

Příprava uhlíkových nanovláken z ligninu pomocí střídavého zvlákňování

Bakalářská práce

Studijní program:

B3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

Nanomateriály

Autor práce:

Aleš Vidrich

Vedoucí práce:

Ing. Petr Mikeš, Ph.D.

Katedra chemie

Konzultant práce:

doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D.

Katedra chemie





Zadání bakalářské práce

Příprava uhlíkových nanovláken z ligninu pomocí střídavého zvlákňování

Jméno a příjmení: **Aleš Vidrich**
Osobní číslo: M17000118
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Zadávající katedra: Katedra chemie
Akademický rok: **2019/2020**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na dané téma.
2. Studium rozpustnosti ligninu v různých rozpouštědlových systémech, Hansenovy parametry rozpustnosti.
3. Vliv přísad ovlivňující fyzikálně chemické vlastnosti roztoku na parametry střídavého zvlákňování.
4. Studium vlivu fyzikálních parametrů na zvlákňovatelnost ligninu (tvar signálu, frekvence apod.).
5. Karbonizace připravených vzorků.
6. Závěr a vyhodnocení výsledků.

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

dle potřeby dokumentace
40-60 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. LEE, Byung-Gwan a Seung-Hwan LEE, 2017. Application of hybrid supercapacitor using granule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /activated carbon with variation of current density. *Journal of Power Sources* [online]. **343**, 545-549. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2017.01.094
2. ATKINS, P. W, Julio DE PAULA, 2013. *Fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-830-6.
3. HANSEN, Charles M., 2007. *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-0-8493-7248-3.
4. MCMURRY, John. *Organická chemie*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM; Vysoká škola chemicko-technologická, 2007. ISBN 978-80-214-3291-8.

Vedoucí práce:

Ing. Petr Mikeš, Ph.D.
Katedra chemie

Konzultant práce:

doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D.
Katedra chemie

Datum zadání práce:

7. října 2019

Předpokládaný termín odevzdání:

18. května 2020

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

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

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

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

Užiji-li bakalářskou 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 bakalářská 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.

31. května 2020

Aleš Vidrich

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Mikešovi Ph.D. za odborné vedení, trpělivost, cenné rady a konzultace při zpracování této práce. Rád bych také poděkoval Ing. Barboře Kopřivové za to, že si i přes svůj nabitý program vždy našla čas pomoci a umožnila tak realizaci této práce. V neposlední řadě děkuji také svým spolužákům za vzájemnou psychickou podporu.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou nanovláken z ligninu. V teoretické části je popisován lignin, jeho struktura a způsoby extrakce. Dále se hovoří o uhlíkových vláknech z ligninu a jejich výrobě. Teorie se věnuje také několika metodám výroby nanovláken. V experimentální části byly vyrobeny vlákna z ligninu. Vlákna byla morfologicky analyzována. Metody výroby se zaměřují na elektrostatické zvlákňování. Používáno bylo stejnosměrné i střídavé elektrické pole. Pro výrobu vláken byly navrženy rozpouštědlové systémy na základě Hansenovy teorie rozpustnosti. U připravených roztoků ligninu byl zkoumán relaxační čas a viskozita.

Klíčová slova

Lignin, nanovlákná, uhlíková vlákna, elektrostatické zvlákňování, rozpustnost

Abstract

This bachelor thesis deals with the preparation of lignin nanofibres. Lignin, its structure and extraction methods are described in the theoretical part. It then speaks about carbon fibres from lignin and their production. Theoretical part also concerns itself with a few methods of nanofibre preparation. In the experimental part fibres from lignin were made and morphologically analysed. Methods of fibre production are focused at the use of electrospinning. Both AC and DC electric fields were used. For the purpose of fibre production a few solution system were devised according to Hansen solubility parameters. Relaxation times and viscosity of the prepared lignin solutions were measured.

Key words

Lignin, nanofibre, carbon fibre, electrospinning, solubility

Obsah

Abstract.....	5
1 Úvod.....	13
2 Teoretická část.....	14
2.1 Lignin.....	14
2.1.1 Struktura	14
2.1.2 Extrakce ligninu.....	17
2.1.3 Hansenovy parametry rozpustnosti ligninu.....	18
2.2 Uhlíková vlákna z ligninu.....	20
2.2.1 Historie výroby uhlíkových vláken z ligninu.....	21
2.2.2 „Pretreatment“ ligninu.....	22
2.2.3 Tepelné zpracování vláken.....	24
2.3 Metody přípravy nano- a mikrovláken.....	25
2.3.1 Elektrostatické zvlákňování.....	25
2.3.2 Další metody	25
3 Experimentální část.....	27
3.1 Použité přístroje a materiály.....	27
3.2 Metody zvlákňování.....	27
3.2.1 DC elektrospinning.....	27
3.2.2 AC elektrospinning.....	29
3.3 Roztoky ligninu.....	30
3.3.1 Výběr rozpouštědel a jejich systémů.....	30
3.3.2 Příprava roztoků	32
3.4 Rozpustnost a zvláknitelnost ligninu.....	33
4 Výsledky a jejich diskuze	34
4.1 DC elektrospinning vybraných roztoků	34
4.2 Relaxační čas a viskozita	36

4.2.1	Měření relaxačního času.....	36
4.2.2	Měření viskozity	38
4.3	Příprava vláken střídavým elektrickým polem.....	39
4.3.1	Morfologická analýza vláken vyrobených metodou AC elektrospinningu.....	40
5	Závěr	43
	Literatura.....	44

Seznam obrázků

Obrázek 2.1: Vzorce základních monomerních jednotek ligninu a vazby přítomné ve struktuře molekuly	15
Obrázek 2.2: Příklad struktury ligninu izolovaného z buku (Gargulak et al. 2015)	16
Obrázek 2.3: Schéma výroby uhlíkových vláken na bázi ligninu (Fang et al. 2017)	20
Obrázek 3.1: Schéma aparatury pro měření relaxačního času 1) struna připojená ke zdroji napětí 2) uzemněná struna 3) nanesený polymer	28
Obrázek 3.2: Schéma aparatury pro přípravu vláken. 1) lineární dávkovač (pumpa) 2) injekční stříkačka s polymerem 3) jehla připojená ke zdroji stejnosměrného napětí 4) kolektor	28
Obrázek 3.3: Schéma zařízení pro AC zvlákňování. 1) zdroj střídavého napětí 2) nádoba s polymerem 3) elektroda (vlevo) Skutečný snímek elektrody (vpravo)	29
Obrázek 4.1: SEM snímek připravených vláken z DMF (A) DMF/MeOH (B) DMAc (C) DMAc/MeOH (D) DMF/MeOH/AA (E) DMAc/MeOH/AA (F). Měřítka snímků je 20 μm	35
Obrázek 4.2: Průběh měření relaxačního času Rayleighovy-Plateauovy nestability. Nanesení roztoku (vlevo) rozpad na kapky (vpravo).....	37
Obrázek 4.3: Průběh měření relaxačního času elektrospinningu. Nanesení roztoku (vlevo) formování Taylorova kuželu (vpravo)	37
Obrázek 4.4: Reálný obrázek experimentu zvlákňování metodou střídavého napětí s viditelnou elektrodou a připravenými vlákny.....	40
Obrázek 4.5: Vlákná ligninu připravená metodou AC zvlákňování z roztoku DMAc/MeOH (A) DMF (B) DMAc/MeOH/AA (C) vzorek papíru s naprášenými vlákny z roztoku DMAc (D). Měřítka snímků A, B, C je 50 μm D má 20 μm	41

Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Polymerní komponenty rostlinné biomasy a rostlinných materiálů (Koch 2006).....	17
Tabulka 3.1: Hodnoty Hansenových parametrů ligninu a používaných rozpouštědel (Hansen 2007).....	30
Tabulka 3.2: Hansenovy parametry rozpustnosti používaných rozpouštědel a jejich systémů	32
Tabulka 4.1: Porovnání relaxačních časů R-P nestability a elektrospinningu v závislosti na použitém rozpouštědle.....	37

Seznam grafů

Graf 2.1: Příklad Teasova grafu ligninu s vyznačenou interakční oblastí a zkoumanými rozpouštědly	19
Graf 3.1: Výřez Teasova grafu ligninu a vybraných rozpouštědel používaných pro přípravu roztoků.	31
Graf 4.1: Analytický krabicový graf průměrů vláken připravených zvlákňováním roztoků z jehly.....	34
Graf 4.2: Závislost dynamické viskozity na úhlové frekvenci používaných rozpouštědel kromě DMAc/MeOH/AA.....	38
Graf 4.3: Závislost dynamické viskozity na úhlové frekvenci roztoku DMAc/MeOH/AA.....	39
Graf 4.4: Graf průměrů vláken připravených metodou zvlákňování střídavým napětím.	42

Seznam zkratk a symbolů

AA	kyselina octová
AC	střídavý proud
DC	stejnsměrný proud
DMAc	dimethylacetamid
DMAc/MeOH	roztok ligninu v dimethylacetamidu s methanolem
DMAc/MeOH/AA	roztok ligninu v dimethylacetamidu s methanolem a kyselinou octovou
DMF	dimethylformamid
DMF/MeOH	roztok ligninu v dimethylformamidu s methanolem
DMF/MeOH/AA	roztok ligninu v dimethylformamidu s methanolem a kyselinou octovou
DMSO	dimethylsulfoxid
EtOH	ethanol
FA	kyselina mravenčí
NaOH	hydroxid sodný
HCl	kyselina chlorovodíková
hm%	hmotnostní procenta
HNO ₃	kyselina dusičná
H ₃ PO ₄	kyselina fosforečná
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
LCF	uhlíková vlákna na bázi ligninu
MeOH	methanol
Na ₂ S	sulfid sodný
PAN	polyakrylonitril
PEO	polyethylenoxid
PVA	polyvinylalkohol
R _a	vzdálenost rozpouštědla od středu interakční oblasti polymeru
R ₀	interakční poloměr polymeru
RED	relativní rozdíl energií, je rovno R _a / R ₀
R-P	Rayleigh-Plateau
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SO ₂	oxid siřičitý

T_g	teplota skelného přechodu
-OH	hydroxyl
δ_H	Hansenův parametr rozpustnosti odpovídající vodíkovým můstkům
δ_D	Hansenův parametr rozpustnosti odpovídající vodíkovým můstkům
δ_P	Hansenův parametr rozpustnosti odpovídající vodíkovým můstkům
δ_t	Hildebrandův parametr rozpustnosti
η	dynamická viskozita

1 Úvod

Nanomateriály jsou v dnešní době již nedílnou součástí našich životů. Díky svému potenciálu našly využití v mnoha průmyslových odvětvích. Jedním z nanomateriálů jsou uhlíková nanovlákná. Ta jsou zásluhou svojí výborné pevnosti a malé váze dnes široce vyhledávaným materiálem používaným od medicíny a astronomii po výrobu sportovního vybavení. V současnosti je až 80 % veškerých uhlíkových vláken vyráběno z polyakrylonitrilu (PAN), který je produktem zpracování ropy. S narůstající poptávkou po uhlíkových vláknech je potřeba najít ekologickou i ekonomickou alternativu (Bajpai 2017).

Lignin je druhá nejrozšířenější organická látka. Je dostupnou obnovitelnou surovinou s vysokým obsahem uhlíku. Tato práce si klade za cíl ukázat lignin jako potenciálně levnou a environmentálně přijatelnou alternativu pro výrobu uhlíkových nanovláken.

Pro přípravu nanovláken z ligninu se zaměřujeme na využití nové metody zvláknování střídavým elektrickým polem. Z důvodu užití této metody bylo navrženo několik rozpouštědlových systémů pro přípravu roztoků ligninu. U roztoků byly změřeny relaxační časy a viskozita a diskutován jejich vliv na elektrostatické zvláknování. Vyrobena vlákna byla morfologicky analyzována pomocí elektronového mikroskopu.

2 Teoretická část

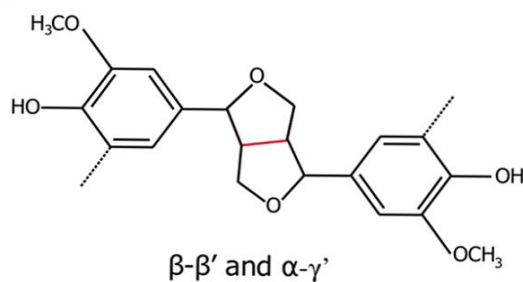
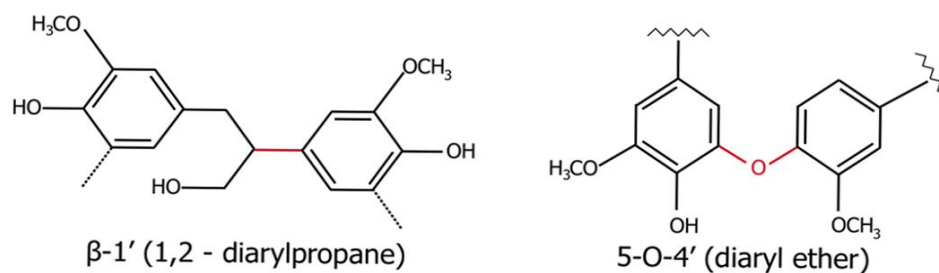
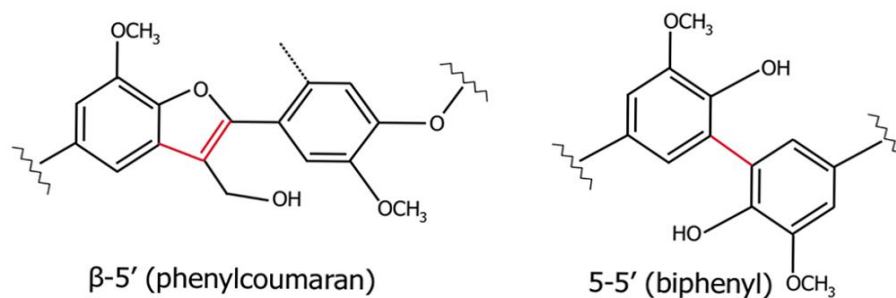
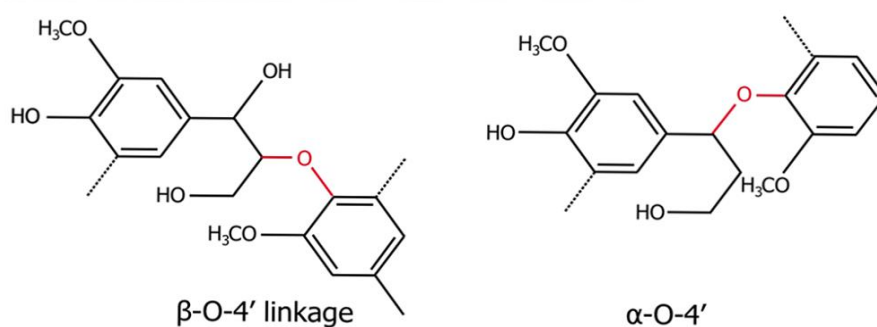
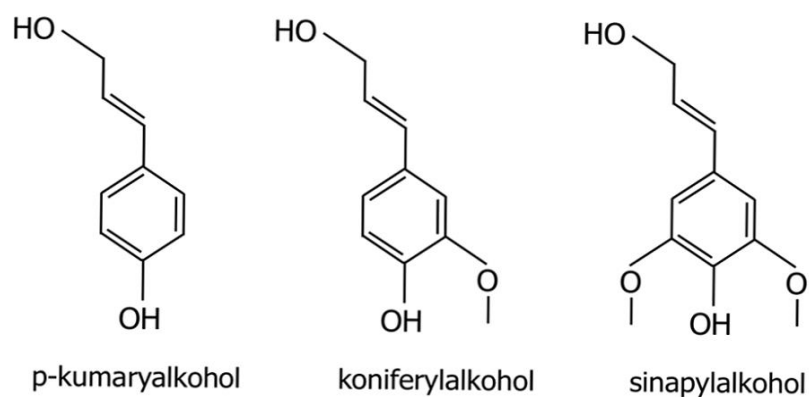
2.1 Lignin

Termín lignin pochází z latinského výrazu „lignum“ znamenající dřevo. Byl poprvé izolován ze dřeva v roce 1838 francouzským chemikem Payenem. Lignin se vyskytuje u cévnatých rostlin a zastává několik funkcí, například mění permeabilitu a zlepšuje tepelnou stabilitu buněčných stěn. Primárně ale slouží jako stavební materiál, který dodává strukturní pevnost rostlinným tkáním. Lignin tvoří kolem 15-40 % hmotnosti cévnatých rostlin, a je tudíž po celulóze druhým nejhojněji zastoupeným polymerem na Zemi (Faruk a Sain 2016).

Lignin je jedním z velice důležitých zdrojů pro syntézu ekologicky přijatelných polymerů. Získává se z přírodních obnovitelných zdrojů, je netoxický a má různá využití. Hlavní způsob získávání ligninu je jakožto vedlejší produkt papírenského průmyslu. Tímto způsobem se ligninu vyprodukuje i přes 30 milionů tun ročně, z čehož je většina ihned spálena jako palivo (Hatakeyama a Hatakeyama 2009).

2.1.1 Struktura

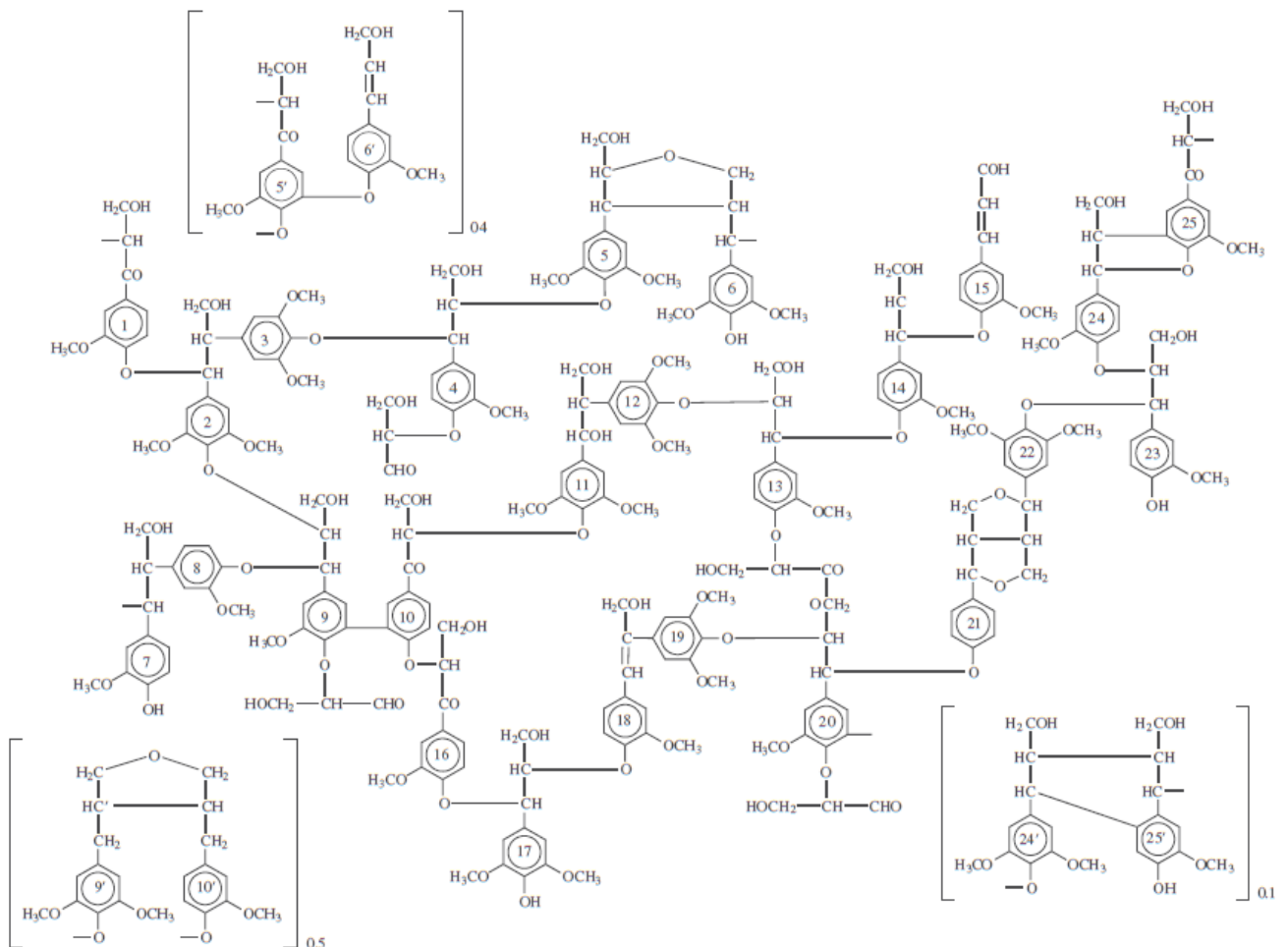
Lignin může být definován jako amorfní, polyfenolický materiál skládající se ze tří derivátů fenylypropanu. Těmito deriváty jsou monolignoly koniferylalkohol, sinapylalkohol a p-kumarylalkohol. V přírodě tyto monolignoly podléhají chemickým změnám a výslednými podjednotkami ligninu jsou pak p-hydroxyfenyl (H), guaiacyl (G) a syringyl (S). Podjednotky jsou spojeny vazbami uhlík-uhlík a etherovými vazbami, jak je vidět na obrázku 2.1 (Gargulak et al. 2015).



Obrázek 2.1: Vzorce základních monomerních jednotek ligninu a vazby přítomné ve struktuře molekuly

Molekula ligninu nemá přesně definované složení. Obecně vzato je chemicky a fyzikálně heterogenní povahy, která je přímo závislá na přírodních faktorech přítomných během syntézy. Jednotlivé monomery jsou tedy spojeny do trojrozměrného polymeru bez uspořádané a opakující se makromolekulární struktury (Hatakeyama a Hatakeyama 2009; Chung a Washburn 2016).

Heterogenita ligninu je pravděpodobně způsoben také odlišnostmi v enzymatickém aparátu různých druhů rostlin. Příkladem může být výrazný rozdíl v zastoupení jednotlivých monomerních jednotek u rostlin nahosemenných (softwood), dvouděložných (hardwood) a u trav. Přičemž softwood lignin obsahuje převážně G s malým množstvím H jednotek a hardwood lignin je směs G a S jednotek téměř bez obsahu H (Lourenço a Pereira 2018). U trav jsou G a S jednotky zastoupeny v podobném množství a H jednotek je více než u hardwood ligninu (Boerjan et al. 2003).



Obrázek 2.2: Příklad struktury ligninu izolovaného z buku (Gargulak et al. 2015)

2.1.2 Extrakce ligninu

Lignin je v rostlinách zakomponován společně s celulórou a hemicelulórou do komplexní struktury. Pro izolaci ligninu z této struktury byly vyvinuty různé metody (Chung a Washburn 2016). V tabulce 2.1 lze vidět různé zdroje ligninu a jejich porovnání v závislosti na obsahu ligninu, hemicelulózy a celulózy.

Tabulka 2.1: Polymerní komponenty rostlinné biomasy a rostlinných materiálů (Koch 2006)

Zdroj	(%) Ligninu	(%) Hemicelulózy	(%) Celulózy
Hardwood	16-24	25-35	43-47
Softwood	25-29	25-29	40-44
Bavlna	1	2	71
Konopí	6	22	70
Juta	13	14	71

Sulfátový proces – Nejčastější způsob výroby buničiny z biomasy. Největší část světové produkce probíhá právě touto metodou. Je založena na chemické reakci, která degraduje a rozpouští lignin. V posledním kroku tohoto procesu se využívá kondenzační reakce, která poskytuje hydrofobní lignin s obsahem asi 1 % síry. Hlavní používané chemikálie jsou NaOH a Na₂S.

Sulfitový proces – Je založen na reakci dřevné biomasy s SO₂ za zvýšené teploty a po dobu 3-7 hodin. Výsledný lignin je rozpustný ve vodě v důsledku vyššího množství obsažených sulfonátů. Tento lignin má i poměrně širokou distribuci molární hmotnosti a obsahuje velké množství popela.

Organosolv proces – Zahrnuje více metod používaných k extrakci ligninu z biomasy. Metody jsou založeny na použití směsí s organickými rozpouštědly, jako je například ethanol, methanol, kyselina mravenčí nebo octová. Tato metoda je velice efektivní a výsledný lignin s nízkou molární hmotností je bez obsahu síry. Bohužel je tento proces poměrně nákladný právě z důvodu použití organických rozpouštědel.

Metoda parní exploze – Tato metoda využívá stlačenou páru (200-2000 psi) o vysoké teplotě (180-230 °C) pro rozpuštění části biomasy a rozmělnění zbytku následnou prudkou expanzí. Takto získaný lignin má podobné vlastnosti jako organosolv lignin.

Předúprava zředěnou kyselinou – Lignin může být extrahován z biomasy i využitím různých kyselin, například H₂SO₄, HNO₃, HCl, H₃PO₄ a kyseliny šťavelové. Hlavním principem této metody je kyselá hydrolyza biomasy, při níž se uvolňují monosacharidy a oligosacharidy. Tento proces zanechává porézní strukturu tvořenou ligninem a hemicelulózou. Celkově je proces poměrně levný, ale výsledný lignin obsahuje zbytky cukrů a jejich derivátů (Chung a Washburn 2016).

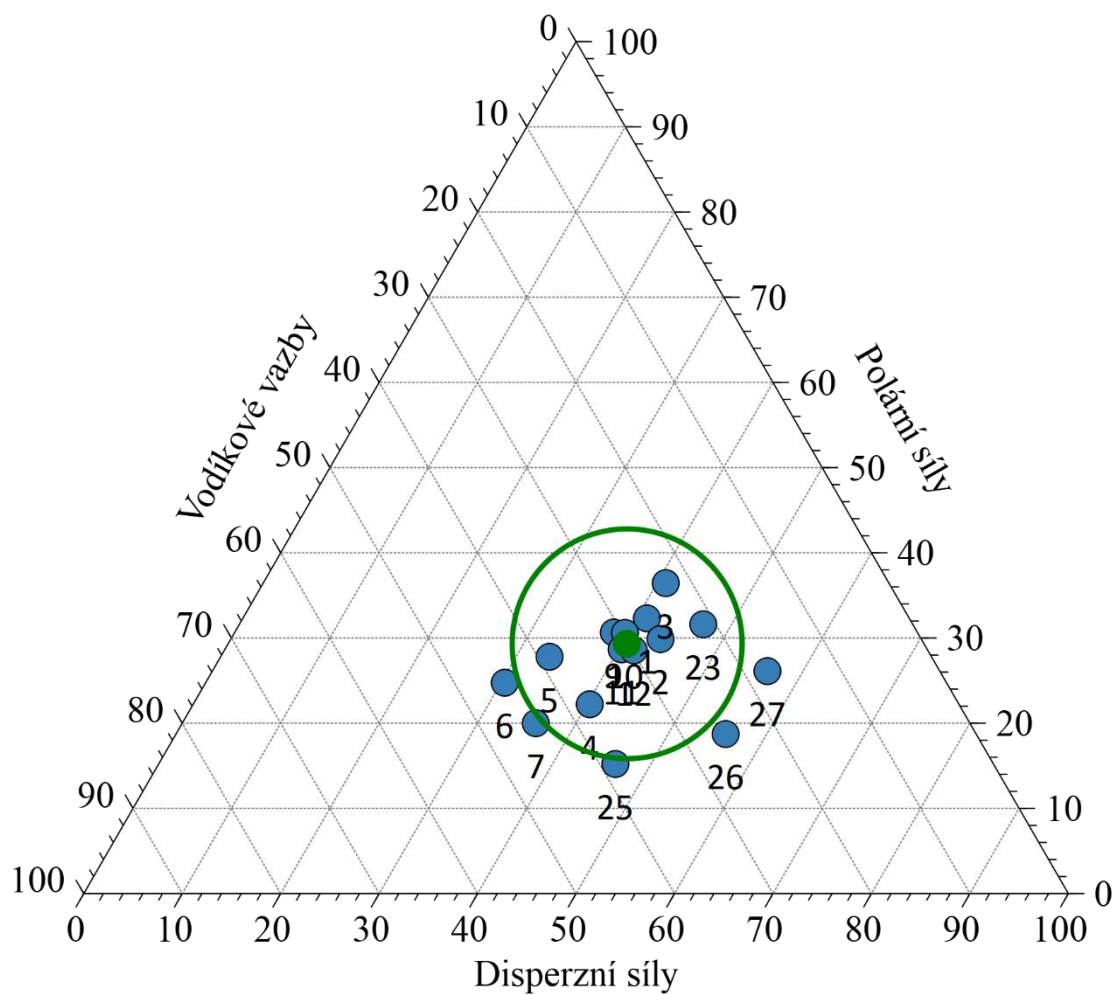
2.1.3 Hansenovy parametry rozpustnosti ligninu

Lignin je za normálních podmínek pevná látka a pro elektrostatické zvlákňování je ho tedy zapotřebí rozpustit. Pro určení vhodných rozpouštědel je výhodné použít Hansenovy teorie rozpustnosti (Hansen 2007). Tato teorie využívá obecný Hildebrandův parametr rozpustnosti δ_t , který dělí na 3 komponenty

$$\delta_t^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

kde δ_D odpovídá disperzním interakcím mezi dočasnými indukovanými dipóly, δ_P odpovídá polárním interakcím přítomným v případě molekul s permanentním dipólem a δ_H odpovídá vazbám vodíkovými můstky. Hansenovy parametry tvoří trojrozměrný prostor rozpustnosti dané látky. Do tohoto prostoru je vynesena kulová oblast se středem daným souřadnicemi rozpustnosti a empirickým poloměrem R_0 . Pokud se rozpouštědlo nachází v kulové oblasti, potom by mělo být schopno polymer rozpouštět (Hansen 2007).

Trojrozměrný systém je ale problematický na zobrazení, a tedy na interpretaci. Praktičtější řešením je Teasův trojúhelníkový graf využívající zlomkové Hansenovy parametry viz graf 2.1. Konstrukce Teasova grafu je založena na předpokladu, že všechny v něm zobrazované materiály mají stejnou hodnotu Hildebrandova parametru rozpustnosti. Celková přesnost informace o rozpustnosti je tedy tímto snížena. I přesto je Teasův graf hojně využívám právě pro svoji jednoduchost a názornost (Luo et al. 2010).

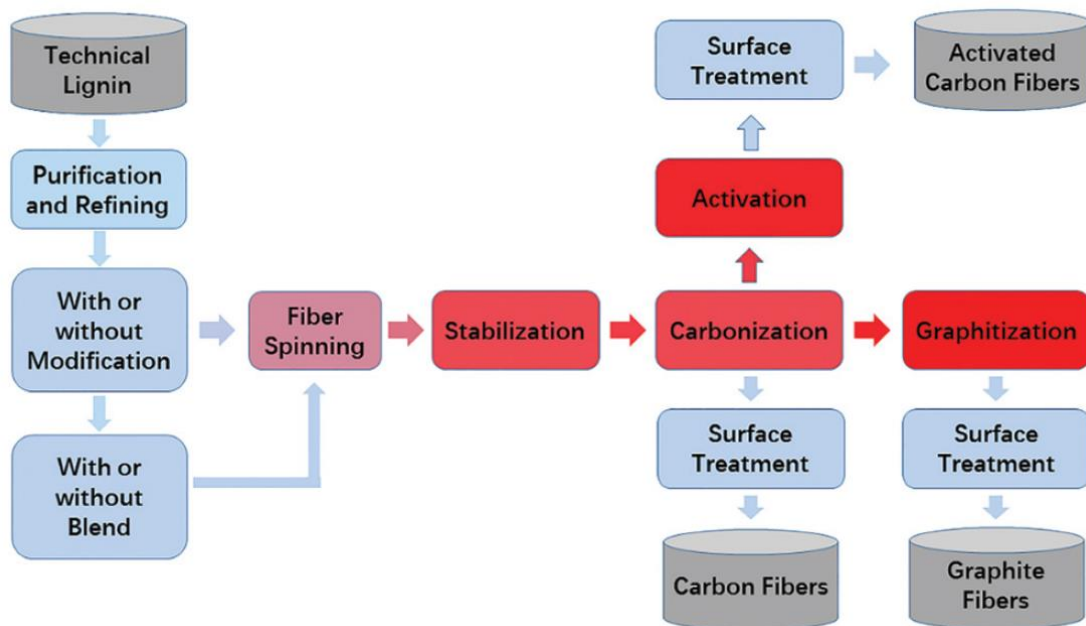


Graf 2.1: Příklad Teasova grafu ligninu s vyznačenou interakční oblastí a zkoumanými rozpouštědly

2.2 Uhlíková vlákna z ligninu

Uhlíkové vlákno je vláknenný materiál, který obsahuje alespoň 90 hm% uhlíku. Uhlíková vlákna jsou unikátní svými vlastnostmi, pro které jsou využívána například ve speciálních kompozitních materiálech. Vlákna jsou lehká, flexibilní a velice pevná, přičemž tyto vlastnosti jsou přímo závislé na jejich struktuře (Bajpai 2017).

Uhlíková vlákna (Lignin Carbon Fibre – LCF) se vyrábí z vláken prekurzor-
ních materiálů zahřátím na vysokou teplotu. Globálně nejvíce používané materiály pro výrobu prekurzor-
ních vláken jsou polyakrylonitril (PAN) a mezofázová smola (Baker a Rials 2013). Tyto materiály jsou poté zvlákněny například tavnou metodou, mokrým zvlákněním nebo elektrostatickým zvlákněním. Takto připravená vlákna se poté podrobí procesu tepelné stabilizace, při které se původní polymer zesílí a tím ochrání před smrštěním a tavením. Posledním krokem je tepelná karbonizace v ochranné atmosféře inertního plynu (Bajpai 2017).



Obrázek 2.3: Schéma výroby uhlíkových vláken na bázi ligninu (Fang et al. 2017)

2.2.1 Historie výroby uhlíkových vláken z ligninu

Výroba vláken z ligninu a jejich karbonizace začala v 60. letech 20. století. První patent hovořící o LCF byl podán v roce 1969. Patent se zabýval přípravou vláken z alkalického ligninu, thioligninu a lignosulfátu získaných z různých rostlin. Využívána byla metoda suchého, mokrého i tavného zvlákňování. Vytvořená vlákna autor následně karbonizoval a případně i aktivoval (Otani et al. 1969). V roce 1973 popsal Mansmann (1973) výrobu LCF metodou suchého zvlákňování za přítomnosti polymerních aditiv. Použit byl například lignosulfát s malým množstvím polyethylenoxidu (PEO). V patentu byl komentován i vliv viskozity, pH a přítomnost kovových iontů na zvlákňování. Dále v 70. letech byla prozkoumána struktura uhlíkových vláken na bázi ligninu pomocí rentgenové difrakce. Studie se zaměřila hlavně na dutiny ve vláknech, která byla karbonizována při 1500 °C a 2000 °C (Johnson et al. 1975). Metody výroby LCF byly dále vylepšeny a lignin byl získán z vedlejších produktů papírenského průmyslu chemickou solvolýzou. Navzdory tomu byla výroba LCF v závěru 70. let opuštěna ve prospěch vláken na bázi polyakrylonitrilu (PAN) (Fang et al. 2017).

Návrat k ligninu byl zaznamenán až po asi 13 letech, kdy Sudo a Shimizu (1987) podali patent na výrobu LCF z ligninu získaného metodou parní exploze. Stejní autoři (Sudo a Shimizu 1992) publikovali o pár let později nový způsob výroby LCF. Lignin získaný metodou parní exploze byl hydrogenován a následně extrahován chloroformem. Takto získaný prekurzor byl zvlákněn metodou suchého zvlákňování, stabilizován a karbonizován na uhlíková vlákna. Autoři dále svoji práci vylepšili využitím nových úprav prekurzoru, čímž dospěli k vyšším výtěžkům (Sudo et al. 1993).

Později v 90. letech se objevily studie zabývající se přípravou LCF z ligninu získaného organosolv procesem, konkrétně solvolýzou kyselinou octovou. V první z nich hovoří Uraki et al. (1995) o přípravě vláken z organosolv ligninu metodou tavného zvlákňování bez nutnosti chemických modifikací. Vlákna autoři dále stabilizovali postupným zahřátím na 250 °C a poté karbonizovali při 1000 °C. Takto vyrobená LCF prokazovala podobné vlastnosti vláknům z fenylovaného ligninu získaného parní explozí. V roce 1997 autoři vlákna dále aktivovali využitím páry. Výsledná aktivovaná uhlíková vlákna prokazovala lepší adsorbční vlastnosti, než

v té době komerčně dostupný aktivovaný uhlík (Uraki et al. 1997). V dalším roce bylo zkoumáno použití softwood organosolv ligninu na výrobu LCF. Bylo to poprvé, kdy byl použit právě softwood lignin bez jakýchkoliv modifikací pro výrobu LCF. Autoři používali sulfátový softwood lignin, který frakcionovali různými koncentracemi kyseliny octové. Takto byla získána frakce o malé molekulové hmotnosti (Kubo et al. 1998).

Využití elektrostatického zvlákňování ligninu se poprvé objevuje v oficiální publikaci až v roce 2007. Lallave et al. (2007) používá organosolv ligninu získaného metodou Alcell. To znamená, že byl lignin získán z biomasy promýváním roztokem ethanolu postupně vyšší koncentrace. Autoři získaný lignin rozpustili v ethanolu v poměru 1:1 lignin:ethanol a z roztoku připravili vlákna metodou elektrostatického zvlákňování bez přidání dalších polymerů. García-Mateos et al. (2018) roztok později vylepšili přidáním malého množství H_3PO_4 . Modifikace vedla k výraznému snížení času potřebného pro stabilizaci vláken. Výsledná vlákna vykazovala submikronové průměry s velkou povrchovou plochou. Roztok čistého ligninu však často nedosahuje potřebné viskoelasticity pro elektrostatické zvlákňování. Je proto výhodné využít příměs jiného polymeru, například PEO, PVA nebo PAN, pro zlepšení zvláknitelnosti (Poursorkhabi et al. 2015; Seo et al. 2011).

2.2.2 „Pretreatment“ ligninu

Technický lignin je ve většině případů velmi obtížně využitelný bez jeho předchozí úpravy. Je to především z důvodu přítomnosti různých nečistot z výrobního procesu a také široké disperzi molekulových hmotností. Pretreatment ligninu se tedy může shrnout do fáze čištění, frakcionace, modifikace, a nakonec případného přidání malého množství jiného polymeru pro zlepšení zvláknitelnosti (Fang et al. 2017).

Čištění – Je důležitým prvotním krokem zpracování ligninu pro účely zvlákňování, protože pro výrobu kvalitních vláken je zapotřebí velice čistý lignin. Nejjednodušší metodou čištění ligninu je jeho promývání vodou, zředěnými kyselinami, či různými organickými rozpouštědly. Hlavním účelem tohoto kroku je odstranění rozpustných nečistot a popela (Sun et al. 2015). V roce 2010 byl zveřejněn nový způsob získávání ligninu z černého výluhu, který je vedlejším produktem při sulfátovém zpracování

biomasy. Jeho základem je precipitace ligninu z výluhu a následné okyselení jeho disperze. Tím bylo dosaženo lepších výtěžků znatelně čistšího ligninu (Tomani 2010). Tento proces se tedy může zařadit mezi způsoby čištění ligninu.

Frakcionace – Molekulová hmotnost je jedním ze zásadních parametrů ovlivňující zvláknitelnost a celkovou tepelnou stabilitu ligninu. Obecně mají ligniny s vyšší molekulovou hmotností i vyšší teplotu skelného přechodu T_g , přičemž se může stát, že je tato teplota vyšší než teplota rozkladu. Takový lignin je nevhodný pro jednu z nejužívanějších metod – tavné zvláknování. Naopak lignin s příliš malou molekulovou hmotností má horší tepelnou stabilitu a působí problémy ve fázi termického zpracování vláken. Industriální lignin se tak po čištění následně chemicky nebo fyzikálně frakcionuje na ligniny dle molekulové hmotnosti (Fang et al. 2017).

- **Chemická frakcionace** – Při chemické frakcionaci se využívá rozdílné rozpustnosti ligninu v závislosti na molekulové hmotnosti. Běžně používanou metodou je extrakce rozpouštědlem s postupně se zvyšující koncentrací. Další častým způsobem je kombinace dichlormethanu a methanolu jako extrakčních činidel. Důležitým faktorem ovlivňující rozpustnost ligninu je pH. Pro příklad lignin získaný při sulfátovém procesu je rozpustný v zásadách, ale nerozpustný v kyselinách. Stupňováním pH extrakčního činidla se tedy dá docílit rozdělení na různé frakce (Mörck et al. 1988)
- **Fyzikální frakcionace** – Hlavní metodou fyzikální frakcionace je filtrace ligninu založená na rozdílných velikostech polymerních řetězců v závislosti na molekulové hmotnosti. Navíc k filtraci se může přidat i krok využívající iontoměnič s cílem odstranit popel a jiné organické nečistoty (Brodin et al. 2009; Keyoumu et al. 2004).

Modifikace – Čištění a frakcionace zlepšují zpracovatelnost ligninu. Určité vlastnosti ligninu (například přítomnost mnoha $-OH$ skupin) bohužel stále zůstávají. Tyto vlastnosti mohou působit problematičtě při použití některých metod, například tavného zvláknování. Při tavném zvláknování způsobují $-OH$ skupiny nežádoucí síťování ligninu, které tak zamezuje správnému zvláknování. Opět je k této problematice chemický a fyzikální přístup. Chemická modifikace cílí především na záměnu $-OH$ skupin jejich esterifikací. Fyzikální modifikace spočívá v tepelné úpravě ligninu s cílem zvýšit teplotu skelného přechodu T_g (Fang et al. 2017).

2.2.3 Tepelné zpracování vláken

Po pretreatmentu ligninu následuje jeho zvláknění různými metodami, kterými se bude zabývat další kapitola. Finálním krokem převodu prekurzorních vláken na vlákna uhlíková je jejich tepelné zpracování zahrnující proces stabilizace a karbonizace (Yusof a Ismail 2012).

Stabilizace – Při procesu stabilizace se vlákna v přítomnosti vzduchu zahřívají na přibližně 200-300 °C. Toto zahřívání probíhá postupně a jeho hlavním cílem je síťování molekul a tím přípravě struktury odolné tavení. Při stabilizaci také v důsledku síťování dochází ke zvyšování teploty skelného přechodu T_g . Výsledná vlákna jsou v dalším kroku schopna odolat vzájemné fúzi a zachovat svoji morfologii. Pokud je při procesu stabilizace teplota zvyšována příliš rychle, může docházet k degradaci či slepování vláken. Po dosažení stanovené teploty se vlákna při této teplotě ponechávají různou dobu dle potřeb (Faruk a Sain 2016).

Karbonizace – Stabilizovaná vlákna schopná vydržet vysoké teploty jsou v tomto procesu zahřívána na 800-1400 °C v přítomnosti inertní atmosféry. Během karbonizace dochází k výraznému poklesu obsahu látek jiných než uhlíku. Tyto látky se uvolňují v plynné formě a je tak zanechána struktura s obsahem například kolem 92 % uhlíku (Lin et al. 2012; Mainka et al. 2015). Vlivem této teploty dochází i k celkovým strukturálním změnám, především dalšímu síťování molekul (Foston et al. 2013).

2.3 Metody přípravy nano- a mikrovláken

Metody přípravy polymerních vláken jako jsou tavné, mokré a suché zvlákňování jsou široce využívány v polymerním průmyslu. Využívají se i při výrobě uhlíkových vláken. Tyto metody však produkují spíše vlákna s průměrem v mikroměřítku a větším (Fang et al. 2017). Byly proto vyvinuty a zkoumány metody nové, jako jsou například zvlákňování elektrostatické a odstředivé. V následující kapitole budou tyto metody krátce popsány.

2.3.1 Elektrostatické zvlákňování

Metoda výroby nanovláken dnes poměrně rozšířená. Využívá elektrických sil pro výrobu vláken z roztoku polymeru o průměru jednotek nanometrů až stovek mikrometrů. K tomuto účelu je zapotřebí napětí v řádu desítek kV. Při procesu zvlákňování je polymerní roztok držen ve tvaru kapky působícími kapilárními silami. Na tento roztok působí silné elektrické pole, jehož vlivem se povrch kapky nabíjí. Pokud je působící elektrické pole dostatečně silné, pak odpudivé elektrické síly překonají ty kapilární, dojde k tvorbě Taylorova kuželu, a nakonec k vytažení velmi tenkého vlákna (Bhardwaj a Kundu 2010). Běžně se elektrostatické zvlákňování dělí podle typu elektrody na bezjehlové a jehlové a podle typu používaného napětí na stejnosměrné (DC) a střídavé (AC) zvlákňování.

Vlivem střídání polarity náboje u AC zvlákňování dochází ke snížení bičování vláken v regionu nestability. Výsledná nanovlákna tak mají jinou strukturu, než ta vyrobená metodou DC zvlákňování (Sarkar et al. 2007). Střídání polarity náboje má také za následek, že výsledná vlákna jsou elektricky neutrální a není tak potřeba využít kolektor pro sběr vláken (Pokorný et al. 2013).

2.3.2 Další metody

Zvlákňování proudem vzduchu (air jet spinning)

Základem této metody je využití vysokotlakého proudu vzduchu jako hlavního prostředku k tvorbě vláken. Nejčastějším uspořádáním je systém soustředných trysek,

kde je polymer tlačěn vnitřní tryskou a vzduch tou vnější. Polymerní roztok je takto vytažen z trysky ve formě několika vláken. Vlivem proudícího vzduchu se rozpouštědlo z vláken rychle odpařuje a na kolektoru se vytváří nanovláknenná vrstva (Polat et al. 2016; Medeiros et al. 2009),

Odstředivé zvlákňování

Odstředivé zvlákňování využívá rychlé otáčení centrální spinnerety k vytlačení polymerního roztoku či taveniny skrze malé otvory. Pokud vlivem dostatečné rychlosti otáčení překoná odstředivá síla povrchové napětí zvlákňované látky, dojde k vytlačení polymeru skrze otvory. Proud polymerního roztoku se protáhne ve vlákno a rozpouštědlo se odpaří dříve, než toto vlákno dopadne na kolektor. Odstředivé zvlákňování je poměrně oblíbené díky své vysoké produkci, cenové efektivitě a bezpečnosti (Padron et al. 2013; Stojanovska et al. 2016).

Šablonová syntéza

Tato metoda využívá membránové šablony pro tvorbu nanovláken. Tyto membrány jsou často na bázi polykarbonátů či oxidu hlinitého. V membránách jsou póry s průměrem v nanoměřítku, jimiž je protlačován roztok polymeru. Polymer je v šabloně různými způsoby vysrážen za vzniku požadovaných nanostruktur. Lze tedy velmi přesně řídit například průměr vyráběných vláken. Metoda je ale poměrně časově a finančně náročná a má malou produktivitu (Cepak a Martin 1999; Cheng et al. 2008).

Metoda fázové inverze

Hlavním principem je separace polymeru a roztoku. Toho se dosahuje pomalým zmražením roztoku, přičemž vznikají vlákna polymeru a krystaly roztoku. Roztok je následně odstraněn, například sublimací. Vlákna vzniklá z roztoků o koncentraci nižší než 0,1 hm% mají průměr kolem 100 nm. Pokud je koncentrace vyšší dochází ke vzniku nevláknenné porézní struktury (Gutiérrez et al. 2008; Zhao et al. 2011).

3 Experimentální část

3.1 Použité přístroje a materiály

Lignin používaný v experimentech nám byl poskytnut firmou Bäckhammar. Jedná se o ligninovou frakci s vysokou molekulovou hmotností, která byla získána Mörckovou metodou (Mörck et al. 1986). K přípravě roztoků byly dále používány dimethylformamid (DMF), dimethylsulfoxid (DMSO), dimethylacetamid (DMAc), aceton, methanol, ethanol, kyselina octová a mravenčí od firmy Penta. Pro měření viskozity roztoků byl použit rotační viskozimetr RotoVisco RV1 od firmy Haake. Viskozita byla měřena geometrií dvou paralelních disků s označením C35/1°TI L. Doba měření byla nastavena na 180 sekund a počet měření na 500. Jako zdroj stejnosměrného vysokého napětí byl v experimentech použit Spellmann SL 150. Pro zvlákňování střídavým vysokým napětím byl využit zesilovač vysokého napětí Trek Model 50/12. Připravené vlákenné vzorky ligninu byly pozlaceny a poté snímány na elektronovém mikroskopu VEGA3 od firmy Tescan.

3.2 Metody zvlákňování

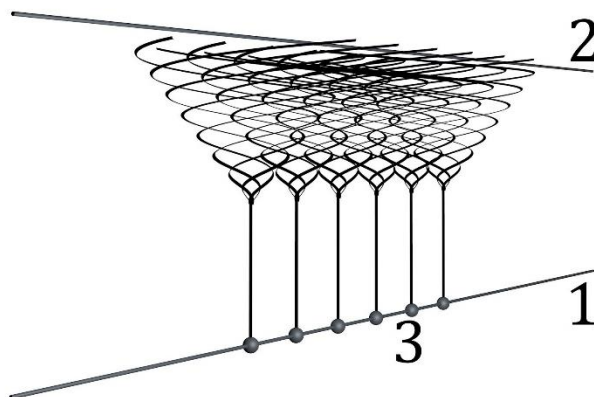
V následující kapitole budou stručně popsány metody a aparatury použité v experimentech pro zvlákňování roztoků ligninu.

3.2.1 DC elektrospinning

Stejnoseměrné zvlákňování bylo prováděno několika různými způsoby. První aparatura se skládala ze svislé kovové tyčky (elektrody), ke které byl připojen zdroj vysokého napětí. Nad elektrodou byl umístěn kolektor ve formě uzemněné kovové desky. Polymerní roztoky byly nanášeny v malém množství na elektrodu a zdroj stejnosměrného napětí byl nastaven na 20-25 kV.

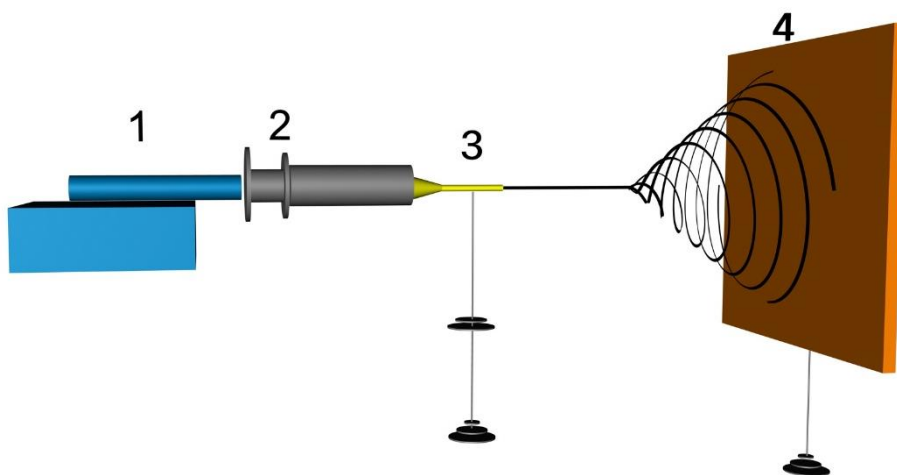
Další zařízení sestávalo ze dvou tenkých drátů natažených horizontálně nad sebou viz obrázek 3.1. Mezi dráty byla vzdálenost 16 cm. Ke spodnímu drátu byl

připojen zdroj stejnosměrného napětí nastavený na 20 kV. Horní drát byl uzemněn a sloužil jako kolektor. Polymer byl na elektrodu nanášen štětcem.



Obrázek 3.1: Schéma aparatury pro měření relaxačního času 1) struna připojená ke zdroji napětí 2) uzemněná struna 3) nanesený polymer

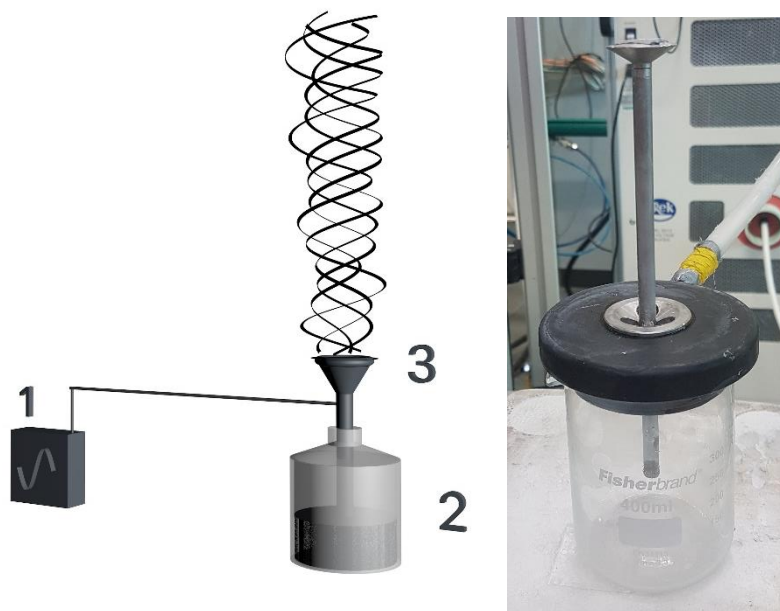
Poslední zařízení pro stejnosměrné zvlákňování bylo tvořeno (viz obrázek 3.2) injekční stříkačkou s polymerem, tenkou injekční jehlou, která byla připojena ke zdroji napětí, lineárním dávkovačem a uzemněnou kovovou deskou, na kterou byla vlákna deponována. Vzdálenost jehly a kolektoru byla 20 cm a použité napětí bylo 20 kV. Vlhkost vzduchu v místnosti při přípravě vláken byla $(23 \pm 1) \%$



Obrázek 3.2: Schéma aparatury pro přípravu vláken. 1) lineární dávkovač (pumpa) 2) injekční stříkačka s polymerem 3) jehla připojená ke zdroji stejnosměrného napětí 4) kolektor

3.2.2 AC elektrospinning

Ve finální fázi experimentů jsme se zabývali použitím metody AC zvlákňováním pro přípravu vláken z ligninu. Experiment jsme prováděli na aparatuře (viz obrázek 3.3) tvořené nádobou se speciální elektrodou a zdrojem střídavého vysokého napětí s možností změny frekvence a typu signálu. Zmíněná elektroda byla tvořena dutou kovovou tyčí, připojenou ke zdroji střídavého napětí. Skrze dutinu v elektrodě je možné dopravovat roztok polymeru z nádoby na mírně konvexní vrchní část elektrody. Během našeho experimentu jsme však horní ústí dutiny zakryli a nanášeli roztok ručně přímo na konvexní plochu elektrody. Zdroj napětí byl při experimentu nastaven na 50 kV a použitým tvarem signálu byl obdélník. Frekvence byla v průběhu experimentu měněna tak, že se vždy spustilo napětí s frekvencí 1 Hz a postupně se frekvence zvyšovala. Bylo pozorováno, že tento postup pomohl s „nastartováním“ zvlákňování. V závislosti na použitém roztoku byla konečná optimální frekvence 10-20 Hz.



Obrázek 3.3: Schéma zařízení pro AC zvlákňování. 1) zdroj střídavého napětí 2) nádoba s polymerem 3) elektroda (vlevo) Skutečný snímek elektrody (vpravo)

Stabilizace

Stabilizace vláken byla provedena pouze po AC zvlákňování, a to z důvodu nucené prodlevy před snímáním vláken na elektronovém mikroskopu. Vlákná byla stabilizována v peci nastavené na 250 °C po dobu 30 minut

3.3 Roztoky ligninu

Cílem této práce je výzkum zvlákňování ligninu pomocí střídavého elektrického pole. Metoda elektrostatického zvlákňování vyžaduje použití roztoku nebo taveniny. Námi používaný HMW lignin není termoplastický a je tedy nutné připravit jeho roztok. V první fázi této práce jsme se zabývali výběrem vhodných rozpouštědel a rozpouštědlových systémů pro přípravu roztoků ligninu.

3.3.1 Výběr rozpouštědel a jejich systémů

Pro výběr rozpouštědel jsme využili Hansenovy teorie rozpustnosti. Hansenovy parametry rozpustnosti pro používaná rozpouštědla a lignin jsou uvedeny v tabulce 3.1. Z parametrů rozpustnosti byly následně vypočteny jejich zlomkové hodnoty a sestaven Teasův graf.

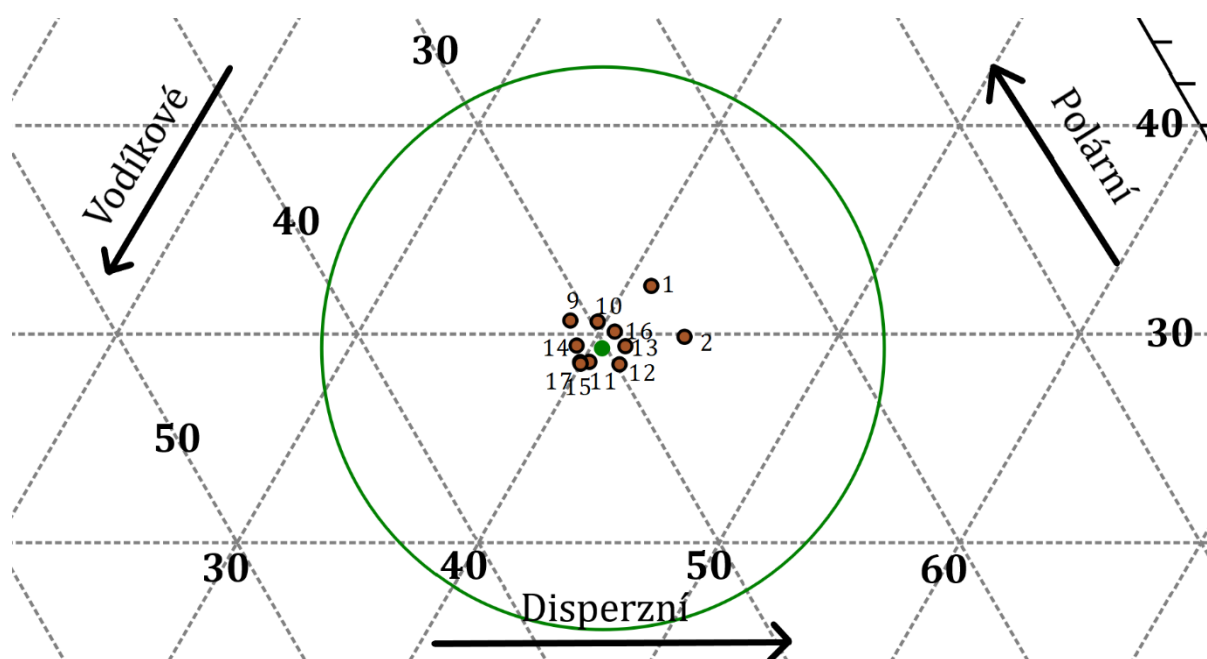
Tabulka 3.1: Hodnoty Hansenových parametrů ligninu a používaných rozpouštědel (Hansen 2007)

Číslo	Látka	δ_D	δ_P	δ_H	R_a^*	RED**
-	lignin	20,17	14,61	15,04	$R_0 = 11,7$	-
1	DMF	17,4	13,7	11,3	6,75	0,58
2	DMAc	16,8	11,5	10,2	8,86	0,76
3	DMSO	18,4	16,4	10,2	6,26	0,53
4	AA	14,5	8,0	13,5	13,25	1,13
5	FA	14,3	11,9	16,6	12,15	1,04
6	methanol	15,1	12,3	22,3	12,68	1,08
7	ethanol	15,8	8,8	19,4	11,36	0,97
8	aceton	15,5	10,4	7,0	13,02	1,11

* R_a – Vzdálenost rozpouštědla od středu kulové interakční oblasti polymeru.

** RED – Realtive Energy Difference. Je rovno poměru R_a/R_0

Na základě Teasova grafu byly z rozpouštědel sestaveny jejich systémy tak, aby se nacházely v oblasti rozpustnosti ligninu. Kromě těchto systémů byly pro přípravu roztoků použity i čisté DMF a DMAc. U rozpouštědlových systémů byly dopočítány příslušné Hansenovy parametry a následně byla všechna tato rozpouštědla vynesena do Teasova grafu viz graf 3.2. Všechna rozpouštědla a rozpouštědlové systémy, používané dále v experimentální části jsou uvedeny v tabulce 3.2.



Graf 3.1: Výřez Teasova grafu ligninu a vybraných rozpouštědel používaných pro přípravu roztoků.

Tabulka 3.2: Hansenovy parametry rozpustnosti používaných rozpouštědel a jejich systémů

Číslo	Látka	δ_D	δ_P	δ_H	R_a	RED
1	DMF	17,40	13,70	11,30	6,75	0,58
2	DMAc	16,80	11,50	10,20	8,86	0,76
9	DMF/MeOH (4:1)	16,86	13,42	13,50	6,90	0,59
10	DMF/MeOH/AA (8:1:1)	16,84	12,99	12,62	7,27	0,62
11	DMAc/MeOH (4:1)	16,38	11,66	12,62	8,49	0,73
12	DMAc/MeOH/AA (8:1:1)	16,36	11,23	11,74	8,97	0,77
13	DMAc/FA (4:1)	16,3	11,58	11,48	9,04	0,77
14	Aceton/FA (1:1)	14,90	11,15	11,80	11,56	0,99
15	Aceton/MeOH (2:1)	15,37	11,03	12,10	10,66	0,91
16	DMSO/AA (1:1)	16,45	12,20	11,85	8,45	0,72
17	DMSO/aceton/EtOH (9:6:10)	16,66	11,92	13,11	7,75	0,668

3.3.2 Příprava roztoků

Jedním z důležitých faktorů ovlivňující elektrostatické zvlákňování je koncentrace roztoku. Pokud je koncentrace příliš nízká, dochází k tvorbě kapek. Pokud je naopak příliš vysoká, potom je zvlákňování znemožněno z důvodu špatného toku rozpouštědla. Je tedy potřeba zvolit optimální koncentraci používaných roztoků (Bhardwaj a Kundu 2010). Optimální koncentrace pro tuto práci byla stanovena na 45 hm%.

Lignin byl k vybraným rozpouštědlům (viz tabulka 3.2) přidán tak, aby výsledná koncentrace jednotlivých roztoků odpovídala již zmíněným 45 hm%. Lignin jsme roztocích nechali rozpouštět za stálého míchání po cca 48 hodin.

3.4 Rozpustnost a zvláknitelnost ligninu

V první fázi přípravy experimentů jsme připravili vybrané roztoky. Po jejich přípravě následovalo vyhodnocení rozpustnosti. Z vybraných roztoků (viz tabulka 3.2) jsme jako první vyloučili DMAc/FA (4:1), neboť nebyl lignin rozpuštěn. Dalším krokem byl test zvláknitelnosti roztoků stejnosměrným napětím. Tento test jsme prováděli, protože metoda zvláknění střídavým napětím pracuje na velmi podobném principu, jako metoda používající napětí stejnosměrné. To znamená, že roztoky, z kterých v tomto testu nevznikala vlákna, jsme mohli z dalších experimentů a charakterizací vyřadit. Test zvláknitelnosti jsme prováděli pomocí aparatury s tyčovou elektrodou (viz kapitola 3.2.1). Roztoky jsme postupně nanášeli na očištěnou elektrodu a sledovali jsme, zda dochází k tvorbě Taylorových kuželů.

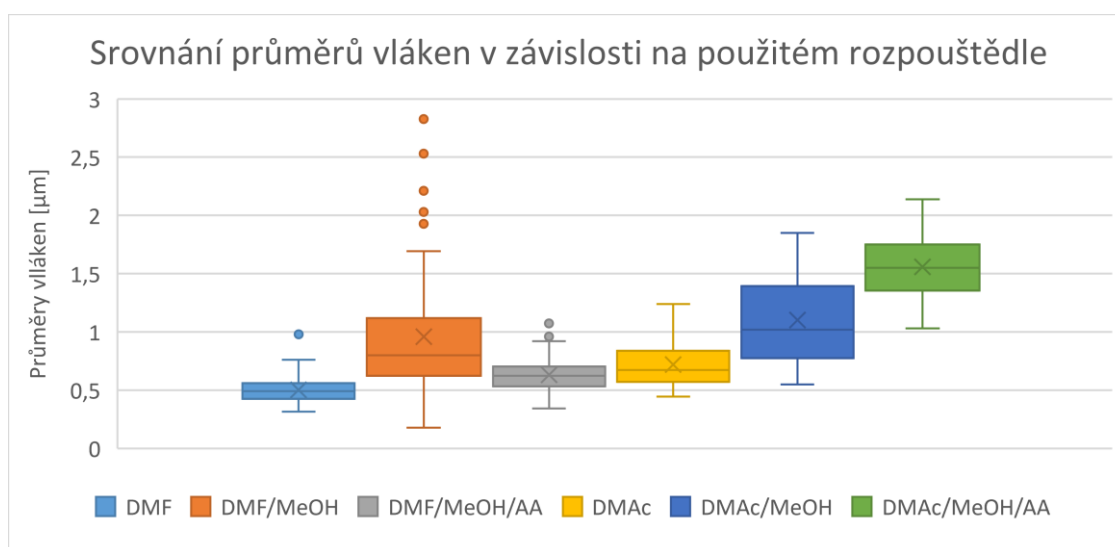
Roztoky na bázi DMF a DMAc v testu úspěšně zvlákněvali. Roztok Aceton/FA byl velmi viskózní a na elektrodě nezvlákněval. Aceton/MeOH byl příliš těkavý, a tak se velice rychle na povrchu vytvářela tenká vrstva zabraňující zvláknění. Vlákna se netvořila ani z rozpouštědel na bázi DMSO. Na základě tohoto testu se v dalších experimentech pracuje pouze s rozpouštědly na bázi DMF a DMAc

4 Výsledky a jejich diskuze

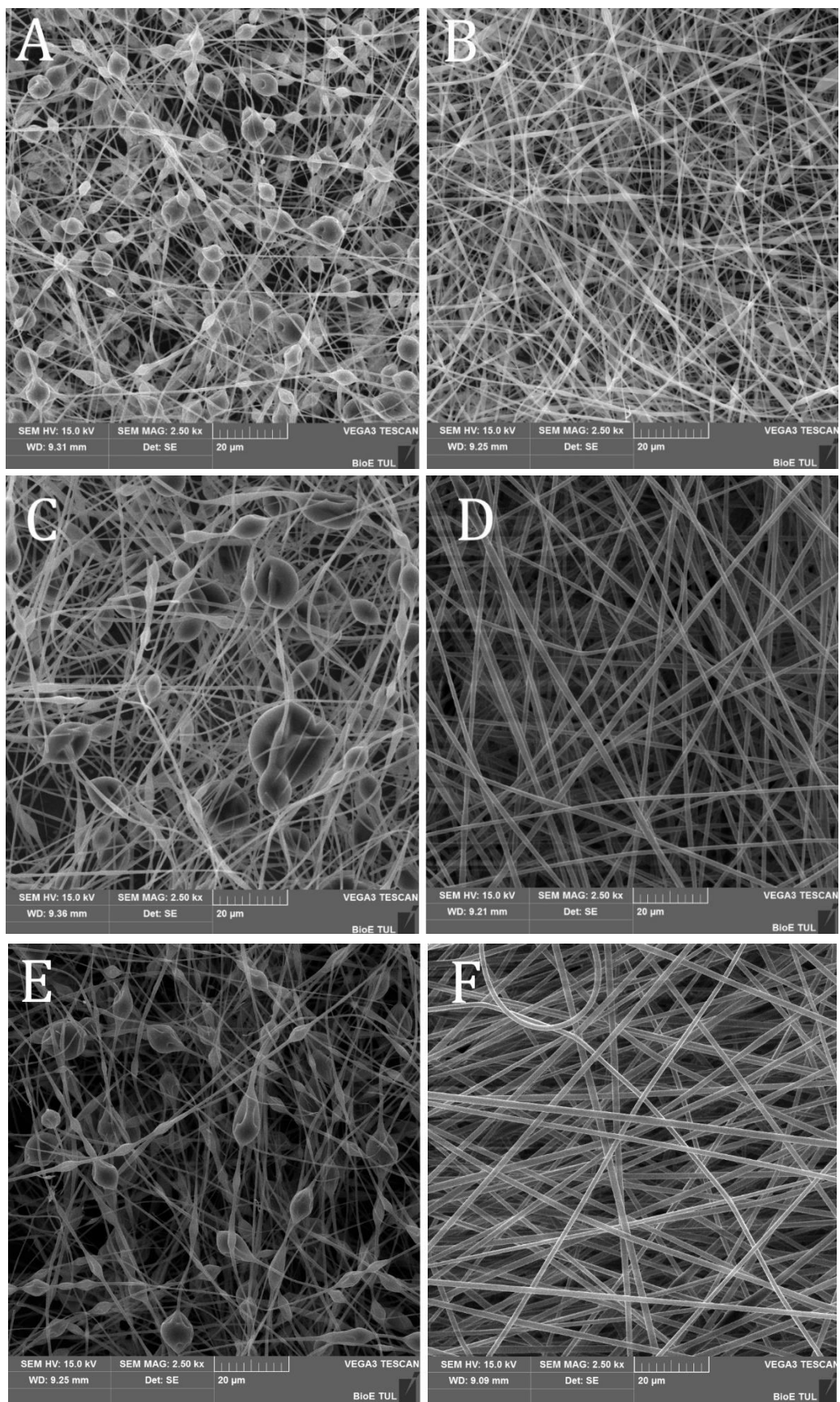
4.1 DC elektrospinning vybraných roztoků

Jedním z prvních experimentů byla příprava vlákných vzorků a porovnání jejich morfologií. Vlákna jsme z roztoků připravili metodou zvlákňování z jehly. Používané napětí bylo 20 kV. Získaná vlákna jsme pozlatili a snímali elektronovým mikroskopem. Ze snímků (viz obrázek 4.1) jsme pozorovali, že v případě roztoků na bázi DMF mělo přidání methanolu za následek výrazné snížení množství perliček ve vláknech. Při přidání kyseliny octové se kapky ve vláknech naopak opět objevují. V případě roztoků na bázi DMAc je opět pozorovatelné potlačení perliček v přítomnosti methanolu a perličky se neobjevují ani po přidání kyseliny octové.

Součástí morfologické analýzy bylo i zkoumání průměrů vláken ze snímků. Srovnání jsme vyjádřili v krabicovém grafu 4.1. Do měření průměrů vláken nebyly zahrnuty defekty. Při porovnání jednotlivých roztoků jsme pozorovali, že příměsi methanolu i kyseliny octové zvyšovali průměrnou hodnotu průměru vláken. V případě DMF/MeOH si myslím, že k pozorovanému výraznému nárůstu došlo částečně v důsledku zamezení tvorby perliček. Vlákna ale z DMF/MeOH nejsou rovnoměrná, což je v grafu viditelné přítomností několika okrajových bodů. Mírnou nerovnoměrnost jsme pozorovali i u vláken z DMAc/MeOH. V grafu se nerovnoměrnost projevuje větším rozptylem krabicové části.



Graf 4.1: Analytický krabicový graf průměrů vláken připravených zvlákňováním roztoků z jehly.



Obrázek 4.1: SEM snímek připravených vláken z DMF (A) DMF/MeOH (B) DMAc (C) DMAc/MeOH (D) DMF/MeOH/AA (E) DMAc/MeOH/AA (F). Měřítko snímků je 20 µm

4.2 Relaxační čas a viskozita

V následující části experimentu jsme se zaměřili na charakterizaci vlastností připravených roztoků. Měřenými parametry byly viskozita a relaxační čas.

4.2.1 Měření relaxačního času

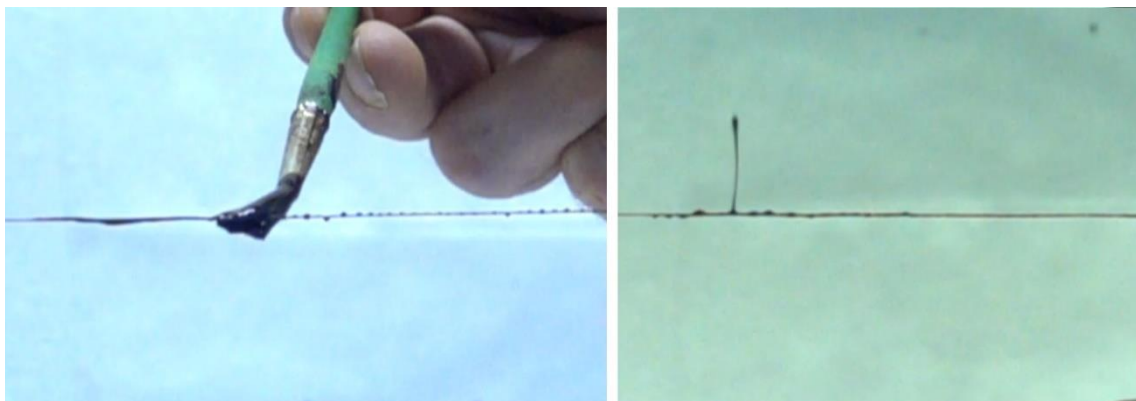
Hlavní odlišností AC od DC elektrospinningu je periodická změna polarity elektrody. Roztok na změnu polarity reaguje postupnou přeměnou náboje na svém povrchu. Teprve po změně náboje dochází k tvorbě Taylorova kuželu. Čas, mezi zánikem jednoho Taylorova kuželu, relaxace a tvorbou dalšího, je u každého polymerního roztoku odlišný. Tato doba je jedním z parametrů elektrostatického zvlákňování a nazývá se relaxační čas (Ramakrishna 2005). Myslíme si, že je důležitým ukazatelem možnosti aplikace zkoumaného roztoku pro metodu zvlákňování střídavým napětím. Naše hypotéza je taková, že čím je nižší relaxační čas, tím je větší pravděpodobnost úspěšného zvlákňování střídavým napětím. Relaxační čas by také mohl být jedním z hlavních faktorů ovlivňující produktivitu vláken z daného roztoku.

Pro měření relaxačního času jsme použili aparaturu složenou ze dvou strun (viz kapitola 3.2.1). V první části nebyl používán zdroj napětí a měřil se relaxační čas Rayleighovy-Plateauovy nestability neboli čas rozpadu naneseného roztoku na kapky viz obrázek 4.2. V druhé části experimentu jsme ke struně připojili zdroj vysokého napětí nastavený na 20 kV a měřili čas mezi nanesením roztoku a zformováním Taylorova kuželu viz obrázek 4.3. V obou částech byl relaxační čas měřen analýzou kamerového záznamu.

Při porovnání relaxačních časů (viz tabulka 4.1) jsme pozorovali korelaci mezi R-P nestabilitou a relaxačním časem elektrospinningu. U rozpouštědel na bázi DMF i DMAc mělo přidání kyseliny octové prokazatelný vliv na zvýšení relaxačního času. Přítomnost methanolu naopak mírně relaxační čas snížilo.



Obrázek 4.2: Průběh měření relaxačního času Rayleighovy-Plateauovy nestability. Nanesení roztoku (vlevo) rozpad na kapky (vpravo).



Obrázek 4.3: Průběh měření relaxačního času elektrospinningu. Nanesení roztoku (vlevo) formování Taylorova kuželu (vpravo)

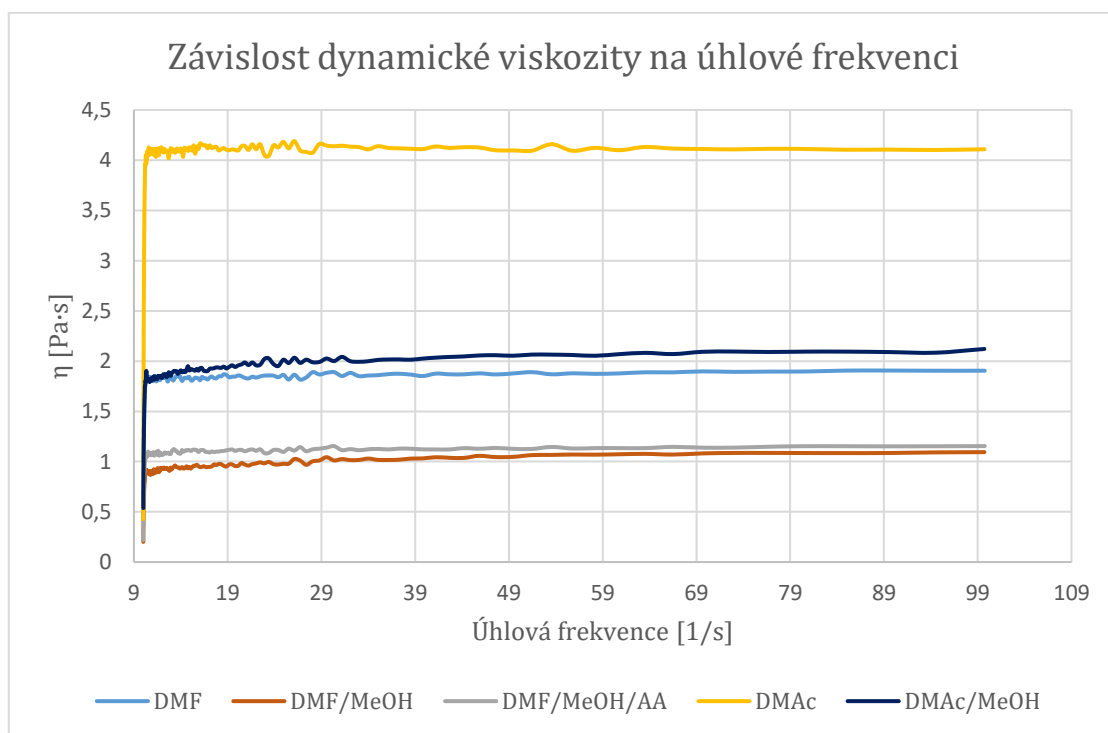
Tabulka 4.1: Porovnání relaxačních časů R-P nestability a elektrospinningu v závislosti na použitém rozpouštědle

Rozpouštědlový systém	Relaxační čas R-P [s]	Relaxační čas elektrospinningu [s]
DMF	1.8331 ± 0.3160	1.7580 ± 0.2977
DMF/MeOH	1.9653 ± 0.6980	1.6478 ± 0.1860
DMF/MeOH/AA	2.8633 ± 0.1809	2.3217 ± 0.4865
DMAc	5.7114 ± 0.3520	1.9837 ± 0.5045
DMAc/MeOH	2.9643 ± 0.3491	1.1261 ± 0.1367
DMAc/MeOH/AA	7.3909 ± 0.3160	2.5523 ± 0.3019

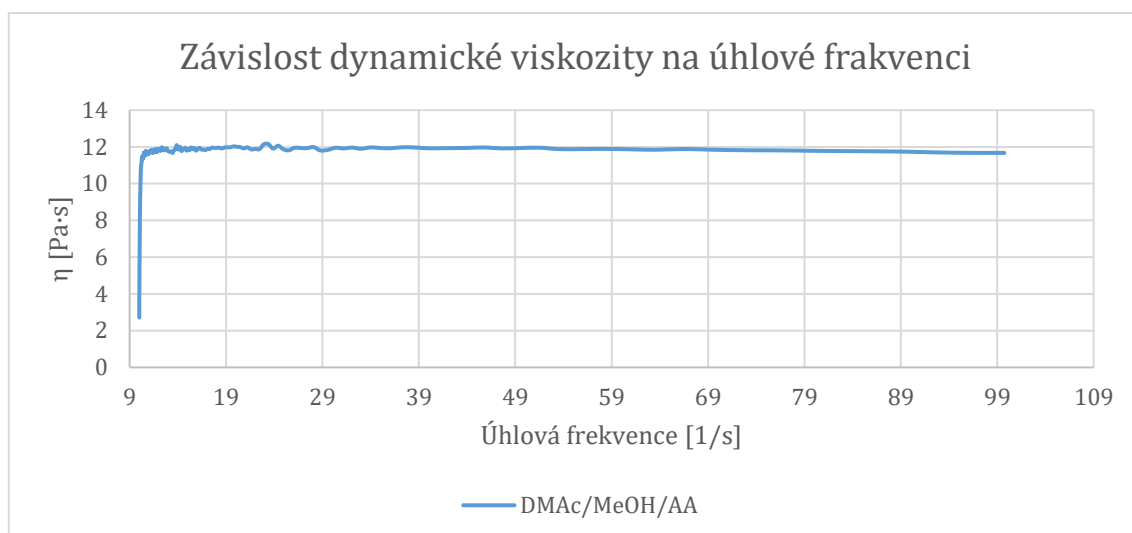
4.2.2 Měření viskozity

Viskozita je dalším z parametrů ovlivňující elektrostatické zvlákňování. Obecně viskozita roztoku určitým způsobem souvisí s mírou provázání polymerních roztoků. Nesmí být příliš nízká, neboť by docházelo k rozprašování roztoku místo tvorby vláken (Ramakrishna 2005).

Viskozita roztoků byla změřena rotačním viskozimetrem. Průběhy měření jsou pro přehlednost zpracovány do dvou grafů 4.2 a 4.3. V prvních vteřinách měření rostly viskozity roztoků vlivem počátečního tření, poté došlo k ustálení. Z dat je vidět, že přítomnost methanolu u obou typů rozpouštědel vedla k výraznému snížení viskozity roztoků. Tato změna koreluje s vlivem methanolu na relaxační čas. V případě DMAc má přítomnost kyseliny octové za následek několikanásobné zvýšení viskozity. Roztok DMAc/MeOH/AA byl z tohoto důvodu pro zachování přehlednosti vyčleněn do samostatného grafu.



Graf 4.2: Závislost dynamické viskozity na úhlové frekvenci používaných rozpouštědel kromě DMAc/MeOH/AA



Graf 4.3: Závislost dynamické viskozity na úhlové frekvenci roztoku DMac/MeOH/AA

4.3 Příprava vláken střídavým elektrickým polem

Finálním experimentem práce byl test na zvláknitelnost roztoků ligninu metodou střídavého napětí. Na základě předchozích výsledků jsme pro experiment použili roztoky na bázi DMF a DMac. Roztoky byly nanášeny na konvexní plochu elektrody viz kapitola 3.2.2. Zdroj vysokého střídavého napětí byl nastaven na 50 kV.

Prvním zkoušeným vzorkem byl roztok ligninu s DMF. Na začátek byla nastavena frekvence na 1 Hz a postupně byla zvyšována. Tento roztok viditelně produkoval vlákna, přičemž frekvence 20 Hz se zdála být optimální. Produkce procesu ale nebyla příliš vysoká. Roztok DMF/MeOH po zapnutí napětí vykazoval přítomnost Taylorových kuželů, ale žádná vlákna se nám nepodařilo zachytit. Docházelo tedy spíše k mírnému rozprašování roztoku. Roztok DMF/MeOH/AA se choval velice podobně, ale tvorba kuželů byla o něco intenzivnější. Roztok DMac opět neprodukoval vlákna, ale probíhalo stabilní rozprašování roztoku. DMac/MeOH byl druhým úspěšně zvláknujícím roztokem. Vlákna se tvořila ve větší míře, než tomu bylo u roztoku DMF. Optimální frekvence byla stanovena na 10 Hz. Roztok DMac/MeOH/AA, který má nejdelší relaxační čas, produkoval po zvýšení frekvence na 10 Hz „hustá a viditelně hnědá vlákna“. Při sběru vláken však byly pozorovány kapky rozpouštědla ve vzorku.

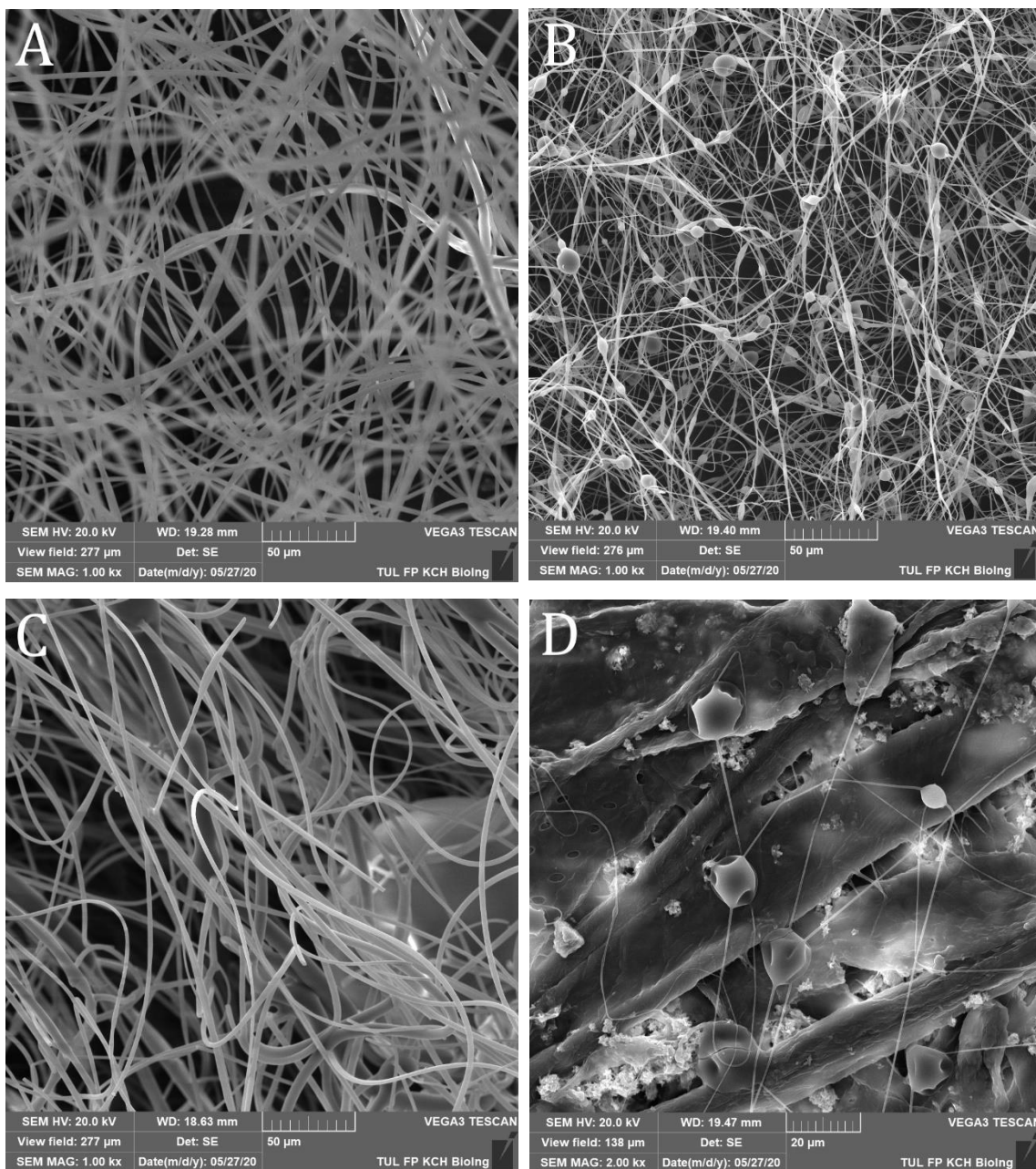


Obrázek 4.4: Reálný obrázek experimentu zvláknování metodou střídavého napětí s viditelnou elektrodou a připravenými vlákny

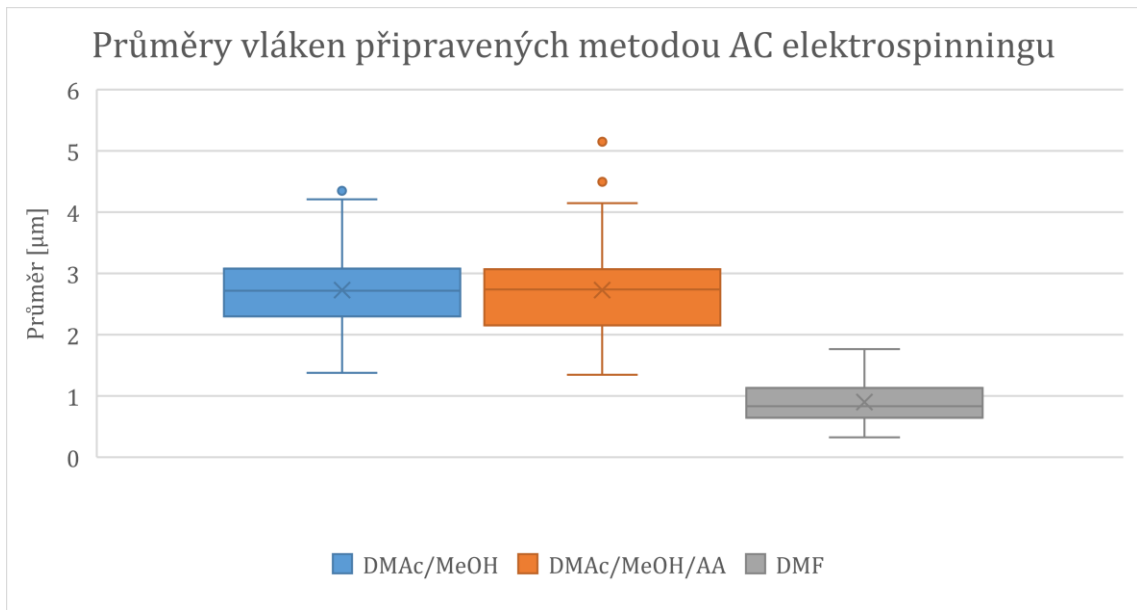
4.3.1 Morfologická analýza vláken vyrobených metodou AC elektrospinningu

Vzorky připravené z experimentu byly stabilizovány při 250 °C po dobu 30 minut a následně analyzovány pomocí elektronového mikroskopu. Ze snímků (viz obrázek 4.5) lze vidět, že vlákna připravená z DMF obsahují v porovnání s DMAc/MeOH velké množství perliček. Jednou z možných příčin je o něco menší hodnota viskozity v případě roztoku DMF. Vlákna připravená z DMAc/MeOH/AA jsou viditelně méně rovnoměrná. Ve vzorku jsou také přítomny větší částice ligninu, které vznikly vysušením kapek rozpouštědla.

Analýzou SEM snímků jsme porovnávali průměry připravených vláken. Jak je vidět v grafu 4.4 mají vlákna z roztoků na bázi DMAc průměr skoro stejný. U vláken z roztoku DMF je průměr menší, což je pravděpodobně z části způsobeno přítomností perliček.



Obrázek 4.5: Vlákna ligninu připravená metodou AC zvláknění z roztoku DMAC/MeOH (A) DMF (B) DMAC/MeOH/AA (C) vzorek papíru s naprášenými vlákny z roztoku DMAC (D). Měřítka snímků A, B, C je 50 μ m D má 20 μ m



Graf 4.4: Graf průměrů vláken připravených metodou zvlákňování střídavým napětím.

5 Závěr

Výsledky této práce ukazují na velký potenciál ligninu jako dostupného obnovitelného materiálu pro výrobu uhlíkových vláken. Cílem experimentální části této bakalářské práce bylo ověřit možnost použití ligninu pro přípravu uhlíkových vláken užitím střídavého elektrického pole. Cíl byl naplněn úspěšnou přípravou vlákenných vzorků ze tří různých roztoků ligninu. Karbonizace vláken nebyla prováděna. Proces karbonizace se řídí přesně daným postupem a je tak možno ho provést kdykoliv v pozdějších fázích výzkumu. V této práci jsme se zabývali především přípravou prekurzorů vláken z ligninu.

Součástí experimentální části bylo navržení vhodných rozpouštědel pomocí Hansenových parametrů rozpustnosti. Na základě testování zvláknitelnosti metodou stejnosměrného zvláknění byly z připravených roztoků vybrány vzorky na bázi DMF a DMAc pro další charakterizaci. Bylo prováděno měření relaxačních časů a viskozit roztoků. U vláken se zkoumala jejich morfologie a průměry. Bylo zjištěno, že relaxační čas i viskozita roztoků je silně závislá na složení rozpouštědlového systému a už i relativně malé množství aditivního rozpouštědla může výrazně ovlivnit jejich hodnoty. To ukazuje na potenciálně velice flexibilní možnosti úpravy roztoků směrem k vysoké produktivitě a optimální morfologii vláken.

V dnešní době je příprava uhlíkových vláken z ligninu pomocí střídavého elektrického pole v prvních fázích vývoje. Pro další výzkum v této oblasti navrhuje zaměření se na možnosti úpravy kraft ligninu pro zlepšení jeho rozpustnosti v environmentálně neškodných rozpouštědlech, například v acetonu. Další možností je výzkum použití jiných ligninů či návrh dalších rozpouštědlových systémů a jejich vhodná modifikace.

Literatura

- BAJPAI, P., 2017. *Carbon fibre from lignin*. Springer Singapore. SpringerBriefs in Materials. ISBN 978-981-10-4228-7. Dostupné z doi:10.1007/978-981-10-4229-4
- BAKER, D. A. a T. G. RIALS, 2013. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science* . **130**(2), 713–728. ISSN 00218995. Dostupné z doi:10.1002/app.39273
- BHARDWAJ, N. a S. C. KUNDU, 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. **28**(3), 325–347. ISSN 07349750. Dostupné z doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004
- BOERJAN, W., J. RALPH a M. BAUCHER, 2003. Lignin biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*. B.m.: Annual Reviews, **54**(1), 519–546. ISSN 1543-5008. Dostupné z doi:10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938
- BRODIN, I., E. SJÖHOLM a G. GELLERSTEDT, 2009. Kraft lignin as feedstock for chemical products: The effects of membrane filtration. *Holzforschung*. **63**(3). ISSN 1437-434X, 0018-3830. Dostupné z doi:10.1515/HF.2009.049
- CEPAK, V. M. a C. R. MARTIN, 1999. Preparation of polymeric micro- and nanostructures using a template-based deposition method. *Chemistry of Materials*. **11**(5), 1363–1367. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z doi:10.1021/cm9811500
- FANG, W., S. YANG, X.-L. WANG, T.-Q. YUAN a R.-C. SUN, 2017. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chemistry*. **19**(8), 1794–1827. ISSN 1463-9262, 1463-9270. Dostupné z doi:10.1039/C6GC03206K
- FARUK, O. a M. SAIN, ed., 2016. *Lignin in polymer composites*. Amsterdam ; Boston: Elsevier : William Andrew. ISBN 978-0-323-35565-0.
- FOSTON, M., G. A. NUNNERY, X. MENG, Q. SUN, F. S. BAKER a A. RAGAUSKAS, 2013. NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin. *Carbon*. **52**, 65–73. ISSN 00086223. Dostupné z doi:10.1016/j.carbon.2012.09.006

- GARCÍA-MATEOS, F. J., R. BERENQUER, M. J. VALERO-ROMERO, J. RODRÍGUEZ-MIRASOL a T. CORDERO, 2018. Phosphorus functionalization for the rapid preparation of highly nanoporous submicron-diameter carbon fibers by electrospinning of lignin solutions. *Journal of Materials Chemistry A*. **6**(3), 1219–1233. ISSN 2050-7488, 2050-7496. Dostupné z doi:10.1039/C7TA08788H
- GARGULAK, J. D., S. E. LEBO a T. J. MCNALLY, 2015. Lignin., ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., s. 1–26. ISBN 978-0-471-23896-6. Dostupné z doi:10.1002/0471238961.12090714120914.a01.pub3
- GUTIÉRREZ, M. C., M. L. FERRER a F. DEL MONTE, 2008. Ice-templated materials: Sophisticated structures exhibiting enhanced functionalities obtained after unidirectional freezing and ice-segregation-induced self-assembly. *Chemistry of Materials*. **20**(3), 634–648. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z doi:10.1021/cm702028z
- HANSEN, C. M., 2007. *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-0-8493-7248-3.
- HATAKEYAMA, H. a T. HATAKEYAMA, 2009. Lignin structure, properties, and applications. In: Akihiro ABE, Karel DUSEK a Shiro KOBAYASHI, ed. *Biopolymers*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, Advances in Polymer Science, s. 1–63. ISBN 978-3-642-13629-0. Dostupné z doi:10.1007/12_2009_12
- CHENG, F., Z. TAO, J. LIANG aj. CHEN, 2008. Template-directed materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Chemistry of Materials*. **20**(3), 667–681. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z doi:10.1021/cm702091q
- CHUNG, H. a N. R. WASHBURN, 2016. Extraction and types of lignin. In: *Lignin in Polymer Composites*. B.m.: Elsevier, s. 13–25. ISBN 978-0-323-35565-0. Dostupné z doi:10.1016/B978-0-323-35565-0.00002-3
- JOHNSON, D.J., I. TOMIZUKA a O. WATANABE, 1975. The fine structure of lignin-based carbon fibres. *Carbon*. **13**(4), 321–325. ISSN 00086223. Dostupné z doi:10.1016/0008-6223(75)90037-8

- KEYOUMU, A., R. SJÖDAHL, G. HENRIKSSON, M. EK, G. GELLERSTEDT a M. E. LINDSTRÖM, 2004. Continuous nano- and ultra-filtration of kraft pulping black liquor with ceramic filters. *Industrial Crops and Products*. **20**(2), 143–150. ISSN 09266690. Dostupné z doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.017
- KUBO, S., Y. URAKI a Y. SANO, 1998. Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping. *Carbon*. **36**(7–8), 1119–1124. ISSN 00086223. Dostupné z doi:10.1016/S0008-6223(98)00086-4
- KUMAR, M., M. HIETALA a K. OKSMAN, 2019. Lignin-based electrospun carbon nanofibers. *Frontiers in Materials*. **6**, 62. ISSN 2296-8016. Dostupné z doi:10.3389/fmats.2019.00062
- LALLAVE, M., J. BEDIA, R. RUIZ-ROSAS, J. RODRÍGUEZ-MIRASOL, T. CORDERO, J. C. OTERO, M. MARQUEZ, A. BARRERO a I. G. LOSCERTALES, 2007. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. *Advanced Materials*. **19**(23), 4292–4296. ISSN 09359648, 15214095. Dostupné z doi:10.1002/adma.200700963
- LIN, J., S. KUBO, T. YAMADA, K. KODA a Y. URAKI, 2012. Chemical thermostabilization for the preparation of carbon fibers from softwood lignin. *BioResources*. **7**(4), 5634–5646.
- LOURENÇO, A. a H. PEREIRA, 2018. Compositional variability of lignin in biomass. In: Matheus POLETTTO, ed. *Lignin - Trends and Applications*. B.m.: InTech. ISBN 978-953-51-3901-0. Dostupné z doi:10.5772/intechopen.71208
- LUO, C.J., M. NANGREJO a M. EDIRISINGHE, 2010. A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning. *Polymer*. **51**(7), 1654–1662. ISSN 00323861. Dostupné z doi:10.1016/j.polymer.2010.01.031
- MAINKA, H., L. HILFERT, S. BUSSE, F. EDELMANN, E. HAAK a A. S. HERRMANN, 2015. Characterization of the major reactions during conversion of lignin to carbon fiber. *Journal of Materials Research and Technology*. **4**(4), 377–391. ISSN 22387854. Dostupné z doi:10.1016/j.jmrt.2015.04.005
- MANSMANN, M., G. WINTER, G. PAMPUS a N. SCHON, 1973. Process for the production of carbon fibers. US3723609A. 27. březen 1973. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US3723609A/en?q=US3723609>
- MEDEIROS, E. S., G. M. GLENN, A. P. KLAMCZYNSKI, W. J. ORTS a L. H. C. MATTOSO, 2009. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and

- nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. **113**(4), 2322–2330. ISSN 00218995, 10974628. Dostupné z doi:10.1002/app.30275
- MÖRCK, R., H. YOSHIDA, K. P. KRINGSTAD a H. HATAKEYAMA, 1986. Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. 1. Functional groups (¹³C)-NMR-spectra and molecular weight distributions. *Holzforschung*. **40**(1), 51–60.
- MÖRCK, R., A. REIMANN a K. P. KRINGSTAD, 1988. Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. III. Fractionation of kraft lignin from birch. *Holzforschung*. **42**(2), 111–116. ISSN 0018-3830, 1437-434X. Dostupné z doi:10.1515/hfsg.1988.42.2.111
- OTANI, S., Y. FUKUOKA, B. IGARASHI a K. SASAKI, 1969. Method for producing carbonized lignin fiber. US3461082A. 12. srpen 1969. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US3461082A/en>
- PADRON, S., A. FUENTES, D. CARUNTU a K. LOZANO, 2013. Experimental study of nanofiber production through forcespinning. *Journal of Applied Physics*. **113**(2), 024318. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z doi:10.1063/1.4769886
- POKORNY, P, L KOCIS, J CHVOJKA, D LUKAS, J BERAN, M BILEK a K PEJCHAR, 2013. Alternating current electrospinning method for preparation of nanofibrous materials. 302–304.
- POLAT, Y., E. S. PAMPAL, E. STOJANOVSKA, R. SIMSEK, A. HASSANIN, A. KILIC, A. DEMIR a S. YILMAZ, 2016. Solution blowing of thermoplastic polyurethane nanofibers: A facile method to produce flexible porous materials. *Journal of Applied Polymer Science*. **133**(9). ISSN 00218995. Dostupné z doi:10.1002/app.43025
- POURSORKHABI, V., A. K. MOHANTY a M. MISRA, 2015. Electrospinning of aqueous lignin/poly(ethylene oxide) complexes. *Journal of Applied Polymer Science*. **132**(2). ISSN 00218995. Dostupné z doi:10.1002/app.41260
- RAMAKRISHNA, S., ed., 2005. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Hackensack, NJ: World Scientific. ISBN 978-981-256-415-3.

- SARKAR, S., S. DEEVI a G. TEPPER, 2007. Biased AC electrospinning of aligned polymer nanofibers. *Macromolecular Rapid Communications*. **28**(9), 1034–103. ISSN 10221336, 15213927. Dostupné z doi:10.1002/marc.200700053
- SEO, D. K., J. P. JEUN, H. B. KIM a P. H. KANG, 2011. Preparation and characterization of the carbon nanofiber mat produced from electrospun PAN/lignin precursors by electron beam irradiation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **28**, 31–34. Dostupné z: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_12811/08_paper.pdf
- SHIMIZU, K. a K. SUDO, 1987. Production of lignin-based carbon fiber. JPS62110922A. 22. květen 1987. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/JPS62110922A/en?q=JP62110922>
- STOJANOVSKA, E., E. CANBAY, E. S. PAMPAL, M. D. CALISIR, O. AGMA, Y. POLAT, R. SIMSEK, N. A. S. GUNDOGDU, Y. AKGUL a A. KILIC, 2016. A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC Advances*. **6**(87), 83783–83801. ISSN 2046-2069. Dostupné z doi:10.1039/C6RA16986D
- SUDO, K. a K. SHIMIZU, 1992. A new carbon fiber from lignin. *Journal of Applied Polymer Science*. **44**(1), 127–134. ISSN 00218995, 10974628. Dostupné z doi:10.1002/app.1992.070440113
- SUDO, K., K. SHIMIZU, N. NAKASHIMA a A. YOKOYAMA, 1993. A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon fiber precursor. *Journal of Applied Polymer Science*. **48**(8), 1485–1491. ISSN 00218995, 10974628. Dostupné z doi:10.1002/app.1993.070480817
- SUN, Y.-C., M. WANG a R.-C. SUN, 2015. Toward an understanding of inhomogeneities in structure of lignin in green solvents biorefinery. Part 1: Fractionation and characterization of lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **3**(10), 2443–2451. ISSN 2168-0485, 2168-0485. Dostupné z doi:10.1021/acssuschemeng.5b00809
- TOMANI, P., 2010. The lignoboost process. *Cellulose Chemistry And Technology*. **2010**(44), 53–58. Dostupné z: [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT44,1-3%20\(2010\)/P.53-58.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT44,1-3%20(2010)/P.53-58.pdf)
- URAKI, Y., S. KUBO, H. KURAKAMI a Y. SANO, 1997. Activated Carbon Fibers from Acetic Acid Lignin. *Holzforschung*. **51**(2), 188–192. ISSN 0018-3830, 1437-434X. Dostupné z doi:10.1515/hfsg.1997.51.2.188

- URAKI, Y., S. KUBO, N. NIGO, Y. SANO a T. SASAYA, 1995. Preparation of carbon Fibers from organosolv lignin obtained by aqueous acetic acid pulping. *Holzforschung*. **49**(4), 343–350. ISSN 0018-3830, 1437-434X. Dostupné z doi:10.1515/hfsg.1995.49.4.343
- YUSOF, N. a A.F. ISMAIL, 2012. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **93**, 1–13. ISSN 01652370. Dostupné z doi:10.1016/j.jaap.2011.10.001
- ZHAO, J., W. HAN, H. CHEN, M. TU, R. ZENG, Y. SHI, Z. CHA a C. ZHOU, 2011. Preparation, structure and crystallinity of chitosan nano-fibers by a solid–liquid phase separation technique. *Carbohydrate Polymers*. **83**(4), 1541–1546. ISSN 01448617. Dostupné z doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.009