

ELEKTROSZTATIKUS SZÁLKÉPZŐ FEJ ÉS MÓDOSÍTOTT ELJÁRÁS
NANOSZÁLAK TERMELÉKENY ELŐÁLLÍTÁSÁRA

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

Feltalálók:

Molnár Kolos	Budapest	45%
Nagy Zsombor Kristóf	Szentendre	45%
Dr. Marosi György	Budapest	5%
Dr. Mészáros László	Budapest	5%

Bejelentő: Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Bejelentés dátuma: Budapest,

2012.november



A tudomány jelenlegi állása

Nanoszálaknak nevezzük az olyan szálakat, melyek jellemző mérete a nanométeres tartományba esik, vagyis 1-1000 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) között van. A jellemző méret tízszoros kerék keresztmetszetű szálak esetén a szálátmérő (D), míg egyéb szálgeometriák esetén a szál keresztmetszetéből származtatott egyenértékű szálátmérő. A szál hossza (L) nagyságrendekkel nagyobb, mint a jellemző mérete ($L/D > 100$).

Az elektrosztatikus szálképzés során jellemzően nanoszálakat hozunk létre egy ún. **szálképzésre szánt anyagból**, ami lehet polimer oldat, ömledék vagy egyéb folyadék. A szálképző fej és egy ellenelektroda közé elektromos feszültséget kapcsolunk, aminek hatására kialakul egy elektrosztatikus erőtér. Az elektrosztatikus erőtér kapcsolatba lép a szálképzésre szánt anyaggal, ami jellemzően csepp alakban van jelen egy kapilláris szabad végén. A szálképzésre szánt anyag deformációjáért és szálakká alakulásáért az elektrosztatikus erőtérben kialakuló elektrosztatikus erők a felelősek, ellentétben a hagyományos szálképző eljárásokkal, ahol mechanikai erőket használnak. A szálforma kialakulása után a szálak az elektromos töltéstartás miatt megnyúlnak, és szintén emiatt terítődnek szabálytalan szálak struktúrában. A szálak megszilárdulása az oldószer elpárolgásával, illetve az ömledék vagy olvadék lehűlésével történik, ami a kialakuló szálak nagy fajlagos felülete miatt könnyen megvalósul. Az elektrosztatikus szálképzés működéséről és felhasználási területeiről bőszéges kitanítást találunk Andrady könyvében¹.

Az elektrosztatikus szálképzés (electrospinning) egy olyan széles körben ismert eljárás, amit már 1902-ben szabadalmaztatott Cooley J.F. [US 692,6319], valamint Morton W.J. [US 705,691]. Később ezt az eljárást fejlesztette tovább Formhals, aki számos szabadalmat írt az 1930-as és '40-es években [US 197,5504; US 218,7306]. Rayleigh foglalkozott 1882-ben² még a legelső elektrosztatikus szálképzéssel kapcsolatos szabadalmak megjelenése előtt folyadékok viselkedésével elektromos erőkben, ami lényegében az elektrosztatikus szálképzés és elektroporlasztás alapjának tekinthető. Az eljárás hatásmechanizmusával később Taylor foglalkozott az 1960-as években³. A folyadékcsepp elektrosztatikus úton kialakuló

¹ Andrady A. L.: Science and technology of polymer nanofibers. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2008).

² Rayleigh L.: On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. Philosophical Magazine, 14, 182-184 (1882).

³ Taylor G.: Electrically Driven Jets. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 313, 453-475 (1969).



deformált alakját széles körben Taylor-kúpnek nevezik. Az elektrosztatikus szálképzési eljárás az 1990-es évektől kezdve lett népszerű, amikor is a nanotechnológiák kezdtek megjelenni és elterjedni. Ez a népszerűség a mai napig érzékelhető az elektrosztatikus szálképzéssel kapcsolatos kutatások és szabadalmak egyre növekvő számán [US 2010/0084793, US 2010/0173035, US 6641773, US 2010/0283189, US 2007/0018361].

A figyelem középpontjába azért kerülhetett ez az eljárás, mert alkalmazásával egyetlen technológiai lépésben lehet előállítani nanoszálak anyagokat. A szálak kialakítása, azok alakjának rögzítése és azok struktúrába rendezése, más néven terítékképzés sem időben, sem térben nem különül el egymástól. Emiatt az elektrosztatikus szálképzés költséghatékony alternatívát kínál nanoszálak előállítására.

Az eljárás során számos technológiai korlát adódik. Ilyen például, hogy az elterjedt és egyszerű előállítási módszerrel csak rendezetlen, kétdimenziós szálak szerkezetek ún. szálpaplanok hozhatók létre. Ezt kiküszöbölendő, számos módosított szálképző fejet és elrendezést fejlesztettek ki. Így a módosított eljárással előállíthatók közel párhuzamosan futó szálakból álló, de véges hosszúságú szálfolyamok⁴, potenciálisan végtelen hosszúságú fonalak⁵ és font fonalak⁶, valamint különböző 3 dimenziós nanoszálak szerkezetek⁷ is. Ezen kívül nanoszálakkal bevonatolható hagyományos textíliák [US 7618702, CZ 2003-2414 (294274)], papírlapok [US 2007/0148365] és fonalak [US 2010/0148404] egyaránt.

A másik technológiai korlát az eredeti eljárás kis termelékenysége. A szálképzés hagyományosan egyetlen kapillárisból történik. A kapilláris végén kialakuló egyetlen csepp mérete korlátozott, így a szálképzésre szánt anyag anyagárama is igen kicsi, jellemzően a 0,1 - 5 ml/óra tartományon belül mozog. A termelékenység korlátainak kiküszöbölésére számos módosított eljárás és szálképző gép született. Ezek a megoldások két csoportba sorolhatók. Az első csoportba azok az eljárások tartoznak, melyek a kapillárisok számát növelik meg.

⁴ Dalton P.D., Klee D., Moller M.: Electrospinning with dual collection rings. *Polymer*, 46, 611–614 (2005).

⁵ Smit E., Büttner U., Sanderson R.D.: Continuous yarns from electrospun fibers. *Polymer*, 46, 2419–2423 (2005).

⁶ Teo W.-E., Gopal R., Ramaseshan R., Fujihara K., Ramakrishna S.: A dynamic liquid support system for continuous electrospun yarn fabrication. *Polymer*, 48, 3400–3405 (2007).

⁷ Simonet M., Schneider O.D., Neuenschwander P., Stark W.J.: Ultraporous 3D polymer meshes by low-temperature electrospinning: Use of ice crystals as a removable void template. *Polymer Engineering & Science*, 47, 2020–2026 (2007).



Elterjedt megoldás, hogy a kapilláris tűk vagy furatok számát megnövelik, így a termelékenység a kapillárisok számával lényegében egyenesen arányosan növelhető⁸. Ez az egyszerű megoldás számos újabb problémát vet fel. A sok száz vagy ezer tűt tartalmazó kapilláris szálképző fej előállítása meglehetősen költséges. A karbantartásról ugyanez mondható el, mivel a kapillárisok gyakorlatban is előforduló beszáradása esetén igen nehéz és időigényes azokat tisztítani. Emellett az oldat, vagy ömledék áramának szabályozása is nehézkes. Egyes tűkbe kevesebb anyag jut, amíg másokon az túlcordul.

Hasonló megoldás, amikor kapilláris tűk helyett kapilláris furatokat alkalmaznak⁹. Az előállítási költségeket ez csökkenti és a konstrukció is egyszerűbb, azonban a tisztítás és karbantartás ugyanolyan bonyolult és kényelmetlen. Az előzőekben ismertetett sok tűs eljárásához képest hátrányként az mondható el, hogy amennyiben a szálképző fejet nedvesíti az oldat, úgy a furaton lévő csepp már egy igen kis méret felett szétfolyik, szétterül a szálképző fej felszínén, ezzel hátráltatja a Taylor-kúpok kialakulását, ami beszáradásokhoz vezethet.

Ennél jobb megoldást kínál Andrady és társai [US 7134857] szabadalma. Ebben egy forgó hengeres szálképző fej palástját látják el számos kapillárisal, az oldat adagolását pedig a nyomás és a fordulatszám szabályozásával érik el. A szálgyűjtő ebben az esetben a hengerrel koncentrikusan van kialakítva, így az egyenletes szálpaplan-vastagság biztosított.

A kapillárisok számának növelése mellett a másik csoportot azok az eljárások alkotják, melyek nyílt folyadékfelszínt alkalmaznak a szálképzésre.

Ezt a módszert először Yarin és Zussman¹⁰ alkalmazták. Az eljárásuk lényege, hogy egy nagy felszínen szétterülő mágneses folyadékra helyeznek egy vékony polimer oldat filmet, majd a mágneses folyadékon kitüremkedéseket hoznak létre elektromágneses úton. Ezekről a kitüremkedésekről az úgynevezett csúcshatásnak köszönhetően aztán ki lehet alakítani a Taylor-kúpokat, és nanoszálak képezhetők. Az eljárás nehézkességét mutatja, hogy nem terjedt el a gyakorlatban.

⁸ Theron S.A., Yarin A.L., Zussmann E., Kroll E.: Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling. *Polymer* 46, 2889-2899 (2006).

⁹ Varabhas J.S., Chase G.G., Reneker D.H.: Electrospun nanofibers from a porous hollow tube. *Polymer*, 49, 4226-4229 (2008).

¹⁰ Yarin A.L., Zussman E.: Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. *Polymer*, 45, 2977-2980 (2004).



Hasonlóan nyílt folyadékfelszínről működik a buborékos elektrosztatikus szálképzés is¹¹, ami polimer oldatokhoz használható. A nyílt folyadékfelszínen a kitüremkedéseket, a nagyobb görbületeket ebben az esetben a folyadékba vezetett gáz buborékjai adják. Jelentős probléma lehet ennél az eljárásnál a nagy nyílt folyadékfelszínen párolgó oldószer, valamint az oldat koncentrációjának megváltozása szálképzés közben, ami a szálképzésre és a termékre jelentősen kihat.

Nyílt folyadékfelszínt használ Jirsák és társai [U.S. W02005024101] szabadalma is, aminek során a polimer oldat egy kádban helyezkedik el. Egy forgó alkatrész található ebben a kádban, ami a saját felszínét nedvesíti a szálképzésre szánt anyaggal. Ez a forgó alkatrész legegyszerűbb esetben henger, de lehetnek rajta különböző érdesítések, hornyok stb. is. Elképzelhető, hogy a henger nem tömör, hanem palástjának alakját egymással párhuzamosan kifeszített huzalok követik le. Lassú forgási sebességeknél a képződött folyadék film betöményedhet, ami változtatja a szálak vastagságát szélesebb méreteloszlást kialakítva, valamint a kialakult Taylor-kúpok jóval az újra oldatba merülés előtt megszűnhetnek, ami a termelékenységet rontja. Gyors forgási sebességeknél viszont a kialakuló Taylor kúpok élettartama rövidül le a gyors oldatba merülés miatt, ami ugyancsak a termelékenységet rontja. Szintén hasonló szabadalom Chang és Lee [US 7600990] szabadalma. Ebben az esetben a forgó elem a kádból felviszi az oldatot egy kifeszített huzalra, amiről folytonos üzemben képezhetők nanoszálak.

Ezeknél a nyílt folyadékfelszínt alkalmazó eljárásoknál hátrányként általánosságban elmondható, hogy az adagolási sebesség kontrollálási lehetősége igen korlátozott, továbbá a szálképzésre szánt alapanyag egy nyitott felületű tartályban van, ami előnytelen, mert az oldat oldószere szálképzés közben párolog a tartályból, az oldat viszkozitása megnövekedik, ami a folytonos üzemi gyártás közben a száltulajdonságok megváltozásához vezethet. Emellett az oldat jelentős mennyiségű nedvességet is megköthet a levegőből, ami a szálképzési folyamatot ugyancsak negatívan befolyásolhatja. Amennyiben ipari méretekben alkalmazzuk ezeket, és a munkateret szellőztetjük az oldószerek eltávolítása végett, úgy a párolgás még intenzívebb lesz. Ezen túlmenően amennyiben a szálképzésre szánt folyadékban kis méretű részecskék vannak (pl. szén nanocsövek, montmorillonit stb.), úgy ezek a folyamat során

¹¹ Liu Y., He J-H.: Bubble electrospinning for mass production of nanofibers. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 8, 393-396 (2007).

Yang R., He J., Xu L., Yu J.: Bubble-electrospinning for fabrication nanofibers. Polymer 50, 5846-5850 (2009).



leülepedhetnek a tartály aljára, és belőlük idővel kevesebb kerül a szálakba. Ezek az előnytelen események nem, vagy csak kis mértékben lépnek föl kapillárison keresztüli szálképzésnél, azonban ennél a megoldásnál a korábban említett termelékenységi és tisztítási hátrányokkal kell számolni.

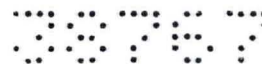
Thoppey és társai „csészés” elektrosztatikus szálképzési eljárást (bowl electrospinning) publikáltak¹², miszerint egy fémből készült Petri-csésze alakú edénybe töltötték a szálképzésre szánt folyadékot (polietilén-oxid vizes oldatát). Nagyfeszültséget kapcsolva az edényre, az edény éléről szálak képződtek nagyjából 40-szer nagyobb termelékenységgel, mint egyetlen kapilláris esetében. A módszer legfőbb hátránya, hogy csak szakaszos gyártást biztosít, mivel megszűnik a szálképződés, amint a folyadékszint az edény pereme alá süllyed. Az adagolási sebesség nem szabályozható. A korábban már említett nagyméretű szabad folyadékfelszín miatti oldószer elpárolgás/betöményedés jelentős lehet állás és a folyamat közben egyaránt. Továbbá az ülepedés ebben az esetben még inkább jelentkezhet.

Lu és társai egy forgatott kúpot használtak elektrosztatikus szálképző fejként¹³, és polivinil-pirrolidon etanolos oldatát adagolták a kúp palástjára, ami a gravitáció hatására lefolyt a kúp éléhez, ahonnan a szálképzés történt. Egy kapillárisos szálképzéshez képest ezzel a módszerrel jelentősen tudták növelni a termelékenységet. Ennek a módszernek is az egyik legfőbb hátránya, hogy nagy folyadék-levegő (gáz) határfelületnek csak töredékét használja szálképzésre (nedvesített kúp éle), míg a maradék felületen (nedvesített kúp paláston) jelentős párolgás, betöményedés, beszáradás, vízgőz abszorpció mehet végbe. A módszer további hátránya, hogy csak felülről lefelé működik a szálképzés, lecsepegés könnyen előfordulhat a gravitáció miatt hibát okozva a termékben, valamint az adagolás nehezen szabályozható, mivel a szálképzési anyag lecsorgását a gravitáció és a kúp geometriája és az oldat nedvesítő tulajdonsága határozza meg.

Mindezek alapján megállapítható, hogy nagy szükség van egy olyan új elektrosztatikus szálképzési eljárásra, mely esetében az adagolás jól szabályozható, nagy termelékenység érhető el folytonos üzemben is, a tisztítás könnyen kivitelezhető, az egy kapillárisos szálképzésnél kapható szálakhoz hasonlóan vékony szálak gyárthatók, és a szálképzésre nem

¹² Thoppey, N., Bochinski, J., Clarke, L., Gorga, R: Edge electrospinning for high throughput production of quality nanofibers, *Nanotechnology*, 22 345301 (2011)

¹³ Lu, B., Wang, Y., Liu, Y., Duan, H., Zhou, J., Zhang, Z., Li, X., Wang, W., Lan, W: Superhigh-Throughput Needleless Electrospinning Using a Rotary Cone as Spinneret, *Small*, 6 1612-1616 (2010)



kihasznált szabad folyadékfelszín minimalizált (jelentősen lecsökkentve a párolgást és a betöményedés, beszáradás, vízgőz abszorpció esélyét).

A találmány célja

A találmány célja egy olyan nagy termelékenységu szálképzési eljárás megvalósítása az ismert szálképzési megoldások hátrányainak kiküszöbölésével, amivel ultrafinom szálak, akár nanoszálak is előállíthatók. A találmány célja egyesíteni a kapillárisokkal és a szabad folyadékfelszínnel működő szálképző fejek előnyeit. A találmány célja továbbá a szálképzésre szánt anyag folyamatos áramoltatásával egy folyamatos szálképzési eljárás megvalósítása, és egyben a szálképzési anyagba kevert részecskék vagy adalékok kiülepedésének elkerülése. Cél, hogy a folyamatos gyártás során előállított termék azonos minősége rövid és hosszútávon is biztosítható legyen. Továbbá a találmány tárgyát képező szálképző eljáráshoz tartozó szálképző fej kialakításának köszönhetően könnyen tisztítható és egyszerűen karbantartható legyen, szemben a kapilláris eljárásoknál használtakkal, valamint az oldat adagolása is egyszerűen, pontosan szabályozható, és a beszáradás és vízgőz adszorpció is elkerülhető legyen. A találmány célja, hogy a nagyfeszültséget minél hatékonyabban használja fel a szálak előállítására, tehát a szálképzés a szálképző fej olyan pontjairól történjen, ahol a lokális térerősség nagy. Cél, hogy a találmány tárgyát képező szálképző fej könnyen beilleszthető legyen már meglévő elektro-szálképző berendezésekbe, így létrehozván szintén a találmány tárgyát képező, módosított elektro-szálképző eljárást.

A találmány legfontosabb új elemei

Találmányunk abból a felismerésből indul ki, hogy nanoszálak nemcsak kerek kapillárisokból és nyílt folyadékfelszínről állíthatók elő, hanem keskeny, vagy széles réseken egy irányban átáramoltatott szálképzésre szánt anyagokból is. A rést, mivel szélessége jellemzően elhanyagolható hosszanti kiterjedése mellett, ezért egyszerűen egy vonalszerű geometriának tekintjük és jellemző, hosszanti alakjának a leírására a rés-vezérgörbe kifejezést használjuk. Amennyiben fontos, a rés egyéb kiterjedése is, úgy a résprofil kifejezést alkalmazzuk a rés rés-vezérgörbe adott pontjában vett merőleges metszetére. (a rés-vezérgörbe adott pontban vett irányvektora a metsző sík normálvektora). A résprofil a rés-vezérgörbe mentén előnyösen állandó.



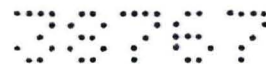
A felismerés része az is, hogy a résméret csökkentésével a párolgás csökkenthető, az átáramoltatás sebessége növelhető, ami előnyös a szálképzésre nézve, azonban a szálképzés folyamatát leginkább a rést határoló, előnyösen kiélezett elektróda, vagy elektródák feszültsége és geometriai kialakítása befolyásolja, mivel ott az elektromos töltések a csúcshatásnak köszönhetően koncentrálnak. A találmányszintű felismerés része a szálképző fej megfelelő és előnyösen kivitelezhető kialakításainak megalkotása, valamint a szálképző fej alkalmazása elektrosztatikus szálképző rendszerekben szintén a találmány részét képezik.

A találmány legfontosabb újdonsága, hogy a szálképzésre szánt oldatot, illetve ömledéket a találmány részét képező szálképző fej résszerű nyílásán juttatjuk át. Ez a résszerű nyílás egy vonalszerű folyadék alakot biztosít a rés-vezérgörbe alakjának megfelelően. A résen átáramoltatott szálképzésre szánt anyag érintkezik a szálképző elektródával, ami a csúcshatás révén a rés mentén koncentrálja az elektrosztatikus töltéseket. Az elektródával érintkező folyadék hosszú vonalszerű felszínén így a Taylor kúpok hatékonyan, nagy számban, önszerveződő módon képződnek. A lokális töltéskoncentráció tovább segíti a hatékony előállítást, így lehetővé téve az egyedi kapillárisénál akár nagyságrendekkel nagyobb termelékenységet.

Találmány szintű felismerésünk, hogy előnyös a fejet kis fordulatszámmal forgatni a Taylor-kúpok, valamint a viszkózus folyadék egyenletes elosztatására a rés-vezérgörbe mentén, a rés-vezérgörbéjének gyakorlatban nem tökéletesen kivitelezett vízszintezésének kompenzálására. Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy egy műszer vagy vízmérték nélkül, egyszerűen szemrevételezéssel vízszintezett szálképző elrendezésnél akár 20%-al nagyobb oldatáramot is el tudunk érni egyenletes fordulatszám esetén az álló helyzethez képest. A szálképző fej ilyen célú forgatása, vagy kényszerített oszcilláló mozgatása újdonság a tudomány jelenlegi állásához mérten.

Egy másik váratlan jelenséget is tapasztaltunk a prototípus szálképző fejek tesztelése közben. Elektrosztatikus szálképzésnél az oldat rezgetése előnyös lehet a Taylor kúpok könnyebb és nagyobb számú kialakulása miatt, ami nagyobb termelékenységhez és a szálak további finomodásához vezet. Erről He és társai adnak kitanítást¹⁴. Találmányunk tárgyát képező szálképző fejben a mechanikai kialakítás (csapágyazás, hajtásrendszer, alkalmazott motor stb.) következtében a fej forgása közben meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a szálképzésre

¹⁴ He J.-H., Liu Y., Mo L.-F., Wan Y.-Q., Xu L.: Electrospun nanofibres and their applications. iSmithers, Shawbury, United Kingdom (2008).



számára előnyös frekvenciájú rezgések jönnek létre a fejben és ezáltal a kialakult szálképzési folyadékfelszínen. A fordulatszám hangolásával ez a hatás elérhető tetszőleges szálképző fej konstrukciók esetében. A szálképző fej ilyen célú forgatása újdonság, mivel a korábbi szakirodalomban és szabadalmakban példa nélküli.

Ábrák jegyzéke

1. **ábra:** Módosított elektrosztatikus szálképző eljárás technológiai vázlata a találmány tárgyának részét képző szálképző fejjel
2. **ábra:** Nanoszálak termelékeny előállítására szolgáló elektrosztatikus szálképző fej vázlata
3. **ábra:** Módosított elektrosztatikus szálképző eljárás működés közbeni vázlata
4. **ábra:** Nanoszálak termelékeny előállítására szolgáló elektrosztatikus szálképző fej vázlata működés közben
5. **ábra:** Nanoszálak termelékeny előállítására szolgáló elektrosztatikus szálképző fej vázlata, szálképzésre szánt anyag túlcordulását meggátoló peremmel és azt visszavezető csatornával
6. **ábra:** Nanoszálak termelékeny előállítására szolgáló, több elektródával rendelkező elektrosztatikus szálképző fejek vázlatai. A: azonos magasságú peremes kiképzés, B: eltérő magasságú peremes kiképzés
7. **ábra:** Nanoszálak termelékeny előállítására szolgáló, elektródánkénti anyagadagolással rendelkező elektrosztatikus szálképző fej vázlata
8. **ábra:** Radiális szálgyűjtővel szerelt módosított elektrosztatikus szálképző eljárás technológiai vázlata a találmány tárgyának részét képző szálképző fejjel
9. **ábra:** Radiális szálgyűjtővel szerelt módosított elektrosztatikus szálképző eljárás működés közbeni vázlata
10. **ábra:** Nanoszálak termelékeny előállítására szolgáló szálképző fejek néhány lehetséges és előnyös részvezérgörbéje
11. **ábra:** A találmány tárgyát képező szálképző eljárás és szálképző fejjel létrehozott PVP nanoszálak SEM felvétele 5000x-es nagyításon
12. **ábra:** A találmány tárgyát képező szálképző eljárás és szálképző fejjel létrehozott PVP részecskék SEM felvétele 5000x-es nagyításon



13. ábra: A találmány tárgyát képező szálképző eljárás és szálképző fejjel létrehozott PAN nanoszálak SEM felvétele 5000x-es nagyításon

14. ábra: A találmány tárgyát képező szálképző eljárás és szálképző fejjel létrehozott PVA nanoszálak SEM felvétele 15000x-es nagyításon

15. ábra: A találmány tárgyát képező szálképző eljárás és szálképző fejjel létrehozott PEO nanoszálak SEM felvétele 20000x-es nagyításon

Az ábrákon szereplő jelölések jegyzéke

- 1: Nagyfeszültségű tápegység
- 2: Szálképző fej
- 3: Szálgyűjtő elektróda
- 4: Tekercselő dob
- 5: Szálfelfogó szalag
- 6: Segédelektroda
- 7: Szálképzésre szánt anyag adagolójának csatlakozása
- 8: Szálképzési térrész
- 9: Szálképző fej alapja
- 10: Nagyfeszültségű elektróda
- 11: Fedő elem
- 12: Szálképzésre szánt folyadék csatornarendszere
- 13: Nagyfeszültség csatlakozása (pl. szénkefés kialakítás)
- 14: Fedő elem (11) oldható rögzítése a szálképző fej alapjához (9)
- 15: Rés
- 16: A csatornarendszerben (12) áramoltatott szálképzésre szánt folyadék
- 17: Szálképzéskor kialakuló Taylor-kúpok
- 18: Szálképzésre szánt anyag túlcordulását akadályozó perem
- 19: Szálképzésre szánt anyag túlcordulási tere
- 20: Szálképzésre szánt anyag visszavezető csatornája
- 21: Szálképzésre szánt anyag visszavezetésének csatlakozása
- 22: Elektrodák (10) vezérelt nagyfeszültségű elektromos csatlakozásai
- 23: Térkitöltő elem
- 24: Szálképző rész (15) szerepét játszó megfelelően kialakított profilos horony

Molnár Kolos, Nagy Zsombor Kristóf, Dr. Marosi György, Dr. Mészáros László: Elektrosztatikus szálképző fej és módosított eljárás nanoszálak termelékeny előállítására



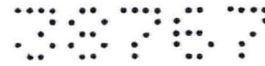
25: Szálképzésre szánt anyag adagolója

26: Szálképzésre szánt anyag tartályának csatlakozója

A szálképző fej és a módosított elektrosztatikus szálképző eljárás működése és előnyei a korábban ismert eljárásokhoz képest

Az 1. ábra mutatja be a módosított elektrosztatikus szálképző eljárás egy lehetséges technológiai vázlatát. A *nagyfeszültségű tápegység* (1) nagyfeszültségű kivezetése kapcsolódik a találmány tárgyát képező *szálképző fej*hez (2), a másik, jellemzően földelt kivezetése pedig a *szálgyűjtő elektródához* (3). A folyamatos üzemmódot *tekerceslő dobok* (4) és a *szálfelfogó szalag* (5) biztosítják. A *szálképzési térrész* (8) kiterjedésének szabályozására légáram, vagy *segédelektroda* (6) alkalmazható, melynek geometriai kialakítása és feszültsége tetszőlegesen megválasztható a *nagyfeszültségű tápegység* feszültségtartományán belül. A *szálképzésre szánt anyag adagoló-csatlakozásának* (7) megléte a *szálképző fejen* (2) elengedhetetlen a folytonos üzem kialakításához. A 2. ábra a találmány tárgyát képező, nanoszálak termelékeny előállítására szolgáló elektrosztatikus szálképző fej vázlatát mutatja be. A *szálképző fej alapjához* (9) csatlakoznak a főbb szerkezeti egységek, úgy mint a *nagyfeszültségű elektróda* (10) és a *fedő elem* (11), ami előnyösen *oldható rögzítésével* (14) kapcsolódik, valamint ebben van kialakítva a *szálképzésre szánt folyadék csatornarendszere* (12) is. Ez utóbbi az egyik végén a *szálképzésre szánt anyag adagolójának csatlakozásában* (7) végződik, míg másik vége a szálképzésre szolgáló, profilos *részbe* (15) torkollik, tehát nyitott a környezet felé. Nagyfeszültség csatlakozása (13) szintén fontos eleme a szálképző fejnek. Kialakítása olyan, hogy folyamatos kontaktust biztosítson a *nagyfeszültségű elektróda* (10) és a nagyfeszültségű tápegység (1) között.

Működés közben a berendezést a 3. ábra, a szálképző fejet pedig a 4. ábra mutatja be. A szálképzés indításakor a csatornarendszerben áramoltatott szálképzésre szánt folyadék (16) eljut egészen a *résig* (15). A *nagyfeszültségű tápegységet* (1) bekapcsolva a *nagyfeszültségű elektróda* (10) feltöltődik és létrejön egy elektrosztatikus erőtér a *szálképző fej* (2) és a *szálgyűjtő elektróda* (3) között. Az erőtér szabályozását láthatja el a *segédelektroda*, ami működés közben lehet földelt, vagy szintén nagyfeszültségre töltött. A nagyfeszültségű erőtér



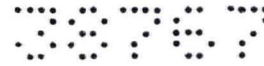
kölcsönhatásba lép a *résen* (15) átáramoltatott, szálképzésre szánt folyadékkal. A rés-vezérgörbe, ami a jelen vázlat esetében kör alakú, mentén számos Taylor-kúp alakul ki (17) önszerveződő módon és ezek csúcsából szálak lépnek ki és elkezdenek haladni a szálgyűjtő elektróda (3) irányába. A *szálképző fej* (2) a szálképzés során mozoghat, előnyösen oszcillálhat, lenghet, rezeghet, még előnyösebben foroghat abból a célból, hogy a Taylor-kúpokat, valamint a viszkózus folyadékot egyenletesen oszlassa el a rés-vezérgörbe mentén. A szálképző fej kivitelezhető úgy is, hogy annak csak egy része forog. A szálképző fejen kialakított *rés* határoló peremei egymástól eltérő szögsebességgel is foroghatnak. Ennek speciális esete, mikor a *nagyfeszültségű elektróda* a *szálképző fejjel* együtt forog, de a *fedő elem* álló helyzetben van, vagy amikor a *nagyfeszültségű elektróda* áll és a *fedő elem* forog. Ilyenkor a résen kiáramló, *szálképzésre szánt folyadékban* mechanikai nyíró igénybevétel alakul ki, ami befolyásolja a Taylor-kúpok kialakulását és a szálképzési folyamatot.

A *szálképzési térrészen* (8) belül a szálképzés során a szálak elvékonyodnak és alakjuk rögzül (pl. oldószer elpárolog, vagy az ömledék lehül stb.). A *szálképzési térrészen* (8) belül a szálak a technológiai paraméterek megválasztásával tördelhetők is, így rövid szálakat, pálcika alakú képződményeket, esetleg gömbszerű cseppeket is létre lehet hozni a módosított eljárással.

A termék, ami jellemzően szálakból áll, a *szálfelfogó szalagon* (5) gyűlik össze, ez folyamat a terítékképzés. Mivel a *tekerceselő dobok* (4) előnyösen forognak, a szálfelfogó szalag előnyösen állandó sebességű elhúzással rendelkezik. A *szálfelfogó szalag* (5) anyaga előnyösen olyan, hogy a nanoszálás szöveték könnyen eltávolítható, lehúzható legyen róla. Az eljárás során több, akár különböző méretű és/vagy kialakítású szálképző fej (2) is használható egyidejűleg a termelékenység növelése céljából.

Az 5. ábra egy olyan, szabadalom tárgyát képező szálképző fejet (2) vázol, amin a *szálképzésre szánt anyag túlcsordulását meggátoló perem* (18) van kialakítva, tehát a *szálképzésre szánt anyagnak túlcsordulási tere* (19) van arra az esetre, ha az adagolás során beállított anyagáram nagyobb lenne, mint amennyi szálképzésre lenne fordítható. Ezzel a megoldással feszültség kimaradás esetén, ill. rosszul megválasztott technológiai paraméterek esetén a túlcsorduló anyag nem szennyezi a berendezés egyéb részeit. A túlcsordult anyag ráadásul az előnyösen alkalmazott, *szálképzésre szánt anyag visszavezető csatornáján* (20), illetve a *szálképzésre szánt anyag visszavezetésének csatlakozásán* (21). keresztül visszavezethető akár egy tartályba, akár közvetlenül a *szálképző fejbe* (2).

Egyetlen nagyfeszültségű elektróda helyett akár több is fordítható szálképzésre. Két lehetséges megoldást mutat be a 6. ábra. Az "A" esetben az elektródák egy síkban vannak



elhelyezve, míg "B" esetben külön síkokban. A nagyfeszültségű elektródák lehetnek ekvipotenciálisak, de lehetnek különböző feszültségűek, ennek megválasztása a szakember feladata. Az elektródák vezérelt nagyfeszültségű elektromos csatlakozásokkal (22) láthatók el. Az "A" esetben a szálképzés az elektródák közötti *résekből* (15) történik, hasonlóan a 4. ábra vázlatához. A "B" elrendezésnél a peremeken az anyag átfolyik, és a peremeken alakulnak ki a Taylor kúpok. Az elektródák között célszerű *térkitöltő elemeket* (23) alkalmazni, hogy folyamatos legyen az áramlás. Ennél az elrendezésnél a szálképző rések szerepét megfelelően kialakított profilos horony (24) veszi át.

Előnyös megoldás (7. ábra), ha a *nagyfeszültségű elektródákhoz* (10) *tartozó rések* (15) rendre külön adagolókkal (25) vannak ellátva, ami csatlakoznak a *szálképzésre szánt anyag tartályához* (26).

A 8. ábra azt mutatja be, hogy a szálgyűjtő elektróda (3) és szálfelfogó szalag (5) elhelyezhető a szálképző fej körül is, ilyenkor célszerű a rést, illetve réseket a fej palástján kialakítani. A rés legegyszerűbben két lapos tárcsa között elhelyezett hézagolókkal alakítható ki. A tárcsák foroghatnak különböző fordulatszámmal. A szálképzési térrész (8) a szálképző fej (2) körül helyezkedik el, a szálképzés pedig radiális irányban (9. ábra) történhet.

Az eljárás előnye, hogy a rés-vezérgörbe számos előnyös alakkal kivitelezhető. Ilyen például a kör, ellipszis, lekerekített sarkú négyzet, téglalap, háromszög, és egyéb síkidomok, spirálok stb. valamint ezek kombinációi. Ezek előnyösen elhelyezhetők koncentrikusan. A teljesség igénye nélkül, néhány ilyen előnyös példát mutat be a 10. ábra.

A találmány tárgyát képező szálképző fej és módosított elektrosztatikus szálképző eljárás legfontosabb előnyei a korábban ismert eljárásokhoz képest és lehetséges alkalmazási területei:

- egy kapillárisos szálképzéssel elérhető termelékenységhöz képest többszörös, akár nagyságrendekkel nagyobb termelékenység érhető el vele;
- az optimális távolságban szimultán önszerveződő módon kialakuló kilépő folyadéksugaraknak köszönhetően a szálképzésre kihasznált szabad folyadékfelszín és a teljes szabad folyadékfelszín aránya maximalizált, így a párolgás, betöményedés, beszáradás, vízgőzabszorpció minimalizált, ami jelentős előny az egyéb szabad folyadékfelszínt alkalmazó módszerekhez képest, továbbá illékony oldószerek alkalmazásával is kivitelezhető a szálképzés;



- a szálképző fej geometriájának köszönhetően kialakuló nagy térerősség gradiens miatt, hasonlóan vékony szálak képezhetők, mint az egy kapillárisos szálképzéssel;
- folyamatos üzemű gyártás, szálképzés biztosítható továbbá könnyen megtalálható és beállítható a maximális gyártási sebesség úgy, hogy a kihozatal hosszabb működés során közel 100%-os legyen, vagyis az oldat közel egészéből szálak, vagy porok képződjenek;
- a folyamatos áramlás miatt szálképzésre szánt anyagban, ha szilárd szemcséket diszpergálunk (szuszpenzió) a kiülepedés drasztikusan csökkenthető az eddigi nyílt folyadékfelszínű szálképzési módszerekhez képest;
- a szálképzésre szánt anyag egyenletesen eloszlott a szálképzési élek mentén és az adagolási sebessége pontosan szabályozható, így a gyártás során az adagolás változtatásával a szálmorfológia is befolyásolható a nem szőtt szövetek vastagsága mellett (ami a gyűjtő elhúzási sebességével egyszerűen szabályozható);
- a szálképző fej egyaránt használható letről-felfelé, fentről-lefelé és egyéb szálképzési elrendezésekben, valamint a szálképző fej könnyen integrálható már meglévő szálképző vagy porlasztó rendszerekbe.

Alkalmazási terület, ipari alkalmazhatóság

Az így, folyamatos üzemben és nagy mennyiségben előállítható mikro- és nanoszálak valamint mikro- és nanoszemcsék számos területen alkalmazhatók. Nanoszálak szövetekével nagy hatékonyságú szűrőbetétek, steril maszkok, hangszigetelő anyagok, szénnanoszálak, katalizátorhordozók, kerámia nanoszálak, szilárd katalizátorok, szövetépítő rendszerek, sebfező anyagok, orvostechikai eszközök, gyógyszerhordozó rendszerek állíthatók elő. Az eljárás során előállítható mikro- és nanoszemcsékkel kialakíthatunk ultra finom bevonatokat, funkcionális nanorészecskéket, gyógyszerhordozó rendszereket is.



Példák

A példákban előállított termékek vizsgálatára alkalmazott módszerek:

A vizsgálatokat JEOL JSM-6380LA típusú pásztázó elektron mikroszkóppal (SEM) végeztük nagy vákuumban. A vizsgált mintákat JEOL 1200 típusú berendezéssel arany-palládium ötvözettel vontuk be, a felületi töltődés elkerülése érdekében.

1. példa

Polivinil-pirrolidon (PVP) K30 etanos oldatából (PVP K30 11 g, etanol 40 ml) egy kapillárisos szálképzésnél elérhető 8 ml/h adagolás helyett a találmány tárgyát képző eljárással és szerkezettel 100 ml/h adagolási sebességgel sikerült nanoszálakat előállítani ($U=65$ kV, szálképző fej és a gyűjtő közötti távolság: 15 cm, szálképző fejen kialakított rés-vezérgömbje kör alakú volt, átmérője: 42 mm. A rés szélessége 0,5 mm volt. Az így előállított szálak átmérője 300-800 nm között változott. A termékről készült pásztázó elektronmikroszkópi felvételt a 11. ábra mutatja.

2. példa

PVP K30 30%-os vizes oldatát elektro-porlasztottuk a találmány tárgyát képző eljárással és szerkezettel 15 ml/h-s adagolási sebességgel. Az így előállított szférikus részecskék átmérője 300-5000 nm között változott. A termékről készült pásztázó elektronmikroszkópi felvételt a 12. ábra mutatja.

3. példa

Poliakrilnitril (PAN) dimetilformamid (DMF) oldatából (PAN 120 g, DMF 880 g) egy kapillárisos szálképzésnél elérhető 3 ml/h helyett a találmány tárgyát képző eljárással és szerkezettel 35 ml/h adagolási sebességgel sikerült nanoszálakat előállítani ($U=65$ kV, szálképző fej és a gyűjtő közötti távolság: 15 cm, szálképző fejen kialakított egyetlen rés-vezérgömbje kör alakú volt, átmérője: 66 mm. A rés szélessége állandó, 1,5 mm volt.). Az így előállított szálak átmérője 206 ± 50 nm volt. A termékről készült pásztázó elektronmikroszkópi felvételt a 13. ábra mutatja. Ezek a nanoszálak speciális szénszálak alapanyagául szolgálhatnak.

4. példa

130000 Da molekulatömegű polivinilalkohol (PVA) 7%-os vizes oldatából a találmány tárgyát képző eljárással és szerkezettel 16 ml/h adagolási sebességgel sikerült nanoszálakat előállítani. Az így



előállított szálak átmérője 150-400 nm között változott. A termékről készült pásztázó elektronmikroszkópi felvételt a 14. ábra mutatja.

5. példa

400000 Da molekulatömegű polietilén-oxid (PEO) 4%-os vizes oldatából a találmány tárgyát képező eljárással és szerkezettel 20 ml/h adagolási sebességgel sikerült nanoszálakat előállítani. Az így előállított szálak átmérője 150-350 nm között változott. A termékről készült pásztázó elektronmikroszkópi felvételt a 15. ábra mutatja.



Igénypontok

1. Elektrosztatikus szálképzés (*electrospinning*) kivitelezésére alkalmas szálképző fej (szerkezet, eszköz) azzal jellemezve, hogy az azon kialakított, alakját tekintve térgörbe alakú profilos résen, vagy réseken keresztül folyamatosan áramoltatott, szálképzésre szánt anyag nagyfeszültségű elektródával érintkezik, és abból a szálképző fej részének felszínén, illetve a réseket határoló éleken, vagy peremeken alakulnak ki a Taylor kúpok, melyek csúcaiból lépnek ki a szálak és vékonyodnak el ezen élek környezetében lévő nagy helyi töltéssűrűség valamint térerősség hatására.
2. Eljárás nano- és mikroszálak előállítására elektrosztatikus szálképzéssel polimer oldatokból és olvadékokból nagyfeszültségre töltött elektróda és ellenelektroda által kialakított elektromos erőterben, ahol a kialakuló és elvékonyodó szálak a szálképzésre szánt anyaggal kapcsolatban lévő elektróda felől a gyűjtő elektróda felé haladnak, majd annak felületén lerakódnak azzal jellemezve, hogy a szálképzésre az 1. igénypont szerinti szálképző fejet, vagy fejeket használjuk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a képződés közben elvékonyodó szálak töredeznek, így rövid szálak, vagy elektro-porlasztott cseppek jönnek létre.
4. Az 1. igénypont szerinti szálképző fej azzal jellemezve, hogy a rés, vagy rések, melyeken a szálképzésre szánt anyagot átáramoltatjuk, térgörbe alakú, előnyösen síkgörbe alakú, még előnyösebben önmagába záródó síkgörbe, legelőnyösebben kör alakú síkgörbe; a rés szélessége $1\ \mu\text{m}$ - 1000 mm, előnyösen 0,1 - 5 mm, még előnyösebben 0,2 - 2 mm.
5. Az 1. és 4. igénypont szerinti szálképző fej azzal jellemezve, hogy a rés vagy rések, melyeken a szálképzésre szánt anyagot átáramoltatjuk hosszirányban tagoltak, vagyis a rés két oldalát határoló peremek kereszt irányban áthidaltak. Ez történhet geometriai, esztétikai megfontolás alapján, a fej szerkezeti kialakításának okán, valamint lehet elektromos összeköttető szerepe is.
6. Az 1. és 4. igénypont szerinti szálképző fej azzal jellemezve, hogy a rés, vagy rések, melyeken a szálképzésre szánt anyagot átáramoltatjuk hosszirányban nem tagoltak.
7. Az 5. és 6. igénypont szerinti szálképző fej azzal jellemezve, hogy a rés alakját tekintve szimmetrikus.



8. Az 5. és 6. igénypont szerinti szálképző fej azzal jellemezve, hogy több rés van rajta kialakítva, és azok koncentrikusan vannak elhelyezve.

9. Az 1. és 4-8 igénypontok szerinti szálképző fej azzal jellemezve, hogy a szálképzésre szánt anyag a réseket határoló éleken, vagy peremeken átbukhat és a szálképzés nem kizárólagosan a rés mentén, vagy peremén történik, hanem a peremen túlfutott anyagból is. Előnyösen elektrosztatikusan töltött éles perem, vagy peremek vannak a fejen kialakítva a túlcsondult anyagból való szálképzés elősegítésére.

10. Az 1. és 4-8. igénypontok szerinti szálképző fej azzal jellemezve, hogy a szálképzésre szánt anyag túlcsondulását gátló (felfogó) perem van kialakítva, ami túlcsondulási teret határol. Előnyösen a túlcsondulási térben felgyűlt anyag egy csatornarendszeren keresztül visszavezethető a szálképzésre szánt oldat adagoló rendszerébe.

11. A 2. és 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a 4-10. igénypont szerinti szálképző fejet (2) mozgatjuk, előnyösen forgatjuk 1-1000 percenkénti fordulatszámmal, még előnyösebben 20-800 percenkénti fordulatszámmal.

12. A 2. és 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a 4-10. igénypont szerinti szálképző fej egy részét forgatjuk, vagy oszcilláló mozgást végzünk vele olyan módon, hogy a fej rést határoló peremei egymáshoz képest elmozdulnak.

13. A 2. és 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a 4-10. igénypont szerinti szálképző fejet periodikusan mozgatjuk, előnyösen rezgetjük. A rezgés frekvenciája előnyösen 1 Hz - 100 kHz, még előnyösebben 200 Hz- 50 kHz.

14. Az 2-3., valamint 11-13. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szálkialakítást és elvékonyítást gáz, előnyösen levegő vagy inert gáz, még előnyösebben száraz levegő szálképzési térben való áramoltatása segíti.

15 rajz (15 ábra)

Jamb