

D01F 9/08 (2006.01)
D01D 1/02 (2006.01)
C01F 7/02 (2022.01)
C01F 7/308 (2022.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

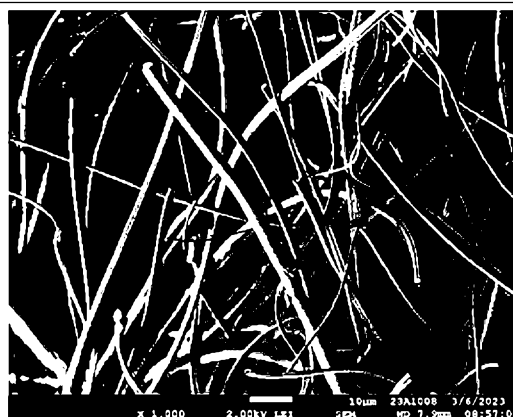
(21) Číslo přihlášky: 2023-470
(22) Přihlášeno: 06.12.2023
(40) Zveřejněno: 29.01.2025
(Věstník č. 5/2025)
(47) Uděleno: 18.12.2024
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 29.01.2025
(Věstník č. 5/2025)

(56) Relevantní dokumenty:
Zrubcová Galina. Příprava keramických nanovláken pomocí elektrospinningu; Diplomová práce; Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 21.06.2019, p. 1,2,5,23,40-46,68-72 [online] [retrieved on 30.05.2024]. Retrieved from <<https://is.muni.cz/th/tc3e4/novaDiplomka1.pdf>>.
US 4320074 A; CZ 308566 B6; CS 203055 B2.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ
(72) Původce:
Dr. Ing. Jan Macák, Pardubice, Zelené Předměstí, CZ
Ing. Luděk Hromádko, Rohovládova Bělá, CZ
Ing. Veronika Čičmancová, Pardubice, Polabiny, CZ
(74) Zástupce:
Dobroslav Musil a partneři s.r.o., Zábrdovická
917/11b, 615 00 Brno, Zábrdovice

(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem hlinitým

(57) Anotace:
Při způsobu přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem hlinitým, při kterém se zvlákněním roztoku pro zvláknění a tvorbu prekurzorů vláken, který obsahuje 9 až 33 % hmotn. nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 35 až 75 % hmotn. demineralizované vody, 1 až 7 % hmotn. kyseliny citronové, 9 až 17 % hmotn. polyvinylpyrolidonu nebo polyvinylalkoholu, 1 až 13 % hmotn. acetylacetonu nebo 1 až 7 % hmotn. šťavelanu amonného, připraví prekurzorů vláken, a tato prekurzorů vlákna se při teplotě 600 až 1100 °C kalcinují po dobu alespoň 60 minut, přičemž se z jejich struktury působením tepla odstraní polyvinylpyrolidon nebo polyvinylalkohol a organické složky a nonahydrát dusičnanu hlinitého se termicky rozloží na krystalický oxid hlinitý, který si zachovává vláknennou strukturu prekurzorů vláken, čímž se vytváří submikronová a/nebo mikronová vlákna tvořená krystalickým oxidem hlinitým s průměrem 250 až 2200 nm.



Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem hlinitým

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem hlinitým (Al_2O_3).

10

Dosavadní stav techniky

Dle odborné literatury jsou submikronová nebo mikronová vlákna oxidu hlinitého (Al_2O_3) většinou připravována z organokovových prekurzorů jako jsou butoxid – viz např. V. González-Peña *et al.*: „Sol-gel synthesis of mesostructured aluminas from chemically modified aluminum sec-butoxide using non-ionic surfactant templating“, Microporous and Mesoporous Materials 80 (2005) 173 až 182, nebo propoxid – viz např. CN 102965764 A apod. Nevýhodou těchto prekurzorů je jejich vysoká cena a také toxicita. Z CN 1089001 A je známé použití oxychloridu hlinitého v kombinaci s polyvinylalkoholem (PVA) jako nosným polymerem. Z publikace H. Yan *et al.*: „Ultra-flexible Al_2O_3 fibers: A novel catalyst support material for sustainable catalysis“, Ceramics International 49 (2023) 30257 až 30265 je pak známé použití hexahydrátu chloridu hlinitého ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) v kombinaci s PVA jako nosným polymerem. Nevýhodou prekurzorů s obsahem chloru je, že prekurzorní vlákna obsahují chlor, který se kompletně uvolní až při kalcinaci při vysokých teplotách, při které pak vznikají produkty obsahující chlor – např. kyselina chlorovodíková (HCl), plynný chlor (Cl_2), apod., které jsou toxické a korozivní.

Cílem vynálezu je odstranit nevýhody stavu techniky a navrhnout způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem hlinitým (Al_2O_3).

30

Podstata vynálezu

Cíle vynálezu se dosáhne způsobem přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 , při kterém se zvláknováním prekurzorního roztoku, který obsahuje 9 až 33 % hmotn. nonahydrátu dusičnanu hlinitého ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 35 až 75 % hmotn. Demineralizované vody, 1 až 7 % hmotn. kyseliny citronové, 9 až 17 % hmotn. polyvinylpyrolidonu (PVP) s molární hmotností 360 000 až 1 300 000 g/mol nebo polyvinylalkoholu (PVA) s molární hmotností 80 000 až 220 000 g/mol a 1 až 13 % hmotn. acetylacetonu nebo 1 až 7 % hmotn. šťavelanu amonného, připraví prekurzorní vlákna, která se následně při teplotě 600 až 1100 °C kalcinují po dobu alespoň 60 minut, přičemž se z jejich struktury působením tepla odstraní polyvinylpyrolidon a organické složky a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se termicky rozloží na krystalický Al_2O_3 (a další produkty – voda a oxidy dusíku NO_x , které z vláken unikají v plynném stavu), který si zachovává vláknennou strukturu prekurzorních vláken čímž se vytvoří submikronová a/nebo mikronová vlákna tvořená krystalickým Al_2O_3 . S klesající molární hmotností nosného polymeru klesá viskozita prekurzorního roztoku, což při následném zvláknování obvykle vede k vytváření prekurzorních vláken menších průměrů.

Ve výhodné variantě provedení obsahuje prekurzorní roztok dále až 12 % hmotn. etanolu. Ten snižuje povrchové napětí prekurzorního roztoku, což zlepšuje tvorbu prekurzorních vláken; kromě toho také přispívá k rychlejšímu schnutí prekurzorních vláken, čímž brání jejich slepování.

Prekurzorní roztok s PVP se s výhodou připraví tak, že se do demineralizované vody za stálého míchání nejprve přidá kyselina citrónová a po jejím rozpuštění $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Po jeho rozpuštění se do vytvořeného roztoku přidá PVP a po zhomogenizování takto vytvořené směsi se

do ní přidá jako chelatační činidlo acetylaceton nebo šťavelan amonný. Ethanol se případně doplní jako poslední složka roztoku.

Prekurzorní roztok s PVA se s výhodou připraví tak, že se do demineralizované vody přidá PVA, takto vytvořená směs se míchá až do úplného rozpuštění PVA. Po zchladnutí se do takto vytvořeného roztoku přidá kyselina citrónová a po jejím rozpuštění $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Po zhomogenizování takto vytvořené směsi se do ní přidá jako chelatační činidlo acetylaceton nebo šťavelan amonný. Ethanol se případně doplní jako poslední složka roztoku. Směs PVA a vody se s výhodou zahřívá pro rychlejší rozpuštění PVA.

Takto připravený prekurzorní roztok se následně zvlákní vhodnou technologií zvlákňování. Jako nejvhodnější se přitom jeví odstředivé zvlákňování, které nevyžaduje vysoké elektrické napětí a při kterém vznikají velké a snadno manipulovatelné chomáče prekurzorních vláken bez elektrického náboje, které se ukládají na kolektory, takže odpadá nutnost vlákna pracně sloupávat z podkladového materiálu (např. netkané textilie), jako je tomu např. při využití elektrostatického zvlákňování. Další výhodou odstředivého zvlákňování je, že má větší výtěžek vláken v čase než ostatní metody, jako např. elektrostatické zvlákňování, hydrotermální procesy, templating, tažení apod. a umožňuje připravit průmyslová množství materiálu v krátkém čase. Kromě této technologie však lze pro výrobu prekurzorních vláken použít jakoukoliv další známou technologii pro přípravu submikronových a/nebo mikronových vláken, zejména elektrostatické zvlákňování.

Při vhodném nastavení podmínek odstředivého zvlákňování proudí do zvlákňovací komory vzduch s teplotou 30 až 40 °C a relativní vlhkostí na 15 až 30 % a zvlákňovací hlava se otáčí rychlostí 3000 až 15 000/min, s výhodou 5000 až 10 000/min.

Průměry prekurzorních vláken jsou 550 až 3500 nm.

Pokud probíhá kalcinace při teplotě do 900 °C, vytváří se Al_2O_3 s krystalickou fází gamma; pokud při teplotě nad 900 °C včetně, vytváří se Al_2O_3 s krystalickou fází alfa. Pro vytvoření vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 postačuje obvykle kalcinace po dobu 60 minut; v případě potřeby však lze dobu kalcinace prodloužit dle potřeby.

Submikronová a/nebo mikronová vlákna vytvořená způsobem podle vynálezu jsou tvořená krystalickým oxidem hlinitým s krystalickou fází gamma nebo alfa a jejich průměr je 250 až 2200 nm.

Objasnění výkresů

Na přiložených výkresech je na:

obr. 1 výstup z rentgenové difrakční analýzy submikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 připravených způsobem podle vynálezu (příklad 1);

obr. 2 SEM snímek submikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 připravených způsobem podle vynálezu (příklad 2) při zvětšení 2 000krát;

obr. 3 SEM snímek směsi submikronových a mikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 připravených způsobem podle vynálezu (příklad 3) při zvětšení 1000krát;

obr. 4 výstup z rentgenové difrakční analýzy směsi submikronových a mikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 připravených způsobem podle vynálezu (příklad 4);

- obr. 5 SEM snímek směsi submikronových a mikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 připravených způsobem podle vynálezu (příklad 8) při zvětšení 2000krát,
- 5 obr. 6 výstup z rentgenové difrakční analýzy směsi submikronových a mikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 připravených způsobem podle vynálezu (příklad 8);
- obr. 7 výstup z rentgenové difrakční analýzy směsi submikronových a mikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 připravených způsobem podle vynálezu (příklad 9) a); a
- 10 obr. 8 SEM snímek submikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 připravených způsobem podle vynálezu (příklad 11) při zvětšení 2 000krát,

Příklady uskutečnění vynálezu

- 15 Níže je pro názornost uvedeno 12 konkrétních příkladů přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým Al_2O_3 způsobem podle vynálezu. V příkladech 1 až 5 a 11 a 12 jsou použité prekursorní roztoky, které jako chelatační činidlo obsahují acetylaceton. V příkladech 6 až 10 jsou pak použité prekursorní roztoky, které jako chelatační
- 20 činidlo obsahují šťavelan amonný. Vláknina byla v těchto příkladech před i po kalcinaci charakterizována pomocí elektronové mikroskopie. Obrazová analýza pro vyhodnocení průměru přitom byla provedena pomocí softwaru na minimálně 4 snímcích z elektronového mikroskopu pro každý vzorek s minimálním počtem měření $n \geq 60$. U některých příkladů byla pro stanovení složení připravených submikronových a/nebo mikronových vláken provedena rentgenová
- 25 difrakční analýza.

Příklad 1

- 30 Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 28 g (56 % hmotn. výsledného roztoku) demineralizované vody. Do ní se přidalo 1,4 g (2,8 % hmotn. výsledného roztoku) kyseliny citronové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citronové se do připraveného roztoku přidalo 6,7 g (13,4 % hmotn. výsledného roztoku) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 6,9 g (13,8 % hmotn. výsledného roztoku) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi
- 35 přidalo 1,8 g (3,6 % hmotn. výsledného roztoku) acetylacetonu a následně 5,2 g (10,4 % hmotn. výsledného roztoku) ethanolu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

- 40 Takto připravený prekursorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 7000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 % RH, teplota 30 °C. Průměr trysek zvláknovací hlavy byl 150 μm . Během jednoho cyklu se připravilo 10,8 g prekursorních vláken s průměrem 1644 ± 492 nm.

- 45 0,612 g takto připravených prekursorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekursorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 700 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze gamma), který si zachoval vláknennou strukturu prekursorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,059 g (výtěžek 9,7 %) submikronových vláken s průměrem
- 50 629 ± 293 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 .

Na obr. 1 je výstup z rentgenové difrakční analýzy těchto vláken Al_2O_3 , ze kterého je zřejmá krystalická fáze gamma Al_2O_3 .

Příklad 2

Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 29,1 g (58,2 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 1,2 g (2,4 % hmotn.) kyseliny citronové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citronové se do připraveného roztoku přidalo 5 g (10 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 6,9 g (13,8 % hmotn.) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidalo 1,8 g (3,6 % hmotn.) acetylacetonu a následně 6 g (12 % hmotn.) ethanolu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 30 % RH, teplota 40 °C. Průměr trysek zvlákňovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 9,8 g prekurzorních vláken s průměrem 1137 ± 339 nm.

0,873 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 700 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze gamma), který si zachoval vláknennou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,078 g (výtěžek 9,0 %) submikronových vláken s průměrem 597 ± 295 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 – viz obr. 2, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 2 000krát.

Příklad 3

Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 35,1 g (70,2 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 2,2 g (4,4 % hmotn.) kyseliny citronové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citronové se do připraveného roztoku přidalo 6,7 g (13,4 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 5 g (10 % hmotn.) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidalo 1 g (2 % hmotn.) acetylacetonu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 5000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 % RH, teplota 40 °C. Průměr trysek zvlákňovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 8,9 g prekurzorních vláken s průměrem 1521 ± 464 nm.

1,038 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 850 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze gamma), který si zachoval vláknennou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,097 g (výtěžek 9,5 %) vláken s průměrem 857 ± 315 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 – viz obr. 3, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 1000krát.

Příklad 4

Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 27,4 g (54,8 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 1,4 g (2,8 % hmotn.) kyseliny citronové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citronové se do připraveného roztoku přidalo 6,7 g (13,4 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 7,5 g (15 % hmotn.) PVP

(360 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidalo 1,8 g (3,6 % hmotn.) acetylacetonu a následně 5,4 g (10,8 % hmotn.) ethanolu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

- 5 Takto připravený prekurzorní se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 10 000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 % RH, teplota 30 °C. Průměr trysek zvláknovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 11,1 g prekurzorních vláken s průměrem 1365 ± 409 nm.
- 10 1,13 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 1000 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze alfa), který si zachoval vláknennou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na
- 15 pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,115 g (výtěžek 10,2 %) vláken s průměrem 783 ± 268 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 .

Na obr. 4 je výstup z rentgenové difrakční analýzy těchto vláken Al_2O_3 , ze kterého je zřejmá krystalická fáze alfa Al_2O_3 .

20

Příklad 5

- Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 27 g (54 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 1,8 g (3,6 % hmotn.) kyseliny citrónové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým
- 25 míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citrónové se do připraveného roztoku přidalo 7,3 g (14,6 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 6,9 g (13,8 % hmotn.) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidalo 1,8 g (3,6 % hmotn.) acetylacetonu a následně 5,2 g (10,4 % hmotn.) ethanolu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

30

Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 8000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 % RH, teplota 30 °C. Průměr trysek zvláknovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 11,5 g prekurzorních vláken s průměrem 1723 ± 517 nm.

35

- 1,265 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 1000 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze alfa),
- 40 který si zachoval vláknennou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,134 g (výtěžek 10,6 %) vláken s průměrem 895 ± 367 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 .

Příklad 6

45

- Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 20 g (40 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidaly 3 g (6 % hmotn.) kyseliny citrónové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým
- 50 míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citrónové se do připraveného roztoku přidalo 15 g (30 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 5 g (10 % hmotn.) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidaly 3 g (6 % hmotn.) šťavelanu amonného a následně 4 g (8 % hmotn.) ethanolu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

- Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 5000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla
- 55

15 % RH, teplota 30 °C. Průměr trysek zvláknovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 14,7 g prekurzorních vláken s průměrem 2513 ±761 nm.

0,871 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 1000 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze gamma), který si zachoval vláknennou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,115 g (výtěžek 13,2 %) vláken s průměrem 1332 ±597 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 .

Příklad 7

Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 30,1 g (60,2 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidal 1 g (2 % hmotn.) kyseliny citronové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citronové se do připraveného roztoku přidalo 5 g (10 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 6,9 g (13,8 % hmotn.) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidal 1 g (2 % hmotn.) šťavelanu amonného a následně 6 g (12 % hmotn.) ethanolu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 8 500/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 30 % RH, teplota 40 °C. Průměr trysek zvláknovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 9,5 g prekurzorních vláken s průměrem 1388 ±397 nm.

1,322 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 700 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze gamma), který si zachoval vláknennou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,114 g (výtěžek 8,6 %) submikronových vláken s průměrem 604 ±283 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 .

Příklad 8

Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 34,5 g (69 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 1,2 g (2,4 % hmotn.) kyseliny citronové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citronové se do připraveného roztoku přidalo 6,5 g (13 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 6 g (12 % hmotn.) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidalo 1,8 g (3,6 % hmotn.) šťavelanu amonného. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 7 000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 % RH, teplota 40 °C. Průměr trysek zvláknovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 9,3 g prekurzorních vláken s průměrem 1592 ±478 nm.

1,354 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 850 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze gamma), který si zachoval vláknennou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,123 g (výtěžek 9,1 %) vláken s průměrem 735 ±362 nm

tvořených krystalickým Al_2O_3 – viz obr. 5, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 1000krát.

- Na obr. 6 je pak výstup z rentgenové difrakční analýzy těchto vláken Al_2O_3 , ze kterého je zřejmá krystalická fáze gamma Al_2O_3 .

Příklad 9

- Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 27,2 g (54,4 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 1,4 g (2,8 % hmotn.) kyseliny citrónové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citronové se do připraveného roztoku přidalo 6,7 g (13,4 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 5 g (13,8 % hmotn.) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidalo 1,8 g (3,6 % hmotn.) šťavelanu amonného a následně 5,4 g (10,8 % hmotn.) ethanolu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

- Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 10 000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 % RH, teplota 40 °C. Průměr trysek zvlákňovací hlavy byl 150 μm . Během jednoho cyklu se připravilo 10,5 g prekurzorních vláken s průměrem $1585 \pm 532 \text{ nm}$.

- 1,273 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 1000 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze alfa), který si zachoval vláknitou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,117 g (výtěžek 9,2 %) vláken s průměrem $761 \pm 357 \text{ nm}$ tvořených krystalickým Al_2O_3 .

- Na obr. 7 je výstup z rentgenové difrakční analýzy těchto vláken Al_2O_3 , ze kterého je zřejmá krystalická fáze alfa Al_2O_3 .

Příklad 10

- Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 27 g (54 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 1,8 g (3,6 % hmotn.) kyseliny citrónové. Takto vytvořená směs se míchala magnetickým míchadlem. Po rozpuštění kyseliny citronové se do připraveného roztoku přidalo 7,3 g (14,6 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 6,9 g (13,8 % hmotn.) PVP K90 (1 300 000 M). Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidalo 1,8 g (2 % hmotn.) šťavelanu amonného a následně 5,2 g (10,4 % hmotn.) etanolu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

- Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 8500/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 20 % RH, teplota 30 °C. Průměr trysek zvlákňovací hlavy byl 150 μm . Během jednoho cyklu se připravilo 11,3 g prekurzorních vláken s průměrem $2083 \pm 658 \text{ nm}$.

- 1,362 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 1000 °C, na které setrvala 2 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze alfa), který si zachoval vláknitou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,138 g (výtěžek 10,1 %) vláken s průměrem $933 \pm 452 \text{ nm}$ tvořených krystalickým Al_2O_3 .

Příklad 11

Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 35,1 g (70,2 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 5 g (10 % hmotn.) PVA (s průměrnou molární hmotností 200 000 g/mol). Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 80 °C a míchala se magnetickým míchadlem až do rozpuštění PVA. Poté se takto vytvořený roztok nechal volně chladnout na laboratorní teplotu. Následně se do něj přidalo 2,2 g (4,4 % hmotn.) kyseliny citronové a po jejím rozpuštění 6,7 g (13,4 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidal 1 g (2 % hmotn.) acetylacetonu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 5 000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 % RH, teplota 40 °C. Průměr trysek zvlákňovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 9,3 g prekurzorních vláken s průměrem 1135 ± 466 nm.

0,838 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 850 °C, na které setrvala 1 hodinu. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVP a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze gamma), který si zachoval vláknitou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,085 g (výtěžek 10,1 %) submikronových vláken s průměrem 575 ± 276 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 – viz obr. 8, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 2000 krát.

Příklad 12

Do kádinky o objemu 100 ml se odměřilo 37,4 g (54,8 % hmotn.) demineralizované vody. Do ní se přidalo 7,5 g (15 % hmotn.) PVA (s molární hmotností 89 000 až 98 000 g/mol). Takto vytvořená směs se ohřála na teplotu 80 °C a míchala se magnetickým míchadlem až do rozpuštění PVA. Poté se takto vytvořený roztok nechal volně chladnout na laboratorní teplotu. Následně se do něj přidalo 2,2 g (4,4 % hmotn.) kyseliny citronové a po jejím rozpuštění 6,7 g (13,4 % hmotn.) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Míchání této směsi pokračovalo až do její homogenizace. Poté se do této směsi přidalo 6 g (12 % hmotn.) acetylacetonu. Míchání pokračovalo až do úplné homogenizace a vytvoření roztoku.

Takto připravený prekurzorní roztok se zvláknil na laboratorním zařízení Cyclone G1. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 10 000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 % RH, teplota 40 °C. Průměr trysek zvlákňovací hlavy byl 150 µm. Během jednoho cyklu se připravilo 8,5 g prekurzorních vláken s průměrem 954 ± 359 nm.

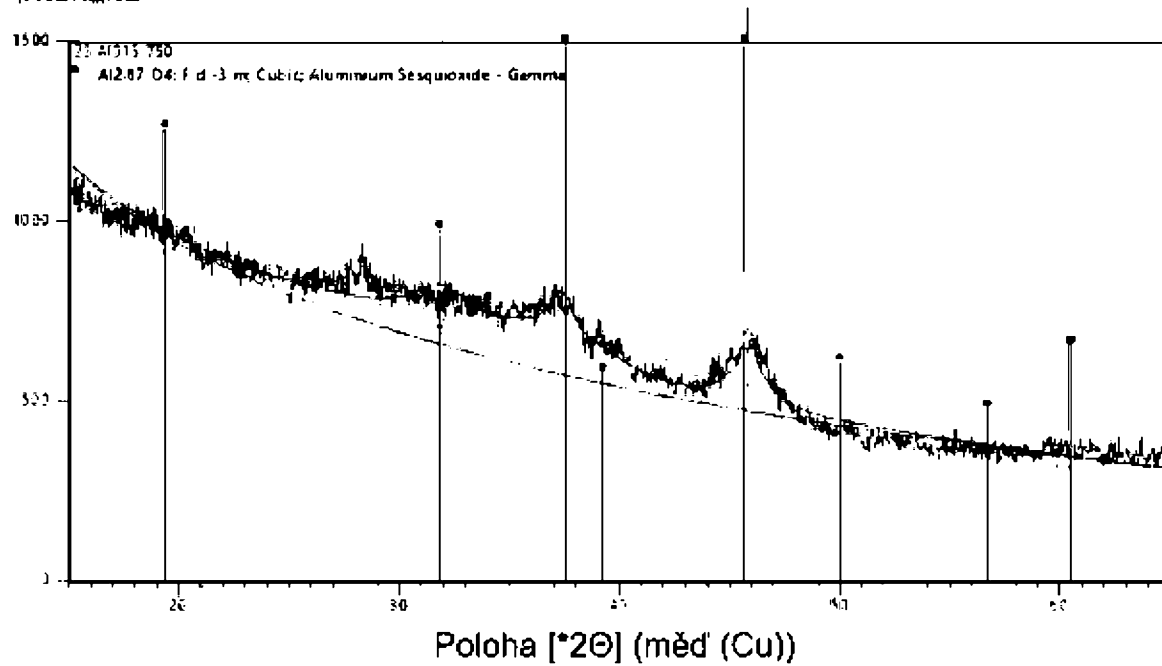
1,163 g takto připravených prekurzorních vláken se ve 2 keramických kelímcích vložilo do laboratorní muflové pece. V ní se tato prekurzorní vlákna zahřívala rychlostí 1 °C/min na teplotu 1000 °C, na které setrvala 3 hodiny. Přitom došlo působením tepla k odstranění (vyhoření) PVA a organických složek a k rozkladu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na krystalický Al_2O_3 (krystalická fáze alfa), který si zachoval vláknitou strukturu prekurzorních vláken. Poté následovalo volné chladnutí na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,154 g (výtěžek 13,2 %) vláken s průměrem 533 ± 291 nm tvořených krystalickým Al_2O_3 .

PATENTOVÉ NÁROKY

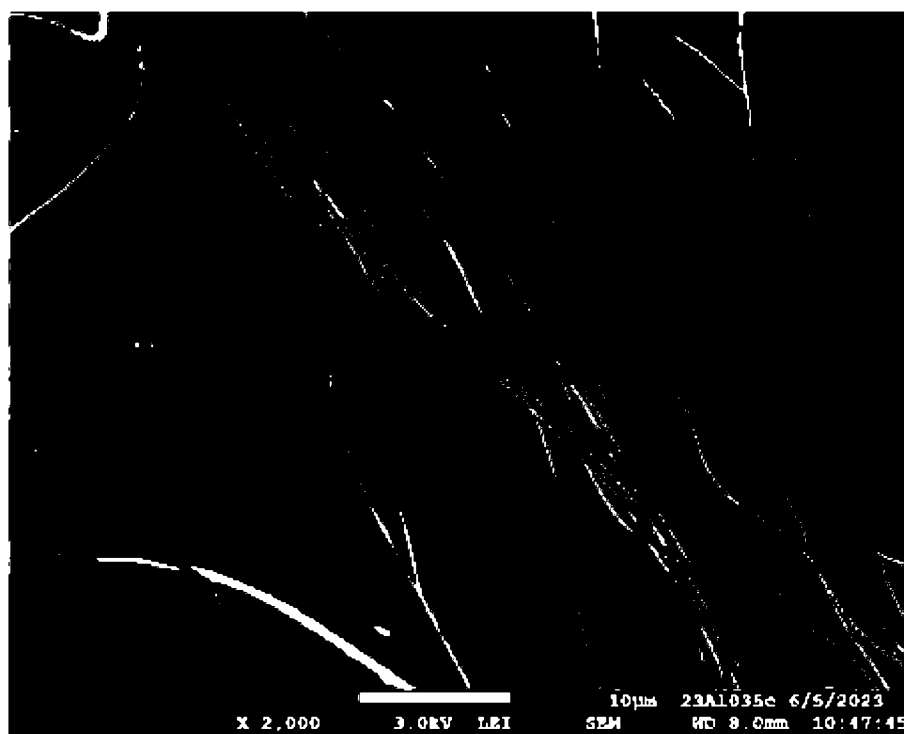
- 5 1. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem hlinitým, **vyznačující se tím**, že se zvlákňováním prekurzorního roztoku, který obsahuje 9 až 33 % hmotn. nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 35 až 75 % hmotn. demineralizované vody, 1 až 7 % hmotn. kyseliny citronové, 9 až 17 % hmotn. polyvinylpyrolidonu nebo polyvinylalkoholu, 1 až 6 % hmotn. acetylacetonu nebo 1 až 7 % hmotn. šťavelanu amonného, připraví prekurzorní vlákna, která se kalcinují při teplotě 600 až 1100 °C po dobu alespoň 60 minut, přičemž se z jejich struktury působením tepla odstraní polyvinylpyrolidon, resp. polyvinylalkohol a organické složky, a
- 10 nonahydrát dusičnanu hlinitého se termicky rozloží na krystalický oxid hlinitý, který si zachovává vláknennou strukturu prekurzorních vláken, čímž se vytváří submikronová a/nebo mikronová vlákna tvořená krystalickým oxidem hlinitým s průměrem 250 až 2200 nm.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že prekurzorní roztok dále obsahuje až 12 % hmotn. ethanolu.
- 15 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že prekurzorní roztok se zvlákňuje odstředivým zvlákňováním.

4 výkresy

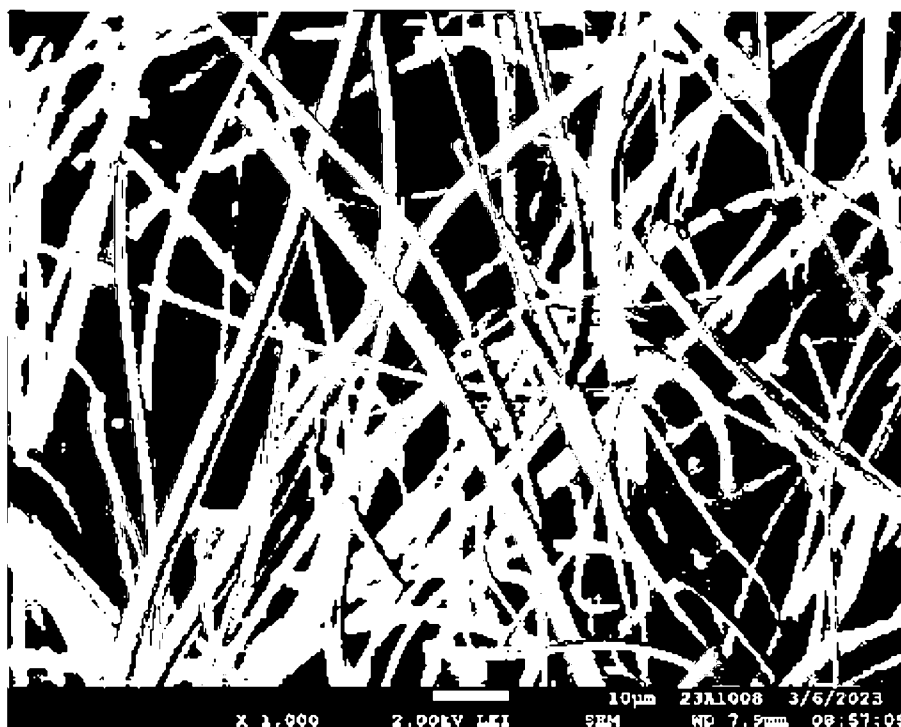
intenzita



Obr. 1

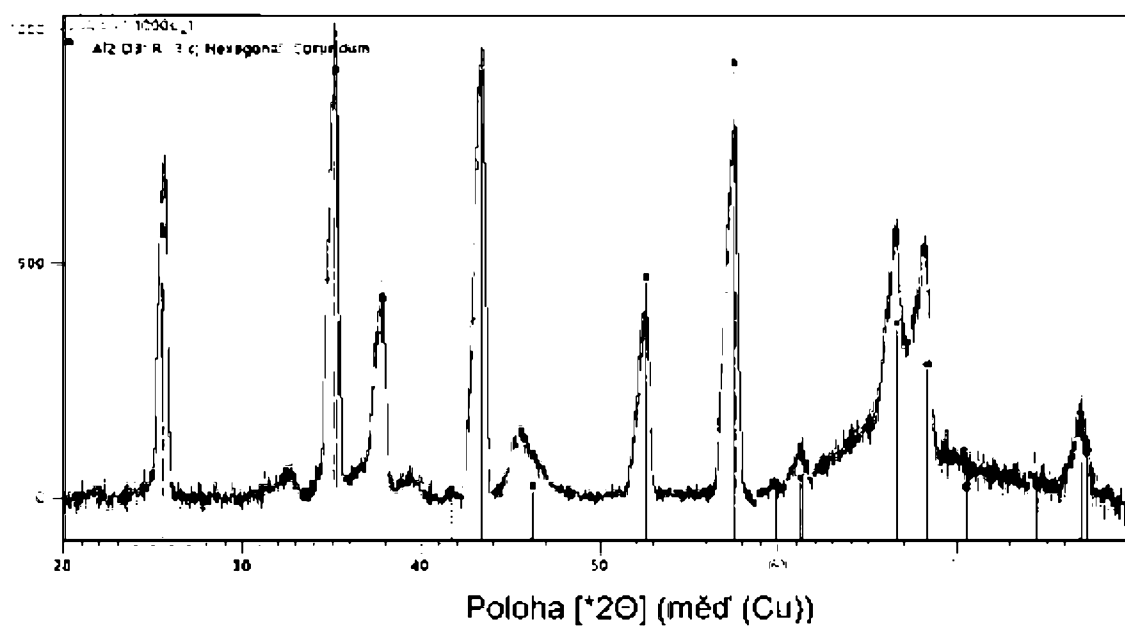


Obr. 2

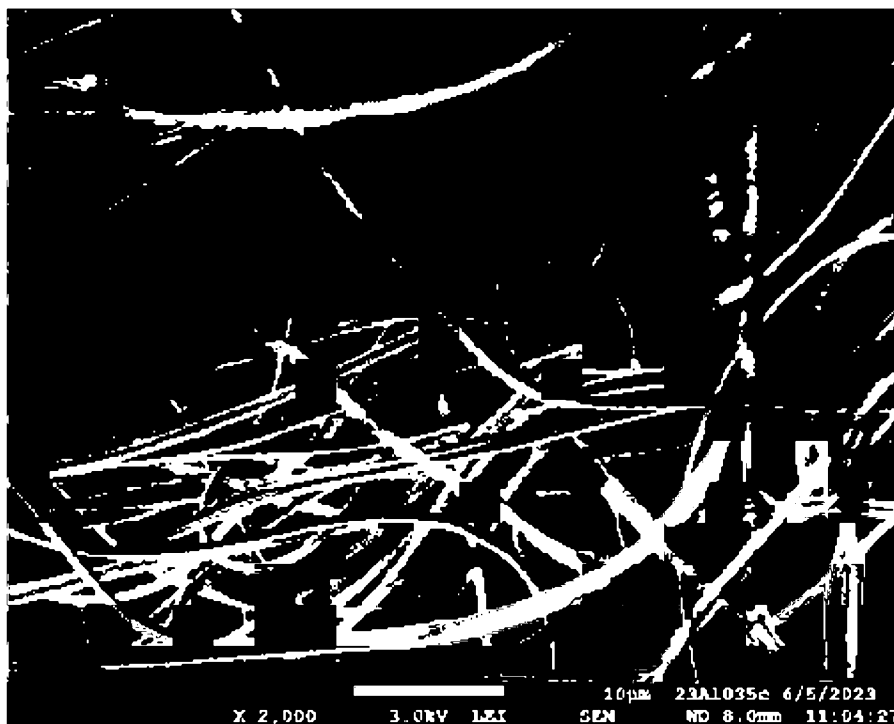


Obr. 3

intenzita

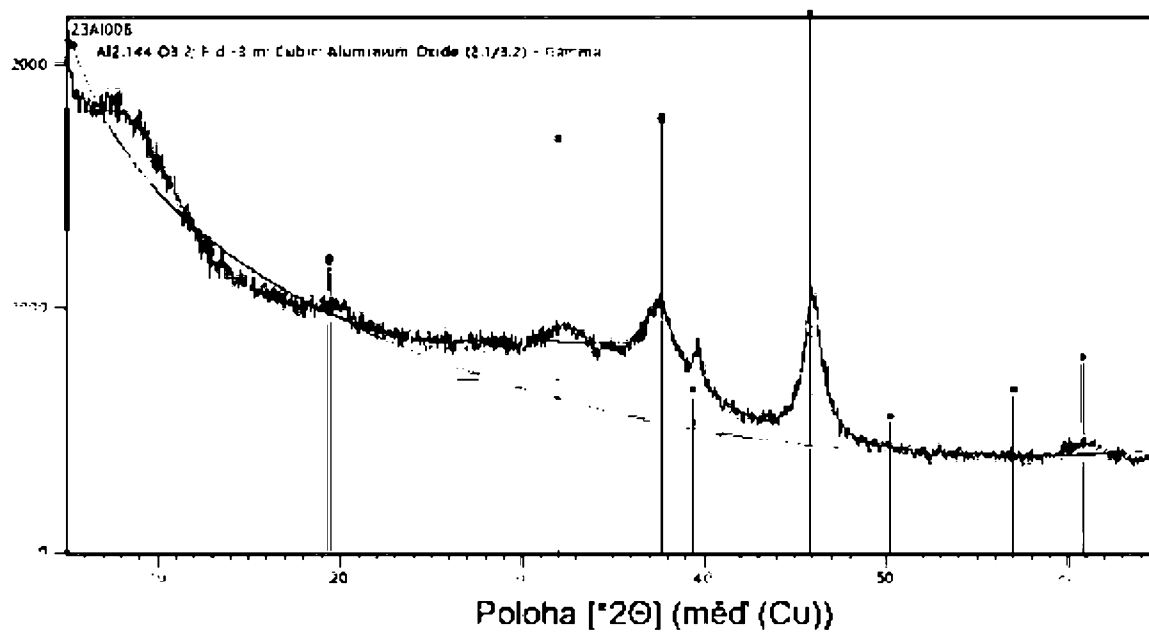


Obr. 4



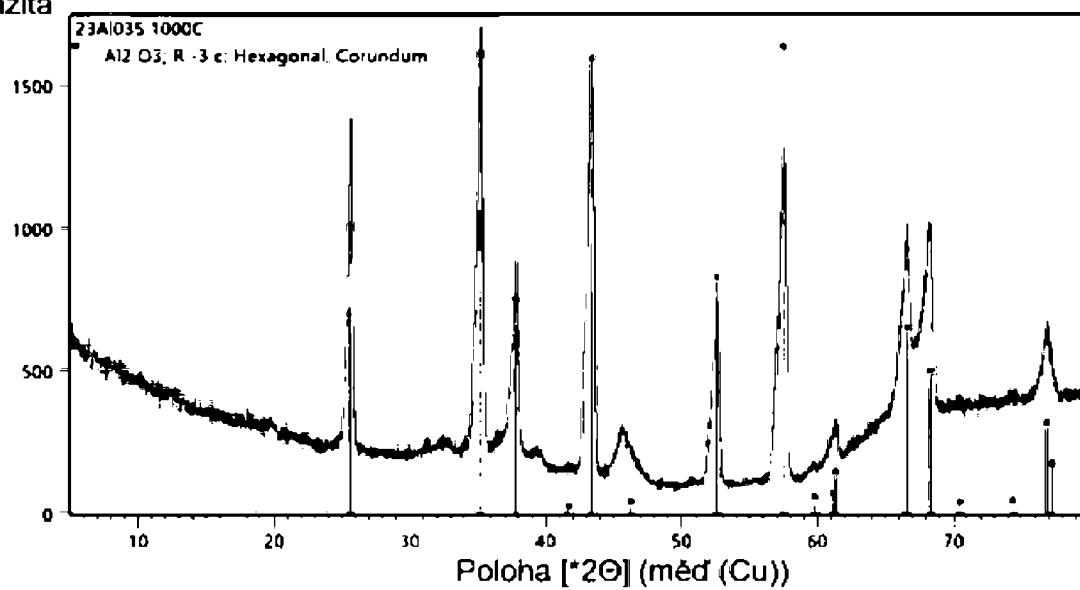
Obr. 5

intenzita

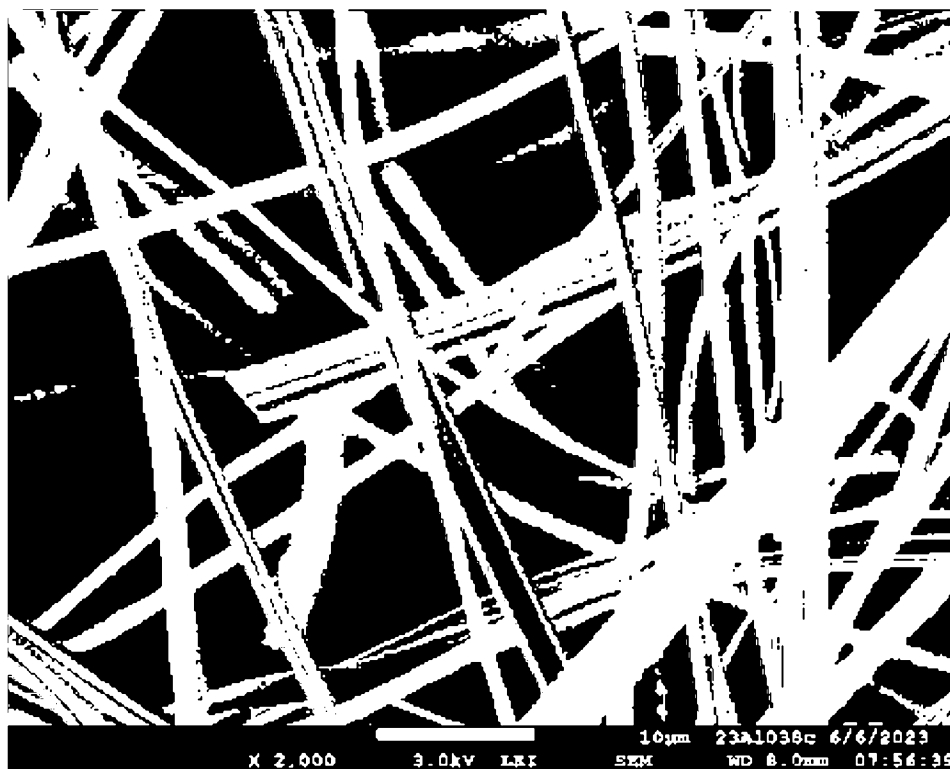


Obr. 6

intenzita



Obr. 7



Obr. 8