



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta textilní



# STUDIUM TECHNICKÝCH MOŽNOSTÍ STŘÍDAVÉHO ELEKTRICKÉHO ZVLÁKŇOVÁNÍ

Ing. Tomáš Kalous

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

**Název disertační práce:** STUDIUM TECHNICKÝCH MOŽNOSTÍ  
STRÍDAVÉHO ELEKTRICKÉHO ZVLÁKŇOVÁNÍ

**Autor:** Ing. Tomáš Kalous

**Obor doktorského studia:** Textilní technika a materiálové inženýrství

**Forma studia:** prezenční

**Školící pracoviště:** katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

**Školitel:** doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D.

**Složení komise pro obhajobu disertační práce:**

předseda:  
prof. RNDr. Oldřich Jirsák, CSc. FT TUL, katedra netkaných textilií a  
nanovláknenných materiálů

místopředseda:  
prof. Ing. Luboš Hes, DrSc., Dr.h.c. FT TUL, katedra hodnocení textilií

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. (oponent) Univerzita T. Bati ve Zlíně,  
Fakulta technologická

prof. RNDr. Jan Hlaváč, Ph.D. Univerzita Palackého v Olomouc,  
Přírodovědecká fakulta

prof. Ing. Aleš Richter, CSc. FM TUL, Ústav mechatroniky a technické  
informatiky

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D. FP TUL, katedra chemie

prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D. FT TUL, katedra materiálového inženýrství

doc. Ing. Lukáš Čapek, Ph.D. FT TUL, katedra technologií a struktur

doc. RNDr. Jan Jirsák, Ph.D. (oponent) Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem  
Přírodovědecká fakulta

S disertační prací je možno seznámit se na studijním oddělení doktorského studia  
Fakulty textilní Technické univerzity v Liberci.

Liberec, 2020

## **ANOTACE**

Disertační práce se zabývá technologií střídavého elektrického zvlákňování a jejím využitím pro tvorbu nanovlákněných materiálů. Zvlákňované textilní útvary mohou být následně nanášeny na konvenční textilní útvary a tvořit složku kompozitu. V první části práce jsou zmíněna technologická řešení a optimalizace zvlákňovacího procesu umožňující následující experimenty s vybraným polymerním materiálem. Druhá část práce popisuje modifikování zmíněného polymeru, v tomto případě polyamidu 6, umožňující jeho přenos ze zavedené DC technologie na novější variantu AC.

### **Klíčová slova:**

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

## **ANNOTATION**

The dissertation thesis deals with the technology of alternating current electrospinning and its use for the creation of nanofibrous materials. Materials spun by AC can be subsequently used for coating of conventional textiles. First part shows optimalization of process and technological solutions enabling the following material experiments. Second part describes the modification of polymeric solution (polyamide 6), leading to successful AC spinning of previously DC spun solution.

### **Keywords:**

AC electrospinning, polyamide 6, entanglement of macromolecules, viscosity

<b>1. ÚVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. PŘEDMĚT A CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE</b>	<b>1</b>
<b>3. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU</b>	<b>2</b>
3.1. Rozdílné zdroje VN a jejich použití při zvlákňování polymerních roztoků.....	2
3.1.1. Zvlákňování pomocí DC zdroje VN.....	3
3.1.2. Výroba přízových útvarů pomocí DC zvlákňování.....	4
3.2. Zvlákňování střídavým proudem.....	5
3.3. Stupeň zapletení makromolekul .....	6
3.3.1. Vliv stupně zapletení na zvlákňovitost polymerních roztoků.....	6
3.3.2. Interakce kyslíkaté kyseliny a amidové vazby .....	8
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>10</b>
4.1. Zvlákňování PA 6 pomocí DC a AC zdrojů vysokého napětí.....	11
4.1.1. Zvlákňování pomocí stejnosměrného zdroje VN .....	11
4.1.2. Pokus se zvlákňováním PA 6 pomocí střídavého zdroje VN.....	12
4.1.3. Výchozí zařízení pro zvlákňování pomocí střídavého proudu .....	12
4.1.4. Komplikace při zvlákňování bez přeplavování roztoku .....	13
4.2. Vývoj zařízení pro AC zvlákňování .....	14
4.3. Materiály pro zvlákňování PA 6.....	15
4.3.1. Ultramid B27 E 01 .....	15
4.3.2. Organické kyseliny pro přípravu základního roztoku .....	16
4.3.3. Aditiva ve formě kyselin .....	16
4.4. Kontinuální ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6.....	17
4.5. Vliv Vybraných kyselin na viskozitu roztoků .....	18
4.6. Měření viskozity v elektrickém poli .....	20
4.7. Průběh zvlákňování roztoků PA 6 – Sinusový signál.....	22
4.7.1. Zvlákňování základního PA 6 roztoku .....	23
4.7.2. Zvlákňování PA 6 roztoku s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	25
4.8. Měření vodivosti rozpouštědlových systémů spolu s polymerními roztoky .....	26
4.9. Průměry vláken s aditivou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a CH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SH .....	27
4.9.1. Měření průměrů vláken s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	27
<b>5. ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A NOVÝCH POZNATKŮ</b>	<b>29</b>
<b>6. ZDROJE LITERATURY</b>	<b>31</b>

## 1. ÚVOD

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

## 2. PŘEDMĚT A CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE

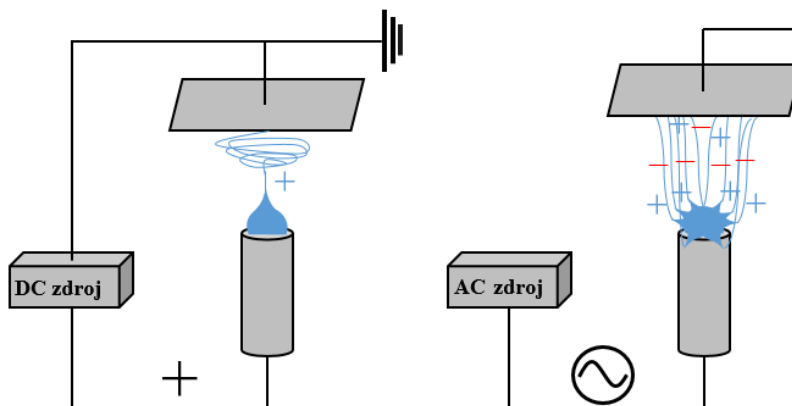
Technologie AC elektrického zvlákňování je relativně novou variantou široce rozšířeného zvlákňování pomocí stejnosměrného proudu. Cílem práce je ukázat koncept technologie a její důležité parametry. Z hlediska zpracování polymerních roztoků bude řešen poměrně komplikovaný přenos dobře zvlákňujícího roztoku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

### 3. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU

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

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

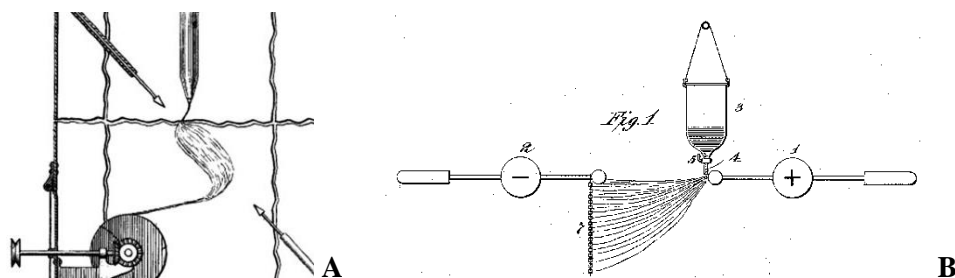
Pro každý experiment s elektrickým zvlákňováním nebo výrobou nanovláken ve větším měřítku je nutné aplikovat vysoké napětí na polymerní roztok. Zdroje vysokého napětí můžeme rozdělit na stejnosměrné (Direct current – DC) a střídavé (Alternating current – AC). Ve všech případech je nutné nějakým způsobem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



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

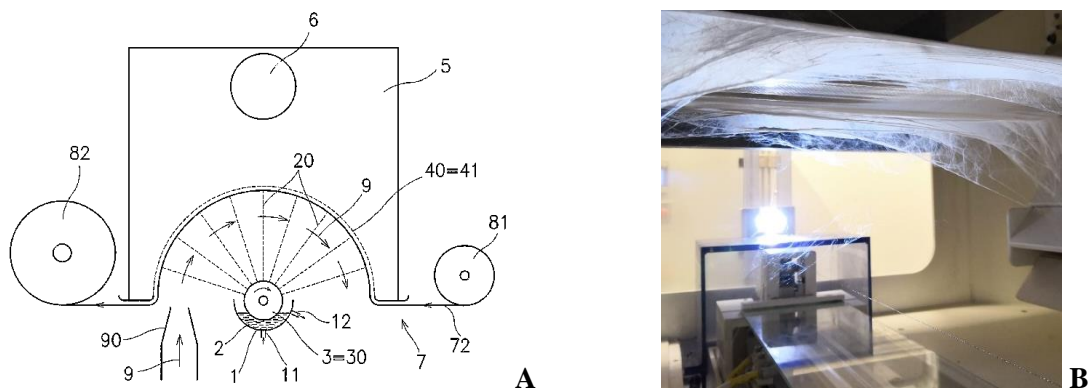
### 3.1.1. ZVLÁKŇOVÁNÍ POMOCÍ DC ZDROJE VN

Stejnoseměrné zdroje vysokého napětí jsou široce využívány pro produkci nanovláknenných materiálů. První literatura popisující jejich využití je publikace Charlese V. Boyse [3]. Boys se k problematice DC zvlákňování vyjádřil slovy, parafrázuji: „starý, ale málo známý experiment s elektrickým zvlákňováním“. První patent na zvlákňování pomocí DC zdroje byl udělen v roce 1900. Autorem byl John F. Cooley [4]. Cooley zvlákňoval pomocí elektřiny [Obr. 2A] tzv. kolodium (roztok nitrocelulózy rozpuštěný v diethyletheru a ethanolu). Další variantou zvlákňovacího zařízení dávající roztok přímo na elektrodu je na [Obr. 2B]. Řešení patentoval William J. Morton [5]. Významným autorem patentů souvisejících se zvlákňováním byl Anthon Formhals [3, 6]. Jeho práce v oblasti zvlákňování byly patentovány (22 patentů) v letech 1929–1944. Mezi hlavní řešená témata patřil vývoj zvlákňovacích trysek nebo zhotovení linky pro výrobu staplových vláken.



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

Zástupcem z druhého „východního bloku“ jsou práce Petryanov-Sokolova [7], který vyvíjel elektrosponing s cílenou aplikací v oblasti filtrů. Jeho výsledky byly ve své době přísně utajovány. Rennekerova publikace [8] popsala proces elektrického zvlákňování z jehly pomocí stejnosměrného VN a zhodnotila vliv proměnných na výsledný produkt. Zároveň nastínila potenciální odvětví pro využití produkovaných nanovláknenných materiálů (např. kryty ran). V průběhu let bylo následně patentováno velké množství variant zvlákňovacích zařízení, která ve všech případech využila trysek k produkci vláknenných nebo nanovláknenných útvarů v různých formách. Všechny zmíněné varianty využití k produkci nanovláken měly zásadní nevýhodu v oblasti produkce. Při zvlákňování polymerních materiálů poskytovala zařízení výrobnost cca 0,1 g/hod. Tuto překážku se podařilo odstranit na půdě Technické Univerzity v Liberci vyvinutím zařízení Nanospider [9] a to v roce 2004.

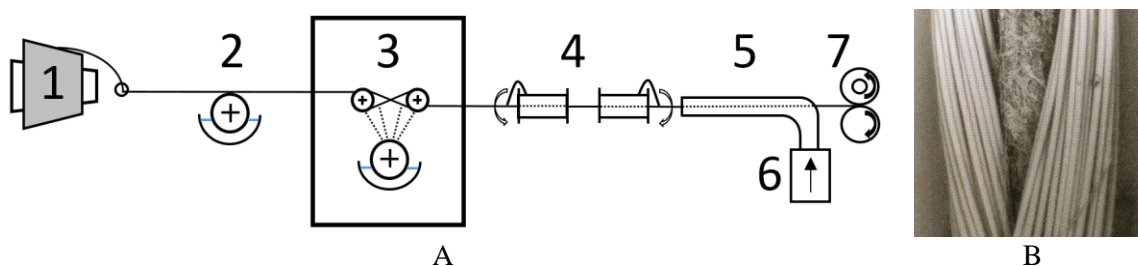


Obr. 3 – Schéma hladinového zvlákňování dnes známého jako Nanospider™ (A) a současná varianta stroje s drátovou elektrodou (B).

Zařízení Nanospider (Obr. 3A) dříve využívalo brodivý válec (3) na který se v důsledku otáčivého pohybu nanášel polymerní film. Film byl vystaven silnému elektrickému poli (v řádu desítek kV), vznikajícímu mezi brodivým válcem a protielektrodou (40). Na povrchu válce se začaly tvořit Taylorovy kužely, ze kterých bylo skrze trysky realizováno zvlákňování polymerního materiálu (2) jenž byl nanášen na podklad (72) tvořený netkanou textilií typu spun-bond.

### 3.1.2. VÝROBA PŘÍZOVÝCH ÚTVARŮ POMOCÍ DC ZVLÁKŇOVÁNÍ

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



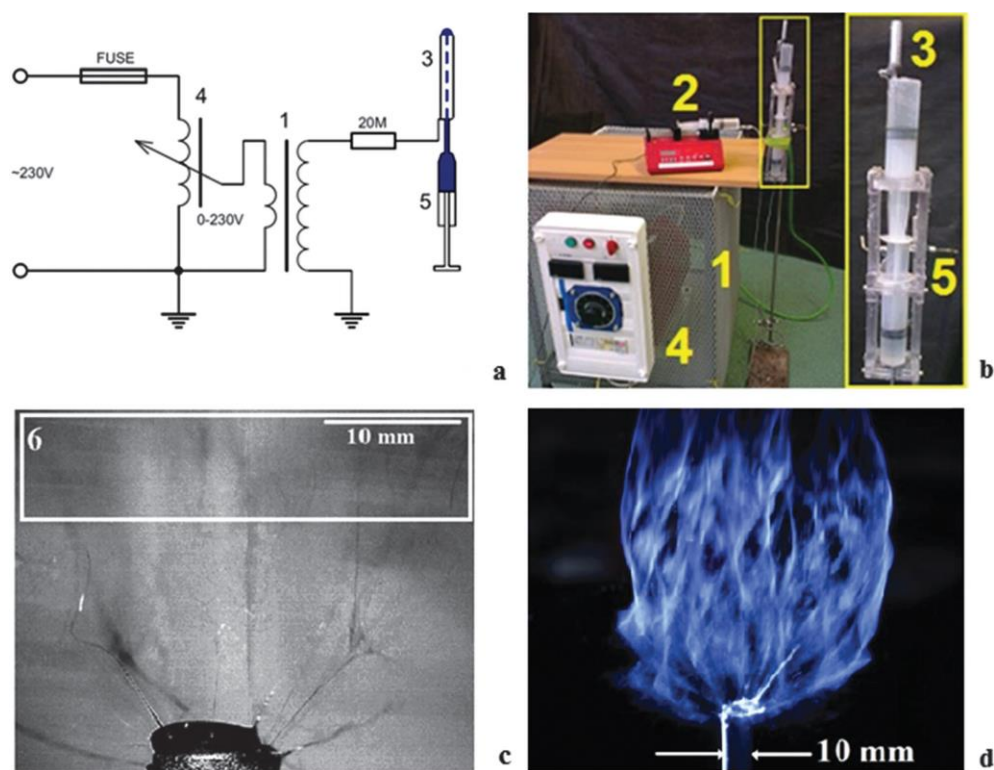
Obr. 4 – Modifikace Nanospideru (A) sloužící k produkci kompozitních přízí. SEM snímek kompozitní příze (B) upravený podle Jirsáka 2011

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



### 3.2. ZVLÁKŇOVÁNÍ STŘÍDAVÝM PROUDEM

V publikaci: „Efektivní AC bezjehlové a bezkolektorové zvlákňování za účelem produkce přízového útvaru“ uveřejněné v roce 2014 [11]. Článek popisuje zvlákňování polymerního roztoku PVB. Roztoky byly přivedeny na povrch duté cylindrické elektrody o průměru 1 cm pomocí dávkovací pumpy New Era NE-1000X skrze hydraulický převodník sloužící jako izolační prvek mezi pumpou a zdrojem vysokého napětí přivedeného na elektrodu. Zdrojem vysokého napětí byl ABB KGUG 36 s převodním poměrem 36 000/230 V. K regulaci výstupního napětí byl použit regulační transformátor Thalheimer-Trafowerke ESS 104. Schéma zapojení jednotlivých komponent je ukázáno na Obr. 5 – a, b.



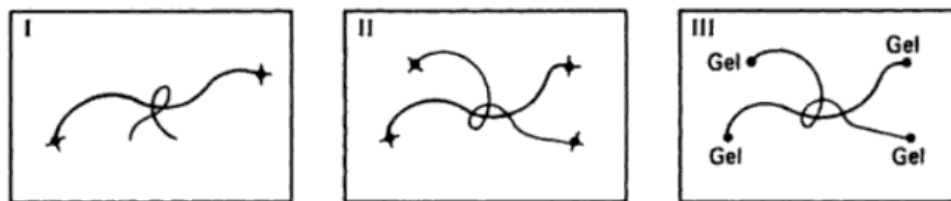
Obr. 5 – Popis experimentální sady pomocí elektrického schématu zapojení (a) a jeho skutečná podoba (b) s popsányi komponenty kde: 1 – VN transformátor, 2 – lineární pumpa, 3 – elektroda, 4 – regulační transformátor a (5) – hydraulický převodník. Vysokorychlostní záznam (c) ukazuje četné trysky vznikající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

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

Při řešení technologických problémů zpracovatelnosti různých materiálů bylo zjištěno, že receptury polymerních roztoků vhodných pro DC elektrické zvláknování nebyly často vhodné pro AC elektrické zvláknování. Řešení problémů navržené v této dizertaci spočívá v použití neobvyklých aditiv polymerních roztoků. Zároveň je navržen pravděpodobný mechanismus funkce daných aditiv v roztoku a jejich vliv na AC elektrické zvláknování spolu s charakterem výsledných vláknenných struktur.

### 3.3. STUPEŇ ZAPLETENÍ MAKROMOLEKUL

Při zvláknování polymerních roztoků má zřejmě velký vliv na zvláknitelnost polymerních materiálů tzv. stupeň zapletení neboli vzájemná míra interakcí mezi jednotlivými makromolekulami v roztoku. Pokud hovoříme o zapleteninách, je nutné definovat varianty, které mohou nastat uvnitř polymerního roztoku. V první řadě se jedná o fyzikální zapleteniny. Na Obr. 6 jsou prezentovány různé varianty fyzikálních zapletenin.



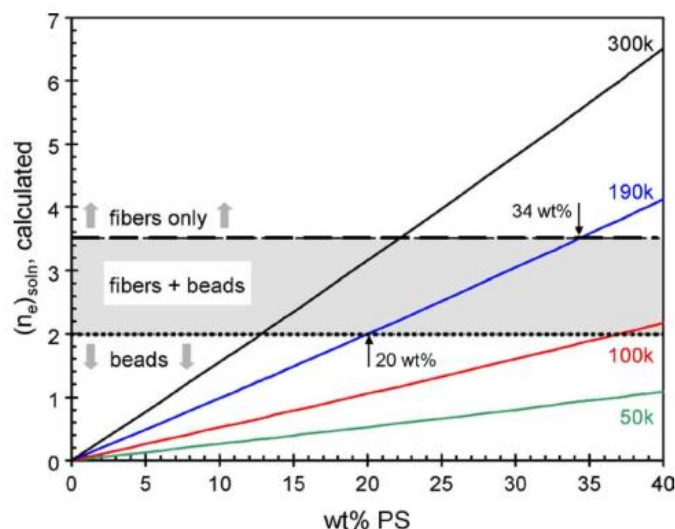
Obr. 6 – Příklady tvorby fyzikálních zapletenin mezi makromolekulami [Převzato z 13]

Mezi fyzikální zapleteniny můžeme s trochou nadsázky považovat i interakce polymerních řetězců s objemnými substituenty, které mohou způsobit „mechanické zaklesnutí“ s vedlejším řetězcem. Zmíněná zaklesnutí makromolekul mohou vést ke zvýšení viskozity v polymerním roztoku. Dalšími typy mezimolekulových interakcí jsou chemické síťování [13] nebo interakce dipólů [14, 15]. Pokud dojde k přiblížení dvou makromolekul, jejichž substituenty nebo atomy v hlavním řetězci vykazují nerovnovážné rozdělení náboje, může dojít k slabé mezimolekulové interakci ve formě Van der Waalových vazeb (řetězce s heteroatomy). Pokud jsou makromolekuly vystaveny elektrickému poli, může být očekávána změna hodnoty zmíněných sil vlivem dodatečné indukce náboje. Poslední nastíněná varianta interakcí je pravděpodobně zodpovědná za zvláštní chování roztoku PA 6 s přidáním dvojsytné  $H_2SO_4$  řešené v praktické části disertační práce.

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

V disertační práci je popsán vliv stupně zapletení polymerních řetězců na zvláknitelnost roztoku. V krátkosti je možné konstatovat, že podle publikace Shenoye [16] existuje určitá ideální hodnota zmíněného parametru, která umožňuje produkci nanovláknenného materiálu

bez defektů, pokud je roztok vystaven působení elektrického pole. V případě, že se stupeň zapletení liší výrazně od hodnoty 3,5 zapleteniny na 1 makromolekulu, dochází k tvorbě defektů ve vlákně (pod 3,5) nebo produkci vláken se zvýšenými průměry (nad 3,5). Při pokusu o přenos zavedeného roztoku PA 6 z technologie DC elektrického zvlákňování na novější variantu využívající AC zdroj VN byla snaha využít stupně zapletení k produkci homogenní nanovlákněné vlečky zvyšováním koncentrace polymerního roztoku. Předpoklad zlepšení kvality zvlákňování se prakticky nepotvrdil.



Obr. 7 – Vliv koncentrace a molekulové hmotnosti polymeru (Polystyren) na zvláknitelnost [16]

Dalším způsobem jak zvýšit interakci mezi makromolekulami by mohlo být obohacení roztoku o látku schopnou disociovat a umožnit zvýšenou mezimolekulovou interakci díky tzv. rezonančnímu chování amidové skupiny [17, 18]. Zmíněná amidová skupina může potenciálně interagovat s disociovanými ionty přidaného aditiva. Příkladem zmíněného aditiva může být  $H_2SO_4$  (kyselina sírová).



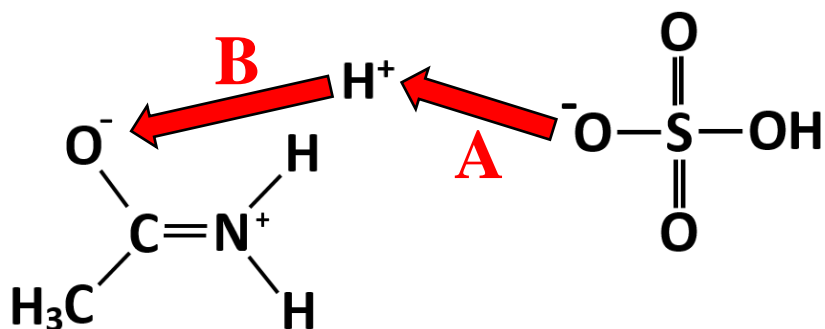
Obr. 8 – Rezonance amidové vazby, která je součástí PA 6 (A). Příklad kyseliny (B) sloužící jako aditivum, konkrétně  $H_2SO_4$  s vysokou disociací prvního i druhého stupně ve vodném prostředí

Rezonanční chování v amidové vazbě se projevuje nerovnovážným rozdělením náboje v segmentu mezi uhlíkem, kyslíkem a dusíkem. Rezonanční chování se projevuje:

- 1) Geometrický a magnetický rozdíl proti modelovému stavu CONH (Obr. 8)
- 2) Tuhá, přibližně planární konstrukce (definuje mnoho strukturních vlastností amidů)
- 3) Zásadní překážka rotace kolem amidové vazby

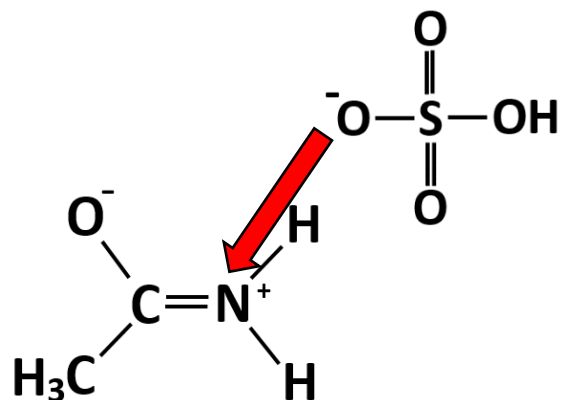
### 3.3.2. INTERAKCE KYSLÍKATÉ KYSELINY A AMIDOVÉ VAZBY

Pokud je do základního roztoku obsahujícího polymer PA 6 přidáno aditivum  $H_2SO_4$ , může nastat několik rozdílných interakcí mezi produkty disociující  $H_2SO_4$  a amidovou skupinou obsaženou v PA6. První druh interakce, který může nastat, je naznačený na Obr. 9, kdy vodík odštěpený od kyseliny sírové (Obr. 9A) je uvolněn do základního roztoku a může interagovat s kyslíkem v amidové vazbě. Jak bylo řečeno, vlivem nerovnováhy náboje v segmentu  $C-O=N$  získává kyslík parciálně záporný náboj a umožňuje tak vzájemnou interakci s odštěpeným vodíkem.

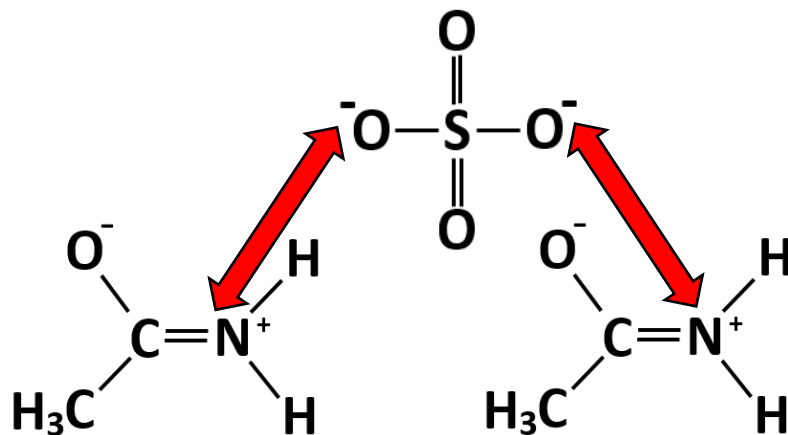


Obr. 9 – Disociace prvního řádu kyseliny  $H_2SO_4$  (Krok A) vedoucí k tvorbě kladně nabitého iontu vodíku. Jev je následován přiblížením vodíku k rezonující molekule amidu (Krok B)

Výstupem interakce mezi kyslíkem na amidové vazbě a vodíkem disociovaným z  $H_2SO_4$  není kovalentní vazba. Molekuly kyslíku nejsou chemicky navázány na makromolekulu PA 6. Jejich interakce je realizována skrze vodíkové můstky [16, 19] a je čistě fyzikální. Vodíkové můstky zvyšují objem makromolekul, čímž mohou omezeně přispět ke zvýšení stupně zapletení. Druhou interakcí mezi aditivem a amidovou vazbou může být navázání síranového aniontu, jehož výskyt v roztoku je velice pravděpodobný z důvodu silné disociace  $H_2SO_4$  v obou stupních. Zmíněný aniont (Obr. 10) může vytvářet obdobné fyzikální interakce, které jsou v jeho případě směřovány na dusík, který je díky rezonančnímu chování nabit částečně kladným nábojem. Popsané interakce (Obr. 9 a 10) se zřejmě vyskytují ve všech roztocích obohacených o kyseliny odštěpující 1 vodík. Může být vysloven předpoklad, že vzniklé nekovalentní vazby mezi disociovaným vodíkem a kyselinou interagující s dusíkem v amidové vazbě skrze záporně nabitý kyslík tvoří fyzikální překážku snižující smyk mezi blízkými makromolekulami.



Obr. 10 – Interakce mezi síranovým aniontem a amidovou vazbou



Obr. 11 – Interakce dvou amidových skupin realizovaná prostřednictvím síranového anionu

Dalším mechanismem, vycházejícím z předchozí interakce může být přiblížení dvou makromolekul obsahujících amidovou vazbu a jejich fyzikální propojení skrze disociovaný síranový aniont. Tento jev může být zodpovědný za vysrážení PA 6 roztoku při přidání nadkritické dávky  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (výskyt v experimentální části práce). Kyselina sírová na rozdíl od ostatních testovaných aditiv obsahuje dvě hydroxylové skupiny. Obě skupiny s největší pravděpodobností disociují stejně jako ve vodě (popsáno dříve). Díky tomuto hypotetickému jevu může být vysvětleno vysrážení roztoku a jeho propad naměřených hodnot viskozity proti roztokům s menší než kritickou dávkou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Toto chování může být potenciálně ověřeno přidáním jiných silných dikarboxylových kyselin schopných dvou stupňů disociace.

Disertační práce v plném znění obsahuje v teoretické části další podkapitoly zabývající se mimo jiné disociacemi kyselin, modifikováním PA 6 roztoků a vlivem elektrického pole na viskozitu polymerních roztoků [20].

#### 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

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

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

Uvedená měření mají za cíl podpořit hypotézu objasňující vliv kyselin na zlepšení zvláknitelnosti PA 6 roztoků vedoucí k tvorbě homogenní nanovláknenné vlečky, kterou je dále možné zpracovat pomocí dalších technologických kroků. V rámci autoreferátu budou prezentována vybraná měření a experimenty jejichž plný rozsah je možné dohledat v disertační práci.

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

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

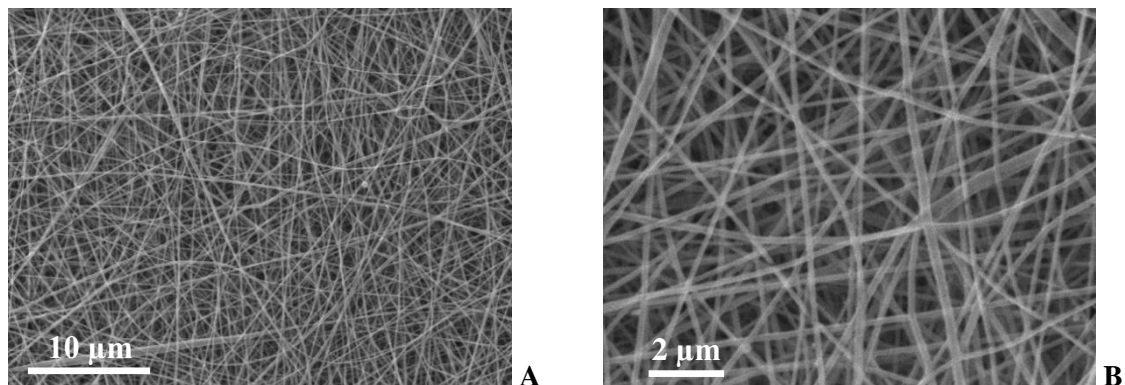
##### 4.1.1. ZVLÁKŇOVÁNÍ POMOCÍ STEJNOSMĚRNÉHO ZDROJE VN

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



Obr. 12 – Zvláknování základního roztoku PA6 z kapky pomocí DC zdroje (A) a srovnání se zvláknováním pomocí střídavého proudu (B)

Zvláknování roztoku na zařízení Nanospider, na kterém je již zpracování PA 6 zavedeno [22, 23] nepřineslo žádné komplikace a vedlo dle očekávání k jemným homogenním nanovlákněným vrstvám (Obr. 13).



Obr. 13 – PA 6 nanovlákněný produkt vyrobený na zařízení Nanospider

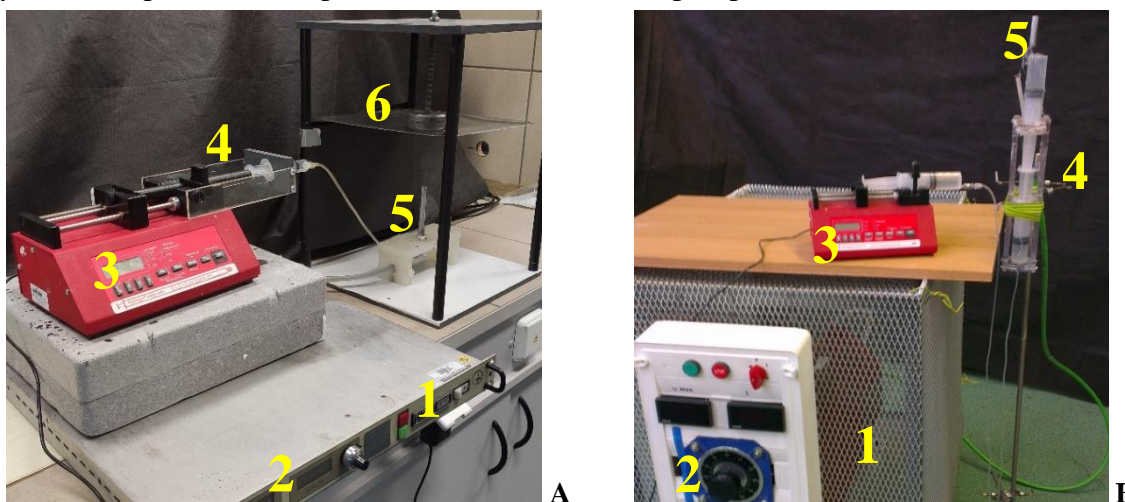


#### 4.1.2. POKUS SE ZVLÁKNĚNÍM PA 6 POMOCÍ STŘÍDAVÉHO ZDROJE VN

První pokus se zvlákněním identického roztoku pomocí AC zdroje vysokého napětí byl proveden s přivedeným vysokým napětím v rozmezí 20–37 kV a frekvencí 50 Hz sinusového průběhu. Vlákenný produkt byl tvořen v blízkosti elektrody a následně transportován do vzdálenosti přibližně 50 cm ve formě svazků vláken a velkého množství odletujících částic. Příčinou rozdílného projevu zvlákněvacího procesu je pravděpodobně značný rozdíl v dynamice procesu. Pokud je do procesu vnesena nestabilita zapříčiněná rychlou změnou polaritě přivedené na elektrodu, roztok v základním složení pravděpodobně není schopen uchovat optimální konfiguraci a při změně polaritě dochází ke snížení stupně zapletení řetězců. Tato hypotéza by vysvětlovala přítomnost odletujících vloček a vizuálně nestabilní projev zvlákněvacího procesu. Pokud by platil první předpoklad publikovaný v článku [16], zvlákněvací proces by měl být stabilizován a zlepšen zvýšením koncentrace polymeru v roztoku. Připravená koncentrační řada (8–20 % hmot.) nevykázala zlepšení zvlákněvacího procesu. Zásadní změna chování roztoku se nepotvrdila při zvlákněvacím z kapky ani následujících testech využívající přeplavovací elektrodu. Prvotní experimenty využívající ke zvlákněvacím střídavý proud byly do jisté míry shodné s konfiguracemi dříve využívanými pro laboratorní zvlákněvací polymerních roztoků pomocí stejnosměrného proudu [8].

#### 4.1.3. VÝCHOZÍ ZAŘÍZENÍ PRO ZVLÁKNĚNÍ POMOCÍ STŘÍDAVÉHO PROUDU

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



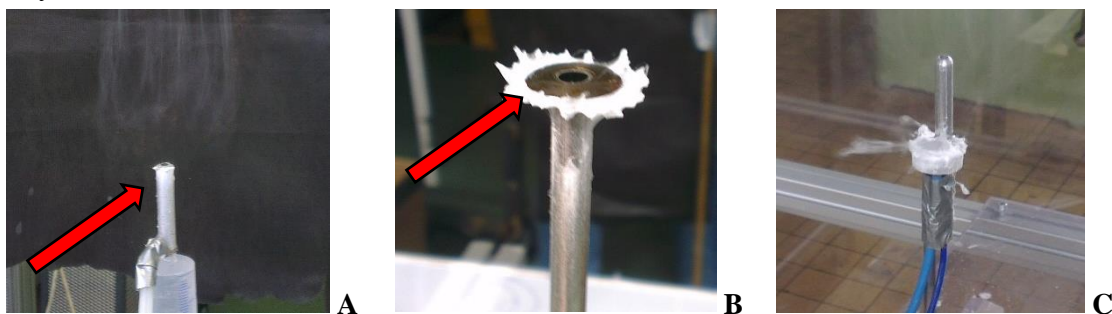
Obr. 14 – Srovnání experimentální sady pro DC (A) a AC (B) elektrické zvlákněvací s minimálním počtem komponent nutných pro aktivaci zvlákněvacího procesu s číslováním odpovídajícím ekvivalentní funkci jednotlivých prvků



Při přímém porovnání experimentální sestavy pro AC a DC elektrické zvlákňování (Obr. 14) je patrné že obě metody vyžadují vhodný zdroj vysokého napětí (1). V případě DC zvlákňování je regulace hodnoty VN a proudového omezení integrována ve zdroji. Zvlákňovací sada pro AC variantu využívá ve své základní variantě VN transformátor ABB KGUG 36 bez řízení výstupních hodnot zdroje. Z toho důvodu bylo nutné přidat do experimentální sady regulační transformátor Thalheimer-Trafowerke ESS 104 (2) umožňující nastavení výstupní hodnoty VN na hodnoty v rozmezí 0 – 36000 V a příslušně dimenzovaný ochranný VN odpor zapojený v obvodu vysokého napětí. Oba systémy využívaly k dávkování polymerního roztoku lineární pumpu (3) New Era NE-1000X. Izolace lineární pumpy je v případě DC zvlákňování realizována skrze plastový nástavec chránící pumpu. V případě AC zvlákňování byl do sady přidán hydraulický převodník (4). Zvlákňování je v obou případech realizováno z elektrody (5), na jejíž povrch ústí dávkovaný polymer, na který je souběžně přivedeno vysoké napětí ze zdroje. V případě DC systému dochází k tvorbě nanovláken v prostoru mezi elektrodou a kolektorem (6). Kolektor je v případě DC varianty nezbytný, a to z důvodu vybíjení nanovláčenného materiálu obsahující jeden typ polarity náboje. Pokud není v systému přítomen, je nemožné cílit vznikající vlákna do definovaného prostoru a produkovat je tak efektivním způsobem. Varianta AC zvlákňování nepotřebuje elektricky aktivní kolektor z důvodu střídání polarity a tím i tvorby elektricky neutrální nanovláčenné vlečky.

#### 4.1.4. KOMPLIKACE PŘI ZVLÁKŇOVÁNÍ BEZ PŘEPLAVOVÁNÍ ROZTOKU

Výše zmíněný základní systém pro zvlákňování pomocí střídavého proudu umožnil aktivovat kontinuální zvlákňovací proces po dobu 1–3 minut. Během zvlákňování se na elektrodě začala tvořit polymerní sušina (Obr. 15A, B), která začala omezovat schopnost roztoku zvlákňovat a tvořit nanovláčennou vlečku. Tento útvar bylo možné odstraňovat manuálně pomocí izolační tyče. Toto řešení problému bylo velmi neefektivní z důvodu ztráty polymerního materiálu ve formě odstraněné sušiny a kolísání homogenity nanovláčenné vlečky.

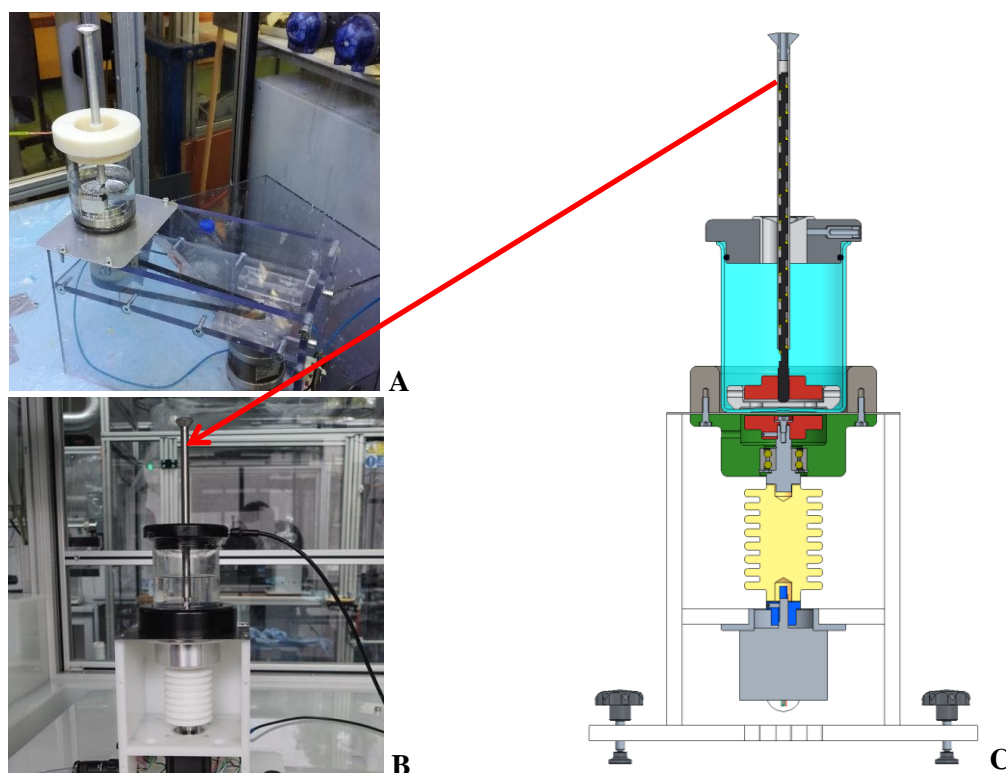


Obr. 15 – Příklady tvorby polymerní sušiny (A, B) na elektrodách s různou geometrií během zvlákňování PVB a nasazení první přeplavovací elektrody (C)

Řešením umožňujícím dlouhodobý provoz AC elektrického zvlákňování bylo využití přeplavovací elektrody (Obr. 15C), která byla zjednodušeným zařízením vycházejícím z patentu CZ 302876. Přeplavovací elektrodou je myšlen takový princip zvlákňování roztoku, kdy dochází k přeplavení roztoku přes hranu elektrody, kde je zvlákňován a následnému odčerpávání přebytečného roztoku z prostoru zvlákňování.

#### 4.2. VÝVOJ ZAŘÍZENÍ PRO AC ZVLÁKŇOVÁNÍ

Detailní popis vývoje zvlákňovacího zařízení umožňujícího vysoký stupeň opakovatelnosti experimentu, udržitelnost zvlákňovacího procesu a také zvýšení bezpečnosti obsluhy je popsán v disertační práci. Systémem využívaným pro všechny následující měření a experimenty se stala mnou navržena šroubová pumpa-patent 307745 [23]. Pumpa vychází principiálně z tzv. Archimédova šroubu [24, 25]. V textilních technologiích je princip distribuce materiálu pomocí šroubu přítomen mimo jiné v technologii Melt-blown [26], kdy je používán uvnitř vyhřívaného extrudéru [27] a dopravuje polymerní taveninu od zásobníku do zvlákňovací hubice.



Obr. 16 – Testovací verze šroubové pumpy (A) s řemenovým převodníkem mezi elektromotorem a magnetickou spojkou. Aktuální verze zařízení (B, C) sestavená ve spolupráci s KTS s vertikálním uspořádáním. Nákres převzat od Martina Jíry

Ve zkratce je možné šroubové čerpadlo (Obr. 16) popsat jako systém složený ze dvou komponent. Jedním je zásobník polymerního roztoku, který je kombinován se zvlákňovací elektrodou, druhým je pohonná jednotka zařízení. Čerpání je realizováno otáčením šroubu umístěného v dutině elektrody, který je spojen s permanentním magnetem. Magnet je roztáčen magnetickou spojkou umístěnou v pohonné jednotce. Pohon zařízení obsahuje krokový motor s volitelnou rychlostí otáček v rozmezí 0–600 ot./min. Roztok čerpaný na vrchol elektrody je přeplavován přes elektrodu, kterou může představovat např. elektroda s ostrou hranou, kulová elektroda atd. [28].

### 4.3. MATERIÁLY PRO ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6

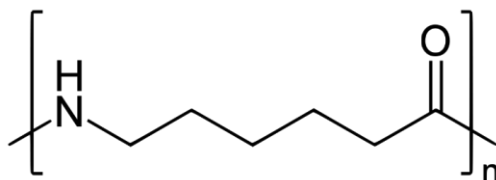
Všechny roztoky vyšetřované v rámci disertační práce obsahovaly polymerní materiál Ultramid B27 a dvojici karboxylových kyselin (kyselinu octovou a kyselinu mravenčí). Základní roztok složený ze zmíněných komponent byl v následující části disertační práce modifikován, aby bylo umožněno jeho zvlákňování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

#### 4.3.1. ULTRAMID B27 E 01

Pro měření a ověření hypotézy byl využit PA 6 od společnosti BASF [29]. Konkrétně Ultramid B27 E 01 certifikovaný pro použití v potravinářství. Mezi jeho deklarované vlastnosti patří snížená viskozita umožňující mísení polymeru a produkování monofilamentů. V Tab. 1 jsou uvedeny parametry polymeru poskytnuté výrobcem.

Tab. 1 – Parametry Ultramidu B27 E 01 poskytnuté výrobcem (BASF)

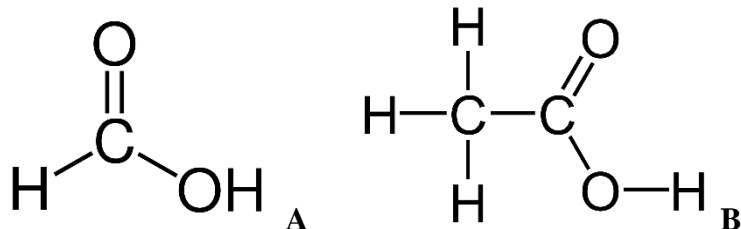
	Testovací metoda	Jednotky	Typická hodnota
Bod tání	Dle ISO 3146	°C	220
Hustota	Dle ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1,12
Sypná hustota		kg/m <sup>3</sup>	700
Velikost pelet		Mm	2–2,5
Tvar pelet			sférický
Absorpce vody 23°C/50% RH		%	2.2
Absorpce vody, saturace vodou při 23°C		%	8,5



Obr. 17 – Strukturní vzorec PA 6

### 4.3.2. ORGANICKÉ KYSELINY PRO PŘÍPRAVU ZÁKLADNÍHO ROZTOKU

Dvě základní organické kyseliny (Obr. 18) využívané pro přípravu základního roztoku PA 6 byly zakoupeny od společnosti PENTA. Jednalo se o kyselinu mravenčí [30] koncentrací 98 % o hustotě  $1,220 \text{ g/cm}^3$  a kyselinu octovou [31] o koncentraci 99 % a hustotě  $1,050 \text{ g/cm}^3$ .

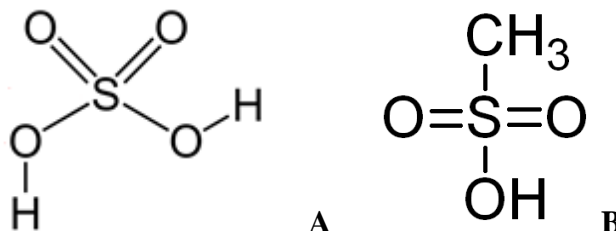


Obr. 18 – Kyselina mravenčí (A) a kyselina octová (B) [30, 31]

Kyselina mravenčí – disociační konstanta – 3,75 pKa (20 °C). Povrchové napětí – 37,13 mN/m (25 °C). Hustota  $1.220 \text{ g/cm}^3$ . Jedná se o slabou kyselinu. Kyselina octová – disociační konstanta: 4,76 pKa (25 °C). Povrchové napětí 27,10 mN/m. Hustota –  $1.050 \text{ g/cm}^3$ . Jedná se o slabou kyselinu.

### 4.3.3. ADITIVA VE FORMĚ KYSELIN

Z disertační práce jsou prezentována dvě vybraná aditiva zvyšující kvalitu zvláknovacího procesu: kyselina sírová [32] o koncentraci 96 % (Lachner), kyselina metansulfonová [33] o koncentraci 99 % (Sigma Aldrich)



Obr 19 – Kyselina sírová (A) a kyselina metansulfonová (B) [32, 33]

Kyselina sírová – disociační konstanty: 3,0 pKa (25 °C) pro  $H_2SO_4$  a 1,92 pKa (25 °C) pro  $HSO_4^-$ . Povrchové napětí – 51,7 mN/m (50 °C). Hustota  $1,8302 \text{ g/cm}^3$ . Silná kyselina. Po první disociaci (odštěpení  $H^+$ ) se stává slabou kyselinou a dále disociuje. Kyselina metansulfonová. Hustota –  $1,48 \text{ g/cm}^3$ . Disociační konstanta: -1,86 pKa (25 °C). Silná kyselina. Povrchové napětí – 54,52 mN/m (25 °C).

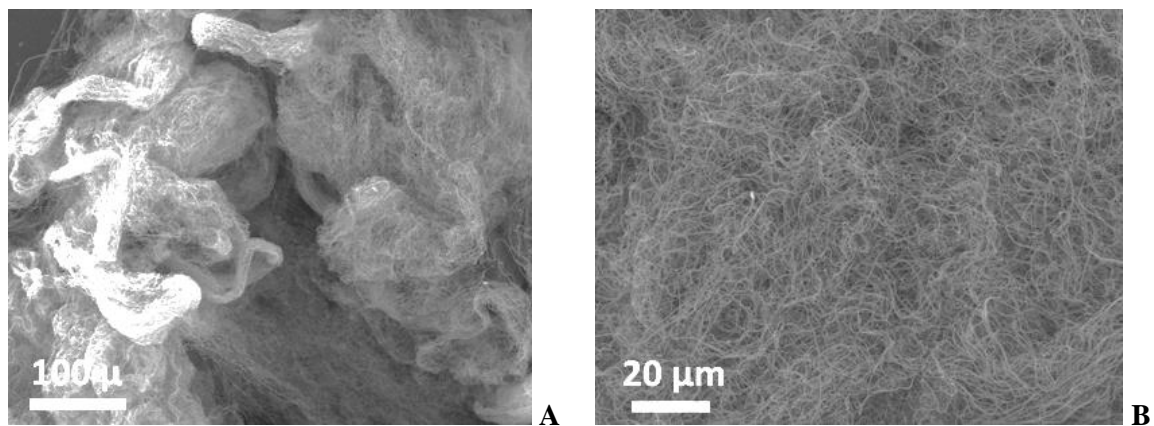
#### 4.4. KONTINUÁLNÍ ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6

Z důvodu dlouhodobé udržitelnosti zvláknovacího procesu PA 6 byl proces přenesen na přeplavovací elektrodu. Ta umožňuje dlouhodobé zvláknování polymerních roztoků. Jak je patrné ze snímků pořízených během zvláknování PA 6 s využitím přeplavování (Obr. 20), v porovnání s předcházející konfigurací využívající stacionární kapku dochází při efektu přeplavení k další degradaci procesu zvláknování. Roztok, který je přeplavuje přes hranu elektrody, generuje pouze vločky. Ty se nahodile rozptylují v okolí elektrody. Popsané chování znemožňuje efektivní sběr materiálu (např. na rotující kolektor) nebo jeho nanášení na přízové nosiče. Zmíněné technologické limitace neumožňují jakoukoliv efektivní práci s tímto materiálem.



Obr. 20 – Příklady zvláknování PA 6 roztoku pomocí přeplavovacích elektrod

Předpoklad nízké kvality materiálu produkovaného na přeplavovacích elektrodách nebyl potvrzen po provedení analýzy vločkového materiálu (Obr. 21) na elektronovém mikroskopu. Při zkoumání záznamů bylo zjištěno, že vločky jsou tvořeny shluky nanovláken o průměrech, které nepřesahují hodnotu 200 nm. Nanovláknenný produkt nevykázal žádné defekty jako kapky nebo poškozená vlákna.



Obr. 21 – Nanovláknenný produkt ve formě vločky (A) a snímek s větším přiblížením (B) ukazující vrstvu bez defektů

V souladu s literaturou byl vysloven následující předpoklad: Pokud bude zvýšen stupeň zapletení makromolekul v roztoku, je pravděpodobné, že pohyb makromolekul uvnitř roztoku bude limitován a jejich zvýšená stabilita konfigurace uvnitř roztoku lépe odolá změnám polaroty VN a pohybu při přelavení přes hranu zvláknovací elektrody.

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

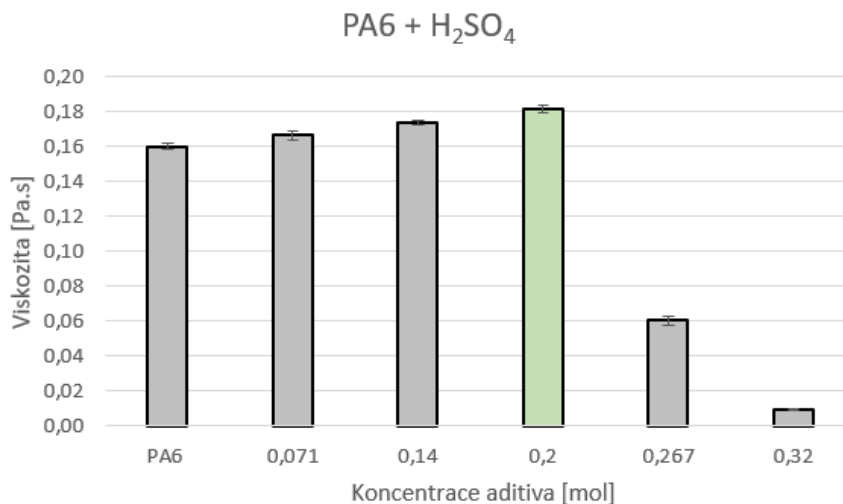
Po vyhodnocení prvních kalibračních experimentů (zjištění přibližných dávek aditiv) byla vybrána dvě aditiva (kyselina sírová a metansulfonová) pro přesnější experiment zkoumající vliv přidání na kvalitu zvláknovacího procesu. Dávka základního roztoku ve šroubové pumpě činila 100 g. Aditivum bylo přidáváno v rozdílných dávkách (postupné zvyšování podílu přídavku v pěti krocích). Množství aditiva bylo zvoleno v takových dávkách, aby první (nejmenší) dávka umožnila zvláknování PA6 v minimální kvalitě poskytující vzorek ve formě nanovláken. Vzorek číslo 3 měl představovat optimální množství aditiva pro zvláknování ve formě kompaktní nanovláknenné vlečky. Vzorek číslo 5 měl být na hranici zvláknitelnosti. Tento předpoklad se podařilo naplnit. Při experimentu se zvláknováním pomocí  $H_2SO_4$  byly dávky na 100 g roztoku následující:

Tab. 2 – Zvláknitelnost základního roztoku PA6 s kyselinou sírovou s hodnocením zvláknovacího procesu

Aditivum [mol/l]: $H_2SO_4$ (96 %) – Molární koncentrace [c]	Kvalita zvláknování
0,071	Začíná slabě zvláknovat
0,140	Špatné zvláknování
0,200	Optimální proces (vzorek)
0,267	Mírné zhoršení (vysrážení)
0,320	Vydělení roztoku (nezvláknuje)

Polymerní roztok byl analyzován na rotačním viskozimetru HAAKE–Rotovisco. Bylo provedeno měření roztoku PA 6 na počátku zvláknování a zbytkového roztoku. Jako rotační prvek viskozimetru byl zvolen nástavec C35/1° Ti. Otáčky byly nastaveny na hodnotu 500 ot/min. Experiment odpovídal předpokládanému chování dle kalibračního měření. Výsledná vizuální kvalita zvláknovacího procesu je slovně ohodnocena v Tab. 2. V souladu s literaturou bylo provedeno měření viskozity indikující zvýšený stupeň zapletení. Jak je patrné z grafu (Obr. 22),  $H_2SO_4$  má za následek postupné zvyšování viskozity měřených vzorků. Změna chování nastává po překročení kritické koncentrace aditiva, která ve svém důsledku vede k vysrážení roztoku a rapidnímu poklesu viskozity.





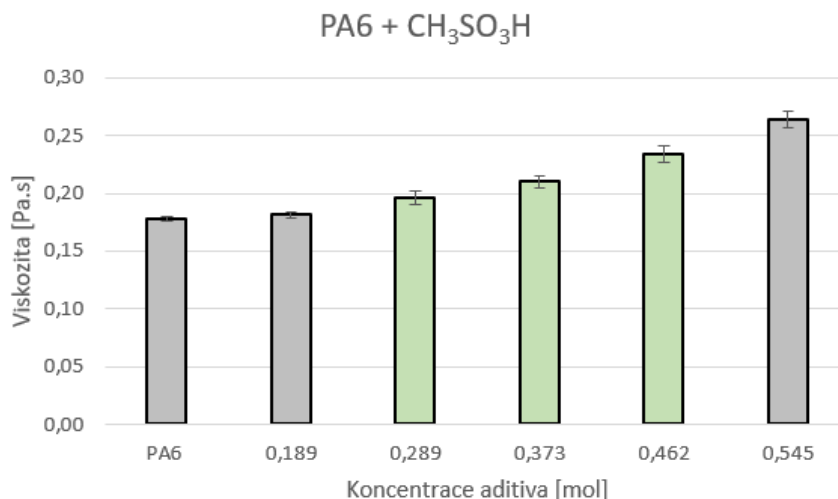
Obr. 22 – Hodnoty viskozity roztoků PA 6 s rozdílnou dávkou přidané H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zvýrazněná hodnota (zelený sloupec) ukazuje optimální dávku z hlediska kvality/zpracovatelnosti zvlákňování

Obdobné měření jako v případě H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aditiva bylo provedeno pro roztok obohacený o CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Kyselina metansulfonová vykazala zvýšený požadavek na dávky aditiva (Tab. 3) ve srovnání s kyselinou sírovou. Toto chování může být vysvětleno sníženou schopností disociovat (na rozdíl od H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je schopna odštěpit jen jeden vodík).

Tab. 1 – Zvláknitelnost základního roztoku PA6 s kyselinou metansulfonovou s hodnocením zvláknovacího procesu

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

V případě přidání CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H nedochází k vysrážení vzorku a viskozita stoupá se zvyšující se dávkou aditiva. Z porovnání viskozitních měření H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (Obr. 23) je patrné, že při přidávání aditiva nad optimální hodnotu v roztoku dochází ke zhoršení zvláknovacího projevu i v případě, že nedochází k výrazným změnám ve viskozitě. Viskozita byla dále měřena v dynamickém režimu viskozimetru a výsledky prezentované v disertační práci korespondují se zde prezentovanými hodnotami.

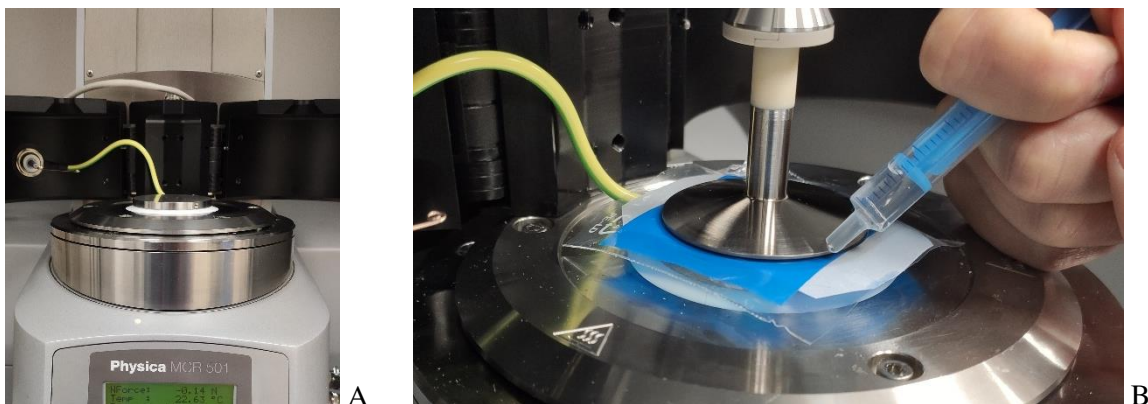


Obr. 23 – Hodnoty viskozity roztoků PA 6 s rozdílnou dávkou přidané CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Zvýrazněné hodnoty (zelené sloupce) ukazuje optimální dávku z hlediska kvality/zpracovatelnosti zvlákňování

#### 4.6. MĚŘENÍ VISKOZITY V ELEKTRICKÉM POLI

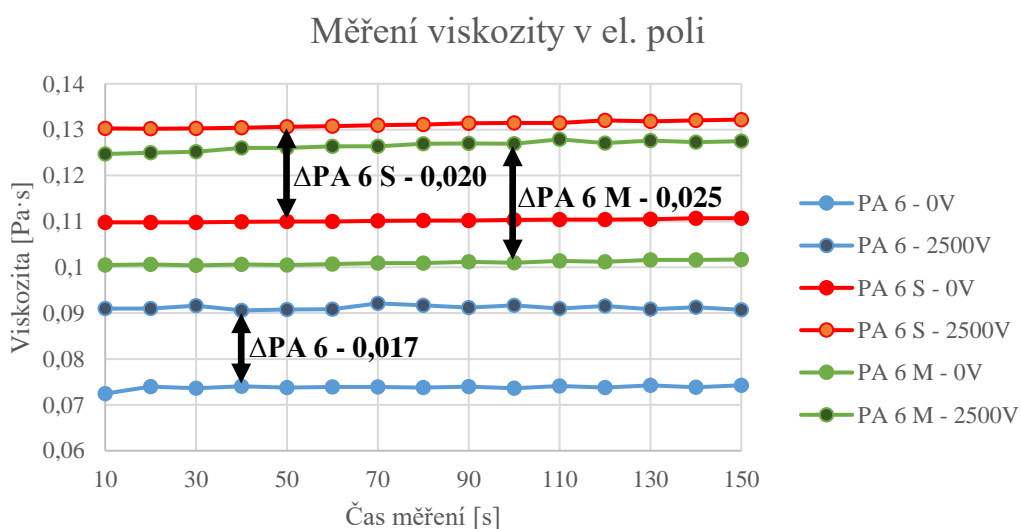
Po provedení několika měření fyzikálních vlastností základního roztoku PA 6 a roztoků obohacených aditivou byl pozorován určitý trend roztoků ukazující postupné zvyšování vodivosti a viskozity (s výjimkou vysrážení pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Je nutné zmínit, že všechna vyšetřování roztoků byla prováděna bez přiložení vysokého napětí, a tudíž přítomnosti elektrického pole. V teoretické části disertační práce jsou popsány publikace zabývající se změnou fyzikálního chování polymerních roztoků v elektrickém poli. Publikace Peer [20] ukázala možnost měřit viskozitu polymerního roztoku s přiloženým stejnosměrným napětím. Roztok PA 6 a jeho varianty s kyselinou metansulfonovou a sírovou v pro zvlákňování optimální dávce byly proměřeny na shodné konfiguraci. Měřicí zařízení MCR501 v geometrickém uspořádání deska–deska bylo napájeno stejnosměrným zdrojem VN (HCP 14-12500) shodujícím se se zdrojem uvedeným v publikaci Peer. Měření bylo realizováno na reometru MCR 501 (Obr. 24A) vybaveného konfigurací deska–deska. Statická část reometru byla po prvotních testech modifikována o PE (polyetylenovou) fólii (Obr. 24B) a to z důvodu vysoké vodivosti vzorku znemožňující provést měření. Rychlost otáčení byla nastavena na hodnotu 21,4 ot. za minutu.





Obr. 24 – Měření vlivu elektrického pole na viskozitu polymerního roztoku prováděné na zařízení MCR501 (A) v konfiguraci deska–deska. Upravená statická část viskozimetru s PE fólií (B)

Měření připravených vzorků probíhalo ve dvou krocích. Nejprve byla viskozita daného vzorku změřena bez přítomnosti VN. Měření probíhalo po dobu 150 sekund. V druhém kroku bylo na vložený vzorek přivedeno VN 12,5 kV s proudovým omezením 1 mA a měření bylo opakováno. Odpařování rozpouštědla bylo minimalizováno přikápnutím oleje (Lukosiol) na kontakt mezi horní deskou viskozimetru a PE fólií (Obr. 24 B). Tímto byl omezen přístup vzduchu na povrch polymerního roztoku a nemělo by tak docházet k výraznému odpařování rozpouštědla. Je nutné uvést, že během kalibrace vzdálenosti mezi horní deskou viskozimetru a PE fólií docházelo k nastavení rozdílných hodnot mezery (GAP 0,5–0,7 mm) z důvodu nedokonalé rovnosti fólie. Dvojice měření každého vzorku probíhalo při nastavení stejné hodnoty mezery.



Obr. 255 – Porovnání naměřených viskozit vybraných roztoků bez a s elektrickým polem. Vyznačené změny po aktivaci elektrického pole jsou průměrnými hodnotami daného měření

Výsledné hodnoty viskozit pro vybrané polymerní roztoky jsou prezentovány na Obr. 25. Vzorek PA 6 byl měřen s nastavenou vzdáleností 0,5 mm, vzorek s aditivem ve formě kyseliny sírové (PA 6 S) měl nastavenou vzdálenost 0,8 mm a vzorek obsahující kyselinu metansulfonovou (PA 6 M) 0,7 mm.

Tab. 4 – Porovnání viskozity a viskozity naměřené v elektrickém poli

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

Rozdíl v různých šířkách mezery způsobených úpravou zařízení znemožňuje přímé porovnání počátečních hodnot viskozity napříč rozdílnými vzorky. Měření porovnávající viskozity roztoků bez přítomnosti elektrického pole byla provedena v předchozí části práce. Výstupem tohoto konkrétního experimentu je zjištění, že pokud je námi zvolená sada roztoků PA 6 vystavena elektrickému poli, každý vzorek vykazuje zvýšení viskozity (Tab. 4), které se pohybuje v rozpětí 19–25 % v porovnání s měřením provedeným bez elektrického pole. Měření Peer [20] ukazují, že změna viskozity po vystavení elektrickému poli je dobře měřitelná při nízkých otáčkách viskozimetru. Pokud je roztok vyšetřován při vystavení silnému mechanickému namáhání, elektrické síly v roztoku projevující se změnou viskozity jsou potlačeny. Projev elektrických sil v pomalu se pohybujícím roztoku můžeme považovat za snahu makromolekul orientovat se v elektrickém poli do takové konfigurace, která klade zvýšený odpor vůči pohybu viskozimetru vedoucí ke změření zvýšené viskozity roztoku.

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

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

Tab. 5 – Opticky změřené parametry zvlákňování roztoků na bázi PA 6 vyšetřené na rychlokamerových záznamech. Posledním údajem v tabulce je procentuální vyjádření času, během kterého roztok zvlákňoval v dané půlvině signálu

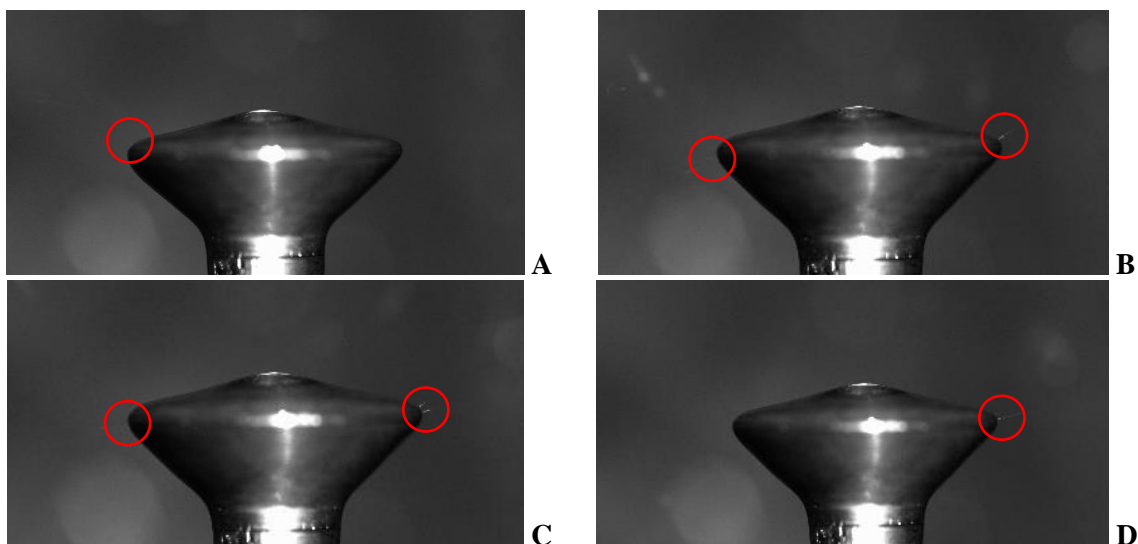
Sinus (Polarita)	PA 6		PA 6 + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		PA 6 + CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	
	+	-	+	-	+	-
Snímky	13,90	15,30	19,10	18,60	18,20	17,30
Sm. odch.	3,70	1,62	0,94	1,28	1,60	1,95
Čas zvl.(s)	0,0046	0,0051	0,0064	0,0062	0,0061	0,0058
% Signálu	46	51	64	62	61	58

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

Na následujících stranách jsou uvedeny příklady destabilizace přeplavovaných roztoků na bázi PA 6 pomocí střídavého vysokého napětí sinusovým signálem o frekvenci 50 Hz. Shrnutí výsledků analýzy v kladné i záporné půlvině je ukázáno v Tab. 5. Pro PA 6 bez aditiv je charakteristický kratší čas zvlákňování při srovnání s roztoky obohacenými o aditivum umožňující stabilní zvlákňování. Obrazový záznam byl pořízen při důkladném zaostření na hranu elektrody vedoucí k jasné detekci vzniku Taylorových kuželů a následných trysek. Nevýhodou této varianty byla nemožnost detekovat vzniklé kužely orientované směrem na kameru z důvodu nízké hloubky ostrosti záznamu. Každý údaj uvedený v Tab. 5 byl analyzován z deseti různých průběhů dané funkce a v tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty. Na rozdíl od plného znění disertační práce je v autoreferátu předloženo omezené množství záznamů. Jedná se konkrétně o reakci základního roztoku PA 6 a roztoku obohaceného aditivem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a jejich reakce na sinusový signál.

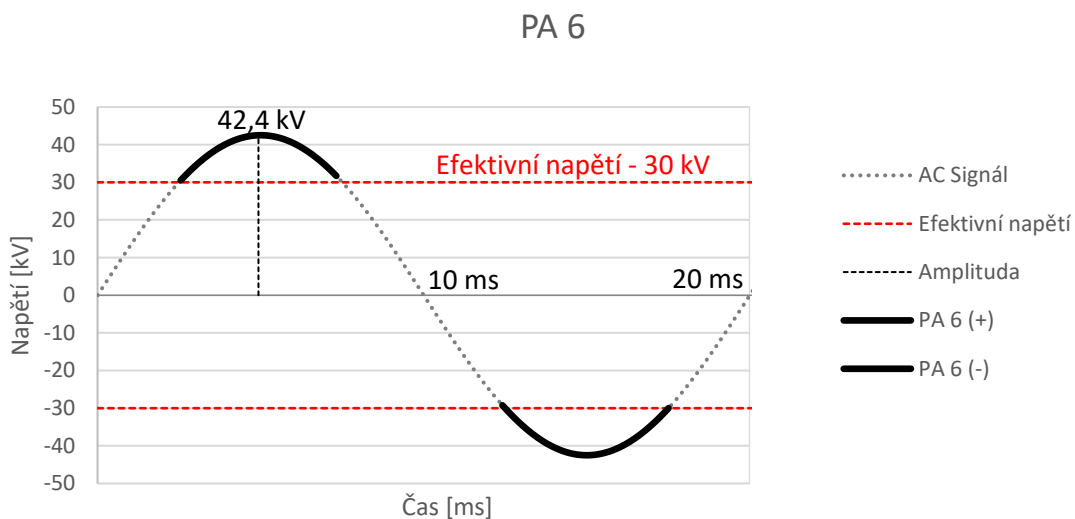
#### 4.7.1. ZVLÁKŇOVÁNÍ ZÁKLADNÍHO PA 6 ROZTOKU

Analýza základního PA 6 roztoku ukázala tvorbu obtížněji pozorovaných Taylorových kuželů. Ze záběrů je patrná krátká doba, po kterou byl kužel stabilní. Ve snímaném se vyskytovalo velké množství nanovlákných vloček. Na Obr. 26 je zobrazen postupný průběh zvlákňování v kladné půlvině sinusového signálu.



Obr. 26 – Průběh zvlákňování základního PA 6 roztoku. Časová prodleva mezi snímkem (A) zobrazující první záznam tvorby Tylorova kuželu a (D) zobrazující zborcení posledního kuželu byl 0,0046 s

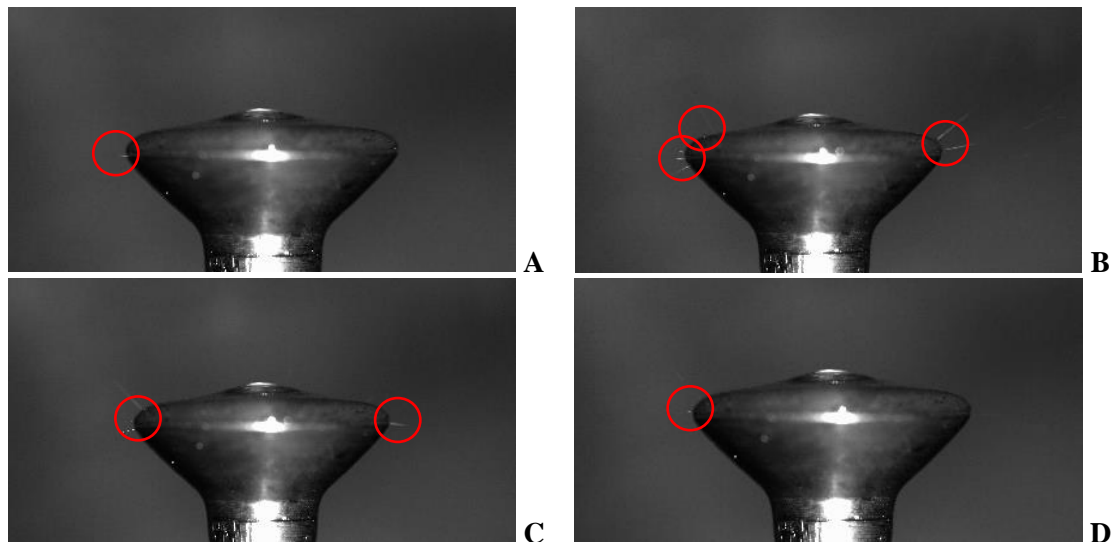
Analyzování záznamů ukázalo zvlákňování v předpokládané oblasti amplitudy signálu (Obr. 27). Tvorba Taylorových kuželů započala stabilně po průtnutí hodnoty efektivního napětí VN (30 kV), pokračovala v oblasti amplitudy (42,4 kV) a byla ukončena v oblasti poklesu pod hodnotu efektivního napětí. Výsledky se shodují s předpokladem zvlákňování v oblasti s nejvyšší energií v roztoku.



Obr. 27 – Sinusový signál s vyznačenou oblastí zvlákňování v kladné a záporné půlvlně

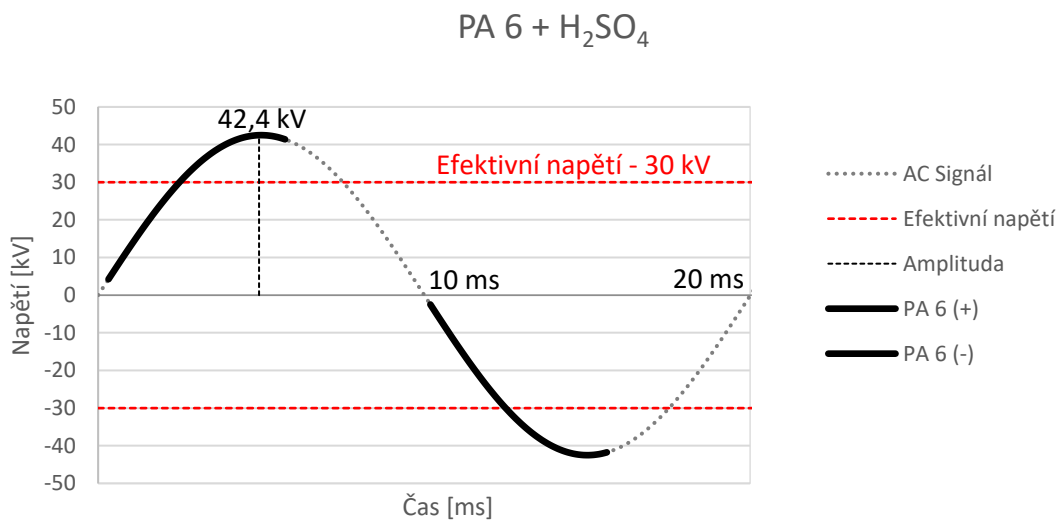
#### 4.7.2. ZVLÁKŇOVÁNÍ PA 6 ROZTOKU S $H_2SO_4$

Jak je patrné z Obr. 28, v případě analyzování roztoku obohaceného o optimální dávku  $H_2SO_4$  (viz. předchozí měření) došlo k tvorbě většího množství lépe viditelných Taylorových kuželů (o větším průměru) přecházející v lépe viditelnou stabilní část polymerní trysky.



Obr. 28 – Průběh zvlákňování PA 6 roztoku s aditivem kyseliny sírové. Časová prodleva mezi snímkem (A) zobrazujícím vytvoření prvního Taylorova kuželu a snímkem (D) zobrazující zborcení posledního kuželu byl 0,0064 s

Prozkoumání záznamu budící funkce (Obr. 29) se záznamem zvlákňování přineslo nepředpokládaný výsledek. Roztok s aditivem  $H_2SO_4$  započal zvlákňování při dosažení cca 3 kV vysokého napětí a ukončil zvlákňování v prostoru poklesu napětí za amplitudou.

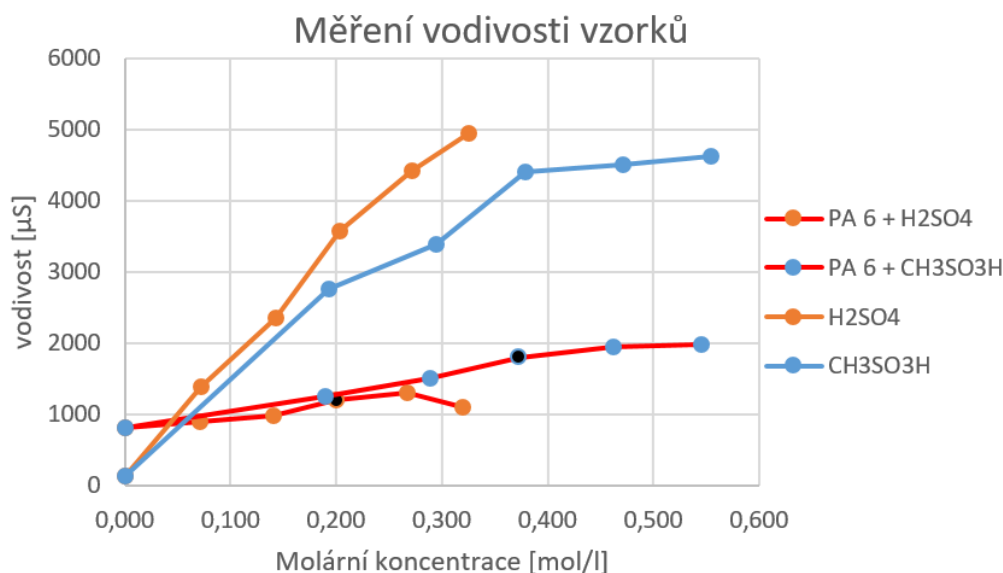


Obr. 29 – Sinusový signál s vyznačenou oblastí zvlákňování v kladné a záporné půlčlně

V disertační práci je popsána hypotéza, vyjadřující se k omezené době, po kterou je v dané půlvině roztok schopen zvláknovat (patrně zejména při vyšetřování obdélníkového signálu). Lze předpokládat, že uvnitř roztoku dochází k připravení určitého množství makromolekul, které jsou v dané půlvině zvlákněny. Po vyčerpání připravených makromolekul dochází k výraznému omezení bohatosti zvláknování. Toto zjištění otevírá další oblast výzkumu a zejména optimalizace budících signálů směřující ke zvýšení výrobnosti procesu AC zvláknování.

#### 4.8. MĚŘENÍ VODIVOSTI ROZPOUŠTĚDLOVÝCH SYSTÉMŮ SPOLU S POLYMERNÍMI ROZTOKY

Do všech měřených roztoků bylo přidáno definované množství aditiva, které poměrově odpovídalo pokusům se zvláknováním. Množství aditiva v jednotlivých vzorcích je uvedeno v Obr. 30. Při měření vodivosti roztoků pomocí zařízení Eutech Instruments CON 510 vybaveného sondou K10/6MM8. Jedná se o speciální sondu pro měření agresivních (např. kyselinových roztoků), která má skleněný plášť, uvnitř kterého jsou umístěny dvě elektrody s nánosem platinové černi ve vzdálenosti 5 mm. Měřicí rozsah zařízení byl 10  $\mu\text{S}$  – 200 mS.



Obr. 30 – Vliv vodivosti roztoků v závislosti na přidané dávce aditiva s vyznačením optimální dávky

Při měření zvyšující koncentrace kyseliny sírové přidané do polymerního roztoku bylo možné měřit vodivost do 4. vzorku s aditivou. Při této koncentraci již došlo k vysrážení (zakalení roztoku), ale při vertikálním pohybu sondy (změně hloubky ponoření) nedocházelo k výrazné změně vodivosti vzorku.

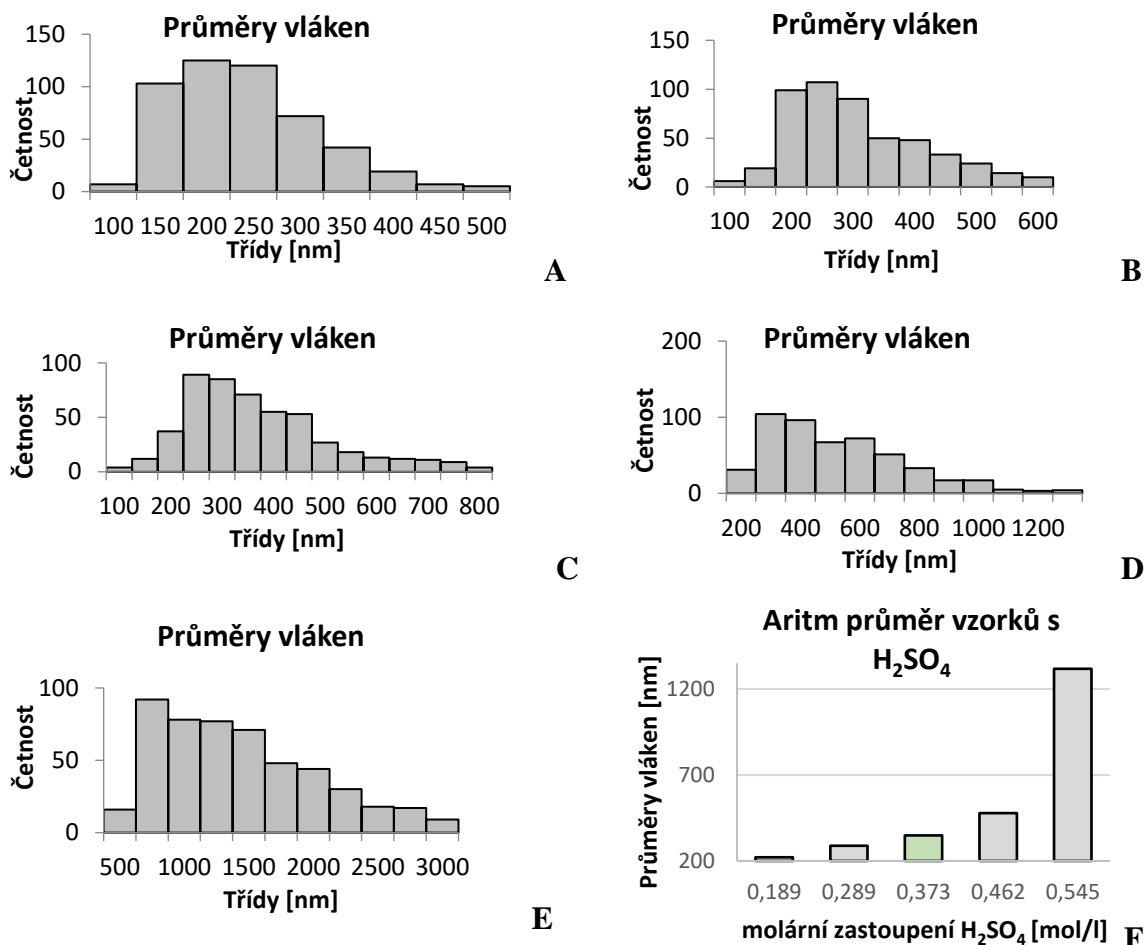
Při měření vzorku č. 5 s maximální měřenou dávkou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  došlo k výraznému vydělení roztoků a sonda naměřila rozdílné hodnoty u dna vzorku a na jeho povrchu. I přes zvláštní chování roztoků jsou tyto hodnoty uvedeny z důvodu schopnosti šroubové pumpy čerpat a zvláknit roztok. Hodnota vodivosti byla nejvyšší při přidání jedné dávky  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a při postupném zvyšování koncentrace se ustálila až do tvorby sraženin. Srovnání hodnot vodivosti rozpouštědlových systémů a odpovídajících polymerních roztoků obohacených o kyslíkaté kyseliny je prezentováno na Obr. 30. Je patrné, že nejnižších vodivostí ( $\mu\text{S}$ ) dosáhl základní rozpouštědlový systém tvořený kyselinou octovou a mravenčí. Kyselinový roztok i roztok obsahující PA 6 vykázal postupné zvyšování vodivosti se zvyšující se dávkou kyselinových aditiv. V grafu jsou zvýrazněny optimální dávky aditiva (černě) umožňující bohaté zvláknění pomocí AC zdroje VN. Tato hodnota aditiva odpovídající vzorku 3 vykázala vodivost  $1198 \mu\text{S}$  v případě  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $1797 \mu\text{S}$  při přidání  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ .

#### **4.9. PRŮMĚRY VLÁKEN S ADITIVY $\text{H}_2\text{SO}_4$ A $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$**

Přidání aditiv do základního roztoku, který neumožnil zvláknění (s využitím přeplavovacích elektrod) bylo nutné vyhodnotit i z hlediska průměru vláken, případných defektů nebo atypické morfologie. Byl vysloven předpoklad (v souladu s článkem Shenoye), že se zvyšující se dávkou aditiva v základním roztoku bude stoupat průměrná hodnota tloušťky produkovaných nanovláken. Experiment s kyselinou sírovou i kyselinou metansulfonovou byl realizován pomocí zvláknění sady pěti vzorků se zvyšující se koncentrací aditiva jako v předešlé části práce. Průměry vláken byly na každém vzorku naměřeny 500x. Ze souboru dat byl následně vytvořen histogram četnosti aritmetického průměru tloušťky vláken. V autoreferátu je prezentováno měření průměrů s aditivem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a to z důvodu nejvýraznější změny hodnot.

##### **4.9.1. MĚŘENÍ PRŮMĚRŮ VLÁKEN S $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Soubor grafů prezentující histogramy průměrů vláken a soubor aritmetických průměrů tloušťky nanovláken v závislosti na dávce aditiva ukazují výsledky (Obr. 31), které korelují s trendem zvyšující se viskozity polymerního roztoku.



Obr. 31 – Histogramy průměrů nanovlákných produktů při zvyšujících se dávkách aditiva  $H_2SO_4$  (A - E). Výsledná hodnota průměru nanovláken v závislosti na dávce aditiva (F)

Určitý rozpor nastává při měření průměrů vláken u vzorku D a E představující vzorky po vysrážení. Pokud ale uvažujeme, že polymerní roztok je vysrážený, dochází pravděpodobně ke zvlákňování aglomerátů, které jsou během zvlákňovacího procesu příliš odolné vůči změně geometrie v zóně zvlákňování a uchovávají si tak průměr definovaný vzniklý při průchodu Taylorovým kuželem. Obdobný trend byl pozorován i v případě vyšetřování roztoků s aditivem kyseliny metansulfonové (viz. dizertační práce). V tomto případě byl nárůst průměrů vláken pozvolnější. Z grafů je patrné, že výsledné histogramy nevykazují normální rozdělení. Tento jev je způsoben samotnou podstatou AC elektrického zvlákňování, kdy dochází k zachování vystavěných Taylorových kuželů a polymerních trysek při změně polarity, pokud je jejich hmota dostatečně velká. Masivní trysky se nehroubí, pokud prochází sinusový signál nulovou hodnotou napětí a během zvlákňování v následující půlčluně generují vlákna o větším průměru.



## 5. ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A NOVÝCH POZNATKŮ

V rámci disertační práce byla popsána technologie střídavého elektrického zvláknování a její specifické projevy. Mezi ty je možné zařadit odlišný způsob technologického zpracování produktů, kterého je dosaženo díky elektrické neutralitě nanovláknenného produktu. Hlavním tématem práce bylo vyšetřování zvláknitelnosti PA 6 roztoků pomocí AC zdroje vysokého napětí. V teoretické části práce bylo prezentováno několik publikací, které vyšetřují zvláknitelnost různých polymerních roztoků pomocí stejnosměrného elektrického pole [24] nebo poukázaly na změnu viskozity suspenzí či roztoků po vystavení elektrickému poli [26, 27]. PA 6 rozpuštěný v kyselinách mravenčí a octové, využívaný pro stejnosměrné zvláknování, nebylo možné zvláknit pomocí pole střídavého. Jeho přenos na vyvinutou přeplavovací elektrodu napájenou střídavým polem VN neumožnil produkci nanovláknenného materiálu, který by byl dále technologicky zpracovatelný. Zvláknování střídavým proudem je značně dynamický proces, který při frekvenci 50 Hz vnesl do roztoku 100x změnu polarity během 1 sekundy. Z několika provedených experimentů snažících se o optimální zvýšení stupně zapletení se jako úspěšný ukázal experiment s využitím tzv. rezonance v amidové vazbě. Do základního roztoku byly přidány kyseliny schopné disociace neboli odštěpení vodíku vedoucí k vytvoření vodíkového kationtu a patřičného aniontu [32]. Předpokladem bylo vytvoření slabých elektrických vazeb mezi rezonující amidovou vazbou a produkty disociovaných kyselin. Zmíněné vazby by v dostatečném počtu mohly vytvořit určitý stabilizující prvek makromolekul vystavených střídavému elektrickému poli.

Z několika vyšetřovaných kyselin byly pro přesnější měření zvoleny kyselina sírová schopná silné disociace v obou stupních (dvě OH skupiny) a kyselina metansulfonová (jedna OH skupina). Zvolené kyseliny přidané do základního roztoku PA 6 umožnily produkci kontinuální nanovláknenné vlečky, kterou bylo možné dále zpracovávat.

Základní roztok PA 6 a jeho varianty s aditivou byly následně vyšetřovány pomocí různých viskozimetrů. Polymerní roztoky byly vyšetřovány na viskozimetrech a ukázaly trend zvyšující se viskozity po přidání kyselin a také zvýšení viskozity roztoku po vystavení elektrickému poli. Kyselina sírová patřící mezi silné kyseliny je schopna dobře disociovat v obou stupních a síranový aniont může působit jako spoj mezi dvěma rezonujícími dusíky dvou makromolekul. Pokud je v roztoku přítomna v nadkritické dávce, může například dojít ke kontrakci makromolekul a vytlačení základního rozpouštědla z prostoru kolem polymeru. Měření vodivosti a porovnání základního rozpouštědlového systému bez a s přítomností aditiv s polymerními roztoky proběhlo podle předpokladu a ukázalo, že makromolekuly v roztoku snižují vodivost roztoku (snižují mobilitu iontů). Roztoky vykazující optimální zvláknování se svou vodivostí pohybovaly mezi hodnotami 1–2 mS/cm.

Samotný zvlákňovací proces byl vyšetřován pomocí analýzy vysokorychlostních záznamů a poskytl informaci o rozdílné reakci roztoků na přiložené vysoké napětí. Bylo zjištěno, že roztoky obohacené o aditiva zvlákňují dříve a to těsně po protnutí nulové hodnoty VN. Toto chování je rozdílné v porovnání se základním roztokem PA 6 bez aditiv. Dalším zajímavým údajem je zjištění, že proces efektivního zvlákňování probíhá jen po určitou dobu dané půlvlny (v disertační práci je jev lépe popsán pomocí obdélníkového signálu VN). Z toho je možné usuzovat, že roztok je schopen připravit pouze určitý počet makromolekul pro zvlákňování. Po jejich zvlákňování dochází k výraznému oslabení bohatosti zvlákňování. Toto zjištění ukazuje potenciál optimalizace budící funkce vzhledem ke zvyšování efektivity zvlákňovacího procesu.

## 6. ZDROJE LITERATURY

- [1] TALAVÁŠEK, O. a SVATÝ, V. *Shuttleless weaving machines*. New York: distribution for the U.S.A. and Canada, Elsevier/North-Holland, 1981. ISBN 978-0444997586
- [2] KRČMA, R. *Manual of Nonwovens*. The Textile Institute, 1971. ISBN 10: 0903772086
- [3] TUCKER, N. a kol. *The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995*. Journal of Engineered Fibers and Fabrics [online]. 2018, DOI: 10.1177/155892501200702S10
- [4] COOLEY, J. *Electrical method of dispersing fluids*. USA. Číslo patentu: 745,276. Uděleno: 24.11.1903
- [5] MORTON, J. *Method of dispersing fluids*. USA. Číslo patentu: 705,691. Uděleno: 29.07.1902
- [6] FORMHALS, A. *Method and apparatus for spinning*. USA. Číslo patentu: 2,349,950. Uděleno: 30.05.1944
- [7] Filatov, V. a kol. *Electrospinning of micro- and nanofibers: Fundamentals and Applications in Separation and Filtration Processes*. Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, 105064, Russia, 2007, ISBN-13: 978-1-56700-241-6
- [8] DOSHI, J. a RENEKER, D. H. *Electrospinning process and applications of electrospun fibers*. Journal of Electrostatics 1995, DOI: 10.1016/0304-3886(95)00041-8
- [9] JIRSÁK, O. a kol. *Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním a zařízení k provádění způsobu*. Česká republika. Číslo patentu: 294274 Uděleno: 10.11.2004
- [10] JIRSÁK, O. a kol. *Lineární vláknový útvar obsahující nanovlákná a způsob a zařízení pro jeho výrobu*. Česká republika. Číslo patentu: 305039. Uděleno: 25.02.2015
- [11] Pokorný, P. a kol. *Způsob výroby polymerních nanovláken zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru v elektrickém poli a lineární útvar z polymerních nanovláken vytvořený tímto způsobem*. Česká republika. Číslo patentu: 304137. Uděleno: 2.10.2013
- [12] VALTERA, Jan, KALOUS T. a kol. *Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless and collectorless electrospinning*. Scientific Reports, 2019, DOI: 10.1038/s41598-019-38557-z
- [13] LANGLEY, N. a kol. *Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks*. Macromolecules, 1968, DOI: 10.1021/ma60004a015.

- [14] FERRY, John D. *Viscoelastic properties of polymers*. 3d ed. New York: Wiley, c1980. ISBN 978-0-471-04894-7
- [15] AKIBA, M. *Vulcanization and crosslinking in elastomers*. Progress in Polymer Science. 1997, DOI: 10.1016/S0079-6700(96)00015-9
- [16] SHENOY, L. a kol. *Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit*. Polymer, 2005, DOI: 10.1016/j.polymer.2005.03.011
- [17] MCMURRY, J. *Organická chemie*. Brno Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015. ISBN 978-80-214-4769-1.
- [18] STEWART, W. a SIDDHALL, T. *Nuclear magnetic resonance studies of Amides*. Chemical Reviews, 1970, DOI: 10.1021/cr60267a001
- [19] MCKEE, M. a kol. *Influence of self-complementary hydrogen bonding on solution rheology/electrospinning relationships*. Polymer, 2004, DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.049.
- [20] PEER, P. a kol. *An electrorheological investigation of PVB solutions in connection with their electrospinning qualities*. Polymer Testing, 2014, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2014.07.016.
- [21] EL-NEWEHY, M. a kol. *Nanospider Technology for the Production of Nylon-6 Nanofibers for Biomedical Applications*. Journal of Nanomaterials, 2011, DOI: 10.1155/2011/626589
- [22] HÁKOVÁ, M. a kol. *A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system*. Analytica Chimica Acta, 2018, DOI: 10.1016/j.aca.2018.04.023
- [23] KALOUS, T. *Způsob pro výrobu polymerních nanovláken elektrickým nebo elektrostatickým zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru, zvlákňovací elektroda pro tento způsob, a zařízení pro výrobu polymerních nanovláken osazené alespoň jednou takovou zvlákňovací elektrodou: 307745*. Česká republika. 2017-521. Uděleno 10.4.2019.
- [24] STEWART, B. a HOWELL, T. *Encyclopedia of water science*. New York: Marcel Dekker, 2003. ISBN 0824709489.
- [25] CASSON, Lionel. *Ships and seamanship in the ancient world*. Baltimore: Johns Hopkins University Press, 1995. ISBN 9780801851308.
- [26] WENTE, V. a kol. *Manufacture of superfine organic fibers*, Naval Research Laboratory Washington D.C., Chemistry Division, 1954. Číslo: AD033752
- [27] HARDING, J. a kol. *Melt-blowing di efor producing nonwovens mats*, Exxon Research and Engineering Company, 1974. Číslo: US3825380A

- [28] BAŤKA, O. a kol. *Analysis and optimization of the ball shaped electrode designed for the AC-electrospinning*, NANOCON 2016, 8th International Conference on Nanomaterials
- [29] ULTRAMID B27 E 01: *Polyamide 6*. Polyrob. Jun 2014 Dostupné z: <http://www.polyrob.net/files/adminpolyrob/fichaTecnica/basf/ultramidNylon6/TDSB27E01.pdf>
- [30] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, *Formic Acid*, Rockville Pike, USA, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formic-acid>, dostupné 29.10.2019
- [31] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, *Acetic Acid*, Rockville Pike, USA, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetic-acid>, dostupné 29.10.2019
- [32] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, *Sulfuric Acid*, Rockville Pike, USA, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfuric-acid>, dostupné 29.10.2019
- [33] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, *Methanesulfonic-acid*, Rockville Pike, USA, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanesulfonic-acid>, dostupné 29.10.2019

## **CURRICULUM VITAE:**

### **Osobní údaje:**

Jméno a příjmení: Tomáš Kalous  
Adresa: Obvodní 642, Liberec 30, 463 11  
Datum narození: 24.03.1988  
Email: tomas.kalous@tul.cz

### **Dosažené vzdělání:**

2011 – 2013 Technická univerzita v Liberci, Fakulta Textilní, Textilní a materiálové inženýrství (Ing.)

**Diplomová práce:** Studium elektromagnetických záření emitovaných během elektrického zvlákňování

2008 – 2011 Technická univerzita v Liberci, Fakulta Textilní, Netkané textilie a nanovlákná (Bc.)

**Bakalářská práce:** Nanovláknenné příze produkované pomocí speciálních kolektorů

### **Současná pozice:**

Student Ph.D.: Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů, Technická univerzita v Liberci,

**Disertační práce:** Technologie střídavého elektrického zvlákňování a její využití

Pracovník výzkumu: C1

### **Jazyk:**

Angličtina – pokročilý

Němčina – začátečník

Japonština – začátečník

## **Doktorské studium:**

### **Studium:**

Studium v prezenční formě doktorského studijního programu: Textilní technika a materiálové inženýrství na Fakultě textilní Technické univerzity v Liberci.

### **Vykonané doktorské zkoušky:**

- Nanovlákna a nanotechnologie
- Makromolekulární chemie
- Lineární diferenciální rovnice
- Chemie plazmatu
- Státní doktorská zkouška

### **Vybrané Publikace:**

P. Pokorny, E. Kostakova, F. Sanetnik, P. Mikes, J. Chvojka, T. Kalous, M. Bilek, K. Pejchar, J. Valtera and D. Lukas, Effective AC needleless and collectorless electrospinning for yarn production, *Phys Chem Chem Phys.*, Vol. 16 (48):26816-22, ISSN: 1660-9336, DOI: 10.1039/c4cp04346d

J. Valtera, T. Kalous, P. Pokorny, O. Batka, M. Bilek, J. Chvojka, P. Mikes, E. Kostakova Kuzelova, P. Zabka, J. Ornstova, J. Beran, A. Stanishevsky a D. Lukas, Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless and collectorless electrospinning. *Scientific Reports*, 2019, DOI: 10.1038/s41598-019-38557-z

A. Stanishevsky, WA. Brayer, P. Pokorny, T. Kalous, D. Lukas, Nanofibrous alumina structures fabricated using high-yield alternating current electrospinning, *Ceramics International*, Vol. 42 (15): 17154-17161, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.003

### **Patenty/užitné vzory:**

306428 – Předmět: “Lineární vláknenný útvar s pláštěm z polymerních nanovláken obalujícím nosný lineární útvar tvořící jádro, způsob a zařízení k jeho výrobě.”

306772 – Předmět: “Způsob výroby polymerních nanovláken elektrickým zvláknováním roztoku nebo taveniny polymeru, zvláknovací elektroda pro tento způsob, a zařízení pro výrobu polymerních nanovláken osazené alespoň jednou touto zvláknovací elektrodou.”

30004 – Předmět: “Zařízení pro výrobu nanovláken a/nebo mikrovláken odstředivým zvláknováním roztoku nebo taveniny polymeru.”

### **Stáže:**

**Stáž, jeden měsíc** (Říjen 29 – Listopad 29, 2014)

at Clemson University (Clemson, South Carolina, USA) at the Department of Materials Science and Engineering at Nanofluidic System Lab.

**Stáž, šest týdnů** (Září 7 – Říjen 16, 2015)

at Shinshu University (Ueda, Nagano prefecture, JAP) at the Department Textile Science Technology, Smart Materials Science and Technology

**Stáž, tři měsíce** (Duben 20 – Červenec 20, 2017)

at University of Alabama at Birmingham (Birmingham, Alabama, USA) at the Department of physics.

### **Řešené projekty:**

- “Výzkum a vývoj užití nanomateriálů při výrobě míčů” no.: TA04010237, *Technologická agentura ČR*
- Studium výbojů při elektrickém zvláknování“ *Studentská grantová soutěž Technické university v Liberci*, “ Číslo projektu: 21035 (2013-2014)
- Účast na projektu *Nanoprogress II. Czech Invest*, Pozice: Experimentální technik.
- Účast na projektu *Nanoprogress III. Czech Invest*, Pozice: Experimentální technik.
- Účast na projektu VI20172020059 – *Inteligentní textilie proti CBRN látkám. Ministerstvo vnitra*. Pozice: Technik



## Vyjádření školitele doktoranda

Dizertační práce:

### **Studium technických možností střídavého elektrického zvlákňování**

Autor:

**Ing. Tomáš Kalous**

V Liberci 3.2.2020

Předložená práce se zabývá problematikou nové zvlákňovací metody pro výrobu nanovláken, jejími technologickými aspekty. Výroba nanovláken pomocí střídavého proudu o vysokém napětí přináší mnoho nových technologických problémů při přechodu z laboratoře do praxe.

Jedním ze základních problémů je vyřešení kontinuální dopravy polymerního materiálu do zvlákňovací hlavy v prostředí vysokého napětí. Student je autorem příslušného zařízení, které řeší flexibilitu, stabilitu zvlákňovacího procesu v řádu několika hodin a využívá zároveň dříve patentované technologie přeplavovacího zvlákňování.

Dalším přínosem práce je objev a využití dotování zvlákňovacího roztoku PA6 pomocí vícesytných kyselin. Toto dotování roztoku umožňuje kvalitní, stabilní a vysokovýkonnou výrobu PA nanovláken pomocí technologie střídavého zvlákňování. V práci je navrženo pravděpodobné vysvětlení chování dotovaných polyamidových roztoků v silném elektrickém poli.

Dalším přínosem práce je zjištění, že polymerní roztoky PA6 výrazně zvyšují svou viskozitu po vložení do silného elektrického pole. Z předložené práce vyplývá návrh metody pro měření viskozit roztoků v elektrickém poli. Tato metoda bude velmi rychle využita a budou získány důležité poznatky o chování polymerních roztoků v silném elektrickém poli.

Ve své práci student prokázal ve zvýšené míře kreativitu a schopnost spolupracovat napříč obory výzkumu na naší univerzitě a na institucích dalších. Doktorand své výsledky publikoval na odborných konferencích a v odborných impaktovaných časopisech. Jeho práce byly dle SCOPUS 25x citovány a má h-index 1 bez autocitací. Podle WoS byly jeho práce citovány 45x bez autocitací a jeho h-index je 3. Doktorand je velmi cenným členem Katedry netkaných textilií a nanovláknenných materiálů a vykazuje značnou míru samostatnosti při řešení daných problémů.

Dizertační práci In. Tomáše Kalouse doporučuji k obhajobě.

doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D.

## Oponentské posudky disertační práce

# Oponentský posudek disertační práce

Autor: **Ing. Tomáš Kalous** (FT TU v Liberci)

Název: **Studium technických možností střídavého elektrického zvlákňování**

Oponent: **doc. RNDr. Jan Jirsák, Ph.D.** (PřF UJEP v Ústí n. L.)

Práce Ing. Kalouse pojednává o elektrickém zvlákňování pomocí střídavého napětí, což je zajímavá metoda se značným technologickým potenciálem, která je probádána o dost méně, než tradiční stejnosměrná varianta. Proměnlivý VN signál zavádí do procesu electrospinningu další úroveň komplexity, která přináší nové možnosti „ladění“ procesu, ale i implementační problémy. V předložené práci čítající 84 stran, 69 obrázků a 20 tabulek autor prokázal, že se v technických aspektech procesu dobře orientuje a je schopen posunout hranici poznání v oblasti střídavého zvlákňování vlastním výzkumem. Práce má dle mého názoru výrazný technologický přínos. Popisuje sofistikovaná technická řešení o jejichž původnosti svědčí i patent udělený autorovi v loňském roce. Mám-li ovšem práci posuzovat jako fyzikální chemik a badatel základního výzkumu, shledávám u ní jisté rezervy.

Vlastní publikační aktivita kandidáta je nadprůměrná: 5 článků s dobrým IF a 4 patenty. Nutno ovšem podotknout, že ani u jednoho z těchto výsledků není Ing. Kalous prvním autorem. Na Web of Science jsem též našel 7 článků Ing. Kalouse v konferenčních sbornících (z let 2015–2017), z nichž u tří je uveden jako první autor.

Nejdříve se vyjádřím k největším kladům práce, přestože k tomu, jako teoretik, nejsem úplně kompetentní – jedná se totiž o technická řešení vyvinutá a realizovaná autorem práce. Z výsledků práce je patrná značná schopnost autora přizpůsobit existující řešení novým podmínkám či vytvářet řešení zcela nová. Obdiv si jistě zaslouží autorem vyvinutá (a patentovaná) přeplavovaná elektroda se šroubovou pumpou, ale zaujmou i zdánlivé maličkosti, jako např. modifikace rotačního viskozimetru pro měření vodivých roztoků v elektrickém poli. Obdivuhodná je též šíře znalostí a dovedností, které si autor musel osvojit, aby mohl provést související laboratorně-technické úkony či uskutečnit a vyhodnotit doprovodná měření. Ke svým experimentům si doktorand ve většině případů vybral vhodné metody a snažil se je aplikovat i interpretovat co nejsprávněji. Oceňuji snahu autora budovat si interdisciplinární vhléd na základě studia literatury i vlastních úvah.

O poznání menší nadšení budí styl, jakým je autorova výzkumná a vývojová činnost prezentována v samotném textu disertace. Nejenže práce obsahuje mnoho jazykových i technických chyb, ale ani její struktura ne zcela odpovídá standardům vědecké prezentace. Již základní členění je přinejmenším netradiční, neboť postrádá obvyklou výsledkovou část. Výsledky jsou promísены s použitými metodami v experimentální části, přičemž metody jsou mnohdy popsány nedostatečně – např. se čtenář vůbec nedozví, jakým způsobem byly pořízeny snímky na obr. 21 nebo jak byla měřena distribuce průměrů vláken. Cíle práce jsou stanoveny vágně a příslušný odstavec je stylisticky

„kontaminován“ nástinem obsahu práce. Rozpačitý dojem budí i četné nepodložené a neozdrojované hypotézy, často na ne zrovna vhodných místech. Světlym bodem je poměrně relevantní výběr literatury (celkem 57 odkazů), byť by si bibliografie zasloužila více recentních zdrojů.

Po odborné stránce mi, coby fyzikálnímu chemikovi, nejvíce vadí způsob, jakým jsou popsány vlastnosti a interakce amidové vazby. Autor se odchyluje od etablovaných poznatků chemické vědy terminologicky i věcně. Hypotéza o významu můstkové elektrostatické interakce polymerních řetězců přes divalentní oxoanion není dle mého názoru ničím podepřená. V tomto bodě bych chtěl kritiku trochu vyvážit oceněním autorovy snahy se vůbec nějaké molekulární podstaty dobrat, což je velmi důležité a chvályhodné. Autor se pro odpovědi na své otázky odvážně vydal do oblasti, ve které nebyl školen, a poctivě se snažil nalézt pravdu na základě vlastního studia. Jsem přesvědčen, že pár konzultací s libovolným chemikem by autorovy úvahy bývalo usměrnilo do přijatelné podoby.

#### **Závěr:**

Předkládaná práce po praktické stránce splňuje požadavky na doktorskou disertaci, zejména pro svůj přínos k využití technologie elektrického zvlákňování (nejsem ovšem technolog, takže by toto moje stanovisko nemělo být považováno za vyjádření experta z oboru). Z vědeckého hlediska jsem ovšem v práci shledal vážné nedostatky, které její hodnotu jakožto vědecké publikace výrazně snižují. Jisté je, že kandidát prokázal schopnost aktivně se podílet na tvůrčí činnosti svého pracoviště a že cíle vytyčené v práci splnil. Po pečlivém zvážení všech uvedených skutečností práci **doporučuji k obhajobě**.

V rámci obhajoby by měl autor zodpovědět následující dotazy:

1. Kdo a přesně jakým způsobem pořizoval snímky z elektronového mikroskopu?
2. Jak jste se vypořádal s možnou hydrolyzou/degradací roztoků PA?
3. Jak silné elektrické pole (ve vztahu k přiloženému napětí) očekáváte uvnitř vodivého roztoku mezi deskami při měření viskozity?
4. Jak byl měřen průměr vláken a kým bylo měření provedeno? Jak byla stanovena příslušná směrodatná odchylka a interval spolehlivosti?
5. Jaký byl Váš podíl na vývoji a výrobě jednotlivých „domácích“ zařízení a aparatur použitých ve Vaší disertaci?

20. 3. 2020 v Mělníku

doc. RNDr. Jan Jirsák, Ph.D.

.....

## OPONENTNÍ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Student: **Ing. Tomáš Kalous**  
Oponent: **prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
Téma: **Studium technických možností střídavého elektrického zvlákňování**

Polymerní materiály mají díky své makromolekulární povaze unikátní schopnost tvořit při zpracování vlákenné útvary, které vykazují celou řadu mimořádných vlastností. Na prvním místě lze bezpochyby uvést pevnost plynoucí z anizotropního uspořádání polymerních řetězců, díky čemuž mohou být vlákenné útvary organizovány do mechanicky velmi odolných výrobků, jako jsou lana, tkaniny nebo pleteniny. Další zajímavou vlastností je měrný povrch vlákenných útvarů, který roste se snižujícím se průměrem vláken. V tomto ohledu vynikají netkané textilie z nanovláken, které mají např. vynikající filtrační schopnosti. Průmyslové zpracování polymerních materiálů do tkaných, pletených či netkaných textilií je oblast, kde Technická univerzita v Liberci a její Fakulta textilní vykazují jednoznačnou dominanci v kontextu České republiky a významnou pozici ve srovnání světovém. Student Ing. Tomáš Kalous si pro svou disertační práci vybral téma navazující na dosavadní úspěchy Fakulty textilní při studiu a zejména pak průmyslové realizaci elektrospinningu, tedy zvlákňování polymerních materiálů za použití vysokého elektrického napětí. Tuto oblast se rozhodl obohatit o znalosti při práci se střídavým vysokým napětím, jelikož těžiště doposud publikovaných prací leží v použití vysokého napětí stejnosměrného.

Členění disertační práce je tradiční – obecný úvod a cíle disertační práce následuje teoretická část, za níž je zařazena rozsáhlá experimentální část s komentovanými výsledky, poté diskuse a vše je shrnuto v závěru, včetně přínosu pro vědecké poznání a praxi a dalšího možného směru rozvoje studované oblasti. Vyjma anglického abstraktu je práce napsána v jazyce českém, a to na velmi dobré úrovni s nízkým výskytem překlepů, gramatických chyb (student však neochvějně opakuje hrušku „vyplívá“) a neobratných formulací. Co se grafického zpracování týče, nelze se vyhnout kritice obrazového doprovodu textu. Jednotlivé obrázky jsou co do kvality velmi rozdílné a mnohé špatně čitelné, což nepomáhá celkovému pochopení textu.

Teoretickou část tvoří pět podkapitol. Hned první vysvětluje fundamentální rozdíly mezi použitím stejnosměrného a střídavého zdroje vysokého napětí při elektrospinningu. Důkladnému popisu zvlákňování pomocí stejnosměrného vysokého napětí je věnována druhá podkapitola, která přináší i vysvětlení a popis průmyslových řešení vyvinutých na Fakultě textilní. Třetí podkapitola se již věnuje teoretickému vysvětlení a popisu východisek pro elektrospinning prováděný za použití střídavého zdroje vysokého napětí. Další dvě podkapitoly se věnují molekulárním předpokladům zvlákňování v elektrickém poli. Nejprve jsou ve čtvrté podkapitole detailně diskutovány nekovalentní mezimolekulární interakce polymerních řetězců a jejich úloha při zvlákňování, včetně popisu experimentálních metod pro jejich kvantifikaci. A konečně pátá podkapitola přináší informace o možnostech řízení mezimolekulárních interakcí v polymerním roztoku za použití anorganických a organických kyselin. Celá teoretická část je napsána poměrně srozumitelně a řádně odcitována. Student jednoznačně dokázal, že se v dané problematice výborně orientuje a je schopen zkompilevat přehledný text.

Rozsáhlá experimentální část má třináct podkapitol a představuje těžiště celé disertační práce. První podkapitola si všímá praktických rozdílů mezi stejnosměrným a střídavým elektrospinningem roztoku polyamidu 6. Ve druhé podkapitole student přináší popis vývoje zařízení pro elektrospinning ve střídavém poli, které umožňuje produkci nanovláknenné vrstvy v poloprovozním objemu. Jelikož je pro úspěšné zvlákňování ve střídavém napětí důležitý elektrický vítr, který unáší vznikající nanovláknennou vlečku, třetí podkapitola se věnuje možnostem jeho měření. Popisná čtvrtá podkapitola přináší informace od výrobců základních experimentálních materiálů pro přípravu zvlákňovacích roztoků – polyamidu 6 a kyseliny mravenčí a octové. V páté podkapitole je popsáno kontinuální zvlákňování polyamidu 6. Další dvě podkapitoly už přinášejí popis zvlákňování roztoků polyamidu 6 modifikovaných různou koncentrací kyseliny sírové, metansulfonové, para-toluensulfonové, fosforečné a dusičné. Jelikož nejlepšími zvlákňovacími výsledky bylo dosaženo při aditivaci roztoku polyamidu 6 kyselinou sírovou a metansulfonovou, přinášejí další dvě podkapitoly reologická měření na těchto roztocích, a to i za použití vysokého napětí. Desátá podkapitola se věnuje rozdílům v elektrospinningu při použití sinusového a obdélníkového signálu. Elektrické vodivosti připravených roztoků polyamidu 6 se věnuje podkapitola jedenáctá. V rozsáhlé dvanácté podkapitole jsou charakterizovány připravené nanovláknenné vrstvy z různých roztoků polyamidu 6

měření distribuce průměrů vláken. Poslední třináctá podkapitola přináší informace o praktických výstupech ze střídavého elektrospinningu spočívající v povrstvování příze různého charakteru, v některých případech za současné aplikace aktivního uhlí. Celá experimentální část je sepsána s vhodnou mírou detailu, který dává možnost jednotlivé experimenty jednoznačně zopakovat.

Diskuse a závěr práce přinášejí shrnutí hlavních výsledků, ale taktéž perspektivy studia v dané oblasti, které student vidí zejména v dalším zdokonalování konstrukce samotného zvlákňovacího zařízení, studiu aditiv polymerních roztoků, stabilizaci vzniklých nanovláknenných vrstev proti nežádoucím fyzikálně chemickým změnám a reologii polymerních roztoků ve vysokonapětovém poli.

K celé práci mám následující dotazy a komentáře:

1. Na několika místech je v práci použit, poněkud zmatečně, pojem zapletenina. V kontextu polymerní fyziky by tento pojem měl být využíván výhradně pro fyzikální interakci mezi dvěma polymerními řetězci, ke které dochází opravdu zapletením a tudíž je charakteristická pro makromolekulární látky. Oproti tomu Van der Waalsovy síly, které se uplatňují i u polymerů, jsou nekovalentními interakcemi obecně mezi dvěma molekulami. Student by na tento rozdíl měl myslet při přípravě obhajoby.
2. Připustíme-li organizaci polymerních řetězců v elektrickém poli, děje se tak výhradně na úrovni konformačních změn, nikoliv konfiguračních. Opět bych doporučil tento fakt vzít v potaz při obhajobě.
3. Jelikož je snahou vysvětlovat rozdíly v kvalitě zvlákňovacích procesů u různých roztoků polyamidu 6 na bázi molekulární, bylo by vhodné znát molekulární charakteristiku experimentálního materiálu (průměry molekulových hmotností a její distribuce).
4. Obecně se domnívám, že provedená charakterizace experimentálních roztoků pomocí reologických a vodivostních měření nepřinesla vysvětlení, co je příčinou rozdílů v kvalitě zvlákňovacího procesu. Bylo by vhodné navrhnout při obhajobě, jak by bylo možné v tomto ohledu práci rozvinout.
5. Statistické zpracování výsledků měření průměrů jednotlivých vláken připravených vrstev vykazuje základní chyby spočívající v ignorování pravidla zaokrouhlení směrodatné odchylky na jednu platnou číslici a průměru na stejný počet platných číslic. Navíc, chování připravených vrstev bude nejspíš řízeno nejčastěji zastoupenými vlákny spolu se šířkou distribuce

průměrů ostatních vláken. V tomto ohledu by měla být interpretace naměřených dat poopravena při obhajobě.

6. V práci je diskutována nízká stabilita nanovlákných vrstev. Domnívám se, že kromě uvedených důvodů by rychlé stárnutí v atmosféře vzduchu mohlo být způsobeno prostým faktem, že stabilizační balík, který materiál obsahoval od výrobce, nebyl převeden spolu s polymerem z roztoku do nanovláken.

Zkuste navrhnout, jak by se případně tento problém dal vyřešit.

Zmíněné dotazy a komentáře se nesnaží zpochybnit kvalitu předložené disertační práce, nýbrž pomoci studentovi v přípravě obhajoby. Závěrem mohu jednoznačně konstatovat, že doporučuji přijmout práci k obhajobě.

Ve Zlíně, 14. 6. 2020

---

Roman Čermák