

Vývoj nanovlákněné membrány na bázi polyvinyliden fluoridu (PVDF) pro technické aplikace

Bc. Monika Řebíčková, doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.

Abstrakt

Práce se zabývá přípravou nanovlákněných membrán z PVDF. Vytvoření nanovlákněných vrstev za pomoci zařízení Nanospider předcházelo elektrostatické zvlákňování z tyčky, při kterém byla nalezena optimální receptura pro zvlákňování. Dalším krokem byla optimalizace rozpouštědla pro PVDF pomocí výpočtu Hansenových parametrů rozpustnosti. Posledním krokem bylo vytvoření nanovlákněné vrstvy na Nanospideru a u vybraných vrstev naměření vlastností.

Zkratky pro rozpouštědla: aceton (Ac); N,N-dimethylformamid (DMF); dimethylsulfoxid (DMSO); tetrahydrofuran (THF)

Úvod

Hlavním cílem této práce bylo pokusit se vyrobit co nejkvalitnější nanovlákněnou membránu (NM) z PVDF za pomoci zařízení Nanospider. Práce je rozdělena do několika částí. První částí je nalézt optimální recepturu pro výrobu nanovlákněné membrány metodou elektrostatického zvlákňování (EZ) na bázi PVDF. Druhou částí je pokusit se o optimalizaci rozpouštědla pro PVDF na základě výpočtu Hansenových parametrů. Poslední důležitou částí je příprava série nanovlákněných vrstev a jejich charakterizace. Na závěr celé práce jsou získané výsledky diskutovány.

Experiment a metody

První experimenty probíhaly EZ z tyčky, při kterých byla nalezena vhodná rozpouštědla. Hildebrandův parametr rozpustnosti, δ , je definován jako odmocnina hustoty kohezni energie. Vazby držící molekuly kapaliny pohromadě jsou rozděleny při vypaření, což vedlo k rozdělení Hildebrandova parametru rozpustnosti do tří tzv. Hansenových parametrů rozpustnosti (HSP) δ_D , δ_P a δ_H pro popis nepolárních interakcí (D), polárních interakcí (P) a vodíkových můstků (H).

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (1)$$

Rozpouštědla popisují δ_D , δ_P a δ_H . Pro polymery je nutné použít δ_D , δ_P , δ_H a navíc R_o , kde R_o je tzv. interakční poloměr. Pro zjištění „vzdálenosti“ mezi materiály (R_a) slouží rovnice č. (2).

$$(R_a)^2 = 4 * (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (2)$$

Dalším užitečným parametrem je RED číslo (Relative Energy Difference) počítané podle rovnice č. (3). RED číslo rovno nule ukazuje na nulový energetický rozdíl mezi látkami. RED menší než 1 naznačuje vysokou afinitu látek. RED číslo blíží se 1 je okrajová podmínka. Se zvyšující se hodnotou RED čísla se afinita látek snižuje.

$$RED = R_a/R_o \quad (3)$$

Vzhledem k tomu, že se v literatuře objevuje řada rozpouštědel a směsí dvou rozpouštědel pro PVDF, vznikla idea navrhnout trojkombinaci rozpouštědel pro zvlákňování z tyčky a případně se jí pokusit převést na zařízení Nanospider.

Výsledky a diskuze

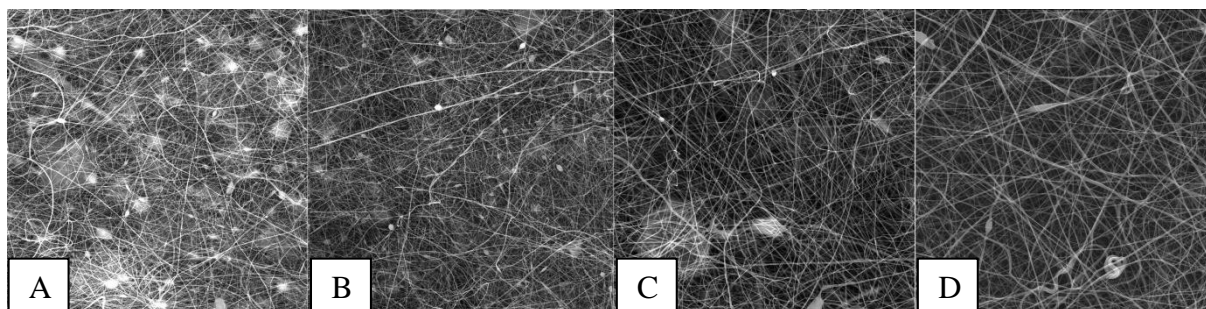
Jako vhodná rozpouštědla pro zvlákňování se jevila: DMF a směs DMF/Ac (14/11 obj.). Převod na Nanospider byl úspěšný 13% roztoku PVDF v DMF a 8,5% roztoku PVDF v DMF/Ac. Vzhled vrstev z Nanospideru je zobrazen na obrázcích (viz obrázek 1A a B). S PVDF probíhalo úspěšně zvlákňování z tyčky z navržených rozpouštědel na základě výpočtů HSP: DMF/Ac/THF

Rozšířený Abstrakt

(3/4/3 obj.) a DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.). Vzhled připravených vrstev na základě HSP je zobrazen na obrázek 1C a D. U navržených rozpouštědel pomocí HSP se nepodařily tyto systémy převést na Nanospider.

Tabulka 1: Tabulkové HSP a vypočtené hodnoty HSP pro směsi rozpouštědel

| Polymer | $\delta_D [MPa^{1/2}]$ | $\delta_P [MPa^{1/2}]$ | $\delta_H [MPa^{1/2}]$ | $Ro [MPa^{1/2}]$ | | |
|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------|---------|-------------|
| PVDF | 17 | 12,1 | 10,2 | 4,1 | | |
| Rozpouštědla | $\delta_D [MPa^{1/2}]$ | $\delta_P [MPa^{1/2}]$ | $\delta_H [MPa^{1/2}]$ | $Ra [MPa^{1/2}]$ | RED [-] | Koncentrace |
| DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.) | 16,5 | 10 | 8,6 | 2,9 | 0,7 | 9 % |
| DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.) | 16,8 | 12,8 | 9,6 | 0,95 | 0,23 | 12 % |



Obrázek 1: Zvětšení 1 000× A) 13% roztok v DMF, B) 8,5 % roztok v DMF/Ac, C) 9% roztok v DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.) a D) 12% roztok v DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.)

Na závěr celé práce byly u vybraných vrstev připravených pomocí Nanospideru naměřeny tyto parametry (viz tabulka 2).

Tabulka 2: Naměřené vlastnosti vybraných vrstev

| Vzorek | Střední průměr vláken [nm] | Průměr největšího póru [μ m] | Průměr průměrného póru [μ m] | Výška vodního sloupce [m] | Kontaktní úhel [°] |
|-------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------|
| 13% v DMF | 260±64 | 3,97±0,92 | 1,66±0,03 | 0,90 | 119,7±0,2 |
| 8,5% DMF/Ac | 256±80 | 8,94±1,94 | 1,35±0,05 | 0,91 | 120,6±0,1 |

Závěr

Nanovláknenná membrána se z PVDF podařila vytvořit, avšak obsahovala řadu defektů. S velkou pravděpodobností by k odstranění části defektů došlo, pokud by bylo možné řídit přesně teplotu a relativní vlhkost. V případě směšného rozpouštědla DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.), by došlo s velkou pravděpodobností ke zlepšení zvláknovacího procesu, pokud by se snížila koncentrace polymerního roztoku. Pro druhé navržené rozpouštědlo DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.) není možné dále snižovat koncentraci polymerního roztoku při současném využití stávající technologie. Velice uspokojivou dosaženou hodnotou byl střední průměr vláken. Naměřená výška vodního sloupce byla nízká, díky velkým pórům na nanovláknenných membránách.

Poděkování

Poděkování patří Kláře Kučerové, která mi pomohla vytvářet nanovláknenné vrstvy na Nanospideru, dále Ing. Jakubu Hružovi, Ph.D., který mi umožnil naměřit velikost pórů na NM a pracovníkům v Laboratoři fyziologického komfortu za pomoc při měření výšky vodního sloupce.

Reference

- [1] HANSEN, Charles M. *Hansen solubility parameters a user's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 978-142-0006-834.
- [2] KREVELEN, D a K NIJENHUIS. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure : their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4th, completely rev. ed. / . Amsterdam: Elsevier, 2009, xxvi, 1004 p. ISBN 0849315255.
- [3] RAMAKRISHNA, Seeram. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Hackensack, NJ: World Scientific, 2005, xi, 382 p. ISBN 98-125-6454-3.