



MINISTERSTVO VNITRA
ČESKÉ REPUBLIKY

NANO VIA

OVĚŘENÁ TECHNOLOGIE
typ aplikovaného výzkumu typu „Z“
vzniklý za podpory projektu VG 20122014078

TECHNOLOGIE VÝROBY TEXTILNÍHO LAMINÁTU
S OBSAHEM NANOVLÁKEN PRO NANOFILTRY

NANOVIA 2014 - Z/OT-01

Autoři zprávy: Ing. Marcela Munzarová
Ing. Radka Kotišová
doc. Ing. Martin Bílek, Ph.D.

OBSAH

1. ÚVOD
2. CÍLE PRO OVĚŘENÍ TECHNOLOGIE
3. TECHNOLOGIE VÝROBY NANOVLÁKEN
4. TECHNOLOGIE LAMINACE
5. TECHNOLOGIE VÝROBY LAMINÁTU Nanovia AntiVirus
 - 5.1. Použité materiály pro ověření technologie
 - 5.2. Parametry procesu výroby nanovlákněné vrstvy
 - 5.3. Parametry procesu laminace filtračního laminátu
 - 5.4. Technologický výrobní postup, parametry ověřené technologie
 - 5.5. Ověření dosažení požadovaných parametrů produktu
6. ZÁVĚR

1. ÚVOD

Požadavky na dosažení filtrační účinnosti filtračních médií v kombinaci s požadavkem na co nejvyšší prodyšnost filtračního média nutí výrobce filtračních médií hledat nové materiálové kombinace a technologické postupy výroby filtračních médií.

Jedním z nových materiálů může být nanovláknenná struktura vytvořená ze syntetického polymeru technologií elektrostatického zvlákňování.

V několika posledních letech se tyto materiály již přenesly z fáze vývoje do komerční praxe v různých segmentech průmyslové filtrace – kabinové filtry osobních a nákladních aut, filtrace vzduchu pro turbíny, atd..

V rámci projektu VG20122014078 jsme se zabývali možnostmi uplatnění nanovláknenné struktury ve filtračním médiu určeném pro výrobu skládaného filtru do ochranných obličejových masek s jedním nádechovým a výdechovým ventilem.

2. CÍLE PRO OVĚŘENÍ TECHNOLOGIE

Předmětem této zprávy je souhrn technologických a výrobních informací souvisejících se způsobem výroby, metodami testování a technickými parametry textilního filtračního média, designovaného pro filtraci mikroorganismů (bakterií a virů) a velmi jemných prachových částic. Toto filtrační médium bylo designováno pro použití ve skládaném filtru.

Ověření technologie výroby filtračního laminátu s nanovláknem bylo v celém výrobním rozsahu realizováno na průmyslových strojích, na kterých bude po ukončení projektu probíhat průmyslová výroba vyvinutého materiálu.

3. TECHNOLOGIE VÝROBY NANOVLÁKEN

Vývoj filtračního textilního média byl realizován na technologii Nanospider™, stroji s typovým označením NS8S1600U. Výrobní linka zahrnuje odvíjecí zařízení, zvlákňovací komoru, zařízení na kontinuální kontrolu tlakového spádu povlákňovaného materiálu a navíječ (viz obr. 1). Substrát (netkaná textilie) vstupuje do výrobního procesu ve formě velkonábalu o délce 500 – 2000 bm, v šíři 100 až 165 cm. Maximální šíře povlákňování substrátu je 162 cm, přičemž z každé strany je po výrobě třeba počítat s ořezem materiálu cca 1 cm.



Obr. 1: Výrobní linka obsahující technologii Nanospider™

Technologie Nanospider™ je unikátní patentovaná technologie výroby nanovláken z roztoku polymeru v silném elektrostatickém poli bez použití trysek. Tato technologie se zakládá na zajímavém objevu: je možné zvláknovat nejen za pomoci kapiláry z kapky polymeru procházejícího tryskou do elektrického pole, ale z celé tenké vrstvy roztoku polymeru. Technologie Nanospider™ umožňuje výrobu nanovláken z vodou rozpustných polymerů, z polymerů ředitelných rozpouštědly (jako jsou kyseliny nebo bipolární roztoky) či z meltů (tavenin polymerů). Jsou vhodné pro výrobu organických a anorganických vláken. Tato technologie je velmi mnohostranná a splňuje všechny náročné požadavky, jako jsou snadná přizpůsobitelnost výrobních parametrů a flexibilita nastavení dle individuálních představ výroby nanovláken.

Zvláknovací komora obsahuje 8 zvláknovacích elektrod, na kterých dochází k procesu elektrospinningu. Tloušťka nanovláknenné vrstvy se řídí rychlostí posuvu substrátu mezi odvíječem a navíječem. Kvalita respektive homogenita nanovláknenné vrstvy je kontrolována zařízením na kontrolu tlakového spádu. Toto zařízení může do určité míry na základě aktuálních výsledků řídit rychlost posuvu materiálu a tím okamžitě reagovat na výkyvy způsobené nehomogenitou substrátu a povláknění.

S ohledem na zamýšlený způsob použití textilního laminátu jako filtračního materiálu jsme produkt designovali pro princip hloubkové filtrace. Tento princip využívá materiálových kombinací s různou porozitou materiálu, která v dlouhodobém časovém horizontu zachytí určité množství nečistot, které ve filtru natrvalo „uvíznou“.

4. TECHNOLOGIE LAMINACE FILTRAČNÍHO MATERIÁLU

Povlákněný substrát má po výrobě požadované parametry filtrační efektivity a prodyšnosti, bohužel z hlediska mechanických vlastností není použitelný pro následující nezbytné výrobní kroky – řezání na pruhy, skládání, manipulaci při kompletaci výměnného filtru. Pro tyto procesy je vyrobená nanovláknenná vrstva velmi tenká a na substrátu mechanicky nestabilní. Jakákoli manipulace způsobí její destrukci a tudíž ztrátu požadované filtrační účinnosti.

Abychom tento zásadní problém odstranili, zařadili jsme do výrobního procesu filtračního média proces textilní laminace - spojení vyrobeného materiálu s krycí textilní vrstvou. Tato vrstva nanovláknennou vrstvu ochrání před mechanickým poškozením při následných procesech. Při vhodném výběru krycího materiálu tato krycí vrstva výsledný materiál také vyztuží, což je výhodné pro následný proces skládání.

Obecně existuje několik principů laminace netkaných textilií:

- tepelné spojování respektive termobonding, který lze s výhodou využít pro pojení vrstev z polymerů s podobnou teplotou tání,
- pojení taveninou lepidla – hot melt
- pojení práškovými tavnými lepidly
- pojení ultrazvukem

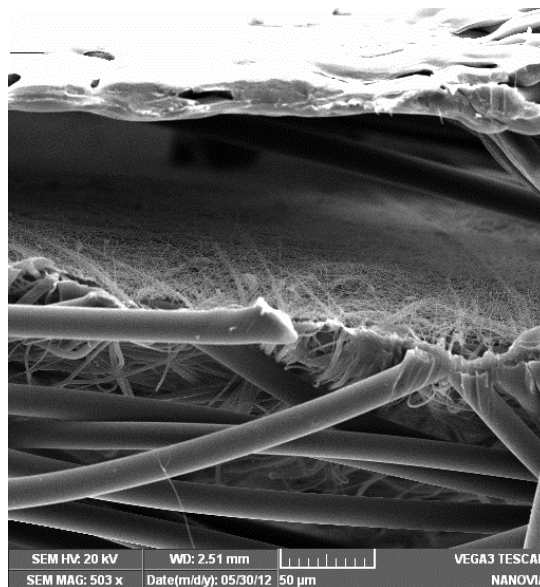
Výběr laminační technologie souvisel s vybavením firmy Nanovia, která disponuje laminačním zařízením využívajícím spojování pomocí práškových lepidel. V rámci

realizovaného vývoje bylo ověřeno, že tato technologie je využitelná i pro tento typ výrobku. Laminační proces nesmí poškodit nanovláknennou vrstvu a tím snížit její filtrační účinnost. Zároveň také musí být zachována potřebná prodyšnost materiálu, nesmí tudíž dojít k zalepení pórů materiálu lepidlem nebo krycím materiálem.

5. TECHNOLOGIE VÝROBY LAMINÁTU Nanovia AntiVirus

Výroba laminátu propojuje technologii výroby nanovláken na textilní substrát s technologií laminace textilií. Díky laminaci materiálu do struktury třívrstvého sendviče, se materiál stává průmyslově zpracovatelným a tedy použitelným k zamýšlenému účelu.

Využili jsme kombinace struktury meltblown, která nám poskytuje funkci předfiltru pro větší nečistoty, s nanovláknennou strukturou, která má funkci konečného filtru, umožňujícího vysoce efektivní filtraci velmi jemných prachových částic (na úrovni 0,3 μm) a mikroorganismů. Pro mechanické zpevnění výsledného kompozitu (viz obr. 2) jsme s výhodou využili strukturu spunbond, která laminát zpevňuje a kryje nanovláknennou vrstvu před otěrem nebo destrukcí.



Obr. 2: Struktura třívrstvého laminátu, pohled na nanovláknennou vrstvu na nosiči

5.1. Použité materiály pro ověření technologie

Textilní materiály

Nosič: SB/MB polypropylen 17 / 20 gsm

Krycí materiál : PP SB 25 gsm

Polymer

PVDF

Lepidlo

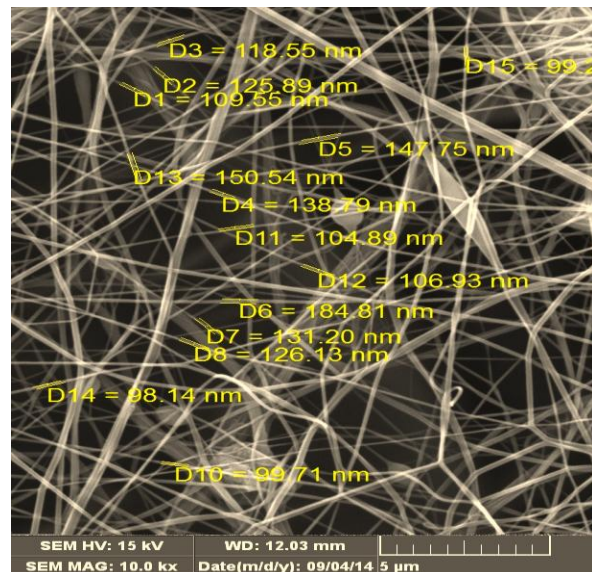
UNEX EVA TA6 zrnitost lepidla 80 – 200 μm

5.2. Parametry procesu výroby nanovláknenné vrstvy

Výrobní proces se skládá z přípravy polymerního roztoku a ze samotné výroby nanovláknenné vrstvy.

Roztok polymeru je připravován v míchacím stanovišti (kotlíku). Následně je přečerpán do výrobní linky. Při výrobě nanovláken dochází k odpařování rozpouštědla, které je ekologicky likvidováno ve spalovací jednotce. Pro dosažení správných parametrů vyrobené nanovláknenné vrstvy je zásadní udržování hodnoty vlhkosti vzduchu ve zvláknovací komoře.

Kontrola kvality vyrobeného materiálu je realizována kontrolou parametrů filtrační účinnosti, prodyšnosti materiálu a průměrů vláken nanovlákněné vrstvy (viz obr. 3).



Obr. 3: Struktura nanovlákněné vrstvy

Postup přípravy polymerního roztoku

Složení roztoku:

12% PVDF / DMAC+10 ml TEAB/1 kg roztoku

Příprava roztoku v kotlíku:

Otáčky míchadla - 80/min, zahřát na 50 °C, doba zahřátí min. 3 hodny (180 min), po rozpuštění polymer zchladit na max. 25°C, teplota roztoku se před jeho transportem do linky nesmí lišit od teploty ve výrobní hale o více než 1°C.

Parametry roztoku:

Viskozita roztoku 1100 mPa.s při teplotě 24°C.

Postup přípravy nanovlákněné vrstvy

Způsob výroby na stroji Nanospider NS8S1600U:

Vzdálenost elektrod: 220 mm

Napětí elektrod: 80/-20 (Kv)

Průměr elektrod (drátu): 0,2 mm

Průměr průvlaků: 0,6 mm

Pohyb nanášecích modulů: proti sobě

Frekvence dávkování do čerpadla polymerního roztoku:

■ plnicí 30 impulzů/min

■ odsávací 50 impulzů/min

Odtah vzduchu: 750 m³/hod

Rychlost posuvu podkladu: 1,6 m/min

Parametry vzduchu ve zvláknovací komoře

Teplota: 22-24C

Vlhkost: 35-40%

Požadované parametry materiálu po povlákání

- filtrační účinnost pro částice o velikosti 1.0 μm je > 99,9%
- filtrační účinnost pro částice o velikosti 0.3 μm je > 93,0%
- prodyšnost materiálu je > 250 l/m²/s

5.3. Parametry procesu laminace filtračního laminátu

Pro parametry filtračního média jsou při procesu laminace parametry použitého adheziva (množství, zrnitost, teplota tavení) a také typ krycího materiálu (prodyšnost, tepelná odolnost, pevnost, tuhost). Základním předpokladem pro výrobu filtračního laminátu s požadovanými parametry filtrační účinnosti a prodyšnosti je dodržení výrobního postupu laminace.

Výsledkem realizace ověřených technologií a mnoha výrobních a procesních testů je ověřený technologický výrobní postup s následujícími procesními parametry a materiálovým složením filtračního laminátu:

Postup přípravy nanovlákněného filtračního materiálu

Parametry nastavení laminačního zařízení Klieverik při procesu výroby nanovlákněného filtračního laminátu:

- Teplota kalandrovacího válce: 100 °C
- Předehřev: 9%
- Přítlak kalandrovacího válce: 3 bary
- Dávka lepidla: 3 g/m²
- Rychlost pohybu textilie: 3 m/sec.

Parametry finálního filtračního média po laminaci

- filtrační účinnost pro částice o velikosti 1.0 μm je > 99,9%
- filtrační účinnost pro částice o velikosti 0.3 μm je > 93,0%
- prodyšnost materiálu je > 190 l/m²/s

Materiálové složení

Použité adhezivum: UNEX EVA TA6 zrnitost lepidla 80 – 200 μm , dodavatel firma Dakota (Belgie)

Použitý krycí materiál: PP spunbond 25 gsm, dodavatel firma MOGUL (Turecko)

5.4. Technologický výrobní postup, parametry ověřené technologie

Jedná se o interní firemní materiál zahrnutý do výrobní dokumentace.

Nanovia s.r.o.	Technologický postup výroby materiálu Nanovia AntiVirus
A) Pokyny pro výrobu	
Před začátkem výroby je třeba ověřit, zda vzduch ve zvláknovací komoře má požadované hodnoty teploty a relativní vlhkosti. Dále je třeba zkontrolovat nastavení výrobního stroje včetně nastavení množství vzduchu	

odtahovaného ze zvlákňovací komory. Rovněž je nutné zkontrolovat, zda je v chodu klimatizace, odtahový ventilátor a příslušná vodní vypírka včetně požadovaného nastavení všech těchto technologií. Škálování je třeba ověřit, zda je nános nanovlákněné vrstvy na požadované hodnotě, případně upravit rychlost posuvu podkladového materiálu tak, aby docházelo k požadovanému nánosu vrstvy nanovláken, což je třeba ověřit měřeními prodyšnosti, tlakového spádu a frakční filtrační účinnosti. Před načerpáním zvlákňovacího roztoku do zásobních nádob v lince je třeba ověřit, zda má roztok požadované hodnoty koncentrace, viskozity, vodivosti a zda se **teplota zvlákňovacího roztoku neliší od teploty vzduchu ve výrobní hale o více jak 1 °C!**

B) Výrobní zařízení: Nanospider NS-8S-1600U

C) Šíře výrobku: zpravidla 100 cm nebo podle zadání

D) Materiálové složení a výrobní parametry:

Podkladový materiál	Bílý kompozit meltblown/spunbond, Ekotextil		
Nanovrstva	Prodyšnost (po povlákňení) při TS 200 Pa na ploše 20 cm ² :	180 - 230	l·m ⁻² ·s ⁻¹
	Tlakový spád (TEXTTEST FX 3300 @ 5 m·min ⁻¹) v Pa	80-95 Pa	
	Frakční filtrační účinnost u velikosti částic 1µm	≥ 99 %	
	Substrát+40Pa (PVDF)		

E) Nastavení výrobní linky

Napětí elektrod (kV)	zvlákňovací	80	Vzdálenost elektrod (mm)	220
	sběrná	-20	Odtah vzduchu (m ³ ·hod ⁻¹)	750
Frekvence dávkování pro čerpadla polymerního roztoku (impulz·min ⁻¹)	plnicí	30	Pohyb nanášecích modulů	proti sobě
	odsávací	50	Rychlost posuvu podkladu (m·min ⁻¹)	cca 1,6
Průměr zvlákňovací a sběrné elektrody (mm)		0,2	Průměr průvlaků (mm)	0,6

F) Parametry polymerního roztoku

Použitý polymer	PVDF	Použitá rozpouštědla	Dimethylace tamid
Výrobce	Solvay-Solexis	Výrobce	PENTA
Typ	Solef 1015	Čistota	p.a.
Koncentrace polymeru v roztoku (%)	12	Roztok:12% PVDF SOLEF 1015 / DMAC + 10 ml TEAB / 1 kg roztoku	

G) Příprava a cílové parametry zvlákňovacího roztoku

Otáčky míchadla (ot·min ⁻¹)	80	Temperovací teplota (°C)	50
Po rozpuštění polymeru zchladit na (°C)	25	Doba temperování (min)	180
Vodivost roztoku (µS·cm ⁻¹)		Viskozita roztoku (mPa.s)	1100

H) Cílové kvalitativní parametry výrobku (laminátu)

Prodyšnost (TEXTTEST FX 3300 @ 200 Pa, 20 cm ²) v l·m ⁻² ·s ⁻¹	Počet měření:	min. 5	180 - 230 l·m ⁻² ·s ⁻¹
Průměr vláken(nm): 100-200	Počet měření:	min. 15	100-200
Hodnota frakční filtrační účinnosti pro částice o velikosti 1 µm a větší (PALAS MFP 2000, DEHS) v %			≥ 99

CH) Nastavení laminovací linky

Použitá technologie laminace:	Klieverik		
Teplota kalandrovacího válce (°C): 100			
Přítlak kalandrovacího válce (Bar): 3			

Použité lepidlo: EVA T6		
Dávka lepidla ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$): 3		3
Po laminaci provést ořez na výslednou šíři (cm):		98
Návin materiálu pro velkoobchodní balení	380-450m (bm):	

5.5. Ověření dosažení požadovaných parametrů produktu

Z výrobní šarže 12140403_L byly odebrány vzorky a hodnoceny tyto parametry materiálu s těmito výsledky:

- filtrační účinnosti (%)
- tlakový spád (Pa)
- prodyšnost materiálu ($\text{l}/\text{m}^2/\text{s}$)

12140403_L	začátek			100 bm			250			400			konec		
Pozice	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
FÚ (%)	99,9	99,8	99,9	99,9	99,7	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,8	99,7	99,9	99,9	99,7
Tlak.spád (Pa)	85	86	90	91	87	88	89	90	90	90	87	85	89	91	84
Prodyšnost ($\text{l}/\text{m}^2/\text{s}$)	198	204	209	202	196	195	203	199	195	208	202	204	195	199	206

6. ZÁVĚR

Výše uvedený technologický postup výroby laminovaného filtračního materiálu byl ověřen při opakované výrobě hodnocením klíčových parametrů materiálu (filtrační účinnosti, takového spádu a prodyšnosti). Lze tedy zkonstatovat, že technologický a výrobní postup byl ověřen nejenom v procesu výroby, ale i z hlediska užitných vlastností textilního laminátu pro výrobu nanofiltrů.

Pracovníci přítomní při technologickém ověření:

Ing. Radka Kotišová

Zbyněk Havlíček

Daniela Rybková