

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2008-849

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.12.2008**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **07.07.2010**
(Věstník č. 27/2010)

(51) Int. Cl.:

D01D 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
D04H 3/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

SPUR a. s., Zlín, CZ
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:

Kimmer Dušan Ing. CSc., Zlín, CZ
Zatloukal Martin Prof. Ing. CSc. Ph.D., Zlín, CZ
Tomášek Miroslav Ing., Zlín - Malenovice, CZ
Petráš David Ing., Frýdlant v Čechách, CZ
Dudák Tomáš Ing., Zlín, CZ
Dudák Zdeněk Ing. CSc., Zlín, CZ

(74) Zástupce:

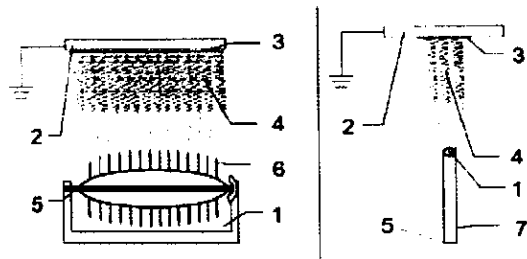
Ing. Jan Görig, UTB ve Zlíně, Univerzitní institut, Nám.
T. G. Masaryka 5555, Zlín, 76001

(54) Název přihlášky vynálezu:

Optimalizovaný způsob výroby nanovláken

(57) Anotace:

Způsob výroby nanovláken technologií elektrospinningu spočívá ve zvlákňování z polymerního roztoku (1) v elektrickém poli. Jako výchozí polymerní roztok (1) se během procesu zvlákňování použije roztok se stálými reologickými relaxačními spektry u něhož nedojde v průběhu zvlákňování k výrazné změně indexu polydispersity.



Optimalizovaný způsob výroby nanovláken.

Oblast techniky

Vynález se týká optimalizovaného způsobu výroby nanovláken technologií elektrospinningu – tzn. zvlákňováním z polymerních roztoků v elektrickém poli.

Dosavadní stav techniky

Elektrospinning je v odborné literatuře nejčastěji charakterizován jako interakce několika fyzikálně nestabilních procesů. Tato metoda zpracování roztoků polymerů, případně tavenin, za vysokého napětí v elektrickém poli, je v současnosti jedinou technikou, která umožňuje přípravu vláken s průměry v desítkách až stovkách nm. První patent – patent USA č. 1 975504, týkající se této technologie pochází již z roku 1934. Zvýšený zájem o nanostruktury od počátku 90tých let minulého století je spojen s možnostmi zmenšení rozměrů, úspory materiálů a dosažení nových vlastností – např. samočistící – lotosový efekt na površích, skladování energie v mikroelektronice, polovodivé a magnetické vlastnosti, optoelektronické funkce, zvětšení aktivního povrchu, zvýšení katalytické aktivity, zlepšení účinnosti filtrace, řízená doprava a uvolňování léčiv, hojení ran, nové možnosti uplatnění v tkáňovém inženýrství apod.

Pro přípravu nanovláken z roztoků polymerů elektrospinningem se používá buď zařízení vycházející z elektrody rotující v roztoku polymeru, na kterou je přes roztok polymeru přiváděno vysoké napětí (obr. 1A) nebo uspořádání s nástřikem roztoku do elektrického pole (obr. 1B). Před sběrnou elektrodou je pak vždy umístěna antistatická tkanina, na kterou dopadají vznikající nanovlákná. Oba přístupy mají své výhody i nevýhody.

Vlastnosti vznikajících vláken jsou ovlivňovány především dvěma kategoriemi proměnných:

- 1) vlastnostmi roztoku – koncentrace (c), viskozita (η), vodivost (χ), povrchové napětí roztoku a jeho pH, hustota zapletenin polymerních řetězců (vliv větvení), rozpustnost polymerů, těkavost rozpouštědla (jako rozpouštědlo lze použít i superkritický CO_2), rychlost krystalizace polymeru, střední molární hmotnost a distribuce molárních hmotností; u zpracování z taveniny pak i teplota tání a teplota skelného přechodu,
- 2) proměnnými vlastního procesu - intenzita elektrického pole, proud (střídavý i jednosměrný se používá), polarita elektrod, tvar elektrod a materiály, z kterých jsou vyrobené,

rychlost vstřikování nebo rychlost otáčení elektrody, vzdálenost mezi elektrodami, rychlost posunu sběrného elektrostatického podkladu), materiál, ze kterého je vyroben sběrný podklad a jeho struktura, včetně parametrů charakterizujících vliv okolí (teplota, relativní vlhkost, případné vakuum nebo použití inertního plynu).

Vlhkost prostředí má výrazný vliv na dobu trvání procesu např. při zvlákňování polyuretanu. Zatímco u zařízení s tryskami má za následek tvorbu polyuretanových koagulátů u ústí trysky a na tvorbu pórů na povrchu vláken, při uspořádání s rotující elektrodou je to rozhodující parametr ovlivňující délku trvání procesu, především při aplikaci hydrofobických rozpouštědel jako je např. dimethylformamid (DMF). Velký obsah vody, který může DMF sorbovat, způsobuje postupné vysrážení polyuretanu v násadě zvlákňovaného roztoku. Doba trvání elektrospinningu je tedy přímo závislá na relativní vlhkosti a na rozpustnosti jednotlivých typů polyuretanu ve směsi DMF/voda.

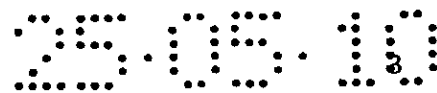
Na základě reologické analýzy lze stanovovat reologické indexy polydisperzity (neposkytují absolutní číselné hodnoty poměru hmotnostních a číselných molárních hmotností (M_w/M_n), ale obdržené trendy mají jednoznačnou vypovídací schopnost) a relaxační spektra (závislost modulu elasticity na době relaxace, která je přímo úměrná délce řetězců polymerů).

Podstata vynálezu

K řešení nedostatků dosavadního stavu techniky přispívá do značné míry optimalizovaný způsob výroby nanovláken technologií elektrospinningu. Jeho podstata spočívá v tom, že výchozí roztok je připravený z polymeru, který během celého zvlákňovacího procesu nemění svá reologická relaxační spektra o více než 25 % z absolutních hodnot modulů elasticity v celém intervalu molárních hmotností (dob relaxace) a reologický index polydisperzity o více než 20 % (původní hodnoty).

Bylo zjištěno, že např. vhodným postupem roztokové syntézy polyuretanu lze ovlivňovat i molární hmotnosti, jejich distribuce a indexy polydisperzity.

Výchozím polymerním roztokem může tedy být s výhodou roztok polyuretanu připravený postupem s postupným přidáváním jednotlivých komponent (per partes), kdy v prvním kroku je po dobu 1,5 až 2,5 hodiny syntetizován předpolymer z polymerního diolu a diisokyanátu (molární poměr 1:2,05), ve druhém kroku je přidáno rozpouštědlo a v přebytku prodlužovač řetězců a reakce probíhá po dobu 45 až 75 minut při teplotě 85 až 95°C, načež je ve třetím kroku přidáno zbývající množství diisokyanátu a roztok je postupně ředěn na technologicky požadovanou koncentraci a viskozitu.



Dalším výhodným výchozím polymerním roztokem může být také roztok poly (akrylonitril-co-methylakrylát)u, připravený radikálovou blokovou polymerací iniciovanou dibenzoylperoxidem (případně azo-bis-izobutyronitrilem) a následně rozpuštěný v DMF na koncentraci (16 - 22 hm.%) a viskozitu (0,4 - 1,9 Pa.s) vhodnou pro dlouhodobý proces elektrospinningu. Optimální způsob přípravy nanoútvárů s konstantní plošnou hmotností a tvořených nanovláknů se stejným průměrem vyžaduje v tomto případě koiniciaci 0,1 - 2,5 hm.% vody (vztaženo na roztok) na začátku procesu a zpracování za poklesu relativní vlhkosti z 40 - 60% na hodnoty 20 - 30% na konci 3 h procesu. Vliv koiniciující vody dodané do roztoku na začátku procesu je v průběhu zvlákňování postupně eliminován vodou sorbovanou ze vzdušné vlhkosti do zpracovávaného roztoku, a proto je pro docílení rovnoměrné kvality vznikajících produktů žádoucí postupné snižování vlhkosti okolí.

Na obr. 2 je prezentováno relaxační spektrum sušiny PU před procesem a po 3 h zpracování elektrospinningem. PU (OS413) byl syntetizován jednostupňovým postupem (one shot), kdy všechny reagenty jsou přidány v jednom kroku a roztok je postupně ředěn DMF. Syntéza byla uskutečněna z 4,4' difenylmethan diisokyanátu (MDI), polybutylenadipátového (PBA) diolu s molární hmotností (M) 2000 a 1,4 butandiolu (BD) v molárním poměru 4:1:3 v DMF. Takto připravený roztok s hmotnostním podílem tvrdých segmentů $w(\text{HS}) = 0,4094$ a koncentrací $c = 14,7$ hm.% při viskozitě $\eta = 1,5$ Pa.s byl upraven pomocí tetraethylamonium bromidu (TEAB) na vodivost $\chi \sim 150 \mu\text{S}/\text{cm}$ a zpracován v 3 h procesu na zařízení podle obr. 1 A) na nanovláknů s využitím rotující elektrody (6 lamel, 27 hrotů na každé lameli) při relativní vlhkosti $RV \sim 30 \%$ a teplotě $T = 25^\circ\text{C}$. Z porovnání závislostí před a po procesu je zřejmé, že se přednostně zvlákňují střední a delší molekuly, rychlost zvlákňování kratších a velmi dlouhých molekul je v 3 h procesu obdobná. Stanovené hodnoty reologických indexů polydisperzity byly před procesem $PI_0 = 11,34$ a po 3 h procesu $PI_{3h} = 17,21$.

Na obr. 3 jsou porovnávána relaxační spektra pro PU před a po 3 h zpracování v elektrickém poli za podmínek stejných jako u obr. 2. Výchozí PU (OS615) v tomto případě byl ale syntetizován z MDI:PBA:BD v molárním poměru 6:1:5 a je charakterizovaný $w(\text{HS}) = 0,5012$, $c = 13,1$ hm. % a $\eta = 1,5$ Pa.s. Z reologické analýzy zde vyplývá, že se nejnáze zvlákňují krátké, středně dlouhé a nejdelší molekuly, delší molekuly se ale hromadí v násadě roztoku, což je z pohledu dlouhodobé zpracovatelnosti roztoku nežádoucí jev. Změřené hodnoty indexů polydisperzity byly před procesem $PI_0 = 14,37$ a po 3 h procesu $PI_{3h} = 20,20$. Obdobně tedy jako u PU (OS413) z obr. 2 index polydisperzity roste. Z technologického hlediska ale bude upřednostňován polymerní systém, jehož indexy polydisperzity u polymerů,

polykondenzátů nebo polyaduktů se během procesu nebudou výrazněji měnit, jako je tomu například u PU z obr. 4.

Zpracovatelské postupy charakterizované na obrázcích 2 a 3 mají za následek nežádoucí změnu kvality nanovláken (nestejné průměry) a procesních parametrů (především snížení účinnosti procesu – plošné hmotnosti nanoútvárů) s časem.

Z technologického hlediska je nezbytné, aby při dlouhodobých výrobních postupech využívajících elektrospinning vznikala nanovláknna a útvary z nich připravené se stále stejnými vlastnostmi. Definování a použití polyuretanového roztoku, který lze beze zbytku zpracovat na výrobu nanovláknitých plošných útvárů s konstantními materiálovými (především plošná hmotnost a průměr nanovláken), ale i užitnými (např. filtrační účinnost) vlastnostmi během celého procesu je právě předmětem tohoto vynálezu. Optimalizovaný způsob přípravy nanoútvárů (od chemického složení PU roztoků přes způsob syntézy až po způsob zpracování v elektrickém poli) vede k produktům s konstantními užitnými vlastnostmi. PU, s kterými lze těchto požadavků dosáhnout, jsou nejlépe charakterizovány reologickými relaxačními spektry. Předmětem vynálezu je tedy i postup přípravy PU roztoku pro elektrospinning s neměnnými relaxačními spektry během zvláknování.

Na obr. 4 jsou relaxační spektra pro PU na bázi poly (3-methyl-1,5pentandiol)-alt-(kyselina adipová, isoftalová) (PAIM). Roztok PU v DMF byl připraven v molárním poměru MDI:PAIM:BD = 6:1:5, $w(\text{HS}) = 0,5012$ a je charakterizován koncentrací $c = 12,8$ hm. % při viskozitě $\eta = 1,5$ Pa.s. Roztok byl připraven postupem s postupným přidávkem jednotlivých komponent (per partes), kdy v prvním kroku je po dobu 2 h syntetizován předpolymer z PAIM diolu a MDI (molární poměr 1:2,05), ve druhém kroku je přidáno rozpouštědlo a v přebytku prodlužovač řetězců a reakce probíhá 1 h při 90°C, ve třetím kroku je přidán zbývající diisokyanát a roztok je postupně ředěn na požadovanou viskozitu. Takto připravený roztok PU byl zvlákněný stejným postupem jako PU (OS413 a OS615) z obr. 2 a 3. Stanovené hodnoty reologických indexů polydisperzity byly před procesem $PI_0 = 12,11$, po 3 h procesu $PI_{3h} = 9,87$ a po 9 h procesu $PI_{9h} = 8,16$. Průběhy relaxačních spekter i mírný pokles indexů polydisperzity nevykazují přítomnost obtížně zvláknitelných podílů, přestože takto bylo elektrospinningem zpracováno více než 70 % sušiny z násady PU.

Dosažení takovýchto závislostí je možné na základě vhodného chemického složení PU, způsobu syntézy PU, vedoucího k požadované distribuci molárních hmotností i distribuci tvrdých segmentů v PU, a vhodných zpracovatelských podmínek v elektrickém poli. Takováto optimalizace vede k rovnoměrnému procesu zpracování elektrospinningem a k výrobkům

s neměnnými užitnými vlastnostmi během celého procesu výroby a je předmětem tohoto vynálezu.

Přehled obrázků na výkresech

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží přiložené výkresy, kde představuje:

obr. 1- dva základní principy laboratorního uspořádání elektrospinningu: A, s rotující elektrodou; B, s nástřikem do elektrického pole;

obr. 2 - Graf závislosti modulu elasticity na době relaxace pro vzorky OS413 a OS413 zbytek po 3 h.

obr. 3 - Graf závislosti modulu elasticity na době relaxace pro vzorky OS615 a OS615 zbytek po 3 h.

obr. 4 - Graf závislosti modulu elasticity na době relaxace pro vzorky PAIM výchozí, PAIM 3h zbytek, PAIM 9h zbytek při teplotě 210 °C.

Příklady provedení vynálezu

Pro přípravu nanovláken z roztoků polymerů elektrospinningem podle následujících příkladů č. 1 až 10 bylo používáno zařízení principiálně vycházející z elektrody rotující v roztoku polymeru, na kterou je přes roztok polymeru přiváděno vysoké napětí. Základní uspořádání tohoto zařízení je patrné z obr. 1A), kde je znázorněn roztok polymeru 1, rotující zvlákňovací elektroda s hroty 6 a přívodem vysokého napětí 5, proti ní umístěná sběrná elektroda 2 a na ní tvořená vrstva 3 nanovláken, vznikajících v oblasti tvorby 4 nanovláken.

Jak již bylo dříve uvedeno, jinou možností je příprava nanovláken nástřikem roztoku polymeru 1 do elektrického pole na zařízení podle obr. 1B). Jeho základním prvkem je trysková elektroda 7 s přívodem vysokého napětí 5. Proti ní je pak, obdobně jako u prvního uspořádání umístěna sběrná elektroda 2 a na ní tvořená vrstva 3 nanovláken, vznikajících v oblasti tvorby 4 nanovláken.

Příklad 1

Složení PU: Molární poměr MDI : polykarbonátový polyol z diethylesteru kyseliny uhličité a 1,6 hexandiolu a 3-methyl-1,5-pentandiolu s molární hmotností $M \sim 2000$ (PCHM) : BD = 6 : 1 : 5; $w(\text{HS}) = 0,5012$.

Způsob syntézy: Jednostupňová syntéza (One shot), k vysušenému PCHM bylo za míchání bezprostředně za sebou přidáno 50 hm.% rozpouštědla DMF, a následně MDI a BD. Syntéza byla vedena při 90°C po dobu 5 h s postupným ředěním až na 12,2 % roztok s $\eta = 1,5$ Pa.s. Před zvlákněním v elektrickém poli byla pomocí TEAB upravena vodivost na $\chi \sim 150$ $\mu\text{S/cm}$.

Podmínky elektrospinningu: zařízení podle obr. 1 A), rotující kovová elektroda s 27 hroty na každé ze šesti lamel, napětí přiváděné do vaničky s PU roztokem $U = 75$ kV, vzdálenost elektrod $D = 18$ cm, rychlost otáčení elektrody = 7 ot/min., rychlost posunu sběrného podkladu - antistaticky upravená netkaná vláknitá vrstva na bázi PP (PPNVV) = 16 cm/min.

Plošné hmotnosti nanoútvárů a průměry nanovláken sledované pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM, JEOL, Tokyo, Japonsko) byly během 3 h procesu při relativní vlhkosti 25,9 % stejné. Relaxační spektra a reologické indexy polydisperzity výchozího PU a zbytku po 3 h procesu byly shodné v tolerancích chyb měření.

Příklad 2

Všechny podmínky stejné jako v příkladě č. 1, jen místo polykarbonátového diolu byl použit polytetramethylenoxid s $M \sim 2000$ (PTMO).

Příklad 3

Složení PU a podmínky elektrospinningu stejné jako v příkladě č. 1.

Způsob syntézy: Předpolymerní postup ve dvou krocích, kdy v prvním kroku byl nejprve připraven předpolymer z MDI a PCHM v molárním poměru 2,05 : 1 při 90°C a ve druhém bylo zároveň přidáno 50 hm. % rozpouštědla a stechiometrické podíly zbývajícího MDI a BD. Reakce dále probíhala ještě po dobu 3 h při 90°C s postupným ředěním až na 11,9 % roztok s $\eta = 1,53$ Pa.s. Před zvlákněním v elektrickém poli byla upravena vodivost na $\chi \sim 150$ $\mu\text{S/cm}$ pomocí kyseliny fosforečné.

Příklad 4

Všechny podmínky stejné jako v příkladě č. 1, jen jako rozpouštědlo byl použit dimethylacetamid.

Příklad 5

Složení PU: Molární poměr MDI : poly(3-methyl-1,5pentandiol)-alt-(kyselina adipová a isoftalová) s molární hmotností $M \sim 2000$ (PAIM) : BD = 6 : 1 : 5; $w(\text{HS}) = 0,5012$.

Způsob syntézy: Postup s postupným přidavkem jednotlivých komponent (per partes), kdy k vysušenému PAIM byl za míchání v prvním kroku přidán MDI (molární poměr PAIM : MDI = 1 : 2,05) a po dobu 2 h byl při 90°C syntetizován předpolymer. Ve druhém kroku bylo přidáno rozpouštědlo DMF (na 50 % roztok) a v přebytku všechen prodlužovač řetězců (BD). Po 1 h reakce byl ve třetím kroku přidán zbývající diisokyanát, polyadice byla udržována po dobu dalších 2 h při 90°C s postupným ředěním až na koncentraci $c = 12,8 \%$ při $\eta = 1,43$ Pa.s. Před zvlákněním v elektrickém poli byla pomocí TEAB upravena vodivost na $\chi = 166 \mu\text{S/cm}$.

Podmínky elektrospinningu: zařízení podle obr. 1A), šestilampová rotující kovová elektroda s 27 hroty, napětí přiváděné do vaničky s PU roztokem $U = 75 \text{ kV}$, vzdálenost elektrod $D = 18 \text{ cm}$, rychlost otáčení elektrody = 7 ot/min., rychlost posunu sběrného podkladu (antistaticky upravená PPNVV) = 16 cm/min.

Plošné hmotnosti nanoútvárů a průměry nanovláken sledované pomocí SEM byly během 4 h procesu při relativní vlhkosti 24,5 % stejné. Relaxační spektra výchozího PU a zbytku po 4 h procesu byla shodná. .

Příklad 6

Složení PU a způsob syntézy stejný jako v příkladě č. 5, ale vzdálenost elektrod při elektrospinningu byla 21 cm a rychlost posunu sběrného PPNVV = 32 m/min.

Příklad 7

Složení PU: Molární poměr MDI : PAIM : BD = 9 : 1 : 8.

Způsob syntézy a podmínky elektrospinningu stejné jako v příkladě č. 5.

Příklad 8

Všechny podmínky stejné jako v příkladě 5, ale místo polyesterového diolu byl použit PTMO s $M \sim 1000$.

Příklad 9

Všechny podmínky stejné jako v případě 5, ale jako sběrná textilie byla použita antistatická textilie na bázi Nomexu (98,8 %) s 1,2 % kovové stříže s keprovou vazbou.

Příklad 10

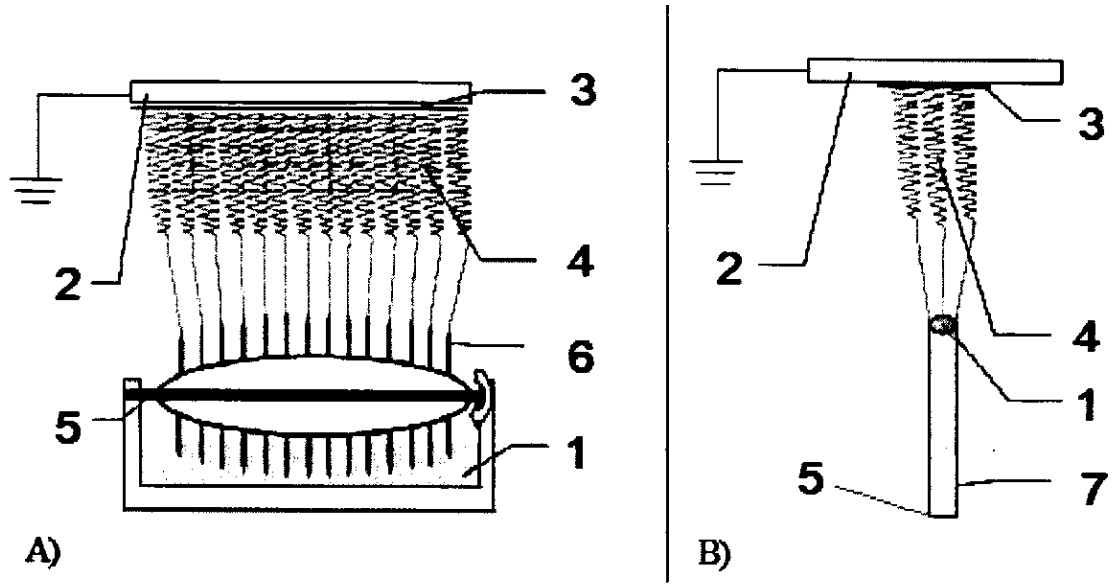
Všechny podmínky stejné jako v případě 5, ale na začátku procesu byla při relativní vlhkosti okolí 35% k roztoku PU přidáno 1 hm.% vody (vztaženo na sušinu PU) a během 3 h procesu byla relativní vlhkost postupně snižována až na úroveň 21%.

PATENTOVÉ NÁROKY

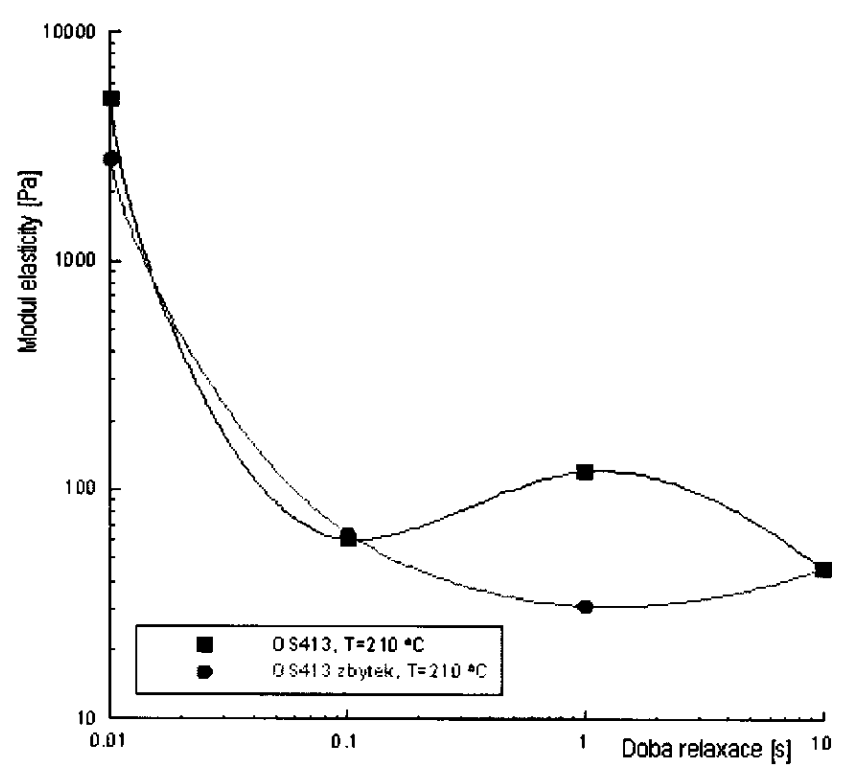
1. Optimalizovaný způsob výroby nanovláken technologií elektrospinningu, spočívající ve zvlákňování z polymerního roztoku v elektrickém poli, vyznačující se tím, že jako výchozí polymerní roztok se použije roztok se stálými reologickými relaxačními spektry během procesu a u něhož nedojde v průběhu zvlákňovacího procesu v trvání 2 až 4 hodin ke změně indexu polydisperzity o více než 20 % (původní hodnoty).
2. Optimalizovaný způsob výroby nanovláken podle nároku 1, vyznačující se tím, že výchozím polymerním roztokem je roztok polyurethanu připravený postupem s postupným přidáváním jednotlivých komponent (per partes), kdy v prvním kroku je po dobu 1,5 až 2,5 hodiny syntetizován předpolymer z PAIM diolu a MDI (molární poměr 1:2,05), ve druhém kroku je přidáno rozpouštědlo a v přebytku prodlužovač řetězců a reakce probíhá po dobu 45 až 75 minut při teplotě 85 až 95°C, načež je ve třetím kroku přidáno zbývající množství diisokyanátu a roztok je postupně ředěn na technologicky požadovanou koncentraci a viskozitu.
3. Optimalizovaný způsob výroby nanovláken podle nároku 2, vyznačující se tím, že na začátku procesu se do roztoku polyurethanu přidá 0,1 – 2,5 hm. % vody, vztaženo na roztok a během procesu je postupně snižována relativní vlhkost okolí z počáteční hodnoty 40 – 60% na hodnotu 20 - 30% na konci procesu.
4. Optimalizovaný způsob výroby nanovláken podle nároku 1, vyznačující se tím, že výchozím polymerem je poly(akrylonitril-co-methakrylát) a že na začátku procesu je do zvlákňovaného roztoku přidáno 0,1 – 5hm. % vody a během procesu je postupně snižována absolutní vlhkost okolí.
5. Plošné nanoútvary připravené optimalizovaným způsobem výroby podle nároků 1 až 4.

1/2

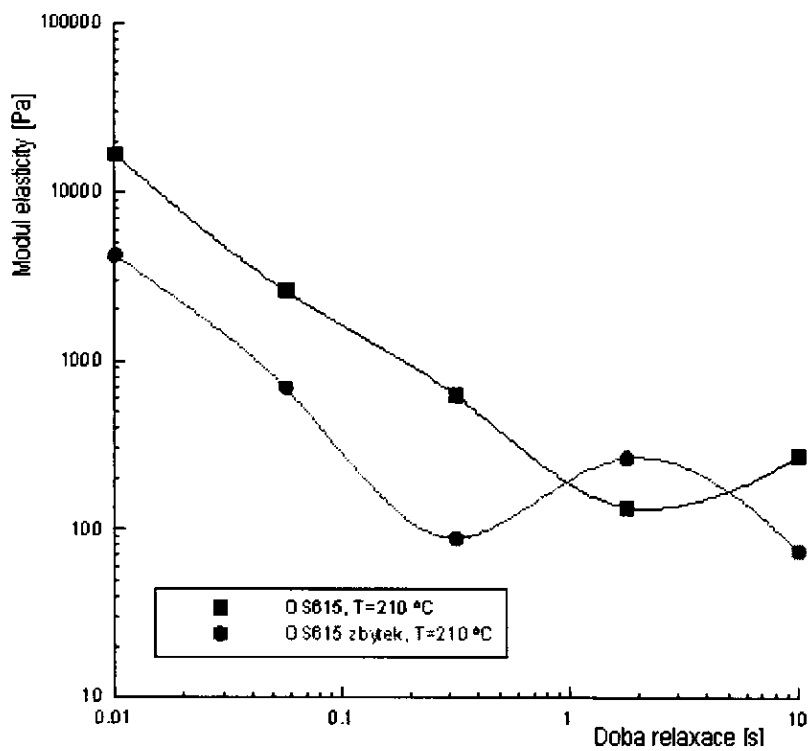
PV 2008-849
25.05.10



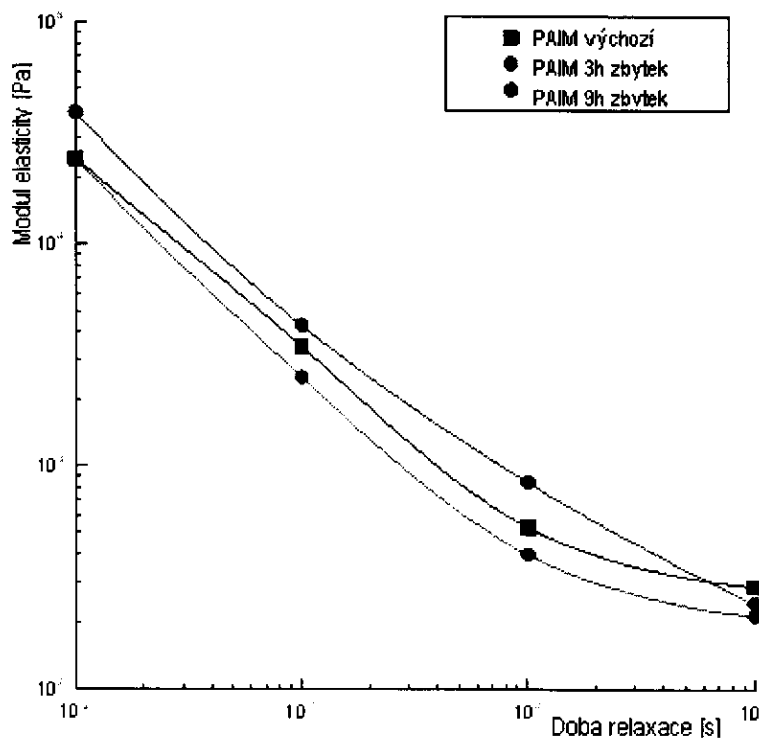
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4