



(54)

**Sposób wytwarzania nanowłókien**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**21.03.2005 BUP 06/05**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.03.2008 WUP 03/08**

(73) Uprawniony z patentu:

**Politechnika Łódzka, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Bogumił Łaszkiewicz, Łódź, PL**  
**Tomasz Kowalewski, Warszawa, PL**  
**Piotr Kulpiński, Łódź, PL**  
**Barbara Niekraszewicz, Łódź, PL**  
**Piotr Czarnecki, Łódź, PL**  
**Marcin Rubacha, Łódź, PL**  
**Bogdan Pęczek, Łódź, PL**  
**Jolanta Jedrzejczak, Zgierz, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Zbigniew Wojciech Bałczewski, Ośrodek  
Wynalazczości Politechniki Łódzkiej**

- (57) 1. Sposób wytwarzania nanowłókien, polegający na sporządzeniu roztworu przędzalniczego polimerów, wprowadzaniu tego roztworu, za pomocą kapilary, do pola elektrostatycznego, które wytwarza się między elektrodą złączoną ze źródłem prądu i umieszczoną pod nią elektrodą uziemioną i odbieraniu włókien uformowanych w polu elektrostatycznym na powierzchni elektrody uziemionej, **znamienny tym**, że roztwór przędzalniczy sporządza się z polimerów naturalnych lub syntetycznych, w wyniku rozpuszczenia ich w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych lub w wodnych roztworach tych rozpuszczalników, korzystnie z celulozy w drodze rozpuszczenia jej w N-tlenku-N-metylomorfolinie lub z poli(tlenku etylenu) w drodze rozpuszczenia go w wodzie lub alkoholu, do roztworu tego ewentualnie dodaje się substancje modyfikujące o wielkości drobin poniżej 30 nm i przed wprowadzeniem roztworu przędzalniczego do pola elektrostatycznego doprowadza się do niego prąd elektryczny za pomocą elektrody złączonej ze źródłem prądu, nadto dobiera się kształt elektrody złączonej ze źródłem prądu oraz kształt elektrody uziemionej w zależności od wymaganego kształtu i formy geometrycznej formowanych włókien.

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanowłókien.

Włókna celulozowe, o średnicy powyżej 5  $\mu$ , otrzymuje się z roztworów celulozy w N-tlenku-N-metylomorfolinie (NMMO) w drodze zmieszania celulozy z wodnym roztworem NMMO, odparowania wody z powstałego układu celuloza-NMMO-woda, przefiltrowania przygotowanego w ten sposób roztworu przędzalniczego, który przetłacza się przez otwory dyszy przędzalniczej do przestrzeni powietrznej, a następnie poddaje działaniu wodnej kąpieli przędzalniczej, suszy i kondycjonuje.

Znany jest sposób wytwarzania mikrowłókien o średnicy 0,5 - 5,0  $\mu$ , z polimerów naturalnych takich, jak chityna i jej pochodne oraz z polimerów syntetycznych, na przykład poliamidów, poliestrów i poliakrylanów, techniką włókien wieloskładnikowych, polegający na sporządzeniu mieszaniny polimerów, którą w postaci roztworu przędzalniczego lub stopionego płynu przędzalniczego przetłacza się przez otwory dyszy przędzalniczej do środowiska ciekłego lub gazowego i po zestaleniu przeprowadza się rozdzielanie składników włókna w drodze mechanicznej fibrylizacji lub wybiórczego rozpuszczania.

Znany jest sposób wytwarzania nanowłókien o średnicy poniżej 100 nm, z polimerów syntetycznych o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym, najczęściej poli(tlenku etylenu), polegający na tym, że sporządza się roztwór polimeru w rozpuszczalniku, o stężeniu 4%, roztwór ten dozuje się, za pomocą szklanej kapilary złączonej ze źródłem prądu o napięciu 10 kV, na metalową siatkę złączoną z uziemieniem, umieszczoną pod kapilarą. Roztwór polimeru wypływający z kapilary jest rozciągany w polu elektrostatycznym, wytworzonym między kapilarą i siatką i uformowane w ten sposób włókna opadają na siatkę tworząc matę włókien ułożonych w różnych kierunkach.

Sposób wytwarzania nanowłókien, polegający na sporządzeniu roztworu przędzalniczego polimerów, wprowadzaniu tego roztworu, za pomocą kapilary, do pola elektrostatycznego, które wytwarza się między elektrodą złączoną ze źródłem prądu i umieszczoną pod nią elektrodą uziomioną i odbieraniu włókien uformowanych w polu elektrostatycznym na powierzchni elektrody uziomionej, według wynalazku charakteryzuje się tym, że roztwór przędzalniczy sporządza się z polimerów naturalnych lub syntetycznych, w wyniku rozpuszczenia ich w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych lub w wodnych roztworach tych rozpuszczalników, korzystnie z celulozy w drodze rozpuszczenia jej w N-tlenku-N-metylomorfolinie lub z poli(tlenku etylenu) w drodze rozpuszczenia go w wodzie lub alkoholu, przy czym do roztworu tego ewentualnie dodaje się substancje modyfikujące o wielkości drobin poniżej 30 nm. Do roztworu przędzalniczego, przed wprowadzeniem go do pola elektrostatycznego, doprowadza się prąd elektryczny za pomocą elektrody złączonej ze źródłem prądu. Nadto dobiera się kształt elektrody złączonej ze źródłem prądu oraz kształt elektrody uziomionej w zależności od wymaganego kształtu i formy geometrycznej formowanych włókien. Elektrode złączoną ze źródłem prądu stanowi metalowa kapilara dozująca roztwór przędzalniczy do pola elektrostatycznego lub metalowa elektroda umieszczona wewnątrz szklanej kapilary dozującej roztwór przędzalniczy. Jako elektrodę złączoną z uziemieniem stosuje się korzystnie metalową siatkę, płytkę, pierścień, spiralę.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie nanowłókien o średnicy poniżej 100 nm, o pożądanym właściwościach oraz pożądanym kształcie i formie geometrycznej, zarówno z polimerów naturalnych jak i syntetycznych.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej niżej podane przykłady nie ograniczając jego zakresu.

**P r z y k ł a d I.**

Przygotowano roztwór przędzalniczy celulozy w NMMO, zawierający 82,8% NMMO, 13,2% wody i 4% celulozy, o stopniu polimeryzacji 650. Roztwór ten umieszczono w szklanym pojemniku ogrzewanym do temperatury 115°C, zakończonym metalową kapilarą, wewnątrz której umieszczono metalową elektrodę złączoną ze źródłem prądu o napięciu 10 kV. 5 cm poniżej kapilary, tuż pod powierzchnią wody, umieszczono uziomioną, miedzianą siatkę, zawierającą 80 otworów/cm<sup>2</sup>. Roztwór przędzalniczy dozowano z szybkością 2 ml/godz. do pola elektrostatycznego, wytworzonego między kapilarą i elektrodą uziomioną. Włókna uformowane w polu elektrostatycznym układały się na miedzianej siatce. Po około 30 minutach formowania włókien, siatkę z naniesionymi na nią włóknami wysuszono i za pomocą mikroskopu elektronowego stwierdzono, iż wytworzone nanowłókna posiadały grubość równą 80 nm.

**P r z y k ł a d II.**

Przygotowano roztwór przędzalniczy zawierający 82,2% NMMO, 12,8% wody, 4,0% celulozy oraz 1% dwutlenku krzemu w postaci drobin o średnicy 7 nm. Roztwór ten umieszczono w szklanym

pojemniku ogrzewanym do temperatury 115°C, zakończonym szklaną kapilarą, wewnątrz której umieszczono metalową elektrodę złączoną ze źródłem prądu o napięciu 7 kV. Roztwór przędzalniczy dozowano z szybkością 3 ml/godz. do pola elektrostatycznego, wytworzonego między kapilarą i uziemioną miedzianą płytką, umieszczoną 5 cm poniżej kapilary, tuż pod powierzchnią wody. Włókna uformowane w polu elektrostatycznym osadzały się na miedzianej płytce. Płytkę z osadzonymi włóknami wysuszone i za pomocą mikroskopu elektronowego stwierdzono, iż wytworzone nanowłókna posiadały średnicę równą 30 nm. Nadto charakteryzowały gładką powierzchnią i białą matową barwą.

#### Przykład III.

Przygotowano roztwór przędzalniczy poli(tlenku etylenu) o ciężarze cząsteczkowym 400.000, w wodzie, o stężeniu 4%. Roztwór ten, po przefiltrowaniu, wprowadzono do szklanego pojemnika zaopatrzonego w szklaną kapilarę, wewnątrz której umieszczono metalową igłę złączoną ze źródłem prądu o napięciu 4 kV. 5 cm poniżej kapilary umieszczono uziemioną miedzianą siatkę o gęstości 120 otworów/cm<sup>2</sup>. Roztwór poli(tlenku etylenu) dozowano z szybkością 5 ml/godz. do pola elektrostatycznego, wytworzonego między kapilarą i uziemioną miedzianą siatką. Włókna uformowane w polu elektrostatycznym osadzały się na miedzianej siatce. Po 30 minutach formowania włókien stwierdzono, iż siatka była całkowicie pokryta nanowłóknami o średnicy równej 70 nm.

#### Przykład IV.

Przygotowano wodny roztwór poli(tlenku etylenu) o ciężarze cząsteczkowym 400.000, o stężeniu 4%, zawierający TiO<sub>2</sub> o wielkości cząstek 25 nm w ilości 5% w stosunku do masy poli(tlenku etylenu). Roztwór ten, po przefiltrowaniu, wprowadzono do szklanego pojemnika zaopatrzonego w szklaną kapilarę, wewnątrz której umieszczono płaski pręcik metalowy złączony ze źródłem prądu o napięciu 8 kV. 20 cm poniżej kapilary umieszczono uziemioną miedzianą siatkę o gęstości 120 otworów/cm<sup>2</sup>. Roztwór poli(tlenku etylenu) dozowano z szybkością 5 ml/godz. do pola elektrostatycznego, wytworzonego między kapilarą i uziemioną miedzianą siatką. Włókna uformowane w polu elektrostatycznym osadzały się na miedzianej siatce. Po zakończeniu formowania włókien stwierdzono, iż wytworzone nanowłókna posiadały średnicę równą 20 nm.

#### Przykład V.

Przygotowano roztwór poli(tlenku etylenu) o ciężarze cząsteczkowym 400.000 w metanolu, o stężeniu 4%. Roztwór ten, po przefiltrowaniu, wprowadzono do szklanego pojemnika zaopatrzonego w metalową kapilarę, którą złączono ze źródłem prądu o napięciu 7 kV. 20 cm poniżej kapilary umieszczono uziemioną miedzianą siatkę. Roztwór poli(tlenku etylenu) dozowano z szybkością 3 ml/godz do pola elektrostatycznego, wytworzonego między kapilarą i uziemioną miedzianą siatką. Włókna uformowane w polu elektrostatycznym osadzały się na miedzianej siatce. Po zakończeniu formowania włókien za pomocą mikroskopu elektronowego stwierdzono, iż wytworzone nanowłókna posiadały średnicę równą 120 nm.

#### Przykład VI.

Przygotowano wodny roztwór poli(tlenku etylenu) o ciężarze cząsteczkowym 400.000, o stężeniu 4%, zawierający zawieszinę SiO<sub>2</sub> o wielkości cząstek 55 nm w ilości 20% w stosunku do masy poli(tlenku etylenu). Roztwór ten, po przefiltrowaniu, wprowadzono do szklanego pojemnika zaopatrzonego w szklaną kapilarę o średnicy otworu 0,5 mm. Metalową elektrodę w postaci igły, złączoną ze źródłem prądu o napięciu 5 kV, umieszczono w kapilarze tak, aby jej koniec znajdował się na wysokości końca kapilary. 16 cm poniżej kapilary umieszczono uziemioną mosiężną płytkę. Roztwór poli(tlenku etylenu) dozowano z szybkością 5 ml/godz. do pola elektrostatycznego, wytworzonego między kapilarą i uziemioną mosiężną płytką. Włókna uformowane w polu elektrostatycznym osadzały się na miedzianej płytce. Po 30 minutach formowania włókien stwierdzono, iż otrzymano nanowłókna o średnicy 130 nm.

#### Przykład VII.

Przygotowano wodny roztwór poli(tlenku etylenu) o ciężarze cząsteczkowym 400.000, o stężeniu 4%. Roztwór ten, po przefiltrowaniu, wprowadzono do szklanego pojemnika zaopatrzonego w szklaną kapilarę o średnicy otworu 0,5 mm. Metalową elektrodę w postaci igły, złączoną ze źródłem prądu o napięciu 5 kV, umieszczono w kapilarze tak, aby jej koniec znajdował się na wysokości końca kapilary. 16 cm poniżej kapilary umieszczono uziemiony pierścień o średnicy 30 mm z drutu miedzianego o średnicy 1,2 mm. Roztwór poli(tlenku etylenu) dozowano z szybkością 5 ml/godz do pola elektrostatycznego, wytworzonego między kapilarą i uziemionym pierścieniem. Włókna uformowane w polu elektrostatycznym osadzały się na miedzianym pierścieniu. Po 30 minutach formowania włókien stwierdzono, iż pierścień jest pokryty siatką z nanowłókien o średnicy 17 nm.

#### Przykład VIII.

Przygotowano wodny roztwór poli(tlenku etylenu) o ciężarze cząsteczkowym 400.000, o stężeniu 4%. Roztwór ten, po przefiltrowaniu, wprowadzono do szklanego pojemnika zaopatrzonego w szklaną kapilarę o średnicy otworu 0,5 mm. Metalową elektrodę w postaci igły, złączoną ze źródłem prądu o napięciu 5 kV, umieszczono w kapilarze tak, aby jej koniec znajdował się na wysokości końca kapilary. 15 cm poniżej kapilary umieszczono spiralę z drutu miedzianego o średnicy 1,2 mm, której środek uziemiono. Roztwór poli(tlenku etylenu) dozowano z szybkością 5 ml/godz. do pola elektrostatycznego, wytworzonego między kapilarą i uziemionym pierścieniem. Włókna uformowane w polu elektrostatycznym osadzały się na spirali. Po 45 minutach formowania włókien stwierdzono, iż spirala jest pokryta ułożonymi na niej promieniście nanowłóknami o średnicy 10 nm.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nanowłókien, polegający na sporządzeniu roztworu przewodniczącego polimerów, wprowadzaniu tego roztworu, za pomocą kapilary, do pola elektrostatycznego, które wytwarza się między elektrodą złączoną ze źródłem prądu i umieszczoną pod nią elektrodą uziemioną i odbieraniu włókien uformowanych w polu elektrostatycznym na powierzchni elektrody uziemionej, **znamienny tym**, że roztwór przewodniczący sporządza się z polimerów naturalnych lub syntetycznych, w wyniku rozpuszczenia ich w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych lub w wodnych roztworach tych rozpuszczalników, korzystnie z celulozy w drodze rozpuszczenia jej w N-tlenku-N-metylomorfolinie lub z poli(tlenku etylenu) w drodze rozpuszczenia go w wodzie lub alkoholu, do roztworu tego ewentualnie dodaje się substancje modyfikujące o wielkości drobin poniżej 30 nm i przed wprowadzeniem roztworu przewodniczącego do pola elektrostatycznego doprowadza się do niego prąd elektryczny za pomocą elektrody złączonej ze źródłem prądu, nadto dobiera się kształt elektrody złączonej ze źródłem prądu oraz kształt elektrody uziemionej w zależności od wymaganego kształtu i formy geometrycznej formowanych włókien.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrodę złączoną ze źródłem prądu stanowi metalowa kapilara dozująca roztwór przewodniczący do pola elektrostatycznego lub metalowa elektroda umieszczona wewnątrz szklanej kapilary dozującej roztwór przewodniczący.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako elektrodę złączoną z uziemieniem korzystnie stosuje się metalową siatkę, płytkę, pierścień, spiralę.