

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-907**
(22) Přihlášeno: **17.12.2012**
(40) Zveřejněno: **13.11.2013**
(**Věstník č. 46/2013**)
(47) Uděleno: **02.10.2013**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **13.11.2013**
(**Věstník č. 46/2013**)

(11) Číslo dokumentu:

304 137

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

D04H 1/728 (2012.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)
D01F 1/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

EP 2607382 A; US 2008265469 A1; EP 2458042 A1; US 2009189319 A.

(73) Majitel patentu:

Technická univerzita v Liberci, Liberec 1, CZ
EGU - HV Laboratory a.s., Praha 9 - Běchovice, CZ

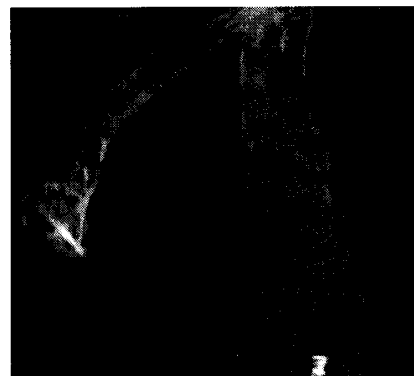
(72) Původce:

Kočíš Lubomír Ing., Ostrá, okres Nymburk, CZ
Pokorný Pavel Ing., Frýdlant v Čechách, CZ
Lukáš David Prof. RNDr. CSc., Liberec 6, Rochlice, CZ
Mikeš Petr Ing., Mníšek u Liberce, Chrastava, CZ
Chvojka Jiří Ing., Liberec 2, CZ
Košťáková Eva Ing. Bc. Ph.D., Turnov, CZ
Beran Jaroslav Prof. Ing. CSc., Liberec 30, CZ
Bílek Martin Doc. Ing. Ph.D., Liberec 1, CZ
Valtera Jan Ing., Dvůr Králové nad Labem, CZ
Amler Evžen Prof. RNDr. CSc., Praha 7, CZ
Buzgo Matěj Mgr., Turňa nad Bodvou, SK
Mičková Andrea Mgr., Bratislava, SK

(74) Zástupce:

Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Cejl 38, Brno, 60200

způsobem je elektricky neutrální, a je tvořen polymerními nanovláknami uspořádanými do nepravidelné mřížkové struktury, ve které jednotlivá nanovlákná v úsecích jednotek mikrometrů mění svůj směr.



(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby polymerních nanovláken
zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru
v elektrickém poli a lineární útvar z
polymerních nanovláken vytvořený tímto
způsobem**

(57) Anotace:

Při způsobu výroby polymerních nanovláken, kdy se polymerní nanovlákná vytváří silovým působením elektrického pole na roztok nebo taveninu polymeru, který se nachází na povrchu zvlákňovací elektrody, se elektrického pole pro elektrostatické zvlákňování střídavě vytváří mezi zvlákňovací elektrodou (1), na kterou se přivádí střídavé napětí, a ionty (30, 31) vzduchu a/nebo plynu vytvořenými a/nebo přivedenými do jejího okolí. Podle fáze střídavého napětí se na zvlákňovací elektrodě (1) vytváří polymerní nanovlákná s opačným elektrickým nábojem a/nebo s úseky s opačným elektrickým nábojem, která se po svém vzniku v důsledku působení elektrostatických sil shlukují do lineárního útvaru ve formě káblku nebo pruhu, který se volně pohybuje v prostoru ve směru gradientu elektrických polí směrem od zvlákňovací elektrody (1). Lineární útvar vytvořený tímto

CZ 304137 B6

Způsob výroby polymerních nanovláken zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru v elektrickém poli a lineární útvar z polymerních nanovláken vytvořený tímto způsobem

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby polymerních nanovláken, při kterém se polymerní nanovláčka vytváří silovým působením elektrického pole na roztok nebo taveninu polymeru na povrchu zvlákňovací elektrody.

10

Vynález se dále týká lineárního útvaru z polymerních nanovláken vytvořeného tímto způsobem.

Dosavadní stav techniky

15

Typickým produktem všech dosud známých postupů pro zvlákňování roztoků nebo tavenin polymerů v elektrickém poli využívajících statické jehlové zvlákňovací elektrody (trysky, kapiláry, apod.) nebo bezstrunové zvlákňovací elektrody (rotující válec, ve směru své délky se pohybující struna, rotující spirála, natíraná struna apod.) je plošná vrstva náhodně propletených a elektricky souhlasně nabitých nanovláken. To má sice v kombinaci s dalšími podpůrnými či krycími vrstvami celou řadu využití, zejména v oblasti filtrace a hygienických prostředků, avšak pro mnoho dalších aplikací a pro další zpracování standardními textilními technologickými postupy je využitelná pouze omezeně. Tyto aplikace totiž principiálně vyžadují spíše lineární útvary z nanovláken, případně složitější prostorové struktury připravené dalším zpracováním takových lineárních útvarů.

25

V tomto smyslu popisuje např. US 2008265469 způsob vytváření lineárního útvaru z nanovláken, který je založen na přímém odtahování nanovláken z několika dvojic proti sobě uspořádaných trysek nabitých opačným elektrickým nábojem, a jejich následným spojením. Tímto způsobem se však dosahuje pouze nízkého produkčního výkonu, který navíc není, díky vzájemnému ovlivňování elektrických polí jednotlivých trysek, konstantní. Výsledný lineární útvar má značně nerovnoměrnou a náhodnou strukturu a malou pevnost v tahu, díky čemuž se tento způsob hodí pouze pro experimentální použití v laboratoři.

30

US 20090189319 popisuje způsob výroby lineárního útvaru z nanovláken stočením plošné vrstvy nanovláken vytvořené běžným elektrostatickým zvlákňováním. I takto připravený lineární útvar má pouze omezenou pevnost v tahu a není vhodný pro praktické využití. Způsob stáčení plošné vrstvy nanovláken je navíc technologicky poměrně složitý a zdoluhavý, přičemž dosahuje pouze nízké produktivity, díky čemuž je i tento způsob využitelný jen v omezeném laboratorním měřítku.

40

Další možností přípravy lineárního útvaru z nanovláken je použití sběrné elektrody dle WO 2009049564, která v jedné z popsanych variant obsahuje systém singulárních elektrických nábojů uspořádaných na úsečce, nebo na obvodu otáčejícího se disku. Vytvářená nanovláčka se přitom přednostně ukládají podél těchto elektrických nábojů a vytvářejí tak lineární útvary. Pevnost v tahu takto vytvořených útvarů přitom může být vyšší než u útvarů připravených některým z předchozích způsobů, avšak pro praktické využití je stále nedostatečná. Další nevýhodou tohoto postupu je relativně malá dosažitelná délka vytvořeného lineárního útvaru z nanovláken, která je omezená maximální délkou sběrné elektrody. Díky tomu nelze ani tento postup úspěšně použít v průmyslovém měřítku.

50

Cílem vynálezu je odstranit nebo alespoň zmírnit nevýhody stavu techniky a navrhnout způsob pro výrobu polymerních nanovláken, který by umožňoval mj. i výrobu dále použitelného nebo standardními textilními technologickými procesy zpracovatelného lineárního útvaru z polymerních nanovláken, a přitom byl dostatečně produktivní a průmyslově využitelný.

55

Podstata vynálezu

Cíle vynálezu se dosáhne způsobem výroby polymerních nanovláken zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru v elektrickém poli, při kterém se polymerní nanovlákná vytváří silovým působením elektrického pole na roztok nebo taveninu polymeru, který se nachází na povrchu zvlákňovací elektrody. Jeho podstata přitom spočívá v tom, že elektrické pole pro elektrostatické zvlákňování se střídavě vytváří mezi zvlákňovací elektrodou propojenou se zdrojem střídavého napětí, a ionty vzduchu a/nebo plynu vytvořenými a/nebo přivedenými do jejího okolí, přičemž se dle fáze střídavého napětí na zvlákňovací elektrodě vytváří polymerní nanovlákná s opačným elektrickým nábojem a/nebo s úseky s opačným elektrickým nábojem, která se po svém vzniku v důsledku působení elektrostatických sil shlukují v prostoru ve směru gradientu elektrického pole směrem od zvlákňovací elektrody. Tímto způsobem vytvořený lineární útvar z polymerních nanovláken má odlišnou makroskopickou i mikroskopickou strukturu a díky tomu i mechanické parametry než obdobné materiály vytvořené elektrostatickým zvlákňováním pomocí stejnosměrného elektrického napětí, a je možno ho zpracovávat standardními textilními technologickými postupy. Vytvářený lineární útvar se pak pohybuje v prostoru nad zvlákňovací elektrodou, přičemž, pokud je to nutné nebo žádoucí, je možné ho zachytit na statickém nebo pohyblivém kolektoru. V případě, že se zachytí na plošný statický nebo pohyblivý kolektor, vytváří na něm, resp. se ukládá do plošné vrstvy nanovláken.

Vhodné parametry střídavého napětí, které zaručují kontinuální a dlouhodobé zvlákňování jsou velikost 12 až 36 kV a frekvence 35 až 400 Hz.

Cíle vynálezu se dále dosáhne také lineárním útwarem z polymerních nanovláken vytvořeným tímto způsobem, jehož podstata spočívá v tom, že je elektricky neutrální, a že je tvořen polymerními nanovláknými uspořádanými do nepravidelné mřížkové struktury, ve které jednotlivá nanovlákná v úsecích jednotek mikrometrů mění svůj směr. Díky této struktuře pak tento útvar dosahuje lepších mechanických parametrů než lineární útvary vytvářené dosud známými způsoby, přičemž je možné ho dále zpracovávat standardními textilními technologickými postupy, např. mu udělit zákrut a vytvořit z něj nit nebo přízi, apod.

Přehled obrázků na výkresech

Na přiložených výkresech je na obr. 1 schematicky znázorněna jedna z variant zařízení pro provádění způsobu výroby polymerních nanovláken zvlákňováním roztoku nebo taveniny polymeru v elektrickém poli podle vynálezu a princip tohoto způsobu, na obr. 2 snímek Taylorových kuželů vytvořených na vrstvě roztoku polymeru, na obr. 3 snímek lineárního útvaru z nanovláken z polyvinyl butyralu vytvořeného způsobem podle vynálezu, na obr. 4 SEM snímek tohoto útvaru při zvětšení 24x, na obr. 5 SEM snímek tohoto útvaru při zvětšení 100x, na obr. 6 SEM snímek tohoto útvaru při zvětšení 500x, na obr. 7 SEM snímek jiné části tohoto útvaru při zvětšení 500x, na obr. 8 SEM snímek tohoto útvaru při zvětšení 1010x, a na obr. 9 SEM snímek tohoto útvaru při zvětšení 7220x s odměřenými průměry jednotlivých vláken.

Příklady provedení vynálezu

Způsob výroby polymerních nanovláken podle vynálezu je založen na zvlákňování roztoku nebo taveniny polymeru, který je uložen na povrchu zvlákňovací elektrody nebo se na něj kontinuálně nebo přerušovaně dodává, přičemž ke zvlákňování dochází prostřednictvím střídavého elektrického napětí přiváděného na tuto zvlákňovací elektrodu. Ve variantě zařízení k provádění tohoto způsobu znázorněné na obr. 1 je znázorněna zvlákňovací elektroda 1 tvořená statickou tyčinkou propojenou se zdrojem 2 střídavého napětí, avšak v dalších neznázorněných variantách lze k provádění způsobu podle vynálezu použít libovolný jiný známý typ, resp. tvar zvlákňovací elektrody

1 – jako např. statickou zvlákňovací elektrodu 1 tvořenou tryskou, jehlou, tyčinkou, lištou apod. nebo jejich svazkem, nebo pohyblivou hladinovou zvlákňovací elektrodu 1 tvořenou rotujícím válcem, rotující spirálou, rotujícím diskem, či jiným rotujícím tělesem, nebo ve směru své délky se pohybující strunou, atd. Obecně lze jako zvlákňovací elektrodu 1 použít v podstatě libovolně statické nebo pohybující se těleso, které je alespoň lokálně vypouklé v místě uložení nebo přivádění roztoku nebo taveniny polymeru.

Po přivedení střídavého napětí na zvlákňovací elektrodu 1 se dle aktuální fáze a polaridy tohoto napětí vytváří elektrické pole pro zvlákňování mezi touto zvlákňovací elektrodou 1 a opačně nabitými ionty 30 nebo 31 okolního vzduchu nebo jiného plynu přivedeného a/nebo průběžně přiváděného do jejího okolí. Tyto ionty 30 nebo 31 se přitom v okolí zvlákňovací elektrody 1 vytváří nebo jsou do něj přitahovány v důsledku na ni přivedeného napětí. V neznázorněné variantě provedení je pak možné do blízkosti zvlákňovací elektrody 1 umístit a/nebo nasměrovat vhodný zdroj kladných a/nebo záporných iontů 30 nebo 31, který je v provozu alespoň před a/nebo během zahájení zvlákňování. Silovým působením těchto elektrických polí se pak na povrchu vrstvy 4 roztoku nebo taveniny polymeru na povrchu zvlákňovací elektrody 1 vytváří tzv. Taylorovy kužely (viz obr. 2), ze kterých se následně vydělují jednotlivá polymerní nanovlákná. Střídavé napětí na zvlákňovací elektrodě 1, resp. periodická změna polarizace zvlákňovací elektrody 1 přitom nedovolí systému vzduch (plyn)–zvlákňovaný roztok nebo tavenina polymeru, která je v kontaktu se zvlákňovací elektrodou 1, dosáhnout trvale rovnovážného stavu distribuce iontů 30, 31 vzduchu (nebo plynu), takže zvlákňování může probíhat v podstatě libovolně dlouho, např. do vyčerpání předem stanoveného množství roztoku nebo taveniny polymeru. Přitom se během experimentů překvapivě ukázalo, že pokud je frekvence střídavého napětí dostatečně vysoká (minimálně cca 35 Hz), nedorazí během změny polarizace střídavého napětí k zániku Taylorových kuželů.

Při tomto způsobu se vytvořená polymerní nanovlákná formují do lineárního prostorového útvaru, který bezprostředně po opuštění zvlákňovací elektrody 1 splňuje definici aerogelu, tj. porézního ultralehkého materiálu (vyráběného dosud odstraněním kapalné části z gelu nebo polymerního roztoku). Díky pravidelné změně fáze a polaridy střídavého napětí na zvlákňovací elektrodě 1 přitom jednotlivá nanovlákná, nebo dokonce různé úseky jednotlivých nanovláken nesou různé elektrické náboje, v důsledku čehož se téměř ihned po svém vzniku působením elektrostatických sil shlukují do kompaktního lineárního útvaru ve formě káblku nebo pásu. Vlivem střídavě se opakující polaridy elektrických nábojů svých úseků přitom polymerní nanovlákná pravidelně mění svůj směr v úsecích o délce jednotek mikrometrů (což je patrné např. z obr. 3 až 8), a vytváří nepravidelnou mřížkovou strukturu vzájemně hustě provázaných nanovláken s opakujícími se místy kontaktu mezi nimi. Díky této struktuře, která je podstatně odlišná od struktury podobných útvarů vytvořených elektrostatickým zvlákňováním pomocí stejnosměrného elektrického napětí, dosahuje tento útvar také podstatně lepších mechanických parametrů.

Po svém vzniku se tímto způsobem vytvořený lineární útvar z polymerních nanovláken pohybuje ve směru gradientu vytvářených elektrických polí kolmo nebo téměř kolmo od zvlákňovací elektrody 1. Sám je přitom elektricky neutrální, neboť během jeho pohybu prostorem dochází ke vzájemné rekombinaci opačných elektrických nábojů jednotlivých nanovláken nebo jejich úseků. Díky tomu je možné ho snadno mechanicky zachytit na statickém nebo pohyblivém kolektoru, který principiálně nemusí být elektricky aktivní (tj. nemusí na něj být přivedeno žádné elektrické napětí) a ani nemusí být vytvořen z elektricky vodivého materiálu. Zachycený lineární útvar je přitom díky relativně velkým přitažlivým silám mezi jednotlivými nanovláknami (elektrostatické síly mezi dipóly, mezimolekulární síly, případně adhezní síly) schopen dalšího zpracování standardními textilními technologickými postupy, např. je možné mu udělit zákrut a vytvořit z něj přizí, nit, apod., případně ho zpracovat jiným způsobem.

Při zachycení lineárního útvaru z nanovláken na plošný statický nebo pohyblivý kolektor, jako např. desku, mřížku, pás, apod. se pak tento lineární útvar na ploše takového kolektoru ukládá do plošné vrstvy polymerních nanovláken. Tu lze, stejně jako samostatný lineární útvar z polymer-

ních nanovláken, použít např. jako podklad pro pěstování buněk ve tkáňovém inženýrství, neboť jejich morfologie se blíží přírodním strukturám mezibuněčné hmoty více, než u jiných, k tomuto účelu dosud používaných struktur. Kromě toho je však lze použít i v jiných technických aplikacích využívajících nanovláknenné – mikrovláknenné materiály, např. filtraci, apod.

Při sérii ověřovacích pokusů se na zvlákňovací elektrodu 1 tvořenou elektricky vodivou tyčinkou o průměru 1 cm přivádělo střídavé elektrické napětí o velikosti 12 až 36 kV, s frekvencí 35 až 400 Hz. Tímto způsobem se přitom bez použití sběrné elektrody zvlákňovaly příkladné roztoky polyvinyl butyralu (PVB), polykaprolaktonu (PCL) a polyvinyl alkoholu (PVA). Přitom bylo pozorováno, že se zvyšující se frekvencí střídavého napětí se snižoval výkon zvlákňování a vznikala jemnější nanovláknna.

Příklad 1

Prostřednictvím zvlákňovací elektrody 1 tvořené elektricky vodivou tyčinkou o průměru 1 cm se zvlákňoval roztok 10 % hmotnostních polyvinyl butyralu (PVB) ve směsném rozpouštědle obsahujícím vodu a alkohol v poměru 9:1. Tento roztok se přitom na zvlákňovací elektrodu 1 dodával kontinuálně pomocí lineární pumpy v množství 50 ml/h. Střídavé efektivní napětí přiváděné na zvlákňovací elektrodu 1 přitom bylo nastaveno na 25 kV s frekvencí 50 Hz. Dosažený výkon zvlákňování byl 5 g sušiny nanovláken/h. Snímky tímto způsobem vytvořeného lineárního útvaru s různým přiblížením jsou na obr. 3 až obr. 9, přičemž je z nich zřejmé, že byla skutečně vyráběna nanovláknna o průměru menším než 1 μm , a ze snímků na obr. 5 až obr. 8 i mřížková struktura vytvořeného lineárního útvaru s patrnou změnou směru jednotlivých nanovláken.

Příklad 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se zvlákňoval roztok polyvinyl alkoholu (PVA) rozpouštěného ve vodě. Tento roztok se přitom diskontinuálně nanášel štětcem na horizontálně uspořádanou zvlákňovací elektrodu 1 tvořenou drátem o průměru 2 mm a délce 200 mm. Střídavé efektivní napětí přiváděné na zvlákňovací elektrodu 1 přitom bylo nastaveno na 30 kV s frekvencí 300 Hz. dosažený výkon zvlákňování byl přitom cca 4 g sušiny nanovláken/h.

PATENTOVÉ NÁROKY

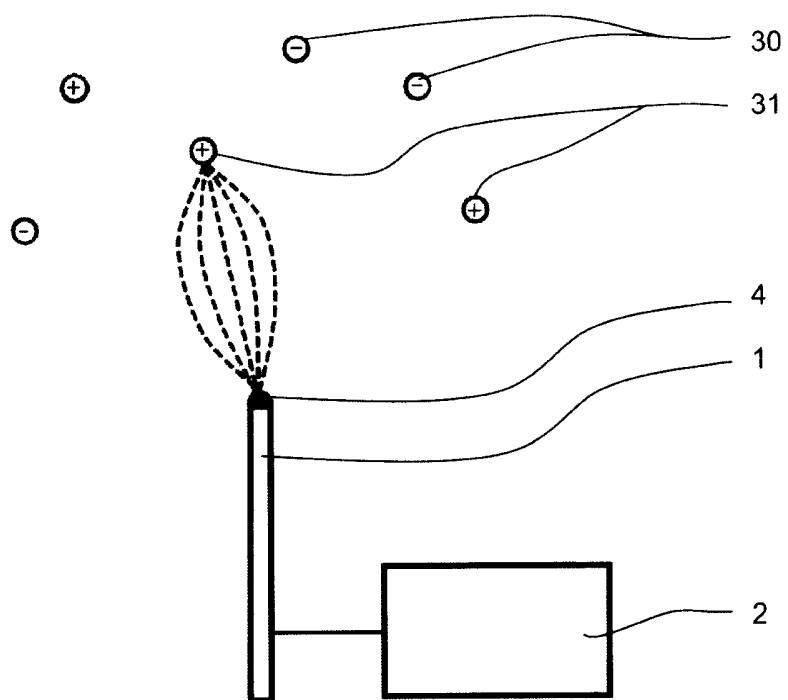
1. Způsob výroby polymerních nanovláken, při kterém se polymerní nanovláknna vytváří silovým působením elektrického pole na roztok nebo taveninu polymeru, který se nachází na povrchu zvlákňovací elektrody, **vyznačující se tím**, že elektrické pole pro elektrostatické zvlákňování se střídavě vytváří mezi zvlákňovací elektrodou (1), na kterou se přivádí střídavé napětí, a ionty (30, 31) vzduchu a/nebo plynu vytvořenými a/nebo přivedenými do jejího okolí, přičemž se dle fáze střídavého napětí na zvlákňovací elektrodě (1) vytváří polymerní nanovláknna s opačným elektrickým nábojem a/nebo s úseky s opačným elektrickým nábojem, která se po svém vzniku v důsledku působení elektrostatických sil shlukují do lineárního útvaru ve formě kábílku nebo pruhu, který se volně pohybuje v prostoru ve směru gradientu elektrických polí směrem od zvlákňovací elektrody (1).

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že lineární útvar z polymerních nanovláken se zachytává na statickém nebo pohyblivém kolektoru.

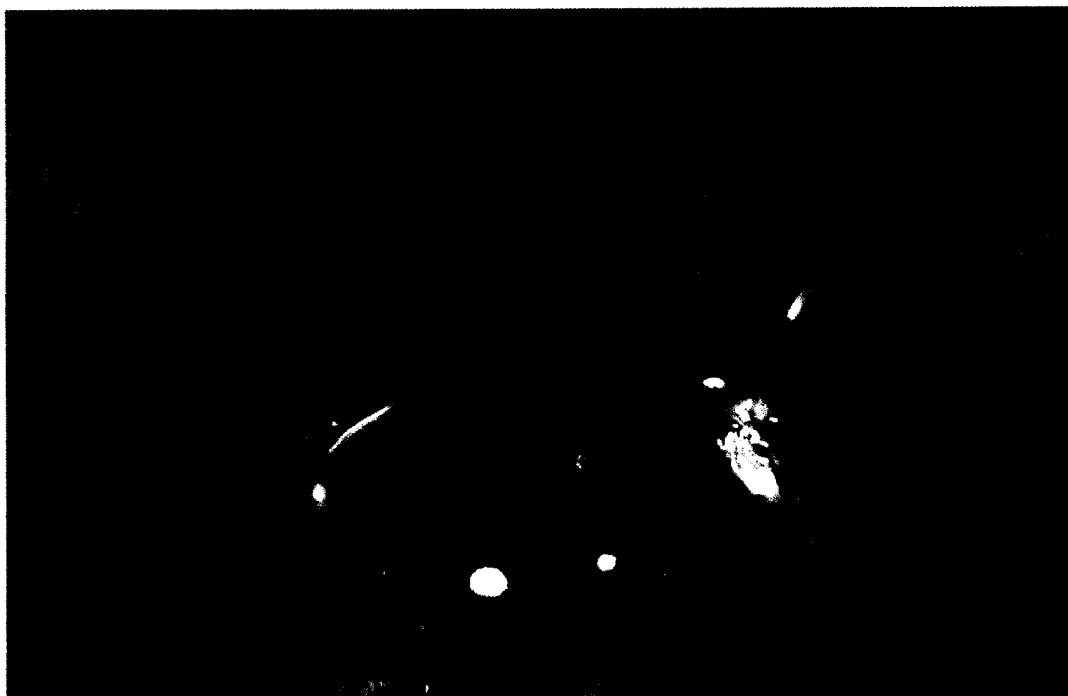
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že lineární útvar z polymerních nanovláken se zachytává na plošném statickém nebo pohyblivém kolektoru, na který se ukládá do plošné vrstvy polymerních nanovláken.
- 5 4. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že na zvlákňovací elektrodu (1) se přivádí střídavé napětí o 12 až 36 kV, s frekvencí 35 až 400 Hz.
- 10 5. Lineární útvar z polymerních nanovláken vytvořený způsobem podle libovolného z nároků 1, 2 nebo 4, **vyznačující se tím**, že je elektricky neutrální, a že je tvořen polymerními nanovláknými uspořádanými do nepravidelné mřížkové struktury, ve které jednotlivá nanovlákná v úsecích jednotek mikrometrů mění svůj směr.

15

5 výkresů



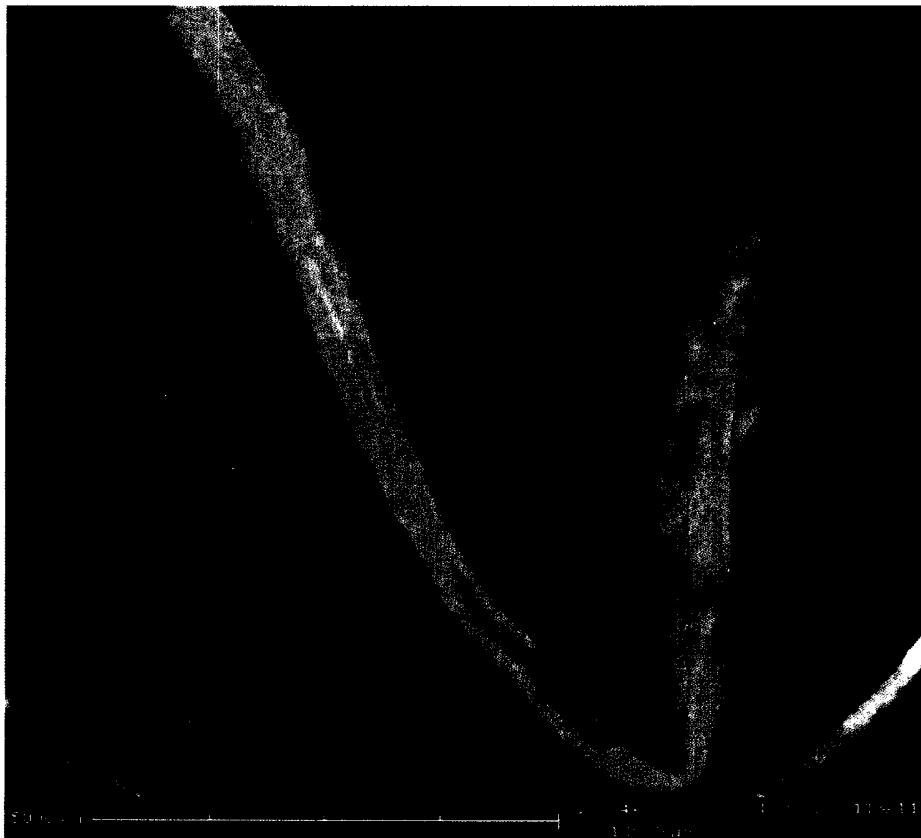
Obr. 1



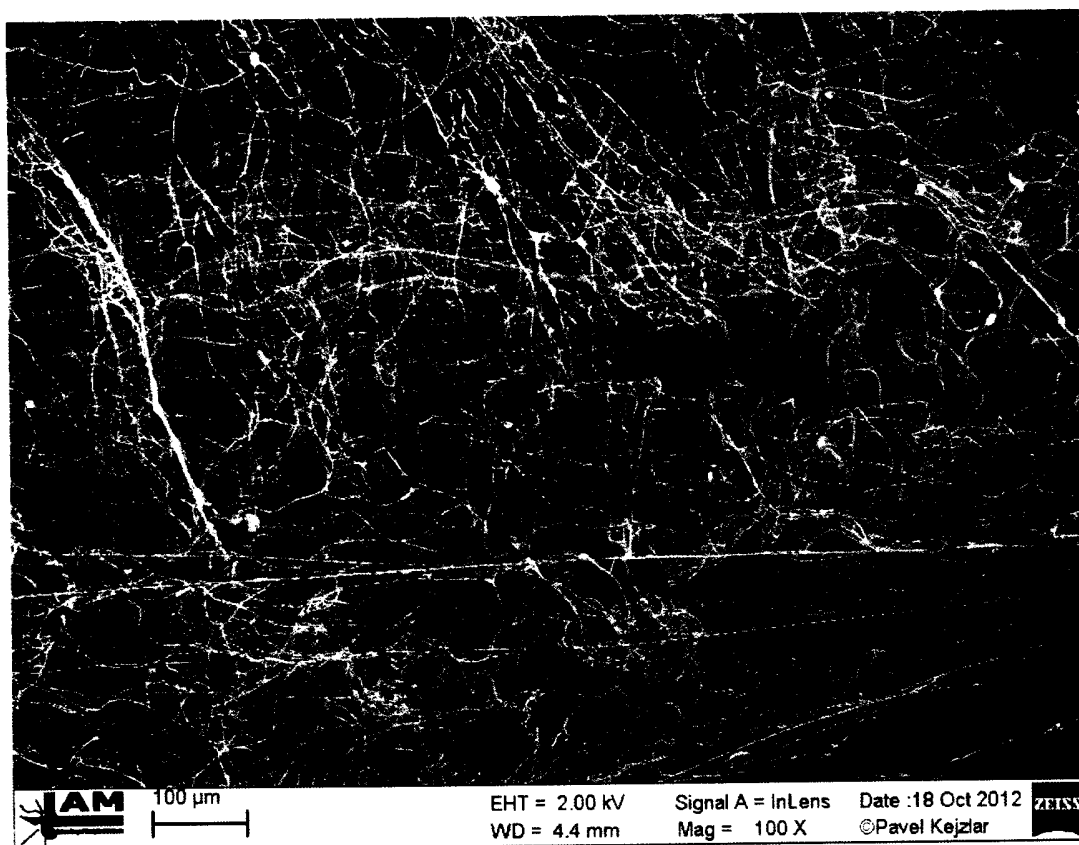
Obr. 2



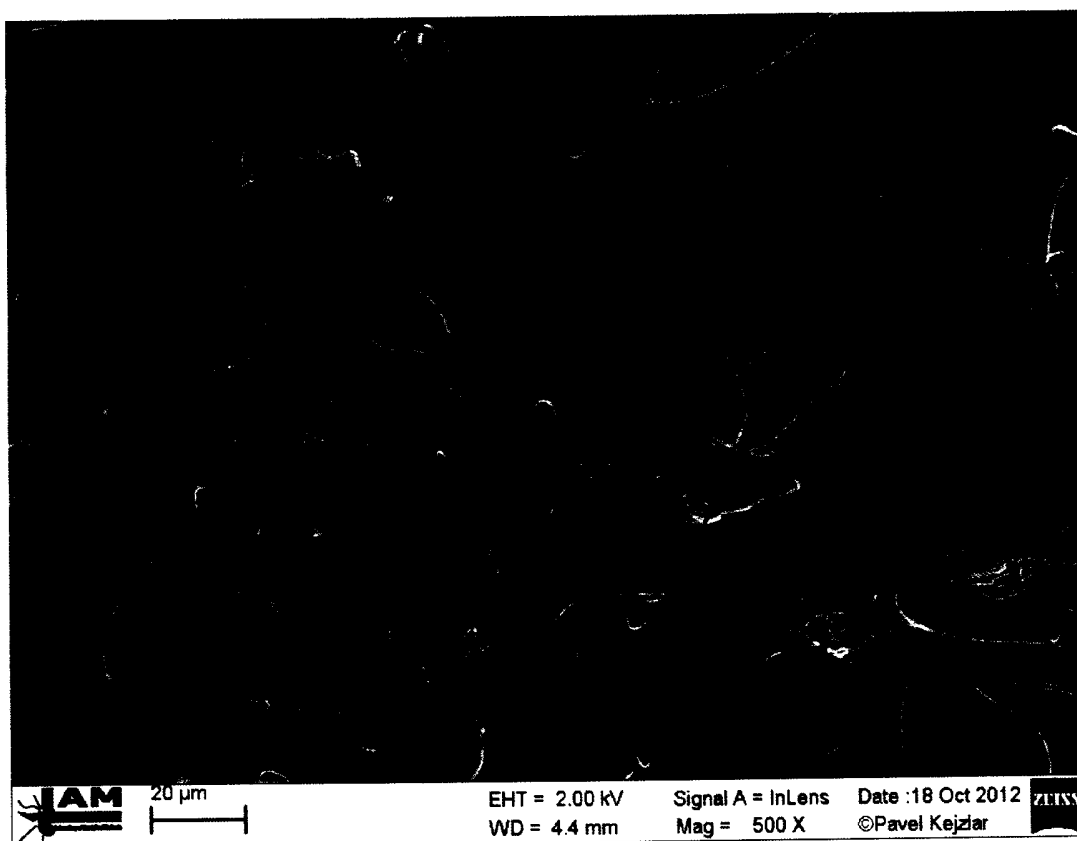
Obr. 3



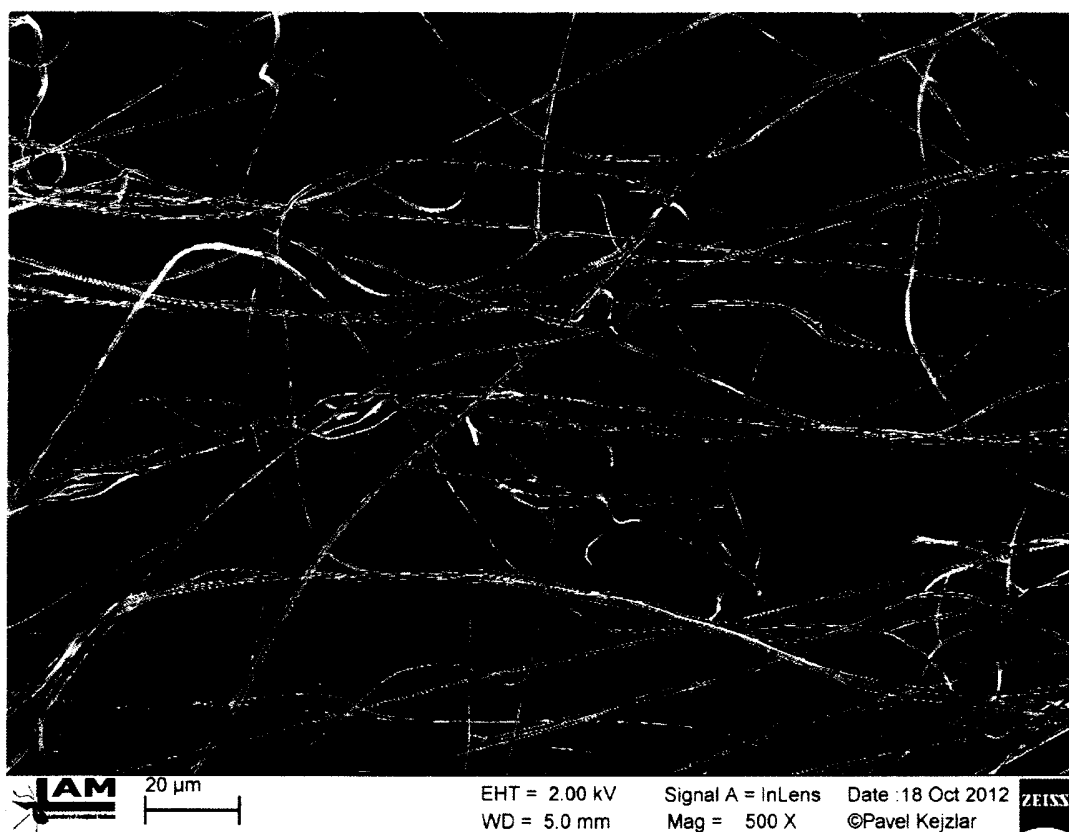
Obr. 4



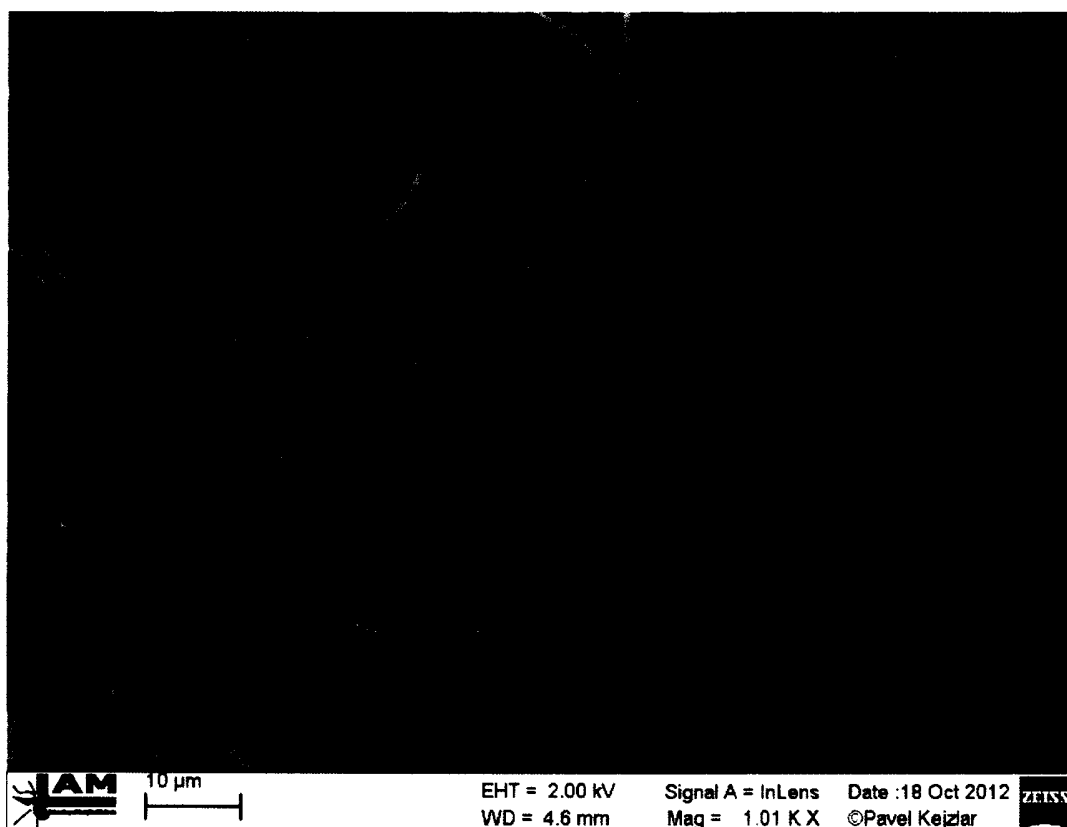
Obr. 5



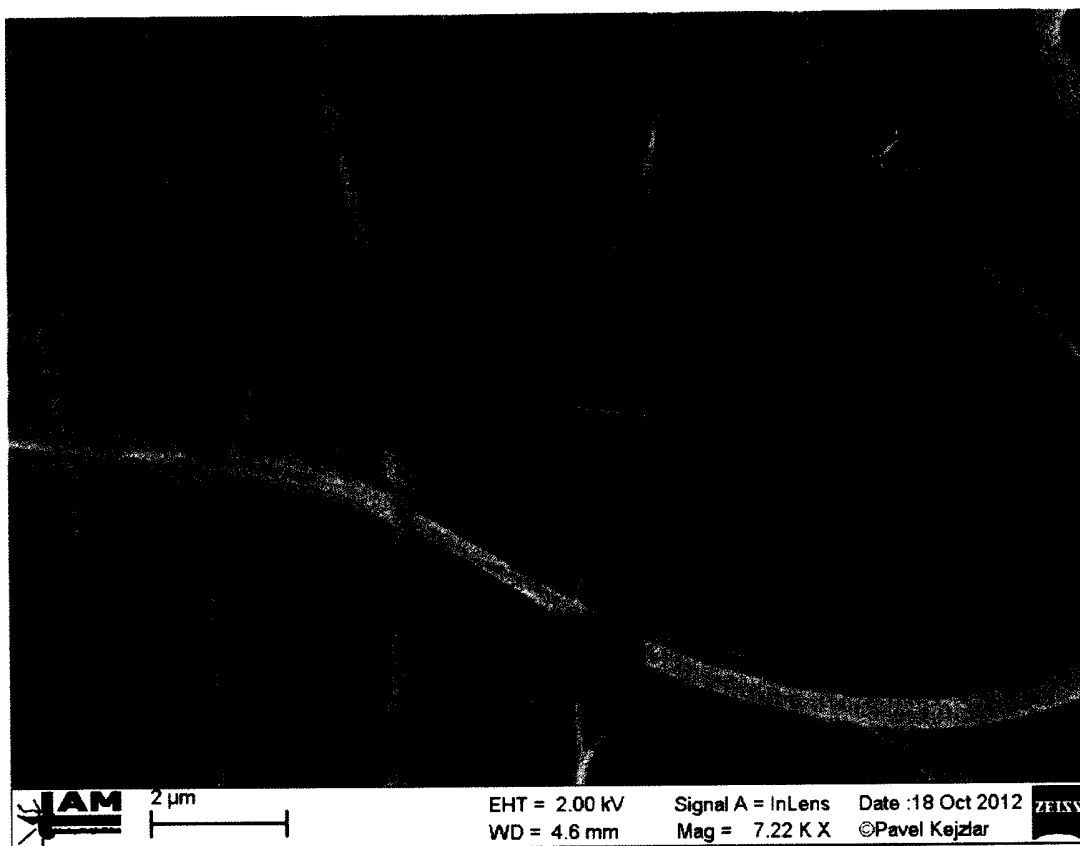
Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9

Konec dokumentu
