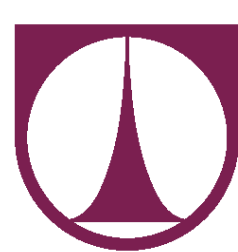


Studentská Konference Fakulty Mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

2. červen 2015, Liberec, Česká republika

VÝVOJ NANOVLÁKENNÉ MEMBRÁNY NA BÁZI POLYVINYLIDEN FLUORIDU (PVDF) PRO TECHNICKÉ APLIKACE



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
www.tul.cz

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



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií

Fakulty Mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Ústav Nových technologií a aplikované informatiky

ABSTRACT

Diploma theses deals with the preparation of nanofiber membranes from PVDF. Creation of nanofiber layers with the help of a pilot plant equipment Nanospider was preceded by several important steps. In the first step there was chosen the most suitable type of PVDF. It was the type PVDF 1015, which was evaluated on the basis of experiments conducted by a rod electrospinning.

An optimal formulation for spinning was found during the rod electrospinning. In all cases of spinning it was necessary to increase the conductivity of PVDF solution. DMF and a mixture of DMF/Ac (14/11 vol.) were

selected on the basis of laboratory tests and they became suitable solvents for electrospinning. The second step was to optimize the solvents for PVDF by a calculation of Hansen solubility parameters.

The final step was to create nanofiber layers by Nanospider and characterize them. The most successful rod electrospinning experiments were transferred to Nanospider where some parameters of chosen layers were finally measured: the height of water column, contact angle, mean fiber diameter, the largest pore diameter and average pore diameter.

CÍL

V poslední době se procesu elektrostatičkého zvlákňování začalo dostávat více pozornosti. Díky tomu, že nanovláknenné membrány mají nízkou plošnou hmotnost, vysokou permeabilitu a malou velikosti pórů nachází využití v řadě aplikací. Vzhledem ke kombinaci dobrých vlastností a zpracovatelnosti je polyvinylidenfluorid (PVDF) široce používán jako membránový materiál. Z PVDF je možné připravit nanovláknna metodou elektrostatičkého zvlákňování a takováto nanovláknenná membrána může najít využití např. v membránové destilaci vody nebo v polymerních bateriích.

METODIKA

První experimenty probíhaly elektrostatičkým zvlákňováním z tyčky (obr.1), při kterých byl vybrán nejvhodnější typ PVDF a byla nalezena vhodná rozpouštědla pro zvlákňování. S vybraným typem PVDF probíhaly experimenty zvlákňování na základě výpočtů Hansenových parametrů (HSP).

Hildebrandův parametr rozpustnosti, δ , je definován jako odmocnina hustoty kohezní energie. Vazby drží molekuly kapaliny pohromadě jsou rozděleny při vypaření, což vedlo k rozdělení Hildebrandova parametru rozpustnosti do tří tzv. Hansenových parametrů rozpustnosti pro popis nepolárních interakcí (D), polárních interakcí (P) a vodíkových můstků (H) [1, 2].

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

Rozpouštědla popisují δ_D , δ_P a δ_H . Pokud máme směs rozpouštědel, používá se pro výpočet HSP rovnice č. (2), kde v_i jsou objemové podíly složek i a δ_{Di} , δ_{Pi} a δ_{Hi} jsou jednotlivé HSP pro složky [3].

$$\delta_{mix}^2 = (\sum \delta_{Di} v_i)^2 + (\sum \delta_{Pi} v_i)^2 + (\sum \delta_{Hi} v_i)^2 \quad (2)$$

Pro polymery je nutné použít δ_D , δ_P , δ_H a navíc Ro , kde Ro je tzv. interakční poloměr. Nej názornější vizualizací HSP je vykreslení 3D grafu v prostoru δ_D , δ_P a δ_H , kde HSP hodnoty polymeru jsou ve středu koule o poloměru Ro (viz obr. 2). Uvnitř této koule se nachází tzv. dobrá rozpouštědla, vně tzv. špatná [3].

Pro zjištění „vzdálenosti“ mezi materiály (Ra) slouží rovnice č. (3).

$$(Ra)^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (3)$$

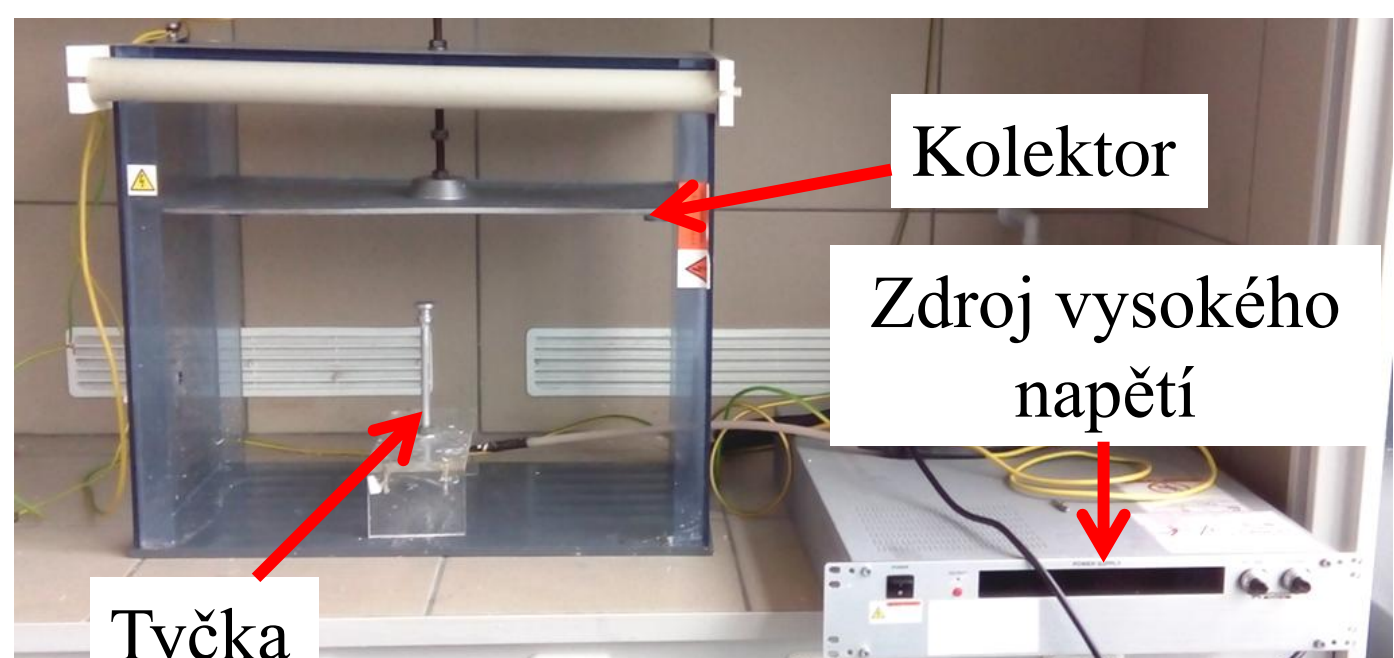
Hlavním cílem této práce je pokusit se vyrobit co nej kvalitnější nanovláknennou membránu z PVDF za pomoci poloprovodního zařízení, tzv. Nanospider, metodou elektrostatičkého zvlákňování.

Diplomová práce má několik důležitých částí. První částí je nalézt optimální recepturu pro výrobu nanovláknenné membrány metodou elektrostatičkého zvlákňování na bázi PVDF. Druhou částí je se pokusit o optimalizaci rozpouštědla pro PVDF na základě výpočtů Hansenových parametrů. Poslední důležitou částí je příprava série nanovláknenných vrstev a jejich charakterizace.

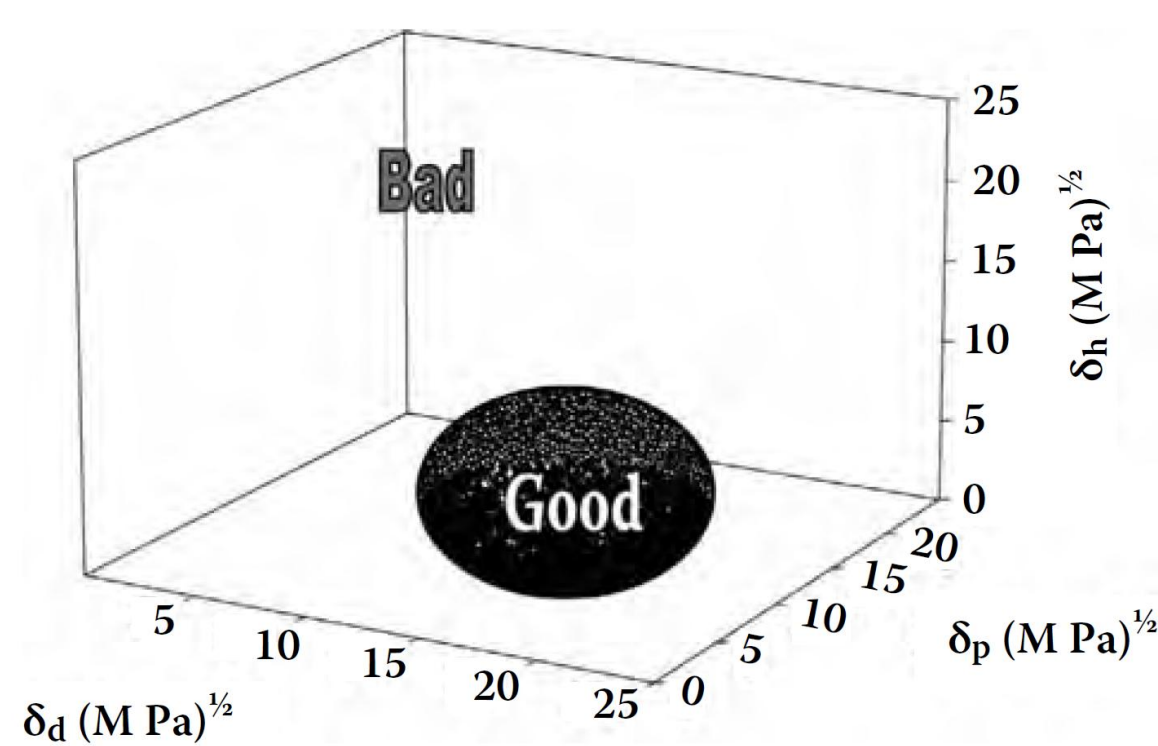
Dalším užitečným parametrem je RED číslo (Relative Energy Difference) počítané podle rovnice č. (4). RED číslo rovno nule ukazuje na nulový energetický rozdíl mezi látkami. RED menší než 1 naznačuje vysokou afinitu látek. RED číslo blíží se 1 je okrajová podmínka. Se zvyšující se hodnotou RED čísla se afinita látek snižuje [3].

$$RED = Ra / Ro \quad (4)$$

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, kde je zvlákňující elektrodou drát, na který se nanáší roztok za pomoci nanášejícího zařízení.



Obr. 1: Laboratorní zvlákňovací zařízení



Obr. 2: 3D graf HSP [25]

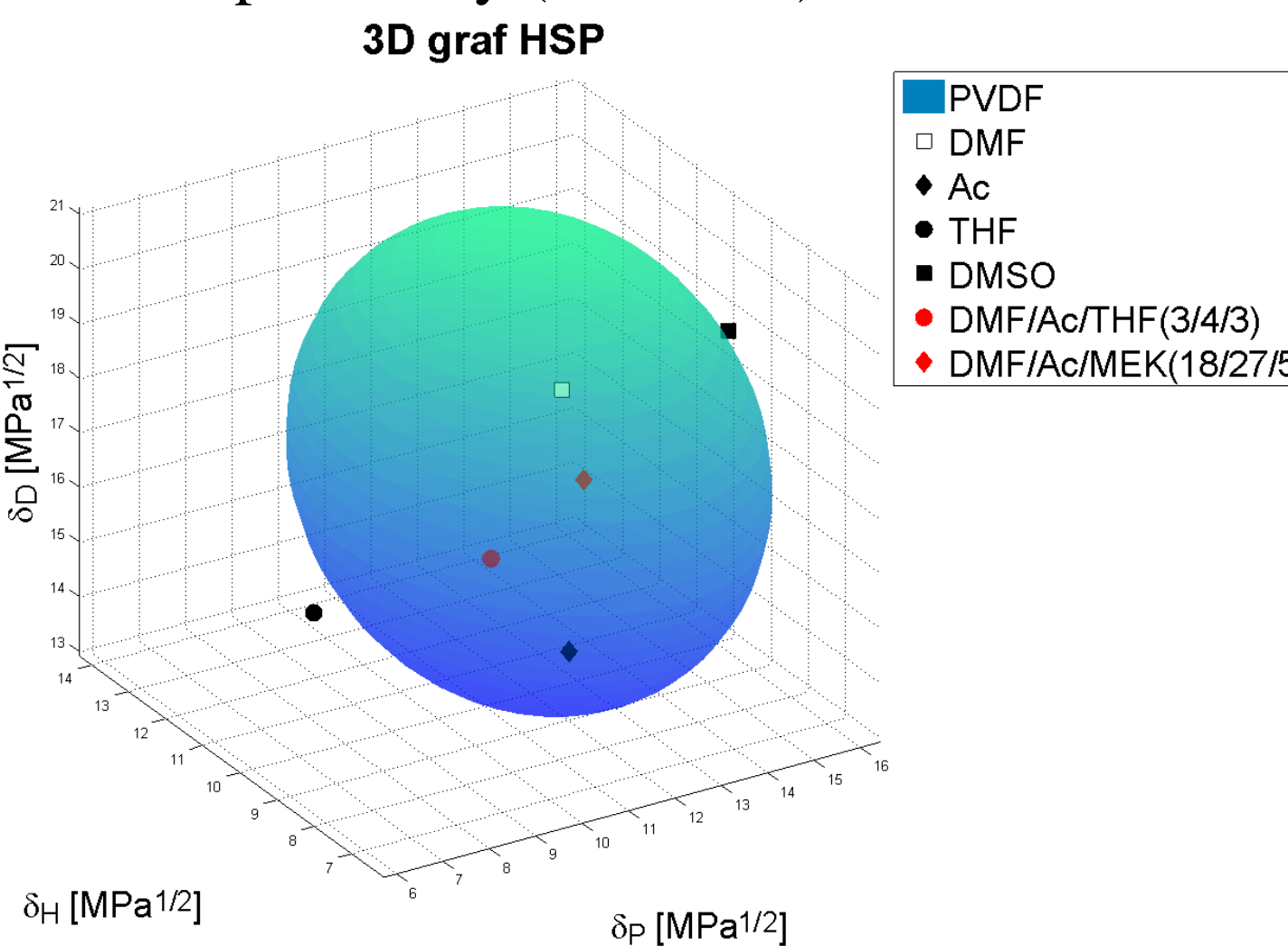
VÝSLEDKY

Vhodným typem PVDF pro zvlákňování byl na základě laboratorních testů vybrán PVDF 1015, se kterým probíhaly všechny následující experimenty. Jako vhodná rozpouštědla pro zvlákňování se jevila: DMF a směs DMF/Ac (14/11 obj.)

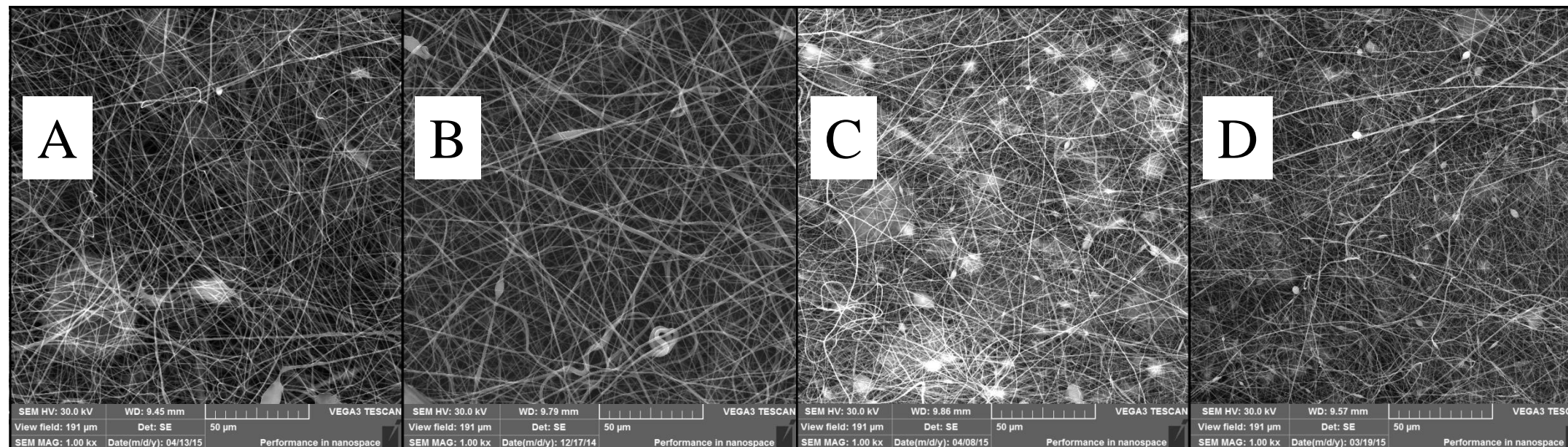
Tabulkové hodnoty HSP pro PVDF jsou zobrazeny v tab. 1. Hodnoty HSP pro použitá rozpouštědla jsou vypsány v tab. 2, kde jsou tučně označena tzv. špatná rozpouštědla a červeně jsou označena úspěšně navržená směsná rozpouštědla. Vizualizaci rozpouštědel zobrazuje obr. 3. Snímky z el. mikroskopu připravených vrstev na tyčce ze směsných rozpouštědel zobrazuje obr. 4A a B.

Převod na Nanospider byl úspěšný 13% roztoku PVDF v DMF a 8,5% roztoku PVDF v DMF/Ac (obr. 4C a D).

U navržených rozpouštědel pomocí HSP se nepodařilo tyto systémy převést na Nanospider. Na závěr byly u vybraných vrstev připravených pomocí Nanospideru naměřeny některé parametry (viz tab. 3).



Obr. 3: Zobrazení rozpouštědel v 3D grafu HSP



Obr. 4: Nanospider: A) 13% roztok v DMF a B) 8,5 % roztok v DMF/Ac. Tyčka: C) 9% roztok v DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.) a D) 12% roztok v DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.)

Tab. 1: HSP pro 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

Tab. 2: HSP pro rozpouštědla

Rozpouštědlo	$\delta_D [MPa^{1/2}]$	$\delta_P [MPa^{1/2}]$	$\delta_H [MPa^{1/2}]$	$Ra [MPa^{1/2}]$	$RED [-]$	c [hm. %]
N,N-dimethylformamid (DMF)	17,4	13,7	11,3	2,1	0,51	
Aceton (Ac)	15,5	10,4	7	4,7	1,15	
Tetrahydrofuran (THF)	16,8	5,7	8	6,78	1,65	
Dimethylsulfoxid (DMSO)	18,4	16,4	10,2	5,13	1,25	
DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.)	16,5	10	8,6	2,9	0,7	
DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.)	16,8	12,8	9,6	0,95	0,23	12%

Tab. 3: Naměřené vlastnosti vybraných vrstev

Vzorek	Střední průměr vláken [nm]	Průměr největšího póru [μm]	Průměr průměrného póru [μm]	Výška H ₂ O 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 podařilo vytvořit, avšak obsahovala řadu defektů. S velkou pravděpodobností by k odstranění části defektů došlo, pokud by bylo možné řídit přesně teplotu a relativní vlhkost.

Zvlákňování ze směsného rozpouštědla DMF/Ac/DMSO, by bylo s velkou pravděpodobností možné převést na Nanospider, pokud by se snížila koncentrace polymerního roztoku. V případě druhého navrženého rozpouštědla DMF/Ac/THF není možné dále snižovat koncentraci roztoku při současném využití stávající technologie Nanospideru. Doporučovala bych testovat zvlákňování z tohoto rozpouštědla pro jiný typ zvlákňovací elektrody, např. hladký váleček.

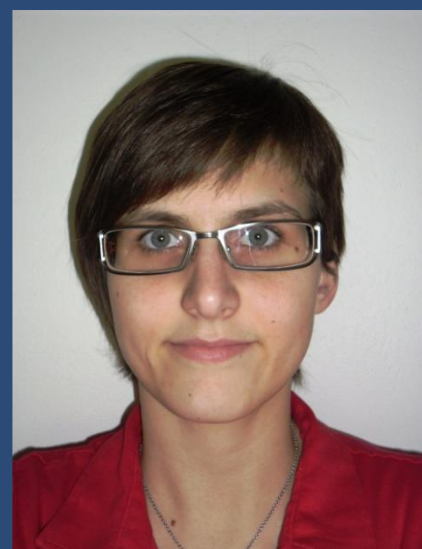
Velice uspokojivou dosaženou hodnotou

byl střední průměr vláken. Další zajímavou naměřenou hodnotou byl kontaktní úhel pro vodu, který byl vyšší než se udává pro PVDF (89°). Důvodem je strukturovaný povrch vláknenné vrstvy.

Nevyhovujícími naměřenými hodnotami byly výška vodního sloupce a průměry pórů. Tyto dvě hodnoty spolu souvisí. Při velkých pórech nebude vysoký ani vodní sloupec. Velké póry mohou být způsobeny defekty na vrstvě. Snižování velikosti pórů by se pravděpodobně dalo dosáhnout zvýšením plošné hmotnosti vrstvy, otázkou zůstává, jak vysoké plošné hmotnosti je možné dosáhnout a o kolik by se snížily průměry pórů. Vyšší plošná hmotnost zvyšuje také výskyt defektů, což povede i k velkým pórům.

REFERENCE

- [1] 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
- [2] HANSEN, Charles M. 50 Years with solubility parameters—past and future. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2004, **51**(1): 77-84 [cit. 2015-01-26]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.05.004. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944004001298>
- [3] HANSEN, Charles M. *Hansen solubility parameters a user's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 978-142-0006-834.



KONTAKT

Bc. Monika Řebíčková
Studentka 2. ročníku magisterského studia, obor Nanomateriály
Email: monika.rebickova@gmail.com

PREZENTACE TÉTO PRÁCE BYLA PODPOŘENA GRANTEM SGS