

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE



LIBEREC 2007

Markéta NOVÁKOVÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta textilní
Katedra netkaných textilií
Studijní program: M3106 Textilní inženýrství
Studijní obor: Netkané textilie

VLASTNOSTI POLYURETANOVÝCH NANOVLÁKENNÝCH VRSTEV

PROPERTIES OF POLYURETHANE NANOFIBROUS LAYERS

Autor :	Markéta Nováková
Vedoucí diplomové práce :	Prof. RNDr. Oldřich Jirsák, CSc.
Konzultant :	Ing. Věra Soukupová, PhD.

Rozsah práce:

Počet stran textu: 54
Počet obrázků: 6
Počet tabulek: 3
Počet příloh: 5

Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 2. ledna 2007

.....

Podpis

Poděkování

Chtěla bych poděkovat především svým rodičům za všestrannou a velkorysou podporu během mého studia.

Děkuji Ing. Věře Soukupové, PhD. za konzultace a připomínky po celou dobu zpracovávání této práce. Také děkuji Filipovi Sanetrníkovi za jeho ochotu a pomoc při výrobě nanovláknenných vrstev a rovněž za jeho cenné rady.

Dále děkuji vedoucímu mé diplomové práce panu Prof. RNDr. Oldřichu Jirsákovi, CSc. za odborné rady a připomínky a jeho motivující nadšení pro výzkum.

Poslední dík patří mému příteli za trpělivost a ochotu naslouchat a mé sestře za pomoc s překlady.

Anotace

Tato práce se zabývá vlastnostmi polyuretanových nanovláknenných vrstev z hlediska jejich prodyšnosti, propustnosti vodní páry a odolnosti proti pronikání vody. Nanovláknenné vrstvy jsou buď bez úpravy nebo je u nich přídavkem povrchově aktivní látky do zvlákňovacího roztoku dosaženo hydrofilních vlastností. Hydrofobní vlastnosti se zvýšily povrchovou úpravou nanovláknenných vrstev pomocí plazmatu. V úvodu práce je výčet polyuretanových membrán vyskytujících se na trhu a rešerše na téma vlastnosti polyuretanových membrán. Teoretická část se věnuje metodě výroby nanovláknenných vrstev, vlastnostem materiálu, sorpčním vlastnostem vláken a metodám hodnocení textilií. V experimentální části je popsáno zvlákňovací zařízení pro výrobu nanovláknenných vrstev a samozřejmě průběh experimentů. Následuje diskuze výsledků a na závěr celkové zhodnocení práce.

Klíčová slova: polyuretan, nanovláknna, propustnost pro vodní páru, výška vodního sloupce, hydrofobní úprava plazmou

Annotation

This paper deals with properties of polyurethane nanofibrous layers from the point of view of their air permeability, water vapour permeability and water resistance. There were three types of nanofibrous layers used: the first one without any treatment, the second one with hydrophilic treatment by adding surface-active substance into the solution for electrospinning and the third type was hydrophobic by using plasma treatment. The introduction of this paper provides a list of polyurethane membranes occurring on the market and search of polyurethane membranes. The theoretical part contains the method of production of nanofibrous layers, the material properties, the sorptive properties of fibres and methods of fabric assessment. The experimental part contains a description of an electrospinning device used for production of nanofibrous layers as well as the experimental process itself. Furthermore, there is a final result discussion. Lastly, an overall assessment of this paper is provided at the conclusion.

Key words: polyurethane, nanofibres, water vapour permeability, water resistance, plasma hydrophobic treatment

OBSAH

1. ÚVOD.....	9
1.1. Rešerše.....	12
2. TEORETICKÁ ČÁST	15
2.1. Metoda výroby nanovláknenných vrstev.....	15
2.1.1. Elektrostatické zvlákňování nanovláken z roztoku polymeru.....	15
2.1.2. Parametry procesu elektrostatického zvlákňování.....	16
2.1.3. Technologie Nanospider.....	16
2.2. Vlastnosti používaného materiálu.....	17
2.2.1. Polyuretany (PU).....	17
2.2.1.1. Výchozí suroviny.....	18
2.2.1.1.1. Technicky důležité polyisokyanáty.....	19
2.2.1.1.2. Polyoly.....	19
2.2.1.1.3. Extendery.....	20
2.2.1.1.4. Katalyzátory.....	20
2.2.2. Polyuretanová vlákna.....	21
2.3. Povrchová úprava plazmatem.....	21
2.3.1. Plazma.....	21
2.3.2. Mechanismus povrchových úprav pomocí plazmatu.....	22
2.4. Smáčivost textilií.....	23
2.5. Sorpční vlastnosti vláken.....	24
2.5.1. Rovnovážná sorpce.....	24
2.5.2. Tepelné jevy při sorpci vody.....	24
2.5.3. Kinetika sorpce.....	25
2.5.4. Fickův zákon.....	26
2.6. Prodyšnost.....	28
2.6.1. Fickův zákon pro polymerní film.....	28
2.6.2. Darcyho zákon.....	29
2.7. Metody hodnocení textilií.....	30

2.7.1.	Měření prostupu vzduchu (prodyšnosti)	30
2.7.2.	Měření relativní propustnosti vodních par skrz textilii	31
2.7.3.	Stanovení odolnosti proti pronikání vody – zkouška tlakem vody	32
2.7.4.	Zkoušení odolnosti plošných textilií proti povrchovému smáčení.....	33
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
3.1.	Příprava nanovlákných vrstev.....	35
3.1.1.	Příprava polymerního roztoku	35
3.1.1.1.	Larithane	35
3.1.1.2.	N,N-dimethylformamid.....	35
3.1.2.	Výroba nanovlákných vrstev	36
3.1.2.1.	Zvlákňování roztoku bez přídavku PAL	37
3.1.2.2.	Zvlákňování roztoku s přídavkem PAL	37
3.1.2.3.	Podkladové textilie.....	37
3.2.	Plošná hmotnost nanovlákných vrstev.....	38
3.2.1.	Výpočet plošné hmotnosti nanovlákných vrstev.....	38
3.3.	Měření prodyšnosti.....	40
3.3.1.	Parametry přístroje na měření prodyšnosti METEFEM typ FF – 12/A	40
3.3.2.	Výpočet prodyšnosti	40
3.4.	Měření relativní propustnosti vodní páry skrz textilii	41
3.4.1.	Parametry měření.....	41
3.4.2.	Stanovení relativní propustnosti vodní páry	42
3.5.	Stanovení odolnosti proti pronikání vody – zkouška tlakem vody.....	42
3.6.	Zkoušení odolnosti plošných textilií proti povrchovému smáčení.....	43
3.7.	Výsledky a diskuze	44
3.7.1.	Nanovlákné vrstvy z neupraveného polyuretanu	44
3.7.2.	Nanovlákné vrstvy z polyuretanu s přídavkem 0,5% PAL	46
3.7.3.	Membrány firmy Chargeurs.....	48
4.	ZÁVĚR.....	49
5.	POUŽITÁ LITERATURA	52

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Veličiny:

Δp	tlakový spád [Pa]
q_o	tepelný tok bez měření bez vzorku [$W \cdot m^{-2}$]
q_v	tepelný tok měřený se vzorkem [$W \cdot m^{-2}$]
γ	povrchové napětí [$N \cdot m^{-1}$]
Θ	úhel smáčení [deg]
RH	relativní vlhkost vzduchu [%]
Q	diferenciální teplo [$J \cdot g^{-1}$ vody]
H	integrální teplo [$J \cdot g^{-1}$ vlákna]
L_v	latentní teplo vypařování [J]
Q_b	teplo botnění [J]
M_t	celkové množství penetrantu ve vlákne [g]
t	čas [s]
M_R	rovnovážné množství penetrantu ve vlákne [g]
C	koncentrace penetrantu [%]
D	difúzní koeficient [$m^2 \cdot s^{-1}$]
T	teplota [K]
ΔE	aktivační energie difúze [$kJ \cdot mol^{-1}$]
R	univerzální plynová konstanta [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]
T_D	přechodová teplota difúze [K]
J	tok penetrantu [$g \cdot s^{-1}$]
C_{max}	maximální koncentrace vazných míst pro molekuly vodní páry [%]
x	molární zlomek rozpuštěného plynu v roztoku [-]
p	tlak [Pa]
L	tloušťka filmu [μm]
Φ	koncentrace plynu [%]
P	propustnost [$m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]

DS	součinitel propustnosti [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
P _L	celková prodyšnost [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
V	objem pronikající kapaliny nebo plynu [cm^3/s]
S	plocha [cm^2]
h _a	tlak v místě vstupu média do materiálu [Pa]
h _b	tlak v místě výstupu média z materiálu [Pa]
m _s	plošná hmotnost [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$]
F	měřený průtok [$\text{l} \cdot \text{hod}^{-1}$]
W	prodyšnost [$\text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
p _R	relativní propustnost textilie pro vodní páru [%]
CV	variační koeficient [%]
σ_{n-1}	výběrová směrodatná odchylka [-]

Zkratky:

PU	polyuretan
PTFE	polytetrafluorethylen
VS	viskóza
PL	polyester
PA	polyamid
H ₂ O	voda
PA6	polyamid 6
TPU	termoplastický polyuretan
PDMS	polydimethylsiloxan
SPU	segmentovaný polyuretan
O ₂	kyslík
N ₂	dusík
CF ₄	fluorid uhličitý
CO ₂	oxid uhličitý
DMF	dimethylformamid
PAL	povrchově aktivní látka

1. ÚVOD

Cílem této práce je zhodnotit vlastnosti polyuretanových nanovláknenných vrstev z hlediska propustnosti pro vodní páru a odolnosti proti průniku vody. Polyuretanové nanovláknenné vrstvy se liší svou plošnou hmotností. Další variace se týká hydrofilních, resp. hydrofobních vlastností polyuretanových nanovláknenných vrstev. Hydrofilních vlastností bylo dosaženo hydrofilizací zvláknovacího roztoku. Ke zvýšení hydrofobních vlastností byla část nanovláknenných vrstev upravena plazmatem.

Pro výrobu nanovláknenných vrstev a sledování jejich vlivu na vlastnosti materiálů je nutná podkladová textilie. V této práci byly použity dva druhy. První podkladovou textilií je proplet potištěný z rubní strany adhezivem. Nanovláknenná vrstva je nanášena na stranu s adhezivem a následně je s ní termicky spojena. Druhou podkladovou textilií je netkaná textilie vyrobená metodou Spunbond.

Polyuretanová nanovláknenná vrstva je zajímavá pro některé aplikace zejména svými mechanickými vlastnostmi, díky kterým výborně splňuje požadavky kladené na membrány outdoorových oděvů. Díky své pružnosti plní funkci i v místech často namáhaných na ohyb.

V textilních kompositech se nejčastěji používá několik typů membrán. První z nich je hydrofobní mikroporézní polytetrafluorethylenová membrána, která se vyrábí tažením za kritických podmínek z neprodyšných nebo propustných membrán, což vede ke vzniku četných mikrotrhlin nebo mikroporózy. Tento proces se využívá při výrobě membrán z PTFE známých pod názvy Gore-Tex stejně jako mnoho odvozených materiálů pro různé aplikace. Dále to jsou hydrofobní mikroporézní membrány z různých polymerů, které se vyrábí perforací nepropustných membrán za použití laserových paprsků. Dalším typem jsou hydrofobní mikroporézní membrány, nejčastěji polyuretanové, vyrobené separací na fázovém rozhraní jako výsledek selektivního odpařování rozpouštědla a nerozpouštěla. Příkladem tohoto druhu membrán jsou membrány britské firmy Porvair. Posledním typem jsou hydrofilní nepropustné membrány, nejčastěji

z polyesteru ale i z polyuretanu. Tato skupina zahrnuje materiály z polyesteru známé pod obchodním názvem Sympatex a materiály z polyuretanu jako je např. BION II od firmy Toyo Cloth [29].

Testované polyuretanové nanovlákné vrstvy jsou srovnány s polyuretanovými membránami dostupnými na trhu. Hlavní rozdíl mezi nanovláknými vrstvami a membránami je jejich poróznost. Nanovlákné vrstvy jsou vysoce porézní, zatímco membrány jsou mikroporézní. Jakou roli hraje tento rozdíl v odolnosti proti průniku vody a vodní páry ukážou zkoušky.

Jednou z membrán dostupných na trhu je membrána Gelanots. Výrobce materiálu GELANOTS a majitelem této ochranné známky je japonská textilní firma Tomen Corporation. Membrána Gelanots XP je neporézní a výrobce garantuje paropropustnost minimálně $20000 \text{ g H}_2\text{O} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hod}$ a nepromokavost minimálně 20000 mm sloupce H_2O . Díky svým schopnostem je používána pro výrobu textilních materiálů pro sportovní oblečení (nejčastěji je nalaminována na rubovou stranu látky).

Vysoké paropropustnosti dosahují membrány Gelanots díky molekulární struktuře speciálního polyuretanu (PU), ze kterého jsou vyrobeny. Mezi jeho molekulami jsou poměrně velké mezery a vzájemné síly, kterými na sebe působí molekula PU a vody jsou pro tuto funkci optimální. Při tělesné námaze se člověk potí a koncentrace páry pod jeho oděvem narůstá. Když se molekula odpařeného potu dostane do blízkosti membrány Gelanots, je vtažena mezi molekuly PU a stává se dočasně její součástí. Membrána je hydrofilní. Díky vyšším parciálním tlakům nasycené páry uvnitř oděvu a vyšší teplotě na vnitřní straně membrány je pak vodní pára plynule protlačována skrz membránu. S růstem teploty roste i rychlost pohybu molekul PU, vzdálenosti mezi nimi se zvětšují a schopnost propouštět páru úměrně narůstá. I při poklesu vnější teploty a následné kondenzaci na vnitřní straně membrány, dokáže membrána díky své hydrofilní funkci vtahovat molekuly zkondenzované vody do své struktury a vylučovat je na vnější straně oděvu. Za deště, kdy je relativní vlhkost na obou stranách membrány 100% a nelze již spoléhat na rozdíl parciálních tlaků, zde stále funguje rozdíl teplot.

Molekuly PU na vnitřní (teplejší) straně membrány se pohybují rychleji, vznikají tam větší mezimolekulární mezery a transport par stále, i když omezeně, probíhá [14].

Další polyuretanovou membránou dostupnou na našem trhu je BlocVent. Jedná se o dvouvrstvý a třívrstvý laminát neporézní, hydrofilní, polyuretanové membrány. BlocVent je určen pro extrémní podmínky a pro fyzicky náročné a dlouhodobé aktivity. BlocVent vyniká vysokým vodním sloupcem, výjimečnou propustností vodní páry a odolností proti větru. Zásadou jeho neporézního charakteru vykazuje BlocVent vysokou flexibilitu a schopnost zotavení se i po extrémním vytažení a udržuje si své vynikající vlastnosti i po dlouhodobém používání a neztrácí je ani při velmi nízkých teplotách. BlocVent se snadno udržuje a je šetrný k životnímu prostředí. Všechny materiály značky BlocVent mají dlouhodobě vodoodpudivou úpravu.

Dvouvrstvý laminát BlocVent o plošné hmotnosti 115 g/m^2 dosahuje minimálně 20000 mm vodního sloupce a propustnosti pro vodní páru $26500 \text{ g/m}^2/24 \text{ hod.}$ Odolnost proti permanentnímu odpařování vlhkosti podle ISO 11092 je $R_{et}=4,53 \text{ m}^2\cdot\text{Pa/W}$. Třívrstvý laminát BlocVent 3L HPL Miniripstop s nepatrně vyšší plošnou hmotností 117 g/m^2 dosahuje stejných hodnot vodního sloupce, avšak jeho propustnost pro vodní páru je vyšší, $30000 \text{ g/m}^2/24 \text{ hod.}$ Hodnoty 20000 mm vodního sloupce dosahují i třívrstvé lamináty BlocVent3L a BlocVent 3L Stretch Ripstop o plošné hmotnosti 150 g/m^2 . Jejich propustnost pro vodní páru je $20000 \text{ g/m}^2/24 \text{ hod}$ [15].

Inteligentní membránou bychom mohli nazvat membránu DiAPLEX. DiAPLEX je neporézní membrána vyrobená z polyuretanu s tvarovou pamětí. Dokáže měnit své vlastnosti podle teploty. Pokud se např. fyzickou aktivitou změní teplota na vnitřní straně, nebo se změní vnější podmínky, materiál se automaticky přizpůsobí a stane se buď odolnějším proti průniku vody nebo propustnějším pro vodní páru.

Při nízkých teplotách vytvoří polymerní řetězec souvislý povrch, a tak zastavením transportu vodní páry a tepla zabrání ochlazení těla. Při zvýšení teploty se naopak uspořádání polymerních řetězců změní tak, že vytvoří volné prostory. Tím umožní prostup tepla a vodní páry a zajistí dostatečný komfort. Díky

výborné absorpci vlhkosti nedochází ke kondenzaci vodní páry na vnitřním povrchu membrány. Absorbovaná voda je difúzí vedena skrz membránu a na povrchu odpařována.

DiAPLEX dosahuje 20000 až 40000 mm vodního sloupce a propustnosti pro vodní páru od 8000 do 12000 g/ m²/24hod [5].

1.1. Rešerše

Vliv volného objemu na propustnost plynů skrz polyuretanovou membránu je vysoký. K tomuto závěru došli Wang aj. [16] pomocí pozitronové anihilační spektroskopie. S rostoucím podílem pevných složek roste v polyuretanových membránách difúzní koeficient a frakční volný objem. Byla vypořizována přímá závislost mezi difúzí plynu a frakčním volným objemem pórů. S růstem frakčního volného objemu roste i difúze plynů.

Stejnou metodou, tj. pozitronovou anihilační spektroskopií, byl studován vliv měkkých segmentů a teploty na volný objem a propustnost plynů v polyuretanových membránách v práci [17]. Výsledky této metody ukázaly, že velikost volného objemu pórů výrazně roste s táním krystalů. S růstem teploty roste také součinitel propustnosti pro vodní páru a v tekutém a kaučukovitém stavu sleduje arrheniovskou závislost na teplotě. Vysoký volný objem vede k záporným hodnotám aktivační energie propustnosti. Propustnost vodní páry je ovlivněna nejen volným objemem, ale i hydrofilitou polymeru.

V práci [18] byly elektrostatickým zvlákňováním PA6, Epoxy 609 a termoplastického polyuretanu (TPU) vyrobeny membrány o tloušťce 20 až 150 μm. Tyto membrány pak sloužily jako vnitřní vrstva sklo/epoxy laminátu. Vložení nanovrstev nemělo téměř žádný vliv na tloušťku laminátu ani na jeho ohybové vlastnosti. Mechanické vlastnosti laminátů byly testovány tříbodovou metodou.

Pevnost v tahu roste od laminátu s Epoxy 609, přes PA6 a nejvyšší hodnoty dosáhla u laminátu s membránou z TPU. Modul napětí má opačnou tendenci. Scanovací elektronová mikroskopie ukázala, že ani po mechanickém namáhání nedocházelo k delaminaci.

Podle Dolmaira aj. [19] je možné síťováním řetězců polydimethylsiloxanu (PDMS) zlepšit termomechanické vlastnosti a ovlivnit transport vody hydrofilního termoplastického polyuretanu (TPU). U všech takto upravených systémů nehrál už obsažený polyoxyethylen hlavní roli co se kapacity sorpce vody u TPU týče.

Mondal aj. [20] se zabývali volným objemem, a propustností pro vodní páru membrán ze segmentovaného polyuretanu. Volný objem a propustnost vodní páry segmentovaného polyuretanu (SPU) se mění s teplotou a chemickým složením. Transmisní elektronová mikroskopie a pozitronová anihilační spektroskopie ukázaly, že volný objem polymeru je ovlivněn fází separace SPU. Byl pozorován přímý vztah mezi morfologií polymeru, propustností pro vodní páru a volným objemem. Díky frakčnímu volnému objemu SPU závisí morfologie na ohebnosti polymerních řetězců. Výsledky pokusů potvrdily, že propustnost pro vodní páru roste s volným objemem, který závisí na chemickém složení SPU a hydrofilitě membrán.

Weibl aj. [21] použili pro úpravu povrchu polyuretanových membrán plazma obsahující kyslík, dusík nebo monomer kyseliny akrylové. Plazmatem upravené filmy byly charakterizovány rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií, hydrofilita byla určena pomocí měření smáčecího úhlu. U upravených i neupravených filmů se zjišťovala pervaporace. Výsledky ukázaly, že úprava plazmatem ve všech případech zvyšuje polaritu polyuretanu. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie navíc ukázala, že kyslík obsahující plazma včleňuje funkční zakončení s kyslíkem, zatímco dusík obsahující plazma začleňuje dusík na povrch PU. Plazma s kyselinou akrylovou začleňuje karbonylové skupiny na povrch PU. Výsledky pervaporace dále ukázaly, že polyuretanová membrána upravená plazmatem

s kyselinou akrylovou mají až šestkrát vyšší schopnost oddělování methanolu z metha-t-butyletheru než neupravené PU nebo PU upravené plazmatem s O₂ nebo N₂. Tato schopnost je přisuzována tenkému filmu kyseliny polyakrylové, který se tvoří na povrchu polyuretanové membrány.

Práce [22] se zabývá propustností vodní páry bavlněných textilií povrstvených polyuretanem s tvarovou pamětí (SMPU). Pozornost byla zaměřena na propustnost vodní páry při teplotě tání krystalů měkkých segmentů SMPU. Při dosažení této teploty, doprovázené fázovým přechodem, se skokově mění propustnost vodní páry. Uvnitř membrány se vlivem mikro-Browna pohybu měkkých segmentů mění hustota. Na propustnost vodní páry má vliv také primární struktura polyuretanu s tvarovou pamětí. Přidáním polykaprolaktonglykolu (PCL) do polytetramethylenglykolu, který je základem SMPU, vzroste díky přítomnosti esterových skupin interakce polymerních řetězců a propustnost vodní páry se sníží. Naproti tomu, čím vyšší je podíl polyethylenglykolu v SMPU, tím vyšší je jeho hydrofilita a propustnost vodní páry se zvýší.

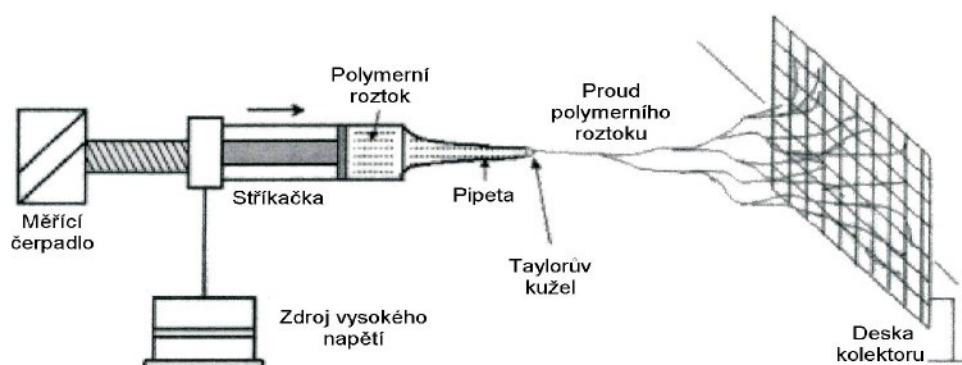
Ke zlepšení hydrofobity uhlíkových vláken použili Pai aj. [30] CF₄ plazma. Uhlíková vlákna dosahují po úpravě plazmatem požadovaných hydrofobních vlastností aniž by docházelo k ucpání pórů nezbytných pro difúzi plynů. Při 45 °C byl naměřen kontaktní úhel $132,8 \pm 0,2^\circ$.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Metoda výroby nanovláknenných vrstev

2.1.1. Elektrostatické zvlákňování nanovláken z roztoku polymeru

V procesu elektrostatického zvlákňování je využito vysokého napětí k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku. Elektroda vysokého napětí je spojena přímo s polymerním roztokem. Roztok je následně zvlákněn kapilárou resp. zvlákňovací tryskou. V důsledku elektrického pole mezi kapilárou a kolektorem je na povrchu kapaliny indukován elektrický náboj. Vzájemná odpudivost nábojů a stažení povrchových nábojů k opačné elektrodě způsobí sílu přímo opačnou povrchovému napětí. S rostoucí intenzitou elektrického pole je dosaženo kritické hodnoty, při které odpudivá elektrostatická síla překoná povrchové napětí a ze špičky Taylorova kuželu je vypuzen nabitý proud kapaliny. (Taylorův kužel je následkem relaxace indukovaného náboje k volnému povrchu kapaliny na výstupu z trysky.) Nabitý proud prochází fází nestability, zrychluje a ztenčuje se v elektrickém poli, až narazí na uzemněnou protielektrodu kolektoru, na které se usadí. Mezitím se odpaří rozpouštědlo a zanechá po sobě nabitě polymerní vlákno [8].



Obr.2.1.1 Schéma principu elektrostatického zvlákňování – horizontální kapilára [8]

2.1.2. Parametry procesu elektrostatického zvlákňování

Na konečné vlastnosti nanovláken vytvořených metodou elektrostatického zvlákňování mají vliv procesní a systémové parametry. Mezi procesní parametry patří elektrická vodivost a dielektrické vlastnosti polymerního roztoku, intenzita elektrického pole a elektrický proud procesu. Dále je důležitá vzdálenost kolektoru od zvlákňovací trysky, v případě pohyblivé sběrné plochy také její rychlost. Podstatnou roli při elektrostatickém zvlákňování hrají okolní parametry jako je teplota a vlhkost vzduchu ve zvlákňovací komoře, rychlost proudění vzduchu.

Mezi systémové parametry řadíme vlastnosti zvlákňovaného materiálu. Jedná se o molekulovou hmotnost polymeru a prostorové uspořádání molekul polymeru, tj. zda je polymer rozvětvený, lineární atd. Dále je to koncentrace polymerního roztoku, jeho viskozita, hustota, povrchové napětí a viskoelastická. Dalším parametrem v případě polymerního roztoku je rychlost odpařování rozpouštědla [8].

2.1.3. Technologie Nanospider

Technologie Nanospider byla vyvinuta na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci. Jedná se o zařízení pro kontinuální výrobu nanovláken.

Princip tohoto způsobu zvlákňování je založen na poznatku, že Taylorovy kužely je možné vytvořit na tenké vrstvě polymerního roztoku. Namísto trysky nebo kapiláry se zde používá zvlákňovací kovový váleček umístěný v zásobníku půlkruhového válcového tvaru. Vlákna jsou jako v předešlé metodě vypuzena pomocí elektrostatického pole s tím rozdílem, že na tenké vrstvě polymerního roztoku vzniká mnoho Taylorových kuželů najednou a to po celé délce válečku, čímž je docíleno vysoké produktivity stroje. Vytvořená vlákna jsou ukládána v podobě netkané textilie na podkladovou textilií přiváděnou na uzemněný kolektor.

Metodou Nanospider jsou zpracovaná nejčastěji nanovlákná z vodorozpustných polymerů. Dají se zpracovat i polymery ve vodě nerozpustné. Vzhledem k toxicitě rozpouštědel je jejich použití velmi omezené [8].

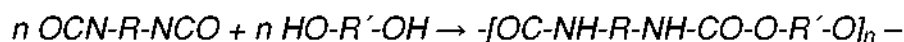
Průměr vláken vytvořených pomocí této metody se pohybuje v rozmezí 0,5 – 500 nm, plošná hmotnost nanovláknenných vrstev od 0,5 do 5 g/m² [25]. Tyto hodnoty však závisí na parametrech procesu popsanych výše.

2.2. Vlastnosti používaného materiálu

2.2.1. Polyuretany (PU)

Polyuretany patří mezi deset objemem výroby největších typů polymerů. Jedná se o polymery připravené adiční reakcí mezi polyisokyanáty (bifunkčními nebo vícefunkčními) a sloučeninami bohatými na hydroxylové skupiny (nejméně s dvěma hydroxylovými skupinami v molekule), jako jsou např. glykoly, polyestery, polyethery atd [1].

Reakce isokyanátů s polyhydroxysloučeninami se musí provádět ve zcela bezvodném prostředí, jinak by došlo k odštěpení CO₂ a ke vzniku močovinových vazeb. Pro přípravu polyuretanů je nutno vycházet z di- nebo polyisokyanátů a polyhydroxysloučenin. Tak z diisokyanátu a diolu vzniká lineární polyuretan [12]:



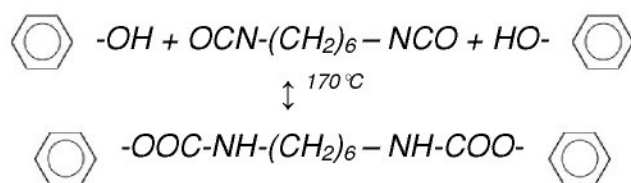
Kombinací různých polyisokyanátů a polyalkoholů je možno připravit produkty nejrůznějších vlastností [12]. Zapojením sloučenin více než dvoufunkčních lze připravit polymery s různým stupněm zesíťení, málo až silně rozvětvené. Tak vznikají syntetické látky, které se svými fyzikálními vlastnostmi mění od měkkých elastomerů až po tvrdé nebo i křehké, teplem tvrditelné plastické hmoty podobné fenolformaldehydovým pryskyřicím [1].

Adiční reakce isokyanátů s polyalkoholy se dají katalyticky urychlit přidávkou sloučenin cínu a terciálních aminů.

Teplota disociace urethanové vazby závisí na povaze skupin spojených s touto vazbou. Různé urethany jsou prakticky stabilní za těchto teplot:

- aryl-NH-COO-aryl asi do 120 °C
- alkyl-NH-COO-aryl asi do 180 °C
- aryl-NH-COO-alkyl asi do 200 °C
- alkyl-NH-COO-alkyl asi do 250 °C

Rozdílné tepelné stability různých urethanových skupin se využívá v praxi. Z polyisokyanátů lze reakcí s fenoly, kaprolaktamem aj. připravit tzv. maskované isokyanáty, které jsou za normální teploty úplně indiferentní vůči vodě a sloučeninám se skupinami –OH. Zahřátím na teplotu rozkladu se odštěpuje maskovací činidlo a vzniká volný isokyanát, který může reagovat s přítomnými polyoly na polyuretan:



Reaktivita isokyanátů vzrůstá v pořadí hydroaromatické – alifatické – aromatické isokyanáty. Uplatňuje se i vliv substituentů a sterického uspořádání [12].

2.2.1.1. Výchozí suroviny

Základními surovinami pro přípravu polyuretanů jsou polyisokyanáty, polyoly, extendery (prodlužovače řetězců – chain extenders) a katalyzátory [12].

2.2.1.1.1. Technicky důležité polyisokyanáty

Přibližně 95% redukce polyuretanů je založeno na aromatických polyisokyanátech, které jsou podstatně reaktivnější i levnější než alifatické. Pro výrobu měkkých pěn a zčásti i elastomerů se používá diisokyanotoluen a diisokyanatodifenylmethan. Pro přípravu elastomerů a pro polotvrdé a tvrdé integrální pěny slouží 4,4-diisokyanatodifenylmethan. Vysoce reaktivní je 1,5-diisokyanatonaftalen, který se používá pro mechanicky náročné elastomery.

Nevýhodou aromatických diisokyanátů je tendence jejich produktů ke žloutnutí vlivem světla a kyslíku. Tento nedostatek nevykazují alifatické a cykloalifatické diisokyanáty [12].

2.2.1.1.2. Polyoly

Z použitelných polyalkoholových složek přichází v praxi v úvahu hlavně polyetheralkoholy a polyesteralkoholy.

Polyesteralkoholy se připravují polyesterifikací dikarboxylových kyselin (především kyseliny adipové a ftalanhydridu) a přebytku diolů (diethylenglykolu, 1,4-butandiolu, 1,6-hexandiolu, neopentylglykolu), aby konce řetězců byly obsazeny skupinami hydroxylovými. Částečnou náhradou diolu triolem se získávají rozvětvené produkty. Polyestery používané pro výrobu polyuretanů mají zpravidla M 2000 až 4000 a hydroxylové číslo 50 až 600 mg KOH na 1g. Jejich viskozita je při normální teplotě 20 až 40 Pa.s. Produkty vytvrzované polyestery mají vyšší tvrdost a vyšší odolnost proti povětrnostním podmínkám a zvýšené teplotě. Nevýhodou je jejich snazší hydrolyzovatelnost.

Polyetheralkoholy se připravují polymerací propylenoxidu nebo jeho směsi s ethylenoxidem. Podle iniciující látky, na kterou se propylenoxid aduje, se získané produkty liší funkcí. Z vody a propylenoxidu vzniká lineární polyetherdiol. Použije-li se iniciující látka s více aktivními vodíky, získají se rozvětvené

vícefunkční polyetheralkoholy. Tak s trimethylpropanem vznikají trojfunkční polyetheralkoholy.

Jako iniciující látky pro vícefunkční polyetherpolyoly se dále používají pentaerythritol a aromatické a alifatické diaminy [12].

2.2.1.1.3. Extendery

Extendery ovlivňují povahu a hustotu chemického i fyzikálního zesílení a hrají tak důležitou roli v řízení konečných vlastností PU, třebaže jsou ve formulaci pouze minoritní složkou. Používají se aromatické diaminy (např. 3,5-diethyl-2,4(2,6)-diaminotoluen, 4,4'-methylen-bis(2-karbomethoxyanilin), 4-chloro-3,5-diamino-isobutylbenzoát) a alifatické, cykloalifatické nebo aromatické hydroxysloučeniny (např. ethylenglykol, 1,4-butandiol, trimethylolpropan, 1,4-dimethylolcyklohexan, diethylolether hydrochinonu nebo resorcinu). Aromatické diaminy jsou reaktivnější a používají se v kombinaci s méně reaktivními předpolymery na bázi toluylendiisokyanátu (TDI). Naproti tomu méně reaktivní hydroxysloučeniny se používají v kombinaci s reaktivnějšími produkty na bázi difenylmethandiisokyanátu (MDI) [12].

2.2.1.1.4. Katalyzátory

Vhodnými katalyzátory je možno ovlivnit nejen celkovou rychlost ale i poměr rychlostí reakcí vedoucích k prodloužení lineárního řetězce, reakce uvolňující CO₂ pro tvorbu pěny a síťovací reakce. Uplatňují se např. triethylendiamin, tributylcínacetát, dibutylcínacetát, dibutylcínolaurát [12].

2.2.2. Polyuretanová vlákna

Polyuretanová vlákna se vyrábějí polykondenzací diisokyanátů s glykoly. Vyrábějí se převážně ve formě hedvábí. Tvoří skupinu tzv. elasthanových vláken. Z chemického hlediska jde o tzv. segmentovaný polyuretan, skládající se z měkkých a tvrdých segmentů. Tato molekulární struktura dodává vláknům výjimečné elastické vlastnosti.

Polyuretanová vlákna se vyznačují velkou pružností. Při zatížení je lze roztáhnout až na sedminásobek původní délky, a jakmile napětí povolí, vrátí se do původního stavu. Vláknem je velmi lehké a pevné. Odolává opakovanému praní, působení potu i slané vody [4].

2.3. Povrchová úprava plazmatem

2.3.1. Plazma

Plazma je soubor nabitých i neutrálních částic v různých kvantových stavech, o kterém platí, že jeho prostorový náboj je přibližně roven nule (tuto vlastnost označujeme jako kvazineutralita). Částicemi se v této definici rozumí nejen elementární částice, jako jsou např. elektrony, ale také ionty, neutrální atomy, molekuly. Rozlišujeme plazma *izotermické*, pro které platí, že všechny typy částic mají stejnou teplotu, a *neizotermické*, ve kterém teplota elektronů převažuje nad teplotou ostatních typů částic. Vznik jednoho nebo druhého druhu závisí především na způsobu, jakým byla plazmatu dodávána energie. Izotermicita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Platí však, že neizotermické plazma v přírodě samovolně zaniká, musí se tedy udržovat uměle.

Elementární procesy v plazmatu můžeme rozdělit na pět hlavních typů. Jsou to: ionizace molekul, disociace molekul, vznik a zánik negativních iontů, rekombinace molekul a iont-molekulové reakce [27].

2.3.2. Mechanismus povrchových úprav pomocí plazmatu

Plazma pro úpravu polymerů se vytvoří zavedením elektrického pole do plynu. Volné elektrony v tomto výboji jsou zrychleny elektrickým polem a srážejí se s neutrálními molekulami nebo atomy plynu. Díky těmto srážkovým stavům nestability se vytváří pozitivní ionty, elektrony a volné radikály.

Elektrický výboj můžeme rozdělit na „studené“ plazma, ve kterém neexistuje termická rovnováha mezi elektrony a neutrálními částicemi ve výboji a na „horké“ plazma. Druhé zmíněné (např. oblouky plazmatu) s velmi vysokými teplotami plynu není vhodné pro úpravy polymerních materiálů.

Mechanismus povrchových úprav plazmatem není ještě dokonale prostudován. Za důležité jsou považovány tři mechanismy. Zaprvé se ve vakuu pomocí UV záření vpravují radikály do povrchových vrstev (o tloušťce několika μm) polymerních substrátů. Bez přístupu kyslíku nebo vody dochází k síťování. Zadruhé, díky použití reaktivních plynů, jako např. H_2 , O_2 , CF_4 , je složení povrchu určeno především jeho reakcí s volnými atomy jako vodíkem, fluorem a kyslíkem. Volné atomy se mohou vytvářet fotochemicky, ale také disociačními reakcemi elektronů nebo iontů v plazmatu. Tyto volné atomy mohou oddělit z polymerního substrátu vodík (nebo fluor), což vede k tvorbě radikálů, nenasycených vazeb a síťování. Dále mohou vést ke štěpení řetězců a mohou se vázat na nenasycené řetězce a volné radikály. Reakce volných atomů pokračují dokud se netvoří produkty (např. H_2O nebo CO_2), které se z povrchu mohou odstranit pomocí vakua. Zatřetí, povrch polymeru se pomalu leptá „bombardováním“ ionty z plazmatu.

Plazmatem se upravují pouze velmi tenké vrstvy (v řádu 25-100 μm) na vnějším povrchu substrátu. Tato technika se proto používá tam, kde jsou povrchové vlastnosti klíčové. Ke snížení vodoodpudivosti povrchu se používá např. Ar nebo O_2 . Ke zvýšení vodoodpudivosti se používá CF_4 , NF_3 , SiF_4 nebo BF_3 [23].

2.4. Smáčivost textilií

Smáčivost textilie je dána poměry povrchových napětí (viz obr. 2.5), které vznikají na rozhraní textilie (pevné látky - s), kapky vody (kapaliny – l) a vzduchu (plynné látky - g).

Podmínka rovnováhy na rozhraní tří fází - vztah mezi úhlem smáčení a jednotlivými mezifázovými energiemi je vyjádřena Youngovou rovnicí:

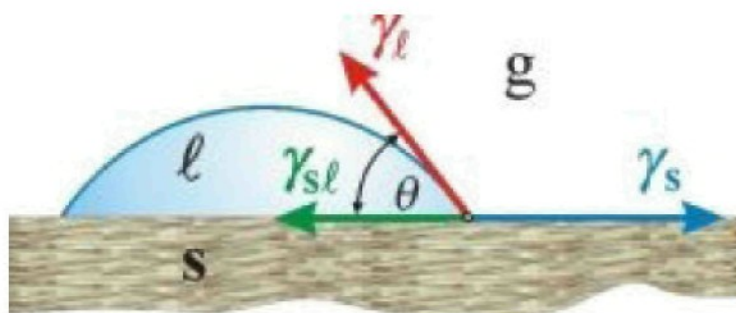
$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad (2.1)$$

kde γ_{sl} - je povrchové napětí voda – textilie, γ_{lg} - je povrchové napětí voda – vzduch, γ_{sg} - je povrchové napětí textilie – vzduch a θ - je úhel smáčení

Míra přilnutí kapky vody je vyjadřována adhezní konstantou:

$$k = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2.2)$$

Metodou měření smáčivosti je měření úhlu smáčení. Čím je úhel θ menší, tím dochází k většímu smáčení povrchu textilie. Je-li úhel větší, než 90° , pak je textilie nesmáčivá [2].



Obr.2.5 Úhel smáčení θ

2.5. Sorpční vlastnosti vláken

2.5.1. Rovnovážná sorpce

Procesy sorpce souvisejí obecně se složením vláken, stavem jejich povrchu, přístupností hydrofilních skupin, rozvolněností struktury, distribuci pórů, teplotou, časem a druhem, resp. koncentrací penetrantu. Sorpce je dále podmíněna existencí sorpčních center (např. hydroxylové skupiny u celulóзовých vláken), jejich přístupností a vznikem sekundárních sorpčních center.

Při sledování rovnovážné absorpce vodních par se konstruuje absorpční a desorpční rovnovážné izotermy. Při konstrukci rovnovážných absorpčních izoterm se vychází z kinetických experimentů, kdy se při zvolené konstantní relativní vlhkosti ovzduší RH sleduje závislost koncentrace vodních par ve vlákne na čase. Pokud se začíná od suchého vlákna, dochází k jeho vlhčení (absorpci) a pokud se začíná od mokrého vlákna, dochází k sušení (desorpci). Rozdíl mezi absorpční a desorpční izotermou při zvolené relativní vlhkosti vzduchu RH se nazývá hystereze. Pro hydrofilní vlákna je hystereze výrazná, pro hydrofobní vlákna je nízká. Příčinou hystereze je různý počet přístupných vazných míst při sušení mokrého vlákna nebo vlhčení suchého vlákna. Při sušení mokrého vlákna je vazných míst více, při vlhčení suchého vlákna je přístupných vazných míst méně. Další příčinou hystereze může být výskyt otevřených nebo tzv. lahvovitých pórů ve vlákne [6].

2.5.2. Tepelné jevy při sorpci vody

Sorpce vody je exotermní proces spojený s vývinem tepla. Rozlišujeme diferenciální a integrální teplo. Diferenciální teplo Q [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ vody] je teplo uvolněné při sorpci 1 g vody na neomezeném počtu vláken při dané vlhkosti ovzduší RH . Bývá též označováno jako teplo sorpce. Čím je vlákno na počátku sorpce sušší,

tím je diferenciální teplo vyšší. Integrální teplo H [J.g^{-1} vlákna] je označováno jako teplo smáčení. Je to teplo uvolněné při úplném nasycení 1 g vláken při dané vlhkosti. Souvisí se schopností vláken vázat vodu, tj. čím je tato schopnost vláken větší, tím je integrální teplo vyšší [6].

Vlákna adsorbují vodu buď ve formě páry nebo v kapalně formě. Vývin tepla je v obou případech různý, neboť se liší o latentní teplo vypařování vody (L_v) [7]. Pokud vlákna adsorbují vodu ve formě vodní páry, dochází na jejich povrchu nejprve ke kondenzaci páry. Teplo uvolněné při fázové změně z plynné na kapalnou fázi je latentní teplo kondenzace. Část kondenzované vody je transportována do vlákna, část vody zůstává na povrchu a je transportována kapilárními silami. Vlivem přítomnosti molekul vody dochází v přístupných oblastech vlákna (amorfní fáze) k tvorbě sekundárních vazeb, což se projeví větší uspořádaností systému a snížením celkové energie. Přebytečná energie se uvolní právě jako výše zmíněné teplo sorpce [6]. Teplo, které se uvolňuje jako diferenciální teplo při sorpci kapalné vody se nazývá teplo bobtnání (Q_b) [7].

2.5.3. Kinetika sorpce

Pro interpretaci kinetických dějů při sorpci se předpokládají izotermní podmínky. Pokud je možné určit pouze celkové množství penetrantu ve vlákne M_t v různých časech t , používá se pro popis makroskopické kinetiky tzv. rychlostních modelů

$$\frac{dM_t}{dt} = -K * (M_R - M_t)^n \quad (2.3)$$

kde K je rychlostní konstanta sorpce, M_R je rovnovážné množství penetrantu ve vlákne a n je konstanta udávající „řád reakce“ (obvykle se pro jednoduchost volí $n=1$, tj. kinetika prvního řádu). Po integraci vyjde exponenciální závislost

$$M_t = M_R * (1 - e^{-Kt}) \quad (2.4)$$

Pro $n=2$ vyjde závislost hyperbolická.

Pokud lze určit, které procesy ovlivňují významným způsobem makroskopickou kinetiku, používají se modely speciální, např. difúzní. Základní modely transportu molekul do vláken vycházejí z Fickových zákonů difúze, které jsou analogií Fourierových zákonů pro transport tepla. Podle klasické představy je hnací silou difúze rozdíl chemických potenciálů. U polymerů musíme brát v potaz také roli jejich struktury. Podle volno–objemové teorie dojde k transportu molekuly penetrantu do polymeru pouze v případě splnění následujících podmínek: segmenty polymerních řetězců mají postačující energii k vytvoření volného objemu (díry) dostatečné velikosti pro penetrant, molekula penetrantu má dostatečnou energii k přeskoku do tohoto volného objemu, oba tyto děje nastanou současně. Transport do vláken se uskuteční jen při teplotách dostatečně vysokých, aby došlo k překonání bariéry bránící oddálení polymerních segmentů. Pod touto teplotou, která navíc úzce souvisí s teplotou zesklenní, k difúzi prakticky nedochází. Volno–objemový model difúze vyhovuje pro syntetická vlákna s minimální porózitou. Pro přírodní vlákna je vhodný model difúze v pórech, který odpovídá fickovské představě difúze. Hnací silou difúze je gradient chemického potenciálu, který lze nahradit gradientem koncentrace [6].

2.5.4. Fickův zákon

U hydrofobních neporézních membrán závisí propustnost pro vodní páru na tvaru pórů v materiálu. Póry mohou být otevřené nebo částečně uzavřené. V otevřených pórech je vodní pára hnána kapilárními silami, přičemž difúze je zanedbatelná. V částečně uzavřených pórech, kde molekuly vody musí proniknout jednotlivými mikropóry tenkého filmu je difúze velmi důležitá [29].

Pro nejjednodušší případ jednorozměrné difúze ve směru x má Fickův zákon tvar

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

kde C je koncentrace penetrantu, t je čas a D je difúzní koeficient.

Pro případ difúze v pórech není D konstantní a souvisí s charakteristikami pórů. Pro difúzi v pórech je charakteristická Arrheniovska závislost difúzního koeficientu D na teplotě T vyjádřená rovnicí

$$D = D_0 * e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (2.6)$$

kde D_0 je konstanta související s entropií systému, ΔE je aktivační energie difúze a R je univerzální plynová konstanta.

Pokud je při difúzi podle volno – objemového modelu rozhodující energie potřebná pro oddálení polymerních segmentů, je závislost na teplotě vyjádřena modelem Williams – Landel – Ferryho (W-L-F) ve tvaru

$$D = D_0 * e^{-\frac{c_1(T-T_D)}{c_2+T-T_D}} \quad (2.7)$$

kde T_D je přechodová teplota difúze a c_1 , c_2 jsou konstanty.

Pokud se sledují procesy difúze a sorpce penetrantů za běžných teplot, kombinují se modely adsorpce s modely difúze. Pro nejjednodušší případ difúze do válcového vlákna poloměru r , kdy je na jeho povrchu stálý přebytek penetrantu a difúze probíhá fickovským mechanismem, tj. vyrovnáním koncentračních rozdílů bez vazby na specifická místa, je řešením diferenciální rovnice difúze součet exponenciál. Pro krátké časy ho lze nahradit odmocninovou závislostí

$$\frac{M_t}{M_R} = \sqrt{\frac{4 * D * t}{\pi * r^2}} \quad (2.8)$$

K dalšímu zjednodušení dojde, pokud se sleduje ustálená difúze, kdy

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] = 0 \quad (2.9)$$

což znamená, že koncentrační gradient je konstantní. Po dosazení do diferenciální rovnice Fickova zákona a úpravách, dostaneme vztah mezi tokem penetrantu J (množství penetrantu za jednotku času $J = \Delta C / \Delta t$) a koncentračním gradientem ve tvaru

$$J = -D \frac{dC}{dx} = konst. \quad (2.10)$$

Při difúzi vodních par je sorpce doprovázena bobtnáním vláken, čímž se zvětšuje počet přístupných míst pro molekuly vody. Dochází ke shlukování vodních par a vazbě těchto shluků. U silně hydrofilních materiálů se tvoří poměrně velké shluky a difúzní koeficient vody v pórech je vysoký. U méně hydrofilních materiálů je tendence opačná.

Fickův zákon modifikovaný pro tvorbu shluků na specifických místech má tvar

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + k_1 * C - k_2 * C_{\max} \quad (2.11)$$

kde k_1 a k_2 jsou rychlostní konstanty sorpce a desorpce a $C_{\max}$ je maximální koncentrace vazných míst pro molekuly vodní páry [6].

2.6. Prodyšnost

Prodyšnost, definovaná jako tok za jednotku gradientu tlaku skrz polymerní membránu, nastane za ustálených podmínek na rozhraní dvou povrchů a pokud budou koncentrace difúzních látek uvnitř membrány v rovnováze. Henryho zákon uvádí, že koncentrace difúzní látky v polymeru je přímo úměrná tlaku na polymer.

2.6.1. Fickův zákon pro polymerní film

Pro polymerní film o pravidelné tloušťce L , za konstantní teploty a koncentracích plynů Φ_1 a Φ_2 na dvou površích ($\Phi_1 > \Phi_2$), můžeme Fickův první zákon

($\frac{dJ}{dt} = -D \frac{d\Phi}{dx}$) integrovat přes tloušťku a dostaneme prostupnost P :

$$\frac{dP}{dt} = D \frac{(\Phi_1 - \Phi_2)}{L} \quad (2.13)$$

Vyjádříme-li koncentrace v jednotkách tlaku potom z Henryho zákona, můžeme výraz (2.13) pro vyjádření rovnoměrného stavu prodyšnosti napsat pro každý povrch (S_1 a S_2) jako:

$$\frac{dP}{dt} = DS \frac{(S_1 - S_2)}{L} \quad (2.14)$$

DS je známý jako součinitel propustnosti.

Ve vícevrstevném systému o n vrstvách můžeme celkovou prodyšnost (P_L) vyjádřit jako součet dílčích prodyšností a tloušťky všech vrstev [6]

$$\frac{1}{P_L} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_i}{P_i} \quad (2.15)$$

2.6.2. Darcyho zákon

Darcyho zákon je matematický vztah, který definuje rychlost průtoku kapaliny nebo plynu pevným porézním tělesem. Zákon udává lineární závislost rychlosti proudění na rozdílu tlaků proudícího média a vzdálenosti sledovaných bodů.

$$V = -k * S * \frac{(h_a - h_b)}{L} \quad (2.16)$$

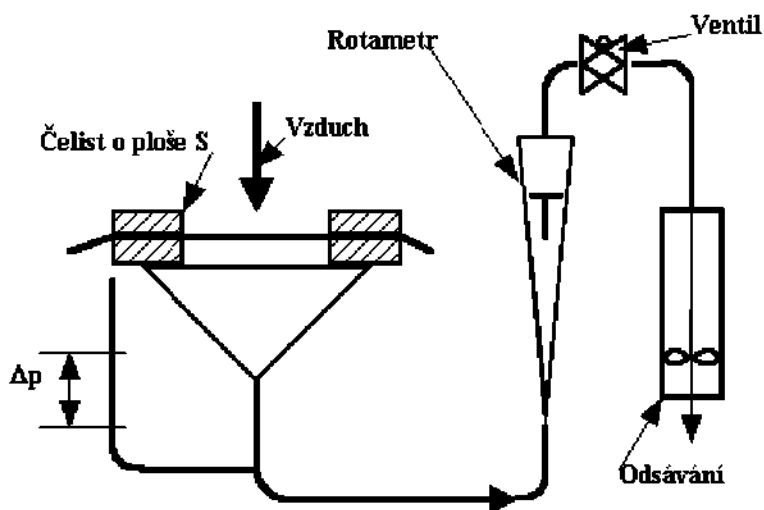
kde V je objem pronikající kapaliny nebo plynu v cm^3/s , k je koeficient propustnosti (závislý na vlastnostech porézního materiálu i kapaliny), S je plocha v cm^2 , kterou médium protéká, h_a je tlak v místě vtoku média do materiálu, h_b je tlak v místě výtoku média z materiálu, L je vzdálenost mezi místy a a b [10].

2.7. Metody hodnocení textilií

2.7.1. Měření prostupu vzduchu (prodyšnosti)

Prodyšnost je definována jako rychlost proudu vzduchu kolmo procházejícího plochou zkušebního vzorku při stanoveném tlakovém spádu a času.

Přístroj pro měření prodyšnosti textilií se skládá z ventilátoru, který odsává vzduch z čelisti, ve které je upnut vzorek textilie. Čelist má kruhový charakter o definované ploše. Množství nasávaného vzduchu při nastaveném tlakovém spádu Δp je měřeno tzv. rotametrem, což je trubice o přesně stanovené světlosti (vnitřním průměru), ve které je umístěn plováček. Podle výše plováčku v trubici se stanoví množství vzduchu, které prošlo textilií. Podle norem se nastavuje pro oděvní textilie tlakový spád 100 Pa při ploše čelisti 20 cm². Schéma přístroje pro měření prodyšnosti je na obr. 2.4.1[2].



Obr. 2.7.1 Schéma přístroje pro měření prodyšnosti [2]

2.7.2. Měření relativní propustnosti vodních par skrz textilií

Podstatou zkoušky je měření tepelného toku q procházejícího povrchem tepelného modelu lidské pokožky - skin modelu. Povrch modelu na přístroji Permetest je porézní a je zavlhčován, čímž se simuluje funkce ochlazování pocením. Na tento povrch je přiložen přes separační folii měřená vzorek. Vnější strana vzorku je ofukována.

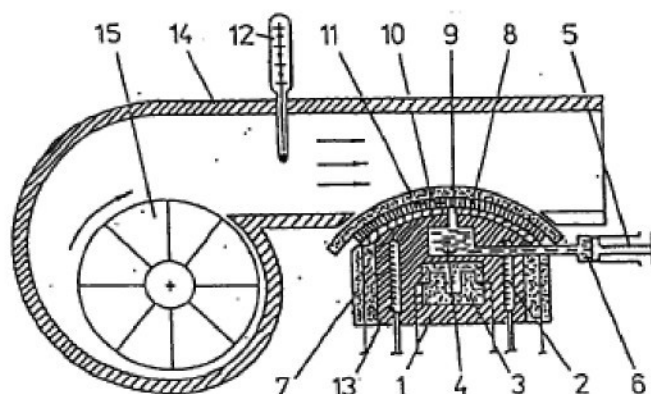
Při měření výparného odporu a paropropustnosti je měřicí hlavice (skin model) pomocí elektrické topné spirály a regulátoru udržován na teplotě okolního vzduchu (obvykle 20 – 23 °C), který je do přístroje nasáván. Tím jsou zajištěny izotermické podmínky měření. Při měření se pak vlhkost v porézní vrstvě mění v páru, která přes separační fólii prochází vzorkem. Příslušný výparný tepelný tok je měřen speciálním snímačem a jeho hodnota je přímo úměrná paropropustnosti textilie nebo nepřímo úměrná jejímu výparnému odporu. V obou případech se nejdříve měří tepelný tok bez vzorku (q_0) a poté znovu se vzorkem (q_v) a přístroj registruje odpovídající tepelné toky.

Při měření tepelného odporu textilního vzorku je suchá měřicí hlavice udržována na teplotě o 10 – 20 °C vyšší než je teplota okolního vzduchu. Tepelný tok odváděný ze vzorku konvekcí do okolního proudícího vzduchu je opět registrován [11].

Přístroj (obr.2.7.2) se skládá z měřicí hlavice, která je spojena se vzduchovým kanálem připojeným k ventilátoru. Měřicí hlava obsahuje izolovaný měděný blok a elektrické zařízení (odporová spirála a odporové teploměry) umožňující zahřátí na požadovanou teplotu. Tyto části jsou připojeny na regulátor teploty. Senzor slabého toku je připojen k horní části bloku a je pokryt vodou. Měřená textilie je vložena na distanční kroužek, který je umístěn okolo hlavice a který udržuje vzdálenost textilie od vrstvy vody, umístěné na měřicí hlavici.

Dalším systémem v měřicí hlavici je zásoba vody, sestávající z aplikátoru, vodní tepelné komory a potrubí, kterým voda prochází přes čidlo do měřené vrstvy. Měřicí hlavice je vytápěna na zvolenou teplotu, čímž lze simulovat podmínky, které existují při používání textilie. K simulaci skutečných podmínek při pocení nositele

slouží dávkovač aplikátoru. Voda vstupující do přístroje má stejnou teplotu jako okolní prostředí [13].



Obr.2.7.2 Schéma přístroje PERMETEST [13]

- | | | |
|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| 1. měřicí hlavice | 6. aplikátor | 11. měřená textilie |
| 2. odporový teploměr | 7. izolovaný válec | 12. teploměr |
| 3. odporová spirála | 8. čidlo | 13. odporový teploměr |
| 4. vodní tepelná komora | 9. potrubí | 14. vzduchový kanál |
| 5. zásoba vody | 10. měřená vrstva | 15. ventilátor |

2.7.3. Stanovení odolnosti proti pronikání vody – zkouška tlakem vody

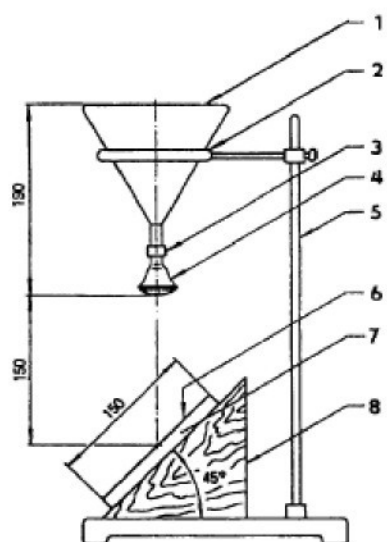
Odolnost plošné textilie proti pronikání vody je vyjádřena výškou vodního sloupce, kterou textilie udrží. Na jednu stranu vzorku působí v normálním ovzduší stále se zvyšující tlak vody tak dlouho, dokud nedojde na třech místech vzorku k proniknutí vody. Tlak, při kterém voda pronikne plošnou textilií ve třetím místě se zaznamená. Tlak vody může na vzorek působit zespodu nebo shora. Výsledek zkoušky přímo vyjadřuje odolnost plošných textilií proti krátkodobému nebo střednědobému působení tlaku vody [28].

2.7.4. Zkoušení odolnosti plošných textilií proti povrchovému smáčení

Zkouška odolnosti plošných textilií proti povrchovému smáčení se provádí podle metody uvedené v normě ČSN EN 24 920 [3]. Spočívá v určení stupně smáčení, který je definovaný jako míra odolnosti povrchu plošných textilií vůči smáčení. Zkušební vzorek se zkrápí stanoveným objemem destilované nebo demineralizované vody. Stupeň smáčení se stanoví porovnáním povrchu s předepsanou srovnávací stupnicí a srovnávacími fotografiemi [13].

Skrápěcí zařízení (obr.2.7.4) tvoří nálevka s kovovou trubicí, která je připevněná pryžovou hadicí na výtokový otvor. Kovová skrápěcí trubice má 19 otvorů, které jsou rozmístěny na povrchu trubice. Doba trvání výtoku předepsaného objemu 250 ml vody z nálevky je mezi 25 až 30 s. Držák s upevněným zkušebním vzorkem je skloněn pod úhlem 45°, přičemž střed zkoušené plochy je 150 mm pod středem skrápěcí trubice. Používá se destilovaná nebo demineralizovaná voda.

Ihned po skončení zkrápění se zkušební vzorek silně dvakrát oklepe o masivní předmět. Po oklepnutí se hodnotí podle předepsané stupnice nebo podle fotografické stupnice. Vzorku se udělí hodnota, která vzorek nejvíce vystihuje. Stupně smáčení 1 (smočení celé zkrápěné plochy) až 5 (žádné smočení, žádné kapky na povrchu) [13].



1. skleněná nálevka o průměru 150 mm
2. kruhový držák
3. pryžová kruhová spojka
4. nástavec pro zkrápění vody
5. stojan
6. vzorek
7. držák vzorku
8. podstavec

Obr. 2.7.4 Zařízení pro zkrápění [13]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Příprava nanovláknenných vrstev

3.1.1. Příprava polymerního roztoku

Polymerní roztok pro výrobu polyuretanových nanovláknenných vrstev byl připraven rozmícháním 230 g Larithanu LS 1086 v roztoku sestávajícího z 110 g dimethylformamidu (DMF), 100 g nasyceného roztoku bromu v DMF a 11 g destilované vody. Hotový zvláknovací roztok bylo nutné důkladně promíchat, nejlépe s pomocí elektricky poháněné míchačky.

3.1.1.1. Larithane

Larithane je skupina produktů firmy Novotex (Itálie). Jedná se o alifatické polyuretany vhodné pro výrobu umělých kůží, aromatické polyuretany používané pro svrchní vrstvu a adhezivní aplikace. Tyto aromatické produkty jsou také vhodné k přímému povrstvování a textilní laminaci. Řada také obsahuje velký výběr výrobků pro koagulační proces a speciální výrobky určené k povrstvování v oděvním sektoru.

3.1.1.2. N,N-dimethylformamid

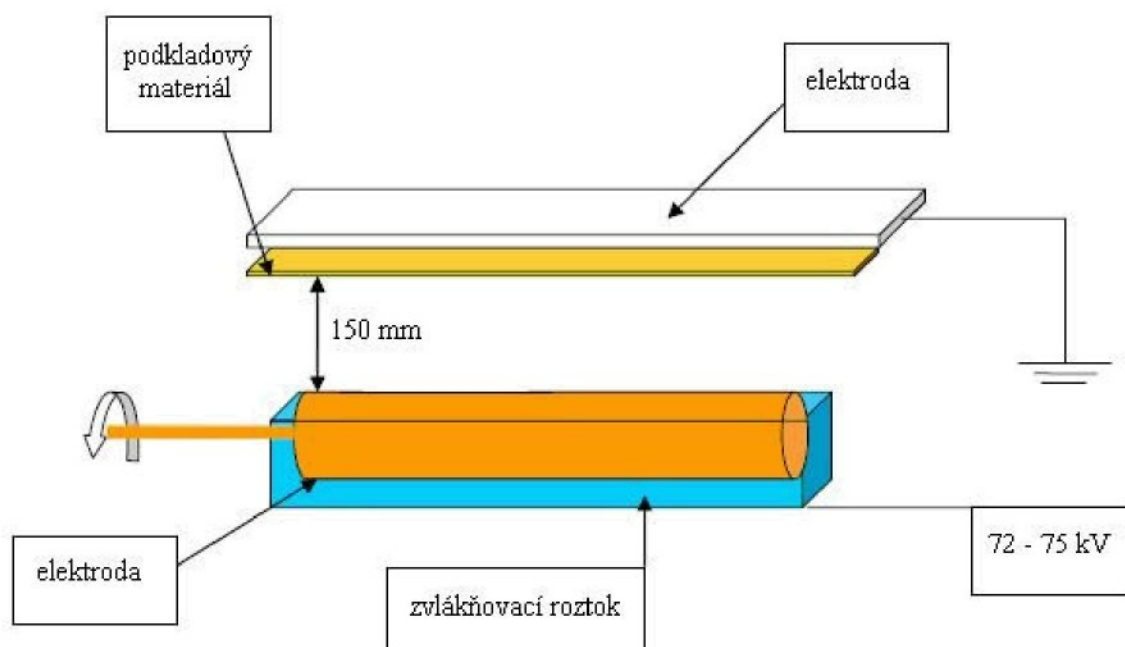
Bezbarvá až lehce nažloutlá kapalina, jemného čpavkového zápachu, mísitelná s vodou a organickými rozpouštědly. Jeho páry jsou těžší než vzduch, pH 0,5 mol. roztoku ve vodě 6,7. Hořlavina, bod vzplanutí 67° C. Pomalu se odpařující rozpouštědlo.

Dráždí sliznice, spojivky a kůži, zejména v tekutém stavu (zařazen mezi žíraviny). Vstřebává se všemi branami vstupu, působí lehce narkoticky [26].

3.1.2. Výroba nanovláknenných vrstev

Nanovláknenné vrstvy byly vyrobeny elektrostatickým zvlákňováním roztoku z válečku. Váleček je poháněn rotorem a je umístěn ve vaničce se zvlákňovacím roztokem. Otáčením válečku ve vaničce ulpívá na jeho povrchu tenká vrstva roztoku, ze které jsou formována nanovláknna.

Schéma zařízení pro výrobu nanovláken je na obrázku 3.1.2.



Obr.3.1.2 Schéma zařízení na kontinuální výrobu nanovláknenných vrstev [9]

Parametry procesu se nepatrně liší v případě výroby nanovláknenných vrstev za použití zvlákňovacího roztoku bez přídavku povrchově aktivní látky (PAL) a roztoku s přídavkem PAL, viz kapitoly 3.1.2.1 a 3.1.2.2.

3.1.2.1. Zvlákňování roztoku bez přídavku PAL

Napětí potřebné pro zvlákňování se pohybovalo mezi 72 a 75 kV. Nanovláknna dopadala na podkladovou textilií umístěnou nad válečkem ve výšce 150 mm. Váleček s vaničkou i podkladová textilie byly uzavřeny v prostoru, kam byl vháněn vzduch o teplotě 30 až 40 °C. Hotová povrstvená textilie byla odváděna dopravníkem rychlostí 0,06 m/min.

Výroba probíhala v neklimatizovaném prostředí. Relativní vlhkost vzduchu kolísala v průběhu zvlákňování mezi 53 a 57 %. Teplota okolního vzduchu se pohybovala mezi 18 a 19 °C.

3.1.2.2. Zvlákňování roztoku s přídavkem PAL

Jako povrchově aktivní látka sloužil roztok Slovasol 25310/9 firmy SLOVECA. Do zvlákňovacího roztoku ho bylo přidáno 0,5 % (vztaženo k hmotnosti Larithanu).

Napětí potřebné pro zvlákňování bylo 70 kV. Váleček s vaničkou i podkladová textilie byly uzavřeny v prostoru, kam byl vháněn vzduch o teplotě 36 až 38 °C. Vzdálenost podkladové textilie od válečku zůstala beze změny, tj. 150 mm. Neměnila se ani rychlost odvádění textilie, 0,06 m/min.

Výroba probíhala v neklimatizovaném prostředí. Relativní vlhkost vzduchu v průběhu zvlákňování se pohybovala kolem 42 %. Teplota okolního vzduchu se pohybovala kolem 20 °C.

3.1.2.3. Podkladové textilie

Jako podkladová textilie byl zvolen proplet (VS/PL) potištěný z rubní strany adhezivem (PA). Proplet je hydrofilní. Při zkouškách propustnosti vodní páry a

vody bude na propletu možno pozorovat rychlost prostupu média skrz hydrofobní polyuretanovou nanovláknennou vrstvu. V případě hydrofilní úpravy polyuretanu tato výhoda odpadá.

Nanovláknena byla na proplet nanášena na stranu potištěnou adhezivem. Tak mohly být obě vrstvy byly spojeny a vytvořit kompaktní textilií. Pojení bylo prováděno na hydraulickém lisu při 75 °C po dobu 10 s bez působení tlaku.

Druhou podkladovou textilií byla netkaná textilie vyrobená metodou Spunbond. Textilie je hydrofobní. Touto vlastností zaručuje, že při prováděných experimentech neovlivní smáčivost a sorpci polyuretanové nanovláknenné vrstvy.

3.2. Plošná hmotnost nanovláknenných vrstev

3.2.1. Výpočet plošné hmotnosti nanovláknenných vrstev

Plošná hmotnost všech zkoumaných vzorků byla stanovena podle normy EN 29073-1. V normě je stanoven postup pro zjišťování plošné hmotnosti netkaných textilií. Metoda spočívá v měření plochy S [m²] a hmotnosti m [g] zkušebního vzorku a ve výpočtu plošné hmotnosti m_s v gramech na čtvereční metr podle vztahu:

$$m_s = \frac{m}{S} \quad (3.1)$$

Podle normy se z každého zkoumaného vzorku připraví alespoň tři zkušební vzorky, každý o ploše minimálně 50 000 mm². V případě nedostatku materiálu se vystřihne co možná největší pravouhlý vzorek. Zkušební vzorky se poté klimatizují podle ISO 139 po dobu 24 hodin při relativní vlhkosti 65 % ± 2 % a teplotě 20 °C ± 2 °C. Dále následuje samotné vážení vzorků při standardním ovzduší na váhách s přesností ± 0,1 % zjištěné hmotnosti [24]. V našem případě byly pro určení plošné hmotnosti používány vzorky o ploše 40 000 mm².

Vzhledem k tomu, že místnost, ve kterých měření probíhalo není klimatizovaná, nebyly dodrženy přesně stanovené klimatické podmínky. Vzorky byly vysušeny do konstantní hmotnosti a uskladněny po dobu 24 hod v exsikátoru s čerstvě aktivovaným silikagelem o 0% relativní vlhkosti. Poté byly vzorky zváženy na digitálních váhách s přesností 0,0001 g.

Pro každou podkladovou textilií byly zvoleny dvě různé plošné hmotnosti (m_s) nanovlákné vrstvy. Vyšších hodnot plošné hmotnosti jsme dosáhli dvojím zvlákňováním. Na podkladovou textilií s jednou nanovláknou vrstvou se opakováním zvlákňovacího procesu nanasla druhá vrstva nanovláken. Rychlost odvádění podkladové textilie při druhém zvlákňování byla 0,09 m/min.

Výsledné průměrné hodnoty plošné měrné hmotnosti jsou uvedeny v tabulkách 3.7.1, 3.7.2 a 3.7.3.

3.3. Měření prodyšnosti

Podstatou zkoušky bylo změřit množství vzduchu, který prochází mezi protilehlými plochami textilie, vztažené k času a testované ploše a měřené při standardizovaném tlakovém spádu. Velikost testovací plochy byla 20 cm², tlakový spád 196 Pa (což odpovídá 20 mm H₂O).

Na každém vzorku bylo provedeno deset měření. Aby se zabránilo poškození povrchu vrstev, probíhalo měření přes textilií spunbond, jejíž prodyšnost je tak velká, že ji při měření můžeme zanedbat.

3.3.1. Parametry přístroje na měření prodyšnosti METEFEM typ FF – 12/A

Velikost zkoušených ploch: 10, 20, 50, 100 cm²

Rozsah tlakoměru: 0 – 200 mm H₂O

Rozsah průtokoměrů: A: 800 – 8000 l/hod, B: 120 – 1200 l/hod,
C: 20 – 200 l/hod, D: 4 – 40 l/hod

Tolerance průtokoměrů: $\sigma = \pm 1,5 \%$

3.3.2. Výpočet prodyšnosti

Z naměřeného průtoku vzduchu se prodyšnost vypočítá podle vzorce

$$W = \frac{100 * F}{36 * S} \quad (3.2)$$

kde W je prodyšnost [l . m⁻² . s⁻¹], F je měřený průtok [l . hod⁻¹] a S je zkušební plocha [cm²].

V našem případě byla zkušební plocha 20 cm².

Průměrné hodnoty prodyšnosti jednotlivých vrstev a membrán firmy Chargeurs jsou uvedeny v tabulkách 3.7.1, 3.7.2 a 3.7.3.

3.4. Měření relativní propustnosti vodní páry skrz textílii

Měření relativní propustnosti vodní páry probíhalo na přístroji Permetest za izotermních podmínek. Postup měření lze rozdělit do tří fází:

1. Referenční fáze. Přístroj se nastaví dle počátečních parametrů teploty a zavlhčení hlavice.
2. Vloží se vzorek na měřicí hlavici a zasune se do vzduchového kanálku.
3. Měřicí fáze. Ustálení teploty hlavice, vlastní měření a odečtení hodnot.

Po umístění vzorku na měřicí hlavici je nutné počkat asi 2 minuty, než se teplota hlavice ustálí a teprve potom odečíst naměřenou hodnotu tepelného toku (q_v). Poté se vzorek vyjme a teplota hlavice se před odečtením hodnoty tepelného toku bez vzorku (q_0) opět nechá 2 minuty ustálit.

3.4.1. Parametry měření

Teplota vzduchu v laboratoři: 18,4 až 18,6 °C

Relativní vlhkost vzduchu v laboratoři: 42 až 45%

Orientace vzorku při měření: po lici

Teplotní rozdíl (rozdíl teplot měřicí hlavice a vzduchu v kanálu): 0 °C

3.4.2. Stanovení relativní propustnosti vodní páry

Přístroj měří tepelný tok q_0 vyvozený odparem z volné vodní hladiny o stejném průměru jaký má měřený vzorek. Zakrytí této hladiny měřeným vzorkem pak způsobí snížení tepelného toku na hodnotu q_v . Relativní propustnost textilie pro vodní páru p [%] se určí se vztahu:

$$p_R = 100 * \frac{q_v}{q_0} \quad (3.3)$$

Vypočtené průměrné hodnoty relativní propustnosti pro vodní páru nanovlákných vrstev na různých podkladech a membrán firmy Chargeurs Interlining jsou zaznamenány v tabulkách 3.7.1, 3.7.2 a 3.7.3.

3.5. Stanovení odolnosti proti pronikání vody – zkouška tlakem vody

Tato zkouška sloužila k posouzení, zda jsou polyuretanové nanovlákné vrstvy schopné odolat tlakovému působení vody.

Měření probíhalo podle normy ČSN EN 20811 v podmínkách podle ISO 139. Vzorky byly před zkouškou klimatizovány po dobu 24 hodin při relativní vlhkosti $65 \% \pm 2 \%$ a teplotě $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na vzorek působil tlak vody zespodu. Zkušební plocha vzorku byla 100 cm^2 . Rychlost zvyšování tlaku vody byla 10 cm vodního sloupce / min u nanovlákných vrstev a 60 cm vodního sloupce / min u srovnávacích membrán firmy Chargeurs Interlining.

Vzorky s nanovláknou vrstvou se zkoušely z této strany, tj. nanovláknou vrstvou dolů. Průnik vody se pak sledoval na straně tvořené podkladovou textilií.

Průměrné hodnoty výšky vodního sloupce jsou uvedeny v tabulkách 3.7.1, 3.7.2 a 3.7.3.

3.6. Zkoušení odolnosti plošných textilií proti povrchovému smáčení

Abychom zjistili, jaký vliv mají různé úpravy polymerního roztoku nebo samotné vrstvy na smáčení, provedli jsem zkoušku odolnosti proti povrchovému smáčení. Zkouška byla provedena na zařízení popsáným v kapitole 2.7.4.

V případě neupraveného roztoku, kdy polyuretan zůstává přirozeně hydrofobní, se na polyuretanové nanovlákněné vrstvě vytvořil celistvý vodní film. Ani po oklepnutí vzorku se vodní film nerozptýlil do kapiček. Nebylo tedy možné ani určit stupeň smočení podle etalonu. Vzorek se sice vůbec nesmočil, ale voda na něm ulpěla po celé jeho ploše.

Dalo se však sledovat, za jakou dobu začne voda do podkladu pronikat. To záleželo na podkladu a na počtu nanovlákněných vrstev.

Jednoduchá nanovlákněná vrstva na propletu propustila vodu po čase až na podklad. Naopak, přes vrstvu dvakrát zvlákněného polyuretanu voda na podklad nepronikla.

Na podklad spunbond pronikala voda jen v určitých místech. Častější výskyt promočených míst vykazovala textilie spunbond s jednou vrstvou nanovláken.

V případě vzorků vyrobených z roztoku s přídavkem 0,5% PAL docházelo, podle předpokladu, k úplnému smočení vrstev. V obou případech, jak u jednoduché tak i dvojité nanovlákněné vrstvy byl stupeň smočení 1.

3.7. Výsledky a diskuze

3.7.1. Nanovláknenné vrstvy z neupraveného polyuretanu

Výsledné průměrné hodnoty vlastností měřených na nanovláknenných vrstvách z neupraveného polyuretanu jsou uvedeny v tabulce 3.7.1. U každé textilie byla měřena plošná hmotnost, prodyšnost, relativní propustnost vodní páry a výška vodního sloupce.

Ač byly jednotlivé vrstvy připravovány za stejných podmínek, přesto se hodnoty plošných hmotností samotných nanovláknenných vrstev liší. Může to být způsobeno druhem podkladu. Studium vlivu podkladu na proces elektrostatického zvlákňování však není předmětem této práce.

Uspokojivé je, že dvojím zvlákňováním bylo dosaženo v případě obou podkladů dvojnásobné plošné hmotnosti.

Prodyšnost samotných podkladů je tak vysoká, že za daných podmínek nebylo možné změřit její přesnou hodnotu. Na druhou stranu, aby bylo možné posuzovat prodyšnost samotných nanovláknenných vrstev, byla vysoká prodyšnost podkladových textilií nutným předpokladem.

U jednotlivých vzorků hodnoty prodyšnosti v různých místech plochy textilie značně kolísaly, jak je patrné i z vysokých hodnot CV [%]. To ukazuje na nerovnoměrnost nanovláknenných vrstev. Přesto je z průměrných hodnot patrné, že jednoduchá nanovláknenná vrstva dosahuje, dle předpokladu, vyšší prodyšnosti než vrstva dvojitá.

V porovnání s prodyšností nejsou hodnoty relativní propustnosti vodní páry pro obě vrstvy tak odlišné. Zajímavé jsou výsledky měření s použitím propletu jako podkladové textilie. Relativní propustnost vodní páry samotné podkladové textilie a povrstvené textilie se liší pouze o desetiny procenta. Tento malý rozdíl hodnot přikládám vlastnostem podkladové textilie, která je hydrofilní, tudíž může ovlivnit měření. U podkladové textilie spunbond jsou již rozdíly vyšší.

U měření s propletem jako podkladovou textilií dochází k dalším zajímavým jevům: relativní propustnost vodní páry jednoduché nanovlákněné vrstvy je nepatrně nižší než je tomu u vrstvy dvojité. Jelikož se tento jev u podkladu SB neobjevuje, příkládám tento výsledek nepřesnosti odečítání hodnot při měření. Hodnoty se odečítají cca po 2 minutách po vložení vzorku do přístroje. Zaznamenává se minimální a maximální hodnota, tyto se pak zprůměrnují. I během odečítání však hodnoty neustále kolísají interval minimální a maximální hodnoty se tak mění. Jelikož přístroj není propojen s počítačem, je odečítání hodnot zatíženo vysokou subjektivní chybou.

Při zkoušce tlakem vody docházelo u textilií s jednou nanovlákněnou vrstvou na podkladu Spunbond ke smočení celé textilie už při upevňování vzorku. Vrstvy se dvěmi nanovlákněnými vrstvami na podkladu spunbond byly proti smáčení odolné.

Při samotném testu nebylo možné určit tlak, kdy se vytvoří 3 kapky, jak to určuje norma. Pokud tvořila podklad textilie spunbond, tvořila se po celé ploše vzorku celá řada kapek naráz.

V případě propletu jako podkladové textilie se celá textilie smočila takovým způsobem, že nebylo možné provést zkoušku dle normy.

Tab.3.7.1 Průměrné hodnoty měřených vlastností nanovlákných vrstev z neupraveného polyuretanu. (*N* = neměřeno)

Podkladová textilie	Proplet			Spunbond		
Počet nanovlákných vrstev	0	1	2	0	1	2
Plošná hmotnost včetně podkladové textilie m_s [g/m ²]	84,2	96,5	110,1	18,2	27,0	34,2
Plošná hmotnost samotných nanovlákných vrstev m_s [g/m ²]	-	12,4	25,9	-	8,8	15,9
σ_{n-1}	1,34	2,87	2,37	0,19	3,01	2,03
CV [%]	1,59	2,98	2,15	1,02	11,16	5,95
Prodyšnost W [l/m ² .s]	N	95,3	37,7	N	97,4	43,5
σ_{n-1}	N	29,06	7,50	N	38,75	8,99
CV [%]	N	30,49	19,89	N	39,80	20,69
Rel.propustnost vodní páry p_R [%]	63,8	62,3	63,0	86,6	76,4	73,4
σ_{n-1}	1,16	1,14	2,34	1,74	4,95	3,43
CV [%]	1,82	1,47	3,70	2,01	6,48	4,67
Výška vodního sloupce VS [cm]	N	N	N	N	N	78,2
σ_{n-1}	N	N	N	N	N	1,30
CV [%]	N	N	N	N	N	1,67

3.7.2. Nanovlákné vrstvy z polyuretanu s přídavkem 0,5% PAL

Pro zkoušení nanovlákných vrstev vyrobených z roztoku s přídavkem povrchově aktivní látky byl jako podklad zvolen pouze proplet. Rozdíl vlastností obou podkladů byl prověřen v předchozím měření.

Plošná hmotnost byla ve srovnání s polyuretanovými nanovláknými vrstvami bez úpravy dvakrát nižší při zachování technologických parametrů. Oproti tomu, relativní propustnost vodní páry se od předchozích měření příliš nelišila. Jednoduchá vrstva však dosahuje o 2% vyšší relativní propustnosti než vrstva dvojitá.

Prodyšnost je překvapivě vyšší u textilií s dvojitou nanovláknennou vrstvou. Srovnáme-li dvojité vrstvy z neupraveného polyuretanu a z polyuretanu s přídavkem PAL, je plošná hmotnost dvojitých vrstev z neupraveného PU dvojnásobná. Přesto jsou si hodnoty prodyšnosti blízké.

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byly na jednoduchých nanovláknenných vrstvách objeveny místa, kde termickým pojením došlo k proniknutí adheziva až na povrch nanovláknenných vrstev, což způsobilo, že v těchto místech jsou vlákna slepena roztaveným adhezivem. Adhezivum je nanášeno v bodech vzdálených od sebe 1,5 mm v příčném i podélném směru. Na jednotku plochy se tak vyskytuje velké množství slepených míst, což má za následek snížení porózy vrstev a tak i snížení prodyšnosti.

Jelikož byly vrstvy vysoce smáčivé, jak bylo ověřeno zkouškou popsanou v kap. 3.6, nebylo možné měřit výšku vodního sloupce.

Tab.3.7.2 Průměrné hodnoty měřených vlastností nanovláknenných vrstev z polyuretanu s přídavkem 0,5% PAL. (N = neměřeno)

Podkladová textilie	Proplet	
	1	2
Počet nanovláknenných vrstev	1	2
Plošná hmotnost m_s [g/m ²]	6,7	12,3
σ_{n-1}	1,52	0,07
CV [%]	1,67	1,81
Prodyšnost W [l/m ² .s]	30,4	41,1
σ_{n-1}	9,63	16,18
CV [%]	31,67	39,36
Rel.propustnost vodní páry p_R [%]	63,0	61,6
σ_{n-1}	0,45	1,73
CV [%]	0,71	2,81
Výška vodního sloupce VS [cm]	N	N
σ_{n-1}	N	N
CV [%]	N	N

3.7.3. Membrány firmy Chargeurs

Jako srovnávací vzorky sloužily membrány firmy Chargeurs Interlining. Hodnoty plošných hmotností membrán firmy Chargeurs Interlining se blíží hodnotám vyrobených nanovláknenných vrstev. Membrány jsou oproti nanovláknenným vrstvám méně porézní, což lze dobře vysledovat i z hodnot prodyšnosti. Transport vodní páry zde probíhá jinými mechanismy než u porézních vrstev.

Výška vodního sloupce neudává hodnoty, kdy došlo k průniku tří kapek, jak předepisuje norma, ale hodnotu, kdy došlo k protržení membrány. Aby výsledky měření byly srovnatelné, byla při zkoušce použita stejná podkladová textilie (proplet), jako u nanovláknenných vrstev. Tato textilie zajistila vyšší mechanickou odolnost membrán při zkoušce odolnosti proti pronikání vody.

Tab.3.7.3 Průměrné hodnoty měřených vlastností membrán firmy Chargeurs Interlining.

Interní označení membrán	CH1	CH2
Plošná hmotnost m_s [g/m ²]	15,38	14,76
σ_{n-1}	0,52	0,25
CV [%]	3,39	1,68
Prodyšnost W [l/m ² .s]	10,2	8,3
σ_{n-1}	1,58	1,10
CV [%]	15,52	13,20
Rel.propustnost vodní páry p_R [%]	20,8	40,4
σ_{n-1}	1,97	2,95
CV [%]	9,46	7,32
Výška vodního sloupce VS [cm] (měřeno s propletem)	757,3	798,7
σ_{n-1}	66,73	15,50
CV [%]	8,81	1,94

4. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vyrobit metodou elektrostatického zvlákňování polyuretanové nanovláknenné vrstvy a zhodnotit jejich vlastnosti. Hodnotila se prodyšnost, relativní propustnost vodní páry a odolnost proti pronikání vody. Vyrobené vrstvy se liší svou plošnou hmotností. Část nanovláknenných vrstev byla vyrobena elektrostatickým zvlákňováním roztoku s přídavkem povrchově aktivní látky. Tak bylo dosaženo hydrofilních vlastností polyuretanových nanovláknenných vrstev. Ke zvýšení hydrofobních vlastností nanovláknenných vrstev byla použita povrchová úprava pomocí plazmatu. Nanovláknenné vrstvy byly srovnány s membránami dostupnými na trhu. Proto bylo nutné, aby si plošné hmotnosti nanovláknenných vrstev a komerčních membrán co nejvíce odpovídaly.

Při výrobě nanovláknenných vrstev bylo zajímavé pozorovat, jak se při zachování technologických parametrů liší výsledné hodnoty plošných hmotností. Došli jsme k závěru, že tyto odlišnosti jsou způsobeny klimatickými podmínkami a druhem podkladu, na kterém nanovláknena ulpívají. Vliv podkladové textilie na výsledné vlastnosti výrobku se dá sledovat, pokud bude výroba nanovláknenných vrstev probíhat v klimatizovaném prostředí.

První ze zkoumaných vlastností nanovláknenných vrstev byla jejich prodyšnost. Nejvyšší prodyšnost vykazovaly jednoduché nanovláknenné vrstvy vyrobené z neupraveného polyuretanu. Ve srovnání s membránami firmy Chargeurs Interlining, dosáhly nanovláknenné vrstvy suverénně vyšší prodyšnosti. To je však díky vysoké porózitě nanovláknenných vrstev pochopitelné.

Nanovláknenné vrstvy byly proti membránám Chargeurs propustnější i pro vodní páru. Opět tu hrála roli jejich struktura. Vysoce porézní nanovláknenné vrstvy propouštějí vodní páru lépe než membrány Chargeurs. Výsledky ukazují také vliv podkladové textilie. Pokud tvořila podklad hydrofobní textilie spunbond, byla celková propustnost pro vodní páru vyšší než pokud podklad tvořil hydrofilní proplet. Relativní propustnost vodní páry nanovláknenných vrstev na propletu jako podkladové textilii se pohybovala v intervalu 61,6 až 63 %.

Poslední zkoumanou vlastností byla odolnost proti pronikání vody. Tato odolnost se vyjadřuje pomocí výšky vodního sloupce. Ani v jednom případě nebylo možné vyhodnotit výšku vodního sloupce způsobem, který udává norma. Nanovlákněné vrstvy na propletu jako podkladové textiii nebylo možné hodnotit z důvodu smáčení proletu. Skrz nanovlákněné vrstvy na textiii spunbond pronikalo mnoho kapek naráz a nebylo tedy možné určit tlak, při kterém dojde k průniku právě tří kapek, tak jak je předepsáno v normě pro tuto zkoušku. Membrány Chargeurs zase nepropustily ani jednu kapku a odolávaly tlaku vody až do protržení.

Tato zkouška však ukázala, jak důležitá je volba podkladové textilie. Pokud by byla zvolena porézní, avšak hydrofobní textilie, bylo by možné zkoušku provést přesně podle normy. Textilie spunbond je sice vysoce porézní a svoji úlohu jako hydrofobní podklad splnila. Jako podkladová textilie pro praktické využití se však nehodí.

Vzorky upravené pomocí plazmatu nebyly prozatím vyhodnoceny. V době odevzdání této práce nebyly ještě vzorky k dispozici. Jejich hodnocení bude přiloženo k této práci později.

Tato práce měla ukázat, zda jsou polyuretanové nanovlákněné vrstvy schopné konkurovat polyuretanovým membránám dostupným na trhu. Nanovlákněné vrstvy jsou vysoce porézní, což je výhodou z hlediska prodyšnosti a propustnosti vodní páry. Aby byly schopné odolávat tlakovému působení vody, ale neztrácely přitom svou prodyšnost, je nutné zvolit vhodnou podkladovou textiii. Nejlépe hydrofobní a porézní.

Samotná výroba nanovlákněných vrstev má však ještě mnoho nedostatků. První z nich jsem již zmínila. Je to zajištění výroby v klimatizovaném prostředí. Jedině tak se dají s přesností regulovat parametry výroby a ovlivnit tak vlastnosti konečného výrobku.

Dalším podstatným nedostatkem při výrobě polyuretanových nanovlákněných vrstev je příprava zvláknovacího roztoku. Jako rozpouštědlo se

zde používá dimethylformamid. I přesto, že příprava roztoku probíhá v digestoři a při zvlákňování je zajištěno odsávání, nezabrání se kontaktu s touto zdraví škodlivou látkou.

Jak jsem již zmínila několikrát, dochází vlivem klimatických podmínek při výrobě nanovláknenných vrstev k nepředvídatelným jevům. Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že průměr většiny vláken v polyuretanových nanovláknenných vrstvách bez úpravy přesahuje hodnoty průměru nanovláken. V případě vrstev připravených z roztoku s přídavkem povrchově aktivní látky mají vlákna průměry odpovídající průměrům nanovláken.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] DOMBROW, B., Stoy, A.: *Polyuretany*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1961
- [2] KOVAČIČ, V.: *Kapitoly z textilního zkušebnictví*, Skriptum TUL, 1. vyd. Liberec: TUL, 2004. ISBN 80-7083-823-X
Dostupné z <skripta.ft.vslib.cz/data/2006-03-22/10-16-07.pdf>
- [3] ČSN EN 24920: Textilie. *Stanovení odolnosti plošných textilií vůči povrchovému smáčení (zkrápěcí metoda)*.
- [4] *Polyuretanová vlákna* [online]. c 2005, [cit.2006-11-20].
Dostupné z <<http://www.obleceni.cz/clanky/polyuretanova-vlakna.php>>
- [5] *DiAPLEX* [online]. c 2006
Dostupné z: < <http://www.diaplex.com> >
- [6] MILITKÝ J.: *Textilní vlákna*, Skriptum TUL, Liberec, 2002
- [7] HLADÍK, V. a kol.: *Textilní vlákna*, Praha: SNTL, 1970
- [8] RŮŽIČKOVÁ, J.: *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*, Liberec: TUL, 2004. ISBN 80-7083-867-1
- [9] JIRSÁK, O. a kol.: *Nanovlákná*, Projekt 4-ST (NA), Elektronická verze roční zprávy 2005, příloha k Periodické zprávě 2005, Výzkumné centrum Pokročilé sanační technologie a procesy
Dostupné z < centrum-sanace.tul.cz/index.php?content=zprava2005.pdf&lang=cs>
- [10] Wikipedie, otevřená encyklopedie: *Darcyho zákon* [online]. c 2006, [cit. 2006-11-20]
Dostupné z < http://cs.wikipedia.org/wiki/Darcyho_z%C3%A1kon>
- [11] *Stanovení termofyziologických vlastností textilií*, Interní norma TUL č. 23-304-01/01

- [12] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7
- [13] RŮŽIČKOVÁ, D.: *Zpracovatelské a užitné vlastnosti oděvních materiálů* [online]. c 2006, [cit.2006-11-20].
Dostupné z <www.ft.vslib.cz/databaze/skripta/data/2003-02-17/12-36-41.pdf>
- [14] *GELANOTS* [online]. c 2006, [cit.2006-11-20].
Dostupné z <http://www.gamisport.cz/xRT-membrana_gelanots>
- [15] *BlockVent* [online]. c 2006, [cit.2006-11-20].
Dostupné z <<http://www.highpoint.cz/materialy/blocvent.html>>
- [16] WANG, Z. F.; WANG, B.; YANG, Y. R.; HU, Ch. P.: Correlations between gas permeation and free-volume hole properties of polyurethane membranes, *European Polymer Journal*, 2003, vol. 39, s. 2345–2349
- [17] WANG, Z.F.; WANG, B.; QI, N.; DING, X.M.; HU, J.L.: Free volume and water vapor permeability properties in polyurethane membranes studied by positrons, *Materials Chemistry and Physics*, 2004, vol.88, s. 212–216
- [18] LIU, L.; HUANG, Z.M.; HE, C.L.; HAN, X.J.: Mechanical performance of laminated composites incorporated with nanofibrous membranes, *Materials Science and Engineering* 2006, A 435–436, s. 309–317
- [19] DOLMAIRE, N.; MÉCHIN, F.; ESPUCHE, E.: Water transport in polyurethane / polydimethylsiloxane membranes: Influence of the hydrophobic/hydrophilic balance and of the crosslink density, *Desalination*, vol. 199 (2006), s. 118 –120
- [20] MONDAL, S.; HU, J.L.; YONG, Z.: Free volume and water vapor permeability of dense segmented polyurethane membrane, *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 280, s. 427– 432

- [21] WEIBEL, D.E.; VILANI, C.; HABERT, A.C.; ACHETE, C.A.: Surface modification of polyurethane membranes using RF-plasma treatment with polymerizable and non-polymerizable gases, *Surface & Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no. 7, s. 4190-4194
- [22] MONDAL, S.; HU, J.L.: Water vapor permeability of cotton fabrics coated with shape memory polyuretan, *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 67, no. 3, s. 282-287
- [23] TERLINGEN, J.G.A.: *Functionalization of polymer surfaces*, 2004, Chapter 2, *Introduction of functional groups at polymer surfaces by Glow discharge techniques*
Dostupné z: <<http://www.europlasma.be/pageview.aspx?id=181&mid=17>>
- [24] Evropská norma EN 29073-1. *Textilie. Zkušební metody pro netkané textilie. Část 1: zjišťování plošné hmotnosti*. Brusel: Evropská komise pro normalizaci, 1992.
- [25] *Nanospider* [online]. c 2005, [cit.2006-11-23]. Dostupné z: <http://www.nanospider.cz/aplikace.php?kategorie=1&hlavni_menu=2&sub_menu=1>
- [26] *Dimethylformamid* [online]. c 2006, [cit.2006-11-23].
Dostupné z <<http://www.piskac.cz/pavel/recenze/TIS/DIMETHYLFORMAMID.RTF>>
- [27] SCHMIEDT, L.; HAVLÍČEK, J.: *Fyzika plazmatu* [online]. c 2006, [cit.2006-11-23].
Dostupné z <<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/>>
- [28] ČSN EN 20811: *Textilie. Stanovení odolnosti proti pronikání vody. Zkouška tlakem vody*
- [29] BRZEZIŃSKI, S.; MALINOWSKA, G.; NOSÁK, T.; SCHMIDT, H.; MARCINKOWSKA, D.; KALETA, A.: Structure and properties of microporous polyurethane membranes designed for textile-polymeric composite systemes, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2005, vol. 13, no. 6 (54), s. 53-58
- [30] PAI, Y.-H.; KE, J.-H.; JUANY, H.-F.; LEE, Ch.-M.; ZEN, J.-M.; SHIEU, F.-S.: CF₄ plasma treatment for preparing gas diffusion layers in membrane electrode assemblies, *Journal of Power Sources*, 2006, vol.161, s. 275–281

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha A – Hodnoty plošné hmotnosti

Příloha B – Hodnoty prodyšnosti

Příloha C – Naměřené hodnoty potřebné k výpočtu
relativní propustnosti vodní páry

Příloha D – Naměřené hodnoty výšky vodního sloupce

Příloha E – Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie

Příloha A – Hodnoty plošné hmotnosti

Tab. A.1 Plošné hmotnosti podkladových textilií

	<i>Proplet</i>	<i>Spunbond</i>
č. vzorku	plošná hmotnost [g/m ²]	
1	82,8550	18,2625
2	85,8525	18,3475
3	83,8950	17,9525
4	83,9275	18,3375
5	86,5400	
6	84,0125	
7	83,1300	
8	83,0925	
Průměrná hodnota m_s [g/m ²]	84,1631	18,2250
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	1,3405	0,1856
Variační koeficient CV [%]	1,5927	1,0183

Tab. A.2 Plošné hmotnosti PU nanovláknenných vrstev na různých podkladech

Podkladová textilie	<i>Proplet</i>		<i>Spunbond</i>	
Počet nanovláknenných vrstev	1	2	1	2
č. vzorku	plošná hmotnost [g/m ²]			
1	96,8500	110,2525	28,1700	36,0675
2	97,0925	110,1100	27,0550	34,8450
3	97,7750	107,3925	25,2450	35,6525
4	90,9850	108,8025	29,2925	33,0750
5	99,4200	113,7675	26,4575	31,1575
6	97,0400		28,9150	
7			19,6075	
8			25,1900	
9			30,6425	
10			24,9950	
11			29,7925	
12			28,8150	
Průměrná hodnota m_s [g/m ²]	96,5271	110,0650	27,0148	34,1595
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	2,8750	2,3708	3,0147	2,0327
Variační koeficient CV [%]	2,9784	2,1540	11,1594	5,9506

Tab. A.3 Plošné hmotnosti nanovláknenných vrstev z PU s přidavkem 0,5% PAL
na podkladové textilii

Podkladová textilie	Proplet	
Počet nanovláknenných vrstev	1	2
č. vzorku	plošná hmotnost [g/m ²]	
1	88,7750	95,9500
2	91,0750	96,3750
3	90,1800	98,6100
4	91,6025	94,0050
5	92,8050	97,5925
Průměrná hodnota m_s [g/m ²]	90,8875	96,5065
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	1,5155	1,7456
Variační koeficient CV [%]	1,6674	1,8088

Tab. A.4 Plošné hmotnosti membrán firmy Chargeurs Interlining

Membrána	CH1	CH2
č. vzorku	plošná hmotnost [g/m ²]	
1	15,9425	15,0050
2	15,5450	14,7600
3	15,3204	14,5100
4	14,6975	
Průměrná hodnota m_s [g/m ²]	15,3763	14,7583
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	0,5206	0,2475
Variační koeficient CV [%]	3,3854	1,6770

Příloha B – Hodnoty prodyšnosti

Tab. B.1 Prodyšnosti PU nanovláknenných vrstev na různých podkladech při tlakovém spádu 196 Pa

Podkladová textilie	Proplet		Spunbond	
Počet nanovláknenných vrstev	1	2	1	2
č. vzorku	prodyšnost [$l/m^2.s$]			
1	112,5000	38,1944	55,5556	45,1389
2	60,4167	36,1111	86,1111	52,0833
3	100,6944	45,8333	52,0833	31,2500
4	121,5278	48,6111	51,3889	45,8333
5	52,7778	31,9444	51,3889	45,1389
6	65,9722	41,6667	59,0278	59,0278
7	83,3333	43,0556	99,3056	44,4444
8	66,6667	38,1944	85,4167	41,6667
9	109,7222	26,3889	77,7778	27,7778
10	101,3889	27,0833	104,1667	42,3611
11	142,3611		97,2222	
12	126,3889		133,3333	
13			138,8889	
14			77,7778	
15			83,3333	
16			69,44444	
17			131,9444	
18			166,6667	
19			45,83333	
20			79,16667	
21			139,5833	
22			163,1944	
23			159,7222	
24			128,4722	
Průměrná hodnota W [$l/m^2.s$]	95,3125	37,7083	97,3669	43,4722
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	29,0569	7,5012	38,7490	8,9963
Variační koeficient CV [%]	30,4860	19,8927	39,7969	20,6943

Tab. B.2 Prodyšnosti nanovlákněných vrstev z PU s přídavkem 0,5% PAL na podkladové textilii při tlakovém spádu 196 Pa

Podkladová textilie	Proplet	
Počet nanovlákněných vrstev	1	2
č. vzorku	Prodyšnost W [$l/m^2.s$]	
1	24,3056	20,1389
2	26,3889	18,7500
3	34,7222	45,1389
4	31,9444	38,1944
5	24,3056	63,8889
6	21,5278	69,4444
7	25,0000	34,7222
8	22,2222	36,1111
9	45,1389	41,6667
10	48,6111	43,0556
Průměrná hodnota W [$l/m^2.s$]	30,4167	41,1111
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	9,6325	16,1799
Variační koeficient CV [%]	31,6686	39,3565

Tab. B.3 Prodyšnosti membrán Chargeurs Interlining při tlakovém spádu 196 Pa

Interní označení membrán	CH1	CH2
	Prodyšnost W [$l/m^2.s$]	
1	12,5000	7,6389
2	9,7222	8,6111
3	9,7222	8,3333
4	8,6111	9,7222
5	12,5000	9,7222
6	9,7222	7,6389
7	8,3333	9,7222
8	11,1111	6,9444
9	11,1111	6,9444
10	8,3333	7,9167
Průměrná hodnota W [$l/m^2.s$]	10,1667	8,3194
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	1,5779	1,0984
Variační koeficient CV [%]	15,5202	13,2029

Příloha C – Naměřené hodnoty potřebné k výpočtu relativní propustnosti vodní páry

Tab. C.1 Relativní propustnost vodní páry podkladové textilie proplet

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_0$	$max\ q_0$	q_0	$p\ [\%]$	
64,8	65,6	65,2	100,8	101,3	101,05	64,5225	
62,5	62,9	62,7	100,8	101,9	101,35	61,8648	
66,6	67,2	66,9	102,2	104,3	103,25	64,7942	
65,0	64,8	64,9	101,6	102,6	102,1	63,5651	
66,3	65,6	65,95	102,3	103,5	102,9	64,0914	
						$p[\%]$	63,7676
						σ_{n-1}	1,1608
						$CV\ [\%]$	1,8204

Tab. C.2 Relativní propustnost vodní páry podkladové textilie spunbond

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_o$	$max\ q_o$	q_o	$p\ [\%]$	
89	91,2	90,1	101,2	102,6	101,9	88,4200	
84,4	85,9	85,15	97,5	98,6	98,05	86,8435	
86,9	87,3	87,1	99,6	100,8	100,2	86,9262	
82,6	84,6	83,6	98,5	100	99,25	84,2317	
						$p[\%]$	86,6053
						σ_{n-1}	1,7404
						$CV\ [\%]$	2,0095

Tab. C.3 Relativní propustnost vodní páry PU nanovlákněných vrstev

Podkladová textilie – proplet, 1 nanovlákněná vrstva

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_o$	$max\ q_o$	q_o	$p\ [\%]$	
66	66	66	101	105	103	64,0777	
63,2	64,7	63,95	102,2	105,2	103,7	61,6683	
64,3	65,4	64,85	102	103,2	102,6	63,2066	
63,3	65,2	64,25	101,7	101,7	101,7	63,1760	
66,3	67	66,65	105	106,7	105,85	62,9665	
60,6	63,7	62,15	102,4	103,6	103	60,3398	
						$p[\%]$	62,5725
						σ_{n-1}	1,3409
						$CV\ [\%]$	2,1429

Tab. C.4 Relativní propustnost vodní páry PU nanovlákněných vrstev

Podkladová textilie – proplet, 2 nanovlákněné vrstvy

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_0$	$max\ q_0$	q_0	$p\ [\%]$	
63,8	64,8	64,3	102,2	103,8	103	62,4272	
66,2	66,5	66,35	102,2	103,8	103	64,4175	
65,4	66,8	66,1	102	103,6	102,8	64,2996	
67,2	67,7	67,45	103,8	104,2	104	64,8558	
63,1	64,5	63,8	106,7	108,8	107,75	59,2111	
						$p[\%]$	63,0422
						σ_{n-1}	2,3354
						$CV\ [\%]$	3,7045

Tab. C.5 Relativní propustnost vodní páry PU nanovlákněných vrstev

Podkladová textilie – spunbond, 1 nanovlákněná vrstva

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_0$	$max\ q_0$	q_0	$p\ [\%]$	
87,5	92,8	90,15	102,3	103,4	102,85	87,6519	
78,9	80,6	79,75	100,2	100,8	100,5	79,3532	
69,2	71,1	70,15	98,8	101,4	100,1	70,0799	
77,7	79,8	78,75	97,9	100,3	99,1	79,4652	
73,1	74,5	73,8	100,9	101,2	101,05	73,0332	
77,6	80,5	79,05	100,4	100,9	100,65	78,5395	
80,4	81,7	81,05	101,2	102,5	101,85	79,5778	
71,6	74,1	72,85	101,3	102,8	102,05	71,3866	
73,3	74,2	73,75	101,4	103,3	102,35	72,0567	
78,4	80,8	79,6	101,6	103,8	102,7	77,5073	
75,2	77,2	76,2	102,1	103,5	102,8	74,1245	
75,3	76,4	75,85	102,3	104,2	103,25	73,4625	
						$p[\%]$	76,3532
						$\sigma n-1$	4,9514
						$CV\ [\%]$	6,4849

Tab. C.6 Relativní propustnost vodní páry PU nanovlákněných vrstev

Podkladová textilie – spunbond, 2 nanovlákněné vrstvy

$min q_v$	$max q_v$	q_v	$min q_0$	$max q_0$	q_0	$p [\%]$	
77,2	77,9	77,55	104,8	105,3	105,05	73,8220	
79,2	79,8	79,5	104,7	106,6	105,65	75,2485	
75,5	76	75,75	98,8	100,8	99,8	75,9018	
78,1	83,9	81	107,3	110	108,65	74,5513	
70,5	71,6	71,05	105,4	105,4	105,4	67,4099	
						$p[\%]$	73,3867
						$\sigma n-1$	3,4300
						$CV [\%]$	4,6739

*Tab. C.7 Relativní propustnost vodní páry nanovláknenných vrstev z PU
s přídavkem 0,5% PAL*

Podkladová textilie – proplet, 1 nanovláknenná vrstva

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_0$	$max\ q_0$	q_0	$p\ [\%]$
67,3	67,3	67,3	105,9	106,7	106,3	63,3114
65,9	67,4	66,65	104,4	106,4	105,4	63,2353
65,6	66,3	65,95	105,8	105,8	105,8	62,3346
65,5	67,9	66,7	105,6	106,9	106,25	62,7765
65,8	67,9	66,85	104,6	106,3	105,45	63,3950
$p[\%]$						63,0105
σ_{n-1}						0,4474
$CV\ [\%]$						0,7100

*Tab. C.8 Relativní propustnost vodní páry nanovláknenných vrstev z PU
s přídavkem 0,5% PAL*

Podkladová textilie – proplet, 2 nanovláknenné vrstvy

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_0$	$max\ q_0$	q_0	$p\ [\%]$
66,5	67,6	67,05	105	106,2	105,6	63,4943
63,6	64,1	63,85	102	103,5	102,75	62,1411
59,5	30,260,2	59,5	99,3	101	100,15	59,4109
59,9	60,5	60,2	99,6	100,5	100,05	60,1699
62,8	65	63,9	100,5	103,3	101,9	62,7085
$p[\%]$						61,5850
σ_{n-1}						1,7282
$CV\ [\%]$						2,8062

Tab. C.9 Relativní propustnost vodní páry membrán firmy Chargeurs Interlining

Označení membrány – CH1

$min q_v$	$max q_v$	q_v	$min q_0$	$max q_0$	q_0	$p [\%]$	
22,6	22,3	22,45	100,2	101,2	100,7	22,2939	
20,9	21	20,95	99,6	102,9	101,25	20,6914	
22,2	22,6	22,4	100,2	102,5	101,35	22,1016	
18	18,5	18,25	100,7	101,7	101,2	18,0336	
						$p[\%]$	20,7801
						σ_{n-1}	1,9655
						$CV [\%]$	9,4584

Tab. C.9 Relativní propustnost vodní páry membrán firmy Chargeurs Interlining

Označení membrány – CH2

$min q_v$	$max q_v$	q_v	$min q_o$	$max q_o$	q_o	$p [\%]$	
41,1	42	41,55	100,2	103,3	101,75	40,8354	
37	37,9	37,45	99,9	101,5	100,7	37,1897	
44,4	44,9	44,65	103,2	104,3	103,75	43,0361	
						$p[\%]$	40,3537
						σ_{n-1}	2,9528
						$CV [\%]$	7,3174

Příloha D – Naměřené hodnoty výšky vodního sloupce

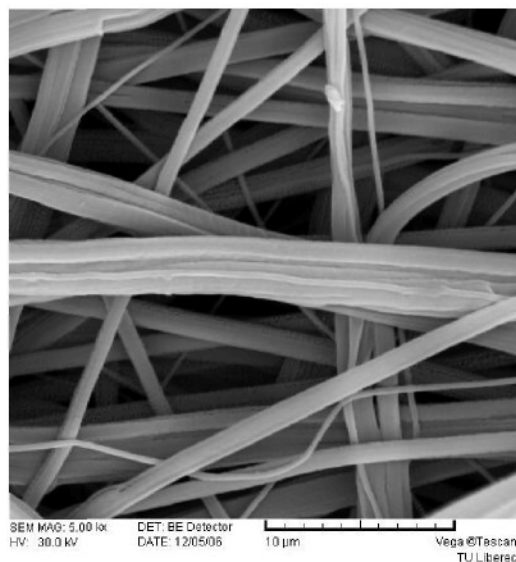
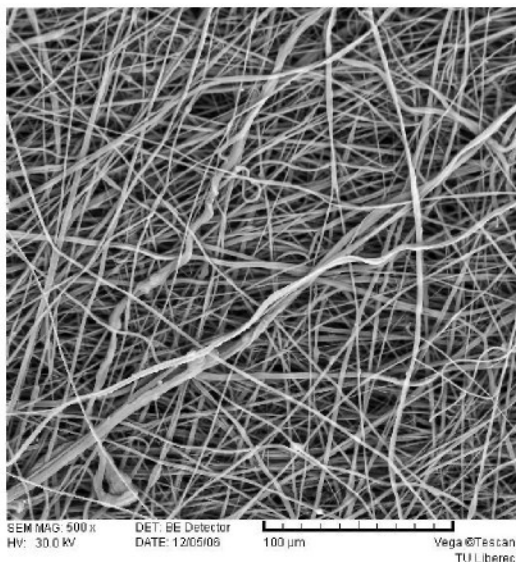
Tab.D.1 Výška vodního sloupce PU nanovlákných vrstev a membrán firmy
Chargeurs Interlining

	PU nanovlákné vrstvy				CHARGEURS	
rychlost	10 cm/min				60 cm/min	
podkladová textilie	proplet		spunbond		proplet	
poč.nanovlákných vrstev	1	2	1	2	CH1	CH2
č. vzorku	výška vodního sloupce [cm]					
1	82	86	x	77	682	783
2	82	85	71	77	809	814
3	82	86	73	78	781	799
4	83	87	75	79		
5	83	87	76	80		
VS [cm]	82,4	86,2	73,75	78,2	757,3	798,7
σ_{n-1}	0,5477	0,8367	2,2174	1,3038	66,7258	15,5027
CV[%]	0,6647	0,9706	3,0066	1,6673	8,8106	1,9411

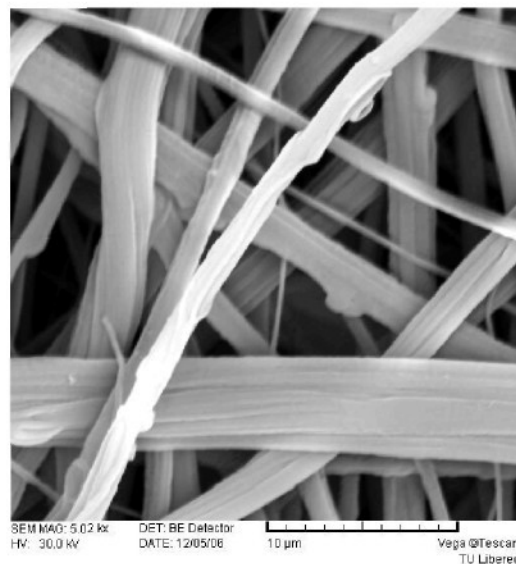
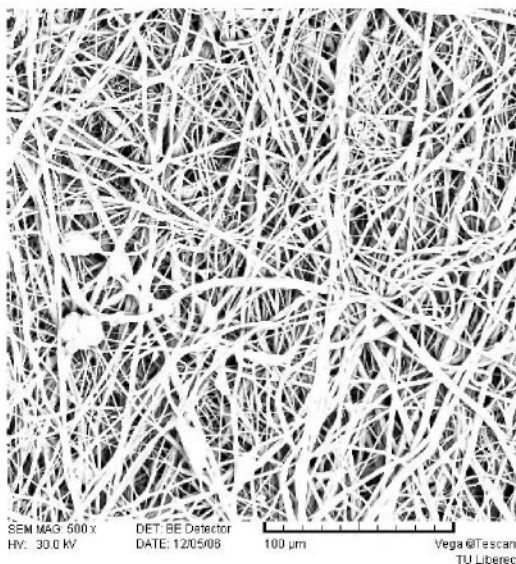
Příloha E – Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie

Nanovláknenné PU vrstvy bez úpravy:

Jednoduchá vrstva

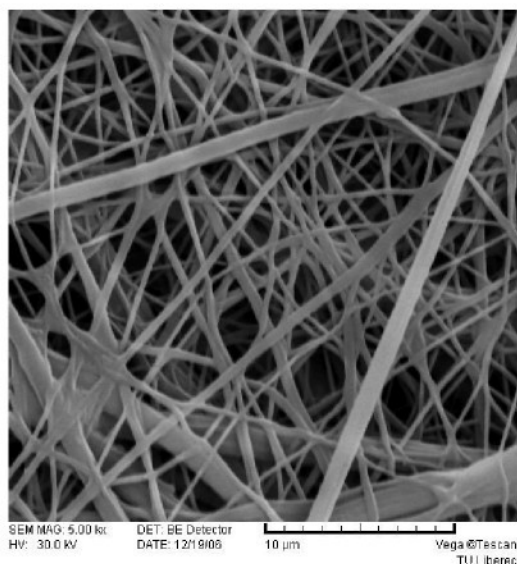


Dvojitá vrstva

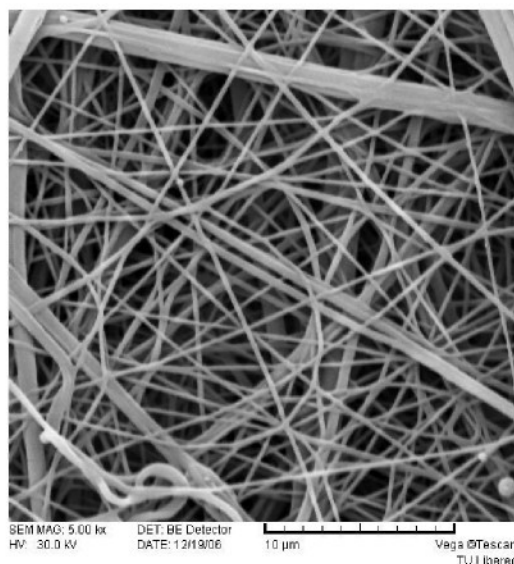


Nanovláknenné vrstvy z PU s přidavkem 0,5% PAL:

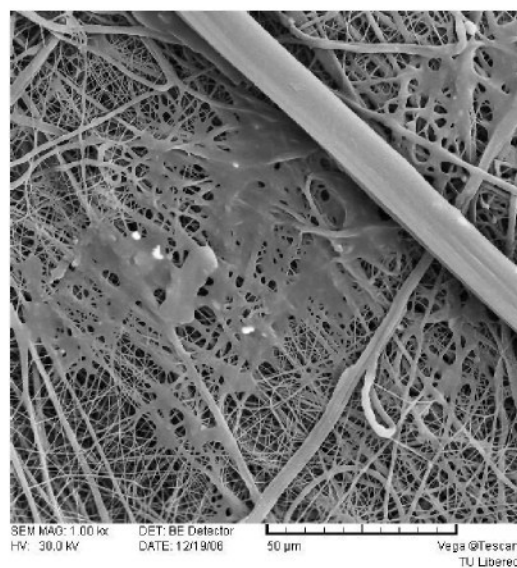
Jednoduchá vrstva



Dvojitá vrstva

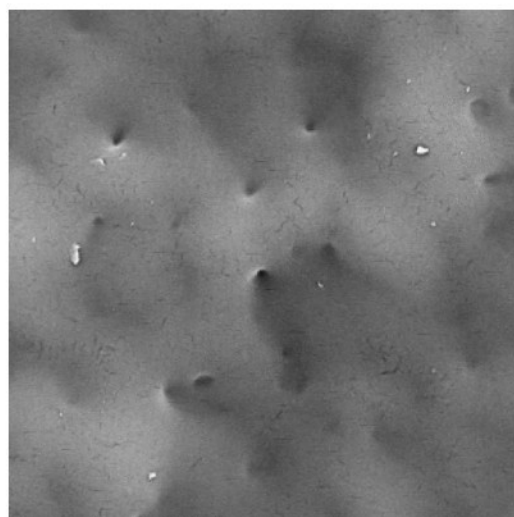
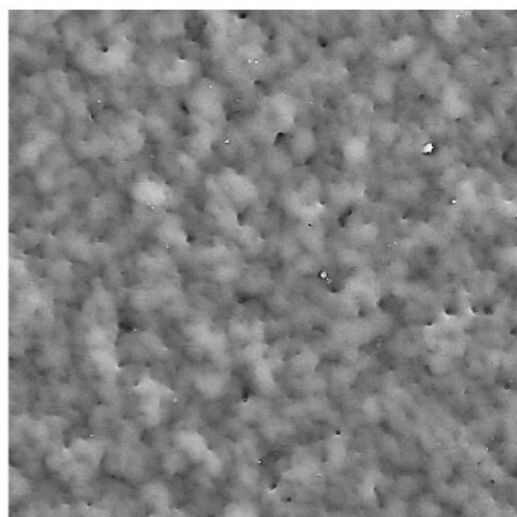


*Roztavené adhezivum na povrchu jednoduché nanovláknenné vrstvy z PU
s přidavkem PAL:*

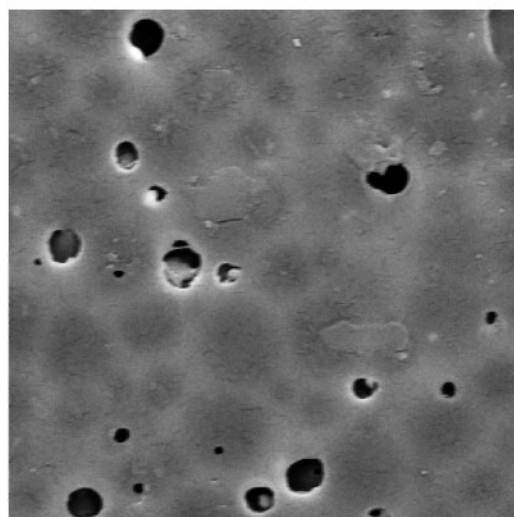
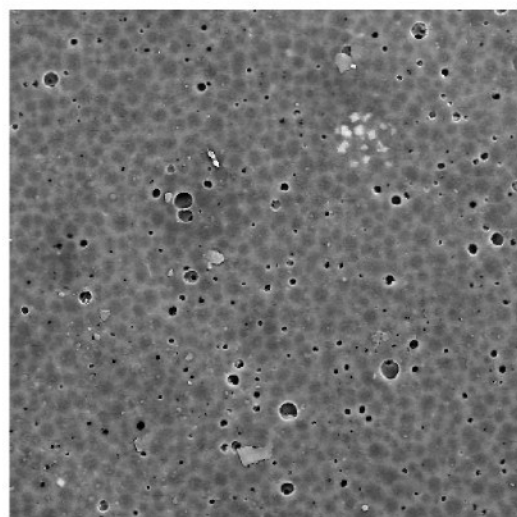


Membrány firmy Chargeurs Interlining:

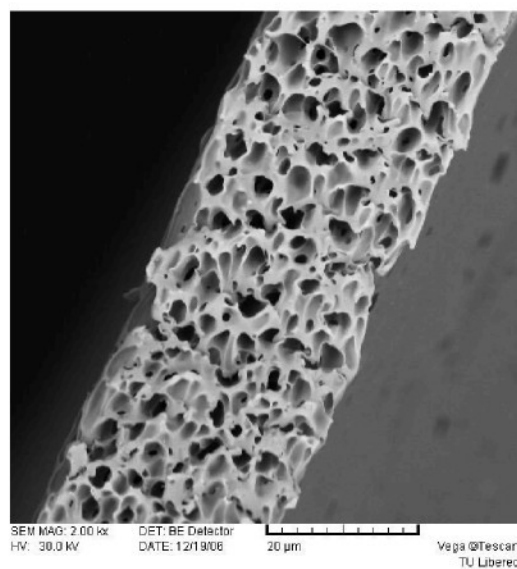
CH1



CH2



Příčný řez CH2:



6. POLYURETANOVÉ NANOVLÁKENNÉ VRSTVY S HYDROFOBNI ÚPRAVOU POMOCÍ PLAZMATU

6.1. Příprava nanovláknenných vrstev

Nanovláknenné vrstvy byly vyrobeny elektrostatickým zvlákňováním roztoku polymeru. Princip elektrostatického zvlákňování je popsán v kapitole 2.1.3. Zvlákňovací roztok byl připraven stejným způsobem jaký je uveden v kapitole 3.1.1. Váleček je poháněn rotorem a je umístěn ve vaničce se zvlákňovacím roztokem. Otáčením válečku ve vaničce ulpívá na jeho povrchu tenká vrstva roztoku, ze které jsou formována nanovláknna.

Napětí potřebné pro zvlákňování se pohybovalo mezi 72 a 75 kV. Nanovláknna dopadala na podkladovou textilií umístěnou nad válečkem ve výšce 150 mm. Váleček s vaničkou i podkladová textilie byly uzavřeny v prostoru, kam byl vháněn vzduch o teplotě 30 až 40 °C. Podkladová textilie procházela zvlákňovacím zařízením rychlostí 0,06 m/min. Při opakovaném procesu zvlákňování s cílem dosáhnout vyšší plošné hmotnosti, procházela textilie zvlákňovací zařízením rychlostí 0,09 m/min.

Výroba probíhala v neklimatizovaném prostředí. Relativní vlhkost vzduchu kolísala v průběhu zvlákňování mezi 53 a 57 %. Teplota okolního vzduchu se pohybovala mezi 18 a 19 °C.

6.2. Hydrofobní úprava plazmatem

K dosažení hydrofobních vlastností byly vzorky podrobeny úpravě plazmatem.

Během procesu úpravy plazmatem se používají reaktivní plyny, jako např. H_2 , O_2 , CF_4 . Povrch upravované vrstvy reaguje s volnými atomy (vodíkem, fluorem a kyslíkem). Volné atomy mohou oddělit z polymerního substrátu vodík (nebo fluor), což vede k tvorbě radikálů, nenasycených vazeb a k síťování.

Úprava byla provedena belgickou firmou Europlasma. Bližší informace o celém procesu úpravy odmítla firma sdělit.

6.3. Měření

U všech vzorků byla zjištěna plošná hmotnost, prodyšnost, relativní propustnost vodní páry, odolnost proti povrchovému smáčení a odolnost proti pronikání vody. Popis metod je uveden v kapitolách 3.2 až 3.6. Současně byla provedena stejná měření na membránách firmy Chargeurs Interlining.

Výsledné hodnoty měřených vlastností jsou uvedeny v tabulce 6.4.

6.4. Výsledky a diskuze

Podstatou hodnocení nanovlákených vrstev upravených plazmatem byla především jejich odolnost proti povrchovému smáčení a odolnost proti pronikání vody. Úprava plazmatem neměla nijak výrazný vliv na prodyšnost ani na relativní propustnost vodní páry. Vysoké hodnoty CV [%] u prodyšnosti opět ukazují na nerovnoměrnost nanovlákených vrstev. Hodnoty relativní propustnosti vodní páry jsou vyšší u vrstev s podkladovou textilií spunbond.

Při zkoušce odolnosti proti povrchovému smáčení dosahovali všechny vrstvy stupně smáčení 4 až 5. To znamená, že na jejich povrchu ulpělo nepatrné množství kapek nebo žádné kapky a nedošlo ke smočení povrchu. Jednoduché vrstvy jak na propletu tak i na podkladu spunbond dosáhly stupně 4 až 5, dvojitá vrstva na propletu stupně 4. Nejlépe dopadla dvojitá vrstva na podkladu spunbond, která dosáhla stupně smáčení 5. Výsledky této zkoušky předznamenaly úspěšnost při testování odolnosti proti pronikání vody, které nemohlo být provedeno na neupravených vrstvách vzhledem k jejich smáčivosti.

Nejlépe odolávaly průniku vody jednoduché nanovlákené vrstvy na propletu. Podobných výšek vodního sloupce dosáhly dvojitě vrstvy na obou

typech podkladových textilií. Nejnižší hodnoty výšky vodního sloupce vykazovala jednoduchá vrstva na podkladu spunbond.

Tab.6.4. Průměrné hodnoty měřených vlastností polyuretanových nanovlákených vrstev s hydrofobní úpravou plazmatem a membrán firmy Chargeurs Interlining

Podkladová textilie	Proplet		Spunbond		Membrány Chargeurs	
Počet nanovlákených vrstev	1	2	1	2	CH1	CH2
Plošná hmotnost včetně podkladové textilie m_s [g/m ²]	102,89	106,72	29,25	36,36	-	-
Plošná hmotnost samotných nanovlákených vrstev m_s [g/m ²]	18,73	22,56	11,03	18,40	15,38	14,76
σ_{n-1}	6,38	3,34	2,37	1,59	0,52	0,25
CV [%]	6,20	3,13	8,09	4,35	3,39	1,68
Prodyšnost W [l/m ² .s]	61,37	32,29	73,61	53,94	10,2	8,3
σ_{n-1}	28,12	13,61	17,40	4,94	1,58	1,10
CV [%]	45,82	42,14	23,64	9,16	15,52	13,20
Rel.propustnost vodní páry p_R [%]	68,15	67,25	87,86	82,51	20,8	40,4
σ_{n-1}	5,12	2,32	1,40	1,40	1,97	2,95
CV [%]	7,51	3,45	1,59	1,70	9,46	7,32
Výška vodního sloupce VS [cm]	192,75	167,25	127,33	161,00	757,3	798,7
σ_{n-1}	99,39	71,77	9,24	9,85	66,73	15,50
CV [%]	51,57	42,91	7,25	6,12	8,81	1,94

6.4.1. Rekapitulace výsledků

V tabulce 6.4.1 jsou uvedeny výsledné hodnoty měřených vlastností, jejichž srovnání bylo cílem této práce. Jedná se o plošnou hmotnost, relativní propustnost vodní páry a výšku vodního sloupce polyuretanových nanovlákných vrstev bez úpravy, polyuretanových nanovlákných vrstev s hydrofobní úpravou plazmatem a membrán firmy Chargeurs Interlining.

Tab.6.4.1 Srovnávací tabulka výsledků

	PU				PU + plazma				Membrány Chargeurs	
Podklad	Proplet		Spunbond		Proplet		Spunbond			
Poč. nanovl. vrstev	1	2	1	2	1	2	1	2	CH1	CH2
m _s [g/m²]	12,4	25,9	8,8	15,9	18,73	22,56	11,03	18,40	15,38	14,76
σ _{n-1}	2,87	2,37	3,01	2,03	6,38	3,34	2,37	1,59	0,52	0,25
CV [%]	2,98	2,15	11,16	5,95	6,20	3,13	8,09	4,35	3,39	1,68
p _R [%]	62,3	63,0	76,4	73,4	68,15	67,25	87,86	82,51	20,8	40,4
σ _{n-1}	1,14	2,34	4,95	3,43	5,12	2,32	1,40	1,40	1,97	2,95
CV [%]	1,47	3,70	6,48	4,67	7,51	3,45	1,59	1,70	9,46	7,32
VS [cm]	0*	0*	0*	78,2	192,75	167,25	127,33	161,00	757,3	798,7
σ _{n-1}	0*	0*	0*	1,30	99,39	71,77	9,24	9,85	66,73	15,50
CV [%]	0*	0*	0*	1,67	51,57	42,91	7,25	6,12	8,81	1,94

m_s [g/m²] je plošná hmotnost samotných nanovlákných vrstev / membrán,
p_R [%] je relativní propustnost vodní páry, **VS [cm]** je výška vodního sloupce,
0* - nebylo možné naměřit, textilie se smáčela

6.5. Závěr

Vzorky upravené pomocí plazmatu byly naprosto hydrofobní. Touto vlastností proto mohly konkurovat polyuretanovým komerčním membránám (membrány firmy Chargeurs Interlining). Ve srovnání s nimi jsou však nanovlákené vrstvy mnohem prodyšnější a jejich relativní propustnost vodních par je také výrazně vyšší.

Největší naměřené hodnoty výšky vodního sloupce nanovlákených vrstev byly cca 200 cm oproti cca 800 cm, kterých dosáhly membrány Chargeurs. Jak už však bylo zmíněno výše, nanovlákené vrstvy mají výhodu ve své prodyšnosti a relativní propustnosti vodní páry. Proto v konečném hodnocení vychází lépe, a tudíž jsou konkurenceschopné komerčním membránám. Pochopitelně záleží na konkrétním účelu použití.

Nesmím opomenout samotnou hydrofobní úpravu pomocí plazmatu. Tato metoda ještě není úplně prozkoumána, a proto je její použití stejně omezené jako samotná průmyslová výroba nanovlákených vrstev. Navíc je tento typ úpravy finančně náročný.

Cesta na trh nanovlákených vrstev upravených plazmatem je ještě dlouhá a musí čelit překážkám, které jsem zmínila v závěru této diplomové práce. Jsou to kontinuální výroba v klimatizovaném prostředí, šetrnější rozpouštědlo pro přípravu zvlákňovacího roztoku a vhodná volba podkladové textilie. Zvládnout všechny tyto překážky je díky nadaným vědcům věc uskutečnitelná. Do jaké míry však dokáže výroba nanovlákených vrstev ekonomicky konkurovat výrobě membrán, si netroufám odhadnout.

PŘÍLOHY

Tab. 1 Plošné hmotnosti PU nanovlákených vrstev na různých podkladech

Podkladová textilie	Proplet		Spunbond	
Počet nanovlákených vrstev	1	2	1	2
č. vzorku	plošná hmotnost [g/m ²]			
1	102,6600	106,8075	31,8200	37,0725
2	111,9900	110,3775	27,1550	37,9525
3	98,3750	102,2975	28,7825	34,8575
4	98,5400	107,4125		
Průměrná hodnota m_s [g/m ²] (včetně podkladové textilie)	102,8913	106,7238	29,2525	36,6275
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	6,3815	3,3378	2,3677	1,5948
Variační koeficient CV [%]	6,2022	3,1275	8,0942	4,3540

Tab. 2 Prodyšnosti PU nanovlákených vrstev na různých podkladech při tlakovém spádu 196 Pa

Podkladová textilie	Proplet		Spunbond	
Počet nanovlákených vrstev	1	2	1	2
č. vzorku	prodyšnost [l/m ² .s]			
1	59,0278	17,3611	90,2778	55,5556
2	73,6111	20,1389	93,7500	59,7222
3	24,3056	50,0000	45,8333	52,0833
4	17,3611	52,0833	72,9167	45,1379
5	72,9167	21,5278	72,9167	55,5556
6	59,7222	34,7222	65,9722	55,5556
7	97,2222	24,3056		
8	86,8056	38,1944		
Průměrná hodnota W [l/m ² .s]	61,3715	32,2917	73,6111	53,9352
Výběrová směrodatná odchylka σ_{n-1}	28,1178	13,6083	17,4027	4,9431
Variační koeficient CV [%]	45,8157	42,1418	23,6414	9,1649

Tab. 3 Relativní propustnost vodní páry PU nanovlákenných vrstev

Podkladová textilie – proplet, 1 nanovlákenná vrstva

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_0$	$max\ q_0$	q_0	$p\ [\%]$	
67,9	70,8	69,35	102,3	105,2	103,75	66,8434	
63,3	63,6	63,45	100,6	105	102,8	61,7218	
71,1	73,7	72,4	98,7	107,1	102,9	70,3596	
82,3	73,6	72,95	97,8	100,2	99	73,6869	
						$p[\%]$	68,1529
						$\sigma n-1$	5,1176
						$CV\ [\%]$	

Tab. 4 Relativní propustnost vodní páry PU nanovlákenných vrstev

Podkladová textilie – proplet, 2 nanovlákenné vrstvy

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_0$	$max\ q_0$	q_0	$p\ [\%]$	
68	72,2	70,1	100,7	106,3	103,5	67,7295	
65,5	68,8	67,15	99	102,2	100,6	66,7495	
70,6	72,6	71,6	98,2	106,2	102,2	70,0587	
66,4	66,9	66,65	101,6	105,2	103,4	64,4584	
						$p[\%]$	67,2490
						$\sigma n-1$	2,3211
						$CV\ [\%]$	3,4515

Tab. 5 Relativní propustnost vodní páry PU nanovlákenných vrstev

Podkladová textilie – spunbond, 1 nanovlákenná vrstva

$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_0$	$max\ q_0$	q_0	$p\ [\%]$	
83,7	89,7	86,7	98,3	101,3	99,8	86,8738	
93,6	84,2	88,9	97,9	102,2	100,05	88,8556	
58,2	60,1	59,15	98,2	99,2	98,7	59,9291	
						$p[\%]$	87,8647
						$\sigma n-1$	1,4014
						$CV\ [\%]$	1,5949

Tab. 6 Relativní propustnost vodní páry PU nanovlákených vrstev

Podkladová textilie – spunbond, 2 nanovlákené vrstvy

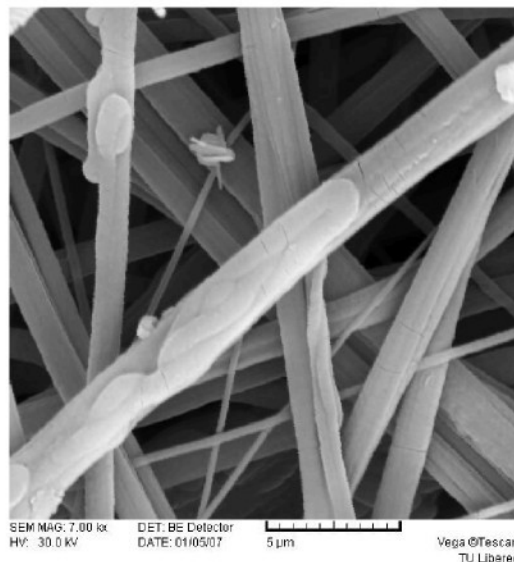
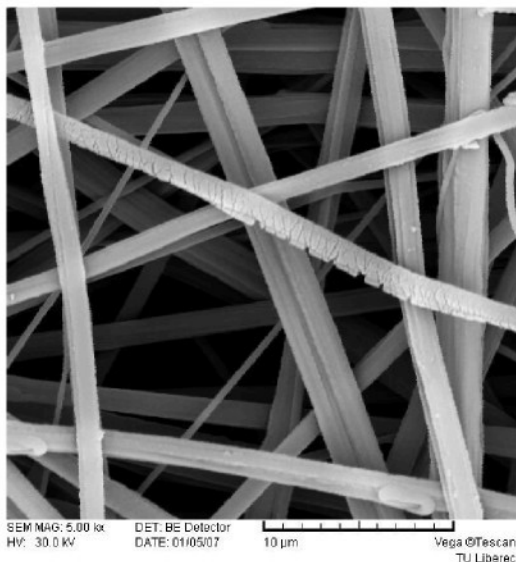
$min\ q_v$	$max\ q_v$	q_v	$min\ q_o$	$max\ q_o$	q_o	$p\ [\%]$	
84,1	88,1	86,1	102,4	107,9	105,15	81,8830	
83,4	83,9	83,65	100,8	104,4	102,6	81,5302	
86,3	90	88,15	100,1	109,5	104,8	84,1126	
						$p[\%]$	82,5086
						σ_{n-1}	1,4002
						$CV\ [\%]$	1,6971

Tab.7 Výška vodního sloupce PU nanovlákených vrstev

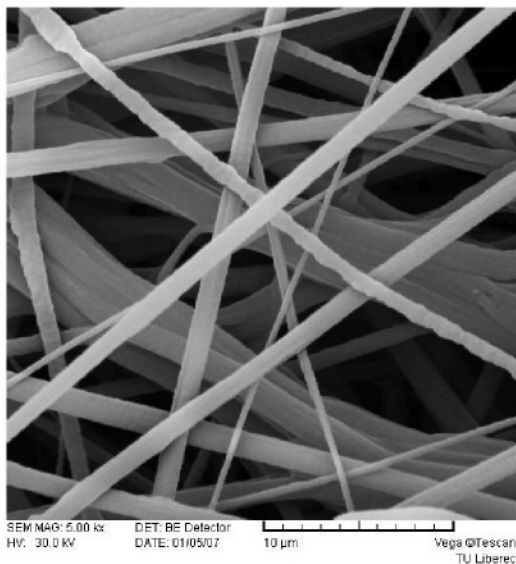
	PU nanovlákené vrstvy			
<i>rychlost</i>	60 cm/min			
<i>podkladová textilie</i>	<i>proplet</i>		<i>spunbond</i>	
<i>poč.nanovlákených vrstev</i>	1	2	1	2
<i>č. vzorku</i>	<i>výška vodního sloupce [cm]</i>			
1	211	92	138	158
2	326	212	122	172
3	111	122	122	153
4	123	243		
$VS\ [cm]$	192,75	167,25	127,33	161
σ_{n-1}	99,3927	71,7652	9,2376	9,8489
$CV[\%]$	51,5656	42,9090	7,2547	6,1173

Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie

Jednoduchá vrstva na propletu



*Jednoduchá vrstva
na podkladu spunbond*



*Dvojitá vrstva
na podkladu spunbond*

