

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

LIBEREC 2007

PAVEL BÁBEK

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Obor: 3106 - T - 004

Textilní technologie

Zaměření : Netkané textilie

Katedra netkaných textilií

Elektrostatické zvlákňování polyakrylonitrilu

Electrospinning of polyacrylonitrile

Autor:

Pavel Bábek

Vedoucí diplomové práce:

Prof. RNDr. Oldřich Jirsák, Csc.

Konzultant:

Ing. Jiří Chaloupek

Rozsah práce

Počet stran: 46

Počet obrázků: 16

Počet tabulek: 10

Počet příloh: 3

V Liberci dne: 8.5.2007

Anotace

V této diplomové práci je sledován vliv soli a relativní vlhkosti vzduchu na proces elektrostatického zvlákňování a vlastnosti výsledné nanovlákněné vrstvy. Zkoumaným materiálem byl roztok polyakrylonitrilu ve směsi s TEAB.

Teoretická část popisuje proces elektrostatického zvlákňování a parametry použitých látek.

Experimentální část se zabývá vlivem relativní vlhkosti vzduchu a soli při elektrostatickém zvlákňování polyakrylonitrilu. V experimentální části jsou dále popsána jednotlivá zařízení a měřicí metody použité při měření.

Cílem této práce byla optimalizace parametrů elektrostatického zvlákňování roztoku polyakrylonitrilu ve směsi s TEAB pro výrobu nanovlákněných vrstev metodou Nanospider.

Anotation

This diploma work determinens influence of salt and relative humidity on electrospinning and properties of resulting nanofibrous. Investigated material was blend of polyacrylonitrile solution and tetraethylammonium bromide solution.

Theoretical part describes electrospinning process and characteristics of electrospun materials.

Experimental part detects of salt and relative humidity on electrospinning of polyacrylonitrile solution. Next part in experiment describes of particular devices used for measurement.

The purpose of this work is optimise of electrospinning polyacrylonitrile solution for process Nanospider.

Klíčová slova: elektrostatické zvlákňování, relativní vlhkost, polyakrylonitril, tetraethylammonium bromid

Key words: electrospinning, relative humidity, polyacrylonitrile, tetraethylammonium bromide

PROHLÁŠENÍ

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

Souhlasím s umístěním *diplomové* práce v Univerzitní knihovně TUL.

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

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

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

Beru na vědomí, že si svou diplomovou práci mohu vyzvednout v Univerzitní knihovně TUL po uplynutí pěti let po obhajobě.

V Liberci, dne 8.5.2007

.....

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce panu Prof. RNDr. Oldřichu Jirsákovi, CSc za odborné vedení a cenné rady při zpracovávání této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval konzultantovi Ing. Jiřímu Chaloupkovi.

Další poděkování patří mým rodičům, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

OBSAH

1. ÚVOD	10
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	11
2.1 Elektrostatické zvlákňování	11
2.1.1 Historie.....	11
2.1.2 Princip elektrostatického zvlákňování	11
2.1.3 Technologie Nanospider	12
2.1.4 Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování	13
2.1.4.1 Vliv koncentrace a viskozity polymerního roztoku	14
2.1.4.2 Vliv elektrického napětí	14
2.1.4.3 Vliv procesní vzdálenosti kapilára-protielektroda	15
2.1.4.4 Vliv přídavku aditiv k polymernímu roztoku.....	15
2.1.4.5 Vliv vlhkosti vzduchu	16
2.1.4.6 Vliv povrchového napětí.....	16
2.2 Nanovláknenné materiály.....	17
2.2.1 Použití nanovláknenných materiálů.....	17
2.3 Výtah z elektrostatiky a fyzikální chemie	18
2.3.1 Teorie elektrostatiky.....	18
2.3.2 Elektrické vlastnosti polymerů.....	18
2.3.3 Viskozita.....	19
2.3.4 Chemický potenciál.....	20
2.4 Zkoumaný materiál	20
2.4.1 Polyakrylonitril.....	20
2.4.1.1 Historie PAN.....	20
2.4.1.2 Příprava PAN.....	20
2.4.1.3 Vlastnosti PAN.....	21
2.4.1.4 Tepelné vlastnosti.....	21
2.4.2 Polymerní roztok.....	22
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	24
3.1 Průběh experimentu.....	24
3.2 Parametry použitých látek	24
3.2.1 N,N-dimethylformamid.....	24
3.2.2 Tetraethylamonium bromide.....	24

3.2.3 Polyakrylonitril.....	24
3.3 Příprava roztoků	25
3.4 Použité měřicí metody a zařízení	25
3.4.1 Klimatizační zařízení.....	25
3.4.2 Měření elektrické vodivosti roztoků.....	27
3.4.3 Rastrovací elektronový mikroskop VEGA.....	28
3.4.4 Obrazový analyzátor LUCIA G	29
3.4.5 Měření plošné hmotnosti.....	29
3.4.6 Měření relativní vlhkosti vzduchu	29
3.5 Elektrostatické zvlákňování roztoků	30
3.5.1 Elektrostatické zvlákňování na laboratorním zařízení	30
3.5.2 Elektrostatické zvlákňování metodou Nanospider	32
3.6 Vliv relativní vlhkosti vzduchu na elektrostatické zvlákňování	35
3.7 Vliv TEAB na elektrostatické zvlákňování PAN roztoků	36
3.8 Průměry nanovláken.....	37
3.9 Plošné hmotnosti vyrobených nanovláknenných vrstev	39
3.10 Produktivita zvlákňovacího zařízení	40
4. DISKUSE VÝSLEDKŮ	42
5. ZÁVĚR.....	45
6. LITERATURA.....	47
7. SEZNAM PŘÍLOH	50

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK VČETNĚ JEJICH JEDNOTEK

<i>PAN</i>	<i>polyakrylonitril</i>
<i>DMF</i>	<i>dimetylformamid</i>
<i>TEAB</i>	<i>tetraethylenamonium bromid</i>
<i>Fe [N]</i>	<i>elektrická síla</i>
<i>Q [C]</i>	<i>elektrický náboj</i>
<i>r [m]</i>	<i>vzdálenost nábojů</i>
$\epsilon_0 [F.m^{-1}]$	<i>permitivita vakua</i>
<i>E [N.C⁻¹]</i>	<i>intenzita elektrostatického pole</i>
<i>dx [m]</i>	<i>vzdálenost vrstev kapaliny</i>
<i>dv [m.s⁻¹]</i>	<i>rozdíl rychlostí vrstev kapaliny</i>
$\tau [Pa/s]$	<i>tečné napětí</i>
$\eta [N.m^{-2}.s]$	<i>dynamická viskozita</i>
$\nu [m^2.s^{-1}]$	<i>kinematická viskozita</i>
$\rho [kg/m^3]$	<i>hustota</i>
<i>H₂SO</i>	<i>kyselina sírová</i>
<i>HCON(CH₃)₂</i>	<i>N,N-dimethylformamid</i>
<i>C₈H₂₀NBr</i>	<i>tetraethylenamonium bromid</i>
<i>m_{pl} [g/m²]</i>	<i>plošná hmotnost</i>
<i>m [g]</i>	<i>hmotnost</i>
<i>S [m]</i>	<i>plocha</i>
<i>RH [%]</i>	<i>relativní vlhkost vzduchu</i>
<i>P [g/min]</i>	<i>produktivita zařízení</i>



1. ÚVOD

V dnešní době se mnoho oborů ubírá cestou nanotechnologií. S výzkumem nových technologií v nanoměřítku byla umožněna výroba nebo úprava materiálů s doposud nevídanými možnostmi vykazující některé až extrémní vlastnostmi. Jednou z těchto technologií je elektrostatické zvlákňování, tato technologie umožňuje výrobu nanovláken. Nanovláknenné materiály vynikají některými specifickými vlastnostmi a jejich výjimečná struktura umožňuje využití v mnoha oblastech lidské činnosti.

Samotný proces elektrostatického zvlákňování a výsledné vlastnosti nanovláknenných vrstev jsou ovlivněny řadou parametrů při tomto procesu. Je třeba důkladně prozkoumat parametry ovlivňující tento proces pro jednotlivé polymery, neboť experimenty s různými druhy polymerů mohou vykazovat odlišné chování při stejně nastavených parametrech tohoto procesu. Vyplývá to především z jejich struktury a chemického složení.

Jedním z procesních parametrů je relativní vlhkost vzduchu. Tato práce se mimo jiné zabývá vlivem relativní vlhkosti vzduchu při elektrostatickém zvlákňování.

Experimentální část sleduje vliv rostoucího množství TEAB na elektrostatické zvlákňování roztoku PAN při různé relativní vlhkosti vzduchu.

Cílem této práce byla optimalizace parametrů elektrostatického zvlákňování roztoků PAN ve směsi s TEAB metodou Nanospider.



2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Elektrostatické zvlákňování

2.1.1. Historie

Od roku 1934 do 1944, Formhals publikoval řadu patentů [6, 7, 8, 9, 10, 11], popisujících experimentální instalaci pro výrobu polymerových vláken při použití elektrostatické síly. V roce 1952 Vonnegua a Neubauer uměli vyrobit proud vysoce elektrifikovaných uniformních kapiček o průměru 0,1mm. Problematikou elektrostatického zvlákňování se dále zabývala řada vědců, ale naráželi na malou produktivitu tvorby vláken. Na začátku devadesátých let dvacátého se Reneker a Chun zabývali zpracováním velkého množství polymerních roztoků. V dnešní době je elektrostatické zvlákňování bouřlivě se rozvíjejícím odvětvím nanotechnologie [12].

Elektrostatické zvlákňování je přímá a efektivní metoda výroby nové generace ultra jemných vláken z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny pomocí elektrostatických sil. Nejčastěji se využívá zvlákňování z roztoku, protože ten má nižší viskozitu než polymerní taveniny a tím usnadňuje tvorbu jemných vláken. Touto metodou je možné zvlákňovat přírodní i syntetické polymery.

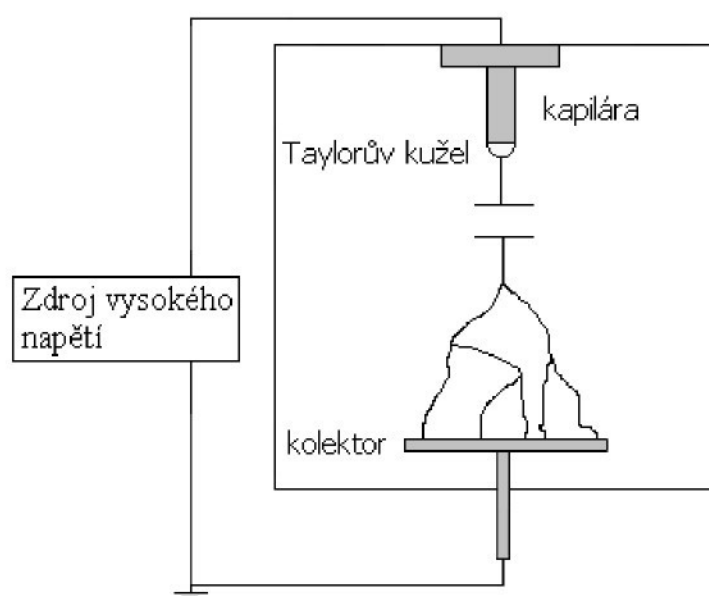
Nanovlákna jsou vlákna, jejichž průměr se pohybuje v submikronové oblasti, tedy v rozsahu do 1000 nm. Jde tedy o velmi jemná vlákna s ojedinělými vlastnostmi. Výsledkem elektrostatického zvlákňování jsou nanovlákna s neobvykle vysokou pórovitostí, velmi malými póry a velkým měrným povrchem [13].

2.1.2. Princip elektrostatického zvlákňování

V tomto procesu se využívá vysoké elektrické napětí k tvorbě nabitého proudu polymerního roztoku či taveniny, zatímco u konvenčních mechanismu zvlákňování se aplikuje mechanická síla na konec proudu. Častěji jsou zvlákňované polymery ve formě roztoku, jelikož polymerní taveniny vzhledem ke své vysoké viskozitě nedovolují tvorbu dostatečně jemných vláken [14, 13].



Jedna elektroda vysokého napětí je spojena přímo s polymerním roztokem a druhou tvoří kolektor (*Obr.1*). Zdroj vysokého napětí vytváří elektrostatické pole, díky vysokému napětí mezi kapilárou a kolektorem vzniká tzv. Taylorův kužel na špičce kapiláry, z něhož jsou následně produkována submikronová vlákna. Při tomto procesu je Taylorův kužel následkem relaxace indukovaného náboje k volnému povrchu kapaliny na výstupu ze zvlákňovací trysky. Když elektrické napětí působící na kapku překročí kritickou mez, proud ve vrcholu kužele se uvede do pohybu. Nabitý proud se v elektrickém poli zrychluje a ztenčuje a nakonec narazí na uzemněný kolektor, kde se vytváří pavučina [13].



Obr.1 .: Schéma principu elektrostatického zvlákňování - vertikální kapilára. Čerpáno z [13].

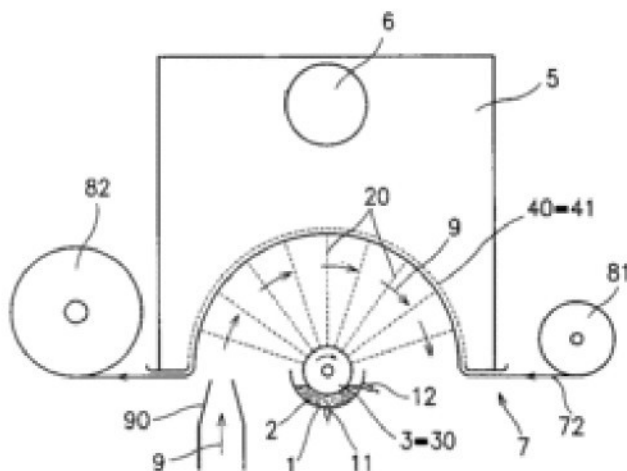
2.1.3. Technologie Nanospider

Je metodou, která jako zatím jediná umožňuje výrobu nanovláknenných textilií v průmyslovém měřítku. Tato unikátní technologie byla vynalezena na Technické Univerzitě v Libereci, Katedrou netkaných textilií, a následně patentována.

Touto metodou se zpracovávají polymery ve formě roztoku. Na rozdíl od ostatních metod Nanospider nepoužívá žádných trysek ani kapilár pro tvorbu vláken, ale používá válec, jež je částečně ponořen do polymerního roztoku (*Obr.2*). Princip Nanospideru je založen na objevu, že je možné vytvořit Taylorův proud také z tenké vrstvy roztoku polymeru.

Velkou předností této metody je vysoká produktivita, která dosahuje až 1-5 g/min nanovláknenné vrstvy, zatímco jiné výše zmiňované metody produkují pouze 0,1-5 g/hod.

Dalšími výhodami této technologie je snadná obsluha, vysoká kvalita nanovláknenného materiálu a vysoká produkční kapacita [15].



Obr.2.: Zzařícení Nanospider pro výrobu nanovláken elektrostatickým zvlákňováním. Čerpáno z [16].

2.1.4. Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování

Na proces elektrostatického zvlákňování a tedy schopnost polymeru formovat se do vlákna má vliv řada parametrů. Nejčastěji je rozdělujeme na parametry systémové a procesní. Následně budou popsány ty nejdůležitější.

Mezi procesní, které mají vliv na tvorbu vláken metodou elektrostatického zvlákňování, patří elektrická vodivost, intenzita elektrického pole a elektrický proud procesu, vzdálenost kolektoru-tryska či kapilára a parametry okolí např. (teplota a vlhkost vzduchu).

Systémovými parametry rozumíme především vlastnosti zvlákňovaného materiálu a to molekulová hmotnost polymeru, distribuce molekulové hmotnosti polymeru a jeho architektura tj. rozvětvený, lineární atd., koncentrace polymerního roztoku, viskozita, hustota, povrchové napětí, rychlost odpařování rozpouštědla u roztoků a přídavek aditiv [13].

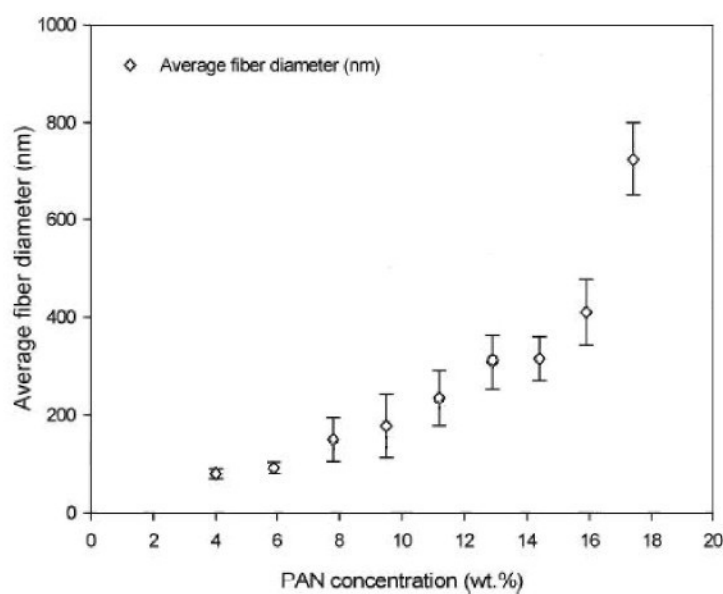
Tyto uvedené parametry jsou obsahem četných laboratorních zkoumání a více či méně ovlivňují výslednou vláknennou vrstvu.

Při zkoumání nanovláknenných struktur se nejčastěji zabýváme průměrem vláken, jejich distribucí a podíl nevláknenných útvarů.



2.1.4.1 Vliv koncentrace a viskozity polymerního roztoku

Dle [13] je průměr vláken a proces elektrostatického zvlákňování významně ovlivněn koncentrací a viskozitou roztoku polymeru. V práci [17] je popsán vliv koncentrace roztoku na průměr vláken, závislost lze sledovat na grafu (Obr.3).



Obr.3.: Graf závislosti průměru vláken na koncentraci roztoku. Čerpáno z [17].

2.1.4.2 Vliv elektrického napětí

Při změně elektrického napětí dochází ke změně tvaru kapky roztoku na jehle či kapiláře. Při nízkém elektrickém napětí vzniká proud ze spodní části kapky, jež má větší průměr než je průměr kapiláry. Výsledkem jsou nanovlákná s válcovitou morfologií a korálkovými defekty.

Se zvýšením elektrického napětí dojde ke snížení objemu kapky [13], kužel ustoupí a proud vzniká z kapalného povrchu uvnitř injekční špičky. Vyprodukovaná vlákna mají v podstatě ještě válcovitou morfologii, ale zvyšuje se množství korálkových defektů.

S dalším zvýšením napětí vzniká proud přímo ze špičky jehly a výsledné vlákno má vysokou hustotu korálkových defektů, z čehož vyplývá, že se zvyšujícím se elektrickým napětím vzniká na vláknech větší množství korálkových defektů.

S vyšším napětím je též vypuzeno větší množství roztoku v proudu a tak vznikají vlákna o větším průměru.



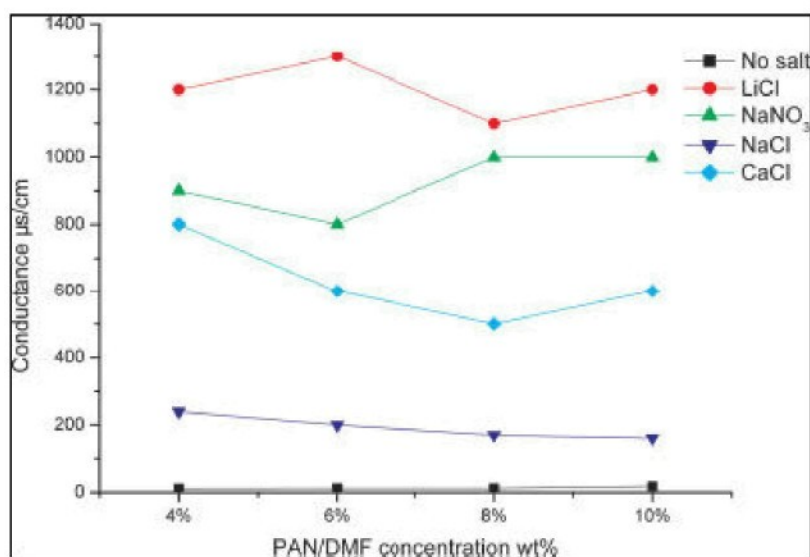
2.1.4.3 Vliv procesní vzdálenosti kapilára-protielektroda

V práci [19] je popsán vliv procesní vzdálenosti kapilára-kolektor na průměr vláken. Při rostoucí vzdálenosti kapilára-kolektor byl pozorován snižující se průměr vláken. To je způsobeno tím, že při větší procesní vzdálenosti má nabitý polymerní proud větší možnost ke svému ztenčení v elektrickém poli.

2.1.4.4 Vliv přídavku aditiv k polymernímu roztoku

Přídavkem solí do polymerního roztoku a jeho elektrickou vodivostí se zabývá práce [20]. Je zde popsána závislost elektrické vodivosti roztoku polymeru a průměru výsledných vláken na přídavku různých druhů solí do polymerního roztoku. Přídavek anorganických solí zvyšuje počet elektricky nabitých částic a tudíž i elektrickou vodivost roztoku, jak lze vyčíst z grafu (Obr.4). Při aplikaci elektrického pole je snížena tloušťka povrchové vrstvy roztoku z níž je vypuzen nabitý proud kapaliny. Bylo zjištěno [21], že s rostoucí koncentrací soli v roztoku polymeru se snižuje stabilní délka polymerního proudu.

Vlivem přídavku soli na proces elektrostatického zvlákňování se blíže zabývá tato práce.



Obr. 4.: Graf závislosti elektrické vodivosti na druhu použité soli. Čerpáno z [20].



2.1.4.5 Vliv vlhkosti vzduchu

Dalším parametrem, významně ovlivňujícím výsledný průměr vláken při procesu elektrostatického zvlákňování je relativní vlhkost vzduchu. Relativní vlhkost vzduchu udává poměr mezi okamžitým množstvím vodních par ve vzduchu a množstvím par, které by měl vzduch o stejném tlaku a teplotě při plném nasycení [22].

V jakém množství polymer přijímá vlhkost z okolí závisí především na chemickém složení a nadmolekulární struktuře daného polymeru. U polárních polymerů s hydrofilními skupinami se setkáváme s vysokou sorpcí vody, naopak nepolární polymery se vyznačují sorpcí minimální [23].

Vlivem relativní vlhkosti na proces elektrostatického zvlákňování roztoku polyakrylonitrilu se bude podrobně zabývat tato práce.

2.1.4.6 Vliv povrchového napětí

Povrchové napětí je důsledkem přitažlivých sil mezi molekulami tekutiny. Molekuly u povrchu kapaliny jsou vtahovány dovnitř, protože mezi molekulami kapaliny působí přitažlivé síly. Tyto síly jsou větší než síly mezi částicemi plynu nebo částicemi kapaliny a plynu. Tekutina se chová jako fólie a snaží se dosáhnout tvaru s minimálním povrchem, tj. koule [29].

Nežádoucím defektům v podobě korálkových útvarů lze do jisté míry zabránit redukcí povrchového napětí polymerního roztoku.

S rostoucí koncentrací polymeru v roztoku se zvyšuje povrchové napětí. Při zpracovávání polymerních roztoků elektrostatickým zvlákňování jsou z tohoto hlediska vhodnější roztoky s nižší koncentrací, jelikož zde není překonáváno tak velké kritické napětí potřebné k vypuzení nabitého proudu z Taylorova kužele [13].



2.2 Nanovláknenné materiály

Nanovláknna jsou obecně popisována jako vlákna s průměrem v rozsahu do 1000 nm. Vlákna získaná elektrostatickým zvlákňováním vykazují řadu významných vlastností, jež je činí kandidáty pro širokou škálu aplikací [13]. Specifickou vlastností nanovláken je jejich velký měrný povrch. Měrný povrch vyjadřuje plochu povrchu vláken ve hmotnostní jednotce materiálu.

Co se týče mechanických vlastností jednotlivých nanovláken, jejich zjišťování se potýká s problematikou z hlediska existence měřících metod a zařízení. Tradiční metody a normy pro stanovování mechanických vlastností konvenčních vláken jsou pro nanovláknna nevyhovující. Z tohoto důvodu jsou mechanické vlastnosti jednotlivých nanovláken popsány jen omezeně [37].

2.2.1 Použití nanovláknenných materiálů

Filtrační aplikace

Vysokou účinnosti filtrace a nízký odpor vzduchu poskytují vláknenné materiály. Účinnost filtrace je úzce spjata s jemností vláken a jelikož pomocí elektrostatického zvlákňování jsme schopni produkce vlákna v submikronovém rozsahu, jsou nanovláknenné materiály schopny dfiltrovat nebezpečné bakterie a viry. Největší výhodou nanovláknenných materiálů je rychlý vzrůst filtrační efektivity s méně významným poklesem filtrační propustnosti a od ní odvozeným méně významným vzrůstem tlakového spádu.

Biomedikální aplikace

Do této oblasti patří tkáňové inženýrství, podložky pro růst tkání a lékařská protetika. Nanovláknenné materiály se uplatňují jako obvazový materiál, ochranné roušky a respirátory, ochranné oděvy, součást systémů umožňujících transport léčiv atd.

Další aplikace

Nanovláknenná zařízení mohou být piezoelektrická při zvlákňování polymerů s piezoelektrickým účinkem. Elektrostaticky zvlákněná nanovláknna mohou být též pro výrobu funkčních senzorů s vysokou plochou povrchu a tím pádem vyšší citlivostí [13].



2.3 Výťah z elektrostatiky a fyzikální chemie

2.3.1 Teorie elektrostatiky

Všechny látky se skládají z atomů, které jsou za normálních okolností navenek elektricky neutrální. Atomy jsou složeny z kladného jádra obsahující protony a neutrony a záporného obalu tvořeného elektrony. Těleso nabitě záporně má nadbytek elektronů a naopak těleso nabitě kladně má nedostatek elektronů. Rozlišujeme dva druhy nábojů - kladné a záporné [1].

Elektrický náboj je fyzikální veličina, která vyjadřuje velikost schopnosti působit elektrickou silou [2].

Tento vzájemný vztah lze vyjádřit pomocí Coulombova zákona. Zde je velikost elektrické síly F_e přímo úměrná velikosti nábojů Q_1 , Q_2 a nepřímo úměrná druhé mocnině jejich vzdálenosti r [3].

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Q_1| \cdot |Q_2|}{r^2} \quad \text{kde } \epsilon_0 \text{ je permitivita vakua.} \quad (1)$$

Kolem každého náboje existuje elektrické pole, které zprostředkuje silové působení mezi nabitými tělesy. Vlastnosti elektrického pole charakterizuje intenzita E vyjadřující jeho velikosti a směr, ta je v daném bodě podílem síly F , kterou působí elektrostatické pole na náboj Q_0 a tohoto náboje Q_0 [4, 5].

$$E = \frac{F}{Q_0} \text{ [N.C}^{-1}\text{]} \quad (2)$$

2.3.2. Elektrické vlastnosti polymerů

Polymery jsou většinou látky s velmi nízkou elektrickou vodivostí, vykazují vlastnosti dielektrika. Elektrickou vodivost polymerů lze pro některé aplikace výrazným způsobem zvýšit až na hodnoty srovnatelné s vodivostí polovodivých nebo kovových materiálů. Nejjednodušší způsob zvýšení vodivosti je homogenní dotace polymerů vodivými aditivy, kdy po překročení určité koncentrace vodivého aditiva(perkolační mez) v polymeru dochází



k prudkému nárůstu vodivosti. Základem elektrické vodivosti u nedotovaného polymeru je přítomnost konjugovaných dvojných vazeb v polymerním řetězci. Tyto konjugace v makromolekule lze připravit pomocí modifikace za zvýšené teploty bez přístupu vzduchu nebo ozařováním vysokoenergetickými svazky (degradace řetězců a tvorba konjugovaných dvojných vazeb). Další možností je syntéza polymerů s vysokou vodivostí, jež v makromolekule obsahují konjugované dvojně vazby [6].

2.3.3 Viskozita

Je veličina charakterizující tření uvnitř kapalin. Kohezní síly mezi částicemi uvnitř kapaliny bývají menší než přitažlivé adhezní síly u povrchu kapaliny a vnitřní částí trubice, to způsobuje nerovnoměrnou rychlost pohybu kapaliny v průřezu při jejím průchodu trubicí. Vrstvičky kapaliny pohybující se rychleji jsou brzděny těmi, jež se pohybují pomaleji. Toto vzájemné ovlivňování proudících vrstviček se projevuje jako vnitřní tření v kapalině. Proudění se mění spojitě se vzdáleností od nuly do maximální hodnoty [32].

Vzniklé tečné napětí τ je charakterizováno vztahem:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx},$$

kde τ [Pa] je tečné napětí působící na jednotkovou plochu při vzájemném posunu dvou paralelních vrstev kapalin, dv je rozdíl rychlostí vrstev [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] a dx vzdálenost těchto vrstev [m] [29].

Veličiny charakterizující vnitřní tření kapaliny jsou: dynamická viskozita (koeficient viskozity) η [$\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$] a kinematická viskozita $\nu = \eta / \rho$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], kde ρ je hustota kapaliny). Viskozita kapalin je závislá zejména na teplotě a s růstem teploty se její hodnota snižuje [32].

Kapaliny, které se řídí Newtonovým zákonem se označují jako newtonovské. Taveniny a roztoky makromolekulárních látek vykazují často chování odlišné, označují se jako nenewtonovské [26].



2.3.4 Chemický potenciál

Veličinou, která usnadňuje rozbor otevřených systémů, je chemický potenciál. Chemický potenciál μ je intenzivní veličina, která je funkcí všech proměnných, určujících stav soustavy. Pomocí chemického potenciálu lze formulovat obecnou podmínku rovnováhy ve vícesložkové soustavě o několika fázích tak, že soustava je v rovnováze, jsou-li hodnoty μ libovolné složky ve všech fázích stejné. Chemický potenciál má funkci analogickou s funkcí teploty a tlaku. Tak jako teplotní rozdíl je příčinou sdílení tepla z jednoho tělesa na druhé, lze rozdíl μ považovat za příčinu chemické reakce nebo snahy látky difundovat z jedné fáze do druhé.

Energie spojená s jedním molem částic nazýváme chemický potenciál. Pro různé látky je tato energie obecně různá a je závislá i na stavu systému, v němž se částice rodí [36]. Platí tedy:

$$\mu = \mu(V/n, T) \quad \text{resp.} \quad \mu = \mu(p, T) \quad (3)$$

2.4 Zkoumaný materiál

2.4.1. Polyakrylonitril

2.4.1.1 Historie PAN

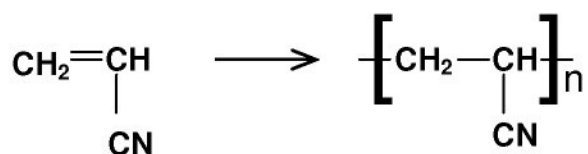
V roce 1931 H.Rein a I.G.Farben zkoumají roztok PAN v thiokyanatanu vápenatém, tento roztok se ukazuje jako nevhodný pro výrobu vláken. Roku 1942 H. Rein pracuje s roztokem PAN v dimethylformamidu (DMF) jež se ukázal vhodný pro výrobu vláken. V průběhu padesátých let byla vyráběna vlákna typů Redon, Dralon, Courtelle především ve NSR a GB. Dnes je nejrozšířenějším typem vlákno Acrilan, vyráběné především v USA [24].

2.4.1.2 Příprava PAN

Monomerní akrylonitril se získává přímo z propénu současným působením kyslíku a amoniaku.



Z hlediska technické polymerace akrylonitrilu (*Obr.5*) přichází v úvahu jen radikálová polymerace v roztoku, jelikož polymer se zpracovává pouze z roztoku a monomer je rozpustný ve vodě [25].



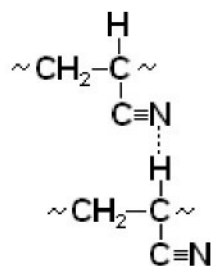
Obr.5.: Schéma polymerace akrylonitrilu. Čerpáno z [25].

Polymerace se provádí jako heterogenní srážecí polyreakce, při níž se vznikající nerozpustný polymer vylučuje ve vločkách [26].

2.4.1.3 Vlastnosti PAN

Chemická odolnost a rozpustnost:

Vlastnosti polyakrylonitrilu spočívají v účinku pohyblivého α -vodíku, jež vytváří se sousedním řetězcem vodíkový můstek (*Obr.6*).

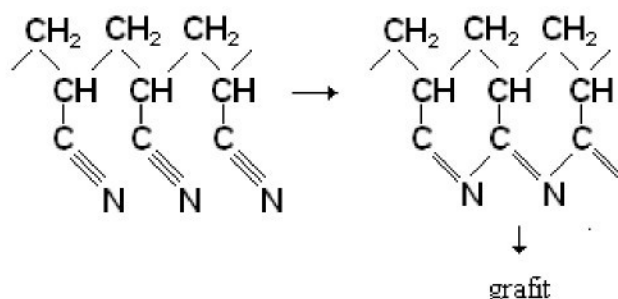


Obr.6.: Schéma tvorby vodíkového můstku [25].

Tyto mezimolekulové vodíkové můstky způsobují nepatrnou rozpustnost, velmi nízkou termoplasticitu a vynikající mechanické vlastnosti. Proto se polyakrylonitril rozpouští jen v rozpouštědlech která štěpí tyto vodíkové můstky (dimethylformamid, dimethylsulfoxid, H_2SO_4 , apod.). Fyzikální vlastnosti jsou ovlivněny zejména vysokou tuhostí řetězců vlivem $-\text{CN}$ a vodíkovými můstky mezi $-\text{CN}$.

2.4.1.4 Tepelné vlastnosti

Polymer je netavitelný, jelikož jeho teplota měknutí a rozkladu se příliš neliší. Působením vyšších teplot dochází k černému zbarvení produktu s cyklickými strukturami (*Obr.7*).



Obr.7.: Schéma vzniku cyklických struktur u PAN. Čerpáno z [25].

Tohoto se využívá pro přípravu tzv. uhlíkových vláken (při 150 až 350 °C dochází k cyklizaci a při 2 000 °C vzniká grafitová struktura). Z toho důvodu není polymer použitelný jako plast, nezvlákňuje se z taveniny ale výhradně z roztoku.

Homopolymery akrylonitrilu mají tak nízkou termoplasticitu, že je obtížná i orientace vláken dloužením, ale naopak jsou odolné vůči chemikáliím a vyšší teplotě, čehož se využívá u technických vláken (filtry apod.).

Polyakrylonitrilová vlákna měknou podle typu při 235 až 330 °C. Předčí všechny druhy syntetických vláken stálostí na světle, odolností proti zvýšeným teplotám a odolností proti opakovanému ohybu. Nejlepší uplatnění nacházejí tam, kde se požaduje odolnost textilu proti povětrnosti a stárnutí [25].

2.4.2 Polymerní roztok

Roztokem se rozumí soustava dvou nebo více látek, které jsou navzájem promíchané a z fyzikálního hlediska tvoří homogenní systém [28].

K převedení polymeru do roztoku je zapotřebí vybrat rozpouštědlo, jehož interakce s částicemi makromolekul je silnější než mezimolekulární vazby, silná závislost na chemickém složení rozpouštědla a teplotě [29].

I ve vhodných rozpouštědlech (makromolekula vystavuje působení rozpouštědla co nejvíce svých částí) probíhá rozpouštění makromolekulárních látek reaktivně pomalu. Molekuly rozpouštědla mají tudíž na rozhraní polymer-rozpouštědlo dostatek času k průniku celým preparátem, načež nejprve nastává bobtnání polymeru, po určitém čase nastává přechod od nabotnalého stavu přes silně viskózní ke zředěnému roztoku [26].



V roztoku se lineární makromolekuly polymeru nacházejí ve formě klubek. Molekula lineárního polymeru v roztoku může vlivem tepelného pohybu jednotlivých částí nebo působením vnějších sil měnit svůj tvar. Dovoluje to vnitřní rotace části molekuly kolem některého valenčního spoje při zachování meziatomových vzdáleností a valenčních úhlů. Dovoluje to otáčivý pohyb části molekuly kolem některého valenčního spoje při zachování meziatomových vzdáleností a valenčních úhlů.

Ve zředěných roztocích se na rozdíl od těch koncentrovaných makromolekuly vzájemně neovlivňují, protože jsou obklopeny jen molekulami rozpouštědla. Stupeň svinutí takového makromolekulárního klubka v roztoku závisí na afinitě segmentu makromolekulárního řetězce k rozpouštědлу, která je výsledkem tří dílčích interakcí: polymer-rozpouštědlo, polymer-polymer, a interakcí mezi molekulami rozpouštědla.

V koncentrovanějších roztocích přichází mnoho článků řetězce do styku s články jiných vysokomolekulárních řetězců přítomných v roztoku. Jednotlivé řetězce jsou pak propleteny a počet kontaktů mezi segmenty různých makromolekul roste s koncentrací [30].



3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části byla optimalizace parametrů elektrostatického zvlákňování roztoku PAN v DMF ve směsi s TEAB pro následné průmyslové využití metodu Nanospider.

3.1 Průběh experimentu

První část experimentu se zabývá vlivem relativní vlhkosti vzduchu na proces elektrostatického zvlákňování a vlastnosti výsledné nanovlákněné vrstvy.

V druhé části experimentu je sledován vliv přídavku různě koncentrovaných roztoků solí TEAB k PAN roztokům na proces elektrostatické zvlákňování a vlastnosti výsledné nanovlákněné vrstvy.

3.2 Parametry použitých látek

3.2.1 N,N-dimethylformamid

Bezbarvá kapalina $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ mísitelná s vodou a s většinou organických rozpouštědel, teplota varu 153°C . Hmotnost jednoho litru činí 0,95 kg. Vyrábí se například reakcí oxidu uhelnatého, amoniaku a methanolu za vysokých tlaků a teplot. Je významným dipolárním aprotickým rozpouštědlem mnohostranného použití [27].

3.2.2 Tetraethylammonium bromide

Světlý krystalický prášek $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBr}$. Hustota 140kg/m^3 [31].

3.2.3 Polyakrylonitril

Všechny použité roztoky PAN byly připraveny z polyakrylonitrilových vláken firmy MONTEFIBRE s parametry 65% 3.3/80 - 35% 5.6/80



3.3 Příprava roztoků

Nejprve byl připraven základního roztok o koncentraci 20 hm% rozpuštěním PAN vláken v DMF. Tento roztok byl připravován o celkové hmotnosti 200 g, čili 160 g DMF a 40 g PAN vláken. Připravený roztok PAN po několika málo dnech měnil barvu a bylo zde tedy podezření na změnu některých vlastností v čase. Tomu jsme se vyhlí tím, že základní roztoky byly připravovány vždy dva dny před samotnými experimenty.

Z tohoto základního roztoku byla dále připravena koncentrační řada 20 – 14 hm% PAN roztoku se skokem 2 hm%. Byly tudíž připraveny čtyři roztoky. Každý z těchto roztoků byl rozdělen na tři části a ke každé části byl přidán roztok TEAB v DMF o různé koncentraci. Koncentrace TEAB v DMF roztoku činily 0,1 hm%, 1 hm% a 3,5 hm%. Koncentrace TEAB v DMF při plném nasycení činila $3,5 \pm 0,1$ hm%. Roztoky TEAB byly k roztokům PAN dávkovány v hmotnostním poměru 3:10.

3.4 Použité měřící metody a zařízení

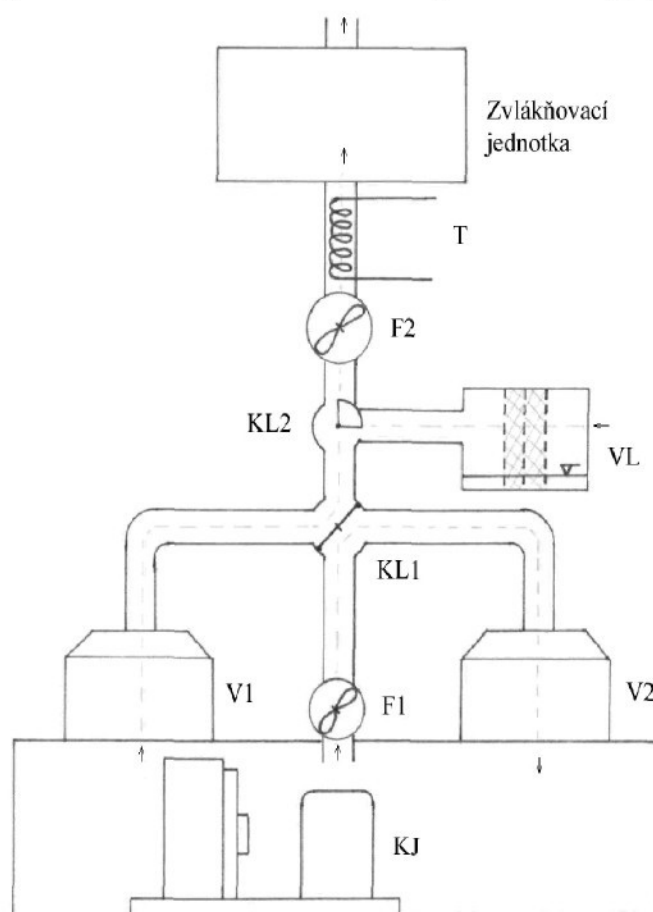
3.4.1 Klimatizační zařízení

Pro experimenty s vlivem relativní vlhkosti vzduchu na elektrostatické zvlákňování byla zapotřebí regulace klimatických podmínek při tomto procesu. Na základě toho byla na katedře netkaných textilií TUL taková klimatizační jednotka navržena a zkonstruována (*Obr.8*). Klimatizační jednotka zajišťuje konstantní klimatické podmínky (teplota a relativní vlhkost vzduchu) pro elektrostatické zvlákňování v jednotce Nanospider.

Princip klimatizačního zařízení:

Vzduch z okolního prostředí je nasáván dmychadlem F2 přes chladný výparník V1, na kterém dochází k vymražení značné části vzdušné vlhkosti. Tím se získá suchý vzduch. Otáčky dmychadla F2 a tedy množství nasávaného vzduchu je řízeno frekvenčním měničem. Dále je zařazen mísící ventil KL2 umožňující mísení suchého vzduchu a vlhkého vzduchu ze zvlhčovací jednotky VL v požadovaném poměru. Takto upravený vzduch je dále možno ohřát topením T na požadovanou hodnotu.

Mezi tím probíhá na odstaveném výparníku V2 odmrazování. K odmrazování se využívá teplý vzduch z kondenzační jednotky, který je nasáván ventilátorem F1 a hnán přes výparník V2 ve směru shodném s působením gravitační síly, což usnadňuje odvod kondenzátu mimo výparník. Kontinuální odběr suchého vzduchu je umožněn přestavováním proudu vzduchu mezi výparníky V1 a V2, které zajišťuje klapka KL1. Zároveň stejná klapka zabezpečuje přívod proudu teplého vzduchu z kondenzační jednotky KJ pro odmražení právě odpojeného výparníku. Délku trvání jednotlivých režimů zajišťuje programovatelná řídicí jednotka PICO 1760- L12 AWA (Allen-Bradley) [38].



Obr.8: Schéma použité klimatizační jednotky. Čerpáno z [38].

KJ-Kondenzační a kompresorová jednotka – chladicí výkon 1,35 kW. Navrženo pro zchlazení 100 m³ vzduchu z 20° C na -8° C/h.

V1, V2- výparníky

F1- ventilátor Systemair KV 100XL TW-96 60W

KL1- přepínací klapka

KL2- směšovací ventil – KOMEXTHERM MIX AP DN 50

VL- zvlhčovací jednotka

F2- dmychadlo NASH-ELMO G 200 2 BH 1400-7AH26 1,3 kW/ 50Hz

T- elektrické topení



Obr.9.: Použitá klimatizační jednotka. Čerpáno z [38].

3.4.2 Měření elektrické vodivosti roztoků

Elektrická vodivost roztoků byla měřena na přístroji Conductivity meter, type:OK-102/1. Elektrody přístroje byly ponořeny do roztoku a na displeji byla odečtena hodnota el. vodivosti. Před každým dalším pokusem bylo třeba očistit elektrody v destilované vodě a následně vysušit. Naměřené hodnoty se dělily zjištěnou kalibrační konstantou K , konstanta $K=3$.



3.4.3 Rastrovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130

Veškeré zvětšené obrazy nanovlákných vrstev byly zpracovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu (*Obr.10*). Pracovní rozlišení mikroskopu je 3,5 [nm] a zvětšení 20 – 50 000x. Pracovní tlak dosahuje hodnot $5 \cdot 10^{-3}$ Pa a použité urychlovací napětí 0,5 – 30 kV. Před zkoumáním vzorku je třeba preparát upravit nanesením vrstvy zlata o tloušťce 10 – 30 [nm] na přístroji SCD 030 [33].



Obr.10.: Rastrovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130. Čerpáno z [33].

Elektronový mikroskop je složen ze čtyř základních částí:

- 1) Fyzikální část mikroskopu obsahuje tubus, komoru a vakuového systému. Zde vzniká obraz povrchu vzorku a je vychylován fokusovaný elektronový svazek, který dopadá na povrch zkoumaného vzorku nacházející se v komoře mikroskopu. Celý prostor, ve kterém probíhají tyto děje je vakuován pomocí vývěv. Vakuový systém zabezpečuje v prostoru tubusu a komory existenci vysokého vakua nutného pro činnost mikroskopu.
- 2) Počítač řídí mikroskop a zpracovávají výsledky
- 3) Elektronika zajišťuje ovládání fyzikální části mikroskopu
- 4) Software ovládá funkce mikroskopu a zpracovává a vyhodnocuje obraz [33].



3.4.4 Obrazový analyzátor LUCIA™ G

Snímky vytvořené na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA TS 5130 byly zpracovány pomocí obrazového analyzátoru LUCIA G, konkrétně byly měřeny průměry nanovláken. Systém LUCIA je určen k snímání, archivaci a měření preparátů. Systém je tvořen optickým přístrojem, kamerou počítačem a softwarem LUCIA G.

Software LUCIA G pracuje se třemi typy obrazů: barevnými, binárními a šedými. LUCIA G dokáže zpracovat a analyzovat digitální obrazy s rozlišením 752 x 524 pixel a hloubkou 24 bitu, tzn. 3 x 8 bitu pro složky RGB. Binární obrazy mají dvě hodnoty: 0 pro pozadí (černá) a 1 pro objekty (bílá). Binární obraz se užívá pro měření tvaru a velikostí.

Barevné obrazy jsou složeny ze tří složek RGB, jež představují intenzitu zelené, červené a modré složky. Každé složce odpovídají hodnoty jednotlivých bodů obrazu pro systém LUCIA G v intervalu od 0 do 255. Tak můžeme získat barevné informace o zkoumaných objektech anebo vhodně opracovaný obraz použitelný pro dokumentaci. LUCIA G používá svůj vlastní obrazový formát LIM, nebo ukládání v běžnějších formátech např. BMP a JPG [34].

3.4.5 Měření plošné hmotnosti

Dle normy ČSN EN 29073-1 se měření plošné hmotnosti netkaných textilií zjišťuje, pomocí vyměřené plochy S [m^2] a hmotnosti tohoto vyměřeného vzorku m [g] dle vztahu:

$$m_{pl} = \frac{m}{S} \quad (4)$$

Výsledná hodnota se udává v g/m^2 . Zkušební vzorek by měl mít velikost alespoň 50000 mm^2 [35].

3.4.6 Měření relativní vlhkosti vzduchu

Relativní vlhkost vzduchu přiváděného z klimatizační do zvlákňovací jednotky byla měřena vlhkoměrem OMEGAETTE – HH 311, RS-232 HUMIDITY [39].

3.5 Elektrostatické zvlákňování roztoků

3.5.1 Elektrostatické zvlákňování na laboratorním zařízení

Počáteční pokusy na vymezení vhodných koncentrací roztoků při různých relativních vlhkostech byly prováděny na laboratorním zařízení (*Obr.11*).

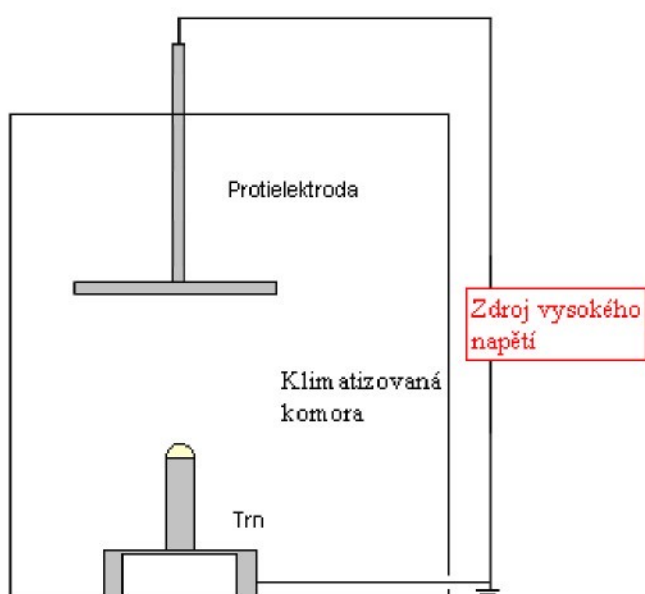
Všech dvanáct roztoků připravených dle kapitoly 4.3 bylo podrobeno pokusům na tomto zařízení. Jednotlivé vzorky byly zvlákňovány při různé relativní vlhkosti vzduchu od 20 do 60% relativní vlhkosti vzduchu a to se skokem 10%. Bylo sledováno chování nabitého proudu roztoku v elektrostatickém poli, množství a tvorba Taylorových kuželů na kapce roztoku umístěné do elektrostatického pole.

Experimenty při nichž probíhalo elektrostatické zvlákňování z celého povrchu kapaliny s tvorbou mnoha Taylorových kuželů vedly k tvorbě celistvé vlákně vrstvy.

U experimentů kde elektrostatické zvlákňování neprobíhalo z celého povrchu kapaliny, ale pouze z jejího okraje, byla výsledná vlákně vrstva pouze prstencového charakteru (*Obr.12*).

Při všech experimentech byla nanovlákně vrstva při elektrostatickém zvlákňování ukládána na netkanou textilii typu spun-bond umístěnou pod spodní stranu protielektrody.

Tyto pokusy posloužily k vymezení tzv. technologického okna, nebo-li oblastem vhodným k elektrostatickému zvlákňování metodou Nanospider.



Obr.11.: Schéma laboratorního zařízení pro elektrostatické zvlákňování.



Parametry zvlákňování:

- napětí.....50 kV
- vzdálenost trn – protielektroda.....125 mm
- teplota v komoře.....22 °C

Pro snadnější orientaci byl zaveden systém konkrétního označení jednotlivých experimentů. Z experimentů na laboratorním zařízení byly označeny jen ty, které byly vhodné pro další experimenty na zařízení Nanospider. Každé označení odpovídá určité hodnotě koncentrace roztoku s přidavkem různě koncentrovaného TEAB při konkrétní hodnotě relativní vlhkosti vzduchu.

Veškeré experimenty provedené s roztoky PAN obsahující koncentrovaný roztok TEAB jsou označeny písmenem A. Veškeré experimenty provedené s roztoky PAN obsahují 1 hm% roztoku TEAB jsou označeny písmenem B a experimenty provedené s roztoky PAN obsahující 0,1 hm% roztok TEAB jako C.

Získaná data: Zeleně jsou znázorněny experimenty, které vedly k tvorbě celistvé vlákenné vrstvy a červeně experimenty u kterých byla vlákenná vrstva pouze prstencového charakteru.

RH [%]	Koncentrace roztoku [hm%]			
	14	16	18	20
60		A10	A11	A12
50		A7	A8	A9
40		A4	A5	A6
30		A1	A2	A3
20				

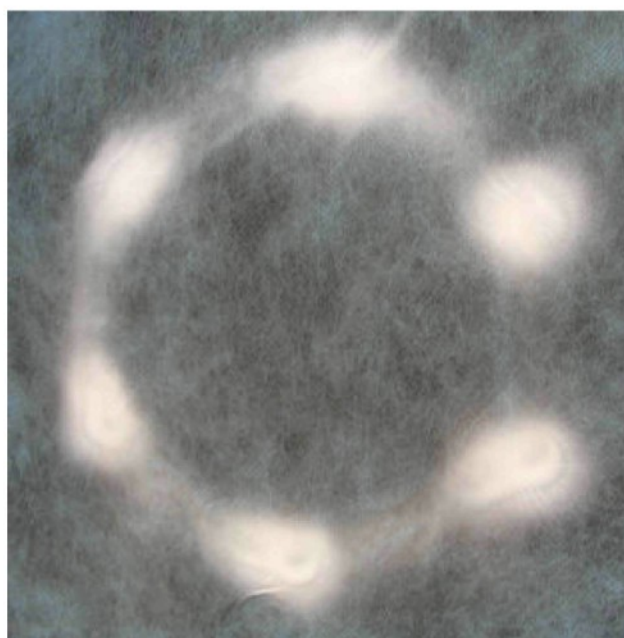
Tab.1.: Koncentrační řada roztoku PAN s přidavkem **koncentrovaného** roztoku TEAB v kontextu s různou RH, při elektrostatickém zvlákňování na trnu.

RH [%]	Koncentrace roztoku [hm%]			
	14	16	18	20
60			B7	B8
50			B5	B6
40			B3	B4
30			B1	B2
20				

Tab.2.: Koncentrační řada roztoku PAN s přidavkem **1 hm%** roztoku TEAB v kontextu s různou RH, při elektrostatickém zvlákňování na trnu.

RH [%]	Koncentrace roztoku [hm%]			
	14	16	18	20
60			C1	C2
50				
40				
30				
20				

Tab.3.: Koncentrační řada roztoku PAN s přídavkem **0,1 hm%** roztoku TEAB v kontextu s různou RH, při elektrostatickém zvlákňování na trnu.



Obr.12.: Nanovláknenná vrstva vzniklá při elektrostatickém zvlákňování pouze z okraje polymerní kapaliny.

Výsledky z experimentů provedených na laboratorním zařízení jsou znázorněny v (Tab.1, Tab.2, Tab.3). Je vidno, že při experimentech kde roztoky PAN obsahovaly větší množství TEAB byly technologické oblasti širšího charakteru a bylo tudíž možné pomocí elektrostatického zvlákňování vytvořit požadovanou celistvou nanovláknennou vrstvu s širší částí koncentrační řady PAN roztoku v širší škále relativní vlhkosti vzduchu.



3.5.2 Elektrostatické zvlákňování metodou Nanospider

Pomocí elektrostatického zvlákňování metodou Nanospider byly zopakovány všechny experimenty, které se dle kapitoly 3.5.1 ukázaly vhodnými pro elektrostatické zvlákňování touto metodou. Jednalo se o ty experimenty, u kterých docházelo při elektrostatickém zvlákňování na trnu k tvorbě Taylorových kuželů na celém povrchu kapaliny a tím pádem i tvorbě celistvé vlákně vrstvy.

Při elektrostatickém zvlákňování těchto roztoků metodou Nanospider docházelo k tvorbě Taylorových kuželů na celého povrchu válečku a vzniku souvislé vlákně vrstvy, ale bohužel ne všechny výsledné vlákně vrstvy byly kompaktního charakteru.

Parametry zvlákňování:

- napětí.....50 kV
- vzdálenost váleček – protielektroda.....125 mm
- odsávání.....65 Hz
- průměr válečku.....12 mm
- délka válečku.....98 mm
- rychlost otáčení válečku.....10 ot/min
- rychlost odtahu.....0,6 m/min
- teplota v komoře.....22 °C

Získaná data: Zeleně jsou znázorněny experimenty, které vedly k tvorbě celistvých nanovlákněných vrstev s kompaktním charakterem a červeně experimenty při nichž vznikaly nesoudržné nanovlákněné vrstvy „objemného charakteru“.

RH [%]	Koncentrace roztoku [hm%]			
	14	16	18	20
60		A10	A11	A12
50		A7	A8	A9
40		A4	A5	A6
30		A1	A2	A3
20				

Tab.4.: Koncentrační řada roztoku PAN s přídavkem **koncentrovaného** roztoku TEAB v kontextu s různou RH, při elektrostatickém zvlákňování metodou Nanospider.



RH [%]	Koncentrace roztoku [hm%]			
	14	16	18	20
60			B7	B8
50			B5	B6
40			B3	B4
30			B1	B2
20				

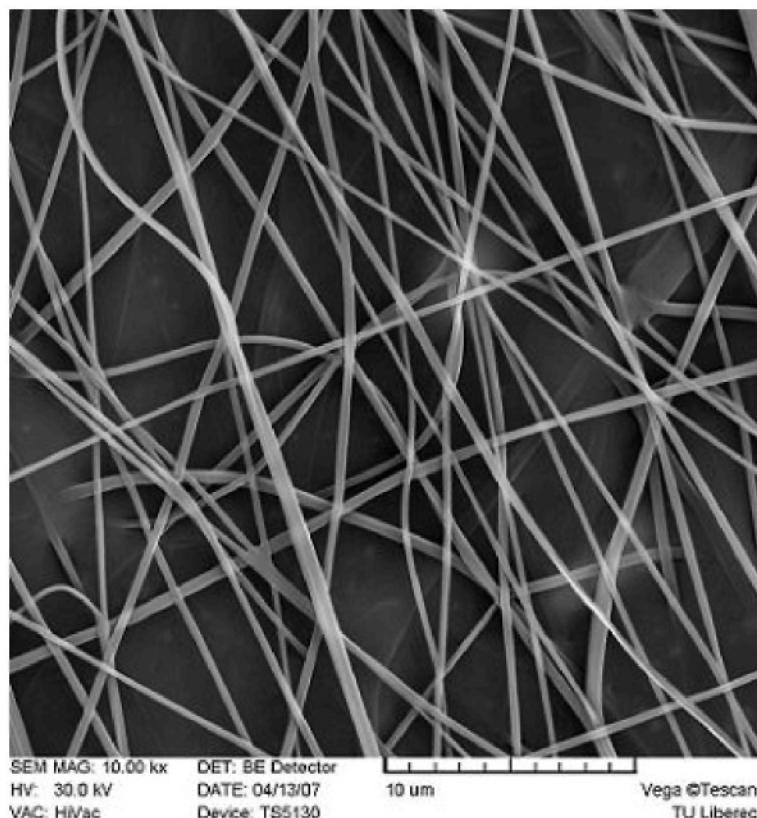
*Tab.5.: Koncentrační řada roztoku PAN s přídavkem **1 hm %** roztoku TEAB v kontextu s různou RH, při elektrostatickém zvlákňování metodou Nanospider.*

RH [%]	Koncentrace roztoku [hm%]			
	14	16	18	20
60			C1	C2
50				
40				
30				
20				

*Tab.6.: Koncentrační řada roztoku PAN s přídavkem **0,1 hm %** roztoku TEAB v kontextu s různou RH, při elektrostatickém zvlákňování metodou Nanospider.*

Výsledky z experimentů provedených na laboratorním zařízení jsou znázorněny v (Tab.4, Tab.5, Tab.6). Při elektrostatickém zvlákňování metodou Nanospider docházelo k tvorbě celistvých nanovlákných vrstev s kompaktním charakterem (A1, A2, A3, B1 a B2) pouze v oblastech 30%-ní relativní vlhkosti vzduchu a to jen u roztoků s obsahem koncentrovaného a 1 hm% roztoku TEAB.

Při všech ostatních experimentech vznikaly „objemné textilie“ s malou soudržností. Příčiny vzniku takového nežádoucího druhu nanovlákné vrstvy jsou popsány v kapitole 3.6.



Obr.13.: Nanovláknenná vrstva vytvořená při elektrostatickém zvlákňování 18 hm% roztoku PAN s obsahem koncentrovaného roztoku TEAB.

3.6 Vliv relativní vlhkosti vzduchu na elektrostatické zvlákňování

Tato část se zabývala vlivem relativní vlhkosti vzduchu na proces elektrostatického zvlákňování a vlastnosti výsledné nanovláknenné vrstvy. Dle kapitoly 3.5.2 je vliv rozdílné relativní vlhkosti vzduchu na elektrostatické zvlákňování zřejmý. Při zvolených parametrech elektrostatického zvlákňování a měnící se relativní vlhkosti, se z pohledu technologicko-uživatelského pro další využití jevíly vhodnými pouze nanovláknenné vrstvy z experimentů A1, A2, A3 - B1 a B2, což jsou experimenty provedené při 30 %-ní relativní vlhkosti vzduchu.

Bylo patrné, že při experimentech s rostoucí relativní vlhkostí vzduchu doznával samotný proces elektrostatického zvlákňování bouřlivějšího charakteru. Ovšem již při 40%-ní relativní vlhkosti vzduchu nebylo možné zabránit při elektrostatickém zvlákňování vzniku spletených svazků vláken, tzv. vousů, vytvářejících se v prostoru mezi rotujícím válečkem a protielektrodou. Tyto svazky vláken byly průvodním jevem při všech experimentech



s relativní vlhkostí vzduchu vyšší než 40%, při kterých vznikala „objemné textilie“ s malou soudržností a tudíž citlivá na mechanické působení.

Při výskytu těchto jevů docházelo v procesu elektrostatického zvlákňování k určitým změnám procesních parametrů, jelikož se nacházely v prostoru mezi rotujícím válečkem a protielektrodou v průběhu tohoto procesu. Tento jev se bohužel nepovedlo při vyšší relativní vlhkosti vzduchu minimalizovat ani kombinací pomocného proudu vzduchu a zvýšeného výkonu odsávacího zařízení při elektrostatickém zvlákňování na takovou míru, aby vzorky z těchto experimentů byly směrodatné pro další zkoumání. Tudíž průběhy závislosti průměru nanovláken a produktivity zvlákňovacího zařízení na měnící se relativní vlhkosti vzduchu nebyly sledovány.

3.7 Vliv TEAB na elektrostatické zvlákňování PAN roztoků

Zde byl sledován vliv přídavku různě koncentrovaného roztoku TEAB k základním roztokům PAN při procesu elektrostatického zvlákňování. Dle kapitoly 3.5.1 je patrné, že s rostoucím množstvím TEAB v roztoku PAN je možno zpracovávat elektrostatickým zvlákňováním širší rozsah koncentrací PAN roztoků.

Při měření elektrické vodivosti se postupovalo dle kapitoly 3.4.2. Byla zjištěna zvyšující se hodnota měrné elektrické vodivosti roztoků se zvyšujícím se množstvím TEAB obsažené ve zkoumaném roztoku (*Tab.7*). Tuto závislost měrné elektrické vodivosti na zvyšujícím se množství TEAB v roztoku PAN můžeme sledovat na (*Obr.14*).

Koncentrace PAN [hm%]	Koncentrace TEAB [hm%]	Naměřené hodnoty el.vodivosti [mS]	Měrná el. vodivost [mS/cm]
20	konc.	2,6	0,867
20	1	0,92	0,306
20	0,1	0,31	0,103
20	0	0,27	0,09

Tab.7.:Hodnoty elektrické vodivosti 20 hm % roztoku PAN s přídavkem TEAB.



Obr.14.: Graf závislosti průběhu měrné elektrické vodivosti 20 hm% roztoku PAN na zvyšující se množství TEAB obsaženého v roztoku.

Naměřené hodnoty elektrické vodivosti zbývajících roztoků PAN jsou uvedeny v příloze.

Dalším zkoumaným parametrem byla hodnota průměrů nanovláken při různém množství TEAB v PAN roztoku.

3.8 Průměry nanovláken

Vzorky nanovláknenných vrstev byly zpracovány na elektronovém mikroskopu VEGA. Poté byly z těchto vzorků zjišťovány průměry nanovláken pomocí obrazového analyzátoru LUCIA G (Tab.8).

Jak je patrné z (Tab.8) hodnoty nanovláknenných průměrů se zvyšovaly s rostoucí koncentrací a tudíž i viskozitou PAN v roztoků.

Závislost průměru nanovláken na rostoucím množství TEAB v roztoku PAN nebylo možné sledovat v celém průřezu uskutečněných experimentů, ale pouze mezi dvojicemi A2-B1 a dále A3-B2, jak je patrné z kapitoly 3.5.2. Bylo zjištěno, že nanovláknenné průměry se zvyšovaly s rostoucím množstvím roztoku TEAB obsaženého v roztocích PAN. Tuto závislost lze sledovat na grafu (Obr.15).

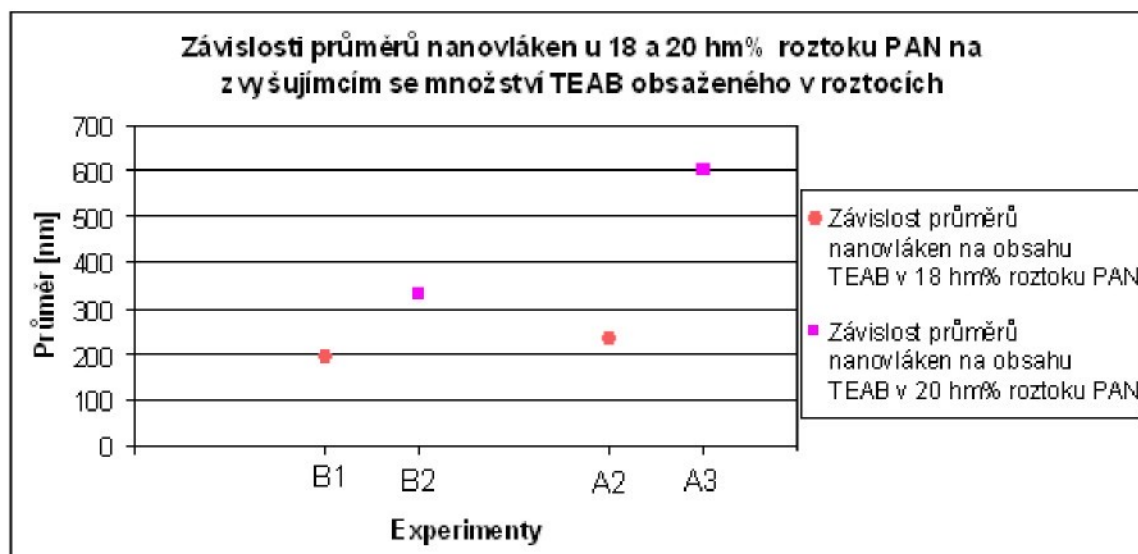


Závislost průměrů nanovláken na měnící se relativní vlhkosti vzduchu nebylo možné sledovat, jelikož roztoky PAN byly zpracovatelné metodou Nanospider bez změny procesních parametrů pouze v jedné z oblastí námi zkoumaných relativních vlhkostí vzduchu, jak je patrné z kapitoly 3.5.2.

V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty průměrů nanovláken z experimentů A1, A2, A3 – B1 a B2. Nejmenší průměrná hodnota průměrů nanovláken byla zjištěna u nanovlákněné vrstvy vyrobené při experimentu B1, což bylo elektrostatické zvlákňování 18 hm% roztoku PAN s obsahem 1hm% roztoku TEAB. Naopak nejvyšší průměrná hodnota průměrů nanovláken byla zjištěna u nanovlákněné vrstvy vyrobené při experimentu A3, což bylo elektrostatické zvlákňování 20 hm% roztoku PAN s obsahem koncentrovaného roztoku TEAB.

Experiment	A1	A2	A3
Průměr vláken [nm]	232,96	237,40	603,38
Směrodatná odchylka [nm]	63,17	54,82	163,37
Variační koeficient [%]	27,04	23,09	27,08
Minimum [nm]	122,12	135,59	340,67
Maximum [nm]	440,68	431,45	125,07
Experiment		B1	B2
Průměr vláken [nm]		197,09	326,33
Směrodatná odchylka [nm]		45,43	69,77
Variační koeficient [%]		23,05	21,38
Minimum [nm]		122,22	151,60
Maximum [nm]		312,53	546,59

Tab.8.: Hodnoty průměrů nanovláken při experimentech A1 až B2.



Obr.15.: Závislosti průměrů nanovláken různých koncentrací roztoku PAN na zvyšující se množství TEAB obsaženého v roztoku.

Pouze pro představu byla sledována závislost průměrů nanovláken na zvyšující se relativní vlhkosti vzduchu při elektrostatickém zvlákňování 20 hm% roztoku PAN s přídavkem koncentrovaného TEAB. Jednalo se o závislosti průměrů nanovláken mezi experimenty A3, A6, A9, A12. Byla zjištěna zvyšující se průměrná hodnota průměru nanovláken se zvyšující se relativní vlhkostí vzduchu. Výsledky jsou uvedeny v příloze č.2.

3.9 Plošná hmotnost vyrobených nanovláčkových vrstev

Plošná hmotnost byla zjišťována jen u vzorků A1, A2, A3 – B1 a B2. Při výpočtech plošné hmotnosti nanovláčkových vrstev se postupovalo dle kapitoly 3.4.5. Hmotnost vzorků byla zjišťována na analytických vahách. Zpracovaná data jsou uvedena v (Tab.9).

Experiment	A1	A2	A3
Plošná hmotnost [g/m ²]	0,27	0,88	1,38
Experiment		B1	B2
Plošná hmotnost [g/m ²]		0,51	0,82

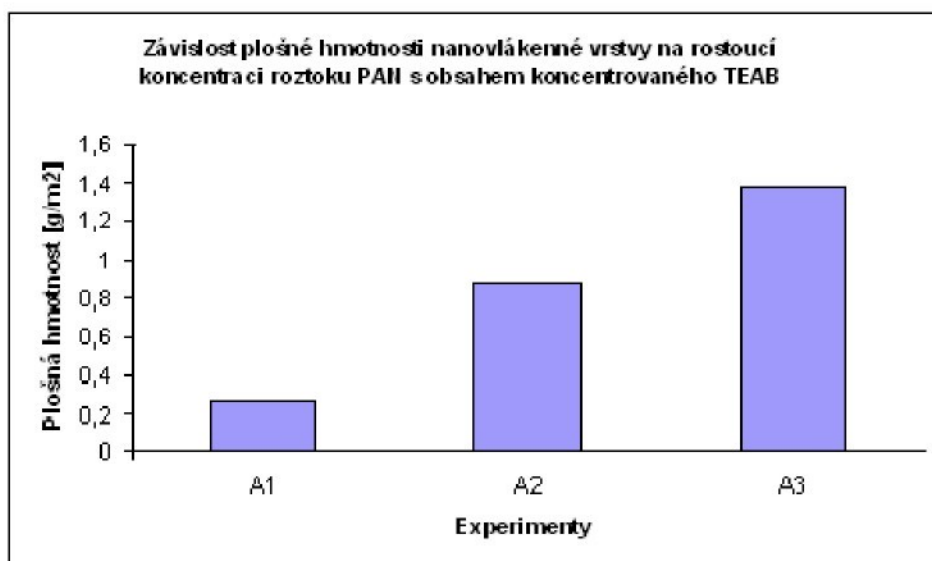
Tab.9.: Hodnoty plošných hmotností nanovláčkových vrstev při experimentech A1 až B2.



Závislost plošné hmotnosti nanovláknenných vrstev na rostoucím množství TEAB v roztoku PAN lze sledovat pouze mezi A2-B1 a dále A3-B2. Je patrné, že při experimentech s přidavkem koncentrovaného roztoku TEAB dosahovaly nanovláknenné vrstvy vyšších plošných hmotností než při experimentech s použitím 1 hm% roztoku TEAB.

Závislosti plošné hmotnosti na relativní vlhkosti vzduchu nebylo možné sledovat, jelikož roztoky PAN byly zpracovatelné metodou Nanospider do formy soudržné vláknenné vrstvy pouze v jedné z oblastí námi zkoumaných relativních vlhkostí vzduchu.

Průběh závislosti plošné hmotnosti vytvořených nanovláknenných vrstev na rostoucí koncentraci roztoku PAN s obsahem koncentrovaného TEAB můžeme sledovat na (*Obr.15*).



Obr.15.: Graf závislosti plošné hmotnosti nanovláknenné vrstvy na rostoucí koncentraci roztoku PAN s obsahem koncentrovaného roztoku TEAB.

U experimentů s vyšší relativní vlhkostí, kde vznikaly vrstvy charakteru „objemné textilie“ byla pro představu zjištěna závislost plošné hmotnosti těchto vrstev na rostoucí relativní vlhkosti vzduchu. Jednalo se o závislosti plošné hmotnosti nanovláknenných vrstev mezi experimenty A3, A6, A9, A12. Plošná hmotnost zde rostla s rostoucí relativní vlhkostí vzduchu a pohybovala se v rozmezí od 2,25 do 5,12 [g/m²].



3.10 Produktivita zvlákňovacího zařízení

Pro výpočet produktivity zvlákňovacího zařízení byl použit vztah:

$$P \text{ [g/min]} = \text{ploš. hmotnost vrstvy [g/m}^2\text{]} * \text{šířka válečku [m]} * \text{odtahová rychlost [m/min]} \quad (5)$$

Plošné hmotnosti nanovláknenných vrstev byly odečteny z (Tab.9). Nejprve byl spočten výkon použitého zařízení a ten byl následně vztažen na jeden metr šíře vyrobené vláknenné vrstvy. Produkce zvlákňovacího zařízení je vyjádřena v $[\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ a zaznamenaná v (Tab.10).

Experiment	A1	A2	A3
Plošná hmotnost $[\text{g/m}^2]$	0,27	0,88	1,38
Produktivita zařízení $[\text{g/min}]$	0,016	0,052	0,081
Produktivita (1m šíře) $[\text{g/min} \cdot \text{m}]$	0,161	0,531	0,827
Experiment		B1	B2
Plošná hmotnost $[\text{g/m}^2]$		0,51	0,82
Produktivita zařízení $[\text{g/min}]$		0,029	0,048
Produktivita (1m šíře) $[\text{g/min} \cdot \text{m}]$		0,306	0,489

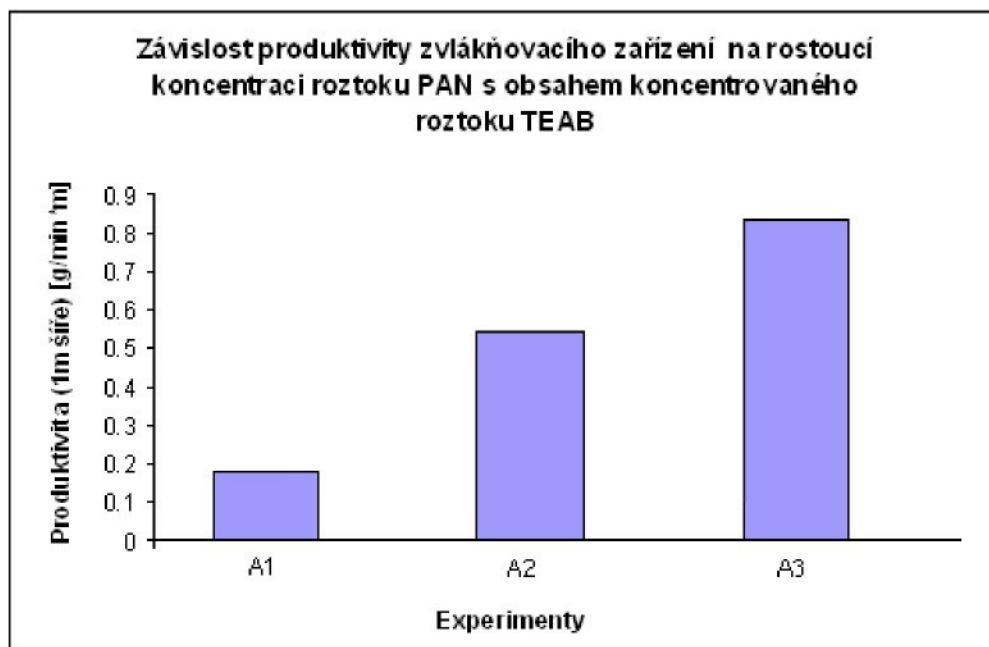
Tab.10.: Hodnoty produktivity zvlákňovacího zařízení z experimentů A1 až B2.

Závislost produktivity zvlákňovacího zařízení na rostoucím množství TEAB v roztoku PAN lze sledovat pouze mezi A2-B1 a dále A3-B2. Je patrné, že při experimentech s přidavkem koncentrovaného roztoku TEAB byla produktivita vyšší než-li při experimentech s použitím 1 hm% roztoku TEAB.

Průběh závislosti produktivity zvlákňovacího zařízení na měnící se relativní vlhkosti vzduchu nebylo možné sledovat, jelikož roztoky PAN byly zpracovatelné metodou Nanospider do formy soudržné vláknenné vrstvy pouze v jedné z oblastí námi zkoumaných relativních vlhkostí vzduchu. Dle kapitoly 3.9 dosahovala plošná hmotnost vrstev při experimentech s vyšší relativní vlhkostí mnohem vyšších hodnot, tudíž i produktivita zvlákňovacího zařízení se pohybovala ve vyšších hodnotách a to od 1,35 do 3,07 $[\text{g/min} \cdot \text{m}]$.



Průběh závislosti produktivity zvláknovacího zařízení na rostoucí koncentraci roztoku PAN s obsahem koncentrovaného TEAB můžeme sledovat na (Obr.16).



Obr.16.: Graf závislosti produktivity zařízení na rostoucí koncentraci roztoku PAN s obsahem koncentrovaného roztoku TEAB.



4. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Cílem této práce bylo nalézt optimální parametry relativní vlhkosti při elektrostatickém zvlákňování roztoku polyakrylonitrilu s různým obsahem TEAB.

Pomocí výchozích experimentů na laboratorním zařízení byla zmapována tzv. technologická okna, tj. technologické oblasti, které byly výchozí pro elektrostatické zvlákňování metodou Nanospider.

Porovnáním (*Tab.1, Tab.2, Tab.3*) s (*Tab.4, Tab.5, Tab.6*) zobrazující oblasti vhodné pro elektrostatické zvlákňování můžeme zjistit výrazné zúžení oblastí vhodných pro tento proces při použití metody Nanospider, především díky nežádoucím jevům vyskytujících se v oblastech vyšší relativní vlhkosti vzduchu.

Příčiny vzniku nežádoucích jevů v podobě spletených svazků vláken v elektrostatickém poli s rostoucí relativní vlhkostí vzduchu nejsou v dostupné literatuře popsány. Jedna z příčin vzniku těchto jevů může být spjata s chemickým potenciálem. Při elektrostatickém zvlákňování dochází k dloužení, rozbití nabitého proudu polymeru na jemnější filamenty a jejich sušení. K sušení dochází prostřednictvím odpařování rozpouštědla, ale jelikož se při experimentech s rostoucí relativní vlhkostí vzduchu zvyšoval chemický potenciál prostředí, nemohl dle kapitoly 2.2.4 chemický potenciál vláken dosáhnout nižší hodnoty a tudíž docházelo k vyrovnání energií. Z tohoto důvodu nemůže docházet při vyšších relativních vlhkostech vzduchu k tak značnému odpařování rozpouštědla a vlákna setrvávají déle v plastickém stavu a mají větší možnost se spojovat do vlákenných svazků.

Experiment byl rozdělen do dvou částí. První část se zabývala vlivem relativní vlhkosti vzduchu na proces elektrostatického zvlákňování a vlastnosti výsledné nanovlákně vrstvy.

Při elektrostatickém zvlákňování se v oblastech vyšší relativní vlhkosti vzduchu samotný proces potýkal s tvorbou nežádoucích jevů v podobě spletených svazků vláken. Při výskytu těchto nežádoucích jevů dochází v procesu elektrostatického zvlákňování k určitým změnám procesních parametrů, které byly příčinou toho, že experimenty prováděné při vyšší relativní vlhkosti nebyly použitelné pro zjišťování závislosti průměru nanovláken, plošné hmotnosti a produktivity zvlákňovacího zařízení na rostoucí relativní vlhkosti vzduchu.



Zde bych doporučil použití vhodnějšího konstrukčního řešení pro přívodu klimatizovaného proudu vzduchu. Stávající proud vzduchu bylo možno přivádět pouze ve směru vodorovném k protielektrodě. Jednou z vhodných možností se jeví přívod klimatizovaného proudu vzduchu z pod zvlákňovacího válečku ve směru kolmém k protielektrodě, čímž by se do jisté míry mohlo zabránit vzniku spletených svazků vláken při experimentech s vyšší relativní vlhkostí vzduchu

Experimenty při nichž se elektrostatickým zvlákňováním metodou Nanospider dařilo produkovat nanovláknenné vrstvy požadovaného charakteru byly provedeny v oblasti 30%-ní relativní vlhkosti vzduchu. Tato oblast relativní vlhkosti vzduchu není nikterak extrémní a tudíž v praxi s použitím klimatizačního zařízení snadno dosažitelná.

Druhá část experimentu se zabývala vlivem přídavku různě koncentrovaného roztoku TEAB. Díky vyššímu obsahu soli a tím i vyššímu počtu elektricky nabitých částic ve zvlákňovaném roztoku bylo možno zpracovat pomocí elektrostatického zvlákňování širší oblast roztoků polyakrylonitrilu, jak při experimentech na laboratorním zařízení, tak metodou Nanospider (*Tab.1, Tab.2, Tab3, Tab4, Tab.5, Tab.6*).

Nejmenší průměrná hodnota průměrů nanovláken činila 197 [nm] a byla zjištěna u nanovláknenné vrstvy vyrobené při experimentu B1, což bylo elektrostatické zvlákňování 18 hm% roztoku PAN s obsahem 1hm% roztoku TEAB. Naopak nejvyšší hodnota průměrů nanovláken činila 603 [nm] a byla zjištěna u nanovláknenné vrstvy vyrobené při experimentu A3, což bylo elektrostatické zvlákňování 20 hm% roztoku PAN s obsahem koncentrovaného roztoku TEAB. Při experimentech A1 a A2, elektrostatické zvlákňování 16 a 18 hm% roztoku PAN s obsahem koncentrovaného roztoku TEAB se průměrné hodnoty průměrů nanovláken pohybovaly v oblasti 230 [nm]. Největší nárůst průměrné hodnoty průměrů nanovláken byl pozorován u experimentů B2 a A3, elektrostatické zvlákňování 20 hm% roztoků PAN s obsahy 1 hm% a koncentrovaného roztoku TEAB. Zde se průměrná hodnota průměrů nanovláken zvýšila z 326 [nm] na 603 [nm].

Dále byla zjišťována elektrická vodivost roztoků, dle předpokladů z teoretické části se elektrická vodivost roztoků zvyšovala s rostoucím množstvím TEAB obsaženého v roztoku. Při zjišťování závislosti průměrů nanovláken na měnícím se obsahu soli v roztoku, vyplynula možnost sledování této závislosti pouze mezi dvěma dvojicemi experimentů a to A2-B1 a A3-B2. Byla zjištěna zvyšující se hodnota průměrného průměru nanovláken s rostoucím množstvím TEAB ve zvlákňovaném roztoku (*Obr.15*). Taktéž závislost plošné hmotnosti



nanovlákných vrstev a produktivity zvlákňovacího zařízení na měnícím se množství TEAB v roztoku PAN bylo možno sledovat pouze mezi dvojicemi experimentů A2-B1 a A3-B2. Experimenty mezi těmito dvěma dvojicemi odpovídají elektrostatickému zvlákňování 18 hm% roztoku PAN s obsahem koncentrovaného a 1hm% roztoku TEAB a elektrostatickému zvlákňování 20 hm% roztoku PAN s obsahem koncentrovaného a 1 hm% roztoku TEAB při 30%-ní relativní vlhkosti vzduchu.

Při experimentech s obsahem koncentrovaného roztoku TEAB v roztoku dosahovaly plošné hmotnosti a tím pádem i produktivita zvlákňovacího zařízení vyšších hodnot.

Při všech experimentech provedených při 30%-ní relativní vlhkosti vzduchu se u nanovlákných vrstev nevyskytovaly defekty v podobě korálkových efektů ani nevlákných útvarů.



5. ZÁVĚR

Tato práce se zabývala vlivem relativní vlhkosti vzduchu na elektrostatické zvlákňování roztoků PAN ve směsi s TEAB. Byl sledován samotný proces elektrostatického zvlákňování roztoků a výsledné vlastnosti nanovláknenných vrstev.

Původně bylo předpokládáno zmapování závislostí průměru nanovláken a plošných hmotností vytvořených nanovláknenných vrstev v celém průřezu uskutečněných experimentů s rostoucí relativní vlhkostí vzduchu. To však nebylo možné, jelikož metodou Nanospider byly vytvářeny nanovláknenné vrstvy požadovaného charakteru pouze v oblasti 30%-ní relativní vlhkosti vzduchu a to jen s roztoky obsahující 1 hm% a koncentrovaný roztok TEAB. Právě vyšší obsah soli ve zvlákňovaných roztocích byl příčinou toho, že bylo možné vytvořit nanovláknenné vrstvy požadovaného charakteru již při nižších relativních vlhkostech vzduchu. Ve všech experimentech již od 40%-ní relativní vlhkosti vzduchu doznával samotný proces elektrostatického zvlákňování čím dále bouřlivějšího charakteru. Průvodním jevem tohoto bouřlivého charakteru byl ovšem výskyt nežádoucích jevů mezi rotujícím válečkem a protielektrodou v podobě spletených svazků vláken, které způsobovaly změny procesních parametrů při tomto procesu. Tyto jevy se nepodařilo pomocí nám dostupných opatření eliminovat na takovou míru, aby byla tzv. technologická okna pro elektrostatické zvlákňování roztoků PAN s přídavkem různě koncentrovaného roztoku TEAB širšího charakteru.

Nicméně nalezené technologické oblasti, při kterých se dařilo roztoky PAN zpracovat na plnohodnotné nanovláknenné vrstvy mají též svou nemalou šíři. Spodní hranice zjištěných průměrných hodnot nanovláknenných průměrů u těchto vrstev činila 190 [nm]. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem TEAB ve zvlákňovaných roztocích se zvyšovala průměrná hodnota nanovláknenných průměrů.

Předpokládaná závislost průměrů nanovláken na zvyšující se koncentraci PAN v roztoku byla potvrzena při elektrostatickém zvlákňování koncentrační řady roztoku PAN s obsahem koncentrovaného roztoku TEAB. Zde se průměry nanovláken zvyšovaly s rostoucí koncentrací PAN v roztoku.

Tato zjištěná závislost průměrů nanovláken na výše zmíněných parametrech dává do jisté míry možnost ovlivnění velikosti požadovaných průměrů nanovláken při výrobě nanovláknenných vrstev z roztoku PAN metodou Nanospider.



Pro další experimenty s vlivem relativní vlhkosti vzduchu na elektrostatické zvlákňování roztoku PAN bych doporučil použití vhodnějšího konstrukčního řešení pro přívod klimatizovaného proudu vzduchu, což by mohlo vést ke sníženému výskytu nežádoucích jevů a v samotném důsledku rozšíření stávajících technologických oken.

Jestliže bychom na objemnou nanovláknennou vrstvu nenahlíželi jako na nežádoucí výsledek části provedených experimentů, ale jako na nanovláknennou vrstvu s eventuálním uplatněním, bylo by vhodné otestování její vlastností a zamyšlení se nad možným uplatněním.

Tato diplomová práce by mohla být výchozí při snaze o rozšíření stávajících technologických oken při elektrostatickém zvlákňování roztoku PAN.



6. LITERATURA

- [1] http://www.cez.cz/presentation/static/miniencyklopedie_elektriny/fyz1.htm
- [2] http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrick%C3%BD_n%C3%A1boj
- [3] http://cs.wikipedia.org/wiki/Coulombův_zákon
- [4] http://www.cez.cz/presentation/static/miniencyklopedie_elektriny/fyz1.htm
- [5] fyzika.ft.utb.cz/ucebni/fyzika2/lab/04map_pole.pdf
- [6] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pages-img/092.html
- [7] [Formhals, A.: US patent 1,975,504, 1934]
- [8] Formhals, A.: US patent 2,160,962, 1934
- [9] Formhals, A.: US patent 2,187,306, 1940
- [10] Formhals, A.: US patent 2,323,025, 1934
- [11] Formhals, A.: US patent 2,349,950, 1944
- [12] http://www.nanospider.cz/obsah.php?kategorie=3&hlavni_menu=1&sub_menu=2
- [13] RŮŽIČKOVÁ, J.: Elektrostatické zvlákňování nanovláken. Skripta TUL, 2004, ISBN 80-7083-867-1
- [14] SPIVAK, A.F, DZENIS, Y.A., RENEKER, D.H. : A model of steady state jet in the electrospinning process. Mechanics Research Communications, Vol. 27, No.1, pp.37 – 42, 2000



- [15] http://www.nanospider.cz/obsah.php?kategorie=4&hlavni_menu=1&sub_menu=3
- [16] <http://isdvapl.upv.cz/pls/portal30/pt.ptdet?xprim=464826&lan=cs>
- [17] <http://www3.interscience.wiley.com/search/allsearch?mode=quicksearch&WISindexid1=WISall&WISsearch1=Preparation+and+characterization++of+ultrafine+electrospun+polyacrylonitrile++fibers+and+their+subsequent+pyrolysis++to+carbon+fibers>
- [18] Rouhollah J., S .A. Hosseini : The Effects of Operating Parameters on the Morphology of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibres, Center of Environmental Nanotechnology, Isfahan University of Technology, 2005
- [19] <http://www3.interscience.wiley.com/search/allsearch?mode=quicksearch&WISindexid1=WISall&WISsearch1=Electrospinning+of+Polyacrylonitrile+>
- [20] Xiao-Hong Qin, En-Long Yang, Ni Li, Shan-Yuan Wang: Effect of Different Salts on Electrospinning of Polyacrylonitrile (PAN) Polymer Solution, Textile College, Donghua University, Shanghai 200051, China dostupné z www.interscience.wiley.com
- [21] Qin ,X.-H., Wang, S.-Y., Torres, S., Lukáš,D.: Effect of LiCl on the stability of elektrospinning jet by PAN polymer solution, Shanghai, China, Liberec 2005.
- [22] http://cs.wikipedia.org/wiki/Relativní_vlhkost_vzduchu
- [23] http://64.233.183.104/search?q=cache:MK_yYnJ51KIJ:www.fp.vslib.cz/kch/exnar/fs/prezentace/14S%2520Plasty.ppt+Nas%C3%A1lkavost+a+navlhavost+je+m%C4%9B%C5%99%C3%ADtkem+odolnosti+polymeru&hl=cs&ct=clnk&cd=1&gl=cz
- [24] http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/synteticka_vlakna.pdf
- [25] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. : Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha 2000, ISBN 80-85920-72-7
- [26] Krebsová M., Nauka o polymerech, Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1979



- [27] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-561-7/pdf/291.pdf
- [28] FIŠNER, B. – MIZERA-MILNERA, S. *Základy obecné a fyzikální chemie*. 1.vyd.
Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1968
- [29] JIRSÁK, O., KALINOVÁ, K. : Netkané textilie. Skripta TUL 2003, ISBN 80-7083-746-2
- [30] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/roztoky_makromolekul.html
- [31] http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/TE/tetraethylammonium_bromide.html
- [32] www.fp.vslib.cz/kch/exnar/ft/07%20Skupenske%20stavy.doc
- [33] Rastrovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130: Technický popis a návod k obsluze.
Brno: TESCAN.
- [34] LUCIA, Uživatelská příručka, Laboratory Imaging s. r. o., Praha
- [35] Evropská norma ČSN EN 29073-1
- [36] frailea.chmi.cz/meteo/CBKS/sbornik02/Stencil-poster.pdf
- [37] Huang Z., Zhang Y.-Z. , Kotaki M., Ramakrishna S.: A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Volume 63, Issue 15, November 2003, Pages 2223-2253.
- [38] Katedra netkaných textilií, TUL
- [39] http://www.omegaeng.cz/ppt/pptsc.asp?ref=HH310_311



7. SEZNAM PŘÍLOH

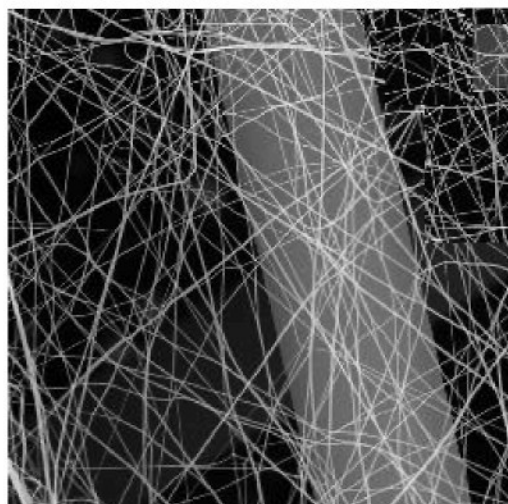
Příloha č.1 - Snímky nanovláknenných vrstev

Příloha č.2 - Průměry nanovláken

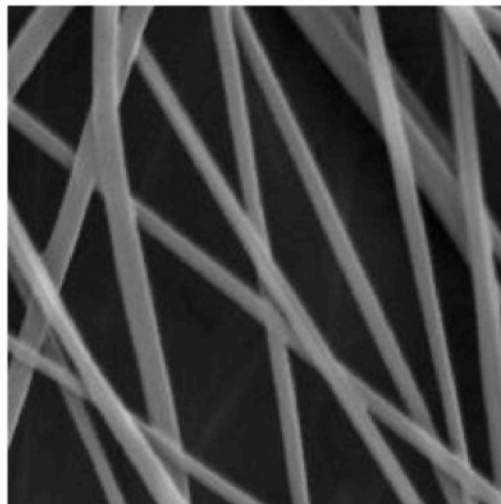
Příloha č.3 - Elektrická vodivost roztoků

Příloha č.1 - Snímky nanovláknenných vrstev

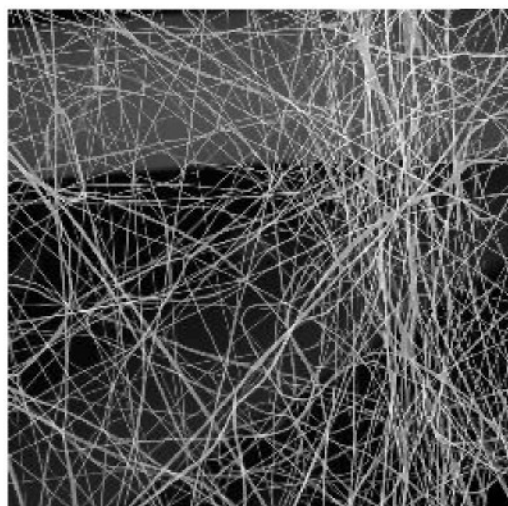
Experimenty	Zvětšení 1000x	Zvětšení 10 000x
A1	1	2
A2	1	2
A3	1	2
B1	1	2
B2	1	2



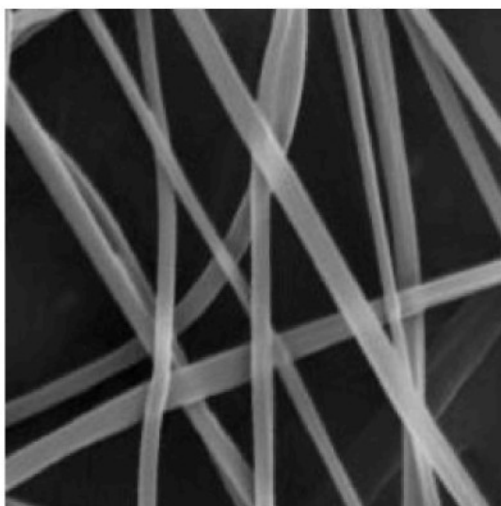
A1-1



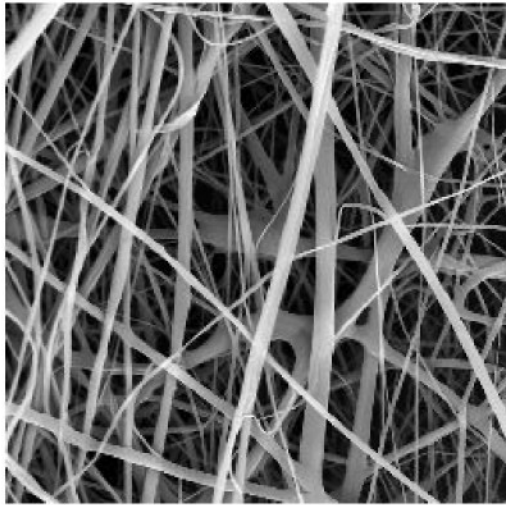
A1-2



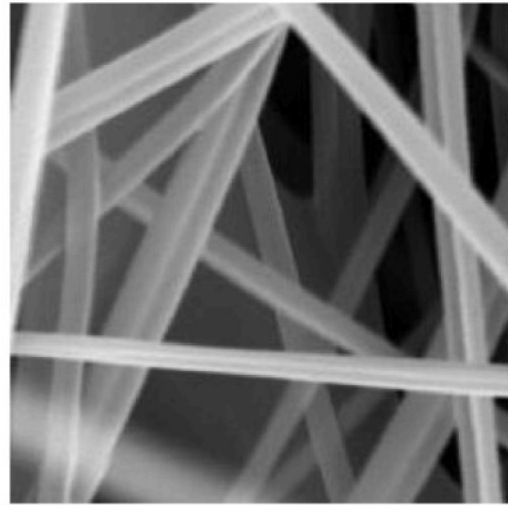
A2-1



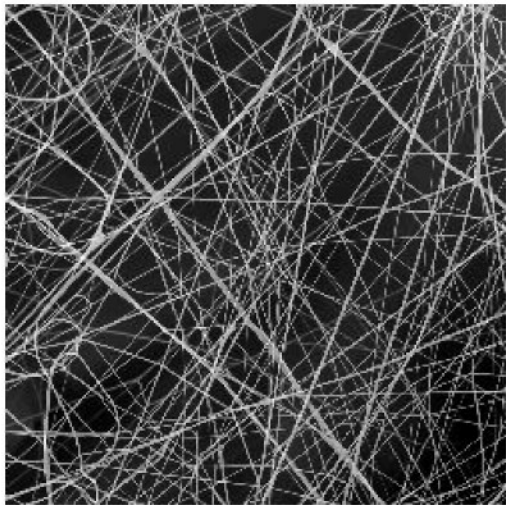
A2-2



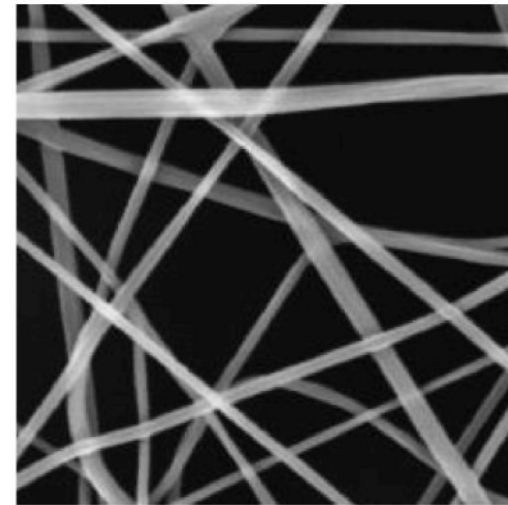
A3-1



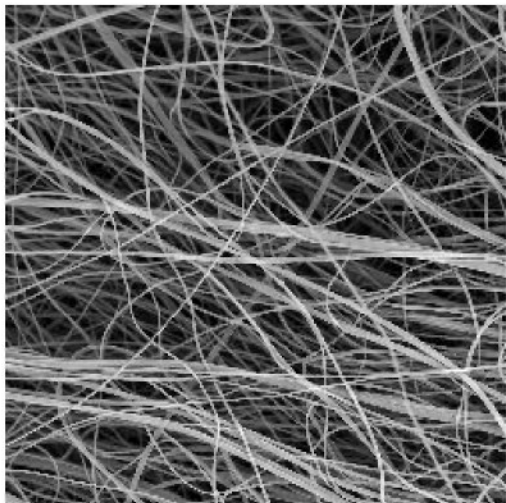
A3-2



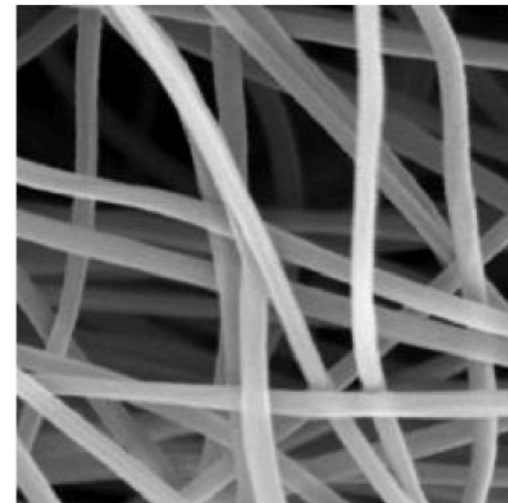
B1-1



B1-2

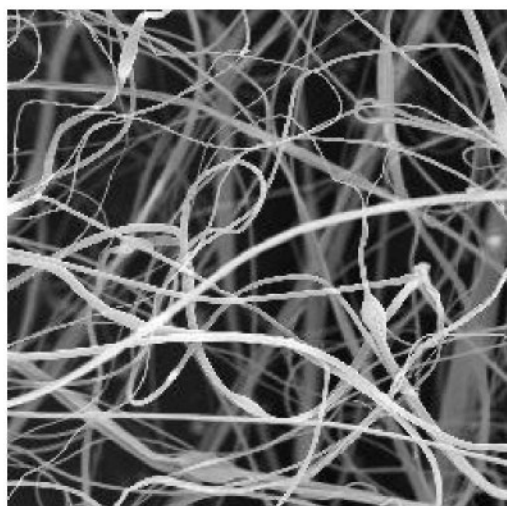


B2-1

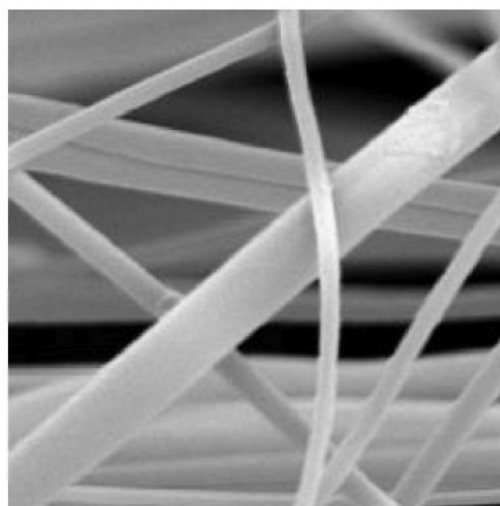


B2-2

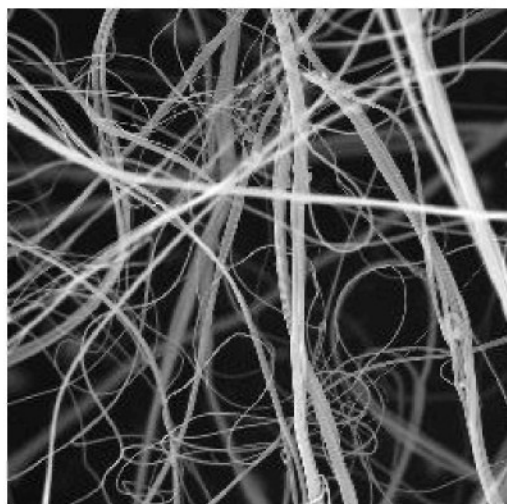
Experimenty	Zvětšení 500x	Zvětšení 5000x
A12	1	2
A9	1	2
A6	1	2
A3	1	2



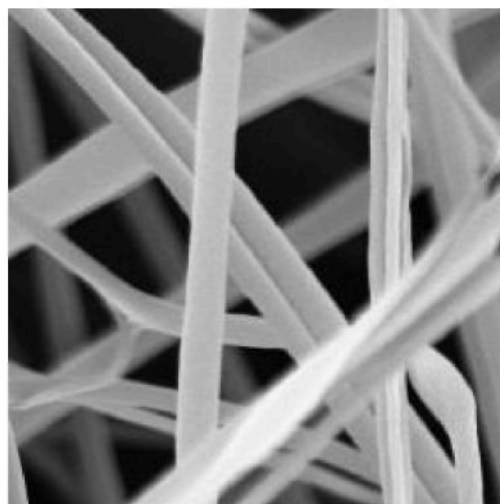
A12-1



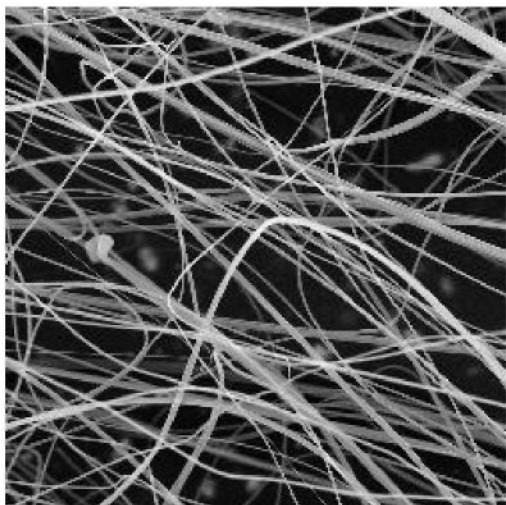
A12-2



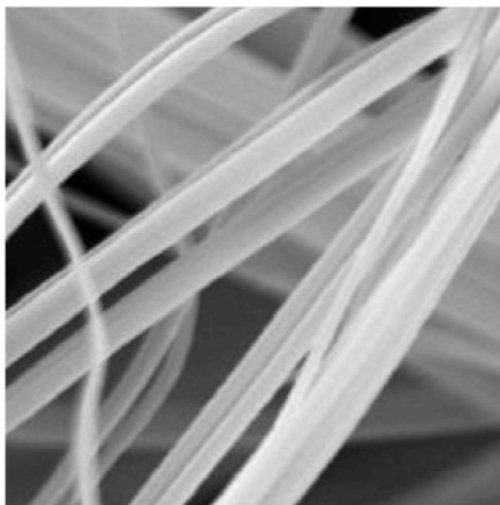
A9-1



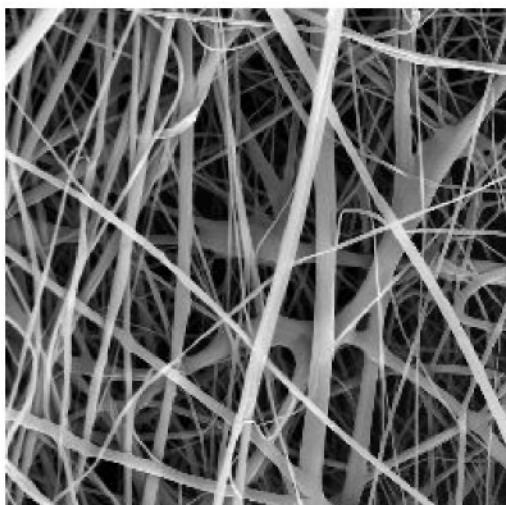
A9-2



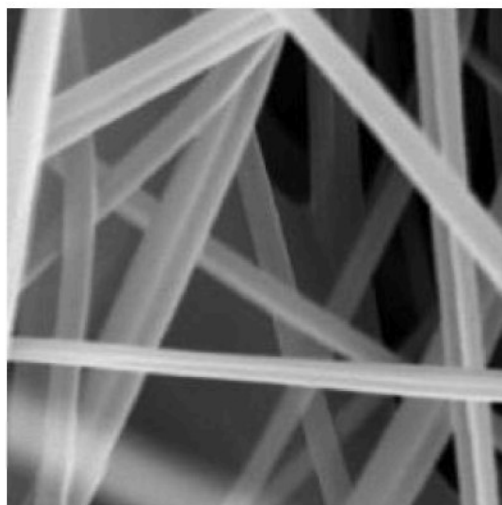
A6-1



A6-2



A3-1



A3-2

Příloha č.2 - Průměry nanovláken

	Experimenty				
	A1	A2	A3	B1	B2
i	průměry nanovláken				
1.	191.76	289.63	366.67	191.76	291.60
2.	227.40	321.59	611.11	169.49	306.96
3.	214.39	372.88	576.27	169.49	227.40
4.	246.78	264.75	561.12	217.06	312.53
5.	182.55	271.19	752.66	151.60	312.53
6.	197.66	182.55	575.27	214.39	445.86
7.	214.39	303.20	340.67	273.30	312.53
8.	143.82	214.39	748.84	151.60	271.19
9.	135.59	279.53	445.86	206.20	306.96
10.	143.82	289.63	479.39	172.85	360.34
11.	244.44	191.76	461.07	191.76	237.29
12.	305.08	197.66	685.55	312.53	237.29
13.	169.49	271.19	610.17	217.06	365.10
14.	258.16	182.55	526.24	151.60	386.50
15.	191.76	169.49	827.56	239.70	303.20
16.	203.39	305.08	1256.07	246.78	360.34
17.	169.49	258.16	408.19	246.78	239.70
18.	182.55	289.63	677.97	244.44	237.29
19.	135.59	227.40	518.54	291.60	303.20
20.	206.20	169.49	452.26	239.70	406.78
21.	291.60	244.44	546.59	214.39	406.78
22.	374.42	214.39	827.56	217.06	378.99
23.	191.76	273.30	406.78	197.66	203.39
24.	217.06	217.06	686.39	273.30	374.42
25.	237.29	264.75	479.39	244.44	338.98
26.	182.55	217.06	475.79	191.76	237.29
27.	312.53	151.60	546.59	172.85	365.10
28.	169.49	227.40	791.36	239.70	239.70
29.	227.40	239.70	445.86	303.20	319.80
30.	197.66	244.44	576.27	217.06	413.78
31.	345.70	239.70	340.67	217.06	408.19
32.	319.80	239.70	667.72	273.30	378.99
33.	333.86	305.08	440.68	227.40	227.40
34.	264.75	151.60	546.59	273.30	378.99
35.	239.70	345.70	715.09	305.08	291.60
36.	246.78	431.45	543.43	271.19	374.42
37.	182.55	349.00	543.43	169.49	271.19
38.	273.30	273.30	456.05	217.06	227.40
39.	386.50	197.66	434.11	264.75	271.19
40.	203.39	169.49	408.19	206.20	305.08
41.	206.20	258.16	485.35	197.66	378.99

42.	139.77	135.59	790.64	203.39	237.29
43.	227.40	287.64	610.17	214.39	428.78
44.	237.29	227.40	374.42	169.49	217.06
45.	246.78	258.16	611.11	151.60	246.78
46.	122.22	169.49	424.74	244.44	246.78
47.	172.85	319.80	698.83	203.39	345.70
48.	239.70	203.39	577.27	169.49	440.68
49.	197.66	203.39	959.99	191.76	340.67
50.	214.39	312.53	474.58	182.55	312.53
51.	197.66	237.29	715.09	169.49	279.53
52.	151.60	182.55	827.56	122.22	396.77
53.	169.49	197.66	761.77	191.76	345.70
54.	197.66	287.64	547.64	151.60	374.42
55.	244.44	271.19	819.89	169.49	273.30
56.	182.55	237.29	1055.76	151.60	312.53
57.	273.30	197.66	625.05	169.49	246.78
58.	135.59	273.30	579.25	182.55	305.08
59.	172.85	258.16	698.83	237.29	306.96
60.	169.49	273.30	461.07	191.76	338.98
61.	214.39	143.82	535.98	203.39	264.75
62.	258.16	319.80	374.42	169.49	440.68
63.	273.30	237.29	543.43	169.49	289.63
64.	264.75	217.06	577.27	191.76	197.66
65.	258.16	239.70	819.19	287.64	246.78
66.	372.88	244.44	761.77	143.82	338.98
67.	271.19	169.49	731.76	197.66	353.91
68.	237.29	239.70	610.17	169.49	335.58
69.	191.76	172.85	915.88	135.59	289.63
70.	169.49	246.78	580.25	143.82	461.07
71.	237.29	264.75	577.27	122.22	360.34
72.	239.70	182.55	633.27	122.22	374.42
73.	338.98	214.39	546.59	182.55	239.70
74.	239.70	182.55	788.45	122.22	372.88
75.	303.20	182.55	808.60	169.49	312.53
76.	246.78	237.29	559.07	151.60	360.34
77.	203.39	227.40	559.07	143.82	333.86
78.	246.78	169.49	485.35	182.55	258.16
79.	333.86	217.06	904.52	239.70	395.32
80.	440.68	206.20	820.59	237.29	378.99
81.	206.20	203.39	517.44	169.49	366.67
82.	338.98	273.30	434.11	169.49	431.45
83.	271.19	227.40	526.24	169.49	306.96
84.	151.60	169.49	592.98	203.39	151.60
85.	289.63	139.77	611.11	191.76	441.98
86.	197.66	271.19	509.60	203.39	305.08
87.	197.66	305.08	568.24	122.22	386.50
88.	169.49	214.39	527.33	227.40	546.59

89.	214.39	237.29	652.05	172.85	374.42
90.	182.55	237.29	599.72	206.20	424.74
91.	169.49	182.55	711.86	197.66	406.78
92.	271.19	169.49	647.63	169.49	305.08
93.	360.34	271.19	542.37	239.70	321.59
94.	289.63	237.29	454.79	227.40	378.99
95.	203.39	306.96	378.99	122.22	378.99
96.	305.08	182.55	881.36	135.59	319.80
97.	206.20	169.49	555.97	122.22	217.06
98.	273.30	287.64	378.99	172.85	338.98
99.	291.60	191.76	481.79	135.59	271.19
100.	303.20	306.96	773.74	203.39	340.67
$\bar{x}$ [nm]	232.96	237.40	603.38	197.09	326.33
s [nm]	63.17	54.82	163.37	45.43	69.77
v [%]	27.04	23.09	27.08	23.05	21.38
min[nm]	122.12	135.59	340.67	122.22	151.60
max[nm]	440.68	431.45	1256.07	312.53	546.59

Tab.1.: Zjištěné hodnoty distribuce nanovlákněných průměrů z experimentů, při nichž vznikaly nanovlákněné vrstvy požadovaného charakteru.

Experimenty				
	A3	A6	A9	A12
i	průměry nanovláken			
1.	366.67	718.29	643.18	2638.60
2.	611.11	611.11	909.59	846.62
3.	576.27	518.54	677.97	2005.52
4.	561.12	912.74	1007.87	967.42
5.	752.66	1380.29	1316.37	919.02
6.	575.27	944.30	1160.49	919.02
7.	340.67	773.74	610.17	859.99
8.	748.84	849.49	1250.11	755.43
9.	445.86	1032.65	909.59	1813.03
10.	479.39	677.97	757.99	835.76
11.	461.07	740.35	1084.75	2155.82
12.	685.55	733.33	1037.09	906.51
13.	610.17	333.86	1086.86	1154.59
14.	526.24	508.47	625.05	1108.19
15.	827.56	686.39	1054.67	1114.35
16.	1256.07	481.79	970.70	974.47
17.	408.19	517.44	790.64	1297.93
18.	677.97	535.98	862.91	1337.77
19.	518.54	1003.87	1250.11	1510.86
20.	452.26	526.24	773.00	1730.57

21.	546.59	409.59	824.78	1156.57
22.	827.56	695.53	767.03	787.97
23.	406.78	814.27	1441.38	2508.20
24.	686.39	625.05	639.59	1722.64
25.	479.39	526.24	730.19	1004.46
26.	475.79	881.36	816.38	1730.57
27.	546.59	509.60	698.01	1418.92
28.	791.36	338.98	963.57	1838.04
29.	445.86	730.19	881.36	1197.30
30.	576.27	305.08	745.76	1203.01
31.	340.67	431.45	912.11	948.36
32.	667.72	474.58	1493.07	1290.88
33.	440.68	372.88	773.00	1859.03
34.	546.59	440.68	767.03	1705.33
35.	715.09	658.19	970.70	1627.24
36.	543.43	406.78	891.73	1577.38
37.	543.43	338.98	698.01	1635.64
38.	456.05	611.11	757.99	919.02
39.	434.11	935.13	1335.44	859.99
40.	408.19	1100.00	963.57	1500.24
41.	485.35	857.57	949.15	906.51
42.	790.64	997.56	904.52	1216.22
43.	610.17	1203.75	1034.87	813.62
44.	374.42	651.17	643.18	2192.56
45.	611.11	1335.87	643.18	2459.50
46.	424.74	813.56	1007.87	2572.90
47.	698.83	551.82	677.97	1099.92
48.	577.27	1064.43	773.00	1290.88
49.	959.99	889.79	1185.96	730.85
50.	474.58	970.70	1032.65	1081.08
51.	715.09	955.19	730.19	1013.51
52.	827.56	838.60	546.59	1154.59
53.	761.77	868.22	434.11	1208.69
54.	547.64	1132.93	677.97	1878.57
55.	819.89	1055.76	529.51	1283.78
56.	1055.76	740.35	698.01	2706.08
57.	625.05	912.74	579.25	1359.77
58.	579.25	909.59	1397.66	1218.09
59.	698.83	838.60	949.15	1282.00
60.	461.07	592.01	1288.14	1756.76
61.	535.98	547.64	862.91	1124.55
62.	374.42	530.59	773.00	1297.93
63.	543.43	990.04	1122.23	695.65
64.	577.27	681.35	1732.47	2332.79
65.	819.19	445.86	941.86	1634.24
66.	761.77	305.08	1261.09	1051.10
67.	731.76	445.86	733.33	1969.92

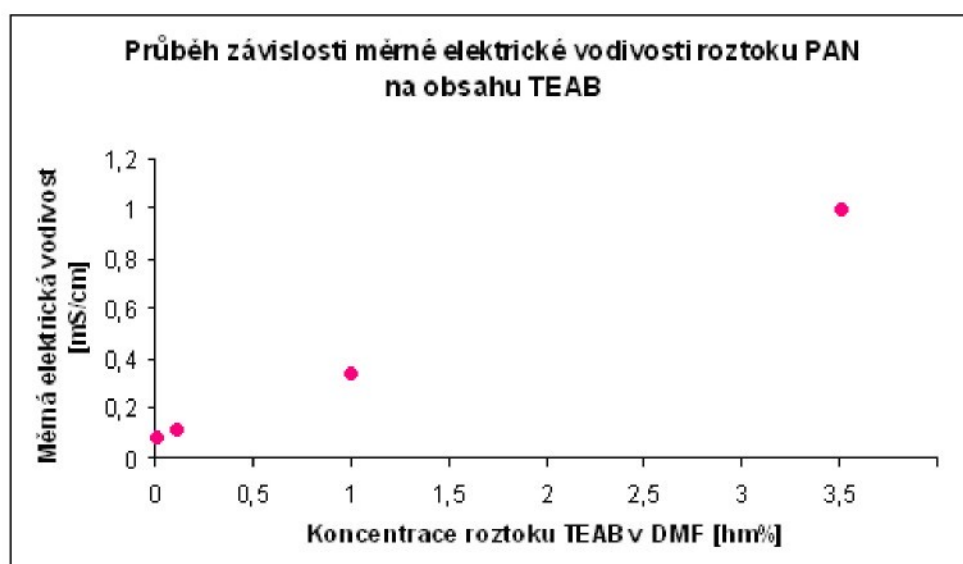
68.	610.17	408.19	1007.87	1242.21
69.	915.88	976.01	610.17	1004.46
70.	580.25	428.78	963.57	1358.09
71.	577.27	568.24	383.52	2028.15
72.	633.27	419.30	559.07	2005.52
73.	546.59	312.53	677.97	1481.87
74.	788.45	345.70	813.56	1559.92
75.	808.60	312.53	958.79	1518.39
76.	559.07	600.68	757.99	974.47
77.	559.07	882.01	542.37	665.46
78.	485.35	671.15	958.79	2104.38
79.	904.52	730.19	949.15	1907.51
80.	820.59	488.89	542.37	1099.92
81.	517.44	203.39	671.15	1218.09
82.	434.11	217.06	827.56	1218.09
83.	526.24	508.47	542.37	1099.92
84.	592.98	509.60	677.97	854.67
85.	611.11	303.20	949.15	1218.09
86.	509.60	485.35	912.11	2399.36
87.	568.24	652.05	1273.78	2567.57
88.	527.33	1029.30	1158.51	919.02
89.	652.05	748.84	1534.06	1461.71
90.	599.72	647.63	1397.66	1819.31
91.	711.86	681.35	922.13	1332.64
92.	647.63	440.68	1455.65	1601.79
93.	542.37	652.05	883.96	1483.41
94.	454.79	1194.16	733.33	1783.83
95.	378.99	1424.13	904.52	2150.52
96.	881.36	1153.04	1184.02	1635.64
97.	555.97	1017.51	1222.22	2163.22
98.	378.99	1562.63	912.11	1855.34
99.	481.79	287.64	1222.22	1083.19
100.	773.74	509.60	1486.90	1913.49
$\bar{x}$ [nm]	603.38	695.91	915.56	1444.04
s [nm]	163.37	286.57	269.98	502.23
v [%]	27.08	41.18	29.49	34.78
min[nm]	340.67	203.39	383.52	665.46
max[nm]	1256.07	1562.63	1732.47	2706.08

Tab.2.: Zjištěné hodnoty distribuce nanovláknenných průměrů v závislosti na rostoucí relativní vlhkosti.

Příloha č.3 - Elektrická vodivost roztoků

Koncentrace PAN [hm%]	Koncentrace TEAB [hm%]	Naměřené hodnoty [mS]	Měrná el. vodivost [mS/cm]
20	3,5	2,6	0,867
20	1	0,92	0,306
20	0,1	0,31	0,103
20	0	0,27	0,09

Tab.3.: Hodnoty elektrické vodivosti 20 hm % roztoku PAN s přidavkem TEAB.



Obr.1.: Graf závislosti průběhu měrné elektrické vodivosti 20 hm% roztoku PAN na zvyšující se množství TEAB obsaženého v roztoku.

Koncentrace PAN [hm%]	Koncentrace TEAB [hm%]	Naměřené hodnoty [mS]	Měrná el. vodivost [mS/cm]
18	3,5	3,02	1,006
18	1	1,03	0,343
18	0,1	0,35	0,117
18	0	0,29	0,097

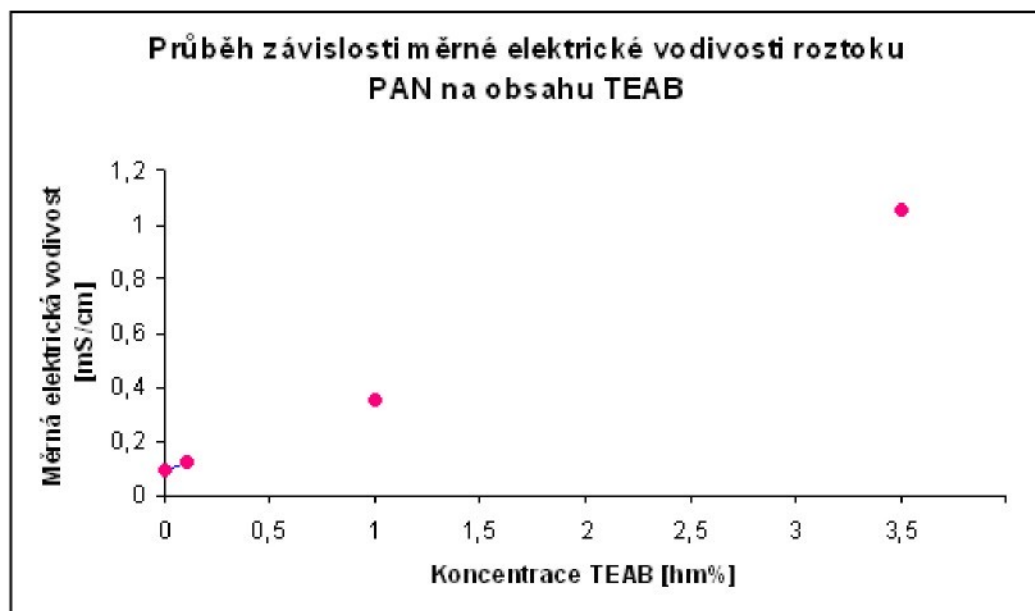
Tab.4.: Hodnoty elektrické vodivosti 18 hm % roztoku PAN s přidavkem TEAB.



Obr.2.: Graf závislosti průběhu měrné elektrické vodivosti 16 hm% roztoku PAN na zvyšující se množství TEAB obsaženého v roztoku.

Koncentrace PAN [hm%]	Koncentrace TEAB [hm%]	Naměřené hodnoty [mS]	Měrná el. vodivost [mS/cm]
16	3,5	3,16	1,053
16	1	1,06	0,352
16	0,1	0,36	0,12
16	0	0,3	0,1

Tab.5.: Hodnoty elektrické vodivosti 16 hm % roztoku PAN s přidavkem TEAB.



Obr.3.: Graf závislosti průběhu měrné elektrické vodivosti 16 hm% roztoku PAN na zvyšující se množství TEAB obsaženého v roztoku.