýhoda této technologie spočívá v relativně malé produktivitě. Nejčastěji světově používaná metoda elektrického zvlákňování využívá stejnosměrný proud. Využití střídavého proudu ke zvlákňování však umožňuje modifikovat vstupní vysokonapěťový (VN) signál, který může pomoci zvýšit produktivitu této technologie. Vliv vystaveného elektrického napětí na polymerní roztok je studován pomocí vysokorychlostních záznamů v této práci. Kamerové záznamy zobrazují oblast vzniku a zániku polymerních trysek.

Elektrické zvlákňování střídavým proudem je relativně nový málo popsáný přístup výroby nanovláken. Doposud neexistuje mnoho vědeckých prací popisující korelaci mezi typy vysokonapěťových signálů a vizuálním projevem elektrického zvlákňování. Tato diplomová práce popisuje nový technologický přístup kontroly elektrického zvlákňování střídavým proudem, kdy jsou měněny vysokonapěťové signály. To poskytuje jistou možnost modifikace zvlákňovacího procesu, a tím měnit morfologii nanovláknenných struktur nebo případně zvýšit výrobnost. Jako vzorový polymerní roztok byl vybrán polyvinylbutyral rozpuštěný v denaturovaném ethanolu.

Podle publikace [1] je předpokládáno, že zvlákňovací proces je ovlivňován typem vysokonapěťového signálu, avšak celkový příspěvek ke zvlákňovacímu procesu PVB zůstává nejasný. Na základě předchozích pozorování byl vyslovený předpoklad, že zvlákňovitost, výrobnost PVB a morfologie vláken u nanovláknenné vrstvy jsou závislé na průběhu střídavého vysokonapěťového signálu.

TEORETICKÁ ČÁST PRÁCE

Teoretická část je orientovaná na získání přehledu a upřesnění pojmů v oblasti elektrického zvlákňování. V úvodu teoretické části je popsán počátek nanotechnologii a také je definován rozměr nanovláken. Dále je věnována značná pozornost elektrickému zvlákňování a je popsána varianta jak se stejnosměrným, tak se střídavým proudem. Důležitou teoretickou částí práce je optimalizace střídavého zvlákňování. Nakonec je popsán polymer polyvinylbutyral a jeho vlastnosti.

1. Nanotechnologie

Nanotechnologie jsou považované za pokročilou výrobní metodu, které vykazují základní kontrolu nad fyzikálními a chemickými vlastnostmi struktur. Mezi vědci v současné době je nanotechnologie velmi diskutovaný pojem. Počátek nanotechnologií sahá do roku 1959, kdy pronesl profesor Richard Feynman památnou přednášku na Kalifornském technologickém institutu. Tehdy vyslovil větu „Tam dole je spousta místa,“ která symbolizovala budoucnost potenciálního využití prostoru v atomovém měřítku.

V souladu s Národní vědeckou nadací v USA (National Science Foundation) a s normou ISO/TS 80004-2:2015 jsou za nanomateriály označovány takové materiály, které mají alespoň jeden rozměr mezi 1 a 100 nm. Mnoho technologických odvětví se zaměřuje na tvorbu, charakterizaci a aplikaci nanomateriálů. Současný výzkum a vývoj nanomateriálů je zaměřený na zkoumání základních vlastností jako například mechanických, elektrických a optických, které jsou důležité při uplatněních v široké škále oborů [2].

Nanotechnologie poskytly několik nových produktů, které mají mimořádné vlastnosti, jež jsou ceněny při reálných aplikacích. Mezi důležité úspěchy nanotechnologií patří nanovlákna. Podle dříve zmíněné definice nanomateriálů by alespoň jeden rozměr nanovláken měl být menší než 100 nm, avšak v textilním průmyslu nesou označení nanovlákna taková vlákna, která mají menší průměr jak 1000 nm [3]. Nanovláknenné materiály se staly zejména důležitou komponentou v oblasti medicíny a materiálového inženýrství. Jsou to například materiály pro ochranné oděvy, kosmetiku, senzory, hygienu a filtrace [4]. Nanovlákna lze vyrábět řadou metod využívající fyzikální, chemické, tepelné a elektrické výrobní postupy, které jsou například využívány u technologií [5]:

- tažení (Drawing),
- syntéza šablonou (Template Synthesis),
- fázová separace (Phase Separation),
- samosestavování (Self-Assembly),
- technologie Melt-blown,
- výroba bikomponentních vláken,
- odstředivé zvlákňování (Forcespinning),
- elektrické zvlákňování (Elektrospinning).

Z těchto zmíněných technologií je elektrické zvlákňování velice studovaný zvlákňovací proces. V posledních dvou desetiletí elektrické zvlákňování začalo významně zasahovat do výroby komerčních produktů [4].

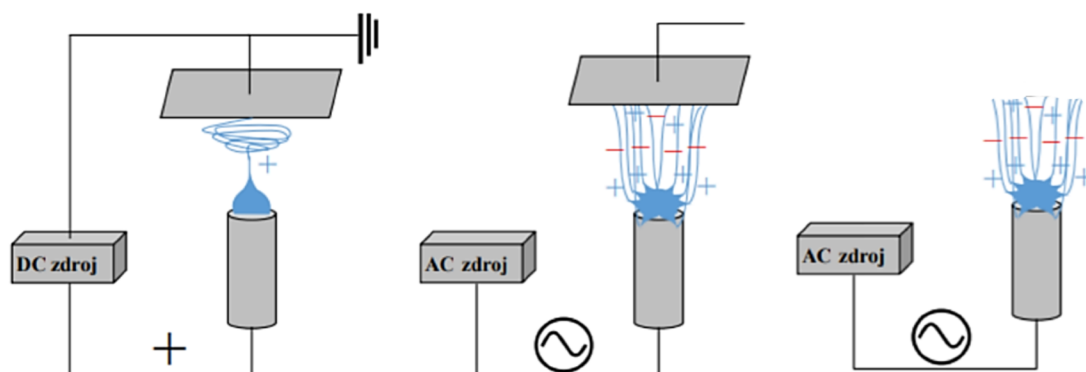
2. Elektrické zvlákňování

V současnosti je poptávka po ultra jemných vláknech. Obzvláště elektrické zvlákňování (elektrospinning) je široce používaná technologie pro jejich výrobu za pomoci elektrické síly. Taková vlákna mohou mít velikost průměrů od 2 nm do několika mikrometrů [6]. Za využití vysokého elektrického napětí jsou zvlákňované roztoky a taveniny přírodních i syntetických polymerů. Zdroje vysokého napětí jsou děleny na stejnosměrné (Direct current – DC) a střídavé (Alternating current – AC). Jak u stejnosměrného, tak u střídavého napětí je nutné převést vstupní napětí z rozvodné sítě (230 V) do oblasti vysokého napětí. Obecně je používáno VN mezi 10 – 50 kV, avšak přesné hodnoty VN závisí na geometrii zvlákňovacího prostoru, na počtu elektrod a jejich tvaru [7].

Elektrospinning je relativně robustní a jednoduchá technologie, sloužící k výrobě nanovláken, kdy principem je působení elektrického pole na kapku polymerního roztoku. Pokud je dostatečně velká intenzita elektrického pole mezi elektrodami, tak se začne vytvářet Taylorův kužel [8]. Následně se kolem špičky Taylorova kuželu extrémně zesiluje intenzita elektrického pole, poté dochází podle strimerní teorie k průrazu vzduchu. Při vzniku vodivého kanálu elektrický proud roste a elektrické napětí klesá, to vede k zániku elektrického pole a Taylorův kužel se hroutí. Děj se periodicky opakuje. Zároveň dochází k takzvanému vyprašování rozpouštědla. To má za následek zvýšení viskozity polymerního roztoku na povrchu kapky, až do chvíle kdy mechanické vlastnosti umožní start zvlákňování tím, že dojde k vytvoření stabilní kapalinové trysky. Posléze polymerní vlákna jsou unášena elektrickým větrem směrem ke kolektoru. Během tohoto procesu jsou vlákna dloužena [9].

Elektrické zvlákňování je používáno v různých formách, z nichž jsou nejvýraznější varianty s jehlovým a bezjehlovým zvlákňováním při použití stejnosměrného elektrického proudu (DC). Zvlákňování z jehly je založené na generování jediné polymerní trysky, a proto tento proces výroby není příliš produktivní (viz obrázek 1 (vlevo)). Z toho důvodu je využíváno zvlákňování z volné hladiny [10]. Elektrické zvlákňování střídavým proudem (AC) probíhá zejména na bez jehlové zvlákňovací elektrodě, ze které vzniká nanovláknenná vlečka (viz obrázek 1 (uprostřed)). Jednotlivá vlákna v nanovláknenné vlečce jsou během procesu zvlákňování nabita kladným i záporným nábojem. Jejich interakce vytváří neutrální vláknitý svazek, který se může tvořit ve volném prostoru. Tato technologie vytváří objemné textilní

struktury, které lze použít k pokrytí nejrůznějších druhů materiálů, a to i bez nabití nebo uzemnění [6].



Obrázek 1: Základní uspořádání stejnosměrného elektrického zvlákňování (vlevo) a střídavé zvlákňování jako ekvivalentní varianta (uprostřed), kde je kolektor elektricky neaktivní nebo může úplně chybět (vpravo) [7]

2.1. Zvlákňovací podmínky u elektrospinningu

Elektrospinning je proces pro zhotovení nanovlákných vrstev. Během výrobního procesu proudí tenký a nabitý proud polymeru. Přestože zvlákňovací doba jednoho vlákna se pohybuje v řádu několika desítek milisekund, fyzikální interakce působící mezi polymerní tryskou a vzduchem hrají klíčovou roli ve výsledné morfologii nanovlákné vrstvy. Jinými slovy fyzikální interakce mezi tryskou polymeru a vzduchem jsou závislé na procesních a materiálových podmínkách daného zvlákňovacího procesu [11].

Na základě testování byly charakterizovány procesní podmínky takto [12]:

1. tvar a uspořádání elektrody,
2. použité napětí,
3. vzdálenost zvlákňovací elektrody od kolektoru,
4. teplota prostředí,
5. vlhkost prostředí,
6. elektrické vlastnosti nosného materiálu.

Dále byly popsány materiálové podmínky, a to [12]:

- a. typ polymeru,
- b. molekulová hmotnost a polydisperzita polymeru,
- c. koncentrace,

- d. teplota (pro taveniny),
- e. aditiva,
- f. elektrická vodivost roztoku či taveniny,
- g. povrchové napětí,
- h. viskozita.

Jednotlivé procesní a materiálové proměnné se vzájemně ovlivňují. Efekt jedné proměnné nelze zcela vymezit od vlastností druhé. Například molekulová hmotnost polymeru ovlivňuje koncentraci a viskozitu zvlákněvaného roztoku. Ideální koncentrace pro zvláknění musí být zvolena podle hodnoty molekulové hmotnosti. Rovněž v práci [13] byl prokázán vliv molekulové hmotnosti na zvláknitelnost PVB střídavým proudem. Bylo zjištěno, že molekulová hmotnost má vliv na velikost průměrů vláken, výrobnost a kvalitu nanovlákněné vrstvy.

3. Zvlákňování pomocí DC zdroje vysokého napětí

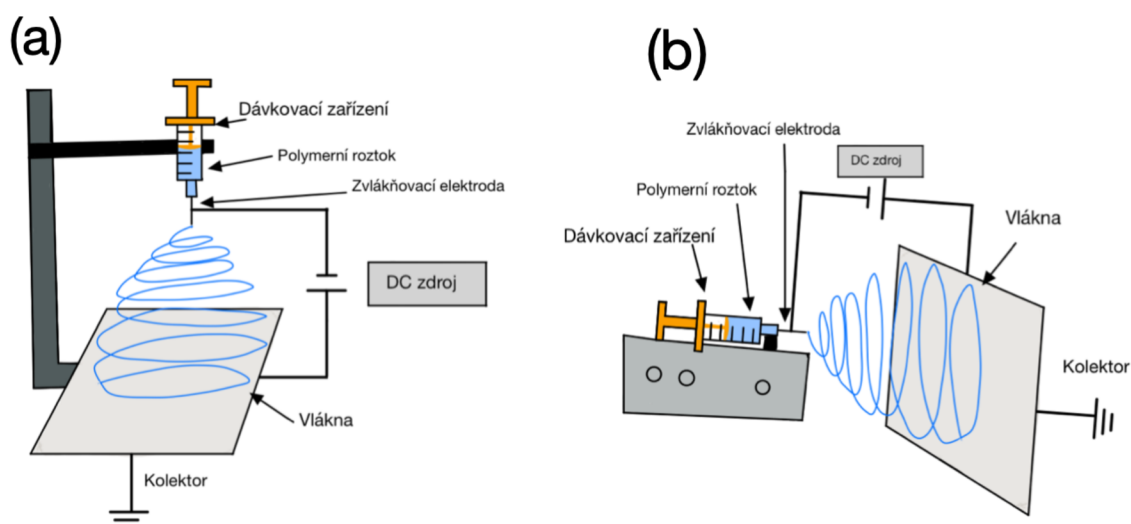
Dominantní přístup k výrobě nanovláken v současnosti je elektrické zvlákňování, které ve většině případů zahrnuje zdroj stejnosměrného proudu (DC) [6]. Od DC elektrického zvlákňování byly také odvozené další techniky jako elektrospraying a koaxiální zvlákňování, které fungují podobně jako proces elektrického zvlákňování. To znamená, že tento proces je založen hlavně na principu silných elektrických sil, jež překonávají slabší síly povrchového napětí v nabitým polymerním roztoku. V současné době existují dvě základní varianty elektrického zvlákňování (viz obrázek 2) [14]:

- a) vertikální,
- b) horizontální.

S rozšířením této technologie bylo vyvinuto několik sofistikovanějších systémů, které mohou vyrábět složitější nanovláknenné struktury. Nové systémy mají větší kontrolu nad zvlákňovacím procesem a zvlákňování je více efektivní. Příkladem takového systému může být zvlákňování z volné hladiny u Nanospideru [15]. Typické uspořádání zařízení pro elektrické zvlákňování je v zásadě složeno ze tří hlavních komponentů [14]:

1. zdroj vysokého napětí,
2. zvlákňovací elektroda,
3. kolektor.

Většina polymerů je před elektrickým zvlákňováním rozpuštěna tak, aby vytvořila polymerní roztok. Rozpuštěný polymer se poté přivádí ke zvlákňovací elektrodě odkud probíhá zvlákňování. Některé polymerní roztoky však mohou produkovat nepříjemné nebo nebezpečné výpary, proto by proces měl probíhat v komoře s ventilačním systémem. Případně je u elektrospinningu možné využít zvlákňování polymeru z taveniny.



Obrázek 2: Základní varianty DC elektrického zvlákňování, (a) vertikální; (b) horizontální (vlastní zdroj)

3.1. Nanospider: průmyslová výroba nanovláken

Z počátku návrhy zvlákňovacích zařízení využívaly jehly k produkci vláknenných nebo nanovláknenných útvarů. Tyto varianty umožňovaly výrobnost cca 0,1 g/hod, tudíž bylo ztíženo převedení těchto zařízení do průmyslového měřítka [7]. Nizká produkce byla částečně vyřešena zařízením nazývaným Nanospider, který byl vyvinut na Technické Univerzitě v Liberci v roce 2004 (viz obrázek 3) [15]. Větší výrobnost Nanospideru spočívala na principu zvlákňování z volné hladiny na povrchu brodivého válce. Válec rotoval částečně ponořen do polymerního roztoku a díky tomu byl nanášen film na jeho povrch. Polymerní film byl vystaven elektrickému poli, který vznikl mezi brodivým válcem a kolektorem. Důsledkem působení elektrického pole vznikalo velké množství Taylorových kuželů, ze kterých se tvořily kapalinové trysky a později vlákna [16].

V současné době je používána ocelová struna místo válce, neboť zařízení se strunou má větší výrobnost než zařízení, kde byl používán válec jako zvlákňovací elektroda. Zároveň se omezuje odpar rozpouštědla. Společnost Elmarco představila zvlákňování ze struny v roce 2010. K nanesení tenkého polymerního filmu na zvlákňovací elektrodu v podobě struny slouží pojezdová hlava, kde se nachází polymerní roztok. Ten je potom na povrchu struny destabilizován a pak dochází k vytvoření mnoha trysek následkem působení elektrického pole. Z trysek se tvoří vlákna, která jsou unášena elektrickým větrem směrem k záporné elektrodě [17].

Zvlákňování prováděné na zařízení Nanospider, který využívá zvlákňovací elektrodu v podobě struny, je technologie využívaná v průmyslu. U této technologie jsou používány polymerní roztoky pro zhotovení plošné textilie. Nanospider umožňuje zhotovit vlákna o průměru menší než 500 nm [18]. Procesní podmínky, které jsou určující kvalitní nanovlákenou vrstvu jsou popsány v kapitole 2.1.



Obrázek 3: Zařízení Nanospider NS 1WS500U (vlastní zdroj)

4. Využití nanovláken vyrobené AC zvlákňováním

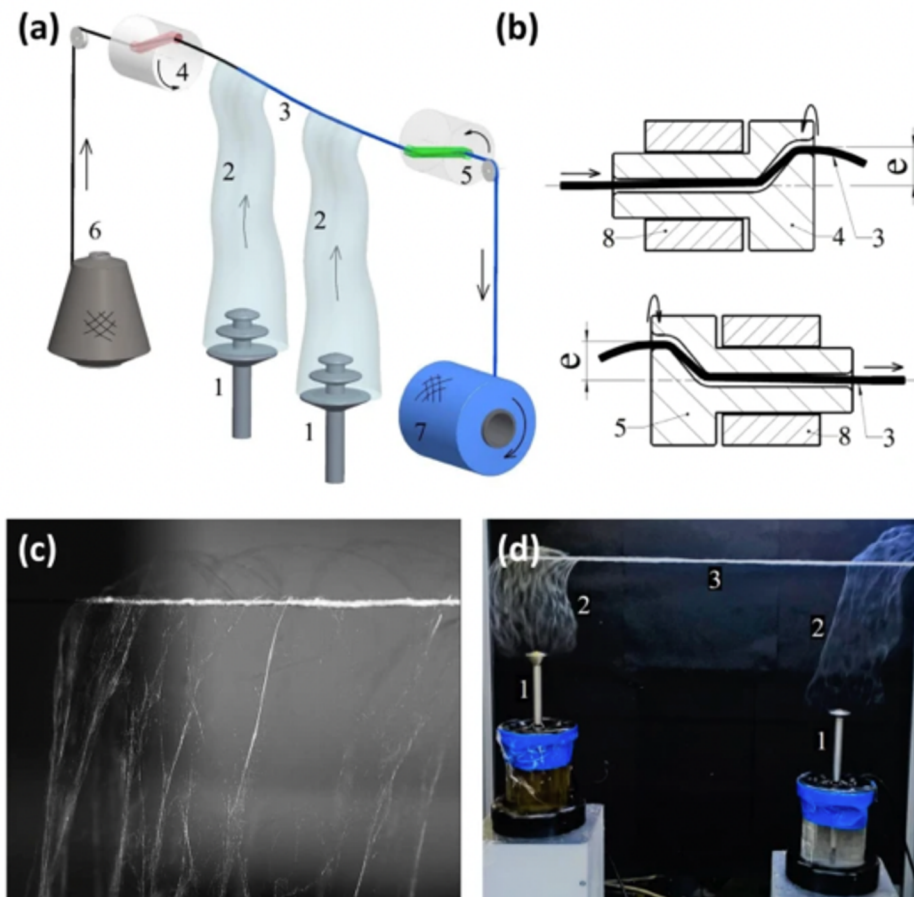
K výraznému vzrůstu využití technologie střídavého elektrického zvlákňování došlo v roce 2004, kdy Kessick publikoval první zprávu o této technologii. Ačkoli je AC oproti DC variantě málo zkoumaná a používaná technologie, přesto nanovláknenné vrstvy vyrobené AC spinningem našly své využití [1]. Například střídavé elektrické zvlákňování slouží k výrobě vícerozměrných nanovláknenných struktur využívaných ve zdravotnictví, které jsou vhodné pro výrobu kompozitních nanovláknenných přízí [20], vláknenných scaffoldů [21 – 24] a systémů pro podávání léčiv [25].

4.1. Kompozitní nanovláknenné příze pro lékařské použití

Nanotechnologie umožňují výrobu kompozitních přízí, které obsahují nanovláknna. Ty jsou sestavené z multifilamentního jádra pro mechanickou pevnost a nanovláknenné obálky pro funkčnost (např. biologická, katalytická). Tento nanovláknenný kompozit může být vhodný pro výrobu membrán a biomedicínských materiálů jako kompozitní příze pro lékařské účely.

V minulosti byla výroba kompozitních přízí technologicky náročná. Publikace Jana Valtera [20] ukazuje přístup k výrobě kompozitní příze, kdy je kolem konvenční příze navíjená nanovláknenná vlečka generovaná střídavým elektrickým zvlákňováním. Jádro příze bylo přiváděno horizontálně do zvlákňovacího prostoru ve vzdálenosti 150 mm nad zvlákňovací elektrodou nebo soustavou zvlákňovacích elektrod. Osa jádra příze a osa nanovláknenné vlečky emitované ze zvlákňovací elektrody jsou na sebe téměř kolmé (viz obrázek 4 (a)). Zákrutová zařízení jsou složena z rotačního disku s excentrickým otvorem (viz obrázek 4 (b)). Předepjaté jádro příze se odvíjí od hlavní cívky, prochází otvorem prvního kotouče a poté příze balónuje okolo své klidové polohy. Díky rotaci a balonování příze je zachycena nanovláknenná vlečka, a tím je vytvořena nanovláknenná obálka na přízi (viz obrázek 4 (c), 4(d)).

Výsledná hmotnost příze může být až z 80 % tvořena nanovláknny. Rychlost výroby kompozitní příze byla 10 m/min, testování ukázalo, že výrobnost lze zvýšit až na 60 m/min. Schopnost vytvářet souvislé příze s nanovláknny byl významným průlomem v elektrickém zvlákňování. Nanovláknennou přízi lze také využít pro výrobu tkaniny nebo pleteniny. Tyto plošné textilie lze opět využít jako biomedicínský materiál.



Obrázek 4: Výroba kompozitní nanovlákněné příze pomocí AC spinningu. (a) Plán výrobního zařízení, 1 – zvlákňovací elektroda, 2 – nanovlákněná vlečka, 3 – příze, 4-5 – zákrutová zařízení, 6 – cívka, ze které je příze odvíjena, 7 – cívka, na kterou je nanovlákněná kompozitní příze navijena; (b) schéma zákrutových zařízení; (c) podrobný snímek vzniku nanovlákněné obálky; (d) výrobní komora, 1 – zvlákňovací elektrody se zásobníky, 2 – nanovlákněné vlečky, 3 – jádrová příze [20].

4.2. Scaffolds zhotovené AC spinningem

Výstup elektrického zvlákňování střídavým proudem (AC) je nanovlákněná vlečka (popsáno dříve). Z polymerních nanovlákněných vrstev lze zhotovit tkáňový nosič (scaffold), který nachází uplatnění v tkáňovém inženýrství [21].

Takový nanovlákněný scaffold má vysokou flexibilitu a velký specifický povrch a též obsahuje propojené mikropóry, z toho vyplývá vysoká porozita, a proto tyto scaffolds mají jedinečné biomechanické vlastnosti, které jsou ve tkáňovém inženýrství žádané [22]. Nanovlákněné scaffolds by měly sloužit jako lepší prostředí pro adhezi, proliferaci, diferenciaci a fungování buněk [23].

Pro úspěšnou proliferaci je nutná vhodná buněčná adheze, ta je dána především hydrofilitou povrchu, která je do značné míry závislá na struktuře nanovláknenného nosiče a poté zejména na fyzikálně-chemických vlastnostech vláken [21].

Skupinu materiálů nejčastěji používaných pro tvorbu nanovláknenných tkáňových nosičů jsou termoplastické biodegradabilní polymery na bázi alifatických polyesterů, z nichž jedním z nejpoužívanějších je polykaprolakton (PCL). Zhotovené vláknenné vrstvy z PCL jsou často upravovány plazmatem nebo povlakováním, což vede k tomu, že modifikované PCL vrstvy vykazují hydrofilní vlastnosti, tj. kontaktní úhel je pod 90° [21].

O příhodnosti AC zvláknění na zhotovení nanovláknenného scaffoldu pro regeneraci kostí pojednává publikace [24]. Ta popisuje nezbytnost použití vhodného polymerního materiálu a optimální nastavení procesních parametrů technologie, aby byla vytvořena vhodná vláknenná struktura, u které se následně testují mechanické vlastnosti a biokompatibilita. Pro regeneraci kostí se používají scaffoldy, které jsou fyzikálně, chemicky, strukturně a biologicky podobné *extracelulárnímu matrixu*. Důležitou roli u scaffoldů hraje pórovitost, ta ovlivňuje buněčnou proliferaci, diferenciaci a samotnou regeneraci kostí. K regeneraci kostí se používají přírodní i syntetické polymery, jako je kolagen, želatina, chitosan, polykaprolakton a další.

4.3. Systém pro dodávání léčiv

V práci [25] bylo využito AC zvláknění pro přípravu systému pro dodávání léčiv. Na přípravu nanovláknenné vrstvy byl využit PVPVA64 (kopolymer polyvinylpyrrolidon-vinylacetátu), ten byl vybrán kvůli jeho důležité roli při tvorbě matrice pro amorfni pevné disperze, ale tento kopolymer nebyl nikdy zvlákněn střídavě. PVPVA64 byl vystaven třem typům vysokonapěťových signálů, a to:

1. sinusový,
2. obdélníkový,
3. trojúhelníkový.

Také byl použit široký rozsah frekvencí (40 – 250 Hz). Kvalita vláken zůstávala stejná u všech typů průběhů vysokého napěťového signálu, avšak zhoršení kvality bylo zaznamenáno především při vysokých frekvencích střídavého napětí.

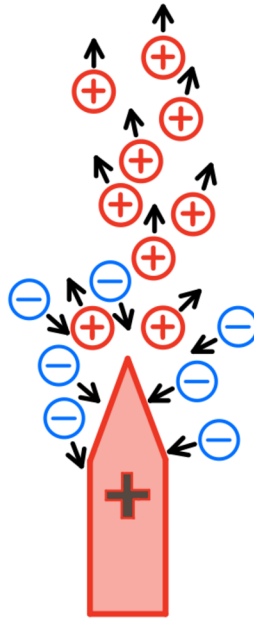
Vyvinutá vlákna na bázi PVPVA64 obsahující malé množství aditiv (polyethylenoxid (PEO) a dodecylsulfát sodný (SDS)) a slouží jako vynikající nosič pro spironolakton (SPIR), málo rozpustné antihypertenzivum.

Výhoda systému pro dodávání léčiv zhotovených elektrickým zvlákňováním střídavým proudem je ihned počaté uvolňování léčiva kvůli amorfně dispergovanému SPIR, vysokému měrnému povrchu a objemnosti AC elektricky zvlákňovaných nanovláken.

5. AC zvlákňování a jeho optimalizace

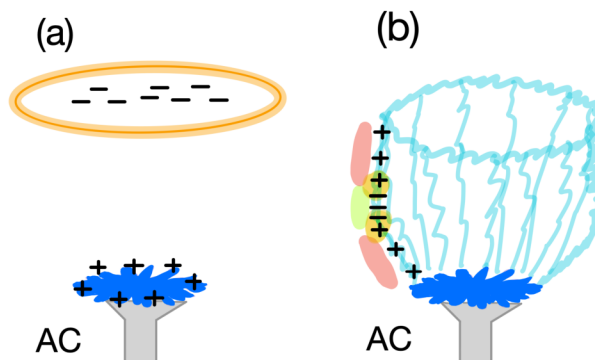
Vývoj elektrického zvlákňování odhalil několik oblastí pro další výzkum, z nichž jedna se týkala takzvaného „relaxačního času“ [26]. Tento termín popisuje jev, který souvisí s požadavkem časového intervalu pro zahájení zvlákňování polymerního roztoku. Tento časový interval může být v rozmezí milisekund a v extrémních případech i minut. Časový interval nastává mezi počátečním přiložením napětím a vytvořením jedné nebo více trysek. Aby bylo zahájeno zvlákňování střídavým proudem, musí být použit vhodný vysokonapěťový signál o vhodné frekvenci. Pakliže je předpoklad splněn, dojde k destabilizaci povrchu kapaliny, a tím k zahájení procesu elektrického zvlákňování [6]. Hydrodynamické nestability je dosahováno vystavením střídavého elektrického pole na polymerní roztok, protože se polarita a velikost střídavého proudu mění v čase, elektrický tlak má tendenci potlačovat kapilární tlak poté, když je zvyšováno aplikované střídavé napětí. Následkem je vytvoření polymerní trysky z volné hladiny kapaliny při kritickém napětí ať už záporné, nebo kladné polaritě. Taktéž bylo zjištěno, že pouze malý počet dříve vytvořených trysek je potlačen pod kritickým napětím v důsledku nedostatečného elektrického tlaku, kdy se polarita elektrického pole mění [1].

Přístup stejnosměrného elektrického zvlákňování má za následek stabilní vznik trysek s jedinou polaritou. Následkem je bičování vláken, a tím jejich vydloužení. Kromě toho je pro sběr vláken zapotřebí elektricky aktivního kolektoru. Zatímco kapalina, na kterou působí střídavé elektrické pole, je vystavena postupně jak přitažlivým, tak odpudivým coulombickým silám. Tento děj je následován vytvořením elektrického větru [27]. Jev vzniká v okolí nabitě elektrody, kde dochází k hromadění elektrického náboje. Tento náboj následně ionizuje vzduch (molekuly vzduchu ztrácí elektron). Vzduch přestane být izolantem. Ionty, které mají souhlasný náboj jako zvlákňovací elektroda, strhávají molekuly vzduchu směrem od elektrody (viz obrázek 5). Proudící ionty a molekuly vzduchu mohou strhávat vznikající nanovlákná díky jejich nízké hmotnosti.



Obrázek 5: Schéma elektrického větru (vlastní zdroj)

Další úkaz, který vzniká díky elektrickému větru je virtuální kolektor [4]. Ten vzniká pomocí ionizace vzduchu elektrickým polem (kladným i záporným) generovaným mezi elektrodou a okolním plynem (viz obrázek 6 (a)). Ionizovaný plyn přichází do kontaktu se vznikajícími nabitými polymerními vlákny při každé napěťové půlvlně. Současně se tyto opačně nabitá polymerní vlákna přitahují, což způsobuje neutralizování náboje (viz obrázek 6 (b)). To vede ke snížení prostorové nestability, tudíž bičování a dloužení není tak dominantní proces a je usnadněná tvorba kompaktní nanovlákněné vlečky [1]. Tento vlákněný sloupec se pak pohybuje vertikálně od elektrody pomocí elektrického větru, což umožňuje shromažďování vláken na elektricky neaktivním kolektoru. Tendence seskupování nanovlákněné vlečky výrazně zjednodušuje sběr vláken ve srovnání s přístupem DC elektrickým zvlákňováním.



Obrázek 6: Generovaný virtuální kolektor (a), formování nanovlákněné vlečky a neutralizace náboje (b) [1]

Jak již bylo zmíněno v úvodu diplomové práce, proces elektrického zvlákňování má nevýhodu v oblasti produktivity. Produkci AC spinningu by však mohlo pomoci zlepšit úpravou vysokonapěťového signálu.

Polymerní roztok reaguje na přiložené vysoké elektrické napětí, následné zkoumání tohoto jevu je značně komplikovanou záležitostí. Může to být jeden z důvodů, proč děje odehrávající se v polymerním roztoku umístěném na zvlákňovací elektrodě nejsou stále moc probádané. Kvůli přítomnosti vysokého napětí jsou děje odehrávající se uvnitř polymeru těžko měřitelné, protože by mohlo dojít ke zničení měřících přístrojů právě elektrickým napětím. Z toho důvodu může být zvolena neinvazivní metoda jako například pozorování vysoko rychlostního záznamu, kdy je vyšetřována odezva polymerního roztoku na přiložené elektrické napětí [7]. Také lze předpokládat, že polymerní roztoky o různé koncentraci budou na přiložené VN reagovat rozdílným průběhem zvlákňování.

Střídavé zvlákňování přináší technologicky zajímavé možnosti, a to [1]:

1. vyšší míru hydrodynamické nestability polymerního roztoku,
2. vytvoření kompaktní vláknité vlečky,
3. snáší sběr vláken.

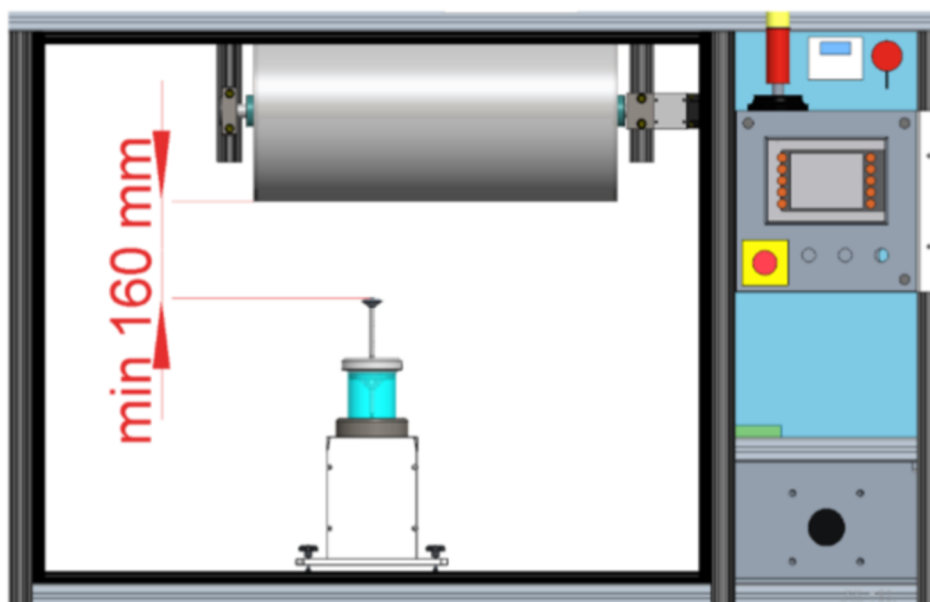
Jak bylo popsáno výše, na zvlákňovací elektrodu může být přivedeno střídavé vysoké elektrické napětí o různém průběhu a frekvenci. Tato jedinečná vlastnost AC elektrického zvlákňování poskytuje další optimalizaci zvlákňovacího procesu. Vzhledem k tomu, že polarita napětí je funkcí času v důsledku střídavého charakteru průběhu vlny, dochází k růstu a zanikání trysek při každém napěťovém půl cyklu. Intenzita bičování a dloužení polymerní trysky závisí také na elektrickém poli, které je nepřímo úměrné rychlosti změny polarity (tj. frekvenci). Podle dřívějších studií může aplikovaný VN signál anebo frekvence ovlivnit elektrifikaci kapaliny, prostorovou nestabilitu a vznik virtuálního kolektoru [20]. Pokud dojde k jakýmkoliv zmíněným změnám kvůli průběhu VN signálu nebo frekvence, je průběh signálu a frekvence důležitý technologický parametr u elektrického zvlákňování střídavým proudem. Tato práce tedy předpokládá, že průběhy VN signálů jsou schopny ovlivnit proces střídavého elektrického zvlákňování z hlediska morfologie a výrobnosti nanovláken, a také tento jev byl pozorován u roztoků s různou koncentrací, kdy jednou zvlákňovací elektroda byla přeplavována a poté nebyla.

Morfologie nanovláknenné vrstvy je především ovlivněna procesními a materiálovými podmínkami elektrického zvlákňování (popsáno v kapitole 2.1.). Na rozdíl od viskozity, povrchového napětí, vodivosti roztoku, velikosti elektrického napětí, geometrie elektrody, okolní teploty a vlhkosti byl vliv průběhu VN signálu na morfologii, velikost průměru nanovláken a produktivitu zkoumán pouze ve velmi omezené míře [1].

6. Zařízení pro AC elektrospinning

Vedoucím projektu pro výrobu zařízení, které umožňuje zvlákňování střídavým proudem byl profesor David Lukáš. Zhotovené zařízení nese název KOMES [28] (Komorový membránový spinner). KOMES je laboratorní zařízení, které slouží k výrobě diskontinuální plošné kompozitní nanovláknenné membrány na Technické univerzitě v Liberci. Nanovláknenná vrstva je většinou zvlákňována na substrát, který je ve formě plošné netkané textilie Spund-Bond. V této práci byla netkaná textilie umístěná na rotačně posuvným válci, na kterém byla následně ukládána nanovláknenná vlečka. Pro homogenizaci nanovláknenné vrstvy byl využit družící efekt, kdy docházelo k několika násobnému překrytu jednotlivých vrstev. Toto zařízení také může nanášet prachové částice na nanovláknennou vlečku kvůli potřebě absorpce látek ze vzdušného prostředí. Nanášecí cyklus prachových částic je realizován během zvlákňování, a tedy před samotným uložením nanovláknenné vlečky na rotující válec [28].

V zařízení KOMES se nalézá pohonná jednotka se zvlákňovací elektrodou. Ty jsou umístěny přímo na pracovním stole. Aby bylo zabráněno přeskokování proudu mezi zvlákňovací elektrodou a rotačně posuvným válcem, tak vzdálenost hlavy elektrody od rotačně-posuvného válce nemůže být kratší jak 160 mm (viz obrázek 7) [28].



Obrázek 7: Vzdálenost hlavy zvlákňovací elektrody od rotačně-posuvného válce nemůže být kratší jak 160 mm [28]

6.1. Šroubová pumpa

Během zvláknování střídavým proudem, pokud není používáno přeplavovacího systému elektrody, se může začít tvořit na elektrodě polymerní sušina (viz obrázek 8), která brání roztoku zvláknovat a pak produkovat nanovláknennou vlečku. Sušinu je možné odstraňovat pomocí elektricky izolované tyče. Takovéto manuální řešení problému je neefektivní, protože dochází ke ztrátám polymerního materiálu a také to vede k nehomogenitě nanovláknenné vlečky [7].



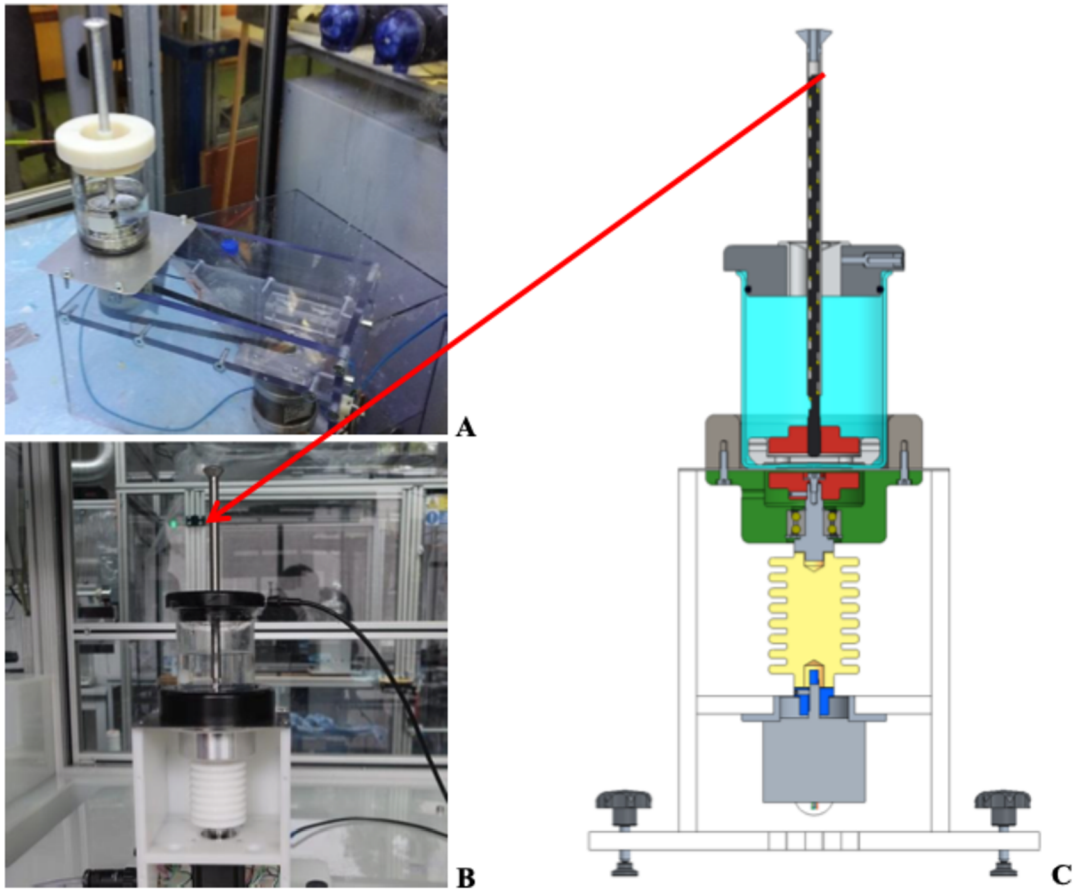
Obrázek 8: Příklady tvorby sušiny na zvláknovacích elektrodách [7]

Řešením je přeplavovací elektroda, která umožňuje kontinuální chod AC elektrického zvláknování. Její princip spočívá v přeplavení polymerního roztoku přes hranu elektrody, kde je roztok zvlákněn a přebytečný polymer je odčerpán z prostoru zvláknování [7].

Šroubová pumpa se v současnosti skládá ze dvou částí (viz obrázek 9).

1. Spodní část (věž) slouží jako pohon zařízení a prostor k usazení elektrody.
2. Vrchní část má roli zásobníku polymerního roztoku a také je součástí elektroda s integrovaným šroubem pro zvláknování.

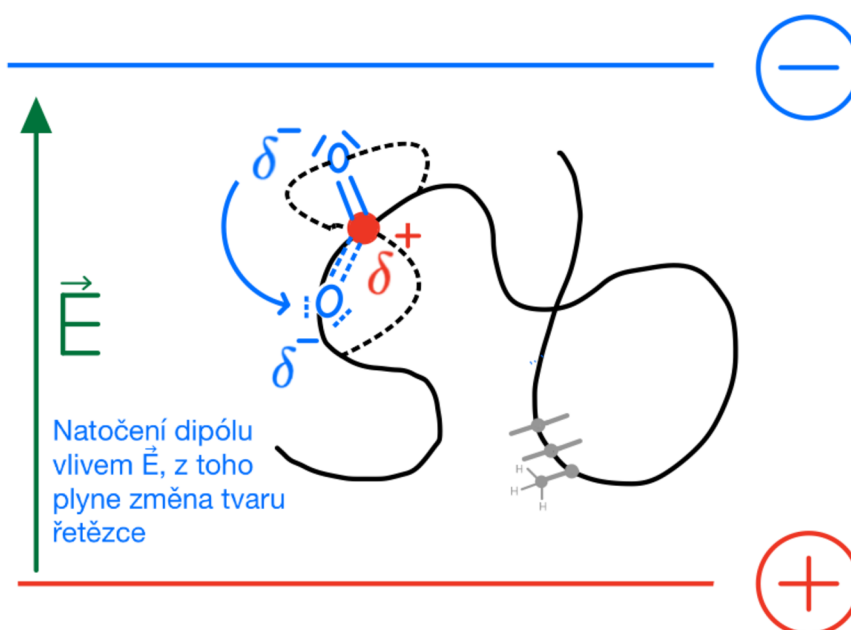
Pohonem zařízení je krokový motor s nastavitelnou rychlostí otáček v rozmezí 0 – 600 ot/min. Odizolování motoru od zbytku zařízení je provedeno nevodivou plastovou spojkou. Spojka vede k permanentnímu magnetu, ten roztáčí proti-magnet umístěný v zásobníku s polymerním roztokem. Zásobník polymeru je usazen na horní desce věže. Magnet uvnitř zásobníku s polymerním roztokem přenáší rotační pohyb motoru na šroub. Pomocí šroubu probíhá čerpání polymerního roztoku a ten je přepravován skrz dutinu na vrchol elektrody. Je možné nainstalovat zakončení elektrody různých tvarů, například to může být elektroda s ostrou hranou, kulová elektroda apod. [7].



Obrázek 9: Testovací verze šroubové pumpy (A) s řemenovým převodníkem mezi elektromotorem a magnetickou spojkou. Aktuální verze zařízení (B, C) sestavená ve spolupráci s KTS s vertikálním uspořádáním [7].

7. Konformace makromolekul v elektrickém poli

Zaujímání patřičných konformací v elektrickém poli je znázorněno na obrázku 10. Makromolekuly často obsahují polární skupiny (např. karbonylové, hydroxylové, amidové apod.). Polárnější skupiny se v elektrickém poli více natáčí podle směru siločar. Například kyslík má ne vazebné elektronové páry a je spojen dvojnou vazbou s uhlíkem. U kyslíku je parciální záporný dipól. Tato makromolekula reaguje na elektrické pole, což znamená, že záporný parciální náboj se natáčí ke kladné elektrodě. Kvůli pevně daným úhlům mezi vazbami se makromolekula nemůže natáčet zcela libovolně, a také dvojná nebo trojná vazba zabraňuje rotaci na rozdíl od vazby jednoduché. Z toho vyplývá, že když se natočí kyslík k elektrodě, tak se musí otočit i celá okolní část makromolekuly, aby úhly mezi vazbami zůstaly stejné. Makromolekula se bude natáčet tak, aby dosáhla nejvýhodnější konformace. Proto makromolekuly v kapce polymerního roztoku se začnou přeorientoávat směrem k povrchu [7, 29].

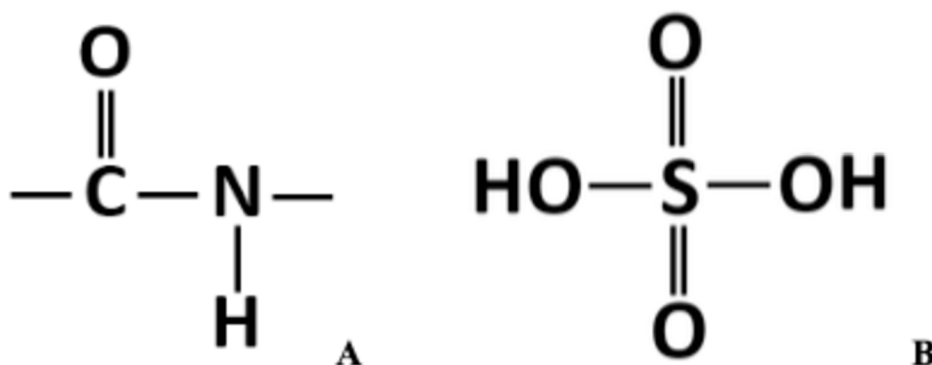


Obrázek 10: Makromolekula uvnitř elektrického pole (vlastní zdroj)

8. Vliv viskozity na zvlákňování

Zapnutím střídavého elektrického pole se může viskozita polymeru zvýšit až o 20 % v porovnání s viskozitou, kterou má polymer v klidu bez působení vnějšího elektrického pole [30]. Proto je nezbytný správný výběr viskozity polymeru. Kdyby viskozita byla příliš velká, tak po zapnutí elektrického pole by ještě narostla a pak by nešel polymerní roztok zvláknit, avšak také nesmí být příliš nízká, neboť i přes působení vnějšího elektrického pole by viskozita dostatečně nevzrostla.

Příkladem je roztok Polyamidu 6 (PA 6) 10 %, který je rozpuštěn ve směsi kyseliny octové a mravenčí v hmotnostním poměru 1:1. PA 6 lze za normálních podmínek zvláknit na zařízeních využívajících stejnosměrný zdroj VN (kapilára, jehla, Nanospider). V disertační práci Tomáše Kalouse [7] byla vyslovena hypotéza, že adice anorganických kyselin schopných disociovat v základním roztoku PA 6 může vést ke zvýšení stupně zapletení (3,5 zapleteniny na makromolekulu, pro začátek zvlákňování [12]). Přidáním kyseliny sírové (dvojsytné kyseliny) dojde ke zvýšení počtu zapletenin a pak navýšení viskozity roztoku, díky vzniklým vodíkovým můstkům. Ty vznikají tím, že kyslíky navázané dvojnou vazbou k síře mají vysoce záporný náboj a přitahují vodíky v amidové skupině. Díky nim polymer vydrží mechanické namáhání způsobené střídáním polarit, a tedy je umožněné střídavé zvlákňování.

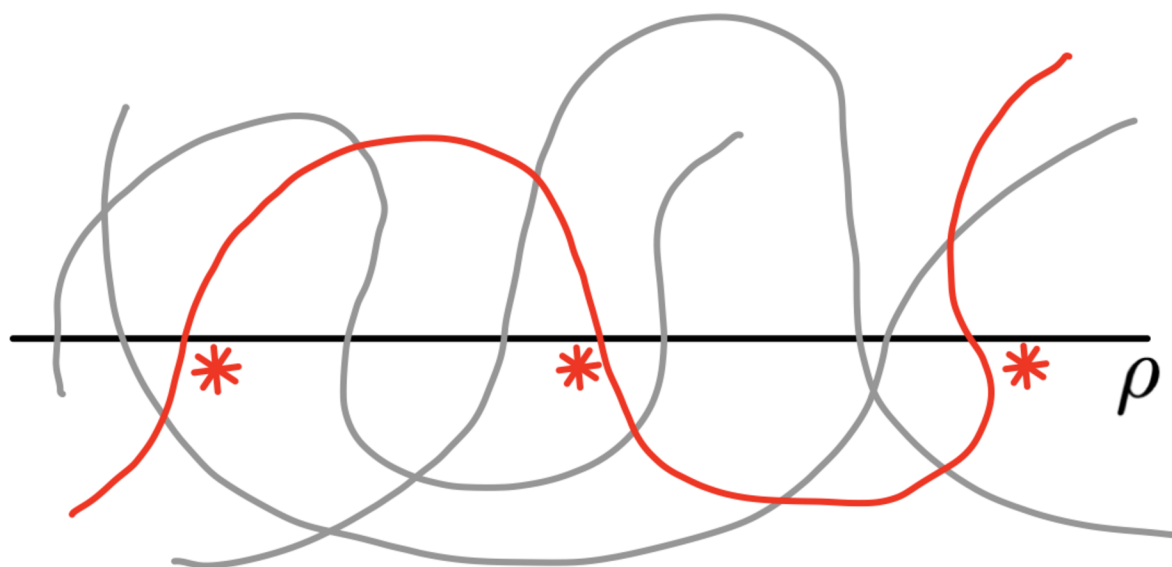


Obrázek 11: Amidová vazba obsažená v PA 6 (A). Příklad kyseliny (B) sloužící jako aditivum, konkrétně H_2SO_4 disociující do prvního i druhého stupně ve vodném prostředí [7].

9. Polymerní zapleteniny

Zapletení řetězců (entanglement) je důležitým aspektem k porozumění vlastnostem polymerů. Pokud skrz objem prostoupený polymerem (pervaded volume) neprochází další polymerní řetězce, tak se zásadně nemění vlastnosti polymeru. Jakmile do objemu prostoupeným polymerem zasahují okolní řetězce, vlastnosti se mění, a také je umožněno zapletení řetězců. Přičemž lze předpokládat, že delší a pružnější řetězce mají větší pravděpodobnost se zaplétat [31].

Viskozita polymerních tavenin a koncentrovaných roztoků je vysoká kvůli skutečnosti, že dlouhé polymerní řetězce se mohou zaplétat. Tuto známou představu je stále těžké kvantifikovat a převést na matematický model, protože neexistuje jasná definice toho, co zapletenina skutečně je [32]. V této práci bude použita velmi jednoduchá definice polymerní zapleteniny, která říká, pokud řetězec třikrát protne libovolnou rovinu, je zapleten (viz obrázek 12). Takovéto obtočení je závislé na délce a ohebnosti polymerního řetězce, jestliže je řetězec kratší, tak mechanické vlastnosti makromolekuly nedovolí trojnásobné obtočení a skutečný počet obtočení je menší. Z toho důvodu molekulová hmotnost hraje velkou roli při vzniku polymerních zapletenin. Polymerní zapleteninu definuje trojnásobné obtočení kvůli dobré mechanické odolnosti řetězce, která je způsobená zaklesnutím. Kdyby byl řetěz kratší a obtočený jen dvakrát, stále by docházelo k prokluzu [33].



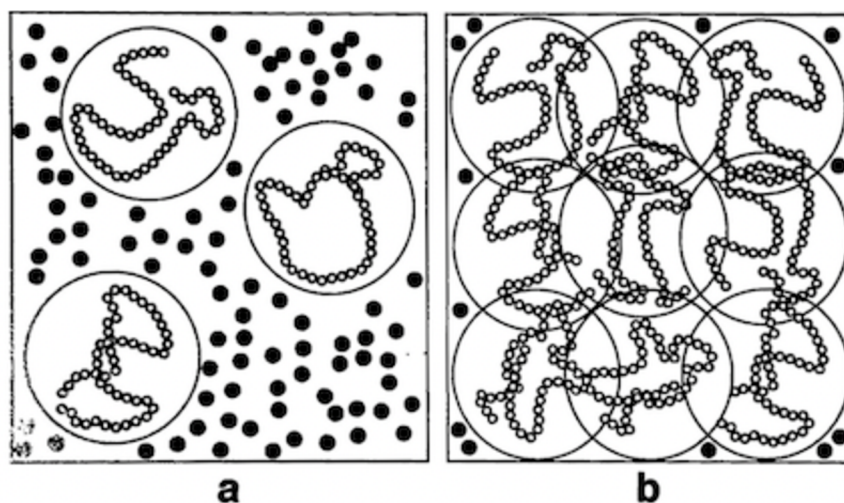
Obrázek 12: Model řetězce polymeru obtáčející rovinu ρ (přechody roviny jsou značené *) [33]

Stupeň zapletení je jeden z mnoha parametrů, který může výrazně ovlivnit proces formování vláken při elektrickém zvlákňování. I když znalost polymerních zapletení je esenciální pro elektrické zvlákňování, tak stále není zřejmé, jaký stupeň zapletení je nezbytný pro stabilní formování vláken. V současné době je studováno reologické chování polymerních roztoků, aby byly sestaveny semiempirické analýzy, které pomáhají porozumět elektrickému zvlákňování a vysvětlují přechod mezi elektrospinningem a elektrosprayingem. Znalost rozpouštědlového systému může být využita pro stanovení správné koncentrace polymerního roztoku, a tím lze ušetřit pracnou laboratorní metodu pokusu a omylu, která často předchází elektrické zvlákňování [12].

Rozpouštědlový systém má vliv na zvlákňovací proces a kvalitu výsledné nanovlákněné vrstvy zhotovené zařízením využívající elektrický proud pro formování vláken. Za účelem dosažení kvalitního zvlákňovacího procesu, je možné do jisté míry modifikovat rozpouštědlový systém jakožto koncentraci anebo molekulovou hmotnost polymeru. Tento předpoklad je podložen v publikaci [12].

9.1. Koncentrované polymerní roztoky

Zvyšování koncentrace polymeru (ϕ) způsobuje překrývání polymerních řetězců a jejich vzájemné proplétání v rozpouštědlovém systému (viz obrázek 13). Koncentrace, při které dochází k proplétání polymerních řetězců, se nazývá kritická a je značena ϕ^* . Ta odděluje dvě rozdílná chování polymerních roztoků vzhledem k jejich viskozitě [34].



Obrázek 13: V ředěních rostoucích jsou polymerní řetězce odděleny jeden od druhého (a). Po překročení kritické koncentrace ϕ^* se řetězce začínají vzájemně zaplétat (b) [34].

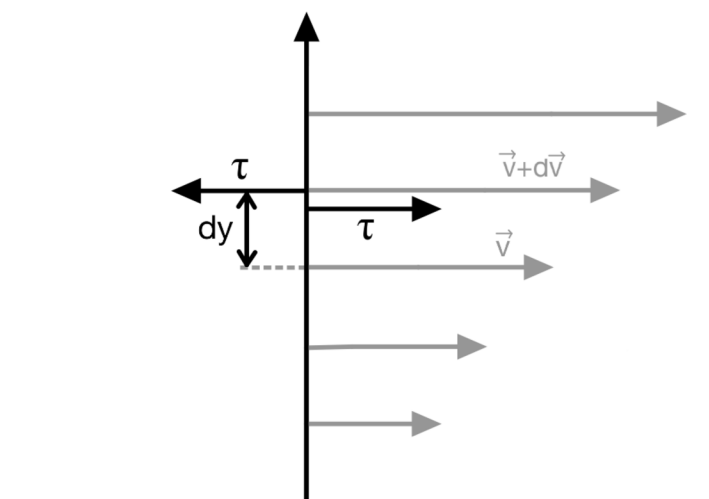
Aby bylo možné popsat rozdílné chování polymerních roztoků, je nutné definovat viskozitu. Viskozita je konstanta úměrnosti mezi smykovým napětím τ a gradientem rychlosti sousedních vrstev kapaliny

$$\tau = \nu \frac{dv}{dy} \text{ [Pa]}, \quad (1)$$

ν [Pa · s] – viskozita,

$\frac{dv}{dy} = \dot{\gamma} = [\text{s}^{-1}]$ – gradient rychlosti (rychlost smykové deformace).

Z obrázku 14 je patrné, že vrstva přisedlá k pevnému tělesu se pohybuje nulovou rychlostí a pak s každou následující vrstvou se rychlost zvětšuje. Smykové napětí τ je definováno jako síla F , která udělí pohyb jednotlivým vrstvám i přes působení viskozitního tření. Vzdálenost proudících vrstev je dy a viskozita je konstantou úměrnosti pro newtonské kapaliny.



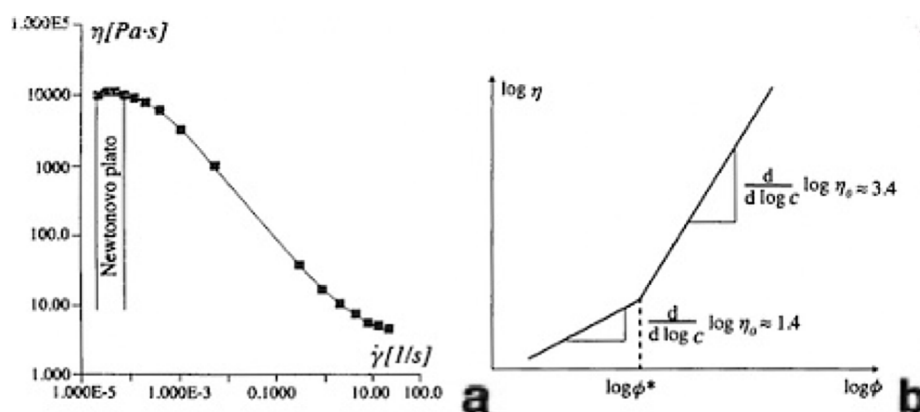
Obrázek 14: Změna rychlosti mezi vrstvami tekutiny (vlastní zdroj)

Po definování viskozity je možné popsat důležitý termín, a to viskozita nulového smyku (zero-shear viskozity).

Když je vynášena závislost viskozity na smykové rychlosti v logaritmických škálách, tak je patrné, že snižováním smykové rychlosti zpravidla roste viskozita a objeví se při velmi malých smykových rychlostech takzvané Newtonovo plato (téměř konstantní hodnoty viskozity). Právě tyto hodnoty určují takzvanou viskozitu nulového smyku (viz obrázek 15 (a)). Pokud je vynesena závislost logaritmu viskozity nulového smyku na

logaritmu koncentrace polymerního roztoku, vzniká tak po částech lineární lomená křivka, kde kritická koncentrace odpovídá místu zlomu (viz obrázek 15 (b)).

Na molekulární úrovni to znamená, že té první lineární části odpovídá obrázek 13 (a), kdy je roztok na tolik zředěný, že jednotlivé polymerní řetězce mezi sebou neinteragují. Kdežto ta část křivky nad kritickou koncentrací odpovídá obrázku 13 (b), kdy dochází k proplétání polymerních řetězců a také dochází k strmému nárůstu viskozity [34].



Obrázek 15: Newtonovo plato dynamické viskozity u při nízkých hodnotách smykového rychlosti $\dot{\gamma}$ (a).

Obvyklá závislost dynamické viskozity u pro roztoky polymerů u okolí kritické koncentrace ϕ^* (b) [34].

Zde bude proveden výpočet, který umožňuje zjišťovat závislost právě kritické koncentrace na polymeračním stupni [34].

Je zvolen objem, jehož velikost je vybrána jako objem prostoupený polymerem. V tomto případě objem prostoupený polymerem je dán velikostí hrany o velikosti gyračního poloměru (R_G)

$$R_G^2 = \frac{1}{6} N \cdot b^2, \quad (2)$$

N – polymerační stupeň,

b – mřížová konstanta.

Pro koncentraci obecně platí, že je to objem polymeru ku celkovému referenčnímu objemu (R_G^3). Objem polymeru pak může být vyjádřen jako $N \cdot \eta_c \cdot n_p$, následně objemový zlomek je roven

$$\phi = \frac{N \cdot \eta_c \cdot n_p}{R_G^3}, \quad (3)$$

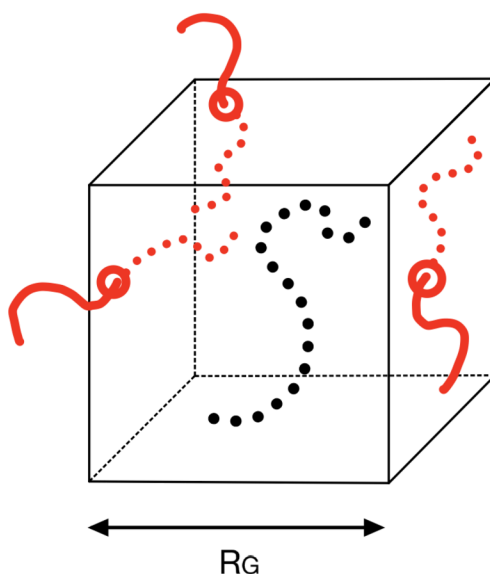
N – polymerační stupeň,

η_c – elementární objem polymeru,

n_p – počet makromolekul v objemu prostoupeným polymerem,

R_g – gyrační poloměr.

Polymerní zapleteniny vznikají, pokud se v objemu prostoupeným polymerem (R_G^3) nachází více než jeden řetězec (viz obrázek 16).



Obrázek 16: Objem prostoupený polymerem o délce hrany R_g (vlastní zdroj)

Za kritickou koncentrací (ϕ^*) bude považována ta, kde $n_p=1$. To znamená počátek proplétání polymerních řetězců

$$\phi^* = \frac{N \cdot \eta_c}{R_G^3}. \quad (4)$$

V dalším kroku bude odhadnuta závislost kritické koncentrace na polymeračním stupni.

Ve fyzice polymerů mohou být vyjadřovány velikosti vektorů konců řetězců jako polymerační stupeň až na konstantu, tudíž gyrační poloměr lze zapsat ve formě

$$R_g = c \cdot N^{\frac{3}{5}}, \quad (5)$$

c – konstanta.

Když je hledána závislost pouze mezi kritickou koncentrací a polymeračním stupněm, tak závislost může být vyjádřena v následující formě

$$\phi^* = \frac{N \cdot \eta_c}{\left(\frac{3}{N^5}\right)^3} = \frac{N \cdot \eta_c}{N^5} \approx N^{-0,8}. \quad (6)$$

Pro polymerační stupně blízké technickým polymerům je polymerační stupeň až $N = 10^5$. Pak je uváděno, že kritická koncentrace je menší jak 1 % [34].

9.2. Stupeň zapletení

Další důležitou charakteristikou je stupeň zapletení. Ten se zvyšuje s hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností (M_w). Právě molekulová hmotnost a délka polymerního řetězce mají vliv na koncentraci roztoku. Když je koncentrace nízká a nejsou přítomné zapleteniny mezi makromolekulami, je viskozita v nulovém smyku (η_0) přímo úměrná hmotnostně průměrné molekulové hmotnosti. Následně pro výpočet tzv. stupně zapletení (n_e), který je zásadním předpokladem pro zvláknitelnost roztoků, které mají koncentraci takřka kritickou anebo větší jak kritickou (ϕ^*), lze využít výpočet [12]

$$(n_e)_{\text{soln}} = \frac{M_w}{(M_e)_{\text{soln}}} = \frac{(\phi \cdot M_w)}{M_e}, \quad (7)$$

M_w – hmotnostně průměrná molekulová hmotnost polymeru,

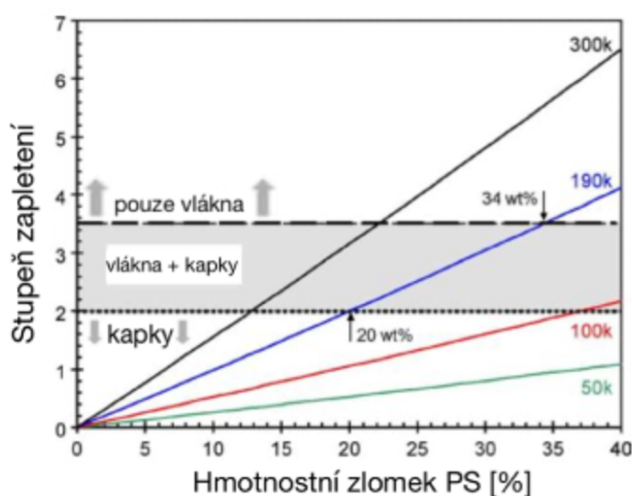
M_e – molekulová hmotnost polymeru mezi dvěma uzly.

Pro výpočet stupně zapletení v roztoku je nutné zohlednit objemové zastoupení polymeru v roztoku definováním

$$(M_e)_{\text{soln}} = \frac{M_e}{\phi}. \quad (8)$$

Stupeň zapletení polymeru je závislý na molekulové hmotnosti a koncentraci polymeru. Z rovnice 7 byl obdržen počet provázání makromolekul $(n_e)_{\text{soln}} \approx 2$, to odpovídá výskytu dvou uzlů mezi dvěma makromolekulami. Z toho plyne jeden uzel na jednu makromolekulu. Pokud stupeň zapletení se nachází nad teoreticky vypočítanou hodnotu $(n_e)_{\text{soln}} \approx 3,5$, je pravděpodobné, že systém polymer/rozpuštědlo bude schopen produkovat nanovlákněný materiál. Příklad vypočítaných hodnot stupně zapletení

v závislosti na koncentraci pro systém Polystyren (PS)/Tetrahydrofuran (THF) a tím odhadnutí počátku zvlákňování je uveden na obrázku 17 [12].



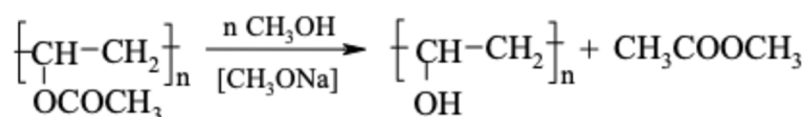
Obrázek 17: Vliv koncentrace a molekulové hmotnosti polymeru (Polystyren) na zvlákňovitost [12]

Znalost molekulové hmotnosti a koncentrace polymeru může poskytnout dobrou předpověď pro proces elektrického zvlákňování. Bylo zjištěno, že při navyšování koncentrace při použití stejné molekulové hmotnosti bude docházet k navyšování stupně zapletení, a tudíž se bude měnit morfologie vláken. Nejdříve, kdy stupeň zapletení je menší jak 2, dochází pouze k elektrosprayingu, následně, kdy stupeň zapletení je mezi 2 – 3,5, dochází k elektrosprayingu s počínajícími vlákny a nad stupněm zapletení 3,5 dochází ke vzniku pouze vláken. Lze předpokládat, že zvlákňovací proces lze zlepšit díky zvýšení zapletení polymerních řetězců, kterých lze dosáhnout navýšením koncentrace polymeru, avšak takovéto navyšování koncentrace a molekulové hmotnosti má omezení ve vzrůstající viskozitě roztoku, která posléze brání daný roztok zvláknit elektricky [12].

10. Polyvinylbutyral

Polyvinylbutyral (PVB) je považován za polyacetal. PVB je amorfní náhodný kopolymer vinylbutyralu, vinylalkoholu a vinylacetátu vyrobeného polymeranalogickou reakcí [35]. Polyvinylbutyral je netoxický, bez zápachu a šetrný k životnímu prostředí, z tohoto důvodu je hojně využíván jako funkční materiál v různých oborech [36].

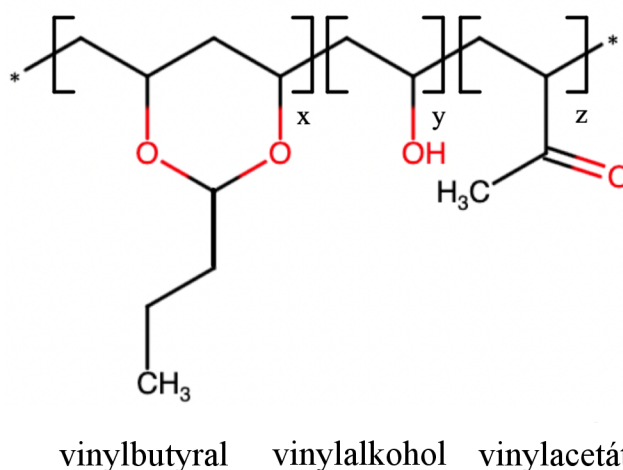
Jedna z nejdůležitějších polymeranalogických reakcí je hydrolyza, případně methanolýza polyvinylacetátu za vzniku polyvinylalkoholu (viz rovnice na obrázku 18).



Obrázek 18: Hydrolyza, případně methanolýza polyvinylacetátu za vzniku polyvinylalkoholu [35]

Polyvinylalkohol je výchozí surovinou pro následující polymeranalogické reakce s aldehydy, a to pro přípravu polyvinylacetalů. Další význam v praxi mají dva polymery, a to polyvinylformal a polyvinylbutiral. PVB kvůli tomu, že má unikátní optický a adhezivní vlastnosti, také vykazuje odolnost vůči vodě a oxidaci, tudíž folie tohoto polymeru jsou využívány jako mezi vrstva u takzvaných bezpečnostních skel [35, 37].

Běžně dostupný PVB je složen z monomerních jednotek vinylbutyralu, vinylalkoholu a vinylacetátu (viz obrázek 19). Relativní zastoupení těchto segmentů může být řízeno, ale obecně jsou náhodně distribuovány v polymeru. Kontrolou těchto tří monomerů mohou být optimalizovány výsledné vlastnosti PVB [38].



Obrázek 19: Polyvinylbutyral [39]

EXPERIMENTALNÍ ČÁST

Za účelem analyzování elektrického zvlákňování byla využita vizuální metoda v experimentální části. Pro tyto účely byla použita vysokorychlostní kamera a programovatelný elektrický zdroj. V elektrickém poli byl pozorován polymerní roztok PVB 10 %, 11 % a 12 %. Na roztoky působily dva vysokonapěťové elektrické signály. První signál byl sinusový a druhý obdélníkový. Všechny záznamy uvedené v práci obsahují dva soubory dat.

1. Kamerové záznamy, který ukazuje vizuální jev elektrického zvlákňování.
2. Záznam signálu VN, který poskytuje informace a pozici dat v signálové funkci.

Pro každý roztok PVB také bylo testované dynamické a statické zvlákňování, a to jak u sinusového, tak obdélníkového vysokonapěťového průběhu. U vyrobených nanovlákných vrstev byla zjišťována jejich morfologie a výrobnost.

11. Popis použitého polymeru

Tabulka 1 znázorňuje obsah polyvinylbutyralu Mowital B 60 H s hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností 50 000 až 60 000 g/mol. Protože v práci byla použita pouze jedna molekulová hmotnost, tak za účelem zpřehlednění textu je psáno pouze PVB.

Tabulka 1: Obsah roztoku PVB

| | Netěkavý obsah | Obsah polyvinylalkoholu | Obsah polyvinylacetátu |
|-----------------------|----------------|-------------------------|------------------------|
| | w [%] | w [%] | w [%] |
| Mowital B 60 H | 97,5 | 18-21 | 1-4 |

První je uváděn název Mowital a pak následuje velké písmeno, které označuje použitý aldehyd [40].

Pro experimentální část práce byli připraveny tři hmotnostní koncentrace PVB na základě předešlých zkušeností (viz tabulka 2).

Tabulka 2: Připravené roztoky PVB

| | | | |
|------------|------|------|------|
| PVB | 10 % | 11 % | 12 % |
|------------|------|------|------|

Bylo vypočítáno množství PVB v etanolu pro hmotnostní koncentraci 10 %, 11 % a 12 % (viz tabulka 3). Celková hmotnost roztoku byla stanovena na 130 g.

Výpočet množství 10% PVB v etanolu proběhnul podle rovnice (8):

$$W [\text{hmotnostní zlomek}] = \frac{m(A) [\text{hmotnost rozpuštěné látky}]}{m [\text{celková hmotnost roztoku}]} \quad (8)$$

$$0,1 = \frac{m_{\text{PVB}}}{130 \text{ g}}$$

$$m_{\text{PVB}} = 13 \text{ g}$$

$$m_{\text{ethanol}} = 130 \text{ g} - 13 \text{ g} = 117 \text{ g}$$

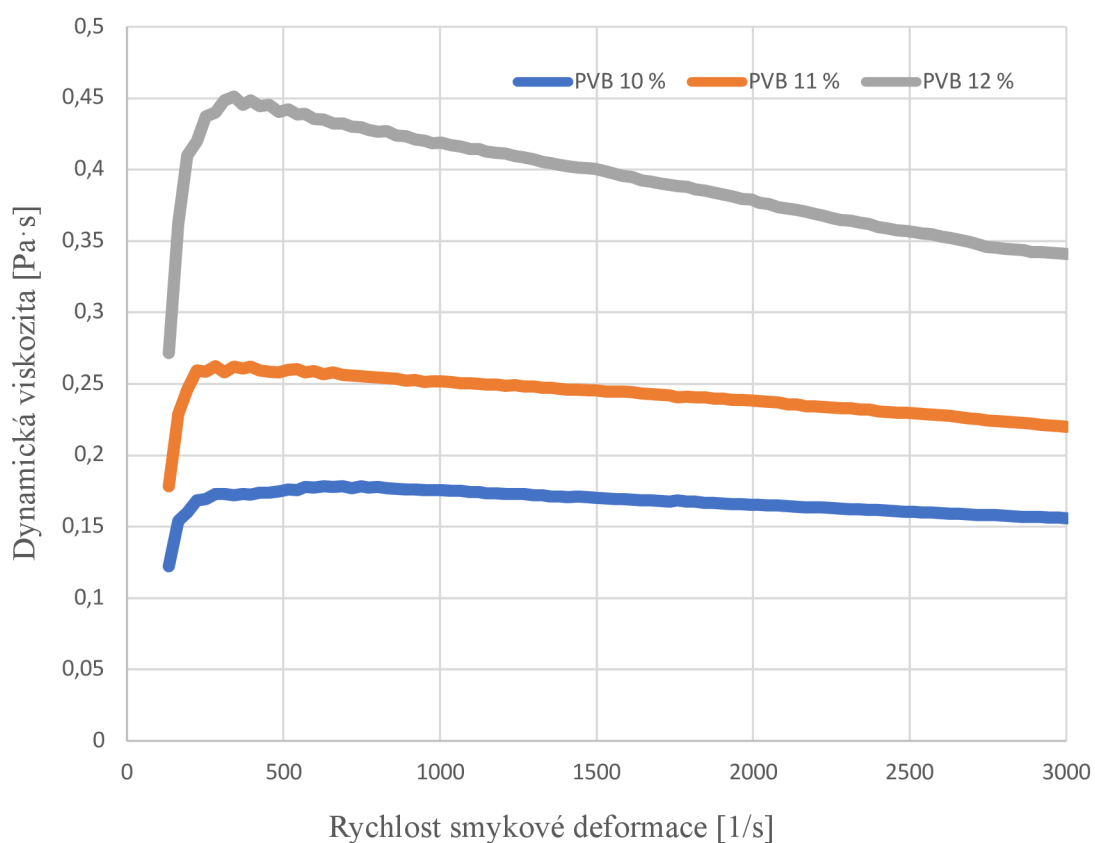
Tabulka 3: Množství PVB v etanolu

| | | | |
|-----------------------------|-------|---------|---------|
| PVB | 10 % | 11 % | 12 % |
| m_{PVB} | 13 g | 14,3 g | 15,6 g |
| m_{ethanolu} | 117 g | 115,7 g | 114,4 g |

Pro všechny tři polymerní roztoky byly změřeny fyzikální veličiny, a to dynamická viskozita, vodivost a povrchové napětí při teplotě 21,5 °C (viz tabulka 4). Graf dynamické viskozity PVB je zobrazen na obrázku 20, z kterého vyplývá, že dle předpokladu se všechny tři polymerní roztoky chovaly pseudoplasticky. Toto chování se projevilo více u koncentrovanějších roztoků.

Tabulka 4: Dynamická viskozita, vodivost s povrchové napětí PVB

| Roztoky | Dynamická viskozita η [Pas] při rychlosti smykové deformace $\dot{\gamma} = 1000$ 1/s | Vodivost [mS/cm] | Povrchové napětí [mN/m] |
|----------|--|------------------|-------------------------|
| PVB 10 % | 0,1828 | 12,5 | 42,75 |
| PVB 11 % | 0,0217 | 12,3 | 59,2 |
| PVB 12 % | 0,4187 | 13,5 | 78,6 |



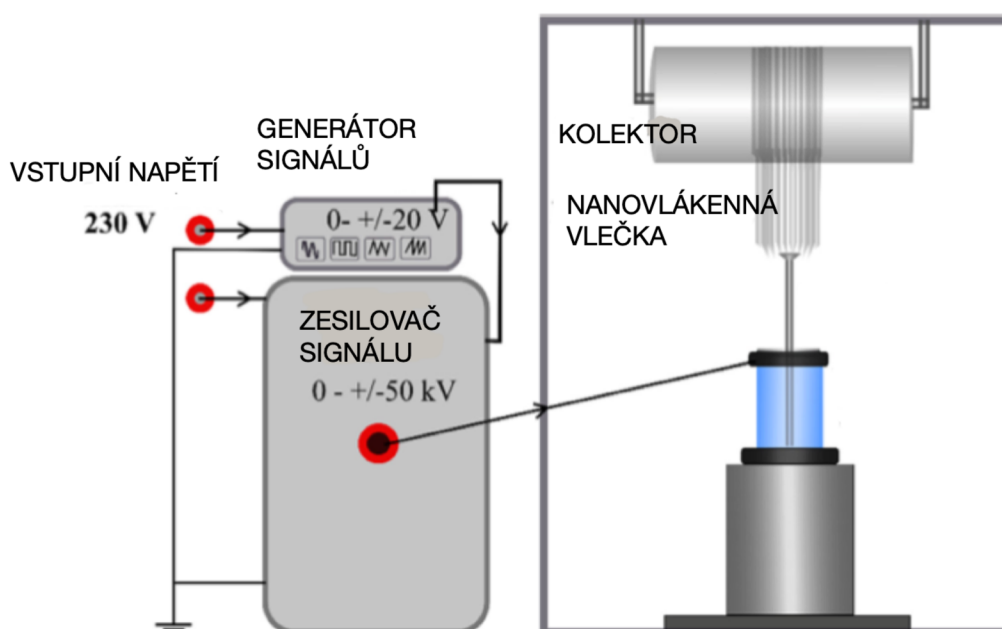
Obrázek 20: Graf dynamické viskozity PVB

12. Elektrodotový systém a vysoké napětí

Zvlákňování probíhalo z elektrody, kdy polymer se nejdříve nacházel v klidovém stavu (bez přeplavování elektrody) a poté v dynamickém (s přeplavováním elektrody). Aby polymerní roztok se přeplavoval přes hranu elektrody, bylo využito šroubové pumpy, kdy polymer byl čerpán na povrch elektrody ze zásobníku. Přeplavování hrany elektrody má zejména výhodu v tom, že je dopravován pořádkem nový zásobní roztok, přičemž se soustavně míchá se starým nezvlákněným roztokem a jeho složení se tak mění pouze pomalu a kontinuálně. Signál vysokého elektrického napětí byl tvořen pomocí funkčního generátoru Owon AG 1022 a poté byl transformován na vysoké napětí pomocí vysokonapěťového zesilovače TREK 50/12 (viz obrázek 21). Hodnota vysokého napětí v amplitudě dosahovala hodnoty 40 kV s frekvencí 50 Hz. Efektivní hodnota zvlákňování (U_f) je vypočítána podle rovnice 9.

$$U_f = \frac{U_A (\text{napětí v amplitudě})}{\sqrt{2}} = \frac{40 \text{ kV}}{\sqrt{2}} \doteq 28,3 \text{ kV} \quad (9)$$

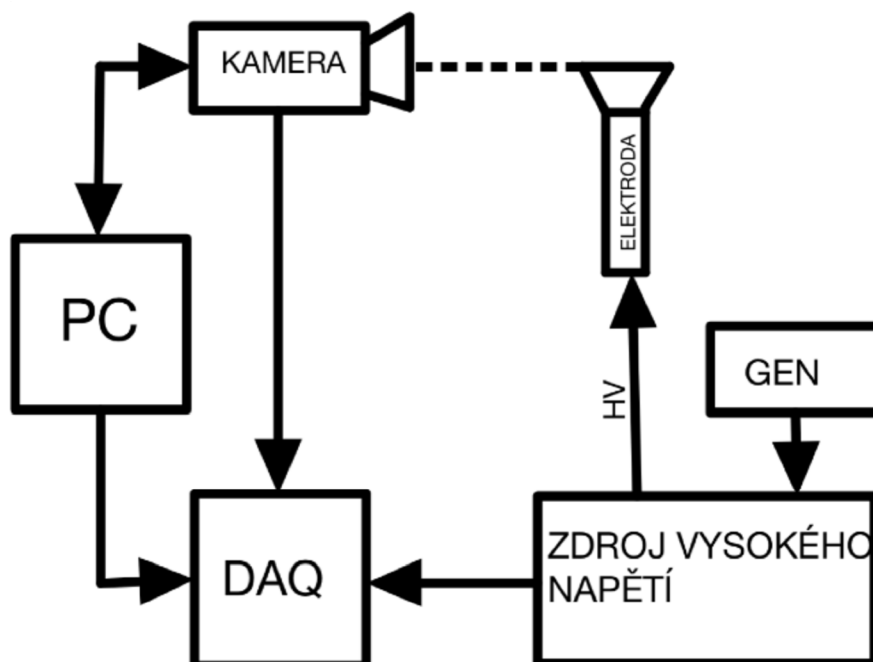
Množství energie poskytnuté systému sinusovým signálem se nerovná energii poskytnuté obdélníkovým signálem [6].



Obrázek 21: Schematické zobrazení AC elektrospinningu [1]

13. Vysokorychlostní kamera a osvětlení

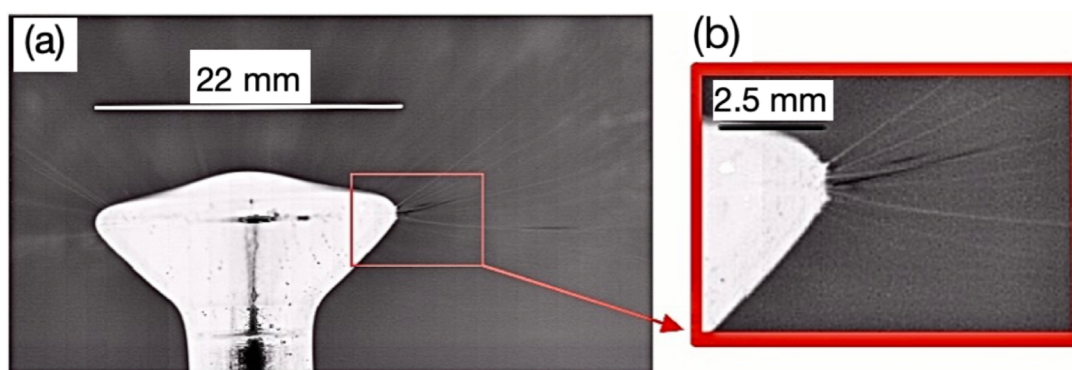
Pohyb nanovláken byl detekován vysokorychlostním kamerovým systémem i-SPEED připojený k objektivu Nikon F-mount a frekvencí záznamu 10 000 Hz tak, aby bylo dosaženo maximálního rozlišení obrazu 1600×1200 px. Kamera využívala snímač CMOS o rozměrech $27,972 \times 20,736$ mm. Přídavným zdrojem vysoce intenzivního světla bylo ILP-2 (100 W) s teplotou chromatičnosti 8 200 K. Tato externí světelná jednotka zajišťovala osvětlení, které pronikalo do zorného pole. Vysokorychlostní kamera byla umístěna 500 mm od hlavy zvlákňovací elektrody, ze které probíhalo elektrické zvlákňování (viz obrázek 22). Celá soustava byla z důvodu bezpečnosti ještě zakryta polykarbonátovou deskou, aby se zamezilo případnému zranění pracovníků nebo zničení kamery proudem [6].



Obrázek 22: Schéma experimentálního uspořádání sestávající se z elektrody s šroubovu rotační pumpou obsahující polymerní roztok v zásobníku, vysokonapěťového zesilovače (TREK) s generátorem signálu (GEN-Owon AG 1022), vysokorychlostní kamery (i-SPEED 720), systému pro sběr dat (8-kanálový DAQ převodník NI USB-6216) a počítačem (PC) [6].

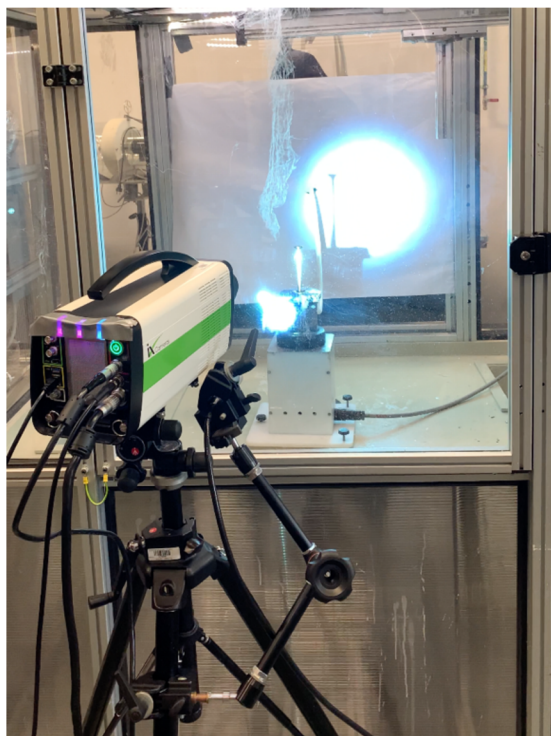
14. Vyhodnocení získaných dat

Vyhodnocení dat se provádělo podle publikace [6], kdy potřebná data byla získávána pomocí DAQ převodníku (NI USB-6216) synchronizovaného se zpomaleným záběrem pořízeným na vysokorychlostní kameře. Systém vysokorychlostní kamery musel být synchronizován se spouštěcím mechanismem. Ten byl připojen k DAQ převodníku, za účelem konfigurování datového kanálu. Kamera se spínala automaticky podle signálů z DAQ, aby byl získán signál napětí synchronizovaný s kamerovým záznamem. Elektrické zvlákňování nastalo na vrchní ostré hraně zvlákňovací elektrody. Zde byla největší přítomnost intenzity elektrického pole (viz obrázek 23). I-SPEED Suite 2.0 software byl použit pro analýzu získaného záznamu.



Obrázek 23 Při pokusech byla použita kruhová ocelová přeplavovací elektroda (a). Červený obdélník ukazuje detail okraje elektrody (b), na který vysokorychlostní kamera byla zaostřena. Tvorba a následné zhroucení trysek bylo pozorováno a zaznamenáno pouze na okraji hrany elektrody. V důsledku použitého zaostření kamery byla hloubka ostrosti velice nízká (vlastní zdroj).

Vyhodnocování zvlákňovacího procesu bylo prováděno nejméně na 10 vlnových délkách vysokonapěťového signálu. Byla snaha zjistit trend zvlákňování. Jednotlivé trendy VN jsou znázorněny v kapitole 15. Vysokorychlostní kamera tvořila 2000 snímků za vteřinu. To znamená že přesnost měření byla 0,0002 s. Vysokorychlostní kamera (i-SPEED 720) je zobrazena na obrázku 24.

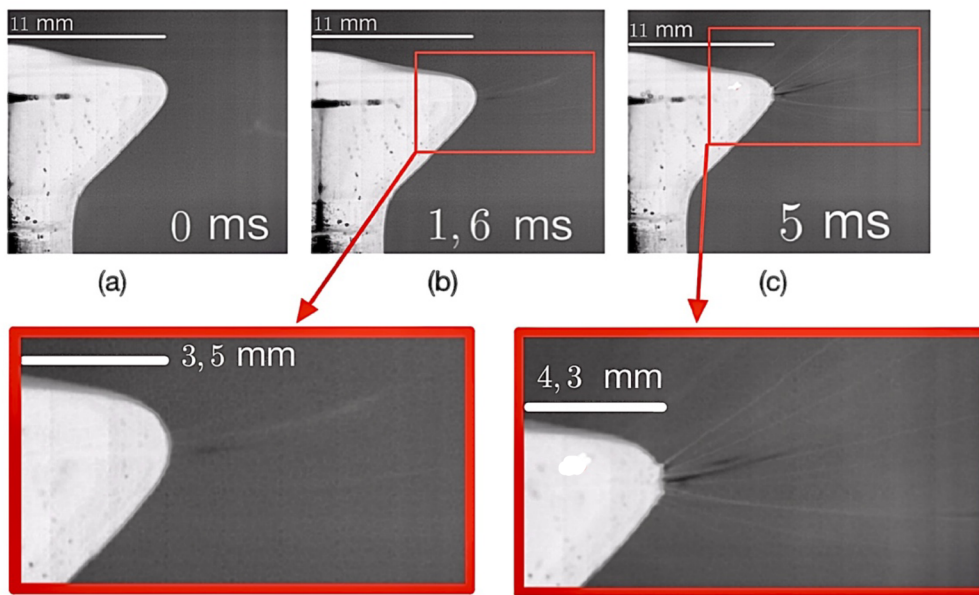


Obrázek 24: Vysokorychlostní kamera (i-SPEED 720)

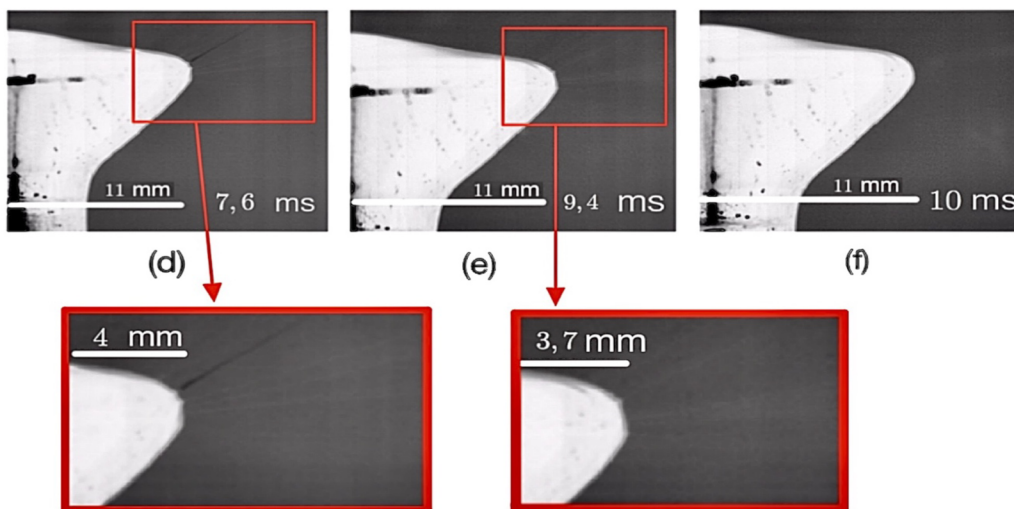
Aby bylo možné seznámit čtenáře vyhodnocováním zvlákňovacího procesu, kdy byly měněné vysokonapěťové signály, je v práci uvedena sekvence snímků pro kladnou půlvlnu sinusového průběhu. Zde jsou zaznačeny všechny důležité jevy, které nastaly při zvlákňování. Pro tyto účely byl zvolen PVB 10 % s přeplavováním. Důvodem tohoto výběru byly snadno viditelné význačné oblasti zvlákňování.

1. Oblast nezvlákňování, sinusový průběh VN $t = 0$ ms (viz obrázek 25, 27 (a)).
2. Tvorba polymerní trysky, sinusový průběh VN $t = 1,6$ ms (viz obrázek 25, 27 (b)).
3. Oblast efektivního zvlákňování, sinusový průběh VN $t = 5$ ms (viz obrázek 25, 27 (c)). Efektivní oblast zvlákňování byla charakterizována velkým počtem silných polymerních trysek. Odhadovaný počet trysek při efektivním zvlákňování byl sedm a více.
4. Pouze oblast zvlákňování, sinusový průběh VN $t = 7,6$ ms (viz obrázek 26, 27 (d)). Tato oblast na rozdíl od efektivního zvlákňování má menší počet trysek a o menším průměru.
5. Zhroucení polymerních trysek, sinusový průběh VN $t = 9,4$ ms (viz obrázek 26, 27 (e)).

6. Oblast nezvlákňování, sinusový průběh VN $t = 10$ ms (viz obrázek 26, 27 (f)).

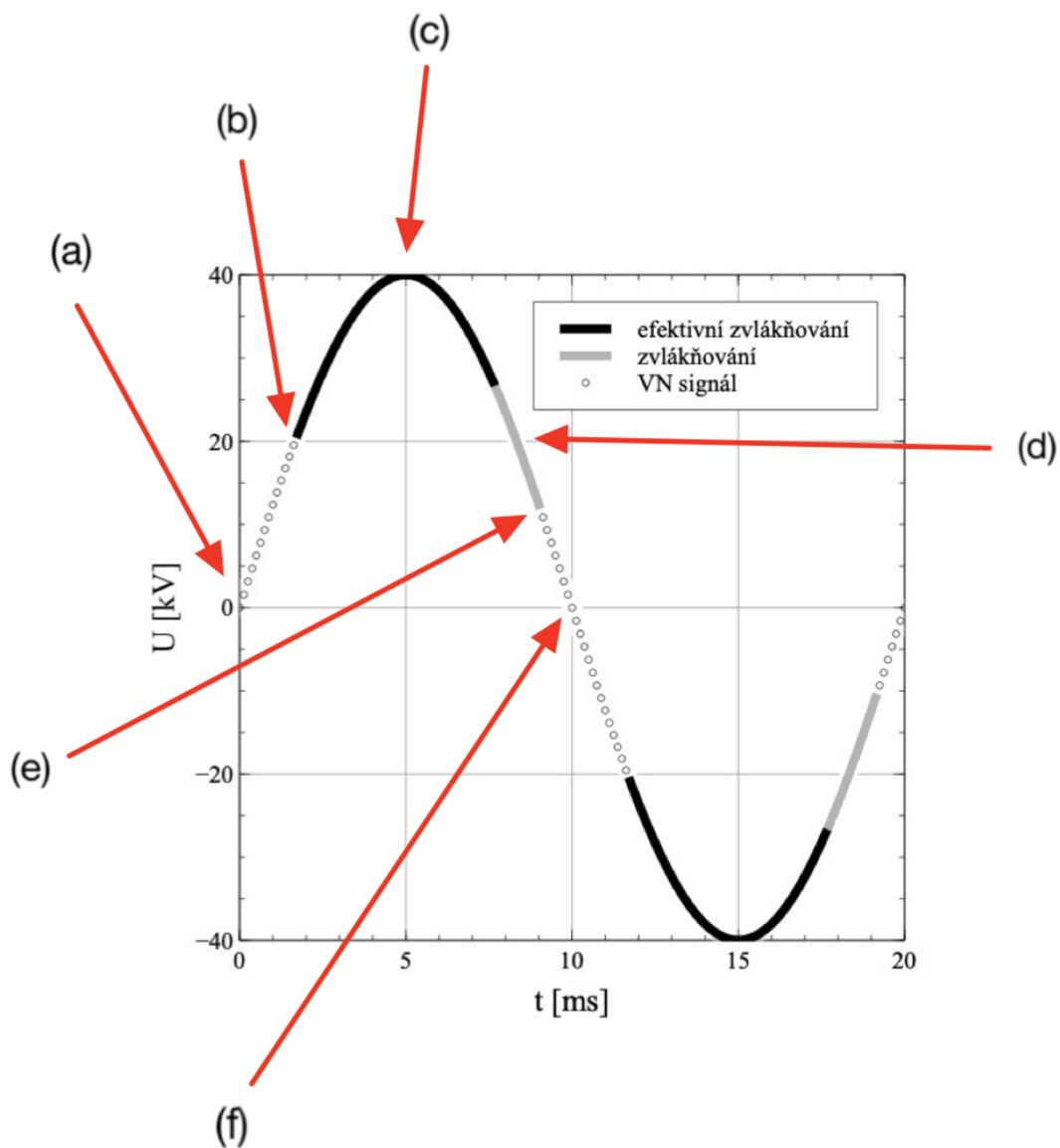


Obrázek 25: Sekvence snímků zobrazuje elektrické zvlákňování PVB 10 % s přeplavováním, kdy byl použit vysokonapěťový sinusový signál. Elektroda bez hydrodynamické nestability (a), generování prvních polymerních trysek (b), efektivní oblast zvlákňování (c) (vlastní zdroj).



Obrázek 26: Sekvence snímků zobrazuje elektrické zvlákňování PVB 10 % s přeplavováním, kdy byl použit vysokonapěťový sinusový signál. Pouze zvlákňování (d), zhroucení trysek (e), oblast nezvlákňování (f) (vlastní zdroj).

Obrázky uvedené výše (a) až (d) jsou zanesené do sinusového signálu VN pod stejnými iniciály.



Obrázek 27: Sinusový VN signál, kde jsou označeny obrázky (a) až (d). Elektroda bez hydrodynamické nestability (a), generování prvních polymerních trysek (b), efektivní oblast zvlákňování (c), pouze zvlákňování (d), zhroucení trysek (e), oblast nezvlákňování (f) (vlastní zdroj).

15. Vliv VN signálu na polymerní roztok PVB

První experimentální části roztoky PVB 10 %, 11 % a 12 % byly vystavené sinusovému typu vysokonapětového signálu. Zvlákňování probíhalo při relativní vlhkosti vzduchu 23 % a teploty ve zvlákňovací komoře 21 °C Nejdříve bylo zvlákňování pozorováno za statických podmínek (nedocházelo přepřavování elektrody). Poté následovalo testování dynamického zvlákňování (elektroda byla přepřavována polymerním roztokem). Frekvence VN byla 50 Hz a vlnová délka 20 ms, napětí v amplitudě dosahovalo 40 kV.

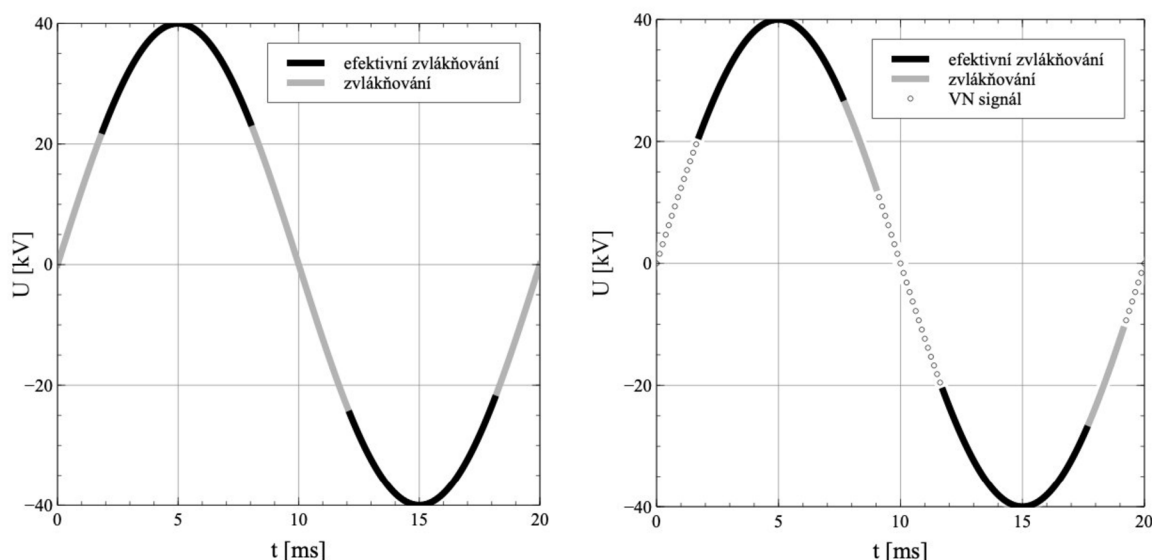
Polymerní roztoky PVB 10 %, 11 % a 12 % byly následně vystavené dalšímu typu vysokonapětového signálu. Jako varianta neharmonického signálu byl zvolen obdélníkový průběh. Vzhledem k fyzikálnímu omezení vysokonapětového transformátoru je obecně nemožné získat ideální obdélníkový průběh.

V následujících grafech jsou napětové VN signály sinusové a obdélníkové znázorněny šedými kružnicemi. Oblasti zvlákňování jsou zobrazeny jako plná šedá čára a poté efektivní oblasti elektrického zvlákňování jsou vyneseny plnými černými čarami.

15.1. VN sinus PVB 10 %

Během vystavení PVB 10 % střídavému vysokému napětí se sinusovým průběhem bez přeplavování polymerní trysky nezakly při změně polarity elektrického napětí. To znamená, že systém nepřetržitě zvlákňoval. Efektivní zvlákňování probíhalo okolo oblasti amplitudy, a to jak kladné, tak záporné. Konkrétně efektivní zvlákňování začalo při dosažení 21 kV (1,75 ms). Konec efektivního zvlákňování v kladné půl vlně skončil na hodnotě 24 kV (8 ms) VN. Trend zůstal podobný také u záporné půlvlny, kdy efektivní zvlákňování začalo při -24 kV (12 ms) a skončilo při dosažení -22 kV (18 ms) (viz obrázek 28 (vlevo)).

Po statickém zvlákňování následovalo dynamické. Zde na rozdíl od předchozí situace roztok nezvlákňoval po celou dobu. To znamená, že došlo ke zhroucení Taylorových kuželů při změně polarity elektrického napětí. PVB 10 % se destabilizovalo a vytvořilo první Taylorové kužele po dosažení VN 21 kV (1,75 ms). Systém ihned začal zvlákňovat efektivně až do 27 kV (7,625 ms). Následně probíhalo už pouze zvlákňování do 12 kV (9 ms). Při změně polarity VN zanikly polymerní trysky. Při dosažení -21 kV (11,75 ms) systém začal okamžitě efektivně zvlákňovat. To skončilo na hodnotě -27 kV VN (17,625 ms) a zhroucení poslední polymerní trysky nastalo na -12 kV (19 ms) (viz obrázek 28 (vpravo)). Trend pro obě polarity VN byl stejný.

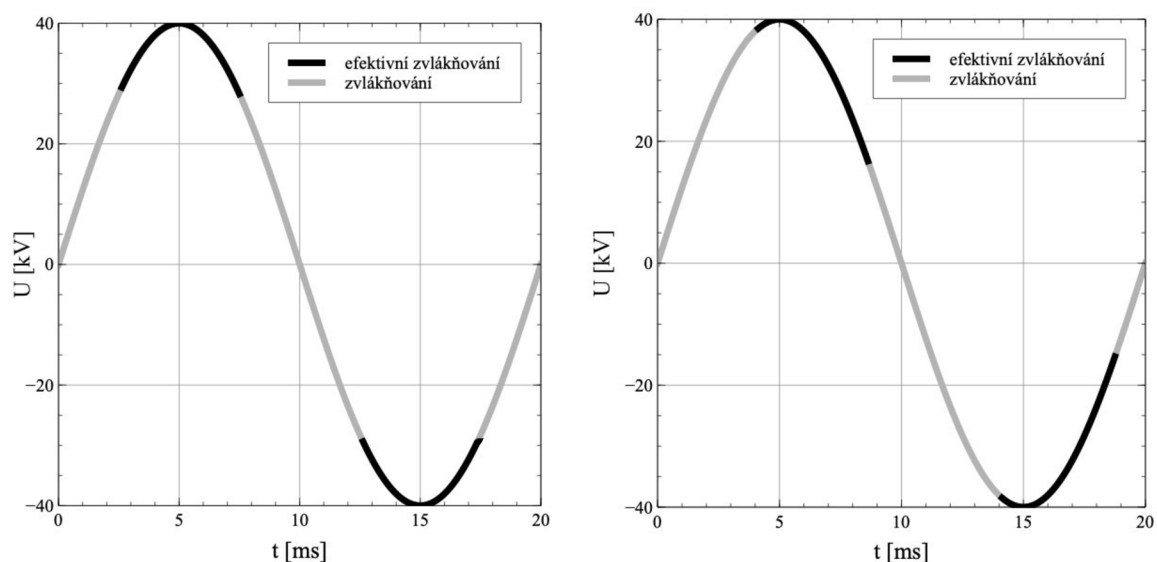


Obrázek 28: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené sinusovým vysokonapětovým signálem pro roztok PVB 10 % statický (vlevo) a dynamický (vpravo). Napětové signály jsou znázorněny šedými kružnicemi, zvlákňovací oblasti jsou zobrazeny jako plná šedá čára a efektivní oblasti elektrického zvlákňování jsou zvýrazněny plnými černými čarami.

15.2. VN sinus PVB 11 %

U statického zvlákňování 11% PVB nebyla viděna oblast nezvlákňování při sinusovém VN signálu. Maximální počet polymerních trysek byl pozorován v oblasti amplitudy. U kladné půlvlny začalo efektivní zvlákňování při dosažení 29 kV (2,625 ms) a skončilo na hodnotě 28 kV (7,5 ms). V záporné půlvlně byl průběh zvlákňování a efektivního zvlákňování stejný jako pro kladnou půlvlnu (viz obrázek 29 (vlevo)).

U dynamického zvlákňování PVB 11 % byl průběh efektivního zvlákňování opožděn ve srovnáním s PVB 11 % bez přeplavování. Taktéž jako u PVB 11 % bez přeplavování nebyla zaznamenána oblast nezvlákňování. Efektivní zvlákňování u koncentrace 11 % nastalo při 38 kV (4,125 ms) a skočilo při 17 kV (8,625 ms). Vývoj zvlákňování záporné půlvlny byl identický jako u kladné půlvlny (viz obrázek 29 (vpravo)).

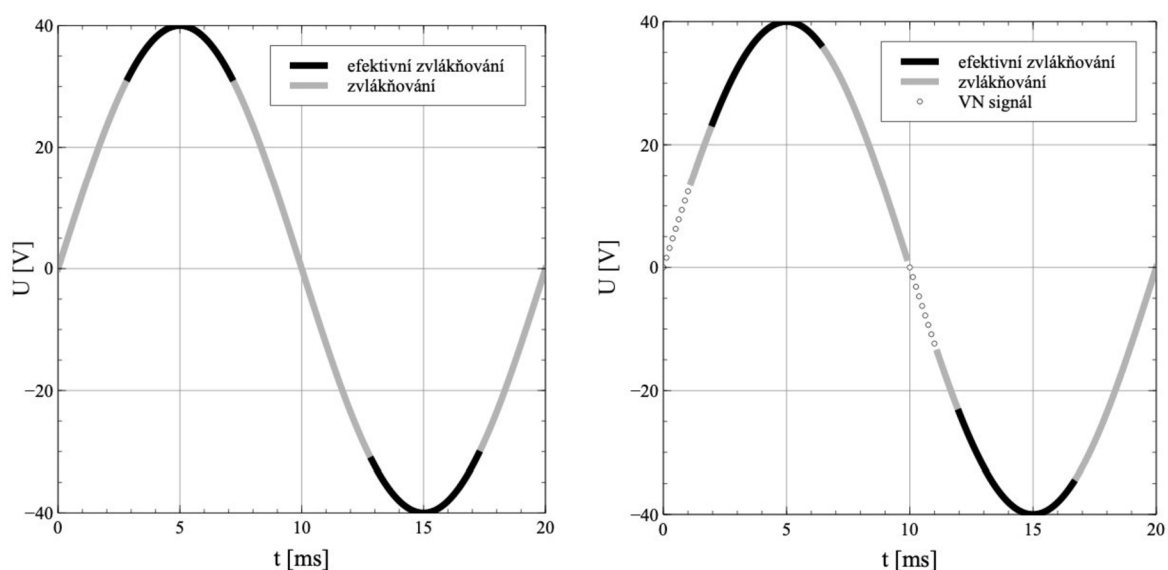


Obrázek 29: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené sinusovým vysokonapětovým signálem pro roztok PVB 11 % statický (vlevo) a dynamický (vpravo). Napětové signály jsou znázorněny šedými kružnicemi, zvlákňovací oblasti jsou zobrazeny jako plná šedá čára a efektivní oblasti elektrického zvlákňování jsou zvýrazněny plnými černými čarami.

15.3. VN sinus PVB 12 %

Průběh zvlákňování PVB 12 % bez přeplavování měl velice podobné chování jako PVB 10 % a 11 % bez přeplavování. Také nebyla zaznamenána oblast, kde by polymer nezvlákňoval. Efektivní zvlákňování začalo v kladné půl vlně při dosažení VN 31 kV (2,875 ms) a přestalo na hodnotě 31 kV VN (7,125 ms) (viz obrázek 30 (vlevo)). V záporné části signálu efektivní oblast zvlákňování začala na -31 kV (12,875 ms) a ukončení nastalo při -29 KV (17,375 ms).

Při zvlákňování, kdy elektroda se přeplavovala, byla zaznamenána oblast kde PVB nezvlákňovalo a efektivní zvlákňování bylo napřed vůči statickému zvlákňování. Taylorové kužely se začaly tvořit při dosažení 14 kV (1,125 ms), a následně na 22 kV (1,875 ms) začalo efektivní zvlákňování až do 36 kV (6,375 ms). Poté systém až do 0 kV (10 ms) pouze zvlákňoval. Chování roztoku v záporné půlvlně bylo totožné (viz obrázek 30 (vpravo)).

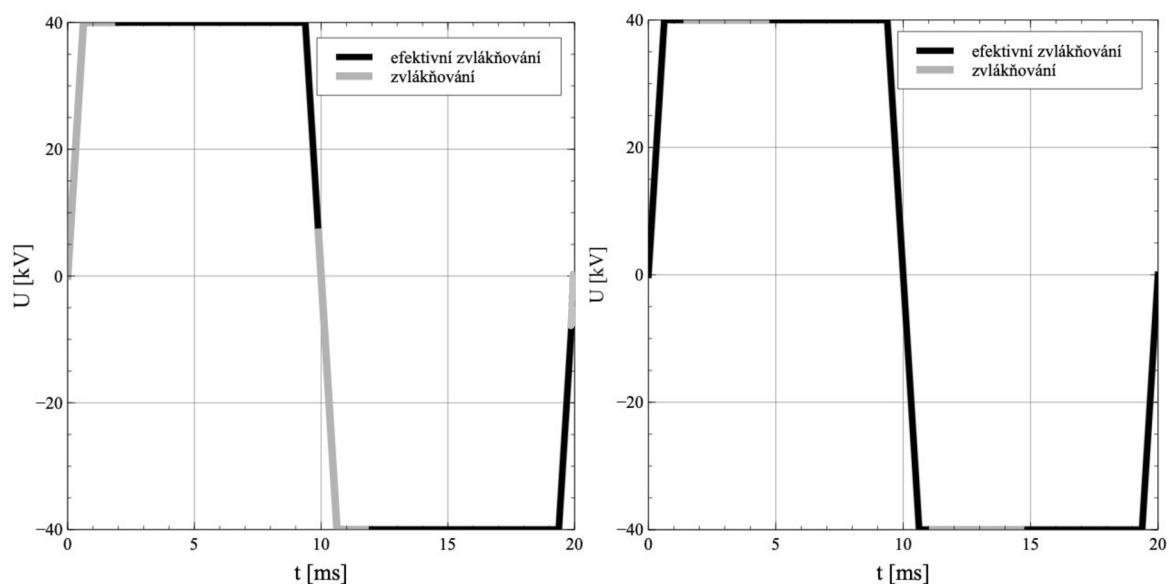


Obrázek 30: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené sinusovým vysokonapětovým signálem pro roztok PVB 12 % statický (vlevo) a dynamický (vpravo). Napětové signály jsou znázorněny šedými kružnicemi, zvlákňovací oblasti jsou zobrazeny jako plná šedá čára a efektivní oblasti elektrického zvlákňování jsou zvýrazněny plnými černými čarami.

15.4. VN obdélník PVB 10 %

Během použití obdélníkového signálu nebyla identifikována oblast, kde by polymerní roztok PVB 10 % nezvlákňoval. Největší počet silných polymerních trysek se objevil po 1,875 ms na hodnotě VN 40 kV a zanikly při 8 kV (9,875 ms), kdy vysokonapěťový signál se už blížil k nulové hodnotě VN. Chování roztoku v záporné půlplně bylo symetrické s kladnou půlplně podle osy času (viz obrázek 31 (vlevo)).

U dynamického zvlákňování nastala pozoruhodná situace. Po celou dobu obdélníkového vysokonapěťového signálu bylo pozorované efektivní zvlákňování, avšak při dosažení oblasti amplitudy, efektivní zvlákňování přestalo po dobu 3,15 ms. V záporné půlplně byla situace podobná, pouze roztok PVB 10 % při hodnotě napětí 40 kV přestal zvlákňovat efektivně po dobu 3,5 ms kV (viz obrázek 31 (vpravo)).



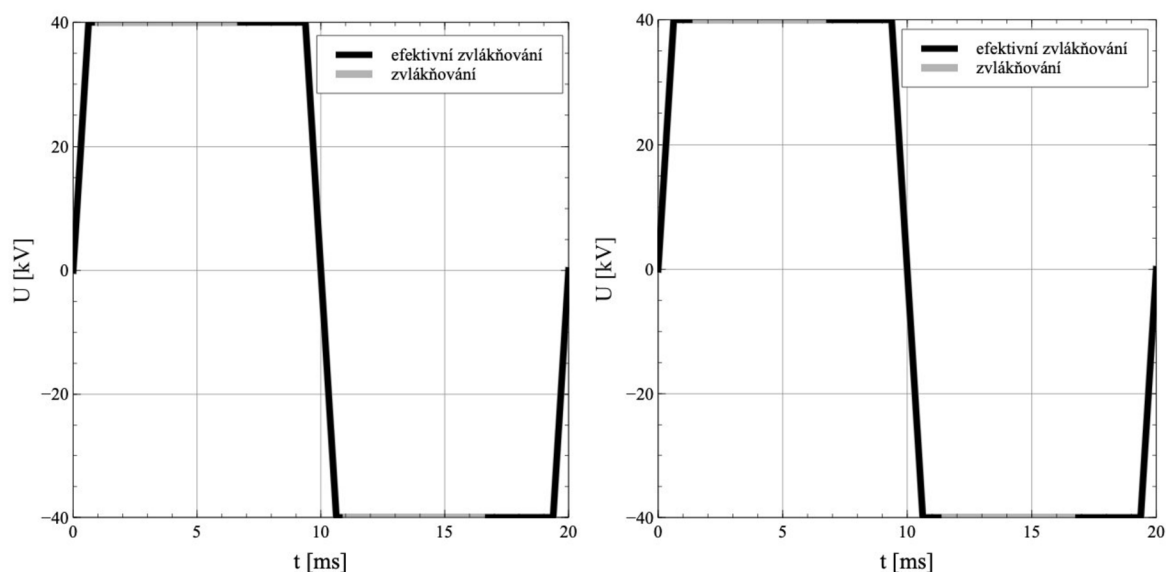
Obrázek 31: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené obdélníkovým vysokonapěťovým signálem pro roztok PVB 10 % statický (vlevo) a dynamický (vpravo). Napěťové signály jsou znázorněny šedými kružnicemi, zvlákňovací oblasti jsou zobrazeny jako plná šedá čára a efektivní oblasti elektrického zvlákňování jsou zvýrazněny plnými černými čarami.

15.5. VN obdélník PVB 11 %

Trend statického, tak dynamického zvlákňování PVB 11 % při použití obdélníkového signálu se podobal PVB 10 % obdélníkový signál s přeplavováním.

U statického zvlákňování 11% PVB efektivní oblast skončila za 0,75 ms při dosažení napětí v amplitudě 40 kV. Zvlákňování trvalo až do 6,625 ms v oblasti amplitudy, poté systém opět zvlákňoval efektivně. Zvlákňování záporné půl vlny bylo středově souměrné podle bodu [10;0] (viz obrázek 32 (vlevo)).

Jak již bylo zmíněno dříve, trend zvlákňování 11% PVB s přeplavováním se choval podobně jako u 11% PVB bez přeplavování. Čas ukončení efektivní zvlákňování 11% PVB byl posunut doprava oproti statickému zvlákňování. Konec efektivního zvlákňování nastal za 1,25 ms a opětovné zahájení efektivního zvlákňování začalo v čase 6,45 ms. Pro záporný průběh opět platí středová souměrnost podle bodu [10;0] (viz obrázek 32 (vpravo)).

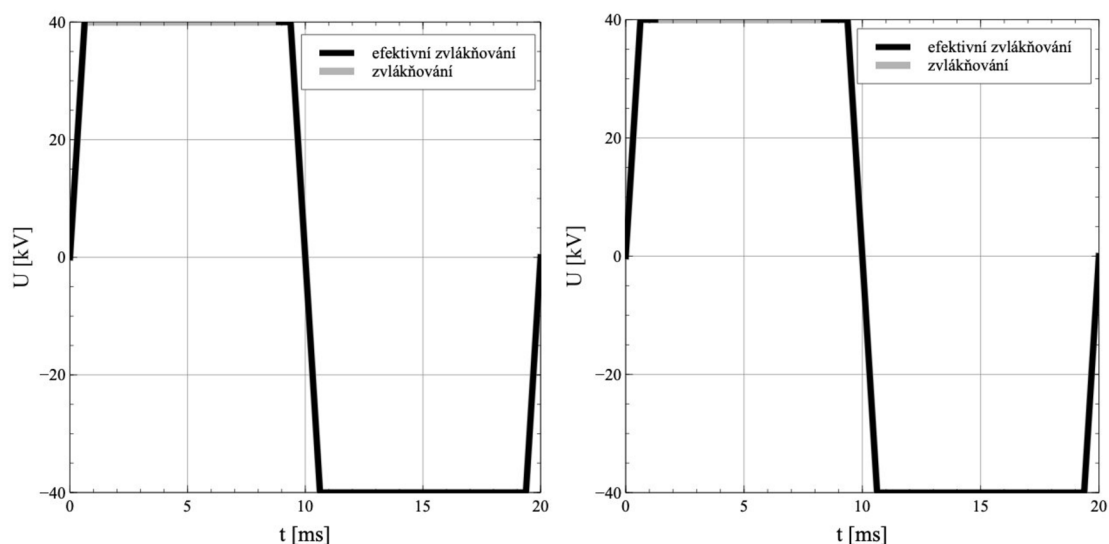


Obrázek 32: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené obdélníkovým vysokonapětovým signálem pro roztok PVB 11 % statický (vlevo) a dynamický (vpravo). Napěťové signály jsou znázorněny šedými kružnicemi, zvlákňovací oblasti jsou zobrazeny jako plná šedá čára a efektivní oblasti elektrického zvlákňování jsou zvýrazněny plnými černými čarami.

15.6. VN obdélník PVB 12 %

Pozorování zvlákňování PVB 12 % obdélníkový průběh odhalilo zvláštní jev, kdy bylo zásadně rozdílné chování kladné a záporné půlvlny VN. V obou případech zvlákňování (s přeplavováním a bez přeplavování) efektivní oblast byla pozorována po celou dobu signálu VN, avšak v oblasti amplitudy VN 40 kV kladné půlvlny systém přestal zvlákňovat efektivně.

Při statickém zvlákňování efektivní oblast skončila ihned při dosažení 40 kV (0,75 ms) a pouhé zvlákňování trvalo až do 8,75 ms (viz obrázek 33 (vlevo)). U dynamického zvlákňování byl pozorován podobný trend, ale měl delší efektivní oblast než statické zvlákňování. Ta skončila při 40 kV (1,25 ms) a začala na stejné hodnotě napětí při dosažení času 8,15 ms (viz obrázek 33 (vpravo)).



Obrázek 33: Zvlákňovací procesy AC elektrického zvlákňování řízené obdélníkovým vysokonapětovým signálem pro roztok PVB 12 % statický (vlevo) a dynamický (vpravo). Napětové signály jsou znázorněny šedými kružnicemi, zvlákňovací oblasti jsou zobrazeny jako plná šedá čára a efektivní oblasti elektrického zvlákňování jsou zvýrazněny plnými černými čarami.

16. Vyhodnocení vlivu VN signálu na zvlákňovací proces

Během použití sinusového vysokonapěťového signálu bez přeplavování nebyla pozorována zásadní změna zvlákňování roztoků s narůstající koncentrací. Roztoky PVB 10 % – 12 % zvlákňovali po celou dobu působení VN a efektivní oblast zvlákňování se objevila kolem oblasti amplitudy. Důležitou pozorovanou vlastností zvlákňování byl zkracující se časový interval efektivního zvlákňování s narůstající koncentrací, kdy nejdelší byl pro PVB 10 % a nejkratší pro PVB 12 % (viz tabulka 5).

Tabulka 5: Časové intervaly jedné vlnové délky sinusového VN zvlákňování PVB bez přeplavování

| | PVB 10 % | PVB 11 % | PVB 12 % |
|---|----------|----------|----------|
| Doba zvlákňování (+) [ms] | 3,750 | 5,125 | 5,750 |
| Doba ef. zvlákňování (+)[ms] | 6,250 | 4,875 | 4,250 |
| Doba zvlákňování (-) [ms] | 4 | 5,125 | 5,500 |
| Doba ef. zvlákňování (-) [ms] | 6 | 4,875 | 4,500 |
| Relativní doba zvlákňování [%] | 39 | 51 | 56 |
| Relativní doba efektivního zvlákňování [%] | 61 | 49 | 44 |

U sinusového vysokonapěťového signálu s přeplavováním byla pozorována nestálost zvlákňovacího procesu u 11% PVB ve srovnání s PVB 10 % a 12 %. U jedenácti procentního roztoku PVB nebyla pozorována oblast nezvlákňování, která nastala při změně polarit VN u ostatních koncentrací. Také PVB 11 % se vymykalo trendu, protože s rostoucí koncentrací doba efektivního zvlákňování měla být uprostřed PVB 10 % a 12 % (viz tabulka 6). Sice 11% koncentrace PVB měla kratší oblast efektivního zvlákňování jak PVB 10 %, ale zato PVB 12 % zvlákňovalo stejně dlouho efektivně jako 11% koncentrace.

Tabulka 6: Časové intervaly jedné vlnové délky sinusového VN zvlákňování PVB s přeplavováním

| | PVB 10 % | PVB 11 % | PVB 12 % |
|---|----------|----------|----------|
| Doba nezvlákňování (+) [ms] | 2,75 | 0 | 1,125 |
| Doba zvlákňování (+) [ms] | 1,375 | 5,500 | 4,375 |
| Doba ef. zvlákňování (+) [ms] | 5,875 | 4,500 | 4,500 |
| Doba nezvlákňování (-) [ms] | 2,75 | 0 | 1,125 |
| Doba zvlákňování (-) [ms] | 1,375 | 5,500 | 4,375 |
| Doba ef. zvlákňování (-) [ms] | 5,875 | 4,500 | 4,500 |
| Relativní doba nezvlákňování [%] | 27 | 0 | 11 |
| Relativní doba zvlákňování [%] | 14 | 55 | 44 |
| Relativní doba efektivního zvlákňování [%] | 59 | 45 | 45 |

Aplikovaný obdélníkový signál u každé koncentrace PVB bez přeplavování přinesl rozdílné chování ve zvlákňování. To znamená, že byly zaznamenané rozdílné oblasti efektivního zvlákňování (viz tabulka 7). Nejdelší doba efektivního zvlákňování byla u 10% PVB. U 10% koncentrace efektivní zvlákňování začalo v oblasti amplitudy a končilo, kdy VN se blížilo k nule. PVB 11 % mělo rozdílný projev. Zvlákňování probíhalo v oblasti amplitudy a efektivní zvlákňování nebylo přerušeno ani při průchodu nulovou hodnotu VN. Zajímavý projev zvlákňování nastal u PVB 12 %, a to jak u zvlákňování statického, tak dynamického. Po celý průběh VN signálu polymer o koncentraci 12 % zvlákňoval efektivně, avšak pouze v kladné části amplitudy nastalo pouze zvlákňování.

Tabulka 7: Časové intervaly jedné vlnové délky obdélníkového VN zvlákňování PVB bez přeplavování

| | PVB 10 % | PVB 11 % | PVB 12 % |
|---|----------|----------|----------|
| Doba zvlákňování (+) [ms] | 8 | 5,875 | 8 |
| Doba ef. zvlákňování (+) [ms] | 2 | 4,125 | 2 |
| Doba zvlákňování (-) [ms] | 8 | 4,875 | 0 |
| Doba ef. zvlákňování (-) [ms] | 2 | 4,125 | 10 |
| Relativní doba zvlákňování [%] | 80 | 59 | 40 |
| Relativní doba efektivního zvlákňování [%] | 20 | 41 | 60 |

Vystavení VN obdélníkového signálu na roztoky PVB s přeplavováním mělo velmi podobné chování jako případě statického zvlákňování. Jediný nesoulad nastal u koncentrace 10 %. U statického zvlákňování této koncentrace byl nejdříve nástup zvlákňování a pak až v oblasti amplitudy začal roztok zvlákňovat efektivně. U dynamického zvlákňování byl viděn onen trend, kdy v oblasti amplitudy nastalo pouze zvlákňování. To platilo pro PVB 10 % a 11 %. U koncentrace 12 % byl pozorován trend, kdy PVB mělo rozdílné chování pro kladnou a zápornou půl vlnu. V kladné půl vlně roztok pouze zvlákňoval v oblasti amplitudy. Doba efektivního zvlákňování byla nejdelší v případě PVB 10 % (viz tabulka 8).

Tabulka 8: Časové intervaly jedné vlnové délky obdélníkového VN zvlákňování PVB s přeplavováním

| | PVB 10 % | PVB 11 % | PVB 12 % |
|---|----------|----------|----------|
| Doba zvlákňování (+) [ms] | 3,15 | 5,20 | 7 |
| Doba ef. zvlákňování (+) [ms] | 6,85 | 4,80 | 3 |
| Doba zvlákňování (-) [ms] | 3,50 | 5,20 | 0 |
| Doba ef. zvlákňování (-) [ms] | 6,50 | 4,80 | 10 |
| Relativní doba zvlákňování [%] | 33 | 52 | 35 |
| Relativní doba efektivního zvlákňování [%] | 67 | 48 | 65 |

16.1. Vyhodnocení relaxačního času

Součástí vyhodnocení vlivu VN signálu byl také relaxační čas. Tento jev byl popsán v kapitole 5. Relaxační čas se týká časového požadavku polymerního roztoku k zahájení zvlákňovacího procesu (viz tabulka 9). Je měřen od sepnutí elektrického napětí až po vytvoření první polymerní trysky. Druhý časový interval byl měřen od nulové hodnoty vlny, na které začalo zvlákňování, až po počátek tvorby polymerní trysky.

Tabulka 9: Relaxační čas pro statické i dynamické zvlákňování pomocí VN sinus a obdélník

| | PVB 10 % | PVB 11 % | PVB 12 % |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| Statické zvlákňování, VN sinus | | | |
| Relaxační čas [ms] | 50 | 7,20 | 52 |
| Časový interval od 0 VN vlny [ms] | 1 | 5,80 | 2 |
| Dynamické zvlákňování, VN sinus | | | |
| Relaxační čas [ms] | 14,08 | 33,80 | 10,40 |
| Časový interval od 0 VN vlny [ms] | 5,28 | 5,60 | 5,36 |
| Statické zvlákňování, VN obdélník | | | |
| Relaxační čas [ms] | 10,60 | 26,60 | 11,20 |
| Časový interval od 0 VN vlny [ms] | 4,60 | 3,61 | 5 |
| Dynamické zvlákňování, VN obdélník | | | |
| Relaxační čas [ms] | 6,60 | 37 | 5,20 |
| Časový interval od 0 VN vlny [ms] | 6,60 | 0 | 5,20 |

Kvůli nejednoznačnosti výsledku tento jev by bylo potřeba zkoumat na daleko větším množství měření.

17. Vliv vysokonapětového signálu na tvorbu nanovlákněné vlečky, morfologii a výrobnost nanovlákněné vrstvy

V druhé experimentální části byl pozorován VN signál a jeho vliv na tvorbu nanovlákněné vlečky, velikost průměrů vláken a výrobnost. Taktéž bylo předpokládáno, že rozdílné koncentrace PVB při vystavení rozdílnému typu VN signálu budou mít rozdílný zvlákňovací proces. Za tímto účelem byly testovány koncentrace PVB 10 %, 11 % a 12 % při vystavení sinusovému a pak obdélníkovému VN signálu. Frekvence VN byla 50 Hz a vlnová délka 20 ms, napětí v amplitudě dosahovalo 40 kV.

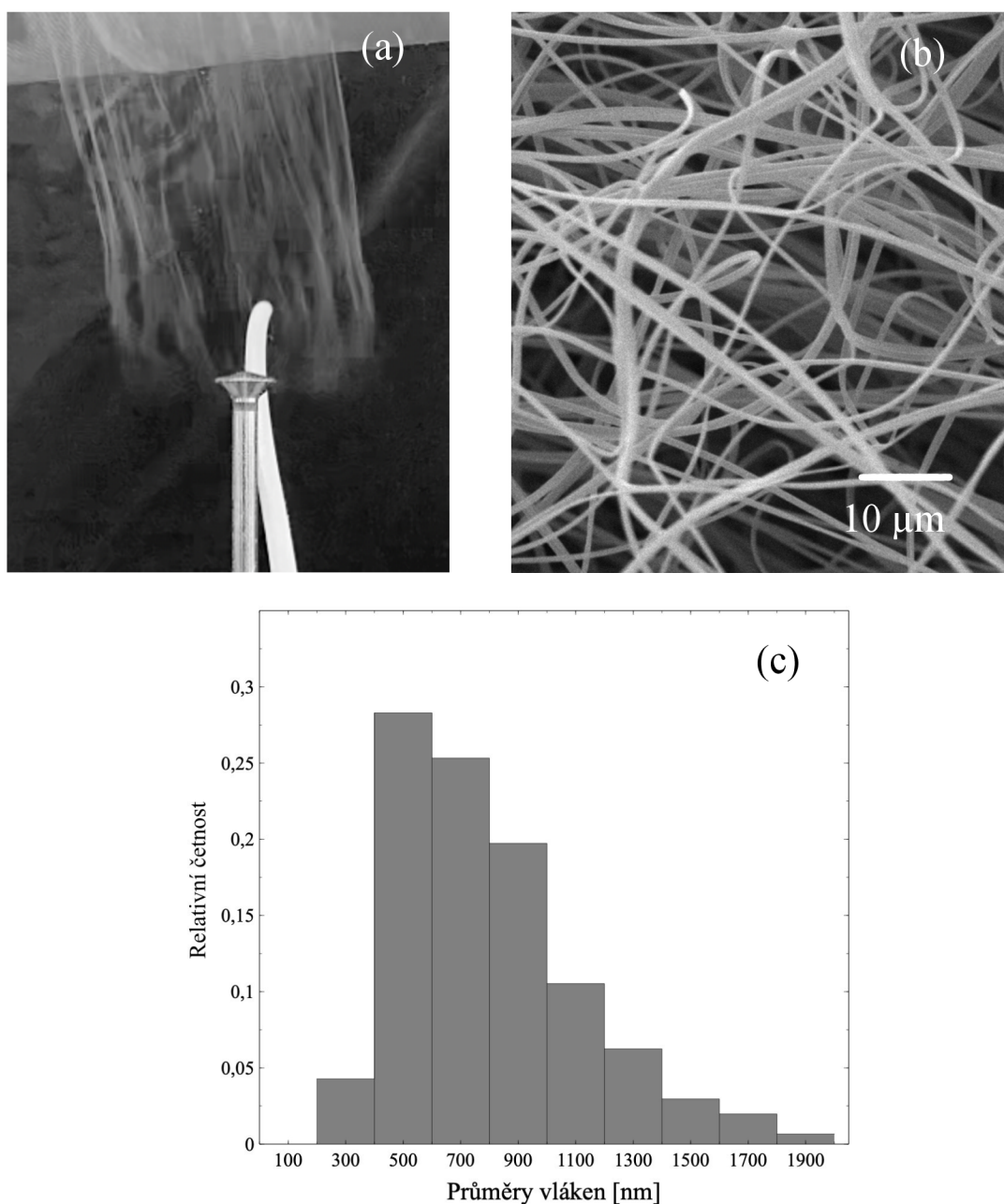
Zvlákňování probíhalo při relativní vlhkosti vzduchu 20 % a teploty ve zvlákňovací komoře 22 °C. Doba zvlákňování jednoho roztoku při určitém napětí byla 3 min, proto v tomto experimentu nebylo testované zvlákňování bez přehřívání elektrody.

Vlákněná vrstva byla potažena 10 nm vrstvou zlata. Snímky byly získány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) TESCAN Vega 3. Průměry nanovláken byly měřeny pomocí softwaru ImageJ. Každý vzorek byl změřen 300krát, poté následovalo vytvoření odpovídajících histogramů v softwaru Veusz. Další statistické vyhodnocení bylo provedeno v softwaru BlueSky Statistics.

Výrobnost byla měřena, jak z hmotnosti nanovlákněné vrstvy nevysušené, tak následně vysušené. Nadále v textu může být použit termín relativní výrobnost pro výrobnost takovou, která byla získána z hmotnosti nevysušené nanovlákněné vrstvy, Termín absolutní výrobnost potom pro výrobnost získanou z hmotnosti vysušené nanovlákněné vrstvy. Sušení trvalo 120 minut při teplotě 60 °C. Výsledná hodnota výrobnosti byla určena jako průměr z pěti zvlákňovacích procesů, které měly dobu trvání 3 min.

17.1. VN sinus PVB 10 %

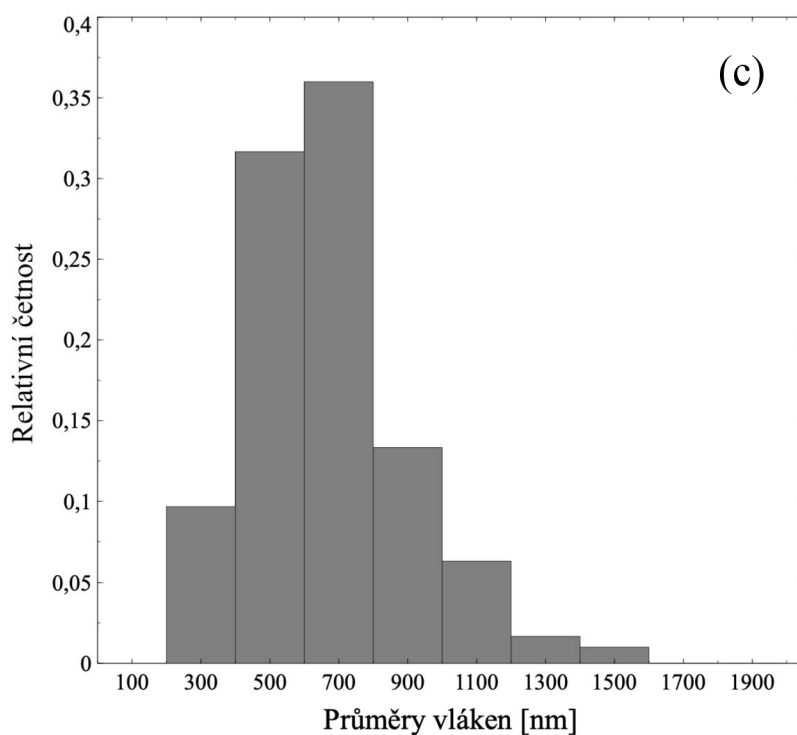
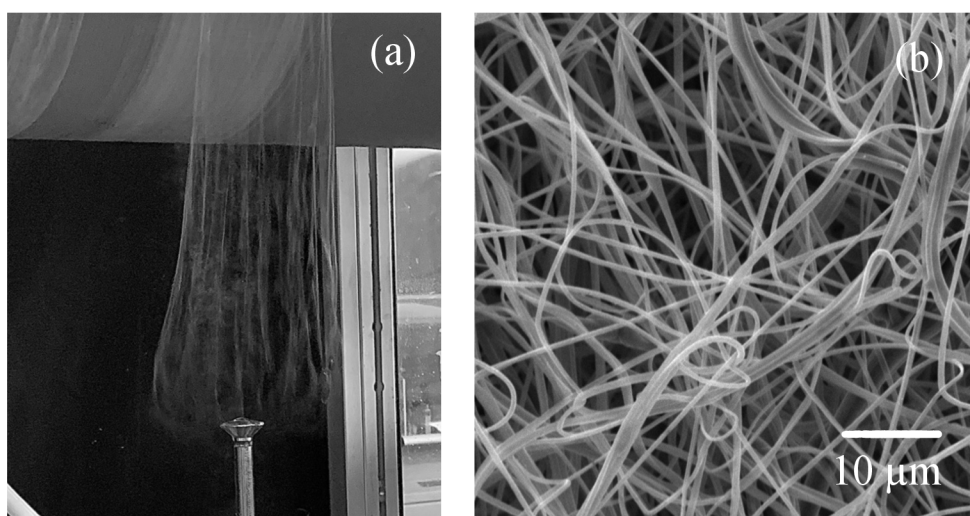
Při zvlákňování PVB 10 % nebyly pozorovány žádné potíže při tvorbě nanovláknenné vlečky. Ta se tvořila pravidelně kolem obvodu zvlákňovací elektrody a zdála se být užšího charakteru (viz obrázek 34 (a)). Na snímku ze SEM lze vidět nanovláknennou strukturu (viz obrázek 34 (b)). Nejvíce velikostí průměru vláken bylo zaznamenáno o velikostech 500 nm, 700 nm a 900 nm (viz graf na obrázku 34 (c)). Relativní výrobnost byla 12,58 g/h a absolutní 12,38 g/h.



Obrázek 34: Nanovláknenná vlečka (a), nanovláknenná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů vláken PVB 10 % VN sinus (c)

17.2. VN sinus PVB 11 %

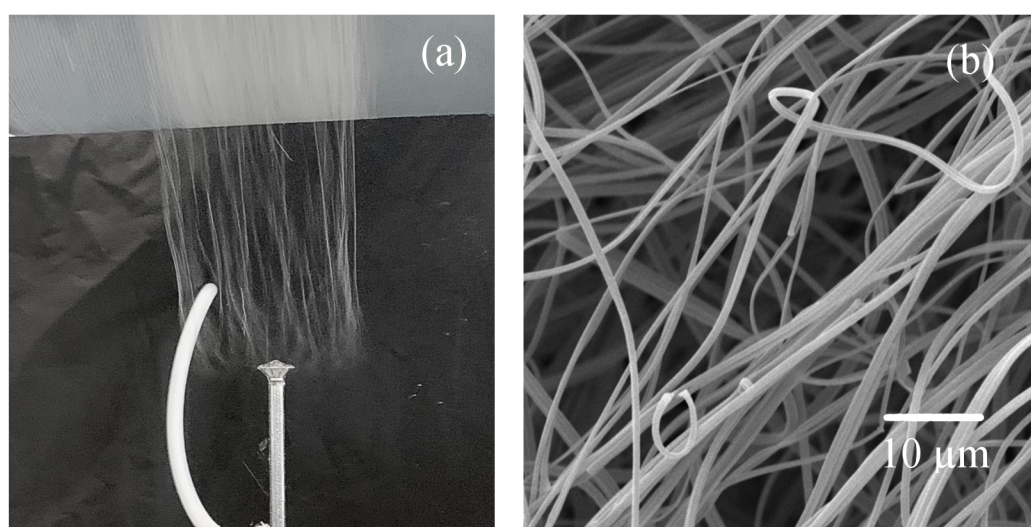
Koncentrace 11 % byla zvlákňována VN signálem sinusového průběhu. Opět jako v případě PVB 10 % sinus nanovláknenná vlečka měla užší, válcovitý charakter (viz obrázek 35 (a)). Snímek pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem je viděn na obrázku 35 (b). Největší zastoupení průměrů vláken bylo zaregistrováno v intervalu od 500 až po 700 nm, kdy největší četnost průměrů vláken byla o velikosti 700 nm (viz graf na obrázku 35 (c)). Relativní výrobnost byla 14,76 g/h a absolutní 14,49 g/h.



Obrázek 35: Nanovláknenná vlečka (a), nanovláknenná vrstva (b), histogram relativní četnosti průměrů PVB 11 % VN sinus (c)

17.3. VN sinus PVB 12 %

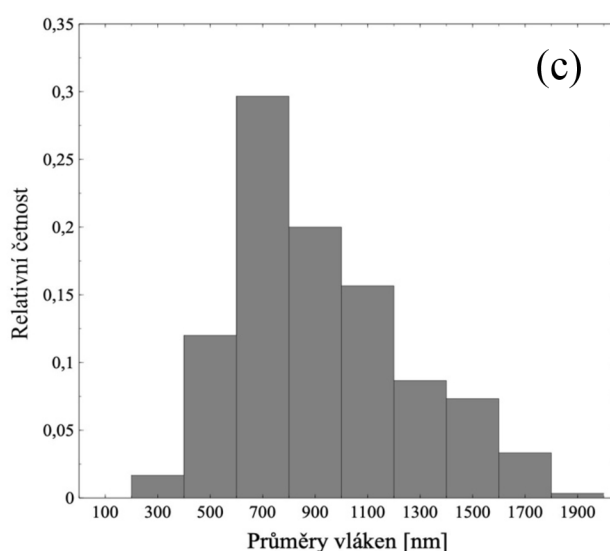
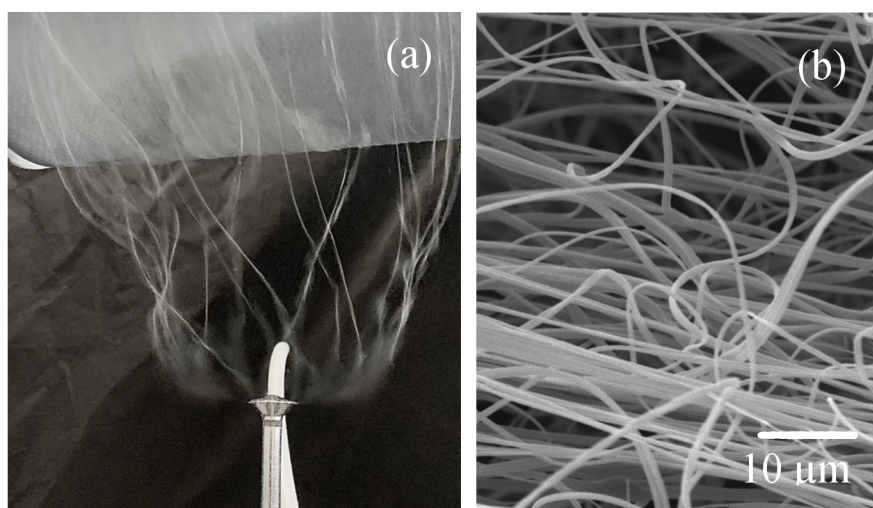
Roztok 12% PVB byl zvlákňován pomocí VN signálu sinusového průběhu. V porovnání s ostatními sinusovými zvlákňovacími procesy nanovláknenná vlečka byla více široká než u nižších koncentrací (viz obrázek 36 (a)). Nanovláknenná struktura je viděna na obrázku 36 (b). V intervalu od 700 až po 900 nm bylo zaznamenáno největší zastoupení průměrů vláken. Největší četnost průměrů byla o velikosti 900 nm (viz graf na obrázku 36 (c)). Relativní výrobnost byla 19,53 g/h a absolutní 15,99 g/h.



Obrázek 36: Nanovláknenná vlečka (a), nanovláknenná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů vláken PVB 12 % VN sinusový průběh (c)

17.4. VN obdélník PVB 10 %

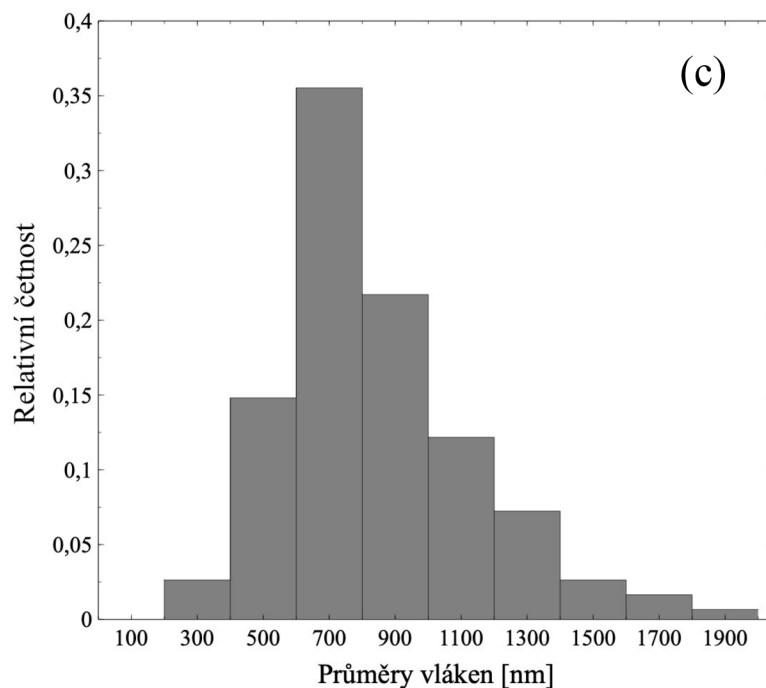
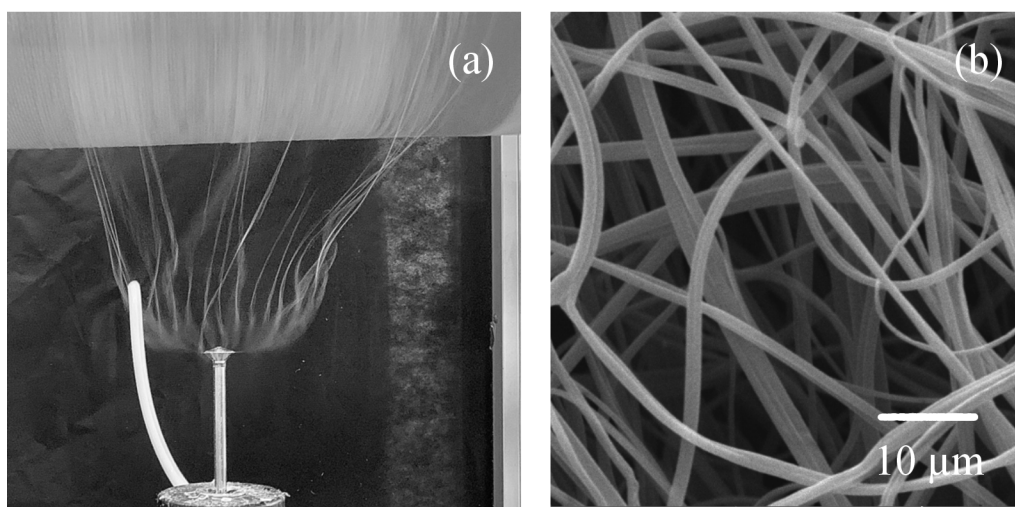
PVB o koncentraci 10 % bylo vystaveno VN signálu obdélníkového průběhu. Bylo pozorováno, že nanovlákná vložka 10% PVB má kuželovitý tvar kvůli větší absolutní hodnotě první derivace VN (viz obrázek 37 (a)). První derivace napětí podle času říká, jak moc rychle v čase napětí roste, nebo naopak klesá. Čím vyšší absolutní hodnota derivace, tím více má zdroj napětí tendenci nabíjet okolí, a tedy i vlákna. Ta se pak odpuzují od sebe, takže místo válcovitého útvaru tvoří kuželovitý. Ze snímku pořízeným na SEM byla opět viděna nanovlákná vrstva (viz obrázek 37 (b)). Nejvíce průměru vláken bylo zaznamenáno o velikosti 700 nm, 900 nm a 1100 nm (viz graf na obrázku 37 (c)). Změřená výrobnost z nevysušené nanovlákné vrstvy byla 18,36 g/h a z vysušené 17,91 g/h.



Obrázek 37: Nanovlákná vložka (a), nanovlákná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů vláken PVB 10 % VN obdélník (c)

17.5. VN obdélník PVB 11 %

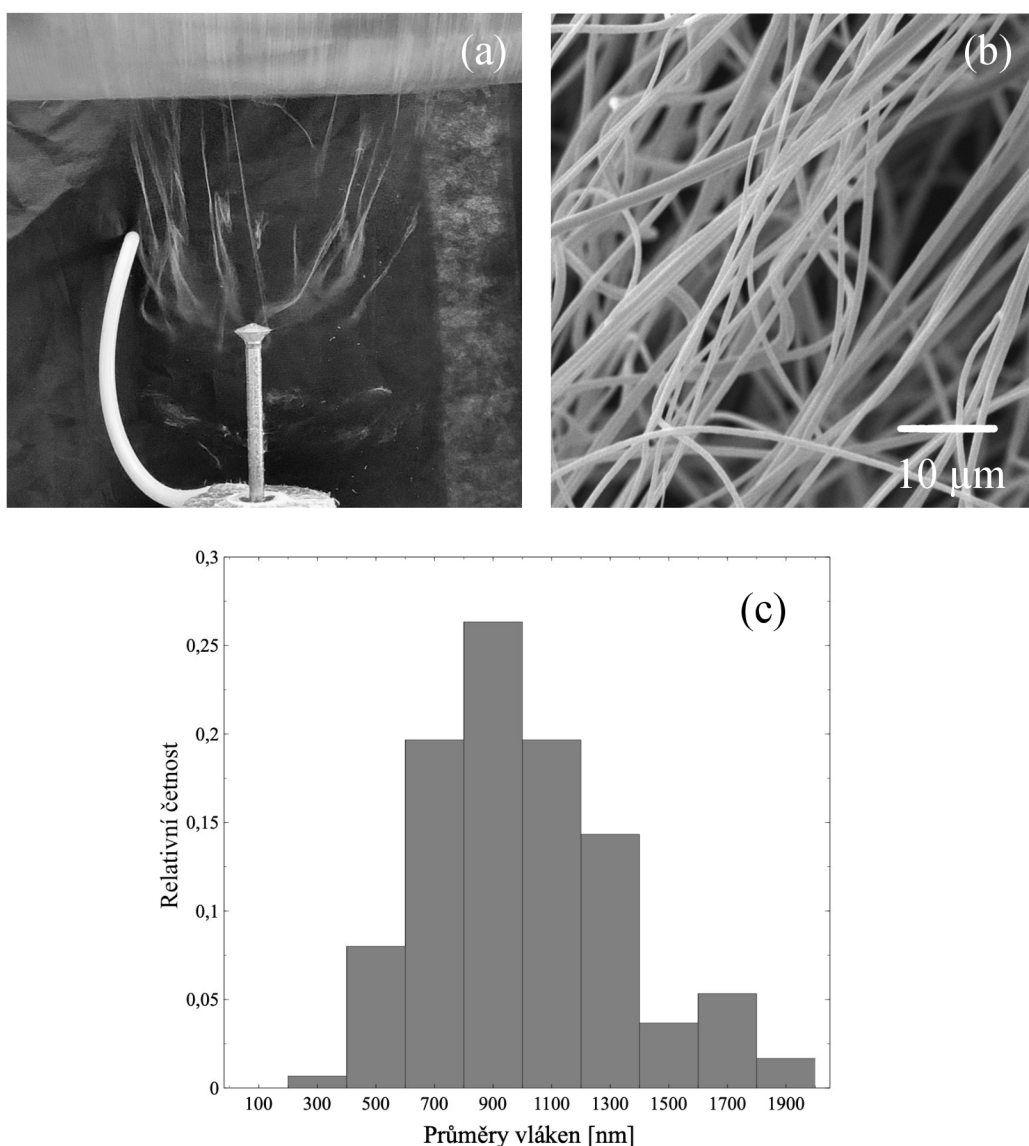
Polymerní roztok PVB 11 % byl zvlákňován pomocí VN signálu obdélníkového průběhu. V případě tohoto zvlákňování došlo ke zdatelnému rozšíření nanovláknenné vlečky (viz obrázek 38 (a)). Nanovláknenná struktura neobsahuje žádné zásadní odlišnosti od předchozích zvlákňovacích procesů (viz obrázek 38 (b)). V intervalu od 700 až po 900 nm bylo zaznamenáno největší zastoupení průměrů vláken. Největší výskyt průměrů byl o velikosti 700 nm (viz graf na obrázku 38 (c)). Zaznamenaná relativní výrobnost byla 24,81 g/h a absolutní 23,67 g/h.



Obrázek 38: Nanovláknenná vlečka (a), nanovláknenná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů vláken PVB 11 % VN obdélníkový signál (c)

17.6. VN obdélník PVB 12 %

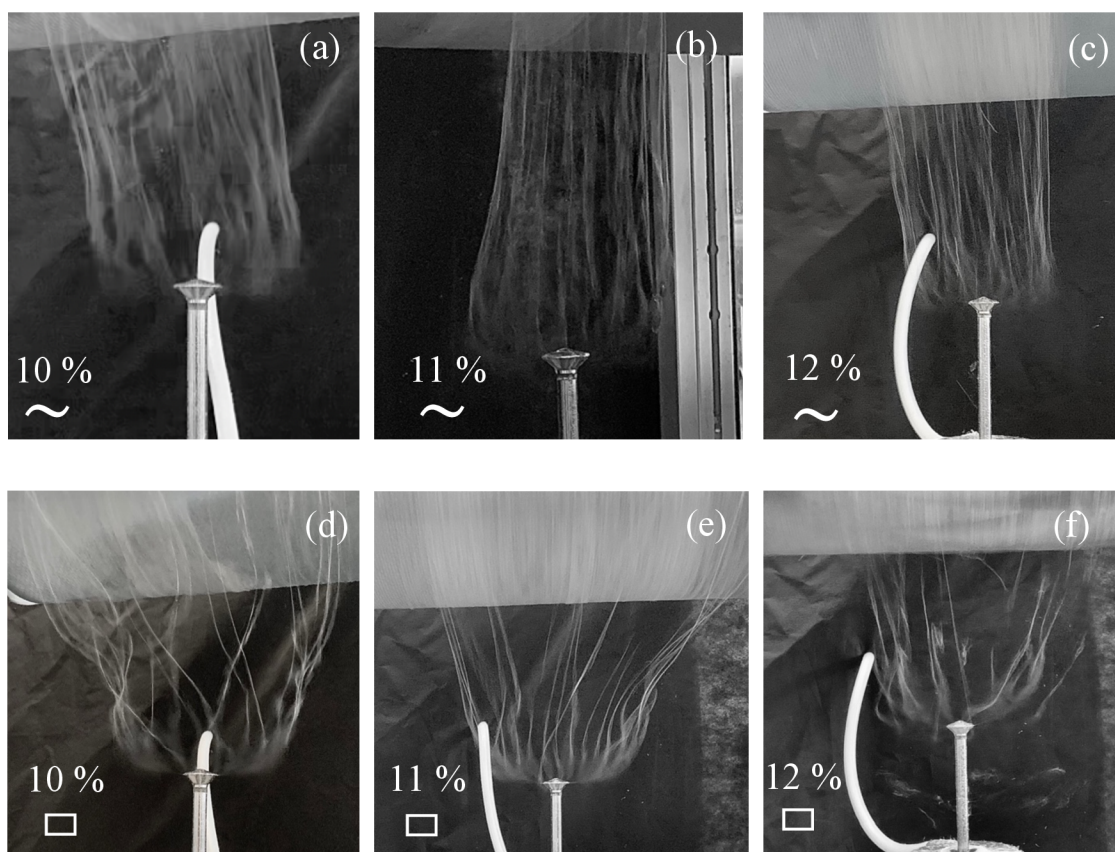
Polyvinylbutyral 12 % byl vystaven VN signálu obdélníkového průběhu. Z vizuální analýzy nanovláknenné vlečky bylo patrné, že toto zvlákňování se nejeví jako vhodné (viz obrázek 39 (a)). Vlečka byla mokrá a těžká, tudíž bylo zhoršeno její dopravování k rotačně posuvnému válci pomocí elektrického větru. Další dopad větší hmotnosti nanovláknenné vlečky byl na její šíři. Ta se jevila menší, jak v případě PVB 11 % VN obdélník. Zhotovená nanovláknenná vrstva je zobrazená na obrázku 39 (b). Nejvíce velikostí průměrů bylo zaznamenáno o velikost 900 nm (viz graf na obrázku 39 (c)). Výrobnost nanovláknenné vrstvy z měřené z nevysušené nanovláknenné vrstvy byla 36,06 g/h a z vysušené 27,49 g/h.



Obrázek 39: Nanovláknenná vlečka (a), nanovláknenná vrstva (b), histogram relativních četností průměrů PVB 12 % VN obdélníkového signálu (c)

18. Vyhodnocení vlivu vysokonapětového signálu na tvorbu nanovláknenné vlečky, morfologii a výrobnost

Při experimentu bylo vizuálně zjištěno, že VN signál měl vliv na tvar a rozpětí nanovláknenné vlečky (viz obrázek 40 (a – f)). U sinusového průběhu nanovláknenná vlečka měla válcový tvar. Zvýšení koncentrace mělo za následek rozšiřování vlečky. Zato obdélníkový průběh VN tvaroval nanovláknennou vlečku do tvaru kužele, kdy vlečka se rozšiřovala směrem od elektrody. Největšímu rozšíření vlečky došlo u koncentrace 11 %, poněvadž vlečka obsahovala nejmenější vlákna, tudíž odpuzování vláken bylo právě u této koncentrace nejvíce patrné.



Obrázek 40: Nanovláknenná vlečka PVB 10 % sinus (a), nanovláknenná vlečka PVB 11 % sinus (b), nanovláknenná vlečka PVB 12 % sinus (c), nanovláknenná vlečka PVB 10 % obdélník (d), nanovláknenná vlečka PVB 11 % obdélník (e), nanovláknenná vlečka PVB 12 % obdélník (f)

Nanovláknenné vrstvy zhotovené z PVB 10 % (VN obdélník), PVB 11 % (VN sinus) a PVB 11 % (VN obdélník) měly největší zastoupení průměrů vláken o velikosti 700 nm (viz tabulka 10). Nejnižší modus kategoriálně uspořádaných velikostí průměru vláken byl u PVB 10 %, a to 500 nm. U 11% PVB byl naměřen 95 % interval spolehlivosti pro nejmenší střední hodnotu velikosti průměru vláken při sinusovém VN signálu, a to (634 nm; 699 nm). U nanovláknenných vrstev zhotovených z 10% PVB (VN sinus) a 11% PVB (VN obdélník) není statisticky významný rozdíl střední hodnoty velikostí průměrů vláken, protože se 95% pravděpodobností intervaly spolehlivosti střední hodnoty překrývají.

Nejmenší výběrová směrodatná odchylka byla naměřena u PVB 11 % (VN sinus) a největší u PVB 11 % (VN obdélník).

U koncentrace 12 % byl zaznamenán největší nárůst velikosti průměrů vláken. U 12% PVB zhotoveného obdélníkovým a sinusovým signálem bylo naměřeno nejvíce velikostí průměrů vláken v modusové třídě 900 nm a výběrové průměry byly 849 nm pro VN sinus a 1016 nm pro VN obdélník.

Tabulka 10: Statistické vyhodnocení velikostí průměrů vláken

| Roztok PVB | VN signál | Výběrová směrodatná odchylka [nm] | Výběrový průměr [nm] | 95% interval spolehlivosti střední hodnoty průměru [nm] | Modus kategoriální proměnné [nm] | Medián [nm] |
|------------|-----------|-----------------------------------|----------------------|---|----------------------------------|-------------|
| PVB 10 % | Sinus | 323 | 793 | (757; 829) | 500 | 714 |
| | Obdélník | 362 | 943 | (902; 984) | 700 | 860 |
| PVB 11 % | Sinus | 241 | 672 | (634; 699) | 700 | 642 |
| | Obdélník | 364 | 865 | (824; 906) | 700 | 783 |
| PVB 12 % | Sinus | 263 | 849 | (819; 879) | 900 | 857 |
| | Obdélník | 344 | 1016 | (977; 1055) | 900 | 963 |

Největší výrobnost byla zaznamenána u 12% koncentrace, avšak nanovláknenné vrstvy obsahovaly mnoho rozpouštědla (viz tabulka 11). U každé jednotlivé koncentrace obdélníkový signál dosahoval větší výrobnosti, ale zato zde byl zaznamenán větší relativní pokles hmotnosti po vysušení nanovláknenné vrstvy, v porovnání stejného PVB s VN sinusovým signálem. Nárůstem koncentrace byl pozorován trend větší výrobnosti.

Tabulka 11: Výrobnost AC elektrického zvlákňování

| Roztok PVB | VN signál | Relativní výrobnost [g/h] | Absolutní výrobnost [g/h] | Relativní pokles hmotnosti [%] |
|-------------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| PVB 10 % | Sinus | 12,58 | 12,38 | 2 |
| | Obdélník | 18,36 | 17,91 | 6 |
| PVB 11 % | Sinus | 14,76 | 14,49 | 2 |
| | Obdélník | 24,81 | 23,67 | 5 |
| PVB 12 % | Sinus | 19,53 | 15,99 | 18 |
| | Obdélník | 36,06 | 27,49 | 24 |

19. Diskuze

V této práci byl roztok polyvinylbutyralu vystaven sinusovému a obdélníkovému vysokonapěťovému elektrickému signálu. Využitím vysokorychlostní kamery byl sledován časový interval zvlákňování, efektivního zvlákňování a nezvlákňování polymerního roztoku. V souladu s publikacemi [1, 6] bylo přepokládáno, že roztok PVB o určité koncentraci bude reagovat rozdílně na sinusový a pak na obdélníkový VN signál. Následkem bude odlišný tvar nanovlákněné vlečky, rozdílná morfologie nanovlákněných vrstev a výrobnost. Shrnutí průběhů zvlákňovacího procesu je zobrazeno v tabulce 12.

Tabulka 12: Shrnutí zvlákňovacích procesů

| Roztoky-VN (S přeplavováním) | Relativní doba nezvlákňování [%] | Relativní doba zvlákňování [%] | Relativní doba efektivního zvlákňování [%] | Výběrový průměr [nm] | Výběrová směrodatná odchylka [nm] | Modus [nm] | Absolutní výrobnost [g/h] |
|--|---|---|--|----------------------------|--|---------------|---------------------------------|
| PVB 10% _{sinus} | 27 | 14 | 59 | 793 | 323 | 500 | 12,38 |
| PVB 10% _{obdélník} | 0 | 33 | 67 | 943 | 362 | 700 | 17,91 |
| PVB 11% _{sinus} | 0 | 55 | 45 | 672 | 241 | 700 | 14,49 |
| PVB 11% _{obdélník} | 0 | 52 | 48 | 865 | 364 | 700 | 23,67 |
| PVB 12% _{sinus} | 11 | 44 | 45 | 849 | 263 | 900 | 15,99 |
| PVB 12% _{obdélník} | 0 | 35 | 65 | 1016 | 344 | 900 | 27,49 |
| Roztoky-VN (bez přeplavování) | | | | | | | |
| PVB 10% _{sinus} | 0 | 39 | 61 | | | | |
| PVB 10% _{obdélník} | 0 | 80 | 20 | | | | |
| PVB 11% _{sinus} | 0 | 51 | 49 | | | | |
| PVB 11% _{obdélník} | 0 | 59 | 41 | | | | |
| PVB 12% _{sinus} | 0 | 56 | 44 | | | | |
| PVB 12% _{obdélník} | 0 | 44 | 45 | | | | |

V prvním experimentu byl pozorován průběh zvlákňování při použití VN sinusového signálu bez přeplavování elektrody. Ukázalo se, že narůstající koncentrace nemá zásadní vliv na proces zvlákňování. Efektivní zvlákňování se objevovalo v oblasti amplitudy u všech koncentrací a nebyla zaznamenána oblast nezvlákňování. Absence nezvlákňovací oblasti může být připisováno tomu, že jednou vytažené kužely překonávají jenom gravitaci samotnou a při přepólování nezanikají. Naproti tomu při přeplavování elektrody

roztok strhává podstavy trysek s sebou. To vede k rychlejšímu zanikání kuželů a po přepólování je musí napětí znovu vystavět, aby mohlo započít zvlákňování.

Přeplavování elektrody u VN signálu sinus vykazovalo jiný zvlákňovací průběh, než když elektroda není přeplavována. Například u dynamického zvlákňování u koncentrací 10 % a 12 % byla zaznamenaná oblast nezvlákňování. Pomocí dalšího testování 11% koncentrace s přeplavováním bylo experimentálně prokázáno, že tato koncentrace nezaznamenává oblast nezvlákňování. To znamená, že u PVB 11 % polymerní trysky přetrvaly změny polarit. Důvod, proč se polymerní trysky nezhroutily, mohl být to, že 11% PVB má vhodnou viskozitu. Ta byla dostatečně malá tak, aby umožňovala rychlé vystavení trysek, ale ve stejný moment byla dostatečně vysoká, aby zhroucení polymerních trysek probíhalo pomalu. Dále u sinusového průběhu s přeplavováním bylo zjištěno, že s nižší koncentrací roztok začíná dříve zvlákňovat efektivně. Na základě tohoto pozorování byla stanovená domněnka, že makromolekuly v roztoku o menší koncentraci se nachází ve větším objemu prostoupeným polymerem, tudíž mají větší prostor k zaujímání vhodných konformací vzhledem působení intenzitě elektrického pole. Proto u PVB 10 % mohlo ihned dojít efektivnímu zvlákňování. Zároveň 10% PVB měl menší viskozitu než PVB 11 % a 12 %, tudíž docházelo k rychlejšímu vystavení polymerních trysek než u koncentrovanějších polymerních roztoků.

U dynamického zvlákňování sinusovým VN signálem 11% koncentrace nebyla pozorována oblast nezvlákňování a následně okamžitý nástup efektivního zvlákňování. Nástup efektivní oblasti byl zpožděn ve srovnání s 10% koncentrací. Toto zpoždění mohlo být způsobeno vyšší viskozitou než 10% PVB a také tím, že v roztoku za velmi krátký časový úsek se nestihnul nakonfigurovat dostatečný počet makromolekul tak, aby bylo pozorováno efektivní zvlákňování. Příčinou mohlo být to, že po celou dobu docházelo ke zvlákňování, tudíž makromolekuly byly zvlákněny už dříve a nedocházelo k jejich dostatečnému nashromáždění. Tyto pozorované vlastnosti zvlákňovacího procesu mohou souviset s předpokladem, že optimálně polarizované a zapletené makromolekuly se nachází v blízkosti hladiny roztoku. Pokud je vystaven polymerní roztok VN, dochází k transformaci makromolekul do nanovláknenného materiálu. Po zvláknění makromolekul klesá jejich koncentrace v oblasti hladiny a pak roztok nezvláknuje efektivně. Po změně polarit jsou k povrchu přemístěny nové řetězce polymeru a celý děj se periodicky opakuje [7]. Diplomovou prací Aleny Truhanové [41]

může být podloženo takovému tvrzení. Ta zjistila, že po zvlákňování roztoku na jehle zůstává nezvlákněný zbytek roztoku o nízké koncentraci polymeru.

Při zvlákňování koncentrace 12 % VN sinus s přeplavováním byl viděn podobný zvlákňovací proces jako v případě 10% PVB VN sinus s přeplavováním. Avšak u 12% koncentrace nejdříve začala oblast zvlákňování a následně až oblast efektivního zvlákňování. Ve srovnání s PVB 10 % viskozita u 12% roztoku byla vyšší, proto vystavení kuželů trvalo delší dobu.

Během zvlákňování, kde byl použit VN obdélníkový signál, nebyl pozorován zásadní rozdíl při použití elektrody s přeplavováním anebo bez přeplavování. Jediný rozdíl byl pozorován u koncentrace 10 %. U této koncentrace, kdy elektroda nebyla přeplavována, nejdříve začala oblast zvlákňování a pak až v oblasti amplitudy začalo efektivní zvlákňování. Na rozdíl u koncentrace 10 % zvlákňované dynamicky, 11% koncentrace zvlákňované staticky a dynamicky pomocí VN obdélník, v oblasti amplitudy systém pouze zvlákňoval. Zbytek vysokonapěťového signálu systém zvlákňoval efektivně. Tento jev se ještě prohloubil u 12% PVB VN obdélník. Tam docházelo k tomu, že efektivní zvlákňování bylo přerušeno v kladné oblasti amplitudy. To znamená, že systém pouze zvlákňoval v amplitudě jedné půlvlny. Takovéto přerušování efektivní oblasti zvlákňování mohlo být zapříčiněno rychlým vyvlákněním polymeru (už při náběhu VN signálu) a pak trvalo delší dobu, než byl přiveden nový polymerní roztok.

V druhém experimentu byl pozorován vliv vysokonapěťového signálu na tvar nanovlákněné vlečky, morfologii a výrobnost. Ukázalo se, že při stejné koncentraci sinusový signál má tendenci vytvářet vlákna nižších průměrů než obdélníkový VN signál. Avšak obdélníkový VN signál dosahoval větší výrobnosti, přičemž společně s vlákny nesl také více zbytkového rozpouštědla.

Polymerní roztok PVB 11 % dosáhl zajímavých výsledků. Při použití 11% koncentrace a VN sinus, nanovlákněná vrstva vykazovala nižší velikosti průměrů vláken. Konkrétním výsledkem v práci byl u této koncentrace nejmenší výběrový průměr vláken 672 nm a nejmenší výběrová směrodatná odchylka 241 nm. Poté při použití obdélníkového VN signálu při stejné koncentraci byl pozorován o 63 % nárůst výrobnosti, a to při stejné modusové třídě velikosti průměrů vláken jako koncentrace 11 % VN sinus. Větší výrobnost souvisí s dobou efektivního zvlákňování a také s dobou

pouhého zvlákňování. Ta u PVB 11 % VN obdélník měla o 3 % delší časový interval efektivního zvlákňování než v případě VN sinus.

Koncentrace 12 % VN obdélník vytvořila největší výběrový průměr velikostí průměrů vláken, a to 1016 nm a měla největší absolutní výrobnost 27,49 g/h. Největší výrobnost odpovídá dlouhému časovému intervalu doby efektivního zvlákňování a větším průměrům polymerních trysek.

Při opomenutí 12% koncentrace, roztok PVB 10 % VN obdélník dosáhl druhé největší výrobnosti 17,91 g. Když tento roztok byl zvlákňován VN sinusovým signálem, bylo dosaženo nejmenší výrobnosti 12,38 g a výběrový průměr byl 793 nm, to znamená druhá nejmenší hodnota.

19.1. Limitace práce

V této části jsou popsány limitace, které tuto diplomovou práci doprovázejí. Je snaha objasnit čtenáři, proč jednotlivé metody byly zvoleny, ačkoli bylo známo, že jejich použití není ideální, ale zároveň je popsáno, proč daná metodika měla svůj význam.

V experimentu byly vyšetřovány koncentrace PVB 10 %, 11 % a 12 %. To znamená malý počet testovaných koncentrací, které zároveň byly málo diverzifikované. Důvodem zvolení a použití těchto koncentrací je, že dobře zvláknitelných koncentrací PVB střídavým proudem o dané molekulové hmotnosti není mnoho, tudíž na základě předchozí zkušenosti byly vybrány dobře zvláknitelné koncentrace PVB s hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností 50 000 až 60 000 g/mol. Za menší počet testovaných roztoků je také zodpovědná problematika velikostí datového souboru vysokorychlostního záznamu. Tato problematika je více popsána v následujícím odstavci.

Druhá limitace spočívá v krátkém časovém intervalu pozorování jednoho zvlákňovacího procesu. Délka pozorovaných záznamů byla asi jedna sekunda, tudíž nebyl proměřen celý výrobní proces AC elektrospinningu. Delší časové záznamy by byly těžko proveditelné kvůli délce vyhodnocovaného zpomaleného záznamu v reálném čase a velikosti datového souboru. Přestože časové intervaly pořízených vysokorychlostních záznamů byly krátké, tak při pozorování jedné sekundy vysokorychlostního záznamu bylo analyzováno přibližně 50 vln VN signálu. Pro vyhodnocení zvlákňovacího procesu postačovalo

analyzování deseti vlnových délek. Poté z deseti vlnových délek byl trend oblasti nezvlákňování, zvlákňování, efektivního zvlákňování zanesen do jednoho grafu. Objasnění dostačující přesnosti krátkých záznamů je, že zvlákňovací procesy jsou prováděné dynamickým zvlákňováním využívající šroubové pumpy, která zajišťuje čerpaní polymeru na povrch elektrody, a tím je zajištěn nový přísun makromolekul pro zvlákňování. Z toho důvodu byl přijat předpoklad, že projev trendu zvlákňování zůstává ve zkoumaném časovém intervalu neměnný.

Třetí limitace práce je ve vizuální analýze zvlákňovacího procesu samotné, kdy v současnosti nám není známa vhodnější metodika, jak tento děj sledovat. Obzvlášť, kdy se zvlákňovací elektroda nachází v elektrickém poli. Limitace je v tom, že vyhodnocení může být z části subjektivní a dosti závisí na zkušenostech operátora vyhodnocení. U obrazové analýzy je problém s pozorováním oblastí zvlákňování a oblastí efektivního zvlákňování, protože jedna polymerní tryska může zakrýt druhou. To má za následek zhoršení možnosti počítání polymerních trysek tak, aby bylo rozhodnuto, zda se jedná o oblast zvlákňování, nebo oblast efektivního zvlákňování. Také nebylo možné stanovit kolik objemu polymeru je skutečně skrz trysku odváděno. I přes tyto zmíněné limitace, které souvisí s vizuální analýzou zvlákňovacího procesu, bylo možné rozlišit oblast efektivního zvlákňování od oblasti pouhého zvlákňování. Dostatečně kvalitní rozlišení bylo zajištěno tím, že v oblasti pouhého zvlákňování polymerní trysky měly tři zásadní odlišnosti od trysek určující oblast efektivního zvlákňování, a to menší průměr, jejich počet byl menší jak sedm a též se často na nich projevila gravitační síla. To znamená, že trysky byly prověšené. Proto i když metodika vyhodnocení nebyla naprosto vypovídající o dění polymerního roztoku na hraně elektrody, byla dostačující k analyzování zvlákňovacího procesu.

Vizuální analýza též souvisí s problémem zaostření a pozorování pouze jedné hrany elektrody a také s nižším rozlišením, z důvodu bezpečnosti kamery, neboť vysokorychlostní kamera musela být kvůli přítomnosti silnějšího elektromagnetického pole umístěna do značné vzdálenosti před zvlákňovací komorou, a navíc izolována polykarbonátovou deskou. Zaostření pouze na jednu hranu bylo ospravedlněno podstatou kruhové zvlákňovací elektrody. Je předpokládáno, že zvlákňování po celém obvodu kruhové hrany má podobný projev zvlákňování.

ZÁVĚR

V této diplomové práci byl sledován vliv vysokonapětového signálu na polymerní roztoky PVB o koncentraci 10 %, 11 % a 12 % pomocí vysokorychlostních kamerových záznamů. Obrazová analýza byla provedena pro deset vlnových délek VN, ze kterých byl zjištěn trend chování polymerního roztoku vystavenému vysokému elektrickému napětí. Dále byl analyzován vliv VN signálu na tvar nanovlákněné vlečky, morfologii a výrobnost nanovlákněných vrstev. Pro měření velikosti průměrů vláken byly použité snímky nanovlákněných struktur z rastrovacího elektronového mikroskopu. Relativní a absolutní výrobnost byla získána pomocí vážení hmotnosti nanovlákněných vrstev po třech minutách zvláknění.

Obrazová analýza prokázala, že zvláknovací proces vykazuje odlišné chování, pokud je zvláknovací elektroda přepřeplována, nebo není. U statického zvláknění nebyla zaznamenána oblast nezvláknění polymerního roztoku. To platilo pro obě varianty VN signálu. U dynamického zvláknění PVB 10 % a 12 % pomocí VN sinus byla zaznamenána oblast nezvláknění. Koncentrace 11 % zvlákněla po celou dobu sinusového signálu. Při statickém zvláknění PVB 10 % VN obdélník bylo zaznamenané rozdílné chování zvláknovacího procesu ve srovnání s ostatními zvláknovacími procesy se stejným VN signálem. Tato koncentrace při náběhu VN signálu pouze zvlákněla a pak v oblasti amplitudy začalo efektivní zvláknění. Na rozdíl u zvláknovacích procesů PVB 10 % (dynamicky) a PVB 11 % (staticky, dynamicky) byla efektivní oblast přerušena v oblasti amplitudy, kde systém jenom zvlákněl. Při zvláknění 12% PVB (staticky, dynamicky) systém zvlákněl po celou dobu efektivně, pouze v oblasti kladné amplitudy nastalo pouhé zvláknění.

Analýza SEM snímků nanovlákněných vrstev ukázala, že zajímavou koncentrací pro další zpracování bylo 11 %. Na základě experimentu bylo vyslovené technologické doporučení, pakliže bude právě použito 11% PVB a VN sinus, nanovlákněná vrstva bude vykazovat nejmenší průměry vláken. U obdélníkového VN signálu byl při stejné koncentraci pozorován velký nárůst výrobnosti. Trend menších velikostí průměrů vláken u VN sinus a trend větší výrobnosti u VN obdélník byl pozorován u všech koncentrací. PVB 12 % VN obdélník nabídlo největší výběrový průměr velikosti vláken a také největší výrobnost. Na základě velkého úbytku hmotnosti po vysušení nanovlákněné vrstvy zhotovené z 12% PVB VN obdélník, nelze tento zvláknovací proces považovat

za vhodný. VN signál měl vliv na tvar nanovlákněné vlečky. Pokud byl použit sinusový průběh, nanovlákněná vlečka zaujímalala válcovitý tvar. Obdélníkový průběh formoval nanovlákněnou vlečku do kuželovitého tvaru.

Práce prokázala, že změna tvaru střídavého elektrického napětí může pomoci zlepšit výrobnost elektrického zvláknovacího procesu. Též byla prokázána rozdílná prostorová nestabilita roztoku PVB pro sinusový a obdélníkový VN signál. Průběh VN je proto důležitým technologickým parametrem pro elektrické zvláknování střídavým proudem a v budoucnu by mohl pomoci vyřešit problém s relativně nízkou produktivitou této metody výroby nanovláken.

Budoucí práce v oblasti optimalizace elektrického zvláknovacího procesu roztoku PVB by mohla testovat následující parametry, a to:

- více průběhů vysokonapěťových signálů,
- různé frekvence VN,
- směsi molekulových hmotností PVB,
- různé koncentrace PVB,
- rozdílné napětí v amplitudě.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] **M. Sivan, D. Madheswaran, et al.** *Alternating current electrospinning: The impacts of various high-voltage signal shapes and frequencies on the spinnability and productivity of polycaprolactone nanofibers*. *Materials & Design*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110308>
- [2] **X. Cheng.** *Nanostructures: fabrication and applications*. *Nanolithography*, 2014. 348-375. <https://doi.org/10.1533/9780857098757.348>
- [3] **G. Bhat.** *Polymeric Nanofibers: Recent Technology Advancements Stimulating their Growth*. *Textile Science & Engineerin*, 2015. 5. DOI: 10.4172/2165-8064.1000186
- [4] **J. Chvojka, T. Kalous, et al.** *Effective AC needleless and collectorless electrospinning for yarn production*. *Chem. Phys.*, 2014. 16, 26816-26822. DOI: 10.1039/C4CP04346D
- [5] **X. Zhang, Y. Lu.** *Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost*. 4. *Polymer Reviews*, 2014. 54, 677-701. DOI:10.1080/15583724.2014.935858
- [6] **T. kalous, P. Holec, et Y. Lu.** *The Optimization of Alternating Current Electrospun PA 6 Solutions Using a Visual Analysis System*. *Polymers*, 20. <https://doi.org/10.3390/xxxxxx>
- [7] **KALOUS, TOMÁŠ.** Studium technických možností střídavého elektrického zvlákňování. Liberec, 2020. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů. Vedoucí práce Pavel Pokorný.
- [8] **G. I. Taylor.** *Disintegration of Water Drops in an Electric Field*. 1382 *Proc. R. Soc.*, 1964. 280. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0151>.
- [9] **POKORNÝ, PAVEL.** Analýza procesu elektrostatického zvlákňování a možnosti jeho řízení. Liberec, 2012. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií. Vedoucí práce David Lukáš.
- [10] **O. Jirsak , P. Stanislav.** *Recent advances in nanofibre technology: needleless electrospinning*. *J. Nanomater.*, 2012. 9, 836-845. DOI:10.1504/IJNT.2012.046756.
- [11] **D. Mailley, A. Hebraud, G. Schlatter.** *A Review on the Impact of Humidity during Electro-spinning: From the Nanofiber Structure Engineering to the Applications*. 7. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021. <https://doi.org/10.1002/mame.v306.710.1002/mame.202100115>.

- [12] **S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, G. E. Wnek.** *Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit.* 6. *Polymer*, 2005. 25, 3372-3384. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.011>.
- [13] **VINTER, Jan.** Vliv molekulové hmotnosti PVB na jeho zvláknitelnost střídavým proudem. Liberec, 2020. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů. Vedoucí práce Tomáš Kalous.
- [14] **N. Bhardwayj, S. C. Kundu.** *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique.* 3. *Biotechnology Advances*, 2010. 325-347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- [15] **O. Jirsak, F. Sanetrnik, D. Lukas, V. Kotek, L. Martinova, J. Chaloupek.** (2006) A Method of Nanofibres Production from a Polymer Solution Using Electrostatic Spinning and A Device for Carrying out the Method, EP 1673493.
- [16] **O. Jirsak, P. Stanislav.** *Recent advances in nanofibre technology: needleless electrospinning.* *J. Nanomater.*, 2012. 9, 836-845. DOI:10.1504/IJNT.2012.046756.
- [17] **B. Ding, X. Wang, J. Yu.** *Electrospinning: Nanofabrication and Applications.* Elsevier, 2018. ISBN: 978-0-323-51270-1.
- [18] **X. Wang, H. Niu, T. Lin.** *Needleless electrospinning of nanofibers with a conical wire coil.* *Polym Eng Sci*, 2009. 49: 1582-1586. doi:10.1002/pen.21377
- [19] **R. Kessick, J. Fenn, G. Tepper.** *The use of AC potentials in electro spraying and electrospinning processes.* 9. *Polymer*, 2004. 45, 2981–2984. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.056>
- [20] **J. Valtera, T. Kalous, et al.** *Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless and collectorless electrospinning.* 9. *Scientific Reports*, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38557-z>
- [21] **R. Jirkovec, J. Erben, et al.** *The effect of material and process parameters on the surface energy of polycaprolactone fibre layers.* *Materials & Design*, 2021. 205. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109748>
- [22] **E. D. Boland, J. A. Matthews, et al.** *Electrospinning collagen and elastin: Preliminary vascular tissue engineering.* *Frontiers in Bioscience*, 2004. 9, 1422-1432. DOI: 10.2741/1313.
- [23] **L. A. Smith, P. X. Ma.** *Nano-fibrous scaffolds for tissue engineering.* 3. *Journal of Cell Biology*, 1972. 54, 626-637. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2003.12.004>

- [24] **R. Jirkovec, T. Kalous, P. Holec, A. Samkova, J. Chvojka.** *Nanofibrous Scaffold for Bone Tissue Engineering via AC Electrospinning.* NewTech, 2019.
DOI: 10.11159/icnfa.124
- [25] **B. Farkas, A. Balogh, et al.** *Frequency and waveform dependence of alternating current electrospinning and their uses for drug dissolution enhancement.* International Journal of Pharmaceutics, 2020. 586. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119593>
- [26] **D. Lukas, A. Sarkar, P. Pokorny.** *Self-Organization of Jets in Electrospinning from Free Liquid Surface: A Generalized Approach.* J. Appl. Phys., 2008. 103.
doi:10.1063/1.2907967.
- [27] **A. P. Chattock.** *On the Velocity and Mass of the Ions in the Electric Wind in Air.* 294. Philosophical Magazine and Journal of Science, 1899. 48. 401-420.
<https://doi.org/10.1080/14786449908621431>
- [28] KOMES. TU v Liberci, 2018. Technická dokumentace AC zvláknovacího zařízení pro výrobu membrán.
- [29] **D. P. Ura, et al.** *The Role of Electrical Polarity in Electrospinning and on the Mechanical and Structural Properties of As-Spun Fibers.* 13. Materials, 2020.
doi:10.3390/ma13184169
- [30] **P. PEER, et al.** *Comparison of electrorheological measurement based on different methods of electric field generation.* 4. Applied Rheology, 2014. 24.12-15.
DOI: 10.3933/APPLRHEOL-24-42875
- [31] **N.R. Langley.** *Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks.* 4. Macromolecules, 1968. 348-352. <https://doi.org/10.1021/ma60004a015>.
- [32] **A. E. Likhtman, M. Ponmurugan.** *Microscopic Definition of Polymer Entanglements.* 4. Macromolecules, 2014. 47. 1470–1481.
<https://doi.org/10.1021/ma4022532>
- [33] **S. Abbott.** *Solubility Science: Principles in Practice.* 2021.
- [34] **D. Lukáš.** *Fyzika Polymeru.* Technická univerzita v Liberci, 2013. 2.
ISBN 978-80-7494-029-3.
- [35] **I. Prokopová.** *Makromolekulární chemie.* VŠCHT, 2007. 2.
ISBN 978-80-7080-662-3.
- [36] **G. Castori, E. Speranzini.** *Structural analysis of failure behavior of laminated glass.* Composites, 2017. 125, 89-99. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.062>

- [37] **A.S. Roy, S. Gupta, et al.** *Impedance spectroscopy of novel hybrid composite films of polyvinylbutyral (PVB)/functionalized mesoporous silica*. Composites, 2014. 58, 134-139. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.050>
- [38] **L. McKeen.** *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. 4. Elsevier, 2016. ISBN: 9780323508599
- [39] **Z. Wei, et all.** *Highly toughened PA6 using residue of plasticized PVB film via two-step reactive melt blending*. Natural Research, 2019. 186. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122052>
- [40] PVB: Technical datasheet. Kuraray EU [online]. [cit. 14-04-2021].
Dostupné z:
https://www.kuraray.eu/fileadmin/Downloads/pvb/160812_TDS_Mowital_B_EN.pdf
- [41] **TRUHANOVÁ, ALENA.** Průběh elektrického proudu vláknem polymerního roztoku při elektrostatickém zvlákňování. Liberec, 2018. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci. Fakulta Textilní, Fakulta Mechatroniky a mezioborových inženýrských studií