PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
306 370

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01B 33/023	(2006.01)
D01D 5/11	(2006.01)
D01F 9/00	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)
B82Y 99/00	(2011.01)
B01F 1/00	(2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-618**
(22) Přihlášeno: **11.09.2015**
(40) Zveřejněno: **21.12.2016**
(Věstník č. 51/2016)
(47) Uděleno: **09.11.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **21.12.2016**
(Věstník č. 51/2016)

(56) Relevantní dokumenty:

CN 101343781 A; CN 103102067 A; EP 2811055 A; CN 104018295 A; GB Journal 2014; CH Journal 2014.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Pardubice, Pardubice, CZ
P A R D A M, s.r.o., Pardubice, Zelené Předměstí, CZ

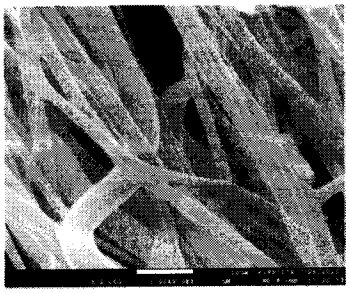
(72) Původce:
Dr. Ing. Jan M. Macák, Pardubice, CZ
Ing. Luděk Hromádko, Pardubice, CZ
doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D., Čermná nad Orlicí, CZ
Ing. Eva Koudelková, Dačice, CZ
Mgr. Jan Buk, Roudnice nad Labem, CZ
Ing. Miroslav Tejkl, Ph.D., Šumperk, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, Zábrdovická 11, 615 00 Brno

(54) Název vynálezu:

Způsob přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého, a submikronová vlákna amorfního oxidu křemičitého připravená tímto způsobem

(57) Anotace:
Při způsobu přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého o průměru 500 až 3000 nm se nejprve připraví prekurzorní roztok, který obsahuje 1,1 až 24 % hmotn tetraetyl orthosilikátu nebo tetrametyl orthosilikátu nebo jejich směsi jako prekurzoru SiO_2, 4 až 20 % hmotn. polyvinyl pyrolidonu s molární hmotností 40 000 až 1 300 000 g/mol nebo polyvinyl alkoholu s molární hmotností 31 000 až 186 000 g/mol nebo jejich směsi jako nosného polymeru. Hmotnostní poměr prekurzoru nebo směsi prekurzorů SiO_2 a nosného polymeru nebo směsi polymerů v prekurzorním roztoku je 0,1:1 až 3:1, 2 až 4 % hmotn. kyseliny mléčné jako stabilizačního činidla, 2 až 4 % hmotn. kyseliny mléčné jako stabilizačního činidla, 2 až 87,9 % hmotn. etanolu a 5 až 50 % hmotn. n-butanolu, jako rozpouštědla. Poté se tento prekurzorní roztok odstředivým zvlákňováním přetvoří na prekurzorní vlákna, která se kalcinují při teplotě 300 až 1400 °C, čímž se z nich odstraní jejich organické komponenty a prekurzor/prekurzory SiO_2 se přetvoří na amorfní SiO_2, který si zachová vlákennou strukturu prekurzorních vláken. Vynález se dále týká také submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého o průměru 500 až 3000 nm vytvořených tímto způsobem s měrným povrchem větším než 100 m^2/g, s výhodou pak větším než 500 m^2/g.



CZ 306370 B6

Způsob přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého, a submikronová vlákna amorfního oxidu křemičitého připravená tímto způsobem

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého.

Vynález se dále týká také submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého připravených tímto způsobem.

Dosavadní stav techniky

Nanovlákna (o průměru do 500 nm) a submikronová vlákna (o průměru od 500 do 3000 nm) z amorfního oxidu křemičitého mají vysoký potenciál využití v průmyslu např. k zachytávání vzdušné vlhkosti, jako nosiče katalyzátorů, nebo jako součást elektrolytů baterií, apod. Jsou to zejména specifické chemické, elektronické a iontové vlastnosti oxidu křemičitého v kombinaci s vysokým měrným povrchem a 3D strukturou vláken, které předurčují tato nanovlákna a submikronová vlákna pro tyto aplikace.

Vlákna SiO_2 s průměry od 3 mikrometrů až do stovek mikrometrů, která se v současné době vyrábí tažením z natavených trubic křemene (tzv. suché tažení, „dry spinning"), pak nalézají uplatnění zejména jako optická vlákna v telekomunikační a datové technice – viz např. http://www.fiber-optics.info, nebo jako vlákna do různých typů senzorů – viz např. IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS, VOL. 27, NO. 11, JUNE 1, 2015, nebo D. Sun et al.: „*In-situ* DNA hybridization detection with a reflective microfiber grating biosensor", Biosensors and Bioelectronics 61(2014) 541–546.

V případě nanovláken je nejčastěji používanou metodou pro jejich přípravu elektrostatické zvlákňování („electrospinning"). Např. v CZ patentové přihlášce 2008–277 je popsán způsob přípravy SiO_2 nanovláken, který spočívá v tom, že se nejprve připraví roztok prekurzoru SiO_2 – nejčastěji kombinace tetraethyl orthosilikátu (TEOS) a polyvinylpyrrolidonu (PVP), přičemž obě tyto látky jsou rozpuštěné v etanolu. Takto připravený roztok se nalije do vany, v níž je umístěn nerezový válec, který s protilehlou elektrodou pokrytou netkanou textilií tvoří dvojici elektrod. Nerezový válec je do roztoku ponořen přibližně z poloviny a pozvolna se otáčí, přičemž se na jeho horní polovině vytváří tenká vrstva roztoku. Mezi tento válec a horní elektrodu se současně přivádí stejnosměrné napětí opačné polarity o rozdílu 40 až 100 kV, vlivem kterého se z vrstvy roztoku na povrchu válce uvolňují, resp. vytahují pramínky této směsi, které jsou přitahovány k protielektrodě a zachytávají se na podkladové textilii, kde vytváří tenkou vrstvu surových, nebo-li prekurzorních nanovláken. Takto vytvořená vrstva se následně mechanicky sejme z podkladové textilie, což však z hlediska průmyslového využití představuje mimořádně komplikovanou operaci. Poté se prekurzorní vlákna kalcinují při teplotě v rozmezí od 400 do 800 °C. Výsledkem jsou amorfní SiO_2 nanovlákna, která mají díky vyhoření organických komponent výrazně menší objem a hmotnost, než vlákna prekurzorní. Výsledný průměr nanovláken SiO_2 připravených tímto způsobem je nejčastěji v intervalu 100 až 400 nm, zcela výjimečně přesahuje 500 nm.

Technika elektrostatického zvlákňování při výrobě nanovláken SiO_2 z roztoků různého složení byla použita také v práci J. Liu et al. „Preparation and Characterization of Electrospun SiO_2 Nanofibers", J. Nanosci. Nanotechnol., 2008, 1528–1536. První typ roztoku přitom obsahoval 5 % hmotn. TEOS a 5 % hmotn. polyetylén oxidu (PEO)(M_w = 400 000) rozpuštěných ve směsi rozpouštědel etanol, voda a kyselina octová v objemovém poměru 10/5/1. Druhý typ roztoku obsahoval 13 % hmotn. TEOS a 13 % hmotn. PVP (M_w = 1 300 000) rozpuštěných ve směsi etanolu a kyseliny octové v objemovém poměru 15/1. Třetí roztok pak obsahoval 13 % hmotn. TEOS a 13 % hmotn. PVP (M_w = 1 300 000) ve směsi rozpouštědel dimetylformamidu (DMF) a kyseliny

octové v objemovém poměru 15/1. Profil výpalu připravených vláken byl zvolen následovně: zahřívání z pokojové teploty na 600, 800, 1000, 1200 a 1400 °C, rychlostí ohřevu 10 °C/min. Koncová teplota se udržovala po dobu 6 hodin; po této době probíhalo volné chlazení zpět na pokojovou teplotu. Průměr vláken před výpalem byl v rozmezí 1,4 až 3 μm, po výpalu pak 500 až 700 nm.

Práce S.S. Choi et al.: „Silica nanofibers from electrospinning/sol–gel process", J. Mat. Sci. Let. 22 (2003), 891–893, pak popisuje přípravu vláken SiO_2 kombinací technik sol–gel a elektrostatického zvlákňování. Prekurzorní roztok siliky se připravil z TEOS, destilované vody, etanolu a HCl v poměru 1:2:2:0,01. Tento roztok se zahříval 30 minut při teplotě 80 °C a potom se zchladil na pokojovou teplotu. Následně se zvláknil technikou elektrostatického zvlákňování, přičemž vzdálenost mezi elektrodami byla 10 cm a na elektrody se přivádělo stejnosměrné napětí s rozdílem 10 až 16 kV. Tímto způsobem připravená vlákna vykazovala průměry 200 až 600 nm. Stejný postup byl dále publikován také v práci T. Yamaguchi et al.: „Application of silicate electrospun nanofibers for cell culture" J. Sol–Gel. Sci. Technol. (2008) 48, 350–355, přičemž vytvořená vlákna měla průměry 300 až 500 nm.

V práci C. Shao et al.: „Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning", Materials Letters 57 (2003), 1579–1584, se k zvlákňování použil roztok TEOS a polyvinyl alkoholu (PVA). V první fázi se připravil roztok v molárních poměrech TEOS:H_3PO_4:H_2O = 1:0,01:11. Tento roztok se po dobu 5 hodin při pokojové teplotě míchal magnetickým míchadlem. Poté se do něj přidal 10 % hmotn. vodný roztok PVA. Výsledná reakční směs se zvláknila elektrostatickým zvlákňováním. Rozdíl napětí přiváděného na elektrody byl 15 až 20 kV, vzdálenost mezi elektrodami pak 6 cm. Vytvořená vlákna se 12 hodin sušila při teplotě 70 °C ve vakuu. Výsledná nanovlákna měla průměry v rozsahu 200 až 300 nm.

V práci H. He et al.: „Silica nanofibers with controlled mesoporous structure via electrospinning: From random to orientated", Materials Letters 94 (2013), 100–103 byl studován vliv přídavku povrchově aktivní látky Pluronic F127 na kvalitu výsledných vláken. K zvlákňování se použila kombinace technik sol–gel a elektrostatického zvlákňování. Roztok pro zvlákňování obsahoval TEOS, etanol, vodu a HCl v molárním poměru 1:6:3:0,01 a měl pH 1 až 2. Následně se do něj přidal Pluronic F127 pro optimalizaci viskozity. Výsledný roztok se zvláknil elektrostatickým zvlákňováním. Rozdíl napětí přiváděného na elektrody byl 11 až 13 kV, vzdálenost mezi elektrodami byla 15 cm. Připravená vlákna se sušila ve vakuu po dobu 24 hodin. Průměr vláken se snižoval se snižujícím se poměrem F127/TEOS ze 453 až na 130 nm.

V práci S. Wen et al.: „Hierarchical electrospun SiO_2 nanofibers containing SiO_2 nanoparticles with controllable surface–roughness and/or porosity", Materials Letters 64 (2010), 1517–1520, se připravil roztok 1) 1,4 g PVP (Mw = 1 300 000) rozpuštěného v 5 g dimethylformamidu a 2,5 g dimethylsulfoxidu, 2) 1,5 g TEOS se smíchalo s 0,6 ml HCl (37 % hmotn.) a 0,4 ml etanolu, roztok se 10 hodin magneticky míchal. Smícháním roztoku 1 a 2 se vytvořil výsledný roztok, který se zvláknil elektrostatickým zvlákňováním. Vzdálenost elektrod přitom byla 25,4 cm, rozdíl aplikovaného napětí 15 kV. Takto připravená vlákna se vypálila následujícím profilem: 1) zahřívání na 350 °C rychlostí 10 °C/min., 2) udržování teploty 350 °C po dobu 3 hodin, 3) zvýšení teploty na 800 °C rychlostí zahřívání 10 °C/min., 4) udržování teploty 800 °C po dobu 6 hodin, 5) volné chladnutí na pokojovou teplotu. Během výpalu se udržoval konstantní průtok vzduchu. Specifický povrch takto připravených vláken byl 4,14 m^2/g, průměr cca 500 nm.

V práci J. Saha et all.: „Highly ordered cubic mesoporous electrospun SiO_2 nanofibers", *Chem. Commun.*, 2013, 49, 6322, je popsána výroba SiO_2 vláken s vysoce uspořádanými póry v kubické mřížce, při které se roztok o molárním poměru SiO_2:PVA:F127 1:7,0*10^{-4}:5,8*10^{-3} zvláknil metodou elektrostatického zvlákňování. Výsledná vlákna vykazovala průměr 200 až 500 nm.

Obecně lze konstatovat, že všechny dosud publikované práce, které se týkají přípravy nanovláken SiO_2, z nichž reprezentativní vzorek je uveden výše, používají pro výrobu těchto nanovláken roz-

toky na bázi organického prekurzoru a nosného polymeru rozpuštěného v alkoholu nebo vodě. Do těchto roztoků se rovněž přidávají povrchově aktivní látky, které zlepšují texturu povrchu vláken po výpalu. Ve všech publikovaných pracích se jako technika pro zvlákňování používá výhradně elektrostatické zvlákňování a jeho modifikace. Výsledný průměr nanovláken je vždy v rozmezí od 100 do 500 nm, a jen zcela výjimečně a náhodně přesahuje průměr malé části vyrobených vláken hodnotu 500 nm. V současnosti neexistuje jiná technika, která by dokázala vyrobit vlákna v tomto rozmezí průměrů, než elektrostatické zvlákňování. Výroba vláken touto technikou ovšem přináší také celou řadu nevýhod. Doposud totiž neexistuje průmyslové produkční zařízení, které by dokázalo vyrobit vlákna ve velkém objemu (řádově stovky gramů a více). Všechny výše uvedené postupy vedou pouze k zisku gramových množství nanovláken SiO_2. Po zvláknění prekurzorních vláken SiO_2 zůstává ve vláknech zbytkový elektrostatický náboj, který extrémně zhoršuje jakoukoliv manipulaci s vlákny. Ta totiž díky tomu mají tendenci ulpívat na různých površích, ze kterých je lze často odstranit jen za cenu velkých hmotnostních ztrát. Všechny roztoky pro zvlákňování jsou navíc na bázi organických rozpouštědel (např. lihu) a aditiv (např. acetylacetonátu), které jsou zároveň hořlavinami 1. třídy. To při zvlákňování představuje bezpečnostní riziko, když při přeskoku jiskry mezi oběma elektrodami může dojít k zahoření roztoku, které se může rozšířit na podkladovou textilii a celé zvlákňovací zařízení a může napáchat škody na zdraví a majetku. V neposlední řadě pak některé prekurzorní roztoky obsahují přídavek kyseliny chlorovodíkové (viz např. CZ PV 2008–277), která díky svému silně korozivnímu působení způsobuje intenzivní stárnutí všech komponent zařízení pro zvlákňování a také kalcinačních pecí, protože v surových vláknech vždy část kyseliny zůstává.

V současné době neexistuje produkční technika, která by dokázala spolehlivě a v průmyslovém měřítku vyrobit submikronová vlákna oxidu křemičitého o průměru 500 až 3000 nm, se střední hodnotou v oblasti 1000 až 1500 nm, s vysokou mechanickou integritou a excelentními texturními vlastnostmi.

Cílem vynálezu je navrhnout způsoby přípravy submikronových vláken oxidu křemičitého, která by odstranila nevýhody stavu techniky, a byla založená zejména na použití chemicky inertních prekurzorních roztoků SiO_2, které nezpůsobují korozi zařízení.

Kromě toho jsou cílem vynálezu také samotná submikronová vlákna amorfního oxidu křemičitého průměru 500 až 3000 nm připravená tímto způsobem.

Podstata vynálezu

Cíle vynálezu se dosáhne způsobem přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého o průměru 500 až 3000 nm, jehož podstata spočívá vtom, že se nejprve připraví prekurzorní roztok, který obsahuje 1,1 až 24 % hmotn. tetraetyl orthosilikátu nebo tetrametyl orthosilikátu nebo jejich směsi jako prekurzoru SiO_2, 2 až 4 hm.% kyseliny mléčné jako stabilizačního činidla, 4 až 20 % hmotn. polyvinyl pyrolidonu s molární hmotností 40 000 až 1 300 000 g/mol nebo polyvinyl alkoholu smolami hmotnosti 31 000 až 186 000 g/mol nebo jejich směsi jako nosného polymeru, 2 až 87,9 % hmotn. etanolu a 5 až 50 % hmotn. n–butanolu, jako rozpouštědla. Tento prekurzorní roztok se odstředivým zvlákňováním přetvoří na prekurzorní vlákna, která se následně kalcinují při teplotě 300 až 1400 °C, čímž se z nich odstraní jejich organické komponenty a prekurzor/prekurzory SiO_2 se přetvoří na amorfní SiO_2, který si zachová vlákennou strukturu prekurzorních vláken. Výhodou tohoto postupu je, že při odstředivém zvlákňování vznikají velké chomáče vláken bez zbytkového elektrického náboje, což podstatně usnadňuje manipulaci s nimi, a současně i to, že použitý roztok je chemicky interní, takže nezpůsobuje stárnutí zařízení, se kterým přijde do styku. Navíc je méně hořlavý než roztoky používané pro výrobu podobných vláken (o průměru do 500 nm) v současné době.

Hmotnostní poměr prekurzoru nebo směsi prekurzorů SiO_2 a nosného polymeru nebo směsi polymerů v prekurzorním roztoku je přitom v rozmezí 0,1:1 až 3:1, ve výhodné variantě provedení pak v rozmezí 0,5:1 až 1,5:1.

Prekurzorní roztok se s výhodou připraví smícháním odděleně připraveného roztoku obsahujícího prekurzor nebo směs prekurzorů SiO_2, kyselinu mléčnou a ethanol, s odděleně připraveným roztokem obsahujícím etanol, n–butanol a nosný polymer nebo směs nosných polymerů.

Výhodný postup kalcinace prekurzorních vláken, je přitom jejich ohřev s rychlostí nárůstu teploty 0,5 až 2 °C/min na teplotu 300 až 450 °C, setrvání na této teplotě 0,5 až 3 h, a následný ohřev s rychlostí nárůstu teploty 5 až 20 °C/min na teplotu 450 až 850 °C a setrvání na této teplotě 4 až 10 h.

Submikronová vlákna amorfního SiO_2 při tomto postupu získávají specifickou porozitu, díky které dosahují měrného povrchu vyššího než 100 m^2/g, s výhodou pak vyššího než 500 m^2/g.

Výsledkem tohoto postupu jsou pak submikronová vlákna amorfního oxidu křemičitého o průměru 500 až 3000 nm, která mají díky své vysoké mechanické integritě a excelentním texturním vlastnostem vyšší potenciál reálného uplatnění než např. nanovlákna vytvořená některým ze známých způsobů ze stejného materiálu, jejichž měrný povrch je díky jejich specifické porozitě větší než 100 m^2/g, s výhodou pak i vyšší než 500 m^2/g.

Objasnění výkresů

Na přiloženém výkresu je na obr. 1 snímek prekurzorních vláken SiO_2, na obr. 2 SEM snímek těchto prekurzorních vláken při zvětšení 2000x, a na obr. 3 SEM snímek SiO_2 submikronových vláken připravených způsobem podle vynálezu při zvětšení 2000x.

Příklady uskutečnění vynálezu

Způsob přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého podle vynálezu spočívá ve využití tetraetyl orthosilikátu (TEOS) a/nebo tetrametyl orthosilikátu (TMOS) jako prekurzorů SiO_2 a kyseliny mléčné (LA) jako stabilizačního činidla, které zabraňuje hydrolýze TEOS a/nebo TMOS vzdušnou vlhkostí při zvlákňování. Jako nosný polymer se přitom použije polyvinyl pyrolidon (PVP) s molární hmotností 40 000 až 1 300 000 g/mol a/nebo polyvinyl alkohol (PVA) s molární hmotností 31 000 až 186 000 g/mol, přičemž platí, že s rostoucí molární hmotností nosného polymeru klesá průměr připravených vláken. Jako rozpouštědlo se použije směs etanolu a n–butanolu v libovolném vzájemném poměru, přičemž platí, že s rostoucím obsahem n–butanolu klesá průměr připravených vláken.

Hmotnostní poměr prekurzorů nebo směsi prekurzorů SiO_2 a nosného polymeru nebo směsi polymerů v prekurzorním roztoku je přitom v rozmezí 0,1:1 až 3:1, s výhodou pak 0,5:1 až 1,5:1. Absolutní množství prekurzorů nebo směsi prekurzorů SiO_2 v prekurzorním roztoku je přitom v rozmezí 1,1 až 24 % hmotn., nosného polymeru nebo směsi nosných polymerů v rozmezí 4 až 20 % hmotn., kyseliny mléčné v rozmezí 2 až 4 % hmotn., n–butanolu v rozmezí 5 až 50 % hmotn., a etanolu v rozmezí 2 až 87,9 % hmotn..

Tento prekurzorní roztok se vytvoří smícháním všech komponent do jednoho roztoku, nebo s výhodou smícháním samostatně připraveného roztoku obsahujícího prekurzor nebo směs prekurzorů SiO_2, LA a etanol s roztokem obsahujícím etanol, n–butanol a nosný polymer nebo směs nosných polymerů, se následně zvlákní na zařízení pracujícím na principu odstředivého zvlákňování, čímž se připraví surová, neboli prekurzorní vlákna. Ve všech níže uvedených příkladech se pro vytvoření těchto prekurzorních vláken použilo laboratorní zařízení L–1000L–1000 nebo

průmyslové zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, avšak obecně lze pro jejich vytvoření použít libovolné jiné zařízení založené na principu odstředivého zvlákňování (tzv. „centrifugal spinningu“).

Tato prekurzorní vlákna se následně kalcinují v kalcinační peci, přičemž se z nich odstraní jejich organické složky a prekurzor/prekurzory SiO_2 se přetvoří na čistý amorfní SiO_2, který si zachová vlákennou strukturu a vytvoří submikronová vlákna s průměrem v rozmezí 500 až 3000 nm, s výhodou pak 1000 až 1500 nm. Kalcinace přitom může obecně probíhat v rozsahu teploty 300 až 350 °C, kdy dochází k rozkladu nosného polymeru(ů), až 1200 až 1400 °C, kdy dochází k přeměně amorfního SiO_2 na krystalický SiO_2. Dle provedených experimentů se však jako nejvhodnější teplota kalcinace jeví teplota 450 až 850 °C, na které prekurzorní vlákna setrvávají 4 až 10 h, přičemž před dosažením této teploty se prekurzorní vlákna s výhodou zahřejí na teplotu 300 až 400 °C, na které setrvají 0,5 až 3 h. Výhodný nárůst teploty v první fázi kalcinace je přitom 0,5 až 2 °C/min, ve druhé fázi pak 5 až 20 °C/min.

Tento postup vede k vytvoření submikronových vláken amorfního SiO_2, která mají díky své specifické porozitě měrný povrch vyšší než 100 m^2/g, s výhodou pak vyšší než 500 m^2/g, což je výhodné pro jejich další použití.

Způsob přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého podle vynálezu má v porovnání s předchozí praxí založenou na elektrostatickém zvlákňování řadu výhod, neboť při odstředivém zvlákňování vznikají velké a snadno přenosné chomáče vláken bez zbytkového elektrického náboje, a současně odpadá nutnost vlákna pracně sloupávat s podkladového materiálu (např. netkané textilie). Technika odstředivého zvlákňování má navíc nižší provozní náklady než elektrostatické zvlákňování, neboť u ní dochází vždy k úplnému spotřebování celého množství prekurzorního roztoku.

Další výhodou způsobu přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého podle vynálezu je použití kyseliny mléčné, která na rozdíl od kyseliny chlorovodíkové nezpůsobuje korozi zařízení, je bezpečnější pro manipulaci, není dýmavá, apod., a přitom dostatečně chrání TEOS a/nebo TMOS před hydrolýzou vzdušnou vlhkostí. Použité roztoky jsou navíc díky značnému obsahu butanolu, který je na rozdíl od lihu a acetylacetonátu hořlavinou až 2. třídy, celkově méně hořlavé.

Kromě toho mají tímto způsobem připravená submikronová vlákna amorfního oxidu křemičitého díky své vyšší mechanické integritě a excelentním texturním vlastnostem vyšší potenciál reálného uplatnění než podobná nanovlákna připravená některým ze známých způsobů.

Níže je pro názornost uvedeno 9 konkrétních příkladů přípravy submikronových vláken amorfního SiO_2 způsobem podle vynálezu. Vlákna byla v těchto příkladech před i po kalcinaci charakterizována pomocí elektronové mikroskopie. Obrazová analýza pro vyhodnocení průměru přitom byla provedena pomocí softwaru na minimálně 4 snímcích z elektronového mikroskopu pro každý vzorek s minimálním počtem měření $n \geq 120$.

Příklad 1

Do kádinky o objemu 250 ml se umístily 4 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). K nim se přidalo 8 g 99,8% roztoku tetraethyl orthosilikátu (TEOS) a 14 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 61 g etanolu a 5 g n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání magnetickým míchadlem postupně přidalo 8 g polyvinnylpyrrolidonu (PVP). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinylpyrrolidonu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TEOS postupně přelil do roztoku PVP, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TEOS a PVP v hmotnostním poměru 1:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na laboratorním zařízení L–1000, které vyžívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 42,5 %, teplota 20,2 °C. Zařízení je vsádkové, přičemž je možné během jednoho cyklu zvláknit 2 ml roztoku. Celkem se tímto způsobem během 12 cyklů připravily 2 g prekurzorních vláken.

0,87 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do 4 keramických kelímků. V nich se tato vlákna nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 1 °C/min, přičemž teplota 300 °C se udržovala po dobu 1 hodiny. Poté se s rychlostí nárůstu 20 °C/min zvýšila na 600 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 6 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TEOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vlákennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,15 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 1241 ± 368 nm a měrném povrchu 990 m^2/g.

Příklad 2

Do kádinky o objemu 250 ml se umístily 4 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). K nim se přidalo 19 g 99,8% roztoku tetraethyl orthosilikátu (TEOS) a 14 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 106 g etanolu a 38 g n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání magnetickým míchadlem postupně přidalo 19 g polyvinnylpyrrolidonu (PVP). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinylpyrrolidonu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TEOS postupně přelil do roztoku PVP, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TEOS a PVP v hmotnostním poměru 1:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na průmyslovém zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, které vyžívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 32 %, teplota 33 °C. Celkem se tímto způsobem připravilo 24,2 g prekurzorních vláken o průměru 3222 ± 1268 nm – viz obr. 1, na kterém je snímek chomáče těchto vláken, a obr. 2, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 2000x.

2,33 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do 2 keramických kelímků. V nich se tato vlákna nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 0,8 °C/min, přičemž teplota 300 °C se udržovala po dobu 1 hodiny. Poté se s rychlostí nárůstu 5 °C/min zvýšila na 450 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 10 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TEOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vlákennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,27 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 1761 ± 712 nm, jejichž SEM snímek při zvětšení 2000x je znázorněn na obr. 3. Měrný povrch těchto submikronových vláken byl 815 m^2/g.

Příklad 3

Do kádinky o objemu 250 ml se umístily 2 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). K nim se přidalo 11 g 99,8% roztoku tetraethyl orthosilikátu (TEOS) a 11 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 46 g etanolu a 19 g n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání magnetickým míchadlem postupně přidalo 11 g polyvinnylpyrrolidonu (PVP). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinylpyrrolidonu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TEOS postupně přelil do roztoku PVP, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TEOS a PVP v hmotnostním poměru 1:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na průmyslovém zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, které využívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 8000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 28 %, teplota 31 °C. Celkem se tímto způsobem připravilo 18 g prekurzorních vláken.

2,26 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do 2 keramických kelímků. V nich se tato vlákna nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 0,8 °C/min, přičemž teplota 300 °C se udržovala po dobu 3 hodin. Poté se s rychlostí nárůstu 10 °C/min zvýšila na 500 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 6 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TEOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vlákennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,31 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 1992 ± 734 nm a měrném povrchu 800 m^2/g.

Příklad 4

Do kádinky o objemu 250 ml se umístily 2 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). K nim se poté přidaly 4 g 99,8% roztoku tetraethyl orthosilikátu (TEOS) a 14 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 53 g etanolu a 19 g n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání magnetickým míchadlem postupně přidalo 8 g polyvinnylpyrrolidonu (PVP). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinylpyrrolidonu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TEOS postupně přelil do roztoku PVP, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TEOS a PVP v hmotnostním poměru 0,5:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na průmyslovém zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, které vyžívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 30 %, teplota 33 °C. Celkem se tímto způsobem připravilo 2,9 g prekurzorních vláken.

1,10 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do 2 keramických kelímků. V nich se tato vlákna nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 0,8 °C/min, přičemž teplota 300 °C se udržovala po dobu 1 hodiny. Poté se s rychlostí nárůstu 10 °C/min zvýšila na 800 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 4 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TEOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vlákennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně

vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,08 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 962 ± 382 nm a měrném povrchu 590 m^2/g.

Příklad 5

Do kádinky o objemu 5000 ml se umístilo 320 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). K nim se přidalo 760 g 99,8% roztoku tetraethyl orthosilikátu (TEOS) a 560 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé kádinky o objemu 10 000 ml se umístilo 4080 g etanolu a 1520 g n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání hřídelovým míchadlem postupně přidalo 760 g polyvinylpyrrolidonu (PVP). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinylpyrrolidonu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TEOS postupně přelil do roztoku PVP, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TEOS a PVP v hmotnostním poměru 1:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na průmyslovém zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, které vyžívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 28 %, teplota 30 °C. Celkem se tímto způsobem připravilo 968 g prekurzorních vláken.

Celé množství těchto prekurzorních vláken se následně uložilo do poloprovozní pece o objemu 250 l, ve které se nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 2 °C/min, přičemž teplota 300 °C se udržovala po dobu 0,5 hodiny. Poté se s rychlostí nárůstu 15 °C/min zvýšila na 600 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 4 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TEOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vláknennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 155 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 1765 ± 703 nm a měrném povrchu 650 m^2/g.

Příklad 6

Do průmyslové míchačky se umístilo 400 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). Poté se k ní přidalo 2850 g 99,8% roztoku tetraethyl orthosilikátu (TEOS) a 1850 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé průmyslové míchačky se umístilo 9200 g etanolu a 3800 g n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání postupně přidalo 1900 g polyvinnylpyrrolidonu (PVP). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinylpyrrolidonu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TEOS postupně přelil do roztoku PVP, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TEOS a PVP v hmotnostním poměru 1,5:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na průmyslovém zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, které vyžívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 30 %, teplota 34 °C. Celkem se tímto způsobem připravilo 2480 g prekurzorních vláken.

Celé množství těchto prekurzorních vláken se následně uložilo do průmyslové pece, ve které se tato vlákna nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 1 °C/min, přičemž

teplota 300 °C se udržovala po dobu 1 hodiny. Poté se s rychlostí nárůstu 10 °C/min zvýšila na 500 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 6 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TEOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vlákennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 426 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 1951 ± 968 nm a měrném povrchu 620 m^2/g.

Příklad 7

Do kádinky o objemu 250 ml se umístily 4 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). K nim se přidalo 19 g 99,8 % roztoku tetraethyl orthosilikátu (TEOS) a 14 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 106 g etanolu a 38 n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání magnetickým míchadlem postupně přidalo 19 g polyvinnyl alkoholu (PVA). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinyl alkoholu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TEOS postupně přelil do roztoku PVA, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TEOS a PVA v hmotnostním poměru 1:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na průmyslovém zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, které vyžívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 38 %, teplota 42 °C. Celkem se tímto způsobem připravilo 24,5 g prekurzorních vláken.

2,56 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do 2 keramických kelímků. V nich se tato vlákna nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 0,8 °C/min, přičemž teplota 300 °C se udržovala po dobu 1 hodiny. Poté se s rychlostí nárůstu 5 °C/min zvýšila na 500 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 10 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TEOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vlákennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,31 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 1611 ± 698 nm a měrném povrchu 670 m^2/g.

Příklad 8

Do kádinky o objemu 250 ml se umístily 2 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). K nim se přidalo 11 g 99,8% roztoku tetrametyl orthosilikátu (TMOS) a 11 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 46 g etanolu a 19 g n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání magnetickým míchadlem postupně přidalo 11 g polyvinnylpyrrolidonu (PVP). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinylpyrrolidonu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TMOS postupně přelil do roztoku PVP, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TMOS a PVP v hmotnostním poměru 1:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na průmyslovém zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, které využívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 8000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 27 %, teplota 29 °C. Celkem se tímto způsobem připravilo 9,5 g prekurzorních vláken.

2,21 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do 2 keramických kelímků. V nich se tato vlákna nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 0,8 °C/min, přičemž teplota 300 °C se udržovala po dobu 3 hodin. Poté se s rychlostí nárůstu 10 °C/min zvýšila na 600 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 6 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TMOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vlákennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,35 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 1986 ± 723 nm a měrném povrchu 640 m^2/g.

Příklad 9

Do kádinky o objemu 250 ml se umístily 2 g 85% roztoku kyseliny mléčné (LA). K nim se poté přidaly 4 g 99,8% roztoku tetramethyl orthosilikátu (TMOS) a 14 g absolutního etanolu. Takto vytvořený roztok se míchal magnetickým míchadlem.

Do druhé kádinky o objemu 250 ml se umístilo 53 g etanolu a 19 g n–butanolu, ke kterým se za stálého a intenzivního míchání magnetickým míchadlem postupně přidalo 8 g polyvinnyl alkoholu (PVA). Poté se tento roztok míchal až do úplného rozpuštění polyvinyl alkoholu.

Za stálého intenzivního míchání se roztok TMOS postupně přelil do roztoku PVA, přičemž takto vytvořený směsný roztok, který obsahoval TMOS a PVA v hmotnostním poměru 0,5:1, se dále míchal až do homogenizace, čímž se připravil prekurzorní roztok pro zvlákňování.

Tento prekurzorní roztok se poté zvláknil na průmyslovém zařízení Caltrop Spike Spinner CS18N, které vyžívá principu odstředivého zvlákňování. Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 7000/min. Relativní vlhkost v komoře tohoto zařízení přitom byla 30 %, teplota 32 °C. Celkem se tímto způsobem připravilo 3,5 g prekurzorních vláken.

1,15 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do 2 keramických kelímků. V nich se tato vlákna nejprve zahřívala na teplotu 300 °C s rychlostí nárůstu teploty 0,8 °C/min, přičemž teplota 300 °C se udržovala po dobu 1 hodiny. Poté se s rychlostí nárůstu 10 °C/min zvýšila na 800 °C a na této hodnotě se udržovala po dobu 4 hodin. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a z TMOS se vytvořil amorfní SiO_2, který si zachoval výchozí vlákennou strukturu. Obě fáze kalcinace probíhaly ve vzdušné atmosféře. Takto vytvořená vlákna se poté nechala volně vychladnout na pokojovou teplotu. Výsledkem bylo 0,08 g submikronových vláken amorfního SiO_2 o průměru 981 ± 339 nm a měrném povrchu 580 m^2/g.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého o průměru 500 nm až 3 μm, **vyznačující se tím**, že se nejprve připraví prekurzorní roztok, který obsahuje 1,1 až 24 % hmotn. tetraetyl orthosilikátu nebo tetrametyl orthosilikátu nebo jejich směsi jako prekurzorů SiO_2, 4 až 20 % hmotn. polyvinyl pyrolidonu s molární hmotností 40 000 až 1 300 000 g/mol nebo polyvinyl alkoholu s molární hmotností 31 000 až 186 000 g/mol nebo jejich směsi jako nosného polymeru, přičemž hmotnostní poměr prekurzorů nebo směsi prekurzorů SiO_2 a nosného polymeru nebo směsi polymerů v prekurzorním roztoku je 0,1:1 až 3:1, 2 až 4 % hmotn. kyseliny mléčné jako stabilizačního činidla, 2 až 87,9 % hmotn. etanolu a 5 až 50 % hmotn. n–butanolu, jako rozpouštědla, načež se tento prekurzorní roztok odstředivým zvlákňováním přetvoří na prekurzorní vlákna, která se následně kalcinují při teplotě 300 až 1400 °C, čímž

se z nich odstraní jejich organické komponenty a prekurzor/prekurzory SiO_2 se přetvoří na amorfní SiO_2, který si zachová vlákennou strukturu prekurzorních vláken.

2. Způsob přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hmotností poměr prekurzorů nebo směsi prekurzorů SiO_2 a nosného polymeru nebo směsi polymerů v prekurzorním roztoku je rozmezí 0,5:1 až 1,5:1.

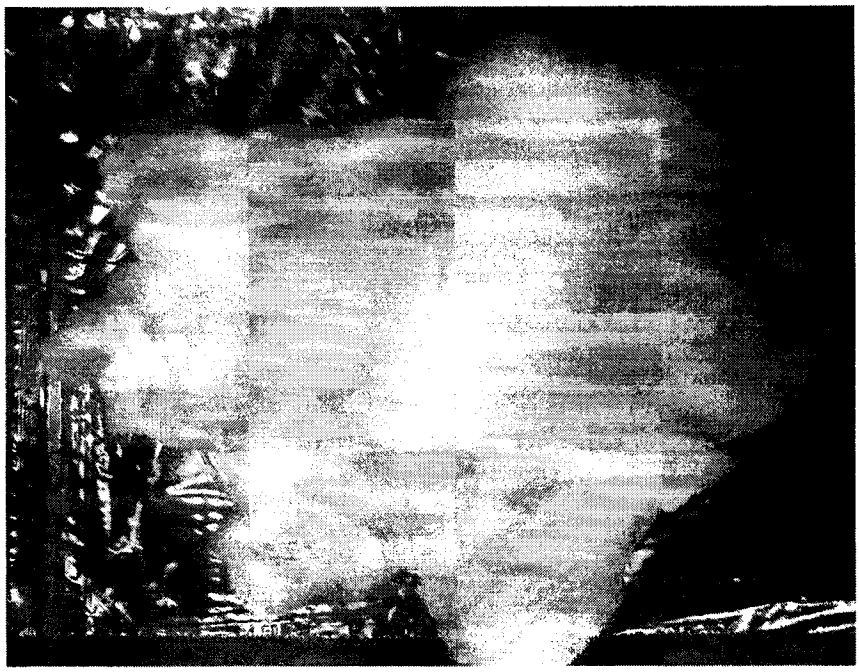
3. Způsob přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že prekurzorní roztok se připraví smícháním odděleně připraveného roztoku obsahujícího prekurzor nebo směs prekurzorů SiO_2, kyselinu mléčnou a ethanol, s odděleně připraveným roztokem obsahujícím etanol, n–butanol a nosný polymer nebo směs nosných polymerů.

4. Způsob přípravy submikronových vláken amorfního oxidu křemičitého podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že při kalcinaci se prekurzorní vlákna nejprve s rychlostí nárůstu teploty 0,5 až 2 °C/min ohřejí na teplotu 300 až 400 °C, na které setrvají 0,5 až 3 h, a poté se s rychlostí nárůstu teploty 5 až 20 °C/min ohřejí na teplotu 450 až 850 °C, na které setrvají 4 až 10 h.

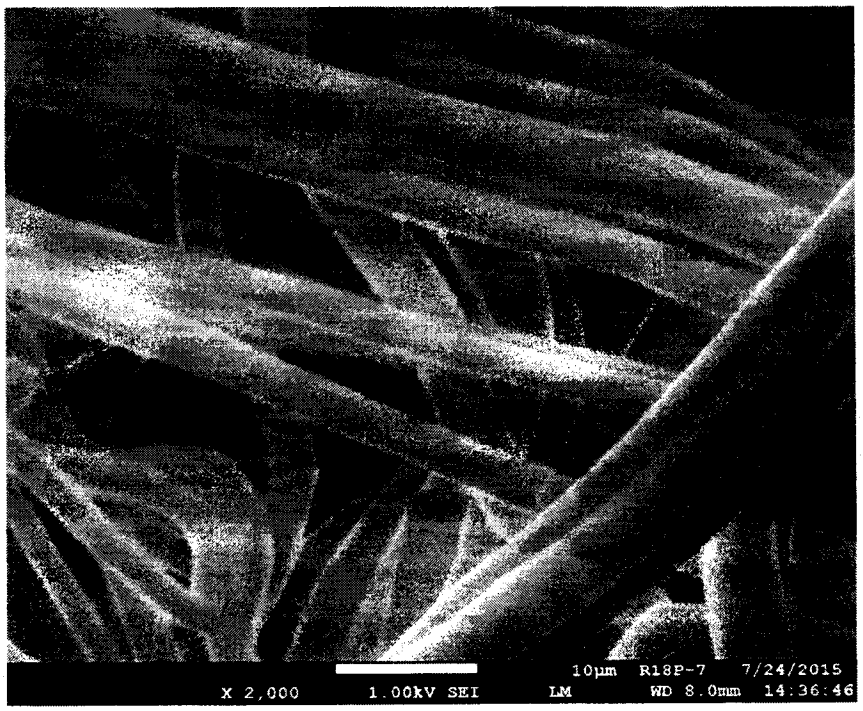
5. Submikronová vlákna amorfního oxidu křemičitého o průměru 500 až 3000 nm vytvořená způsobem podle libovolného z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že mají měrný povrch větší než 100 m^2/g.

6. Submikronová vlákna amorfního oxidu křemičitého podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že mají měrný povrch větší než 500 m^2/g.

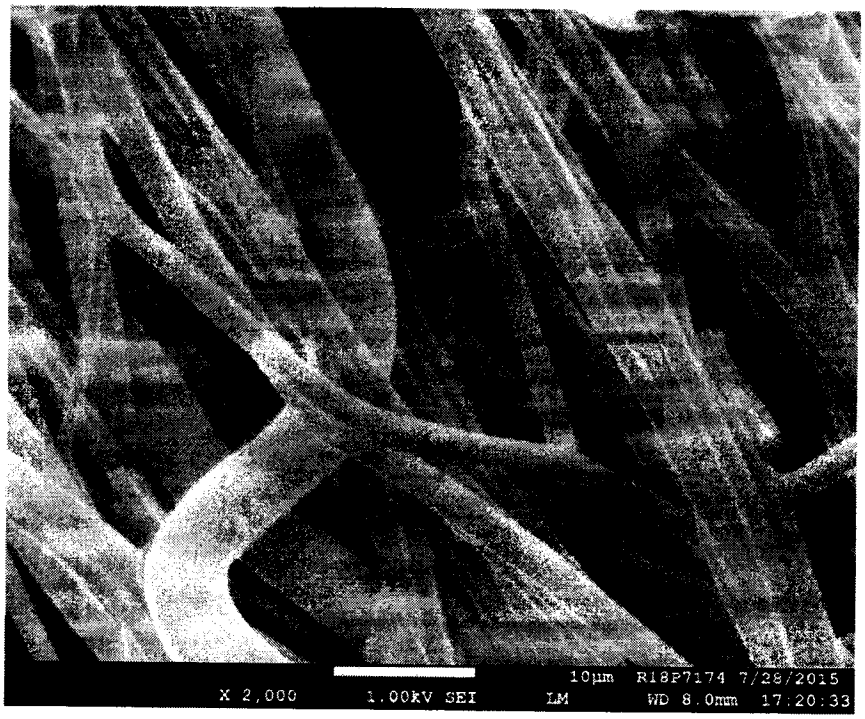
2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

Konec dokumentu