TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Obor B3107 Textilní materiály a zkušebnictví

Stanovení vlivu reologických charakteristik tavenin polymerů na dloužení vláken při elektrostatickém zvlákňování.

Examination of rheology characteristics effect on fibre ellongation at melt electrospinning.

Autor: Veronika Antošová

Vedoucí práce: Ing. Michal Komárek

Datum odevzdání: 17.5.2010

Zadání práce

MÍSTOPŘÍSEŽNÉ PROHLÁŠENÍ:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Liberci, dne 17.5. 2010 .....

Podpis

PROHLÁŠENÍ

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 souhlasím 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).

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

V Liberci, dne 17. 5. 2010 .....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Michalu Komárkovi za odborné vedení, cenné rady, podněty a připomínky, které mi poskytl při vypracování této práce.

Dále bych chtěla poděkovat svým rodičům, svému trpělivému příteli a všem blízkým za lásku a podporu, kterou mi poskytují nejen po celou dobu mých studií.

ANOTACE

Předmětem této práce je stanovení reologických parametrů tavenin zvolených polymerních materiálů a posouzení relevantnosti těchto charakteristik na dloužení vláken při zvlákňovaní pomoci elektrostatických sil. Výsledky stanovení reologických parametru jednotlivých materiálů byly porovnány s měřeními jemností vláken získanými zvlákňování za definovaných procesních parametrů. Relevantními parametry obrazové analýzy pro tuto práci jsou distribuce jemností vláken a případných defektů ve vrstvě.

Klíčová slova: reologie, elektrostatické zvlákňování, snímání SEM, obrazová analýza

ANNOTATION

The subject of this work is the determination of effect of rheological parameters of molten polymeric materials on fibre drawing at melt electrospinning process. Rheologycal parameters were measured experimentally at various mesurement circumstancees. Measurement was folowed by experimental verification of spinning abbility a laboratory spinning device. Morphology of fiber layer was examined by SEM microscopy and the resulting images were subjected to image analysis. Relevant parameters of image analysis for this work are the distribution of fiber diameters and possible defects in the layer.

Keywords: reology, elektrospinning, scanned by SEM, image analysis

Obsah:

1. ÚVOD 1

2. TEORETICKÁ ČÁST 2

2.1 Elektrostatické zvlákňování 2

2.1.1 Polymery 2

2.1.2 Požadavky na vláknotvorné polymery 2

2.1.3 Vazby v polymerech 3

2.1.4 Princip zvlákňování polymerů z taveniny za užití elektrostatických sil 3

2.1.5 Parametry procesu 5

2.1.6 Vlivy procesních parametrů 6

2.2 Reologie 8

2.2.1 Předmět reologie 8

2.2.2 Viskozita 8

2.2.3 Elasticita 12

2.2.4 Viskoelasticita a reologické modely 12

2.3 Reometrie 15

2.4 Shrnutí teoretické části 18

3. **EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST** 19

3.3 Polymery užité k experimentu 19

3.1.1 Polypropylen 19

3.1.2 Kopolymer polyester/polyamidu 19

3.1.3 Polyetylen 21

3.1.4 Polykaprolakton 21

3.2 Použité experimentální zařízení 22

3.2.1 Bodotávek 22

3.2.2 Rotační/oscilační reometr Bohlin Gemini fy Malvern Instruments 22

3.2.3 Laboratorní zařízení pro elektrostatické zvlákňování 23

3.2.4 Elektronový mikroskop SEM 24

3.3 Rozvržení práce experimentu 24

3.3.1 Stanovení teploty bodu tání 25

3.3.3 Stanovení reologických parametrů 26

3.3.4 Elektrostatické zvlákňování 30

3.3.5 Vytvoření SEM snímků 32

3.3.6 Obrazová analýza 33

4. DISKUZE.....36
5. ZÁVĚR.....38
6. **SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**.....39

OBSAH PŘÍLOH:

Příloha 1 Grafy s reologických křivkami ..... stran 35
Příloha 2 Tabulky s daty naměřených hodnot..... stran 50
Příloha 3 Distribuce jemností vláken..... stran 10

1. ÚVOD

Úkolem práce je posoudit zda lze z naměřených reologických charakteristik tavenin zvolených polymerních materiálů, experimentálně ověřit zvláknitelnost zvolených polymerních materiálů metodou elektrostatického zvlákňování a na závěr provést obrazovou analýzu SEM snímků získaných vrstev, změřit distribuci průměrů vláken a zhodnotit případné defekty ve vlákenné vrstvě.

První zmínky o elektrostatickém zvlákňování jsou známy od roku 1914, kdy pan Zelený publikoval práci o vytvoření matematického modelu chování tekutin pod vlivem elektrostatických sil. Ve 30. letech 20. století pak vznikly první návrhy technologie pro výrobu vláken za pomocí elektrostatického náboje. Postupem času šel vývoj radikálně dopředu a dnes se touto technologií vyrábějí vlákna o průměru v intervalu 10nm až 10 μm.

Elektrostatické zvlákňování je jedním z několika známých způsobů přípravy ultrajemných vláken z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny. Je to druh zvlákňování, který využívá ke svému procesu elektrostatických sil. Častěji je užíváno zvlákňování z polymerního roztoku. Důvodem je vyšší viskozita polymerních tavenin, které mají vyšší molekulovou hmotnost a ta brání utváření jemných vláken. [2]

Reologie je věda, která se zabývá studiem vnitřní reakce látek za působení vnějších sil. Jedná se zejména o jejich deformovatelnost a tokové vlastnosti

O jejím zrodu, jako samostatné vědní disciplíny, bylo diskutováno již od počátku dvacátých let minulého století. Příslušnou užitečnou mezioborovou vědu nakonec založili v roce 1928 společně chemik E. C. Bingham a stavební inženýr M. Reiner.

Předmětem nauky o toku neboli reologie jsou nejen kapaliny, ale také mnoho materiálů, které tvoří přechod mezi pevnými látkami a kapalinami. Takových substancí je překvapivě mnoho. Za určitých podmínek tečou prakticky všechny materiály. Mezi tyto podmínky patří především čas. [6]

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Elektostatické zvlákňování

2.1.1 Polymery

Jsou to makromolekulární sloučeniny, v jejíchž molekule se mnohonásobně opakuje jedna nebo více stavebních jednotek – monomerů. Předpona poly- zdůrazňuje opakování těchto stavební ch jednotek.

Podle toho, z kolika druhů základních jednotek - merů je složen polymerní řetězec, rozlišujeme dva druhy polymerů, homopolymery a kopolymery. Homopolymery se skládají pouze z jednoho druhu základních jednotek. Naproti tomu kopolymery obsahují ve svém řetězci druhy nejméně dva.

Většina polymerů je charakterizována polydisperzitou to znamená, že daný polymer je složen z polymerních řetězců různé délky.

Velikost polymerního řetězce lze vyjádřit buď jeho relativní molekulovou hmotností, nebo polymeračním stupněm, který udává počet monomerních jednotek zapojených do molekuly polymeru. [1]

2.1.2 Požadavky na vláknotvorné polymery

Pro výrobu vláken lze použít jen polymery, které splňují několik základních charakteristik.

Musí mít dostatečně vysoký a rovnoměrný polymerační stupeň – PPS, resp. molekulovou hmotnost. Je-li PPS nízký, dochází ke zhoršování zpracovatelských vlastností vláken. Vysoký PPS způsobuje zhoršení zvláknitelnosti.

Další požadavek je na lineární tvar makromolekuly bez objemných bočních řetězců umožňující "přibližně rovnoběžné" uspořádání makromolekulárních segmentů. Statistický segment obsahuje typicky 10 – 20 jednotek.

Vhodné je také aby obsahovaly pravidelně se opakující polární skupiny v řetězcích umožňující vznik silných mezi řetězcových vazeb.

Jejich prostorově pravidelná struktura pak musí umožňovat alespoň částečnou krystalizaci a vznik vlákenné struktury.

Nesmí chybět ohebnost řetězce, která umožňuje vznik krystalů se skládanými řetězci.

A posledním nejdůležitějším požadavkem je schopnost tavení nebo rozpuštění

tak, aby bylo možné připravit vlákno zvlákňováním. [2]

2.1.3 Vazby v polymerech

Celou řadu unikátních vlastností polymerních vláken ovlivňují vazby mezi atomy v hlavním řetězci a mezi řetězci. Rozdíly v síle těchto vazeb umožňují deformační zpevnění při dloužení, tvarování, při fixaci a stabilizaci atd. V hlavním řetězci jsou jednotlivé atomy poutány silnými kovalentními vazbami, jejichž porušení vyžaduje poměrně vysokou energii. Mezi polymerními řetězci působí kohezní vazby vyvolané vodíkovými můstky resp. van der Waalsovými silami. Ty jsou sice řádově slabší než primární vazby v řetězcích, ale je jich poměrně mnoho. Zodpovídají za množství tepla potřebné k tání polymeru a interakce s kapalinami resp. plyny. Celková energie mezimolekulového působení zahrnuje jak přitažlivou energii, tak i energii vzájemného odpuzování. [2]

2.1.4 Princip zvlákňování polymeru z taveniny za užití elektrostatických sil

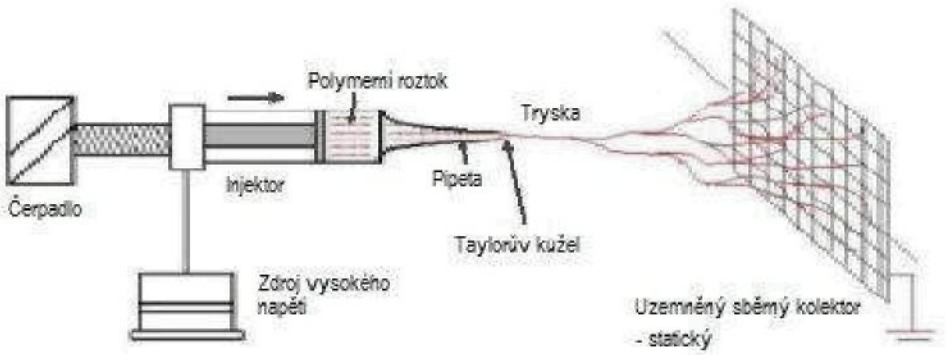
Důležitou technologickou charakteristikou polymerů je jejich zvláknitelnost. Pokud se má připravit vlákno technologií zvlákňování, musí platit že:

- Polymer musí být chemicky i termicky stálý při podmínkách zvlákňování.
- Kapalný paprsek – proud kapaliny – musí být před ztuhnutím neporušený.
- Vlákno musí být dloužením orientovatelné.

[2]

V procesu elektrostatického zvlákňování je využito vysokého napětí k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerní taveniny. Polymerní tavenina je přímo spojena s jednou z elektrod. Může být protlačována kapilárou nebo může být nanesena ve formě kapky na zvlákňovací trn. Povrch roztavené kapaliny, který je vystaven působení sil elektrostatického pole, se zdeformuje do kuželovitého tvaru. Tuto deformaci způsobuje vyrovnávání odpuzujících sil vyplývajících z distribuce indukovaného náboje na povrchu kapky a povrchové napětí kapaliny. Po dosažení kritického napětí *Vc*, je překonáno povrchové napětí kapaliny a z hrotu Taylorova kužele je vypuzen stabilní proud taveniny. Proud kapaliny, jež nazýváme tryska, pokračuje na sběrný kolektor. Než tryska polymeru dopadne na sběrný kolektor, probíhá dloužení vlákna bičováním. Dloužením se rozumí tahová deformace, při které nastává orientace řetězců a polymerních segmentů do směru osy vlákna a případná krystalizace. Po dopadu polymerní trysky na sběrný kolektor se tvoří

vlákenná vrstva. Konečným produktem elektrostatického zvlákňování jsou velmi jemná vlákna.

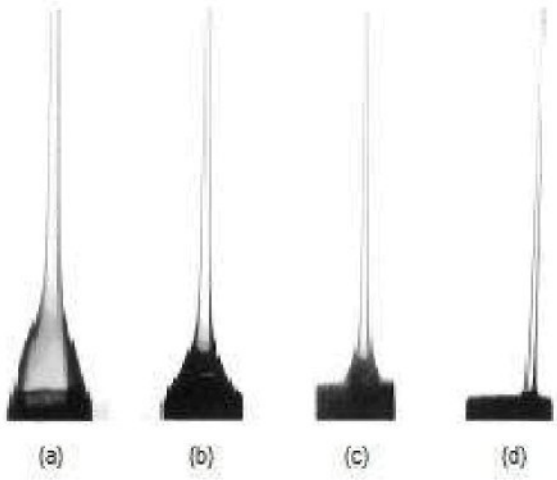


Obr. 1 Princip elektrostatického zvlákňování. [2]

Za určitých podmínek se kapalinový proud stává před dosažením kolektoru nestabilním. Stává se tak u kapalin nízké molekulové hmotnosti, kde má počátek nestability za následek spršku malých, nabitých kapiček. Tohoto jevu je využito pro proces známý jako elektrostatické rozprašování. [3,8]

Taylorův kužel.

Taylor stanovil, že rovnovážný tvar hemisférické kapky se mění ke kónickému tvaru v elektrostatickém poli. Překročí-li elektrostatické napětí aplikované na kapku kritickou hodnotu, uvede se do pohybu z hrotu kužele kapalinový proud.



Obr. 2 Profily stabilních proudů. [2]

Kužel svírá dle Taylorových teoretických prognóz úhel o velikosti 49,3°. Tato teoretická úvaha byla vyřčena pro viskózní tekutinu v elektrostatickém poli. [8]

2.1.5 Parametry procesu.

Parametry ovlivňující schopnost polymeru formovat se do vláken lze zjednodušeně nazvat jako zvláknitelnost. Tyto parametry rozdělujeme do dvou skupin, na procesní a systémové.

Za procesní parametry považujeme ty, jež mají vliv přímo na tvorbu vláken metodou elektrostatickým zvlákňováním. Patří sem elektrická vodivost, dielektrické vlastnosti polymerní taveniny, intenzita elektrického pole a elektrický proud procesu, vzdálenost kolektoru od zvlákňovací trysky, okolní parametry (teplota, vlhkost a rychlost vzduchu v komoře apod.) dále pak pohyb sběrné plochy – kolektoru (je-li v pohybu).

Systémovými parametry jsou především vlastnosti zvlákňovaného materiálu jako molekulová hmotnost polymeru, distribuce molekulové hmotnosti polymeru a jeho struktura (lineární, rozvětvený, apod.), viskozita, hustota, povrchové napětí a viskoelasticita taveniny, v neposlední řadě pak teplota zvlákňování, rychlost tuhnutí a přídavek aditiv.

Pro různé druhy polymerů máme také různé hodnoty výše uvedených parametrů. Proto je nutné hledat pro každý nový materiál ideální podmínky procesu.

Hodnocenými vlastnostmi materiálů jsou zejména jemnost a distribuce vláken, hustota korálkových defektů vláken, morfologie vzniklé vlákenné vrstvy, počet a velikost strukturních defektů vrstvy, velikost mezivlákenných pórů a jejich velikostní distribuce, množství mezivlákenných pórů a s póry spojená prodyšnost, filtrační a separační vlastnosti zkoumaného materiálu.

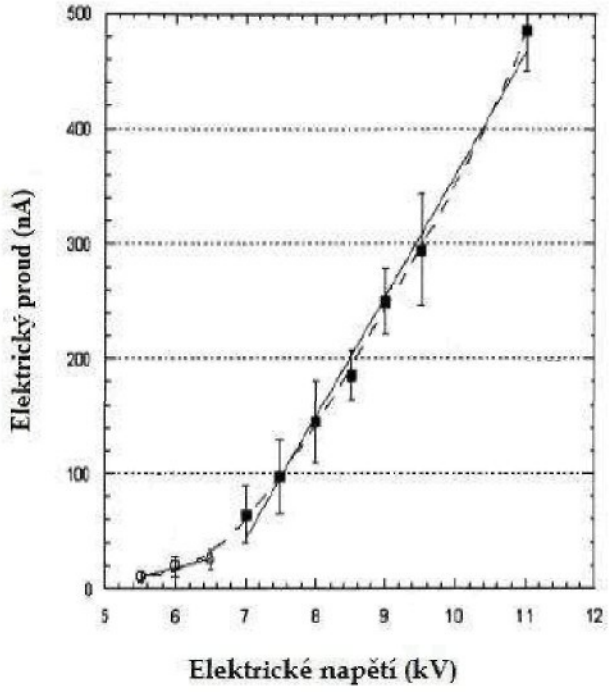
Vlákenné průměry lze ovlivnit velikostí trysky u zvlákňování přes kapiláru a také polymerním obsahem v proudech. Bylo zjištěno, že během trajektorie proudu roztoku z pipety na kovový kolektor se primární proud může rozštěpit na několikanásobné sekundární proudy, jejichž následkem jsou různé vlákenné průměry. V případě, že k žádnému štěpení nedojde, je jedním z nejvýznamnějších parametrů ovlivňujících vlákenný průměr viskozita taveniny. Tavenina je také velmi závislá na teplotě zvlákňování. Vyšší viskozita má za následek větší vlákenný průměr. [3]

2.1.6 Vlivy procesních parametrů.

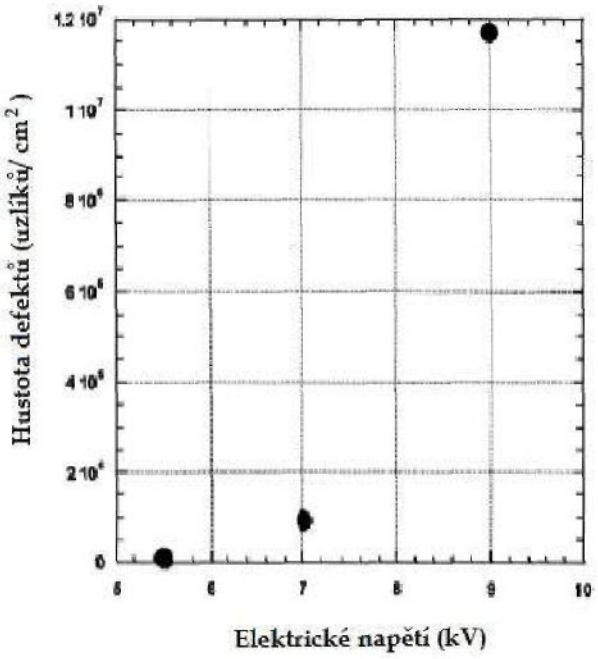
Vliv elektrického napětí.

Proces elektrostatického zvlákňování může být stálý v různých režimech, charakterizovaných tvarem povrchu, ze kterého vzniká kapalinový proud. Tyto režimy se vyskytují při různých elektrických napětích a mají významné účinky na velikostní distribuci vláken a transport proudu. Empiricky bylo zjištěno, že tvar iniciované kapky se mění s podmínkami elektrického zvlákňování (elektrické napětí, viskozita, rychlost, objemový tok kapilárou). Vlákna i přes vzdálenost mezi nabitým trnem a elektricky uzemněným kolektorem přenášejí elektrický náboj a uzavírají tak elektrický obvod. Při elektrostatickém zvlákňování je, vzhledem k iontové vodivosti polymeru, elektrický proud obvykle považován za zanedbatelný. Zvýšení elektrického proudu zvyšuje hmotnostní průtok ze špičky elektrody ke sběrnému kolektoru.

Změny vlákenné struktury v závislosti na elektrickém napětí souvisí se změnami tvaru kapky. Velmi vysoká intenzita elektrostatického pole způsobuje velmi intenzivní dloužení kapalinové trysky a trhání proudu kapaliny do kapek a tím způsobuje vznik korálkových defektů. Tento efekt je nazýván Rayleigho nestabilita. [3]



Obr. 3 Závislost mezi působícím elektrickým napětím a měřeným elektrickým proudem při elektrostatickém zvlákňováním. [2]



Obr. 4 Závislost plošné hustoty korálkových defektů na aplikovaném elektrickém napětí procesu. [2]

Vliv teploty, viskozity a povrchového napětí polymerní taveniny.

U polymerních tavenin je především důležitá teplota. Jejím zvyšováním se oslabují mezimolekulové vazby. Při určité teplotě se tepelnými kmity uvolní nejslabší vazby zvané Van der Waalsovy. Ostatní, silnější vazby, jako jsou vodíkové můstky nebo iontové vazby povolí až po dalším zvýšení teploty. V intervalu mezi oběma přechody zmizí krystalická fáze polymeru. Teplota, při níž dochází k tomuto jevu, se nazývá teplotou zeskelnění *Tg*. Pak dalším zahřátím nad teplotu, při níž se přeruší i nejsilnější mezimolekulární vazby, se polymer s lineárním řetězcem přemění na viskozní kapalinu. Jedná-li se však o vysokomolekulární polymer s dlouhými makromolekulami, nemůže těsně nad uvedenou teplotou ještě volně téci a chová se jako elastomer. Elastomery jsou látky, které jsou při krátkodobé deformaci kaučukovité a při dlouhodobé deformaci tečou. Této vlastnosti říkáme viskoelesticita. Jsou-li však úseky mezi silnějšími vazbami dostatečně dlouhé, objeví se elastomerní tvar již pod teplotou tavení, v intervalu, kdy přestaly působit Van der Waalsovy síly a ještě trvají vodíkové můstky nebo iontové vazby. Z uvedeného tedy vyplývá, že při teplotě zeskelnění Tg, přechází polymer ze stavu sklovitého - křehkého, do stavu elastického a elastomerního. Interval elastomerního stavu může být dle polymeru různě široký a může ležet v různé výši teplotní stupnice.

Důležitým faktorem je také povrchové napětí taveniny, které ovlivňuje morfologii vláken. Jeho vlivem dochází ke snaze o rozdělení kapalného paprsku z trysky na kapky.

Proces elektrostatického zvlákňování také výrazně ovlivňuje viskozita. Je známo, že obecně roste s rostoucí molekulovou hmotností a se zvyšující se teplotou polymeru klesá. Ovlivňuje především vlákenný průměr, iniciační tvar kapky a proudovou trajektorii. Rostoucí viskozita souvisí také s produkcí většího průměru vláken a může souviset i s tvarem vláken. Pro polymerní taveniny je empiricky stanovená viskozita při zvlákňování 1 až 10 Pas. [3]

Vliv procesní vzdálenosti tryska-kolektor.

Empiricky bylo dokázáno, že se zvyšující se vzdáleností tryska-kolektor se snižuje průměrná jemnost vláken. Platí to i pro vlákna zvlákněná za různých teplot, elektrických potenciálů a rychlostech toku. Čím větší je vzdálenost, tím je jemnost vláken menší, z důvodu většího prostoru pro dloužení vláken. [3]

2.2 REOLOGIE

2.2.1 Předmět reologie

Tento vědní obor se zabývá studiem vnitřní reakce látek (pevných i tekutých) na působení vnějších sil. Jedná se zejména o deformovatelnost a tokové vlastnosti těchto látek.

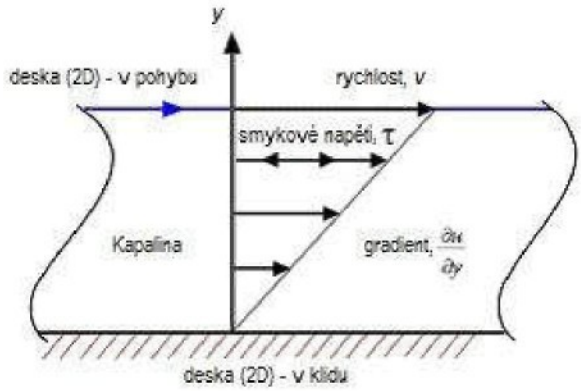
Reologické chování tekutých materiálů hraje důležitou roli v řadě technologických operací. Znalost základních reologických veličin je potřebná nejen k charakterizování surovin a produktů, ale i k řešení mnoha technických úloh a inženýrských výpočtů při navrhování, zdokonalování a kontrole různých výrobních a dopravních zařízení. Těmito veličinami jsou např. viskozita, mez toku, modul pružnosti.

Matematicky lze tokové vlastnosti kapalin vyjádřit reologickými stavovými rovnicemi, které vyjadřují vztah mezi deformačním smykovým (tečným, viskózním) napětím τ a deformací kapaliny. Grafickou podobou jsou pak tokové křivky. [4]

2.2.2 Viskozita

Je to parametr odpovídající síle, která vzniká, pohybuje-li se jedna vrstva

kapaliny průměru $1cm^2$ relativní rychlostí 1cm/s ve vzdálenosti *1 cm* vzhledem k druhé vrstvě kapaliny (viz Obr.5).



Obr. 5 Míra viskozity. [4]

Vyjadřujeme ji viskózním koeficientem η nebo jinak řečeno koeficientem úměrnosti mezi tečným napětím a rychlostním gradientem *du/dy* při laminárním proudění.

Newtonův zákon: $\tau = \eta * du/dy = \eta * D$

kde ... η je dynamická viskozita (char. vnitřní tření newtonské kapaliny)

du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o *dy*

D je gradient rychlosti (rychlost deformace, rychlost smyku – char. tvarové změny v proudící tekutině)

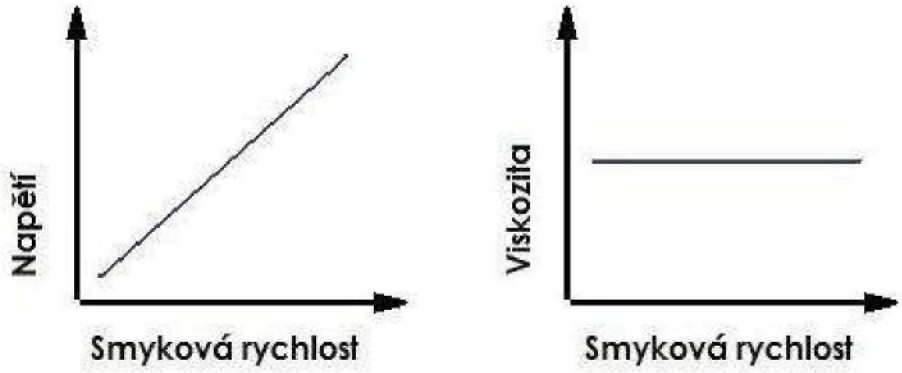
Dynamická viskozita v rovnici vyjadřuje látkovou charakteristiku, jejíž hodnota závisí na teplotě a tlaku. U plynů roste, u kapalin naopak klesá. V soustavě SI je jednotkou pascal sekunda *[Pa.s = kg/m.s]*. Dříve se udávala viskozita nejčastěji v poisech *[P]* nebo v centipoisech *[cP]*. Platí, že *1 Pa.s = 10 P*.

Převratná hodnota dynamické viskozity $\varphi = 1/\eta$ se nazývá fluidita (tekutost). Podíl dynamické viskozity η a hustoty tekutiny ρ se nazývá kinetická viskozita $\nu = \eta/\rho$ *[m^2/s]*. Starší jednotkou je stok *[St = cm^2/s]*, platí *1 St = 0,0001 m^2/s*. Kinetickou viskozitu je výhodné užívat při popisu dějů závisejících jak na viskozitě, tak na hustotě např. při popisu hydrodynamiky kapalin. [4]

Newtonské kapaliny

Pro popis chování látek považovaných za newtonské lze použít Newtonova zákona. Zpravidla se jedná o nízkomolekulární látky. Viskozita těchto tekutin

nezávisí na smykovém napětí, lze ji tedy považovat za konstantní. Toková křivka newtonské kapaliny je znázorněna na obr 6.



Obr. 6 Toková a viskózní křivka - newtonská kapalina.

Nenewtonské kapaliny

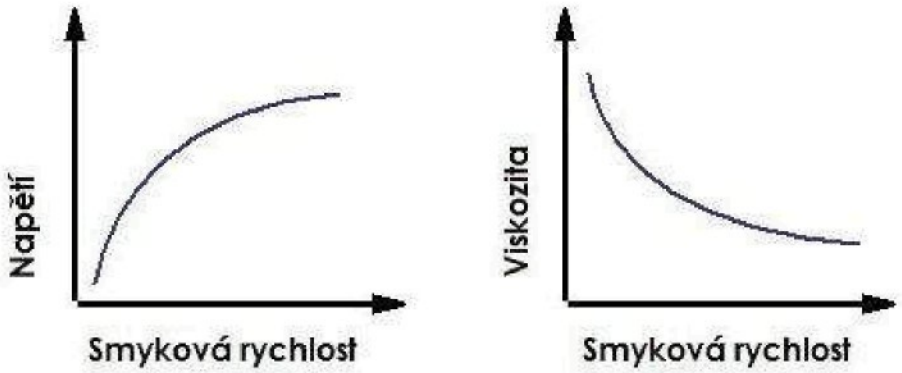
Vedle newtonských kapalin existují také kapaliny reologicky složitější, na jejichž chování se Newtonův zákon nedá aplikovat. Označují se proto jako nenewtonské kapaliny a jsou to např. roztoky a taveniny polymerů, suspenze, pasty apod. [4]

Rozdělení nenewtonských kapalin

Nenewtonské kapaliny lze rozdělit do tří základních skupin a to na pseudoplastické, dilatantní a binghamské.

Pseudoplastické kapaliny

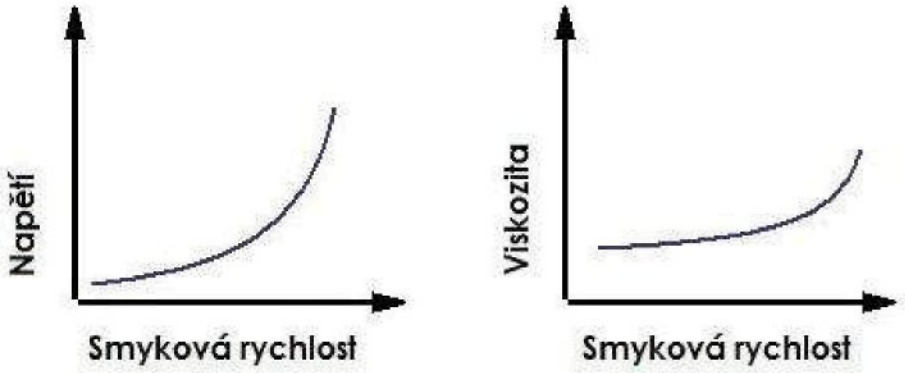
Je pro ně typické, že se jejich zdánlivá viskozita s rostoucím gradientem rychlosti zmenšuje. Podle průběhu tokové křivky se někdy rozlišují dvě podskupiny, jimiž jsou pravé pseudoplastické kapaliny a strukturně viskozní kapaliny. U strukturně viskozních kapalin lze stanovit dvě limitní hodnoty zdánlivé viskozity. Jsou to např. roztoky a taveniny polymerů, roztoky mýdel detergentů, některé suspenze apod. Z technického hlediska je pseudoplasticita vítanou vlastností jelikož snižuje energetickou náročnost při míchání, toku kapalin potrubím apod. [4]



Obr. 7 Toková a viskózní křivka - pseudoplastická kapalina.

Dilatantní kapaliny

Mají zdánlivou viskozitu, jejíž hodnota roste s gradientem rychlosti. Toto chování je poměrně řídké a bylo pozorováno v některých vysoce koncentrovaných suspenzích (např. PVC plastisolech). Poněvadž dilatace většinou komplikuje technologické procesy je žádoucí ji potlačit změnou složení. K vyjádření průběhu tokových křivek uvedených nenewtonských kapalin se užívaji rovnice empirické nebo poloempirické povahy. [4]



Obr. 8 Toková a viskózní křivka - dilatantní kapalina.

Binghamské kapaliny

Jsou to kapaliny s plastickou složkou deformace u nichž dochází k toku až po překročení určitého prahového smykového napětí, tzv. meze toku τ_k.

Patři sem např. koncentrované průmyslové odpadní kaly, kašovité suspenze křídy, vápna aj.

I pseudoplastické a dilatantní kapaliny mohou mít mezní smykové napětí.

Existují také kapaliny s časově závislou složkou deformace. Ty mění zdánlivou viskozitu s dobou působení napětí. Jejich tokové křivky jsou hysterezní, z toho je patrné, že se liší průběh napětí při zvyšování od průběhu při jeho snižování. Kapaliny těchto vlastností rozlišujeme na dva základní typy, látky tixotropní a reopektické. U látek tixotropních zdánlivá viskozita klesá s prodlužující se dobou působení napětí. Naproti tomu látky reopektické mají zdánlivou viskozitu během smykového namáhání s časem rostoucí. [4]

2.2.3 Elasticita

Elasticita, taktéž nazývaná pružnost, je schopnost látek deformovat se vratně. Působí-li na těleso nějaká síla např. namáhání tahem, těleso se zdeformuje. Když přestane síla působit, vrátí se těleso téměř okamžitě do původního stavu.

V roce 1660 došel p. Hook při experimentálním studiu deformačního chování řady tuhých látek k závěru, že v oblasti malých deformací existuje mezi působící sílou a vznikající deformací přímá úměrnost. Tento závěr je nazýván Hookeův zákon a elasticita takového typu se označuje lineární či hookeovská.

Hookeův zákon lze tedy formulovat jako přímou úměrnost mezi napětím a poměrnou deformací. V takovém případě nezávisí konstanta úměrnosti na rozměrech tělesa. Tuto konstantu nazýváme modulem pružnosti. [7]

2.2.4 Viskoelasticita a reologické modely

K vyšetřování chování izotropních těles při malých deformacích lze užít Hookeova zákona. Dojde-li ke smyku je rovnováha mezi napětím a deformací vyjádřena vztahem:

$$\sigma = G^{*}\gamma$$

Jednoduché kapaliny při působení konstantního smykového napětí tečou a jejich smyková deformace s časem lineárně roste. Při ustáleném toku je podle Newtonova zákona smyková rychlost γ_0' úměrná smykovému napětí σ s viskozitou jako konstantou úměrnosti:

$$\sigma = \eta\gamma'$$

Hookeovská elasticita a newtonský tok jsou dva mezní případy reologického chování. Polymery se k jednomu či druhému extrému mohou podle vnějších podmínek více či méně přiblížit. Takové chování se obecně nazývá viskoelastické. Pro pochopení viskoelastických vlastností reálného systému je výhodné uvážit

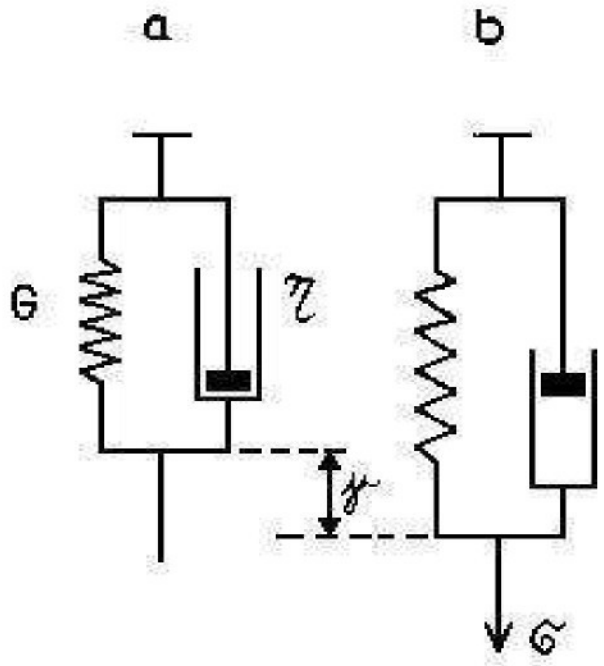
nejprve jednoduché kombinace elasticity a toku. Tyto kombinace se znázorňují pomocí reologických modelů.

Základními prvky reologických modelů jsou ocelová pružina symbolizující hookeovskou elasticitu a píst symbolizující newtonský tok. Píst je pro tyto účely charakterizován jako válcová nádoba naplněná kapalinou o viskozitě η, ve které se může pohybovat tyčinka zakončená kuličkou nebo válečkem. Vzhledem ke geometrickým poměrům platí tyto modely přesněji vzato jen pro jednoduché protažení, avšak užívá se jich v přeneseném smyslu i pro všechny ostatní druhy zatížení.

Jsou-li výše zmíněné modely zapojeny paralelně, vzniká model Kelvinův, (také nazývaný Voigtův). Sériové zapojení pak symbolizuje model Maxwellův. Když zapojíme sériově tyto dva modely, získáme model Tuckettův. Zapojením většího počtu prvků v modelu pomáhá lépe vystihnout reologické chování reálného systému. [7]

Kelvinův model

Kelvinův model je znázorněn na obr. 9. Při paralelním zapojení pružiny s pístem je přechod pružiny z jednoho deformačního stavu do druhého brzděn tj. zpožďován viskózním prvkem. Z toho je patrné, že se tento model deformuje vratně a jeho elasticita není okamžitá, ale časově závislá. Je to elasticita brzděná, zpožděná.



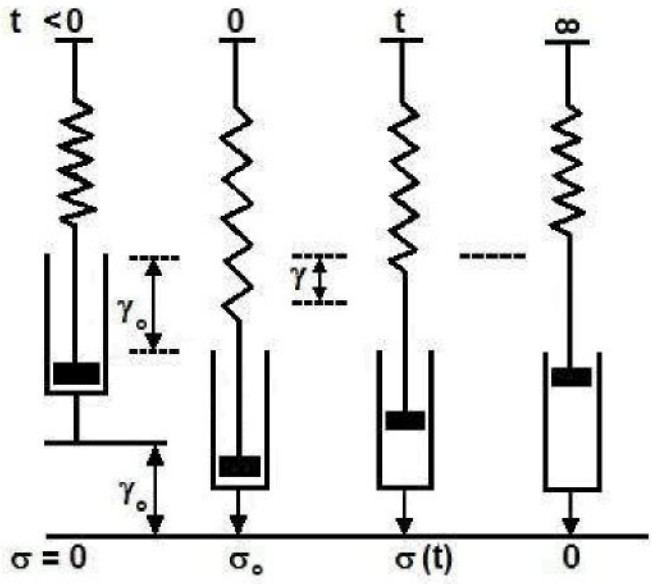
Obr. 9 Kelvinův model: a – nedeformovaný, b – deformovaný účinkem napětí σ. [7]

Závislost deformace na čase při konstantním napětí se nazývá kríp. Napětí se zavede skokem v určitém čase, zpravidla v reálném tj. t=0. U reálných materiálů se kríp měří, u modelu jej lze vypočítat z diferenciální rovnice, při zavedení příslušných podmínek (napěťový podnět, deformační odezva). Pro časy $t>\tau$ nabývá deformace limitní rovnovážné hodnoty γ_∞, která je dána pouze vlastnostmi pružiny (použitým napětím σ_o a modulem G), nezávisí na hustotě kapaliny v pístu. Poměr viskozity a modulu τ má rozměr času a určuje rychlost přechodu z nedeformovaného stavu do deformovaného. Doba tohoto přechodu se nazývá retardační doba.

Když přestane v čase t působit vnější síla, vrací se systém do nedeformovaného stavu. Tento děj je nazýván elastické zotavení nebo zpětný kríp. [7]

Maxwellův model

Tento model popisuje tok komplikovaný elasticitou nebo naopak elasticitu, která odeznívá tokem. Jelikož se v tomto případě jedná o sériové zapojení, je celková deformace rovna součtu deformací prvků a napětí je v obou prvcích a celém modelu stejné.



Obr. 10 Maxwellův model se schematickým znázorněním relaxačního pokusu. [7]

Při provádění relaxačního pokusu dojde v určitém času (obvykle t=0) ke

skoku a vloží se jistá konstantní deformace γ_o. Na tuto deformaci zareaguje pružina okamžitě, zatímco reakce pístu je nulová. Z toho je patrné, že vzniklé počáteční napětí je dáno pouze hookeovskou odezvou pružiny. Píst se tahem pružiny dá v průběhu času do pohybu, deformace pružiny klesá a tím klesá - relaxuje i napětí modelu. U reálných materiálů se časový průběh relaxace stanovuje experimentálně. U Maxwellova modelu se napětí počítá jako funkce času při relaxačním pokusu. Relaxace je tím rychlejší, čím je menší viskozita kapaliny v pístu a čím je tuhost pružiny větší. [7]

Tuckettův model

Je sériovým spojením pružiny, Kelvinova modelu a pístu.

Pro zopakování:

- Pružina představuje ideální elastickou neboli Hookeovu pružnou deformaci - tato nastane okamžitě a je vratná.
- Kelvinův model zastupuje elastickou deformaci – závisí na čase a je vratná.
- Píst představující viskozní tok čili trvalou deformaci – závisí na čase a je nevratná.

Tento model je tedy schopen kvalitativně předpovědět viskoelastické chování lineárního amorfního polymeru, jestliže přisoudíme jeho čtyřem parametrům přiměřené hodnoty. Moduly pružin musí řádově odpovídat hodnotám modulů sklovitých a kaučukovitých látek. [7]

2.3 Reometrie

Reometrie se používá k experimentálnímu stanovení funkční závislosti mezi tečným napětím a gradientem rychlosti pro daný vzorek kapaliny, nebo jinak řečeno závislosti zdánlivé viskozity na tečném napětí nebo gradientu rychlosti. Pro měření těchto závislostí užíváme viskozimetry.

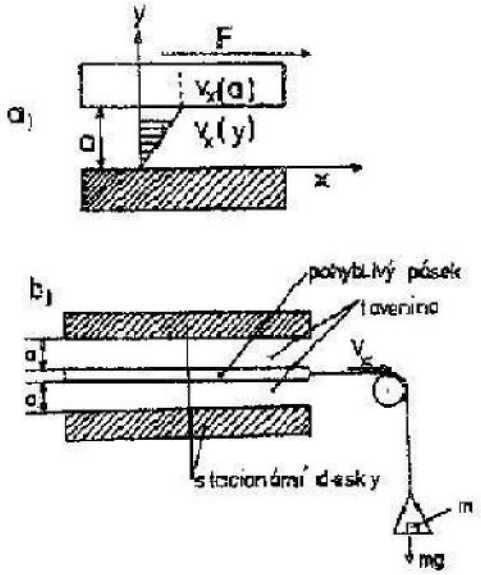
K měření viskozity se běžně používají průtokové, pádové a rotační viskozimetry, z nichž však pouze poslední typ a speciální kapilární viskozimetry umožňují dostatečně charakterizovat tokovou křivku nenewtonských kapalin. Podmínkou správného měření je vždy laminárnost proudění v celém rozsahu měření a dobře definovaná geometrie toku (možnost určování D a τ) v případě nenewtonských kapalin. [4]

Typy viskozimetrů:

Páskový viskozimetr

Na obr. 9a je znázorněno schéma lamilárního toku mezi paralelními deskami. Dolní deska je stacionární, na horní, pohyblivou desku působí smyková síla F ve směru osy x. Vzdálenost a mezi deskami je ve srovnání s jejich šířkou a délkou malá. Kapalina se stýká s deskami na ploše A_0, Smykové napětí lze tedy vyjádřit takto $\sigma_{xy} = F/A_0$. Horní deska se účinkem síly F pohybuje konstantní rychlostí $v_x(a)$. Vrstva kapaliny, která ulpí na horní desce má s ní stejnou rychlost. Sousední, nižší vrstva se za ní opožďuje a má menší rychlost $v_x(y)$. Rychlost se ve směru klesajícího y zmenšuje lineárně až na hodnotu v_x, z toho plyne, že gradient rychlosti D je všude stejný.

Páskový viskozimetr (obr. 9b)pracuje na stejném principu s tím rozdílem, že obě desky jsou stacionární a mezi deskami je ve stejné vzdálenosti od nich umístěn pohyblivý pásek. Měřeným parametrem je rychlost pohybu pásku $v(a)$ a smykové napětí se vyvozuje přes kladku závažím o hmotnosti m. Tento přístroj je použitelný jen pro dostatečně viskózní kapaliny. [7]



Obr. 11 a-tok mezi deskami při vzdálenosti desek a; b-wschéma páskového viskozimetru. [7]

Viskozimetr typu kužel - deska

Je rotační obdobou páskového viskozimetru, ale z experimentálního hlediska je mnohem výhodnější. Tento typ viskozimetru je používán častěji. Prostor mezi deskou a kuželem je vyplněn viskózní kapalinou. V čase $t=0$ se deska začne otáčet

úhlovou rychlostí $\omega(rad/s)$ a prostřednictvím kapaliny se na kužel přenese kroutící moment M. Kužel je zavěšen na torzním drátu známé torzní tuhosti a hodnota M se spočítá ze změřeného úhlu α zákrutu drátu v ustaveném stavu. Elementární vrstva kapaliny, která se pohybuje jako tuhé těleso, se kolem své osy rotace otáčí úhlovou rychlostí ω, postupná rychlost ve vzdálenosti r je $r\omega$. Je-li úhel mezi kuželem a deskou malý, klesá úhlová rychlost od bodu A k bodu B také lineárně. Gradient D je pak v celém systému konstantní. V důsledku toho je i smykové napětí σ, působící na jednotlivých vrstvách, prakticky stejné. Na desce působí ve vzdálenosti r na elementární plošce smyková síla a moment dM. Integrací pak získáme vztah mezi měřeným momentem a působícím napětím.
Ze změřené závislost M na ω vypočítáme snadno závislost σ na D. Touto metodou můžeme měřit i normálové napětí a sledovat elastické efekty při zahájení a zastavení toku (tj. po zastavení desky).

Pro dosažení smykové deformace viskózních kapalin při smykovém toku, je nutné působit na kapalinu nejen napětím smykovým σ_{yx}, ale ještě napětím normálovým σ_{xx}. Ve směru smyku a σ_{yy} ve směru gradientu. Ve viskozimetru kužel-deska naplněném viskoelastickou kapalinou, vzniká při rotaci desky normálová síla F_n, která má tendenci oddalovat kužel od desky. Tuto sílu je možno měřit a vypočítat z ní rozdíl normálových napětí. Při rychlém otáčení desky mohou normálová napětí dosáhnout tak velkých hodnot, že se kapalina jejich účinkem sbalí do kuličky a opustí viskozimetr. Působením normálových napětí vzniká jev známý jako
Weissenbergrův efekt: Při míchání kapalného polymeru rotačním míchadlem "šplhá" kapalina po hřídeli míchadla do výšky. [7]

Pádový – tělískový viskozimetr

Měření touto metodou je založeno na rychlosti pádu známého tělíska – obvykle koule – v kapalině, jejíž viskozitu určujeme. Na výpočet rychlosti pádu je aplikována rovnice vyplývající ze Stokesova zákona. Nejjednodušší tělískový viskozimetr se nazývá Stokesův.

Jiným přístrojem této skupiny je technický viskozimetr Höpplerův, v němž padá kulička skleněnou trubicí skloněnou o 10°od vertikální osy. Průměr skleněné trubice je jen o málo větší než průměr kuličky.

V obou případech je měření viskozity převedeno na měření doby pádu

kuličky. Pro kvalitativní zjištění viskozity na gradientu rychlosti se měřící kuličky mění.

Pro měření velmi viskózních kapalin byly vyvinuty reoviskozimetry s tlačnou kuličkou, v nichž je kulička protlačována vzorkem umístěným uvnitř nádoby válcovitého tvaru při definovaném zatížení. Tímto viskozimetrem lze zjišťovat i tokové charakteristiky nenewtonských kapalin. [4]

Průtokové viskozimetry

Měření těmito přístroji je založeno na Poiseuillově rovnici pro lamilární výtok kapaliny z kolmé trubice kruhového průřezu vlastní hmotnosti. Aby bylo proudění u kapalin s nízkou viskozitou laminární je nutno užívat kapilární trubice. V praxi se měření neprovádí absolutně, ale relativně na základě srovnávání s referenční kapalinou známé viskozity. Pro měření tokových křivek nenewtonských kapalin je nutno používat průtokové kapilární viskozimetry s nastavitelným tlakovým spádem. Potřebný tlakový spád se vytváří různou výškou sloupce měrné kapaliny, tlakem interního plynu nebo zatěžovaným pístem. Měří se buď objemový průtok (běžnější, méně náročný způsob) nebo tlakový spád (vyžaduje spolehlivé objemové dávkování se stabilním výkonem). Přesnost měření závisí především na výběru správné kapiláry s dobře definovanými parametry a na měření tlakového rozdílu.

Přímým výsledkem měření na kapilárním reometru je soustava údajů tlakového spádu a k němu příslušného objemového průtoku. [4]

2.4 Shrnutí teoretické části

Teoretická část práce byla zaměřena na:

- Požadavky vláknotvorných polymerů a jejich strukturu
- Princip elektrostatického zvlákňování z taveniny a parametry ovlivňující tento proces
- Reologické parametry – viskozita, elasticita, viskoelasticita
- Měření reologických parametrů

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Polymery užité k experimentu

Polymery, zvolené pro tento experiment jsou zástupci několika skupin polymerních termoplastických materiálů, jako jsou polypropyleny, kopolymery polyester/polyamidů, polyetylen a polycaprolacton. Polymery zvolené pro provedení experimentu jsou uvedeny v tabulce 1.

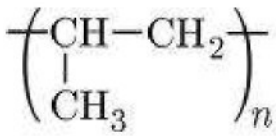
Číslo:	Označení:	Název:
1	PP - Aldrich	Polypropylen Aldrich
2	PP - Basell	Polypropylen Basell
3	PP MFR2000	Polypropylen MFR2000
4	C50	Copolymer polyester/ polyamid (PES/ PA - 50/50 %)
5	C66	Copolymer polyester/ polyamid (PES/ PA - 66/34 %)
6	PE Mn1800	Polyetylen Mn1800
7	PCL Mn10000	Polykaprolakton Mn10000

Tab. 1 Přehled polymerů zvolených pro vykonání experimentu

Následující výklad je zaměřen na charakteristiku jednotlivých skupin.

3.1.1 Polypropylen

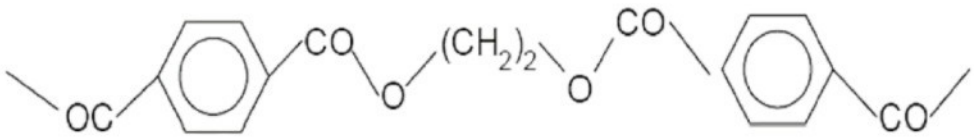
Jedná se o termoplastický polymer ze skupiny polyolefinů. Z hlediska využitelnosti patří mezi nejběžněji používané plasty v různých průmyslových odvětvích. Vyrábí se polymerací propylenu. Při nízkých teplotách křehne, kolem 140-150°C měkne a jeho teplota tavení se pohybuje v rozmezí 160-170°C. Je odolný vůči olejům, organickým rozpouštědlům a alkoholům, dobře se rozpouští v xylenech nebo tetrahydronaftalenu. Vyniká velmi dobrou chemickou a mechanickou odolností. Na trhu se vyskytuje pod obchodními názvy: Triplen, Tatren, Mosten, Exxonmobil. [9]



3.1.2 Kopolymer polyester/polyamid

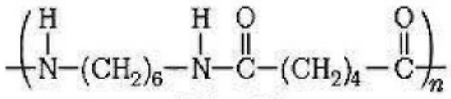
Kopolymer je látka syntetizovaná blokovou kopolymerací ze dvou druhů polymerů. V tomto případě se jedná o polyester a polyamid.

Polyester vzniká polyesterifikací. V hlavním řetězci obsahují funkční skupinu esteru, dikarboxylovou kyselinu a diol. Z chemického hlediska je lze rozdělit na dvě skupiny, termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty jsou lineární polyestery kyseliny tereftalové a uhličité. Oproti tomu reaktoplasty jsou rozvětvené a v konečném stavu aplikace zesíťované, např. nenasycené polyesterové pryskyřice.

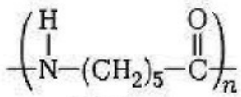


Polyamid je lineární polymer obsahující v řetězci amidové skupiny – CONH vázané peptidickou vazbou. Nejznámější a nejrozšířenější jsou polyamidy alifatické, vyrábí se však i polyamidy aromatické. Makromolekuly jsou spojovány vodíkovými můstky vzniklými mezi amidovými skupinami, jejichž počet ovlivňuje krystalinitu látky, teplotu zeskelnění, teplotu tání a další vlastnosti. Aplikace polyamidů jako plastů i vláken využívají jejich vysoké houževnatosti, tvrdosti, odolnosti proti oděru a dobrých elektro-izolačních vlastností. Mechanické vlastnosti jsou závislé na struktuře, čili typu polyamidu, molekulové hmotnosti a obsahu vody.

Alifatické polyamidy lze zpracovat všemi postupy obvyklými pro termoplasty i zvlákňovat z taveniny. Lze je také svařovat, lepit, potiskovat i pokovovat. K jejich označování byl zaveden systém, který udává počet uhlíkových atomů ve stavebních jednotkách řetězců. Polyamid z jednoho cyklického monomeru s šesti uhlíky (ε-aminokaprolaktanu) se označuje PA 6. Vyrábí se polymerací 6-kaprolaktanu, což je zvláštním druhem stupňovité polyadice. Je-li polyamid ze dvou monomerů, tak první číslo určuje počet atomů uhlíku v diaminu a druhé v dikarboxylové kyselině. Označení PA 66 je tady složen z hexamethylendiaminu a kyseliny adipové, PA 610 z hexamethylendiaminu a kyseliny sebakové. PA 66 je nejdůležitějším zástupcem polyamidů vyráběných polykondenzací diaminů a dikarboxylových kyselin. PA 66 má ve srovnání s PA 6 výhodu ve vyšší teplotě tání, vyšší pevnosti a nižší navlhavosti. [9]



Nylon 66

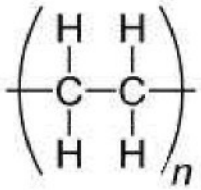


Nylon 6

3.1.3 Polyetylen

Patří stejně jako polypropylen do skupiny polyolefinů. Vyrábí se polymerací etylenu řadou technologických postupů. Rozdíly ve struktuře jednotlivých typů se nejvíce odráží v hustotě polymeru, a proto se děli na LDPE, HDPE a LLDPE. LDPE (low density PE, 0,915 -0,925 g.cm-3) je představitelem nízkohustotního polyetylenu jehož řetězce jsou četně rozvětveny a proto se často označuje jako rozvětvený PE anebo podle způsobu výroby radikálovou polymerací za vysokého tlaku – vysokotlaký. HDPE je vysokohustotní polyethylen (high density PE, 0,950 až 0,960 g.cm-3) se strukturou převážně lineární, vyrábí se na speciálních katalyzátorech tzv. koordinační polymerací při nízkých nebo středních tlacích. A LLDPE je lineární PE o nízké hustotě (linear low density PE, 0,915 až 0,930g.cm).

Všechny typy PE mají vysokou krystalinitu (procento krystalického podílu). Tepelná odolnost není příliš vysoká – bod tání se pohybuje v rozmezí 105 až 136°C. PE je mrazuvzdorný, má vysokou houževnatost a tažnost, je velmi dobře stálý vůči většině kyselin a zásad. V organických rozpouštědlech je nerozpustný s výjimkou aromatických a chlorovaných uhlovodíků při zvýšených teplotách. Zcela odolává vodě. Různé typy polyethylenu se používají ve všech průmyslových odvětvích. [9]



3.1.4 Polykaprolakton

Je biodegradabilní polymer používaný v lékařství pro syntetické náhrady do lidského těla, pro výrobu syntetické kůže, kompostovatelných folií, apod.. Základní surovinou pro jeho výrobu je, jako u většiny polymerů, ropa. Připravuje se katalytickou polymerací s otevřením ε-kaprolaktonu. [9]

ε-kaprolakton *polykaprolakton*

3.2 Použité experimentální zařízení

3.2.1 Bodotávek

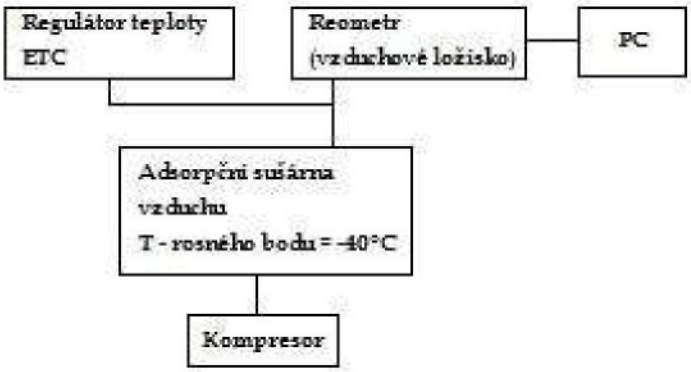
Tento přístroj podobný mikroskopu se používá ke stanovení teploty tání. Na levé straně od okuláru má umístěné rameno a v něm je vsunut teploměr. Pod optikou je vybaven plotnou, která je spojena s termostatem určeným k jejímu ohřevu. Termostat má regulátor rychlosti ohřevu.

Obr. 12 Bodotávek

3.2.2 Rotační/oscilační reometr Bohlin Gemini fy Malvern Instruments

Reologické parametry tavenin byly měřeny rotačním/oscilačním reometrem Bohlin Gemini fy Malvern Instruments (viz. Obr. …). Funkce reometru, nastavení parametrů měření a vyhodnocení měřených dat jsou ovládány softwarově programem Bohlin R6.50.5.7. Zvoleným měřícím uspořádáním byl systém kužel deska o průměru 40 mm. Deska je stacionární částí měřícího systému a kužel s úhlem úkosu 1° částí pohyblivou. Ohřev měřeného vzorku je pro teploty odpovídající měření tavenin polymerů zajištěn horkovzdušnou komorou s nucenou konvekcí ETC (external temperature control unit). Regulace teploty měření je taktéž řízena softwarově.

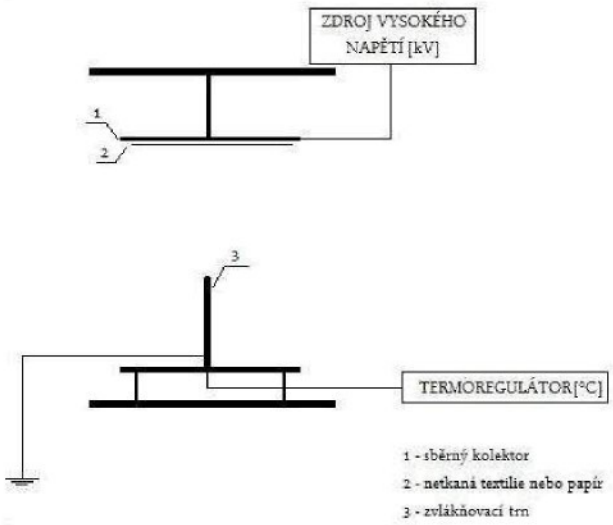
Obr. 13 Viskozimetr Bohlin Geminy od firmy Malvern Instruments.



Obr. 14 Schéma zapojení viskozimetru.

3.2.3 Laboratorní zařízení pro elektrostatické zvlákňování

Pro zvlákňování z taveniny je nutno sestavit zařízení dle schématu na Obr.. Jak je patrné ze schématu, u zvlákňování z taveniny je zvlákňovací trn napojen na regulátor teploty a uzemněn, naproti tomu kolektor je napojen na zdroj vysokého napětí. Toto zapojení je oproti procesu zvlákňování z roztoku rozdílné v tom, že je uzemnění na kolektoru a pod napětím je zvlákňovací trn. Je to z toho důvodu, že při zapojení termoregulátoru a zdroje vysokého napětí na jednu elektrodu by mohlo dojít k elektrickému zkratu.



Obr. 15 Schéma – laboratorní sestava pro elektrostatické zvlákňování z taveniny.

Aby bylo možné kontrolovat exaktně rozehřátí trnu na potřebnou teplotu, je potřeba k jeho hrotu připojit termometr. Pro zajištění přijatelných podmínek experimentu a dosažení bezpečnosti při práci je zařízení umístěno v digestoři.

3.2.4 Elektronový mikroskop SEM

Elektronový mikroskop je v principu (elektronovou) obdobou optického mikroskopu. Optické čočky, regulující sbíhavost a rozbíhavost paprsku světla (tj. proudu fotonů) zde nahrazují čočky elektromagnetické. Světelné paprsky nahrazuje svazek urychlených elektronů, jehož vlnová délka, zpravidla nižší než vlnová délka světla, je závislá na urychlujícím napětí. Elektronová mikroskopie pracuje většinou za využití vakua (tj. cca 10^{-2} Pa). Rastrovací elektronový mikroskop typu SEM pracuje tak, že primární paprsek elektronů produkovaných záporně nabitou elektrodou (katodou) se pohybuje v řádcích po preparátu - snímá a odráží sekundární elektrony. Ty jsou snímány sondou, převáděny na videosignál a zobrazeny na monitoru. SEM vytváří pouze scan povrchu vzorku. Toto zařízení umožňuje zvětšení 100 000x, jež výrazně překročuje možnosti optického mikroskopu. [10]

3.3 Rozvržení práce experimentu

Cílem práce je stanovit vliv reologických vlastnosti polymerní taveniny pro elektrostatické zvlákňování.

Jelikož je pracováno s taveninou, je nejprve nutné stanovit teplotu bodu tání

pro použité materiály.

Následuje vyšetření reologických vlastností za pomoci rotačního reometru.

Ověření schopnosti zvlákňování jednotlivých polymerních tavenin se zajistí pokusem za užití laboratorního zařízení.

Závěrem experimentu je nasnímání vzniklé vlákenné vrstvy SEM rastrovacím mikroskopem a následné zpracování obrazové analýzy vzniklé vlákenné vrstvy.

Výsledek práce pak bude zhodnocen v samostatné kapitole.

3.3.1 Stanovení teploty bodu tání

V počátku experimentu bylo třeba stanovit teplotu bodu tání. Požadované hodnoty lze naměřit pomocí Bodotávku (viz. Obr. 10).

Při stanovení teploty tání je postupováno tak, že na krycí sklíčko se nanese vzorek zkoumaného materiálu (dále „preparát"). Takto připravený preparát se položí do středu plotny pod objektiv tak, aby bylo možné pozorovat preparát i teplotu plotny. Po zapnutí termostatu se vyčká teploty, při které se vzorek zcela roztaví - přemění se v kapku. Tato teplota je teplotou tání.

Naměřené hodnoty teploty bodu tání pro zvolené polymery jsou uvedeny v Tab. 2.

Číslo:	**Označení:**	**Teplota tání °C**
1	PP - Aldrich	187
2	PP - Basell	178
3	PP MFR2000	161
4	C50	138
5	C66	138
6	PE Mn1800	108
7	PCL Mn10000	67

Tab. 2 Naměřené teploty bodu tání

Podle naměřených hodnot se volí teplota, která je později užita ke zvlákňování. Teplota by měla být vyšší min. o 30°C než je naměřená teplota tání. Jedná se o teplotu, při níž by mělo docházet k narušení sekundárních molekulových vazeb a tím ke snížení viskozity taveniny. K provedení experimentu byly zvoleny teploty uvedeny v Tab. 3.

Číslo:	Označení:	Teplota zvlákňování [°C]
1	PP - Aldrich	230
2	PP - Basell	230
3	PP MFR2000	230
4	C50	190
5	C66	190
6	PE Mn1800	180
7	PCL Mn10000	130

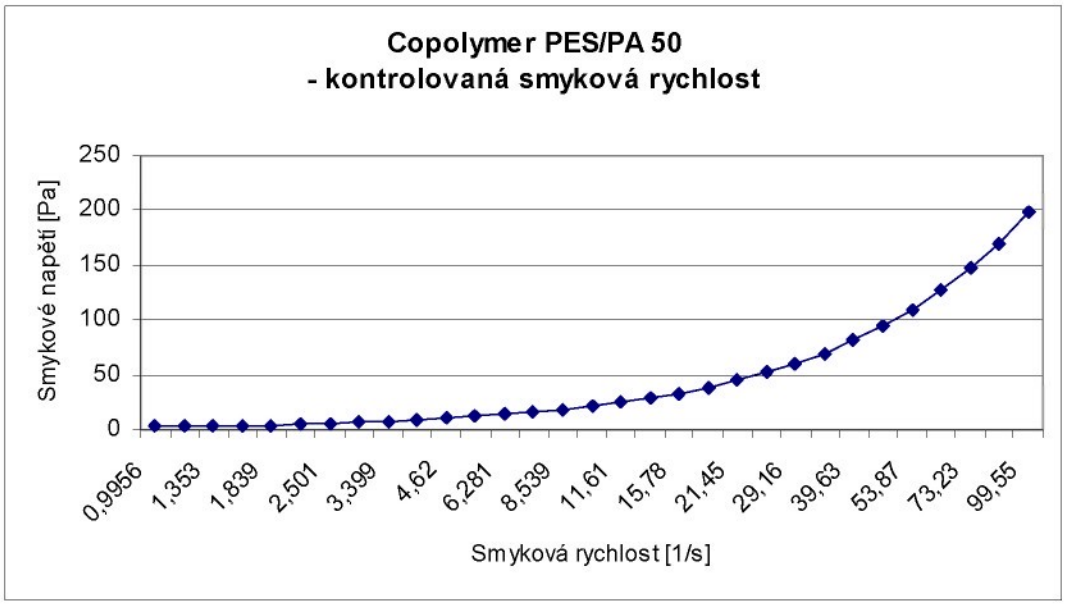
Tab. 3 Teploty zvolené pro elektrostatické zvlákňování.

3.3.3 Stanovení reologických parametrů

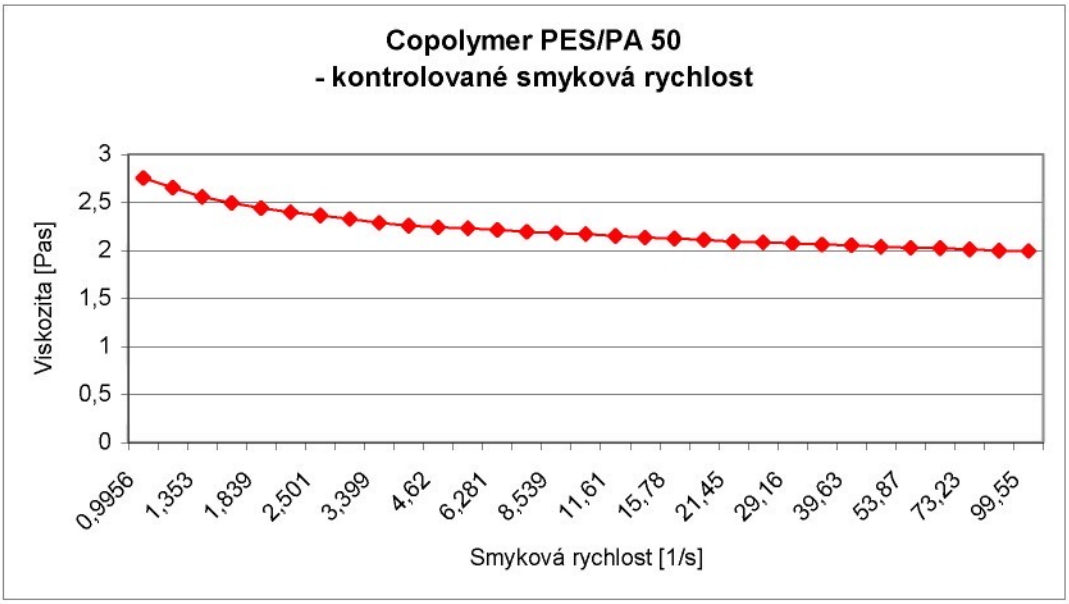
Před započetím práce s reometrem, je nutné nastavit vhodný měřící element. Pro tento experiment bylo užito dvojice kužel deska. Jakmile je reometr připraven, je možné spustit softwarový program a nastavit potřebné parametry (typ měření, měřící elementy, teplota).

Kužel s deskou jsou uzavřeny do horkovzdušné měřící komory a ponechány zahřátí na požadovanou teplotu (mezi měřícími elementy je ponechána mezera). Vlastní měření je ovlivněno přesností přípravné fáze. Hlavními faktory ovlivňujícími měření je přesná kalibrace vzdálenosti a správné dávkování měřeného vzorku mezi měřícími elementy. Kalibrace se provádí před každým novým měřením. Po kalibraci je třeba vytvořit mezi deskou a kuželem mezeru, otevřít měřící komoru a na desku naložit v potřebném množství vzorek. Měřící komora se opět uzavře a vyčká se opětovného rozehřátí na stanovenou teplotu a roztavení vzorku. Když je vzorek roztaven je možné spustit kužel opět na desku Pro kontrolu správného umístění vzorku mezi kuželem a deskou – tj. vyplnění mezery mezi těmito elementy, je nezbytné otevření měřící komory a vizuální kontrola měřeného vzorku. Před samotným měřením je nutné uvolnit ochranou aretaci.

První měření bylo zaměřeno na závislost smykového napětí a viskozity na smykové rychlosti. Výsledek měření má prokázat viskozitu daného vzorku a prověřit zda se jedná o newtonskou kapalinu či nikoliv. Výsledek měření se zobrazuje pomocí grafů (viz grafy 1-4).

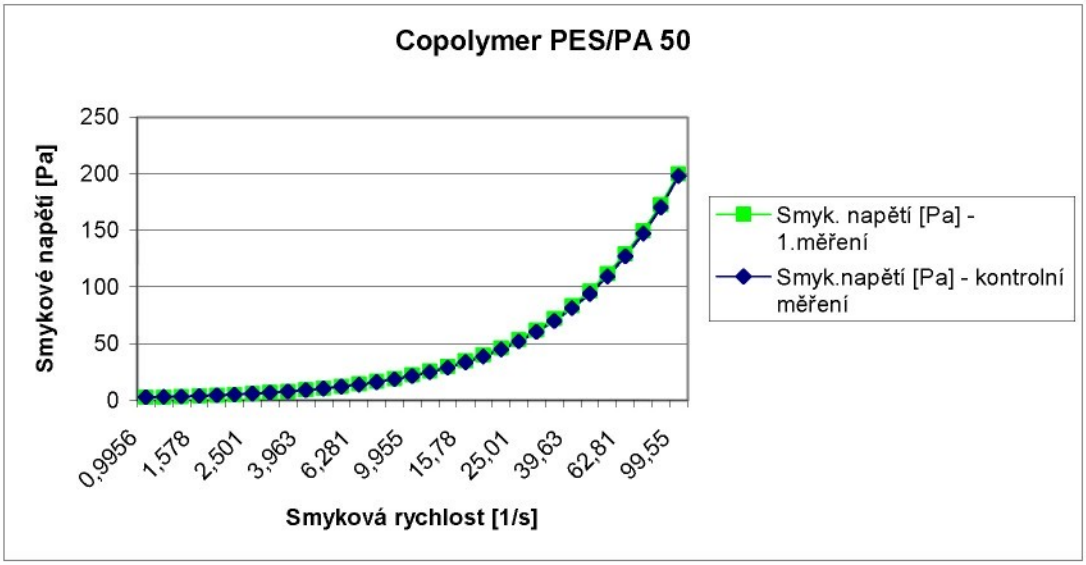


Graf 1: Toková křivka Copolymeru PES/PA 50 při měření s kontrolovanou smykovou rychlosti.

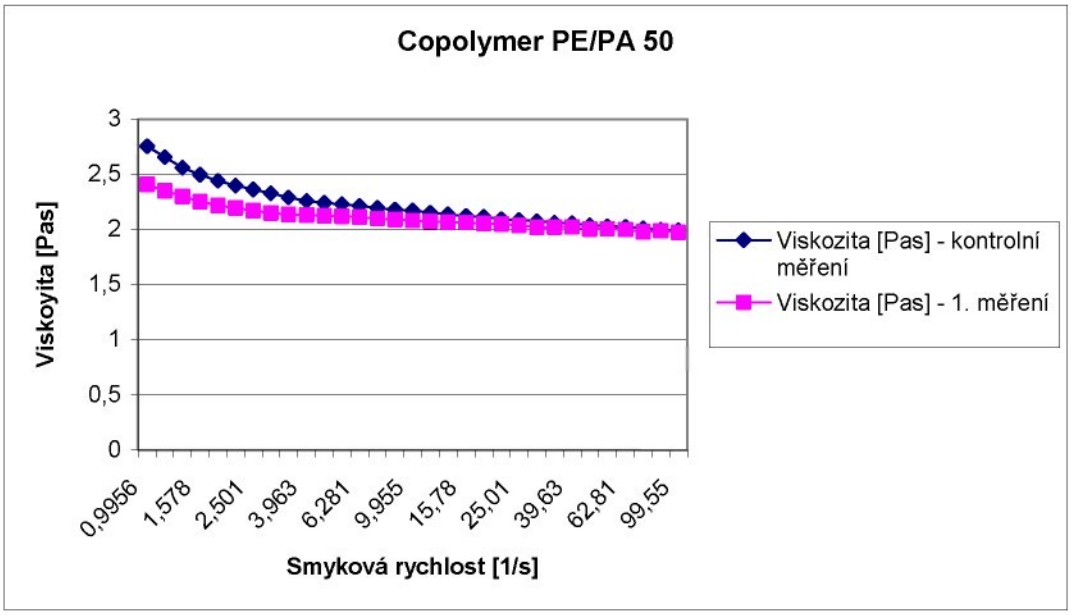


Graf 2: Viskozní křivka Copolymeru PES/PA 50 při měření s kontrolovanou smykovou rychlostí.

Pro ověření správnosti měření se vzorek obvykle měří dvakrát, jednak v modu kontrolované smykové rychlosti, jednak v modu kontrolovaného smykového napětí. Dle Newtonovy teorie by oba experimenty měly poskytovat shodné výsledky. Křivky grafů měřeného smykového napětí a viskozity se v takovém případě překrývají.



Graf 3: Toková křivka Copolymeru PES/PA 50 při měření s kontrolovaným smykovým napětím.



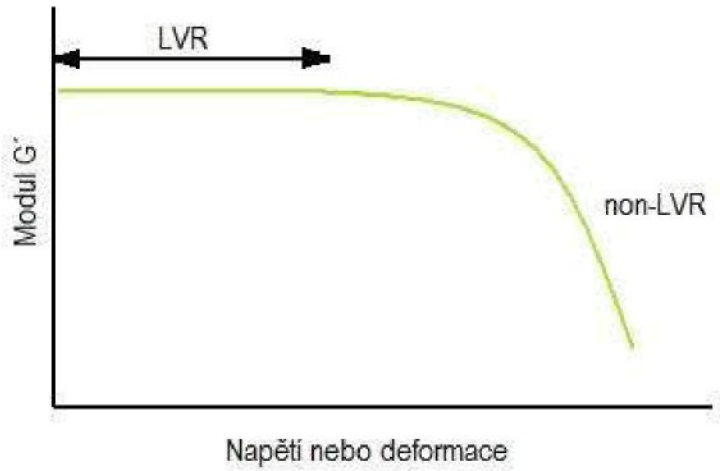
Graf 4: Viskozní křivka Copolymeru PES/PA 50 při měření s kontrolovaným smykovým napětím.

Výsledné grafy jsou zobrazeny v Příloze 1. Z grafů je patrné, že se zkoumané materiály chovaní téměř newtonsky. Hodnoty viskozit se pohybují u polypropylenů

Pro další měření je použito dynamické oscilační reometrie. Viskoelastické chování vzorku je posuzované za pomoci oscilace jedné z desek měřícího systému a to tak, že je vyvolán harmonický průběh smykového namáhání. Odezvou je harmonický průběh smykové deformace, která je vlivem existence nevratné

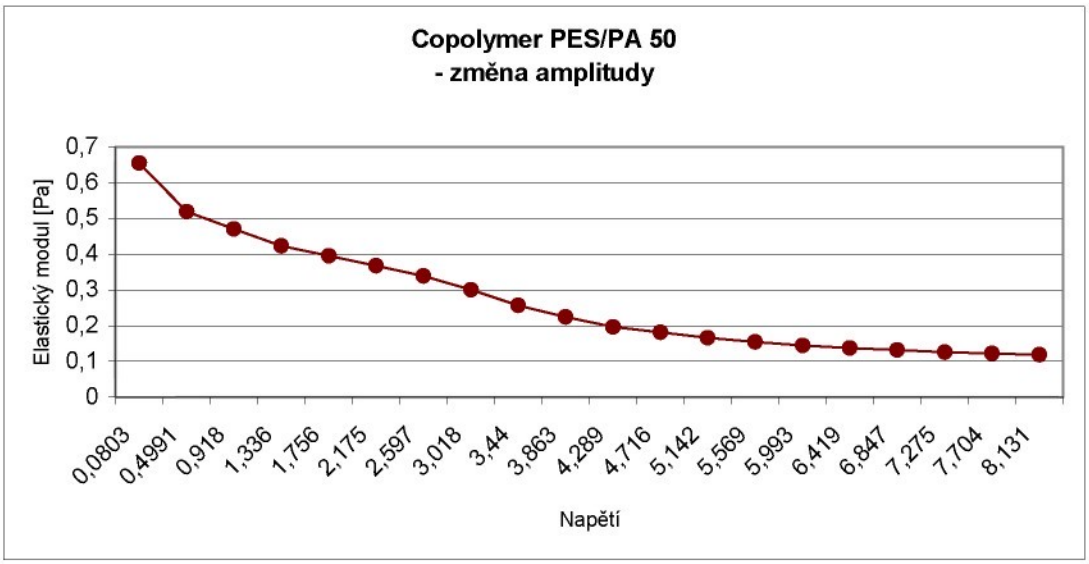
deformace způsobené viskozitní složkou, posunuta o fázový úhel δ. Celkový odpor vzorku proti deformaci je obvykle vyjádřen komplexním modulem pružnosti G*. Paměťová složka je pak vyjádřena elastickým modelem G´ a složka nevratné neboli ztrátová deformace se nazývá viskozitní modul G´´. Všechny tyto hodnoty jsou časově závislé na úhlové frekvenci ω.

Pro začátek je potřeba určit oblast lineární viscoelasticity. Je to oblast, ve které je látka pod vlivem deformace dosud schopná, reagovat elasticky – vratně.



Obr. 16 Zobrazení lineární viscoelasticity - LVR

Tuto oblast měříme v modu - změna Amplitudy.



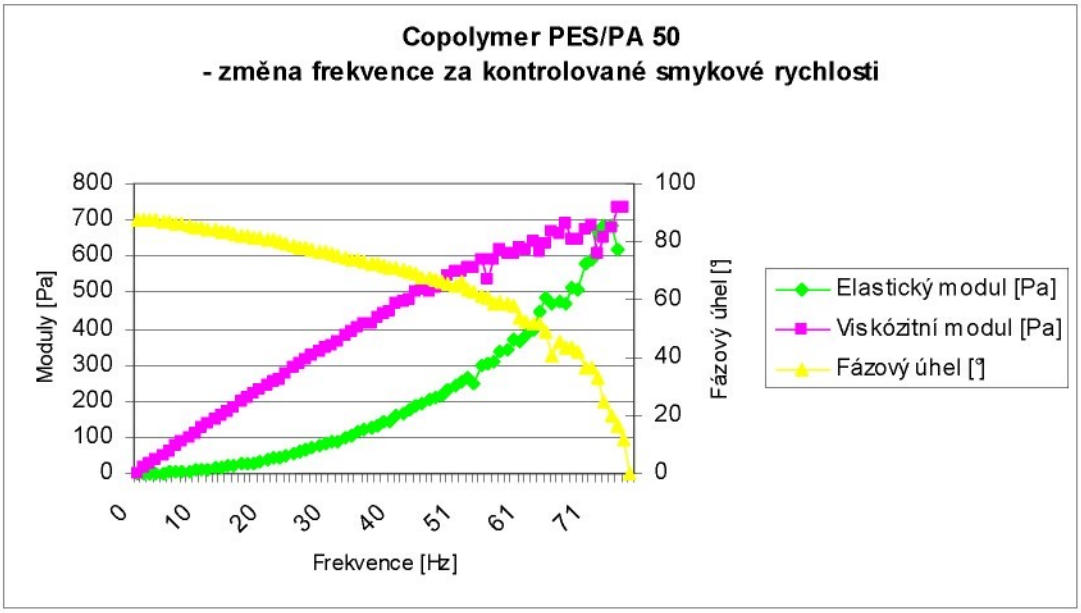
Graf 5: Křivka určení oblasti LVR/non-LVR u Copolymeru PES/PA 50

Následuje měření změny frekvence. Cílem tohoto měření je stanovit časovou závislost na viskoelastickou odezvu.

Působí-li na vzorek smyková rychlost nebo smykové napětí o vysoké frekvenci po krátkou dobu, bude se látka chovat více elasticky. Naopak bude-li frekvence nižší s delší dobou působení, začne zkoumaný materiál ztrácet schopnost reagovat vratně. Výsledkem je pak viskózní chování této látky. V průsečíku křivek elastického a viskózního modulu se pak nachází distribuce molekulové hmotnosti.

Dalším důležitým parametrem k hodnocení viskoelasticity je fázový posun. Pro toto hodnocení existují tři základní materiály:

- Při δ=>0° se jedná spíše elasticky pevnou látku.
- Při δ=>90° se jedná o látku s viskózním tokem.
- Nezávisí-li δ na frekvenci tak se jedná o gel.



Graf 6 Změna frekvence za kontrolované smykové rychlosti u Copolymeru PES/PA 50

3.3.4 Elektrostatické zvlákňování

Procesem elektrostatického zvlákňování se ověří zvláknitelnost polymerů uvedených v Tab. 1.

Nyní je potřeba rozehřát zvlákňovací trn na požadovanou teplotu. Jelikož je k experimentu užito pěti typů materiálu, s rozdílnými teplotami tání a tím i rozdílnými teplotami pro zvlákňování, je pro větší efektivnost práce lepší začít se vzorkem o teplotě tání nejnižší a teplotu postupně zvyšovat. Na hrot zahřátého trnu