## STUDIUM TECHNICKÝCH MOŽNOSTÍ STŘÍDAVÉHO ELEKTRICKÉHO ZVLÁKŇOVÁNÍ

#### Poděkování

Následujícími řádky bych rád poděkoval lidem v mém okolí (někdy naštěstí vzdáleném), kteří mě dlouhodobě podporovali. Jedná se konkrétně o školitele doc. Ing. Pavla Pokorného, Ph.D, kterému bych chtěl vyjádřit uznání za přístup, jež mi dal dostatečný prostor realizovat své vlastní nápady, a který do mého konání zasahoval jen v časech naprosté nezbytnosti. Rád bych dále poděkoval prof. Davidu Lukášovi za zajímavé téma disertační práce a Ing. Petru Mikešovi, Ph.D. za dlouholetou inspiraci.

Velký dík patří také všem členům Katedry netkaných textilií a nanovlákenných materiálů za častou pomoc nebo cennou radu (díky Pavle H.), rodině za možnost studovat a Julii Soukupové, panu Alešovi a panu Martinovi za roky trvající podporu a vymýcení špatné nálady.

#### Prohlášení autora

"Prohlašuji, že odevzdaná disertační práce vypracovaná na téma: "Studium technických možností střídavého elektrického zvlákňování" je mou vlastní a dle mého vědomí neobsahuje žádný dříve publikovaný materiál, kromě textů v práci řádně citovaných"

V Liberci 24.11.2019

Ing. Tomáš Kalous

### Osvědčení od školitele

Potvrzuji, že dizertační práce STUDIUM TECHNICKÝCH MOŽNOSTÍ STŘÍDAVÉHO ELEKTRICKÉHO ZVLÁKŇOVÁNÍ vypracovaná Ing. Tomášem Kalousem byla vypracována na Technické univerzitě v Liberci. Dizertační práce byla podána na Technické univerzitě v Liberci a nebyla podána na jiné vysoké škole nebo jiné instituci. Také nebyla přihlášena do žádné soutěže. Kromě řádně citovaných pasáží je práce dílem Ing. Tomáše Kalouse.

V Liberci 24.11.2019

doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D.

#### ANOTACE

Disertační práce se zabývá vybranými problémy technologie střídavého elektrického zvlákňování a jejím využitím pro tvorbu nanovlákenných materiálů. Zvlákněné textilní útvary mohou být následně nanášeny na konvenční textilní (a jiné) útvary a tvořit složku kompozitu. V první části práce jsou zmíněna technologická řešení a optimalizace zvlákňovacího procesu umožňující následující experimenty s vybraným polymerním materiálem. Druhá část práce popisuje modifikování zmíněného polymeru, v tomto případě polyamidu 6, který bylo díky zmíněné modifikaci možné zvlákňovat s využitím AC zdroje vysokého napětí. Zdůvodnění změny procesu je provedeno na základě rešeršní části práce.

#### Klíčová slova:

Zvlákňování střídavým proudem, polyamid 6, stupeň zapletení makromolekul, viskozita

#### ANNOTATION

The dissertation thesis deals with the technological aspects of alternating current electrospinning and its use for the creation of nanofibrous materials. Materials spun by AC can be subsequently used for the coating of conventional textiles and other materials. The first part of the thesis shows the optimization of process and technological solutions enabling the following material experiments. The second part describes the modification of polymeric solution (polyamide 6), leading to successful AC spinning and provides a theoretical explanation of the change of the process.

#### **Keywords:**

AC electrospinning, polyamide 6, the entanglement of macromolecules, viscosity

# ANOTACE SEZNAM SYMBOLŮ SEZNAM ZKRATEK

1.	ÚVC	10	1
	1.1.	Cíl disertační práce	1
2.	ТЕО	DRETICKÁ ČÁST PRÁCE	2
	2.1.	Rozdílné zdroje VN a jejich použití při zvlákňování polymerních roztoků	3
	2.2.	Zvlákňování pomocí DC zdroje VN	4
		2.2.1. Nanospider, průmyslová výroba nanovláken	5
		2.2.2. Výroba přízových útvarů pomocí DC zvlákňování	6
	2.3.	Zvlákňování střídavým proudem	7
	2.4.	Stupeň zapletení makromolekul	8
		2.4.1. Vliv stupně zapletení na zvláknitelnost polymerních roztoků	9
		2.4.2. Roztoky v elektrickém poli	11
		2.4.3. Měření viskozity v el poli	13
	2.5.	Modifikace PA 6 roztoků	15
		2.5.1. Předpoklad modifikace PA 6 roztoků-Rezonance	16
		2.5.2. Disociace kyseliny sírové	17
		2.5.3. Interakce kyslíkaté kyseliny a amidové vazby	19
3.	EXP	PERIMENTIÁLNÍ ČÁST	22
	3.1.	Zvlákňování PA 6 pomocí DC a AC zdrojů vysokého napětí	23
		3.1.1. Zvlákňování pomocí stejnosměrného zdroje VN	23
		3.1.2. pokus se zvlákněním PA 6 pomocí střídavého zdroje VN	24
		3.1.3. Výchozí zařízení pro zvlákňování pomocí střídavého proudu	25
		3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku	26
	3.2.	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li> </ul>	26 27
	3.2.	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li> <li>3.2.1. Přínos šroubové pumpy pro disertační práci</li> </ul>	26 27 28
	3.2.	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li> <li>3.2.1. Přínos šroubové pumpy pro disertační práci</li> <li>3.2.2. Udržitelnost zvlákňování při užití šroubové pumpy</li> </ul>	26 27 28 30
	<ul><li>3.2.</li><li>3.3.</li></ul>	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li> <li>3.2.1. Přínos šroubové pumpy pro disertační práci</li> <li>3.2.2. Udržitelnost zvlákňování při užití šroubové pumpy</li> <li>Měření elektrického větru</li> </ul>	26 26 27 28 30 31
	<ul><li>3.2.</li><li>3.3.</li><li>3.4.</li></ul>	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li></ul>	26 26 27 28 30 31 34
	<ul><li>3.2.</li><li>3.3.</li><li>3.4.</li></ul>	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li></ul>	26 26 27 28 30 31 34 34
	<ul><li>3.2.</li><li>3.3.</li><li>3.4.</li></ul>	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li></ul>	26 27 28 30 31 34 34 35
	<ul><li>3.2.</li><li>3.3.</li><li>3.4.</li><li>3.5.</li></ul>	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li></ul>	26 26 27 28 30 31 34 34 35 36
	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> </ul>	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li> <li>3.2.1. Přínos šroubové pumpy pro disertační práci</li> <li>3.2.2. Udržitelnost zvlákňování při užití šroubové pumpy</li> <li>Měření elektrického větru</li> <li>Materiály pro zvlákňování PA 6</li> <li>3.4.1. Ultramid B27 E 01</li> <li>3.4.2. Organické kyseliny pro přípravu základního roztoku</li> <li>Kontinuální ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6</li> <li>Kalibrační experiment s různými aditivy na bázi organických kyselin</li> </ul>	26 27 28 30 31 34 34 35 36 37
	<ul> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> </ul>	<ul> <li>3.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku</li> <li>Vývoj zařízení pro AC zvlákňování</li> <li>3.2.1. Přínos šroubové pumpy pro disertační práci</li> <li>3.2.2. Udržitelnost zvlákňování při užití šroubové pumpy</li> <li>Měření elektrického větru</li> <li>Materiály pro zvlákňování PA 6.</li> <li>3.4.1. Ultramid B27 E 01.</li> <li>3.4.2. Organické kyseliny pro přípravu základního roztoku</li> <li>Kontinuální ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6.</li> <li>Kalibrační experiment s různými aditivy na bázi organických kyselin.</li> <li>3.6.1. Aditiva ve formě kyselin</li> </ul>	26 26 27 28 30 31 34 34 35 36 37 38

3.7.1. Kyselina sírová (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
3.7.2. Kyselina metansulfonová (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H)	41
3.7.3. Kyselina para-toluensulfonová (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )SO <sub>3</sub> H)	
3.7.4. Kyselina fosforečná (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	
3.7.5. Kyselina dusičná (HNO <sub>3</sub> )	
3.8. Vliv vybraných kyselin na viskozitu roztoků	45
3.8.1. Ověření viskozitních měření pro roztoky PA 6	
3.9. Měření viskozity v elektrickém poli	
3.10. Průběh zvlákňování roztoků PA 6 – Sinusový signál	
3.10.1. Zvlákňování základního PA 6 roztoku	
3.10.2. Zvlákňování PA 6 roztoku s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
3.10.3. Zvlákňování PA 6 roztoku s CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	
3.10.4. Obdélníkový signál	
3.11. Měření vodivosti rozpouštědlových systémů a polymerních	roztoků s PA 659
3.12. Průměry vláken s aditivy H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a CH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SH	
3.12.1. Měření průměrů: Kyselina Sírová	
3.12.2. Měření průměrů: Kyselina Metansulfonová	
3.13. Praktické výstupy AC zvlákňování	
4. DISKUSE	73
5. ZÁVĚR	76
6. SEZNAM LITERÁRNÍCH ZDROJŮ	78
7. PRÁCE AUTORA SE VZRAHEM KE STUDOVANÉ PROB	LEMATICE 83
7.1. Články	
7.2. Konferenční příspěvky	
7.3. Patenty	
7.4. Vybrané Aplikace v projektech	

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Základní experimentální sada	3
Obr. 2 – Příklady prvních patentů pro elektrické zvlákňování	4
Obr. 3 – Schéma hladinového zvlákňování	5
Obr. 4 – Modifikace Nanospideru sloužící k produkci kompozitních přízí	6
Obr. 5 – SEM snímek jádrové příze	6
Obr. 6 – Popis experimentální sady pomocí elektrického schématu zapojení	7
Obr. 7 – Příklady tvorby fyzikálních zapletenin mezi makromolekulami	8
Obr. 8 – Vliv koncentrace a molekulové hmotnosti polymeru1	0
Obr. 9 – Schéma zařízení pro tvorbu orientovaných nanovlákenných vrstev1	1
Obr. 10 – IR spektrum PEO1	2
Obr. 11 – Měřící konfigurace pro měření vlivu elektrického pole na suspenze a roztoky…1	3
Obr. 12 – Závislosti smykového napětí a smykové rychlosti roztoku v elektrickém poli1	3
Obr. 13 – Naměřená ztráta modulu polymerních roztoků1	4
Obr. 14 – Amidová vazba obsažená v PA 61	6
Obr. 15 – Rezonance v amidové skupině1	7
Obr. 16 – Změna redukované viskozity roztoku1	9
Obr. 17 – Disociace prvního řádu kyseliny H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1	9
Obr. 18 – Interakce mezi síranovým aniontem a amidovou vazbou2	0
Obr. 19 – Interakce dvou amidových skupin2	0
Obr. 20 – Zvlákňování základního roztoku PA6 z kapky2	3
Obr. 21 – Srovnání experimentální sady pro DC (A) a AC (B) elektrické zvlákňování2	5
Obr. 22 – Příklady tvorby polymerní sušiny na elektrodách2	6
Obr. 23 – Příklady prvních přeplavovacích elektrod2	7
Obr. 24 – Testovací verze šroubové pumpy2	9
Obr. 25 – Čerpání PVB ze zmenšené verze šroubové pumpy3	0
Obr. 26 - Generování elektrického větru v okolí elektrody napájené střídavým proudem3	2
Obr. 27 – Generování elektrického větru na elektrodě3	3
Obr. 28 – Strukturní vzorec PA 6	4
Obr. 29 – Kyselina mravenčí [49]3	5
Obr. 30 – Kyselina octová [50]3	5
Obr. 31 – Příklady zvlákňování PA 6 roztoku pomocí přeplavovacích elektrod	6
Obr. 32 – Nanovlákenný produkt ve formě vločky3	7
Obr. 33 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou sírovou4	0
Obr. 34 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou metansulfonovou4	1
Obr. 35 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou p-toluen sulf4	2
Obr. 36 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou fosforečnou4	3

Obr. 37 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou dusičnou
Obr. 38 – Hodnoty viskozity roztoků PA 6 s rozdílnou dávkou přidané H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 46
Obr. 39 – Hodnoty viskozity roztoků PA 6 s rozdílnou dávkou přidané CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H47
Obr. 40 – Měření dynamické viskozity provedené pro roztoky PVA47
Obr. 41 – Měření dynamické viskozity pro roztoky PA 6 s aditivy ve formě H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 48
Obr. 42 – Vydělování promíseného roztoku PA 6 obsahující 0,32 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 48
Obr. 43 – Měření dynamické viskozity pro roztoky PA 6 s aditivy ve formě CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H49
Obr. 44 – Měření vlivu elektrického pole na viskozitu polymerního roztoku
Obr. 45 – Porovnání naměřených viskozit vybraných roztoků bez a s elektrickým polem .51
Obr. 46 – Průběh zvlákňování základního PA 6 roztoku54
Obr. 47 – Sinusový signál s vyznačenou oblastí zvlákňování v kladné a záporné půlvlně55
Obr. 48 – Průběh zvlákňování PA 6 roztoku s aditivem kyseliny sírové
Obr. 49 – Sinusový signál s vyznačenou oblastí zvlákňování v kladné a záporné půlvlně56
Obr. 50 – Průběh zvlákňování PA 6 roztoku s aditivem kyseliny metansulfonové
Obr. 51 – Sinusový signál s vyznačenou oblastí zvlákňování v kladné a záporné půlvlně57
Obr. 52 – Záznam zvlákňovacího procesu
Obr. 53 – Obdélníkový signál s vyznačenou oblastí maximálního výkonu zvlákňování58
Obr. 54 – Vliv vodivosti roztoků v závislosti na přidané dávce aditiva
Obr. 55 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve vzorku 163
Obr. 56 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve vzorku 263
Obr. 57 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve vzorku 364
Obr. 58 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve vzorku 464
Obr. 59 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve vzorku 565
Obr. 60 – Vliv koncentrace aditiva H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na průměr produkovaných vláken
Obr. 61 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H ve vzorku 1
Obr. 62 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H ve vzorku 2
Obr. 63 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H ve vzorku 367
Obr. 64 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H ve vzorku 4
Obr. 65 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H ve vzorku 5
Obr. 66 – Vliv koncentrace aditiva CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H na průměr produkovaných vláken69
Obr. 67 – Zákrutové ústrojí generující balón na nosné přízi
Obr. 68 – Polyester o jemnosti 33 dtex s nánosem PVB z jedné elektrody
Obr. 69 – Příklady materiálů vyrobených technologií AC elektrického zvlákňování72

#### SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Fyzikální vlastnosti kyselin octové a mravenčí	.15
Tab. 2 – Naměřené veličiny pro PA 6 roztoky v různých rozpouštědlových systémech	.15
Tab. 3 – Porovnání viskozity čerstvého a cirkulovaného roztoku	.31
Tab. 4 – Zaznamenané maximální rychlosti proudění nad elektrodou	.33
Tab. 5 – Parametry Ultramidu B27 E 01 poskytnuté výrobcem (BASF)	.34
Tab. 6 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou sírovou	.40
Tab. 7 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou metansulfonovou	.41
Tab. 8 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou p-toluen sulfonovou	.42
Tab. 9 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou fosforečnou	.43
Tab. 10 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou dusičnou	.44
Tab. 11 – Zvláknitelnost základního roztoku PA6 s kyselinou sírovou	.45
Tab. 12 – Zvláknitelnost základního roztoku PA6 s kyselinou metansulfonovou	.46
Tab. 13 – Porovnání viskozity a viskozity naměřené v elektrickém poli	.51
Tab. 14 – Opticky změřené parametry zvlákňování roztoků na bázi PA 6	.53
Tab. 15 – Opticky změřené parametry zvlákňování roztoků na bázi PA 6	.58
Tab. 16 – Vzorky základního kyselinového roztoku	.59
Tab. 17 – Vzorky polymerních roztoků PA 6	.60
Tab. 18 – Vodivost změřená na obohacených rozpouštědlových systémech	.61
Tab. 19 – Vliv koncentrace aditiva $H_2SO_4$ na průměr produkovaných PA 6 vláken	.65
Tab. 20 – Vliv koncentrace aditiva CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H na průměr produkovaných PA 6 vláken	.69

## SEZNAM SYMBOLŮ

Symbol:	Význam a jednotka:
Т	Teplota [°C]
с	Molární koncentrace [mol.l <sup>-1</sup> ]
G	Elektrická vodivost [S.m <sup>-1</sup> ]
М	Molekulová hmotnost mezi dvěma uzly
$M_c$	Kritická molekulová hmotnost
$M_e$	Molekulová hmotnost mezi dvěma uzly
$M_{\rm w}$	Hmotnostní molekulová hmotnost
$n_0$	Viskozita v nulovém smyku
n <sub>e</sub>	Stupeň zapletení
Р	Tlak [Pa]
р	Dipólový moment [C.m]
Tex	Jemnost [g.km <sup>-1</sup> ]
V	Napětí [V]
3	Dielektrická konstanta [F.m <sup>-1</sup> ]
η	Dynamická viskozita [Pa·s]
λ	Frekvence [Hz]
ρ	Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]
υ	Kinematická viskozita [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
φ <sub>p</sub>	Objemové zastoupení polymeru

### SEZNAM ZKRATEK

Zkratka:	Význam:		
AC	Střídavý proud		
$C_6H_4(CH_3)SO_3H$	Kyselina p-toluensulfonová		
CONH	Amidová vazba		
DC	Stejnosměrný proud		
DMA	Dynamická mechanická analýza		
FT	Fourierova transformace		
H <sub>2</sub> O	Molekula vody		
$H_2SO_4$	Kyselina sírová		
$H_3PO_4$	Kyselina fosforečná		
HNO <sub>3</sub>	Kyselina dusičná		
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Kyselina metansulfonová		
IR	Infračervené záření		
Κ	Barevná teplota		
KNT	Katedra netkaných textilií		
MPX	Megapixely (rozlišení videozáznamu)		
PA 6	Polyamid 6		
PA 6 M	Roztok PA 6 s aditivem kyseliny metansulfonové		
PA 6 S	Roztok PA 6 s aditivem kyseliny sírové		
PEO	Polyetylenglykol		
PESh	Polyesterové hedvábí		
PIV	Integrální laserová anemometrie		
PS	Polystyren		
PVA	Polyvinylalkohol		
PVB	Polyvinylbutyral		
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop		
THF	Tetrahydrofuran		
Ti	Titan		
TUL	Technická univerzita v Liberci		
VN	Vysoké napětí		

### 1. ÚVOD

Technická univerzita v Liberci je původcem mnoha nápadů a technických řešení, které v průběhu své existence dokázala prostřednictvím svých zaměstnanců proměnit z původní myšlenky do reálného (často průmyslového) nasazení. V souvislosti s textilním průmyslem může být zmíněn například hydraulický a tryskový stav Vladimíra Svatého [1] nebo kolmo kladenou netkanou textilii [2] prof. Radka Krčmy, zakladatele oboru netkaných textilií. Z aktuálnějších úspěchů v oblasti textilu je nutné uvést významný objev zvlákňování z volné hladiny vedoucí k průmyslové výrobě nanovláken pomocí zařízení Nanospider. Výzkum vedený prof. Oldřichem Jirsákem vedl k celé řadě objevů a technických řešení, které daly za vznik rozšířenému spojení Liberec - nanovlákna. Z původního výzkumu vychází mnoho dalších prací realizovaných u nás, ale i ve světě. Jedním z pokračovatelů práce je prof. David Lukáš, během jehož vedení jsem na KNT nastoupil na pozici doktoranda. Hlavním přínosem jeho týmu do oblasti nanovláken je objev zvlákňování střídavým proudem neboli AC elektrospinning. Aplikace střídavého elektrického pole na polymerní roztok přináší mnoho nových jevů, které mohou v celé řadě případů vést k zajímavým projevům často definovatelným jako zvlákňování. V rámci této doktorské práce byla technologie AC zvlákňování rozvíjena zejména v souvislosti se zvýšením udržitelnosti procesu zvlákňování a prvotním průzkumem zvláknitelných polymerních roztoků. Při provádění počátečních experimentů bylo zjištěno následující: z roztoků, které spolehlivě zvlákňují pomocí stejnosměrného pole, zvlákňuje jen část pomocí pole střídavého.

## 1.1. CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE

Technologie AC elektrického zvlákňování je relativně novou variantou široce rozšířeného zvlákňování pomocí stejnosměrného proudu. Cílem práce je ukázat koncept technologie a její důležité parametry. Z hlediska zpracování polymerních roztoků bude řešen poměrně komplikovaný přenos dobře zvlákňujícího roztoku (PA 6) optimalizovaného pro DC technologii na technologii AC zvlákňování. V další části bude prezentováno několik měření fyzikálních vlastností roztoků a jejich projevů během zvlákňování, které mohou vést k určitému objasnění dějů odehrávajících se uvnitř polymerního roztoku vystavenému silnému elektrickému poli.

### 2. TEORETICKÁ ČÁST PRÁCE

V této části práce budou popsány dvě varianty elektrického zvlákňování. Jedná se o široce rozšířené zvlákňování pomocí stejnosměrného proudu (DC) a novější zvlákňování pomocí střídavého proudu (AC). V úvodu teoretické části je stručně popsána historie zvlákňování využívající elektrické pole k produkci nanovlákenných materiálů a různé konfigurace zařízení využívané v obou typech (AC/DC) zvlákňovacího procesu. Dále je popsána problematika různých koncentrací polymerních roztoků a její vliv na zvláknitelnost roztoku. Z důvodu nedobrého projevu zvlákňování roztoku PA 6 přeneseného z technologie DC elektrického zvlákňování je prezentován soubor publikací řešící vliv elektrického pole na kapaliny a polymerní roztoky a jsou zde zmíněny možnosti přidání aditiv, které by měly roztok upravit takovým způsobem, aby byl zvláknitelný pomocí střídavého proudu.

### 2.1. ROZDÍLNÉ ZDROJE VN A JEJICH POUŽITÍ PŘI ZVLÁKŇOVÁNÍ POLYMERNÍCH ROZTOKŮ

Pro každý experiment s elektrickým zvlákňováním nebo výrobou nanovláken ve větším měřítku je nutné aplikovat vysoké napětí na polymerní roztok. Zdroje vysokého napětí můžeme rozdělit na stejnosměrné (Direct current – DC) a střídavé (Alterning current – AC). Ve všech případech je nutné nějakým způsobem převést vstupní napětí z rozvodné sítě (230 V) do oblasti VN. Pro zvlákňování je obecně nutné dosáhnout hodnoty mezi 10 – 50 kV a to v závislosti na počtu použitých elektrod, jejich tvaru a v případě DC technologie vzdálenosti mezi elektrodou a elektricky aktivním kolektorem. Elektricky aktivní kolektor je použit z důvodu záchytu shodných nábojů v okolí elektrody a vytvoření cílového prostoru pro záchyt generovaných nanovláken, které se pohybují směrem ke kolektoru. V případě AC technologie můžeme experiment bez problémů sestavit bez kolektoru, neboť je proces zvlákňování poháněn gradientem elektrického pole a náboje opačného znaménka se navzájem rekombinují a není tak možné, aby se okolí elektrody nabilo a proces zkolaboval.



Obr. 1 – Základní experimentální sada pro stejnosměrné elektrické zvlákňování (vlevo) a její ekvivalent pro AC variantu (vpravo), kde je kolektor elektricky neaktivní.

### 2.2. ZVLÁKŇOVÁNÍ POMOCÍ DC ZDROJE VN

Stejnosměrné zdroje vysokého napětí jsou široce využívány pro produkci nanovlákenných materiálu. První literatura popisující jejich využití je publikace Charlese V. Boyse [3]. Boys se k problematice DC zvlákňování vyjádřil slovy, parafrázuji: "starý, ale málo známý experiment s elektrickým zvlákňováním". První patent na zvlákňování pomocí DC zdroje byl udělen v roce 1900. Autorem byl John F. Cooley [4]. Cooley zvlákňoval pomocí elektřiny tzv. kolodium (roztok nitrocelulózy rozpuštěný v diethyletheru a ethanolu). Cooley zvlákňoval roztok bez kontaktu s nabíjenou elektrodou [Obr. 2A]. Polymerní roztok byl dávkován ve formě slabého proudu do prostoru mezi dvě rozdílnou polaritou nabité elektrody a v jejich prostoru docházelo ke zvlákňování. Další variantou zvlákňovacího zařízení dávkující roztok přímo na elektrodu je na [Obr. 2B]. Řešení patentoval William J. Morton [5]. Po kontaktu s elektrodou byl roztok nabit jedním typem náboje a při zvlákňování během následného transportu na opačnou polaritou nabitý kolektor ve formě koule nebo řetězu došlo k jeho vybití. Dalším autorem patentů souvisejících se zvlákňováním byl Anthon Formhals [3, 6]. Jeho práce v oblasti zvlákňování byly patentovány (22 patentů) v letech 1929–1944. Mezi hlavní řešená témata patřil vývoj zvlákňovacích trysek nebo zhotovení linky pro výrobu staplových vláken.



Obr. 2 – Příklady prvních patentů pro elektrické zvlákňování vypracovaných Cooleyem (A) a Mortonem (B)

Zástupcem z druhého "východního bloku" jsou práce Petryanov-Sokolova [7], který vyvíjel elektrospinning s cílenou aplikací v oblasti filtrů. Jeho výsledky byly ve své době přísně utajovány. Rennekerova publikace [8] popsala proces elektrického zvlákňování z jehly pomocí stejnosměrného VN a zhodnotila vliv proměnných na výsledný produkt. Zároveň nastínila potenciální odvětví pro využití produkovaných nanovlákenných materiálů (např. kryty ran).

#### 2.2.1. NANOSPIDER, PRŮMYSLOVÁ VÝROBA NANOVLÁKEN

V průběhu let bylo následně patentováno velké množství variant zvlákňovacích zařízení, která ve všech případech využila trysek k produkci vlákenných nebo nanovlákenných útvaru v různých formách. Všechny zmíněné varianty využité k produkci nanovláken měly zásadní nevýhodu v oblasti produkce. Při zvlákňování polymerních materiálů poskytovala zařízení výrobnost cca 0,1 g/hod. Tuto překážku se podařilo odstranit na půdě Technické Univerzity v Liberci vyvinutím zařízení Nanospider [9] a to v roce 2004.



Obr. 3 – Schéma hladinového zvlákňování dnes známého jako Nanospider<sup>TM</sup> (A) a současná varianta stroje s drátovou elektrodou (B).

Zařízení Nanospider (Obr. 3A) dříve využívalo brodivý válec (**3**), na který se v důsledku otáčivého pohybu nanášel polymerní film. Film byl vystaven silnému elektrickému poli (v řádu desítek kV), vznikajícímu mezi brodivým válcem a protielektrodou (**40**). Na povrchu válce se začaly tvořit Taylorovy kužely, ze kterých bylo skrze trysky realizováno zvlákňování polymerního materiálu (**2**), jenž byl nanášen na podklad (**72**) tvořený netkanou textilií typu spun-bond. Zařízení bylo schopné produkovat nanovlákenný materiál s výrobností cca 1 g/min. Výsledný produkt je plošný kompozitní materiál, jehož mechanické vlastnosti jsou převážně definovány podkladovou textilií a přidanou hodnotu zajišťuje nanovlákenný nános. V současnosti je původní válcová elektroda nahrazena elektrodou strunovou (Obr. 3B). Nanášení polymerního materiálu již není realizováno broděním v zásobníku s roztokem, ale pomocí pohyblivého nanášecího zařízení, jenž se pohybuje v šíři stroje a kontinuálně dávkuje čerstvý polymer rychlostí 0,5 m/s. Současná konfigurace má několik výhod, mezi které patří snížení vypařování rozpouštědla, možnost práce s velmi malými objemy roztoků (vhodné pro testování a drahé polymery) nebo zvýšení intenzity pole na povrchu elektrody.

### 2.2.2. VÝROBA PŘÍZOVÝCH ÚTVARŮ POMOCÍ DC ZVLÁKŇOVÁNÍ

Sběr nanovlákenného materiálu produkovaného pomocí hladinového zvlákňování byl modifikován [10] způsobem umožňujícím záchyt nanovláken na jádrové přízi. Pro tuto variantu technologie bylo nutné vyřešit problém absence elektricky aktivního kolektoru. Dalším problémem bylo zajištění dostatečné ochrany nanovlákenného nánosu proti poškození/oděru nebo sladění výrobních rychlostí jednotlivých částí stroje.



Obr. 4 – Modifikace Nanospideru sloužící k produkci kompozitních přízí

Absence vodivosti kolektoru (příze) byla vyřešena nánosem vodivého roztoku pomocí brodivého válečku (2). Ve zvlákňovací komoře (3) byla příze nánosována nanovlákny a následně byla ovinuta ochranou nití (4) zvyšující odolnost nanovlákenného nánosu.



Obr. 5 – SEM snímek jádrové příze (škála 500 μm) obalené nanovlákenným obalem bez ochranného ovinu (A). SEM snímek jádrové příze s dvojitým ochranným multifilem (B). Mikrosnímek produktu s monofilním ovinem (C). Upraveno podle Jirsáka (2011)

### 2.3. ZVLÁKŇOVÁNÍ STŘÍDAVÝM PROUDEM

V publikaci.: "Efektivní AC bezjehlové a bezkolektorové zvlákňování za účelem produkce přízového útvaru" uveřejněné v roce 2014 [11]. Článek popisuje zvlákňování polymerního roztoku PVB. Roztoky byly přivedeny na povrch duté cylindrické elektrody o průměru 1 cm pomocí dávkovací pumpy New Era NE-1000X skrze hydraulický převodník sloužící jako izolační prvek mezi pumpou a zdrojem vysokého napětí přivedeného na elektrodu. Zdrojem vysokého napětí byl ABB KGUG 36 s převodním poměrem 36 000/230 V. K regulaci výstupního napětí byl použit regulační transformátor Thalheimer-Trafowerke ESS 104. Schéma zapojení jednotlivých komponent je ukázáno na Obr. 6 – a, b.



Obr. 6 – Popis experimentální sady pomocí elektrického schématu zapojení (a) a jeho skutečná podoba (b) s popsanými komponenty kde: 1 – VN transformátor, 2 – lineární pumpa, 3 – elektroda, 4 – regulační transformátor a (5) – hydraulický převodník. Vysokorychlostní záznam (c) ukazuje četné trysky vznikající z hladiny a samotné zvlákňování je ukázáno na (d). [převzato z 11].

Na uvedený článek navázala publikace: "Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless and collectorless electrospinning" [12] prezentující různá technická zlepšení procesu a zpracovatelnost produkovaných materiálů.

### 2.4. STUPEŇ ZAPLETENÍ MAKROMOLEKUL

Při zvlákňování polymerních roztoků má zřejmě velký vliv na zvláknitelnost polymerních materiálů tzv. stupeň zapletení neboli vzájemná míra interakcí mezi jednotlivými makromolekulami v roztoku. Pokud hovoříme o zapleteninách, je nutné definovat varianty, které mohou nastat uvnitř polymerního roztoku. V první řadě se jedná o fyzikální zapleteniny. Na Obr. 7 jsou prezentovány různé varianty fyzikálních zapletenin. Případ 1 [13] ukazuje málo stabilní mechanickou zapleteninu tvořenou makromolekulou ukotvenou pomocí chemické vazby k ostatním makromolekulám a volnou makromolekulou tvořící kolem ní tvoří smyčku, kterou je možno rozplést bez přerušení chemické vazby. Případ 2 [14] představuje obdobný problém jako v příkladu jedna, s rozdílem, že makromolekula tvořící smyčku je rovněž vázána chemicky k dalším makromolekulám. Rozpletení bez přerušení chemické vazby je i v tomto teoreticky možné nicméně méně pravděpodobné. Varianta 3 [15] ukazuje dva řetězce jediné makromolekuly gelu, z nichž jedna tvoří kolem druhé smyčku neboli fyzikální uzel sítě, který není možné bez přerušení chemické vazby uvolnit.



Obr. 7 – Příklady tvorby fyzikálních zapletenin mezi makromolekulami [Převzato z 16]

Mezi fyzikální zapleteniny můžeme s trochou nadsázky považovat i interakce polymerních řetězců s objemnými substituenty, které mohou způsobit "mechanické zaklesnutí" s vedlejším řetězcem. Zmíněná zaklesnutí makromolekul mohou vést ke zvýšení viskozity v polymerním roztoku. Druhým typem mezimolekulových interakcí je chemické síťování. Jedná se o spoje tvořené kovalentní vazbou. Příkladem může být síťování polymerů vedoucí např. u reaktoplastů a elastomerů [17]. Jedná se o permanentní variantu propojení makromolekul, kdy není možné oddělit od sebe makromolekuly bez přerušení kovalentních vazeb v řetězcích obdobně, jak tomu bylo u Obr. 7-3. Třetím způsobem, jak vytvořit propojení mezi makromolekulami v roztoku, je interakce dipólových momentů [18, 19] na makromolekulách. Pokud dojde k přiblížení dvou makromolekul, jejichž substituenty nebo atomy v hlavním řetězci vykazují nerovnovážné rozdělení náboje, může dojít k slabé mezimolekulové interakci ve formě Van der Waalsových vazeb (řetězce s heteroatomy). Pokud jsou makromolekuly vystaveny elektrickému poli, může být očekávána změna hodnoty zmíněných sil vlivem dodatečné indukce náboje. Interakce pomocí dipólových momentů nemusí být realizována jen mezi dvěma makromolekulami.

Může být vysloven předpoklad, že interakce dvou makromolekul může být zprostředkována skrze molekuly rozpouštědla, které svou vysokou mobilitou (v porovnání s makromolekulami) umožňují překlenutí prostoru mezi řetězci makromolekul a usnadňují interakci dipólů. Zmíněné zprostředkování dipólových interakcí je pravděpodobně zodpovědné za zvláštní chování roztoku PA 6 s přidáním dvojsytné H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> řešené v praktické části disertační práce.

### 2.4.1.VLIV STUPNĚ ZAPLETENÍ NA ZVLÁKNITELNOST POLYMERNÍCH ROZTOKŮ

Produkce nanovláken na bázi PA 6 pomocí stejnosměrného proudu je oblast, která byla zkoumána z hlediska produkce velmi jemných vláken [20], vlivů rozpouštědlových systémů na kvalitu nanovlákenného produktu [21] nebo přenesení zvlákňovacího procesu do industriálních zařízení typu Nanospider [22, 23]. Lze konstatovat, že PA 6 (stejně jako další polymery) je možné zvláknit pomocí různých zařízení využívajících stejnosměrný proud a do určité míry je možné modifikovat koncentraci polymeru nebo složení rozpouštědlového systému. Tento předpoklad je podložen publikací [24] popisující vliv koncentrace polymerů a jejich molekulové hmotnosti na viskozitu a následné zvlákňování. Pro roztoky o nízkých koncentracích bez zapletenin mezi makromolekulami je viskozita v nulovém smyku ( $\eta_0$ ) přímo úměrná molekulové hmotnosti (M). Při překročení kritické molekulové hmotnosti ( $M_c$ ) odpovídající vytvoření jednoho zapletení na makromolekulu dochází k nárůstu  $M^1-M^{3.4}$  v závislosti na  $\eta_0$ . Pro roztoky o koncentraci blízko kritické hodnoty (C~C\*) a (C>>C\*) můžeme využít výpočet pomocí rovnice (1).

$$\left(n_{e}\right)_{soln} = \frac{M_{w}}{\left(M_{e}\right)_{soln}} = \frac{\left(\phi_{p}M_{w}\right)}{M_{e}}$$
(1)

Zásadním předpokladem pro zvláknitelnost polymerních tavenin nebo roztoků je tzv. stupeň zapletení ( $n_e$ ). Jak je patrné v rovnici (1). Stupeň zapletení je možné vypočítat z poměru molekulové hmotnosti polymeru ( $M_w$ ) a molekulové hmotností polymeru mezi dvěma uzly ( $M_e$ ). Pro výpočet stupně zapletení v roztoku je nutné zohlednit objemové zastoupení polymeru v roztoku definováním:

$$\left(M_{e}\right)_{solv} = \frac{M_{e}}{\phi_{p}} \tag{2}$$

Výstupem rovnice 1 je počet provázání makromolekul:  $(n_e)_{soln} \approx 2$ , která odpovídá výskytu dvou uzlů mezi dvěma makromolekulami neboli jedním uzlem na jednu makromolekulu.

Článek [24] se mimo jiné odkazuje na nepublikovaná data spoluautora [Bates], indikující posílení interakcí mezi dvěma makromolekulami vlivem meziřetězcového pojení vodíkovými můstky. Zmíněné chování bylo pozorováno při zvlákňování Nylonu (PA 6) o nízkých molekulových hmotnostech ( $M_w$  pod 25.000) a o nízkých koncentracích (2,5 % hmot.). Pokud je polymer o dané molekulové hmotnosti převeden do fáze roztoku (je aplikováno vhodné rozpouštědlo), musí být rozpuštěno takové množství polymeru, které přesáhne kritickou hodnotu (C>>C\*). V tomto případě dochází ke vzájemné interakci molekul polymeru a tvoří se zapleteniny.

V případě nedostatečné koncentrace polymerních makromolekul v roztoku (C<<C\*) nedochází ke zvlákňování, ale ke generování kapek. Pokud je koncentrace polymeru blízká hodnotě kritické koncentrace (C $\sim$ C\*), dochází ke kombinaci generování kapek a vláken.



Obr. 8 - Vliv koncentrace a molekulové hmotnosti polymeru (Polystyren) na zvláknitelnost [24]

Obecnými poznatky z hlediska predikce produkovaných materiálů při splnění stupně zapletení jsou výstupy závislostí molekulových hmotností a koncentrací polymerů. Pokud přesáhne stupeň zapletení teoreticky vypočítanou hodnotu  $(n_e)_{soln} \approx 3.5$ , je pravděpodobné, že systém polymer/rozpouštědlo bude schopen produkovat nanovlákenný materiál. Při zvyšování stupně zapletení dochází k postupnému zvyšování viskozity. Příklad vypočítaných hodnot pro systém Polystyren (PS)/Tetrahydrofuran (THF) je uveden na Obr. 8. Vypočítané hodnoty vykazují snížený požadavek na koncentraci polymeru v rozpouštědlovém systému, pokud je zvýšena molekulová hmotnost polymeru a naopak. Je nutno zmínit, že vypočítané hodnoty  $(n_e)_{soln} \approx 2 \text{ a } (n_e)_{soln} \approx 3,5 \text{ zcela neodpovídají prakticky}$ provedeným experimentům při DC zvlákňování, ale odchylka od skutečných měření se ve většině případů pohybuje do 10 %. Pokud číslo zapletení přesahuje hodnotu 3,5 zapletení na

molekulu a je následně zvyšováno, dochází k růstu průměrů elektricky zvlákněných nanovláken. Pokud je PA 6 zvlákňován ve střídavém poli vysokého napětí, a to pomocí přeplavovací elektrody (viz. experimentální část), dochází ke komplikacím, které v konečném důsledku neumožňují kontinuální výrobu nanovlákenného produktu. Pokud je dán předpoklad, že problém je možné řešit analogicky se zmíněnými poznámkami, mělo by ke zlepšení zvlákňovacího procesu dojít díky zvýšení stupně čísla zapletení, kterého lze dosáhnout zvýšením koncentrace polymeru. Zvyšování koncentrace polymeru v roztoku spolu se zvětšováním molekulové hmotnosti má limity ve vzrůstající viskozitě roztoku a nemožnosti takového roztoku jej zvláknit elektricky. Další nadějnější variantou je zvýšení mezi-molekulových interakcí. Toho by teoreticky bylo možné dosáhnout přidáním látky, která by do systému polymer rozpouštědlo zavedla vodíkové ionty interagující se řetězcem polyamidu.

#### 2.4.2. ROZTOKY V ELEKTRICKÉM POLI

Makromolekuly obsažené v polymerních roztocích jsou při vystavení silnému elektrickému poli deformovány. V publikaci [25] jsou analyzovány polymerní produkty vyrobené rozdílnými technologiemi. Analýza orientace makromolekul byla provedena pomocí FT–IR (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) a Ramanovou spektroskopií. Tým využil kladně nabíjené stejnosměrné zvlákňování z jehly [Obr. 9A] směřované na dvě hliníkové proti-elektrody nabíjené opačným nábojem, za kterými byla umístěna uzemněná hliníková fólie. Hliníkové proti-elektrody vytvořily volný prostor v ose zvlákňování, do kterého byl zachycen orientovaný nanovlákenný materiál [Obr. 9B].



Obr. 9 – Schéma zařízení pro tvorbu orientovaných nanovlákenných vrstev (A). Kolektor skládající se ze dvou hliníkových desek (B) s prostorem pro záchyt orientovaných vláken. [25]

K orientaci nanovlákenného materiálu došlo z důvodu střídavého ukládání nanovláken na desky kolektoru. Konfigurace kolektoru spojená s opačným nábojem snížila čas, po který mohla PEO vlákna relaxovat. Výsledná vlákna byla analyzována a porovnána s fólií vytvořenou z identického polymerního materiálu a nanovlákenným materiálem zachyceným a orientovaným pomocí sběru na uzemněný rotující válec.



Obr. 10 – IR spektrum PEO (A) porovnávající spektrální záznam v ose vláken (modrá) a kolmo k ose vláken (červená). Rentgenová difrakce materiálu pořízená v ose orientovaného vlákna (B). [Upraveno podle 24]

Zmíněné analytické metody ukázaly změnu orientace jen v případě výroby vláken využívající deskového kolektoru a neprokázaly změnu u materiálů vyrobených ostatními metodami. Při procesu AC zvlákňování je opačně nabitým kolektorem (slabým) předešlá emise nanovlákenného materiálu. Je možné usoudit, že při této variantě zvlákňování nedochází k preferencím v orientaci makromolekul v roztoku (a nanovlákenných produktech) a rekonfigurace umožňující či naopak bránící zvlákňování může být způsobena reakcí roztoku na dynamické střídání polarity VN.

## 2.4.3. MĚŘENÍ VISKOZITY V EL POLI

Vliv elektrického pole na viskozitu roztoku byl měřen v publikacích a disertační práci Petry Peer [26]. Ve své publikaci využila upravená měřící zařízení umožňující napájet vyšetřovaný roztok pomocí DC zdroje VN. Obě varianty byly napájeny DC zdroji, které byly při měření nastaveny na hodnotu napětí 0–3 kV/mm. Šířka mezery u systému MCR 501 (válec/komora) byla 0,7 mm (Obr. 11 A). Šíře mezery u systému Gemini 150 (deska/deska) byla 0,3 mm (Obr. 11 B).



Obr. 11 – Měřící konfigurace pro měření vlivu elektrického pole na suspenze a roztoky. Varianta zařízení využívající cylindrickou geometrii (A) MCR 501 v porovnání se zařízením využívající paralelními desky (B) Gemini 150 [26]

V publikaci byl systém kalibrován při měření izolačního oleje Lukosiol M200 (zcela náhodně se jedná o stejný olej, který je v praktické části práce využit pro měření proudění elektrického větru). Pro měření vlivu el. pole na polymerní roztok (Obr. 12) byl do oleje přidán polyanilin (hmot. koncentrace v roztoku byla 10 % hmot.).



Obr. 12 – Závislosti smykového napětí a smykové rychlosti roztoku v elektrickém poli s vyznačenou oblastí zájmu [Upraveno podle 26]

Výsledky experimentu (Obr. 12) ukázaly výrazně zvýšené smykové napětí roztoku při aplikování elektrického pole. Ve zvýrazněných částech Obr. 12 je ukázáno zvýšení smykového napětí o 2–3 řády naměřené při malých otáčkách viskozimetrů. Je patrné, že při zvyšování otáček měřících zařízení dochází ke stírání rozdílů vlivu elektrického pole a mechanického namáhání na smykové napětí. Při přeplavování polymerního roztoku přes hranu elektrody dochází k relativně pomalému pohybu polymerního roztoku a vliv pole může být značný. Druhá publikace Peer [27] řešila změnu vlastností při měření Dynamické mechanické analýzy (DMA) pro polymerní roztok PVB o koncentraci 12 % (hmot.). DMA umožňuje stanovit veličiny jako například modul jako funkci teploty nebo frekvence (v tomto případě). Roztok byl rozpuštěn v sadě dobrých a špatných rozpouštědel a byl zkoumán na systému deska – deska bez elektrického pole a při vystavení elektrickému poli. Jak je patrné z Obr. 13, porovnávající zmíněné režimy měření, systém reaguje v obou případech jinak. Na všech grafech (mnou vybrané grafy porovnávají změnu roztoku na bázi metanolu) je ukázána změna ztrátového modulu (energie, která se během deformace mění v teplo).



Obr. 13 – Naměřená ztráta modulu polymerních roztoků měřena na vzorcích bez elektrického pole (vlevo) a ve vybraných špatných rozpouštědlech po vystavení elektrickému poli (vpravo) [Upraveno podle 27]

Při nízkých frekvencích 1–5 Hz je změna ztrátového modulu nejvýraznější a činí 2–3 řády. Postupné zvyšování frekvence plynule snižuje rozdíl v naměřeném ztrátovém modulu. Při hodnotách 90 Hz činí změna cca 1 řád. Obě publikace Peer řešily odezvu systému obsahující polymerní makromolekuly na určitou formu mechanického namáhání, které se postupně zvyšuje. V obou případech je možné pozorovat výrazný rozdíl při malých hodnotách destabilizace (smykové napětí, frekvence zatížení), který se postupně snižuje se zvyšující se mírou destabilizace. Můžeme vyslovit předpoklad, že při stejnosměrném i střídavém elektrickém zvlákňování dochází k velmi malému mechanickému namáhání makromolekul (i při přeplavování) a jejich pohyb je hnán čistě elektrickými silami, které mohou zásadně měnit vlastnosti zvlákňovaného roztoku v porovnání s roztokem nacházejícím se mimo elektrické pole.

#### 2.5. MODIFIKACE PA 6 ROZTOKŮ

Kys. mravenčí/octová

Zvlákňování roztoku polyamidu 6 bylo popsáno v publikaci [28]. Článek řeší vliv změny rozpouštědlových systémů pro PA 6 vedoucí k tvorbě četných nanovlákenných struktur o velmi malých průměrech (10–35 nm). Nirmala popisuje mimo jiné elongaci amorfní složky makromolekul během elektrického zvlákňování (DC) oddalující krystalické fáze polymeru, která následuje po předchozí deformaci makromolekul při protlačování roztoku spineretou. Nirmala vybral sadu rozpouštědlových systémů a popsal vybrané fyzikální vlastnosti složek, mimo jiné kyseliny octové a mravenčí (Tab. 1).

Rozpouštědlo	Hustota	Dipólový moment	Dielektrická konst.	Tlak par [kPa]
	$[g/cm^3]$	$[C.m^{-1}]$	$[F.m^{-1}]$	
Kys. mravenčí	1,220	1,41	51,10	5,75
Kys. octová	1,179	1,74	6,20	2,07

Tab. 1 – Fyzikální vlastnosti kyselin octové a mravenčí [29]

V publikaci je mimo jiné popsáno polyelektrolytické chování PA 6 makromolekul rozpuštěných v kyselině mravenčí. Chování se projevilo částečnou ionizací amidových skupin v polymerních makromolekulách a v konečném důsledku vedlo k výskytu nanovláken o velmi nízkých průměrech (10–35 nm) rozprostřených mezi standardními PA 6 nanovlákny s průměry nad 100 nm.

Tub. 2 Trunciene venemy pro Tri o tožioký v tužných tožpoustediových systemech [20]				
Rozpouštědlový systém	Poměr rozpouštědel [%]	Viskozita [cP]	Vodivost [mS/m]	
Kys. mravenčí	100	1375	412,0	
Kys. mravenčí/octová	60:40	2326	112.7	

1920

210.0

80:20

Tab. 2 – Naměřené veličiny pro PA 6 roztoky v různých rozpouštědlových systémech [28]

V Tab. 2 jsou uvedeny vybrané fyzikální veličiny pro polymerní roztoky PA 6 v různých rozpouštědlových systémech. Varianta rozpouštědlového systému skládajícího se z kyselin mravenčí a octové v poměru 60:40 (hmot. %) je svým složením blízká (porovnáno s poměrem 50:50) systému využívanému v rámci výzkumu zvlákňování PA 6 pomocí AC zdrojů VN. Rozdílná naměřená vodivost roztoku v porovnání s roztokem vyšetřovaným v experimentální části práce zvýšená o 40 % ve prospěch hodnoty, kterou naměřil Nirmala, může být vysvětlena rozdílným typem PA 6 a rozdílnou koncentrací kyseliny mravenčí. Nirmala použil kyselinu mravenčí o koncentraci 85 % (hmot.) na rozdíl od čisté kyseliny mravenčí využité v experimentální části práce. Koncentrace 85 % obsahuje pravděpodobně zvýšené množství vody, ve které kyselina disociuje a zvyšuje tak vodivost systému. Z výsledků vyplívá, že optimální rovnováhy interakcí PA 6 s rozpouštědlem bylo dosaženo při rozpuštění v kyselině mravenčí. Zde dosáhla hodnota vodivosti 412 mS/m.

Předpoklad optimální rovnováhy interakcí PA 6 a rozpouštědla ve formě kyseliny mravenčí byl hypoteticky zdůvodněn produkováním nanovláken s nejnižšími průměry (standardní vlákna 100 nm a velmi jemná vlákna s průměry kolem 20 nm).

#### 2.5.1. PŘEDPOKLAD MODIFIKACE PA 6 ROZTOKŮ-REZONANCE

V praktické části práce bude prezentován problém se zvlákňováním PA 6 roztoku pomocí střídavého zdroje vysokého napětí. Jedná se o roztok zvlákňující bez problému na zařízeních využívajících stejnosměrný zdroj VN (kapilára, jehla, Nanospider). Byla vyslovena hypotéza, že adice anorganických kyselin schopných disociovat v základním roztoku PA 6 může vést ke zvýšení stupně zapletení. Tento předpoklad může potenciálně využít atypické chování peptidové (amidové) vazby v řetězci PA 6 (Obr. 14A) projevující se tzv. rezonančním chováním. Příkladem zmíněného aditiva může být H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (kyselina sírová).



Obr. 14 – Amidová vazba obsažená v PA 6 (A). Příklad kyseliny (B) sloužící jako aditivum, konkrétně H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s vysokou disociací prvního i druhého stupně ve vodném prostředí

Rezonanční chování v amidové vazbě se projevuje nerovnovážným rozdělením náboje v segmentu mezi uhlíkem, kyslíkem a dusíkem [18, 30]. Mezní rezonanční struktury jsou znázorněny na Obr. 15. Pokud se dvojná vazba vyskytuje mezi uhlíkem a kyslíkem, dusík má záporný náboj. Ve fázi, kdy je dvojná vazba mezi uhlíkem a dusíkem, má dusík kladný náboj a kyslík záporný. Toto chování má za následek následující vlastnosti:

- 1) Geometrický a magnetický rozdíl proti modelovému stavu CONH (Obr. 14)
- 2) Tuhá, přibližně planární konstrukce (definuje mnoho strukturních vlastností amidů)
- 3) Zásadní překážka rotace kolem amidové vazby



Obr. 15 – Rezonance v amidové skupině. První fáze s dvojitou vazbou mezi C=O (vlevo) a druhá s dvojitou vazbou mezi C=N (vpravo)

Je nutné zmínit, že rezonanční model popisuje výsledné chování peptidické vazby lépe než přesné rozdělení, ve skutečnosti však nedochází k oscilování do dvou mezních struktur.

#### 2.5.2. DISOCIACE KYSELINY SÍROVÉ

Kyselina sírová patří mezi silné anorganické kyseliny. Její disociace probíhá ve dvou stupních. Disociační konstanty jsou obecně známé pro reakce s  $H_2O$ . V případě experimentů s potenciálním zvýšením stupně zapletení je kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) přidána do základního roztoku (tvořeného organickými kyselinami). Pro představu je v následujících vztazích uveden mechanismus disociace H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve vodě. Kyselina sírová je silně polární kapalina s vysokou dielektrickou konstantou. Má vysokou elektrickou vodivost z důvodu autoprotolýzy [31].

$$H_2SO_4 + H_2SO_4 \to H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$
<sup>(3)</sup>

Během autoprotolýzy (vzorec 3) dochází k interakci dvou molekul  $H_2SO_4$ . Během interakce dochází k předání vodíku z jedné molekuly  $H_2SO_4$  na druhou, následkem čehož vzniká kladně nabitý iont a  $H_3SO_4^+$  a záporně nabitý iont  $HSO_4^-$ .

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H^+ + H_2O \tag{4}$$

Při prvním stupni disociace ve vodě (vzorec 4) je z  $H_2SO_4$  odštěpen vodík. Vodík je prvek s velmi malou hodnotou elektronegativity a stává se kladně nabitým iontem. Iont  $HSO_4^-$  má záporný náboj.

$$H^+SO_4^- + H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+ + H_2O \tag{5}$$

Při disociaci do druhého stupně (vzorec 5) odštěpuje iont zbývající vodík z  $HSO_4^-$ . Vzniká molekula  $SO_4^{2-}$  se silným záporným nábojem a další kladně nabitý vodíkový iont. Disociace druhého stupně je řádově slabší jev než disociace prvního stupně, ale v případě molekuly  $H_2SO_4$  by neměl být zanedbán, protože se jedná o silnou kyselinu.

V publikaci [32] je popsáno chování polyamidů o nižších molekulových hmotnostech rozpuštěných v (mimo jiné) koncentrované kyselině mravenčí a sírové (Obr. 16) ve vztahu k viskozitám roztoků. Publikace předpokládala ionizaci amidových skupin v kyselinovém roztoku vedoucí ke zvýšení viskozity v polymerních roztocích. V případě rozpuštění polymeru v kyselině mravenčí dochází k ionizaci polymeru v souladu s rovnicí 6.

$$-CONH - + HCOOH \leftrightarrow -CONH_2^+ - + HCOO^-$$
 (6)

Článek konstatuje následující: Ve zředěných roztocích obsahujícím makromolekuly dochází k nárůstu objemů makromolekul v důsledku ionizace. Tato změna se projevuje výrazněji v případě makromolekul o vyšších molekulových hmotnostech.

Polyamid rozpuštěný v kyselině sírové vykazuje dle publikace odlišné chování (v porovnání s kyselinou mravenčí) ze dvou důvodů. Prvním je dříve zmíněná autoprotolýza rozpouštědla. Druhým důvodem je fakt, že amidová skupina i voda se chovají v roztoku s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako silné zásady. Disociační reakce v čisté kyselině sírové probíhá následovně [33]:

$$2H_2SO_4 \leftrightarrow H_3SO_4^+ + HSO_4^- \tag{7}$$

$$2H_2SO_4 \leftrightarrow SO_3 + OH_3^+ + HSO_4^- \tag{8}$$

Oxid sírový (SO<sub>3</sub>) produkovaný reakcí (8) byl dle publikace zodpovědný za degradaci polymerního řetězce v roztoku, která byla pozorována v praktické části. Jeho potenciální přítomnost v PA 6 roztocích (obsahujících H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) používaných při AC zvlákňování může přímo souviset s křehnutím produkovaných nanomateriálů, které bylo pozorováno v řádu dnů po vyrobení. Článek uvedl řešení problému se stálostí PA 6 polymeru přidáním H<sub>2</sub>O (>1 % hmot.) do zvlákňovacího roztoku tvořeného H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %). Adice vody má za následek generování proti-iontů zabraňujících tvorbě SO<sub>3</sub>.



Obr. 16 – Změna redukované viskozity roztoku (PA 6 v kys. mravenčí) a její závislost na molekulových hmotnostech (A). Sledování obdobného trendu v roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(B). [Upraveno podle 32]

#### 2.5.3. INTERAKCE KYSLÍKATÉ KYSELINY A AMIDOVÉ VAZBY

Pokud je do základního roztoku obsahujícího polymer PA 6 přidáno aditivum H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, může nastat několik rozdílných interakcí mezi produkty disociující H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a amidovou skupinou obsaženou v PA6. První druh interakce, který může nastat, je naznačený na Obr. 17, kdy vodík odštěpený od kyseliny sírové (Obr. 17A) je uvolněn do základního roztoku a může interagovat s kyslíkem v amidové vazbě. Jak bylo řečeno, vlivem nerovnováhy náboje v segmentu C-O=N získává kyslík parciálně záporný náboj a umožňuje tak vzájemnou interakci s odštěpeným vodíkem.



Obr. 17 – Disociace prvního řádu kyseliny H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Krok A) vedoucí k tvorbě kladně nabitého iontu vodíku. Jev je následován přiblížením vodíku k rezonující molekule amidu (Krok B)

Výstupem interakce mezi kyslíkem na amidové vazbě a vodíkem disociovaným z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> není kovalentní vazba. Molekuly kyslíku nejsou chemicky navázány na makromolekulu PA 6.

Jejich interakce je realizována skrze vodíkové můstky [24, 34] a je čistě fyzikální. Vodíkové můstky zvyšují objem makromolekul, čímž mohou omezeně přispět ke zvýšení stupně zapletení. Druhou interakcí mezi aditivem a amidovou vazbou může být navázání síranového aniontu, jehož výskyt v roztoku je velice pravděpodobný z důvodu silné disociace H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v obou stupních. Zmíněný aniont (Obr. 18) může vytvářet obdobné fyzikální interakce, které jsou v jeho případě směřovány na dusík, který je díky rezonančnímu chování nabit částečně kladným nábojem. Popsané interakce (Obr. 17 a 18) se zřejmě vyskytují ve všech roztocích obohacených o kyslíkaté kyseliny odštěpující 1 vodík. Může být vysloven předpoklad, že vzniklé nekovalentní vazby mezi disociovaným vodíkem a kyselinou interagující s dusíkem v amidové vazbě skrze záporně nabitý kyslík tvoří fyzikální překážku snižující smyk mezi blízkými makromolekulami.



Obr. 18 - Interakce mezi síranovým aniontem a amidovou vazbou



Obr. 19 - Interakce dvou amidových skupin realizovaná prostřednictvím síranového anionu

Dalším mechanismem, vycházejícím z předchozí interakce může být přiblížení dvou makromolekul obsahujících amidovou vazbu a jejich fyzikální propojení skrze disociovaný síranový aniont. Tento jev může být zodpovědný za vysrážení PA 6 roztoku při přidání nadkritické dávky H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tento jev je popsán v další části práce prezentující obohacování roztoků různými kyselinami. Kyselina sírová na rozdíl od ostatních testovaných aditiv obsahuje dvě hydroxylové skupiny. Obě skupiny s největší pravděpodobností v roztoku disociují stejně jako ve vodě (popsáno dříve). Díky tomuto hypotetickému jevu může být vysvětleno vysrážení roztoku a jeho propad naměřených hodnot viskozity proti roztokům s menší než kritickou dávkou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Toto chování může být potenciálně ověřeno přidáním jiných silných dikarboxylových kyselin schopných dvou stupňů disociace.

## 3. EXPERIMENTIÁLNÍ ČÁST

V experimentální části práce je prezentována řada experimentů řešící zvlákňování roztoků PA 6, měření jejich vlastností (viskozita, vodivost) a analýza výsledných nanovlákenných materiálů. Aby bylo možno zmíněná měření provádět opakovatelně a pro obsluhu zařízení bezpečně, je zde zároveň zařazena podkapitola popisující vývoj dávkovacího zařízení pro elektrické zvlákňování. Pomocí uvedeného zařízení jsou následně prováděny všechny experimenty se zvláknitelností PA 6 polymerních roztoků. V práci bude řešeno následující:

- Vliv modifikování roztoku PA 6 a prozkoumání dopadu změny složení roztoku na průběh zvlákňovacího procesu.
- Analýza vysokorychlostních záznamů, díky které bude ukázán praktický rozdíl mezi zvlákňováním pomocí stejnosměrného a střídavého proudu při různých budících funkcích (signálech).
- Zachycení pohybu částic v okolí elektrody dokazující přítomnost elektrického větru a zejména jeho vliv na transport nanovlákenného materiálu směrem od elektrody.
- Vyšetření změny vybraných fyzikálních vlastností (viskozita a vodivost) roztoků po jejich modifikování kyselinami.
- Analýza nanovlákenných produktů.

Uvedená měření mají za cíl podpořit hypotézu objasňující vliv kyselin na zlepšení zvláknitelnosti PA 6 roztoků vedoucí k tvorbě homogenní nanovlákenné vlečky, kterou je dále možné zpracovat pomocí dalších technologických kroků.

## 3.1. ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6 POMOCÍ DC A AC ZDROJŮ VYSOKÉHO NAPĚTÍ

V následující části práce jsou prezentovány prvotní pokusy ze zvláknitelností PA 6 roztoků na zavedené technologii stejnosměrného elektrického zvlákňování a prvotní pokus s přenesením PA 6 roztoků na střídavý zdroj vysokého napětí.

### 3.1.1. ZVLÁKŇOVÁNÍ POMOCÍ STEJNOSMĚRNÉHO ZDROJE VN

V rámci kalibračního experimentu demonstrujícího zvláknitelnost polymeru PA 6 na stejnosměrných zdrojích vysokého napětí (VN) byl připraven 10% roztok (hmot.) rozpuštěný v kyselinách mravenčí a octové v poměru 1:1. Jak je zachyceno na snímku (Obr. 20A), po vystavení stejnosměrnému VN o hodnotě +25 kV byl roztok zvlákněn a transportován na uzemněný kolektor ve vzdálenosti 12 cm od elektrody.



Obr. 20 – Zvlákňování základního roztoku PA6 z kapky pomocí DC zdroje (A) a srovnání se zvlákňováním pomocí střídavého proudu (B)

Zvlákňování roztoku na zařízení Nanospider, na kterém je již zpracování PA 6 zavedeno [22, 23] nepřineslo žádné komplikace a vedlo dle očekávání k jemným homogenním nanovlákenným vrstvám (Obr. 21).



Obr. 21 – PA 6 nanovlákenný produkt vyrobený na zařízení Nanospider

### 3.1.2. POKUS SE ZVLÁKNĚNÍM PA 6 POMOCÍ STŘÍDAVÉHO ZDROJE VN

První pokus se zvlákňováním identického roztoku pomocí AC zdroje vysokého napětí byl proveden s přivedeným vysokým napětím v rozmezí 20–37 kV a frekvencí 50 Hz sinusového průběhu. Vlákenný produkt byl tvořen v blízkosti elektrody a následně transportován do vzdálenosti přibližně 50 cm ve formě svazků vláken a velkého množství odletujících částic. Příčinou rozdílného projevu zvlákňování je pravděpodobně značný rozdíl v dynamice procesu. Zvlákňování pomocí stejnosměrného proudu může být považováno za stacionární z hlediska udělení náboje polymernímu roztoku a generování dipólů na polymerních makromolekulách. Tato stabilita zřejmě umožňuje přirozenou změnu orientace makromolekul v roztoku, která vede k udržení optimálního stupně zapletení a následnému stabilnímu zvlákňování. Pokud je do procesu vnesena nestabilita zapříčiněná rychlou změnou polarity přivedené na elektrodu (v případě 50 Hz dochází ke 100x přepólování za sekundu), roztok v základním složení pravděpodobně není schopen uchovat optimální konfiguraci a při změně polarity dochází ke snížení stupně zapletení řetězců. Tato hypotéza by vysvětlovala přítomnost odletujících vloček a vizuálně nestabilní projev zvlákňování.

Pokud by platil první předpoklad publikovaný v článku [24], zvlákňovací proces by měl být stabilizován a zlepšen zvýšením koncentrace polymeru v roztoku. Připravená koncentrační řada (8–20 % hmot.) nevykázala zlepšení zvlákňovacího procesu. Zásadní změna chování roztoku se nepotvrdila při zvlákňování z kapky ani následujících testech využívající přeplavovací elektrodu.

Prvotní experimenty využívající ke zvlákňování střídavý proud byly do jisté míry shodné s konfiguracemi dříve využívanými pro laboratorní zvlákňování polymerních roztoků pomocí stejnosměrného proudu [8].

### 3.1.3. VÝCHOZÍ ZAŘÍZENÍ PRO ZVLÁKŇOVÁNÍ POMOCÍ STŘÍDAVÉHO PROUDU

Polymerní roztok byl přiváděn na elektrodu-jehlu nebo dutý válec. Přívod roztoku byl realizován skrze lineární pumpy a hydraulický převodník (izolátor) zabraňující zkratu vysokého napětí hrozící v prostoru mezi elektrodou a pumpou/obsluhou.



Obr. 21 – Srovnání experimentální sady pro DC (A) a AC (B) elektrické zvlákňování s minimálním počtem komponent nutných pro aktivaci zvlákňovacího procesu s číslováním odpovídajícím ekvivalentní funkci jednotlivých prvků

Při přímém porovnání experimentální sestavy pro AC a DC elektrické zvlákňování (Obr. 21) je patrné že obě metody vyžadují vhodný zdroj vysokého napětí (1). V případě DC zvlákňování je regulace hodnoty VN a proudového omezení integrována ve zdroji (Spellman SL 60). Zvlákňovací sada pro AC variantu využívá ve své základní variantě VN transformátor ABB KGUG 36 bez řízení výstupních hodnot zdroje. Z toho důvodu bylo nutné přidat do experimentální sady regulační transformátor Thalheimer-Trafowerke ESS 104 (2) umožňující nastavení výstupní hodnoty VN na hodnoty v rozmezí 0 – 36000 V a příslušně dimenzovaný ochranný VN odpor zapojený v obvodu vysokého napětí. Oba systémy využívaly k dávkování polymerního roztoku lineární pumpu (3) New Era NE-1000X. Izolace lineární pumpy je v případě DC zvlákňování realizována skrze plastový nástavec chránící pumpu. V případě AC zvlákňování byl do sady přidán hydraulický převodník (4). Zvlákňování je v obou případech realizováno z elektrody (5), na jejíž povrch

ústí dávkovaný polymer, na který je souběžně přivedeno vysoké napětí ze zdroje. V případě DC systému dochází k tvorbě nanovláken v prostoru mezi elektrodou a kolektorem (**6**). Kolektor je v případě DC varianty nezbytný, a to z důvodu vybíjení nanovlákenného materiálu obsahující jeden typ polarity náboje. Pokud není v systému přítomen, je nemožné cílit vznikající vlákna do definovaného prostoru a produkovat je tak efektivním způsobem. Varianta AC zvlákňování nepotřebuje elektricky aktivní kolektor z důvodu střídání polarity a tím i tvorby elektricky neutrální nanovlákenné vlečky.

### 3.1.4. KOMPLIKACE PŘI ZVLÁKŇOVÁNÍ BEZ PŘEPLAVOVÁNÍ ROZTOKU

Výše zmíněný základní systém pro zvlákňování pomocí střídavého proudu umožnil aktivovat kontinuální zvlákňovací proces po dobu 1–3 minut. Během zvlákňování se na elektrodě začala tvořit polymerní sušina (Obr. 22A, B), která začala omezovat schopnost roztoku zvlákňovat a tvořit nanovlákennou vlečku. Tento útvar bylo možné odstraňovat manuálně pomocí izolační tyče. Toto řešení problému bylo velmi neefektivní z důvodu ztráty polymerního materiálu ve formě odstraňené sušiny a kolísání homogenity nanovlákenné vlečky.



Obr. 22 – Příklady tvorby polymerní sušiny na elektrodách s různou geometrií během zvlákňování PVB

V první fázi byla vyvíjena snaha omezit/zpomalit tvorbu polymerní sušiny pomocí různých geometrií elektrod a změnami složení polymerních roztoků jako například použití pomaleji nebo rychleji vypařujících se rozpouštědel, zvětšení plochy polymerní hladiny nebo využití "T–elektrody" (Obr. 22B). Zmíněná byla do jisté míry schopna prodloužit stabilitu procesu o procenta až desítky procent, ale neumožnila stabilizovat proces dlouhodobě.



Obr. 23 – Příklady prvních přeplavovacích elektrod s dávkováním/odsáváním pomocí dvojice peristaltických pump

Řešením umožňujícím dlouhodobý provoz AC elektrického zvlákňování bylo využití přeplavovací elektrody, která byla zjednodušeným zařízením vycházejícím z patentu CZ 302876. Přeplavovací elektrodou je myšlen takový princip zvlákňování roztoku, kdy dochází k přeplavení roztoku přes hranu elektrody, kde je zvlákněn a následnému odčerpávání přebytečného roztoku z prostoru zvlákňování. Zařízení využilo dvojice izolovaných peristaltických pump k čerpání roztoku dopravovaného dvojicí hadic (Obr. 23B). První pumpa čerpala polymerní roztok ze zásobníku a dávkovala ho na zvlákňovací elektrodu ve větším objemu, než bylo možné zvláknit. Nezvlákněný polymer přetékal na stvol elektrody a smáčel její povrch, čímž zabránil tvorbě polymerních sušin. Nezvlákněný roztok byl odveden do sběrného místa a odváděn pomocí druhé peristaltické pumpy. Přeplavený roztok byl přenesen zpět do zásobníku.

### 3.2. VÝVOJ ZAŘÍZENÍ PRO AC ZVLÁKŇOVÁNÍ

Přeplavovací metoda pomocí peristaltických pump měla několik nedostatků, které lze popsat následovně. Pumpa již ze svého principu fungování (peristaltický princip) dávkovala materiál se skokovými změnami tlaku v hadicích. To se projevovalo při pozorování vyústění polymerního roztoku na vrchní části elektrody. Zde byla pouhým okem pozorovatelná pulzace dávkovacího roztoku, která do systému vnášela nadbytečnou nestabilitu. Další nevýhodou bylo snížení průchodnosti hadic a spojek dopravujících polymerní roztok ze zásobníku na elektrodu a přeplavený nezvlákněný roztok z prostoru pod elektrodou zpět do zásobníku. Poslední podstatnou komplikací (zvlášť pro obsluhu) při užití přeplavovacího systému byla zvýšená elektrická nebezpečnost při aktivaci okruhu VN. Polymerní roztok byl nabit skrze kontakt s elektrodou napájenou vysokým napětím, které bylo přítomno v celém systému hadic a polymerním zásobníku. Nebezpečí možného zasažení obsluhy elektrickým proudem o vysokém napětí v kombinaci s požadavkem na zvlákňování kyselinových roztoků vedlo k vývoji nového elektrodového systému, který by umožnil komfortní testování
zvláknitelnosti polymerních roztoků na technologii AC zvlákňování. Testy by byly provedeny na systému, který do určité míry simuluje dlouhodobé provozní zvlákňování a neposkytuje tak pouze data kapkových (1–10 sekund zvlákňování) nebo krátkodobých testů vhodných k analýze malých vzorků. Při zvlákňování v řádu desítek minut nebo hodin je možné vyvodit závěry bližší reálným provozním podmínkám.

Novým systémem se stala mnou navržená šroubová pumpa-patent 307745 [36]. Pumpa vychází principiálně z tzv. Archimédova šroubu [37, 38]. Princip čerpání pomocí šroubového mechanismu je uplatňován při čerpání širokého spektra kapalin od vody (starověký Egypt) po čerpání lubrikantů a těžkých olejů v průmyslových odvětvích. V textilních technologiích je princip distribuce materiálu pomocí šroubu přítomen mimo jiné v technologii Melt-blown [39]. Kdy je šroub používán uvnitř vyhřívaného extrudéru [40] a dopravuje polymerní taveninu od zásobníku do zvlákňovací hubice. Průmyslové linky Melt-blown jsou většinou konfigurovány vertikálně, kdy dochází ke zvlákňování směrem dolů. Umístění extrudéru může být vertikální nebo horizontální. Na rozdíl od technologie AC elektrického zvlákňování neprobíhá samotný proces zvlákňování směrem vzhůru.

# 3.2.1. PŘÍNOS ŠROUBOVÉ PUMPY PRO DISERTAČNÍ PRÁCI

Zmíněná šroubová pumpa umožnila vykonání experimentů v rámci disertační práce s vyšší mírou bezpečnosti, než tomu bylo u předchozích dávkovacích systémů pro AC zvlákňování. Konstrukce zařízení je jednoduchá a robustní, což vedlo k možnosti provádět experimenty zvlákňování s vysokým stupněm opakovatelnosti.



Obr. 24 – Testovací verze šroubové pumpy (A) s řemenovým převodníkem mezi elektromotorem a magnetickou spojkou. Aktuální verze zařízení (B, C) sestrojená ve spolupráci s KTS s vertikálním uspořádáním. Nákres převzat od Martina Jíry

Šroubové čerpadlo (Obr. 24) se v současnosti skládá ze dvou částí nutných k provozu zařízení. Spodní část (věž) slouží jako pohon zařízení a prostor k umístění elektrody, horní je zásobníkem polymerního roztoku a elektrodou s integrovaným šroubem pro zvlákňování. Pohon zařízení obsahuje krokový motor s volitelnou rychlostí otáček v rozmezí 0–600 ot./min. Motor je od zbytku zařízení odizolován nevodivou plastovou spojkou se zvýšenou plochou povrchu (ochrana motoru před případným výbojem). Spojka ústí do permanentního magnetu, který roztáčí proti-magnet umístěný v zásobníku polymeru. Zásobník polymeru je umístěn na horní desce věže v prostoru vymezeném plastovým ohraničením zabraňujícím vychýlení zásobníku (optimální pozice pro přenos otáčení magnety). Uvnitř zásobníku je umístěn magnet přenášející rotační pohyb motoru do zásobníku s polymerním roztokem. Magnet je spojen se šroubem vedoucím do stacionární dutiny elektrody. Magnet je roztáčen magnetickou spojkou umístěnou ve věži a otáčivý pohyb přenáší na šroub. Šroub čerpá polymerní roztok, který je dutinou dopravován na vrchol elektrody, na který je možné nasadit zakončení elektrody různých tvarů, např. elektroda

s ostrou hranou, kulová elektroda atd. [41]. Šroubová pumpa pracuje při standardních experimentech v rozmezí 400–600 ot./min. Zmíněná nastavená rychlost umožňuje nadbytečné dávkování polymerního roztoku vedoucího k efektu přeplavení a smočení celého povrchu elektrody v prostoru nad zásobníkem. Nevyužitý polymerní roztok stéká zpět do zásobníku srze otvory v blízkosti stvolu elektrody.

# 3.2.2. UDRŽITELNOST ZVLÁKŇOVÁNÍ PŘI UŽITÍ ŠROUBOVÉ PUMPY

Pokud je v práci popisováno zvýšení bezpečnosti při zvlákňování pomocí šroubové pumpy a celkové zjednodušení přípravy daného experimentu, je nutné poukázat na určitý nedostatek zařízení. Jedná se o změnu koncentrace polymerního roztoku při opakovaném přeplavování elektrody. Tato komplikace byla do procesu zanesena při prvních pokusech s přeplavováním elektrody a v důsledku dodržování základního principu v systému přetrvává. Pokud je polymerní roztok opakovaně přeplavován, dochází na elektrodě ke kontinuálnímu vypařování rozpouštědla do okolní atmosféry. To má za následek postupné zvyšování koncentrace polymerního roztoku a změnu viskozity. V případě zvlákňování na DC elektrických systémech byla popsána změna viskozity a její dopad na zvyšující se průměry nanovláken [8, 42].



Obr. 25 – Čerpání PVB ze zmenšené verze šroubové pumpy (A) a jeho zvlákňování (B)

Pro systémy využívající AC zdroje VN nebylo předpokládáno odlišné chování a předpoklad byl potvrzen provedením měření změny viskozity před a po zvlákňování. Pro vyšetření byl zvolen roztok PVB, který vykázal nejvyšší výrobnost při zvlákňování pomocí AC zdroje VN. Malá varianta šroubové pumpy (Obr. 25) byla naplněna 10% (hmot.) roztokem PVB o objemu 135 ml. Roztok byl čerpán s nastavenými otáčkami 500 ot/min a zvlákňován při nastavené hodnotě napětí 35 kV. Po 24,5 minutách došlo ke zvláknění maximálního množství

roztoku. V pumpě zůstalo 35 ml roztoku, který již nebyla schopna vyčerpat. Viskozita čerstvého a cirkulovaného roztoku byla měřena na viskozimetru HAAKE–Rotovisco (nástavec C35/1° Ti) při konstantních otáčkách 500 ot/min.

PVB Cirkulovaný PVB [24,5 min]			
Otáčky viskozimetru [500 ot.min <sup>-1</sup> ]	500,00	500,00	
Viskozita [mPa·s]	160,33	244,82	

Tab. 3 – Porovnání viskozity čerstvého a cirkulovaného roztoku

PVB roztok vykázal 50% nárůst viskozity (Tab. 3), který měl za následek produkci vláken se zvýšením hodnoty průměrů o 25 % (537 nm  $\rightarrow$  664 nm). Při zvlákňování méně produktivních roztoků (např. PA 6) dochází k obdobnému jevu, který je však výrazně pozvolnější (zvláknit stejný objem roztoku trvá 4–5x déle). Tento problém by mohl být odstraněn občasným doplněním roztoku (v cyklech několika minut) méně koncentrovaným základním roztokem pomocí dávkovače ústícího do otvoru pro sbírající přeplavovaný polymer.

### 3.3. MĚŘENÍ ELEKTRICKÉHO VĚTRU

Pro pochopení zvláštního chování nanovlákenné vlečky (PA 6) a jejího stoupání směrem od elektrody je nutné alespoň krátce zmínit fyzikální jev, tzv. elektrický vítr (Obr. 26), který je generován v okolí elektrod s přivedeným vysokým napětím (DC i AC). Tento jev je zodpovědný za stoupání AC nanovlákenného produktu od oblasti zvlákňování směrem vzhůru, a to až do vzdálenosti 0,75 m nad oblast zvlákňování (v závislosti na tvaru elektrody, nastavených hodnotách frekvence a napětí). Elektrický vítr byl v literatuře popsán již koncem devatenáctého století [43]. Mimo jiné bylo generování větru pomocí napětí zkoumáno z důvodu nasazení potencionálního zdroje vzdušného proudění bez systému obsahujícího pohyblivé části [44]. Tyto snahy nevyústily v úspěšný rozvoj technologie z důvodu nízké efektivity produkce proudění. Proud 0,13 mA a napětí 30 kV vytváří proudění o rychlosti cca 2 m/s v malých zařízeních. Pro dopravu nanovlákenného útvaru do vzdálenosti několika desítek centimetrů směrem od elektrody je zmíněný jev dostatečný.



Obr. 26 - Generování elektrického větru v okolí elektrody napájené střídavým proudem. Záporné (A) a kladné ionty (B) se v jednotlivých půlvlnách pohybují směrem od elektrody a kolidují s částicemi (C) v okolní atmosféře

Pro měření proudění vzduchu v okolí elektrod připojených na zdroj vysokonapěť ového střídavého proudu byla zvolena metoda PIV (Particle Imaging Velocimetry), která byla dříve využita pro měření rychlosti proudění v kapilárách urychlených pomocí elektrického pole [45, 46]. Metoda PIV využívá jednu nebo více kamer ke snímání částic o definovaném průměru, které jsou rozptýleny ve snímané oblasti a v pulzech nasvěcovány laserem. Částice je zachycena v počáteční poloze při prvním laserovém pulzu a v posunuté poloze při následujícím pulzu. Zvolené (měřené) částice by měli vykazovat chování nepolárního dielektrika. Díky tomu je možné snímat proudění vzduchu bez rušivého chování jako například kondenzování nabitých částic na elektrodě nebo rozptýlení dielektrika na stěny měřící komory. Tato metoda je neinvazivní a ze své podstaty nijak neovlivňuje měřený systém. Jako sytící médium (v tomto případě dielektrikum) byl zvolen olej Lukosiol M-200. Lukosiol byl vybrán díky své odolnosti vůči tvorbě dipólu v rozptýlených kapkách. Díky těmto vlastnostem bylo možné měřit vliv elektrického větru bez ovlivnění přitažlivých nebo odpudivých sil mezi částicemi. Olej byl převeden na monodispersní aerosol (4 µm) a rozptýlen v uzavřeném prostoru kolem elektrody. Po sepnutí zdroje VN byl olej uveden do pohybu ionty emitovanými elektrodou. Pulzy osvětlující polohu částic byly generovány pomocí zdroje laseru New Wave Gemini 100 mJ (15 Hz) a změny polohy částic byly zaznamenány pomocí kamery Dantec Hi-Sence Neo 5 Mpx. Pro vyhodnocení dat byl použit software Dantec DynamicStudio 2015 [47].

Pomocí metody PIV bylo zkoumáno proudění vzduchu nad infuzní jehlou, která byla zabroušena tak, aby bylo dosaženo cylindrického povrchu bez hrotu a generované proudění bylo maximálně symetrické. První měření zkoumalo odezvu systému na sepnutí VN. Na Obr. 27 je zobrazena odezva ustáleného systému na sepnutí VN o hodnotě 30 kV s frekvencí 50 Hz (sinusový signál). Jak je patrné na sérii snímků, během vyšetřovaného času 0,5 s došlo k rozpohybování původně statického systému na proudění pohybující se v ose elektrody rychlostí 1,6 m/s v blízkosti hrotu.



Obr. 27 – Generování elektrického větru na elektrodě o průměru 1,2 mm v časovém intervalu 0–0,5 sekundy

Měření vlivu napětí a frekvence bylo prováděno v čase pět sekund po sepnutí zdroje VN (ustálení proudění). Výsledné hodnoty (Tab. 4) ukázaly stoupající tendenci rychlosti proudění při zvyšování hodnoty napětí i frekvence. Všechny uvedené hodnoty byly měřeny na sinusovém typu signálu. Můžeme předpokládat, že pokud by byla nastavena shodná hodnota napětí i frekvence, ale jiný energeticky výhodnější průběh signálu/funkce (např. obdélníkový), v porovnání se sinusoidou by generoval elektrický vítr o vyšších rychlostech.

	lickvenelen		
Napětí [kV] při 50 Hz	10	20	30
Rychlost [m/s]	1,2	2,4	2,6
Frekvence [Hz] při 30 kV	50	100	150
Rychlost [m/s]	1,2	2,5	2,6

Tab. 4 – Zaznamenané maximální rychlosti proudění nad elektrodou při rozdílných napětích a frekvencích

### 3.4. MATERIÁLY PRO ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6

Všechny roztoky vyšetřované v rámci disertační práce obsahovaly polymerní materiál Ultramid B27 a dvojici karboxylových kyselin (kyselinu octovou a kyselinu mravenčí). Základní roztok složený ze zmíněných komponent byl v následující části disertační práce modifikován, aby bylo umožněno jeho zvlákňování ve formě umožňující další zpracování produkovaných nanovláken.

#### **3.4.1. ULTRAMID B27 E 01**

Pro měření a ověření hypotézy byl využit PA 6 od společnosti BASF [48]. Konkrétně Ultramid B27 E 01 certifikovaný pro použití v potravinářství. Mezi jeho deklarované vlastnosti patří snížená viskozita umožňující mísení polymeru a produkování monofilamentů. V Tab. 5 jsou uvedeny parametry polymeru poskytnuté výrobcem.

	Testovací metoda	Jednotky	Typická hodnota
Bod tání	Dle ISO 3146	°C	220
Hustota	Dle ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1,12
Sypná hustota		kg/m <sup>3</sup>	700
Velikost pelet		Mm	2–2,5
Tvar pelet			sférický
Absorpce vody 23°C/50% RH		%	2.2
Absorpce vody, saturace vodou při 23°C		%	8,5

Tab. 5 – Parametry Ultramidu B27 E 01 poskytnuté výrobcem (BASF)



Obr. 28 – Strukturní vzorec PA 6

### 3.4.2. ORGANICKÉ KYSELINY PRO PŘÍPRAVU ZÁKLADNÍHO ROZTOKU

Dvě základní organické kyseliny (Obr. 29 a 30) využívané pro přípravu základního roztoku PA 6 byly zakoupeny od společnosti PENTA. Jednalo se o kyselinu mravenčí [49] koncentraci 98 % o hustotě 1,220 g/cm<sup>3</sup> a kyselinu octovou [50] o koncentraci 99 % a hustotě 1,050 g/cm<sup>3</sup>.



Obr. 29 – Kyselina mravenčí [49]

Kyselina mravenčí – disociační konstanta – 3,75 pKa (20 °C). Povrchové napětí – 37,13 mN/m (25 °C). Hustota 1.220 g/cm<sup>3</sup>. Jedná se o slabou kyselinu.



Obr. 30 - Kyselina octová [50]

Kyselina octová – disociační konstanta: 4,76 pKa (25 °C). Povrchové napětí 27,10 mN/m. Hustota – 1.050 g/cm<sup>3</sup>. Jedná se o slabou kyselinu.

# 3.5. KONTINUÁLNÍ ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6

Z důvodu dlouhodobé udržitelnosti zvlákňovacího procesu PA 6 byl proces přenesen na přeplavovací elektrodu. Ta umožňuje dlouhodobé zvlákňování polymerních roztoků. Jak je patrné ze snímků pořízených během zvlákňování PA 6 s využitím přeplavování (Obr. 31), v porovnání s předcházející konfigurací využívající stacionární kapku dochází při efektu přeplavení k další degradaci procesu zvlákňování. Roztok, který je přeplavuje přes hranu elektrody, generuje pouze vločky. Ty se nahodile rozptylují v okolí elektrody. Popsané chování znemožňuje efektivní sběr materiálu (např. na rotující kolektor) nebo jeho nanášení na přízové nosiče. Zmíněné technologické limitace neumožňují jakoukoliv efektivní práci s tímto materiálem.



Obr. 31 – Příklady zvlákňování PA 6 roztoku pomocí přeplavovacích elektrod

Předpoklad nízké kvality materiálu produkovaného na přeplavovacích elektrodách nebyl potvrzen po provedení analýzy vločkového materiálu (Obr. 32) na elektronovém mikroskopu. Při zkoumání záznamů bylo zjištěno, že vločky jsou tvořeny shluky nanovláken o průměrech, které nepřesahují hodnotu 200 nm. Nanovlákenný produkt nevykázal žádné defekty jako kapky nebo poškozená vlákna.



Obr. 32 – Nanovlákenný produkt ve formě vločky (A) a snímek s větším přiblížením (B) ukazující vrstvu bez defektů

V souladu s literaturou byl vysloven následující předpoklad: Pokud bude zvýšen stupeň zapletení makromolekul v roztoku ( $n_e$ ), je pravděpodobné, že pohyb makromolekul uvnitř roztoku bude limitován a jejich zvýšená stabilita konfigurace uvnitř roztoku lépe odolá změnám polarity VN a pohybu při přeplavení přes hranu zvlákňovací elektrody.

### 3.6. KALIBRAČNÍ EXPERIMENT S RŮZNÝMI ADITIVY NA BÁZI ORGANICKÝCH KYSELIN

Hypotéza deklarující zvýšení stupně zapletení pomocí posílení interakcí mezi makromolekulami skrze vodíkové můstky byla otestována pomocí prvotních měření. Základní roztok PA 6 10 % (hmot.) rozpuštěný v kyselinách octové a mravenčí 1:1 byl vystaven různým dávkám aditiv ve formě kyslíkatých kyselin. Zvlákňování bylo realizováno z malé šroubové pumpy obsahující 60 g základního roztoku. Základní roztok byl postupně obohacován o definované dávky zvolených kyselin. Množství jednotlivých dávek bylo předběžně určeno při kalibračním měření. Sady roztoků byly zkoumány v mezích stavů zvlákňování od počátku zvlákňování do oblasti terminace procesu zvlákňování. Experimenty s aditivy byly provedeny v rámci jednoho měření při teplotě 24 °C a relativní vlhkosti 25 % eliminující vliv změny atmosférických podmínek na měření.

#### 3.6.1. ADITIVA VE FORMĚ KYSELIN

Pro kalibrační experimenty s různými aditivy byly vybrány kyseliny: kyselina sírová [51] o koncentraci 96 % (Lachner), monohydrát kyseliny para-toluensulfonové [52] o koncentraci 98 % (Merck), kyselina metansulfonová [53] o koncentraci 99 % (Sigma Aldrich), kyselina fosforečná [54] o koncentraci 85 % (Penta) a kyselina dusičná [55] o koncentraci 65 % (Penta).



Kyselina sírová [51]

Kyselina sírová – disociační konstanty: 3,0 pKa (25 °C) pro  $H_2SO_4$  a 1,92 pKa (25 °C) pro  $HSO_4^-$ . Povrchové napětí – 51,7 mN/m (50 °C). Hustota 1,8302 g/cm<sup>3</sup>. Silná kyselina. Po první disociaci (odštěpení H<sup>+</sup>) se stává slabou kyselinou a dále disociuje.



Kyselina para-toluensulfonová [52]

Kyselina para-toluensulfonová. Disociační konstanta: -1,34 pKa (25 °C). Slabá kyselina. Dodána ve formě monohydrátu. Hustota – 1,45 g/cm<sup>3</sup>.



Kyselina metan-sulfonová [53]

Kyselina metan-sulfonová. Hustota – 1,48 g/cm<sup>3</sup>. Disociační konstanta: -1,86 pKa (25 °C). Silná kyselina. Povrchové napětí – 54,52 mN/m (25 °C).



Kyselina fosforečná [54]

Kyselina fosforečná. Disociační konstanta: pK1: 2,15; pK2: 7,09; pK3: 12,32. Slabá kyselina. Hustota: 1,825 g/cm<sup>3</sup> (20 °C). Povrchové napětí: 31,52 mN/m.



Kyselina dusičná [55]

Kyselina dusičná patří mezi silné kyseliny. Disociační konstanta: -1,38 pKa. Povrchové napětí: 41,15 mN/m při 20 °C. Hustota 1,51 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.7. ZVLÁKŇOVÁNÍ S VYBRANÝMI ADITIVY – KALIBRACE

První zvlákňování s vybranými aditivy ve formě kyselin bylo provedeno jako měření vyšetřující potenciální zkvalitnění zvlákňovacího procesu. Jak je patrné v následujících podkapitolách, koncentrace daného aditiva byla postupně zvyšována po malých dávkách. První vzorek zaznamenaný v následujících tabulkách obsahuje vždy minimální koncentraci aditiva, která se projevila pozitivně z hlediska zvlákňování. Zvyšující se dávky vedly k postupnému zlepšení procesu až do fáze optimálního zvlákňování (vyznačeno zeleně). Následující zvyšování koncentrace aditiva vedlo ke zhoršení zvlákňování a časté terminaci procesu.

## 3.7.1. KYSELINA SÍROVÁ (H2SO4)

Do základního roztoku (60 g v pumpě) byly postupně přidávány definované objemy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Při postupném zvyšování dávky H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> došlo ke slabému zvlákňování, s postupným zvyšováním kvality produkované nanovlákenné vlečky. Roztok vykázal nejlepší projev zvlákňování při přidání aditiva o molární koncentraci 0,197 mol/aditiva (Obr. 33A). Při dalším přidávání došlo ke zhoršení kvality zvlákňování a zvyšování viskozity v roztoku (viz. kapitola 3.8). Molární koncentrace aditiva 0,323 mol/l zastavila zvlákňování.



Obr. 33 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou sírovou (A) a nanovlákenný produkt (B)

Při optimální volbě dávky aditiva vykázala produkovaná vlečka dobrou soudržnost a potenciál pro další technologické zpracování. Nanovlákenný materiál obsahoval malé množství defektů (Obr. 33 vpravo).

Tab. 6 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou sírovou	
s hodnocením zvlákňovacího procesu	

Aditivum: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %) – Molární koncentrace [c]	Kvalita zvlákňování
0,066	Počátek nekvalitního zvlákňování
0,132	Nekvalitní zvlákňování
0,197	Optimální proces (vzorek)
0,260	Zhoršení procesu
0,323	Vydělení roztoku (nezvlákňuje)

### 3.7.2. KYSELINA METANSULFONOVÁ (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)

Do základního roztoku umístěného do šroubové pumpy (opět 60 g) byla postupně přidávána kyselina metansulfonová. Měření bylo provedeno shodně s předchozím. Kalibrační experiment (Tab. 7) ukázal nutnost zvýšené dávky aditiva pro tvorbu optimální nanovlákenné vlečky. V tomto případě byla dávka aditiva stanovena v rozpětí 0,210–0,362 mol/l. Optimální dávka je ukázána na Obr. 34 (A). Při následném zvyšování podílu CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H došlo ke zhoršení kvality zvlákňování a po překročení dávky 0,785 mol/l obsahoval produkovaný materiál velké množství rozpouštědla neumožňující sběr suchého nanovlákenného materiálu.



Obr. 34 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou metansulfonovou (A) a nanovlákenný produkt (B)

Nanovlákenná vlečka produkovaná pomocí přidání CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H vykázala menší produkci materiálu a zhoršené mechanické vlastnosti v porovnání s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tab. 7 - Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou metansulfonov	vou
--	-----

Aditivum: CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S - Molární koncentrace [c]	Kvalita zvlákňování
0,054	Nedostatečné pro pozitivní změnu
0,106	Mírný posun směrem k zvlákňování
0,159	Špatné zvlákňování
0,210	Stabilní zvlákňování (vzorek)
0,261	Bohatší vlečka
0,312	Stejné jako 0,261 mol/l
0,362	Stejné jako 0,261 mol/l
0,410	Slabší zvlákňování, rychlý pohyb vzhůru
0,508	Trend pokračuje
0,602	Trend pokračuje
0,785	Emise mokrých vláken

s hodnocením zvl. procesu

### 3.7.3. KYSELINA PARA-TOLUENSULFONOVÁ (C6H4(CH3)SO3H)

Do základního roztoku byly postupně přidávány definované objemy C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>H. Jedná se o monohydrát kyseliny v pevném skupenství. Rozpuštění aditiva v roztoku trvalo déle než u ostatních vzorků (roztoky kyselin). Do přídavku 0,203 mol/l aditiva nebyla pozorována žádná změna chování roztoku. Po přidání 0,203 mol/l začal roztok produkovat nanovlákenný materiál ve formě slabé vlečky. Optimální dávka aditiva byla stanovena na 0,298 mol/l. Roztok nebyl schopen kvalitně zvlákňovat po přidání 0,478 mol/l aditiva do základního roztoku.



Obr. 35 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou p-toluen sulf.(A) a nanovlákenný produkt (B)

Nanovlákenná vlečka (Obr. 35 vlevo) byla generována v podobné intenzitě, jako tomu bylo u kyseliny metansulfonové.

Tab.	8 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou para-toluensulfonovou
	s hodnocením zvl. procesu

Aditivum: C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )SO <sub>3</sub> H - Molární koncentrace [c]	Kvalita zvlákňování:
0,026	Nedostatečné pro pozitivní změnu
0,078	Nedostatečné pro pozitivní změnu
0,203	Slabé zvlákňování
0,298	Dobré zvlákňování (vzorek)
0,478	Zhoršení zvlákňovacího procesu

## 3.7.4. KYSELINA FOSFOREČNÁ (H3PO4)



Obr. 36 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou fosforečnou (A) a nanovlákenný produkt (B)

Do základního roztoku postupně přidávány definované objemy kyseliny. Roztok nereagoval na přítomnost aditiva až do dávky 0,457 mol/l, po jejímž překročení započalo slabé zvlákňování. Zvýšená dávka aditiva 0,863 mol/l umožnila optimální zvlákňování. Při zvýšení koncentrace aditiva H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na hodnotu 1,225 mol/l a vyšší došlo ke značnému oslabení zvlákňovacího procesu (nedošlo k úplné terminaci).

Aditivum: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - Molární koncentrace [c]	Kvalita zvlákňování
0,060	Nedostatečné pro pozitivní změnu
0,120	Nedostatečné pro pozitivní změnu
0,178	Nedostatečné pro pozitivní změnu
0,457	Slabé zvlákňování
0,665	Zlepšení zvlákňování
0,863	Dobré zvlákňování
1,049	Změna nepozorována
1,225	Zhoršení zvlákňovacího procesu
1,393	Zhoršení zvlákňovacího procesu

Tab. 9 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou fosforečnou s hodnocením zvlákňovacího procesu

## 3.7.5. KYSELINA DUSIČNÁ (HNO3)



Obr. 37 – Kalibrační experiment základního roztoku PA6 s kyselinou dusičnou (A) a nanovlákenný produkt (B)

Obdobně jako v předešlých měřeních byly do základního roztoku přidávány definované objemy HNO<sub>3</sub>. Zvlákňování s kyselinou dusičnou tvořilo velmi slabou nanovlákennou vlečku. Při přidání aditiva v dávce 0,441 mol/l dosáhl roztok maximálního projevu zvlákňování, který byl však vizuálně velmi slabý a mechanické vlastnosti vlečky byly v porovnání s ostatními aditivy nejhorší.

Aditivum: HNO3 - Molární koncentrace [c]	Kvalita zvlákňování: optické zhodnocení
0,058	Nedostatečné pro pozitivní změnu
0,114	Nedostatečné pro pozitivní změnu
0,171	Slabé, přerušované zvlákňování
0,281	Slabé zvlákňování
0,389	Slabá, ale celistvá vlečka
0,441	Mírně lepší celistvá vlečka
0,545	Zhoršení zvlákňovacího procesu

Tab. 10 – Kalibrační experiment roztoku PA6 s kyselinou dusičnou s hodnocením zvlákňovacího procesu

#### 3.8. VLIV VYBRANÝCH KYSELIN NA VISKOZITU ROZTOKŮ

Po provedení první sady experimentů byla vybrána dvě aditiva (kyselina sírová a metansulfonová) pro přesnější experiment zkoumající vliv aditiv na kvalitu zvlákňovacího procesu. Dávka základního roztoku ve šroubové pumpě byla zvýšena na 100 g. Dávky aditiva byly přepočítány na odpovídající hodnoty. Jejich rozdělení (postupné zvyšování podílu přídavku v pěti krocích) bylo provedeno v souladu s předchozími kalibračními experimenty. Množství aditiva bylo zvoleno v takových dávkách, aby první dávka aditiva umožnila zvlákňování PA6 v minimální kvalitě poskytující vzorek ve formě nanovláken. Vzorek číslo 3 měl představovat optimální množství aditiva pro zvlákňování ve formě kompaktní nanovlákenné vlečky. Vzorek číslo 5 měl být na hranici zvláknitelnosti. Tento předpoklad se podařilo naplnit. Při experimentu se zvlákňováním pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byly dávky na 100 g roztoku následující:

Tab. 11 – Zvláknitelnost základního roztoku PA6 s kyselinou sírovou s hodnocením zvlákňovacího procesu

Aditivum [mol/l]: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %) – Molární koncentrace [c]	Kvalita zvlákňování
0,071	Začíná slabě zvlákňovat
0,140	Špatné zvlákňování
0,200	Optimální proces (vzorek)
0,267	Mírné zhoršení (vysrážení)
0,320	Vydělení roztoku (nezvlákňuje)

Polymerní roztok byl analyzován na rotačním viskozimetru HAAKE–Rotovisco. Bylo provedeno měření roztoku PA 6 na počátku zvlákňování a zbytkového roztoku. Jako rotační prvek viskozimetru byl zvolen nástavec C35/1° Ti. Otáčky byly nastaveny na hodnotu 500 ot/min. Experiment odpovídal předpokládanému chování dle kalibračního měření. Výsledná vizuální kvalita zvlákňovacího procesu je slovně ohodnocena v Tab. 11. V souladu s literaturou bylo provedeno měření viskozity indikující zvýšený stupeň zapletení. Jak je patrné z grafu (Obr. 38), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> má za následek postupné zvyšování viskozity měřených vzorků. Změna chování nastává po překročení kritické koncentrace aditiva, která ve svém důsledku vede k vysrážení roztoku a rapidnímu poklesu viskozity.



Obr. 38 – Hodnoty viskozity roztoků PA 6 s rozdílnou dávkou přidané H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zvýrazněná hodnota (zelený sloupec) ukazuje optimální dávku z hlediska kvality/zpracovatelnosti zvlákňování

Obdobné měření jako v případě  $H_2SO_4$  aditiva bylo provedeno pro roztok obohacený o CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Kyselina metansulfonová vykázala zvýšený požadavek na dávky aditiva (Tab. 12) ve srovnání s kyselinou sírovou. Toto chování může být vysvětleno sníženou schopností disociovat (na rozdíl od  $H_2SO_4$  je schopna odštěpit jen jeden vodík).

Tab. 12 – Zvláknitelnost základního roztoku PA6 s kyselinou metansulfonovou s hodnocením zvlákňovacího procesu

Aditivum [mol/l]: CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S (99 %) - Molární koncentrace [c]	Kvalita zvlákňování
0,189	Začíná slabě zvlákňovat
0,289	Stabilní zvlákňování
0,373	Optimální proces (vzorek)
0,462	Stabilní zvlákňování
0,545	Zhoršení zvlákňovacího procesu

V případě přidání CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H nedochází k vysrážení vzorku a viskozita stoupá se zvyšující se dávkou aditiva. Z porovnání viskozitních měření H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H je patrné, že při přidávání aditiva nad optimální hodnotu v roztoku dochází ke zhoršení zvlákňovacího projevu i v případě, že nedochází k výrazným změnám ve viskozitě (Obr. 39).



Obr. 39 – Hodnoty viskozity roztoků PA 6 s rozdílnou dávkou přidané CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Zvýrazněné hodnoty (zelené sloupce) ukazuje optimální dávku z hlediska kvality/zpracovatelnosti zvlákňování

### 3.8.1. OVĚŘENÍ VISKOZITNÍCH MĚŘENÍ PRO ROZTOKY PA 6

Data poskytnutá viskozitním měřením při konstantních otáčkách 500 ot/min. (předcházející sekce) byla rozšířena o měření dynamické viskozity při stoupajících otáčkách viskozimetru HAAKE–Rotovisco. Shodné měření bylo provedeno v disertační práci Daa [56], kdy bylo zjištěno, že roztoky PVA o různých molekulových hmotnostech a koncentracích vykazují pokles dynamické viskozity při zvyšujících se otáčkách. Pokud byl pokles výraznější (Obr. 19 – P80 a P150), polymerní roztok vykazoval zvýšenou efektivitu zvlákňování (g/m/min.). V případě pozvolného poklesu viskozity (P67) roztok nezvlákňoval.





Fig.5.8 Shear rate dependent viscosity, group 2

Obr. 40 – Měření dynamické viskozity provedené pro roztoky PVA o rozdílných molekulových hmotnostech a koncentracích [56]

Při měření obdobných veličin pro vyšetřované roztoky PA 6 nebylo obdobné chování pozorováno. Jak je patrné z grafu (Obr. 41) v případě měření roztoků obohacených o  $H_2SO_4$  vykazuje roztok bez aditiv a první tři vzorky velmi podobné hodnoty dynamické viskozity (dávka aditiva 0–0,2 mol/l). Rozdílné průběhy byly pozorovány u dvou vzorků obsahujících nadkritickou dávku  $H_2SO_4$  vedoucí k vysrážení základního roztoku.



Viskozita PA 6 + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Obr. 41 – Měření dynamické viskozity pro roztoky PA 6 s aditivy ve formě H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Obr. 42 – Vydělování promíseného roztoku PA 6 obsahující 0,32 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tvrzení je podpořeno měřením viskozity (Obr. 39 a 41), kde roztoky se zakalením vykázaly snižující se trend viskozity. Vzorek č. 4 je v reálných podmínkách možné čerpat šroubovou pumpou a nadále zvlákňovat. Vzorek číslo 5 (S5) byl vysrážen silně a čerpání nebylo možné. Při měření viskozit došlo k rapidnímu propadu viskozity vysvětlující zhoršení, respektive zastavení čerpání roztoku pomocí pumpy. Vodivost u zmíněného vzorku číslo 5 klesla na 856 µS. Zakalení (vysrážení) vzorků může být zdůvodněno vytvořením četných interakcí mezi amidovou skupinou (-CONH-) a kyselinou sírovou disociovanou v obou stupních, která jednotlivé makromolekuly v roztoku aglomeruje, čímž vytváří různě koncentrované sekce

v roztoku. Příklad zmíněného chování je ukázán na Obr. 42, kde byla dávka 2 ml čerstvě promíseného polymerního roztoku umístěna na statickou desku viskozimetru. Vydělování bylo pozorovatelné ihned po umístění kapky. Změny viskozity pro roztoky PA 6 obohacené kyselinou metansulfonovou jsou prezentovány v na Obr. 43. Hodnoty dynamické viskozity byly v tomto případě podobné pro základní roztok PA 6 a první dva vzorky s aditivy (dávka aditiva 0–0,289 mol/l). Další zvýšení dávek aditiv (0,373–5,45 mol/l) ukázalo trend zvyšující se hodnoty dynamické viskozity. Na rozdíl od aditiva ve formě H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebyla zaznamenána tvorba sraženin ve vzorcích.



Viskozita PA 6 + CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H

Obr. 43 – Měření dynamické viskozity pro roztoky PA 6 s aditivy ve formě CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H

### 3.9. MĚŘENÍ VISKOZITY V ELEKTRICKÉM POLI

Po provedení několika měření fyzikálních vlastností základního roztoku PA 6 a roztoků obohacených aditivy byl pozorován určitý trend roztoků ukazující postupné zvyšování vodivosti a viskozity (s výjimkou vysrážení pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Je nutné zmínit, že všechna vyšetřování roztoků byla prováděna bez přiložení vysokého napětí, a tudíž přítomnosti elektrického pole. V teoretické části práce byl popsán článek Kakedeho zkoumající vliv elektrických sil na výslednou orientaci makromolekul v nanovlákenném produktu a článek Peer řešící změnu viskozity suspenze obsahující polymer. Z obou článků je možné vyvodit závěr, že polymerní roztoky jsou při vystavení elektrickému poli nuceny reagovat a změnit určité fyzikální vlastnosti. Změna může probíhat v objemu polymerní kapky (Peer) nebo při sběru výsledného nanovlákenného materiálu na speciální kolektor (Kakede). Z principu zvlákňování střídavým proudem vyplívá, že změny vlastností materiálu v oblasti jeho sběru mohou být zanedbány z důvodu elektrické neaktivity kolektorů a změna vlastností může být detekována jen v polymerním roztoku. V souladu s literárním průzkumem prací Peer bylo provedeno měření PA 6 základního roztoku a jeho variant s optimální (z hlediska technologického zpracování) dávkou aditiv ve formě kyseliny sírové a metansulfonové. Měřící zařízení MCR501 v geometrickém uspořádání deska-deska bylo napájeno stejnosměrným zdrojem VN (HCP 14-12500) shodujícím se se zdrojem uvedeným v publikaci Peer. Měření bylo realizováno na reometru MCR 501 (Obr. 44A) vybaveného konfigurací deska-deska. Statická část reometru byla po prvotních testech modifikována o PE (polyetylenovou) fólii (Obr. 44B) a to z důvodu vysoké vodivosti vzorku znemožňující provést měření. Rychlost otáčení byla nastavena na hodnotu 21,4 ot. za minutu.



Obr. 44 – Měření vlivu elektrického pole na viskozitu polymerního roztoku prováděné na zařízení MCR501 (A) v konfiguraci deska–deska. Upravená statická část viskozimetru s PE fólií (B)

Měření připravených vzorků probíhalo ve dvou krocích. Nejprve byla viskozita daného vzorku změřena bez přítomnosti VN. Měření probíhalo po dobu 150 sekund. V druhém kroku bylo na vložený vzorek přivedeno VN 12,5 kV s proudovým omezením 1 mA a měření bylo opakováno. Odpařování rozpouštědla bylo minimalizováno přikápnutím oleje (Lukosiol) na kontakt mezi horní deskou viskozimetru a PE fólií (Obr. 44 B). Tímto byl omezen přístup vzduchu na povrch polymerního roztoku a nemělo by tak docházet k výraznému odpařování rozpouštědla. Je nutné uvést, že během kalibrace vzdálenosti mezi horní deskou viskozimetru a PE folií docházelo k nastavení rozdílných hodnot mezery (GAP 0,5–0,7 mm) z důvodu nedokonalé rovnosti fólie. Dvojice měření každého vzorku probíhalo při nastavení stejné hodnoty mezery.



Obr. 45 – Porovnání naměřených viskozit vybraných roztoků bez a s elektrickým polem. Vyznačené změny po aktivaci elektrického pole jsou průměrnými hodnotami daného měření

Výsledné hodnoty viskozit pro vybrané polymerní roztoky jsou prezentovány na Obr. 63. Vzorek PA 6 byl měřen s nastavenou vzdáleností 0,5 mm, vzorek s aditivem ve formě kyseliny sírové (PA 6 S) měl nastavenou vzdálenost 0,8 mm a vzorek obsahující kyselinu metansulfonovou (PA 6 M) 0,7 mm.

Vzorek:	Viskozita bez pole	Viskozita při 2,5 MV/m	Změna	Změna
	[Pa·s]	[Pa·s]		[%]
PA 6	0,0738	0,0912	0,0174	+ 23,57
PA 6 S	0,1101	0,1311	0,0210	+ 19,07
PA 6 M	0,1009	0,1265	0,0255	+ 25,27

Tab. 13 – Porovnání viskozity a viskozity naměřené v elektrickém poli

Rozdíl v různých šířkách mezery způsobených úpravou zařízení znemožňuje přímé porovnání počátečních hodnot viskozity napříč rozdílnými vzorky. Měření porovnávající viskozity roztoků bez přítomnosti elektrického pole byla provedena v předchozí části práce. Výstupem tohoto konkrétního experimentu je zjištění, že pokud je námi zvolená sada roztoků PA 6 vystavena elektrickému poli, každý vzorek vykazuje zvýšení viskozity, které se pohybuje v rozpětí 19–25 % v porovnání s měřením provedeným bez elektrického pole.

Dané vzorky nebyly proměřeny s elektrickým polem generovaným pomocí střídavého zdroje VN z důvodu potenciálního poškození zařízení. Můžeme předpokládat, že hodnota viskozity daného roztoku PA 6 po vystavení střídavému elektrickému poli dosáhne zvýšení hodnoty při porovnání s měřením roztoku bez elektrického pole. Tato změna ale nebude natolik výrazná jako při použití stejnosměrného elektrického zdroje. Měření Peer [26, 27] ukazují, že změna viskozity po vystavení elektrickému poli je dobře měřitelná při nízkých otáčkách viskozimetru. Pokud je roztok vyšetřován při vystavení silnému mechanickému namáhání, elektrické síly v roztoku projevující se změnou viskozity jsou potlačeny. Projev elektrických sil v pomalu se pohybujícím roztoku můžeme považovat za snahu makromolekul orientovat se v elektrickém poli do takové konfigurace, která klade zvýšený odpor vůči pohybu viskozimetru vedoucí ke změření zvýšené viskozity roztoku.

Můžeme předpokládat, že v případě užití střídavého zdroje VN zanášíme do roztoku elektrickou sílu, která na polymerní roztok působí velmi krátkou dobu (0,01 sekundy) v rámci jedné polarity náboje.

### 3.10. PRŮBĚH ZVLÁKŇOVÁNÍ ROZTOKŮ PA 6 – SINUSOVÝ SIGNÁL

Reakce roztoku na přiložené vysoké napětí a zejména zkoumání tohoto jevu je značně komplikovanou záležitostí. Děje odehrávající se uvnitř polymerní kapky nebo vrstvy roztoku na přeplavovací elektrodě, ze které probíhá zvlákňování, jsou dosud neprobádány. Jejich měření je obtížné provést z důvodu přítomnosti vysokého napětí. To zabraňuje přiložení měřících přístrojů bez rizika jejich zničení. Pokud je zvolena neinvazivní metoda zjišťování odezvy polymerního roztoku na VN signál jako například analýza vysokorychlostního záznamu, může být vysloven předpoklad, že polymerní roztoky o různém složení budou na přiložené VN reagovat rozdílným průběhem zvlákňování. Zmíněné chování bylo vyšetřeno na rozdílných roztocích polyamidu zastoupené základní variantou, která není schopna produkovat kontinuální nanovlákenný materiál a na dvou roztocích obohacených o aditiva umožňující zvlákňování střídavým elektrickým napětím.

Tab. 14 – Opticky změřené parametry zvlákňování roztoků na bázi PA 6 vyšetřené na
rychlokamerových záznamech. Posledním údajem v tabulce je procentuální vyjádření času, během
kterého roztok zvlákňoval v dané půlvlně signálu

	PA 6		$PA 6 + H_2SO_4$		$PA 6 + CH_3SO_3H$	
Sinus (Polarita)	+	-	+	-	+	-
Snímky	13,90	15,30	19,10	18,60	18,20	17,30
Sm. odch.	3,70	1,62	0,94	1,28	1,60	1,95
Čas zvl.(s)	0,0046	0,0051	0,0064	0,0062	0,0061	0,0058
% Signálu	46	51	64	62	61	58

Vysokorychlostní záznam AC zvlákňování polyamidových roztoků byl pořízen kamerou Olympus i-SPEED 720 s nastavenou frekvencí snímkování 3000 FPS (snímky za sekundu). Vyšetřovaná oblast byla nasvícena pomocí vysoce intenzivního zdroje světla ILP-1 s teplotou světla 8200 K. Záznam byl pořízen v rozlišení 2048x1536 pixelů. Zvlákňovací elektroda byla napájena vysokonapěťovým zdrojem Trek 50/12 efektivní hodnotou VN 30 kV. Signál vysokého napětí a proudu byl vyveden z VN zdroje Trek a směšován s obrazovým záznamem prostřednictví 8-kanálového DAQ převodníku NI USB 6216-BNC. Signály byly zpracovávány v programu i-SPEED Suite 2.0 (Olympus).

Na následujících stranách jsou uvedeny příklady destabilizace přeplavovaných roztoků na bázi PA 6 pomocí střídavého vysokého napětí sinusovým signálem o frekvenci 50 Hz. Shrnutí výsledků analýzy v kladné i záporné půlvlně je ukázáno v Tab. 14. Pro PA 6 bez aditiv je charakteristický kratší čas zvlákňování při srovnání s roztoky obohacenými o aditivum umožňující stabilní zvlákňování. Obrazový záznam byl pořízen při důkladném zaostření na hranu elektrody vedoucí k jasné detekci vzniku Taylorových kuželů

a následných trysek. Nevýhodou této varianty byla nemožnost detekovat vzniklé kužely orientované směrem na kameru z důvodu nízké hloubky ostrosti záznamu. Každý údaj uvedený v Tab. 14 byl analyzován z deseti různých průběhů dané funkce a v tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty.

### 3.10.1. ZVLÁKŇOVÁNÍ ZÁKLADNÍHO PA 6 ROZTOKU

Analýza základního PA 6 roztoku ukázala tvorbu obtížněji pozorovaných Taylorových kuželů. Ze záběrů je patrná krátká doba, po kterou byl kužel stabilní. Ve snímaném se vyskytovalo velké množství nanovlákenných vloček. Na Obr. 46 je zobrazen postupný průběh zvlákňování v kladné půlvlně sinusového signálu.



Obr. 46 – Průběh zvlákňování základního PA 6 roztoku. Časová prodleva mezi snímkem (A) zobrazující první záznam tvorby Tylorova kuželu a (D) zobrazující zborcení posledního kuželu byl 0,0046 s

Analyzování záznamů ukázalo zvlákňování v předpokládané oblasti amplitudy signálu (Obr. 47). Tvorba Taylorových kuželů započala stabilně po protnutí hodnoty efektivního napětí VN (30 kV), pokračovala v oblasti amplitudy (42,4 kV) a byla ukončena v oblasti poklesu pod hodnotu efektivního napětí. Výsledky se shodují s předpokladem zvlákňování v oblasti s nejvyšší energií v roztoku.



PA<sub>6</sub>

Obr. 47 - Sinusový signál s vyznačenou oblastí zvlákňování v kladné a záporné půlvlně

### 3.10.2. ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6 ROZTOKU S H2SO4

Jak je patrné z Obr. 48, v případě analyzování roztoku obohaceného o optimální dávku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (viz. předchozí měření) došlo k tvorbě většího množství lépe viditelných Taylorových kuželů (o větším průměru) přecházející v lépe viditelnou stabilní část polymerní trysky.



Obr. 48 – Průběh zvlákňování PA 6 roztoku s aditivem kyseliny sírové. Časová prodleva mezi snímkem (A) zobrazujícím vytvoření prvního Taylorova kuželu a snímkem (D) zobrazující zborcení posledního kuželu byl 0,0064 s

Prozkoumání záznamu budící funkce (Obr. 49) se záznamem zvlákňování přineslo nepředpokládaný výsledek. Roztok s aditivem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> započal zvlákňování při dosažení cca 3 kV vysokého napětí a ukončil zvlákňování v prostoru poklesu napětí za amplitudou.

$$PA 6 + H_2SO_4$$



Obr. 49 - Sinusový signál s vyznačenou oblastí zvlákňování v kladné a záporné půlvlně

#### 3.10.3. ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6 ROZTOKU S CH3SO3H

Základní roztok PA 6 byl následně obohacen o optimální dávku CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Jak je patrné z Obr. 50, v porovnání s předchozím aditivem (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) byly buzené Taylorovy kužely slabší a připomínaly základní roztok PA 6. Doba zvlákňování byla velmi podobná měření procesu s aditivem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (viz. Tab 14).



Obr. 50 – Průběh zvlákňování PA 6 roztoku s aditivem kyseliny metansulfonové

Prozkoumání záznamu budící funkce (Obr. 51) potvrdilo nepředpokládané chování PA 6 roztoku obohaceného o kyslíkatou kyselinu. V tomto případě započalo zvlákňování v hodnotách blízkých 5 kV VN a bylo ukončeno v oblasti poklesu napětí za amplitudou.





Obr. 51 - Sinusový signál s vyznačenou oblastí zvlákňování v kladné a záporné půlvlně

### 3.10.4. OBDÉLNÍKOVÝ SIGNÁL

Ověření správnosti záznamu zvlákňování při nízkých hodnotách VN v sinusovém signálu bylo provedeno vystavení shodných roztoků obdélníkovému signálu o identické frekvenci (50 Hz) a efektivní hodnotě VN (30 kV). Je nutné deklarovat, že aplikovaný signál neměl ideální průběh (Obr. 53) a změna napětí z nuly na 30 kV trvala přibližně 0,00005 s. Zvlákňování pomocí obdélníkového signálu může být přesto považováno za bližší alternativu stejnosměrného zvlákňování s proměnnou polaritou a to z důvodu stabilizace signálu v oblasti amplitudy.

Jak je patrné z Tab. 15, v porovnání se sinusovým signálem vykázal obdélníkový signál delší dobu zvlákňování. Základní roztok generoval Taylorovy kužely po dobu přesahující 75 % signálu v obou polaritách (v případě sinusového signálu tomu bylo jen v cca 50 %) a roztok obohacený o aditiva. V případě modifikovaných roztoků bylo ve většině analyzovaných signálů patrné přetrvání nenulového počtu vystavěných Taylorových kuželů při průchodu nulovou hodnotou VN.

	PA 6		$PA 6 + H_2SO_4$		$PA 6 + CH_3SO_3H$	
Obdélník (Polarita)	+	-	+	-	+	-
Snímky	24,70	22,80	28,30	28,90	29,10	29,20
Směrodatná odchylka	3,03	3,82	1,00	0,94	0,30	0,75
Sekundy	0,0082	0,0076	0,0094	0,0096	0,0096	0,0093
% Signálu	82	76	94	96	96	93

Tab. 15 – Opticky změřené parametry zvlákňování roztoků na bázi PA 6 vyšetřené na vysokorychlostních záznamech. Posledním údajem v tabulce je procentuální vyjádření času, během kterého roztok zvlákňoval v daném obdélníku signálu

Při analyzování signálů obohacených roztoků je patrný jev, kdy obohacený roztok, stejně jako při experimentu se sinusovým signálem, začíná zvlákňovat (Obr. 52A) na počátku signálu (v oblasti nulové hodnoty VN), dosahuje maximálního výkonu při dosažení amplitudy (Obr. 52B). Při průchodu amplitudou (Obr. 53) klesá cca v jedné třetině rapidně výkon zvlákňování a v procesu zůstává jen omezený počet (jednotky) Taylorových kuželů.





Obr. 52 – Záznam zvlákňovacího procesu mimo výkonnou oblast zvlákňování (A) a oblasti maximálního výkonem zvlákňování (B). Vzorek obohacený o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



PA 6 +  $H_2SO_4$  - Obdélník

Obr. 53 – Obdélníkový signál s vyznačenou oblastí maximálního výkonu zvlákňování

Důvodem zkráceného efektivního zvlákňování probíhajícího v počáteční oblasti amplitudy může být omezené množství připravených makromolekul ke zvlákňování, které jsou odebrány z roztoku skrze Taylorovy kužely a následné trysky. Existuje předpoklad, že optimálně polarizované a zapletené makromolekuly se vyskytují připraveny ke zvlákňování v blízkosti polymerní hladiny. Pokud je sepnuto pole VN, dochází k emisi zmíněných makromolekul a jejich přeměna do nanovlákenného materiálu. Po odebrání makromolekul klesá koncentrace makromolekul v oblasti hladiny a roztok není schopen efektivně zvlákňovat. Po změně polarity jsou k povrchu přesunuty nové makromolekuly a celý proces se periodicky opakuje. Toto tvrzení může být podloženo diplomovou prací Aleny Truhanové [57], která zjistila, že po zvlákňování malého množství roztoku na jehle zůstal nezvlákněný zbytek, který obsahoval nízkou koncentraci polymeru.

### 3.11. MĚŘENÍ VODIVOSTI ROZPOUŠTĚDLOVÝCH SYSTÉMŮ A POLYMERNÍCH ROZTOKŮ S PA 6

Pro měření vodivosti vzorků byly připraveny vzorky o hmotnosti 10 gramů. Do každého vzorku bylo přidáno definované množství aditiva, které poměrově odpovídalo pokusům se zvlákňováním. Množství aditiva v jednotlivých vzorcích je uvedeno v tabulkách 16 a 17. Při měření vodivosti roztoků pomocí zařízení Eutech Instruments CON 510 vybaveného sondou K10/6MM8. Jedná se o speciální sondu pro měření agresivních (např. kyselinových roztoků), která má skleněný plášť, uvnitř kterého jsou umístěny dvě elektrody s nánosem platinové černi ve vzdálenosti 5 mm. Měřící rozsah zařízení byl 10  $\mu$ S – 200 mS.

	Adice H <sub>2</sub> S	$SO_4$	Adice CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H		
Vzorek	Dávka org. kyselin [g]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/l]	Dávka org. kyselin [g]	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H [mol/l]	
0	10,008	0	10,008	0	
1	10,023	0,072	10,010	0,193	
2	10,015	0,143	10,003	0,294	
3	9,999	0,204	10,007	0,379	
4	10,009	0,272	10,010	0,471	
5	9,993	0,325	10,000	0,555	

Tab. 16 – Vzorky základního kyselinového roztoku s přidáním definovaných dávek aditiv

V Tab. 16 jsou zobrazeny dávky základního kyselinového roztoku tvořeného kyselinami octovou a mravenčí v poměru 1:1 (hmot.) a odpovídající dávka aditiva. Připravené vzorky byly porovnány s odpovídající řadou vzorků (Tab. 17) obsahující 10 % (hmot.) PA 6 rozpuštěném ve shodných organických kyselinách.

	Adice H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Adice CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H		
Vzorek	Roztok PA 6 [g]	$H_2SO_4$ [mol/l]	Roztok PA 6 [g]	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H [mol/l]	
0	10,005	0	10,005	0	
1	10,008	0,071	9,998	0,189	
2	10,008	0,140	9,999	0,289	
3	9,995	0,200	9,997	0,373	
4	9,996	0,267	10,007	0,462	
5	10,004	0,320	10,005	0,545	

Tab. 17 – Vzorky polymerních roztoků PA 6 s adicí definovaného množství kyselin

Při měření zvyšující koncentrace kyseliny sírové (Tab. 16) přidané do polymerního roztoku bylo možné měřit vodivost do 4. vzorku s aditivy. Při této koncentraci již došlo k vysrážení (zakalení roztoku), ale při vertikálním pohybu sondy (změně hloubky ponoření) nedocházelo k výrazné změně vodivosti vzorku. Při měření vzorku č. 5 s maximální měřenou dávkou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> došlo k výraznému vydělení roztoků a sonda naměřila rozdílné hodnoty u dna vzorku a na jeho povrchu. I přes zvláštní chování roztoků jsou tyto hodnoty uvedeny z důvodu schopnosti šroubové pumpy čerpat a zvláknit roztok. Hodnota vodivosti byla nejvyšší při přidání jedné dávky H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a při postupném zvyšování koncentrace se ustálila až do tvorby sraženin. Srovnání hodnot vodivostí rozpouštědlových systémů a odpovídajících polymerních roztoků obohacených o kyseliny je prezentováno na Obr. 54. Je patrné, že nejnižších vodivostí (µS) dosáhl základní rozpouštědlový systém tvořený kyselinou octovou a mravenčí. Kyselinový roztok i roztok obsahující PA 6 vykázal postupné zvyšování vodivosti se zvyšující se dávkou aditiv. V grafu je vyznačena osa představující optimální dávku aditiv přidanou do polymerního roztoku vedoucí k bouřlivému zvlákňování pomocí AC zdroje VN. Tato hodnota aditiva odpovídající vzorku 3 vykázala vodivost 1198 µS v případě  $H_2SO_4$  a 1797  $\mu S$  při přidání  $CH_3SO_3H$ . Měření vodivostí polymerního roztoku s přidáním kyseliny metansulfonové nevykázalo abnormální chování (na rozdíl od H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a nedošlo k žádnému srážení roztoku. Vodivost u vzorku stoupala se zvyšujícím se množstvím CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H.

			•	
Číslo vzorku	Rozpouštědlový	Rozpouštědlový	Polymerní	Polymerní
	systém +	systém +	roztok +	roztok +
	$H_2SO_4 [\mu S]$	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H [µS]	$H_2SO_4 [\mu S]$	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H [µS]
0	127	127	803	802
1	1380	2760	1250	890
2	2350	3390	1501	975
3	3580	4400	1797	1198
4	4420	4510	1946	1295
5	4940	4630	1980	1090

Tab. 18 – Vodivost změřená na obohacených rozpouštědlových systémech a obohacených polymerních roztocích. Vzorek 0 je čistý roztok bez přídavku aditiva

V případě měření řady s přidáváním kyseliny metansulfonové (Tab. 18) nebyly zaznamenány žádné komplikace ve formě tvorby sraženin nebo kolísání vodivosti. Hodnota vodivosti rostla s každou přidanou dávkou kyseliny z počáteční hodnoty 803  $\mu$ S/cm až na 1980  $\mu$ S/cm. Nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku č. 5 (0,545 mol/l). Vzorky s aditivem ve formě kyseliny sírové byly měřeny do maximální dávky 0,320 mol/l. Nejvyšší vodivost vykázal vzorek č. 4, který dosáhl hodnoty 1300  $\mu$ S. V grafu jsou černými body zvýrazněny dávky aditiva a odpovídající vodivosti vedoucí k optimálnímu procesu zvlákňování.



Obr. 54 – Vliv vodivosti roztoků v závislosti na přidané dávce aditiva s vyznačením optimální dávky

# 3.12. PRŮMĚRY VLÁKEN S ADITIVY H2SO4 A CH3O3SH

Přidání aditiv do základního roztoku, který neumožnil zvlákňování (s využitím přeplavovacích elektrod) bylo nutné vyhodnotit i z hlediska průměru vláken, případných defektů nebo atypické morfologie. Byl vysloven předpoklad (v souladu s článkem Shenoye), že se zvyšující se dávkou aditiva v základním roztoku bude stoupat aritmetický průměr produkovaných nanovláken. Experiment s kyselinou sírovou i kyselinou metansulfonovou byl realizován pomocí zvláknění sady pěti vzorků se zvyšující se koncentrací aditiva jako v předešlé části práce. Průměry vláken byly na každém vzorku naměřeny 500x. Ze souboru dat byl následně vytvořen histogram četnosti aritmetického průměru vláken.

# 3.12.1. MĚŘENÍ PRŮMĚRŮ: KYSELINA SÍROVÁ

První vzorek, který byl při kalibračních experimentech definován jako vzorek umožňující plynulé zvlákňování PA 6 materiálu s minimálním množstvím aditiva, vykázal aritmetický průměr vláken 221,90±78,47 nm a 95% interval spolehlivosti 215,02–228,78 nm. Distribuce průměrů vláken (histogram) je zobrazen v Obr. 55.



Obr. 55 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve vzorku 1

Vzorek č. 2, který představoval zlepšení z hlediska množství zvlákňovaného materiálu a jeho technologické zpracovatelnosti, produkoval vlákna o průměru 288,36±108,22 nm a 95% interval spolehlivosti 278,87–297,85 nm. V grafu (Obr. 56) je patrný mírný posun k vláknům o vyšších průměrech.



Obr. 56 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve vzorku 2
Vzorek č. 3, který byl při kalibračních experimentech vyhodnocen jako optimální pro produkci bohaté nanovlákenné vlečky vyprodukoval vlákna o průměru 348,56±142,29 nm a 95% interval spolehlivosti 336,09–361,03 nm. Výsledná hodnota sleduje trend se zvyšováním průměru vláken a jak je patrné v histogramu (Obr. 57), nadále posouvá naměřené průměry vláken do vyšších hodnot.



Obr. 57 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve vzorku 3

Vzorek č. 4 reprezentoval dávku  $H_2SO_4$ , které umožnila zvlákňování, ale kvalita a zpracovatelnost vlečky se snížila. Z pozorování vzorku je patrné lehké zakalení (vysrážení), které sílí po deaktivaci míchání. Průměrná hodnota průměru vláken se opět zvýšila. V tomto případě na 477,76±226,69 nm a 95% interval spolehlivosti 457,89–497,63 nm. Histogram ukázal zvýšené množství vláken přesahujících hodnotu 600 nm.



Obr. 58 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve vzorku 4

Vzorek č. 5 byl posledním zvlákňovaným materiálem obsahujícím nejvyšší dávku aditiva. Došlo k silnému zakalení roztoku a viditelnému vydělení fází. Materiál bylo stále možné zvláknit, ale hodnota průměru vláken dosáhla 1316,86±610,76 nm a 95% interval spolehlivosti 1263,33–1370,40 nm.



Obr. 59 – Histogram průměrů PA 6 vláken s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve vzorku 5

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v roztoku PA 6	Aritmetický	Směrodatná odchylka	95% IS
[mol/l]	průměr [nm]		
0,071	221,90	78,47	215,02–228,78
0,140	288,36	108,22	278,87–297,85
0,200	348,56	142,29	336,09–361,03
0,267	477,76	226,69	457,89–497,63
0,320	1316,86	610,76	1263,33–1370,40

Tab. 19 – Vliv koncentrace aditiva H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na průměr produkovaných PA 6 vláken





Obr. 60 – Vliv koncentrace aditiva H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na průměr produkovaných vláken

# 3.12.2. MĚŘENÍ PRŮMĚRŮ: KYSELINA METANSULFONOVÁ

Přidání kyseliny metansulfonové bylo realizováno stejně jako v předešlém případě pomocí předem testované koncentrační řady. V tomto případě nedošlo ani v jednom případě k vysrážení vzorku. Kyselina metansulfonová byla v porovnání se sírovou aplikována ve vyšších dávkách z důvodu dosažení optimálního zvlákňovacího procesu.

Vzorek 1 představuje vlákenný produkt s nejnižší dávkou CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, která umožnila zvlákňování v minimální technologické kvalitě. Průměrná hodnota vzorku dosáhla hodnoty 283,72±114,43 nm a 95% interval spolehlivosti 273,70–293,75 nm.





Obr. 61 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ve vzorku 1

Vzorek č. 2 se zvýšenou dávkou aditiva vyprodukoval vlákna o průměrné hodnotě 285,26±122,66 nm a 95% interval spolehlivosti 274,50–296,01 nm. Snížený počet tříd v histogramu a krok na 100 nm byl zvolen z důvodu většího množství vláken o zvýšeném průměru a malého množství vláken o průměrech pod 200 nm.



Průměry vláken

Obr. 62 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ve vzorku 2

Vzorek č. 3 sleduje trend se zvýšením průměrné hodnoty průměru vláken. V tomto případě činila hodnota 343,70±158,28 nm a 95% interval spolehlivosti 329,83–357,57 nm.



Průměry vláken

Obr. 63 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ve vzorku 3

Vzorek č. 4 vykázal průměrnou hodnotu průměru vláken 350,14±175,21 nm a 95% interval spolehlivosti 334,78–365,50 nm.



Obr. 64 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ve vzorku 4

Vzorek č. 5 vykázal průměrnou hodnotu průměru vláken 399,24±199,62 nm a 95% interval spolehlivosti 381,74–416,74 nm.



Obr. 65 – Histogram průměrů PA 6 vláken s CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ve vzorku 5

Z hlediska vyhodnocení je nutné adresovat nenormálové rozdělení prezentovaných hodnot. Je patrné, že všechny vzorky, které byly statisticky vyhodnoceny, nespadají do tzv. Gaussovského rozdělení. Toto abnormální rozdělení je způsobeno fundamentálním projevem zvlákňování materiálů pomocí střídavého proudu (viz. Kapitola "Porovnání VN při zvlákňování pomocí AC a DC elektrického zvlákňování"). Jak bylo popsáno, při změně polarity zaniká většina Taylorových kuželů a polymerních trysek, nikoliv všechny. Větší trysky, které obsahují více hmoty, nejsou schopny kolabovat v daném časovém úseku a přečkají fázi signálu s nulovým potenciálem.

Tyto trysky ze své podstaty generují vlákna o větších průměrech. V procesu není přítomen mechanismus, který by naopak generoval vlákna o velmi malých průměrech. Malé Taylorovy kužely ústící v jemné trysky kolabují při přechodu skrze nulový potenciál. Získaná nenormálová data bychom mohli normalizovat pomocí statistických programů jako např. QC expert. Tato transformace by poskytla Gaussovské rozdělení, které by však neodpovídalo skutečným hodnotám.

CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H v roztoku PA 6	Průměr vláken [nm]	Směrodatná odchylka	95% IS		
[mol/l]					
0,189	283,72	114,43	273,70-293,75		
0,289	285,26	122,66	274,50-296,01		
0,373	343,37	158,28	329,83-357,57		
0,462	350,01	175,21	334,78-365,50		
0,545	399,24	199,62	381,74–416,74		

Tab. 20 - Vliv koncentrace aditiva CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H na průměr produkovaných PA 6 vláken



Kyselina CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H

Obr. 66 – Vliv koncentrace aditiva CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H na průměr produkovaných vláken

# 3.13. PRAKTICKÉ VÝSTUPY AC ZVLÁKŇOVÁNÍ

Optimalizovaný polymerní roztok PA 6, kterým rozumíme ten, který je schopen tvořit kompaktní nanovlákennou vlečku je možné zachytit na tzv. jádrovou přízi, která provádí tzv. balónování. Tento mechanismus je jiný, než ten, který byl využit u zařízení O. Jirsáka a modifikované linky Nanospider pro obalování přízí (postupné otáčení příze vlivem excentricity vodících válečků). V případě využití AC zdroje VN stoupá nanovlákenný materiál vzhůru a přichází do kontaktu s balónující přízí. Její rotační pohyb přitahuje nanovlákenný materiál na svůj povrch a je jím kompletně ovinuta (Obr. 67). Výsledný materiál je kompozitní strukturou kombinující mechanické vlastnosti jádra a zvýšenou funkčnost povrchu poskytnutou nanovlákenným nánosem.



Obr. 67 – Zákrutové ústrojí generující balón na nosné přízi (A). Kontakt (B) bílého nanovlákenného materiálu (PVB) s jádrovou přízí (černý PESh) o jemnosti 330 dtex

Volba jádrové příze není závislá na materiálovém složení a není výrazně limitována zvolenou jemností (tex). Při experimentech byly užity příze v rozmezí 20–1300 dtex. V případě jemné varianty bylo strojem protaženo jemné polyesterové hedvábí (PESh). Vzorek s nejvyšší jemností dosáhl hodnoty 1300 dtex. Jemnost zvoleného jádrového materiálu je omezena schopností průchodu výrobní linkou od počátečního zdroje materiálu po navíjecí ústrojí. V případě velmi jemných materiálů může docházet k přetrhům a přerušování výroby. Objemné příze nepředstavují problém z hlediska průchodu strojem (Zákrutová ústrojí mohou změnit excentricitu a velikost otvorů pro průchod příze). Větší komplikací je mnohonásobně větší povrch objemných přízí, který může vést k nedostatečnému povláknění (Obr. 68), pokud je zvolena příliš vysoká rychlost výroby, malý počet elektrod, nebo například polymer, který nezvlákňuje dostatečně bohatě.



Obr. 68 – Polyester o jemnosti 33 dtex s nánosem PVB z jedné elektrody při výrobní rychlosti 40 m/min (A) porovnaný s POP 1200 dtex přízí s nánosem PA 6 ze dvou elektrod při výrobní rychlosti 10 m/min (B)

Dříve popsaný výzkum zvlákňování PA 6 roztoků je jedním z klíčových faktorů kvality nánosu nanovlákenných přízí. Optimalizovaný roztok PA 6 byl schopen zvlákňovat způsobem, který produkoval nanovlákennou vlečku o dostatečné šíři a homogenitě. Vlečka optimálních parametrů ovíjela balónující jádrovou přízi v šíři cca 10 cm. Díky širokému úseku kontaktu mezi stoupající nanovlákennou vlečkou a jádrovou přízí bylo možné nanášet vlákna v dostatečné míře homogenity. Pokud byly při zvlákňování optimalizovaného PA 6 roztoku použity dvě přeplavovací elektrody, šíře kontaktu nanovláken s jádrovou přízí byla zdvojnásobena a překryvem vrstev došlo k zcela homogennímu nánosu nanovláken.

Příklady materiálů, které je možné produkovat s využitím technologie AC zvlákňování, jsou reprezentovány rozdílnými kompozitními strukturami (Obr. 69). Tyto vzorky byly vyrobeny na půdě KNT FT a předány k následnému zpracování pomocí zavedených textilních technologií jako například tkaní (Obr. 63 a, b, c) nebo pletení [12]. Dalším výrobním postupem vedoucím ke kompozitu bylo obohacení nanovlákenné vlečky o částice aktivního uhlí (Obr. 63 d). V případě AC zvlákňování je možné přidávat aktivní uhlí přímo do stoupající nanovlákenné vlečky a na použitý kolektor nanášet již obohacená nanovlákna. Tento postup vede k produkci kompozitního materiálu obsahujícího částice, které jsou ve výsledném materiálu drženy nanovlákny a jejichž povrch je téměř celý přístupný plynu okolní atmosféry. Výsledný kompozit bylo posléze možno laminovat do ochranného obalu ze spun-bond textilie a homogenita částic byla zvýšena použitím ultrazvukového sonifikátoru. Klasickou variantu s rozptýlením požadovaných částic do polymerního roztoku a jejich zvlákňení bylo možné provádět stejně jako v případě DC zvlákňování. Přístupnost částic byla v tomto případě značně limitována z důvodu enkapsulace polymerními vlákny.



Obr. 69 – Příklady materiálů vyrobených technologií AC elektrického zvlákňování. Tkanina s nanovlákenným obalem zatkaným v útku (A) a v útku i osnově (B). Detail pleteniny (C) s nanovlákenným obalem. Kompozitní materiál (D) složený z laminovací textilie, nanovláken a aktivního uhlí

Jak je z Obr. 69 patrné, výsledné materiály vykazují dobrou míru přikrytí jádrových přízí nanovlákenným materiálem. Uvedeného výsledku bylo dosaženo postupným upravováním různých procesních parametrů při nánosu nanovlákenného materiálu na přízi a změnou úpravou jádrové příze vedoucího ke zvýšení adheze mezi nanovlákenným nánosem a jádrem. V případě zvlákněného PA 6 materiálu dochází v řádu týdne k určité formě degradace materiálu a vrstvy nebo nánosy nanovláken ztrácejí mechanické vlastnosti (křehnou). Tento jev je nadále potřeba zkoumat.

#### **4. DISKUSE**

V rámci disertační práce byla popsána technologie střídavého elektrického zvlákňování a její specifické projevy. Mezi ty je možné zařadit odlišný způsob technologického zpracování produktů, kterého je dosaženo díky elektrické neutralitě nanovlákenného produktu. Hlavním tématem práce bylo vyšetřování zvláknitelnosti PA 6 roztoků pomocí AC zdroje vysokého napětí. V teoretické části práce bylo prezentováno několik publikací, které vyšetřují zvláknitelnost různých polymerních roztoků pomocí stejnosměrného elektrického pole [24] nebo poukázaly na změnu viskozity suspenzí či roztoků po vystavení elektrickému poli [26, 27]. PA 6 rozpuštěný v kyselinách mravenčí a octové, využívaný pro stejnosměrné zvlákňování, nebylo možné zvláknit pomocí pole střídavého. Jeho přenos na vyvinutou přeplavovací elektrodu napájenou střídavým polem VN neumožnil produkci nanovlákenného materiálu, který by byl dále technologicky zpracovatelný. Zvlákňování střídavým proudem je značně dynamický proces, který při frekvenci 50 Hz vnesl do roztoku 100x změnu polarity během 1 sekundy. Výsledkem prvotních pokusů bylo zvlákňování velmi jemných vláken ve formě vloček, které nebylo možné efektivně zachytit a zpracovat. V souladu s teorií o zapletení [24] makromolekul byl vysloven předpoklad, že zvýšením koncentrace polymerního roztoku stoupne stupeň zapletení mezi řetězci a roztok bude schopen kvalitnějšího zvlákňování. Tento předpoklad nebyl potvrzen při prvních pokusech s optimalizací roztoků. Druhým experimentem se zvýšením stupně zapletení bylo využití zvláštního chování tzv. rezonance v amidové vazbě. Do základního roztoku byly přidány převážně silné kyseliny schopné disociace neboli odštěpení vodíku vedoucí k vytvoření vodíkového kationtu a odpovídajícího aniontu [32]. Předpokladem bylo vytvoření slabých elektrických vazeb mezi rezonující amidovou vazbou a produkty disociovaných kyselin. Zmíněné vazby by v dostatečném počtu mohly vytvořit určitý stabilizující prvek makromolekul vystavených střídavému elektrickému poli.

Z několika vyšetřovaných kyselin byly pro přesnější měření zvoleny kyselina sírová schopná silné disociace v obou stupních (dvě OH skupiny) a kyselina metansulfonová (jedna OH skupina). Zvolené kyseliny přidané do základního roztoku PA 6 v látkovém množství 0,2 mol/l pro H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,373 mol/l pro CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H umožnily produkci kontinuální nanovlákenné vlečky, kterou bylo možné dále zpracovávat.

Základní roztok PA 6 a jeho varianty s aditivy byly následně vyšetřovány pomocí různých viskozimetrů. Měření na viskozimetru HAAKE Rotovisco ukázalo trend mírně se zvyšující hodnoty viskozity s výjimkou aditiva H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s koncentrací nad 0,2 mol/l z důvodů srážení roztoku. Roztoky byly následně měřeny na viskozimetru Anton Paar MCR501 (Kapitola 3.9), kde byly vystaveny elektrickému poli o hodnotě 12,5 kV. Zde bylo zjištěno, že všechny roztoky (bez aditiv a s aditivy) vykazují zvýšení viskozity po vystavení elektrickému poli o cca 19-25 %. Z uvedených měření je možné vyvodit následující. Polymerní roztok PA 6 vykazuje mírné zvyšování viskozity s rostoucí dávkou aditiva na bázi kyselin (Kapitola 3.8). Toto chování můžeme vysvětlit elektrickou interakcí disociovaných sulfonových kyselin s rezonující amidovou vazbou, která má za následek zvýšení molekulové hmotnosti. Můžeme uvažovat, že dochází ke změně geometrie polymerní makromolekuly a její částečné expanzi díky působení iontů a aniontů na amidovou skupinu. Zmíněné chování by se dalo nesprávně označit jako určitá forma síťování makromolekul, která však není permanentní a je realizována pomocí Van der Waalsových sil. Je zřejmé, že tento jev je velmi technologicky významný pro úspěšné zvlákňování roztoku PA 6. Obdobným způsobem může být popsáno vysrážení polymerního roztoku po přidání nadkritické dávky aditiva ve formě H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kyselina sírová patřící mezi silné kyseliny je schopna dobře disociovat v obou stupních a síranový aniont může působit jako spoj mezi dvěma rezonujícími dusíky dvou makromolekul. Pokud je v roztoku přítomna v nadkritické dávce, může například dojít ke kontrakci makromolekul a vytlačení základního rozpouštědla z prostoru kolem polymeru. Měření vodivostí a porovnání základního rozpouštědlového systému bez a s přítomností aditiv s polymerními roztoky proběhlo podle předpokladu a ukázalo, že makromolekuly v roztoku snižují vodivost roztoku (snižují mobilitu iontů). Roztoky vykazující optimální zvlákňování se svou vodivostí pohybovali mezi hodnotami 1-2 mS/cm.

Změny ve složení roztoků byly v praktické části vyšetřovány z několika úhlů pohledů. Prvním bylo pořízení vysokorychlostních záznamů a vyšetření průběhu zvlákňování v závislosti na průběhu signálu budící funkce (Kapitola 3.10). Zde bylo zjištěno několik nových poznatků o zvlákňování roztoku PA 6 pomocí střídavého pole. Prvním výstupem je zjištění rozdílných časů mezi sepnutím zdroje VN (počátek v 0 V) a tvorbou trysek produkujících nanovlákna. Při analýze průběhu funkcí bylo zjištěno, že základní roztok tvoří Taylorovy kužely a následně zvlákňuje v oblasti amplitudy signálu omezené efektivní oblastí signálu VN (*amplituda*. $\sqrt{2}$ ), což odpovídá obdobným zkušenostem s DC zvlákňováním. Roztoky obohacené o aditiva H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H začínají zvlákňovat v oblasti jednotek kV a ke zborcení trysek a Taylorových kuželů dochází hned za amplitudou. Toto zjištění naznačuje, že roztoky s aditivy jsou zřejmě díky Van der Waalsovým silám určitým způsobem předpřipraveny pro elektrické zvlákňování (jsou náchylné k destabilizaci pomocí pole VN). Druhým poznatkem poskytnutým vysokorychlostními záznamy je zjištění, že roztoky zvlákňují jen po určitou dobu půlvlny signálu VN. Zmíněný jev byl pozorován při porovnání záznamu průběhů sinusových funkcí, kdy došlo k terminaci Taylorových kuželů a trysek rychle po protnutí amplitudy. Tento jev byl ověřen při změně signálu ze sinusového na obdélníkový. Polymerní roztok reagoval na přiložený obdélníkový signál shodně z hlediska počátku zvlákňování obdobně jako na signál sinusový. Roztoky bez aditiv započaly zvlákňovat těsně před dosažením amplitudy.

Roztoky s aditivy zvlákňovaly při hodnotách jednotek kV. Maximální výkon z hlediska produkce nanovláken byl u obdélníkového signálu pozorován mezi oblastí dosažení amplitudy (maxima) a cca 1/3 maximálního signálu. Během zbývajícího úseku maxima dochází k velmi slabému zvlákňování z omezeného počtu trysek. Toto chování naznačuje, že v rámci půlvlny (nebo obdélníku jedné polarity) je ke zvlákňování v daném objemu roztoku na elektrodě připraveno jen určité množství polymeru, které umožňuje efektivní zvlákňování jen v části signálu. Přesto, že je na polymerní systém aplikováno napětí (např. 30 kV), v případě obdélníku konstantní, roztok ztrácí schopnost vysoké produkce a efektivně zvlákňuje cca jen v 1/3 signálu. Tohoto poznatku je možné využít a v budoucnu optimalizovat zvlákňovací proces nalezením optimální frekvence signálu pro každý polymer. Z měření vyplývá, že polymery, v tomto případě konkrétně PA 6 je schopen vyšší výrobnosti v případě použití vyšší frekvence (nebo budící funkce) než 50 Hz sinusového průběhu (Měření – Akademie věd: Košice). Při zkoumání vyrobených materiálů byl řešen vliv dávky aditiva na kvalitu nanovlákenných produktů. V souladu s teoretickým předpokladem [24, 28] bylo prokázáno, že zvyšující se dávky aditiv vedou k postupnému zvyšování viskozity roztoků. Produkovaná nanovlákna byla zkoumána z hlediska defektů a aritmetických průměrů vláken. Při měření bylo zjištěno, že střední hodnota průměrů vláken stoupá se zvyšující se dávkou aditiva. Tento trend je v souladu s provedenými měřeními viskozit roztoků (rostoucí viskozita vede ke zvyšujícím se průměrům nanovláken). Rozptyl průměrných hodnot stoupá s inklinací k tvorbě zvýšeného množství vláken o rostoucích průměrech při zvyšování dávek aditiva. Morfologie nanovlákenných produktů vykazuje postupné zvýšení výskytu nekruhových nanovlákenných produktů a různých povrchových nerovností na povrchu vláken. Zmíněné efekty jsou výraznější při použití aditiva ve formě  $H_2SO_4$ .

# 5. ZÁVĚR

V rámci disertační práce bylo zpracováno několik měření popisující různé aspekty zvlákňování střídavým proudem. V prvním úseku praktické části byl popsán vývoj zařízení umožňující kontinuální zvlákňování roztoku. V druhé části bylo zařízení využito ke zvlákňování roztoku PA 6 přeneseného ze zavedeného procesu DC elektrického zvlákňování. Prvotní experiment ukázal neschopnost roztoku PA 6 zvlákňovat pomocí střídavého pole ve formě kompaktní nanovlákenné vlečky. Po přiložení střídavého pole reagoval roztok emisí dále nezpracovatelných nanovlákenných vloček. V souladu s literaturou byl vysloven předpoklad, že zvýšení stupně zapletení polymerních řetězců by mohlo vést k tvorbě stabilnějších polymerních trysek a tvorbě nanovlákenné vlečky známé ze zvlákňování polyvinylbutyralu. Variantou dosažení vytyčeného cíle se neukázalo zvýšení koncentrace polymerního roztoku, ale přidání malých dávek kyselin schopných disociace v základním roztoku, jak je ukázáno v experimentální části práce. Vybrané kyseliny vykazovaly pozvolné zvyšování viskozity roztoků indikující rostoucí interakce (zapletení nebo interakci dipólů) mezi makromolekulami v roztoku. Měření vodivostí vykazovalo rostoucí hodnoty se zvyšující se dávkou aditiva. Toto zjištění bylo vysvětleno disociací aditiva na vodíkový kationt a síranový aniont zvyšující transport náboje v roztoku. Experimenty s různými aditivy prokázaly nejvyšší efekt silné (nízké pH) kyseliny sírové schopné disociovat ve dvou krocích a uvolnit tak do roztoku dva vodíkové ionty z molekuly. Výsledné nanovlákenné produkty byly analyzovány pomocí elektronové mikroskopie. Ta prokázala zvyšující se průměry nanovlákenných produktů s rostoucí dávkou aditiva. Tento výsledek potvrzuje zvýšenou interakci jednotlivých makromolekulárních řetězců, která je do jisté míry analogická s vyšetřováním průměrů nanovlákenných produktů z DC systému při zvyšování koncentrace polymerního roztoku. Výstupem disertační práce je praktické vyřešení problému zvláknitelnosti u roztoku přeneseného z etablované DC technologie a vyšetření nanovlákenného produktu a jeho některých vlastností (průměry vláken, defekty).

V průběhu disertační práce byla prezentována některá technická řešení, která je v budoucnu třeba dále rozvíjet. Jedná se zejména o elektrodový systém, který je v současném stavu schopen kontinuálně zvlákňovat po dobu 1–3 hodiny v závislosti na zvoleném polymeru.

Budoucí práce v oblasti zvlákňování pomocí střídavého proudu a zvlákňování roztoků na bázi PA 6 by měly obsahovat následující témata:

- Další rozvoj elektrodového systému, který by prodloužil udržitelnost zvlákňovacího procesu. Toho je možné dosáhnout pomocí pozvolného ředění zvlákňovaného roztoku v lahvi zásobníku. Ředění by mohlo probíhat v určitých periodách (např. každých 10 minut) a využívat schopnosti šroubové pumpy automaticky promísit roztoky během provozu. Potenciální úpravy šroubového systému zde nebudou dále rozepisovány. V případě požadavku na zásadní zvýšení produkce nanovlákenného materiálu by bylo nepraktické používat vyšší počet šroubových čerpadel a je nutné zvážit použití/vývoj jiného elektrodového systému.
- Řešení problémů se zvlákňováním PA 6 je další oblastí, která poskytuje témata k činnosti. Oblastí vyžadující další zkoumání je hledání nových aditiv a jejich vhodných koncentrací vedoucí k úpravě zvlákňovacího procesu a jeho stabilitě.
- V práci byla naznačena určitá nestabilita produkovaných PA 6 materiálů. Tento problém je nutné v budoucnosti řešit. Potenciálně můžeme uvažovat o zařazení dalšího prvku do výrobního procesu, například aplikování neutralizační lázně, pokud by selhalo chemické modifikování zvlákňovaných roztoků. Mechanismus křehnutí zatím nebyl vyšetřen, ale můžeme předpokládat vliv přítomnosti zbytkového množství aditiv a rozpouštědel a působení atmosférického ozonu na PA 6 nanovlákna tvořena relativně malým množstvím hmoty.
- V oblasti provedených fyzikálních měření byl prezentován vliv stejnosměrného proudu na viskozitu polymerního roztoku. Získáním obdobných dat pro střídavé pole bychom mohli zjistit jiný vliv pole na roztok. Měření by mohlo být provedeno po úpravě jednoho z viskozimetrů KNT. Aplikace jiného typu střídavého signálu (obdélník) při porovnání se základním sinusovým ukázala odlišný projev při zvlákňování roztoku a v budoucnu bude pravděpodobně jedním ze zásadních nastavitelných parametrů ovlivňujících kvalitu zvlákňování a produktivitu procesu. Díky instrumentálním možnostem KNT (upravitelný viskozimetr pro měření v silném elektrickém poli a VN zesilovač TREK) se otvírá zcela nová široká oblast zkoumání chování polymerních roztoků v elektrickém poli. Tyto budoucí poznatky budou velmi důležité pro technologický rozvoj DC a AC zvlákňování nanovláken.

# 6. SEZNAM LITERÁRNÍCH ZDROJŮ

- TALAVÁŠEK, O. a SVATÝ, V. Shuttleless weaving machines. New York: distribution for the U.S.A. and Canada, Elsevier/North-Holland, 1981. ISBN 978-0444997586
- [2] KRČMA, R. *Manual of Nonwovens*. The Textile Institute, 1971. ISBN 10: 0903772086
- [3] TUCKER, N. a kol. *The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995*. Journal of Engineered Fibers and Fabrics [online]. 2018, DOI: 10.1177/155892501200702S10
- [4] COOLEY, J. *Electrical method of dispersing fluids*. USA. Číslo patentu: 745,276. Uděleno: 24.11.1903
- [5] MORTON, J. *Method of dispersing fluids*. USA. Číslo patentu: 705,691. Uděleno: 29.07.1902
- [6] FORMHALS, A. *Method and aparatus for spinning*. USA. Číslo patentu: 2,349,950. Uděleno: 30.05.1944
- [7] Filatov, V. a kol. *Electrospinning of micro- and nanofibers: Fundamentals and Applications in Separation and Filtration Processes*. Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, 105064, Russia, 2007, ISBN-13: 978-1-56700-241-6
- [8] DOSHI, J. a RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. Journal of Electrostatics 1995, DOI: 10.1016/0304-3886(95)00041-8
- [9] JIRSÁK, O. a kol. Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním a zařízení k provádění způsobu. Česká republika. Číslo patentu: 294274 Uděleno: 10.11.2004
- [10] JIRSÁK, O. a kol. Lineární vlákenný útvar obsahující nanovlákna a způsob a zařízení pro jeho výrobu. Česká republika. Číslo patentu: 305039. Uděleno: 25.02.2015
- [11] Pokorný, P. a kol. Způsob výroby polymerních nanovláken zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru v elektrickém poli a lineární útvar z polymerních nanovláken vytvořený tímto způsobem. Česká republika. Číslo patentu: 304137. Uděleno: 2.10.2013
- [12] VALTERA, J., KALOUS T. a kol. Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless and collectorless electrospinning. Scientific Reports, 2019, DOI: 10.1038/s41598-019-38557-z
- [13] BUECHE, A. M. *The ultimate properties of simple elastomers*. Journal of Polymer Science, 1956, DOI: 10.1002/pol.1956.120199204

- [14] MANCKE, R. a kol. Dynamic mechanical properties of cross-linked rubbers. V. An approximate analysis of the modulus contributions of trapped and untrapped entanglements. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1968, DOI: 10.1002/pol.1968.160061008
- [15] LANGLEY, N. a kol. *Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks*. Macromolecules, 1968, DOI: 10.1021/ma60004a015.
- [16] FERRY, John D. Viscoelastic properties of polymers. 3d ed. New York: Wiley, c1980. ISBN 978-0-471-04894-7
- [17] AKIBA, M. Vulcanization and crosslinking in elastomers. Progress in Polymer Science. 1997, DOI: 10.1016/S0079-6700(96)00015-9
- [18] MCMURRY, J. Organická chemie. Brno Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015. ISBN 978-80-214-4769-1.
- [19] HOUSECROFT, C. a SHARPE A. Anorganická chemie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 9788070808726
- [20] ZHANG, S. a kol.. Design of ultra-fine nonwovens via electrospinning of Nylon 6: Spinning parameters and filtration efficiency. Materials & Design, 2009, DOI: 10.1016/j.matdes.2009.02.017
- [21] MIT-UPPATHAM, Ch. a kol. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004, DOI: 10.1002/macp.200400225
- [22] EL-NEWEHY, M. a kol. Nanospider Technology for the Production of Nylon-6 Nanofibers for Biomedical Applications. Journal of Nanomaterials, 2011, DOI: 10.1155/2011/626589
- [23] HÁKOVÁ, M. a kol. A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system. Analytica Chimica Acta, 2018, DOI: 10.1016/j.aca.2018.04.023
- [24] SHENOY, L. a kol. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. Polymer, 2005, DOI: 10.1016/j.polymer.2005.03.011
- [25] KAKADE, M. a kol. Electric Field Induced Orientation of Polymer Chains in Macroscopically Aligned Electrospun Polymer Nanofibers. Journal of the American Chemical Society. 2007, DOI: 10.1021/ja065043f. ISSN 0002-7863
- [26] PEER, P. a kol. Comparison of electrorheological measurement based on different methods of electric field generation. Applied Rheology, 2014, DOI: 10.3933/APPLRHEOL-24-42875

- [27] PEER, P. a kol. An electrorheological investigation of PVB solutions in connection with their electrospinning qualities. Polymer Testing, 2014, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2014.07.016.
- [28] NIRMALA, R. a kol. Effect of solvents on high aspect ratio polyamide-6 nanofibers via electrospinning. Macromolecular Research, 2010, DOI: 10.1007/s13233-010-0808-2.
- [29] BUDAVARI S. a kol. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals, 12th Edition, Merck and Co., New Jersey, 1996. ISBN-10: 0911910131
- [30] STEWART, W. a SIDDHALL, T. *Nuclear magnetic resonance studies of Amides*. Chemical Reviews, 1970, DOI: 10.1021/cr60267a001
- [31] WYATT, P. Sulphuric Acid Autoprotolysis and the Theory of Dissociated Solvents, Royal society of Chemistry, 1969
- [32] SCHAEFGEN, J. a Trivisonno Ch. Polyelectrolyte Behavior of Polyamides. I. Viscosities of Solutions of Linear Polyamides in Formic Acid and in Sulfuric Acid. Journal of the American Chemical Society, 1951, DOI: 10.1021/ja01154a024.
- [33] HAMMETT, P. a DEYRUP, J. A series of simple basic indicators. I. the acidity function of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water. Chemical Society, 1932, DOI:10.1021/ja01346a015
- [34] MCKEE, M. a kol. *Influence of self-complementary hydrogen bonding on solution rheology/electrospinning relationships*. Polymer, 2004, DOI: 10.1016/j.polymer.2 004.10.049.
- [35] POKORNÝ, P. Způsob a zařízení k výrobě nanovláken přeplavovacím elektrostatickým zvlákňováním: 302876. Česká republika. 2009-425. Uděleno 22.12.2010.
- [36] KALOUS, T. Způsob pro výrobu polymerních nanovláken elektrickým nebo elektrostatickým zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru, zvlákňovací elektroda pro tento způsob, a zařízení pro výrobu polymerních nanovláken osazené alespoň jednou takovou zvlákňovací elektrodou: 307745. Česká republika. 2017-521. Uděleno 10.4.2019.
- [37] STEWART, B. a HOWELL, T. *Encyclopedia of water science*. New York: Marcel Dekker, 2003. ISBN 0824709489.
- [38] CASSON, Lionel. *Ships and seamanship in the ancient world*. Baltimore: Johns Hopkins University Press, 1995. ISBN 9780801851308.
- [39] WENTE, V. a kol. *Manufacture of superfine organic fibers*, Naval Research Laboratory Washington D.C., Chemistry Division, 1954. Číslo: AD033752
- [40] HARDING, J. a kol. Melt-blowing di efor producing nonwovens mats, Exxon Research and Engineering Company, 1974. Číslo: US3825380A

- [41] BAŤKA, O. a kol. Analysis and optimization of the ball shaped electrode designed for the AC-electrospinning, NANOCON 2016, 8th International Conference on Nanomaterials
- [42] GUPTA, B. a MOGHE, A. Nanofiber structures for medical biotextiles. Biotextiles as Medical Implants, Elsevier, 2013 DOI: 10.1533/9780857095602.1.48
- [43] CHATTOCK, A. *On the Velocity and Mass of the Ions in the Electric Wind in Air*, Philosophical Magazine and Journal of Science, 1899, University College, Bristol
- [44] ROBINSON, M. Movement of air in the electric wind of the corona discharge. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, Part I: Communication and Electronics, 1961, DOI: 10.1109/TCE.1961.6373091
- [45] BOSBACH, J. a kol. Large-Scale Particle Image Velocimetry of Natural and Mixed Convection, 13th International Symposium on Application of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisabon – Portugal, 2005
- [46] HINESTROZA, P. a kol. Direct measurement of fluid velocity in an electrospinning jet using particle image velocimetry. Journal of Applied Physics. 2007 DOI: 10.1063/1.2799059
- [47] JASIKOVA, D. a kol. A feasibility study for mapping the movement of raising fibers in DC and AC electric field. 19th International Symposium Lisabon on Applications of laser and imaging techniques to fluid mechanics. Lisabon - Portugal 2018
- [48] ULTRAMID B27 E 01: Polyamide 6. Polyrob. Jun 2014 Dostupné z: http://www.polyrob.net/files/adminpolyrob/fichaTecnica/basf/ultramidNylon6/TD SB27E01.pdf
- [49] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, Formic Acid, Rockville Pike, USA, https://pubchem.ncib.nlm.nih.gov/compound/Formic-acid, dostupné 29.10.2019
- [50] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, Acetic Acid, Rockville Pike, USA, https://pubchem.ncib.nlm.nih.gov/compound/Acetic-acid, dostupné 29.10.2019
- [51] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, Sulfuric Acid, Rockville Pike, USA, https://pubchem.ncib.nlm.nih.gov/compound/Sulfuricacid, dostupné 29.10.2019
- [52] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, *P-Toluenesulfonic acid*, Rockville Pike, USA, https://pubchem.ncib.nlm.nih.gov/ compound/P-Toluenesulfonic-acid, dostupné 29.10.2019
- [53] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, *Methanesulfonic-acid*, Rockville Pike, USA, https://pubchem.ncib.nlm.nih.gov/ compound/Methanesulfonic-acid, dostupné 29.10.2019

- [54] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, Phosphoric acid, Rockville Pike, USA, https://pubchem.ncib.nlm.nih.gov/ compound/Phosphoric-acid, dostupné 29.10.2019
- [55] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, Nitric acid, Rockville Pike, USA, https://pubchem.ncib.nlm.nih.gov/ compound/Nitric-acid, dostupné 29.10.2019
- [56] DAO, T. *The role of rheological properties of polymer solutions in needleless electrostatic spinning*, Technical University of Liberec, 2010, Disertation thesis, Faculty of Textiles
- [57] TRUHANOVÁ, A. Průběh elektrického proudu vláknem polymerního roztoku při elektrostatickém zvlákňování, Technická Univerzita v Liberci, 20018, Diplomová práce, Fakulta Textilní, Fakulta Mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

# 7. PRÁCE AUTORA SE VZRAHEM KE STUDOVANÉ PROBLEMATICE

### 7.1. ČLÁNKY

- [1] POKORNY, P., KOSTAKOVA, E., SANETRNIK, F., MIKES, P., CHVOJKA, J., <u>KALOUS, T.</u>, BILEK, M., PEJCHAR, K., VALTERA, J., a LUKAS, D., *Effective AC needleless and collectorless electrospinning for yarn production*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, DOI: 10.1039/c4cp04346d
- [2] VALTERA, J., <u>KALOUS T.</u>, POKORNY, P. BATKA, O., BILEK, M., CHVOJKA, J., MIKES, P., KOSTAKOVA KUZELOVA, E., ZABKA, P., ORNSTOVA, J., BERAN, J., STANISCHEVSKY, A a LUKAS, D. Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless and collectorless electrospinning. Scientific Reports, 2019, DOI: 10.1038/s41598-019-38557-z
- [3] STANISCHEVSKY, A., BRAYER, WA., POKORNY, P., <u>KALOUS, T</u>. and LUKAS, D., *Nanofibrous alumina structures fabricated using high-yield alternating current electrospinning*, Ceramics International, Vol. 42 (15): 17154-17161, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.003
- [4] PAULETT, K., BRAYER, WA., HATCH, K., <u>KALOUS, T.</u>, SEWELL, J., LIAVITSKAYA, T., VYAZOVKIN, S., LIU, F., LUKAS, D. and STANISHEVSKY A., *Effect of nanocrystalline cellulose addition on needleless alternating current electrospinning and properties of nanofibrous polyacrylonitrile meshes*, Journal of Applied Polymer Science, 2017, DOI: 10.1002/app.45772
- [5] JIRKOVEC, R., <u>KALOUS, T</u>., BRAYER, WA., STANISHEVSKY, A., CHVOJKA, J., Production of gelatin nanofibrous layers via alternating current electrospinning, Materials Letters, (2019), DOI: 10.1016/j.matlet.2019.05.132

#### 7.2. KONFERENČNÍ PŘÍSPĚVKY

- KALOUS, T., SOUKUPOVA, J., VOSAHLO, J., JASIKOVA, D., Global Imaging method for measuring ionic wind in the vicinity of the HV powered electrode, NANOCON - Brno (2016), ISBN: 9788087294710
- [2] JASIKOVA, D., KOTEK, M., <u>KALOUS, T.</u>, VALTERA, J., KOPECKY, V., A feasibility study for mapping the movement of raising fibers in DC and AC electric field, Symposium ON APPLICATION OF LASER AND IMAGING TECHNIQUES TO FLUID MECHANICS – Lisbon (2018)

#### **7.3. PATENTY**

- [1] Lineární vlákenný útvar s pláštěm z polymerních nanovláken obalujícím nosný lineární útvar tvořící jádro, způsob a zařízení k jeho výrobě. 306428 Uděleno: 18.01.2017
- [2] Způsob výroby polymerních nanovláken elektrickým zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru, zvlákňovací elektroda pro tento způsob, a zařízení pro výrobu polymerních nanovláken osazené alespoň jednou touto zvlákňovací elektrodou. 306772. Uděleno: 28.06.2017
- [3] Zařízení pro výrobu nanovláken a/nebo mikrovláken odstředivým zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru. 30004. Uděleno: 15.11.2016
- [4] Způsob pro výrobu polymerních nanovláken elektrickým nebo elektrostatickým zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru, zvlákňovací elektroda pro tento způsob, a zařízení pro výrobu polymerních nanovláken osazené alespoň jednou takovou zvlákňovací elektrodou. 307745. Uděleno: 10.04.2019

### 7.4. VYBRANÉ APLIKACE V PROJEKTECH

- [1] Program na podporu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje ALFA "Výzkum a vývoj užití nanomateriálů při výrobě míčů" no.: TA04010237, Technologická agentura ČR
- [2] Studentská grantová soutěž Technické university v Liberci: "*Studium výbojů při elektrickém zvlákňování*", " Číslo projektu: 21035 (2013-2014)
- [3] Nanoprogress II. Czech Invest: "Studie konstrukčního řešení funkčního modelu technologických zařízení pro přípravu kombinovaných nanovlákenných kompozitních materiálů a vlastností granulárních materiálů pro jejich přípravu" (2014)
- [4] Bezpečnostní výzkum České republiky 2 (SMV02017BV002), "Inteligentní textilie proti CBRN látkám" (2015-2022)