

10 Střídavé elektrické zvlákňování

David Lukáš

Nanovlákná jsou podstatným stavebním prvkem pro současné materiálové inženýrství. Používají se kupříkladu při vývoji ochranných materiálů, senzorů, kosmetických přípravků, hygienických výrobků, nosičů pro tkáňové kultury, filtrů a materiálů pro ukládání energie. Nejrozšířenější a nejvíce probádanou technologií výroby nanovláken je bezesporu elektrické zvlákňování. Tato technologie je velmi slibná díky své univerzálnosti a jednoduchosti. Používá se v různých podobách, jak bylo zmíněno v kapitolách 1 a 2. Nejrozšířenější jsou jehlové či kapilární (*needle electrospinning*) a bezjehlové (*needleless electrospinning*) zvlákňovací technologie. Oba způsoby využívají vysokonapěťových zdrojů stejnosměrného proud (*DC – direct current electrospinning*).

Jehlové metody jsou zpravidla založeny na tvorbě jediné polymerní trysky z kapiláry. Proto je tento způsob výroby nanovláken málo produktivní. Bezjehlové elektrické zvlákňování umožňuje značně vyšší výkon, protože vytváří četné polymerní trysky z povrchů tyčí, válců, koulí, strun a spirál pokrytých tenkou vrstvou polymerních roztoků. Účinnost i bezjehlových metod DC elektrospinningu stále není uspokojivá. Další nevýhodou DC elektrostatického zvlákňování pro některé aplikace je to, že obě varianty, jehlová i bezjehlová, vyžadují kolektor. Elektricky aktivní kolektor ztěžuje snadnou kombinaci DC elektrospinnerů s dalšími technologiemi. Důvodem těchto nesnází je vysoká hodnota intenzity elektrického pole uvnitř celé zvlákňovací zóny.

Tato kapitola popisuje elektrické zvlákňování vyvolané účinkem střídavého elektrického pole (*AC electrospinning*) [1, 2]. Níže ukážeme, že AC elektrospinning založený na bezjehlové tyčové zvlákňovací elektrodě vytváří útvar složený z propletených nanovláken podobný kouři. Útvar budeme dále nazývat nanovláknennou vlečkou (*plume of nanofibers*). Produktivita výroby nanovláknenné vlečky je ve srovnání s metodami DC elektrospinningu vysoká. Nanovláknenná vlečka, která se podobá aerogelu, rychle stoupá díky elektrickému větru směrem od zvlákňovací elektrody. Pro její pohyb není nutné použít kolektor nebo proti-elektrodu.

AC elektrospinning dosahuje vysoké výrobnosti a nezávislosti na použití elektricky aktivního kolektoru díky vytvoření takzvané virtuální proti-elektrody. Virtuální kolektor je tvořen emitovanými nanovlákný z každého předchozího kroku přepólování elektrody. Záznamy vysokorychlostní kamery napomohly k objasnění mechanismu vytváření nanovláknenné vlečky, jež je od zvlákňovací elektrody unášena elektrickým větrem. Jedno z možných využití střídavého elektrického zvlákňování je níže ukázáno na příkladu sprádání nanovláknenné vlečky do podoby nitě nebo příze.

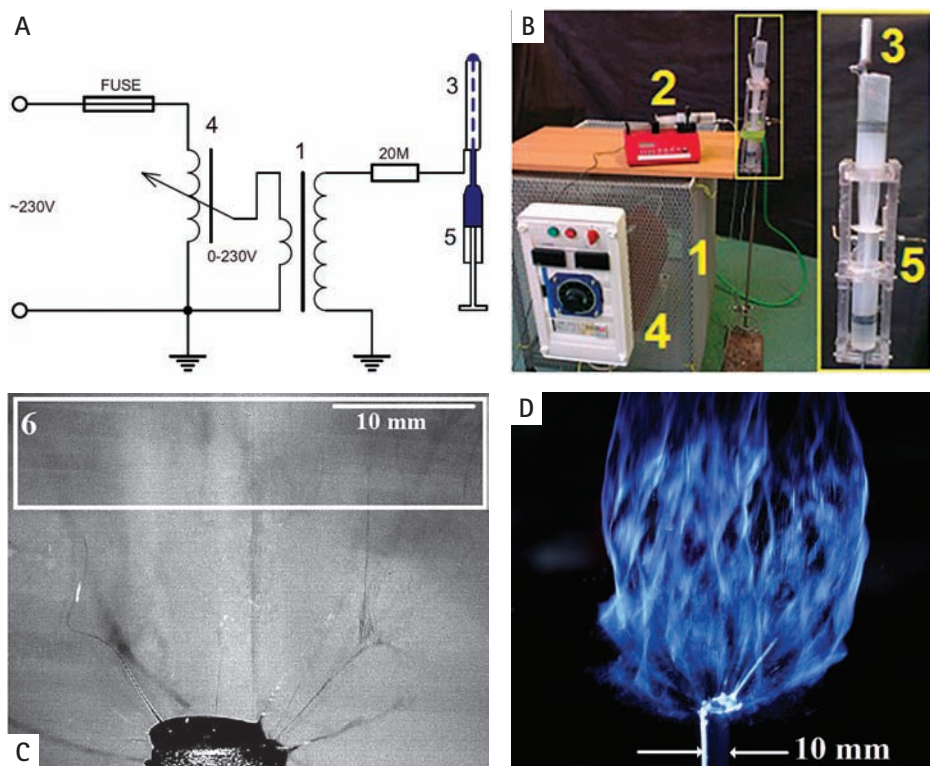
Je s podivem, že během posledních deseti let byla AC elektrospinningu věnována tak malá pozornost na rozdíl od mnoha studií DC varianty. Několik málo prací o AC elektrospinningu je zaměřeno na jehlové zvlákňovací elektrody napájené vysokým napětím v rozmezí 5–10 kV a zpravidla uvádějí i použití proti-elektrody [3, 4, 5].

10.1 Zařízení pro AC elektrospinning

Zařízení pro AC elektrospinning se skládá z kovové trubice o průměru 10 mm a dlouhé 100 mm, která slouží jako zvlákňovací elektroda. Horní část trubice je zásobována roztokem polymeru například pomocí infuzní pumpy. Roztok proudí k vyústce na vrcholu trubice kanálem vedeným v její ose. Zdroj střídavého napětí má frekvenci 50 Hz a přivádí se na trubici z transformátoru o maximálním efektivním napětí 30 kV. Zařízení pracuje bez elektricky aktivního kolektoru (obr. 10.1).

Jako zvlákňovaný polymer byl použit polyvinylbutyral (PVB), který byl vybrán z důvodu dobré zvlákňovitosti z roztoku etylalkoholu při nízkých vložných napětích.

Při pokusech s AC elektrospinningem uskutečněných pomocí tohoto experimentálního zařízení vznikala nanovlákná při kritickém efektivním napětí $15,8 \pm 7$ kV. Optimálního výkonu bylo dosaženo při efektivním napětí 30 kV pro polymerní roztok PVB. Po zapnutí střídavého elektrického pole vzniká na povrchu kapky zvlákňovacího roztoku umístěné na čele tyčové elektrody řada polymerních trysek (obr. 10.1c). Z nich je intenzivně vypuzováno rozpouštědlo, což vede k produkci rozvolněných svazků pevných nanovláken rozptýlených ve vzduchu převážně podél pláště cylindrického nanovláknenného útvaru, který připomíná vlečku, závoj nebo kouř. Nanovlákná tvoří plastický útvar, jenž se ve vzduchu pohybuje směrem vzhůru do prostoru nad zvlákňovací elektrodou (obr. 10.1d). Uvnitř nanovláknenné vlečky jsou nanovlákná vzájemně provázaná. Vlečku můžeme snadno zachytit a manipulovat s ní vhodným nástrojem.



Obr. 10.1: Zařízení pro AC elektrospinning: (A, B) blokové schéma a snímek zařízení pro střídavé elektrické zvlákňování, které je složeno z kovové trubice (3) použité jako zvlákňovací elektroda. Ta je zásobována roztokem polymeru pomocí injekční stříkačky stlačované hydraulickým převodovým ústrojím (5) poháněným infuzní pumpou (2). Střídavé vysoké napětí je generováno transformátorem (1), jehož výkon je kontrolován řídicím transformátorem (4). Přístroj pracuje bez elektricky aktivního kolektoru. (C) Nanovlákná jsou z polymerní trysky vytvořena v oblasti vzdálené přibližně 30–40 mm od čela zvlákňovací elektrody v oblasti ohraničené rámečkem. Zvlákňovací zóna je umístěna mezi čelem zvlákňovací elektrody a takzvanou virtuální proti-elektrodou (6). Ta je tvořena z čerstvě emitovaných nanovláken. (D) Vlečka z PVB nanovláken vytvořených pomocí trubicové zvlákňovací elektrody.

(viz publikaci [13])

Nanovláknenná vlečka je souvislá a provázaná v tom smyslu, že nanovlákná z ní nemohou uniknout. Může být přetvořena protažením do úzkého svazku nanovláken, který po udělení zákrutu lze snadno přetvořit do nanovláknenné nitě. Nanovláknenná hmota vytvořená vlečkou může být ukládána na podložku nebo navíjena na odtahový válec. Vlečka je velmi přilnavá k jakýmkoliv povrchům a nemůže se po nich smýkat. Podobný útvar, jako je nanovláknenná vlečka produ-

kovaná AC elektrospinningem, ale sestávající z uhlíkových nanotrubic, vytvořili Windle a kol. [6] a označili ho jako „elastický kouř“ (*elastic smoke*).

Záznamy vysokorychlostní kamery ukazují, že počet polymerních trysek na jednotku plochy zvlákňovacího roztoku byl v řádu 1 mm^{-2} . Tato hodnota je o jeden řád vyšší než u běžných postupů elektrostatického zvlákňování. Maximální průtoky pro zásobování zvlákňovací elektrody polymerním roztokem pro AC a DC metodu za obdobných podmínek zvlákňování jsou srovnány v tab. 10.1.

Tab. 10.1 Srovnání výkonu DC a AC elektrospinningu. Maximální průtoky polymerního roztoku pro AC a DC varianty elektrospinningu jsou porovnány pro PVB a napětí 30 kV.

Typ zvlákňovací metody a průměr elektrody	AC elektrické zvlákňování – spotřeba polymerního roztoku v ml/hod	DC elektrické zvlákňování – spotřeba polymerního roztoku v ml/hod
jehlová metoda \varnothing 0,7 mm	80	1–3
bezjehlová metoda \varnothing 10 mm	180	30

Zařízení pro AC bezjehlové elektrické zvlákňování se skládá ze čtyř částí, jimiž jsou: vysokonapěťový transformátor ABB KGUG 36 s poměrem konverze 36 000/230 V, proudový chránič, dávkovací čerpadlo New Era NE-1000X a tyčová elektroda. Výstupní napětí je řízeno regulačním transformátorem Thalheimer-Trafowerke ESS 104, který je určen pro vstup střídavého proudu o efektivním napětí 230 V a jehož střídavý výstup je v rozmezí 0–2505. Maximální výstupní proud transformátoru je 4 A a jeho kapacita je 1,2 kVA.

Dávkovací čerpadlo je izolováno od přívodu vysokého střídavého napětí pomocí hydraulického převodníku. Převod je tvořen dvěma injekčními stříkačkami umístěnými v držáku z polykarbonátu tak, že se dotýkají svými písty. První stříkačka naplněná vodou je hadicí připojena k lineárnímu čerpadlu. Druhá stříkačka dodává polymerní roztok zvlákňovací elektrodě. Dotýkající se plastové písty předávají tlak uvnitř stříkaček a přitom elektricky izolují hydraulický okruh s vodou od okruhu s roztokem polymeru. Polymerní roztok se přivádí na čelo zvlákňovací elektrody ve formě trubice. Průměr vnitřního kanálu trubice je 3 mm. Další podrobnosti o konstrukci AC zvlákňovacích zařízení jsou uvedeny v kapitole 17.

K experimentům byl použit polyvinylbutyral (PVB), Mowital® B 60 H, od společnosti Kuraray America o průměrné molekulové hmotnosti 60 000 amu. Roztok PVB o koncentraci 10 % wt byl připraven ve směsi rozpouštědel etanol-voda (o objemových podílech 9 : 1).

Pohyb nanovláken byl sledován pomocí vysokorychlostního kamerového systému i-SPEED 3 s objektivem F-mount a nahrávací frekvencí 2000 Hz pro získání maximálního rozlišení obrazu 1280×1024 px. Sledovaný objekt byl osvětlen světelným zdrojem IPK-1 s výbojkou o 120 W při teplotě 5600 K. Světlo z tohoto zdroje bylo fokusováno pomocí optického kabelu. Analýza získaného obrazu byla prováděna s použitím i-SPEED Suite software. Rychlost elektrického větru byla měřena anemometrem TESTO 425 se žhaveným drátem s rozlišením 0,01 m a rozsahem měřených rychlostí 0–20 m/s. Všechny experimenty byly prováděny při laboratorní teplotě 21 ± 2 °C a relativní vlhkosti 52 ± 5 %.

10.2 Výsledky experimentu AC elektrického zvlákňování

Tato část obsahuje fenomenologický (jevový) popis tvorby nanovláken metodou AC elektrického zvlákňování na základě analýzy záznamů z vysokorychlostní kamery. Nejzápadnější rozdíl mezi AC a DC variantou elektrického zvlákňování je ten, že AC varianta nevyžaduje elektricky aktivní kolektor. Použití uzemněného kolektoru proces střídavého elektrického zvlákňování nijak neovlivnilo. Vyslovili jsme tedy hypotézu, že v průběhu AC elektrického zvlákňování dochází k samovolnému vytvoření jakési formy proti-elektrody v bezprostřední blízkosti (30–40 mm) zvlákňovací elektrody, která umožňuje vznik hodnot nadkritické intenzity elektrického pole na povrchu roztoku polymeru přisedlého ke zvlákňovací elektrodě. Hodnota nadkritické intenzity se odhaduje na 2,5 MV/m.

Virtuální proti-elektroda se skládá z elektricky nabitých nanovlákných segmentů a ionizovaných částic okolního vzduchu. Elektrická polarita svazků nanovláken vytvořených zvlákňovací elektrodou se vzhledem k použité síťové frekvenci 50 Hz rychle střídá (v intervalech 10 ms). Svazky nanovláken jsou buď pozitivně, nebo negativně nabitě, přičemž jejich elektrický náboj odpovídá příslušné pozitivní či negativní půlvlně vysokonapěťového proudu, generovaného zdrojem střídavého napětí.

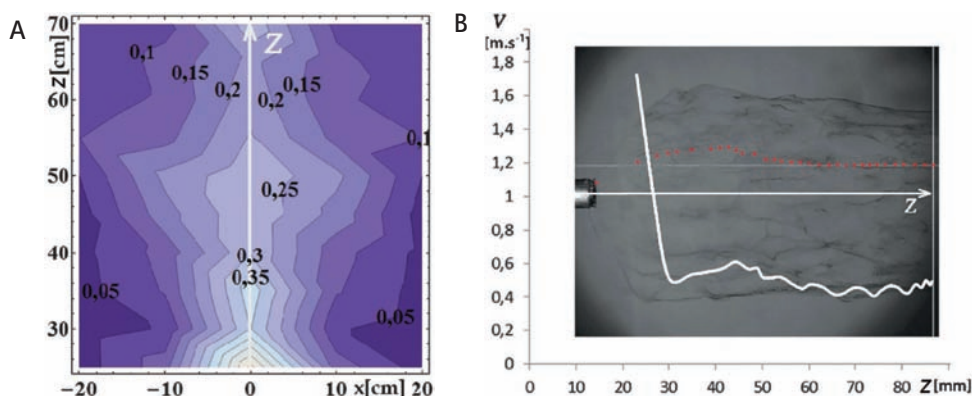
Nově vzniklá nanovlákná částečně rekombinují s těmi, která jsou již vytvořena v oblasti virtuální proti-elektrody. Tento proces se neustále opakuje vzhledem k AC povaze aplikovaného vysokého napětí, viz obr. 10.1c. Opačně nabitě nanovlákné svazky jdoucí bezprostředně za sebou se vzájemně přitahují a tvoří útvar nanovlákné vlečky (*nanofibrous plume*). Vlečka obsahuje elektricky rekombinované prameny nanovláken, jež jsou vytvářeny tyčovou zvlákňovací elektrodou. Pohybuje se směrem od zvlákňovací elektrody podél její osy rychlostí 0,25–0,6 m/s, přičemž pohyb vlečky vzniká v důsledku účinku elektrického větru vytvořeného zvlákňovací elektrodou [7]. Nanovlákná

hmota uvnitř vlečky je již ve vzdálenosti pěti centimetrů od zvlákňovací elektrody vnitřně nehybná. Jinými slovy, v této oblasti se nanovláknena uvnitř vlečky již nepřeskupují. Naše hypotéza, že v oblasti virtuální proti-elektrody se náboje ve vlečce rekombinují, se opírá mimo jiné o záznamy získané pomocí vysokorychlostní kamery.

Pohyb nanovláknenné vlečky, způsobený elektrickým větrem, je důležitou součástí jevu AC elektrospinningu. Elektrický vítr zamezuje většině nově vytvořených nanovláken, aby byla přitažena zpět na zvlákňovací elektrodu v průběhu následující vysokonapěťové půlvlny, v níž se změní polarita zvlákňovací elektrody. Namísto toho jsou nanovláknenné svazky po rekombinaci v oblasti virtuálního kolektoru dále posouvány elektrickým větrem pryč ve směru osy zvlákňovací elektrody.

Elektrický, iontový neboli korónový vítr je tok plynu poháněného ionty, které vznikají v důsledku korónového výboje a jsou urychlovány vnějším elektrickým polem [7, 8]. Urychlované ionty předávají impuls molekulám okolního plynu v důsledku srážek. Elektrický vítr je generován jak stejnosměrným, tak střídavým polem a jeho rychlost závisí na geometrii zvlákňovací elektrody, intenzitě pole a v případě střídavého proudu také na jeho frekvenci. Drews a kol. [7] ukázali, že v případě AC elektrického pole je mechanismus způsobující elektrický vítr lokalizován v blízkosti generující elektrody. Rychlost elektrického větru generovaného AC korónovým výbojem je proto nezávislá na vzdálenosti generující elektrody od případné proti-elektrody. Naše experimentální zařízení tak vzhledem k tvorbě elektrického větru připomíná takzvaný „point-plate“ pohon/aktuátor [9] s proti-elektrodou v nekonečné vzdálenosti.

Obrázek 10.2a ukazuje experimentálně zjištěné pole vertikálních složek rychlosti elektrického větru vytvářeného zvlákňovací elektrodou. Elektroda měla v tomto případě délku 150 mm, a pracovala na kmitočtu 50 Hz střídavého pole. Byla napájena AC zdrojem o efektivním napětí 30 kV. Hodnoty rychlosti větru byly měřeny pomocí anemometru se žhaveným drátem v oblasti o rozměrech 400×450 mm. Proměřovaná oblast byla umístěna 250 mm nad zvlákňovací elektrodou a ležela v rovině obsahující osu zvlákňovací tyčové elektrody. Maximální rychlost elektrického větru naměřeného v této oblasti v místě nejbližším ke zvlákňovací elektrodě byla $0,57 \pm 0,14$ m/s. Minimální vzdálenost 250 mm od zvlákňovací elektrody v oblasti měření zajišťovala, že anemometr byl dostatečně chráněn před poškozením možným elektrickým výbojem. Rychlosti větru měřené v okolí elektrody, bez sepnutého elektrického pole, byly zanedbatelně malé a na spodní hranici rozsahu měření anemometru. Jejich hodnoty byly $0,01 \pm 0,01$ m/s.

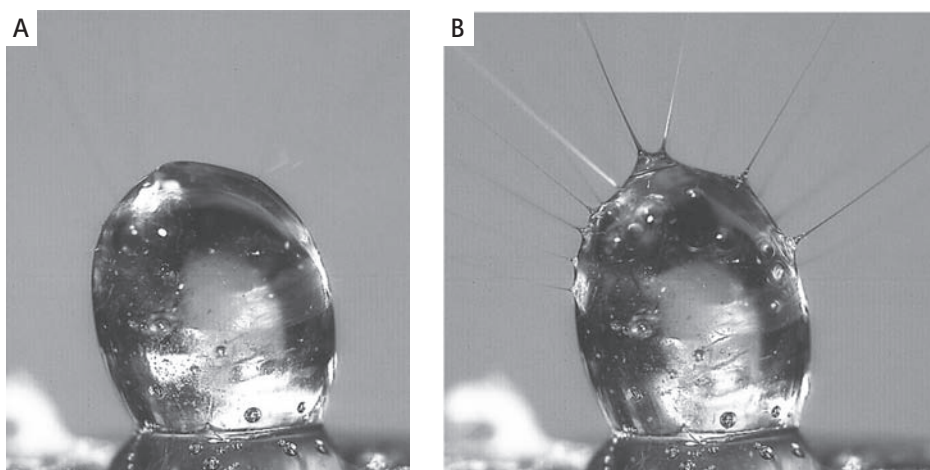


Obr. 10.2: Měření elektrického větru: (A) vrstevnicová mapa hodnot vertikálních složek rychlosti elektrického větru v metrech za sekundu vytvořeného zvlákňovací elektrodou o průměru 10 mm. Osa tyčové zvlákňovací elektrody splývá se souřadnicí Z. Elektroda byla připojena ke zdroji střídavého napětí o frekvenci 50 Hz a efektivní hodnotě napětí 30 kV. Špička zvlákňovací elektrody je umístěna v místě $Z = 0$. (B) Trasování polymerní kapičky uvnitř nanovlákněné vlečky zaznamenané pomocí softwaru vysokorychlostní kamery. Graf hodnot rychlosti v závislosti na souřadnici osy z měřené od vrcholu zvlákňovací elektrody vykazuje náhlou změnu derivace ve vzdálenosti $Z = 30$ mm od vrcholu zvlákňovací elektrody.

(viz publikaci [13])

Byl studován také účinek elektrického větru na pohyb vytvářené nanovlákněné vlečky. Měření bylo provedeno sledováním polymerní kapičky uvnitř nanovlákněného oblaku. Software rychlo-kamery I-SPEED umožnil zjistit hodnoty rychlosti pohybu úseků nanovlákněné vlečky (obr. 10.2b). Hodnoty rychlosti mají významnou změnu první derivace ve vzdálenosti 29 ± 8 mm od vrcholu zvlákňovací elektrody. Tyto hodnoty byly zjišťovány průměrováním z deseti měření. Proto předpokládáme, že virtuální kolektor byl lokalizován právě v této vzdálenosti od zvlákňovací elektrody. Ke zlomu v hodnotách změn rychlosti zde dochází v důsledku rekombinace elektrického náboje obsaženého v nanovlákněných svazcích. Rychlost nanovlákněné vlečky v oblasti před virtuálním kolektorem prudce klesá, zatímco za ním je téměř konstantní, a to $0,46 \pm 0,08$ m/s. Tato hodnota se velmi dobře shoduje s velikostí elektrického větru naměřenou pomocí anemometru.

Co se týče doby nutné pro výstavbu Taylorova kuželu a vzniku první polymerní trysky, start AC elektrického zvlákňování se podobá startu DC elektrostatického zvlákňování. Díky vysoké frekvenci snímání scény rychlokamerou bylo zjištěno, že doba startu DC i AC elektrospinningu trvá přibližně stejnou dobu, a to 0,035–0,248 s. Rozdíl jednoho řádu v naměřených časech závisí na složení

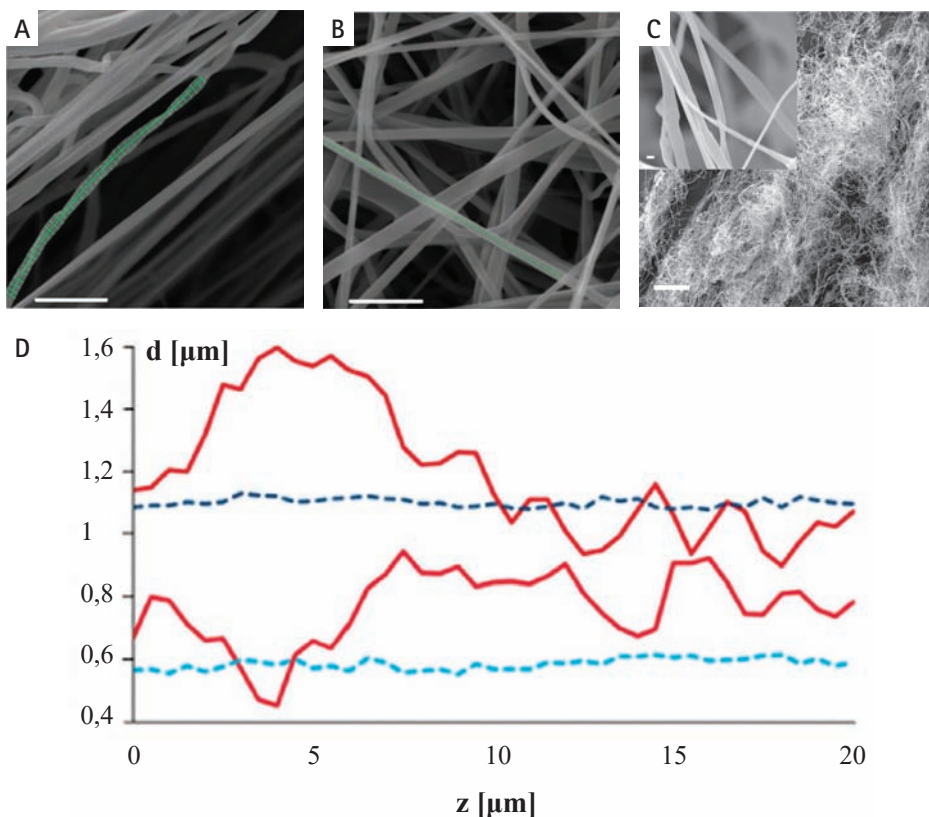


Obr. 10.3: Tvorba trysek při AC elektrickém zvlákňování: doba mezi (A) neexistencí trysky a (B) jejím vznikem je pouze 0,000 6 s (viz publikaci [13])

polymerního roztoku a na hodnotě vloženého napětí. Záznamy vysokorychlostní kamery však odhalily dva podstatné rozdíly mezi AC a DC metodou. Za prvé, čas pro opakované vytváření trysky během AC elektrosponingu je neobvykle krátký. Za druhé, mnohé trysky zanikají na konci každé napěťové půlvlny (obr. 10.3a) a nově se vytvářejí při opětovném zvýšení napětí. Nahrávky z vysokorychlostní kamery ukázaly, že tento děj zániku a vzniku trvá jen 0,000 6 sekundy. V průběhu této neobvykle krátké doby při opakovaných startech AC elektrosponingu zpravidla nevznikají velké kuželové tvary (Taylorovy kužely) předcházející vzniku polymerních trysek. Naopak, trysky vznikají přímo ze zdánlivě relaxovaného hladkého tvaru polymerní kapky přisedlé ke zvlákňovací elektrodě, viz obr. 10.3b.

Obrázek 10.4a znázorňuje mikrosnímek PVA nanovláknenné vrstvy vytvořené pomocí střídavého elektrického zvlákňování při potenciálovém rozdílu 20 kV mezi zvlákňovací elektrodou a zemí. Vláknna v tomto materiálu jsou velmi zkadeřená a vzájemně propletená v důsledku mechanismu jejich vzniku, ve kterém se opačně nabitě úseky polymerní trysky vzájemně přitahují. Nanovláknenný materiál z polyakrylonitrilu (PAN), zvlákněný z roztoku dimethylformamidu (DMF) o koncentraci 15 % wt, vykazuje podobné morfologické znaky (obr. 10.4c).

Nejnápadnějším rysem AC nanovláken je jejich varikózní vzhled připomínající žíly s žilními vměstky (tzv. křečové žíly). Varikozita je na obrázku vyhodnocena jako průměr vlákna naměřený v různých místech podél jeho osy.



Obr. 10.4: Snímky nanovláknenných materiálů pořízené elektronovým rastrovacím mikroskopem (SEM): (A) SEM obraz PVB nanovláknenného materiálu vyrobeného metodou AC (měřítko 5 μm); (B) PVB nanovláknenný materiál vyrobený metodou DC pomocí totožné tyčové zvlákňovací elektrody z téhož roztoku a při stejném napětovém rozdílu jako AC materiál (měřítko 5 μm); (C) SEM mikrosnímek AC elektricky zvlákněných PAN vláken jako příklad dalšího nanovláknenného materiálu (měřítko 500 μm a 1 μm pro výřez); (D) porovnání varikozity dvou náhodně vybraných AC vláken (spojitá čára) a dvou DC vláken (přerušovaná čára). Varikozita nanovláken je vyhodnocena jako závislost průměru vláken podél jejich os.

(viz publikaci [13])

Varikozity polyvinylbutyralových (PVB) nanovláken připravených metodou AC a DC, poslední viz obr. 10.4b, elektrického zvlákňování jsou porovnány na obr. 10.4d. Na tomto grafu vynikly vzájemné rozdíly mezi porovnávanými technologiemi. Oba nanovláknenné vzorky, DC i AC, byly připraveny z téhož roztoku PVB a byly zvlákněny při podobných napětových hodnotách.