

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



LIBEREC 2008

MIROSLAVA RYSOVÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

Studijní program: B3107 Textil

Studijní obor: Netkané textilie

Katedra netkaných textilií

**Vlastnosti nanovlákenných vrstev nanesených na
lineární útvary**

**Properties of nanofiber webs covering linear
formations**

Autorka: Miroslava Rysová

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ondřej Novák

Konzultant bakalářské práce: prof. RNDr. Oldřich Jirsák, CSc.

Počet stran textu: 70

Počet obrázků: 33

Počet tabulek: 14

Počet příloh: 4

P r o h l á š e n í

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

Souhlasím s umístěním bakalářské práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou 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 bakalářské práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

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

V Liberci, dne 12. května 2008

.....

Podpis

P o d ě k o v á n í

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Novákovi za jeho zájem a odborné rady, konzultantu prof. RNDr. Jirsákovi, CSc. za podnětné připomínky a Filipovi Sanetrníkovi za pomoc při práci v poloprovozu KNT.

V neposlední řadě chci vyjádřit vděk svým rodičům a blízkým za jejich podporu a lásku.

Anotace

Tato práce se zabývá zjišťováním vlastností nanovlákených vrstev nanesených na lineární útvary s použitím různých procesních parametrů a zařízení.

V první části této práce jsou popsány základní teoretické poznatky vztahující se ke zkoumané problematice. Tedy teorii přípravy nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování, jejich vlastnostem a možnostem ovlivnění těchto vlastností různými parametry. Dále je zde vypracována rešerše z oblasti tvorby lineárních útvarů z nanovláken.

Experimentální část se zabývá popisem jednotlivých zařízení použitých k povrstvování lineárních útvarů nanovláknou. Dále popisuje postupy výroby na těchto zařízeních a procesní parametry obměňované v jejím průběhu. Následuje vyhodnocení kvality a zjišťovaných vlastností nanovlákených vrstev vyrobených na jednotlivých zařízeních a jejich vzájemné porovnání. Zjištěné výsledky slouží k navržení dalších zlepšení výsledného zařízení.

Klíčová slova

Nanovlákno, elektrostatické zvlákňování, nanovlákenná příze.

Annotation

This graduate thesis deals with a research of properties of nanofiber webs deposited on filament by various process parameters and set-ups.

The first part of this thesis describes basic theoretical findings associated with the surveyed subject. Theory of nanofiber making by electrospinning, these nanofibers' properties and possibilities of their affecting by various parameters. There is also a short recherche from a creation area of the linear formations from nanofibers.

The experimental part is focused on description of set-ups used to make linear formations covered with nanofibers. Furthermore it describes processing samples and used process parameters. Quality and required properties of nanofiber webs covering filaments, created on various set-ups, are evaluated and compared with one another. Final reached values are used to propose improvements of resulting set-up.

Key words

Nanofibers, electrospinning, nanofibrous (nanofiber) yarn.

Seznam symbolů a zkratek

apod.	a podobně
atd.	a tak dále
CH ₂ Cl ₂	dichlormethan
DMAc	dimethylacetamid
DMF	dimetylformamid
kap.	kapitola
M _w	molekulová hmotnost hmotnostní
NaCl	chlorid sodný
např.	na příklad
NOMEX	polymetafenylenizoftalamid
obr.	obrázek
PAL	povrchově aktivní látka
PAN	polyakrylonitryl
PEO	polyethylenoxid
PHBV	polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerát
PLLA	kyselina poly-L-mléčná
PMIA	poly (m-isoftalamid)
PMMA	polymetylmetakrylát
PP	polypropylen
popř.	popřípadě
PUR	polyuretan
PVA	polyvinylalkohol
PVAc	polyvinylacetát
PVC	polyvinylchlorid
PVDF	polyvinyldifluorid
PVDF-co-HFP	polyvinyldifluorid-co-hexafluorpropylen
RH	relativní vlhkost
SEM	skenovací elektronový mikroskop
tab.	tabulka
tzv.	tak zvaný
viz	pohlední

Obsah

1	ÚVOD	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
2	TEORETICKÁ ČÁST	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
2.1	Nanovlákna a metody jejich přípravy	Chyba! Záložka není definována.
2.2	Elektrostatické zvlákňování	Chyba! Záložka není definována.
2.2.1	Vývoj a princip elektrostatického zvlákňování	Chyba! Záložka není definována.
2.2.2	Parametry procesu elektrostatického zvlákňování	Chyba! Záložka není definována.
2.2.3	Metoda elektrostatického zvlákňování Nanospider	Chyba! Záložka není definována.
2.3	Možnosti výroby lineárních útvarů z nanovláken	Chyba! Záložka není definována.
2.3.1	Patent Antonia Formhalse	Chyba! Záložka není definována.
2.3.2	Systémy využívané k přípravě přízí z nanovláken	Chyba! Záložka není definována.
2.3.2.1	Systémy využívající kapalný kolektor	Chyba! Záložka není definována.
2.3.2.2	Systémy využívající pevný kolektor	Chyba! Záložka není definována.
2.3.2.3	Nanovlákkenné příze zpevněné zákrutem	Chyba! Záložka není definována.
2.3.2.4	Hybridní nanovlákkenné příze	Chyba! Záložka není definována.
2.4	Klasické lineární útvary	Chyba! Záložka není definována.
2.4.1	Příze, její vlastnosti a výroba	Chyba! Záložka není definována.
2.4.2	Tvarování lineárních útvarů	Chyba! Záložka není definována.
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
3.1	Cíl experimentu	Chyba! Záložka není definována.
3.2	Použité materiály a měřící zařízení	Chyba! Záložka není definována.
3.3	Zařízení použitá k povrstvování lineárních útvarů nanovlákn	Chyba! Záložka není definována.
3.3.1	Původní zařízení	Chyba! Záložka není definována.
3.3.2	Modifikovaná zařízení	Chyba! Záložka není definována.
3.3.3	Výsledné zařízení Z4	Chyba! Záložka není definována.
3.4	Příprava vzorků	Chyba! Záložka není definována.
3.5	Výsledky experimentu	Chyba! Záložka není definována.
4	DISKUZE VÝSLEDKŮ	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
5	ZÁVĚR	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
	POUŽITÁ LITERATURA	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.
	Přílohou část	

1 Úvod

Netkaná textilie je definována jako vrstva z přírodních a /nebo uměle vyrobených, s výjimkou papíru a výrobků zpracovaných z příze, která jsou vzájemně spojena několika způsoby. Vlákna v netkané textilii mohou být orientována náhodně nebo jednosměrně a vzájemně spojena třením a/nebo kohezí a/nebo adhezí. [1, 2]

Netkané textilie zahrnují široké spektrum technologií a produktů.

Do této skupiny lze zařadit i elektrostatické zvláčňování. Tato technologie je jednou z metod přípravy nanovláken, která jsou díky svým jedinečným vlastnostem vynikajícími kandidáty pro řadu speciálních aplikací. Možnosti jejich použití jsou však omezeny jejich nedostačujícími mechanickými vlastnostmi. Z tohoto důvodu jsou zkoumány způsoby jejich zpevnění, které umožní výrobu pevných plošných útvarů z nanovláken.

Jednou z těchto technologií je i výroba lineárních útvarů povrstvených nanovláknem. Pevnost nosných lineárních útvarů umožňuje jejich zpracování běžnými textilními technologiemi.

2 Teoretická část

2.1 Nanovlákna a metody jejich přípravy

Přesná definice nanovláken neexistuje. Obecně jsou popisována jako vlákna, jejichž průměr se pohybuje v submikronovém rozsahu, nejčastěji mezi 400 nm a 800 nm. [3]

Velmi jemná vlákna s průměrem řádově v nanometrech se vyznačují několika výjimečnými vlastnostmi. Vlastnosti nanovláken se dají obecně rozdělit na geometrické a mechanické. Mezi geometrické vlastnosti patří průměr nanovláken a jeho distribuce, struktura a jejich orientace. Nanovlákna mají průměr vzhledem k vláknům konvenčním až 100krát menší. Z toho vyplývá i další specifická vlastnost a tou je velký měrný povrch, tedy poměr povrchu vláken k jejich objemu, velká pórovitost vlákkenné vrstvy a malý rozměr pórů. Zkoumání geometrických vlastností nanovláken se provádí pomocí elektronových mikroskopů SEM (scanning electron microscopy), FESEM (field emission scanning electro microscopy), TEM (transmission electron microscopy) a AFM (atomic force microscopy). [4]

Mechanické vlastnosti nanovlákenných vrstev a jejich chování při zkouškách jsou závislé na orientaci jednotlivých vláken v dané vrstvě. Tato orientace se odvíjí od způsobu jejich výroby. Nanovlákenné vrstvy vytvářené na stacionárním kolektoru se při tahových zkouškách chovají jako izotropní, zatímco vrstvy tvořené na kolektoru pohyblivém (válcový) mají izotropní vlastnosti, tedy vykazují v různých směrech různé mechanické vlastnosti. Z toho plyne, že orientace nanovláken v pavučině je závislá na druhu použitého kolektoru, popř. jeho rychlosti, ale také dalších parametrech zvlášťování. Měření mechanických vlastností nanovlákenných vrstev je prováděno pomocí klasických měřících zařízení. Měření mechanických vlastností jednotlivých nanovláken je nejen vlivem jejich malého průměru velice problematické. Proto jsou tradiční metody a normy nevyhovující. [5]

Výjimečné vlastnosti tedy činí nanovlákna optimálními kandidáty pro mnoho důležitých aplikací. Mohou být použita pro vysoce účinné filtry, separační membrány, výztuhy pro kompozitní materiály, biologické a kosmetické aplikace. V oblasti biomedicíny jsou mohou být použita pro výrobu umělých orgánů, krevních cév,

k účelům tkáňového inženýrství, pro systémy cíleného doručení léčiv, k výrobě obvazovin a dýchacích masek (roušek). Dále oblast použití nanovláken zahrnují ochranné oděvy, nanoelektrické aplikace, vodíkové nádrže pro palivové články a další.

[6]

Nanovlákná je možné připravit hned několika způsoby. Jsou to tyto:

- Dloužení
- Podložková syntéza
- Fázová separace
- Elektrostatické zvlákňování

[7]

Pro tuto práci je využívána pouze metoda elektrostatického zvlákňování, která je blíže popsána dále.

2.2 *Elektrostatické zvlákňování*

2.2.1 *Vývoj a princip elektrostatického zvlákňování*

Historický vývoj této metody přípravy nanovláken začal již roku 1745, kdy Bose vytvořil pomocí působení vysokého napětí na kapalinu na konci skleněné kapiláry aerosolový spray.

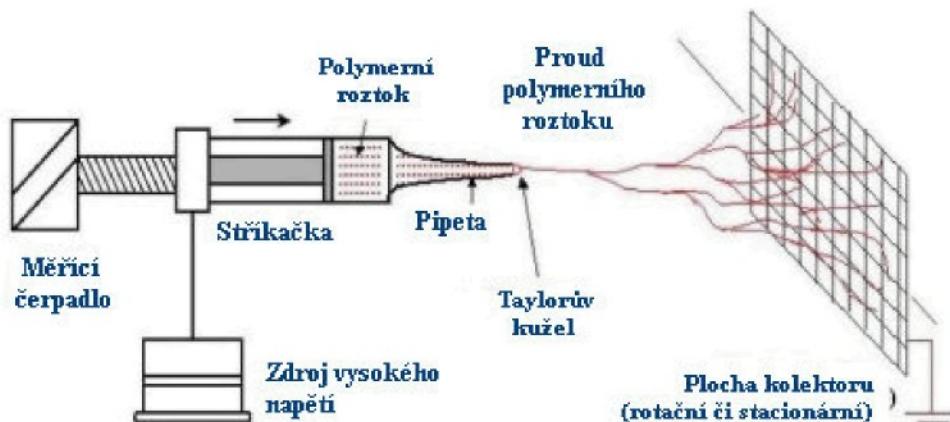
Nestabilitou vznikající na elektricky nabitéch kapkách se zabýval roku 1882 také Lord Raleigh a později také Zeleny. Vývojem zařízení pro elektrostatické zvlákňování se zabývali Formhals(v letech 1934- 1944), Vonnegut a Neubauer (1952), Simons (1966) a mnoho dalších. Velice podstatný výzkum pro technologii elektrostatického zvlákňování provedl roku 1964 Taylor, který analyzoval podmínky vzniku kuželovité geometrie na povrchu nabitéch kapek a určil kritický elektrický potenciál pro formování kuželu kapaliny na konci kapiláry.

[3, 8, 9]

Proces elektrostatického zvlákňování byl patentován roku 1934 Formhalsem, který navrhl zařízení pro přípravu polymerních vláken využívající elektrostatických sil.

Elektrostatické zvlákňování je tedy proces, který vytváří nanovlákna z elektricky nabitého polymerního roztoku či taveniny.

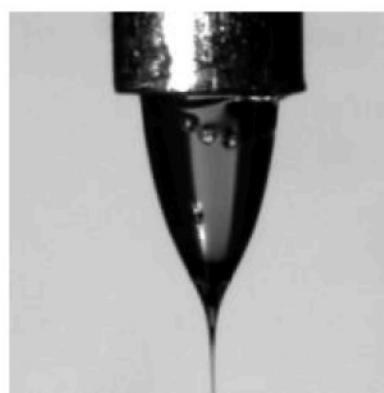
[7]



Obr. 1 Schéma principu elektrostatického zvlákňování. [6]

Schéma principu elektrostatického zvlákňování je uvedeno na obr. 1. Jeho hlavními součástmi jsou stříkačka s pipetou připojené ke zdroji vysokého napětí a uzemněný kolektor.

V důsledku elektrického pole mezi kapilárou a kolektorem je na povrchu kapaliny indukován elektrický náboj. Vzájemná odpudivost nábojů a stažení povrchových nábojů k opačné elektrodě způsobí sílu přímo opačnou povrchovému napětí. Jak intenzita elektrického pole vzrůstá, hemisférický povrch kapaliny ve špičce kapilární trubičky se prodlužuje, až vytvoří kuželový tvar známý jako Taylorův kužel (obr.2). Dalším zvýšením elektrického napětí je dosaženo kritické hodnoty, při které



Obr. 2 Taylorův kužel. [6]

odpudivá elektrická síla překoná povrchové napětí a ze špičky Taylorova kuželu je vypuzen nabité proud kapaliny. Vytékající proud polymerního roztoku podstoupí nestability a proces prodlužování, což způsobí, že se proud stane velmi dlouhým a tenkým. Mezitím se odpaří rozpouštědlo a zanechá po sobě nabité polymerní vlákno. Je-li použita polymerní tavenina, dojde k jejímu ztuhnutí ochlazením pod teplotu tání.

[3]

2.2.2 Parametry procesu elektrostatického zvlákňování

Schopnost polymeru formovat se do vláken je označována jako zvláknitelnost a ve skutečnosti je to soubor vlastností tuto schopnost ovlivňujících.

[3]

Parametry elektrostatického zvlákňování se dají rozdělit následně:

Parametry polymerního roztoku

- Molekulová hmotnost a její distribuce
- Viskozita
- Koncentrace polymeru v roztoku
- Povrchové napětí
- Vodivost
- Typ rozpouštědla

Procesní parametry

- Napětí (elektrický potenciál)
- Dávkování (rychlosť polymerního roztoku)
- Teplota polymerního roztoku
- Rychlosť pohybu kolektoru
- Průměr pipety (jehly)
- Vzdálenost špičky pipety a kolektoru

Parametry okolního prostředí

- Vlhkost
- Typ atmosféry a její proudění
- Tlak

[7]

Hodnoty uvedených parametrů nejsou pro různé druhy polymerů stejné a pro každý nový materiál je nutné hledat ideální podmínky procesu.

Vlastnostmi jednotlivých nanovláken a nanovlákných vrstev připravených elektrostatickým zvlákňováním, které jsou těmito parametry ovlivňovány, jsou průměr vláken a jeho distribuce průměrů, hustota případných korálkových defektů vláken, morfologie vláknenné vrstvy, počet a velikost strukturních defektů vrstvy, velikost mezivláknenných pórů, jejich velikostní distribuce a množství mezivláknenných pórů.

Průměry nanovláken mohou být ovlivňovány několika parametry. Jsou závislé na tom, kolik polymeru obsahuje proud kapaliny po vystříknutí z hrotu kapiláry. To je závislé např. na aplikovaném napětí a průměru kapiláry. Čím větší napětí je použito, tím více roztoku je uvolňováno z trysky a objemnější proud roztoku pak vytvoří nanovlákná s větším průměrem.

[5]

Významným parametrem ovlivňujícím vlastnosti nanovláken a jejich vrstev je viskozita polymerního roztoku. Viskoza roztoku závisí na jeho koncentraci a s rostoucí koncentrací roztoku vzrůstá jeho viskozita. Viskoza ovlivňuje vlákný průměr, iniciační tvar kapičky a trajektorii proudu. Se zvyšující se koncentrací roztoku se zvětšuje průměr vláken a velikost mezivláknenných pórů a zároveň dochází k postupnému posunu od kruhových vláken k plochým. U polymerů nízké molekulové hmotnosti, tento posun od kruhových k plochým vláknů nastává při vyšší koncentraci než u polymeru o vysoké molekulové hmotnosti. Viskoza a také povrchové napětí roztoku hrají významnou roli při určování rozsahu koncentrací, z kterého mohou být elektrostaticky zvlákněna kontinuální vlákna. Při nízké viskozitě má povrchové napětí rozhodující vliv na morfologii vláken a pod jistou koncentrací se vytvoří namísto vláken kapky.

Molekulová hmotnost polymeru může mít významný vliv na reologické vlastnosti, elektrickou vodivost, dielektrickou pevnost a povrchové napětí roztoku. S rostoucí molekulovou hmotností se průměr vláken zvyšuje. Při nízké molekulové

hmotnosti vlákna vykazují kruhový příčný průřez, při vysokých molekulových hmotnostech průřez plochý.

Povrchové napětí je zjevně funkcí složení rozpouštědla a je jen zanedbatelně závislé na polymerní koncentraci. Různá rozpouštědla mohou přispívat různým povrchovým napětím, ovšem nižší povrchové napětí rozpouštědla není vždy nutně pro elektrostatické zvlákňování vhodnější. Snížením povrchového napětí polymerního roztoku mohou být získána vlákna bez korálkových defektů.

Co se týká vlivu vzdálenosti kapiláry a kolektoru, ta má za následek, že s rostoucí vzdáleností kapilára – kolektor se snižuje průměrný průměr vláken. Při nižších vzdálenostech kapilára – kolektor jsou pozorovány kapky.

Také přídavek aditiv do polymerního roztoku může mít za následek změnu vlastností vláken, např. vlákna bez korálkových defektů.

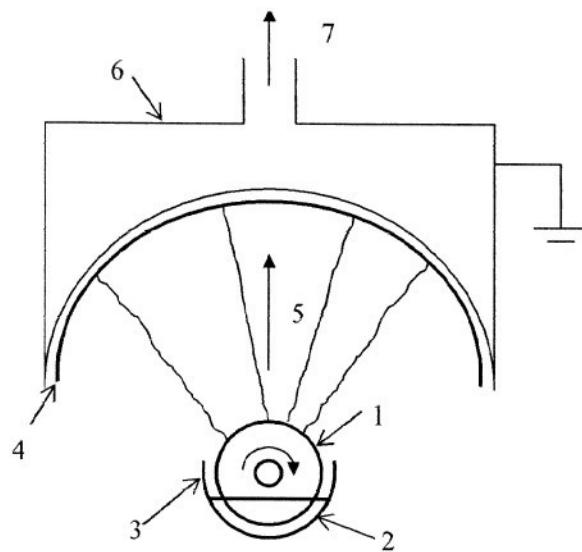
Dalším významným parametrem procesu elektrostatického zvlákňování je hodnota použitého napětí (popř. elektrického proudu). Zvýšení elektrického proudu se odráží ve zvýšení hmotnostního průtoku z kapilární špičky k uzemněnému cíli, když všechny další proměnné (vodivost, dielektrická konstanta a rychlosť toku roztoku od kapilární špičky) jsou udržovány konstantní. Obecně vyšší aplikované elektrické napětí vypudí více kapaliny v proudu, co má za následek větší vlákenný průměr.

[3]

2.2.3 Metoda elektrostatického zvlákňování Nanospider

Zařízení Nanospider, které bylo vyvinuto na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci, umožňuje kontinuální výrobu nanovláken bez použití kapiláry či trysky.

Základním principem tohoto zařízení je nahrazení zvlákňovací kapiláry válcem umístěným v nádobce naplněné polymerním roztokem. Tento válec je napájen stejnosměrným proudem a poháněn motorem. Při otáčení válce ulpívá na jeho povrchu vrstva polymerního roztoku. Vlivem působení elektrického napětí vzniká na povrchu válce velké množství drobných Taylorových kuželů. Polymerní proud je oddělen z povrchu každého z nich a vlivem působení elektrostatických sil se větví a protahuje směrem k uzemněné elektrodě. Během této cesty ulpívá na nosné textilii, která je vedena těsně pod uzemněnou elektrodou.



Obr. 3 Schéma zařízení Nanospider

1 - otáčivý kovový válec spojený se zdrojem napětí, 2 - zvlákňovaný roztok, 3 - zásobní nádoba, 4 - nosná vrstva, 5 – směr tvorby nanovláken, 6 – uzemněná sběrná clona, 7- odsávání vzduchu
[10]

Průměry nanovláken vyrobených na tomto zařízení se pohybují mezi 100 a 300 nm. Plošné hmotnosti vrstev nanesených na podkladové textilii jsou $0,1 - 5 \text{ g.m}^{-2}$. Produkce zařízení Nanospider je $1 - 5 \text{ g.m}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pracovní šíře a materiály na něm zpracovávané jsou vodorozpustné síťovatelné polymery. [6]

2.3 Možnosti výroby lineárních útvarů z nanovláken

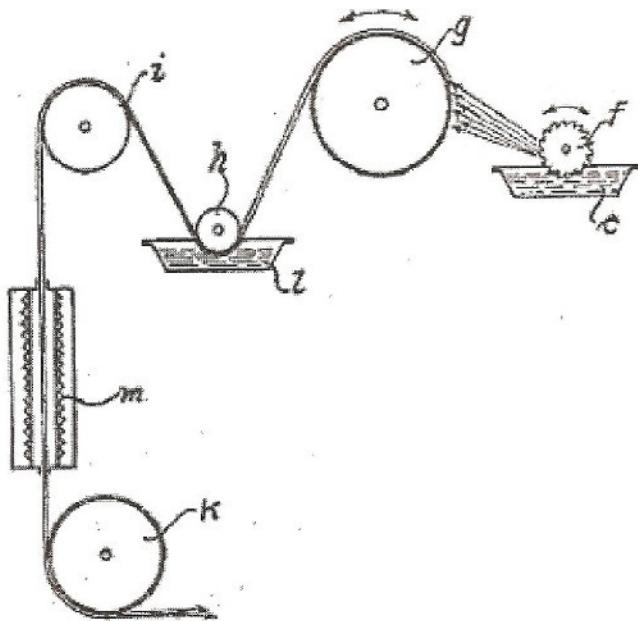
Předtím, než mohou být vlákna zpracována do plošné textilie, vyjma textilie netkané, je nezbytné, aby byla formována do spojité příze, monofilu, multifilu. Právě toto představuje pro elektrostaticky zvlákněná vlákna, vzhledem k jejich nedostačující pevnosti nutné k jejich zpracování tradičními textilními technikami, značný problém. Z těchto důvodů tedy vyvstávají snahy o aplikaci velmi přesně řízeného procesu elektrostatického zvláknování, při němž by byla z nanovláken získávána příze o struktuře odlišné od struktur tvořených většinou metod elektrostatického zvláknování, které jsou schopny utvářet pouze splet náhodně orientovaných vláken či vláken urovnaných.

V současné době již existuje několik metod schopných takovéto příze úspěšně formovat a tato oblast se neustále vyvíjí. [7]

2.3.1 Patent Antonia Formhalse

Prvním, kdo se problematikou tvorby přízí elektrostatickým zvláknováním zabýval, byl Němec Anton Formhals, který v rozmezí let 1934 a 1944 publikoval sérii patentů, popisujících experimentální zařízení pro produkci polymerních vláken s použitím elektrostatické síly. Formhals ke svým pokusům použil polymerní roztok acetátu celulózy. Mezi dvěma elektrodami opačné polarity tak poprvé zvláknil polymerní roztok do jemných filamentů, které zachytily na uzemněném kolektoru. [3]

Jeden z Formhalsových patentů uvádí popis teoretické metody pro výrobu přízí. Roztok polymeru je zvláknován v elektrostatickém poli vytvářeném dvěma elektrodami v podobě ozubeného kola a obruče. Vlivem vysokého napětí jsou produkována tenká vlákna z hrotů ozubeného kola, která jsou zachycena obručí. Z důvodu navázání vzniklého svazku vláken je nutné provést zastavení zařízení. Svazek vláken na obruči je rozdělen a navázán na pomocnou přízi, která slouží k jejímu navedení do dalších částí zařízení. Ozubené kolečko je následně uvedeno v chod a obruč je roztočena stejnou rychlosťí jakou se odvádí svazek nanovláken ze zvláknovacího prostoru. Otáčení obruče zároveň zajišťuje zákrut vláken. Vzniklá příze je dále vedena vymývacím zařízením a následně přivedena do prostoru, kde je zajištěno sušení a dloužení.



Obr. 4 Schéma zařízení na zvlákňování roztoku v elektrostatickém poli podle A. Formhalse [11]

Schéma principu elektrostatického zvlákňování podle A. Formhalse, znázorněné na obr. 11 se skládá z nádoby (kádě) – c, ozubeného kola – f, vodivé obruče – g, vymývacího zařízení – l, h, kladky – i a sušícího a dloužícího zařízení – m, k. [11]

2.3.2 Systémy využívané k přípravě přízí z nanovláken

Technologie výroby nanovlákenných přízí, se dají rozdělit do dvou základních skupin, a to na základě používaného kolektoru. Ten může být pevný či kapalný. Obecně jsou parametry ovlivňující formování a morfologii ukládaných vláken u pevného i kapalného kolektoru shodné nebo podobné. [12]

Pro oba typy kolektorových systémů se dají zobecnit i některé další trendy pozorované u vláken připravených metodou elektrostatického zvlákňování. Jedná se například o zpozorovaný fakt, že průměry vláken vzrůstají s rostoucí koncentrací zvlákňovaného polymerního roztoku. A pro obě technologie je společný i výskyt

„korálkových“ útvarů na povrchu vláken, který se právě s rostoucí koncentrací polymerního roztoku snižuje, či dokonce zcela vymizí. [13]

Hlavním rozdílem těchto dvou systémů je možnost manipulace s ukládanou vrstvou a tvorba požadované vlákenné struktury, a to v případě kolektoru kapalného. Zatímco u pevných kolektorů je modifikace vlákenné struktury bez poškození vláken téměř nemožná, u kapalného systému je bez problémů možné ukládaná vlákna přemístit a přetvořit. [12]

Důležitým parametrem při zvlákňování na kapalný kolektor je jeho složení. Jedná-li se o kapalinu, která není pro zvlákňovaný polymer rozpouštědlem- např. voda, je jeho výhodou koagulace vláken, a to zejména pokud je použité rozpouštědlo jen málo těkavé. [7]

Výzkumy vlivu povrchového napětí a vodivosti použité lázně na proces tvorby nanovlákenné příze prokázaly, že přídavek soli (NaCl), pro zvýšení vodivosti, či detergentu, za účelem snížení povrchového napětí do destilované vodní lázně vede k noření vláken, které má za následek zvýšení tahové síly působící na odváděnou přízi. A toto zvýšené namáhání vláken působí obtíže při získávání kontinuální nanovlákenné příze. [13]

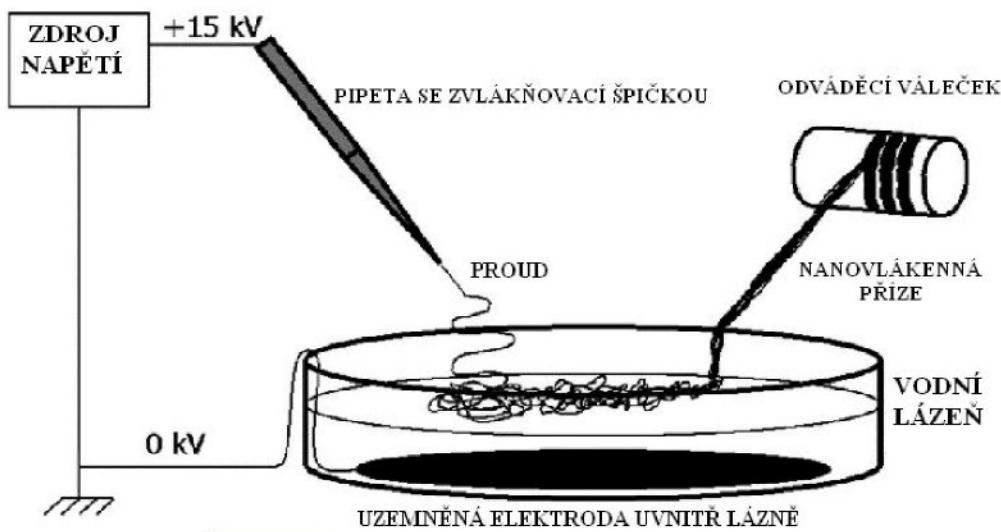
2.3.2.1 Systémy využívající kapalný kolektor

Kapalný systém pro tvorbu kontinuální příze

Tento postup se zabývá tvorbou nepřetržitých přízí získaných elektrostatickým zvlákňováním na vodní hladinu. Celý proces se skládá ze zvlákňování na vodní hladinu, protahování vzniklých vláken a jejich odtahu při současném formování výsledné příze.

Polymerní roztok je umístěn ve skleněné pipetě a spádově odváděn skrz její špičku. Do zvlákňovacího roztoku je umístěna měděná drátová elektroda. Použitá pipeta má délku 150 mm a je na ni nasazena PP špička o objemu 200 μl a se zkosením 10°. Tato špička redukuje průměr otvoru kapiláry až na 0,5 mm a je umístěna 200 mm nad povrchem kolektoru. Rychlosť vytékání polymerního roztoku činí při tomto průměru 1 ml/hod. Kapalný kolektor se skládá z lázně destilované vody umístěné do skleněné petriho misky o průměru 150 mm a výšce 15 mm. Do této lázně je umístěn okrouhlý

kovový plíšek o průměru 140 mm a tloušťce 0,42 mm, který je skrz tenký měděný drát vedený přes okraj misky propojený s uzemněnou elektrodou. Takto uzemněný plíšek je pokryt až do výšky 5 mm destilovanou vodou. Součástí tohoto zařízení, zobrazeného na



Obr. 5 Schéma zařízení pro výrobu nanovlákenných přízí zvlákňováním na vodní hladinu .[13]

obr. 5, je také odváděcí váleček, na který je zformovaná nanovlákenná příze navíjena.

Proces výroby příze se zde skládá ze tří fází. V první fázi se na povrchu vodní lázně tvoří plochá vrstva z náhodně orientovaných vláken. V druhé fázi jsou vlákna tažena přes nebo skrz vodní lázeň, vrstva je protahována a dochází k urovnávání vláken. Ve třetí fázi je vlákenná vrstva odtahována z vodní hladiny do vzduchu. Povrchové napětí vody přetrvávající v odtahované vrstvě, tlačí její vlákna k sobě a formuje trojrozměrnou okrouhlou vlákennou strukturu. Takto utvářená nanovlákenná příze je navíjena na poháněný odváděcí váleček rychlostí 0,05 m/s. Na povrch tohoto válečku musí být přivedena ručně, pomocí skleněné tyčinky. [13]

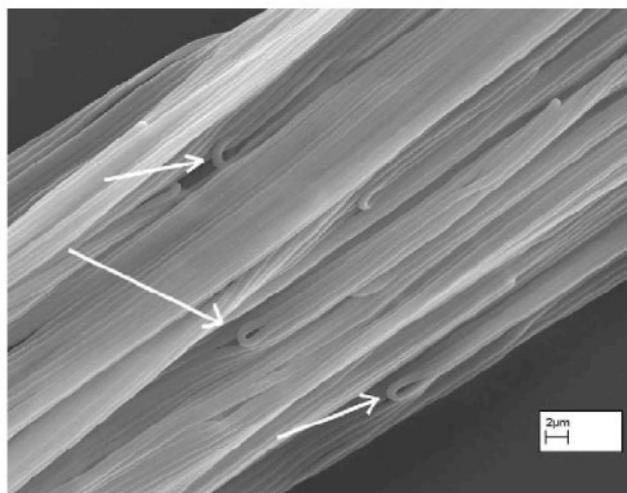
Zmíněné zařízení bylo použito k přípravě nanovlákenných přízí z polymerů, jejichž seznam je uveden v tab. 1.

Polymer	MW	Rozpouštědlo	Koncentrace [hm. %]	Zvlákňovací napětí [kV]	Průměr nanovláken (průměrný) [nm]
PVDF	2500	DMAc	15	20	294
PVDF	2500	DMAc	20	20	1000
PVAc	500 000	DMF	18	15	646
PAN	210 000	DMF	5	15	285

Tab. 1 Přehled polymerů a parametrů užitých pro zvlákňování na vodní hladinu [13]

Roztoky těchto polymerů byly připraveny jejich rozpuštěním v příslušném rozpouštědle při teplotě 40 – 60 °C.

Příze připravené touto metodou vykazují vysoký stupeň urovnání vláken. Jejich mikroskopickou analýzou byla objevena drobná očka, označená na obr. 6 šipkami, vznikající vlivem odtahu a urovnávání vláken do formy příze.



Obr. 6 PVAc nanovlákenná příze vyrobená elektrostatickým zvlákňováním na vodní hladinu. [13]

Tato metoda přípravy přízí z nanovláken se vyznačuje snadným postupem, ale díky nízkým produkčním rychlostem je vhodná pouze pro laboratorní výrobu. [13]

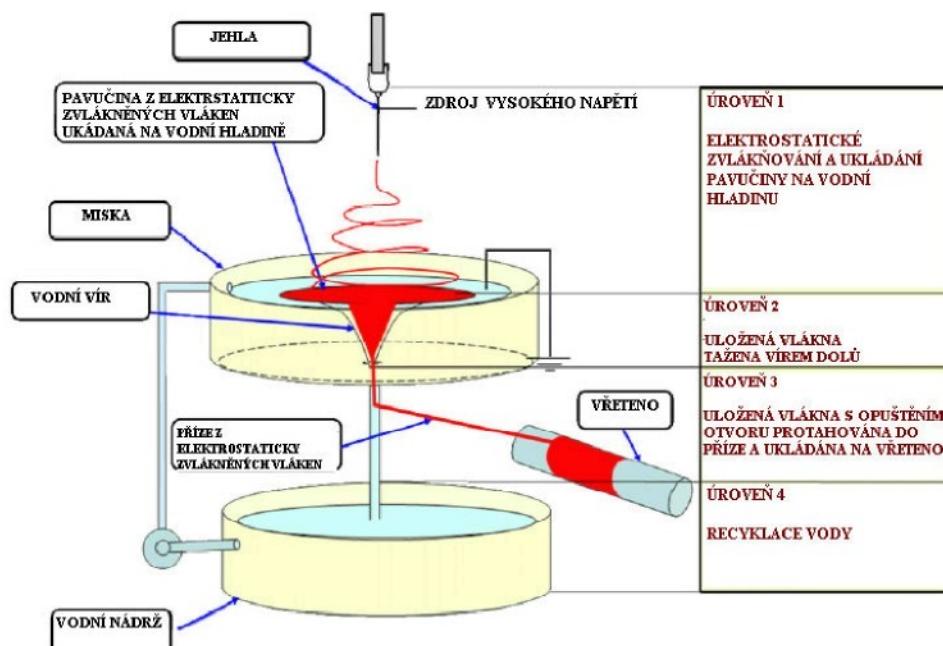
Dynamický kapalný systém pro tvorbu příze z nanovláken

Dalším způsobem výroby nanovlákenných přízí ukládáním na kapalný kolektor je využití pohyblivé hladiny kolektoru.

Pohyb kapaliny může být využit jako nástroj pro manipulaci s nanovlákny. Její vlastnosti jako povrchové napětí, viskozita, rozhraní a vzájemné hydrodynamické interakce, se dají využít ke kontrole a řízenímu pohybu nanovlákenných vrstev. [12]

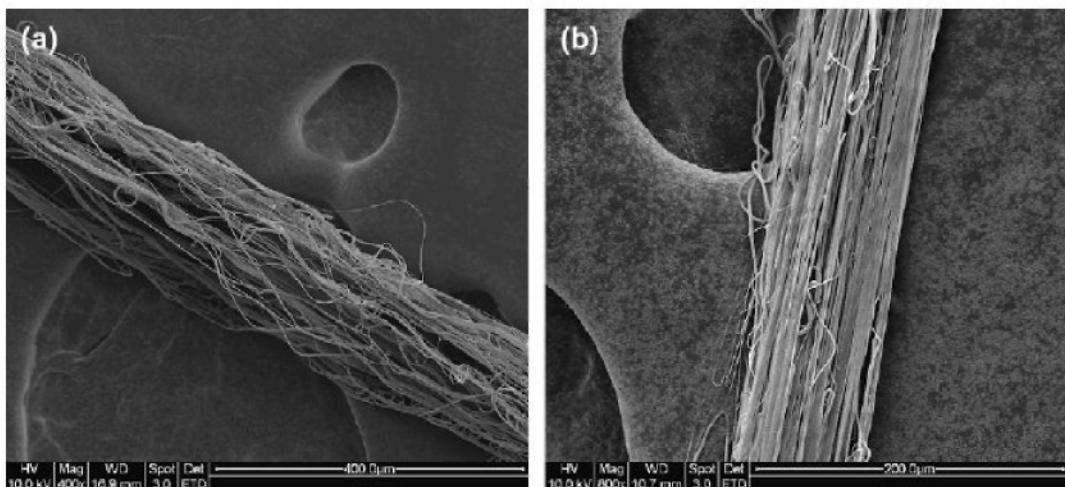
Právě tato vlastnost kapalných systémů je využita v následujícím zařízení. Jeho odlišností oproti zařízení zmíněnému v předchozí kapitole je doplnění o vodní vír, který napomáhá formování nanovlákenné příze. Jeho výhodou je také zrychlení oproti zařízení předchozímu, a to až na $60 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Toto zařízení, zobrazené na obr. 7, se skládá ze zvlákňovací jehly s přívodem polymerního roztoku, k ní je připojen zdroj vysokého napětí a dále ze spodní nádrže a svrchní misky. Ty jsou vzájemně propojeny přečerpávacím potrubím, které se využívá k cirkulaci kapaliny ze spodní nádrže zpět do svrchní misky. Tím se udržuje vodní hladina ve zmíněné misce v konstantní výšce. Výše umístěná nádoba je na dně opatřena otvorem o průměru 5 mm, skrz který prochází kapalina a formuje vodní vír. Do svrchní misky je také umístěn drát za účelem odstranění zbytkového náboje z vodní hladiny. Součástí tohoto zařízení je také otočné vřeteno sloužící ke sběru výsledné příze a jejímu odtahu od dna misky. [12]



Obr. 7 Schéma zařízení pro tvorbu nanovlákenné příze s využitím vodního víru .[12]

Během procesu elektrostatického zvlákňování jsou nanovlákna ukládána na vodní hladinu. Díky přítomnosti vodního víru, vlákna ležící blízko k jeho okraji jsou strhávána padající vodou skrz otvor ve dně misky a formována souběžně do svazků a tvoří tak kontinuální přízi. Příze je ručně přivedena z vodního proudu na otočné vřeteno a tím je zahájen proces odtahu příze. V této fázi se celý proces stává cela kontinuálním. Výsledná příze navíjená na vřeteno je tvořena vysoce urovnanými vlákny. Vlákna jsou takto výrazně orientována díky tomu, že vlákna protékají vírem. Čímž jsou protahována a slučována ve směru vodního toku a následně jsou protahována odtahem na vzduchu. Takovéto protahování a jeho míra má na usazování jednotlivých vláken v přízi zásadní vliv, což je z obr. 8 patrné.



Obr. 8 SEM snímky přízí zvlákněných a) bez protahování na vzduchu;
b) s použitím protahování na vzduchu.[12]

Složení zvlákňovácího roztoku použitého k přípravě nanovlákenných přízí na tomto zařízení, jeho koncentrace a průměry jednotlivých vláken v přízích jsou zaznamenány v tab. 2. Tento polymerní roztok byl připraven rozpouštěním při teplotě 60 °C. Vzdálenost zvlákňovaní jehly od kolektoru činila 120 mm a byla udržována konstantní odtahová rychlosť 63 m/min. Upravována byla kromě koncentrace polymerního roztoku také jeho dávkovací rychlosť, a to rozmezí 1 – 15 ml/hod. Průměrná hodnota průměru jednotlivých nanovláken tedy vznikala nejen se zvyšující se koncentrací, ale i intenzivnějším dávkováním polymerního roztoku. [12]

Polymer	Mw	Rozpouštědlo	Koncentrace [hm. %]	Dávkovací rychlosť [ml/hod]	Zvlákňovací napětí [kV]	Průměr nanovláken (průměrný) [nm]
PVDF-co-HFP	435 000	40% DMAc / 60% aceton	0,08	10	12	463
			0,1	10	12	723
			0,12	10	12	1224

Tab. 2 Vlastnosti polymerního roztoku použitého u dynamického kapalného systému jejich vliv na průměr nanovláken zvlákňovaných do přízí .[12]

2.3.2.2 Systémy využívající pevný kolektor

Zvlákňování na diskový kolektor s ostrou hranou

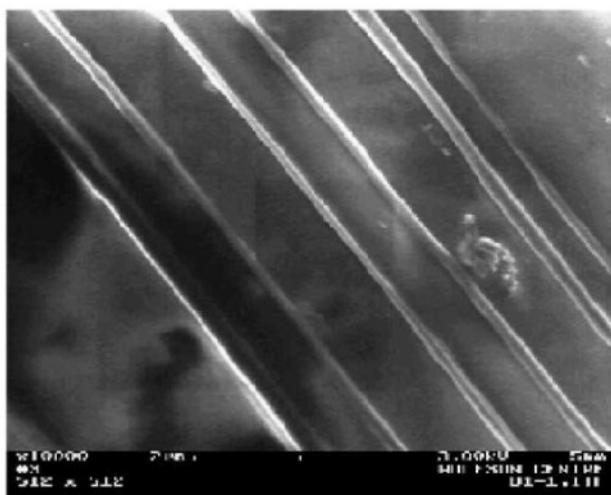
Zvlákňovací zařízení s diskovým kolektorem s ostrou hranou je zobrazeno a popsáno na obr. 9. Polymerní roztok je v této konfiguraci vytlačován skrz zvlákňovací jehlu připojenou ke zdvoji vysokému napětí. Proud nanovláken je následně přitahován k uzemněnému rotačnímu diskovému kolektoru. Ostrá hrana kolektoru značně soustředí elektrostatické pole. Zvlákňovaná nanovlákná jsou proto přitahována k jeho hraně, na níž se jeho rotačním pohybem usazují a získávají tak značnou orientaci ve směru rotace.

[5]



Obr. 9 Schéma zařízení pro zvlákňování na diskový kolektor s ostrou hranou [5].

Vlákna nanesená na kolektor si udržují pravidelnou vzájemnou vzdálenost. Toto je vysvětlováno tak, že nanovlákna si před dosažením uzemněného kolektoru udržují dostatečný zbytkový náboj, aby se navzájem odpuzovala. Tento fakt ovlivňuje morfologii ukládaných vláken. Jakmile je jednou nanovlákno na hranu kolektoru naneseno, uplatní se jeho odpudivá síla na následující nanášené vlákno. Vzdálenosti mezi jednotlivými nanovláknami nanesenými na hranu kolektoru se pohybují v rozmezí 1 – 2 μm . Tento trend je patrný na obr. 10.



Obr. 10 Paralelně urovnánaná nanovlákna zvlákněná na hranu rotačního diskového kolektoru.[5]

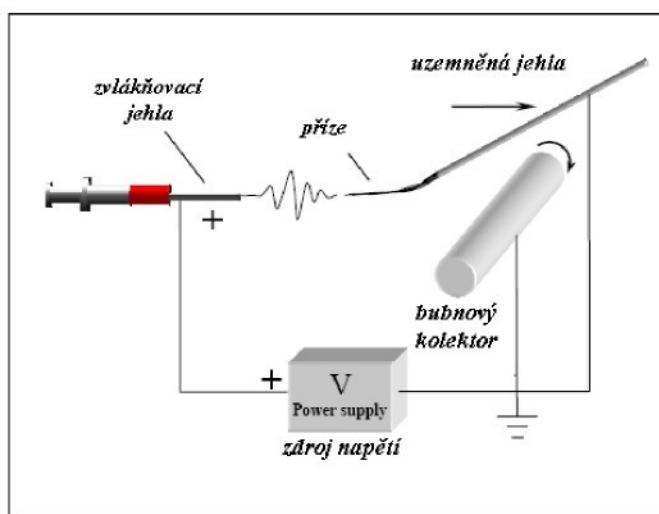
Toto zařízení bylo využito k tvorbě příze z PEO nanovláken o průměrech 100 – 400 nm. Rychlosť diskového kolektoru byla udržována na konstantní hodnotě 22 m.s^{-1} , tedy 1070 otáček za minutu.

Velice podstatným parametrem tohoto zařízení je obvod diskového kolektoru, neboť takto připravená nanovlákkenná příze dosáhne pouze délky jemu rovné. [5]

Výroba nanovlákkenné příze „samosvazkováním“

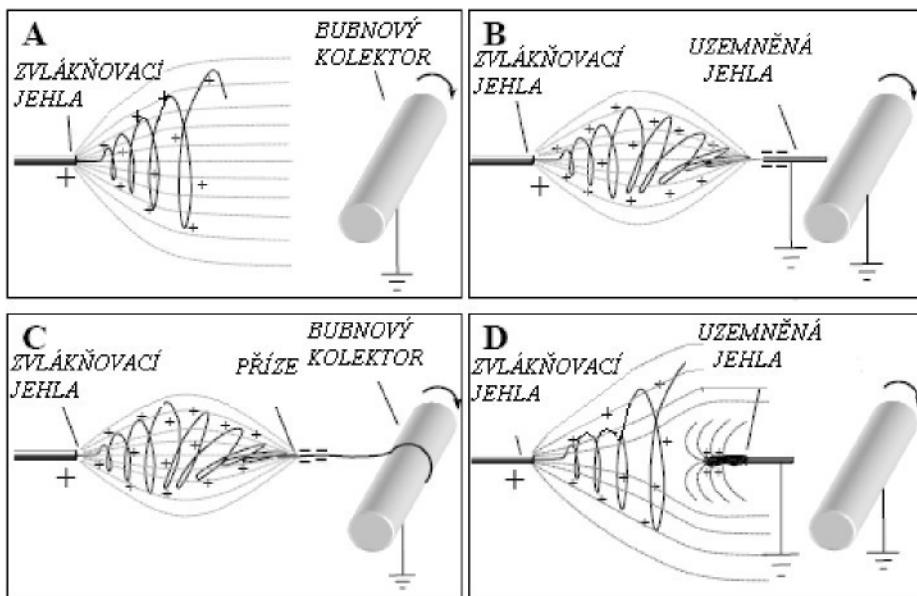
Jak je patrné z obr. 11, toto zařízení se skládá ze tří základních součástí. Jedná se zdroj vysokého napětí, zvláčňovací jehlu a uzemněný kolektor. Kromě toho je ještě doplněno o uzemněnou kovovou jehlu, která slouží k iniciaci procesu „samosvazkování“ a k navedení svazku vláken na povrch rotačního kolektoru.

Princip „samosvazkování“ je popsán dále. Působením elektrického pole se kapička polymerního roztoku utvořená na špičce zvlákňovací jehly mění svůj tvar z kulovitého až na tzv. Taylorův kužel. Jakmile náboj akumulovaný na povrchu kapky překoná povrchové napětí, proud polymeru vytryskne z jejího povrchu. (viz obr. 12a). Tento pozitivně nabity výtrysk se začíná protahovat a větvit směrem k uzemněnému kolektoru. V této chvíli je uzemněná kovová jehla vykývnuta směrem k zvlákňovací jehle a na jejím povrchu je vytvořen záporný náboj. Následkem toho dochází ke změně tvaru elektrostatického pole. Jakmile se uzemněná jehla přiblíží k polymernímu proudu, tento se začne soustředně sbíhat k její špičce a následně na ni usazovat.



Obr. 11 Schéma zařízení pro výrobu nanovlákenné příze „samosvazkováním“. [14]

Usazením vláken a formací jejich příze na špičce uzemněné jehly dochází ke změně náboje v přízi a následně ukládaná vlákna již nepokračují až ke špičce jehly, ale ukládají se na volném konci uzemněné příze. (viz obr. 12b) Díky přítomnosti zbytků rozpuštědla uvnitř vláken je jimi tvořená příze vodivá, což umožňuje, aby byl kladný náboj z vlákna odstraněn. Díky tomu může probíhat připojování dalších vláken na volný konec příze, tedy jejich „samosvazkování“. Následně je jehla nesoucí „samosvazkující“ přízi ručně vykývnuta směrem k rotačnímu uzemněnému bubnovému kolektoru. Tímto pohybem je na něj příze navedena (viz obr. 12c). Proces výroby nanovlákenné příze se tímto stává zcela kontinuálním. [14]



Obr.12 Schéma popisující jednotlivé kroky procesu „samosvazkování“. [14]

Parametry ovlivňující proces „samosvazkování“ jsou rychlosť otáčení bubnového kolektoru, užité napětí, vlhkost vzduchu, ovšem tím zdaleka nejdůležitějším parametrem je vodivost polymerního roztoku. V případě, že je její hodnota nízká, může na uzemněné jehle docházet k tvorbě vrstvy nevodivých vláken dostatečně silné, aby došlo k izolaci špičky jehly a tím i příze. Potom dochází k narušení celého procesu tak, jak je naznačeno na obr. 12d.

Význam elektrické vodivosti polymerního roztoku byl ověřen přidáváním malého množství organické soli do roztoku polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerátu PHBV, čímž bylo potvrzeno, že s rostoucí vodivostí je „samosvazkování“ snazší a probíhá stabilněji.

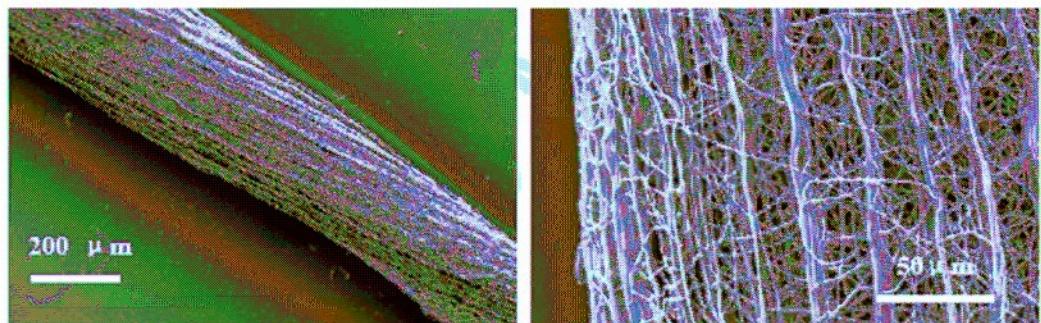
Polymerní roztoky, jejich koncentrace a procesní parametry použité pro tuto technologii jsou zaznamenány v tab. 3.

Polymer	Rozpuštědlo	Koncentrace roztoku [hm. %]	Napětí [kV]	Vzdálenost zvl.jehla-buben [cm]	Rychlosť dávkování [µl/min]
PHBV	CH ₂ Cl ₂	2	10	15	20
PAN	DMF	10	9	15	20
PLLA	CH ₂ Cl ₂ /DMF (75 / 25)	12	18	15	80
PMIA	[bmim][BF ₄]	4	20	20	20

Tab. 3 Složení polymerních roztoků a procesní parametry použité pro výrobu nanovlákkenné příze „samosvazkováním“. [14]

Příze připravené touto metodou vykazují vysoký stupeň orientace nanovláken podél osy příze.

[14]

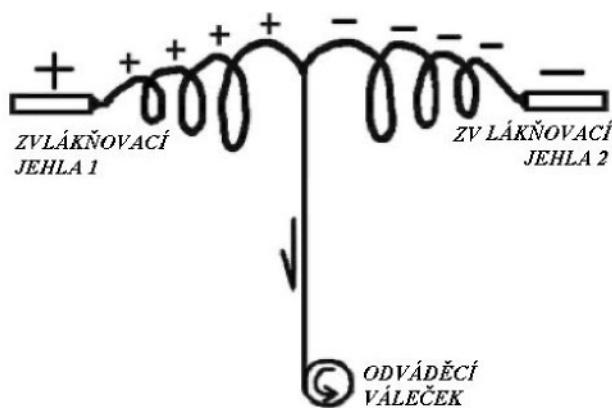


Obr. 13 Snímky příze připravené „samosvazkováním“ roztoku PHBV bez případku organické soli. [14]

Párové elektrostatické zvlákňování

Zařízení pro párové elektrostatické zvlákňování sestává ze dvou zdrojů vysokého napětí opačné polarity, dvojice zvlákňovacích jehel, dvojice řiditelných dávkovacích pump pro dávkování polymerního roztoku a odváděcího válečku. Každý ze zdrojů vysokého napětí je propojen s jednou ze zvlákňovacích jehel, které jsou umístěny v jedné horizontální linii a orientovány hroty jehel směrem k sobě. Polymerní roztok je přiváděn a dávkován do obou těchto jehel současně a ve stejném množství, které činí 5 ml.hod^{-1} .

Do obou těchto jehel jsou přiváděna napětí o hodnotách $+10 \text{ kV}$ a -10 kV . Jehly jsou umístěny ve vzájemné vzdálenosti pohybující se v rozmezí 200 až 400 mm. [15]



Obr. 14 Schéma zařízení pro výrobu nanovlákenné příze párovým elektrostatickým zvlákňováním. [15]

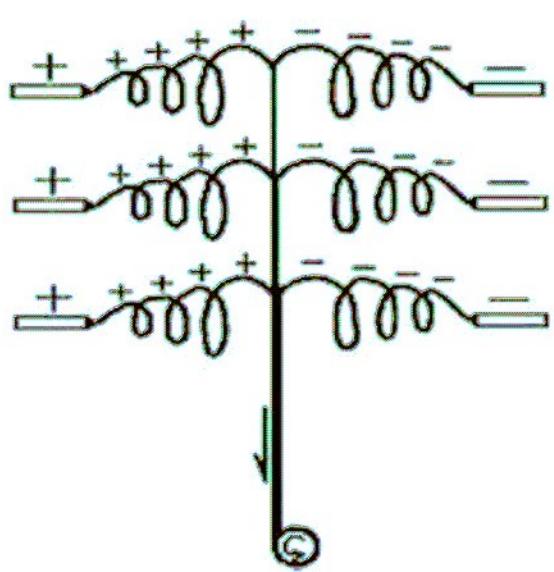
Vlivem působení elektrického pole jsou proudy polymerních roztoků protahovány ze špiček zvlákňovacích jehel za vzniku opačně nabitých nanovláken. Ta se v místě styku formují do podoby nanovláknenné příze. Ta je následně odváděna a protahována odtahovacím válečkem rychlostí $45 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Parametry, které u této metody značně ovlivňují strukturu výsledné příze jsou koncentrace polymerního roztoku a vzdálenost zvlákňovacích jehel. Koncentrace zde neovlivňuje pouze průměry zvlákněných nanovláken, ale také jejich semknutí ve výsledné přízi. Stejně tomu je i u vzájemné vzdálenosti jehel, kdy s klesající vzdáleností vzrůstá míra semknutí vláken v přízi. Tento trend je způsoben změnou velikosti elektrostatického pole. Se snížením vzdálenosti zvlákňovacích jehel roste síla tohoto pole a zároveň klesá vzdálenost, kterou opačně nabité vlákna urazí před vzájemnou srážkou. Se snížením této vzdálenosti klesá míra odpaření rozpouštědla, což způsobuje vzájemné pojení nanovláken, jejich semknutější pozice a nižší dosažený průměr výsledné příze.

[15]

Vícenásobné párové zvlákňování

Zařízení pro zvlákňování nanovláknenných přízí popsané v předcházející kapitole může být modifikováno použitím více párů zvlákňovacích jehel.



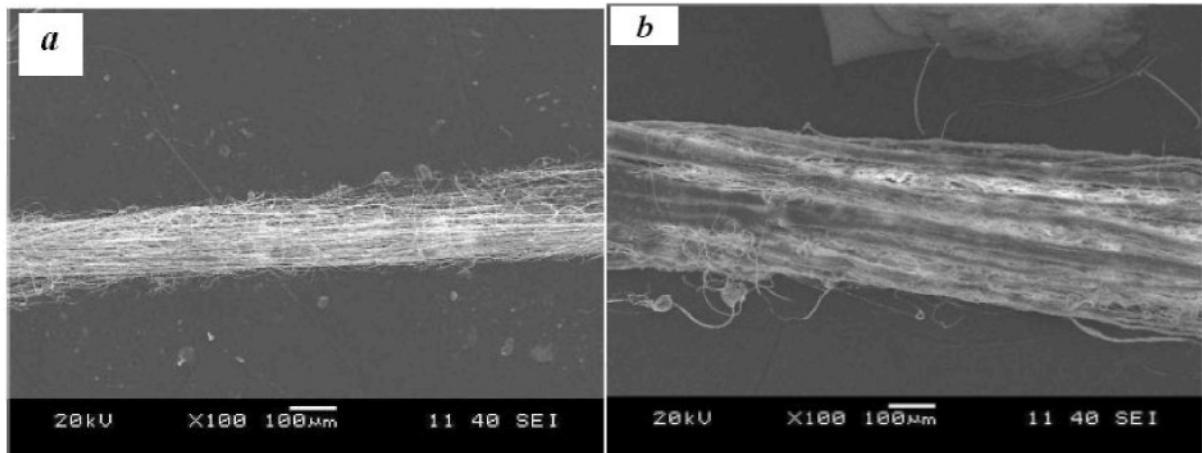
Obr. 15 Schématické znázornění pro vícenásobné párové zvlákňování.[15]

Zařízení zobrazené na obr. 15 se od toho původního liší použitím tří párů opačně polarizovaných zvlákňovacích jehel umístěných do tří horizontál a orientovaných špičkami směrem k sobě. Od původní sestavy se tato liší nejen počtem jehel, ale také použitými procesními parametry. Pro dávkování polymerního zde byla užita rychlosť 15 ml.hod^{-1} u každé z jehel. Napětí k nim přiváděná mají hodnoty $+15 \text{ kV}$ a -15 kV . Rychlosť odtahu výsledné příze zde dosahuje stejné hodnoty jako u zařízení původního, tedy 45 m.min^{-1} .

Výhodou této modifikace oproti jedno-párovému zvlákňování je možnost dávkování roztoků o různých koncentracích do jednotlivých párů zvlákňovacích jehel. Další výhodou oproti původnímu zařízení je možnost výroby příze s lepšími mechanickými vlastnostmi.

Obě zařízení popsaná v této i předešlé kapitole byla použita k přípravě nanovlákenné příze zvlákněné z kompozitní suspenze z PLLA rozpuštěného ve směsi aceton/DMF (1/1) s přídavkem nano- β -trikalciumfosfátu (n-TCP).

U nanovlákenných přízí připravených z tohoto materiálu se přepokládá využití v oblasti tkáňového inženýrství. [15]

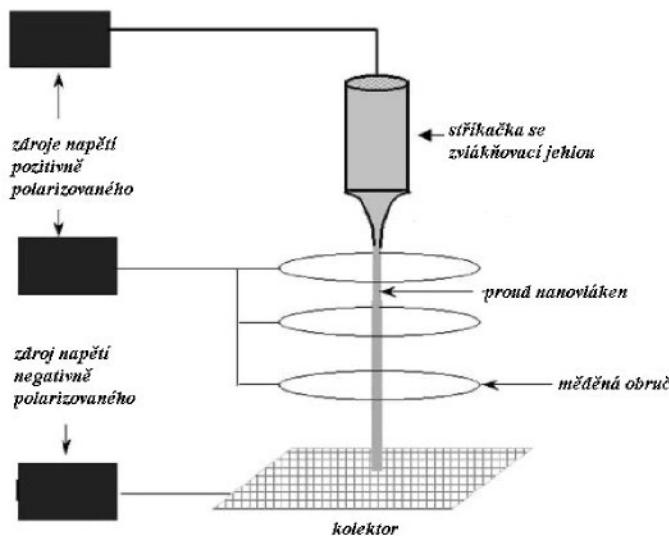


Obr. 16 Snímky kompozitních PLLA/n-TCP nanovlákenných přízí. Koncentrace použitého roztoku je 5% a hmotnostní poměr PLLA/n-TCP je 10/1. Vzájemná vzdálenost párů zvlákňovacích jehel je 30 cm.

- a) Příze připravená párovým zvlákňováním při užití napětí $\pm 10 \text{ kV}$.
- b) Příze připravená vícenásobným párovým zvlákňovacím zařízením se třemi páry jehel a použitým napětím $\pm 15 \text{ kV}$. [15]

Elektrostatické zvlákňování s využitím pomocného elektrického pole

Technologie vícenásobného elektrického pole může být také využita ke snížení chaotického vibračního pohybu nanovláken při cestě ke kolektoru. Tímto způsobem může být kontrolováno ukládání nanovláken během procesu elektrostatického zvlákňování a také připravena příze z vysoce orientovaných nanovláken. [5]



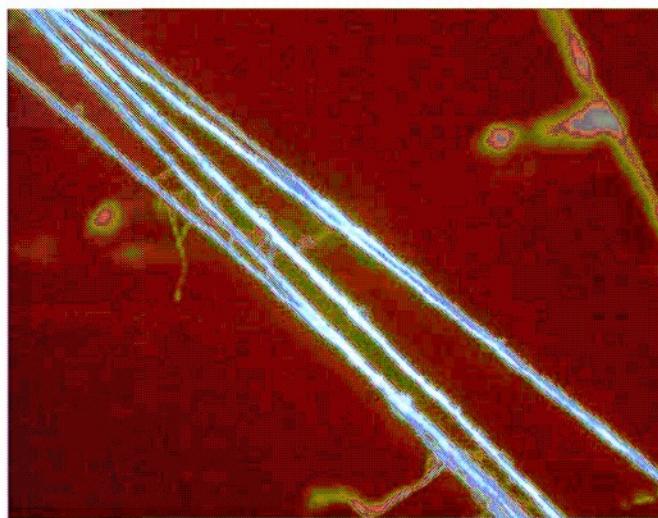
Obr. 17 Zařízení pro elektrostatické zvlákňování s využitím pomocných elektrod.[16]

Schématické zobrazení takového zařízení je na obr. 17. Skládá se ze tří samostatných zdrojů vysokého napětí. První z nich je připojen ke zvlákňovaní jehle s dávkováním polymerního roztoku. Je zdrojem kladného náboje. Druhý zdroj vysokého napětí je spojen s osmi měděnými obručemi propojenými do série. Tento zdroj také poskytuje kladný náboj. Třetí ze zdrojů poskytuje záporný náboj a je připojen ke kolektoru. Použité hodnoty napětí jsou +9 kV pro zvlákňovaní jehlu, +4 až +5 kV pro pomocné obruče a -11 kV pro kolektor. Měděné obruče mají průměr 100 mm a jsou rozmístěny v intervalech 19 mm. Vzdálenost zvlákňovací jehly od kolektoru činí 200 mm.

Zařízení je doplněno o dvě dřevěné latě pohybující se v prostoru mezi nejnižší z obručí a kolektorem. Jejich účelem je sběr vyráběné příze.

Toto zařízení pracuje takto. Kladně nabité proud nanovláken formujících se z polymerního roztoku je po překonání povrchového napětí kapky na hrotu jehly vystřelen směrem k záporně nabitému kolektoru. Během této cesty prochází elektrostatickým polem tvořeným kladně nabitémi obručemi. Síla tohoto pole tlaci

shodně nabité nanovlákna do jeho středu, čímž dochází k jejich urovnávání, napřimování a stlačování. K formování takto připravených nanovláken do podoby příze nedochází v průběhu procesu zvlákňování, ale až po jeho skončení. Po vytvoření dostatečného množství materiálu jsou svazky nanovláken jemně zakroucena do podoby příze, která je zobrazena na obr. 18.



Obr. 18 Příze připravené z PEO nanovláken.[16]

Metoda využívající vícenásobného elektrického pole se vyznačuje značným snížením průměrů tvořených nanovláken oproti metodě klasické. Jedná se o snížení průměrů v řádech desítek procent.

Materiál použitý k přípravě nanovlákenné příze na tomto zařízení byl 7%-ní roztok PEO ve vodě.

[16]

2.3.2.3 Nanovlákenné příze zpevněné zákrutem

Nanovlákna i jejich příze se vyznačují nízkou pevností, která velice omezuje rozsah jejich dalšího možného zpracování. [7]

Bylo zjištěno, že významnými parametry ovlivňujícími mechanické vlastnosti nanovlákenných přízí jsou vnitřní struktura vláken a jejich vzájemná poloha ve struktuře příze, tedy míra jejich uspořádání. A právě tyto parametry mohou být značně ovlivněny

procesem elektrostatického zvlákňování. Napětí aplikované na nanovlákkennou přízi jejím protahováním v průběhu výroby vede k nárůstu její pevnosti.

Zlepšení mechanických vlastností nanovlákkenných přízí lze dosáhnout aplikací několika postupů.

Jedním z nich je vkládání uhlíkových nanotub přímo do zvlákňovaných nanovláken. To běžně vede ke zvýšení pevnosti v tahu a tuhosti. Tato technologie byla využita ke zvýšení pevnosti nanovlákkenné příze připravované na zařízení popsaném na obr. 19. Klíčové parametry pro tuto technologii jsou vzájemná adheze uhlíkových nanotub a použitého polymeru, resp. nanovláken, a stupeň distribuce nanotub ve vláknech příze.

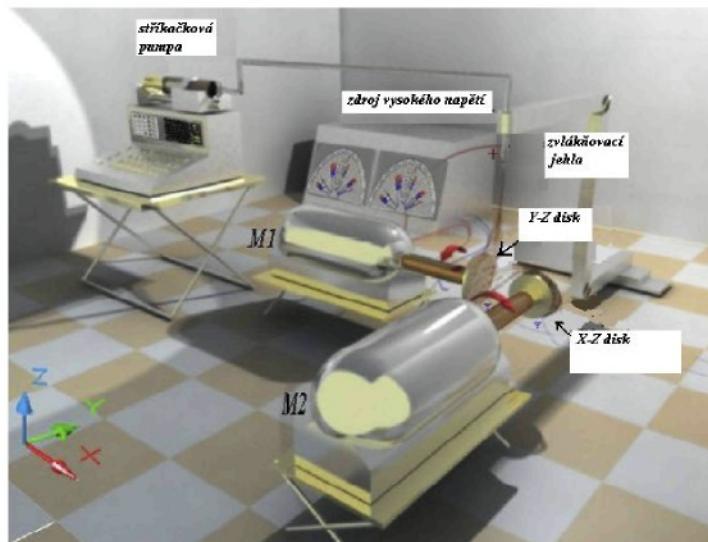
Další možností zlepšení mechanických vlastností nanovlákkenných přízí je aplikace zákrutu. Zákrut reguluje kolísání pevnosti příze, a to zvýšením mezivlákkenných interakcí a třením. Bylo prokázáno, že počáteční modul a pevnost v přetruhu příze vzrůstají právě s rostoucím stupněm zákrutu. Vlastnosti jako průměr příze, počet vláken a stupeň zákrutu na jednotku délky jsou ovlivněny rychlostí otáčení nástroje vkládajícího zákrut. [17]

Udelení zákrutu nanovláknům je vzhledem k jejich nízké pevnosti značně obtížné. Existuje několik metod výroby zakroucených nanovlákkenných přízí. Pro tvorbu zákrutu až po skončení procesu elektrostatického zvlákňování lze využít dvou plochých paralelně umístěných uzemněných elektrod (kolektorů). Nanovlákna se zde díky profilu elektrostatického pole usazují v mezeře mezi těmito elektrodami. Elektrody však nemusejí být pouze ploché, ale také kruhové. Nanovlákna se během elektrostatického zvlákňování ukládají na dvě vodivé obruče. Jakmile jsou nanesena, jedna z obručí začne rotovat kolem své osy a tím vloží vlákkennému svazku, uloženému mezi ní a stacionární obručí, zákrut. Vzájemná vzdálenost takových elektrod se pohybuje v rozmezí 40 mm až 100 mm. Nevýhodou těchto zařízení je, že zakroucené příze na nich vyrobené mohou dosahovat pouze délky odpovídající vzájemné vzdálenosti obou elektrod. [7]

Zakroucenou přízi je však možné připravit i v kontinuální podobě, jak je popsáno v následujících kapitolách.

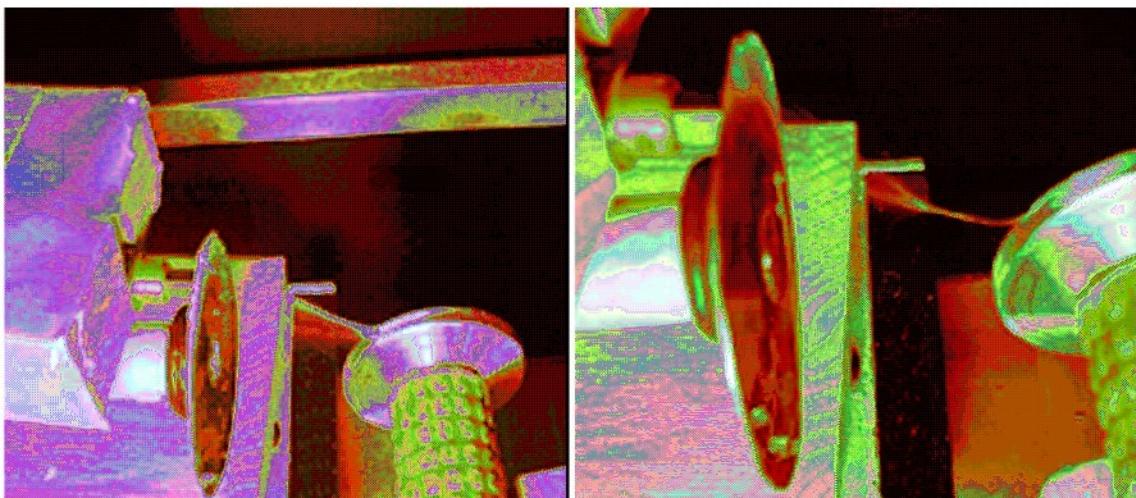
Zakrucování nanovlákenné příze pomocí dvou rotujících disků

Zařízení, jehož schéma je zobrazeno na obr. 19, se sestává ze zdroje vysokého napětí, vertikálně orientované stříkačky o objemu 5 ml a opatřené kovovou jehlou s tupým koncem a připojené k dávkovací pumpě a dále ze dvou rotačních disků. První z těchto disků je orientován v rovině Y-Z, má průměr 60 mm a tloušťku 0,5 mm. Druhý z disků je orientován v rovině X-Z, jeho průměr je 40 mm a tloušťka 4 mm. Tyto disky jsou od sebe vzdáleny 40 mm. [18]



Obr. 19 Schéma zařízení pro výrobu nanovlákenné příze zakroucené pomocí dvou rotujících uzemněných disků.[18]

Polymerní roztok je veden dávkovací pumpou až k hrotu zvlákňovaní jehly, která je připojena ke zdroji vysokého napětí s kladným nábojem. Dávkovací rychlosť je $0,2 \text{ ml.hod}^{-1}$ a použité napětí má hodnotu $+15 \text{ kV}$. Polymerní proud vypuzený ze špičky zvlákňovaní jehly se formuje na dráze 8 cm, až dosáhne hran uzemněných diskových kolektorů rotujících kolem vlastních os. Řízenou rotací jsou vkládány zákruty o hodnotách $100, 250, 500, 750$ a 1000 m^{-1} . Mechanismus zakrucování příze je patrný z obr. 20. Po uplynutí časového úseku 2 min, který je dostačující k vytvoření dostatečně velkého svazku vláken, začne Y-Z disk rotovat kolem své osy a zakrnuje vlákněný svazek v přízi. Příze je navinuta na druhý X-Z odváděcí disk, který je stejně jako ten první poháněn vlastním motorem. Odtahová rychlosť je udržována na 8 m.min^{-1} .



Obr. 20 Průběh zakrucování nanovlákenné příze mezi dvěma uzemněnými rotačními disky.[18]

Průměry zakroucených přízí připravených na tomto zařízení se a za uvedených parametrů se pohybují v rozmezí 5 až 10 μm a průměry nanovláken v nich zpracovaných dosahují hodnoty $80 \pm 50 \text{ nm}$. Orientace nanovláken v přízi je závislá na aplikované hodnotě zákrutu - s vyšší hodnotou zákrutu je zaznamenáváno lepší urovnání vůči podélné ose příze. [18]

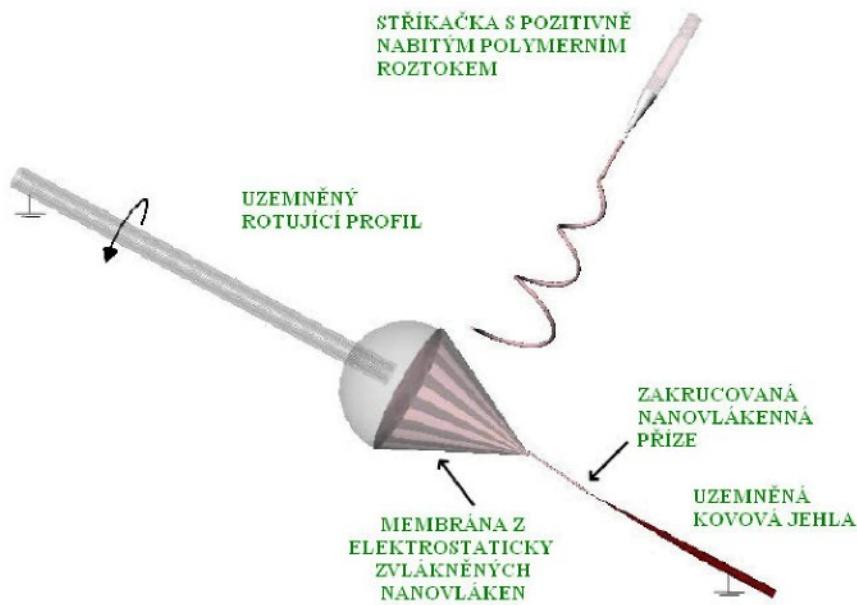
K výrobě kontinuální zakrucované nanovlákenné příze byl použit kompozitní 20%-ní roztok PAD 6 rozpuštěného v 98%-ním roztoku kyseliny mravenčí a s příměsí uhlíkových nanotub v něm dispergovaných. Průměr těchto nanotub má hodnotu $20 \pm 10 \text{ nm}$ a délka se pohybuje v rozmezí 1 – 10 μm . Pro dosažení co nejlepšího stupně dispergace nanotub v roztoku bylo využito ultrazvukového vibračního míchání. [18]

Zakrucování nanovlákenné příze pomocí rotačního a stacionárního kolektoru

Toto zařízení, jehož schéma je na obr.21, se skládá z injekční stříkačky obsahující polymerní roztok připojené ke zdroji kladného vysokého napětí. Ta je umístěna ve výšce 200 mm nad zakrucovací zónou. Ta zahrnuje uzemněnou kovovou jehlu a dutý uzemněný profil rotující kolem své osy. Tento profil je na konci bližším k uzemněné jehle opatřen dutou kovovou polokoulí o průměru 210 mm. [19]

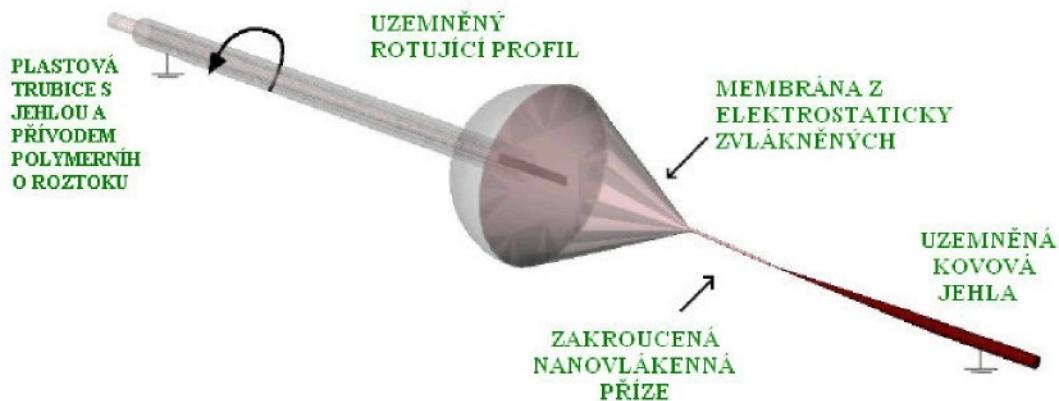
Na špičce stříkačky se díky působení vysokého napětí formuje tzv. Taylorův kužel a proud vláken tryskajících z jeho hrotu se pohybuje směrem k uzemněné

zakrucovací zóně. Zde dochází ke sběru elektricky nabitých nanovláken mezi dvěma uzemněnými kolektory, tedy kovovou jehlou a rotujícím kovovým profilem. Usazující



Obr.21 Schéma zařízení pro zakrucování nanovlákenné příze mezi rotačním a stacionárním kolektorem. [19]

se nanovlákna tvoří mezi nimi membránu, která je pohybem kovového profilu zakrucována. Odtažení uzemněné jehly od rotačního kolektoru vede k výrobě kontinuální zakroucené nanovlákenné příze.

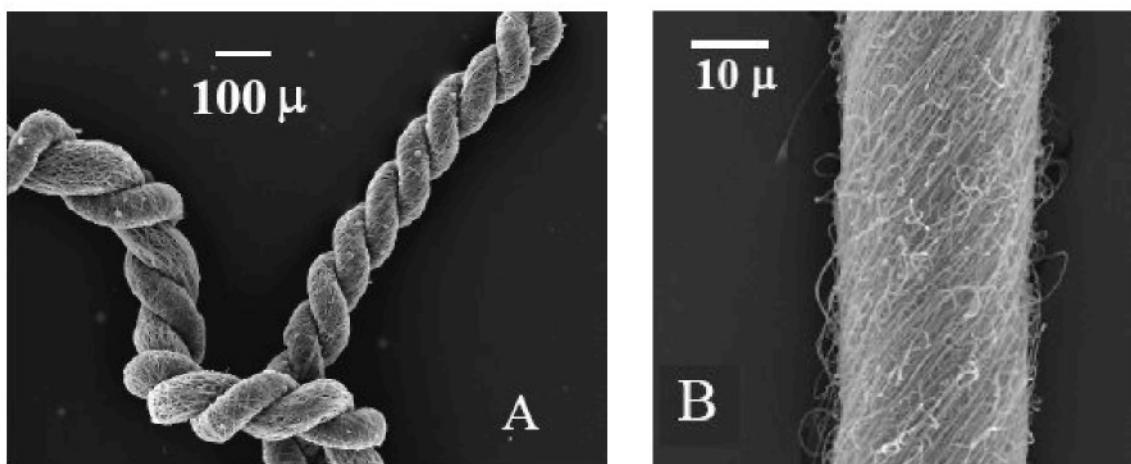


Obr. 22 Modifikované zařízení pro zakrucování nanovlákenné příze mezi rotačním a stacionárním kolektorem. [19]

Toto zařízení je možno různě modifikovat. Zvlákňovaní a zakrucovací zóna mohou být sloučeny. Stříkačka s polymerním roztokem již není umístěna nad rotačním a stacionární kolektorem, ale přímo do dutiny v rotujícím profilu je zavedena plastová trubice s kovovou jehlou na konci. Opačným koncem je do ní přiváděn polymerní roztok a je propojena se zdrojem kladného napětí. Mezi hranou polokoule rotujícího profilu a špičkou kovové jehly je opět formována nanovlákenná membrána, která je pohybem rotujícího uzemněného profilu zakrucována a odtahována pohybem uzemněné jehly.

Parametry jako průměr příze, počet vláken a počet zákrutů na délkovou jednotku jsou regulovány pomocí rychlosti rotace kovového profilu a rychlostí posuvu uzemněné jehly.

Z pokusů prováděných na tomto zařízení se zdá, že na něm mohou být připravovány zakroucené nanovlákenné příze ze všech zvláknitelných polymerů.

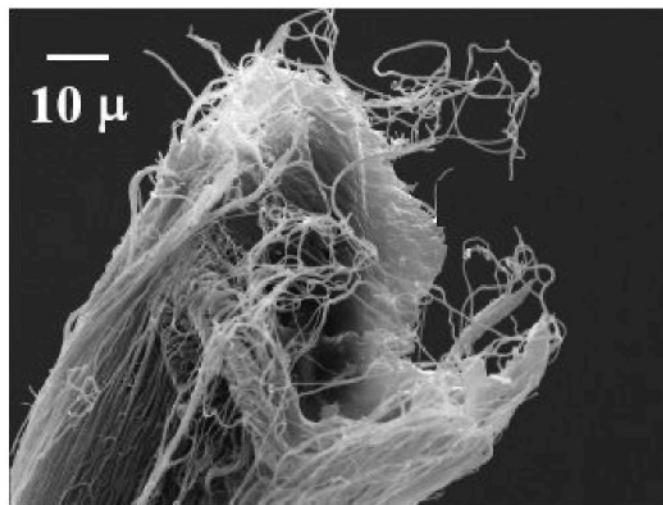


Obr. 23 Zakroucené nanovlákenné příze vyrobené zakrucováním mezi rotačním a stacionárním kolektorem
A) z polymeru Tecophilic
B) z polymeru Nomex ® [19]

Kombinací obou principů těchto sestav lze získat zařízení, na němž mohou být zvlákňovány dva různé polymerní roztoky zároveň. Získaná příze pak má jeden z polymerů ve svém jádře a druhý tvoří její plášt. Odstraněním jádra takovéto příze pak vzniká příze dutá. Ta může být získána rozpuštěním jádra či jeho tepelnou degradací.

Příkladem přípravy takové příze může být dutá zakroucená příze z Nomex® nanovláken, která se připraví z jádrové příze PVA/Nomex® (jádro/plášt') rozpuštěním materiálu tvořícího jádro v horké vodě.

[19]



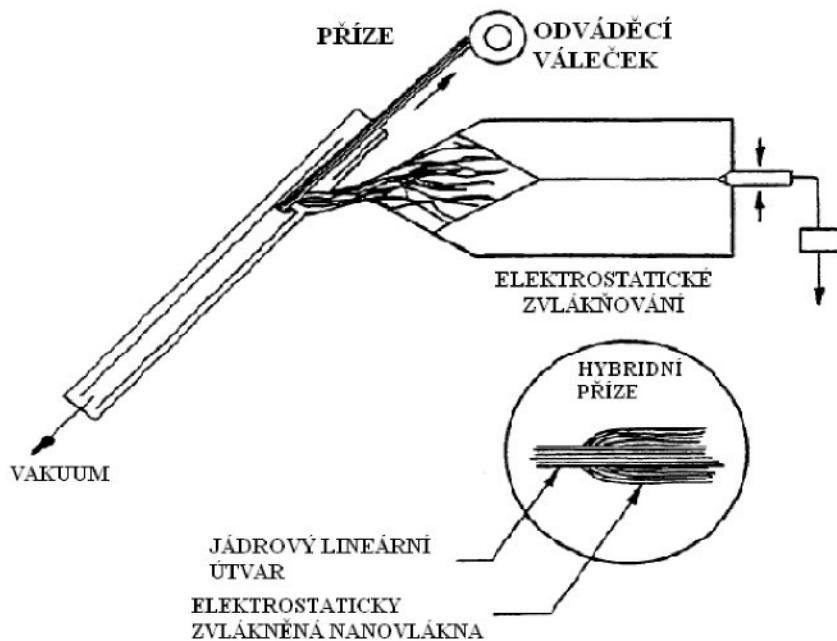
Obr. 24 Dutá zakroucená příze Nomex® příze připravení rozpuštěním PVA jádra horkou vodou. [19]

2.3.2.4 Hybridní nanovlákkenné příze

Vzhledem k obtížnosti zpracovávání nanovláken běžnými textilními technikami, díky jejich nedostatečné pevnosti, byla vytvořena metoda výroby tzv. hybridní nanovlákkenné příze tedy příze s lineárním nosičem. Ta je tvořena v jádru lineárním útvarem poskytujícím pevný nosný materiál a obal tvoří vrstva elektrostaticky zvlákněných nanovláken. Tato metoda tedy kombinuje výhody lineárních útvarů s vyšší pevností a vysoký měrný povrch, který poskytuje nanovlákná.

Zařízení pro výrobu takovýchto hybridních přízí, popsané na obr. 25, sestává ze skleněné trubice o Y profilu, zvlákňovaní jehly s přívodem polymerního roztoku a odtahovacího válečku.

[7]



Obr. 25 Zařízení pro výrobu hybridní příze. [20]

Nanovlákna jsou pomocí vzdušného víru odváděna z větve skleněné trubice, ve které probíhá elektrostatické zvlákňování a jsou přiváděna do prostoru, kterým je veden jádrový délkový útvar. Na něm jsou ukládána v podobě nanovlákenné vrstvy tvořící plášť výsledné příze. Tento proces tedy využívá proudění vzduchu v omezeném prostoru k vyvolání víru, který poskytuje jemný způsob přemístění nanovláken směřujících od zvlákňovaní jednotky na jádrový nosný útvar a jejich uložení na něj s jistou úrovní orientace. [21]

Nevýhodou této technologie je, že nanovlákna nemusejí být s povrchem jádrového materiálu spojena pevně, což může vést k snadnému oddělování nanovlákenné vrstvy. [7]

Na principu výroby hybridních nanovlákenných přízí, tedy přízí nanovlákny povrstvených, je založeno i zařízení, kterým se zabývá experimentální část této práce. Jako jádrový materiál jsou zde použity příze vyrobené klasickými způsoby sprádání ze staplových vláken.

2.4 Klasické lineární útvary

Tato práce se zabývá přípravou hybridních přízí pomocí elektrostatického zvlákňování. Jako lineární nosiče jsou zde využívány klasické příze ze staplových vláken, vyrobené z různých materiálů a mající různé vlastnosti. Znalost jednotlivých druhů přízí, principů jejich výroby a vlivů na jejich vlastnosti je proto pro tuto práci velice podstatné.

2.4.1 Příze, její vlastnosti a výroba

Definice příze dle normy ČSN 80 0001 zní následovně. Příze je délková textilie složená ze spřadatelných vláken, zpevněná zákrutem nebo pojením tak, že při přetruhu dochází i k přetruhu jednotlivých vláken. [22]

Příze se velice často označují obecnějším pojmem nit. Nit představuje souhrnný pojem pro přízi, hedvábí, multifil, kabílek a některé další druhy délkových textilií. Užívá se ho běžně v případech, kdy je třeba vyjádřit obecně vnější tvar výrobku bez zřetele na jeho vnitřní uspořádání, charakteristické vlastnosti apod. [22]

Příze jako finální produkt lze charakterizovat souborem vlastností. Nejdůležitější z nich, které jsou předmětem hodnocení u příslušných druhů přízí jsou tyto:

- Jemnost (délková hmotnost)
- Pevnost
- Tažnost
- Zákrut
- Vzhled
- Hmotová nestejnoměrnost

[23]

Jednotlivé vlastnosti příze jsou odvislé od jejího druhu a parametrů. Neodmyslitelný vliv na ně má technologie, kterou byla daná příze vyrobena.

Podstata výroby příze spočívá principiálně v postupném rozvolňování vlákenného materiálu, jeho čištění, míchání a vytváření souvislé délkové formy vlákenného produktu (pramene). Dále pak probíhá postupné ztenčování a zpevnování, v konečné fázi zákrutem. Celou technologií proniká snaha o zajištění hmotové

stejnoměrnosti příslušných vlákenných produktů. Složitost procesu spočívá ve velkém počtu stupňů technologického postupu, v rozdílném uspořádání z hlediska zpracovávaného vlákenného materiálu, v odlišnosti daných stupňů závislých na zpracovávaném materiálu, ve strukturální složitosti jednotlivých technologických stupňů a základních sprádacích procesů.

[23]

2.4.2 Tvarování lineárních útvarů

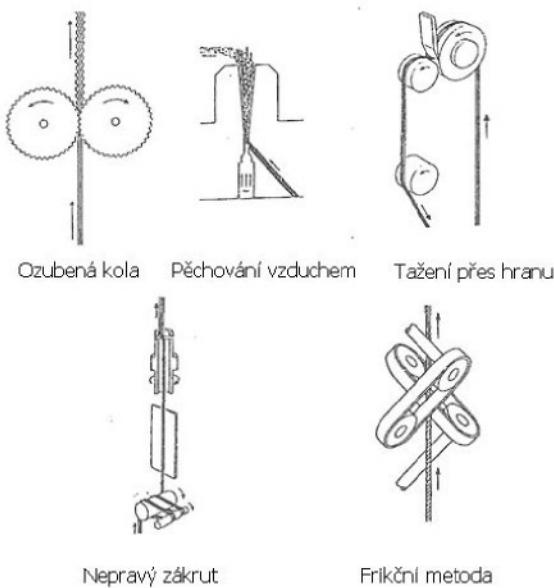
Technologické tvarovací postupy jsou využívány u chemických přízí, kterými rozumíme monofil, multifil a kabílek – tedy útvary ze 100 % chemických vláken a to buď jako hladký nebo tvarovaný, tzv. texturovaný útvar. Používanými materiály jsou především polyamid, polyester, popř. akryl.

[24]

Ke tvarování lineárních útvarů se používají následující postupy:

1. ozubenými koly,
2. pěchováním proudem vzduchu,
3. pěchováním do vyhřáté komůrky,
4. tažením přes vyhřátou hranu,
5. nepravým zákrutem,
6. frikčním způsobem,
7. kombinací teplem sráživých a nesráživých vláken,
8. tvarování získané postupem: pletení – fixace – pární,
9. krutným ústrojím,
10. texturovací jednotkou.

První dva z uvedených způsobů tvarování lineárních útvarů se využívají ke tvarování vláken, které nejsou tvarovatelné teplem. Způsoby 3 až 8 se využívají pro tvarování vláken teplem tvarovatelných (polyamid, polyester).



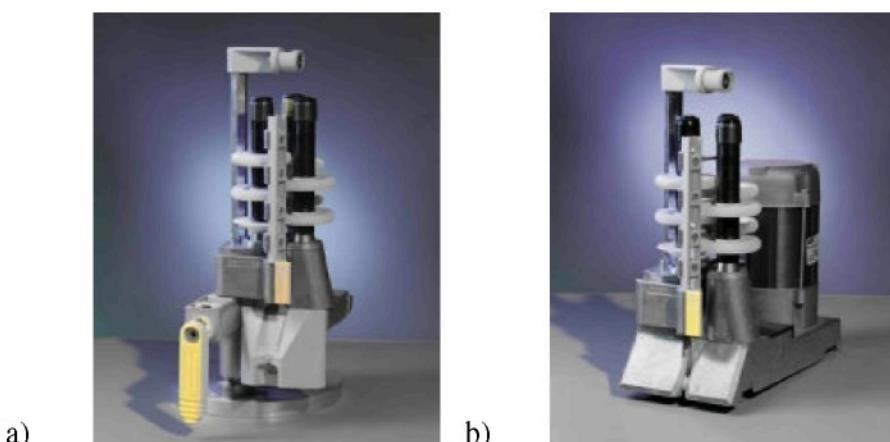
Obr. 26 Technologické tvarovací postupy. [24]

K tvarování lineárních útvarů se využívají i krutné ústrojí a texturovací jednotka. Tato zařízení, nebo zařízení pracující na jejich principu jsou v této práci využívána k zakrucování lineárních útvarů při jejich povrstvování nanovlákny.

Krutné ústrojí je převodové zařízení s valivě uloženou trubkou přitlačovanou na dvojici kotoučů.

Texturovací jednotka pracuje na principu trojice os otáčejících se souhlasným směrem. Osy jsou opatřeny kotouči, které jsou navzájem posunuté tak, aby mohly mezi sebe zapadat. Otáčení kotoučů zajišťuje rotaci lineárního útvaru mezi nimi vedeného.

[25]



Obr. 27 Texturovací jednotka firmy Barmag a) 8 (tečný řemenový pohon), b) 8E (samostatný pohon). [25]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Cíl experimentu

Cílem experimentu bylo ověření navržených modifikací zařízení pro výrobu lineárních útvarů povrstvených nanovlákny. Jeho podstatou byla výroba vzorků při různých procesních parametrech a vyhodnocení požadovaných vlastností. Hodnocenými vlastnostmi nanovlákenných vrstev bylo množství nánosu na lineárním útvaru, průměry jednotlivých nanovláken, úhel jejich orientace vzhledem k ose lineárního útvaru-nosiče, velikost pórů a s tím související vzájemná vzdálenost pojivových míst. Zjištěné hodnoty byly následně porovnány u jednotlivých vzorků mezi sebou a také se vzorky připravenými na původním zařízení.

K vyšetřování zmíněných vlastností bylo použito několik zařízení. Množství nánosu nanovláken na lineárním útvaru bylo zjišťováno pomocí zařízení Spekol 11. Na rastrovacím elektronovém mikroskopu Vega byly pořízeny snímky zkoumaných vrstev, které byly následně použity k zjišťování ostatních vlastností, jako jsou průměr nanovláken, jejich orientace, velikosti pórů a vzdálenosti pojivových míst. Tyto vlastnosti byly měřeny v systému obrazové analýzy Lucia G.

Je nezbytné zmínit, že část vyhodnocovaných vzorků a výsledků byla převzata z dříve prováděných experimentů v práci [26]. Ta se zabývala zjišťováním vhodných procesních parametrů zařízení, které je v této práci označeno jako původní. Převzaty byly snímky vrstev vytvořených na původním zařízení a použité procesní parametry.

3.2 Použité materiály a měřící zařízení

Při experimentu byly použity různé lineární nosiče lišící se nejen svým složením, ale i technologií výroby a tedy i jejich vlastnostmi. Ty byly následně povrstveny nanovlákny vytvořenými z roztoků PVA popř. PUR. Vzhledem k nutnosti dosažení určitého stupně jejich vodivosti bylo využito smáčení roztokem chloridu sodného s přídavkem povrchově aktivní látky.

Lineární útvary

Jako nosné lineární útvary byly pro povrstvování nanovlákny použity příze různého složení a vlastností. Jejich přehled je v tabulce 4.

Název	Materiál	Jemnost [tex]	Barva	Vlastnosti
Sněhurka	100% bavlna	50 x 3	černá	- vysoká navlhavost - úprava mercerací
PP	100% polypropylen	20	šedočerná	- odolnost vůči oděru - trvanlivost,
PP	100% Polypropylen	50	černá	- nízká úroveň elektrostatického náboje - použití pro technické textilie
Jesenka	100% polyamid	2 x 110	bílá	- vysokou odolnost vůči trhání a odření - trvanlivost - snadná prateľnosť
DREF	100% polypropylen	183 záře: 59 obal: 124	bílá	- jádrová příze vyroběná ne systém Dref - pevnost - vysoká tažnost - dobrá stejnoměrnost - viz PP - složení: jádro- monofil obal- stříž (60 mm, 3,9 dtex)

Tab. 4 Lineární útvary použité k povrstvování nanovlákny.

Z uvedených lineárních útvarů byla při většině experimentů používána příze Sněhurka ze 100% bavlny. Ostatní příze byly použity pro zjišťování množství nánosu nanovláken.

Zvlákňovací roztoky

Polyvinylalkohol

Pro většinu experimentů byl použit vodný roztok polyvinylalkoholu o následujícím složení:

- 16% PVA (79,7% hm.)
- 40% Glyoxal (0,77% hm.)
- 85% H₃PO₄ (0,40% hm.)
- H₂O (19,13% hm.)

Pro přípravu vzorků určených ke stanovení množství nánosu nanovláken byl použit roztok PVA s přídavkem definovaného množství barviva.

Složení tohoto roztoku bylo následující:

- 16% PVA (79,45% hm.)
- 40% Glyoxal (0,76% hm.)
- 85% H₃PO₄ (0,40% hm.)
- H₂O (19,07% hm.)
- barvivo (0,32% hm.)

Barvivo použité pro tento zvlákňovací roztok byla methylenová modř.

Polyuretan

Některé z experimentů byly provedeny se zvlákňovací roztokem polyuretanu. Zde bylo využito toho, že PUR není rozpustný ve vodě a z něj vznikající nanovlákna nejsou ovlivněna přítomností zvodivovacího roztoku obsahujícího vodu na lineárním nosiči.

Složení tohoto roztoku bylo následující:

- Laritan (52% hm.)
- DMF (24% hm.)
- (CH₃)₄NBr (22% hm.)
- H₂O (2% hm.)

Zvodivovací roztok

Ke zvýšení vodivosti lineárních nosičů byl použit roztok chloridu sodného.

Tato látka se v přírodě vyskytuje v mořské vodě, která jí obsahuje 2,7%, nebo v podobě ložisek kamenné soli. K účelům této práce byl chlorid sodný vybrán na základě předchozích zkušeností s jeho využitím k účelům zvýšení vodivosti roztoků.

K zvýšení vodivosti nosičů byl použit vodný roztok s obsahem:

- 1% NaCl
- 1% Slovasol

Slovasol byl do zvodivovacího roztoku přidáván z důvodu snížení povrchového napětí a zvýšení smáčivosti.

Použitá měřící zařízení a metody

Spekol 11

Spekol 11 od firmy Carl Zeiss je jednopaprskový spektrofotometr, vybavený mikroprocesorovou jednotkou. Jde o zařízení pro optické stanovení látek pomocí absorpce elektromagnetického záření, kdy množství absorbovaného záření o určité vlnové délce závisí na charakteru a množství absorbující látky. Zdrojem záření je halogenová projekční žárovka. Záření prochází nejprve kondenzorem a filtrem, který vymezí příslušnou vlnovou délku. Ta se pohybuje v rozmezí 340 – 850 nm. Po průchodu kyvetou, obsahující zkoumaný vzorek, dopadá zeslabené záření na fotonku, která je přijímačem. Fotonka je citlivá na modrou (rozsah λ : 340 – 620 nm) nebo červenou (620 – 850 nm). Naměřené hodnoty jsou zobrazeny pomocí LCD displeje.

[29]

Spekol 11 byl využit při zjišťování množství nánosu nanovláken na nosiči.

Stanovení množství nanovláken pomocí zařízení Spekol 11

Nejprve bylo pro dané barvivo, tedy methylenovou modř, zjištěno optimální nastavení – vhodná vlnová délka, a sestavena kalibrační křivka.

Samotné měření pak spočívalo v rozpuštění nanovlákenné vrstvy obsahující barvivo v destilované vodě. Vzniklý roztok, umístěný do kyvety, byl zařízením Spekol 11 analyzován a získané hodnoty absorpce byly pomocí absorpční křivky převedeny na koncentraci barviva v roztoku. Díky znalosti hmotnostního poměru barviva k množství PVA obsaženého ve zvláštnovacím roztoku bylo vyhodnoceno množství nanovláken nanesených na lineárním nosiči.

Pro získání co nejpřesnějších hodnot byly vyšetřovány různé druhy lineárních nosičů. Bylo zjištěno, že nevhodnějšími pro tuto zkoušku jsou lineární nosiče ze 100 % PP. Jejich výhodou bylo rychlé uvolnění nánosu a minimální zpětná sorpce barviva.

Rastrovací elektronový mikroskop Vega

VEGA TS 5130 od firmy Tescan je plně počítačem řízený rastrovací mikroskop. Je určen k pozorování povrchů při velkém zvětšení s velkou hloubkou ostrosti, k zaznamenávání a archivování zvětšených obrazů v standardním obrazovém formátu na počítačová záznamová media.

Jeho základními součástmi jsou mikroskop a řídící jednotka mikroskopu. Tou je počítač obsahující program Vega 99.

Rastrovací elektronový mikroskop VEGA je typický vysokou rozlišovací schopností (3,5 nm) a možným zvětšením v rozmezí 20 až 500 000.

Preparát zpracovávaný na tomto zařízení musí být před samotným snímáním upraven pokrytím tenkou vodivou vrstvou nejčastěji Au, popř. Ag, Al či Pt. Při snímání se paprsek pohybuje po řádcích preparátu (rastruje) a vyráží sekundární elektrony, které jsou snímány sondou, převáděny na videosignál a zobrazeny na obrazovce monitoru počítače s řídícím programem. [28]

Rastrovací elektronový mikroskop Vega byl v této práci použit k získání snímků povrchu nanovlákenných vrstev nanesených na lineárních nosičích. Snímky byly následně použity k vyhodnocení požadovaných vlastností. Jejich měření proběhlo v systému obrazové analýzy Lucia G.

Obrazový analyzátor LUCIA G

Lucia G 4.61 je softwarový systém firmy Laboratory Imaging využívaný k obrazové analýze. Je schopen zpracovávat a analyzovat barevné nebo černobílé

obrazy. Rozlišení obrazu je 1232 x 972 obrazových bodů a hloubka obrazu je 32 bitů na každý bod pro složky RGB. Tyto obrazy se uplatňují zejména při studiu struktury. Obrazová analýza poskytuje reprezentativní a reprodukovatelná data, která jsou typická pro studovanou strukturu a mají význam pro daný obor. [27]

Měření začíná kalibrací systému. Kalibrace přiřazuje objektům jejich reálný rozměr. Pro každé měření je potřeba vytvořit aktuální kalibraci, která odpovídá reálnému zvětšení. Před měřením je nutné rozhodnutí, jestli budeme měřit texturu nebo objekt. Výběrem vhodných polí se definuje prostor, ve kterém budou provedeny výpočty základních statistických veličin.

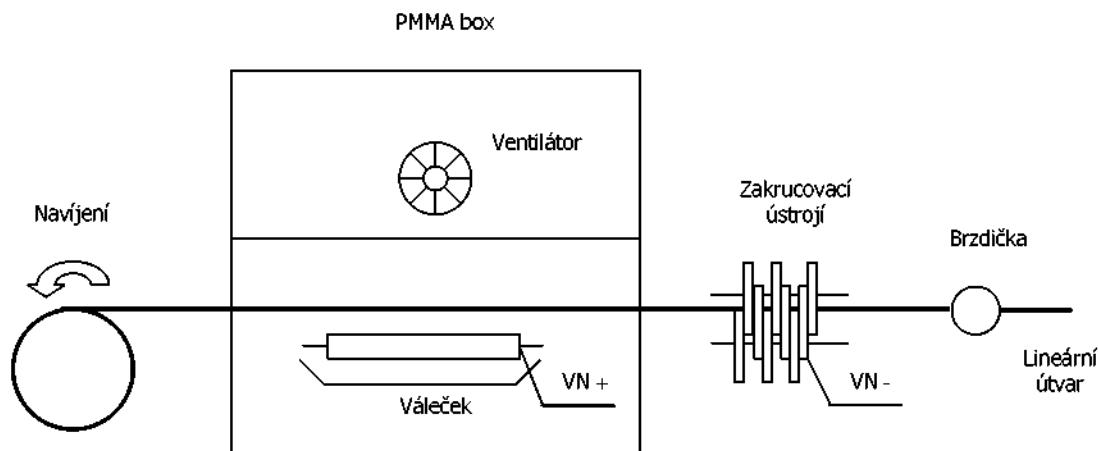
3.3 Zařízení použité k povrstvování lineárních útvarů nanovlákny

3.3.1 Původní zařízení

Zařízení, dále Z1, ze kterého tato práce vychází je popsáno na obr. 28.

Jeho hlavními součástmi byly polymethylmethakrylový (PMMA) box, zvlákňovací váleček se zásobní nádobou, zakrucovací a navíjecí zařízení a brzdíčka zajišťující konstantní napětí lineární elektrody tvořené samotným lineárním útvarem. Zdroj vysokého napětí s kladným nábojem byl připojen ke zvlákňovacímu válečku. Zakrucovací zařízení, jehož účelem je zajistit stejnoměrný nános nanovláken, bylo tvořeno texturovací jednotkou (obr. 27), která byla připojena ke zdroji záporného napětí. Překrucování lineárního útvaru bylo zabráněno pravidelnou změnou směru otáčení kotoučů zakrucovacího ústrojí. Pohon zajišťoval krokový motor s pomocným řídícím zařízením. Lineární útvar byl veden skrz PMMA box ve vzdálenosti 100 mm nad povrchem zvlákňovacího válečku. Ten byl do uzavřeného prostoru umístěn především z důvodu zamezení vzniku úletů.

Jako zdroje vysokého napětí pro zvlákňovací váleček a zakrucovací ústrojí byla použita zařízení GLASSMAN PS/ER50P06 s napětím o rozsahu od 0 do +50 kV pro kladnou polaritu a od 0 do -50 kV pro zápornou polaritu.



Obr. 28 Schéma původního zařízení pro povrstvování lineárních útvarů.

Nevýhody zařízení

Uvedené zařízení mělo hned několik nevýhod:

- Oddělený proces nanášení zvodivovacího roztoku a nanovláken
- Nemožnost regulace vzdálenosti lineárního nosiče od povrchu zvlákňovacího válečku

3.3.2 Modifikovaná zařízení

Možnosti odstranění zmíněných nevýhod původního zařízení (Z1) byly zkoumány na dvou jeho modifikacích, označených jako Z2 a Z3.

Zařízení Z2

Toto zařízení bylo oproti původnímu doplněno o jednotku pro nános zvodivovacího roztoku na lineární útvar. Tím byly příprava příze a její povrstvování sjednoceny do jednoho procesu. Zařízení pro nános zvodivovacího roztoku sestávalo ze zásobní nádoby, válce a fuláru zajišťujícího odstranění přebytečné kapaliny z lineárního útvaru.

Lineární útvar během zvlákňování procházel ze zásobní cívky přes brzdičku, jednotku zajištění vodivosti s odmačkem, zakrucovací ústrojí tvořené texturovací jednotkou a PVC box až k navíjení zajišťujícímu odtah.



Obr.29 Blokové schéma postupu povrstvování lineárních útvarů nanovlákny na modifikovaném zařízení Z2.

Další modifikací oproti původnímu bylo nahrazení záporné elektrody připojené k texturovací jednotce uzemněním. Tím byly odstraněna potřeba použití dvou zdrojů vysokého napětí a zařízení se tak zjednodušilo.

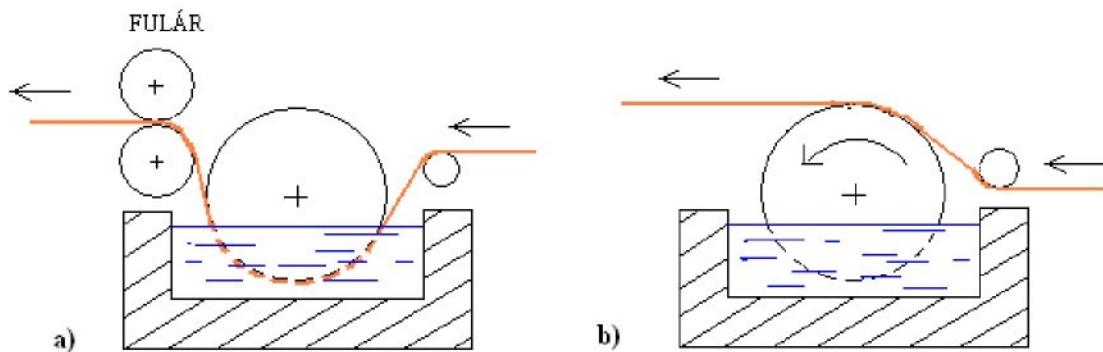
Nevýhody zařízení Z2:

Na této modifikaci se podařilo vyrobit lineární útvary povrstvené nanovlákny, jejichž množství nánosu se jevilo poměrně vysoké, hodnoceno subjektivně pohledem. Přesto bylo toto zařízení shledáno jako nevhodné. Jeho nevýhodou bylo nedostatečné odmáčknutí přebytečného zvodivovacího roztoku, které mělo za následek botnání až rozpouštění nanesených nanovláken. Tento problém se nepodařilo vyřešit ani vložením sušicí šachty před zakrucovací jednotkou. Jádro lineárního útvaru obsahovalo i po zasušení vysoké množství kapaliny, která následně difundovala k povrchu a způsobovala rozpouštění nanovlákenné vrstvy.

Zařízení Z3

Druhé ze zkušebních zařízení, Z3, bylo oproti zařízení předchozímu (Z2) modifikováno změnou způsobu nanášení zvodivovacího roztoku. Nová jednotka pro zajištění vodivosti již nevedla lineární útvar pod hladinou zvodivovacího roztoku, ale ten byl nanášen pouze stykem lineárního útvaru a brodícího válečkem. Množství takto nanášeného roztoku bylo regulováno rychlosí otáčení brodícího válce a tím byla eliminována potřeba odstraňování přebytečné kapaliny z lineárního nosiče.

Schémata původní a modifikované jednotky pro nanášení zvodivovacího roztoku jsou porovnána na obrázku 30.



Obr.30 Zvodivovací jednotky použité u a) zařízení Z2,
b) zařízení Z3.

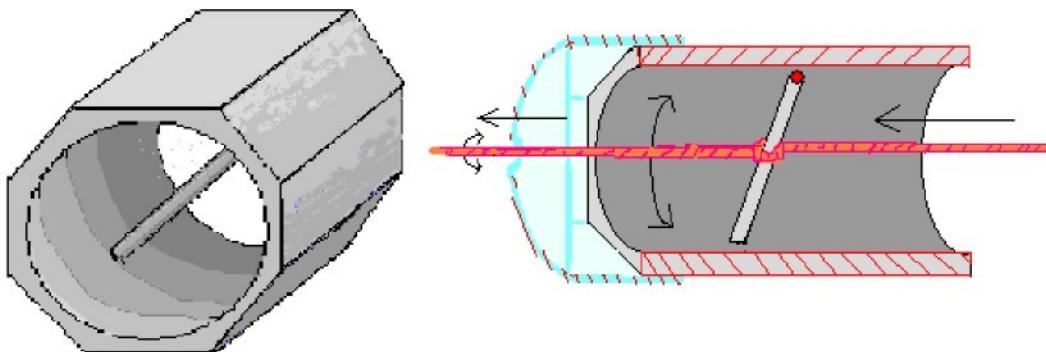
3.3.3 Výsledné zařízení Z4

Výsledné zařízení Z4 vychází principieltě z druhého modifikovaného zařízení (Z3), jehož koncepcie byla shledána jako vyhovující. Jeho hlavní odlišností oproti zařízením předchozím je možnost nanášení vrstvy nanovláken na několik lineárních nosičů současně. Ty procházejí stejně jako u zařízení Z3, ze zásobního návinu přes brzdičky, zvodivovací jednotku s brodícím válcem, zakrucovací zónu a PVC box a následně jsou navíjeny na buben odtahovacího zařízení.

Zařízení Z4 se od předchozích dále liší v následujících bodech:

Zakrucování

Vzhledem k velikosti texturovací jednotky, která znemožňovala její využití pro toto zařízení bylo nutné najít jiný princip zakrucování, který by umožňoval současné zpracovávání několika paralelně vedených lineárních útvarů. Nové zakrucovací ústrojí vycházelo ze zakrucovací jednotky popsané v kapitole 2.4.2, konkrétně jeho krutné trubky. Schéma výsledné tzv. „zakrucovací pinolky“ je zobrazeno na obrázku 31. Jedná se o dutinku s vloženým čepem orientovaným kolmo k její ose. Lineární útvar procházející dutinou pinolky je okolo tohoto čepu obtočen a veden dále. Následná rotace pinolky kolem vlastní osy tak umožňuje zakrucování lineárního útvaru. Jednotlivé pinolky jsou v zakrucovacím ústrojí spojeny do horizontální série usazením vedle sebe do dřevěného rámu a poháněny řemenem elektromotoru. Směry rotace se v pravidelných intervalech mění aby nedocházelo k překrucování lineárního útvaru.



Obr. 31. Pinolky zakrucovací jednotky použité u výsledného zařízení Z4.

Nevýhodou tohoto způsobu zakrucování je značné chvění lineárních útvarů. To je způsobeno odstředivými silami, které tlačí lineární útvar směrem k plášti dutinky. Z tohoto důvodu byly použity plastové kryty, snižující výstupní průměr pinolky, jak je patrné z obr. 31.

Před použitím zakrucovací jednotky byla její funkce ověřována pomocí rychloběžné kamery Olympus i-Speed 2. Bylo zjištěno, že chvění zakrucovaného lineárního útvaru roste s rychlostí kroucení a že na jeho omezení má značný vliv tahové napětí. Pozitivní vliv na snížení chvění lineárního útvaru mělo také použití plastového krytu s co nemenším možným otvorem a vedení zakrucovaného útvaru skrz sérii hřebenů.

Zvlákňovací váleček

Zvlákňovací váleček není u modifikovaného zařízení Z4 umístěn podél osy lineární elektrody (lineárního nosiče), tak jak tomu bylo v předchozích případech, ale je k němu orientován kolmo. Zásobní nádoba s válečkem je výškově stavitelná. Touto úpravou byla umožněna regulace vzdálenosti povrchu válečku od lineární elektrody.

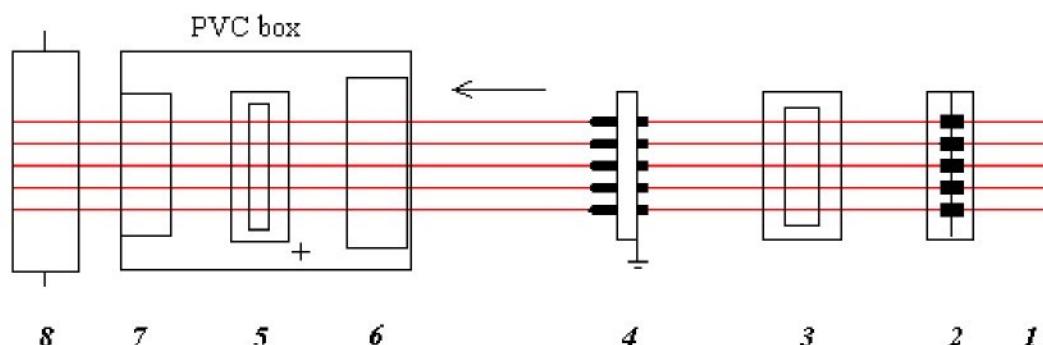
Navíjení

Vzhledem ke zpracovávání několika lineárních nosičů současně, bylo nutné zajistit jejich navíjení při shodném tahovém napětí. Nové navíjecí zařízení, tvořené plastovým bubenem poháněným přes řetěz elektromotorem, bylo umístěno na vnější horní hrani PVC boxu. Tato odtahová jednotka umožňovala maximální rychlosť navíjení $0,9 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, která však není pro tyto postupy dostatečná.

Ventilace

Výsledné zařízení Z4 bylo doplněno o ventilaci směrovanou přímo do zvlákňovací zóny. Jejím účelem bylo zlepšení rovnoměrnosti procesu zvlákňování a umožnění kvalitnějšího zpracovávání především roztoku PUR. Tento polymer je silně ovlivňován přítomností vody, a to i ve formě vzdušné vlhkosti. Přítomnost ventilace při jeho zvlákňování měla zajistit konstantní hladinu vlhkosti ve zvlákňovací zóně a tím napomoci dosažení nižších průměrů vyráběných nanovláken a dosažení delší doby zpracovatelnosti roztoku.

Schéma výsledného zařízení je na obr. 32. Jeho detailnější nákres doplněný fotografickou dokumentací je umístěn v příloze 1.



Obr.32 Schéma výsledného zařízení Z4

1- rovnoběžně vedené lineární útvary, 2- série brzdiček, 3- jednotka pro zajištění vodivosti, 4- zakrucovací ústrojí, 5- zvlákňovací váleček v zásobní nádobě, 6- ventilace- přívod vzduchu, 7- ventilace odtah vzduchu, 8- navíjení

3.4 Příprava vzorků

Zařízení Z1

Celý proces výroby nanovlákenných lineárních útvarů na původním zařízení byl rozdělen do dvou fází. V první fázi bylo prováděno zvýšení vodivosti lineárního nosiče a druhá fáze představovala samotné povrstvování nanovlákny.

Nanesení zvodivovacího roztoku bylo prováděno lineární pumpou, dávkující zvodivovací roztok do kapiláry, kterou procházel lineární útvar. Ten byl po úpravě roztokem přemístěn do exsikátoru s 96% RH, kde byl po dobu 24 hodin. Po jeho vyjmutí bylo třeba zajistit udržení získané vlhkosti, čehož bylo dosaženo jeho uložením do neprodrysného obalu. Následovalo navedení upraveného lineárního útvaru do jednotlivých komponent zařízení a druhá fáze procesu, tedy samotné povrstvování.

Při procesu zvlákňování byly na tomto zařízení regulovány hodnoty napětí na kladném a záporném zdroji a rychlosti odtahu.

Zařízení Z2, Z3, Z4

Předúprava nosných lineárních útvarů a jejich povrstvování nanovlákny byly na těchto zařízeních sjednoceny do kontinuálního procesu. Po navedení lineárního popř. lineárních útvarů do jednotlivých komponent zařízení následovalo povrstvování nanovlákny.

Při výrobě vzorků byly upravovány různé procesní parametry - hodnota vysokého napětí, vzdálenost zvlákňovacího válečku a lineární elektrody, počet zákrutů a doba rotace lineárního útvaru v jednom směru. U výsledného zařízení byl dále zjišťován vliv použití pomocné uzemněné elektrody a možnost jejího využití při povrstvování lineárních nosičů bez nutnosti zvyšování jejich vodivosti.

Po výrobě vzorků u nich byly zkoumány vybrané parametry pomocí již zmíněných zařízení. Množství nánosu nanovláken na lineárních nosičích bylo zjišťováno pomocí zařízení Spekol 11. Geometrické vlastnosti povrstvených nanovláken byly zkoumány ze snímků pořízených na elektronovém mikroskopu Vega v programu Lucia G.

3.5 Výsledky experimentu

Stanovení geometrických vlastností nanovlákkenných vrstev

Na uvedených zařízeních Z1,Z2 a Z4 byly vyrobeny vzorky lišící se použitými procesními parametry. Parametry a použitá výrobní zařízení jsou uvedena v tabulkách.

Pro vyhodnocování geometrických vlastností nanovláken byly vyrobeny vzorky těchto parametrů:

Vzorek	Použité zařízení	Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlos zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlos odtahu [m/min]
1.1	Z1	PVA	100	$24 \cdot 10^3$	+25, -50	0,39
1.2					+25, -25	
1.3					+50, -10	
1.4					+25, -50	
1.5					+25, -25	0,10
1.6					+50, -10	
1.7					+50, -10	
1.8					+50, -10	0,82
1.9					+25, -25	
1.10					+10, -50	
2.1	Z2	PVA	100	$24 \cdot 10^3$	+50, -50	9,00
2.2		PUR			+50	

Tab. 5 Parametry vzorků vyrobených na zařízeních Z1 a Z2 určených k vyhodnocování geometrických vlastností nanovláken. [26]

Při výrobě vzorků na výsledném zařízení Z4 byly kromě parametrů modifikovaných již při práci na zařízeních Z1 a Z2 upravovány použití ventilace a přítomnost pomocné elektrody.

Vzorek	Použitý roztok	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlos kroucení [ot/min]	Jednosm. pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlos odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti o. rychlos válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody	Použití ventilace [m ³ /hod]
4.1	PVA	120	2160	0,5	50	0,9	1,35	NE	NE
4.2		100	2900				1,35	NE	
4.3		80	2160				NE	ANO	
4.4		80	2900				NE	ANO-linear.	
4.5	PUR	120	2160	0,7	50	0,9	1,35	NE	80
4.6		120	2900				1,35	NE	
4.7		80	2160				NE	ANO	

Tab. 6 Parametry vzorků vyrobených na zařízení Z4 určených k vyhodnocování geometrických vlastností nanovláken.

Stanovení množství nánosu na lineárních útvarech povrstvených nanovlákny

K výrobě vzorků určených k vyhodnocování množství nánosu na lineárním nosiči byl použit obarvený roztok PVA. Vzorky vyrobené na zařízení Z1 byly připravovány s pomocí neobarveného roztoku PVA a za shodných procesních parametrů, jaké jsou uvedeny v tab. 5. Jejich vyhodnocování proběhlo vážením na přesných vahách určením rozdílu hmotnosti lineárního útvaru před a po nanesení nanovláken.

Procesní parametry použité při výrobě vzorků ze zařízení Z3 a Z4 jsou uvedeny v následující tabulce 7. K jejich výrobě byl použit obarvený roztok PVA a vyrobené vzorky byly vyhodnocovány pomocí přístroje Spekol 11.

Vzorek	Použité zařízení	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Jednosměrný pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti otáčky válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody
3.1	Z3	100	24 . 10 ³	0,5	50	9,0	1,35	NE
4.1		120					1,35	
4.2		100					1,35	
4.3		80					1,35	
4.4		80					1,35	ANO
4.5		80					NE	ANO
4.6		80					NE	ANO-linear.
	Z4							

Tab.7 Parametry použité při výrobě vzorků určených ke zjištování množství nánosu nanovláken.

Pomocná elektroda používaná u zařízení Z4 byla ve většině případů plošná. Pro zjištění odlišného účinku používána také pomocná elektroda lineární. Její použití je v tabulce označeno zkratkou linear.

Zjištěné parametry nanovlákenných vrstev nanesených na lineárních útvarech

Geometrické vlastnosti

U nanovlákenných vrstev nasnímaných na elektronovém mikroskopu Vega byly prostřednictvím programu Lucia G vyhodnocovány průměry nanovláken, jejich orientace, vzdálenost pojivých bodů vrstvy a plochy pórů. Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovány a vloženy do následujících tabulek.

Vzorek	Zařízení	Průměrná hodnota [nm]	Směrodatná odchylka [nm]	Minimum [nm]	Maximum [nm]
1.1	Z1	237	146	50	850
1.2		220	132	90	830
1.3		190	120	80	910
1.4		170	66	70	460
1.5		170	79	80	620
1.6		200	130	90	1080
1.7		221	166	80	1380
1.8		220	103	80	560
1.9		210	107	60	780
1.10		220	140	90	880
2.1	Z2	855	514	150	8770
2.2		829	588	130	9300
4.1	Z4	179	91	50	940
4.2		214	100	50	770
4.3		277	171	90	1300
4.4		251	126	80	900
4.5		223	120	80	920
4.6		220	102	50	870
4.7		1030	782	200	5100

Tab.8 Hodnoty průměrů nanovláken.

Vzorek	Zařízení	Průměrná hodnota [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Minimum [μm]	Maximum [μm]
1.1	Z1	1,327	0,942	0,300	6,700
1.2		1,573	1,030	0,030	5,710
1.3		1,520	0,750	0,350	3,410
1.4		1,200	0,582	0,170	3,910
1.5		1,330	0,696	0,150	4,010
1.6		1,570	1,030	0,030	5,710
1.7		1,640	1,193	0,200	6,890
1.8		1,610	1,048	0,170	6,180
1.9		1,850	1,106	0,120	6,010
1.10		1,570	0,893	0,150	4,890
2.1	Z2	4,748	2,776	0,520	32,620
2.2		3,011	1,878	0,050	23,300
4.1	Z4	1,529	0,993	0,200	6,900
4.2		1,267	0,614	0,200	6,300
4.3		3,410	2,278	0,100	17,100
4.4		2,566	1,725	0,200	11,000
4.5		2,204	1,469	0,100	12,000
4.6		1,449	0,864	0,200	5,400
4.7		7,134	2,950	0,900	18,900

Tab.9 Hodnoty vzdálenosti pojivových bodů.

Vzorek	Zařízení	Průměrná hodnota [μm^2]	Směrodatná odchylka [μm^2]	Minimum [μm^2]	Maximum [μm^2]
1.1	Z1	0,809	0,822	0,008	3,900
1.2		0,142	0,118	0,006	0,660
1.3		0,231	0,197	0,010	0,920
1.4		0,151	0,180	0,010	1,500
1.5		0,095	0,103	0,010	0,566
1.6		0,068	0,076	0,004	0,411
1.7		0,936	1,580	0,006	10,670
1.8		0,209	0,314	0,006	2,426
1.9		0,244	0,236	0,005	2,370
1.10		0,385	0,441	0,004	3,305
2.1	Z2	8,095	8,847	0,340	78,630
2.2		4,772	8,213	0,150	94,640
4.1	Z4	0,527	0,932	0,010	9,680
4.2		0,441	0,858	0,006	10,890
4.3		3,761	5,583	0,060	39,120
4.4		1,929	3,412	0,090	33,800
4.5		2,274	2,906	0,030	17,200
4.6		0,759	1,385	0,030	14,170
4.7		16,120	19,371	0,100	112,800

Tab. 10 Hodnoty ploch póru nanovlákenných vrstev.

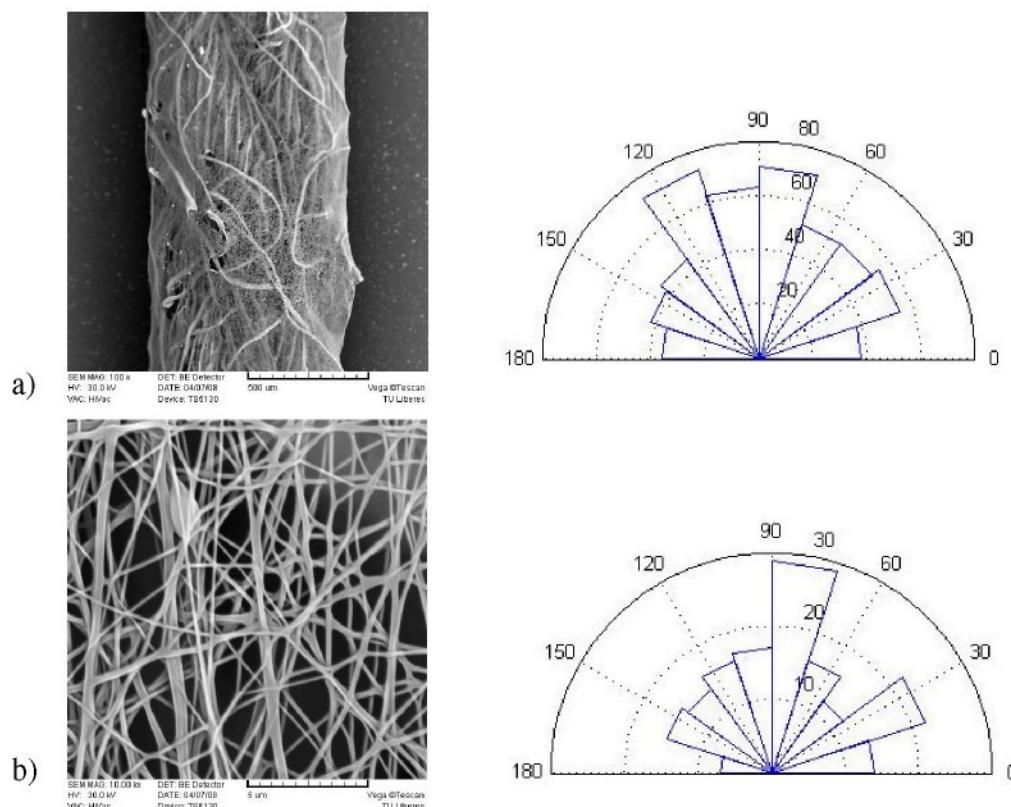
Vzorek	Zařízení	Průměrná hodnota [%]	Směrodatná odchylka [%]	Minimum [%]	Maximum [%]
1.1	Z1	79,2	47,5	0,0	178,5
1.2		98,2	48,1	0,7	180,0
1.3		95,5	47,8	1,2	179,8
1.4		88,1	48,6	0,1	179,8
1.5		94,8	48,2	1,2	179,8
1.6		89,6	48,2	0,0	179,1
1.7		84,9	44,1	0,8	179,0
1.8		100,5	50,1	0,9	179,2
1.9		93,9	47,8	0,0	179,9
1.10		94,1	46,2	0,5	179,1
2.1	Z2	86,4	50,9	0,0	180,0
2.2		87,4	48,8	0,0	180,0
4.1	Z4	88,2	47,3	0,0	180,0
4.2		92,4	48,1	0,0	180,0
4.3		90,1	55,1	2,0	180,0
4.4		89,1	41,5	0,9	179,0
4.5		93,3	41,7	0,0	180,0
4.6		88,9	43,6	0,6	179,0
4.7		92,7	53,0	0,0	180,0

Tab. 11 Hodnoty orientace nanovláken ve vrstvách nanesených na lineárních nosících.

Kromě ploch vlákenných pórů byl také vyhodnocován jejich obvod, ekvivalentní průměr a rozměry. Jejich hodnoty jsou uvedeny v přílohách 2, 3 a 4.

Tabulka 11 obsahuje hodnoty orientace vláken vůči podélné ose lineárního nosiče. Ta je orientována pod úhlem 90° .

Hodnocení sklonu nanovláken prostřednictvím průměrné hodnoty však není nevhodnější, neboť nemá dostatečnou vypovídací hodnotu a dochází ke skreslování dat. Vzhledem k proměnlivému směru zakrucování je obtížné spojovat hodnoty naměřené na různých snímcích jednoho vzorku. Jako nevhodnější metoda popisu tohoto parametru se jeví grafické zobrazení pomocí růžicových grafů.



Obr.33 Snímky nanovlákenných vrstev vzorku 4.1 zvětšené a) 100 krát b) 10 000 krát a růžicové grafy zobrazující orientaci nanovláken v nich.

Vzhledem k jejich vysokému počtu, jsou všechny grafy umístěny v přílohách 2, 3 a 4.

Množství nánosu nanovláken

Hodnoty množství nánosu nanovláken na lineárních nosičích zjištěné u vzorků vyrobených na původním zařízení Z1 jsou uvedeny v tabulce 12. Tabulka obsahuje délkové a plošné hmotnosti nánosů nanovláken a procentuální vyjádření hmotnosti nánosu vůči hmotnosti nepovrstvených lineárních útvarů.

Hmotnosti nánosů nanovláken vyrobených na zařízení Z1 byly převzaty z [26] a tyto hodnoty byly zjištěny vážením lineárních útvarů na přesných vahách.

Vzorek	Délková hmotnost nánosu [g/m]	Délková hmotnost nánosu [%]	Plošná hmotnost nánosu [g/m ²]
1.1	$2,114 \cdot 10^{-4}$	0,14	0,201
1.2	$2,174 \cdot 10^{-3}$	1,44	2,066
1.3	$8,335 \cdot 10^{-3}$	5,52	7,918
1.4	$3,247 \cdot 10^{-3}$	2,15	3,084
1.5	$2,112 \cdot 10^{-2}$	13,99	20,069
1.6	$2,718 \cdot 10^{-4}$	0,18	0,258
1.7	$2,945 \cdot 10^{-3}$	1,95	2,797
1.8	$5,783 \cdot 10^{-3}$	3,82	5,494
1.9	$7,990 \cdot 10^{-3}$	4,9	7,591
1.10	$9,211 \cdot 10^{-4}$	0,61	0,875

Tab. 12 Hodnoty nánosu nanovláken na lineárních útvarech povrstvených na původním zařízení Z1.

V tabulkách 13 a 14 jsou uvedena množství nánosu na lineárních nosičích povrstvených na zařízeních Z3 a Z4. Tyto hodnoty byly zjišťovány spektrofotometricky pomocí zařízení Spekol 11. Jejich tabulky uvádějí nejen různá vyjádření množství nánosu nanovláken, ale také směrodatné odchylky délkové (odchylky v nánosu na po sobě následujících úsecích jednoho vzorku) a směrodatné odchylky v nánosech na jednotlivých lineárních nosičích povrstvovaných současně.

Hodnoty procentuálních vyjádření hmotností nánosů jsou mezi jednotlivými zařízeními značně odlišné. To je způsobeno použitím různých lineárních nosičů. Pro zařízení Z1 byla jako lineární nosič použita bavlněná příze Sněhurka. Pro zařízení Z3 příze ze 100% PP o jemnosti 20 tex a pro práci na zařízení Z4 byla použita příze ze 100% PP vyrobená technologií dref. Vlastnosti těchto lineárních nosičů jsou uvedeny v tab. 4. Rozdílné lineární nosiče byly použity z důvodu odlišných technik

vyhodnocování množství nánosu nanovláken a z důvodu odlišných požadavků na jejich pevnost.

Vzorek	Délková hmotnost nánosu [g/m]	Délková hmotnost nánosu [%]	Plošná hmotnost nánosu [g/m ²]	Směrodatná odchylka [g/m ²]
3.1	$1,459 \cdot 10^{-2}$	72,95%	13,861	1,004

Tab. 13 Hodnoty nánosu nanovláken na lineárních útvarech povrstvených zařízením Z3.

Vzorek	Délková hmotnost nánosu 5 přízí [g/m]	Délková hmotnost nánosu 1 příze [g/m]	Délková hmotnost nánosu 1 příze [%]	Plošná hmotnost nánosu 1 příze [g/m ²]	Směr. odchylka délková [g/m ²]	Směrodatná odchylka jednotlivých přízí [g/m ²]
4.1	$1,690 \cdot 10^{-2}$	$3,374 \cdot 10^{-3}$	2,04	1,130	0,085	0,321
4.2	$2,037 \cdot 10^{-2}$	$4,074 \cdot 10^{-3}$	2,23	1,365	0,114	0,318
4.3	$2,071 \cdot 10^{-2}$	$4,141 \cdot 10^{-3}$	2,26	1,387	0,073	0,284
4.4	$2,282 \cdot 10^{-2}$	$4,564 \cdot 10^{-3}$	2,49	1,530	0,134	0,141
4.5	x	x	x	x	x	x
4.6	$1,375 \cdot 10^{-2}$	$2,749 \cdot 10^{-3}$	1,5	0,921	0,054	0,097

Tab. 14 Hodnoty nánosu nanovláken na lineárních útvarech povrstvených zařízením Z4.

U vzorku 4.5 v tabulce 14 nejsou uvedeny žádné hodnoty, neboť nános na tomto vzorku nebyl pro vyhodnocení dostačující - k povrstvení lineárního nosiče při použití těchto procesních parametrů prakticky nedošlo.

4 Diskuze výsledků

Vliv použitých polymerů při elektrostatickém povrstvování lineárních útvarů

K výrobě většiny vzorků lineárních útvarů povrstvených nanovláknou pomocí elektrostatického zvlákňování byl použit roztok PVA. Ten vykazoval stabilní zvlákňovací proces bez ohledu na okolní podmínky (relativní vlhkost, teplota). Jako jeho významná nevýhoda se však ukázala jeho citlivost na zbytkovou vlhkost povrstvených lineárních útvarů, která v některých případech způsobovala částečné až úplné rozpouštění vzniklého nánosu nanovláken. Kromě PVA byl také zvlákňován roztok PUR, který byl použit k výrobě některých vzorků na zařízeních Z2 a Z4. Ten za určitých podmínek vykazoval odlišné chování při použití shodných parametrů jako u PVA. Jedním z těchto případů byla odlišná reakce na použití pomocné elektrody u zařízení Z4. Zatímco zvlákňování roztoku PVA za použití plošné elektrody a bez zajištění vodivosti nosného lineárního útvaru probíhalo obtížně a nestabilně (roztok PVA s přídavkem barviva se za těchto podmínek nepodařilo zvláknit vůbec), zvlákňování roztoku PUR se při použití shodných podmínek jevilo o poznání stabilnější. Značné rozdíly takto vytvořených nanovlákných vrstev se projevily až při mikroskopickém vyhodnocení. Roztok PVA se podařilo za zmíněných podmínek kvalitněji zvláknit až s využitím lineární pomocné elektrody, jejíž použití způsobilo změnu tvaru elektrostatického pole.

Dalším rozdílem použitých zvlákňovacích roztoků byla přítomnost krystalků soli v PUR nanovlákných vrstvách. Tyto krystalky byly objeveny jak u vzorků připravených na zařízení Z2, tak zařízení Z4. Krystalky přítomné u vrstev vyrobených na zařízení Z2 se objevovaly častěji a jejich rozměry byly větší, což patrně způsobila přítomnost vyššího množství zvodivovacího roztoku. Přičinou vzniku těchto krystalů soli pouze u vrstev připravených z roztoku PUR a nikoli PVA jsou vysvětlovány rozdílným chováním těchto polymerů ve vodném prostředí. Zatímco PVA přebytečný zvodivovací roztok včetně přítomné soli ochotně sorbuje, PUR umožňuje pozvolné odpaření přebytečné vody a vznik zmíněných krystalů.

Vliv použitých zařízení při elektrostatickém povrstvování lineárních útvarů nanovláknky

K tvorbě vzorků lineárních útvarů povrstvených nanovláknky byla použita čtyři zařízení lišící se svou stavbou a procesními parametry. Zařízení Z2 a Z3 naznačují vývoj od původního zařízení Z1 až k výslednému Z4. Výsledné zařízení se od původního liší několika úpravami, jejichž předpokladem bylo zefektivnění povrstvování lineárních útvarů nanovláknky. Povrstvování pouze jednoho lineárního nosiče bylo nahrazeno možností současného zpracováváním až sedmi lineárních útvarů současně. Zařízení bylo značně zjednodušeno spojením přípravy lineárních útvarů a jejich povrstvování v jeden kontinuální proces. Zdroj záporného napětí byl nahrazen pouhým uzemněním a stacionární nádoba se zvlákňovacím válečkem byla nahrazena vertikálně posuvnou. Parametry nanovláknenných vrstev vyráběných na výsledném zařízení Z4 se jeví přijatelné avšak vizuálním pozorováním procesu povrstvování lineárních nosičů na tomto zařízení bylo odhaleno několik nedostatků. Jednak je to výrazná nerovnoměrnost tvorby nánosu na jednotlivých lineárních nosičích. Dalším problémem je chvění těchto nosičů vlivem zakrucování. K jeho snížení je nutné zajišťovat velké tahové napětí lineárních útvarů. Způsob zakrucování použitý u zařízení Z4 také značně ovlivňuje sortiment lineárních útvarů, které je na něm možno zpracovávat. Vlivem jejich silného namáhání v jednotkách (pinolkách) zakrucovacího ústrojí dochází často k přetrvávání a je proto nutné volit lineární útvary s vyšší pevností a tím i většími průměry. V zakrucovacích jednotkách také dochází k odírání povrchových vláken vlivem tření, což způsobuje jejich zanášení a snížení účinnosti procesu zakrucování následované přetrhy lineárních útvarů.

Vliv procesních parametrů na geometrické vlastnosti

Množství nánosu nanovláken na lineárních nosičích

U zařízení Z1 jsou hodnoty vlivem použití hmotnostní metody určování množství nánosu značně nepřesné. Jejich porovnávání je tedy obtížné. Nejvyšší hmotnost nánosu vykázal vzorek 1.5, který byl povrstvován při napětí + 25 kV a - 25 kV a odtahové rychlosti $0,1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Vyšší hmotnost nánosu je pravděpodobně

způsobena velmi nízkou rychlostí pohybu lineárního útvaru a optimálním nastavením napětí na kladném a záporném zdroji.

Množství nánosu vytvořené na zařízení Z3 se jevilo dostatečné a díky nízkému množství přítomného zvodivovacího roztoku nedocházelo, narozdíl od zařízení Z2, k výraznému rozpouštění nanovlákných vrstev.

Na zařízení Z4 byl největší nános nanovláken dosažen kombinací pomocné lineární elektrody a zvyšování vodivosti lineárního útvaru. Vykazuje velké směrodatné odchylky v podélných úsecích, avšak poměrně nízké odchylky ve vrstvách vytvořených na jednotlivých lineárních útvarech sady.

Nejnižší hodnotu nánosu vykazuje vzorek s použitím lineární elektrody bez aplikace zvyšování vodivosti nosného útvaru. Vzorek bez zvodivění s použitím plošné elektrody se nepodařilo zvláknit v kvalitě, která by umožnila jeho vyhodnocení. Nános nanovláken byl za těchto podmínek prakticky nulový. Tento fakt dokazuje vliv tvaru elektrostatického po na proces zvlákňování.

Z vzorků vyrobených na zařízení Z4 je patrný nárůst množství nánosu s klesající vzdáleností lineárních útvarů od válečků a současný pokles směrodatných odchylek na jednotlivých přízích sady.

Pro dosažení co nejvyššího množství nánosu nanovláken i při vyšších rychlostech odtahu by byla vhodná kombinace zvyšování vodivosti lineárního nosiče, zvlákňování s malou vzdáleností nosičů od válečku a přítomnosti pomocné lineární elektrody.

Průměry nanovláken na lineárních nosičích

Dosažené průměry nanovláken se u jednotlivých zařízení příliš neliší. Výjimkou jsou vzorky připravené na zařízení Z2, kdy došlo k výraznému botnání nanovláken vlivem přítomnosti vysokého množství zvodivovacího roztoku. Vrstvy připravené na tomto zařízení také vykazují poměrnou hrubost a nižší hustotu.

Další vybočující hodnotu průměru nanovláken vykazuje vzorek připravený na zařízení Z4 při zvlákňování PUR bez zvodivění a s plošnou elektrodou. Průměrná hodnota nanovláken vyrobených za těchto podmínek přesáhla $1\mu\text{m}$. Roztok PVA se za shodných podmínek zvlákňoval nesmírně obtížně, vzniklý nános byl pouze náhodný a velice nízký. Průměry nanovláken dosáhly mírně vyšší průměrné hodnoty oproti

ostatním vzorkům vyrobeným na tomto zařízení. Z toho je patrné jak rozdílně reagují různé polymerní roztoky na shodné procesní parametry.

Plochy pórů a vzdálenosti pojivých bodů nanovlákkenných vrstev na lineárních nosičích

U zařízení Z1 se zjištěné hodnoty vzdáleností pojivých bodů příliš neliší. Značné rozdíly jsou u těchto vzorků porovnáním průměrných hodnot ploch pórů. Nejnižší hodnoty vykazují vzorky při jejichž výrobě byla použita nejnižší odtahová rychlosť. Tyto vzorky zároveň vykázaly vyšší množství nanesených nanovláken. Velké plochy pórů byly zjištěny u vzorku 1.1. Důvodem vzniku pórů větších rozměrů je nízké množství nanesených nanovláken u tohoto vzorku.

Zařízení Z2 – vzhledem k hrubosti a nízké hustotě nanovlákkenné vrstvy byly u obou vzorků vyrobených na tomto zařízení zjištěny mnohonásobně větší hodnoty ploch pórů, než u vzorků vyrobených na zařízeních Z1 a Z4. Nižší hodnoty jak ploch pórů tak vzdáleností pojivých bodů vykazují vzorky vyrobené na tomto zařízení zvlákňováním roztoku PUR.

U vzorků vyrobených na zařízení Z4 byly zjištěny větší plochy pórů než u vzorků vyráběných na zařízení Z1, ačkoli jsou průměry nanovláken podobné. Důvodem je dělení zvlákňovaného proudu polymeru na několik přízí a vznik méně hustého nánosu než při zvlákňování pouze na jeden lineární nosič. U zařízení Z4 vykazuje největší plochy i vzdálenosti pojivých míst vzorek zvlákněný z roztoku PUR bez použití zvodivění a s pomocnou elektrodou, a dále vzorek vyrobený zvlákněním PVA při shodných parametrech. Zde byly tyto rozměry pórů způsobeny nízkým množstvím a hustotou nánosu nanovláken a jeho značnou nepravidelností.

Orientace nanovláken na lineárních nosičích

Vzhledem k střídání směru zákrutu nelze prokázat orientaci nanovláken vůči ose lineárního nosiče shodnou u všech vzorků. Již pouhým vizuálním hodnocením snímků nanovlákkenných vrstev na lineárních nosičích je však, a to ve většině případů, patrná orientace silnějších vláken jedním směrem. Ten vždy závisí na rychlosti odtahu a zakrucování a momentálním směru pohybu zakrucovací jednotky. Z těchto silnějších nanovláken se často v kolmém směru větví vlákna jemnější, což vylučuje možnost orientace všech nanovláken vrstvy pouze jedním směrem.

U vzorků vyrobených na zařízení Z1 je u většiny vzorků patrná orientace nejčetnějších skupin podél osy lineárního nosiče, tedy v rozmezí 70° až 110° . Tato orientace se jeví být výraznější u vzorků vyrobených zvlákňováním při nižších odtahových rychlostech. Tuto domněnku podporuje i fakt, že nanovlákna nanesená na lineární nosiče zařízením Z2 za použití shodného zákrutu zákrut ale několikanásobně vyšší odtahové rychlosti než u Z1 jsou většinou orientována pod úhly přibližně 30° a 150° . S vyšší odtahovou rychlostí se tedy nanovlákna orientují spíše kolmo k ose lineárního nosiče.

U vzorků vyrobených na zařízení Z4 není orientace nanovláken vůči ose lineárního nosiče tak výrazná jako u zařízení Z1, ačkoli nejčetnější kategorie jsou také většinou orientovány přibližně podél osy lineárního nosiče. Tento sklon nanovláken je výrazný především u vrstev při jejichž výrobě byla použita ventilace a vzorku s použitím lineární elektrody. Výjimkou z tohoto pravidla je vzorek vyrobený zvlákněním PUR s použitím ventilace, bez zvyšování vodivosti lineárního útvaru a za současného použití plošné pomocné elektrody. U tohoto vzorku jsou sice patrné určité preferenční skupiny, ale nejsou rovnoběžné s osou lineárního nosiče. Výrazná orientace nanovláken.

Obecněji je možné uvést, že s rostoucí zakrucovací rychlostí, jak je to patrné u vzorků vyrobených na zařízení Z4, roste orientace nanovláken k ose lineárního nosiče. S delší dobou kroucení lineárního útvaru v jednom směru roste orientace vláken jedním směrem. Nikoli však rovnoběžném s osou nosiče. To potvrzuje porovnání vzorků vyrobených na zařízeních Z1 a Z4 za blízkých hodnot odtahu, shodné doby krutu v jednom směru a různých rychlostí zakrucování lineárního nosiče.

5 Závěr

V této práci byla zjišťována různá uspořádání a různé parametry zvlákňovacího procesu s cílem zjistit jejich vliv na výsledné vlastnosti nanovláken a z nich vyrobených vrstev nanesených na lineárních útvarech.

Vlastnostmi zjišťovanými u nanovlákných vrstev byly množství nánosu nanovláken, průměr nanovláken, pórositost a vzdálenost pojivých bodů a orientace nanovláken vůči ose lineárního nosiče.

Bylo zjištěno, že výsledné zařízení Z4 je schopno současně povrstvování několika lineárních útvarů nanovláknou. Množství nánosu nanovláken na jednom každém z nich je dáno počtem povrstvovaných útvarů a použitými procesními parametry. Z výsledků měření vyplývá, že z hlediska množství a rovnoměrnosti nánosu je nevhodnější kombinování zvyšování elektrické vodivosti nosných lineárních útvarů a uzemněné pomocné elektrody.

Při stejných průměrech nanovláken vykázaly vrstvy vyrobené na zařízení Z4 větší rozměry pórů a vzdálenosti pojivých míst oproti vrstvám vyrobených na původním zařízení Z1. To bylo způsobeno řídícím nánosem nanovláken vzhledem k dělení zvlákňovaného proudu na více než jeden lineární útvar. Také byl zjištěn nevhodný vliv použití plošné pomocné elektrody bez současného zvyšování vodivosti lineárního útvaru. Tato konfigurace měla za následek růst průměru nanovláken, a to zejména při zvlákňování roztoku PUR, kdy průměrná hodnota průměru nanovláken přesáhla 1 μm . Tento negativní efekt nebyl tak výrazný při použití pomocné elektrody lineární, což dokazuje vliv tvaru použité elektrody na proces elektrostatického zvlákňování.

Z hlediska orientace nanovláken vůči ose lineárního nosiče bylo zjištěno, že ta závisí na momentální rychlosti odtahu a rychlosti a smyslu otáčení lineárního útvaru. Obecně lze říci, že s klesající odtahovou rychlostí a rostoucími otáčkami lineárního útvaru orientace nanovláken podél jeho osy vzrůstá.

Doporučení pro další vývoj zařízení k povrstvování lineárních útvarů nanovláknou vyplývající z této práce jsou následující. Jako nezbytné se jeví zlepšení stability a kvality zakrucování nutné k dosažení vyšších zakrucovacích rychlostí. Dále by bylo vhodné hledat optimální kombinaci využití pomocné elektrody (vhodného tvaru a umístění) a současného zvyšování vodivosti lineárního útvaru, která by umožnila větší a rovnoměrnější nános nanovláken i při vyšších odtahových rychlostech.

Použitá literatura

- [1] Jirsák, O., Wadsworth, L.C.: Nonwoven Textiles, Carolina Academic Press, 1999, ISBN 0-89089-978-8
- [2] Jirsák, O., Kalinová, K.: Netkané textilie, Skriptum TU Liberec 2003, ISBN 80-7083-746-2
- [3] Růžičková, J.: Elektrostatické zvláčňování nanovláken, Skriptum TU Liberec 2006, ISBN 80-7372-066-3
- [4] Gafe T.,Graham K.: Polymeric Nanofibers and Nanofiber Webs: A New Class of Nonwovens, INTC 2002: *International Nonwovens Technical Conference, Atlanta, Georgia, September 24-26, 2002.*
- [5] Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S.: A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composite Science and Technology, Volume 63, Issue 15, November 2003, Pages 2223-2253.*
- [6] Jirsák O., Lukáš D., Sanetrmík F., Martinová L., Chaloupek J., Růžičková J., Košťáková E., Hrúza J.: Vlastnosti a výroba nanováken
Dostupné k 27. 4. 2008 na World Wide Web:
www.ft.vslib.cz/depart/knt/nano/nanoact.ppt
- [7] Ramakrishna, S., Fujihara, K.: An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific, ISBN 981-256-415-2
- [8] *Dostupné k 27.4. na World Wide Web:*
<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12142004-090652/unrestricted/Part-/-CHAPTER-1.pdf>
- [9] Militký, J.: Nanovlákna- výroba, vlastnosti, použití, Textilie v novém tisíciletí, Sborník prezentací, TU Liberec duben 2006, ISBN 80-7372-058-2
- [10] Vosedálková, K., Vliv solí na elektrostatické zvláčňování, DP KNT, TU Liberec 2006
- [11] Formhals, A.: US patent 1,975,504, 1934
- [12] Teo, W.-E., Gopal, R., Ramaseshan, R., Fujihara, K., Ramakrishna, S.: A dynamic liquid support systemfor continuous electrospun yarn fabrication, *Polymer, Volume 48, Issue 12, 4 June 2007, Pages 3400-3405*

- [13] Smit, E., Buttner, U., Sanderson, R. D.: Continuous yarns from electrospun fibers, *Polymer, Volume 46, Issue 8, 29 March 2005, Pages 2419-2423*
- [14] Wang, X., Zhang, K., Zhu, M., Yu, H., Zhou, Z., Chen, Y., Hsiao, B. S.: Continuous polymer nanofiber yarns prepared by self-bundling electrospinning method, *Polymer*
- Dostupné k 12. 4. 2008 na World Wide Web:*
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXW-4S8CR722&_user=640831&_coverDate=04%2F12%2F2008&_alid=734251854&_rdo_c=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5601&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=2&_acct=C000034259&_version=1&_urlVersion=0&_userid=640831&md5=533c61a500eb0cc0d6ec1cb40aae8194
- [15] Li, X., Yao, C., Sun, F., Song, T., Li, Y., Pu, Y.: Conjugate Electrospinning of Continuous Nanofiber Yarn of Poly(L-lactide)/Nanotricalcium Phosphate Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science, Volume 107, Issue 6, 6 december 2007, Pages 3756 - 3764*
- [16] Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J.D., Hirvonen, J.K., Beck Tan, N.C.: Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers, *Polymer, Volume 42, Issue 19, September 2001, Pages 8163-8170*
- [17] Zhou, F.-L., Gong, R.-H.: Review: Manufacturing technologies of polymeric nanofibers and nanofiber yarns, *Polymer International, Vol. 57, No. 6. (June 2008), pp. 837-845.*
- [18] Bazbouz, M.B., Stylos, G.K.: Novel mechanism for spinning continuous twisted composite nanofiber yarns, *European Polymer Journal, Volume 44, Issue 1, January 2008, Pages 1-12*
- [19] Bhargava, S.: Submicron size structures, electrospinnínd and filters, Dissertation, University of Akron, 2007
- Dostupné k 2. 5. 2008 na World Wide Web:*
http://www.ohiolink.edu/etd/view.cgi?acc_num=akron1175607783
- [20] *Dostupné k 27. 4. 2008 na World Wide Web:*
<http://www.freepatentsonline.com/6689166-0-large.jpg>
- [21] Laurecin, Ko, US Patent 668916, 2004
- [22] *Dostupné k 2. 5. 2008 na World Wide Web:*
http://www.kht.tul.cz/index.php?page=inc/items/items_details&item=50
- [23] Ursíny, P.: Předení I., skripta TU Liberec, ISBN 80-7083-481-1
- [24] Staněk, J.: Textilní zbožíznalství vlákenné suroviny, příze a nitě, Skripta TU Liberec, ISBN 80-7083-555-9

- [25] *Dostupné k 2. 5. 2008 na World Wide Web:*
http://www.barmag.saurer.com/de/Portaldata/1/Resources/barmag/pdf/TEX_brochure_tex-units.pdf
- [26] Kipielová,P. Lineární útvary povrstvené nanovlákny, DP KNT, TUL 2007
- [27] LUCIA G, Uživatelská příručka, System for Image Processing and Analysis, Laboratory Imaging.
- [28] Rastrovací elektronový mikroskop Vega, Uživatelská příručka, Tescan s. r. o.
- [29] *Dostupné k 3. 5. 2008 na World Wide Web:*
http://www.kch.zcu.cz/cz/di/sks/04-VIS_ABSORPCNI_SPEKTROFOTOMETRIE .pdf

Přílohová část

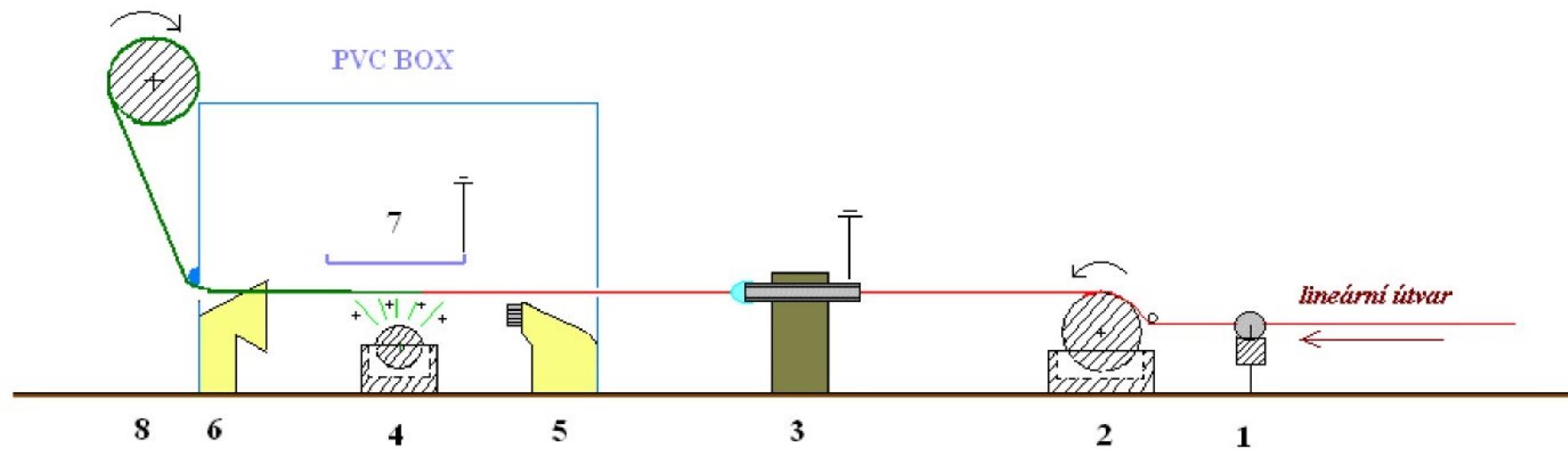
Příloha 1: Schéma výsledného zařízení Z4 doplněné fotografickou dokumentací

Příloha 2: Vzorky vyrobené na původním zařízení Z1

Příloha 3: Vzorky vyrobené na zařízení Z2

Příloha 4: Vzorky vyrobené na výsledném zařízení Z4

Příloha 1: Schéma výsledného zařízení Z4



1... série brzdiček

2... jednotka zvýšení vodivosti lineárního útvaru

3... uzemněné zakrucovací ústrojí

4... zvlákňovací váleček připojený ke zdroji vysokého napětí,
umístěny ve vertikálně posuvné zásobní nádobě

5... ventilace- přívod vzduchu

6... ventilace- odtah vzduchu

7... uzemněná pomocná elektroda

8... navíjecí zařízení

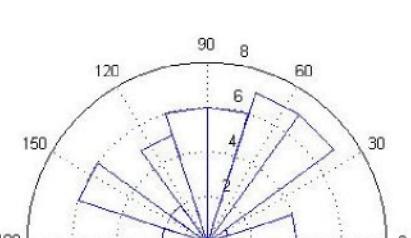
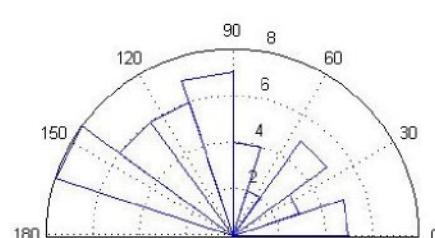
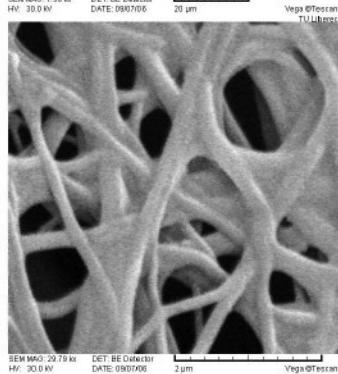
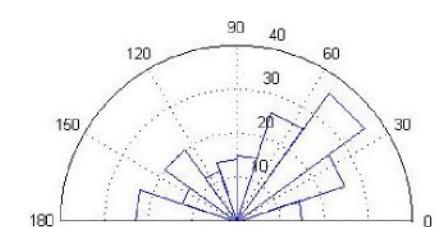
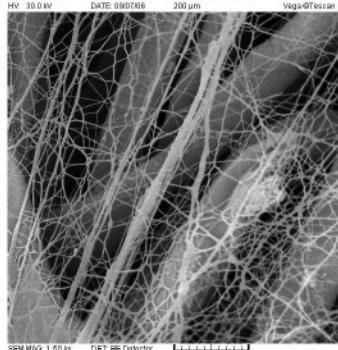
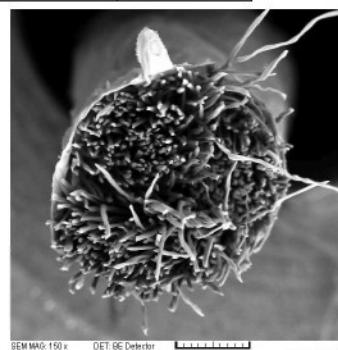
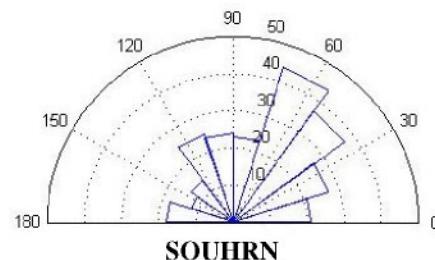
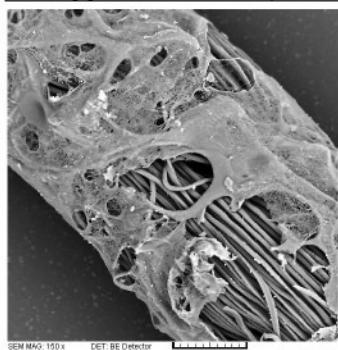
Příloha 2: Vzorky vyrobené na původním zařízení Z1

Vedle nanovlákkenných vrstev nanesených na lineárních útvarech jsou ve většině případů uvedeny vždy dva grafy. Důvodem je, že při snímání na SEM nebyly lineární nosiče orientovány shodně pod úhlem 90°. První z grafů vedle snímku zobrazuje orientaci nanovláken bez urovnání vůči ose y (90°) a druhý je upravený natočením tak, aby osa lineárního nosiče ležela na ose y. Grafy označené jako souhrnné jsou také upraveny urovnáním lineárního nosiče ve směru 90°.

Vzorek 1

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+25, -50	0,39

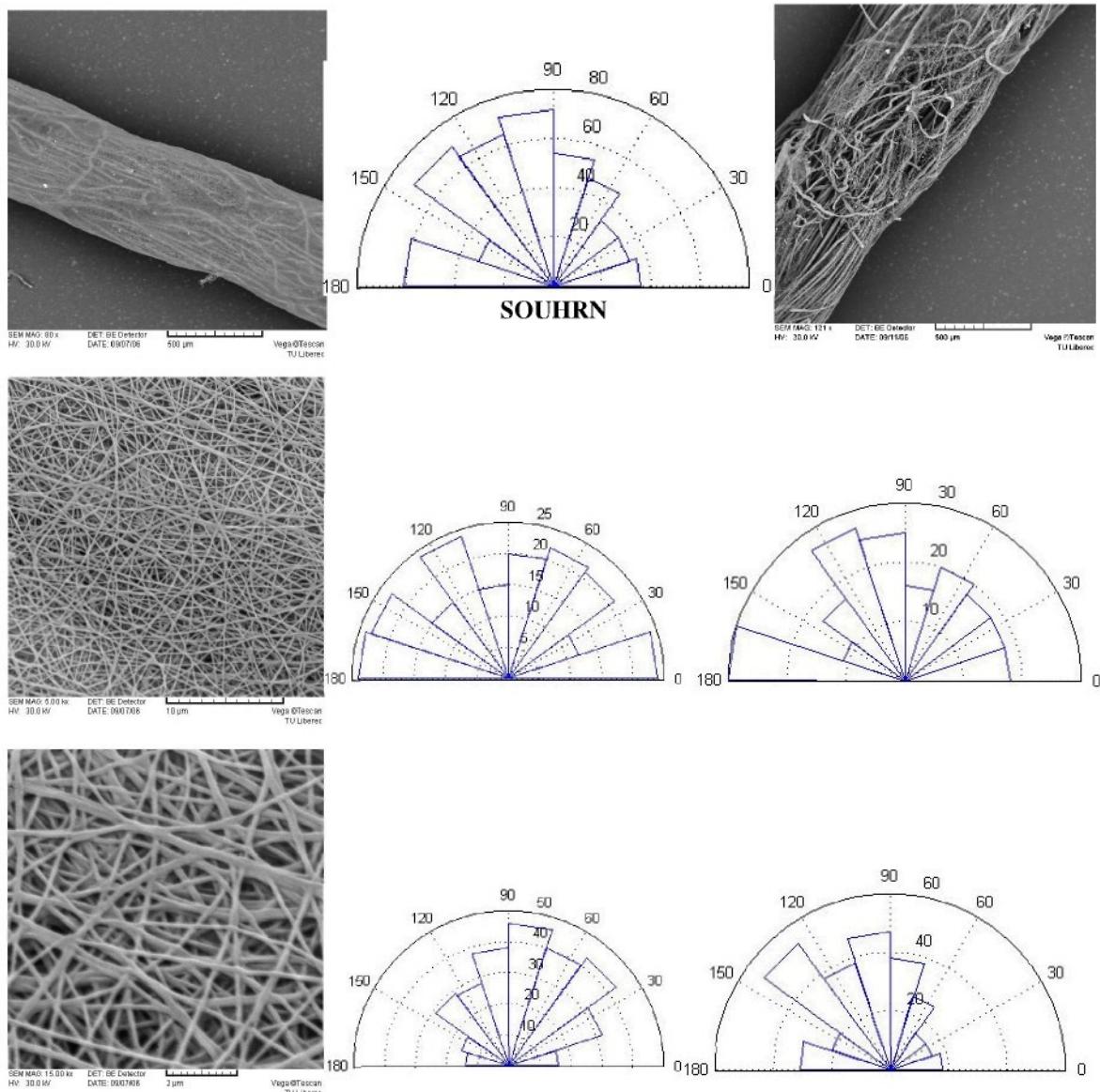
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,237	0,146	0,050	0,850
Vzdálenost bodů [μm]	1,327	0,942	0,300	6,700
Plocha póru [μm^2]	0,809	0,822	0,008	3,900
Ekv. průměr póru [μm]	0,876	0,506	0,100	2,200
Max. rozměr póru [μm]	1,446	0,920	0,154	4,300
Min. rozměr póru [μm]	0,693	0,410	0,084	1,800
Obvod [μm]	3,683	2,241	0,377	9,450
CX [μm]	13,157	9,942	1,030	30,500
CY [μm]	9,407	7,995	0,090	26,600
Úhel [°]	87,0	39,7	0,0	178,0



Vzorek 2

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+25, -25	0,39

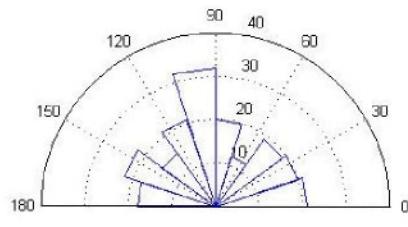
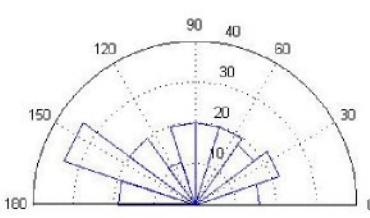
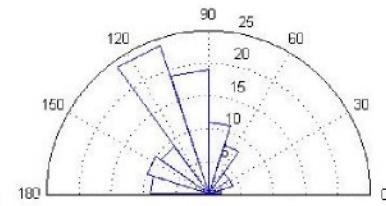
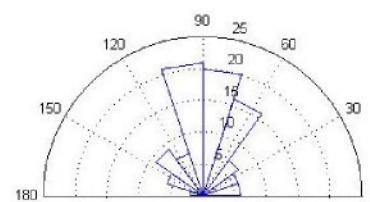
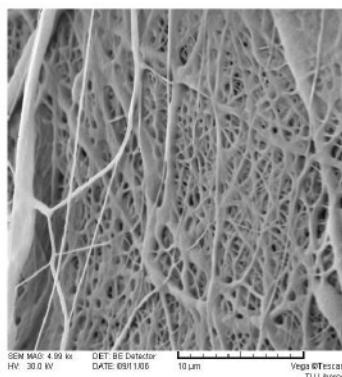
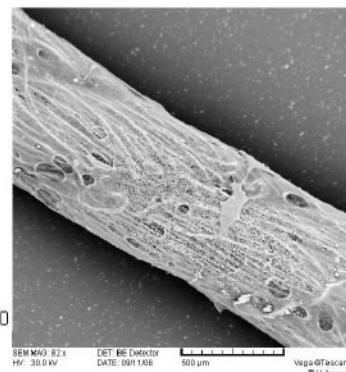
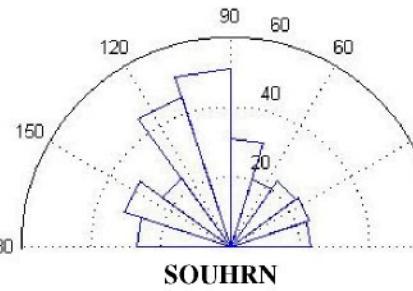
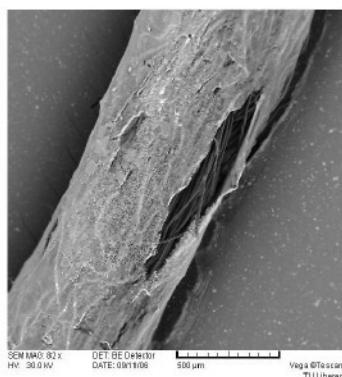
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,220	0,132	0,090	0,830
Vzdálenost bodů [μm]	1,573	1,030	0,030	5,710
Plocha póru [μm^2]	0,142	0,118	0,006	0,660
Ekv. průměr póru [μm]	0,394	0,161	0,089	0,920
Max. rozměr póru [μm]	0,653	0,287	0,126	1,570
Min. rozměr póru [μm]	0,328	0,141	0,094	0,930
Obvod póru [μm]	2,114	1,106	0,439	6,090
CX [μm]	6,006	2,423	1,850	10,340
CY [μm]	4,153	2,449	0,208	8,540
Úhel [$^\circ$]	98,2	48,1	0,7	180,0



Vzorek 3

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+50, -10	0,39

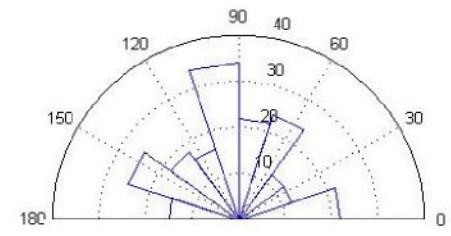
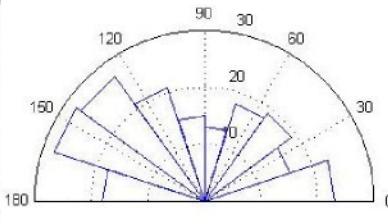
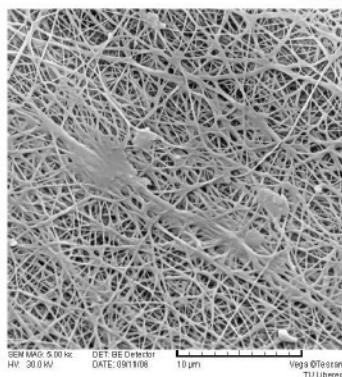
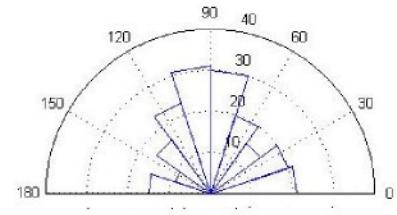
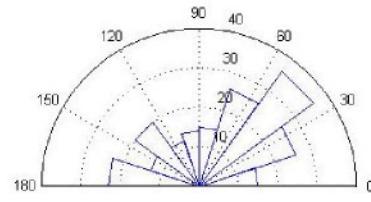
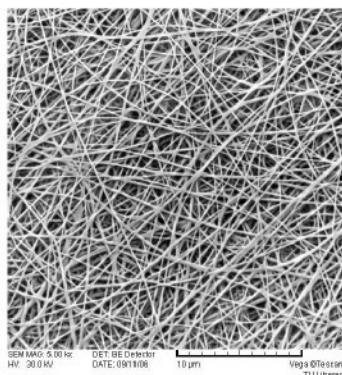
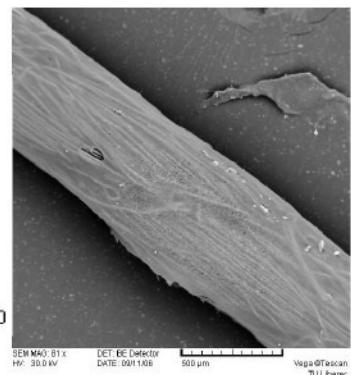
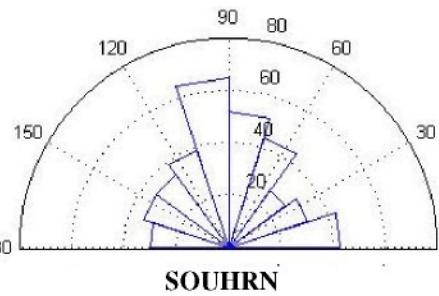
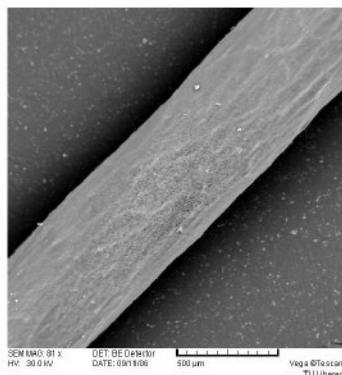
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,190	0,120	0,080	0,910
Vzdálenost bodů [μm]	1,520	0,750	0,350	3,410
Plocha póru [μm^2]	0,231	0,197	0,010	0,920
Ekv. průměr póru [μm]	0,497	0,220	0,110	1,080
Max. rozměr póru [μm]	0,816	0,353	0,190	2,240
Min. rozměr póru [μm]	0,423	0,206	0,080	0,890
Obvod póru [μm]	2,694	1,472	0,500	6,790
CX [μm]	6,062	2,259	2,040	10,170
CY [μm]	4,181	2,561	0,140	8,600
Úhel [°]	95,5	47,8	1,2	179,8



Vzorek 4

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucovania [ot/min]	Napäťí zdrojú [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+25, -50	0,1

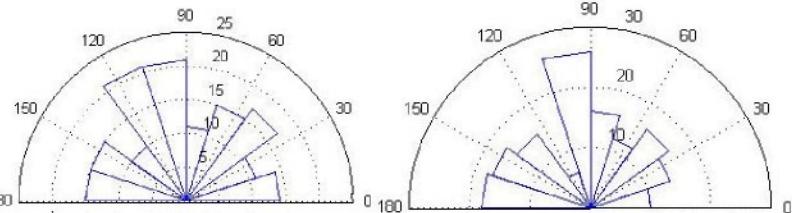
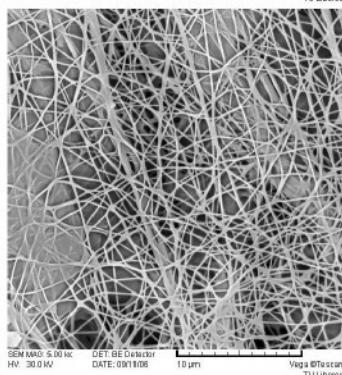
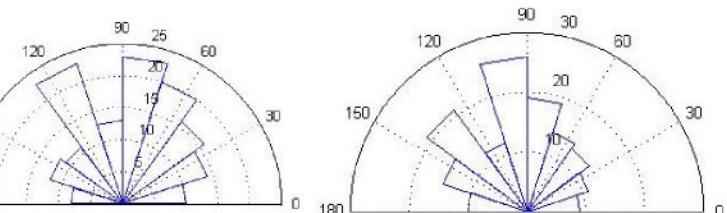
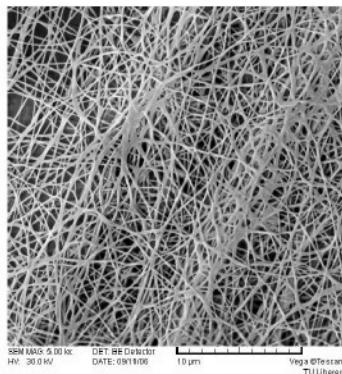
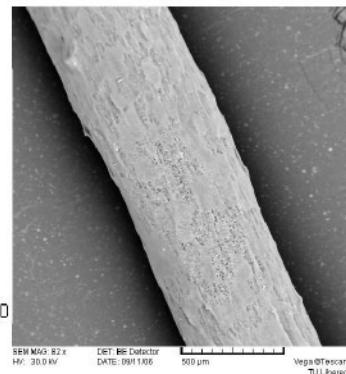
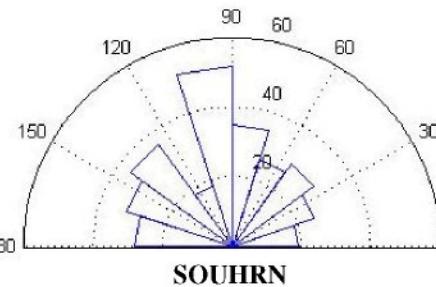
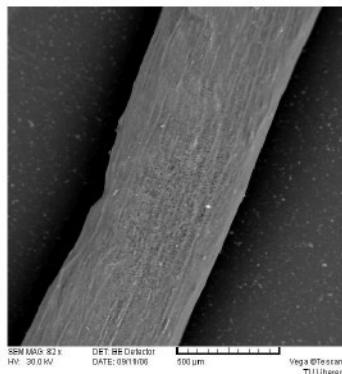
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,170	0,066	0,070	0,460
Vzdálenost bodů [μm]	1,200	0,582	0,170	3,910
Plocha póru [μm^2]	0,151	0,180	0,010	1,500
Ekv. průměr póru [μm]	0,393	0,195	0,055	1,380
Max. rozměr póru [μm]	0,678	0,367	0,111	2,180
Min. rozměr póru [μm]	0,323	0,177	0,030	1,140
Obvod póru [μm]	2,220	1,547	0,242	11,650
CX [μm]	6,157	2,398	1,791	10,350
CY [μm]	4,413	2,466	0,090	8,680
Úhel [$^\circ$]	88,1	48,6	0,1	179,8



Vzorek 5

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucovania [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+25, -25	0,1

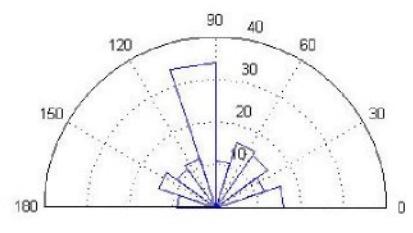
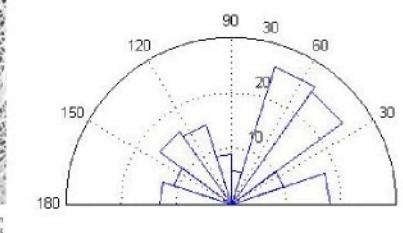
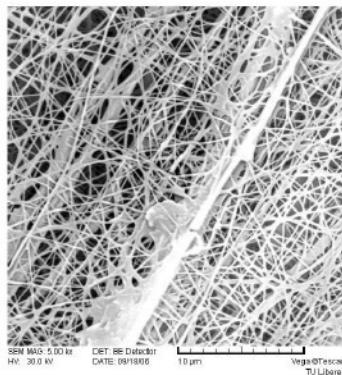
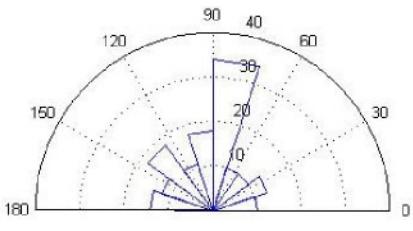
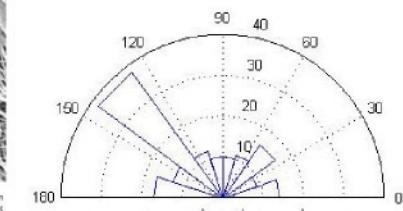
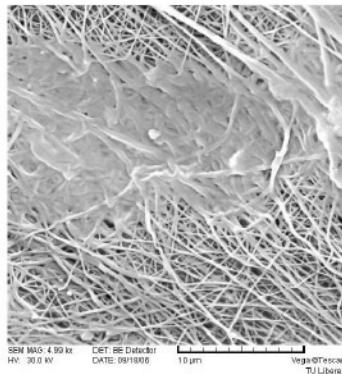
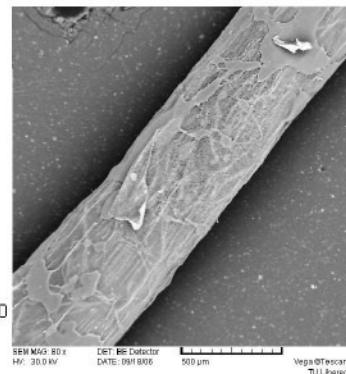
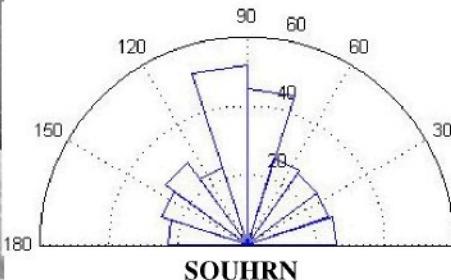
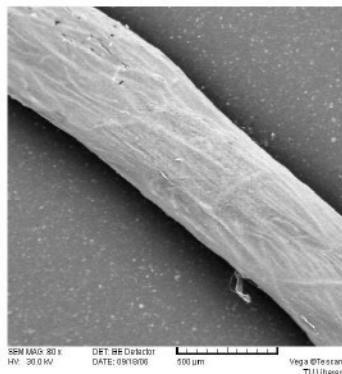
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,170	0,079	0,080	0,620
Vzdálenost bodů [μm]	1,330	0,696	0,150	4,010
Plocha póru [μm^2]	0,095	0,103	0,010	0,566
Ekv. průměr póru [μm]	0,309	0,158	0,066	0,849
Max. rozměr póru [μm]	0,522	0,274	0,086	1,478
Min. rozměr póru [μm]	0,252	0,140	0,059	0,759
Obvod póru [μm]	1,658	1,104	0,220	5,871
CX [μm]	6,143	2,398	1,764	10,415
CY [μm]	4,499	2,446	0,108	8,565
Úhel [$^\circ$]	94,8	48,2	1,2	179,8



Vzorek 6

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+50, -10	0,1

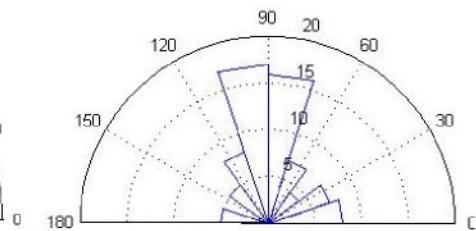
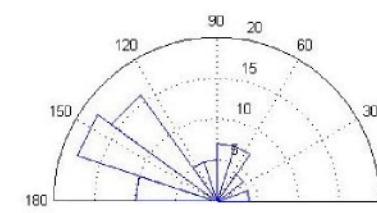
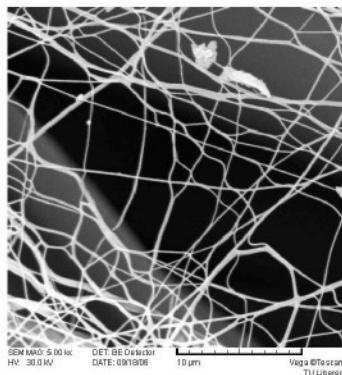
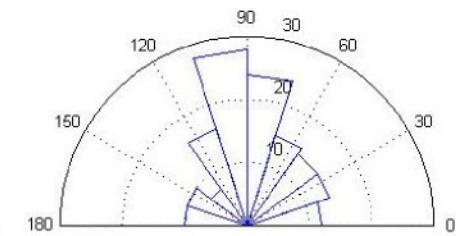
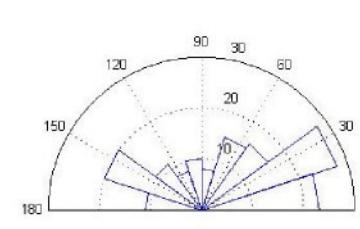
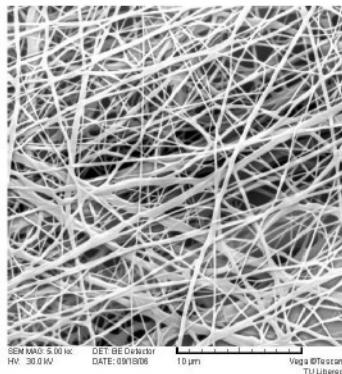
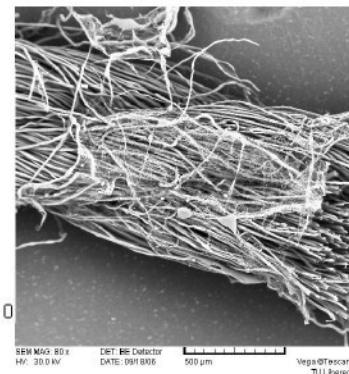
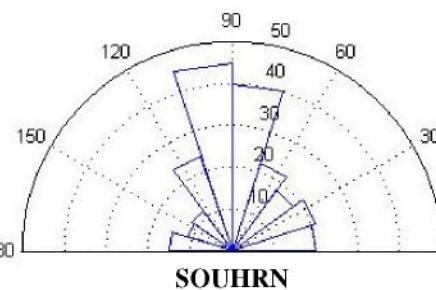
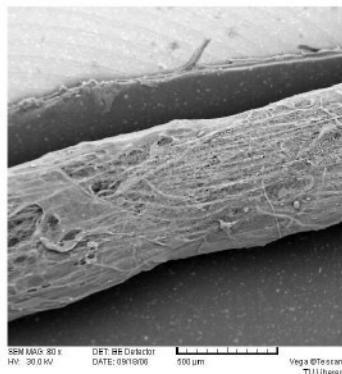
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,200	0,130	0,090	1,080
Vzdálenost bodů [μm]	1,570	1,030	0,030	5,710
Plocha póru [μm^2]	0,068	0,076	0,004	0,411
Ekv. průměr póru [μm]	0,260	0,136	0,067	0,723
Max. rozměr póru [μm]	0,407	0,223	0,094	1,098
Min. rozměr póru [μm]	0,215	0,119	0,049	0,630
Obvod póru [μm]	1,296	0,989	0,233	5,250
CX [μm]	5,073	2,218	1,901	10,172
CY [μm]	3,662	2,158	0,137	8,575
Úhel [$^\circ$]	89,6	48,2	0,0	179,1



Vzorek 7

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+50, -10	0,82

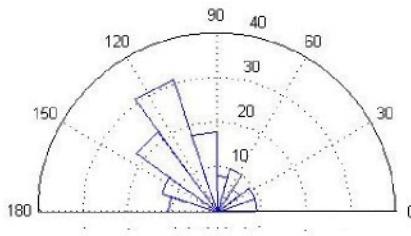
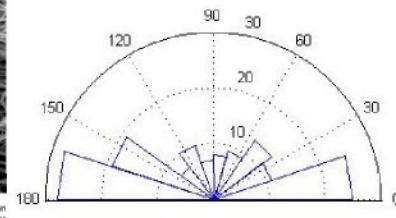
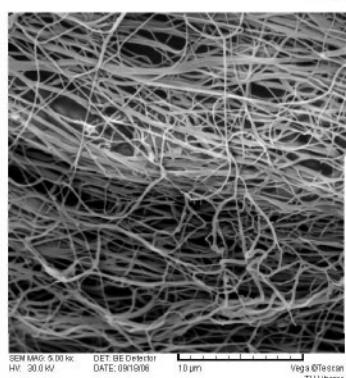
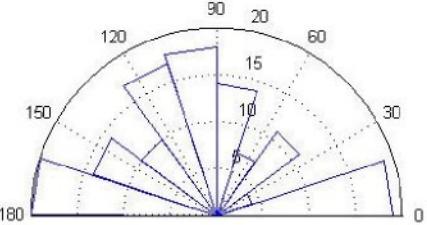
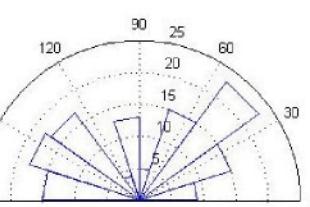
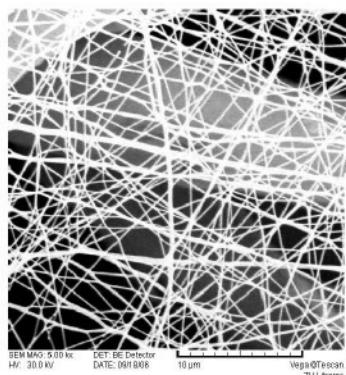
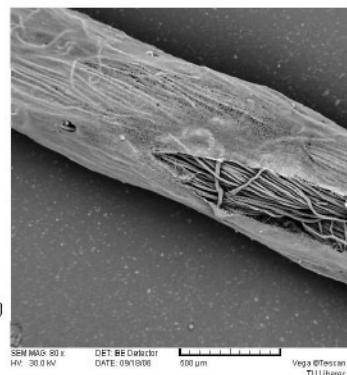
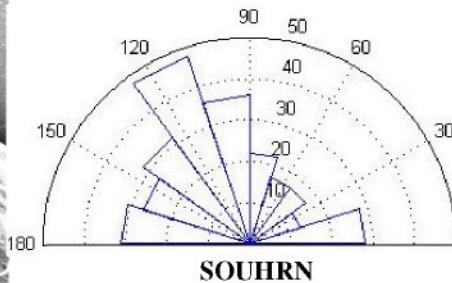
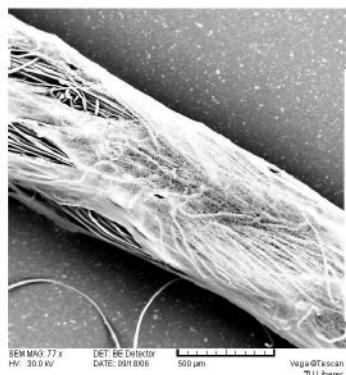
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,221	0,166	0,080	0,138
Vzdálenost bodů [μm]	1,640	1,193	0,200	6,890
Plocha póru [μm^2]	0,936	1,580	0,006	10,670
Ekv. průměr póru [μm]	0,840	0,698	0,048	3,690
Max. rozměr póru [μm]	1,370	1,099	0,064	4,910
Min. rozměr póru [μm]	0,673	0,576	0,030	3,750
Obvod póru [μm]	4,003	3,389	0,159	17,720
CX [μm]	13,441	8,063	1,960	31,140
CY [μm]	9,907	7,666	0,159	26,220
Úhel [$^\circ$]	84,9	44,1	0,8	179,0



Vzorek 8

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+25, -25	0,82

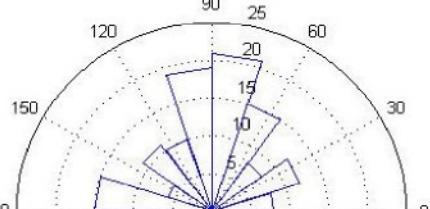
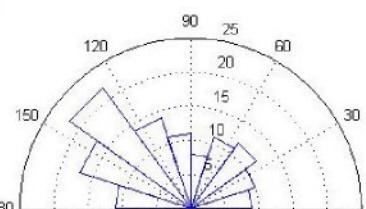
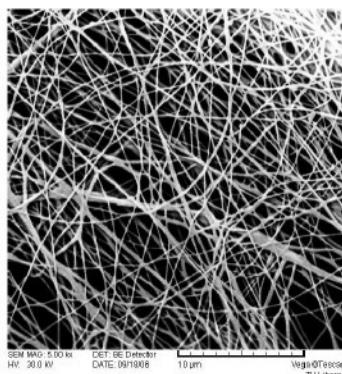
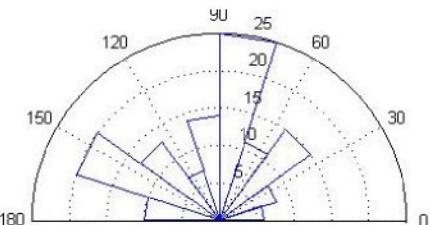
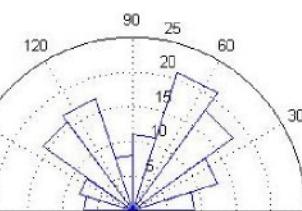
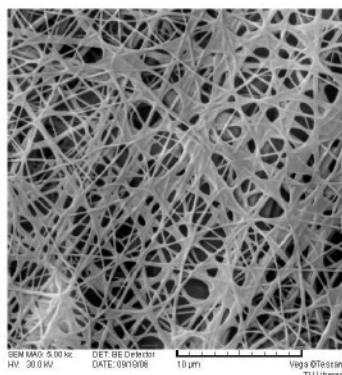
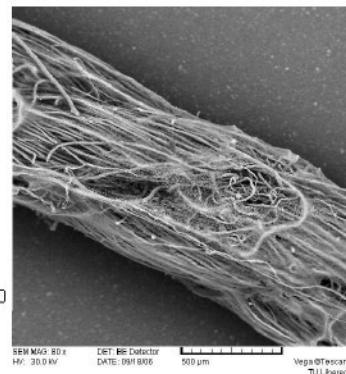
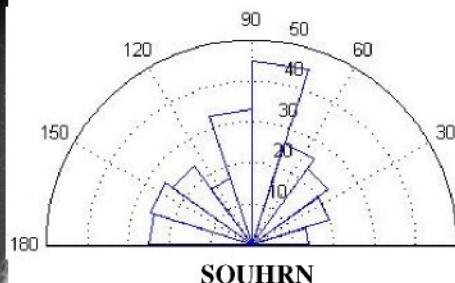
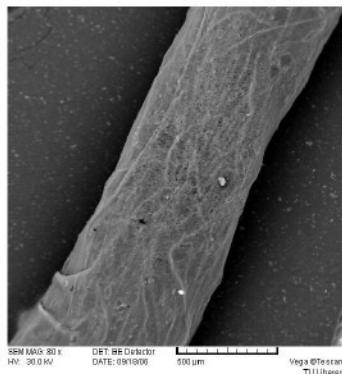
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,220	0,103	0,080	0,560
Vzdálenost bodů [μm]	1,610	1,048	0,170	6,180
Plocha póru [μm^2]	0,209	0,314	0,006	2,426
Ekv. průměr póru [μm]	0,436	0,276	0,084	1,757
Max. rozměr póru [μm]	0,765	0,471	0,134	2,676
Min. rozměr póru [μm]	0,342	0,227	0,057	1,360
Obvod póru [μm]	2,462	2,122	0,341	15,633
CX [μm]	5,986	2,378	1,960	10,450
CY [μm]	4,554	2,278	0,148	8,480
Úhel [$^\circ$]	100,5	50,1	0,9	179,2



Vzorek 9

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+10, -50	0,82

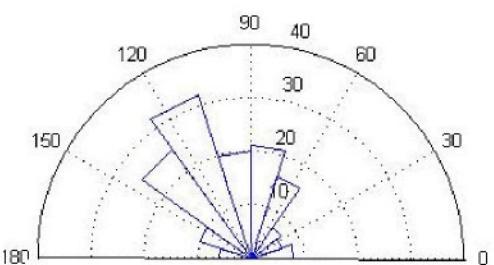
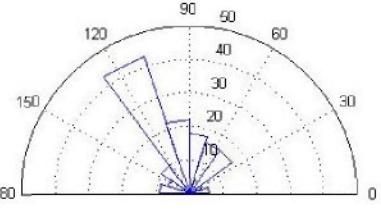
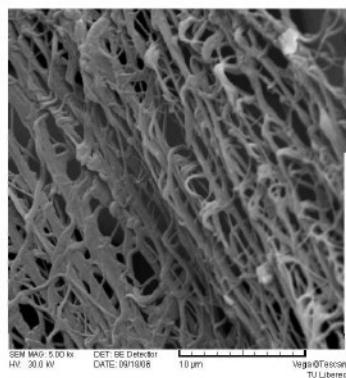
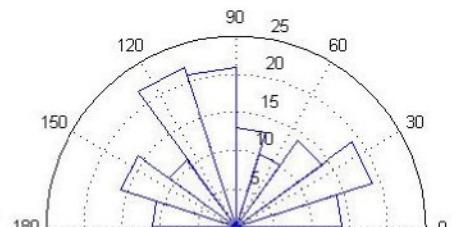
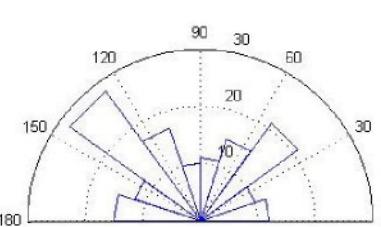
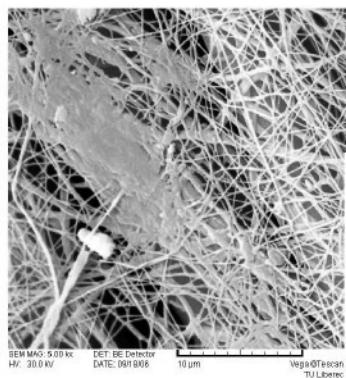
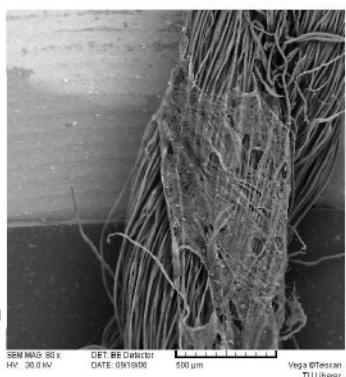
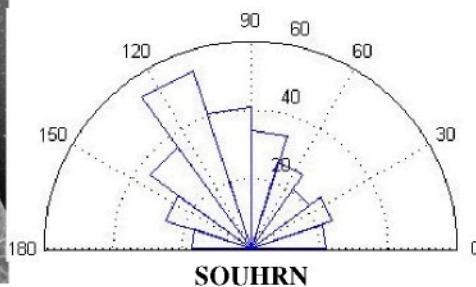
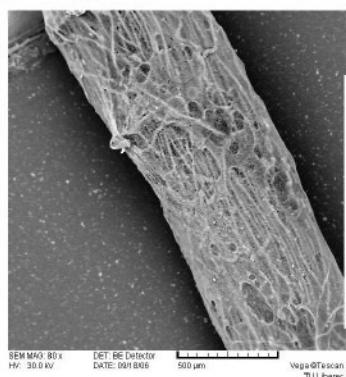
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,210	0,107	0,060	0,780
Vzdálenost bodů [μm]	1,850	1,106	0,120	6,010
Plocha póru [μm^2]	0,244	0,236	0,005	2,370
Ekv. průměr póru [μm]	0,505	0,237	0,077	1,740
Max. rozměr póru [μm]	0,805	0,364	0,097	2,130
Min. rozměr póru [μm]	0,420	0,216	0,058	1,620
Obvod póru [μm]	2,618	1,580	0,252	16,004
CX [μm]	14,354	8,007	1,980	31,350
CY [μm]	11,018	7,547	0,089	26,390
Úhel [$^\circ$]	93,9	47,8	0,0	179,9



Vzorek 10

Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+50, -50	0,82

Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,220	0,140	0,090	0,880
Vzdálenost bodů [μm]	1,570	0,893	0,150	4,890
Plocha póru [μm^2]	0,385	0,441	0,004	3,305
Ekv. průměr póru [μm]	0,621	0,324	0,068	2,051
Max. rozměr póru [μm]	1,122	0,661	0,073	3,452
Min. rozměr póru [μm]	0,504	0,276	0,060	2,100
Obvod póru [μm]	3,488	2,573	0,195	21,490
CX [μm]	19,746	6,037	5,780	31,480
CY [μm]	13,881	6,677	0,510	26,540
Úhel [$^\circ$]	94,1	46,2	0,5	179,1



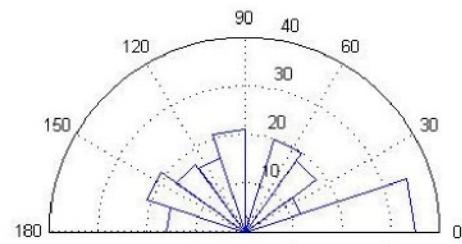
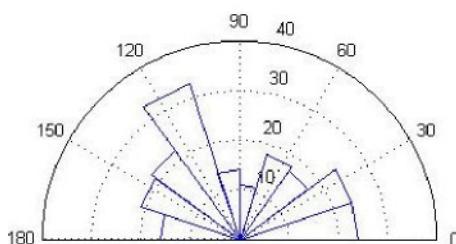
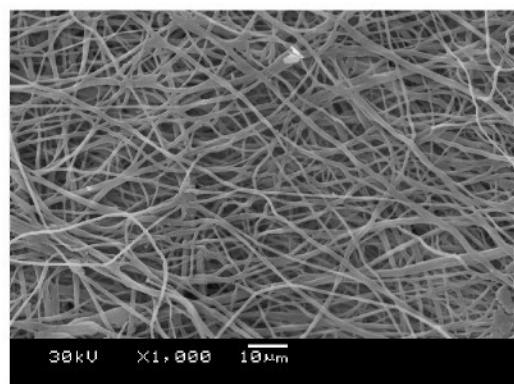
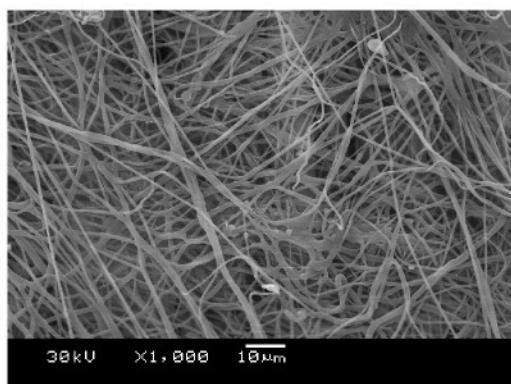
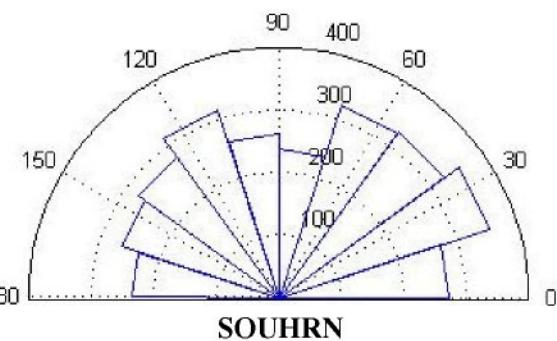
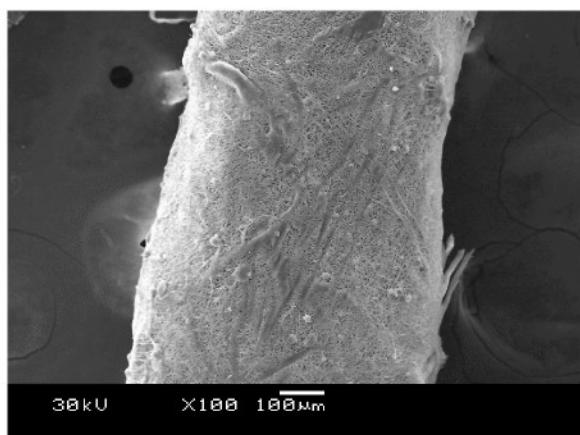
Příloha 3: Vzorky vyrobené na zařízení Z2

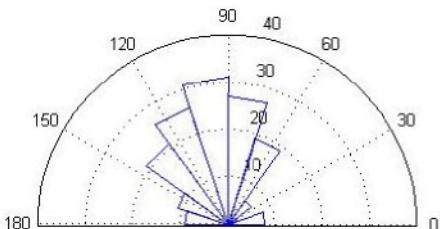
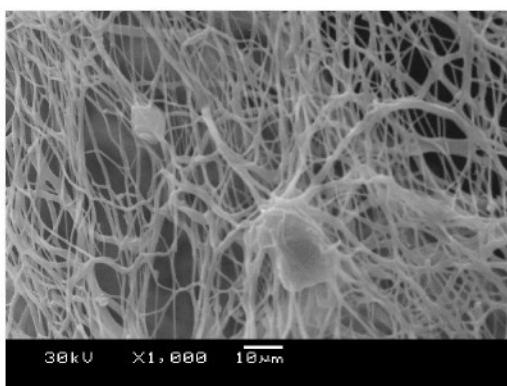
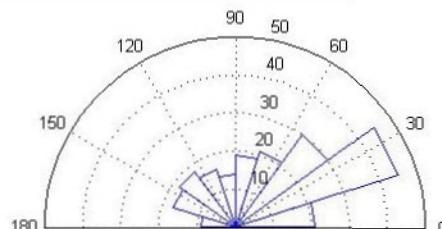
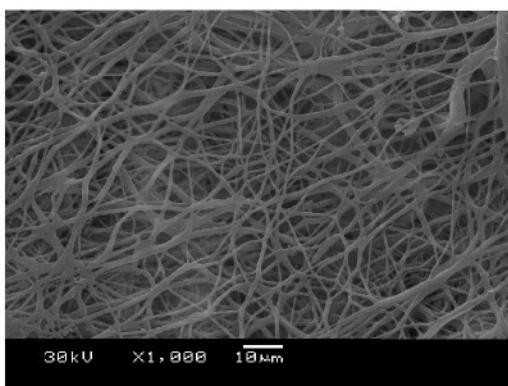
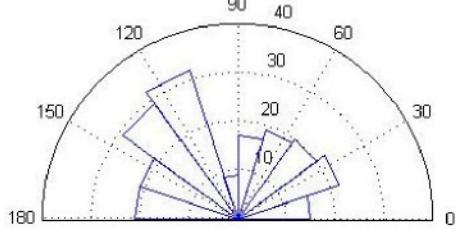
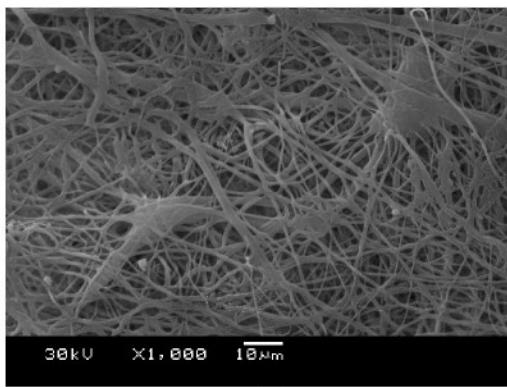
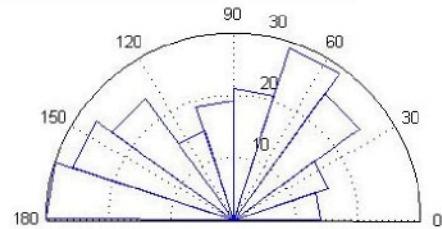
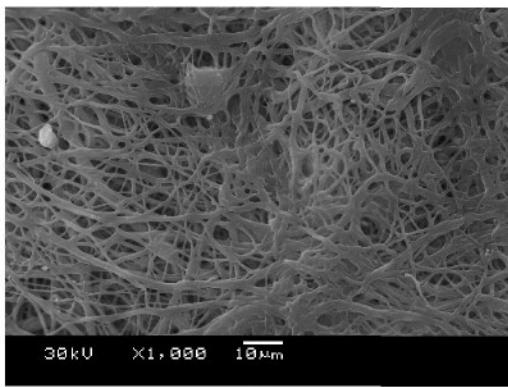
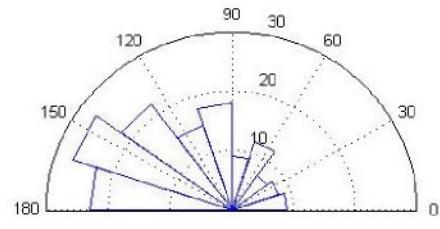
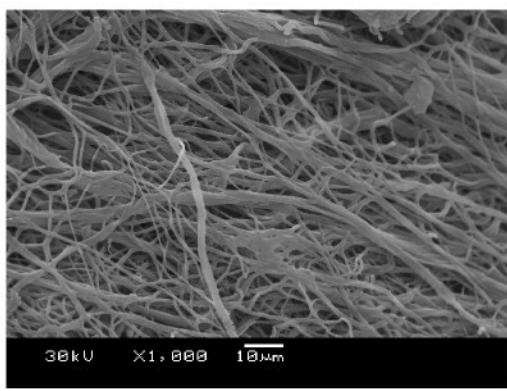
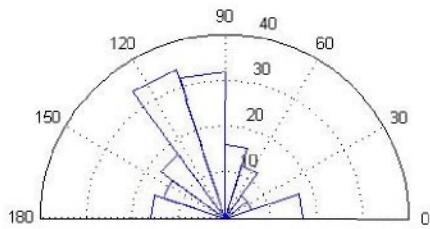
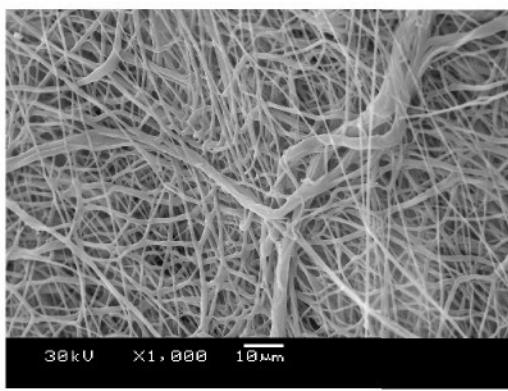
Následující snímky již byly při snímání na SEM orientovány podélou osou lin. nosiče na 90° .
Pod jednotlivými snímky jsou umístěny k nim náležící grafy orientace nanovláken.

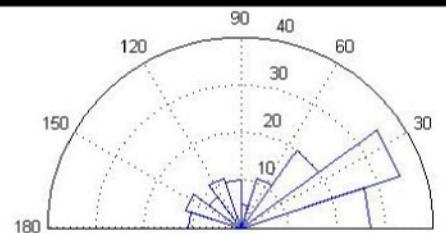
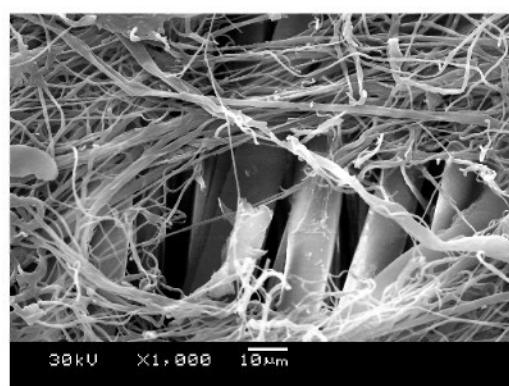
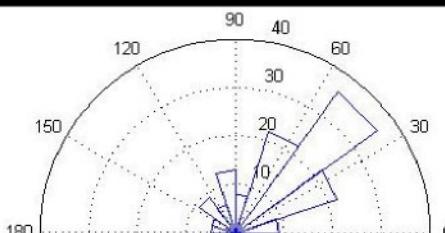
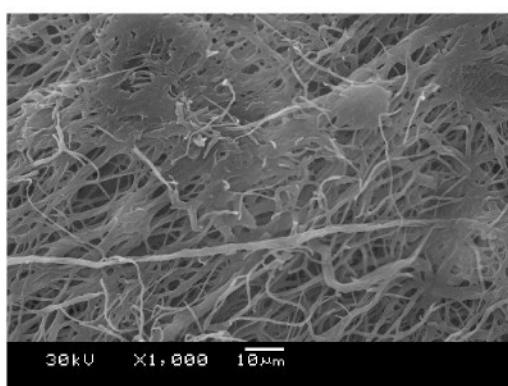
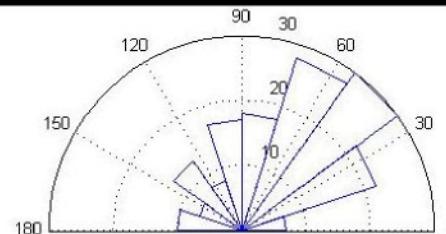
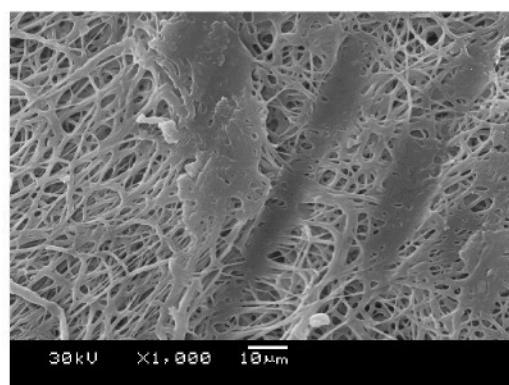
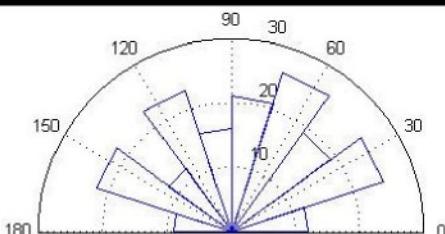
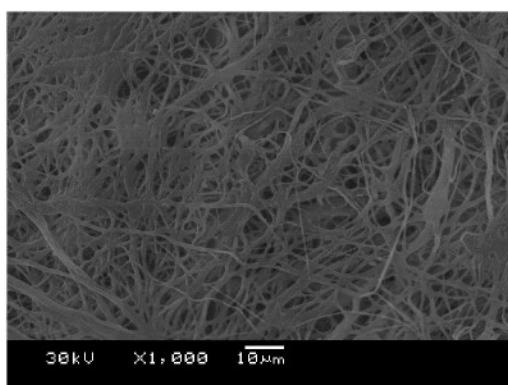
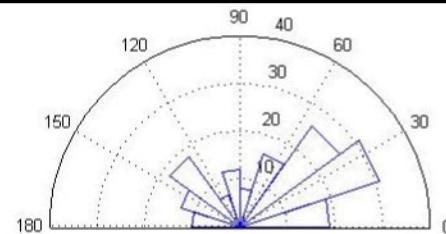
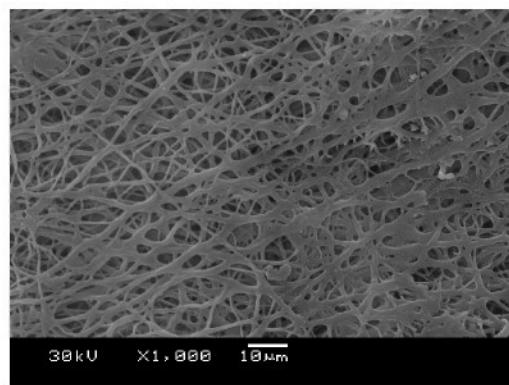
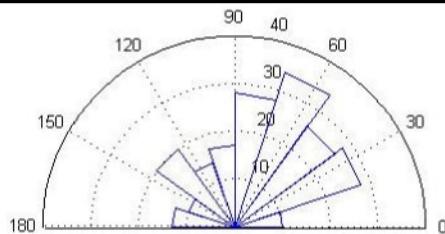
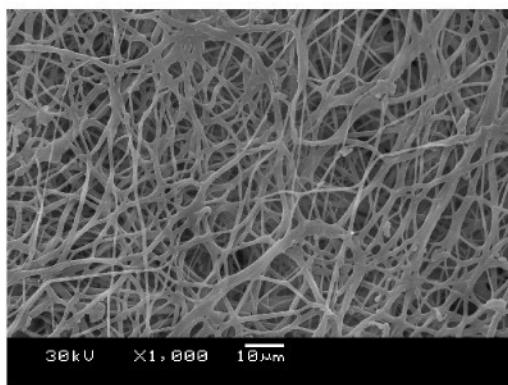
Vzorek 1

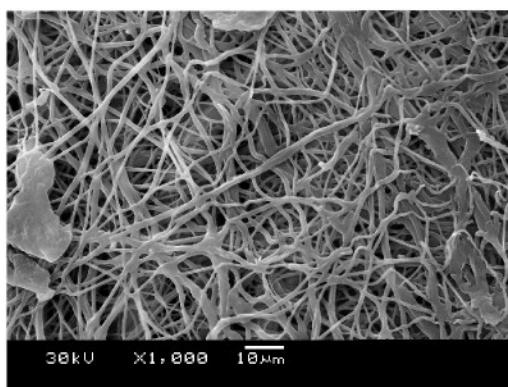
Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucování [ot/min]	Napětí zdrojů [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PVA	100	24000	+50	9

Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,855	0,514	0,150	8,770
Vzdálenost bodů [μm]	4,748	2,776	0,520	32,620
Plocha póru [μm^2]	8,095	8,847	0,340	78,630
Ekv. průměr póru [μm]	2,899	1,378	0,650	10,010
Max. rozměr póru [μm]	4,610	2,530	0,760	22,610
Min. rozměr póru [μm]	2,322	1,196	0,420	10,690
Obvod póru [μm]	12,069	7,356	2,060	64,290
CX [μm]	60,232	34,230	0,320	131,600
CY [μm]	43,312	21,832	3,470	86,490
Úhel [$^\circ$]	86,4	50,9	0,0	180,0

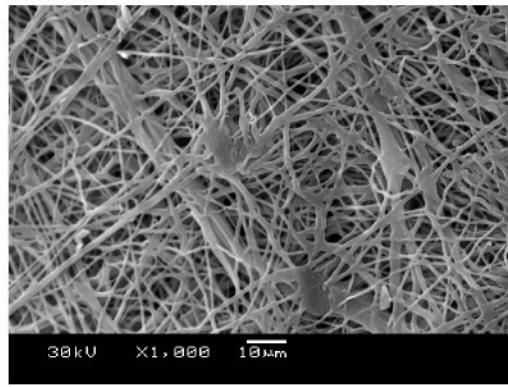
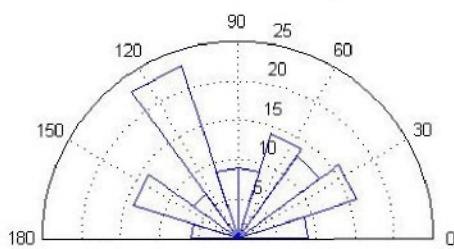




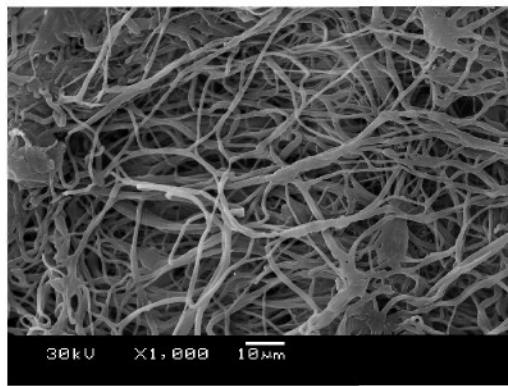
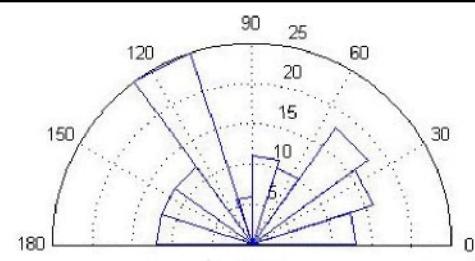




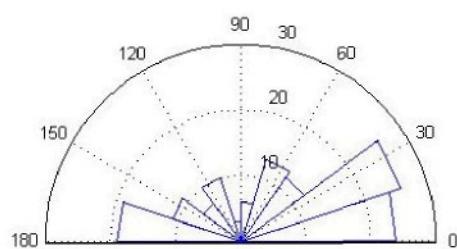
30kV X1,000 10μm



30kV X1,000 10μm



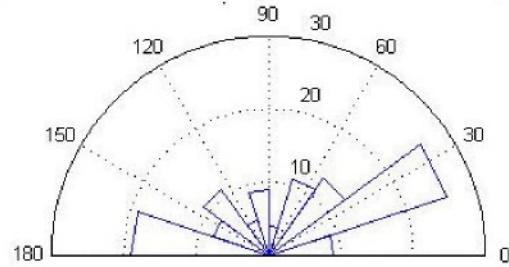
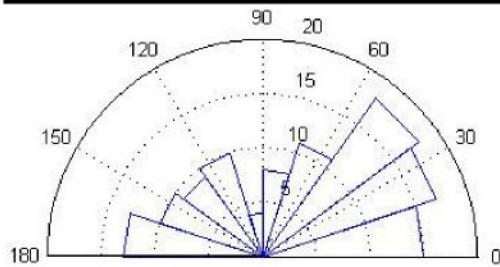
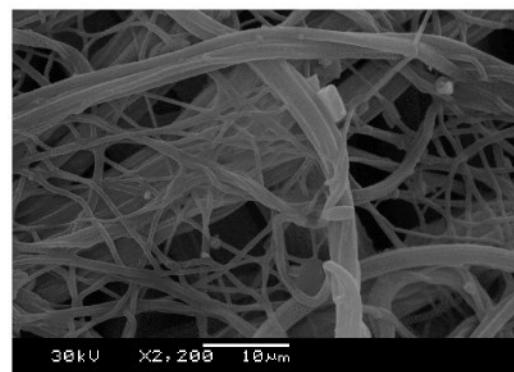
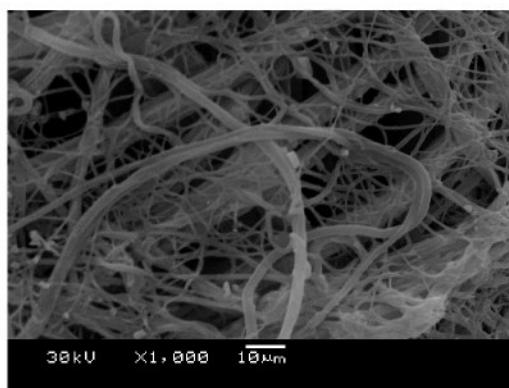
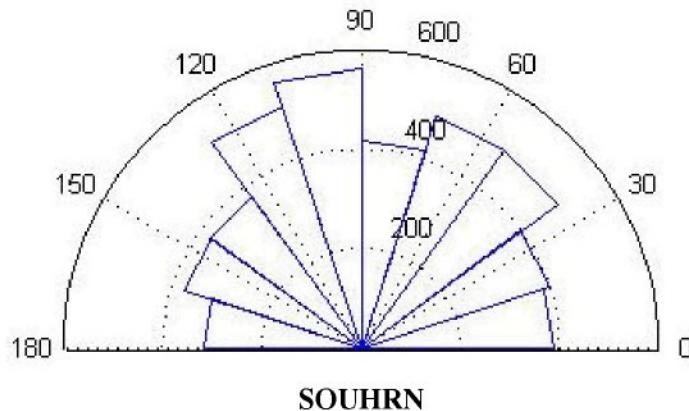
30kV X1,000 10μm

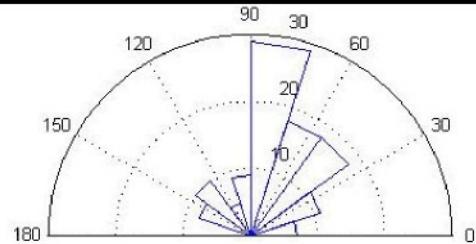
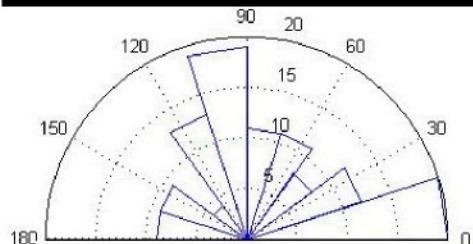
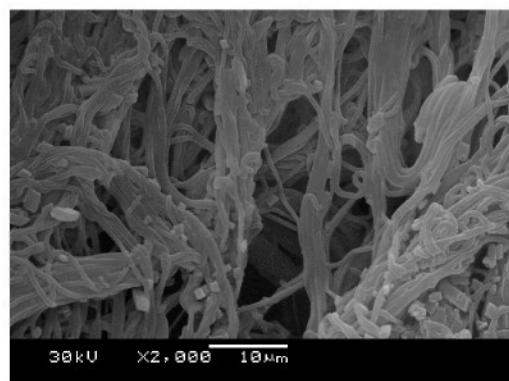
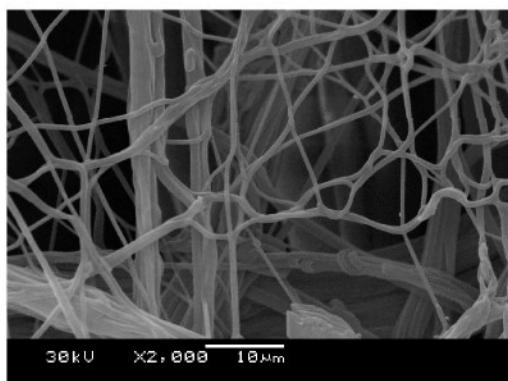
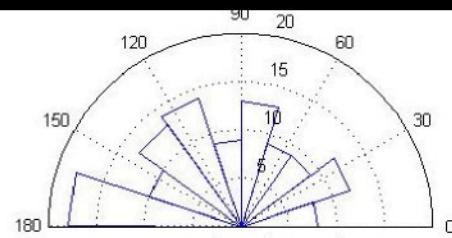
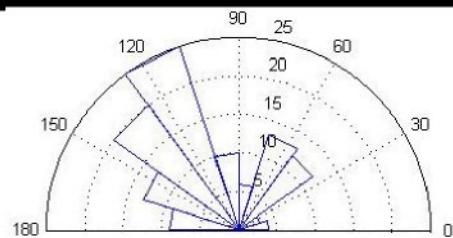
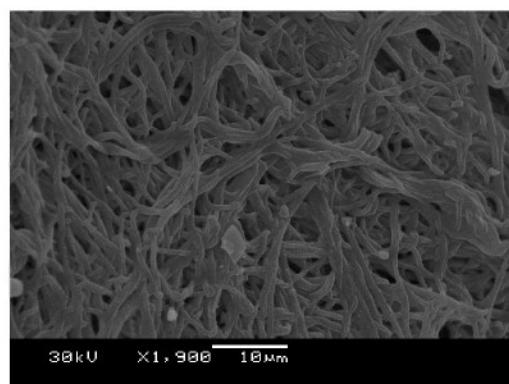
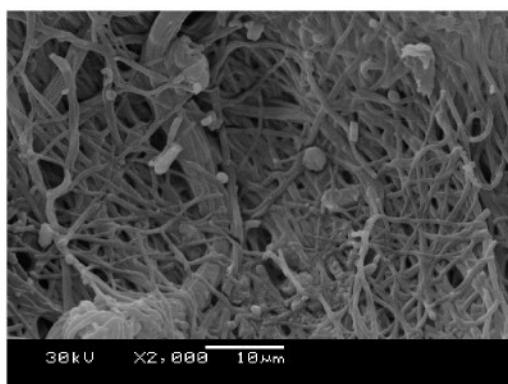
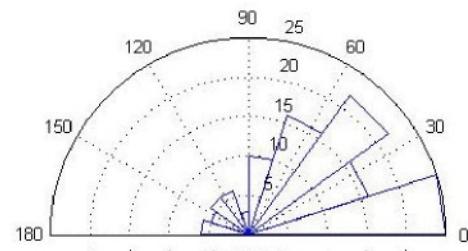
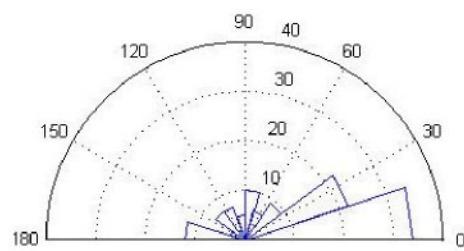
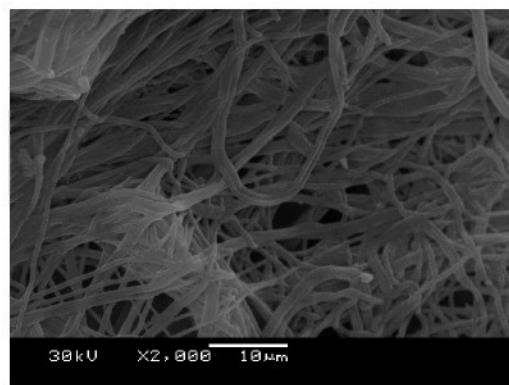
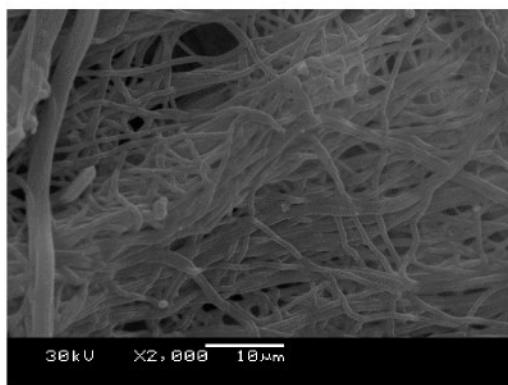


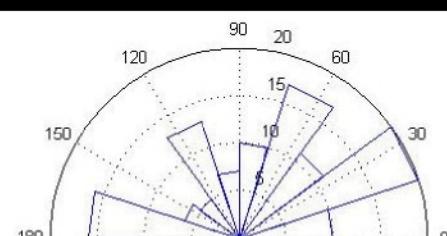
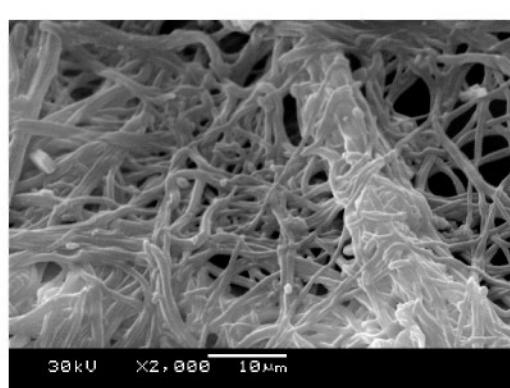
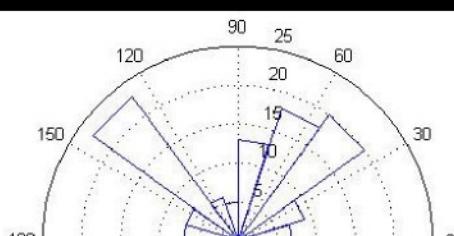
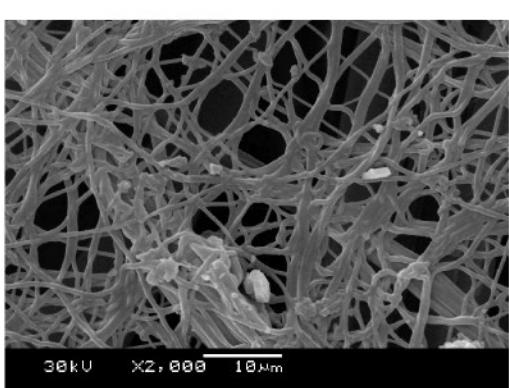
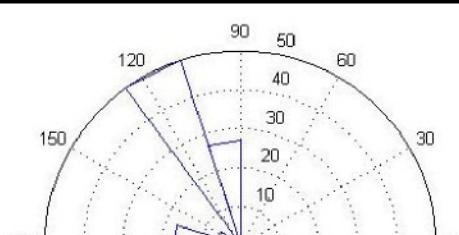
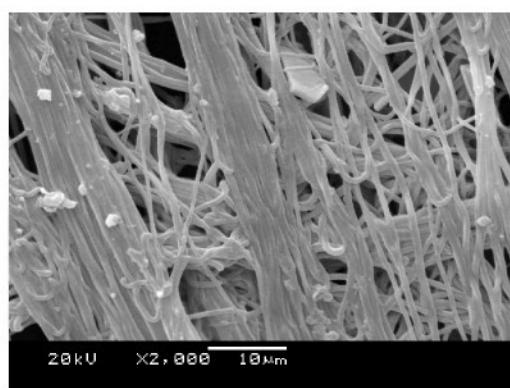
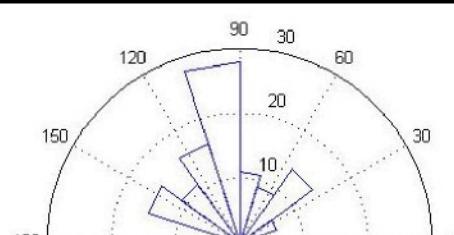
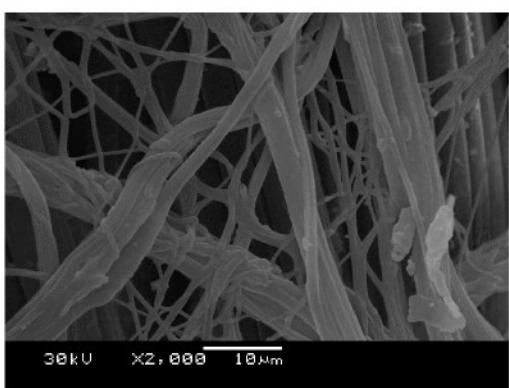
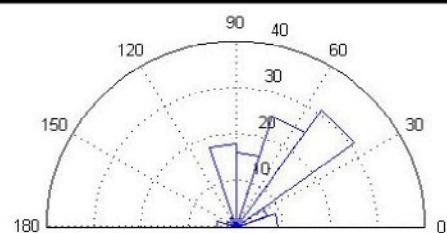
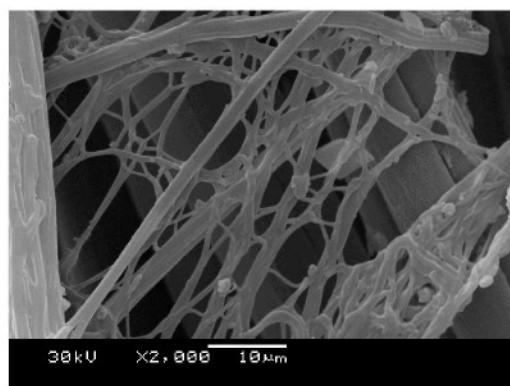
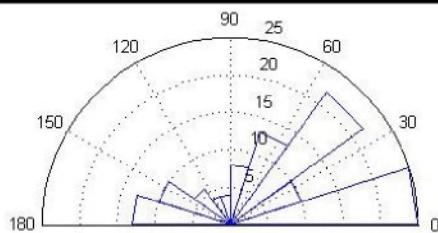
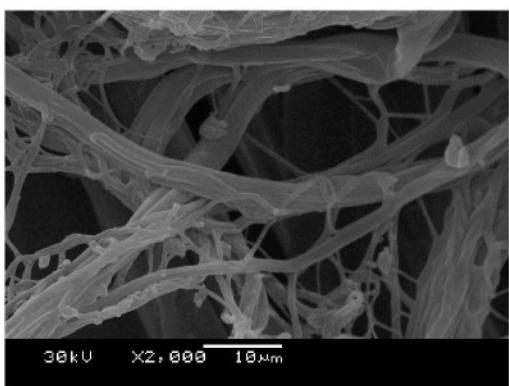
Vzorek 2

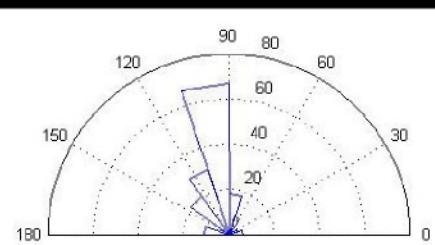
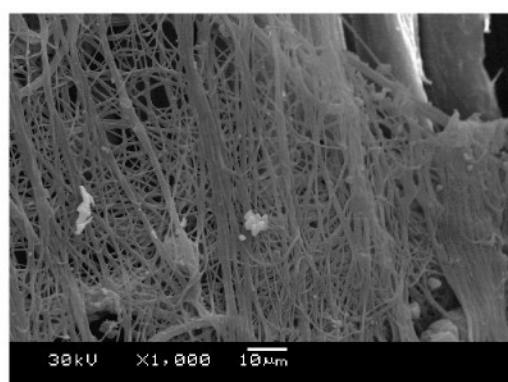
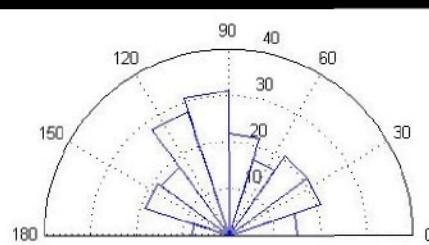
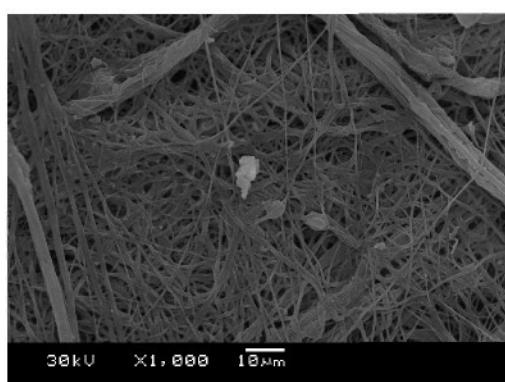
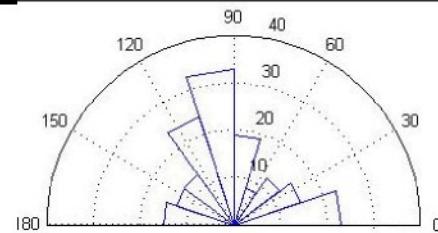
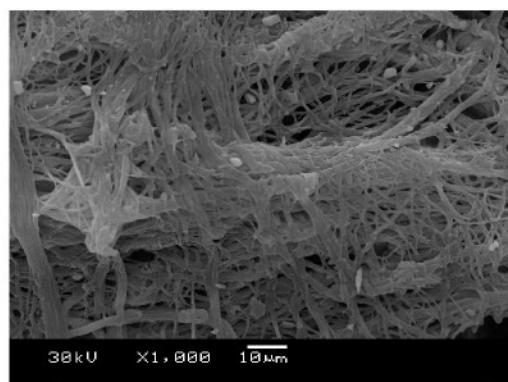
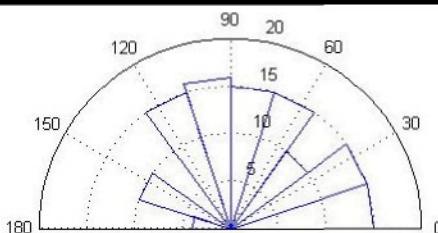
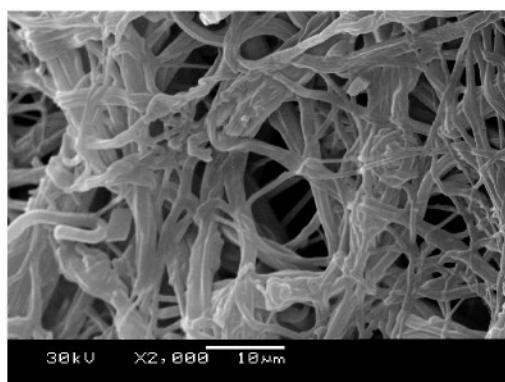
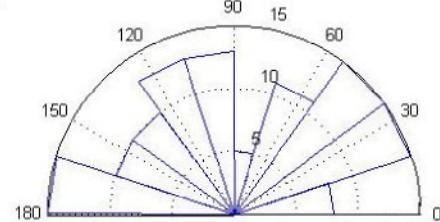
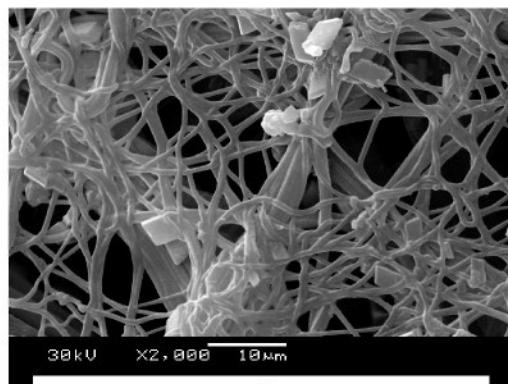
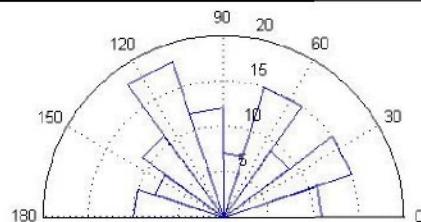
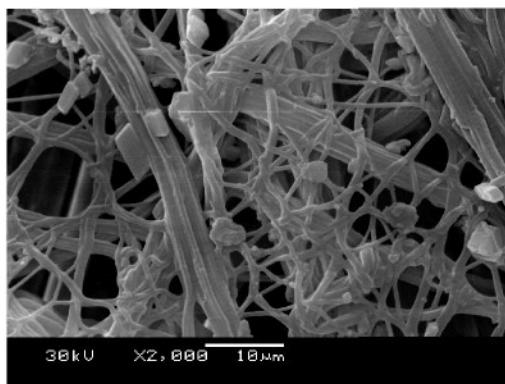
Použitý roztok	Vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť zakrucovania [ot/min]	Napäťí zdrojú [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]
PUR	100	24000	+50	9

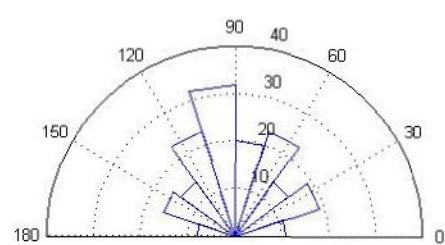
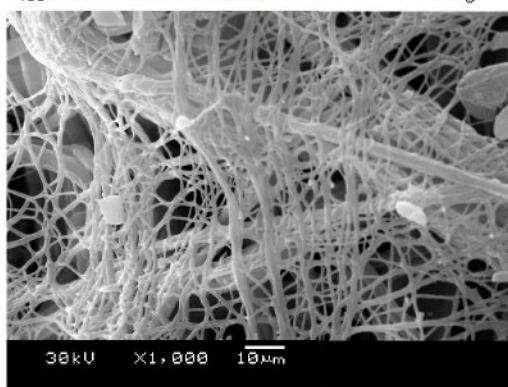
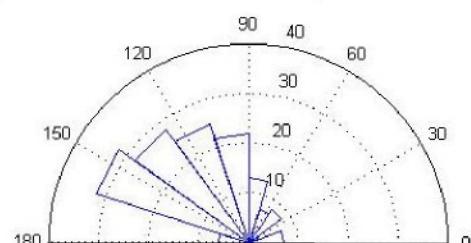
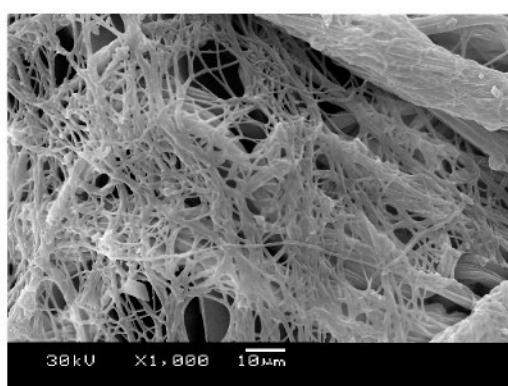
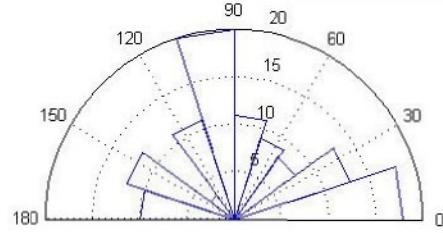
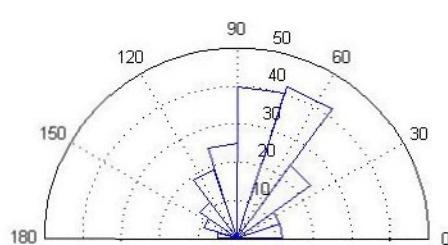
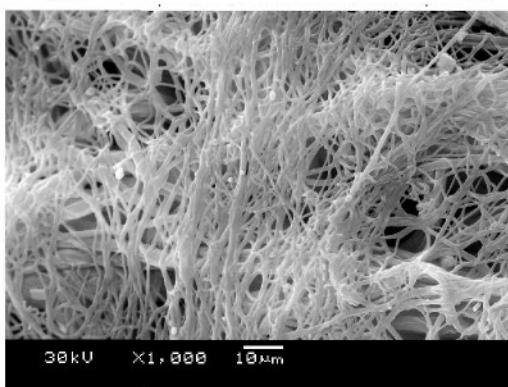
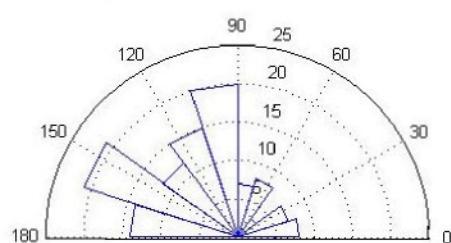
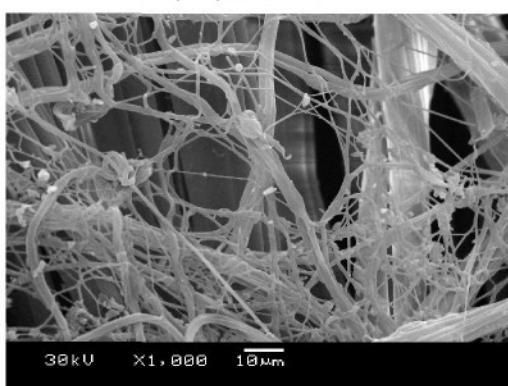
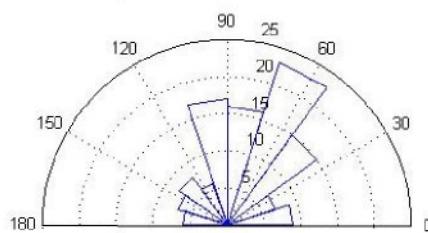
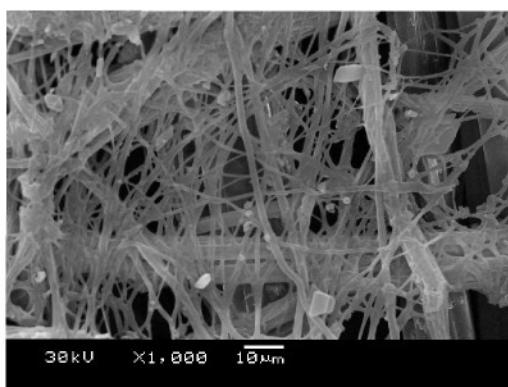
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,829	0,588	0,130	9,300
Vzdálenost bodů [μm]	3,011	1,878	0,050	23,300
Plocha póru [μm^2]	4,772	8,213	0,150	94,640
Ekv. průměr póru [μm]	2,036	1,390	0,440	10,980
Max. rozměr póru [μm]	3,312	2,439	0,630	22,260
Min. rozměr póru [μm]	1,647	1,191	0,320	11,540
Obvod póru [μm]	8,865	7,524	1,800	87,790
CX [μm]	37,080	24,234	0,310	127,700
CY [μm]	25,145	15,289	1,880	83,950
Úhel [°]	87,4	48,8	0,0	180,0

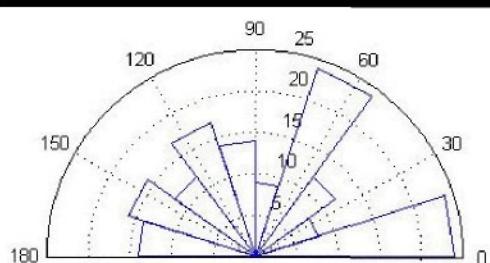
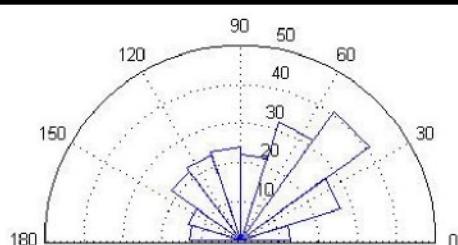
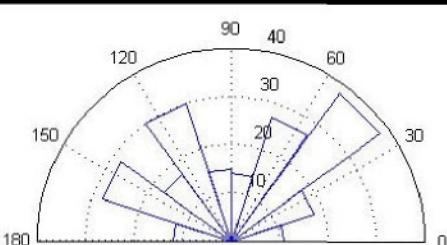
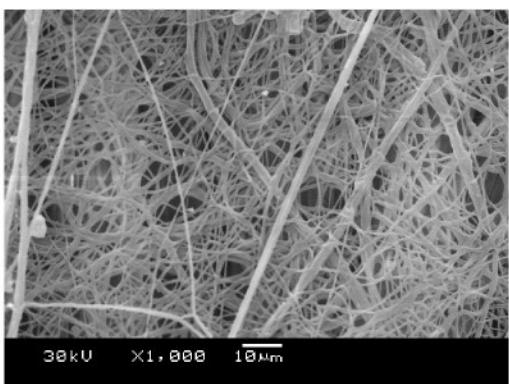
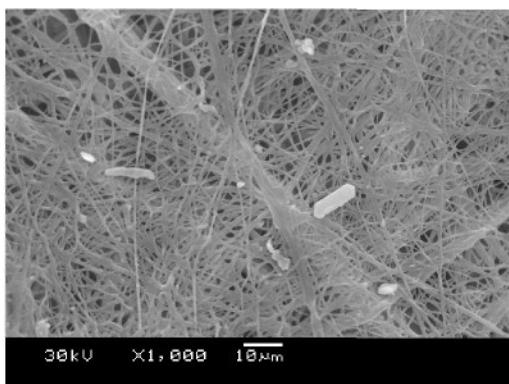
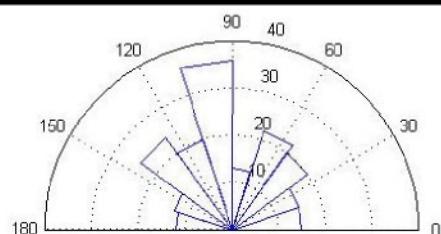
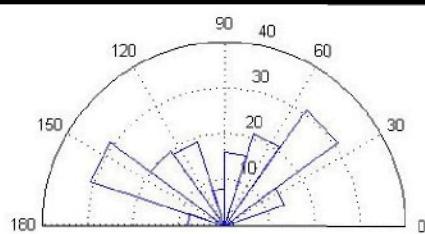
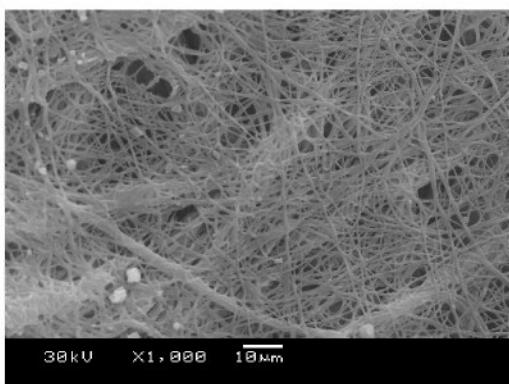
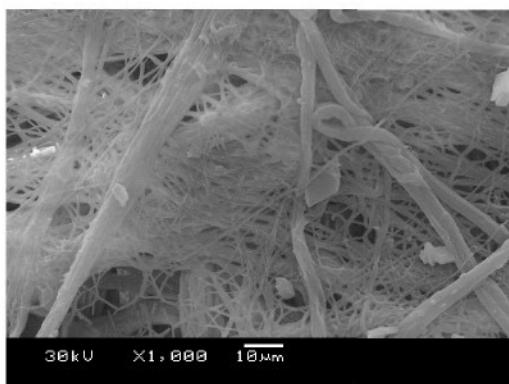










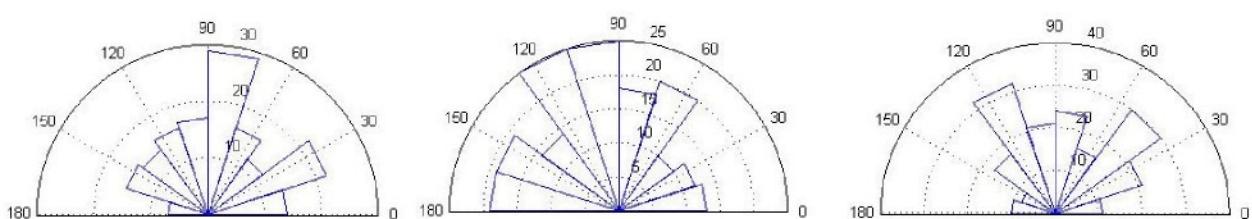
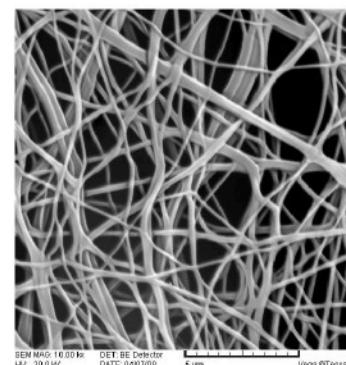
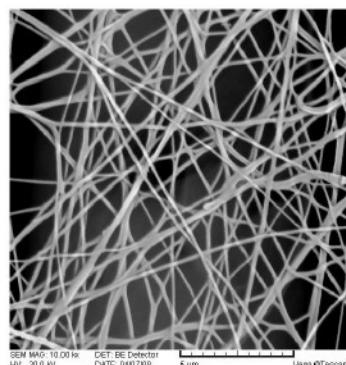
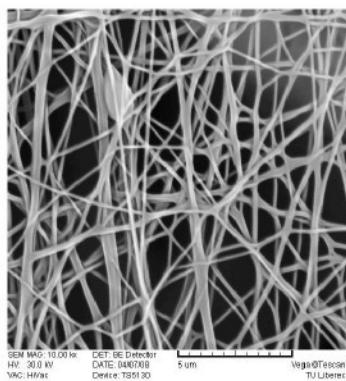
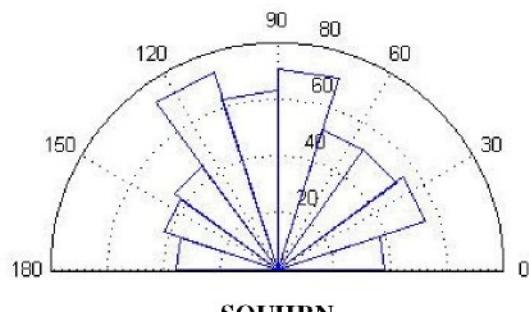


Příloha 4: Vzorky vyrobené na výsledném zařízení Z4

Vzorek 1

Použitý roztok	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť kroucení [ot/min]	Jednosm. pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti o. rychlosť válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody	Použití ventilace [m ³ /hod]
PVA	120	2160	0,5	50	0,9	1,35	NE	NE

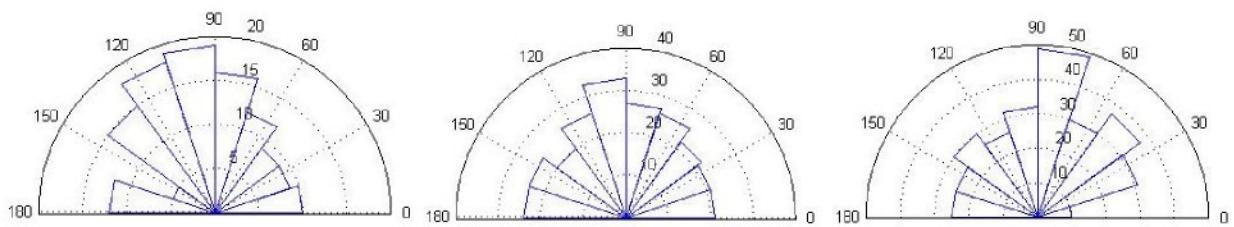
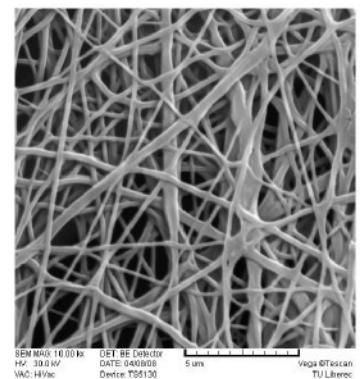
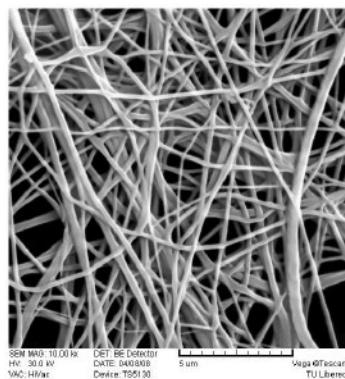
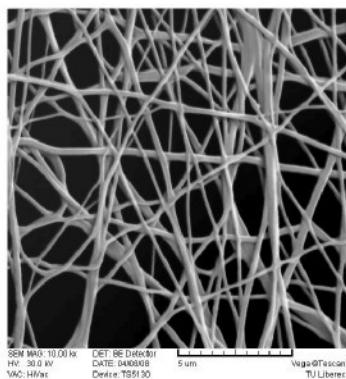
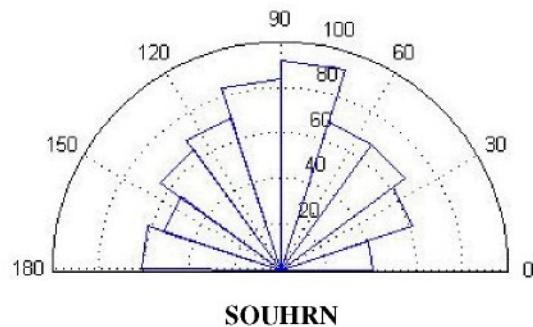
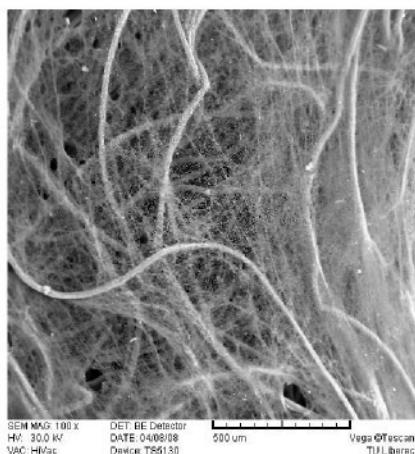
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,179	0,091	0,050	0,940
Vzdálenost bodů [μm]	1,529	0,993	0,200	6,900
Plocha póru [μm^2]	0,527	0,932	0,010	9,680
Ekv. průměr póru [μm]	0,671	0,470	0,120	3,510
Max. rozměr póru [μm]	1,101	0,761	0,190	4,990
Min. rozměr póru [μm]	0,518	0,394	0,110	3,290
Obvod póru [μm]	2,830	2,230	0,540	19,690
CX [μm]	10,454	4,054	3,240	17,910
CY [μm]	7,425	4,097	0,080	14,880
Úhel [°]	88,2	47,3	0,0	180,0



Vzorek 2

Použitý roztok	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť kroucení [ot/min]	Jednosm. pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti o. rychlosť válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody	Použití ventilace [m ³ /hod]
PVA	100	2900	0,7	50	0,9	1,35	NE	NE

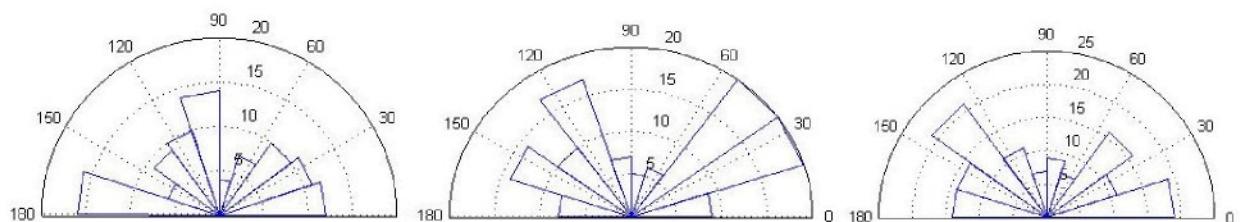
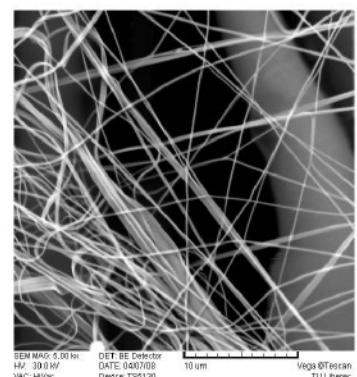
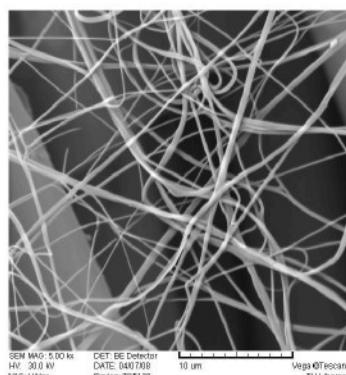
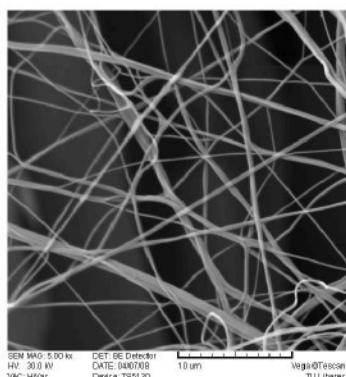
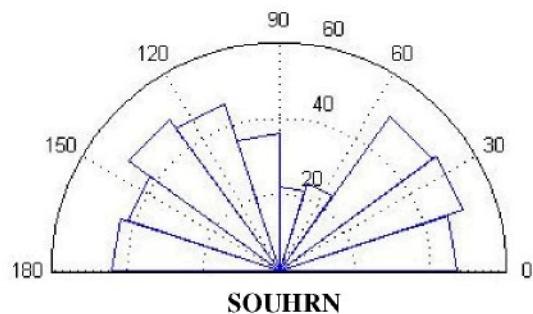
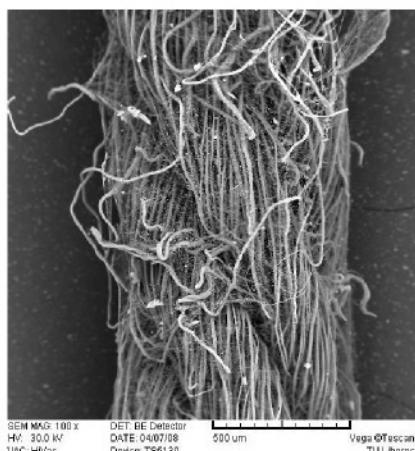
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,214	0,994	0,500	0,770
Vzdálenost bodů [μm]	1,267	0,614	0,200	6,300
Plocha póru [μm^2]	0,441	0,858	0,006	10,890
Ekv. průměr póru [μm]	0,623	0,416	0,087	3,720
Max. rozměr póru [μm]	1,031	0,725	0,110	5,950
Min. rozměr póru [μm]	0,483	0,333	0,059	3,240
Obvod póru [μm]	2,673	2,013	0,288	14,090
CX [μm]	10,484	3,915	3,280	18,598
CY [μm]	7,371	3,980	0,240	14,960
Úhel [°]	92,4	48,1	0,0	180,0



Vzorek 3

Použitý roztok	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť kroucení [ot/min]	Jednosm. pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti o. rychlosť válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody	Použití ventilace [m ³ /hod]
PVA	80	2160	0,7	50	0,9	NE	ANO	NE

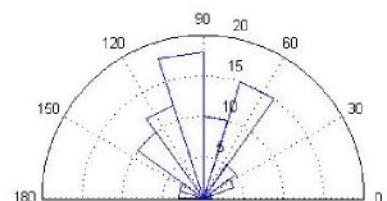
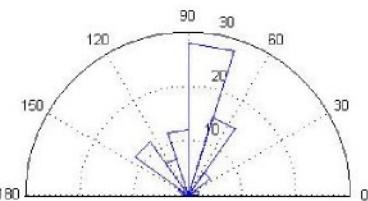
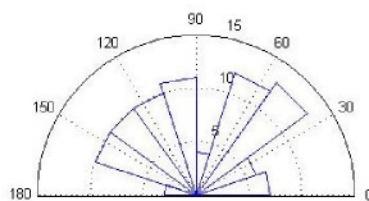
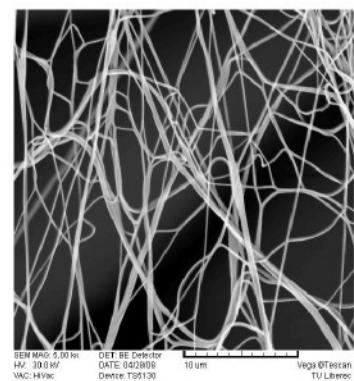
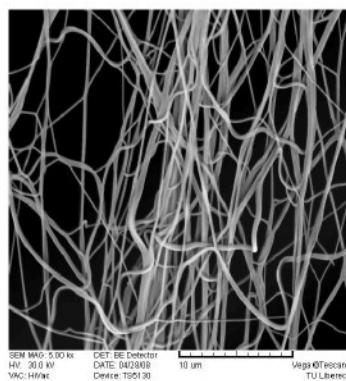
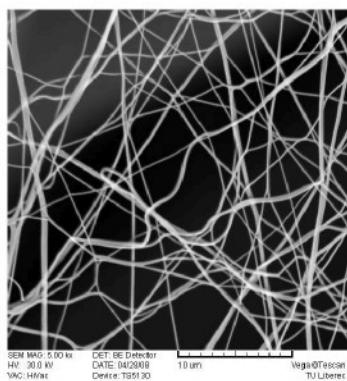
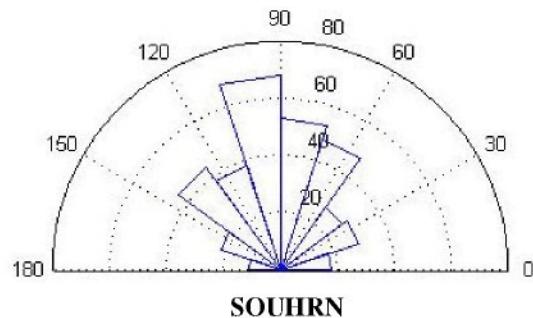
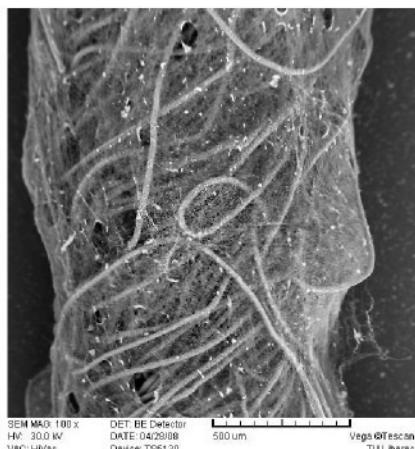
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,277	0,170	0,090	1,300
Vzdálenost bodů [μm]	3,410	2,278	0,100	17,100
Plocha póru [μm^2]	3,761	5,583	0,060	39,120
Ekv. průměr póru [μm]	1,806	1,251	0,290	7,060
Max. rozměr póru [μm]	2,957	2,028	0,400	12,580
Min. rozměr póru [μm]	1,456	1,088	0,240	6,850
Obvod póru [μm]	7,725	5,878	1,200	48,000
CX [μm]	21,331	7,960	4,400	36,490
CY [μm]	15,151	8,861	0,300	30,000
Úhel [°]	90,1	55,1	2,0	180,0



Vzorek 4

Použitý roztok	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť kroucení [ot/min]	Jednosm. pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti o. rychlosť válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody	Použití ventilace [m ³ /hod]
PVA	80	2900	0,7	50	0,9	NE	ANO- linear.	NE

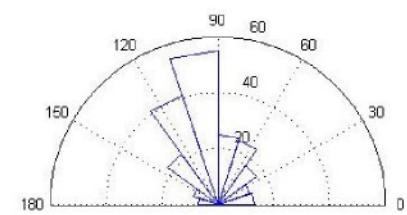
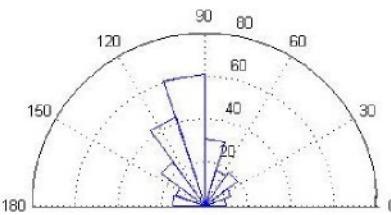
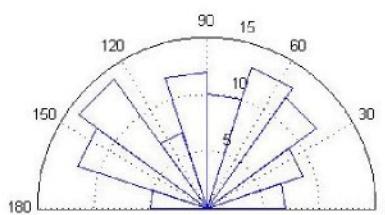
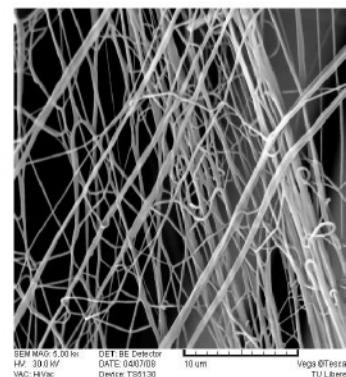
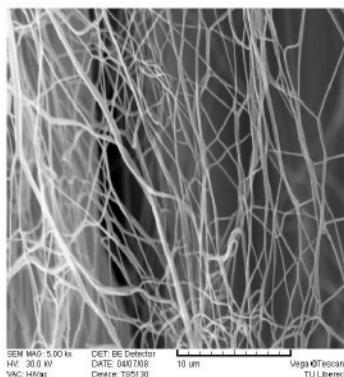
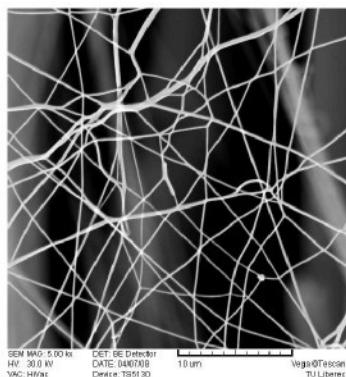
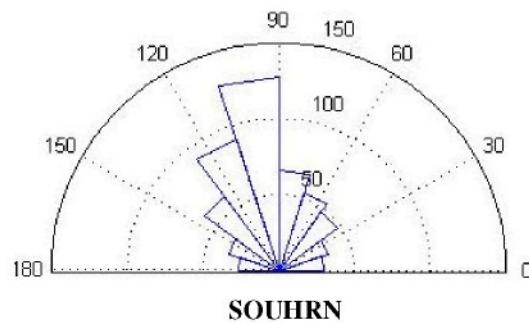
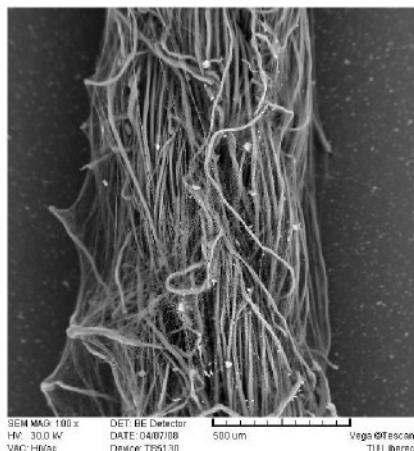
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,251	0,126	0,080	0,900
Vzdálenost bodů [μm]	2,566	1,725	0,200	11,000
Plocha póru [μm^2]	1,929	3,412	0,090	33,800
Ekv. průměr póru [μm]	1,310	0,872	0,330	6,600
Max. rozměr póru [μm]	2,274	1,526	0,400	13,300
Min. rozměr póru [μm]	0,977	0,717	0,260	6,000
Obvod póru [μm]	5,558	3,892	1,200	38,200
CX [μm]	21,822	7,691	7,000	35,600
CY [μm]	14,593	7,628	0,600	30,100
Úhel [°]	89,1	41,5	0,9	179,0



Vzorek 5

Použitý roztok	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť kroucení [ot/min]	Jednosm. pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti o. rychlosť válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody	Použití ventilace [m ³ /hod]
PUR	120	2160	0,7	50	0,9	1,35	NE	80

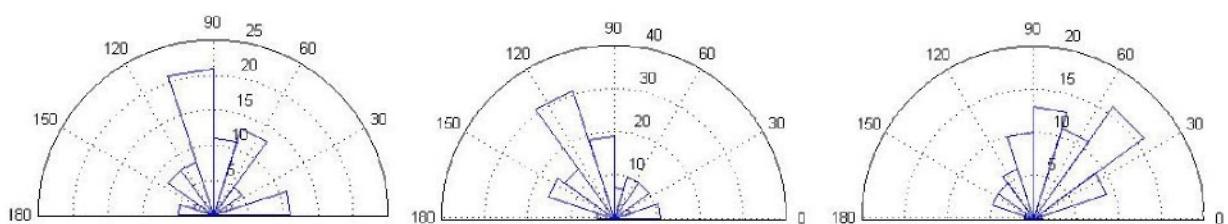
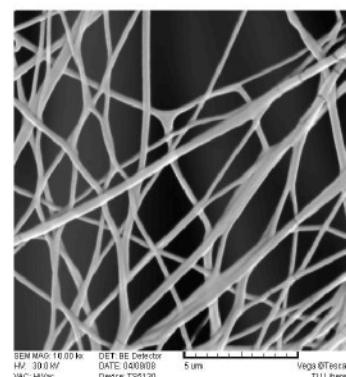
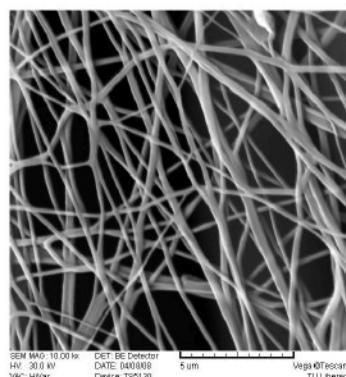
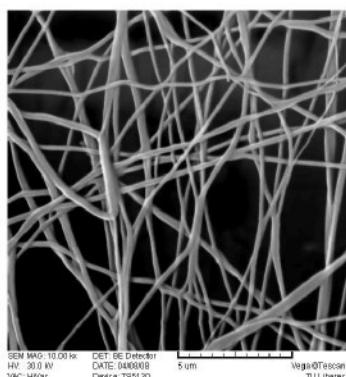
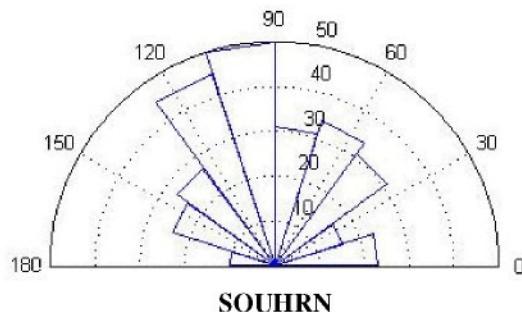
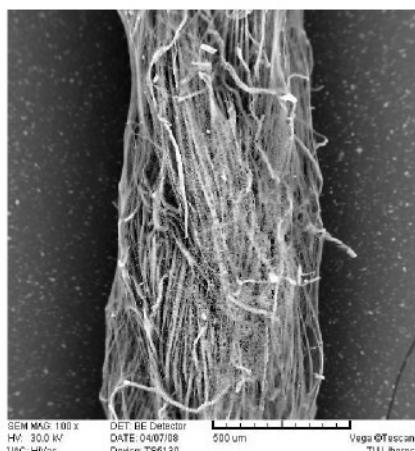
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,223	0,120	0,080	0,920
Vzdálenost bodů [μm]	2,204	1,469	0,100	12,000
Plocha póru [μm^2]	2,274	2,906	0,030	17,200
Ekv. Průměr póru [μm]	1,454	0,892	0,200	4,700
Max. rozměr póru [μm]	2,710	1,822	0,260	11,200
Min. rozměr póru [μm]	1,031	0,693	0,170	4,140
Obvod póru [μm]	6,673	4,823	0,680	33,500
CX [μm]	20,000	7,325	6,600	36,640
CY [μm]	15,393	8,301	0,300	30,100
Úhel [°]	93,3	41,7	0,0	180,0



Vzorek 6

Použitý roztok	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť kroucení [ot/min]	Jednosm. pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti o. rychlosť válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody	Použití ventilace [m ³ /hod]
PUR	120	2900	0,7	50	0,9	1,35	NE	80

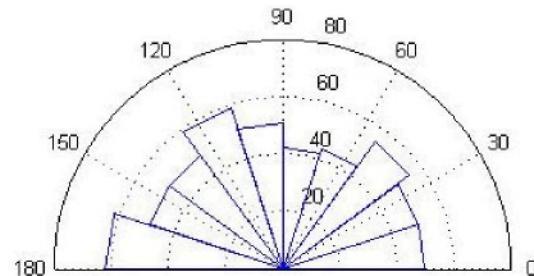
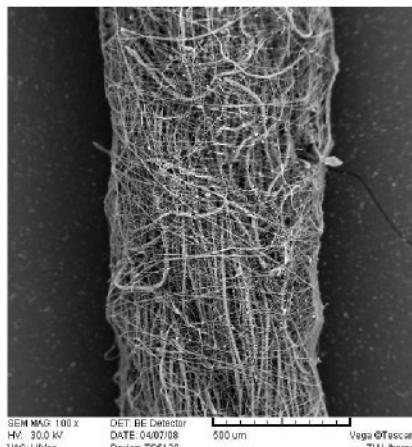
Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	0,220	0,102	0,050	0,870
Vzdálenost bodů [μm]	1,449	0,864	0,200	5,400
Plocha póru [μm^2]	0,759	1,385	0,030	14,170
Ekv. průměr póru [μm]	0,791	0,586	0,210	4,250
Max. rozměr póru [μm]	1,397	1,052	0,250	6,300
Min. rozměr póru [μm]	0,586	0,466	0,140	3,880
Obvod póru [μm]	3,468	2,747	0,690	15,080
CX [μm]	9,813	4,204	3,060	18,780
CY [μm]	7,990	4,400	0,260	15,100
Úhel [°]	88,9	43,6	0,6	179,0



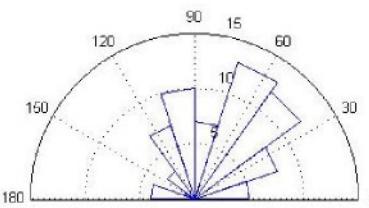
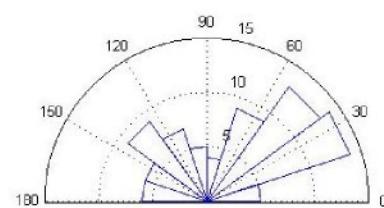
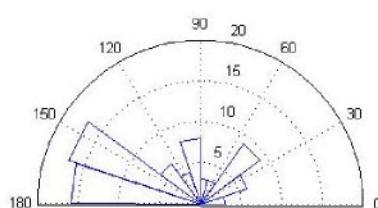
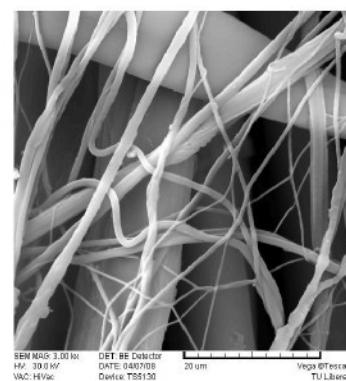
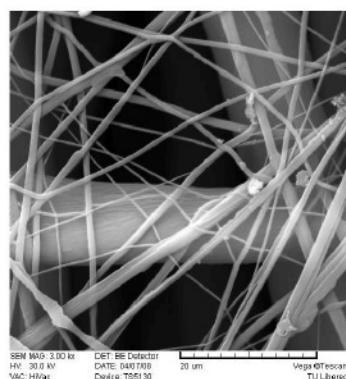
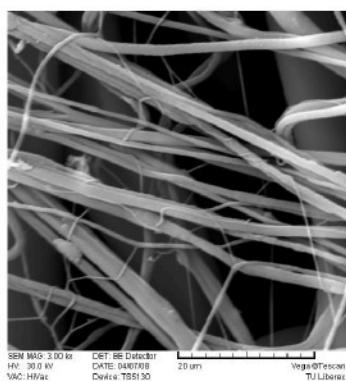
Vzorek 7

Použitý roztok	vzdálenost váleček-nosič [mm]	Rychlosť kroucení [ot/min]	Jednosm. pohyb [s]	Napětí [kV]	Rychlosť odtahu [m/min]	Zvýšení vodivosti o. rychlosť válečku [m/min]	Přítomnost pomocné elektrody	Použití ventilace [m ³ /hod]
PUR	80	2160	0,7	50	0,9	NE	ANO	80

Parametr	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Minimum	Maximum
Průměr vláken [μm]	1,030	0,782	0,200	5,100
Vzdálenost bodů [μm]	7,134	2,950	0,900	18,900
Plocha póru [μm^2]	16,120	19,371	0,100	112,800
Ekv. průměr póru [μm]	3,826	2,643	0,400	12,000
Max. rozměr póru [μm]	6,800	4,939	0,600	29,000
Min. rozměr póru [μm]	2,921	2,130	0,400	12,600
Obvod póru [μm]	16,783	12,087	1,600	67,000
CX [μm]	57,473	41,105	8,900	167,200
CY [μm]	49,468	40,322	0,600	149,100
Úhel [°]	92,7	53,0	0,0	180,0



SOUHRN



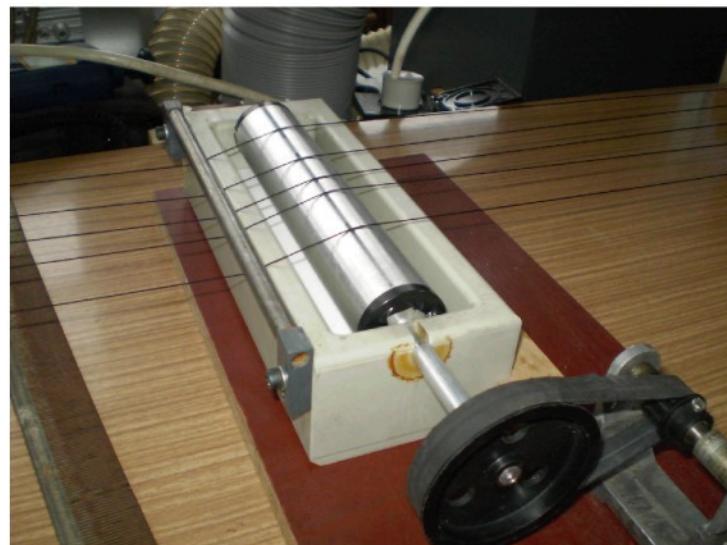
Fotografická dokumentace jednotlivých částí zařízení Z4

1 Série brzdiček



2 Jednotka zvýšení vodivosti lineárních útvarů





3 Uzemněně zakrucovací ústrojí



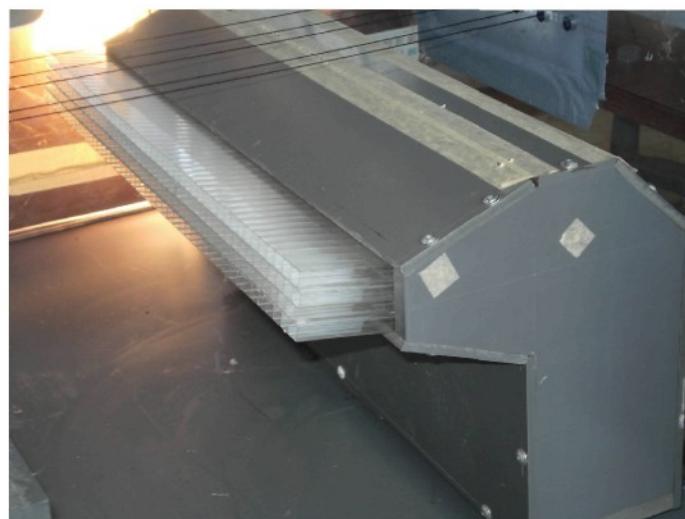


4 Zvlákňovací váleček připojený ke zdroji vysokého napětí





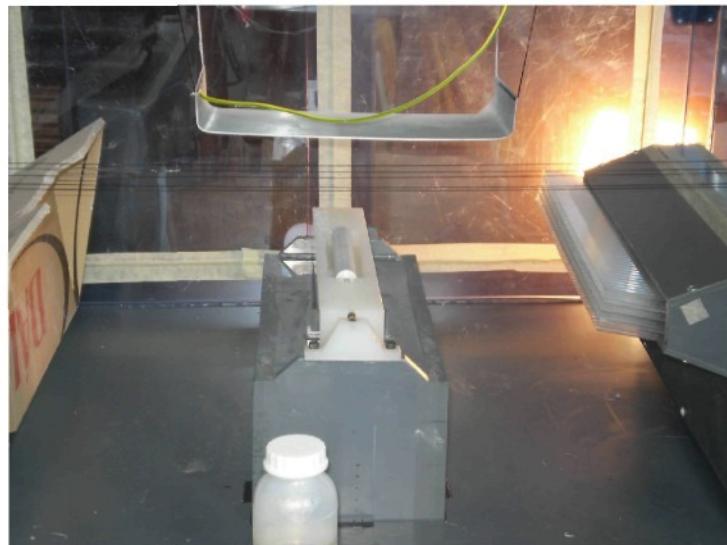
5 Ventilace- přívod vzduchu



6 Ventilace- odtah vzduchu



7 Uzemněná pomocná elektroda



8 Navíjecí zařízení

