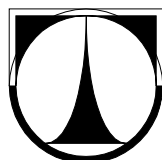


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Liberec 2014

Bc. Michal Martinek



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

MODIFIKOVANÉ VODIVÉ NANOMATERIÁLY NA BÁZI HETEROCYKLŮ

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Michal Martinek**
Vedoucí práce: prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

NEW MODIFIED CONDUCTING NANOMATERIALS BASED ON HETEROCYCLES

Diploma thesis

Study programme: N3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942T002 – Nanomaterials

Author: **Bc. Michal Martinek**
Supervisor: prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal Martinek**
Osobní číslo: **M12000277**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Modifikované vodivé nanomateriály na bázi heterocyklů**
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracovat literární rešerši o možnostech syntézy a využití vodivých nanomateriálů.
2. Zvládnout metodiku syntézy a modifikace povrchu takových materiálů.
3. Připravit alespoň dva takové nanomateriály.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. MIČUŠÍK, M. - OMASTOVÁ, M.: Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation. Chemical Papers 2012, 66, p. 392-414.
2. LEE, J. Y. - BASHUR, C. A. - GOLDSTEIN, A. S. - SCHMIDT, C. E.: Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications. Biomaterials 2009, 30, p. 4325-35.
3. MALINAUSKAS, A.: Chemical deposition of conducting polymers. Polymer 2002, 4, p. 3957-79.
4. LEE, J. W. - et. al.: Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as a bioactive platform for cell adhesion. Biomacromolecules 2006, 7, p. 1692-95.
5. MCGRAW, K. - ALOCILJA, E. - SENEAL, A. - SENEAL, K.: Synthesis of functionalized polypyrrole coated electrotexile for use in biosensors. Biosensors 2012, 2, p. 465-478.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.

Katedra chemie

Konzultant diplomové práce:

RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.

Katedra chemie

Datum zadání diplomové práce:

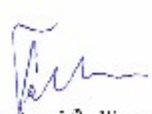
4. dubna 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2014


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




prof. Ing. Josef Sedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 14. dubna 2013

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 16.5.2014

Podpis:

Poděkování

Předně bych chtěl poděkovat svému vedoucímu diplomové práce, panu **profesoru Ing. Ivanu Stiborovi, CSc.** za podnětné nápady, profesionální, a zároveň velmi lidský přístup při tvorbě tohoto díla. Velmi oceňuji jeho bohaté zkušenosti a znalosti, které načerpal mnohaletou vědeckou a pedagogickou praxí na Vysoké škole chemicko-technologické a také v Ústavu organické chemie a biochemie Akademie věd ČR. Jeho zkušenosti mi byly předávány během celé doby realizace diplomové práce na téměř každodenních konzultacích a poradách.

Dále bych chtěl poděkovat všem, kterým se podíleli nějakým způsobem na realizaci tohoto díla: **Ing. Zdeňku Martinkovi** (a dalším pracovníkům Výzkumného ústavu textilních strojů v Liberci a. s.) za pomoc při konstruování a výrobě speciálních přípravků a měřících aparatur, **Ing. Janě Müllerové, Ph.D.** a **Ing. Martinu Stuchlíkovi** za interpretaci infračervených spekter a termogravimetrických analýz, **Ing. Lence Blažkové** a **Ing. Pavlu Kejzlarovi** za pořízení reprezentativních snímků na elektronových mikroskopech, **RNDr. Michalu Řezankovi, Ph.D.** a **Ing. Petru Holému, CSc.** za provedení některých speciálních analýz a **Ing. Janu Grégrovi**, za velmi přínosné konzultace.

V neposlední řadě děkuji své rodině, která mi byla v nesnadnou dobu, kdy toto dílo vznikalo, duchovní i materiální oporou.

ABSTRAKT

Diplomová práce (DP) se zabývá vodivými polymery na bázi heterocyklických sloučenin, zejména pak polymery na bázi polypyrrolu a jeho derivátů. Tyto látky byly připravovány tzv. chemickou oxidační *in situ* polymerací z výchozích monomerů. Hlavní část práce je věnována modifikacím polyesterových vláknenných substrátů tenkými vrstvami derivátů polypyrrolu za účelem zvýšení jejich elektrické vodivosti a vytvoření nových vazebných míst na takto modifikovaném povrchu. Byl též studován efekt chemické úpravy substrátu za účelem zvýšení adheze vodivé vrstvy k podložce. Dále byly připraveny materiály na bázi nanovláken modifikovaných vodivou vrstvou funkcionalizovaných polypyrrolů. Vytvoření funkčních skupin provedeno v monomerní formě. Cílenou aplikací tohoto typu nanomateriálu je tkáňové inženýrství, zejména pak stimulace některých typů buněk elektrickým polem při současném využití funkčních vazebných míst (imobilizace růstových faktorů či dalších podpůrných látek). Výchozí monomery pro přípravu derivátů polypyrrolu byly též připravovány a studovány. V poslední řadě byl syntetizován i nový typ nanomateriálu – nanotrubičky z polypyrrolu a jeho derivátů, které se vyznačují svojí specifickou strukturou (dutina s průměrem okolo 60 nm) a velkým měrným povrchem, při zachování elektrických vlastností a funkcionalizace. Také tento typ nanomateriálu by mohl nalézt uplatnění v oboru tkáňového inženýrství – zejména regenerace nervových tkání.

Klíčová slova: polypyrrol, funkcionalizace, nanovláknna, nanotrubičky, úpravy povrchů.

ABSTRACT

This diploma thesis is dealing with the conductive polymers based on heterocyclic compounds, especially those containing polypyrroles and their derivatives. These polymers were prepared by the *in situ* chemical oxidative polymerization. Main part is devoted to the modification of polyester fiber supports with thin layers of polypyrrole derivatives. The main goal is to increase their electrical conductivity and/or to create new binding sites on surface. The effect of chemical modification of the polyester supporting scaffold was also thoroughly examined. The main purpose of it was to increase adhesion of the conductive layer to the substrate. In addition to it, new materials were prepared based on nanofibres with modified conductive layer by incorporating functionalized polypyrrole monomers. These functional groups were mainly carboxyls, their esters and amides. These experiments have been done in order to examine the possibility of application these materials in tissue engineering as the conducting polymers in general and polypyrroles in particular can be stimulated by electrical field. Moreover, they can bear properly functionalized binding sites (immobilization of growth factors or other known structures). A number of monomers for the preparation of polypyrrole derivatives have also been prepared and studied. Lastly, new type of nanomaterial - nanotubes from polypyrrole and its derivatives was synthesized and their constitution examined. It was found that this new materials possess interesting morphological properties, e.g. diameter about 60 nm, high surface area, as well as the electrical properties and possibility of functionalization. This type of nanomaterial would also fit with the applications in tissue engineering – such as the regeneration of nerve tissue.

Keywords: polypyrrole, functionalization, nanofibers, nanotubes, surface pre-treatment

Obsah

1. Úvod do problematiky.....	12
2. Teoretická část	13
2.1. Polypyrrol - vlastnosti, příprava a aplikace.....	13
2.2.1. Pyrrol – pětičlenný heterocyklus s jedním heteroatomem.....	15
2.2. Funkcionalizovaný PPy, deriváty polypyrrolu a kopolymery.....	17
2.3. Post-úprava nesubstituovaného polypyrrolu.....	21
2.4. Nosiče pro funkcionalizovaný polypyrrol.....	22
2.5. Nanovláknenné substráty.....	23
3. Cíle práce.....	24
4. Použité metody.....	25
4.1. Infračervená spektroskopie.....	25
4.2. Rastrovací elektronová mikroskopie.....	25
4.3. Termogravimetrická analýza.....	26
4.4. Nukleární magnetická rezonance.....	26
4.5. Elementární mikroanalýza.....	26
4.6. Stanovení měrného povrchu	26
4.7. Měření plošné (povrchové) rezistivity.....	27
5. Výzkumná část, výsledky a jejich diskuse.....	29
5.1. Technické provedení in situ polymerace pyrrolu.....	29
5.1.1. Rámeček reaktoru polymerace a polymerační reaktor.....	30
5.1.2. Volba postupu a koncentrace.....	31
5.2. Povrchová úprava PET tkanin před polymerací pyrrolu.....	35
5.2.1. Chemická podstata a důsledky povrchových úprav PET	41
5.3. Funkční deriváty pyrrolu a jejich způsoby přípravy.....	45
5.3.1. Deriváty se substitucí na dusíku.....	45
5.3.2. Deriváty se substitucí v poloze β	47
5.3.2.1. Syntéza N-sukcinimidylesteru β -pyrrolmáslé kyseliny.....	49
5.5. Tvorba povlaků PPy a jeho derivátů na nanovlákněch.....	56
5.5.1. Imobilizace bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu.....	68
5.5.2. Nanotrubice z polypyrrolu a jeho derivátů.....	71
6. Experimentální část.....	79
6.1. Reagencie.....	79
6.2. Substráty pro povlakování PPy a jeho derivátů.....	80
6.2.1. ϵ -polykaprolakton – submikrovláknenná vrstva.....	80
6.2.2. Polyethylenglykoltetrafalát (PET) - tkanina.....	80
6.3. Polymerace PPy na PET tkaninách a způsoby jejich úpravy.....	81
6.3.1. Syntéza PPy povlaku na neupraveném PET vzorku R9	81
6.3.2. Příprava reaktivních činidel a jejich použití při úpravách PET.....	81
6.3.3. Syntéza PPy povlaků předupravených vzorků T4-T6 a T16-T24.....	83
6.3.4. Syntéza PPy povlaků vzorků T26 a T29	83
6.4. Syntézy derivátů pyrrolu.....	84
6.4.1. Příprava kyseliny N-pyrrolyl-propionové.....	84
6.4.2. Příprava N-sukcinimidylesteru N-pyrrolyl-propionové kyseliny.....	84
6.4.3. Příprava 4-[N-(4-toluensulfonyl)-3-pyrrolyl]-4-keto-máslé kyseliny.....	85
6.4.4. Příprava 4-[N-(4-toluensulfonyl)-3-pyrrolyl]-máslé kyseliny.....	85
6.4.5. Příprava β -pyrrolyl-máslé kyseliny.....	86
6.5. Syntéza PPy a jeho kopolymerů v práškové formě.....	87
6.6. Syntéza PPy a jeho kopolymerů ve formě vrstvy na PCL.....	88
6.6.1. Postup imobilizace bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu.....	89
6.6.2. Syntéza polypyrrolových nanotubic templátovým způsobem.....	89
7. Závěr	90
7.1 Doporučení pro další výzkum.....	91
8. Literární prameny.....	92
9. Přílohy.....	96

1. Úvod do problematiky

Zvláštní oblastí velké rodiny polymerů jsou tzv. vodivé polymery, kam patří nejznámější z nich: polyanilin (PANi), polypyrrol (PPy), či polyacetylen. Pro své zajímavé elektrické vlastnosti jsou tyto látky intenzivně zkoumány již více než 40 let. Za výzkum v této problematice obdrželi v roce 2001 Nobelovu Cenu Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid a Hideki Shirakawa [1].

Tato práce se zabývá vodivými polymery na bázi heterocyklických sloučenin, zvláště derivátů pyrrolu. Důvodem proto je, že polypyrrol (PPy) je velmi dobře prostudovaný vodivý polymer. Připisuje se to řadě význačných vlastností, například: a) velmi dobré stabilitě vůči vnějšímu prostředí, b) dobré elektrické vodivosti, závislé na procesu přípravy, c) dobré biokompatibilitě i d) relativně snadnému způsobu přípravy vrstev na substrátech s morfologicky členitým povrchem, jakými jsou například vlákenné, či nanovláknenné útvary. Chemie i aplikační potenciál tohoto typu vodivých polymerů byly mnohokrát referátově zpracovány [1][2][3][4].

Z mnoha možných aplikací vodivých polymerů nás zvláště zaujala možná aplikace do tkáňového inženýrství [5][6][7]. Vodivý polymer ve spojení s vhodným substrátem, jakým mohou být některé typy nanovláken, je zajímavým nanomateriálem v celé řadě medicínálních aplikací. Bylo například zjištěno, že některé typy buněk (nervové, svalové, či kožní), působením elektrického pole lépe proliferují (množí se), či dochází ke změnám v délce jejich výběžků (axonů) ve směru působícího elektrického pole [5][7]. Četné výzkumy, které probíhají i v rámci Technické univerzity v Liberci, dokazují, že nanovláknena z některých typů polymerů mohou být vhodným kultivačním prostředím pro buňky, a lze je vhodně využívat pro přípravu tzv. tkáňových nosičů [8]. Vzhledem k dobře propracované chemii pyrrolových sloučenin [2][3][4] jsme se rozhodli téma této práce koncentrovat do problematiky biokompatibilních polypyrrolů, což ve skutečnosti lze rozdělit do následující fázi:

- 1) **syntéza funkcionalizovaných monomerů na bázi pyrrolu,**
- 2) **studium jejich (ko)polymeračních schopností,**
- 3) **studium vlastností takto získaných vodivých polymerů,**
- 4) **příprava nanomateriálů, zvláště nanotextilií, na bázi těchto (ko)polymerů,**
- 5) **aplikace získaných nanomateriálů do oblasti tkáňového inženýrství.**

Je zřejmé, že takto obecně pojatá tematika vysoce překračuje rozsah diplomové práce. Na druhé straně jsou získané výsledky natolik zajímavé, že se otevřelo celé, zcela nové pole výzkumu, ve kterém se budeme důkladně zabývat všemi, shora specifikovanými aspekty. Tuto diplomovou práci lze tedy považovat za velmi přesvědčivý proof-of-concept.

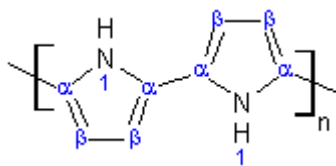
2. Teoretická část

2.1. Polypyrrol - vlastnosti, příprava a aplikace

Čistý polypyrrol (PPy) má velmi zajímavé elektrické vlastnosti, jeho nevýhodou však je nereaktivnost povrchu, která je dána absencí funkčních skupin. Čistý PPy se vyznačuje dosti nepolárním charakterem a není příliš hydrofilní, což činí těžkosti při biologických aplikacích. Způsob, jak zvyšovat reaktivitu povrchu tak, aby bylo možné na něj chemicky vázat určité jiné látky, nazýváme souborně funkcionalizací. Tato úprava zásadně mění fyzikálně-chemické vlastnosti produktu. Přínosem jsou nově navázané funkční skupiny, které mohou reagovat s celou řadou molekul. Jednou z velmi důležitých typů molekul pro tuto oblast jsou biomolekuly [9], kam spadá i tak dobře prostudovaná oblast jako je imobilizace enzymů [10].

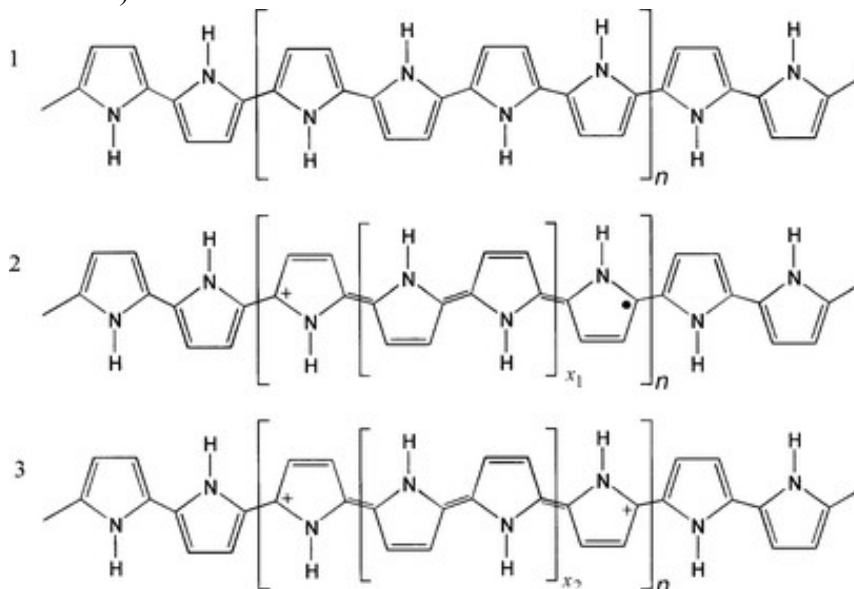
Polypyrrol umožňuje snadnými metodami vytvářet povrchové vrstvy na nejrůznějších typech podkladových nosičů, čímž dodává jejich povrchům nové vlastnosti. Polypyrrolem lze povrstvovat jak dispersní částice, kompaktní materiály, tak i vláknenné struktury [2][11][12]. Vzhledem k těmto skutečnostem je jeho potenciál v oblasti chemie povrchů značný. Polypyrrol je intenzivně studován od 60. let 20. století. Výzkum polypyrrolu započal R. McNeill, který v roce 1963 publikoval, spolu s dalšími autory poměrně rozsáhlý článek zabývající se dosaženými výsledky, přípravy vodivého polypyrrolu pyrolýzou tetrajodopyrrolu [13]. Polypyrrol spadá do kategorie tzv. vodivých polymerů, které se vyznačují systémem konjugovaných π -vazeb. Tato skutečnost dává těmto látkám schopnost vést elektrický proud. Konjugace π -vazeb v těchto sloučeninách v rámci celého řetězce, umožňuje delokalizovaný pohyb π -elektronů po struktuře polymeru. Obvykle řetězec obsahuje určité strukturní vady, které elektrickou vodivost snižují. Velký vliv má také molekulová hmotnost, která obvykle nebývá vysoká. Množství strukturních vad a molekulovou hmotnost lze do jisté míry ovlivnit technologií přípravy polypyrrolu a vlivem vnějších podmínek. Velký vliv hraje především teplota, použité rozpouštědlo, velikost oxidačního potenciálu během polymerace, či přítomnost aditiv. Aby se polypyrrol stal elektricky vodivý, je třeba vnést do jeho struktury dopující látky, neboli dopanty. Je to předně vhodná volba dopantu, která ovlivní elektrickou vodivost, ale i morfologii povrchu vzniklého produktu. Elektrická vodivost může být dosti variabilní a mění se v rozmezí až 12 řádů. Může dosahovat hodnot typických pro izolanty (10^{-8} S/cm) ale i hodnot podobných vodivost kovů (10^3 S/cm) [2] [13]. Velikost měrného povrchu polypyrrolu silně závisí na použitém podkladovém substrátu. Částice PPy jsou samy o sobě velmi členité. Při zvětšení se podobají navzájem propojeným sférickým útvarům. Někdy se hovoří o tzv. malinovém uspořádání. Největší vliv na velikost

měrného povrchu mají i použítá aditiva a dopující sloučeniny. Měrný povrch PPy vrstvy ovlivňují např. povrchově aktivní látky. Lze dosáhnout hodnot v řádu desítek m^2/g [12]. Struktura polypyrrolu je tvořena opakováním základní jednotky, pyrrolových cyklů (viz. obr. 1).



Obr. 1: Základní struktura polypyrrolu s vyznačením poloh

Jednotlivá pyrrolová jádra jsou v ideálním případě spojena v α polohách. Chemicky připravený PPy tvoří černý prášek, který je částečně rozpustný v kresolech nebo dimethylsulfoxidu. Jeho rozpustnost je však velice nízká, prakticky se nedaří jej do roztoku převést. Polypyrrol má rezonanční strukturu. Makromolekula přechází z aromatické do chinoidní struktury a naopak. Dopováním zvyšujeme oxidační stav polypyrrolu, a vnášíme do jeho struktury volné nosiče náboje, které zprostředkovávají elektrický přenos. Typickými dopanty jsou objemné organické či anorganické anionty [2]. Ty se do struktury polymeru přímo zapojují iontovou vazbou, čímž kompenzují kladný náboj polymerní molekuly. Dopovaný polypyrrol vytváří vždy z několika pyrrolových kruhů radikál-kationt (tzv. *polaron*), nebo dikationt (*bipolaron*). Polarony a bipolarony se vyznačují elektrickou vodivostí, která je dána právě přítomností volných nosičů náboje a jeho pohyblivostí. O převládající elektrovodivé struktuře rozhoduje množství a typ použitého dopantu [2] (viz. obr. 2)



Obr. 2: Polypyrrol v základním stavu (1), a stavech dopovaných polaron (2) a bipolaron (3) [2].

2.2.1. Pyrrol – pětičlenný heterocyklus s jedním heteroatomem

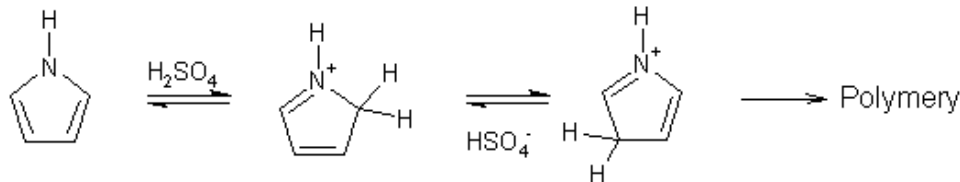
Výchozí sloučeninou pro přípravu polypyrrolu je jeho monomer - pyrrol. Jedná se o pětičlenný aromatický heterocyklus s atomem dusíku. V čistém stavu je pyrrol bezbarvá kapalina, silně lámající světlo ($n_D = 1,5081$), s bodem tání $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, bodem varu $131\text{ }^{\circ}\text{C}$ a viskozitou $1,31 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Jeho hustota je $0,967\text{ g/cm}^3$, je tedy lehčí než voda. Povrchové napětí (pyrrol/vzduch) má hodnotu $37,1\text{ mN/m}$ [14]. Účinkem vzdušného kyslíku a světla rychle tmavne, přičemž dochází k jeho samovolné polymeraci. Pyrrol se vyskytuje v černouhelném dehtu, ze kterého byl izolován již v roce 1834. V přírodě je pyrrol běžnou součástí biologicky významných látek, jako např. hemoglobinu, chlorofylů či žlučových barviv [3].

Podobně jako ostatní pětičlenné aromatické heterocykly, tak i pyrrolový cyklus obsahuje 6 elektronů. Tyto elektrony jsou delokalizovány v rámci celé molekuly, což vyhovuje podmínkám aromaticity. Elektrony jsou v těchto heterocyklech, rozloženy nerovnoměrně, čímž se liší např. od benzenu. Součástí pyrrolového kruhu je dusík, který tvoří skupinu $-\text{NH}-$. Tato skupina se typicky vyskytuje u sekundárních aminů. Na rozdíl od klasických sekundárních aminů se pyrrol vyznačuje mnohem nižší bazicitou. Slabá bazicita je důsledkem zapojení volného elektronového páru dusíku do konjugovaného systému π -elektronů v heterocyklu [3] [15].

Z reakcí, kromě dále zmíněné polymerizace, je pro pyrrol a další heterocykly typická elektrofilní substituce. Ta probíhá tím snadněji, čím je větší elektronová hustota v okolí jádra. Pyrrol je ze všech heterocyklů s jedním heteroatomem elektronově nejbohatší. Oproti furanu probíhá elektrofilní substituce asi 10^5 x ochotněji. Nejpravděpodobnější poloha do níž substituce proběhne, je poloha α . O substituci do N polohy je pojednáno v dalším odstavci. V kyselém prostředí je elektrofilní substituce (zejména v polohách α) konkurentem polymerační reakce [15].

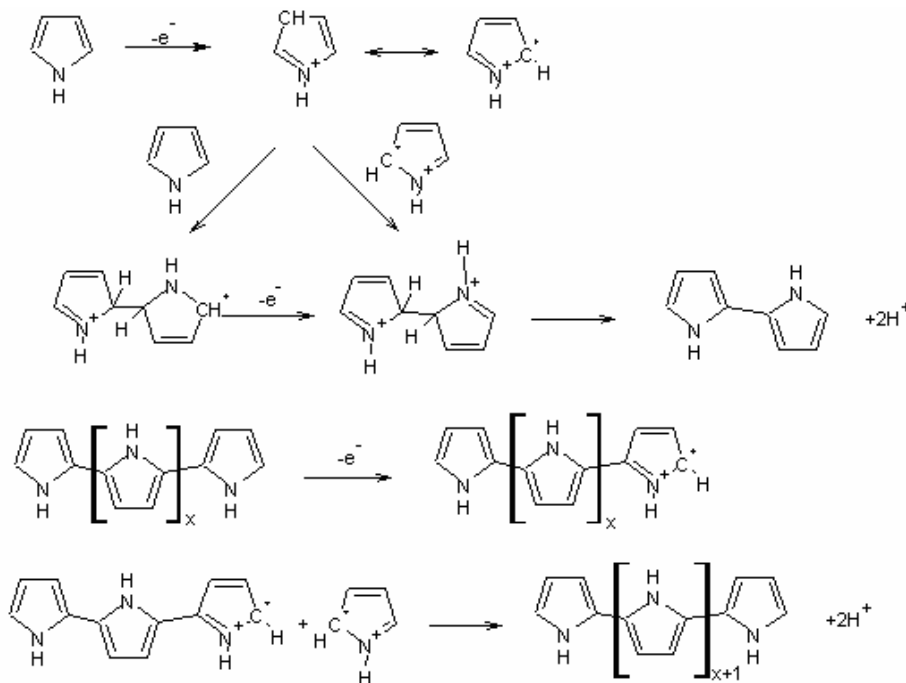
Vzhledem k tomu, že ve většině případů chceme pyrrol, či jeho derivát polymerizovat, je snahou ponechat volnou α polohu a provést substituci do polohy β (nebo N). To lze zajistit například dočasným zablokováním α polohy (např. thiokarboxylovou skupinou). Vhodnější je ale navázat některý speciální substituent do polohy N, který bude dirigovat další substituci do polohy β [16]. Takovým řídicím substituentem pro polohu β je např. fenylsulfonylová, či *p*-toluensulfonylová skupina. Funkční skupina do polohy β , je vázána běžnou Friedel-Craftsovou acylací, či alkylací za přítomnosti Lewisovy kyseliny AlCl_3 . Dirigující skupina v *N*-poloze se v závěru syntézy odstraní zpravidla bazickou hydrolýzou. Pyrrol se na rozdíl od jiných pětičlenných heterocyklů vyznačuje i elektrofilní substitucí na heteroatomu dusíku, čímž vznikají možné N deriváty pyrrolu.

Účinkem kyselin dochází u pyrrolu k protonaci. Protonace neprobíhá podle očekávání na dusíkovém atomu, nýbrž z valné většiny (80 %) na uhlíku α a zhruba z 20 % na uhlíku β . Důsledkem této protonace rychle dochází porušení delokalizovaného systému, což vede k následné polymerizaci. Produktem nastalé polyreakce je zmiňovaný polypyrrol [2] [3] [4].



Obr. 3: Protonizace (oxidace) pyrrolu v kyselém prostředí [3]

Bylo zjištěno, že polymerizace probíhá třístupňovým radikálovým mechanismem, který obsahuje fázi iniciace, propagace a terminace [2][11]. Nejprve dojde, vlivem působení oxidačního činidla, nebo na anodě, k oxidaci pyrrolu. Vznikne reaktivní kationt-radikál, který zreaguje s dalším pyrrolovým kationt-radikálem, popřípadě s monomerním pyrrolem. Při spojování pyrrolových jader dochází k odštěpení vodíkových kationtů. Vznikají postupně oligomerní produkty, které se dále oxidují a reagují s dalšími kationt-radikály za současné deprotonace. Řetězec postupně nabývá na délce, až dosáhne velikosti polymerní makromolekuly. Bylo zjištěno, že počet pyrrolových jednotek je jen v rozmezí 25-65. Distribuce molekulové hmotnosti silně závisí na technologickém postupu a reakčních podmínkách polymerace [2][4].



Obr. 4: Reakční mechanismus radikálové polymerace pyrrolu [2][11].

Polymerizace probíhá úplně stejným mechanismem jak v případě N-substituovaných, tak i β -substituovaných derivátů pyrrolu, čehož lze využít pro přípravu kopolymerů, či čistých

substituovaných (funkcionalizovaných) polypyrrolů. Polymerizaci můžeme z hlediska metodiky rozdělit na dva nejdůležitější postupy. Zásadně rozlišujeme metodu elektrochemickou a metodu chemickou. Chemickou metodu lze dále rozdělit na chemickou polymeraci v roztoku a chemickou polymeraci v plynné fázi (CVD). Obecné schéma radikálové oxidační polymerace je znázorněno na *obr. 4*. V rámci této práce byla použita pouze metoda chemická a to polymerace v roztoku.

2.2. Funkcionalizovaný PPy, deriváty polypyrrolu a kopolymery

Ačkoli polypyrrol (PPy) vytváří dobré povlaky na různých površích, čistý je téměř inertní vůči svému okolí. Důvodem je absence chemicky vázaných skupin (snad kromě sekundárního aminu), které by umožnily chemické reakce s okolními molekulami a případně jejich imobilizaci. Vhodnou funkcionalizací, čili přidáním funkčních skupin, můžeme zvyšovat reaktivitu, polaritu a hydrofilní vlastnosti PPy. Vazbou některých substituentů se otevírají široké aplikační možnosti takto modifikovaného polypyrrolu v oblasti biotechnologií, zejména pak v oblasti imobilizace molekul a biochemických a plynových senzorů a také aplikacím v medicíně [16-28].

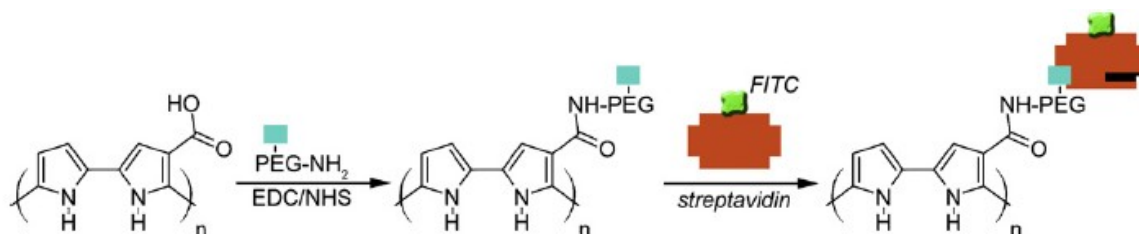
Substituenty výrazně snižují elektrickou vodivost funkcionalizovaného PPy oproti čistému PPy. Lze to vysvětlit narušením původní delokalizované elektronové struktury. Více rozvětvený polymerní řetězec omezuje volný pohyb elektronů ve směru podél řetězce a tím klesá jeho elektrická vodivost [2]. Poly(N-substituované) pyrroly snižují mnohem více elektrickou vodivost než poly(β -substituované) pyrroly [16]. Souvisí to s výraznějším narušením planární struktury PPy při substituci na dusíku. Poly(β -substituované) pyrroly vykazují lepší elektrické vlastnosti, ale jsou hůře syntetizovatelné, vzhledem k problematické preparaci monomeru. Z toho důvodu jsou PPy substituované v poloze β vhodné pro přípravu plynových a biochemických senzorů a dalších speciálních aplikací, které vyžadují vyšší elektrickou vodivost [16]. Kromě polohy substituce (a především způsobu přípravy) má na elektrické vlastnosti vliv také typ a délka substituované skupiny [2].

Funkcionalizované polypyrroly můžeme rozdělit do několika skupin, podle typu použitého substituentu. Z hlediska zvýšení chemické reaktivity PPy je nejčastěji používána skupina karboxylová (-COOH) [17-24] a skupina primárního aminu (-NH₂) [26-28]. Od skupiny karboxylové je pak odvozena skupina esterová (-COOR), zvláště výhodná pro imobilizaci biolátů, jeli R tzv. aktivní ester [25].

Nejčastěji popisovanou funkcionalizací pro polypyrrol je karboxylová skupina -R-COOH, kde R značí různě dlouhý alkylový zbytek mezi pyrrolovým jádrem a funkcí

karboxylu. Tato skupina je vhodná pro imobilizaci řady látek, zejména těch, které obsahují aminokyseliny. Vhodným aktivačním činidlem (např. N-hydroxysukcinimid spolu s karbodiimidem) [17], dojde k přechodnému vzniku aktivního esteru, který velice ochotně reaguje s aminoskupinami různých biomolekul. Touto reakcí vzniká amidová vazba a biomolekula je pak kovalentně imobilizována [17-24]. Pro funkcionalizaci karboxylovou skupinou jsou popsány obecně dva způsoby substituce. Některé literární prameny uvádějí substituci -COOH v poloze β [17-21], jiné v poloze N na pyrrolovém jádru [22-24][29]. Na typických vybraných příkladech je dále demonstrován způsob přípravy a použití těchto derivátů polypyrrolu.

Roy a kol. [20] připravovali kopolymer na bázi poly(pyrrol-*co*- β -pyrrolmravenčí) kyseliny. Kopolymer ve formě nanotrubic byl připravován elektropolymerizací výchozích monomerů (pyrrolu a β -pyrrolmravenčí kyseliny). Polymerní nanotrubice vznikaly na speciální, předem připravené anodě. Na připravené nanotrubice obsahující karboxylové skupiny byly přes peptidovou vazbu vázány biotinylované polyethylenglykolové řetězce, pomocí aktivačního činidla (směs N-ethylkarbodiimidhydrochloridu EDC a N-hydroxysukcinimidu NHS). Cílem připravených nanostruktur bylo jejich použití v transportu léčiv. Léčiva by mohla být cíleně transportována na základě vázaného specifického agens (protilátky, enzymy či růstové faktory) ve výše popsané polymerní struktuře. Zkušebně byl imobilizována biomolekula streptavidinu, upravená tak, aby mohla být detekována na základě fluorescence.



Obr. 5: Schéma vazby biotinylovaného PEG řetězce a následně streptavidinu [20].

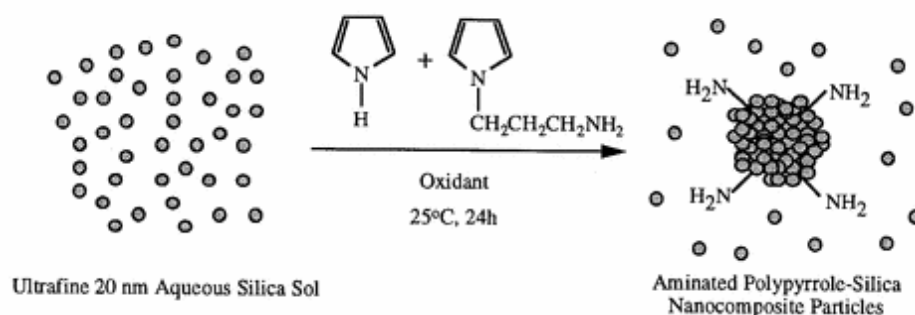
Přípravu funkcionalizovaných polypyrrolů karboxylovou skupinou substituovanou v N poloze provedli Lee, et. al. [23]. Ti se zabývali přípravou poly(N-pyrrolpropionové) kyseliny pro aplikace v biotechnologiích, zejména v oblasti adheze buněk na nosičích (scaffoldech). Nejprve byl připraven monomer z N-(2-kyanoethyl)pyrrolu bazickou hydrolyzou. Okyselením minerální kyselinou (HCl) došlo k vytěsnění N-pyrrolpropionové kyseliny, ze které byl polymerací připravován polymer. Chemicky byla poly(N-pyrrolpropionová) kyselina připravována z vodného prostředí za použití oxidovadla FeCl_3 . Oxidovadlo bylo přidáno v reakční poměru 2,5/1 vůči monomeru. Účelem přípravy tohoto polymeru byla imobilizace tripeptidu RGD (Arg-Gly-Asp), který měl sloužit jako buněčné adhezivum pro vaskulární buňky endotelu. Jako aktivátor

-COOH vazby pro vznik peptidové vazby byla použita směs karbodiimidu (EDC) a N-hydroxysulfosukcinimidu. Dočasně vzniklý N-sulfosukcinimidylester N-polypyrrolpropionové kyseliny reaguje s enzymem velice šetrně, přičemž se tento peptid imobilizuje přes amidovou vazbu na polymerní substrát. Vznikající vedlejší produkt nepůsobí na imobilizovaný enzym destruktivně.

Modifikace polypyrrolu aminoskupinou není literárně tolik popisována, ačkoli u jiných materiálů patří mezi nejčastější funkcionalizace. Rozeznáváme primární ($-NH_2$), sekundární ($-NH-$) a terciální aminy ($>N-$). V případě polypyrrolu se nejčastěji popisuje funkcionalizace primární aminoskupinou. O využití sekundární aminoskupiny se hovoří především v souvislosti s post-úpravou předem připraveného čistého polypyrrolu, který tuto skupinu *de facto* obsahuje ve své základní stavební jednotce. Imobilizace organických agens přes aminoskupinu vyžaduje použití dvojfunkčních činidel [10]. Typickým zástupcem je glutardialdehyd. Při imobilizaci, kde je třeba zachovat určitou elektrickou vodivost mezi biomolekulou a nosičem (PPy), je vhodným činidlem tetrachlor-*p*-benzochinon (chloranil) [10]. Určitou nevýhodou oproti funkcionalizaci esterovou skupinou je fakt, že během imobilizace přes aminoskupinu mohou vznikat toxické addukty a samotná činidla jsou často toxická a nebezpečná pro životní prostředí (glutaraldehyd) [10][16].

Yip et. al. [26] použili PPy funkcionalizovaný aminoskupinou k povlakování polystyrenových dispersních částic (PS-PPyNH₂). Vrstva byla připravována chemickou kopolymerací směsi pyrrolu a N-ethylaminopyrrolu v poměru 1:1 ve vodném prostředí, za použití oxidačního činidla FeCl₃. Do polymerační lázně byla před dávkováním monomerů přidána disperse polystyrenových částic (průměr 0,4 -1 μm). Po přidání monomerů došlo k polymeraci především na těchto částicích, které se pokryly souvislou vrstvou kopolymeru poly(pyrrol-*co*-N-ethylaminopyrrolu). Na funkcionalizované částice byly vázány nanočástice zlata. Vazbu zlata autoři vysvětlují jako nikoli kovalentní, ale fyzikální - elektrostatickou interakci, mezi protonovanými aminoskupinami a záporně nabitými zlatými nanočásticemi v důsledku jejich stabilizace citronany. Elektronová mikroskopie potvrdila strukturu částic jádro-plášť (jádro PS a plášť PPyNH₂), a byly pozorovatelné i navázané zlaté nanočástice na funkcionalizované povrchu.

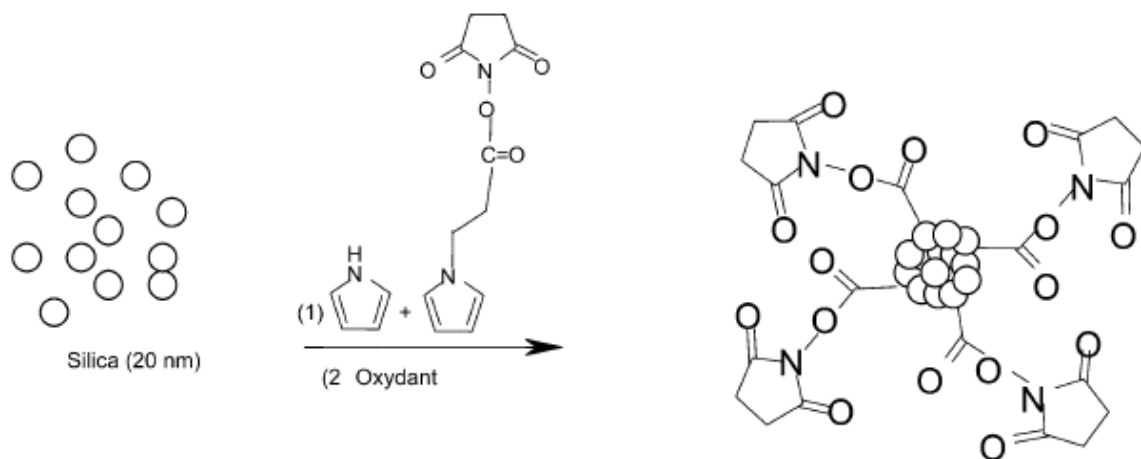
Goller, Barthet a kol. [27] prováděli obdobnou povrchovou úpravu jemných křemenných nanočástic funkcionalizovaným PPy aminoskupinou. Autoři popisují možné aplikace v podobě imunodiagnostických testů. Schéma funkcionalizace na *obr. 6*.



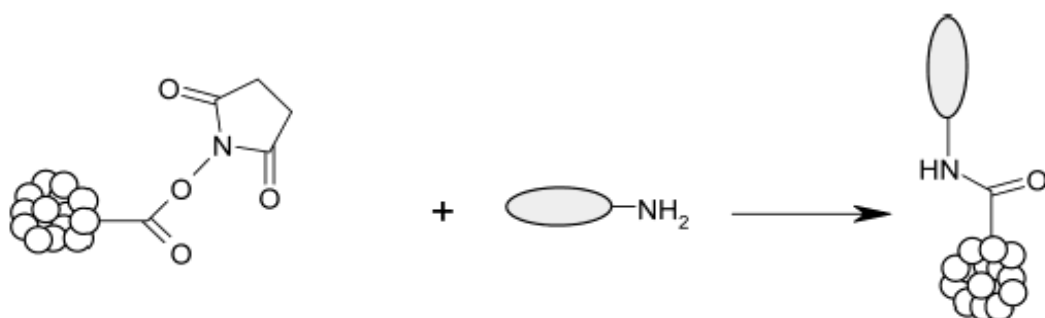
Obr. 6 : Křemenné částice povlečené funkcionalizovaným polypyrrolem s aminoskupinou [27]

Metoda modifikace polypyrrolu odvozená od funkcionalizace karboxylovou skupinou je využití esterové skupiny, tzv. aktivního esteru [10], jakým je nejčastěji N-sukcinimidylester. Tyto látky se vyznačují zvýšenou reaktivitou se skupinami primárního aminu v aminokyselinách. Kromě toho mohou reagovat i s hydroxylovou skupinou u alkoholů. V přítomnosti aminokyselin, však probíhá reakce přednostně se skupinou -NH_2 . Využití reaktivity aktivního esteru je mimo jiné jedním z mezikroků tzv. aktivace karboxylové skupiny v případě polypyrrolů modifikovaných -COOH funkcí. Aktivní estery lze však připravit i izolovaně ve formě monomerů a přímo je (ko)polymerovat s pyrrolem. Pro následnou imobilizaci aminu na takto připravený polymer již není třeba přidávat další aktivátory, jelikož reakce probíhá spontánně. Z těchto důvodů je funkcionalizace aktivním esterem velice užitečná a výhodná. Využití aktivního esteru v této podobě můžeme demonstrovat na následujícím literárním případu.

Azioune a spol. [25] připravovali polypyrrol modifikovaný esterovou skupinou N-sukcinimidylesteru, který použili k povlakování křemenných nanočástic za účelem imobilizace lidského séra Albuminu (HSA). K povlakování byl použit kopolymer polypyrrolu a poly(N-sukcinimidyl)pyrrolu. V první fázi byl připraven monomer N-sukcinimidylester N-pyrrolpropionové kyseliny reakcí N-pyrrolpropionové kyseliny s N-hydroxysukcinimidem za přítomnosti N-ethylkarbodiimidhydrochloridu. Vlastní kopolymer byl připravován metodou chemické polymerizace ve vodném prostředí, za použití FeCl_3 jako oxidovadla. Polymerace byla prováděna za přítomnosti koloidních křemenných částic (obr. 7). Při následné imobilizaci biomolekuly Albuminu nebylo třeba k připravenému kopolymeru přidávat další aktivátory. Vazba této látky proběhla již spontánně. Cílenou aplikací, kterou autoři zmiňují, by měly být imunodiagnostické testy a biosenzory založené na kompozitních nanočásticích.



Obr. 7: Funkcionalizace poly(pyrrol-co-N-sukcinimidylesteru N-pyrrolpropionové kyseliny) [25]

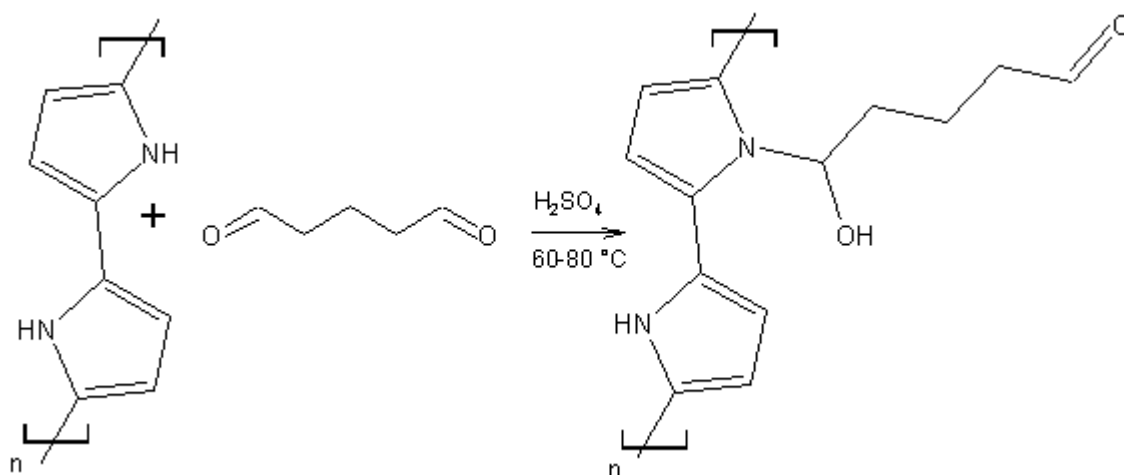


Obr. 8: Schéma imobilizace biomolekuly na povrch s aktivním esterem [25]

2.3. Post-úprava nesubstituovaného polypyrrolu

Shora byly uvedeny příklady, kde byl funkcionalizovaný polypyrrol připravován polymerací (kopolymerací) funkcionalizovaných monomerů. Zde je ilustrován druhý přístup využívající funkcionalizaci povrchu nesubstituovaného PPy. Působením vhodných dvojfunkčních činidel lze aktivovat skupinu sekundárního aminu $>NH$ v pyrrolovém cyklu a využít ji k další vazbě [28][30].

Sandu a kol. [30], připravovali čistý polypyrrol na kterém provedli aktivaci přirozeně obsažené skupiny sekundárního aminu glutaraldehydem. Vzniklý produkt byl v podstatě modifikovaný aldehydovými skupinami $-CHO$. Přes tyto skupiny bylo možné polypyrrol síťovat, nebo je možné pomocí nich vázat např. enzymy. Nejprve byl připraven čistý PPy chemickou polymerizací pyrrolu v roztoku. Funkcionalizace byla prováděna na tomto produktu, za použití různého poměru reagentů - glutaraldehydu, vody a kyseliny sírové. Jelikož je glutaraldehyd dvojfunkčním činidlem (obsahuje dvě totožné aldehydické $-CHO$ skupiny), může druhá skupina reagovat s $>NH$ skupinou jiného PPy řetězce úplně stejně. Tím dochází k síťování jednotlivých polypyrrolů. Pro případnou biomolekulární imobilizaci by bylo proto nutné jednu aldehydickou skupinu předem blokovat vůči nechtěnému zesíťování, tomu se však autoři v článku nevěnovali.



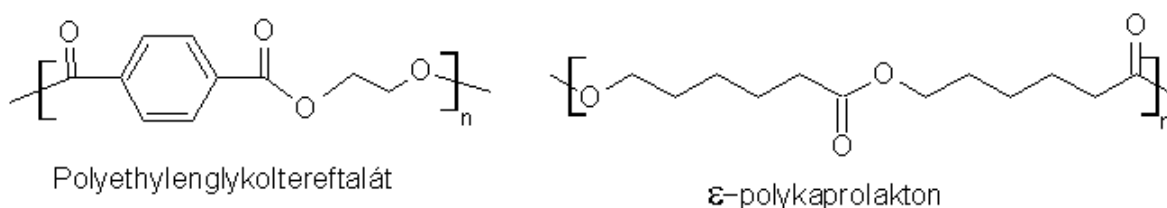
Obr. 9: Princip chemické vazby glutaraldehydu na dusíku polypyrrolu [30]

2.4. Nosiče pro funkcionalizovaný polypyrrol

Polypyrrol je pro většinu aplikací, imobilizaci biomolekul nevyjímaje, vázán na substráty různého chemického složení a morfologie. Čistý polypyrrol i jeho deriváty nemají dobré mechanické vlastnosti [9], proto v řadě případů jejich kombinace s nosiči mohou tyto vlastnosti zlepšovat. Kromě zlepšení mechanických vlastností, lze vhodnou volbou nosiče řídit i morfologii polypyrrolového nánosu a velikost měrného povrchu. Substráty (nosiče) můžeme rozdělit do 3 základních typů podle jejich fyzického vzhledu a tvaru: kompakty, koloidní částice a vláknenné substráty. Kompakty se hodí především pro biosenzorické aplikace [18][19][22]. Koloidní částice a vláknenné struktury jsou vhodné pro řadu medicínálních aplikací, např. nosiče specificky reagujících molekul, či pro oblast tkáňového inženýrství [7] [20][24][25]. Častým substrátem pro přípravu kompozitů na bázi PPy jsou různé typy polymerních materiálů. Tato práce je zaměřená především na kombinace polyesterů vláknenné struktury a PPy.

Polyethyleglykoltereftalát (PET) [31] patří mezi aromaticko-alifatické termoplastické polyestery, vyrábí se buď z 1,2-ethandiolu (glykolu) esterifikací s kyselinou tereftalovou, nebo transesterifikací dimethyltereftalátu. Je vhodným materiálem pro tvorbu vláknenných nosičů. Jeho výhodou je přítomnost esterové vazby, kterou lze vhodnou chemickou předúpravou (např. hydrolýzou) rozštěpit a získat tak volnou funkční skupinu. Textilní vlákna z tohoto typu materiálu jsou připravována jako nekonečná, tažením z taveniny. Zpravidla se zpracovávají tkaním [11] [24].

ϵ -polykaprolakton (PCL) je jedním z nejslibnějších termoplastických polyesterů pro obor tkáňového inženýrství [8]. Zpravidla se jedná o semikrystalický polymer, který se vyznačuje nízkým bodem tání (zhruba 60 °C). PCL se zpravidla připravuje polymerací s otevřením kruhu ϵ -kaprolaktonu. PCL je biologicky plně rozložitelný, což je umožněno přítomností esterových vazeb. Tyto vazby lze vhodnými enzymy rozštěpit. PCL se rozpouští v celé řadě organických rozpouštědel (tetrahydrofuran, chlorované uhlovodíky, estery karboxylových kyselin, ketony). Je stálý v alkoholech či vodném prostředí. Tento polymer lze elektrostaticky zvláknovat z roztoku alkoholu a chloroformu do podoby submikronových vláken. Někdy je přidávána kyselina octová jako stabilizátor. Lze také připravovat porézní nanovlákná [32].



Obr. 10: Struktura PET a PCL

2.5. Nanovláknenné substráty

S rozvojem nanotechnologií došlo k bouřlivému rozkvětu mladého oboru - tkáňového inženýrství. Jeho hlavními znaky jsou snahy o umělou regeneraci a pěstování tkání. I do této disciplíny začínají pronikat vodivé polymery, jelikož disponují několika vlastnostmi - výhodami, které jim zde předurčují možný aplikační potenciál, v řadě případů nenahraditelný. Jejich výhody tkví především v kombinaci elektrických vlastností a relativně snadném způsobu přípravy vrstev na nanovláknenných strukturách, získaných především metodou elektrostatického zvláknování. Bylo zjištěno, že kultivované buňky stimulované elektrickým polem, se lépe množí a lépe prorůstají případným nosičem. Využití nanovláknenných nosičů opatřených elektrovodivou povrchovou vrstvou je jednou z možností, jak buňkám styk s elektrickým polem umožnit, stimulovat je a ovlivnit tak jejich růst. V tomto lze spatřovat možnosti, jak regenerovat poškozené nervové, svalové, srdeční i kožní buňky, které příznivě na elektrické pole reagují [38] [39]. Některé vodivé polymery se vyznačují též dobrou biokompatibilitou, která je jedním z základních podmínek jejich použití v medicíně. V tomto ohledu patří mezi nejvhodnější kandidáty pro tento výzkum zde popisovaný polypyrrol (PPy).

Lee a spol. [5] zkoumali využití PPy jako vrstvy nanovláknenné struktury pro pěstování buněčné kultury CP12. Byly použity struktury orientovaných i neorientovaných nanovláken (průměru okolo 400 nm), z kopolymeru mléčné a glykolové kyseliny (PLGA). Nanovláknenná

vrstva o rozměrech 15 x 15 mm byla opatřena filmem čistého PPy metodou chemické oxidační polymerizace z vodného roztoku za použití oxidačního činidla FeCl_3 . Vzorke připravené v této lázni měly na svém povrchu minimum volných agregátů PPy a byly souvisle potažené. Povrstvený substrát byl osazen buňkami PC12 a pomocí přípravku byla u vybraných vzorků prováděna stimulace stejnosměrným elektrickým polem (10 mV/cm - vyšší potenciál se ukázal jako nevhodný). Fluorescenční mikroskopií bylo zjištěno, že výběžky (axony) stimulovaných buněk se oproti nestimulovaným buňkám zvětšily o 40-50 % a jejich počet byl o 40-90 % větší.

3. Cíle práce

Primárním cílem diplomové práce bylo připravit alespoň dva vodivé nanomateriály na bázi polypyrrolu (PPy) a také zvládnout metodiku jejich funkcionalizace s cílem imobilizace modelového organického agens. Další cíle vyvstaly během řešení problematiky.

Jelikož tato práce navazuje na bakalářskou práci [11] a spoluautorství publikací [33][34], byla v první řadě provedena série pokusů, pro zjištění optimálních podmínek pro nanášení tenkých vrstev polypyrrolu na polyesterových (polyethylglykoltereftalátových - PET) tkaninách za účelem dosažení dobrých elektrických vlastností při zachování kvality povrchové vrstvy. V rámci tohoto výzkumu byl studován efekt chemické úpravy povrchu PET různými činidly.

Dále byly z dostupných a zakoupených reagensů syntetizovány funkční deriváty pyrrolu s obsahem karboxylové či esterové funkce a prověřena jejich schopnost tvořit s pyrrolem kopolymery. U takto získaného materiálu byla provedena charakterizace řadou analytických technik.

Pyrrol a jeho deriváty spolu s čistým pyrrolem (kopolymery) byly později polymerizovány v přítomnosti nanovlákněného substrátu z ϵ -polykaprolaktonu, pro který bylo nutné hledat optimální reakční podmínky. Dodatečnou úpravou tohoto materiálu, byl získán nový typ nanostruktury – polypyrrolové nanotrubic.

Cílem práce bylo mimo jiné vyvinout zařízení pro měření plošné rezistivity malých vzorků tkanin a dalších modifikovaných plošných útvarů (tzn. i nanovlákněných vrstev). A zvládnout technické provedení polymerace v kapalinovém prostředí v případě relativně málo mechanicky stálých nanovlákněných vrstev.

4. Použité metody

Většina experimentálních dat byla získána metodami a technikami, které jsou uvedeny v následujícím textu. Experimentální data byla získána v průběhu let 2012-2014 v laboratořích Technické univerzity v Liberci. Speciální přípravky byly zhotoveny ve spolupráci s Výzkumným ústavem textilních strojů (VÚTS Liberec, a.s.). Některé speciální analýzy byly zprostředkovány Ústavem organické chemie a biochemie Akademie věd České Republiky a Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze.

4.1. *Infračervená spektroskopie*

Přístroj využitý v rámci diplomové práce byl infračervený mikroskop Nicolet iN10 MX s vedlejším vzorkovacím prostorem iZ10 FTIR. Přístroj pracuje ve střední oblasti IR 4000 – 400 cm^{-1} . Mikroskopicky lze měřit vzorky od 10 μm^2 s využitím techniky měření na průchod paprsku, prostou reflexi nebo ATR (Ge krystal). Všechny tři techniky jsou použitelné pro tvorbu map lokálního složení. Ve vedlejším vzorkovacím prostoru je přístroj schopen měřit na průchod paprsku nebo na jednodrazovém ATR nástavci. Byla použita technika reflexní spektrometrie pomocí odrazového nástavce ATR (Ge-krystal) ve vedlejším vzorkovacím prostoru výše zmíněného přístroje iZ10 FTIR. Vzorky byly měřeny v pevném stavu. Spektra byla vždy upravena korekcí na atmosferické vlivy a korekcí na základní hladinu (baseline).

4.2. *Rastrovací elektronová mikroskopie*

Pro primární pozorování vzorků připravených v rámci DP byl použit skenovací elektronový mikroskop Phenom G2, výrobce FEI. Jedná se o provozní typ mikroskopu, vyznačující se vysokou rychlostí skenování. Jeho výhodou je rychlá evakuace vakuové komory, což zvyšuje jeho efektivnost při pozorování série vzorků. Zvodivostnění vzorků bylo provedeno vakuovým napařováním zlaté vrstvy o tloušťce 5 nm. Při pozorování byla použita metoda využívající sekundární elektrony. Bylo dosaženo zvětšení až 16.000 x, což pro zjištění jakosti polymerní vrstvy postačuje. Snímky polypyrrolových nanotrubic a vybraných povlakovaných nanovláken v lomu byly pořízeny mikroskopem Carl-Zeiss Jena za použití polohovatelné upínky a to při zvětšení až 100.000 x. Vzorky pro pozorování na tomto mikroskopu nebyly napařovány zlatem.

4.3. Termogravimetrická analýza

Termogravimetrie (TGA) je metoda instrumentální termické analýzy, jejíž podstatou je sledování hmotnostních úbytků vzorku v závislosti na teplotě. Výsledkem je integrální kumulativní termogravimetrická křivka. Její derivaci v jednotlivých teplotách lze získat křivku diferenciální. Měření bylo realizováno na přístroji TGA Q 500 TA Instrument, v aktivní atmosféře 80 % N₂ a 20 % O₂ nebo v inertní atmosféře (N₂). Základní instrumentací metody TGA jsou velmi přesné mikrováhy s komůrkou pro vzorek, umístěnou v přesně kalibrované odporově vytápěné pídce. Údaje o teplotě, i o měřené hmotnosti jsou synchronně zpracovávány výpočetní technikou do podoby závislosti hmotnosti na teplotě (TG křivky).

4.4. Nukleární magnetická rezonance

Nukleární magnetická rezonance (NMR) patří do spektroskopické instrumentální analýzy. Principem této metody je měření odezvy vlastních magnetických momentů jader, v závislosti na přiloženém vnějším magnetickém poli. Nejčastěji jsou analyzovány polohy jader lehkých prvků (¹H nebo ¹³C). Studium jemných posunů ve frekvencích absorbovaného záření, lze detekovat i velmi malé změny v uspořádání chemických vazeb. Pro analýzu vzorků byl použit přístroj Bruker Avance 250. Pro měření vodíků byla použita frekvence 250,130 MHz a pro měření uhlíků frekvence 62,895 MHz. Jako rozpouštědlo byl použit deuterovaný chloroform (CDCl₃).

4.5. Elementární mikroanalýza

Elementární mikroanalýza je nejčastější analytickou metodou organické chemie. Ve svém základním provedení slouží k určení procentuálního zastoupení uhlíku, vodíku a dusíku. Měření bylo provedeno na přístroji Perkin Elmer 2400 II. Vzorek byl v tomto přístroji spálen v cínovém kelímku v kyslíkové atmosféře. Vznikajících plynů, které procházejí vrstvami specifických katalyzátoru a adsorpčních činidel (záchyt halogenů, síry, fosforu) byly analyzovány frontální chromatografií.

4.6. Stanovení měrného povrchu

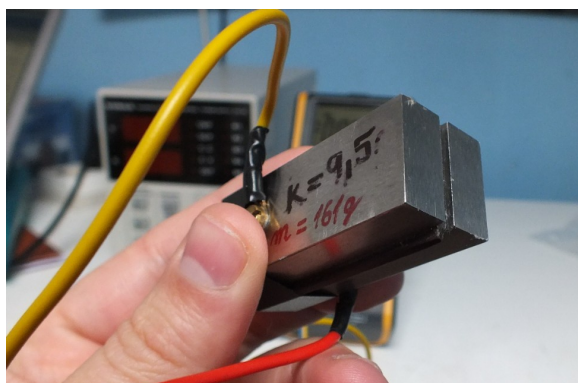
Měření specifického povrchu bylo provedeno metodou založenou na teorii BET izoterem. Podstatou je měření objemu inertního plynu po desorpci (dusíku, kryptonu), který byl předtím fyzikálně adsorbován na čistý povrch vzorku. Vzorky byly před měřením odplyněny za zvýšené teploty a sníženém tlaku. Byl použit přístroj Autosorb iQ-KR/MP. Byla použita metoda adsorpce dusíku.

4.7. Měření plošné (povrchové) rezistivity

Vzhledem k očekávané korelaci mezi jakostí polymerního povlaku na substrátu a elektrickým odporem, takto připraveného vláknového kompozitu, je měření plošné (někdy zvané též povrchové) rezistivity R_s [$1 \text{ } \Omega/\text{sq.}$] zásadním ukazatelem. Plošná, neboli povrchová rezistivita je jedním z parametrů, kterým je možné posuzovat elektrické vlastnosti rovinných útvarů, mezi které patří i tkaniny, či nanovláknenné vrstvy. Technika měření plošné rezistivity vychází z Československé státní normy ČSN 34 1382 z roku 1989 [42], která pojednává o zkoušení elektrostatických vlastností výrobků a materiálů. Podobná metodika měření R_s byla popsána i v publikaci A. Kaynaka, et. al. [6].

V rámci této práce, byla plošná rezistivita měřena dvoubodovou metodou, pomocí planparalelní deskové sondy, která byla k tomuto účelu speciálně vyrobena (VÚTS Liberec a.s. - *obr. 11*). Rozměry, hmotnost i použitý materiál sondy byl volen tak, aby jí bylo možné měřit plošnou rezistivitu nejen běžných funkcionalizovaných tkanin, ale také modifikovaných nanovláknenných vrstev, na které byla též použita. Výkres s vyznačením přesných rozměrů měřicí sondy je uveden v přílohách.

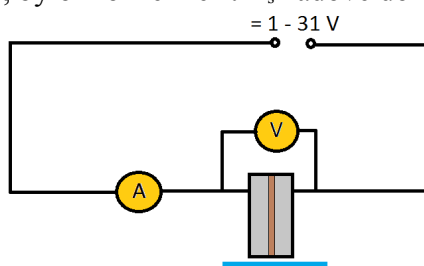
Sonda se skládala ze dvou rovnoběžných broušených desek z nerezové austenitické oceli 17 240 s kontaktními plochami o rozměrech $19,950 \times 9,500 \text{ mm}$, oddělených dielektrickou mezerou (pertinax) o šířce $D = 2,100 \text{ mm}$. Délka styčné hrany elektrody byla tedy $W = 19,950 \text{ mm}$ (změřeno přesně 3D sondou). Hmotnost elektrody s přídatnou zátěží byla 500 g . Vzhledem k uvedeným rozměrům styčných ploch elektrod a celkové hmotnosti sondy, byl působící tlak na rovinný vzorek zhruba $12,9 \text{ kPa}$. Tento tlak byl dostatečný k zajištění dobrého elektrického spojení mezi tkaninou (podloženou skleněnou deskou) a kontakty sondy, bez znatelné deformace vzorku. Kontaktního tlaku podobných hodnot dosahují běžné komerčně dodávané sondy, ať deskového typu, tak i typu koncentračního.



Obr. 11: Detail styčné plochy a uchycení kontaktů měřicí sondy

Sonda byla připojena v sériově s příručním digitálním multimetrem VA18B, který pracoval v režimu mikroampérmetru a na kterém byly odečítány hodnoty proudu I [μA], procházejícím

měřicím obvodem. Elektrický obvod (viz. obr. 12) byl napájen stejnosměrným stabilizovaným laboratorním zdrojem Korad KA3005D (rozsah napětí 0-31 V). Napětí obvodu bylo adjustováno v závislosti na procházejícím proudu tak, aby tento proud nepřekročil hodnotu 60 000 μA . Při překročení této hodnoty bylo pozorováno znatelné zvýšení teploty v místě styku elektrody, vyvolané Joulovým teplem. Tato ohřev, vznikající průchodem proudu v odporovém prostředí, by pro přesnější měření mohl působit rušivě a také destruktivně na zkoumaný materiál. Použité měřicí napětí bylo závislé na orientační zkoušce elektrické vodivosti modifikovaného textilního vzorku provedené příručním multimetrem. Čím lepší elektrickou vodivost vzorek měl, tím bylo použito nižší měřicí napětí a naopak. Vzhledem k velikosti vnitřního odporu multimetru a maximálnímu možnému napětí, bylo možné měřit R_s řádově do hodnot $10^8 \Omega/\text{sq}$.



Obr. 12: Schéma zapojení měřicí elektrody pro měření plošné rezistivity

Rezistance R byla vypočtena na základě Ohmova zákona $R = U/I$ (1), kde U je adjustovaná a změřená hodnota napětí na deskách měřicí sondy a I je proud procházející měřicím obvodem, odečtený z mikroampérmetru. Plošná rezistivita R_s byla následně vypočtena ze vztahu (2).

$$R_s = R \cdot \left(\frac{W}{D} \right) \quad (2)$$

kde W je délka styčné hrany elektrody a D je šířka dielektrické mezery mezi deskami. Samotné měření rezistance bylo realizováno při teplotě 21 °C na vzorcích, ihned po jejich vyjmutí s exsikátoru, kde předtím byly umístěny po dobu 12 hodin. Z toho důvodu byl vliv vzdušné vlhkosti minimální a mohl být zanedbán (relativní vlhkost okolí 38 %). Vnitřní odpor měřicího obvodu sondy měl při výše uvedené vzdušné vlhkosti hodnotu pouze 2 Ω . Tento odpor je vzhledem k značně vysokým hodnotám elektrického odporu funkcionalizovaných textilií zanedbatelný. U každého vzorku bylo změřeno proud I provedeno na 6 různých místech při zachování stejného, vhodně zvoleného napětí U . Ze získaných výsledků byly Ohmovým zákonem (1) vypočteny hodnoty rezistance R všech měřených míst, které byly vztahem (2) přepočteny na hodnoty plošné rezistivity R_s . Z těchto dat byl stanoven aritmetický průměr $\bar{R}_s$ a směrodatná odchylka hodnot δR_s . Nejistota měření zohledňuje pouze směrodatnou odchylku δR_s . S relativní chybou multimetrů nebylo, vzhledem ke značné variabilitě elektrických vlastností na různých místech vzorku, počítáno. Její hodnota je oproti směrodatným odchylkám, daných rozptylem měřených vlastností, zanedbatelná.

5. Výzkumná část, výsledky a jejich diskuse

Následující kapitoly jsou věnovány plnění vlastních výzkumných cílů, diskusi a podrobné teoretické rozpravy dosažených výsledků. Přesné popisy některých klíčových a složitějších experimentů jsou uvedené v rámci *kap. 6. - Experimentální části*.

5.1. *Technické provedení in situ polymerace pyrrolu*

Jak již bylo v teoretické části naznačeno, dělíme technologii elektrochemické přípravy polypyrrolu (PPy) a technologii ryze chemickou. Metodika polyreakce je v případě čistého PPy analogická jako u jeho N, nebo β -substituovaných funkčních derivátů, proto je tato kapitola pro oblast syntézy funkcionalizovaných PPy stěžejní. Funkční skupina vázaná v poloze β či N, nijak průběh polymerace neomezuje [2].

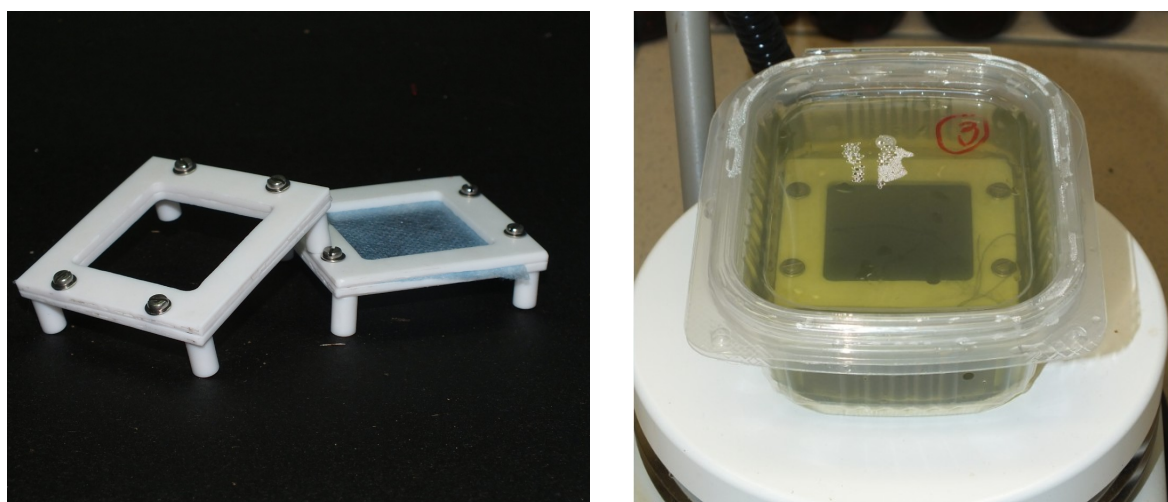
V rámci diplomové práce byla uplatněna tzv. chemická polymerační metoda v roztoku a to jak za přítomnosti substrátu (tzv. *in situ* polymerace na substrátech), tak při jeho absenci (příprava prášků). Při použití této metody dochází k oxidaci monomeru ve vhodném kapalném prostředí, účinkem chemického oxidačního činidla. PPy získaný chemickou metodou dosahuje v porovnání s elektrochemickou nižší vodivosti. Pro získání dobrého výtěžku je důležitý molární poměr oxidovadla a monomeru. Molární poměr závisí kromě použitého oxidovadla také na reakčním prostředí ve kterém polymerace probíhá. Nejčastěji používaným oxidačním činidlem je FeCl_3 . Ve vodném prostředí poskytuje PPy o nejlepší elektrické vodivosti (až 45 S/cm) [2]. Pro vodné prostředí byl stanoven optimální reakční poměr $\text{FeCl}_3/\text{pyrrol}$: 2,33/1 [35]. Pro jiná prostředí je tento poměr různý, např. pro diethylether je 4/1. Pro methanol byl použit poměr 2,33-2,5/1 [36]. Neplatí pravidlo, že čím silnější oxidační činidlo, tím lepší výtěžek a vlastnosti produktu. Naopak, jako vhodná se jeví slabá oxidační činidla. Účinkem slabých oxidovadel vzniká menší počet polymeračních center, ale polymerní řetězce jsou celkově delší a dosahují vyššího stupně konjugace π -systému [2]. Reakční rychlost je závislá na použitém reakčním mediu. V methanolu probíhá polymerace pomaleji, než ve vodném prostředí, v důsledku částečné deaktivace oxidačních schopností oxidovadla, a také díky snížení iontové pohyblivosti [36].

V rámci této práce byla uplatněna metoda polymerace z vodné fáze, s fáze methanolové, tak i z fáze vodně/methanolové za přítomnosti kyseliny p-toluensulfonové jako dopující sloučeniny a oxidačního činidla chloridu železitého. Dodržen byl optimální reakční poměr monomeru, dopantu a oxidačního činidla, uvedený výše. V některých případech byl také přidáván surfaktant, anionaktivní tenzid 1,4-bis(2-ethylhexyl)sulfosukcinát sodný. V případě nanovlákných vrstev PCL bylo úspěšně odzkoušeno vodně/methanolicke reakční prostředí (lepší smáčivost) a v případě tkaného substrátu PET bylo použito prostředí vodné.

5.1.1. Rámeček reaktoru polymerace a polymerační reaktor

Základní problém tenkých nanovláknenných vrstev při reakcích v roztoku tkví v jejich špatných mechanických vlastnostech, které se ještě více zhoršují, jsou-li tyto vrstvy vystaveny kapalinovému prostředí. Vrstva se zde stává příliš poddajnou, a sama se z původního makroskopického tvaru ve tvaru dvourozměrné vrstvy sbaluje do aglomerátu, ze kterého lze pak již jen velmi obtížně získat původní dvoudimenzionální tvar. Pro analytické metody, které byly v této práci použity, je 2D struktura vrstvy požadavkem (měření plošné rezistivity). Z toho důvodu bylo navrženo a vyrobeno (spolupráce VÚTS Liberec a.s.) upínací zařízení pro nanovláknenné vrstvy, nazvané pro účely DP jako „rámeček reaktoru polymerace“ (obr. 13).

Těleso upínacího zařízení se skládá ze dvou teflonových destiček tloušťky 3 mm, které obsahují okénka o rozměrech 40 x 40 mm. Mezi tyto destičky je upínána nanovláknenná vrstva. Výkresová dokumentace tohoto zařízení je uvedena v přílohách. Velikost přípravku se řídila velikostí použité polypropylenové jednorázové nádoby, která měla objem 200 ml. Tento objem byl optimální vzhledem k velikosti vzorků a především vzhledem k požadovaným koncentracím polymeračních lázní. Celá sestava byla pracovně nazvána „polymerační reaktor“.



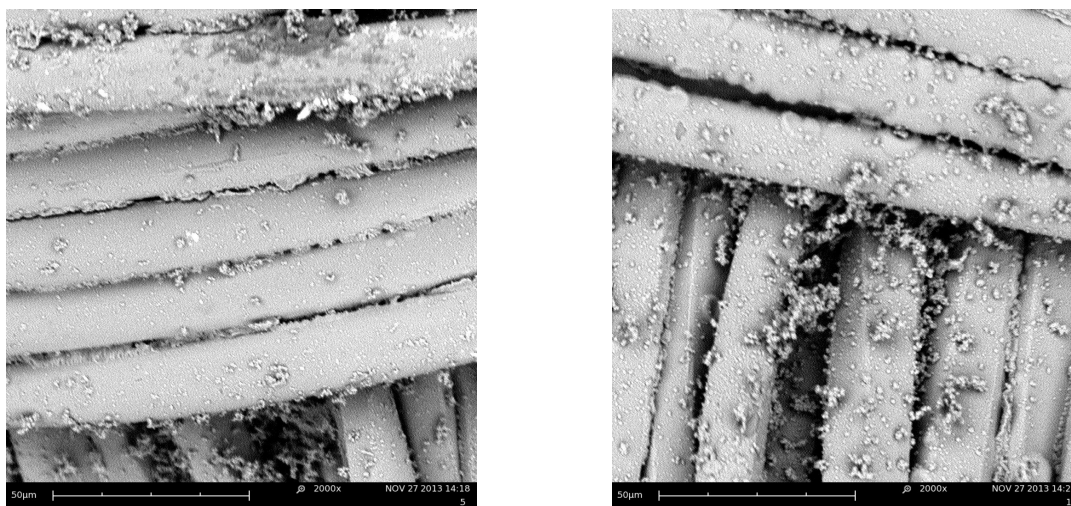
Obr. 13: Rámeček reaktoru polymerace a jeho využití při přípravě PPy v reaktoru.

Jak již bylo zmíněno, materiálem pro výrobu toho přípravku byl zvolen v základu teflon. Ten se vyznačuje svoji netečností vůči rozpouštědlům i kyselinám (možnost čištění v chromsírové kyselině). Přípravek byl konstruován jako stavebnice, spojovací materiálem byla zvolena korozivzdorná ocel se vysokou chemickou stálostí v kyselém prostředí (17 246 – Poldi AKV S). Spojovací prvky pochopitelně nebyly v chromsírové směsi čištěny. Byly však dostatečně odolné, aby vydržely kyselé polymerační prostředí.

5.1.2. Volba postupu a koncentrace

V rámci této práce byly vyzkoušeny 3 odlišné postupy chemické oxidační polymerace pyrrolu ve vodném roztoku v přítomnosti textilního substrátu. V následujícím textu jsou označeny písmeny A, B, C. Ačkoli se jednotlivé postupy ve svém provedení lišily, přesto lze z teoretického pohledu proces polymerizace shrnout obecně do dvou fází. První fáze byla typicky založena na prosycení substrátu vhodnými reakčními komponenty po předem definované době. Během této fáze probíhala spontánní difuze na molekulární úrovni mezi čistým vzorkem a použitým difuzním roztokem. V druhé fázi byl vzorek vystaven iniciačnímu prostředí. Tím došlo k chemické reakci mezi oxidačním činidlem a použitým monomerem a byl zahájen vlastní proces chemické polymerace.

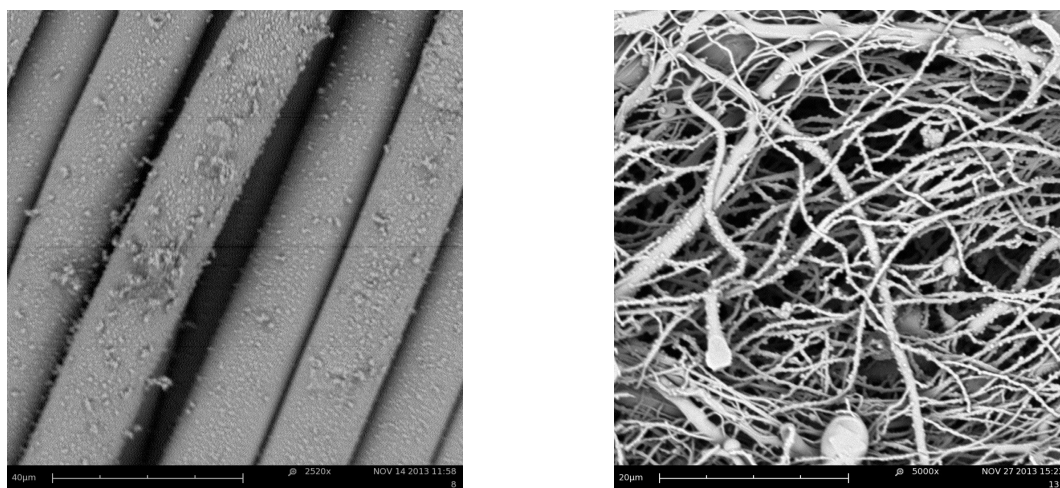
V metodice A byla PET tkanina sycena po dobu 4 hodin v 10 % difuzním roztoku pyrrolu s 5 % povrchově aktivní látky Spolionu 8 ($c = 50 \text{ g/l}$), následně byla vyjmuta, a částečně vysušena při laboratorní teplotě po dobu 15 min. Takto ošetřený vzorek byl umístěn do oxidační lázně ($0,1 \text{ M FeCl}_3$), kde byl ponechán po dobu 24 h při laboratorní teplotě. Během této doby byla polymerační směs míchána magnetickým míchadlem. Vzorek byl poté vyjmut, důkladně promyt dest. vodou a sušen ve vakuu po dobu 24 h (21°C). Tento typ metodiky byl použit pouze u vzorku č. R5. Takto upravený vzorek dosahoval relativně nízké plošné rezistivity ($R_s = 9,3 \cdot 10^3 \Omega/\text{sq.}$). Problémem však byla struktura PPy vrstvy, která měla značně defektní charakter. Typické pro postup A, byla tvorba „můstků“ PPy mezi jednotlivými vlákny (*obr.: 14 vlevo*). I přes relativně dobré elektrické vlastnosti takto získaného materiálu,



Obr. 14: Vlevo PPy povlak u vzorku R5 (met. A), vpravo u vzorku R1 (met. B) 2000x.

Metodika B je založena na výzkumu J. Grégra a M. Martinka a V. Šafářové [33][34], kde byla použita pro přípravu barierových textilií pro stínění elektromagnetického záření. Tkanina byla

v tomto případě nejprve umístěna do roztoku obsahující všechny potřebné reagenty kromě monomeru. Po důkladném nasycení tkaniny v tomto roztoku, byl přidán čistý monomer a následně byl dobře rozmíchán tyčinkou. Polymerační směs byla ponechána v klidu po dobu 24 hodin, následně byl vzorek vyjmut, promyt dest. vodou a vysušen. Tímto postupem byl modifikován pouze vzorek R1. Ze snímku z elektronového mikroskopu je patrné, že PPy vrstva dosahuje větší tloušťky a také se zde objevují defekty jak v podobě aglomerátů, tak i ve vrstvě samotné (puchýřovitá struktura). U vzorku R1 však bylo dosaženo nejnižší plošné elektrické rezistivity R_s a to $2,3 \cdot 10^3 \Omega/\text{sq}$. Této dobré hodnoty bylo pravděpodobně dosaženo díky silnější vrstvě PPy na vláknech. Tento polymerační postup se na základě pořízených dat ukázal, jako ne příliš vhodný pro přípravu homogenních a kompaktních povlaků na jednotlivých vláknech tkaniny, proto také nebyl dále zkoušen. Problémem zde je také nedostatečná homogenizace polymerační lázně. Monomer je přidáván jako poslední a nestihne dostatečně difundovat do substrátu a dokonale se promísit v roztoku polymerační lázně.



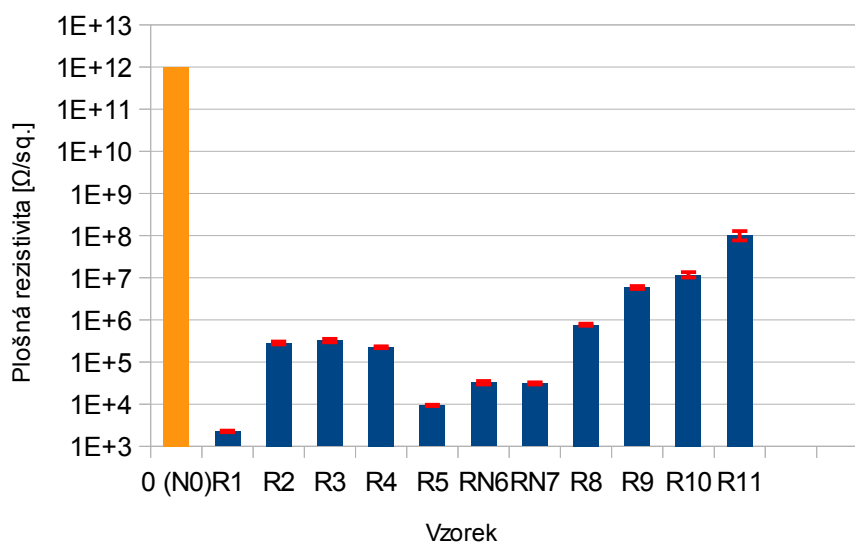
Obr. 15: Vlevo PPy povlak u PET vzorku R9 (met. C), vpravo nanovláknový vz. RN7 (2000x)

Úspěšná byla metodika C. Ta vychází z práce J. Y. Lee, et. al. [5]. PET tkanina byla nejprve sycena v difuzním, relativně velmi zředěném vodném roztoku monomeru (koncentrace okolo $0,01 \text{ mol/dm}^3$ a nižší). Následně byl do této směsi přidán roztok oxidační (kromě oxidovadla obsahoval i dopant – kyselinu p-toluensulfonovou a tenzid). Vzorek během tohoto procesu nebyl vyjímán, a byl během slévání roztoků ponechán v difuzní lázni. Následně byla takto připravená polymerační směs míchána magnetickým míchadlem po dobu 24 h (nebo 120 h), během které došlo k polymeraci pyrrolu na substrátu. Po uplynutí této doby byl vzorek vyjmut, promyt vodou a vysušen. Typické pro tuto metodu byl vznik poměrně tenké PPy vrstvy (řádově do 10 nm). Při vyšších koncentracích pyrrolu (nad $0,01 \text{ mol/dm}^3$)

však přesto docházelo ke vzniku defektů, a to zejména ke vzniku aglomerátů PPy. Zlepšení jakosti PPy povlaku bylo dosaženo snížením koncentrace monomeru až na 0,0004 mol/dm³. Úplného odstranění defektů nebylo dosaženo ani tímto snížením koncentrace – stále vznikaly aglomeráty v prostorách mezi útkem a osnovou tkaniny. Nevýhodou těchto postupů bylo dosažení poměrně vysoké plošné rezistivity. Rezistivita byla o to vyšší, čím nižší byla použita koncentrace monomeru (R_s řádově 10⁵-10⁷ Ω/sq. - patrně zejména R8-R11). Při použití nižší koncentrace monomeru bylo dosaženo tenčích PPy vrstev. Metodika C byla nakonec vybrána jako nejvhodnější, a její varianty byly použity pro všechny další pokusy s povlakováním vlákenných substrátů. Byla také zkušebně vyzkoušena při povlakování PCL nanovlákných vrstev (RN6, RN7). Problémem PCL nanovláken však byla horší smáčivost ve vodném prostředí. Pro pozdější přípravu kopolymerních vrstev bylo vodné reakční medium naprosto nevhodné i z důvodu omezené rozpustnosti funkcionalizovaných monomerů ve vodě.

Tab.: 1: Plošné rezistivity čistého vlákenného substrátu 0 (N0) a vzorků R1-R11

	Vzorky											
	0 (N0)	R1	R2	R3	R4	R5	RN6	RN7	R8	R9	R10	R11
R_s [Ω/sq.]	1,0E+12	2,3E+03	2,8E+05	3,3E+05	2,2E+05	9,3E+03	3,3E+04	3,1E+04	7,7E+05	5,9E+06	1,2E+07	1,0E+08
δR_s [Ω/sq.]		1E+02	2E+04	3E+04	1E+04	3E+02	3E+03	2E+03	5E+04	5E+05	2E+06	3E+07



Obr. 16.: Graf plošných rezistivit vzorků R1-R11 a čistého vlákenného substrátu (0, N0) [34].

Dále je zobrazena tabulka 2 se základním registrem vzorků tohoto oddílu experimentů.

Tab.: 2. Složení polymeračních lázní a volba technologického postupu

Vzorek		Metodika				Difuzní lázeň								Oxidační lázeň			
Č.	Substrát	Upnutí	Postup	T [hod]	t [°C]	Rozpouštědlo		Spolion 8 50 g/l		Pyrrol [μl]		pTSA		Rozpouštědlo		FeCl ₃	
						typ	[ml]	[μl]	[mmol]	[μl]	[mmol]	[g]	[mmol]	typ	[ml]	[g]	[mmol]
R1	PET tkanina	N	B	24	21	-	-	400	0,04	400	5,77	1,2000	6,31	DI VODA	200	2,1760	13,41
R2	PET tkanina	N	C	24	21	DI VODA	100	1000	0,10	48,5	0,70	0,1330	0,70	DI VODA	100	0,2645	1,63
R3	PET tkanina	A	C	24	21	DI VODA	100	1000	0,10	48,5	0,70	0,1330	0,70	DI VODA	100	0,2645	1,63
R4	PET tkanina	A	C	24	21	DI VODA	100	2000	0,20	97	1,40	0,2660	1,40	DI VODA	100	0,5290	3,26
R5	PET tkanina	N	A	24	21	DI VODA	8,5	500	0,05	1000	14,41	1,0000	5,26	DI VODA	200	3,2441	20,00
RN6	PCL nanovlákná	A	C	24	21	DI VODA	100	1000	0,10	48,5	0,70	0,1330	0,70	DI VODA	100	0,2645	1,63
RN7	PCL nanovlákná	A	C	24	21	DI VODA	100	1000	0,10	48,5	0,70	0,1330	0,70	DI VODA	100	0,2645	1,63
R8	PET tkanina	N	C	120	21	DI VODA	100	750	0,076	36,5	0,53	0,0997	0,52	DI VODA	100	0,1984	1,22
R9	PET tkanina	N	C	120	21	DI VODA	100	500	0,051	24,5	0,35	0,0665	0,35	DI VODA	100	0,1323	0,82
R10	PET tkanina	N	C	120	21	DI VODA	100	250	0,025	12	0,18	0,0333	0,18	DI VODA	100	0,0661	0,41
R11	PET tkanina	N	C	120	21	DI VODA	100	125	0,013	6	0,09	0,0167	0,09	DI VODA	100	0,0331	0,20

A = ano, N = ne

DI VODA – deionizovaná H₂O

Na základě zjištěných dat lze za nejvhodnější koncentraci monomeru pyrrolu pro povlakování PET tkanin považovat $c = 0,0018 \text{ mol/dm}^3$ - to odpovídá vzorku R9 (24,5 μl pyrrolu na 200 ml celkového obj. polymerační lázně). U tohoto vzorku bylo sice dosaženo horších elektrických vlastností, avšak kvalita připraveného PPy povlaku byla velmi dobrá, s minimem poruch (obr. 15 vlevo). Podrobný předpis *in situ* polymerace pyrrolu metodikou C, je pro případ vzorku R9 uveden v experimentální části.

Na základě počátečních experimentů bylo také zjištěno, že substráty na bázi tkaniny PET není vhodné před polymerací upínat do polymeračního rámečku (výsledná struktura povlaku obsahovala řadu defektů – R3 a R4, povlak nebyl kompaktní – viz elektronická příloha - CD), naopak upnutí nanovlákných vrstev je vhodné a nutné (RN6 a RN7) z hlediska jejich strukturně-mechanických vlastností.

Optimální koncentrace monomeru pro povlakování PCL nanovláken v tomto oddílu nebyla zjišťována. Jelikož u tlustších vrstev PCL bylo špatné smáčení vodnými polymeračními roztoky, bylo nutné toto prostředí nahradit vodně/methanolickým, kde proces polymerace PPy probíhá výrazně pomaleji [36] (viz kap. 5.5.)

5.2. Povrchová úprava PET tkanin před polymerací pyrrolu

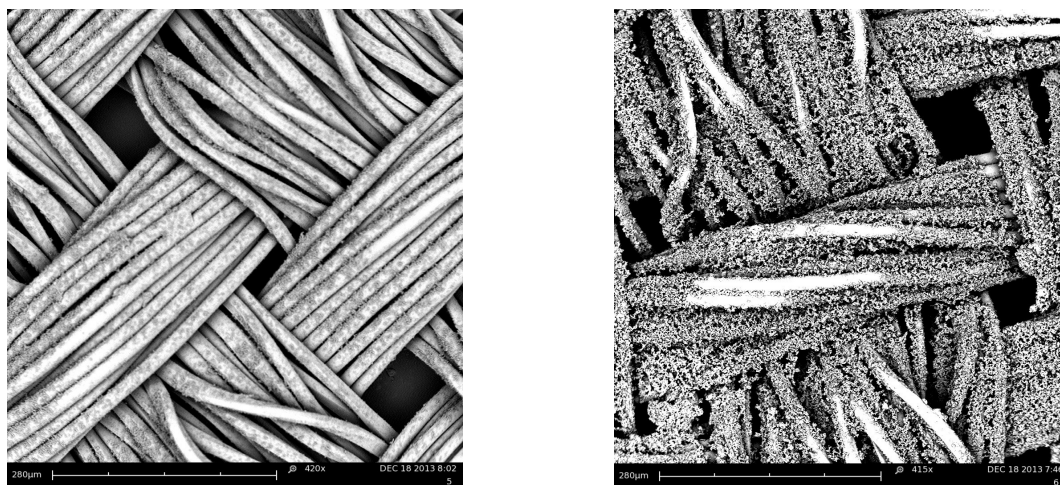
V této kapitole byl hledán způsob, jak metodikou C (popsanou v předchozí kapitole) připravovat kvalitní PPy povlaky na PET tkaninách a jak u nich dosáhnout vyšší elektrické vodivosti. Jinými slovy, byl hledán takový způsob *in situ* polymerace, kterým by bylo možné vytvořit povlak PPy tlustší než v případě vzorku R9 a zároveň se vyhnout nežádoucím defektům – aglomerátům, který u vzorků s vyšší koncentrací monomeru vznikaly (R2, R8). Toto bylo řešeno chemickou úpravou povrchu vlákenného PET substrátu.

Byly provedeny dva typy úprav povrchu PET tkanin před tvorbou PPy vrstvy. Úprava povrchu před polymerací pyrrolu byla provedena jak čistými rozpouštědly tak chemickými reaktivními činidly. První typ úpravy byl založen na změnách ve struktuře povrchu vyvolaných např. bobtnáním, či pouhým odmaštěním substrátu. Druhý typ předpolymerizační úpravy byl založen na chemické reakci esterové skupiny polyethylenglykoltereftalátu v povrchových vrstvách tkaniny s chemickými reagens: hydroxidem sodným, methanolátem sodným a methylmagnesiumjodidem, za účelem vytvoření nových funkčních skupin. Seznam vzorků, typy jejich úprav a případné povlakování PPy je uvedeno v tab. 3.

Tab. 3: Seznam základních vzorků chemické předúpravy PET tkanin

č.	doba předúpravy	činidlo	PPy povlak	
T1	-	-	ne	Účinek čistých rozpouštědel
T2	5 min	aceton	ne	
T3	5 min	hexan	ne	
T4	5 min	-	ano	
T5	5 min	aceton	ano	
T6	5 min	hexan	ano	
T7	1 hod	NaOH	ne	Účinek chemického reagens
T8	4 hod	NaOH	ne	
T9	22 hod	NaOH	ne	
T10	1 hod	MeONa	ne	
T11	4 hod	MeONa	ne	
T12	22 hod	MeONa	ne	
T13	1 hod	MeMgl	ne	
T14	4 hod	MeMgl	ne	
T15	22 hod	MeMgl	ne	
T16	1 hod	NaOH	ano	
T17	4 hod	NaOH	ano	
T18	22 hod	NaOH	ano	
T19	1 hod	MeONa	ano	
T20	4 hod	MeONa	ano	
T21	22 hod	MeONa	ano	
T22	1 hod	MeMgl	ano	
T23	4 hod	MeMgl	ano	
T24	22 hod	MeMgl	ano	

Nejprve byl prověřen vliv čistého rozpouštědla na PET vzorky. Byla použita rozpouštědla polární – aceton (T2) a nepochární – hexan (T3), ve kterých byly vzorky 5 minut macerovány. Poté byly vzorky vysušeny ve vakuu po dobu 24 h. Upravené vzorky nevykazovaly známky jakýchkoliv morfologických změn a poškození vláken (pozorování SEM). Následně byla na těchto vzorcích provedena polymerizace pyrrolu *in situ*. Při pozorování PPy povlaku SEM, byly zjištěny zásadní změny ve struktuře připravené PPy vrstvy (vzorky T5 a T6).



Obr. 17: Vlevo T5 (předúprava aceton), vpravo T6 (předúprava hexan) 2000x

Z pořízených snímků (obr. 17) je patrné, že polarita použitého rozpouštědla má pro předúpravu PET zásadní vliv na jakost PPy vrstvy. Použití polárních rozpouštědel (aceton) dává mnohem kvalitnější povlaky, než použití nepochárních rozpouštědel. Rozdíly v plošné elektrické rezistivitě nebyly u vzorků T5 a T6 významné. Je možné se domnívat, že tyto efekty jsou způsobené rozdílným odmaštěním povrchu PET acetonem a hexanem. Vliv může mít také nabobtnání povrchových vrstev polyesteru, což je typické zvláště pro aceton.

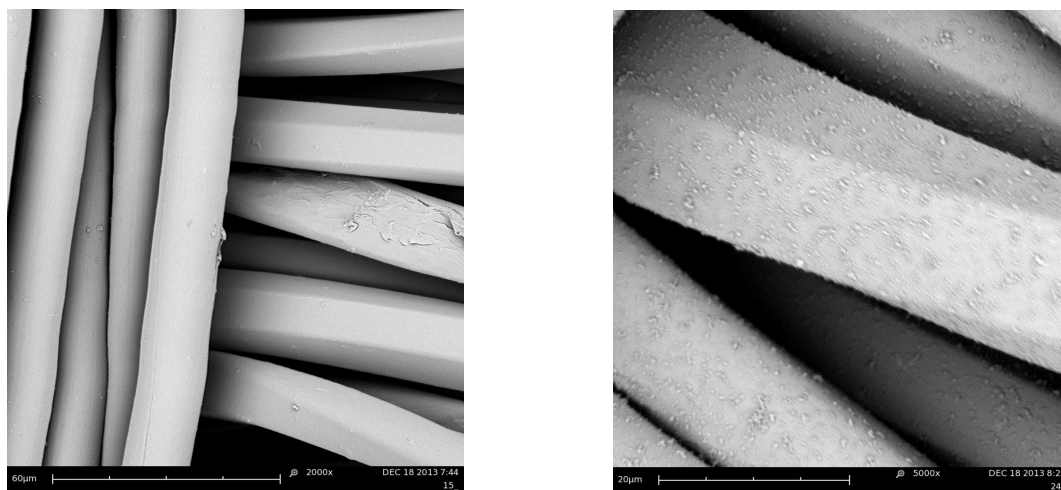
V dalším kroku byla provedena série úprav chemickými činidly s cílem zvýšit polaritu povrchu tvorbou aktivních funkčních skupin porušením esterové vazby. Byla použita tato činidla: 0,1 M vodně/methanický (1:1) roztok NaOH, 0,1 M roztok methanolátu sodného (CH_3ONa) v bezvodém methanolu a 0,1 M roztok methylmagnesiumjodidu (CH_3MgI) v roztoku bezvodého diethyletheru. Vzorky v těchto činidlech byly macerovány po dobu 1, 4 a 22 hodin. Poté byly promyty čistými rozpouštědly (methanol, či ether), 0,01 M kyselinou solnou a poté 3 x deionizovanou vodou. Následně byly vzorky povlakovány polypyrrolem stejně jako vzorky T5 a T6. Přehled všech připravených vzorků je uveden v tabulce 3.

U upravených tkanin (bez PPy povlaku) byla provedena SEM a FTIR, u vybraných povlakovaných tkanin polypyrrolem – SEM, měření plošné rezistivity a FTIR.



Obr. 18: Vlevo T9 (NaOH 22h), vpravo T12 (CH₃ONa 22h) 2000x

Z pořízených snímků upravených PET tkanin (bez PPy) byly zjištěny rozdíly v morfologii. Změny byly pozorovatelné pouze u vzorků s nejdelšími časy úpravy (tj. 22 hodin). Roztok NaOH v použité koncentraci působí na vlákna tkaniny relativně bez viditelného poškození, taktéž roztok CH₃MgI. U těchto úprav byly pozorovatelné pouze velmi malé morfologické změny vláken v podobě pórů o velikosti desítek nanometrů. Destruktivně na PET vlákna působí roztok CH₃ONa. Při jeho použití je patrný nárůst pórovitosti vláken, jejich lámavost a také zhoršení mechanických vlastností. Rozdíly jsou dobře patrné z obr. 18 a 19.



Obr. 19: Vlevo T15 (CH₃MgI 22h) 2000x, vpravo T24 (T15 s povlakem PPy) 5000x

Na takto povrchově upravených tkaninách byla provedena *in situ* polymerace PPy. U všech vzorků, kde byla provedena úprava chemickým činidlem došlo k výraznému zlepšení jakosti polymerního povlaku, což dokládá snímek vzorku T24 – obr. 32. Předpokládáme, že vlivem rozštěpení esterových vazeb došlo k tvorbě nových funkčních skupin, které zvýšily polaritu povrchu a tím zlepšily adhezi PPy. Další SEM snímky jsou uvedeny v přílohách.

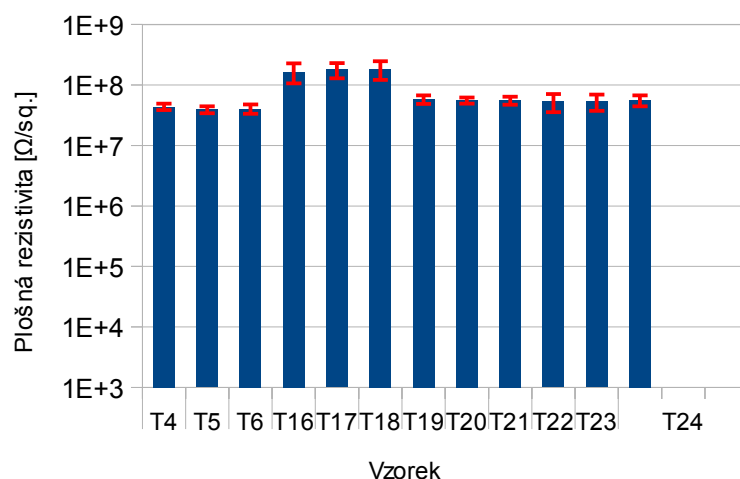
U upravených tkanin byla provedena také infračervená spektrometrie, jejímž účelem bylo jednak potvrzení, zda se skutečně jedná o PPy povlak, a jednak u vzorků bez povaků byly hledány stopy po rozštěpených esterových vazbách (především volné karboxyly a hydroxyly). Změny ve spektrech vzorku T1 (neupraveného) a vzorků upravených nebyly patrné a to pravděpodobně z důvodu malé koncentrace povrchových defektů esterových vazeb.

PPy povlak byl FTIR potvrzen (vybrán vzorek T4), toto spektrum je zobrazeno na obr. 27. Pro přítomnost PPy je typický výrazný absorpční pás při 1500 - 1550 cm^{-1} , který odpovídá valenčním vibracím C=C a C=N a dále pak pás vibrací skeletu PPy při cca 950 cm^{-1} . Pro PET substrát a jiné polyestery obecně, je typický pás valenčních vibrací C=O při cca 1750 cm^{-1} . Tento pás je i velmi výrazný u PET vzorků s PPy povlakem.

Rozdíly v rezistivitách u povlakovaných vzorků nejsou příliš významné. Vzorky dosahují poměrně vysokých rezistivit R_s (řádově 10^7 - 10^8 $\Omega/\text{sq.}$). Vyšší rezistivitu mají pouze vzorky upravené hydroxidem sodným (T16-18). Zde pravděpodobně byla vrstva PPy slabší než u jiného typu úpravy (vizuálně měly jiný odstín černi).

Tab. 4: Plošné rezistivity vzorků T4-T6 a vzorků T16-T24

	Vzorky											
	T4	T5	T6	T16	T17	T18	T19	T20	T21	T22	T23	T24
R_s [$\Omega/\text{sq.}$]	4,4E+07	3,9E+07	4,1E+07	1,7E+08	1,8E+08	1,8E+08	5,8E+07	5,6E+07	5,6E+07	5,3E+07	5,4E+07	5,6E+07
δR_s [$\Omega/\text{sq.}$]	5E+06	5E+06	7E+06	6E+07	5E+07	6E+07	9E+06	6E+06	8E+06	2E+07	2E+07	1E+07



Obr. 20.: Graf plošných rezistivit vzorků T4-T6 a vzorků T16-T24

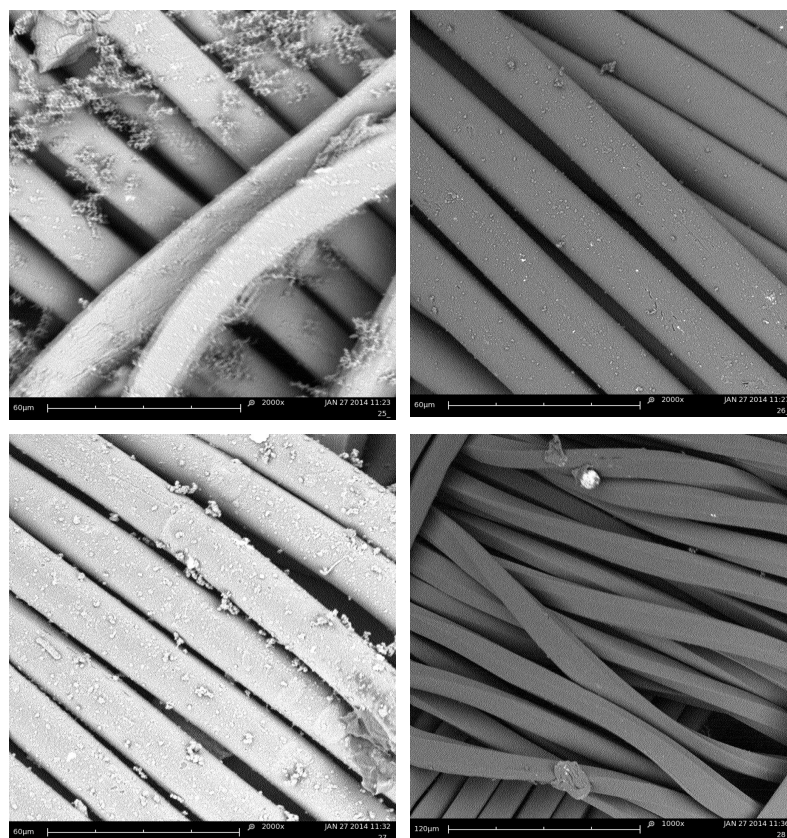
Další část experimentů byla věnována pokusům o přípravu tlustších vrstev PPy za účelem získání materiálu s nižší plošnou rezistivitou (lépe elektricky vodivého) při zachování minima strukturních vad povlaku. Předpoklad byl, že vrstva u upravených tkanin bude stabilnější než v případě neupravených, z důvodu vyšší polarizace povrchu. Vzorky T25-T27

byly upravené roztokem 0,1 M NaOH po dobu 22 hod. T28-T30 0,1 M roztokem CH_3MgI po stejnou dobu. Následně na nich byly připravovány povlaky PPy. Přesné navážky složek polymeračních lázní jsou uvedeny v *tab. 5*. Použitý postup byl stejný jako u všech předchozích vzorků a je uveden v experimentální části. Připravené produkty byly zkoumány elektronovou mikroskopií a také byla změřena jejich plošná rezistivita.

Tab. 5: Polymerační postupy pro přípravu tlustších vrstev PPy

Předúprava PET tkaniny				Polymerace PPy			
č.	čínidlo	T [hod]	c [mol/l]	pyrrol [μl]	FeCl_3 [g]	pTSA [g]	obj. lázně [ml]
T25	NaOH	22	0,1	49	0,2669	0,1343	200
T26	NaOH	22	0,1	97	0,5284	0,2659	200
T27	NaOH	22	0,1	250	1,3619	0,6854	200
T28	MeMgI	22	0,1	49	0,2669	0,1343	200
T29	MeMgI	22	0,1	97	0,5284	0,2659	200
T30	MeMgI	22	0,1	250	1,3619	0,6854	200

Dobrá kvalita PPy povlaku byla z pořízených snímků zřejmá především u vzorků T26 a T29 (*obr. 21*). Nešlo zde o náhodný výsledek, experiment byl 2 x reprodukován. Na těchto vzorcích bylo minimum defektů v podobě aglomerátů. Nenacházely se téměř žádné aglomeráty v prostoru mezi útkem a osnovou v tkanině. Ostatní vzorky měly podobnou strukturu jako na *obr. 21* zobrazené T25 a T27. Jejich snímky jsou zobrazené v přílohách.

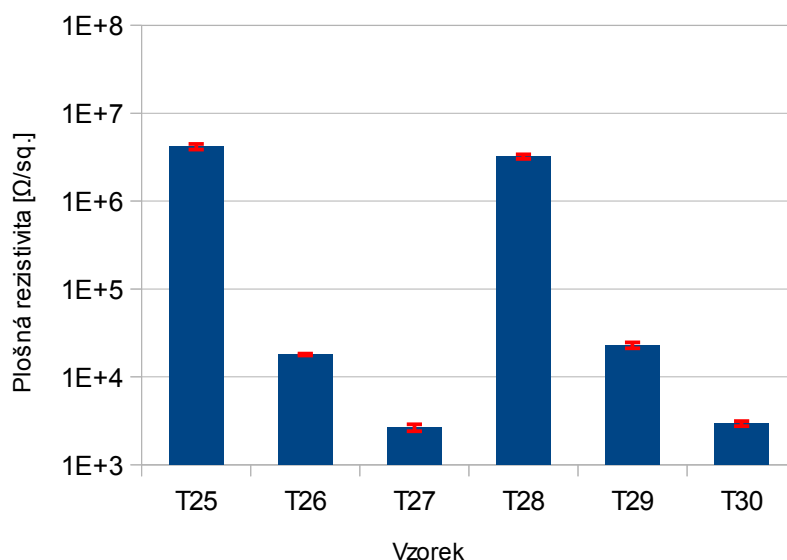


Obr. 21: Vlevo nahoře T25, vpravo nahoře T26, vlevo dole T27, vpravo dole T29 (2000x)

Zlepšenou kvalitu povlaku lze vysvětlit lepší adhezí PPy vrstvy k substrátu, možná i vznikem kovalentní vazby mezi polyesterovým substrátem a vznikajícím polymerem (*kap. 5.2.1.*) Plošná rezistivita připravených materiálů T25-T30 koreluje s použitou koncentrací pyrrolu v polymerační směsi (resp. tloušťkou PPy povlaku). Při vyšší koncentraci vzniká PPy povlak s nižší rezistivitou, je zde však riziko vzniku defektů. U vzorků T26 a T29 bylo dosaženo R_s řádově $10^4 \Omega/\text{sq.}$ což poukazuje na materiál s dobrou elektrickou vodivostí a zároveň minimem vad.

Tab. 6: Plošné rezistivity vzorků T25-T30

Vzorky						
	T25	T26	T27	T28	T29	T30
$R_s [\Omega/\text{sq.}]$	4,2E+06	1,8E+04	2,7E+03	3,2E+06	2,3E+04	2,9E+03
$\delta R_s [\Omega/\text{sq.}]$	3E+05	5E+02	2E+02	2E+05	2E+03	2E+02



Obr. 22: Graf plošných rezistivit vzorků T25-T30

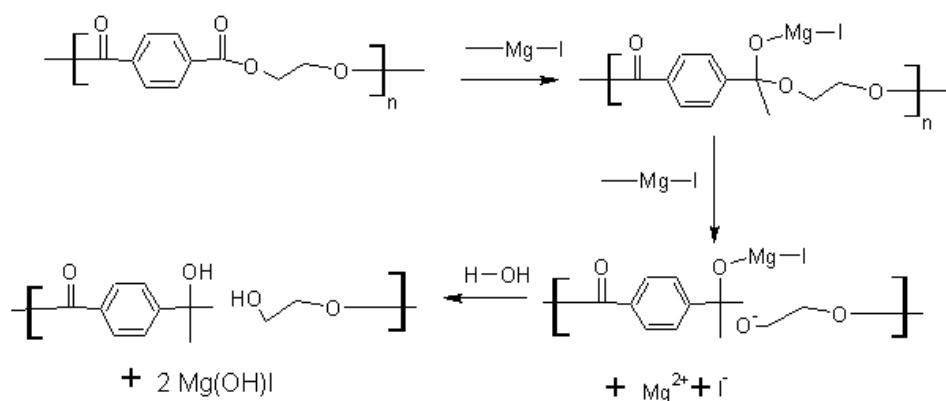
Na základě zjištěných poznatků, lze tvrdit, že ze zkoušených činidel se optimální povrchová úprava PET tkaniny provede působením 0,1 M NaOH, nebo 0,1 M CH_3MgI po dobu 22 hodin. Pro kvalitní PPy povlak je pak optimální koncentrace v polymerační lázni $0,007 \text{ mol/dm}^3$ (97 μl pyrrolu / 200 ml celk. obj. lázně) a použití způsobu přípravy metodou C.

5.2.1. Chemická podstata a důsledky povrchových úprav PET

Předpokládané reakce polyethylenglykoltereftalátu s alkoholátem sodným, hydroxidem sodným a methylmagnesiumjodidem vycházejí ze základních znalostí o chemii organických a polymerních látek a některé z nich (NaOH) (Sun et. al. [37]) byly využity pro povrchovou úpravu ϵ -polykaprolaktonu. Aplikace alkalického alkoholátu a Grignardova činidla jako aktivačních činidel polyesterů nebyla dosud popsána.

Reakce s methylmagnesiumjodidem (Grignardovo činidlo - MeMgI)

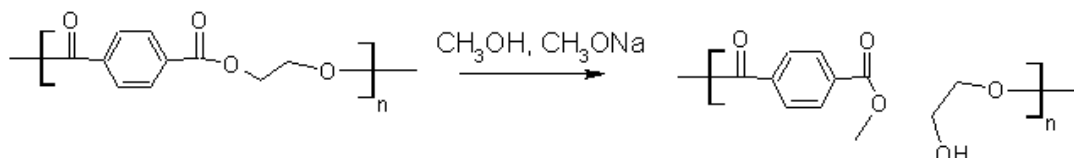
Reakce Grignardova činidla s esterem karboxylové kyseliny poskytuje terciální alkohol. Nejprve dochází k adici Grignardova činidla na karbonylovou skupinu. Vzniklý addukt však ihned reaguje s další molekulou organokovu, což vede ke vzniku alkoholátového aniontu. Účinkem vody na vázaný organokov vzniká terciální alkohol a z alkoholátového aniontu primární alkohol [38].



Obr. 23: Předpokládaná reakce PET s CH_3MgI

Reakce s methanolátem sodným (MeONa)

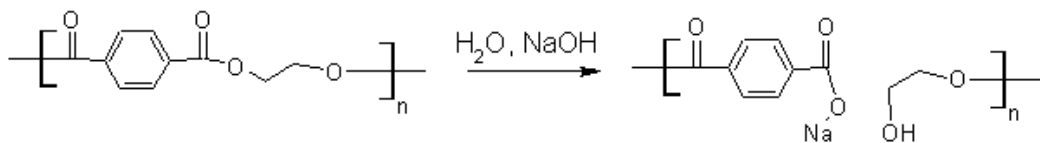
U polyethylenglykoltereftalátu dochází v přítomnosti alkoholu a alkalického alkoholátu k transesterifikaci. V tomto případě dojde k rozštěpení esterové vazby přičemž vzniká polymerní methylester a volný alkohol [38].



Obr. 24: Předpokládaná reakce PET s CH_3ONa

Reakce s alkoholickým hydroxidem sodným

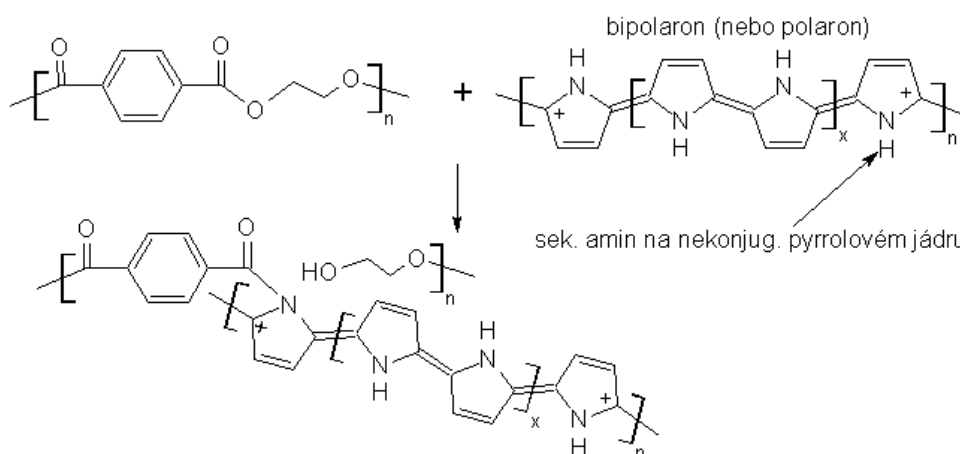
Reakce PET s alkalickým louhem je klasický případ bazické hydrolyzy esterů. Dochází při tom k adici hydroxylového aniontu na uhlík karboxylu. Následně se z tohoto tetraedrického meziproductu odštěpí alkohol a produktem je sůl karboxylové kyseliny [37][38].



Obr. 25: Předpokládaná reakce PET s roztokem NaOH

Reakce mezi polypyrrolem a polyesterem

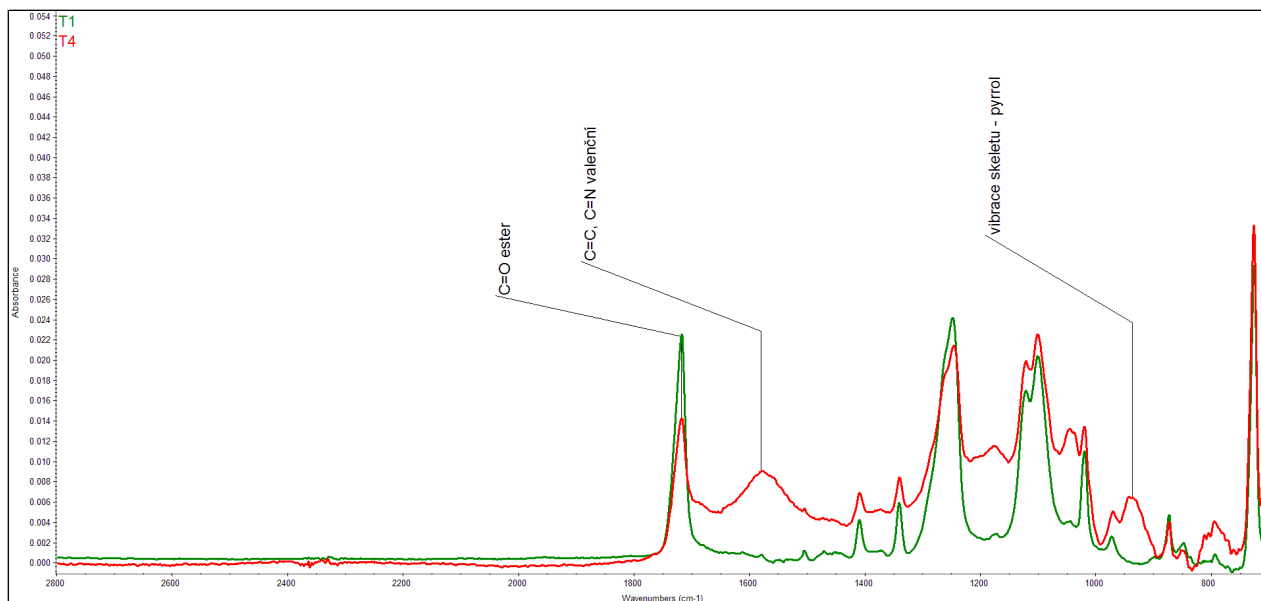
V oxidovaném (dopovaném) stavu se polypyrrol vyskytuje jako polaron (kation-radiál), či jako bipolaron (dikationt). Vzhledem k přítomnosti kyseliny p-toluensulfonové ve všech shora zmíněných případech lze předpokládat, že PPy je alespoň částečně v této formě. To nabízí vysvětlení proč je kvalita PPy vrstev na chemicky upravovaných površích PET kvalitnější. Schematické znázornění bipolaronu (obr. 2) ukazuje dva relativně stabilní, delokalizované kationty allylového typu, v jejichž sousedství je sekundárně aminová skupina >NH. Předpokládáme, že toto uskupení je zodpovědné za podstatně pevnější vazbu PPy vrstvy s PET podložkou, která po povrchové úpravě obsahuje zvýšené množství funkčních skupin s volnými elektronovými páry (ester, alkohol, ether) nebo dokonce se záporným nábojem (sůl karboxylové kyseliny). Lze si navíc i představit situaci, kdy dojde ke vzniku kovalentní vazby, jak je na obr. 26 schematicky znázorněno.



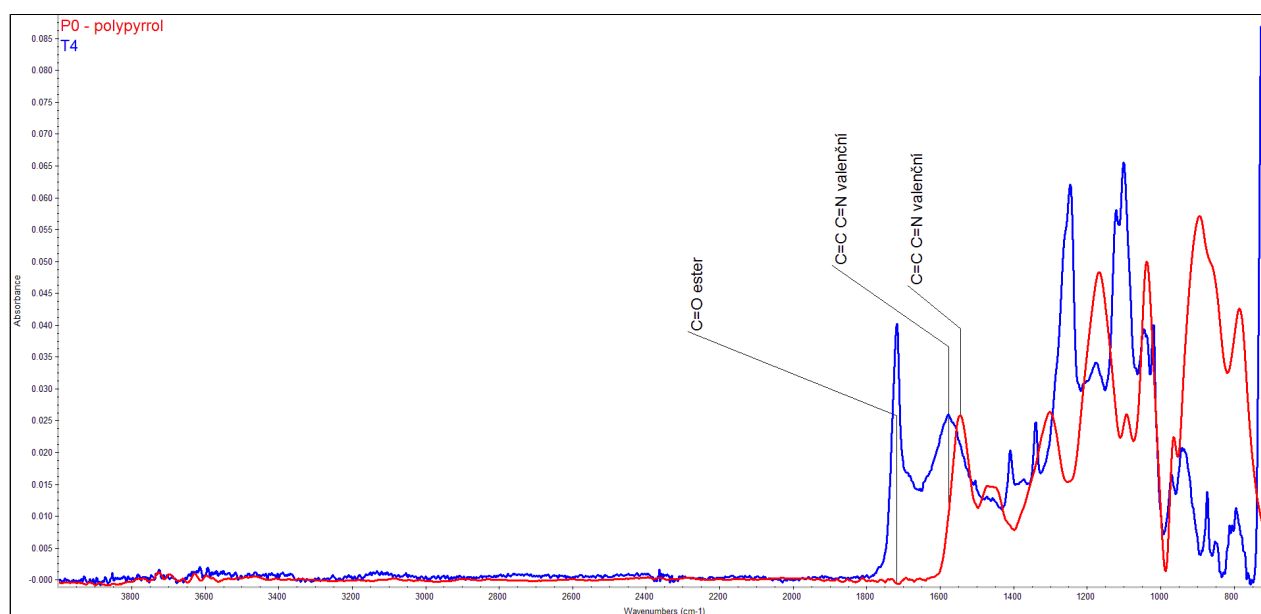
Obr. 26: Možná reakce mezi oxidovanou formou PPy a esterovou funkcí PET.

Tato představa není v rozporu s pořízenými infračervenými spektry a ani s termogravimetrickými (TG) křivkami. IČ spektrum polypyrrolu obsahuje tyto charakteristické

absorpční pásy: v oblasti okolo $1530\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ leží pás $\text{C}=\text{C}$ připisovaný chinoidní oxidované struktuře polypyrrolu, v okolí 1470 cm^{-1} pak nacházíme vibrace $\text{C}-\text{N}$ vazby pyrrolového cyklu, pásy 1295 , 1170 , 1030 a 910 cm^{-1} odpovídají rovinným a mimorovinným vibračním vazby $>\text{C}-\text{H}$ [21]. Na *obr. 27* a *28* tyto vibrační pásy nacházíme. Navíc je z *obr. 28* zřejmé, že pás náležející chinoidní struktuře polypyrrolu je v případě spektra PPy na PET substrátu posunut do oblasti vyšších vlnočtů (až 1600 cm^{-1}), což podporuje možnost jeho interakce s povrchově upraveným polyesterem.



Obr. 27: IČ spektrum *čisté PET tkaniny T1* a *tkaniny s povlakem PPy (T4)*



Obr. 28: IČ spektrum *čistého PPy (P0)* a *tkaniny PET s povlakem PPy (T4)*

Sample: PPY N2
Size: 1.0120 mg
Directory: C:\...\Martinek\2014-01-28 PPY PCL\data
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39
Comment: PPY (polypyrrol);

The plot displays two curves against temperature from 0 to 700 °C. The left y-axis represents Weight (%) from 70 to 110, and the right y-axis represents Deriv. Weight (%/°C) from 0.00 to 0.20. The green curve (TGA) starts at 100% weight and shows a gradual decrease to approximately 75% at 650 °C. The blue curve (DTG) shows a sharp initial drop from 0.15 to 0.02, followed by a broad peak around 300 °C and a secondary peak around 600 °C.

Temperature (°C)	Weight (%)	Deriv. Weight (%/°C)
0	100.0	0.15
100	97.0	0.02
200	94.0	0.04
300	89.0	0.06
400	85.0	0.04
500	81.0	0.03
600	77.0	0.05
650	75.0	0.04

Universal V4.5A TA Instruments

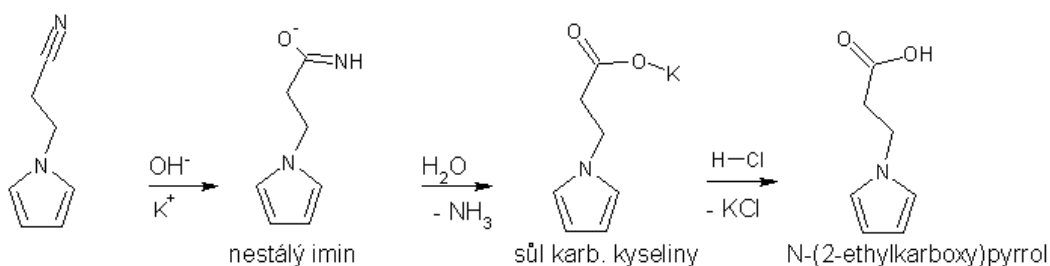
44

5.3. Funkční deriváty pyrrolu a jejich způsoby přípravy

Byly syntetizovány dvě skupiny derivátů pyrrolu. Šlo o sloučeniny pyrrolu se substitucí v poloze N a β pyrrolového jádra.

5.3.1. Deriváty se substitucí na dusíku

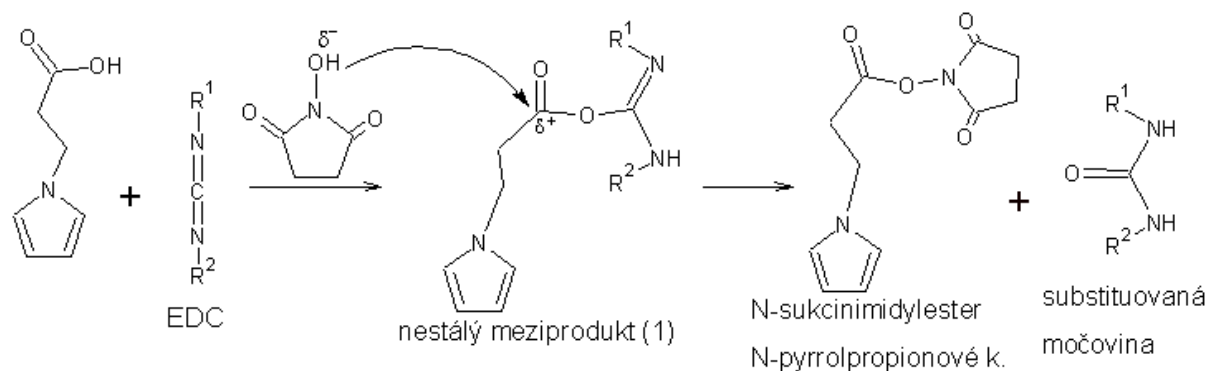
Prvním připravovaným a také nejjednodušejí izolovatelným funkčním derivátem byla kyselina N-pyrrolyl-propionová (jinak též nazývána N-pyrrolpropionová) [24]. K její přípravě byl použit komerčně dostupný N-(2-kyanoethyl)pyrrol. Jeho hydrolýzou vodným roztokem hydroxidu draselného vzniká draselná sůl N-pyrrolyl-propionové kyseliny a uniká amoniak. Ze soli je volná kyselina vytěsněna okyselením kyselinou chlorovodíkovou.



Obr. 31: Schéma syntézy N-pyrrolpropionové kyseliny.

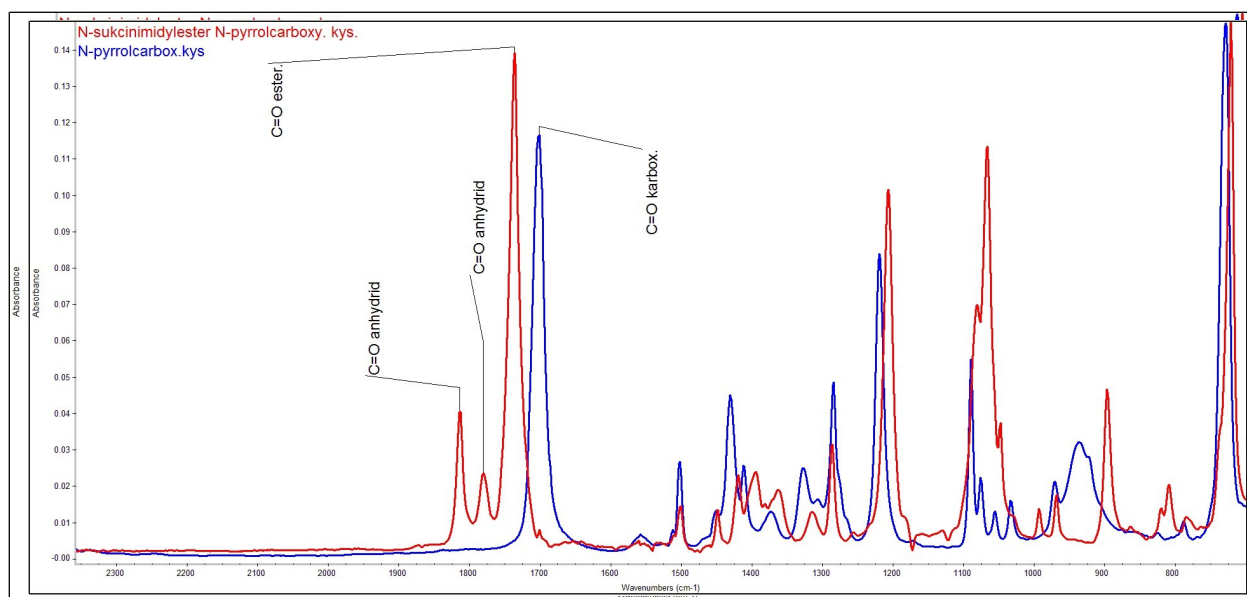
Kyselina N-pyrrolyl-propionová (Py-N-COOH), byla izolována krystalizací z heptanu a získána ve výtěžku 79,8 %. IČ spektrum odpovídalo předpokládané struktuře. Pro N-pyrrolyl-propionovou kyselinu je typický výrazný pás při 1700 cm^{-1} odpovídající C=O karboxylu, naopak je absence pásů typických pro sekundární amin (okolo 3400 cm^{-1}), to svědčí pro obsazenost N polohy pyrrolu. Oproti výchozí látce N-(2-kyanoethylpyrrolu) došlo k zániku pásu v oblasti cca 2200 cm^{-1} , který je typický pro nitrilovou skupinu -CN. Byl stanoven bod tání $65\text{--}66\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Z N-pyrrolyl-propionové kyseliny byl následně připravován aktivní N-sukcinimidylester N-pyrrolyl-propionové kyseliny (Py-N-NHS). Ten vznikl reakcí N-pyrrolyl-propionové kyseliny s N-hydroxysukcinimidem (NHS) ve vodném roztoku za přítomnosti činidla 1-ethyl-3-(3dimethylaminopropyl)karbodiimidu hydrochloridu (EDC) [25]. Karbodiimid EDC reaguje s karboxylem kyseliny a mění elektronovou hustotu v okolí uhlíku karbonylu (vzniká zde δ^+), tento uhlík s kladným parciálním nábojem pak ochotně reaguje s nukleofilními činidly. Nukleofilem je zde hydroxylová skupina N-hydroxysukcinimidu. Za současného odštěpení substituované močoviny vzniká aktivní ester (obr. 32).



Obr. 32: Rovnice syntézy N-sukcinimidylesteru N-pyrrolyl-propionové kyseliny.

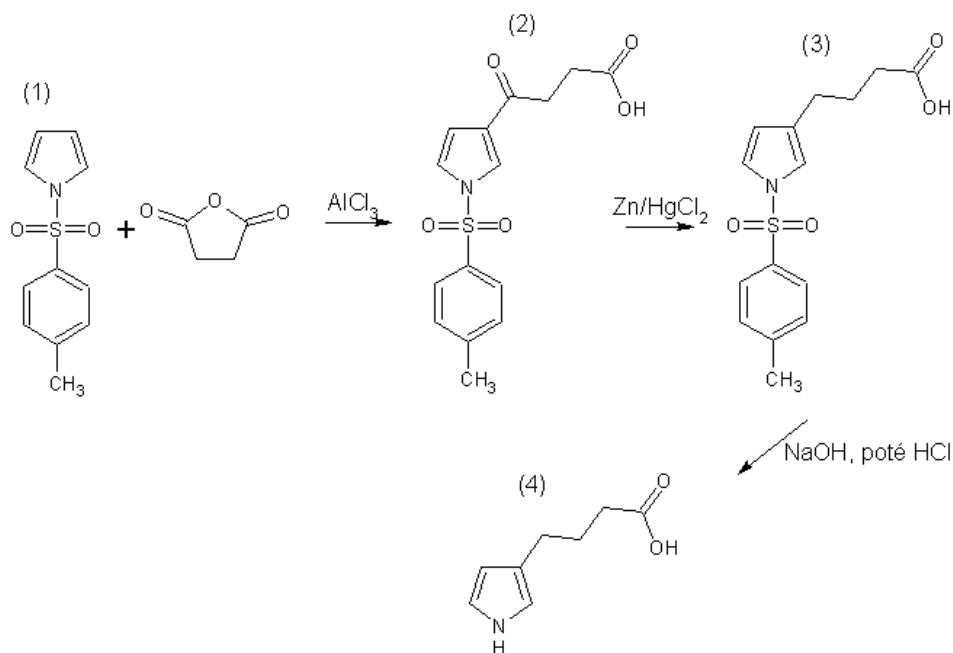
Ester byl získán v podobě jemné krystalické, ve vodě nerozpustné sraženiny. Ta byla snadno oddělitelná filtrací od rozpustných vedlejších produktů. Výtěžek 93,3 %. Byl stanoven bod tání 159 °C. IČ spektrum pro tento ester je typické svými třemi absorpčními maximy v polohách, které odpovídají karbonylovým skupinám C=O anhydridu, typickými pro sukcinimidový skelet (1820 a 1790 cm⁻¹) a C=O esteru (1740 cm⁻¹). Opět je zde nepřítomnost pásů v oblasti 3400 cm⁻¹, která svědčí o obsazenosti dusíku na pyrrolu funkční skupinou.



Obr. 33: IČ spektrum N-pyrrolpropionové kyseliny a jejího aktivního esteru N-Py-NHS.

5.3.2. Deriváty se substitucí v poloze β

Příprava β substituovaných derivátů je obecně složitější než derivátů substituovaných na dusíku pyrrolového jádra. V případě čistého pyrrolu probíhá elektrofilní substituce přednostně do polohy α a také do polohy N. Byly proto použity výchozí sloučeniny s chránicí a dirigující skupinou v poloze 1. Tento substituent pak řídil další substituci do polohy β . Pro syntézu β -substituovaných monomerů byla použita výchozí látka N-toluensulfonylpyrrol a postup známý z literatury [39].

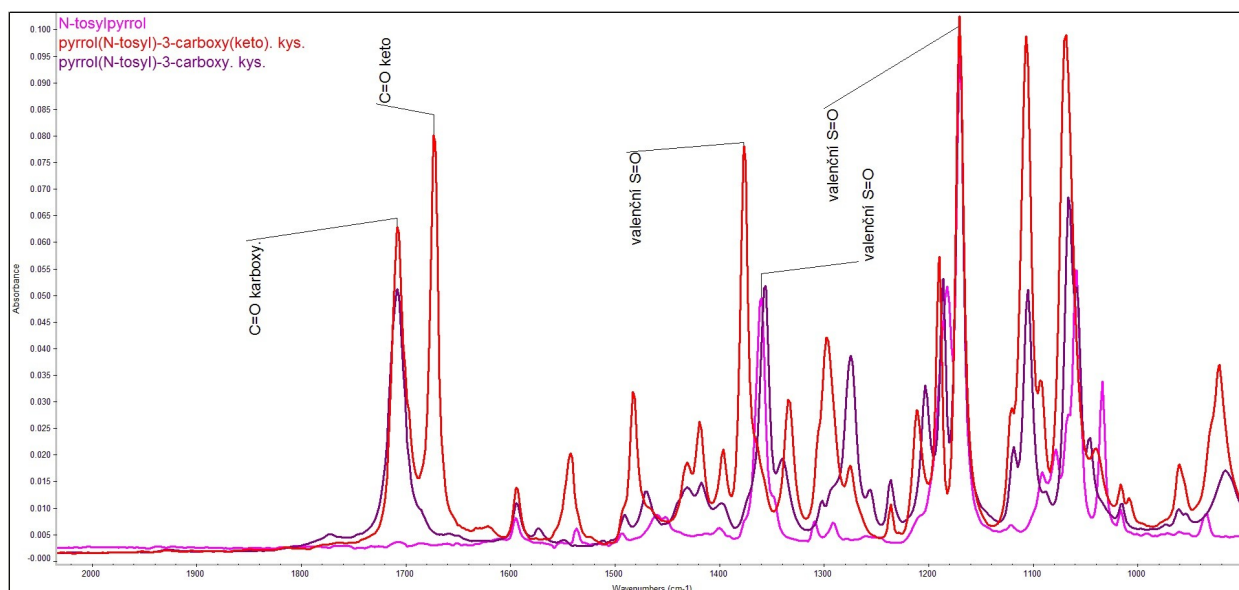


Obr. 34: Schéma syntézy β -pyrrolmásečné (4) kyseliny a meziproduktů

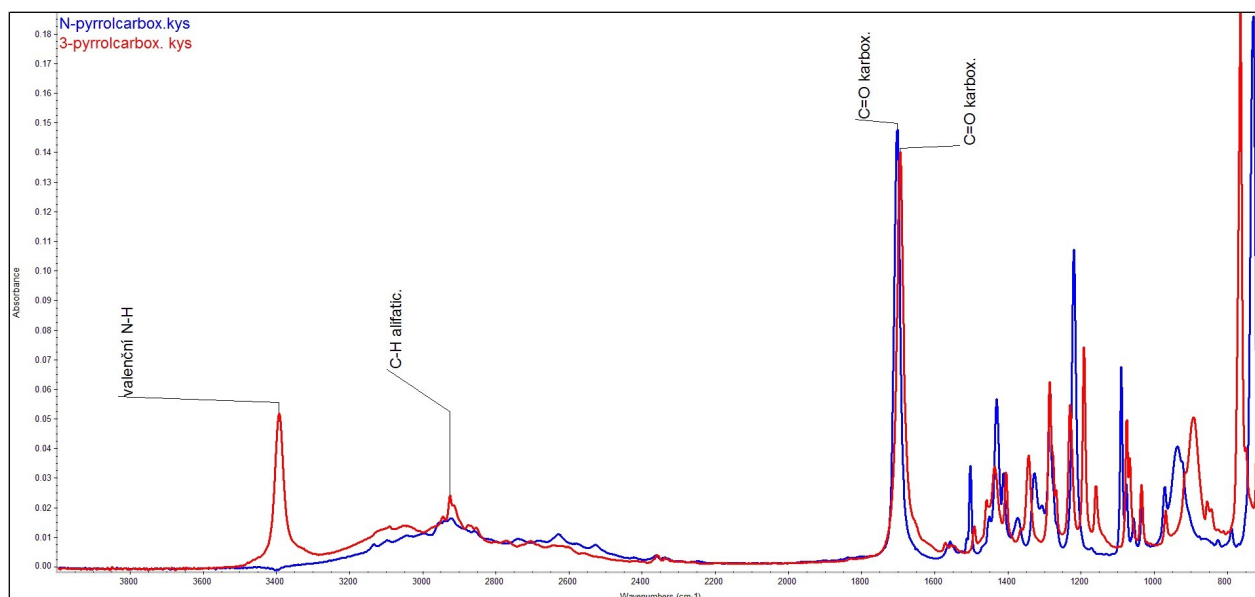
Jako první produkt v této třístupňové syntéze byla kyselina 4-[N-(para-toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]-4-keto-másečná (2) (viz obr. 34). Tato látka byla připravována Friedel-Craftsovou acylací N-(para-toluensulfonyl)pyrrolu sukcinanhydridem za přítomnosti chloridu hlinitého jako Lewisovy kyseliny. Výsledný produkt je bílá obtížně krystalizující látka (jehlicovité kryst.). Jako vhodné krystalizační rozpouštědlo je dichlormethan, jehož nevýhodou je ale poměrně nízký bod varu. Bylo dosaženo výtěžku 61,4 %. IČ spektrometrií, ve srovnání s výchozí látkou, byla potvrzena přítomnost typických absorpčních pásů: 1700 cm^{-1} odpovídá C=O karboxylové skupiny, 1680 cm^{-1} odpovídá C=O ketoskupiny. Z IČ spektra je patrné, že došlo k určitým posuvům oproti výchozímu N-(para-toluensulfonyl)pyrrolu, ve vlnočtech odpovídajících valenčním vibracím S=O (1380 cm^{-1}), zřejmě v důsledku celkové změny skeletu molekuly. Bod tání byl stanoven $143\text{--}146\text{ }^{\circ}\text{C}$. Malá část zmíněného meziproduktu byla uschována pro pozdější experimenty s polymerizací, zbytek byl použit v dalším kroku syntézy pro přípravu kyseliny 4-[N-(para-toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]másečné.

Kyselina 4-[N-(*para*-toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]másečná. (3) byla získána z (2) tzv. Clemmensenovou redukcí ketoskupiny. Při této redukci byl použit zinkový amalgám a silně kyselé prostředí (HCl). Zinek reaguje s karbonylem ketoskupiny, přičemž vzniká nestálý komplex zinku, který se účinkem kyselého vodíku rozpadá na zinečnatý kation. Z karbonylu vzniká methylenová skupina ($>\text{CH}_2$). Vzniklá kyselina (3) krystalizuje ochotněji, než předchozí ketokyselina. Jako krystalizační rozpouštědlo byl úspěšně použit toluen. Produkt (3) byl připraven ve výtěžku 84,2%. Byl stanoven bod tání 106-108 °C. V IČ spektru je typická ztráta absorpčního pásu při 1680 cm^{-1} (C=O ketoskupina), oproti předchozímu produktu. Zbytek pásů je stejný jako u produktu (2).

Konečným stupněm syntézy byla bazická hydrolyza produktu (3), poskytující kyselinu 4-(pyrrol-3-yl)másečnou (jinak nazvanou β -pyrrolmásečnou) (4) Hydrolyza byla provedena účinkem methanolického roztoku louhu sodného [39]. Během této reakce je atakována vazba mezi dusíkem pyrrolového jádra a sulfonylovou skupinou. Produktem byla sodná sůl. Volná kyselina β -pyrrolmásečná (4) byla získána okyselením reakční směsi kyselinou solnou a následnou extrakcí ethylacetátem. Krystalizuje v podobě jehlicovitých krystalů z přesycených roztoků toluen:hexan (1:1). Byla získána ve výtěžku 24,5 % a byl stanoven její bod tání 93-94 °C. IČ spektrum se vyznačuje oproti produktu (3) ostrým pásem při 3400 cm^{-1} , který odpovídá valenčním vibracím $>\text{NH}$ pyrrolového jádra (došlo k uvolnění N polohy), dále difuzní pás -OH volného karboxylu. Přítomnost -COOH skupiny prokazuje intenzivní pás při 1700 cm^{-1} , který má téměř identickou pozici jako u N-pyrrolyl-propionové kyseliny (obr. 36). Spektra všech připravených produktů a meziproduktů (obr. 35) jsou v souladu s literaturou [39].



Obr. 35: Spektra meziproduktů (1), (2) a (3) syntézy β -pyrrolmásečné kyseliny (4).

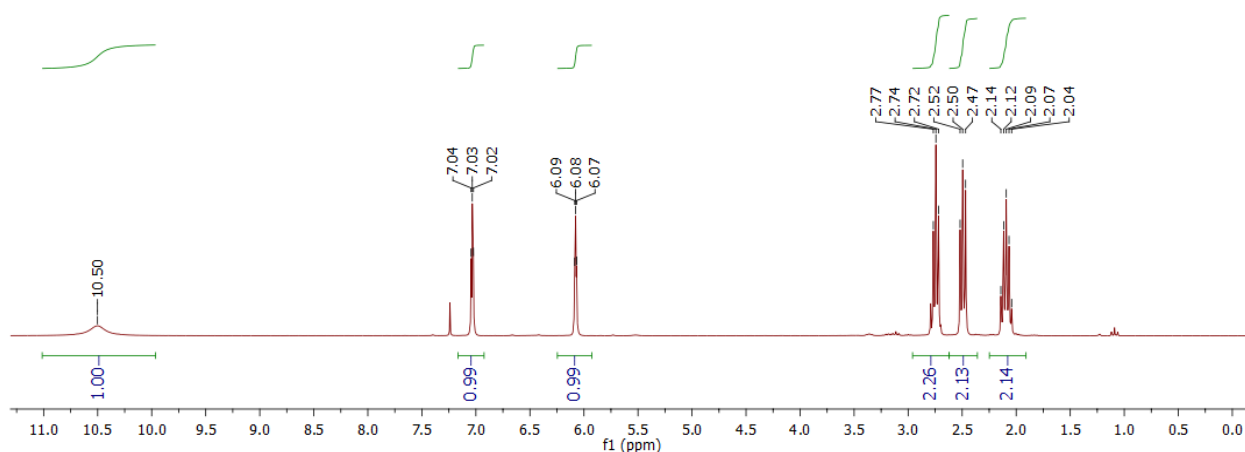


Obr. 36: Porovnání spekter kyselin *N*-pyrrolpropionové a *β*-pyrrolmáseľné (4)

5.3.2.1. Syntéza *N*-sukcinimidylesteru *β*-pyrrolmáseľné kyseliny

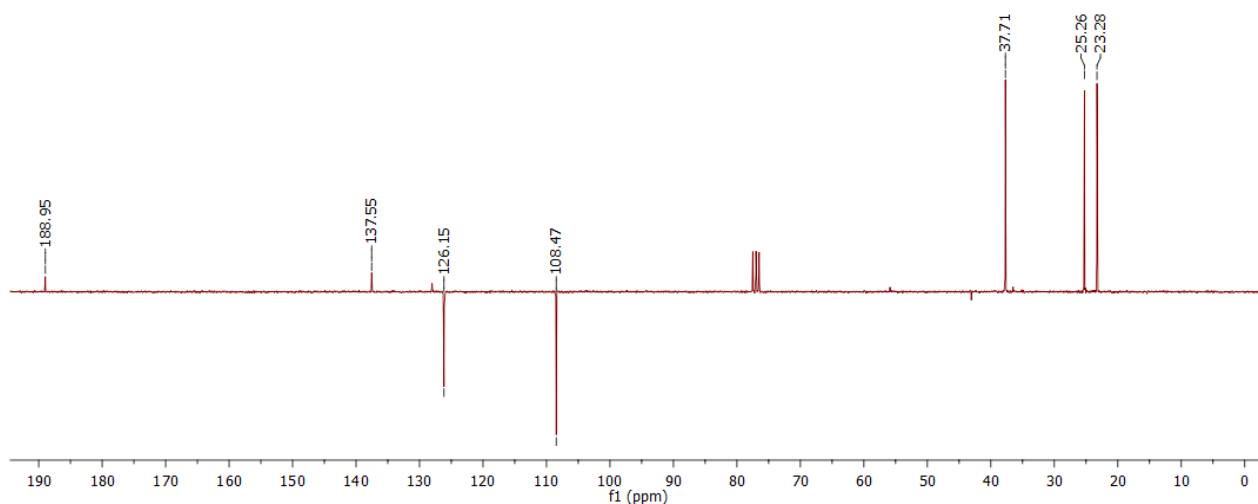
Z produktu *β*-pyrrolmáseľné kyseliny (2) měl být dále připravován aktivní *N*-sukcinimidylester. Jelikož zde byl předpoklad, že reakce bude probíhat analogicky, jako u *N*-sukcinimidylesteru *N*-pyrrolyl-propionové kyseliny, byl zvolen identický způsob přípravy. Nejprve byl připraven roztok *β*-pyrrolmáseľné kyseliny (1 ekvivalent) ve vodě. Následně byl přidán práškový *N*-hydroxysukcinimid (1,5 ekvivalentu) a aktivační činidlo 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid hydrochlorid (2 ekvivalenty). Reakční směs byla míchána magnetickým míchadlem. Po 10 minutách došlo k vyloučení olejovitého produktu, který se shromáždil na dně reakční nádoby. Reakční směs byla ponechána v klidu do druhého dne při teplotě 4 °C. Během této doby vznikly dlouhé jehlicovité krystaly. Produkt byl izolován rekrystalizací z vroucí vody ve výtěžku 43,1 % teorie. Následně byly provedeny analýzy (FTIR, NMR, elementární analýza, stanovení bodu tání), které přítomnost očekávaného *N*-sukcinimidylesteru *β*-pyrrolmáseľné kyseliny bohužel nepotvrdily.

Z ¹H NMR spektra jednoznačně plyne, že v molekule izolované látky jsou tři vzájemně interagující alifatické methylenové skupiny -CH₂-CH₂-CH₂- poskytující odpovídající štěpení triplet-triplet tripletu a opět triplet, přičemž jeden z obou tripletů má větší posun. To odpovídá přítomnosti karbonylové funkce v sousedství. Vedle toho jsou ve spektru vidět dva vodíky, odpovídající vodíkům pyrrolového jádra. Podle jejich posunů lze usuzovat na jeden vodík v α a druhý v β poloze pyrrolu. Dále je vidět silně posunutý vodík, odpovídající >NH skupině. Posuvy jednotlivých spektrálních čar jsou číselně uvedené v obr. 37.



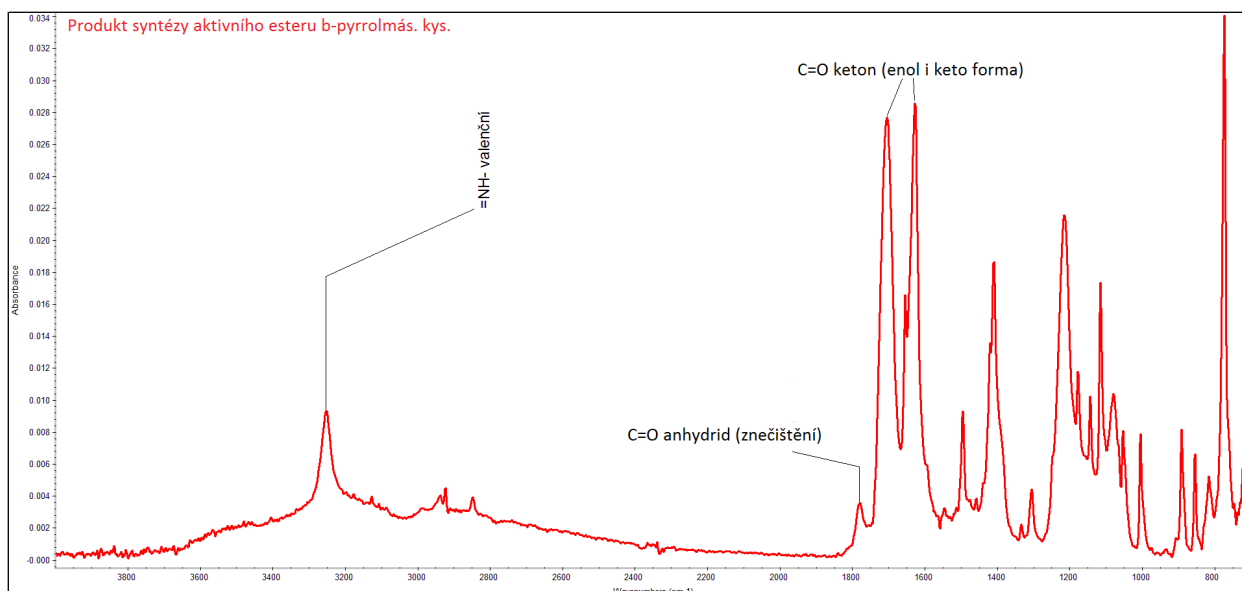
Obr. 37: ^1H NMR spektrum připraveného produktu 2,3-pyrrolocyklohexanonu

^{13}C NMR spektrum souhlasí se shora uvedenou interpretací. Ve spektru jsou vidět tři alifatické uhlíky nesoucí vždy dva vodíky, jeden uhlík karbonylu, a čtyři uhlíky pyrrolového jádra z nichž dva jsou kvarterní a dva terciální.



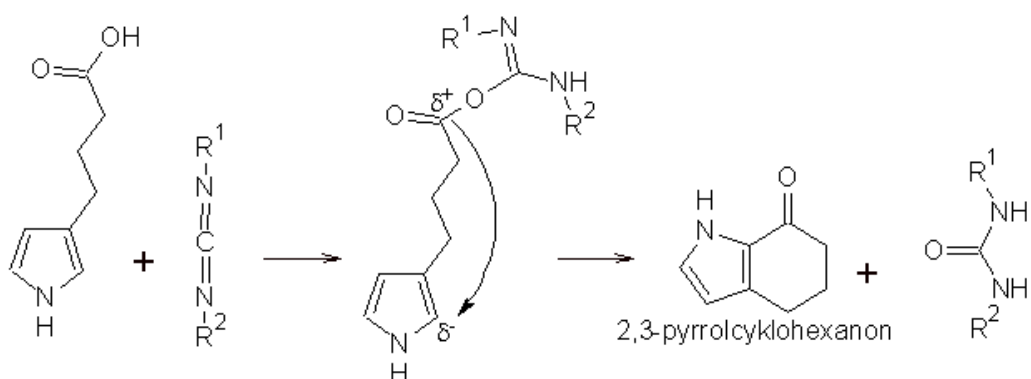
Obr. 38: ^{13}C NMR spektrum připraveného produktu 2,3-pyrrolocyklohexanonu

Tomuto uspořádání vazeb odpovídá i změřené IČ spektrum (obr. 39), které se zásadně liší od typického spektra N-sukcinimidylesteru pyrrolkarbonové kyseliny (obr. 33). Předně neobsahuje pás odpovídající $\text{C}=\text{O}$ esteru (1730 cm^{-1}) a dále neobsahuje symetrické pásy $\text{C}=\text{O}$ anhydridu (1790 a 1810 cm^{-1}). Výsledky NMR i IČ tedy ukazují, že se o aktivní ester nejedná. Pravděpodobně byl připraven 2,3-pyrrolocyklohexanon. V IČ spektru izolované látky jsou dva výrazné pásy při 1600 a 1700 cm^{-1} . Tyto pásy je možné přiřadit $\text{C}=\text{O}$ ketonu v konjugaci. Kromě toho je zde výrazný pás při 3250 cm^{-1} , který odpovídá skupině $>\text{NH}$ na pyrrolovém jádře. Ve spektru je také slabý pás $\text{C}=\text{O}$ anhydridu při 1790 cm^{-1} , který pravděpodobně odpovídá nezreagovanému zbytkovému N-hydroxysukcinimidu.



Obr. 39: IČ spektrum 2,3-pyrrolocyklohexanonu

Vše souhlasí s představou, že karboxyl výchozí kyseliny zreagoval s EDC na reaktivní acyl-isomočovinu, která měla reagovat s N-hydroxysukcinimidem. Vzhledem k jeho malé rozpustnosti v reakční směsi však proběhla přednostně reakce s jiným nukleofilem, konkrétně s α polohou pyrrolového jádra. Tento atak byl intramolekulární a vznikl stabilní systém nenasyceného 2,3-pyrrolocyklohexanonu. To je v souladu s pozorováním, že tato sloučenina je inertní k podmínkám chemické polymerace, neboť jedna α poloha je již blokována, tudíž z hlediska polymerace je neaktivní (rozpuštěn ve ethylacetátu reagoval tento produkt s FeCl_3 na roztok krvavě červené barvy, nikoli na polymerní, či oligomerní produkt).



Obr. 40: Schéma reakce β -pyrrolmásečné kyseliny s karbodiimidem

Elementární analýza ukázala složení: 65,17 % C, 6,21 % H a 10,36 % N. Teoretické elementární složení 2,3-pyrrolocyklohexanonu je: 71,09 % C, 6,71 % H a 10,36 % N. Data z elementární analýzy mají vysokou chybu v obsahu uhlíku (chyba obsahu vodíku je malá a u dusíku žádná). I to je v souladu s předpokládaným znečištěním produktu nezreagovaným N-hydroxysukcinimidem, který byl slabě viditelný i v IČ spektru. Na základě zjištěných dat,

je možné předpokládat, že byla připravena sloučenina 2,3-pyrrolocyklohexanon, jež je zobrazena jako produkt reakce (*obr. 40*). U této látky byl stanoven bod tání 85-86 °C. Ochotně krystaluje v bílých jehlicovitých krystalech z přesycených vodných roztoků. Je omezeně rozpustná ve vodě. Dobře rozpustná v organických rozpouštědlech, zvláště v chlorovaných alkanech. Vyznačuje se charakteristickým silně aromatickým zápachem. Produkt se zřejmě nepodařilo izolovat v čistém stavu, o čemž svědčí výsledky z elementární mikroanalýzy.

5.4. Kopolymery pyrrolu a jeho derivátů

V této kapitole byly připraveny práškové kopolymery pyrrolu a jeho derivátů (viz. *tab. 7*), za účelem zjištění jejich schopnosti tvořit s pyrrolem kopolymery. Připravené prášky byly zkoumány elementární mikroanalýzou, za účelem zjištění kvantitativního zastoupení měrů (neboli polymeračních jednotek) a IČ spektrometrií, za účelem kvalitativního zjištění přítomnosti funkčních skupin.

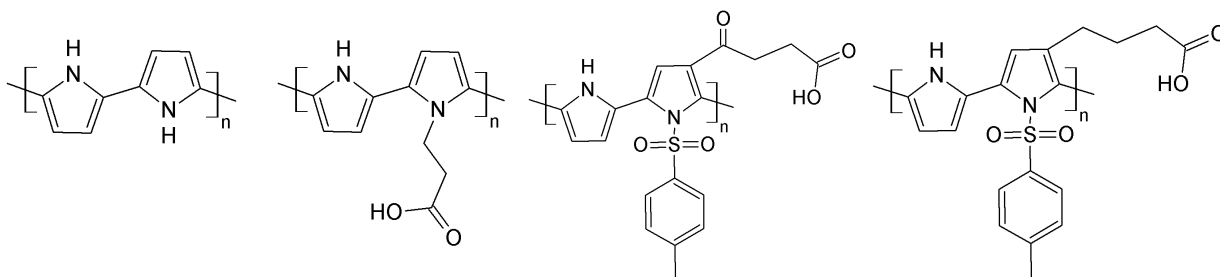
Tab. 7: Použité monomery pro kopolymeraci s pyrrolem

Použité funkcionalizované pyrroly pro syntézu kopolymerů	Mol. váha	Označení kopolymeru
N-pyrrolyl-propionová kyselina	139,15	PN2
4-[N-(<i>para</i> -toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]-4-keto-másečná kyselina	321,35	PN3
4-[N-(<i>para</i> -toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]másečná kyselina	307,36	PN4
N-(2-kyanoethyl)pyrrol	120,15	PN5
N-(<i>para</i> -toluensulfonyl)pyrrol	221,28	PN6
N-sukcinimidylester N-pyrrolyl-propionové kyseliny	236,22	PN7
4-(pyrrol-3-yl)másečná kyselina	153,18	PN8

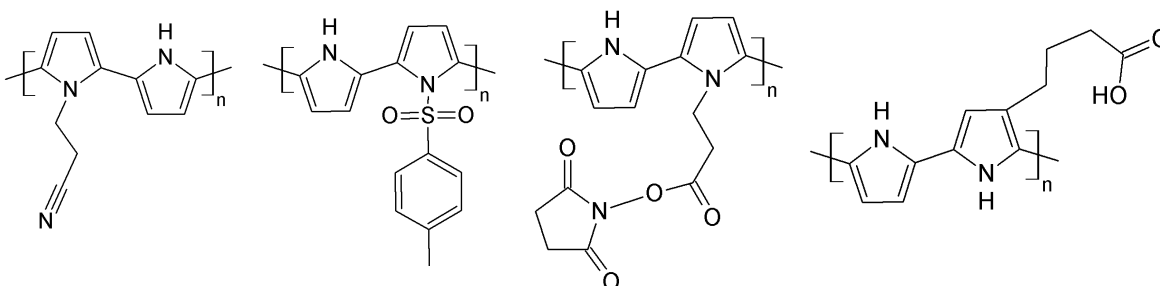
Práškové polymery byly připravovány metodou chemické polymerace v roztoku, bez přítomnosti substrátu. Vzhledem k omezené rozpustnosti monomerů ve vodě bylo použito reakční prostředí - ethylacetát. Oproti přípravě povlaků na PET tkaninách (a později na nanovlákních) byla použita podstatně vyšší koncentrace monomerů. Reakce proto probíhala rychleji. Molární poměr funkcionalizovaného monomeru vůči pyrrolu byl 1:1 ve všech případech. Připravené práškové kopolymery byly označeny písmeny PN a číselným indexem. Na rozdíl o přípravy povlaků PPy, zde nebyl přidáván dopant kyselina p-toluensulfonová, ani povrchově aktivní látky. PN1 označuje prášek čistého nesubstituovaného polypyrrolu.

Tab. 8: Složení polymeračních lázní pro přípravu kopolymerů

Vzorek	Monomerní roztok							Oxidační roztok			
	Rozpouštědlo		Pyrrol [μ l]		Derivát			Rozpouštědlo		FeCl_3	
	typ	[ml]	[μ l]	[mmol]	M.v. [g/mol]	[g]	[mmol]	typ	[ml]	[g]	[mmol]
PN1	ethylacetát	16	208	3,0	-	-	-	ethylacetát	2	1,1414	7,0
PN2	ethylacetát	16	105	1,5	139,15	0,2106	1,5	ethylacetát	2	1,1414	7,0
PN3	ethylacetát	16	105	1,5	321,35	0,4863	1,5	ethylacetát	2	1,1414	7,0
PN4	ethylacetát	16	105	1,5	307,36	0,4652	1,5	ethylacetát	2	1,1414	7,0
PN5	ethylacetát	16	105	1,5	120,15	0,1818	1,5	ethylacetát	2	1,1414	7,0
PN6	ethylacetát	16	105	1,5	221,28	0,3349	1,5	ethylacetát	2	1,1414	7,0
PN7	ethylacetát	16	105	1,5	236,22	0,3575	1,5	ethylacetát	2	1,1414	7,0
PN8	ethylacetát	2	11,5	0,2	153,18	0,0254	0,2	ethylacetát	2	0,1285	0,8



Obr. 41: Struktury polypyrrolu a jeho kopolymerů zleva: PN1, PN2, PN3, PN4.



Obr. 42: Struktury kopolymerů zleva: PN5, PN6, PN7, PN8

Obecně byl práškový kopolymer připravován následovně. Nejprve byl připraven monomerní roztok rozpuštěním pyrrolu a případně jeho derivátu v ethylacetátu. K monomerní směsi byl přidán roztok chloridu železitého (poměr pyrrol/ FeCl_3 1:2,33) v ethylacetátu. Polymerace začala probíhat téměř okamžitě. Po proběhlé polymeraci byl prášek oddělen filtrací a promyt důkladně acetonem a horkou vodou. Jelikož takto připravený materiál je v oxidovaném (dopovaném) stavu – ve formě soli (obsahuje iontově vázané chloridy z chloridu železitého), byl promyt 0,01 M roztokem NH_4OH , čímž byla tato sůl převedena na bázi, tedy nedopovaný stav [2] Toto opatření bylo nutné, pro zpřesnění elementární analýzy. Po dalším důkladném promytí vodou byl prášek vysušen.

U připravených vzorků byla provedena elementární mikroanalýza. U všech vzorků bylo provedeno stanovení C, H a N a u vzorků, kde byl předpoklad obsahu síry (PN3, PN4, PN6), bylo navíc provedeno i kontrolní stanovení S. V následující tabulce jsou výsledky procentuálního zastoupení stanovovaných prvků:

Tab. 9: Výsledky elementárních analýz prášků PN1-8

Vzorek	Navážka [mg]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
PN1	1,155	58,29	4,28	19,15	
PN2	1,875	63,53	5,12	13,65	
PN3	1,775	53,56	4,76	10,13	2,67
PN4	1,627	60,53	4,16	14,14	3,01
PN5	1,618	55,83	3,73	17,54	
PN6	1,561	52,96	4,4	13,52	2,81
PN7	1,578	56,49	4,5	15,03	
PN8	1,512	58,79	5,18	10,76	

Na základě výsledků byl proveden přibližný odhad zastoupení funkcionalizované polymerní jednotky v kopolymeru. V tomto odhadu předpokládáme, že polymerní řetězec je tvořen pouze dvěma typy měrů. Odhad byl proveden s pomocí programu ChemSketch (ACD LabsTM), na základě výpočtů kompozice (prvkového složení) modelových oligomerů. Ze znalosti skutečného složení kopolymerů (z výsledků elementární analýzy) bylo možné určit poměr uhlíku a dusíku (C:N) a u vybraných prášků poměr dusíku a síry (N:S). Následně bylo hledán takový model oligomeru, který by odpovídal zastoupením jednotlivých měrů tak, aby se teoretický poměr jeho modelu C:N (N:S) co nejvíce přiblížil reálnému poměru těchto prvků v připraveného prášku. Přibližná rovnost poměrů reálného a skutečného přitom znamená, že připravený prášek má podobné zastoupení polymerních jednotek jako modelový oligomer.

Na základě zjištěných dat a odhadů zastoupení polymerních jednotek je vidět (*tab. 10*), že různé monomery mají různou schopnost tvořit kopolymery s pyrrolem. Ze zjištěných údajů je možné tvrdit, že monomery obsahující na dusíku pyrrolu objemný substituent, polymerizují neochotně. Zvláště patrné je toto u monomerů obsahující na dusíku chránící a dirigující skupinu p-toluensulfonylovou (PN3, PN4 a PN6). U vzorku PN6 (kopolymer pyrrolu a N-(para-toluensulfonyl)pyrrolu) bylo dosaženo zastoupení polymerních jednotek 10:1 ve prospěch pyrrolu. Stejně neochotně polymerizují β-pyrrolkarbonové kyseliny s chránící skupinou (PN3 a PN4). PN3 (kopolymer pyrrolu a 4-[N-(para-toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]-4-keto-máselné kyseliny) polymerizuje zhruba v poměru 8:1 ve prospěch pyrrolu. PN4 (kopolymer pyrrolu a 4-[N-(para-toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]másečná kyseliny)

kopolymerizuje v poměru 10:1. Hůře také kopolymeruje směs pyrrolu a N-sukcinimidylesteru N-pyrrolyl-propionové kyseliny. Zde se podařilo dosáhnout přibližného zastoupení měrů 1:4. Horší schopnosti tvořit kopolymery u výše zmíněných vzorků, je zřejmě způsobena zmenšeným parciálním záporným nábojem v polohách α pyrrolového jádra v důsledku substituce elektronakceptorních substituentů na dusíku. Tomu odpovídá i skutečnost, že nejhorší polymerační schopnosti měly monomery se substituentem p-toluensulfonylovým v pozici N na pyrrolovém jádru. Kromě toho se zde patrně uplatňují i sterické efekty. U objemnější molekuly monomeru je zřejmě menší pravděpodobnost zaujmutí takové vzájemné pozice, aby došlo ke vzniku chemické vazby. Jednodušší malé molekuly (typu pyrrol) naopak zaujímají tyto vazebné pozice velmi snadno. Nejlepších kopolymeračních schopností dosahuje kyselina β -pyrrolylmáselná, zřejmě díky neobsazenosti N-polohy (viz *tab. 10*).

Ostatní monomerní směsi polymerizují ochotně a to zhruba v ekvimolárním poměru polymerních jednotek, což odpovídá skutečnému molárnímu zastoupení monomerů, použitých pro přípravu roztoku (*tab. 8*). Poměrné zastoupení měrů je uvedeno v *tab. 10*.

Tab. 10: Prvkové poměry a přibližné zastoupení měrů na základě modelu

Vzorek	Skutečný poměr		Modelový poměr		Odpovídající zastoupení měrů		
	C:N	N:S	C:N	N:S	derivát	:	pyrrol
PN1	3,04	-	3,20	-	-	:	1
PN2	4,65	-	4,71	-	1	:	1
PN3	-	3,79	-	3,93	1	:	8
PN4	-	4,69	-	4,80	1	:	10
PN5	4,69	-	4,80	-	1	:	1
PN6	-	4,81	-	4,66	1	:	10
PN7	3,76	-	3,79	-	1	:	4
PN8	5,46	-	5,14	-	3	:	5

Dále bylo měřeno IČ spektrum, za účelem zjištění, zda obsahují charakteristické funkční skupiny: C=O (kyselina, anhydrid, ester), C $\equiv$ N (nitril), a také -OH skupiny. Tyto funkce čistý polypyrrol neobsahuje. U spekter změřených u jednotlivých kopolymerů byly prokázány charakteristické polohy absorpčních pásů, které odpovídají obsaženým funkčním skupinám. IČ spektra těchto práškových kopolymerů jsou uvedeny v přílohách. Nejsou v rozporu s navrhovanými strukturami, i ze změřenými údaji z elementární mikroanalýzy.

5.5. Tvorba povlaků PPy a jeho derivátů na nanovlákněch

Vzorky nanovláknenných, přesněji submikrovláknenných vrstev ε -polykaprolatonu (PCL), připravených metodou elektrického zvlákňování (viz. *kap. 6.2.1.*), byly potahovány filmem polypyrrolu (PPy) a jeho derivátů metodou chemické polymerace v roztoku. Účelem bylo zvýšení elektrické vodivosti takto připraveného materiálu, při zachování struktury typické pro submikrovláknenné materiály. V případě použití derivátů PPy byla účelem kromě zvýšení elektrické vodivosti, také příprava povlaku s funkčními skupinami, schopnými imobilizovat různé další molekuly. Cílem bylo optimalizovat reakční prostředí a postup pro povlakování jednotlivých vláken souvislým vodivým filmem. Byl zde prověřen vliv reakčního media (voda, methylnalkohol) a použití různých koncentrací monomerů polymerační lázně (0,005-0,02 mol/l). Pro radikálovou oxidační polymeraci bylo použito oxidační činidlo chlorid železitý a dále dopující složka - kyselina p-toluensulfonová monohydrát (pTSA).

V případě povlakování všech vzorků byl, stejně jako dříve u PET tkanin dodržen molární poměr mezi monomery a FeCl_3 (1:2,33) [2] a poměr mezi monomery a pTSA 1:1. Vzorky byly potahovány jednak čistým PPy a dále pak kopolymery pyrrolu a jeho funkčních derivátů, vždy v poměru 1:1.

Vzhledem k chování nanovláknenné vrstvy v kapalinovém prostředí (sbalování vrstvy, riziko mechanického poškození) a k požadavku na zachování jejich původního dvourozměrného tvaru bylo nutné použít polymerační rámeček pro upnutí vzorku (viz. *kap. 5.1.*). Rámeček se vzorky byl umístěn do 200 ml polypropylenového reaktoru, do kterého bylo dále vloženo elektromagnetické míchadlo.

Po vyřešení technické části uspořádání experimentu proběhly prvotní pokusy za účelem zjištění, jaké reakční medium je vhodné pro povlakování PCL nanovláken. U dřívějších experimentů v rámci DP, které byly zaměřeny na funkcionalizaci PET tkanin, bylo vždy použito reakční medium voda. V PCL nanovláken nastal, v důsledku jejich těsné struktury, poměrně značné tloušťce vrstvy (0,4 - 0,5 mm) a rozdílného typu polymeru, problém. Bylo zjištěno, že vodný roztok monomerů smáčí povrch nanovláknenných vrstev velmi špatně. Problémy nevymizely ani při zkušebním použití surfaktantu (anionaktivního tenzidu 1,4-bis(2-ethylhexyl)sulfosukcinátu sodného) přidávaného do lázně v různé koncentraci. Důsledkem použití vodného polymeračního media byl vždy nestabilní povlak, který nepokrýval jednotlivá nanovláknena. Povlak šel snadno setřít prsty, čímž bylo zjištěno, že byl pouze na povrchu vrstvy, nikoli uvnitř jejího objemu. Toto byl z hlediska cílených aplikací v medicíně závažný nedostatek. Kromě problémům týkajících se smáčivosti

submikrovlákných útvarů byla další potíž s rozpustností připravených funkčních monomerů kyselin (viz. *tab. 12*) ve vodném prostředí. Tyto látky jsou, až na některé výjimky (N-pyrrolpropionová kyselina) prakticky nerozpustné ve vodě. Pro tvorbu kopolymerů s PPy, je schopnost tvořit homogenní roztoky klíčová. Z těchto důvodů bylo testováno vhodnější polymerační medium, jehož cílem bylo odstranit problémy se smáčivostí a zároveň zajistit dobrou rozpustnost funkčních monomerů a pyrrolu.

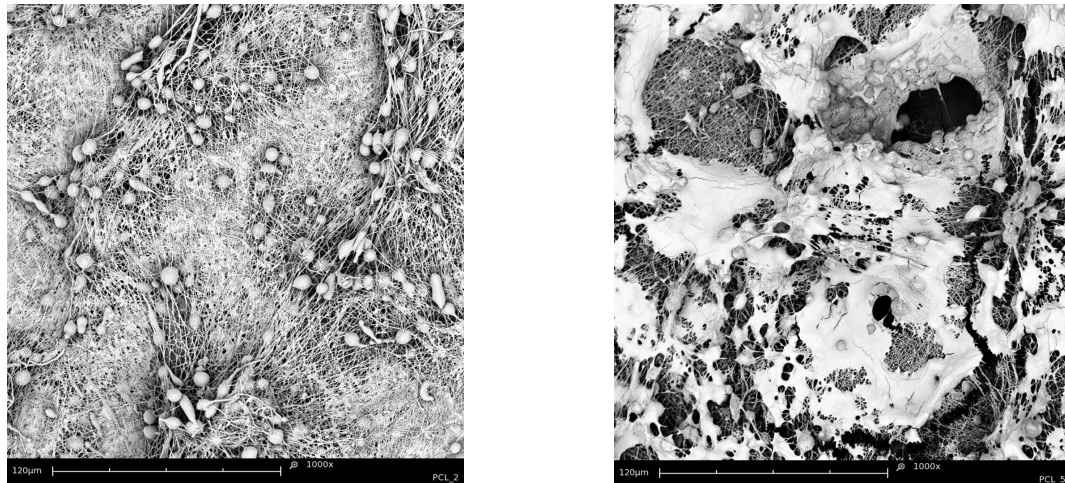
S ohledem na rozpustnost PCL v celé řadě organických rozpouštědel (aceton, octan ethylnatý, acetonitril, chloroform), byl nakonec, jako reakční medium zvolen methylalkohol, ve kterém je PCL stabilní. Toto polymerační medium je zároveň vhodné pro polymeraci pyrrolu [2]. Na základě provedených vstupních pokusů a dle literatury [36] probíhá polymerace pyrrolu (a jeho derivátů) v methanolickém (a obecně alkoholickém) prostředí podstatně pomaleji. Příčinou pomalé polymerace je výrazná deaktivace FeCl_3 jako oxidačního činidla a také celkové omezení iontové pohyblivosti, která je absencí vody v alkoholickém polymeračním prostředí silně potlačena [36]. Reakční rychlost lze pochopitelně zvyšovat mimo jiné zvýšením teploty, či koncentrace. PPy připravovaný za zvýšené teploty má ale nižší elektrickou vodivost [2]. Vyšší koncentrace vyžaduje zvýšení návážky monomerů, což vzhledem k jejich ceně a připravenému množství nebylo testováno.

Zvýšení polymerační rychlosti bylo dosaženo přípravou směsného polymeračního roztoku o složení 60 obj. % methylalkoholu a 40 obj. % vody. Tento roztok zajistil dostatečnou smáčivost nanovlákněné vrstvy i uvnitř celého jejího objemu, dobrou rozpustnost všech reakčních komponent a především výrazně zkrátil dobu polymerace oproti čistému methanolu (zhruba z 240 na 72 hodin), při použití stejné koncentrace monomerů (0,02 mol/l). Toto bylo pravděpodobně umožněno zlepšením oxidačních schopností FeCl_3 a také zlepšením iontové výměny v reakčním systému, oproti čistému methanolu, díky autoprotolýze přítomné vody.

Pro dobrou kvalitu povlaku bylo nutné dodržet tento obecný postup: Nejprve byly připraveny difuzní roztoky monomerů v poměru 1:1 (derivát pyrrolu / pyrrol) v čistém methylalkoholu (koncentrace 0,034 mol/dm³). Dále byl připraven zásobní oxidační roztok o složení 0,123 mol/dm³ FeCl_3 a 0,05 mol/dm³ p-toluensulfonové kyseliny monohydrátu ve vodě. Nanovlákněná vrstva bez podkladní textilie byla upnuta do polymeračního rámečku a umístěna do polymeračního reaktoru, kde byla převrstvena objemem 30 ml monomerního methanolického roztoku. Díky obsahu čistého methanolu, bylo dosaženo velmi dobrého smočení vláken a k dobré distribuci monomerů i do objemu materiálu. Vzorky byly roztokem

syceny 30 minut, tento čas se jevil jako dostatečný. Následným přidáním vypočteného objemu z vodného zásobního oxidačního roztoku, bylo připraveno 60 % methanolické prostředí, které jsme považovali za nejlepší. Výsledná koncentrace monomerů v této reakční směsi pak byla 0,02 mol/l, kyseliny p-toluensulfonové 0,02 mol/dm³ a chloridu železitého 0,047 mol/dm³. Tím byly dodrženy vyhovující molární poměry složek [2][36] zajišťující optimální polymerační prostředí. Vzorek byl ponechán při laboratorní teplotě po dobu 3 dnů. Po tuto dobu byl míchán magnetickým míchadlem nastaveným na nízké otáčky. Po ukončení polymerace byl vzorek zbaven zbytku lázně promytím ve vodě a v methanolu. Odstranění případných volných aglomerátů PPy na povrchu vzorku bylo provedeno v ultrazvukové lázni. Po vysušení vzorků byla prováděna jejich další charakterizace.

Stejně jako v případě PET tkanin, tak i zde byly provedeny pokusy o chemickou úpravu povrchu PCL, před vlastním povlakováním. Tyto experimenty však skončily neúspěšně. Vzhledem k jemnosti vláken, zde docházelo k výrazné destrukci i při použití reaktivních činidel (NaOH, CH₃MgI, CH₃ONa) o nízkých koncentracích (0,01 mol/dm³ a méně) a to i po velmi krátkém působení (1 minuta a méně). Na *obr. 43* je vidět destrukce PCL submikrovlákněné vrstvy účinkem methanolického methanolátu sodného a etherického methylmagnesiumjodidu. Poškození roztokem hydroxidu sodného vypadalo analogicky.



Obr. 43: Poškození PCL 0,01 M CH₃ONa 1 min (vlevo) a 0,01 M CH₃MgI 1 min (vpravo)

Výše popsanou metodikou syntézy PPy vrstvy byly připraveny vzorky, které jsou dále označeny písmenem N, a číslicí. Zatímco v předchozí kapitole byl popsán způsob přípravy kopolymerů ve formě prášku (označené písmeny PN - *tab. 7 a 8*). Zde byly připravovány kopolymery o stejném molárním poměru monomerů v polymerační směsi, ale ve formě vrstvy na vláknech (*tab. 11*).

Tab. 11: Složení monomerních směsí a označení vzorků

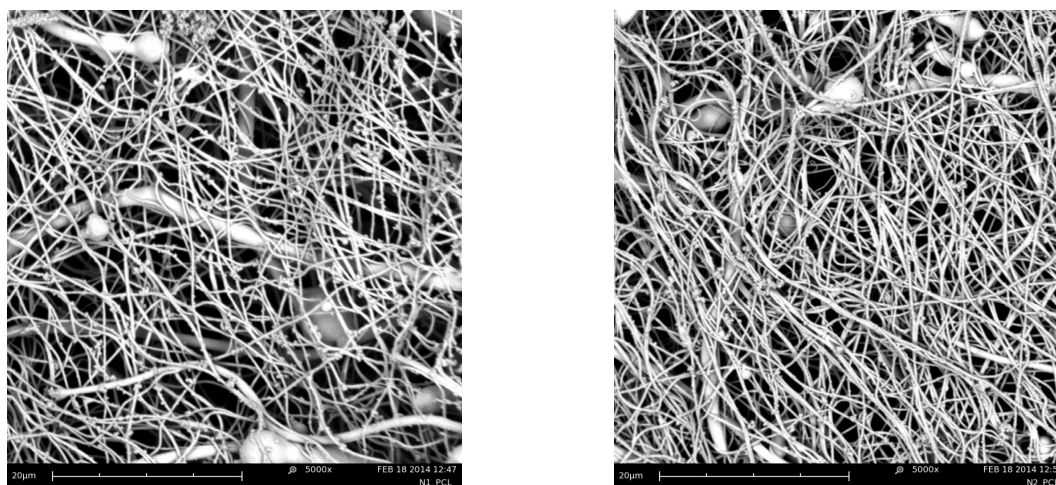
Použitá monomerní směs (poměr vždy 1:1)	Skutečný poměr v kopolyměru *)	Označení vzorku
Pyrrol	-	N1
N-pyrrolyl-propionová kyselina	1:1	N2
4-[N-(<i>para</i> -toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]-4-keto-másečná kyselina	1:8	N3
4-[N-(<i>para</i> -toluensulfonyl)-pyrrol-3-yl]másečná kyselina	1:10	N4
N-(2-kyanoethyl)pyrrol	1:1	N5
N-(<i>para</i> -toluensulfonyl)pyrrol	1:10	N6
N-sukcinimidylester N-pyrrolyl-propionové kyseliny	1:4	N7
4-(pyrrol-3-yl)másečná kyselina	3:5	N8

Předpokládáme, že schopnost použitých monomerů tvořit kopolymery je stejná, jako v případě přípravy prášků a že zastoupení jednotlivých polymeračních jednotek v kopolymerním povlaku na nanovlákněch, odpovídá nejspíše stejnému zastoupení, jako je popsáno v kap. 5.4. (resp. tab. 11) Přesné složení polymeračních lázní je uvedeno v tab. 12

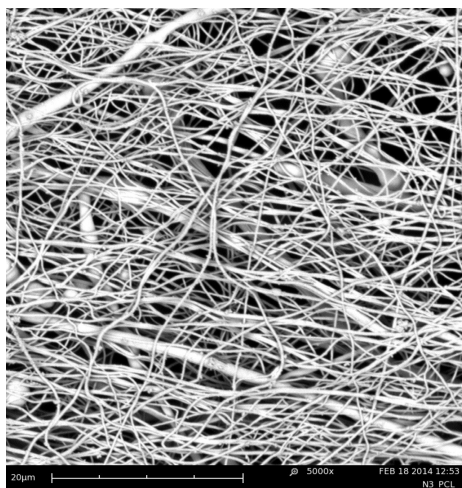
Tab. 12: Složení polymeračních lázní pro přípravu vzorků N1-N8

Vzorek	Medium		Monomerní směs				Oxidační lázeň			
			Pyrrol		Derivát pyrrolu		FeCl ₃		pTSA	
	Složení	V [ml]	V [μl]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]
N1	60 % MeOH	50	70	1,0	-	-	0,381	2,3	0,192	1,0
N2	60 % MeOH	50	35	0,5	0,070	0,5	0,381	2,3	0,192	1,0
N3	60 % MeOH	50	35	0,5	0,162	0,5	0,381	2,3	0,192	1,0
N4	60 % MeOH	50	35	0,5	0,155	0,5	0,381	2,3	0,192	1,0
N5	60 % MeOH	50	35	0,5	0,061	0,5	0,381	2,3	0,192	1,0
N6	60 % MeOH	50	35	0,5	0,112	0,5	0,381	2,3	0,192	1,0
N7	60 % MeOH	50	35	0,5	0,119	0,5	0,381	2,3	0,192	1,0
N8	60 % MeOH	50	35	0,5	0,077	0,5	0,381	2,3	0,192	1,0

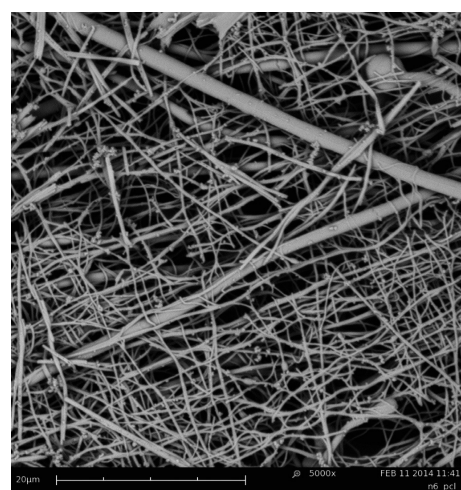
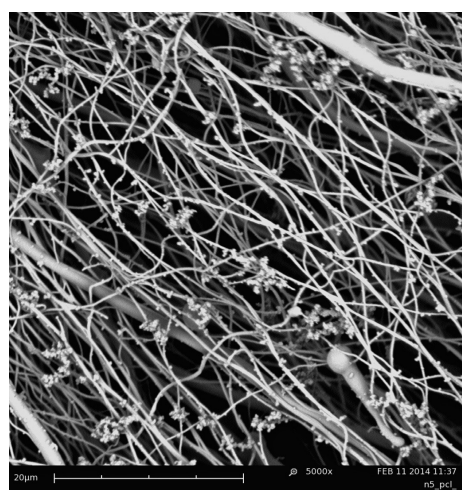
Povlakované PCL vrstvy, byly zkoumány SEM. Bylo zjištěno, že polymerní povlaky obsahují ve své struktuře jen velmi málo aglomerátů. Povlak pokrývá souvisle jednotlivá vlákna. Při menším zvětšení je patrné, že je dobře zachována struktura nanovlákněného substrátu.



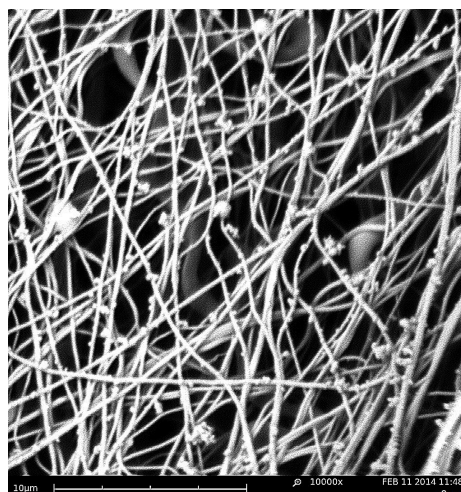
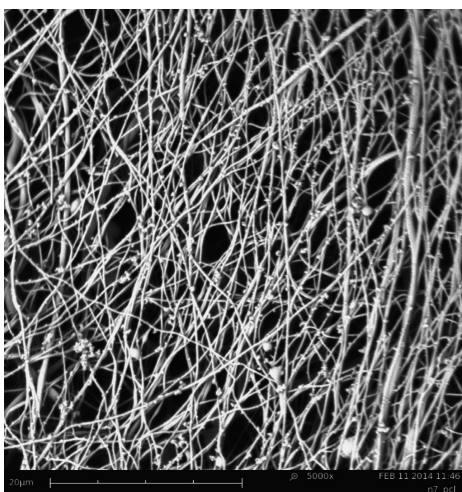
Obr. 44: Vzorek N1 vlevo a vzorek N2 vpravo (5000 x)



Obr. 45: Vzorek N3 vlevo a vzorek N4 vpravo (5000 x)



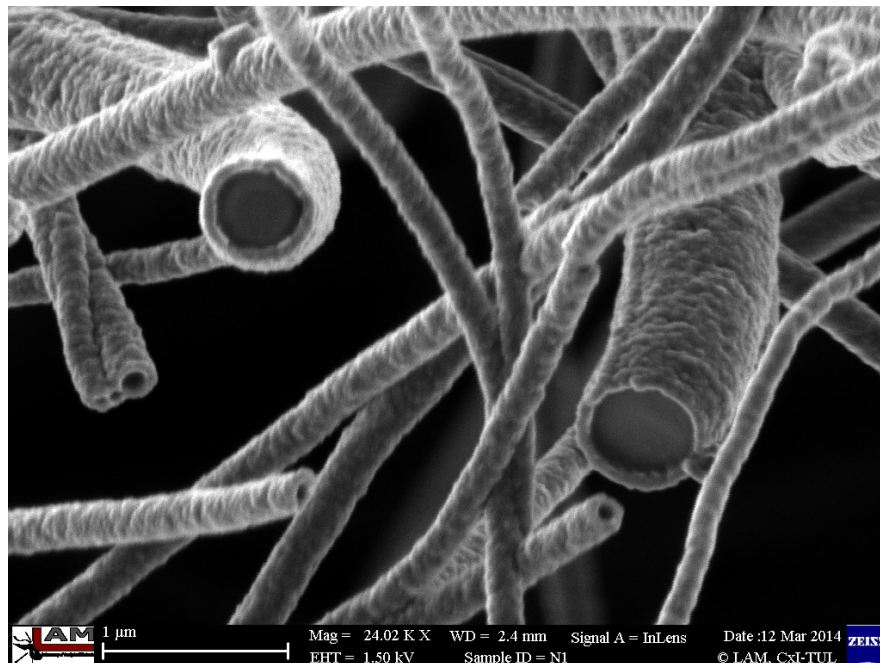
Obr. 46: Vzorek N5 vlevo a vzorek N6 vpravo (5000 x)



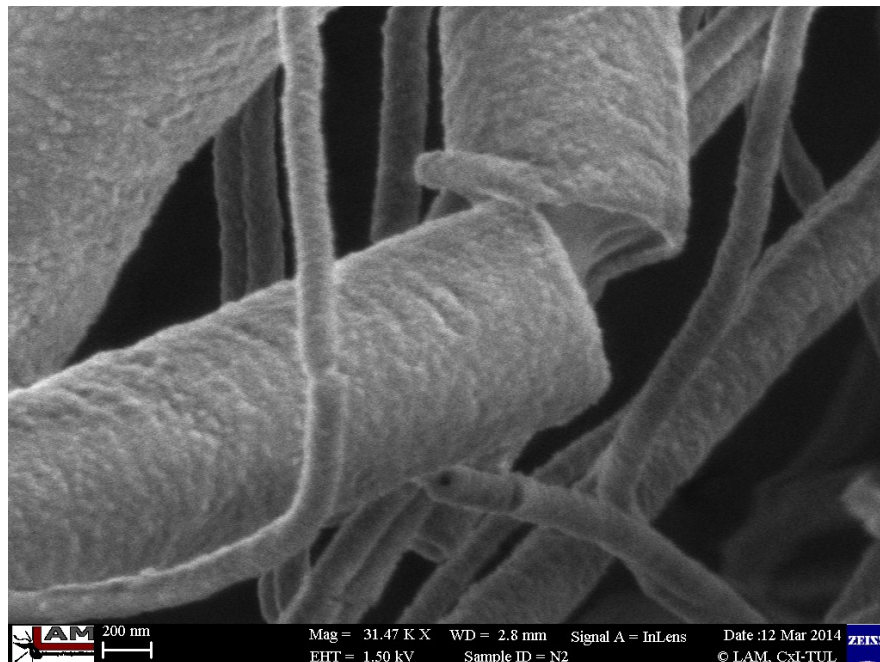
Obr. 47: Vzorek N7 vlevo (5000 x) a vzorek N8 vpravo (10000 x)

Vzorky N1, N2, N3, N5, N6, N7 a N8 neobsahují téměř žádné aglomeráty. Vzorek N4 obsahuje aglomerátů poněkud více. Na některých vzorcích, zvláště pak na N5, N7 a N8 je vidět, že vrstva na některých místech tvoří jakési „perličkovité“ defekty na jednotlivých

vláknech. Vlákna, ačkoli na některých snímcích při zvětšení do 10000 x vypadají jako nepovrstvená, obsahují tenkou vrstvu polymerního filmu. Pro její detailní pozorování, za účelem změření její tloušťky, bylo provedeno pozorování vzorků N1 a N2 v lomu (po vychlazení kap. dusíkem) na přesnějším elektronovém mikroskopu (Carl-Zeiss Jena).

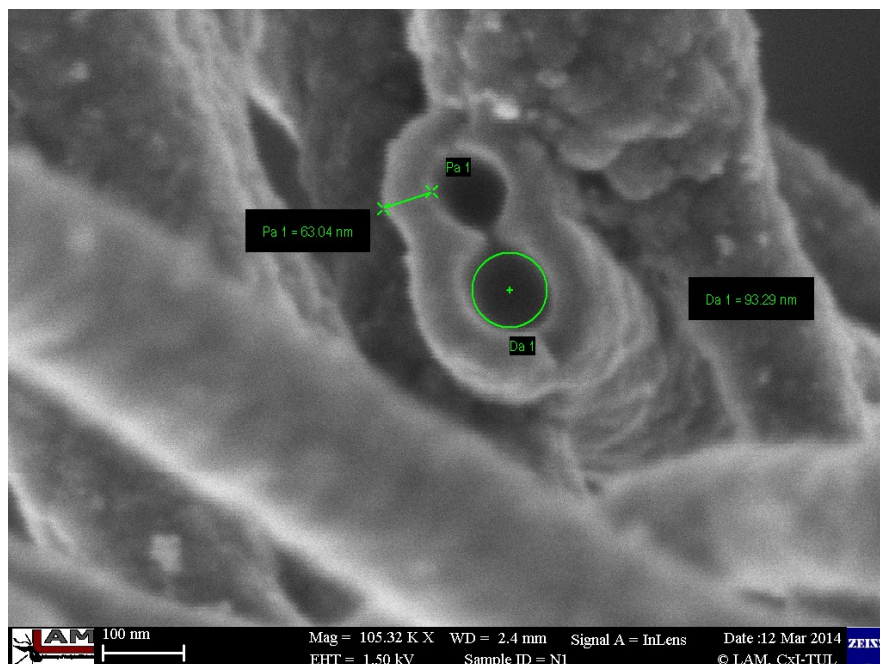


Obr. 48: Lom povrstvených PCL vláken polypyrrolem (vzorek N1)



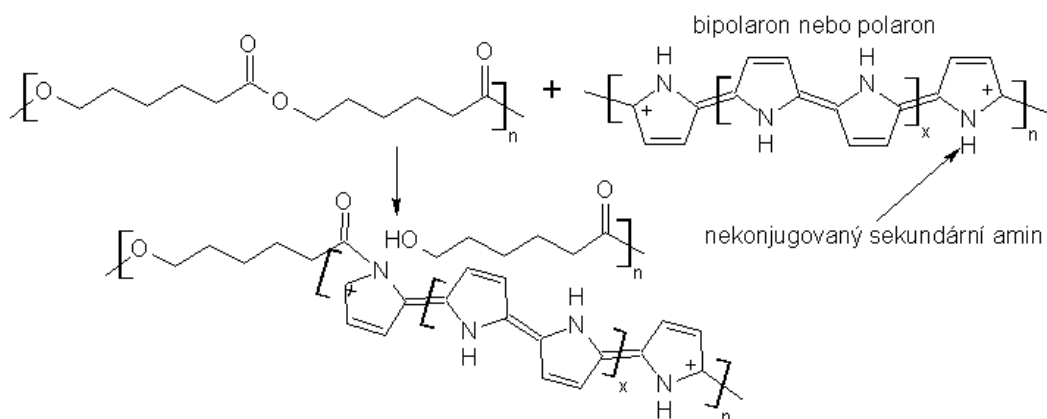
Obr. 49: Lom povrstvených PCL vláken kopolymerem pyrrolu a N-pyrrolpropionové kys. (N2).

Pozorováním a měřením bylo zjištěno, že tloušťka polymerní vrstvy je tohoto použitého postupu polymerace od 40-70 nm (viz *obr. 50*). Tloušťku vrstvy lze měnit v závislosti na reakčních podmínkách, a to především změnou polymeračního času [36].



Obr. 50: Snímek lomu povlakovaného nanovlákná (N1). Tloušťka vrstvy 63 nm.

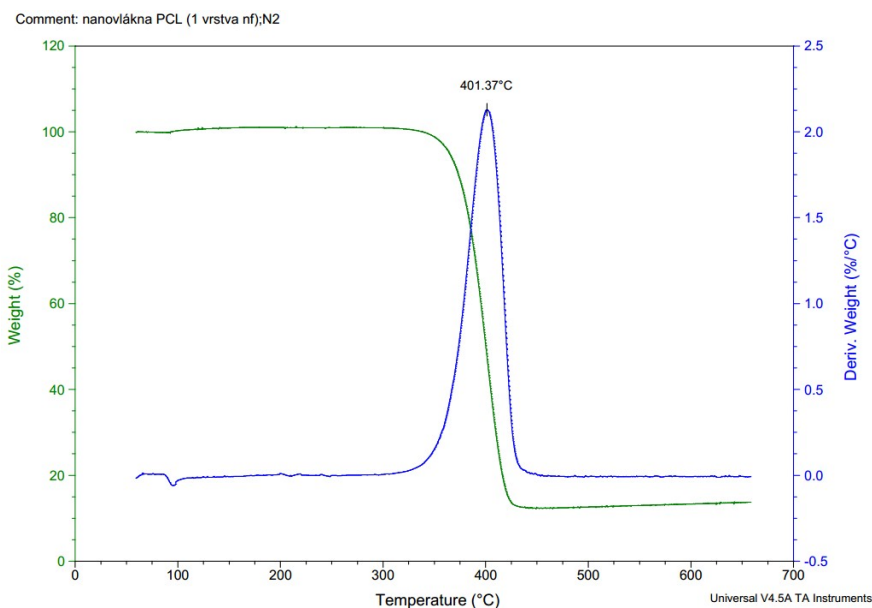
Velmi dobrou kvalitu polymerního povlaku lze vysvětlit nejen dobrým smáčením PCL vrstvy v methanolké polymerační lázni, ale i možnou reakci sekundárního aminu pyrrolového jádra PPy v dopované formě (polaron, bipolaron [2]), s esterovou funkcí ϵ -polykaprolaktonu, analogicky jako v *kap. 5.2.1.* pro PET tkaniny.



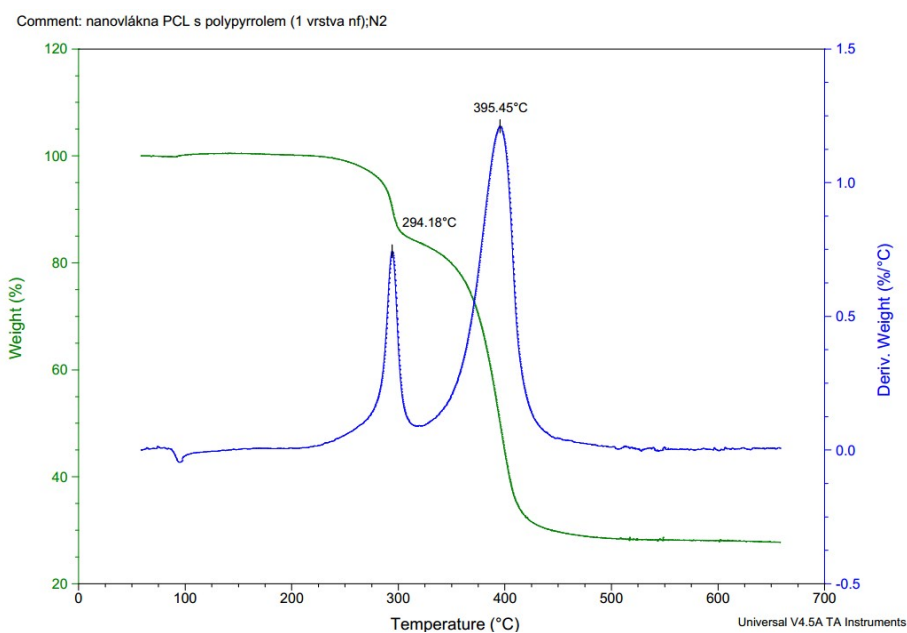
Obr. 51: Schéma možné reakce polypyrrolu s ϵ -polykaprolaktonem

Ve prospěch této hypotézy hovoří i výstupy z termogravimetrické analýzy. Ta byla u vzorku s čistého PCL (N0), čistého PPy (PN1) a PPy ve formě vrstvy na PCL (N1), provedena v inertní dusíkové atmosféře. TGA ukázala, že k rozkladu čistého PCL dochází v dusíku při teplotě

401 °C. To charakterizuje ostré maximum derivační křivky (*obr. 52*). Pro vzorek N1 je v TG křivce zajímavostí druhé ostré maximum derivační křivky při teplotě 294 °C (*obr. 53*). Takový ostrý úbytek nebyl pozorován jak u čistého PPy (rozkládá se pozvolna - *obr. 30, kap. 5.2.1*), tak ani u PCL (jeho rozkladu zde zřejmě odpovídá maximum 395 °C). Je pravděpodobné, že tato ostrá změna hmotnosti vzorku při teplotě 294 °C, odpovídá rozpadu nějakého specifického adduktu, vzniklého interakcí PPy s PCL (či dalšími složkami polymerační lázně). Otázkou je, zda se jedná o produkt, který je zobrazen na *obr. 51*.

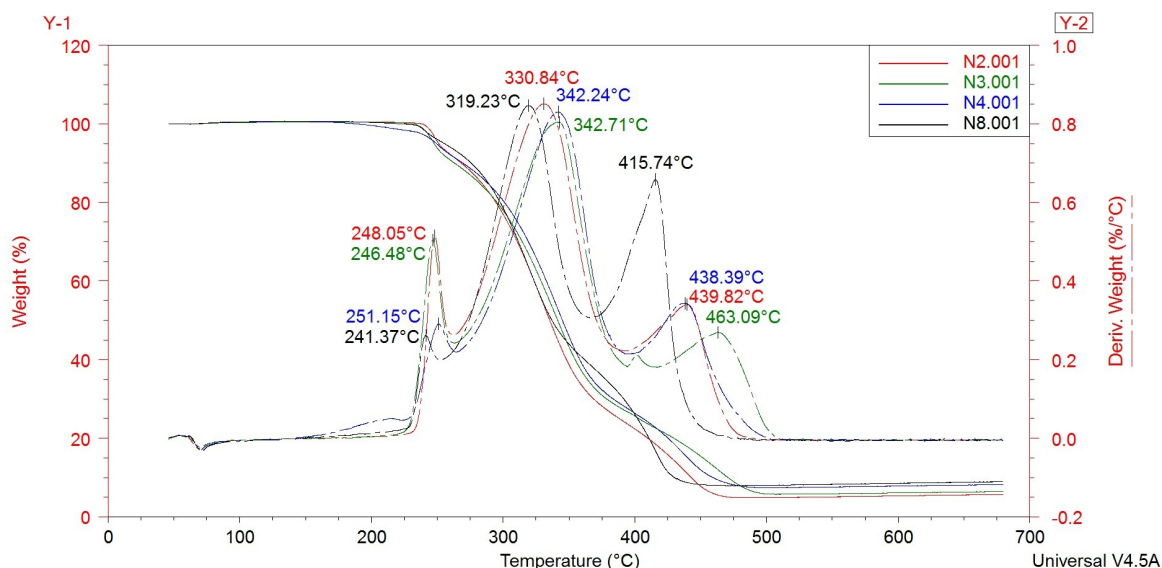


Obr. 52: Termogravimetrická křivka čisté PCL nanovláknenné vrstvy



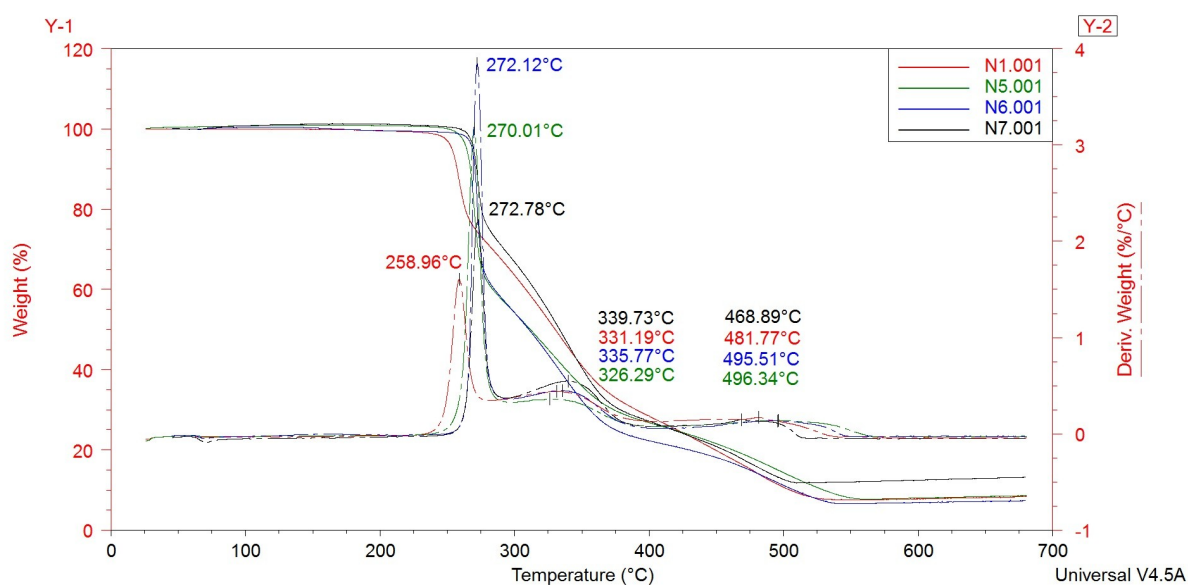
Obr. 53: Termogravimetrická křivka PCL s vrstvou PPy (vzorek N1)

Ostatní termogravimetrické analýzy povlakovaných PCL submikrovláknenných vrstev byly prováděny v aktivní atmosféře (syntetický vzduch). Zde byly zjištěny charakteristické rozdíly, mezi povlaky kopolymerů, obsahující ve své struktuře karboxylovou skupinu (N2,N3,N4 a N8 – obr. 54) a vzorky, které karboxylovou skupinu v kopolymerním povlaku neobsahovaly (N1,N5,N6,N7 – obr. 55). Typické změny v TG křivkách, hovoří ve prospěch hypotézy o vzniku chemické vazby mezi PPy (či jeho derivátů) s PCL.



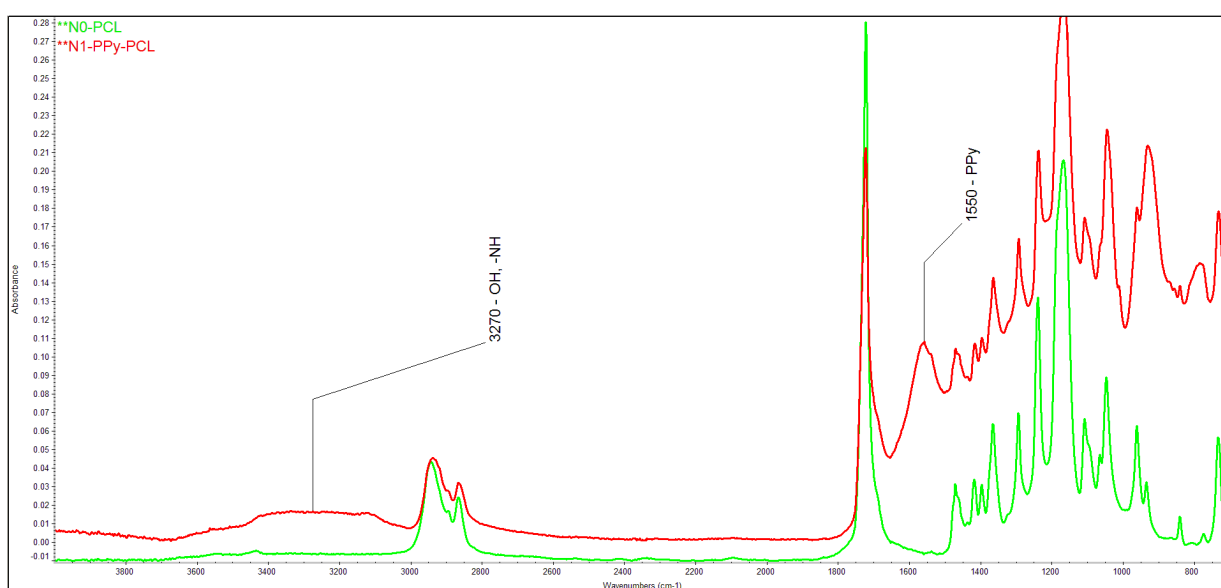
Obr. 54: TG křivky kopolymerních povlaků na PCL s obsahem -COOH skupiny

Pro kopolymerní PPy vrstvy s obsahem karboxylové funkce na PCL jsou typická maxima derivační křivky, kde docházelo k výrazným změnám hmotnosti. Tyto maxima odpovídají teplotám 241-251 °C, 319-342 °C a dále širší interval 415-463 °C.

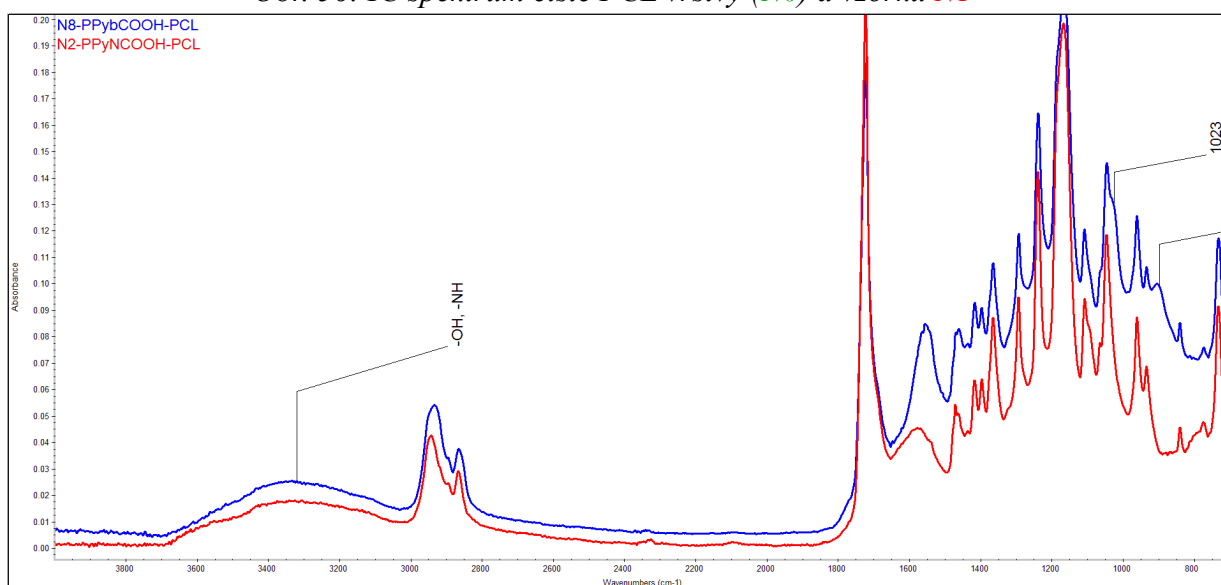


Obr. 55: TG křivky kopolymerních povlaků na PCL bez obsahu -COOH skupiny

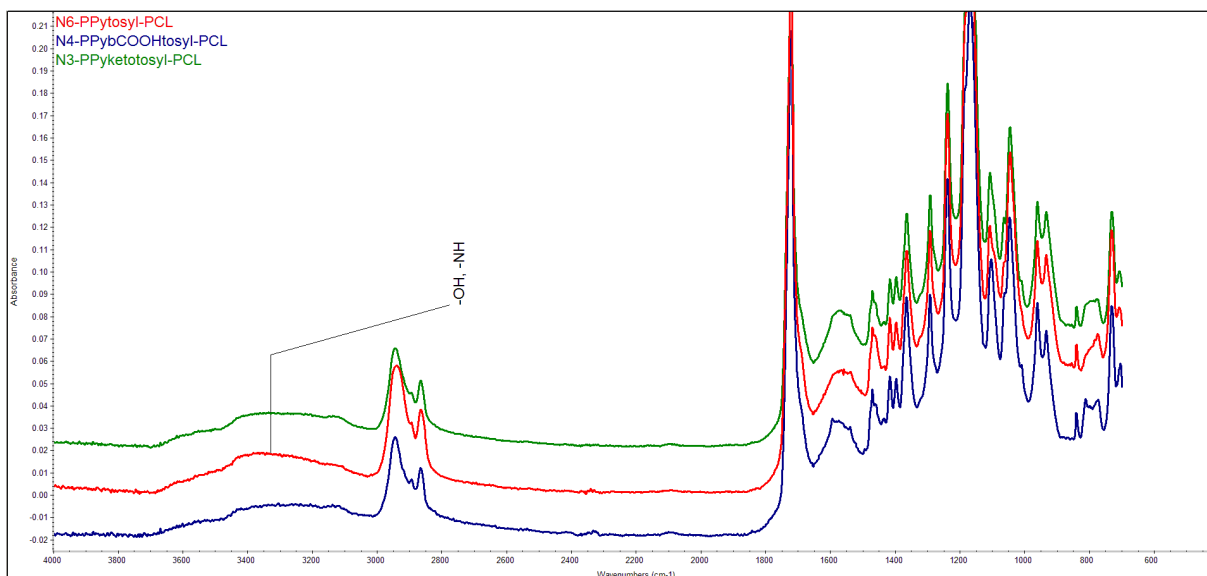
Vrstvy kopolymerů PPy bez funkční skupiny -COOH na PCL nanovláčkách, vykazují odlišnou TG charakteristiku. Rozkladné teploty jsou sice podobné jako v předchozím případě (258-272 °C, 326-339 °C a 468-496 °C), ale distribuce (hmotnostní úbytky) při jednotlivých teplotách se zásadně liší. Nejvýraznější změna hmotnosti probíhá u vzorků při teplotách 258-272 °C a je charakterizována ostrým maximem derivační křivky TG charakteristiky. Podle tvarů počátečních změn integrální kumulativní TG křivky, je vidět, že rozklad vzorků s povlaky s -COOH skupinami probíhá z počátku pozvolněji (křivka má konkávní charakter), než u povlaků bez obsahu -COOH (konvexní charakter). To odpovídá známé schopnosti karboxylové funkce dekarboxylovat. Další charakterizací, která byla na připravených vzorcích N1-N8 provedena, byla FTIR spektrometrie (metodou ATR, Ge-krystal).



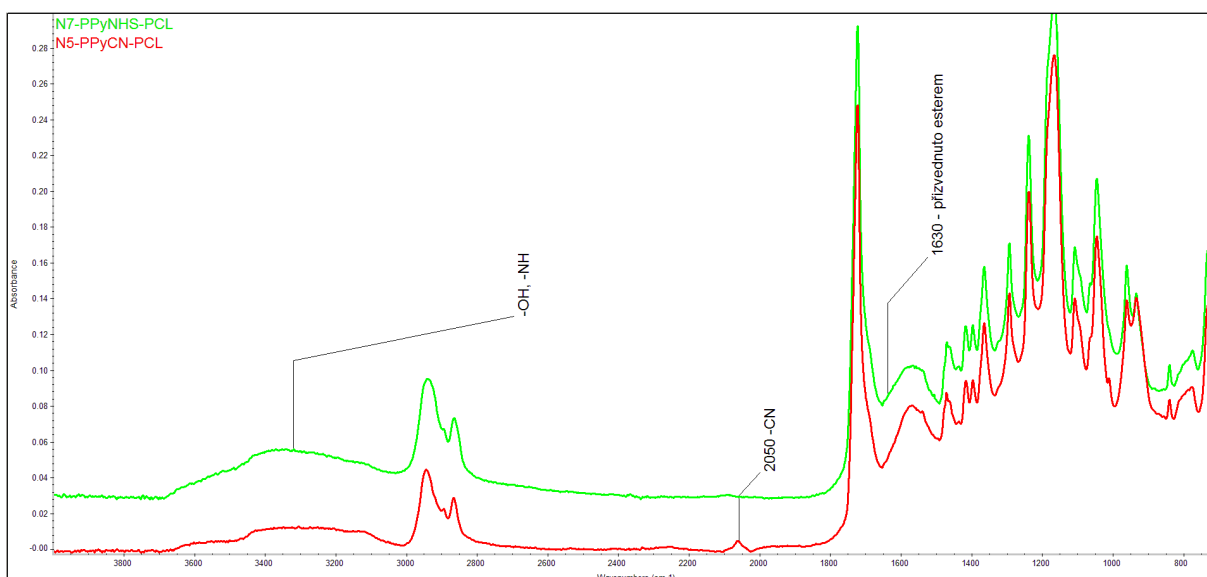
Obr. 56: IČ spektrum čisté PCL vrstvy (N0) a vzorku N1



Obr. 57: IČ spektrum PCL povrstvených kopolymerů - vzorky N2 a N8



Obr. 58: IČ spektrum PCL povrstvených kopolymerů - vzorky N3, N4 a N6



Obr. 59: IČ spektrum PCL povrstvených kopolymerů - vzorky N5 a N7

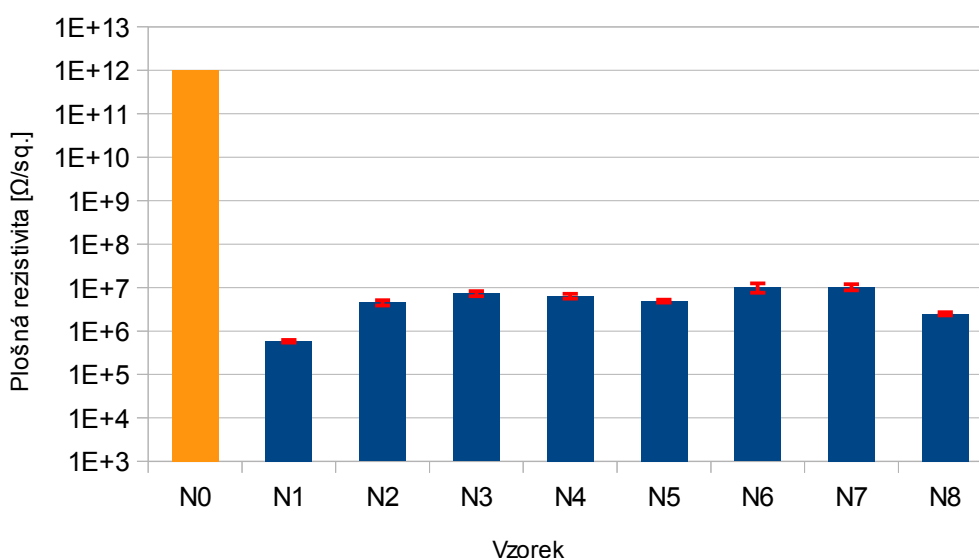
Ze všech změřených spekter je patrný výrazný absorpční pás při 1720 cm^{-1} , který odpovídá $\text{C}=\text{O}$ esterové vazbě v ϵ -polykaprolaktonu. Dále je u všech vzorků typická skupina pásů, odpovídající valenčním vibracím $\text{C}-\text{H}$ v intervalu $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, také toto je typické pro PCL. U čisté PCL submikrovlákněné vrstvy je typická absence difuzního pásu v oblasti $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, který odpovídá $-\text{OH}$ a případně $-\text{NH}$ skupinám (obr. 56). Spektra vzorků povrstvených PPy a jeho kopolymerů obsahují shodně absorpční pás okolo 1550 cm^{-1} . Tento je pro ně typický a odpovídá vazbám $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$. Dále jsou u jednotlivých spekter pouze drobné změny v oblasti otisku palce. Přítomnosti funkčních skupin u těchto vzorků, nebylo možné potvrdit, z důvodu jejich relativně malého zastoupení v porovnání podkladním polyesterem (PCL). Jedinou výjimkou, kterou bylo možné na spektru identifikovat, byla

$C\equiv N$ skupina (2050 cm^{-1}) a to na *obr. 59* u vzorku N5. Charakteristické funkční skupiny, zvláště $C=O$ (anhydrid, kyselina) a $C\equiv N$, byly pozorovatelné, až po promytí těchto vzorků v chloroformu, čímž byl odstraněn ϵ -polykaprolakton a tím došlo k zesílení signálu ze samotného povlaku. Studium vzniklého nanomateriálu je věnována *kap. 5.6*.

U všech PCL submikrovláknenných vzorků, povlakovaných kopolymerem PPy, byla také změřena plošná rezistivita R_s , stejně jako u funkcionalizovaných PET tkanin. Výsledky jsou uvedeny v *tab. 13* a grafu (*obr. 60*).

Tab. 13: Hodnoty plošné rezistivity vzorků N0-N8

Vzorek č.:	N0 [34]	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
R_s [$\Omega/\text{sq.}$]	1,0E+12	5,8E+05	4,5E+06	7,3E+06	6,4E+06	4,9E+06	1,0E+07	1,0E+07	2,5E+06
δR_s [$\Omega/\text{sq.}$]		4E+04	6E+05	1E+06	8E+05	4E+05	2E+06	2E+06	2E+05



Obr. 60: Graf plošné rezistivity vzorků N1-N8 v porovnání s čistým PCL (N0) [34]

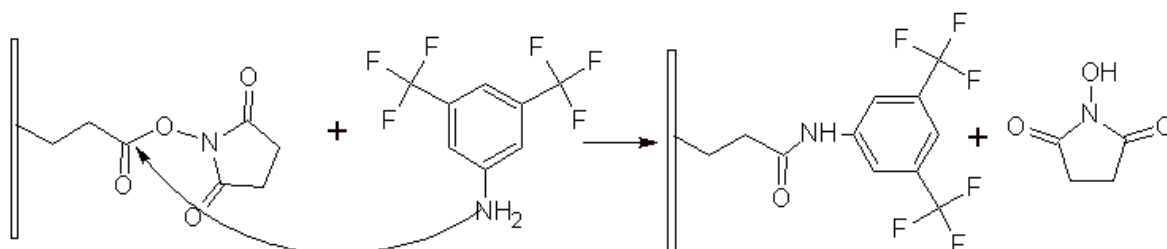
Výsledky měření R_s vesměs potvrzují literárně uváděný fakt, že kopolymer připravený ze substituovaných pyrrolů, mají vzhledem k narušení elektronové struktury postranním řetězcem horší elektrické vlastnosti [2][16]. Z grafu jde vidět, že povlaky na bázi funkcionalizovaných PPy mají vyšší plošnou rezistivitu, než povlaky tvořené nesubstituovaným PPy. Poněkud nižší rezistivitu má vzorek N8, což lze opět vysvětlit na základě literárně popsaného faktu [16], že pokud je PPy substituovaný v β poloze, má lepší elektrické vlastnosti, než PPy substituovaný na dusíku. To díky tomu, že v případě substituce v β poloze nedochází k narušení planární struktury PPy v takovém rozsahu, jako při substituci

na dusíku [16]. Celkově vyšší rezistivitu vzorků, oproti vzorkům připravovaných v rámci *kap. 5.1. a 5.2.*, lze vysvětlit použitím jiného reakčního media. Jak známo z literatury: PPy připravovaný z organických medií chemickou polymerací, dosahuje zpravidla horších elektrických vlastností, než připravovaný z média vodného [2]. Hodnota plošné rezistivity nepovrstvené PCL vrstvy je převzata (podobná hodnotám čisté PET tkaniny), nebyla v rámci DP měřena a je brána pouze jako orientační [34].

5.5.1. Imobilizace bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu

Kovalentní imobilizace substituovaného anilinu, byla provedena jako modelový případ možného chemického navázání složitějších biomolekul na bázi aminů a aminokyselin, ze kterých jsou tvořeny různé peptidy a bílkoviny. Bis(3,5-trifluoromethyl)anilin byl použit proto, že ve své struktuře obsahuje skupinu primárního aminu, která je právě typická pro všechny aminokyseliny [9][10]. Dále však obsahuje i fluor vázaný na arylovém zbytku, díky kterému lze provést kvantitativní analýzu toho, kolik molekul aromatického aminu bylo chemicky navázáno na povrch funkcionalizovaného polypyrrolu.

Pro zkušební imobilizaci byly vybrány vzorky s povlakem kopolymeru pyrrolu a N-sukcinimidylesteru N-pyrrolpropionové kyseliny (označené dříve jako N7 – *kap.5.5.*). Výhoda tohoto kopolymeru tkví v tom, že pro imobilizaci látky obsahující primární amin, není třeba do reakční směsi přidávat další aktivační činidla. Aktivní N-sukcinimidylester, který je zapolymerován v povlaku, je vysoce reaktivní a reaguje s nukleofilními činidly, přednostně s primárními aminy [10]. Reakcí dojde ke vzniku kovalentní amidové vazby mezi substituovaným anilinem a povlakem funkcionalizovaného polypyrrolu na nanovláčkách.

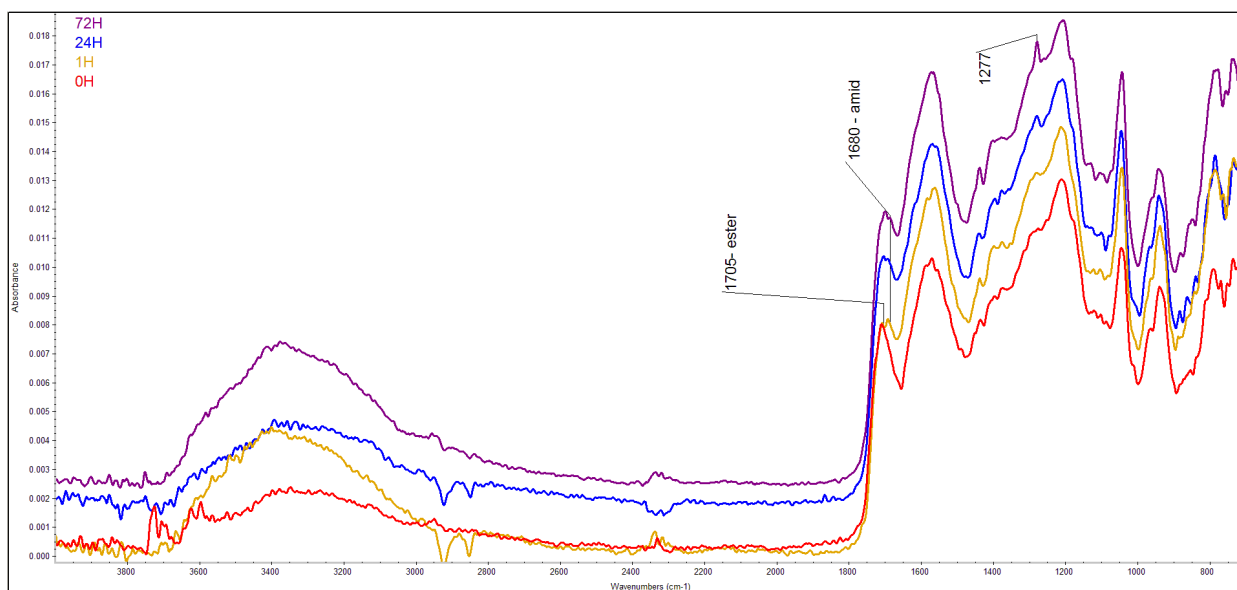


Obr. 61: Schéma imobilizace bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu pomocí aktivního esteru

Kovalentní imobilizace bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu byla provedena z jeho vodně/methanolického roztoku (60 % methanolu), vzhledem k špatné rozpustnosti v čisté vodě. Použitá koncentrace subst. anilinu byla 0,02 mol/dm³. Dále byl do směsi přidán

triethanolamin pro zajištění slabě bazického prostředí, které je jinak nahrazováno v případě vodného reakčního media různými pufrými (např. fosfátový PBS pufr [24][25]). Tři vzorky (N7) byly ponořeny do tohoto roztoku, kde byly macerovány 1, 24 a 72 hodin (označ. vzorků: 1H, 24H a 72H), poté byly vždy promyty několikrát čistým methanolem a vysušeny. Čtvrtý vzorek N7 byl ponechán jako srovnávací (označ. 0H) a nebyla na něm prováděna žádná imobilizace.

Pro účely analýz byly vzorky s navázanou indikační molekulou zbaveny substrátu (PCL) promytím v chloroformu. Tím byl vyloučen vliv tohoto podkladového polyesteru, který by byl zvláště rušivý při měření IČ spektrometrie (silně absorbující C=O esterový pás).



Obr. 62: IČ spektrum vzorků bez (0H) a s imobilizovaným bis(3,5-trifluoromethyl)anilinem s různou dobou provádění imobilizace (1, 24, 72 hodin)

Změřením IČ spekter bylo zjištěno, že u vzorků, kde byla prováděna imobilizace bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu, došlo ke vzniku nového pásu potvrzujícího vznik amidové vazby (viz. obr. 62). Poloha tohoto, tzv. 1. amidického pásu, je 1680 cm^{-1} a odpovídá vazbám C=O a N-H. Svou intenzitou není příliš výrazný. Druhé absorpční maximum odpovídající amidu je pravděpodobně zastíněno typickým pásem pro vazby C=C a C=N polypyrrolu (1550 cm^{-1}). Dalším pravděpodobným důkazem, že skutečně došlo k chemickému navázání indikační molekuly, je v tomto spektru vznik absorpčního maxima při 1277 cm^{-1} . Tento pás má vzestupnou intenzitu úměrnou časové délce imobilizace, což je z přiloženého spektra patrné. Pás pravděpodobně odpovídá vazbám C-F, kde C je uhlík methylu. U vzorků bez imobilizované indikační molekuly je absence pásů odpovídajících jak sekundárnímu amidu, tak i vazbám C-F.

Klíčovou analýzou bylo měření prvkového složení. U všech vzorků, kde byla prováděna imobilizace byla kvalitativně i kvantitativně zjištěna přítomnost fluoru, který indikuje vazbu bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu na funkcionalizovaný polypyrrol. U vzorku 0H bylo zjištěno, že poměr jednotek N-sukcinimidylesteru / pyrrolu je 1:4. Toto zastoupení jednotek aktivního esteru je stejné jako v případě syntézy práškových kopolymerů (*kap. 5.4.*). Z toho plyne omezené množství funkčních skupin N-sukcinimidylesteru, z nichž jen některé jsou zřejmě schopné imobilizace. Množství subst. anilinu, které se na tyto funkce navázalo, je malé, řádově se jedná odhadem o 1 molekulu anilinu na 40 - 70 pyrrolových cyklů.

Tab. 14: Výsledky elementární analýzy

Vzorek	Navážka [mg]	C [%]	H [%]	N [%]	F [%]
0H	1,510	56,58	4,31	15,21	-
1H	1,463	57,47	4,54	13,46	0,78
24H	1,341	56,34	4,62	13,18	1,41
72H	1,517	57,86	4,60	13,65	0,81

Ze zjištěného elementárního složení je také patrné, že proces imobilizace je silně závislý na čase. Nejvíce anilinu se navázalo po 24 h macerace v imobilizační lázni. Pro delší čas macerace (72 h) bylo zjištěno že množství anilinu bylo nižší, než pro čas 24 h. Tento výsledek může být chybou stanovení, nebo může odpovídat rozpadu vzniklé amidové vazby vlivem hydrolyzy (resp. alkoholýzy).

Tab. 15: Zastoupení bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu vůči pyrrolu

Vzorek	Skutečný poměr		Modelový poměr		Zastoupení jednotek	
	C:N	N:F	C:N	N:F	subst. anilin	pyrrol
0H	3,72	-	3,62	-	-	-
1H	4,27	17,25	4,38	16,96	1	~70
24H	4,27	9,34	4,32	9,62	1	~40
72H	4,24	16,85	4,38	16,96	1	~70

Počty navázaných molekul anilinu i údaje o poměrném zastoupení byly zjištěny na základě modelů zpracovaných v programu ChemSketch ACD LabsTM, analogickou metodou jako u analýz práškových kopolymerů v *kap. 5.4.* Vzhledem k malému procentu zastoupení fluoru, jsou výsledky pouze přibližné, viz *tab. 15.*

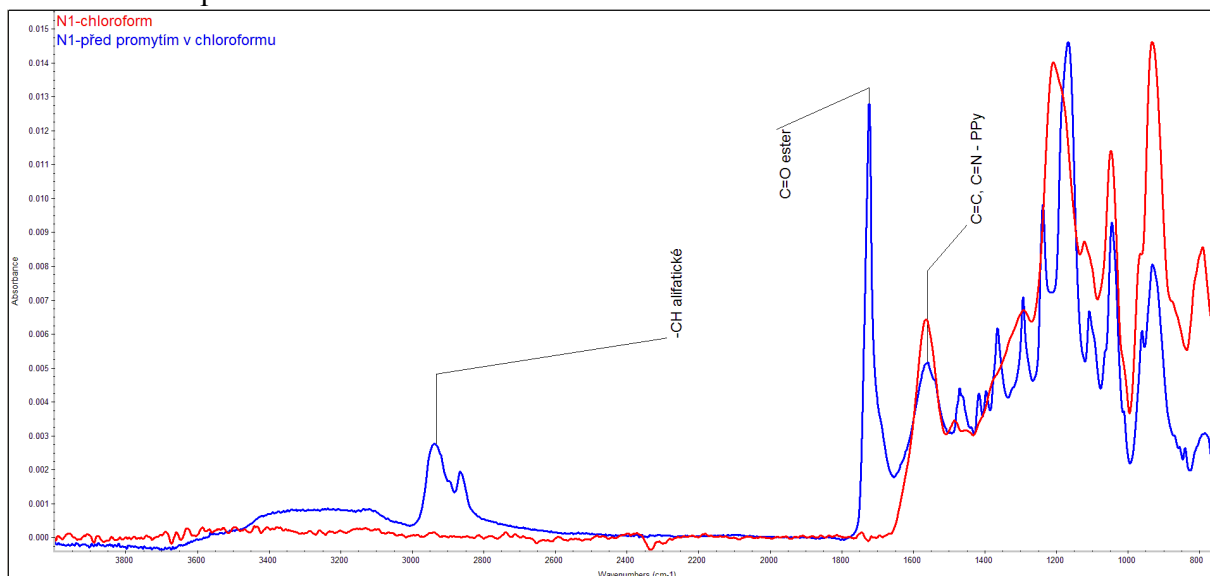
5.5.2. Nanotrubice z polypyrrolu a jeho derivátů

Důvod, který vedl k připravení tohoto, dosud nepříliš popsánoho typu nanomateriálu, byla úprava původních vzorků N1-N8, za účelem lepší rozlišitelnosti a čitelnosti IČ spekter, kde použitý PCL substrát působil velmi rušivě (*kap. 5.5.1.*) a prakticky nebylo možné identifikovat specifické funkční skupiny. Pozorováním na SEM bylo zjištěno, že vymýváním podkladu vznikají duté útvary – trubice. Nanotrubice tvořené polypyrrolem a jeho deriváty jsou útvary podobné submikronových vláknům (mají podobný vnější průměr i tvar), zásadní rozdíl však oproti vláknům je, že mají uvnitř dutinu. Všechny trubice, připravované v rámci této práce byly odvozeny od vzorků N1-N8 (*viz. kap. 5.5.*), ze kterých byly připravovány jejich dodatečnou úpravou, tzv. diferenčním rozpouštěním. V literatuře existuje několik dalších příkladů [40][41], ve kterých byl vodivý polymer připravován do podoby nanotubic či nanovláken, metodou tzv. „tvrdé templátové syntézy“. Většinou však jako templáty (šablony) byly použity různé krystalické látky, micelární soustavy surfaktantů, či různé kovové a oxidické materiály [41]. Použití polymerních elektricky zvlákňovaných nanovláken jako templátu však není běžné, zvláště pokud se jedná o nanotrubice z kopolymerů polypyrrolu.

PPy a jeho deriváty během polymerace netvoří ideální řetězce, tak jak jsou literárně popisovány, často tvoří celky, které obsahují řadu strukturních defektů a také mohou obsahovat částečně zesíťované oblasti [2]. Pro polymerní materiály, které mají zesíťovanou strukturu, nedochází účinkem rozpouštědel, k jejich rozpuštění, nýbrž maximálně k bobtnání. Díky těmto strukturním vlastnostem, je PPy takřka nerozpustný. Naproti tomu, ϵ -polykaprolakton, který byl použit jako výchozí substrát, je rozpustný v celé řadě rozpouštědel, což umožňuje mimo jiné i jeho zvlákňování z roztoku. Těchto rozdílných vlastností obou polymerů, které tvoří kompozitní systém, lze využít pro přípravu tubic templátovým způsobem. Trubice jsou vlastně tvořeny původní vrstvou - povlakem PPy na nanovlákněch. PCL nanovlákněný substrát použitý během polymerací PPy a jeho derivátů *in situ*, posloužil jako vymývatelný templát – jeho vymytím vznikla dutina.

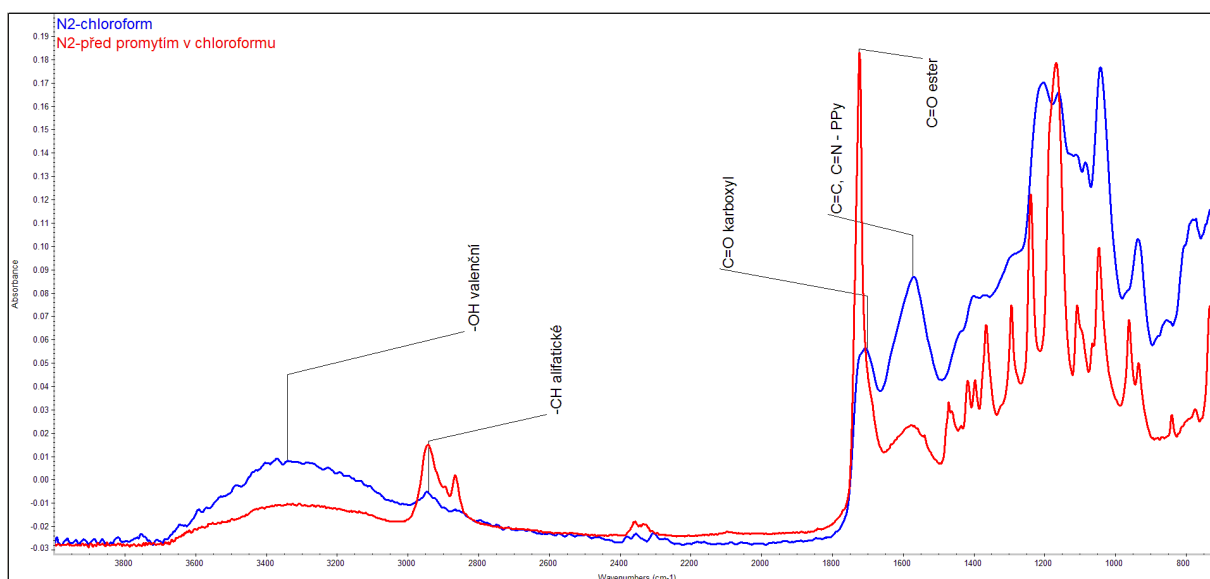
Samotné trubice byly připravovány velmi jednoduchým způsobem. Klíčová byla ale dobrá kvalita PPy filmu na vlákněch, které bylo docíleno u vzorků N1-N8. Části vzorků N1-N8 byly umístěny do reakčních nádob spolu s chloroformem. Takto byly vzorky ponechány po dobu tří dnů, přičemž došlo k dokonalému vymytí PCL. Oproti čistým PCL submikrovlákněným vrstvám, které se v chloroformu rozpustili téměř okamžitě, vrstvy funkcionalizované PPy a jeho kopolymery, účinky chloroformu vydržely bez viditelného mechanického poškození. Promyté vzorky byly po vyjmutí z chloroformu vysušeny a dále

charakterizovány FTIR spektrometrií a SEM. Dále byl u nich změřen měrný povrch, metodou dusíkové adsorpce.



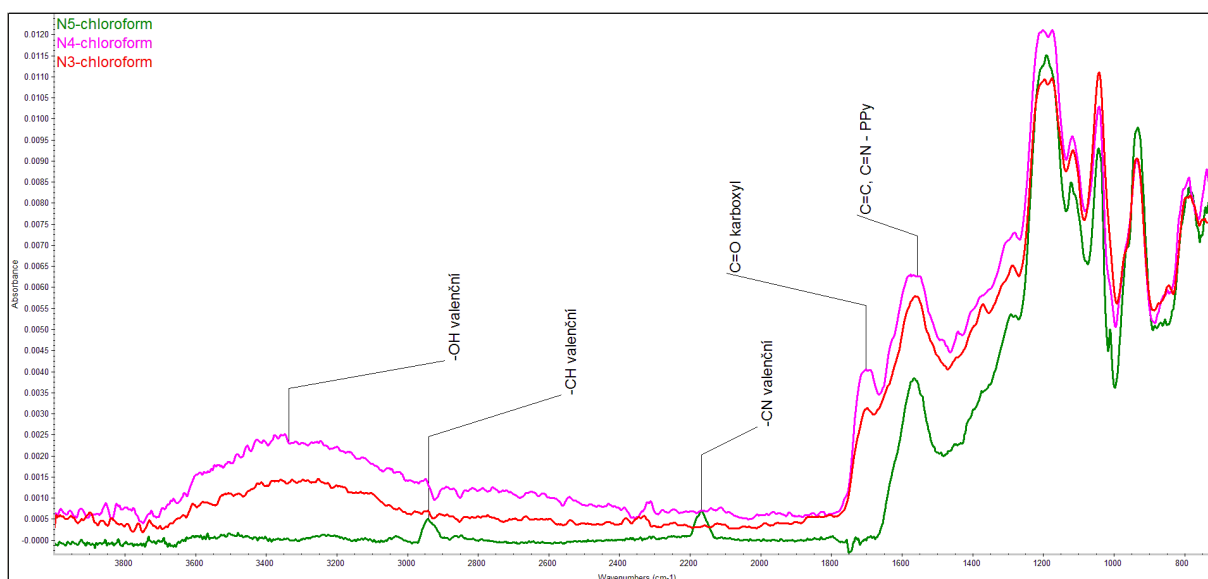
Obr. 63: IČ spektrum vzorku *N1* před a po promytí (trubice) v chloroformu

IČ spektrum všech vzorků „trubic“ potvrdilo, že účinkem chloroformu došlo k odstranění veškerého templátu (PCL). U promytých vzorků je typická absence původního pásu polyesteru C=O ($1720\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) odpovídajícího esterovým vazbám v PCL. Naopak zůstal zde pás při 1550 cm^{-1} odpovídající C=C a C=N polypyrrolu (obr. 63). U funkcionalizovaných polypyrrolů byla změna ještě výraznější, bylo možné opět pozorovat pásy různých funkčních skupin, stejně jako u kopolymerů připravených ve formě prášků (kap. 5.4.).



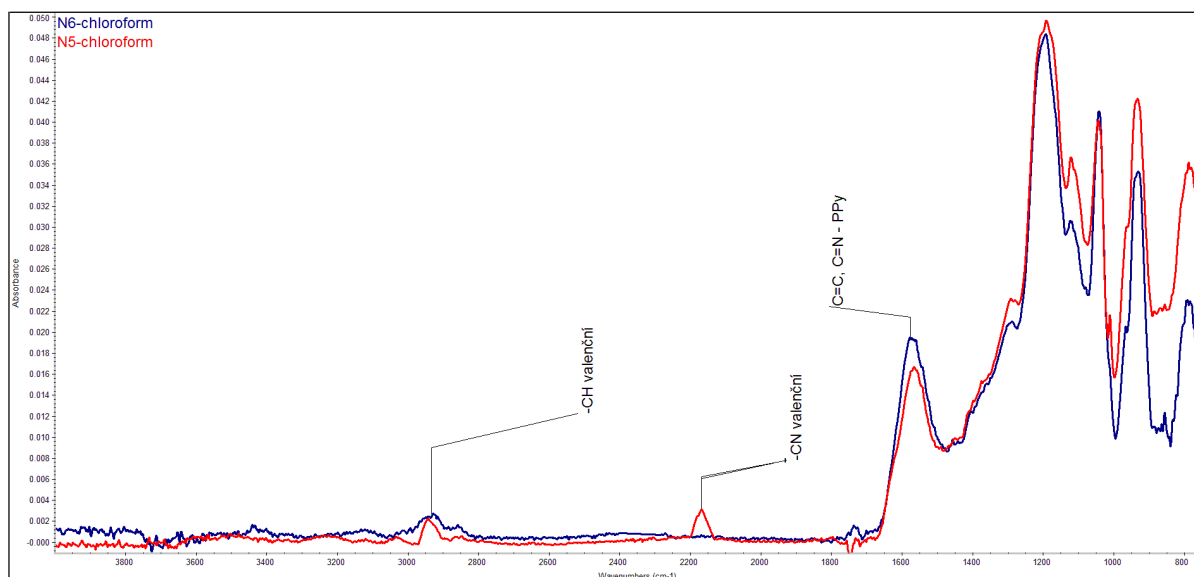
Obr. 64: IČ spektrum vzorku *N2* před a po promytí (trubice) v chloroformu

Na *obr. 64* je např. patrné, že u vzorku N2 došlo po promytí k zviditelnění absorpčního pásu odpovídající C=O karboxylové kyseliny (1700 cm^{-1}), která byla v polymerním povlaku zastoupená v polymerační jednotce N-pyrrolyl-propionové kyseliny.

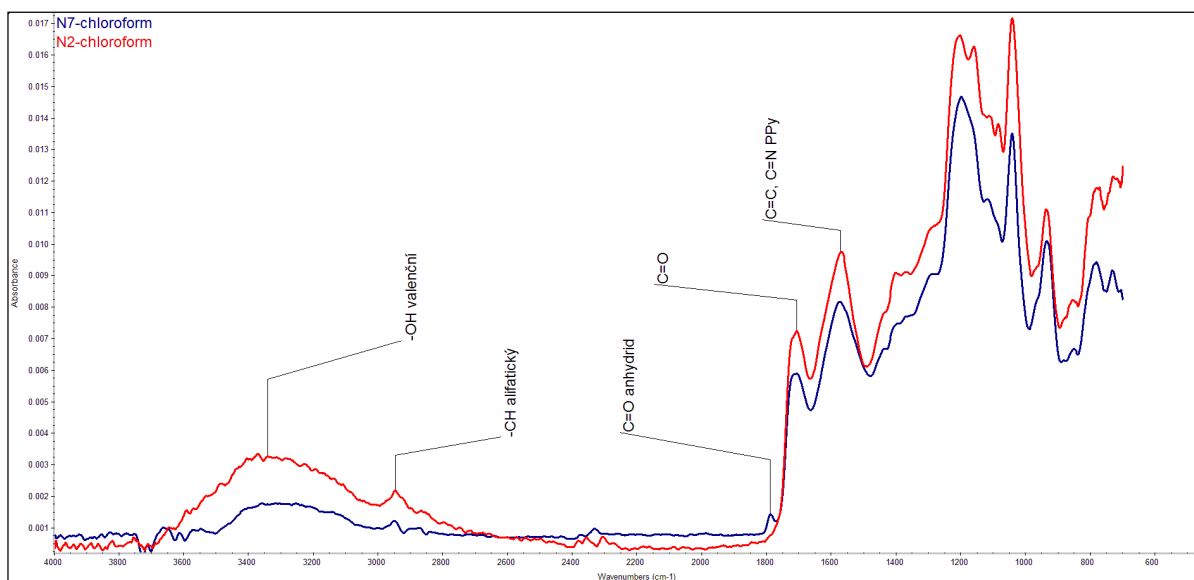


Obr. 65: IČ spektrum promytých vzorků N3, N4 a N5 (trubice)

U spektra promytého vzorku N3 (*obr. 65*) došlo opět ke zviditelnění přítomného C=O karboxylu (1700 cm^{-1}). Promytý N4 má analogický charakter. U obou spekter jsou také výrazné difuzní pásy -OH (či -NH) v oblasti $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. U promytého vzorku N5 došlo ke zvýraznění absorpčního pásu při 2150 cm^{-1} odpovídající valenčním vibracím $\text{C}\equiv\text{N}$. Je zde také patrný slabý pás odpovídající alifatickému postrannímu řetězci – valenční vibrace C-H (2950 cm^{-1}). Pro spektra promytých vzorků N5 i N6 je typické, že nemají difuzní pás -OH (či -NH). To lze vysvětlit zřejmě obsazeností N polohy pyrrolového jádra, a zároveň nepřítomností karboxylové skupiny (*obr. 66*).

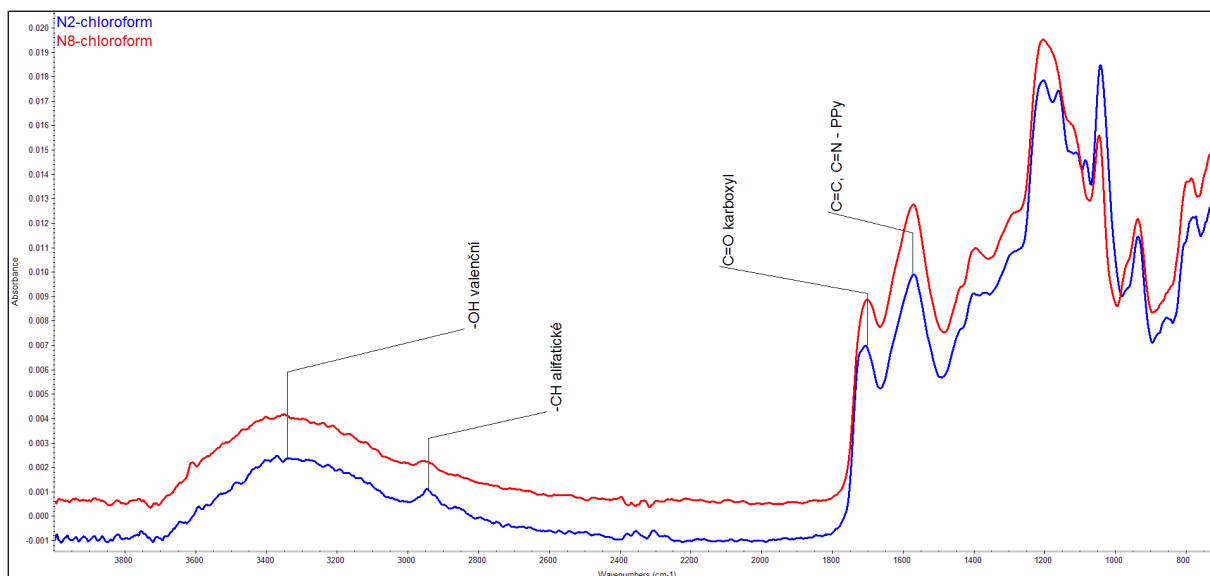


Obr. 66: IČ spektrum promytých vzorků **N5** a **N6** (trubice)



Obr. 67: IČ spektrum promytých vzorků **N2** a **N7** (trubice).

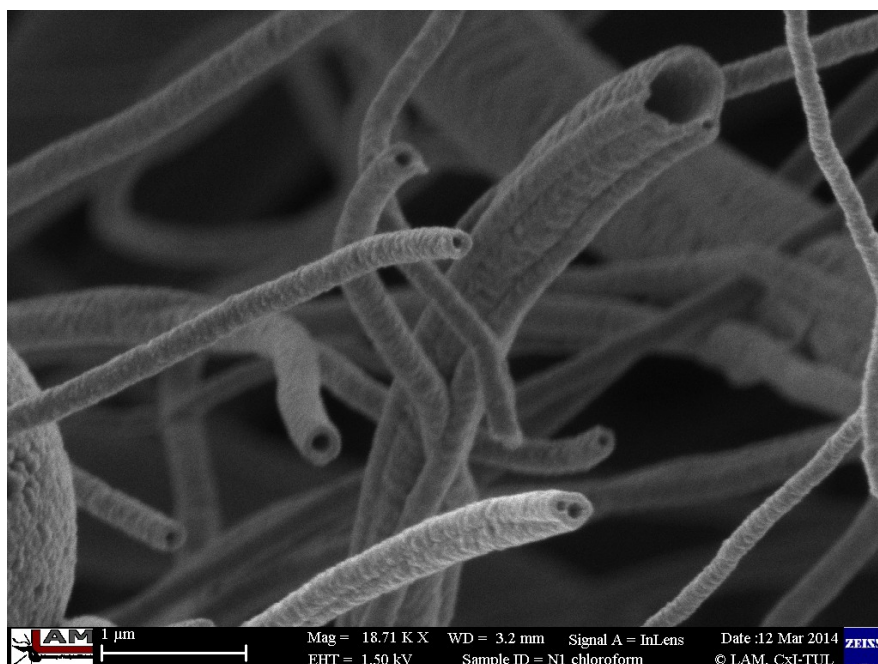
IČ spektrum promytého vzorku N7 obsahuje v porovnání se promytým vzorkem N2 také slabý pás při cca 1800 cm^{-1} , který odpovídá C=O anhydridu. Tento absorpční pás je typický pro N-sukcinimidylester a poukazuje na jeho přítomnost v polymerní vrstvě (resp. již získané trubici). Toto spektrum je porovnáno spolu s promytým vzorkem N2 na obr. 67.



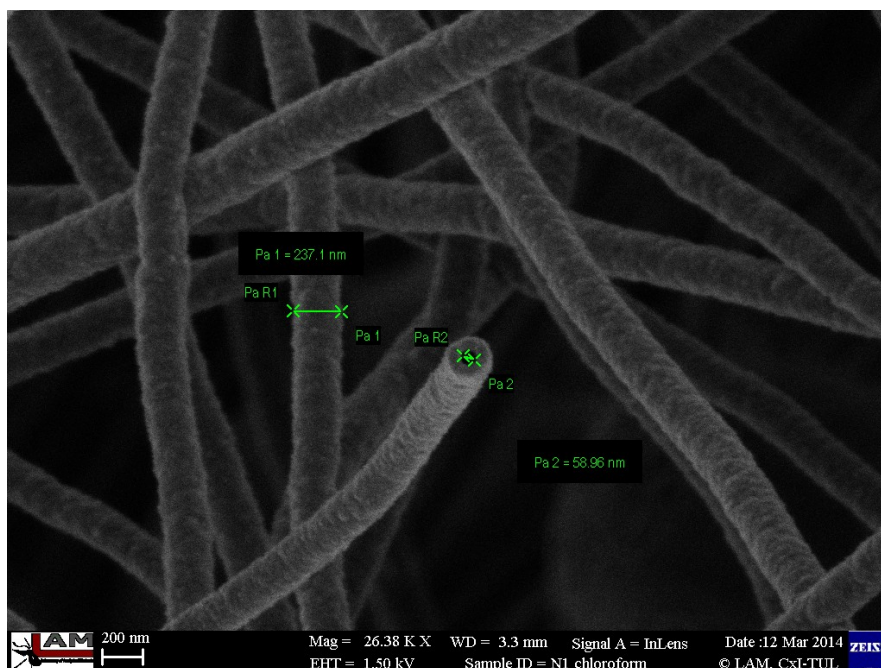
Obr. 68: IČ spektrum promytých vzorků N2 a N8.

IČ spektra polymerních povlaků na bázi kopolymerů obou pyrrolkarbonových kyselin a pyrrolu, jsou téměř identická. Typický je pro ně difúzní pás -OH ($3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) a adsorpční pás C=O karboxylu (1700 cm^{-1}).

Promytý vzorek N1 (polymerní povlak na bázi čistého PPy na PCL po promytí v chloroformu) byl pozorován SEM (Carl-Zeiss Jena) za účelem potvrzení, zda se jedná skutečně o trubice. Pozorování bylo provedeno v lomu po předchozím ochlazení dusíkem.



Obr. 69: Snímek polypyrrolových trubic připravených ze vzorku N1

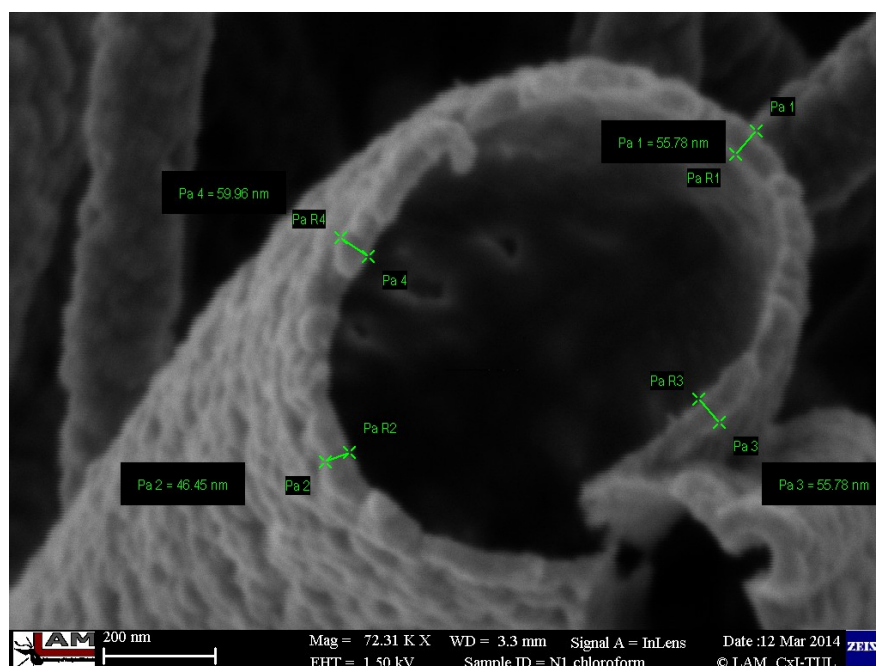


Obr. 70: Snímek polypyrrolových trubic připravených ze vzorku N1 s vyznačením rozměrů

Pořízené snímky z elektronového mikroskopu potvrzují (obr. 69 a 70), že promytím vzorků série N skutečně vznikly trubicovité útvary, které jsou strukturou velmi podobné výchozím nanovláknům. Průměr těchto trubic dosahuje rozměrům běžných nanovláken (230-300 nm) a je v podstatě zásadně ovlivnitelný typem a průměrem použitého nanovláknenného templátu.

Dutina u nejslabších trubic má průměr jen okolo 60 nm. Zajímavostí je, že tento vnitřní průměr trubice je o dost menší, než vnější průměr použitého templátu - PCL nanovláken (200-300 nm). Tento zvláštní jev byl již v literatuře, pojednávající o templátové syntéze PPy, popsán [40][41]. Polypyrrol se po promytí templátu smršťuje, tudíž průměr dutin je pak menší, než skutečný průměr použité šablony. Důvody nejsou doposud zcela přesně známy.

Jelikož PCL substrát, který byl použitý v této DP obsahoval řadu defektů, bylo možné relativně přesně změřit tloušťku PPy vrstvy právě na těchto defektních vláknech. Tloušťka stěny trubice, daná polymeračními podmínkami polypyrrolu v přítomnosti nanovláknenného substrátu, zejm. koncentrací a časem – *kap. 5.5.*, dosahuje v případě promytého vzorku N1 rozměrů cca 46-60 nm (obr. 71). Ostatní SEM snímky připravených nanotrubic na bázi funkcionalizovaných PPy jsou uvedeny v přílohách.



Obr. 71: PPy trubice (N1) vzniklá po promytím templátu - silného defektního vlákna

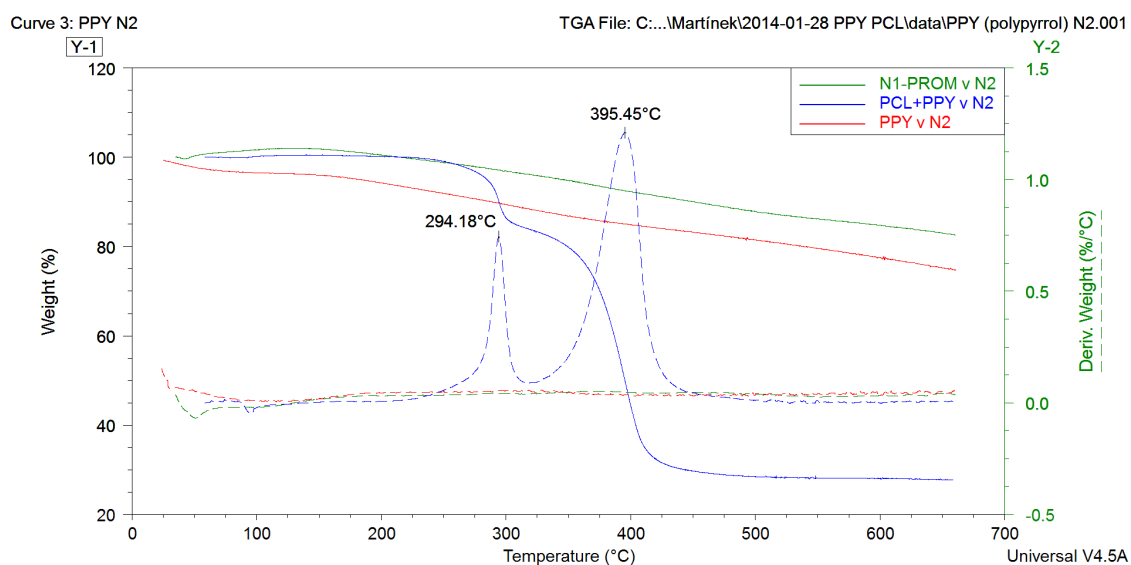
U připravených polypyrrolových nanotrubic (vyrobených promytím vzorku N1 v chloroformu) byl měřen měrný povrch metodou dusíkové adsorpce. Stejnou metodou byl změřen i povrch použitých výchozích struktur, a to jak čisté PCL nanovláknenné vrstvy (N0), tak PCL vrstvy s povlakem PPy (N1). Vzhledem k nízké teplotě tání PCL bylo zvoleno odplynění vzorků pouze na teplotu 50 °C po dobu 5 hodin. Vzorek nanotrubic byl odplyňován za vyšších teplot (až 150 °C). V souladu s očekáváním došlo v případě PPy nanotrubic k výraznému zvýšení měrného povrchu oproti vzorkům bez dutiny (N1 a N0). Přesné údaje jsou uvedeny v tabulce níže.

Tab. 16: Stanovení specifického povrchu dusíkovou adsorpcí

Vzorek	Navážka [g]	Spec. povrch [m ² /g]
N0	0,0985	5,44
N1	0,0613	7,53
N1-nanotube	0,0185	54,65

Z naměřených dat je patrné, že došlo ke zvýšení měrného povrchu v případě nanotrubic zhruba 10 x oproti původním nanovláknenným materiálům (ať s vrstvou či bez vrstvy PPy). Toto výrazné zvýšení měrného povrchu vzniklo v důsledku synergického jevu, kdy kromě zvětšení plochy trubic (vnitřní stěna), došlo navíc k úbytku hmoty (rozpuštění PCL).

Termogravimetrická analýza v proudu inertního plynu (N_2) u promytého vzorku N1, potvrdila dokonalé odstranění PCL templátu (obr. 72). V TG křivce již nejsou patrná ostrá maxima, typická pro degradaci povlakovaných PCL nanovláken polypyrrolem ($294\text{ }^{\circ}\text{C}$). Křivka odpovídající PPy nanotrubicí (N1-PROM) má stejnou tendenci, jako křivka rozkladu čistého PPy. Pro oba tyto průběhy je typické, že neobsahují žádné výrazné maximum, a jejich trend odpovídá pozvolnému tepelnému rozkladu.



Obr. 72: TG křivky *čistého PPy* a *PPy ve formě vrstvy na PCL před a po promytí (N1)*.

6. Experimentální část

V následujících kapitolách jsou popsány podrobné experimentální postupy, pomocí kterých bylo dosaženo výsledků diskutovaných ve výzkumné části (*kap. 5*) této práce. Je zde také výčet výchozích lučebnin, materiálů a jejich charakteristik.

6.1. Reagencie

Tab. 17: Seznam použitých reagentů

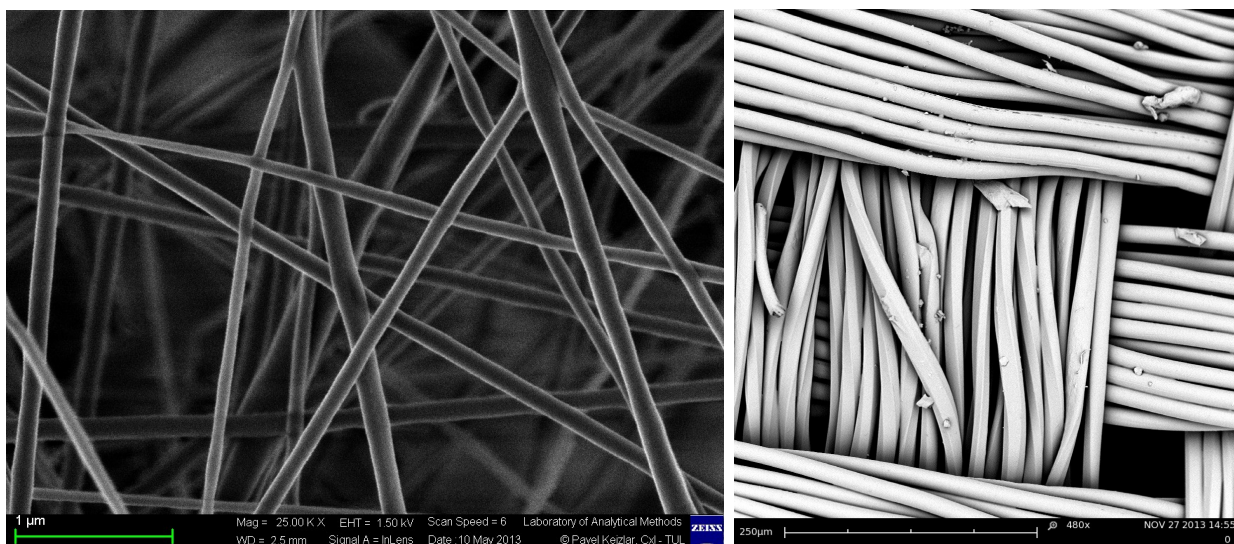
Základní reagenční aparát			
Název	Zkratka / Vzorec	Výrobce	Čistota
kyselina p-toluensulfonová monohydrát	pTSA / $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	> 97 %
pyrrol	Py / $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	Merck	> 98 %
chlorid železitý bezvodý	FeCl_3	Merck	> 98 %
N-kyanoethylpyrrol	Py-N-CN	Sigma-Aldrich	> 99 %
N-toluensulfonylpyrrol	Py-N-Ts	Sigma-Aldrich	> 97 %
hydroxid draselný	KOH	Penta	> 99 %
hydroxid amonný	NH_4OH	Lachner	≈ 25 %
hydroxid sodný	NaOH	Penta	> 99 %
kyselina chlorovodíková	HCl	Lachner	≈ 35 %
chlorid rtuťnatý	HgCl_2	Penta	> 99 %
zinek prach	Zn	Lachema	> 99 %
1,2-dichlormethan	CH_2Cl_2	Roth	> 99 %
methanol	$\text{MeOH} / \text{CH}_3\text{OH}$	Lachner	> 97 %
diethylether	$\text{Et}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	Penta	> 99 %
methyljodid	CH_3I	Sigma-Aldrich	> 99 %
hořčík – hobliny	Mg	Sigma-Aldrich	> 97 %
sodík	Na	-	-
síran hořečnatý žhaný	MgSO_4	Lachema	> 98 %
N-hydroxysukcinimid	NHS	Sigma-Aldrich	> 99 %
1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid hydrochl.	EDC	Sigma-Aldrich	> 99 %
chloroform	CHCl_3	Sigma-Aldrich	> 98 %
aceton	Ac. / CH_3COCH_3	Penta	> 97 %
hexan	Hex. / C_6H_{14}	Penta	> 98 %
1,4-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinát sodný	Spolion 8 c=50 g/l	Lachner	≈ 50 g/l
bis(3,5-trifluoromethyl)anilin	$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich	> 97%
anhydrid kyseliny jantarové	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$	Sigma-Aldrich	> 98 %
triethanolamin	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	Lachema	> 99 %

6.2. Substráty pro povlakování PPy a jeho derivátů

Použité substráty nebyly v rámci této práce připravovány, byly získány ze zásob Katedry hodnocení textilií (KHT) a Katedry netkaných textilií (KNT), Fakulty textilní, TUL.

6.2.1. ϵ -polykaprolakton – submikrovláknenná vrstva

Získaná submikrovláknenná vrstva ϵ -polykaprolaktonu byla připravená elektrickým zvlákňováním roztoku PCL (SigmaAldrich, $M_v = 45000$ g/mol) ze směsi rozpouštědel chloroform/ethanol (9:1), pomocí technologie Nanospider™. Bylo použito strunné zvlákňovací elektrody. Vrstva byla připravena o tloušťce zhruba 0,5 mm. Jednotlivá vlákna měla průměr zhruba 200 – 300 nm (viz obr. 73). Vrstva obsahovala i větší množství silnějších defektních vláken s průměry přes 1 μm .



Obr. 73: Vlevo submikrovláknenná vrstva PCL (25000x), vpravo PET tkanina (460x)

6.2.2. Polyethylenglykoltereftalát (PET) - tkanina

Tkaným polyesterovým substrátem pro nanášení PPy a jeho derivátů ve formě povlaku byla 100 % polyethylenglykoltereftalátová tkanina (PET polyester) plátňové vazby s plošnou hmotností 62,5 g/m². Dostava osnovy: 45 n/cm. Dostava útku: 25 n/cm. Tloušťka tkaniny 0,18 mm (obr. 73). Tkanina byla již ve výrobě upravena matováním pomocí TiO₂. Průměr jednotlivých monofilů příze osnovy a útku, byl okolo 20 μm . Monofily neměly dokonalý kruhový průřez. Výrobce tkaniny: VÚTCH-Chemitex spol. s r. o. Žilina.

6.3. Polymerace PPy na PET tkaninách a způsoby jejich úpravy

6.3.1. Syntéza PPy povlaku na neupraveném PET vzorku R9

Vodivý povlak u vzorku R9 (který byl z této série nejlepší) byl připravován *in situ* chemickou oxidační polymerací pyrrolu v přítomnosti tkaného substrátu PET metodikou C popsanou ve výzkumné části (*kap. 5.1.2.*). Zcela analogicky bylo postupováno i u všech dalších vzorků (konkrétní koncentrace uvedeny v *tab. 2, kap. 5.1.2.*), které byly připravovány touto metodikou. Jediný rozdíl byl u nanovlákného vzorku (RN6 a RN7) který byl na rozdíl od tkanin během polymerace upnut do teflonového rámečku.

Vzorek (R9) PET tkaniny o rozměrech 60 x 60 mm byl propláchnut acetonem a následně vysušen. Po vytěkání veškerého acetonu byl volně ponořen (bez upnutí do rámečku) do 100 ml roztoku v polypropylenovém polymeračním reaktoru obsahující následující reagencie: 500 μ l (0,051 mmol) 1,4-bis(2-ethylhexyl)sulfosukcinátu sodného (roztoku o konc. 50 g/l), 24,5 μ l (0,35 mmol) pyrrolu a 0,0665 g (0,35 mmol) kyseliny p-toluensulfonové monohydrátu. V tomto roztoku byl vzorek PET sycen po dobu 30 minut (z toho 30 sekund v ultrazvukové lázni). Během této doby došlo k difuzi monomeru a dalších aditiv do tkané struktury vzorku. Následně byl k této reakční směsi přidán roztok oxidační: 0,1323 g (0,82 mmol) chloridu železitého bezv. ve 100 ml vody. Polymerační lázeň se vzorkem byla ponechána po dobu 120 h za pomalého míchaní mag. míchadlem (100 rpm). Poté byl vzorek vyjmut, promyt důkladně 3 x 200 ml dest. vody a umístěn do ultrazvukové lázně (200 ml dest. vody) po dobu 5 minut. Následně byl ještě jednou promyt vodou ze stříčky, umístěn do vakuového exsikátoru a sušen 24 hodin ve vakuu.

6.3.2. Příprava reaktivních činidel a jejich použití při úpravách PET

1) Příprava 0,1 M etherického roztoku CH_3MgI

Do trojhrdlé 500 ml baňky bylo naváženo 4,862 g (0,2 mol) hořčkových hoblin. Tato baňka byla spolu s ostatním sklem pro stavbu aparatury umístěna na 30 minut do vyhřáté sušárny (105 °C). Z vysušeného skla byla ještě za tepla sestavena aparatura (reflux s bočním přikapáváním a chlorkalcinovým uzávěrem chladiče na olejové lázni). Po vychladnutí aparatury bylo k hořčíku přidáno 100 ml bezvodého diethyletheru. Dělicí nálevka byla

naplněna roztokem 12,45 ml (0,2 mol) methyljodidu, rozpuštěného v 27 ml bezv. diethyletheru. Tento roztok byl po kapkách přikapáván k suspenzi hořčíku tak, aby směs rovnoměrně vřela. Po přikapání celého objemu roztoku CH_3I byla reakční směs ponechána v aparatuře do druhé dne, kdy bylo přidáno 73 ml bezv. diethyletheru a tento 1 M roztok vzniklého Grignardova činidla byl převeden do předsušené Erlenmeyerovy baňky pod chlorkalcinový uzávěr. Zředěním 1:10 bezv. diethyletherem vznikl roztok CH_3MgI o koncentraci 0,1 M, který byl použit k úpravě PET tkanin před polymerací PPy, tak jak je uvedeno v *kap 5.2*.

2) Příprava 0,1 M methanolického roztoku methanolátu sodného

Do Erlenmeyerovy 500 ml baňky vybavené zpětným chladičem bylo umístěno 0,500 g (21 mmol) sodíku, k němu bylo přidáno 100 ml bezvodého methylalkoholu. Směs se během exotermické reakce samovolně zahřívala a docházelo k úniku vodíku. Po zreagování veškerého sodíku byla směs naředěna 395 ml bezvodého methanolu, čímž byl připraven roztok methanolátu sodného o koncentraci 0,1 mol/dm³. Roztok byl dále používán při úpravách PET tkanin (*kap. 5.2*).

3) Příprava 0,1 M vodně/methanolického roztoku hydroxidu sodného

Do Erlenmeyerovy 500 ml baňky bylo převedeno 250 ml dest. vody. V tomto množství bylo rozpuštěno 1,999 g (50 mmol) NaOH. Následně bylo k roztoku přidáno 250 ml methanolu, čímž vznikl vodně/methanolický roztok NaOH o koncentraci 0,1 mol/dm³.

4) Úprava vzorků PET před *in situ* polymerací pyrrolu reaktivními činidly

Vzorky PET tkanin o rozměru 60 x 60 mm byly volně ponořeny do roztoků výše popsaných reaktivních činidel o koncentracích 0,1 mol/dm³ (použití konkrétních roztoků popsáno v *tab. 3, kap. 5.2*). Macerace byla prováděna při laboratorní teplotě a reakční směs nebyla míchána. Po 1, 4 a 22 hodinách byly vyjmuty jednotlivé vzorky, které byly ihned promyty čistým rozpouštědlem (diethyletherem, či methanolem – dle typu použitého činidla), následně byly promyty 3 x 200 ml deionizované vody. Dále byly ponořeny na dobu 10 s do roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,01 mol/dm³ a po jejich vyjmutí opět promyty 3 x 200 deionizované vody. Vzorky s takovou to povrchovou úpravou byly následně sušeny po dobu 24 hodin ve vakuovém exsikátoru.

6.3.3. Syntéza PPy povlaků předupravených vzorků T4-T6 a T16-T24

Vzorky PET tkanin bez předchozí úpravy (T4) a po předchozí úpravě čistými rozpouštědly T5-T6, či reaktivními činidly T16-T24 (viz. *tab. 3, kap. 5.2.*), byly povlakovány metodikou C, která je analogická s postupem a koncentrací reagensů použitých pro vzorek R9 (*kap. 6.3.1.*). Postup byl pro všechny zde výše uvedené vzorky stejný.

PET vzorky (60 x 60 mm) byly volně umístěny do difuzní lázně v 200ml polypropylenovém reaktoru. Difuzní lázeň měla toto složení: 24,5 μ l (0,35 mmol) pyrrolu a 0,0665 g (0,35 mmol) pTSA ve 100 ml deionizované vody. V tomto roztoku byl vzorek PET sycen po dobu 30 minut (z toho 30 s v ultrazvukové lázni). Během této doby došlo k difuzi monomeru a dalších aditiv do tkané struktury vzorku. Následně byl k této difuzní lázni přidán roztok oxidační: 0,1323 g (0,82 mmol) chloridu železitého bezv. ve 100 ml vody. Polymerační lázeň se vzorkem byla ponechána po dobu 120 h za pomalého míchání mag. míchadlem (100 rpm). Poté byl vzorek vyjmut, promyt důkladně 3 x 200 ml dest. vody a umístěn do ultrazvukové lázně (200 ml dest. vody) po dobu 5 minut. Následně byl ještě jednou promyt vodou ze stříčky, umístěn do vakuového exsikátoru a sušen 24 hodin ve vakuu.

6.3.4. Syntéza PPy povlaků vzorků T26 a T29

Vzorky T26 a T29 byly nejúspěšnější vzorky připravované na PET substrát po jeho předchozí úpravě. Jedná se vzorky s tlustší vrstvou PPy než u vzorků T4-6 a T16-24. Byla zde opět použita metodika C. Vzorek T26 byl před polymerací upraven působením 0,1 M vodně/methanolického roztoku NaOH, vzorek T29 byl upraven působením 0,1 M roztoku CH_3MgI po dobu 22 hodin (postup viz. *kap. 6.3.2.*).

Samotný PPy povlak byl připravován u vzorku T26 i T29 polymerační lázni o stejném složení. PET vzorky (60 x 60 mm) byly volně umístěny do difuzní lázně v 200ml polypropylenovém reaktoru. Difuzní lázeň měla toto složení: 97 μ l (1,4 mmol) pyrrolu a 0,2659 g (1,4 mmol) pTSA ve 100 ml deionizované vody. V tomto roztoku byl vzorek PET sycen po dobu 30 minut (z toho 30 s v ultrazvukové lázni). Následně byl k této difuzní lázni přidán roztok oxidační: 0,5284 g (3,26 mmol) FeCl_3 ve 100 ml vody. Polymerační lázeň se vzorkem byla ponechána po dobu 120 h za pomalého míchání mag. míchadlem (100 rpm). Poté byl vzorek vyjmut, promyt důkladně 3 x 200 ml dest. vody a umístěn do ultrazvukové lázně (200 ml dest. vody) po dobu 5 minut. Následně byl ještě jednou promyt vodou ze stříčky, umístěn do vakuového exsikátoru a sušen 24 hodin ve vakuu.

6.4. Syntézy derivátů pyrrolu

Následující kapitoly popisují předpisy, kterými byly připraveny funkcionalizované monomery, použité v rámci dalších experimentů této práce.

6.4.1. Příprava kyseliny N-pyrrolyl-propionové

N-pyrrolpropionová kyselina byla připravena bazickou hydrolýzou N-(2-kyanoethyl)pyrrolu roztokem hydroxidu sodného. Produktem byla sůl N-pyrrolpropionové kyseliny, ze které byla volná kyselina N-pyrrolpropionová vytěsněna kyselinou chlorovodíkovou.

K 60 ml roztoku KOH o koncentraci $6,7 \text{ mol/dm}^3$ ($0,402 \text{ mol}$) v trojhrdlé 250 ml baňce, bylo přidáno 12,5 g ($0,104 \text{ mol}$) N-(2-kyanoethyl)pyrrolu. Přidávání bylo prováděno pod ochranou atmosférou argonu. Reakční směs byla zahřívána pod zpětným chladičem v argonové atmosféře po dobu 2 hodin za stálého míchání mag. míchadlem (200 rpm). Během této doby byly prováděny zkoušky unikajících plynů navlhčeným lakmusovým papírkem. Zahřívání reakční směsi bylo skončeno když reakce lakmusu na amoniak byla neutrální. Následně byla směs okyselena kyselinou chlorovodíkovou (8 mol/dm^3) přidávanou po kapkách, dokud nebylo dosaženo pH 5. Celková spotřeba HCl byla okolo 50 ml. Po skončené neutralizaci roztok změnil barvu z červenohnědé na světle žlutou. Okyselená směs byla extrahována 6 x 25 ml etheru, přičemž vždy bylo změřeno pH vodné vrstvy a přidavkem HCl bylo korigováno na hodnotu pH 5. Extrakty byly následně spojeny a promyty jednou 100 ml dest. vody. Etherický roztok byl poté oddělen a vysušen bezv. MgSO_4 . Po oddělení sušidla filtrací, byl ether odpařen ve vakuové odparce. Již během odpařování došlo k vyloučení krystalků N-pyrrolpropionové kyseliny. Přečištění bylo provedeno rekrytalizací z vroucího heptanu. Vyloučené krystaly byly odsáty fritou č. 2 a vysušeny ve vakuovém exsikátoru po dobu 24 h. Bylo připraveno 11,58 g ($0,083 \text{ mol}$) N-pyrrolpropionové kyseliny, což odpovídá 79,8 % teoretického výtěžku. B.t.: 65-66 °C. FTIR (cm^{-1}): 1700, 1515, 1425, 1280, 1220, 720.

6.4.2. Příprava N-sukcinimidylesteru N-pyrrolyl-propionové kyseliny

Tzv. aktivní ester N-pyrrolkarbonové kyseliny byl připraven reakcí N-hydroxysukcinimidu v kyselinou N-pyrrolpropionovou, za přítomnosti reaktivního činidla 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimidu hydrochloridu (EDC).

Do 150 ml Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 100 ml dest. vody a následně bylo

přidáno 1,4 g (10 mmol) N-pyrrolpropionové kyseliny. Po rozpuštění kyseliny bylo dále k tomuto roztoku přidáno 1,73 g (15 mmol) N-hydroxysukcinimidu a 3,8 g (20 mmol) EDC. Reakční směs byla při laboratorní teplotě míchána po dobu 30 minut magnetickým míchadlem (200 rpm). Během této doby došlo k vyloučení N-sukcinimidylesteru N-pyrrolpropionové kyseliny v podobě krystalické sraženiny. Ta byla odsáta fritou 2 a promyta 100 ml studené dest. vody. Produkt byl umístěn na 24 h do vakuového exsikátoru. Hmotnost produktu činila 2,202 g (9,3 mmol), což odpovídá 93,3 % teoretického výtěžku. B.t.: 159 °C. FTIR (cm⁻¹): 1825, 1790, 1740, 1515, 1285, 1200, 1050, 895, 715.

6.4.3. Příprava 4-[N-(4-toluensulfonyl)-3-pyrrolyl]-4-keto-máselné kyseliny

Kyselina 4-[N-(4-toluensulfonyl)-3-pyrrolyl]-4-keto-máselná byla připravována Friedel-Craftsovou acylací N-(p-toluensulfonyl)pyrrolu sukcinanhydridem za katalýzy AlCl₃.

K suspenzi 15 g (0,112 mol) AlCl₃ bezv. ve 200 ml sušeného 1,2-dichlormethanu, bylo přidáno 5,5 g (0,51 mol) anhydridu kyseliny jantarové (sukcinanhydridu). Po rozpuštění pevné fáze byl po kapkách přidáván roztok 11,1 g (0,050 mol) N-(p-toluensulfonyl)pyrrolu v 60 ml 1,2-dichlormethanu po kapkách. Reakční směs byla míchána (200 rpm) při 25 °C po dobu 2 hodin. Po té bylo ke směsi přidáno 500 ml ledové tříště a surový produkt, vyloučený ve formě bílé emulze, byl extrahován 1,2-dichlormethanem. Organická vrstva byla promyta vodou a poté vysušena bezv. MgSO₄. Po odpaření rozpouštědla v rotační odparce, byl olejovitý zbytek překrystalizován z dichlormethanu, čímž po naočkování vypadly bílé jehlicovité krystaly kyseliny. Druhá frakce byla získána překrystalizací ze směsi rozpouštědel dichlormethan/hexan (za horka). Čistota obou frakcí byla potvrzena tenkovrstevnou chromatografií (R_f = 0,8) ve vyvíjecí soustavě - MF: 95 % dichlormethan/5% methanol, SF: UV aktivní (254 nm) silikagel. Bylo získáno 9,9 g (0,031 mol) produktu, což odpovídá 61,4 % teoretického výtěžku. B.t.: 143-146 °C. FTIR (cm⁻¹): 1700, 1680, 1595, 1550, 1480, 1380, 1295, 1173 1110, 1060.

6.4.4. Příprava 4-[N-(4-toluensulfonyl)-3-pyrrolyl]-máselné kyseliny

Kyselina 4-[N-(4-toluensulfonyl)-β-pyrrolyl]-máselná byla připravována Clemmensenovou redukcí 4-[N-(4-toluensulfonyl)-β-pyrrolyl]-4-keto-máselné kyseliny,

zinkovým amalgámem v kyselém prostředí.

Směs 18,32 g (280 mmol) kovového zinku a 1,832 g chloridu rtuťnatého (7 mmol) ve 24 ml vody a 1,2 ml konc. HCl byla míchána (200 rpm) při laboratorní teplotě po dobu 20 minut v kulaté jednohrdlé baňce (250 ml). Kapalina byla následně slita od pevného podílu, který byl v baňce ponechán. K pevné fázi bylo následně přidáno 11,2 ml vody, 26,4 ml konc. HCl, 120 ml toluenu a 7,45 g (23 mmol) 4-[N-(4-toluensulfonyl)- β -pyrrolyl]-4-keto-máselné kyseliny. Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem při 100 °C po dobu 16 hodin. Poté byla ochlazená na laboratorní teplotu. Organická fáze byla oddělena. Vodná fáze extrahována toluenem (4 x 20 ml). Extrakty byly spojeny s organickou fází, promyty vodou (100 ml), a sušeny bezv. MgSO_4 po dobu 3 dnů. Po odfiltrování sušidla byl roztok odpařen v rotační odparce a výsledný produkt byl překrystalizován z vroucího toluenu, čímž byly získány jemné bílé krystaly. Hmotnost produktu byla 6,01 g (20 mmol), což odpovídá teoretickému výtěžku 84,2 %. B.t.: 106-108 °C. FTIR (cm^{-1}): 1700, 1595, 1360, 1195, 1173, 1060, 1025.

6.4.5. Příprava β -pyrrolyl-máselné kyseliny.

Kyselina β -pyrrolyl-máselná byla připravena bazickou hydrolyzou 4-[N-(4-toluensulfonyl)- β -pyrrolyl]-máslé kyseliny, roztokem hydroxidu sodného. Ze vzniklé soli pyrrolkarbonové kyseliny byla volná kyselina vytěsněna okyselením HCl.

5 g (16 mmol) 4-[N-(4-toluensulfonyl)- β -pyrrolyl]máslé kyseliny, 37,5 ml vodného roztoku NaOH o koncentraci 5 mol/dm³ (188 mmol) a 37,5 ml methylalkoholu bylo zahříváno po dobu 2,5 hodiny na teplotu 80 °C po zpětným chladičem (míchání mag. míchadlem 200 rpm). Po vychladnutí reakční směsi, byl methylalkohol oddestilován v rotační odparce. Vodný zbytek byl následně zředěn ledovou tříští a s pomocí 6 M HCl bylo upraveno pH na hodnotu 2. Spotřeba roztoku HCl byla okolo 30 ml (0,18 mol). Produkt byl z reakční směsi izolován extrakcí ethylacetátem (5 x 25 ml). Spojené extrakty byly sušeny po dobu 24 h. bezv. MgSO_4 . Během stání extraktu a jeho sušení byl pozorován vznik červeného zbarvení, v důsledku vznikajících oligomerních sloučenin β -pyrrolyl-máslé kyseliny. Po oddělení sušidla filtrací, byl octan ethylnatý odpařen v odparce a výsledný olejovitý produkt byl vyextrahován a překrystalizován ze směsi rozpouštědel toluen/hexan (1:1) za varu. Bylo získáno 0,60 g (0,39 mmol) čistého produktu v podobě bílých krystalků, na vzduchu a světle nabývajících žlutohnědého zbarvení. Dosažený výtěžek odpovídá 24,5 % teoretického výtěžku. B.t.: 93-94 °C. FTIR (cm^{-1}): 3400, 3000-2800, 1700, 1340, 1200, 895, 750.

6.5. Syntéza PPy a jeho kopolymerů v práškové formě

Práškové kopolymer PN2-PN8 byly připravovány chemickou polymerací pyrrolu a příslušného derivátu (vzorek PN1 bez derivátu) v roztoku ethylacetátu, za pomoci oxidačního činidla FeCl_3 , bez přítomnosti kyseliny p--toluensulfonové, či tenzidu.

Tab. 18.: Navážky reagensů a objemy rozpouštědla pro přípravu práškových (ko)polymerů

Vzorek	Polymerační směs									
	Monomerní roztok							Oxidační roztok		
	Rozpouštědlo		Pyrrol [μl]		Derivát				FeCl_3	
	typ	[ml]	[μl]	[mmol]	typ	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[ml] EtAc
PN1	ethylacetát	16	208	3,0	-	-	-	1,1414	7,0	2
PN2	ethylacetát	16	105	1,5	N-pyrrolyl-propionová kyselina	0,2106	1,5	1,1414	7,0	2
PN3	ethylacetát	16	105	1,5	4-[N-(4-toluensulfonyl)-β-pyrrolyl]-4-keto-másečná kyselina	0,4863	1,5	1,1414	7,0	2
PN4	ethylacetát	16	105	1,5	4-[N-(4-toluensulfonyl)-β-pyrrolyl]-4-másečná kyselina	0,4652	1,5	1,1414	7,0	2
PN5	ethylacetát	16	105	1,5	N-(2-kyanoethyl)pyrrol	0,1818	1,5	1,1414	7,0	2
PN6	ethylacetát	16	105	1,5	N-(4-toluensulfonyl)pyrrol	0,3349	1,5	1,1414	7,0	2
PN7	ethylacetát	16	105	1,5	N-sukcinimidylester N-pyrrolpropionové kyseliny	0,3575	1,5	1,1414	7,0	2
PN8	ethylacetát	2	11,5	0,2	β-pyrrolyl-másečná kyselina	0,0254	0,2	0,1285	0,8	2

Práškové kopolymer PN2-PN8 byly připravovány následovně: Navážka derivátu pyrrolu (viz tab. 18) byla v uzavíratelné skleněné kyvetě (objemu 20 ml) rozpuštěna v ethylacetátu na roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol/dm}^3$. K tomuto roztoku byl přidán pyrrol (tab. 18), aby jeho koncentrace byla také $0,1 \text{ mol/dm}^3$. V případě vzorku PN1 nebyl do monomerní směsi přidáván žádný funkční derivát. Monomerní roztok pro PN1 byl připraven pouze rozpuštěním 208 μl pyrrolu v 16 ml EtAc (na koncentraci $0,2 \text{ mol/dm}^3$).

Monomerní roztok byl dokonale homogenizován třepáním, dokud nedošlo k úplnému rozpuštění pyrrolového derivátu. Následně byl k němu přidán oxidační roztok chloridu železitého, takový, že koncentrace FeCl_3 v celé polymerační směsi (po smísení monomerního a oxidačního roztoku) byla $0,38 \text{ mol/dm}^3$. Koncentrace veškerých monomerů byla nyní $0,16 \text{ mol/dm}^3$. Tím byl dodržen molární poměr mezi monomery a FeCl_3 1:2,33, a zároveň molární poměr mezi jednotlivými monomery ve směsi 1:1. Polymerační směs byla ponechána v klidu po dobu 24 hodin při teplotě 21°C . Během této doby proběhla samovolně polymerace a došlo k vyloučení (ko)polymerů v podobě sedliny. Následně byla sraženina (ko)polymeru separována Büchnerovou filtrací, promyta acetonem a vodou. Po dokonalém promytí všech zbytků lázně (zvláště zbytků Fe^{3+} a Fe^{2+}) byl vzorek promyt na filtru 50 ml roztoku NH_4OH o koncentraci $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Poté byl opětovně promyt čistou vodou (100 ml) a umístěn i s filtračním papírem do vakuového exsikátoru po dobu 24 hodin.

6.6. Syntéza PPy a jeho kopolymerů ve formě vrstvy na PCL

Vzorky modifikovaných nanovlákných PCL substrátů s vrstvou polypyrrolu a jeho kopolymerů označených jako N, byly připravovány chemickou oxidační polymerací pyrrolu, nebo směsi pyrrolu a jeho derivátu. Bylo použito reakční medium 60 obj. % methanol. Oxidačním činidlem byl chlorid železitý a dopant kyselina p-toluensulfonová. PCL substrát byl během polymerace upnut do teflonového rámečku. Tenzid nebyl přidáván.

Tab. 19.: Navážky reagensů a objemy rozpouštědla pro přípravu (ko)polymerních povlaků

Vzorek	Polymerační směs											
	Monomerní roztok						Oxidační roztok					
	Rozpouštědlo		Pyrrol [μl]		Derivát		FeCl ₃		pTSA		Rozpouštědlo	
	typ	[ml]	[μl]	[mmol]	typ	[g]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	typ	[ml]
N1	methanol	30	70	1,0	-	-	0,3809	2,3	0,1917	1,0	DI Voda	20
N2	methanol	30	35	0,5	N-pyrrolyl-propionová kyselina	0,0702	0,3809	2,3	0,1917	1,0	DI Voda	20
N3	methanol	30	35	0,5	4-[N-(4-toluensulfonfyl)-β-pyrrolyl]-4-keto-máselná kyselina	0,1621	0,3809	2,3	0,1917	1,0	DI Voda	20
N4	methanol	30	35	0,5	4-[N-(4-toluensulfonfyl)-β-pyrrolyl]-4-máselná kyselina	0,1551	0,3809	2,3	0,1917	1,0	DI Voda	20
N5	methanol	30	35	0,5	N-(2-kyanoethyl)pyrrol	0,0606	0,3809	2,3	0,1917	1,0	DI Voda	20
N6	methanol	30	35	0,5	N-(4-toluensulfonfyl)pyrrol	0,1116	0,3809	2,3	0,1917	1,0	DI Voda	20
N7	methanol	30	35	0,5	N-sukcinimidylester N-pyrrolpropionové kyseliny	0,1192	0,3809	2,3	0,1917	1,0	DI Voda	20
N8	methanol	30	35	0,5	β-pyrrolyl-máselná kyselina	0,0773	0,3809	2,3	0,1917	1,0	DI Voda	20

Povlaky (ko)polymerů byly připravovány následovně: Navážka derivátu pyrrolu a objem pyrrolu (navážky viz tab 19, mol. poměr 1:1) byly rozpuštěny v 30 ml čistého methanolu. Tento monomerní roztok byl převeden do polypropylenového polymeračního reaktoru, do kterého byl dále vložen teflonový rámeček s upnutou PCL vrstvou (60 x 60 mm). Nanovlákná vrstva byla sycena roztokem monomerů po dobu 30 minut, z toho 5 minut v ultrazvukové lázni. Po ukončení sycení vzorku monomery, bylo dále do reaktoru přidáno 20 ml směsného roztoku chloridu železitého ($c=0,12 \text{ mol/dm}^3$) a kyseliny p-toluensulfonové ($c=0,051 \text{ mol/dm}^3$). Tím byl zajištěny molární poměry mezi monomery a FeCl₃ 1:2,33 a mezi monomery a kys. p-toluensulfonovou 1:1 a zároveň bylo připraveno 60 % methanolicke polymerační prostředí. Směs byla ponechána za stálého míchání magnetickým míchadlem (100 rpm) po dobu 72 hodin při teplotě 21 °C. Během této doby došlo k vyloučení (ko)polymeru v podobě kvalitního povlaku na jednotlivých vláknech struktury. Následně byl vzorek z polymerační lázně vyjmut, byl promyt 3 x 200 ml deionizované vody a dále umístěn do ultrazvukové lázně v 200 ml čisté deionizované vody po dobu 5 minut. Po vyjmutí z ultrazvuku byl promyt ještě vodou ze stříčky. Následně byl umístěn do vakuového exsikátoru k vysušení na 24 hodin.

6.6.1. Postup imobilizace bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu

Vzorky PCL submikronových vrstev s povlakem kopolymeru pyrrolu a N-pyrrolpropionové kyseliny označené jako N7 byly připraveny postupem uvedeným v *kap. 6.6.* byly zde použity jako substrát pro kovalentní imobilizaci aromatického aminu bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu.

156 μl (1 mmol) bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu bylo rozpuštěno ve 30 ml methanolu, dále byl přidán 1 ml (7,5 mmol) 99 % triethanolaminu. Směs byla doplněna na objem 50 ml deionizovanou vodou, čímž vznikl roztok bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu o koncentraci $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Do tohoto roztoku umístěném v uzavíratelné polypropylenové 200ml reakční nádobě, byly volně umístěny najednou 3 funkcionalizované vzorky (velikosti 60 x 60 mm) označené jako N7. Reakční směs nebyla míchána a byla ponechána. Po 1, 24 a 72 hodinách byly jednotlivé vzorky vyjímány. Vždy byly promyty 2 x 100 ml methanolu, 1 x 100 ml deionizované vody, a opět 2 x 100 ml methanolu, za účelem odstranění zbytků nenavázaného bis(3,5-trifluoromethyl)anilinu a dalších látek z reakční směsi. Poté byly vzorky umístěny na savý filtrační papír a sušeny 24 hodin ve vakuovém exsikátoru. Pro účely analýz byly odstřižené části vzorků (o rozměrech 20 x 20 mm) promyty v baňkách s uzavěrem 80 ml (1 mol) chloroformu (doba působení 72 h), čímž byl odstraněn PCL substrát. Vzorky po vyjmutí z chloroformu byly vysušeny filtračním papírem a ponechány za účelem vytékání zbytkového rozpouštědla.

6.6.2. Syntéza polypyrrolových nanotubic templátovým způsobem

Vzorky povlakovaných PCL submikrovláknenných vrstev o velikosti 20 x 20 mm, upravených odstřížením z větších, předem připravených vzorků N1-N8 pomocí postupu uvedeného v *kap. 6.6.*, byly volně umístěny jednotlivě do kulatých varných baněk o objemu 100 ml. K těmto vzorkům bylo přidáno 80 ml (1 mol) chloroformu, a směs byla ponechána v klidu uzavřená zátkou, po dobu 72 hodin. Po 72 hodinách byl chloroform, již obsahující rozpuštěný ϵ -polykaprolakton vyměněn za čisté rozpouštědlo (80 ml). Po dalších dvou hodinách byly vzorky z reakčních baněk vyjmuty pinzetou a zbytkové rozpouštědlo z promytých vzorků bylo odsáto pomocí savého filtračního papíru. Vzorky byly ponechány na vzduchu po dobu 24 hodin, během kterých došlo k vytékání zbytkového chloroformu i z vnitřku dutin vzniklých trubic.

7. Závěr

Cílem diplomové práce bylo připravit alespoň dva nanomateriály na bázi heterocyklických vodivých polymerů. Tento primární cíl byl splněn a bylo dosaženo i celé řady dalších pozoruhodných výsledků, které ukazují možný budoucí aplikační potenciál této skupiny makromolekulárních látek v nanotechnologiích a dalších příbuzných oborech.

V první fázi byly připravovány vodivé polypyrrolové (PPy) „nanovrstvy“ s vysokou adhezí ke tkaným substrátům polyesteru (PET) metodou chemické oxidační polymerace pyrrolu. Účelem bylo dosažení co nejnižší povrchové rezistivity takto modifikovaného materiálu, při zachování velmi dobré kvality vrstvy. Toho bylo dosaženo předpolymerační úpravou tkaniny v různých typech činidel, jejichž účelem bylo změnit chemické, či fyzikální vlastnosti povrchu za účelem zvýšení adheze PPy filmu. Ukázalo se, že velmi dobrých výsledků bylo dosaženo zejména při použití reaktivních činidel, které ve správné koncentraci způsobily porušení esterových vazeb polyesteru. Povlak polypyrrolu byl na takto upraveném substrátu připraven v dobré kvalitě a povrchová rezistivita takto modifikovaného materiálu klesla oproti neupravené PET tkanině až o 8 řádů (na hodnotu $10^4 \Omega/\text{sq.}$).

V další části experimentů byly syntetizovány některé funkční deriváty pyrrolu. Syntéza většiny z nich se zdařila, což bylo dokázáno řadou analytických technik. U těchto monomerních látek byla dále zkoumána schopnost tvořit s pyrrolem kopolymery (chemickou polymerací). Tato vlastnost byla u všech syntetizovaných pyrrolových sloučenin prokázána. Funkcionalizované kopolymery polypyrrolu byly analyzovány řadou technik (elementární mikroanalýza, IČ spektrometrie), které kvalitativně i kvantitativně potvrdily předpokládanou strukturu. Lepší schopnost tvořit kopolymery byla zjištěna u méně objemných molekul, typu β -pyrrolyl-máselné kyseliny, či N-pyrrolyl-propionové kyseliny, oproti objemnějším monomerům.

Funkcionalizované kopolymery byly dále syntetizovány ve formě tenkých povlaků na nanovlákněném substrátu – PCL nanovlákněné vrstvě (*in situ* chemickou polymerací). Vhodnou volbou polymeračních podmínek (zejm. složení reakčního media a koncentrace složek), bylo dosaženo velmi dobrých kvalit polymerních filmů. U všech povrstvených vzorků došlo k výraznému snížení povrchové rezistivity o 5-7 řádů na hodnoty 10^7 až $10^5 \Omega/\text{sq.}$ oproti neupravenému substrátu. Zvláštní význam mezi funkčními skupinami použitých pro modifikaci, měla zejména skupina tzv. aktivního N-sukcinimidylesteru, u které byla úspěšně provedena imobilizace modelové molekuly – fluorem značeného anilinu.

Za účelem analýz byly modifikované nanovlákněné vrstvy zbaveny nosných PCL

vláken promytím v chloroformu. Zjistili jsme, že tímto promytím nedojde k porušení původní struktury polypyrrolové vrstvy, ale pouze k vymytí PCL „jádra“. Tím pádem vzniknou duté útvary – nanotrubice z polypyrrolu resp. jeho kopolymerů. Pro ně je typická dutina jejíž průměr je závislý na použité nanovlákněné šabloně, který se vysušením dále zmenšuje a dosahuje pak hodnot běžně okolo 60 nm. Tvar trubic je dán tvarem použitého substrátu. Tloušťka stěny trubic je plně říditelná dobou polymerace. V našem případě bylo dosaženo tloušťky 45-70 nm. Díky přítomnosti funkčních skupin funkcionalizovaných polypyrrolů jsou tyto trubice schopné kovalentně imobilizovat různé molekuly, či lze jinak chemicky modifikovat jejich povrch. V neposlední řadě si zachovávají svou elektrickou vodivost.

Na základě experimentů a dosažených výsledků této diplomové práce, je v současné době připravována publikace do impaktovaného mezinárodního časopisu (*Synthetic Metals*), věnovaná modifikacím polyesterových substrátů polypyrrolem. Dále probíhá proces přípravy a podávání dvou patentových přihlášek pro mezinárodní patentovou ochranu. Jedné, pojednávající o přípravě vodivých vrstev polypyrrolu na polyesterových substátech a druhé, popisující přípravu a vlastnosti nanotrubic z funkcionalizovaných polypyrrolů. Dále byla pro tuto problematiku podána žádost o udělení grantu u Grantové agentury České Republiky.

7.1 Doporučení pro další výzkum

Vzhledem k dalšímu výzkumu a aplikačnímu potenciálu jsou velice zajímavé zvláště připravené nanotrubice z funkcionalizovaných polypyrrolů. U nanotrubic by bylo vhodné prověřit schopnost jejich oboustranné i jednostranné funkcionalizace. Bylo by např. možné modifikovat nejprve vnější plášť trubic, přičemž kavita trubice by byla chráněna templátem. Taktéž by bylo možné modifikovat pouze dutinu, při současné ochraně pláště trubice (*obr. 95*). Vhodné by bylo též vyzkoušet jiný typ templátu (orientovaná nanovláknna, nanopříze). Bylo by i vhodné detailněji prověřit biologické vlastnosti modifikovaných nanovláknenných vrstev i nanotrubic z PPy a jeho derivátů a to zejména z hlediska proliferace buněk (nervových, svalových, srdečních) při jejich současné stimulaci elektrickým polem. Pro další experimenty v tomto oboru by byl užitečný i detailní toxikologický průzkum (zejména v případě derivátů).

Do budoucna by tyto materiály mohly sloužit pro konstruování různých tkáňových nosičů (*scaffoldů*), s možností elektrické stimulace, při současném zachování různých vazebných míst pro možnou imobilizaci růstových faktorů, či jiných podpůrných látek. Tyto nanostruktury jsou tedy zajímavým materiálem, s potenciálním budoucím využitím v regenerativní medicíně a to především při regeneraci nervových a svalových tkání.

8. Literární prameny

[1]

PROKEŠ, J. - STEJSKAL, J. - OMASTOVÁ, M.: *Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů*. Chemické listy 95, p. 484 - 492 (2001) ISSN 0009-2770

[2]

OMASTOVÁ, M.: *Syntéza, vlastnosti a aplikace polypyrrolu a jeho kompozitov*. Chemické listy 85, p. 794-816 (1991) ISSN 0009-2770

[3]

KOZMÍK, V.: *Heterocyklické sloučeniny*. Učební text pro výuku Organické chemie II., Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, p. 19-26 (2010)

[4]

SAVILLE, P.: *Polypyrrole formation and use*. (2005) dostupné na [www](http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ada436284.pdf&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf) (21.1.2014):
<http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ada436284.pdf&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>

[5]

LEE, J. Y. - BASHUR, C. A. - GOLDSTEIN, A. S. - SCHMIDT, C. E.: *Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications*. Biomaterials 30, p. 4325-35 (2009) ISSN 0142-9612

[6]

SMELA, E.: *Conjugated polymer actuators for biomedical application*. Advanced materials 15, p. 481-494 (2003) ISSN 1521-4095

[7]

HARDY, J. G. - LEE, J. Y. - SCHMIDT, C. E.: *Biomimetic conducting polymer-based tissue scaffolds*. Current Opinion in Biotechnology 24, p. 847-854 (2013) ISSN 0958-1669

[8]

RAMPICHOVÁ, M, et. al.: *MSCS Proliferation and osteogenic differentiation on 2D and 3D PCL nanofibrous scaffolds*. Int. Journal of Artificial Organs 34, p. 654 (2011) ISSN 0391-3988 2

[9]

DRAUZ, K. - GRÖGER, H. - MAY, O.: *Enzyme catalysis in organic syntheses*. Wiley Publishers 1, (2012) ISBN 978-3-527-32547-4

[10]

SAPSFORD, K. E. et. al.: *Functionalizing nanoparticles with biological molecules: developing chemistries that facilitate nanotechnology*. Chemical Reviews 113, p. 1904-2074 (2013) ISSN 0006-2665

[11]

MARTINEK, M.: *Speciální anorganické sloučeniny pro přípravu a dopování polypyrrolu*. Bakalářská práce, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Technická univerzita v Liberci (2012)

[12]

MIHRANYAN, A. - NYHOLM, L. - BENNETT, G. E. A.- STRØMME, M.: *A novel high specific surface area conducting paper material composed of polypyrrole and cladophora cellulose*. Journal of Physical Chemistry B 112, p. 12249–12255 (2008)
ISSN 0022-3654

[13]

MCNEILL, R – SIUDAK, R. - WARDLAW, H. - WEISS, D. E.: *Electronic conduction in polymers. I. The chemical structure of polypyrrole*. Australian Journal of Chemistry 16, p. 1056-1075 (1963) ISSN 0004-9425

[14]

PERELMAN, V. I.: *Malá chemická příručka*. SNTL Praha, p. 158-159 (1954)

[15]

EICHER, T. - HAUPTMANN, S.: *The Chemistry of Heterocycles*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, p. 93-98 (1995) ISBN 08657-76253

[16]

LACY-COSTELLO, B. P. J. - et. al.: *The synthesis of a number of 3-alkyl and 3-carboxy substituted pyrroles; their chemical polymerisation onto poly(vinylidene fluoride) membranes, and their use as gas sensitive resistors*. Synthetic Metals 114, p. 181-188 (2000)
ISSN 0379-6779

[17]

VADDIRAJU, S. - SENECA, K. - GLEASON, K. K.: *Novel strategies for the deposition of -COOH functionalized conducting copolymer films and the assembly of inorganic nanoparticles on conducting polymer platforms*. Advanced Functional Materials 18, p. 1929-1938 (2008)
ISSN 1616-3028

[18]

BRIE, M.- TURCU, R. - NEAMTU, C. - PRUNEANU, S.: *The effect of initial conductivity and doping anions on gas sensitivity of conducting polypyrrole films to NH₃*. Sensors and Actuators b: Chemical 37, p. 119-122 (1996) ISSN 0925-4005

[19]

McGRAW, K. - ALOCILJA, E. - SENECA, A. - SENECA, K.: *Synthesis of functionalized polypyrrole coated electrotexile for use in biosensors*. Biosensors 2, p. 465-478 (2012)
ISSN 2079-6374

[20]

ROY, J. C. - et. al.: *Electrosynthesis of pyrrole 3-carboxylic acid copolymer films and nanotubes with tunable degree of functionalization for biomedical applications*. Electrochimica Acta 56, p. 3641-3648 (2011) ISSN 0013-4686

[21]

FENG, J. - et. al.: *Synthesis of polypyrrole nano-fibers with hierarchical structure and its adsorption property of Acid Red G from aqueous solution*. Synthetic Metals 191, p. 66-73 (2014)
ISSN 0379-6779

[22]

KWON, O. S. - PARK, J. S.- JANG, J.: *A high-performance VEGF aptamer functionalized polypyrrole nanotube biosensor*. Biomaterials 31, p. 4740-4747 (2010) ISSN 0142-9612.

[23]

LEE, Joo-Woon - et. al.: *Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as a bioactive platform for cell adhesion*. Biomacromolecules 7, p. 1692-1695 (2006) ISSN 1524-7797

[24]

MAEDA, S. - CORRADI, R. - ARMES, S. P.: *Synthesis and characterization of carboxylic acid-functionalized polypyrrole-silica microparticles*. Macromolecules 28, p. 2905-2911 (1995) ISSN 0024-9297

[25]

AZIOUNE, A. - et. al.: *Synthesis and characterization of active ester-functionalized polypyrrole-silica nanoparticles: application to the covalent attachment of proteins*. Langmuir 20, p. 3350-3356 (2004) ISSN 0743-7463

[26]

YIP, Y. - et. al.: *Interaction of reactive polypyrrole-coated polystyrene latex particles with gold nanoparticles and silanized glass*. Surf. Interface Anal. 38, p. 535-538 (2006) ISSN 1096-9918

[27]

GOLLER, M. I. - et. al.: *Synthesis and characterization of surface-aminated polypyrrole-silica nanocomposites*. Colloid Polymer Science 276, p. 1010-1018 (1998) ISSN 1435-1536

[28]

TURCU, R. P.: *Functionalized hybrid materials based on polymers and inorganic nanoparticles*. (2010) Dostupné z www (17.10.2013): http://www.itim-cj.ro/en/team_2.php

[29]

DONG, H. - CAO, X. - LI, M. Ch.: *Functionalized polypyrrole film: Synthesis, characterization and potential application in chemical and biological sensors*. Applied Material & Interfaces 1, p. 1599-1606 (2009) ISSN 1944-8244

[30]

SANDU, T. - SÂBRU, A. - GÂREA, A. S. - IOVU, H.: *Study of polypyrrole functionalization parameters*. U.P.B. Scientific Bulletin series B 73, p. 123-132 (2011) ISSN 1454-2331

[31]

LIN, T. - WANG, L. - WANG, X.- KAYNAK, A.: *Polymerising pyrrole on polyester textiles and controlling the conductivity through coating thickness*. Thin solid films 479, p. 77-82 (2005) ISSN 0040-6090

[32]

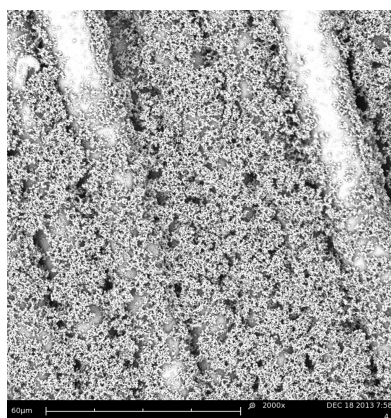
LUBASOVÁ, D. - MARTINOVÁ, L.: *Mechanismus tvorby porézních nanovláken z polykaprolaktonu připravených elektrostatickým zvlákňováním*. Konference Nanocon, Rožnov pod Radhoštěm (2009) ISBN 978-80-87294-12-3

- [33]
GRÉGR, J. - MARTINEK, M. - ŠAFÁŘOVÁ, V. - MARŠÁLKOVÁ, M. - GRABMÜLLEROVÁ, J.: *Preparation of PET fabric with polypyrrole layers*. Strutex – 19. International conference (2012) ISBN 978-80-7372-913-4
- [34]
ŠAFÁŘOVÁ, V. - GRÉGR, J. - MARTINEK, M.: *Preparation of functional PET fabric/polypyrrole composite*. Scientific Papers of the University of Pardubice Faculty of Chemical Technology A 18, p. 117-131 (2012) ISSN 1211-5541
- [35]
SUBRAMANIAN, P. - et. al.: *Vapour phase polymerisation of pyrrole induced by iron(III) alkylbenzenesulfonate salt oxidising agents*. Synthetic Metals 17-18, p. 704-711 (2008) ISSN 0379-6779
- [36]
TADA, K. - SATAKE, K. - ONODA, M.: *In Situ polymerization of polypyrrole in alcohols: Controlling deposition rate and electrical conductivity*. Jap. Journal Appl. Phys. 41. p. 6586-6590 (2002) ISSN 1347-4065
- [37]
SUN, H. - ÖNNEBY, S.: *Facile polyester surface functionalization via hydrolysis and cell recognizing peptide attachment*. Polymer International 55, p. 1336-1340 (2006) ISSN 1097-0126
- [38]
ERNEST, I.: *Organická chemie*. Polytechnická knižnice 12,13, STNL (1960)
- [39]
LV, X. - LI-JIE, H. - YANG, L. - MU-JIE, Y.: *Synthesis and humidity sensitive properties of pyrrole-based polyelectrolytes*. Journal of Applied Polymer Science 112, p. 1287-1293 (2009) ISSN 1097-4628
- [40]
LONG, You-Ze – et. al.: *Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers*. Progress in Polymer Science 36, p. 1415-1442 (2011) ISSN 0079-6700
- [41]
ZHANG, X. - MANOHAR, S. K.: *Narrow pore-diameter polypyrrole nanotubes*. Journal American Chemical Soc. 127 p. 14156-14157 (2005) ISSN 0002-7863
- [42]
ČSN 34 1382.: *Zkoušení elektrostatických vlastností materiálů a výrobků*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví v Praze (1989)

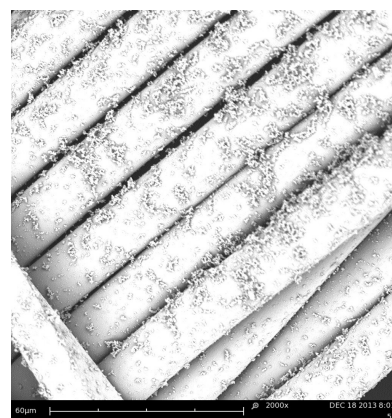
9. Přílohy



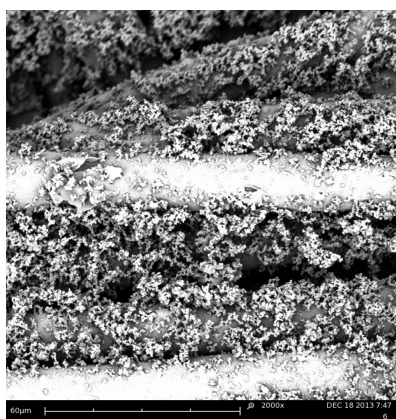
Čistý PET substrát



T3 (bez předúpravy)



T4 (úprava aceton)



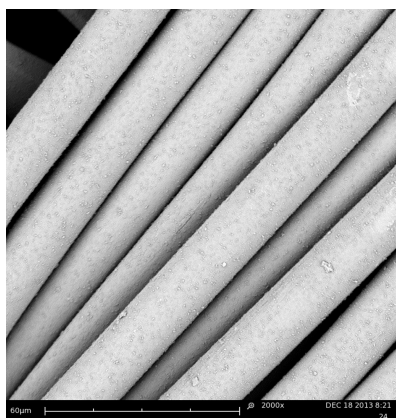
T5 (úprava hexan)



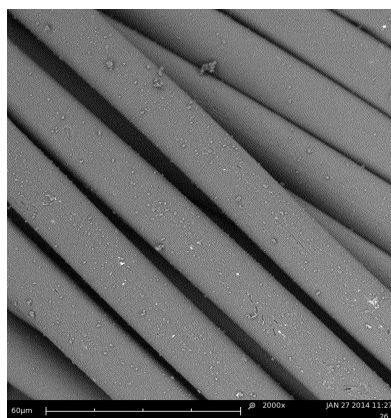
T18 (úprava 22h 0,1 M NaOH)



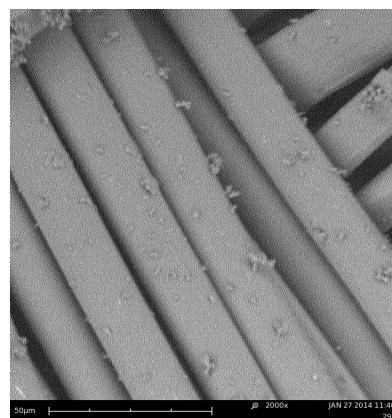
T21 (úprava 22h 0,1 M CH₃ONa)



T24 (úprava 22h 0,1 M CH₃MgI)



T26 (tlustší vrstva, úprava NaOH)



T29 (tlustší vrstva, úprava CH₃MgI)

Obr. 74: Snímky PPy povlaků na tkaninách PET (vybrané vzorky série T) s různým způsobem chemické předpolymerační úpravy, či různou tloušťkou vrstvy. (zvětšeno 2.000 x)

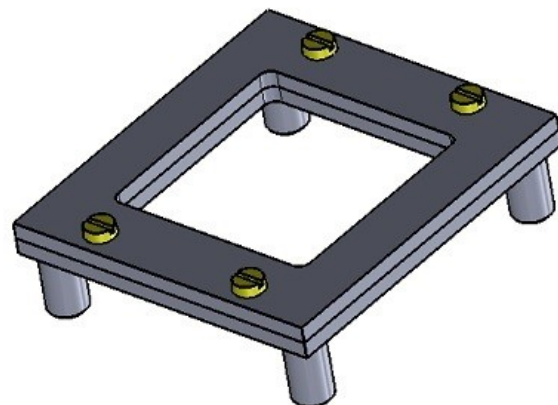
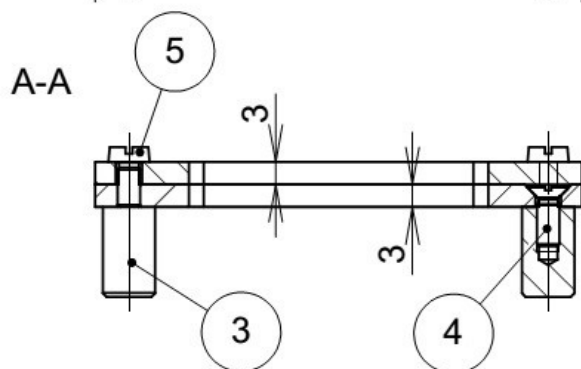
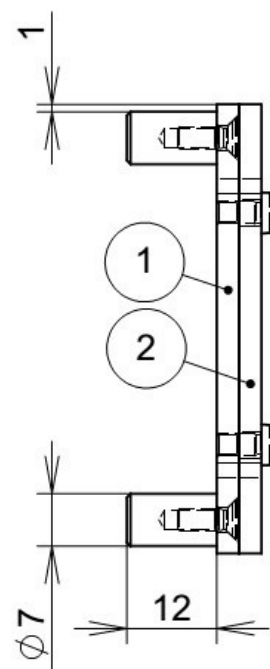
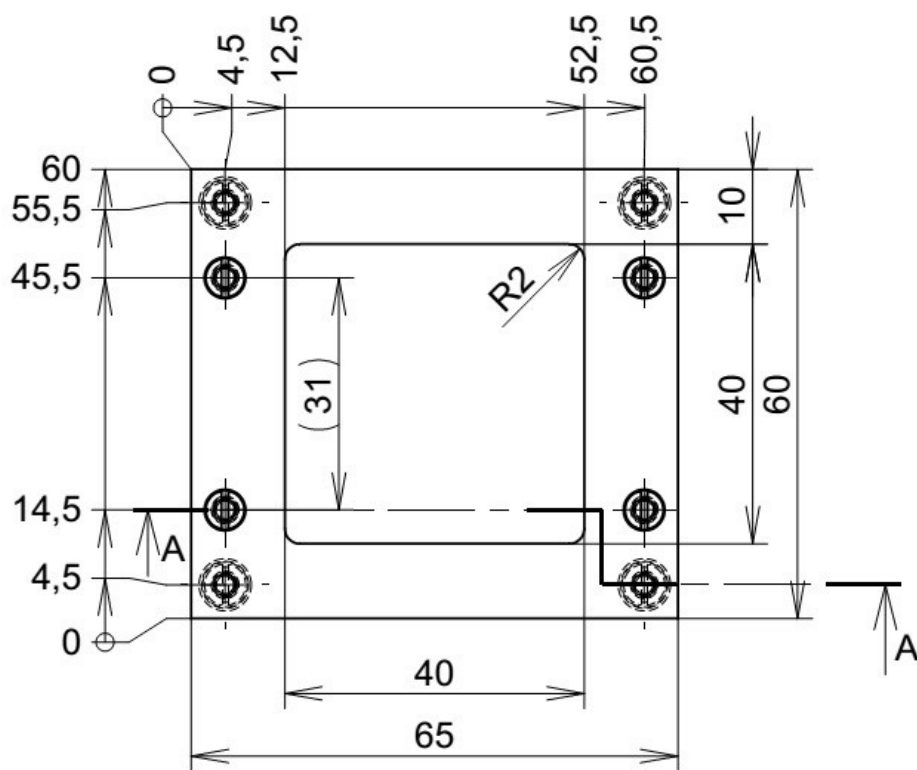
1

2

3

4

3,2



Č. POLOŽKY	Č. DÍLU	POPIS	MNOŽSTVÍ
1	DESKA 1	Mat. Teflon	1
2	DESKA 2	Mat. Teflon	1
3	NOHA	Mat. Teflon	4
4	M3x8 DIN965	Mat. Nerezová ocel 17 246	4
5	ŠROUB M3x6 DIN84	Mat. Nerezová ocel 17 246	4

1. ISO 2768 - mK

IND		ZMĚNA		DAT.		PODPIS	
ZN.MAT.		T.O.		HMOTNOST kg		MĚR. 1:1	
ROZM.POLOT.						TŘ.Č.	
Č.POM.ZAŘ						Č.KUSOVN.	
VYPR. MARTINEK M.		NORM.R.		POZN.		Č.V.	
PŘEZK.		DATUM 9.4.2014		STARÝ V.			
TECHN.		SCHVÁLIL					
NÁZEV		TYP:		RÁMEČEK1		List 1 z 1	
RÁMEČEK REAKTORU POLYMERIZACE							

1

2

3

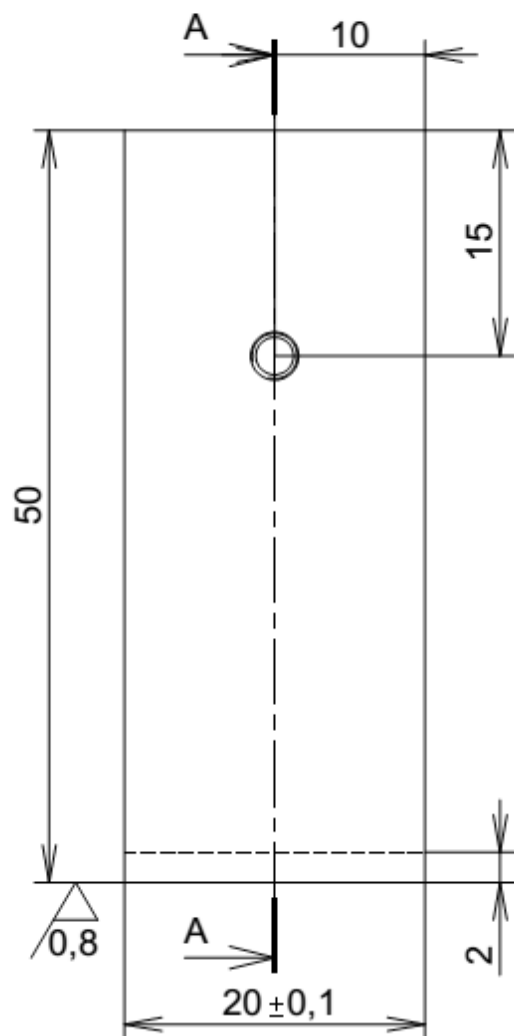
4

1

2

3

4

A-A
2:1

3,2 / (0,8)

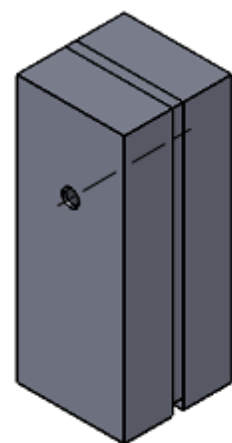
LEPENO

M3x0,5-2x

1

2

1



Č. POLOŽKY	Č. DÍLU	POPIS	Množství
1	BOČNICE SONDY	Mat. Nerez 17 240	2
2	PERTINAXOVÉ JÁDRO	Mat. Pertinax	1

2. POZICE 1 a 2 LEPENY LEPIDLEM LOCTITE 9466 .

1. ISO 2768 - mK

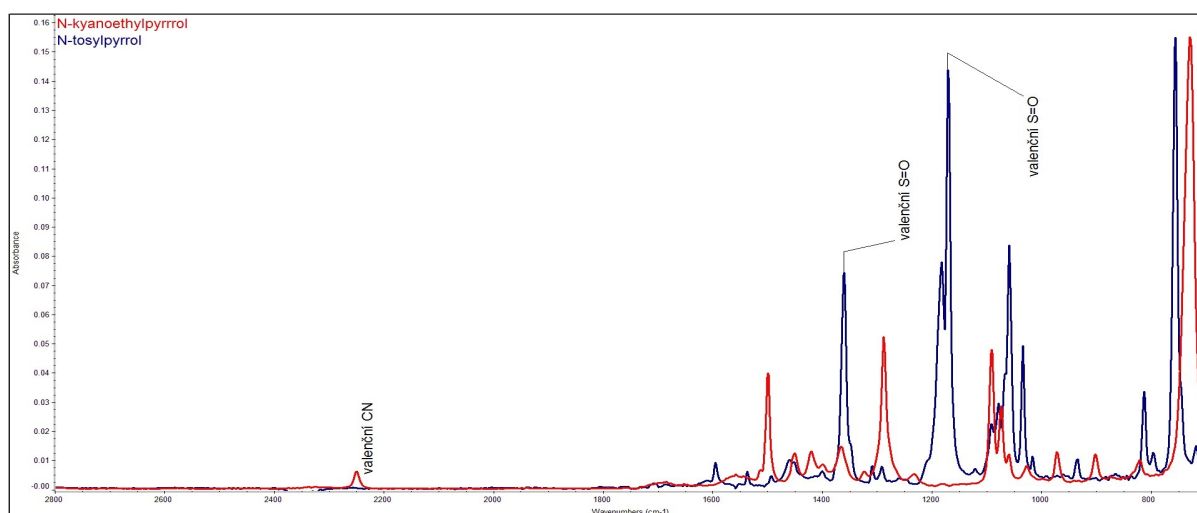
IND		ZMĚNA	DAT.	PODPIS	POUŽITO U Č.V. M.J.		POS.
ZN.MAT.		T.O.			HMOTNOST kg		MĚŘ. 2:1
ROZM.POLOT.							TR.Č.
Č.POM.ZAŘ							Č.KUSOVN.
VYPR. MARTINEK M.		NORM.R.			POZN.		Č.V.
PŘEZK.		DATUM 9.4.2014			STARÝ V.		
TECHN.		SCHVÁLIL					
NÁZEV		TYP:					
SONDA PRO MĚŘENÍ PLOŠNÉ REZISTIVITY					SONDA1		
					Listů 1		List 1 z 1

1

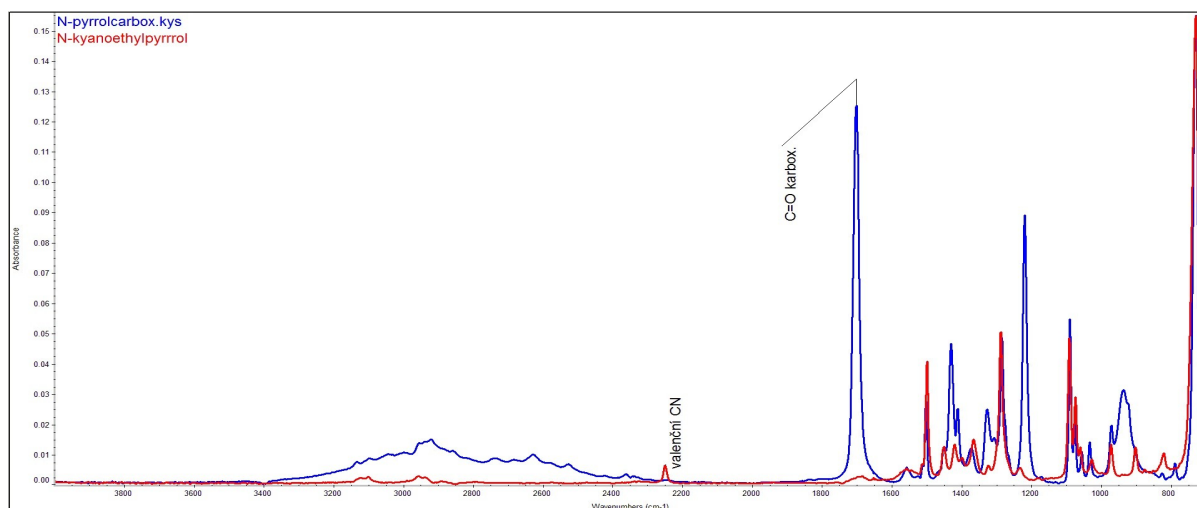
2

3

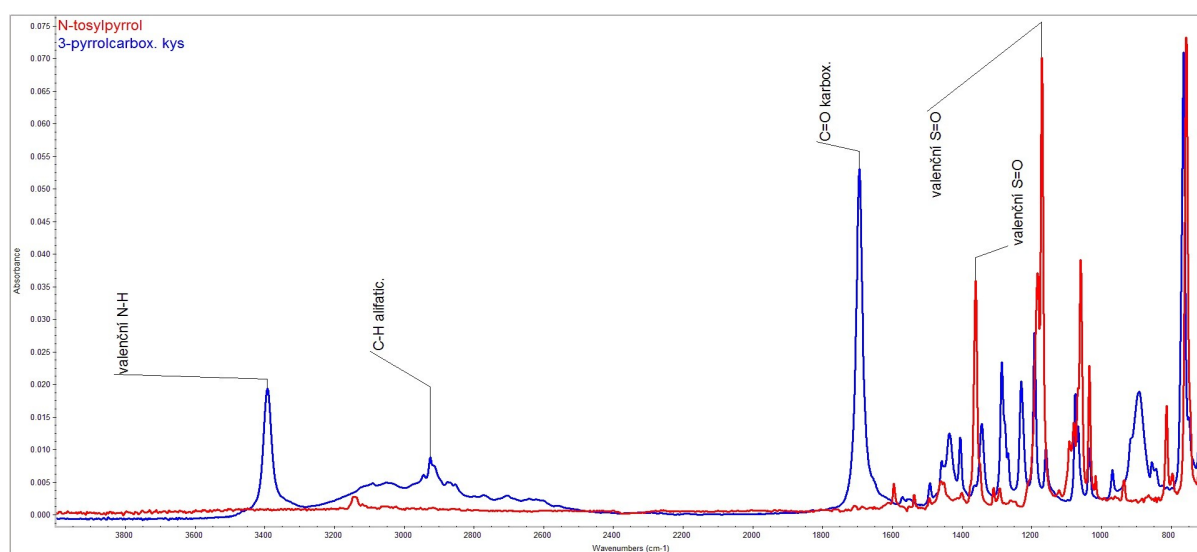
4



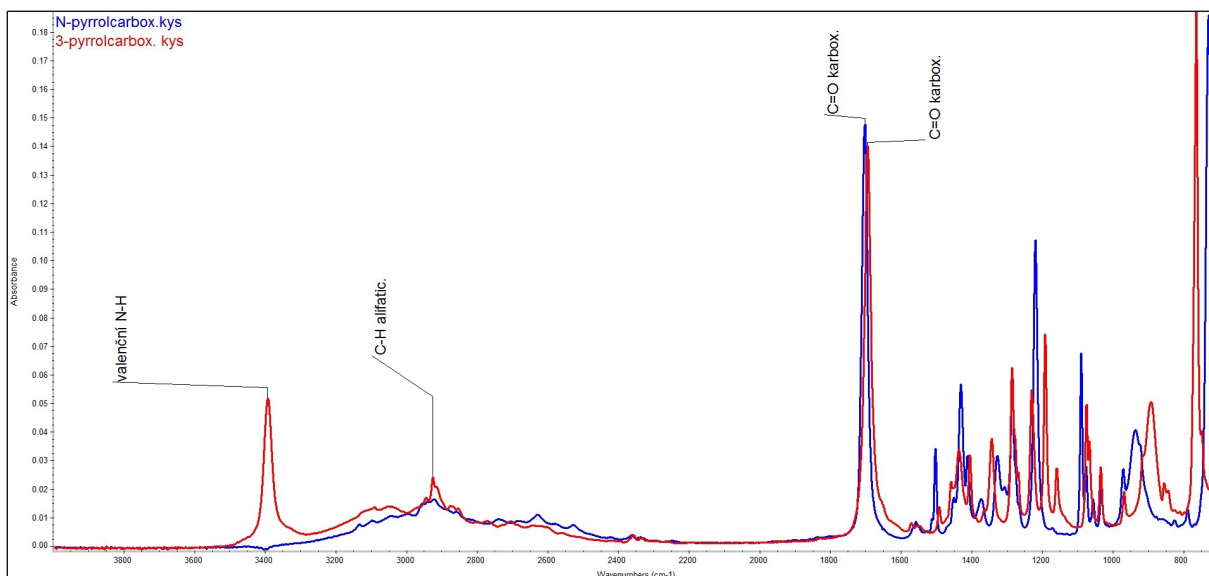
Obr. 75: IČ spektrum výchozích zakoupených sloučenin pro syntézu monomerů



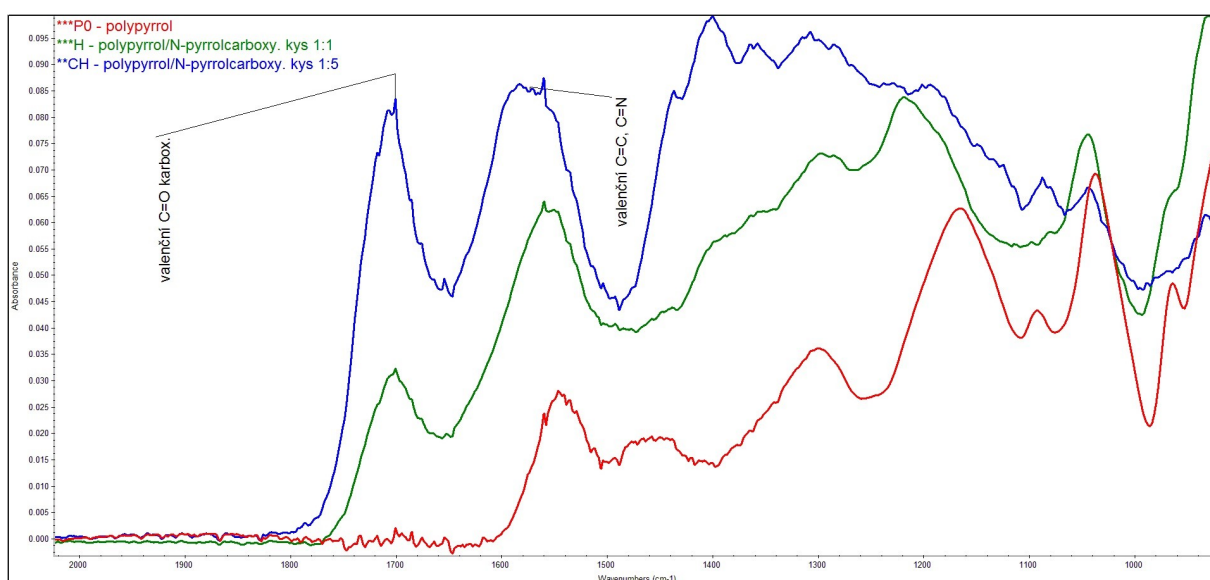
Obr. 76: IČ spektra *N*-kyanoethylpyrrolu a *N*-pyrrolpropionové kyseliny



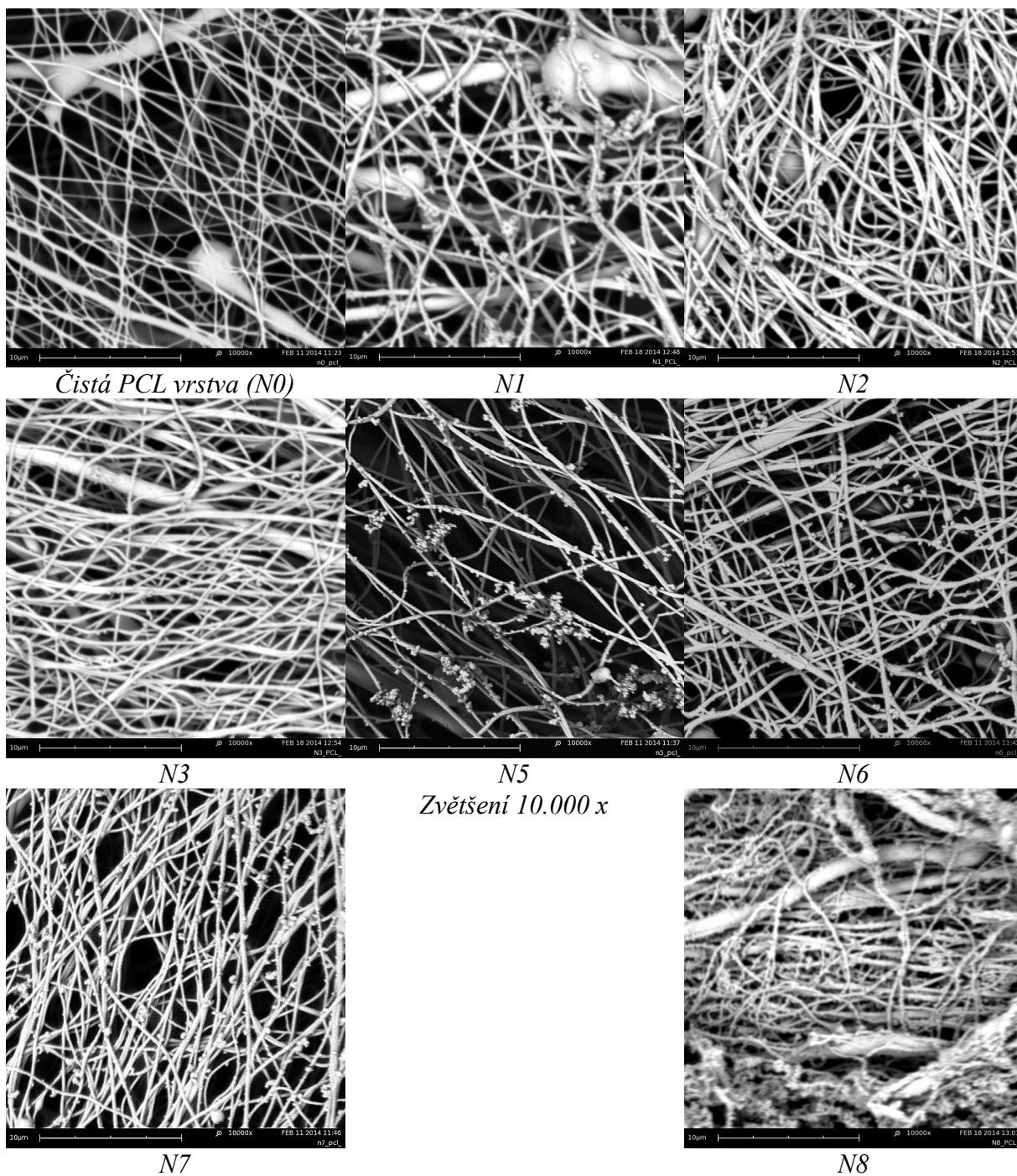
Obr. 77: IČ spektra *N*-tosylpyrrolu a β -pyrrolmásečné kyseliny



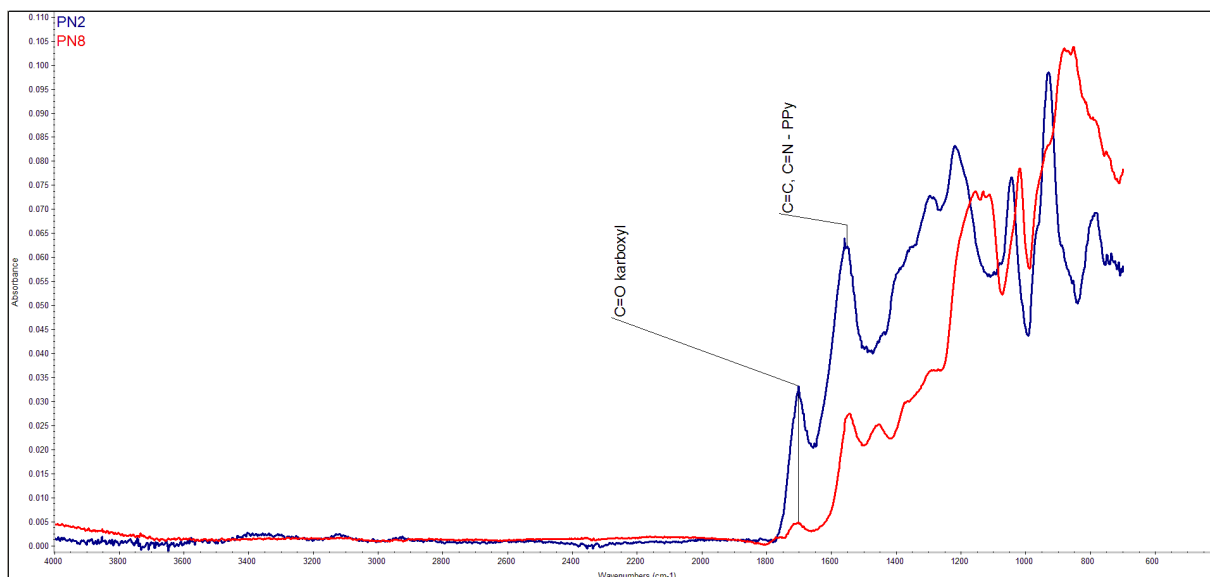
Obr. 78: Porovnání IČ spekter β a *N* pyrrolkarbonových kyselin



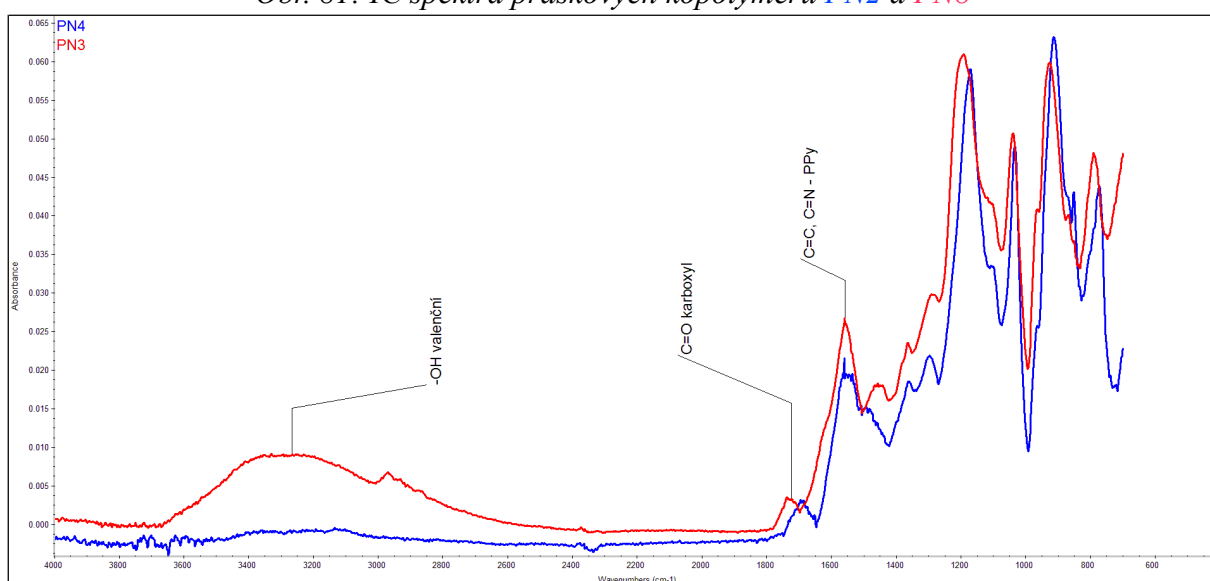
Obr. 79: Výřez IČ spekter kopolymerů s různým zastoupením měrů *N*-pyrrolpropionové kyseliny. Červená křivka je výřez IČ spektra čistého polypyrrolu. Zelená křivka je IČ kopolymeru polypyrrolu a *N*-pyrrolpropionové kyseliny, připravovaného z polymerační směsi pyrrol/pyrrokarbonová kyselina = 1:1. Modrá křivka – opět kopolymer, ale připravovaný z polymerační směsi pyrrol/pyrrolkarbonová kyselina = 1:5. Ve spektru je dobře patrný nárůst intenzity absorpčního pásu, který odpovídá karboxylové funkční skupině (zhruba 1700 cm⁻¹).



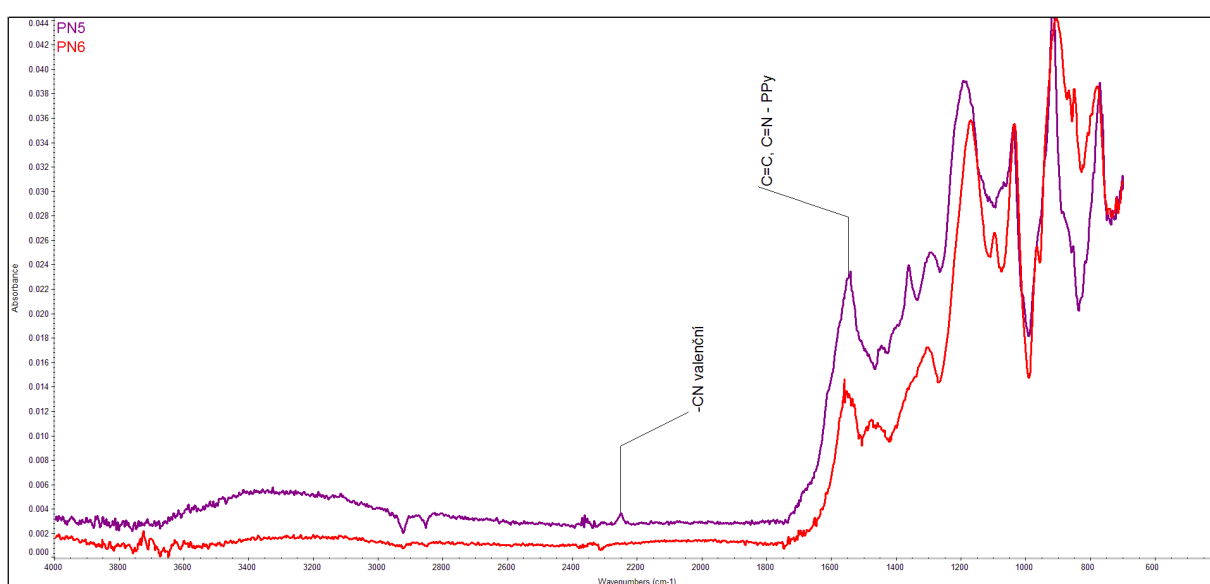
Obr. 80: SEM snímky vzorků N0-N8 (vzorky PCL nanovláken ošetřené vrstvou PPy derivátů)



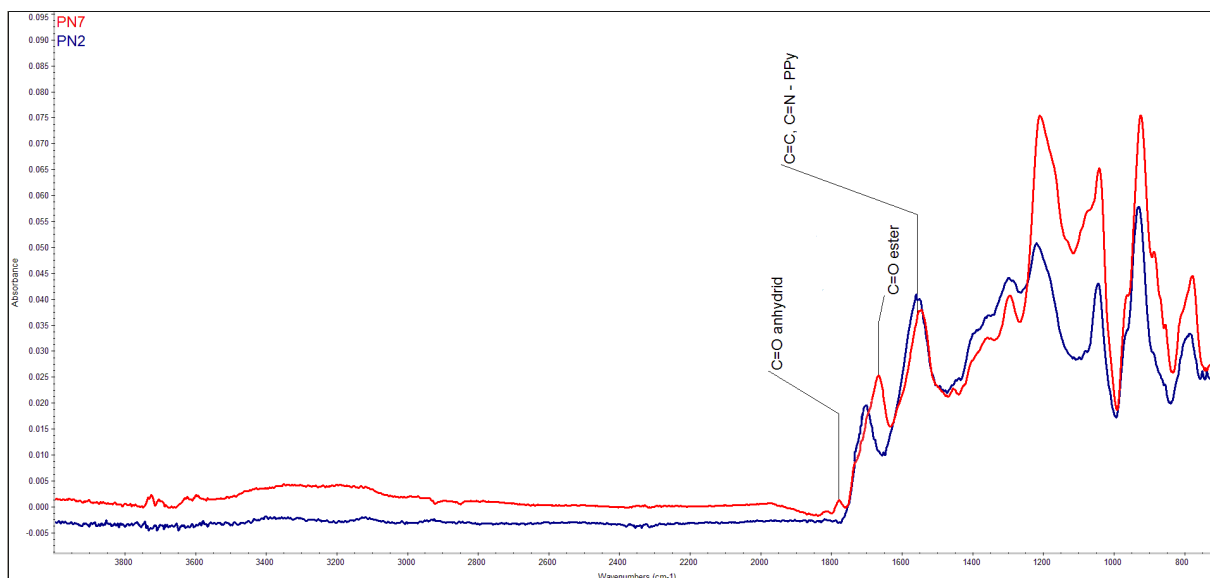
Obr. 81: IČ spektra práškových kopolymerů **PN2** a **PN8**



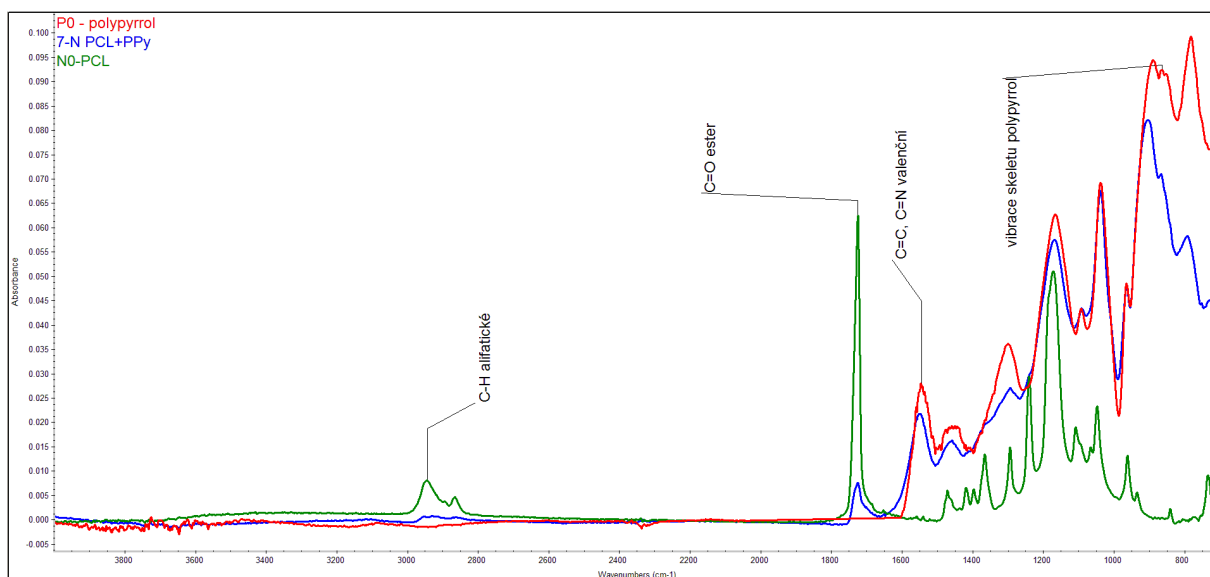
Obr. 82: IČ spektra práškových kopolymerů **PN3** a **PN4**



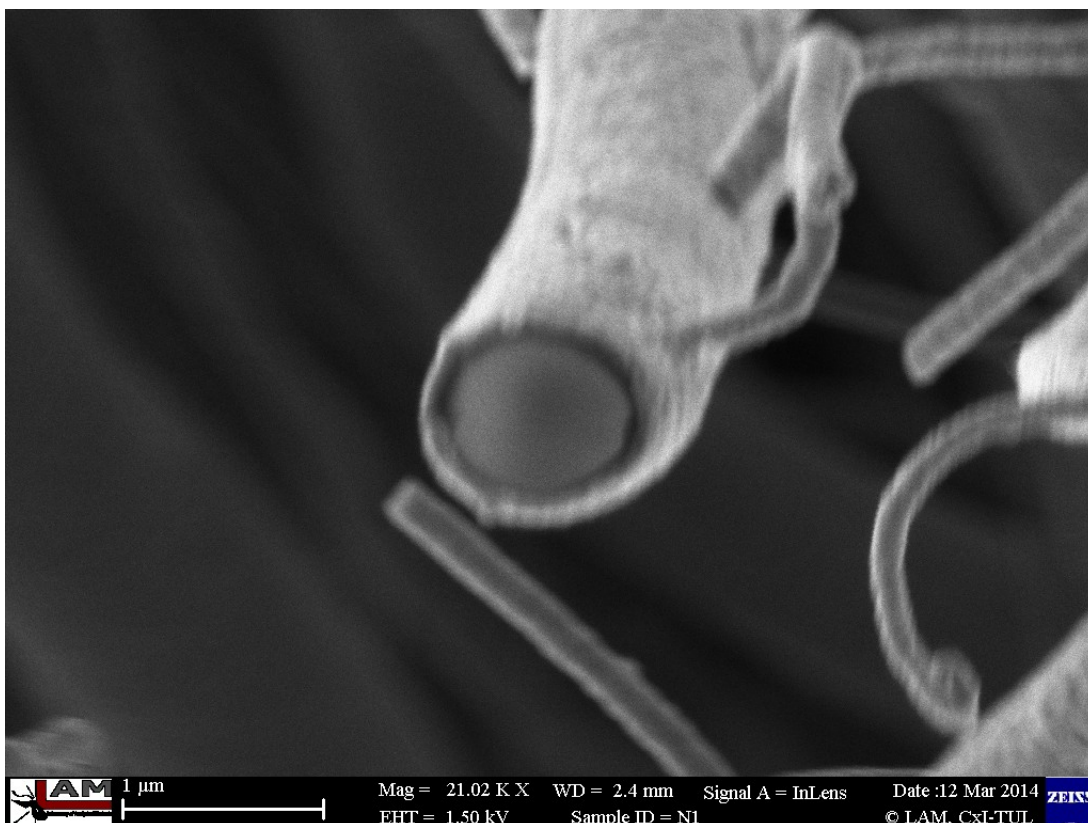
Obr. 83: IČ spektra práškových kopolymerů **PN5** a **PN6**



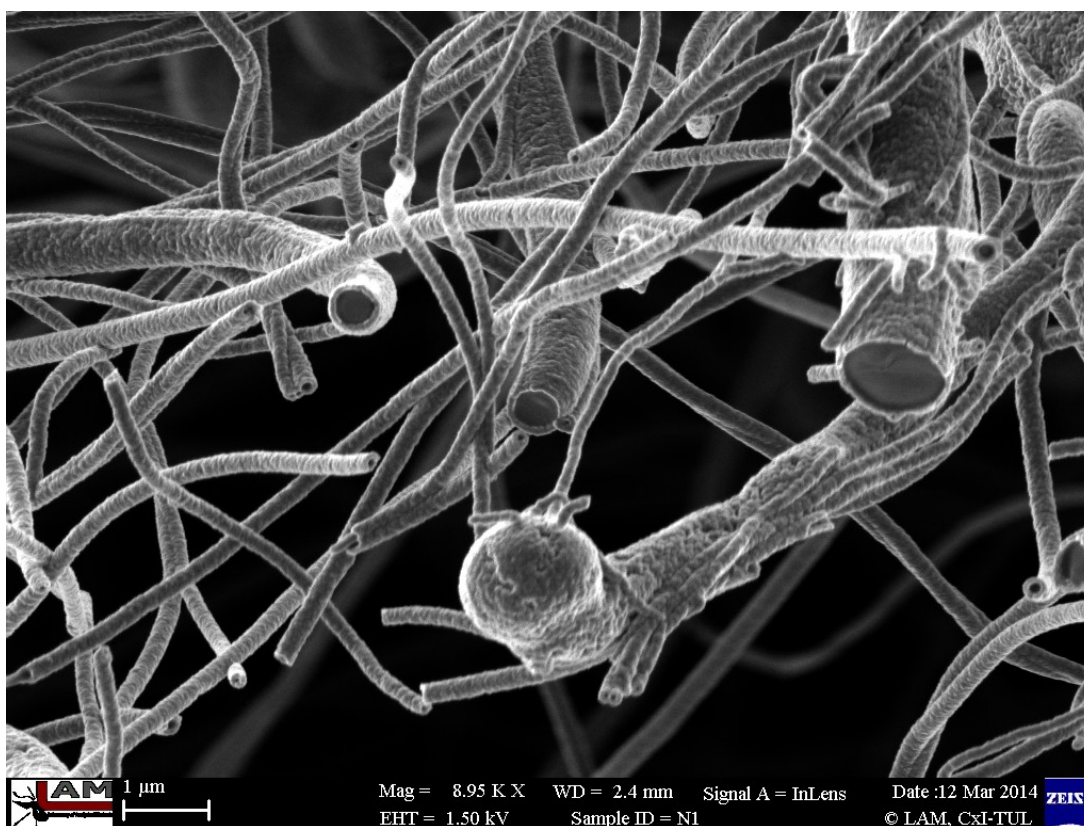
Obr. 84: IČ spektra práškových kopolymerů **PN2** a **PN7**



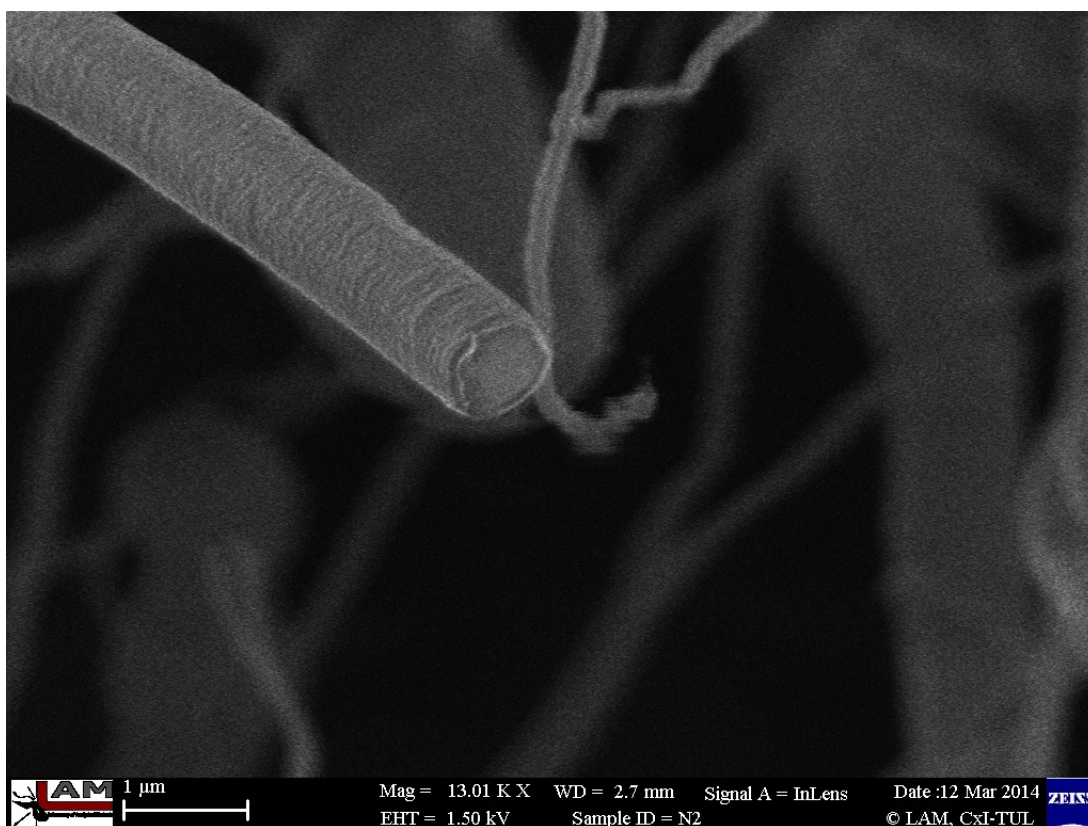
Obr. 85: Srovnání IČ spekter **čistého PPy**, **čistého PCL** a dále **PPy ve formě vrstvy na PCL**.



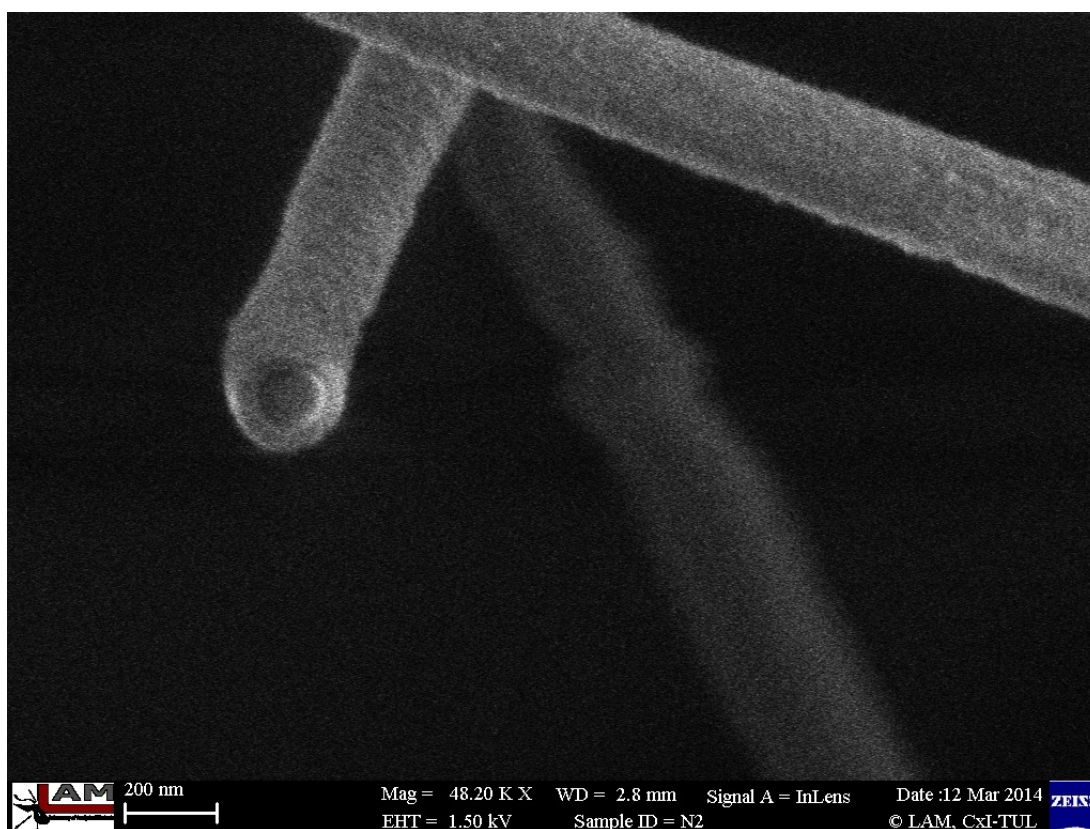
Obr. 86: Defektní PCL vlákno v lomu, s detailem PPy vrstvy (vzorek N1)



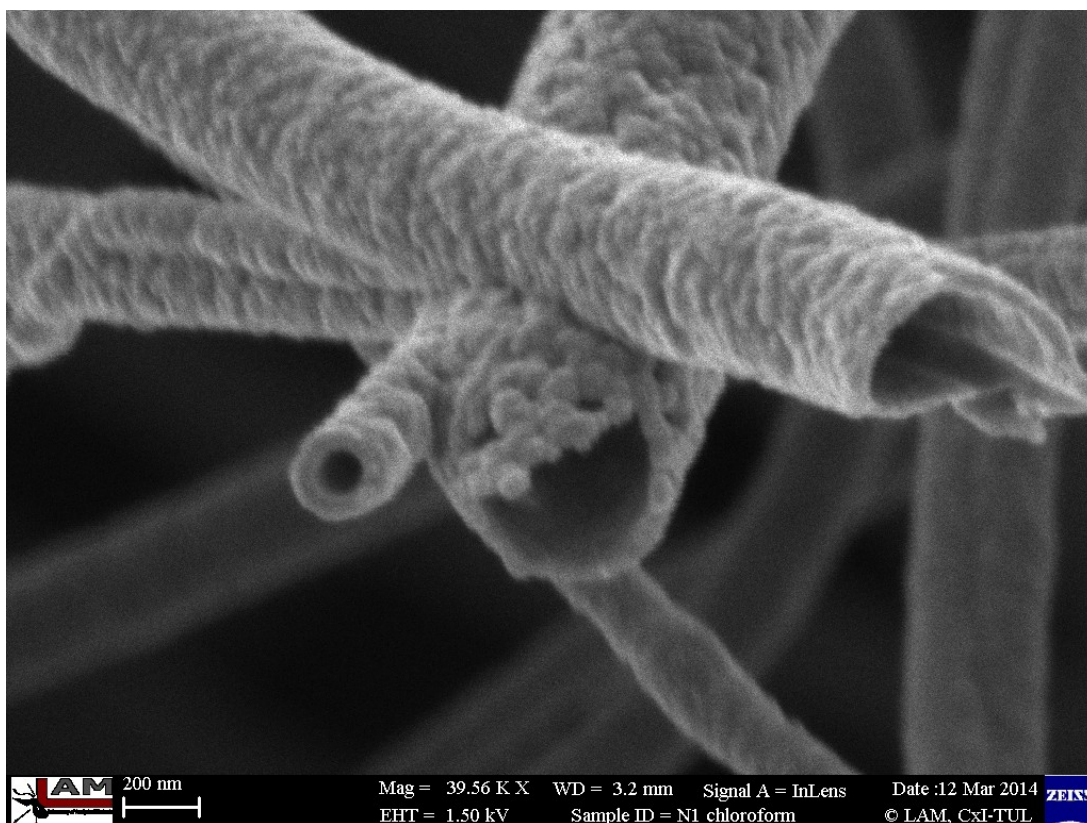
Obr. 87: Detailní pohled na povlakovaná PCL nanovlákná polypyrrolem (N1)



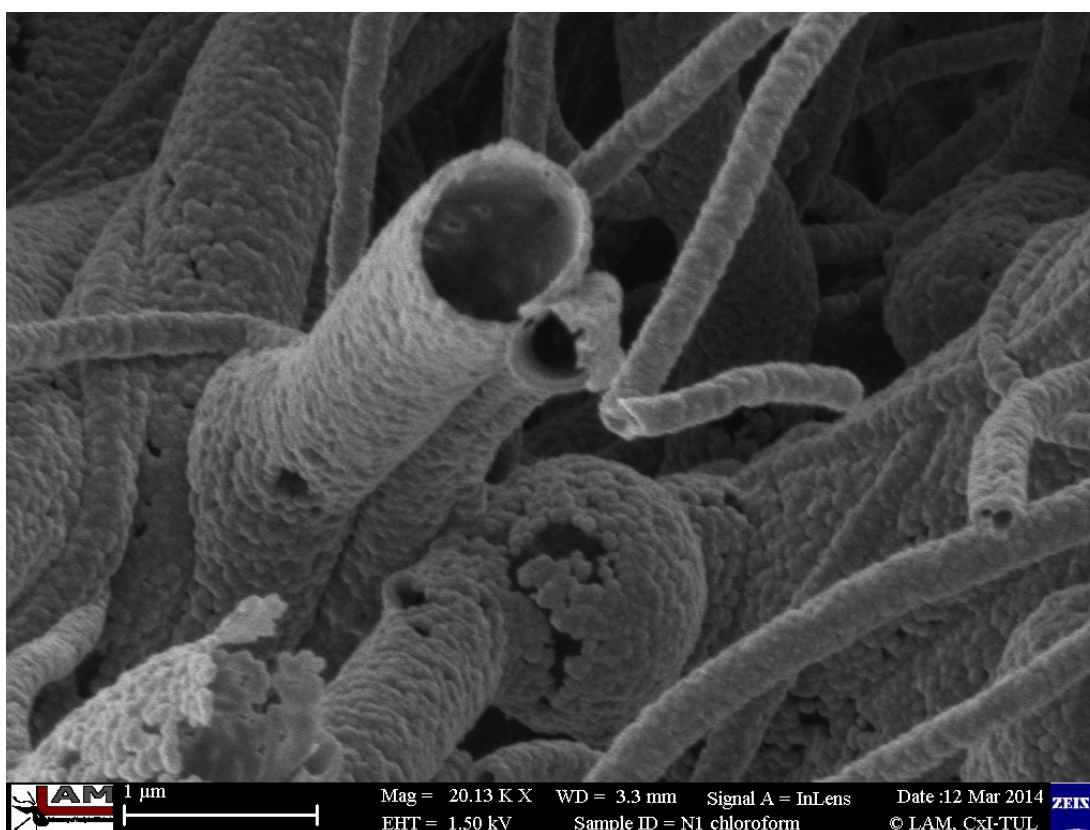
Obr. 88: Povlakované PCL vlákno kopolymerem pyrrolu a N-pyrrolpropionové kyseliny (N2)



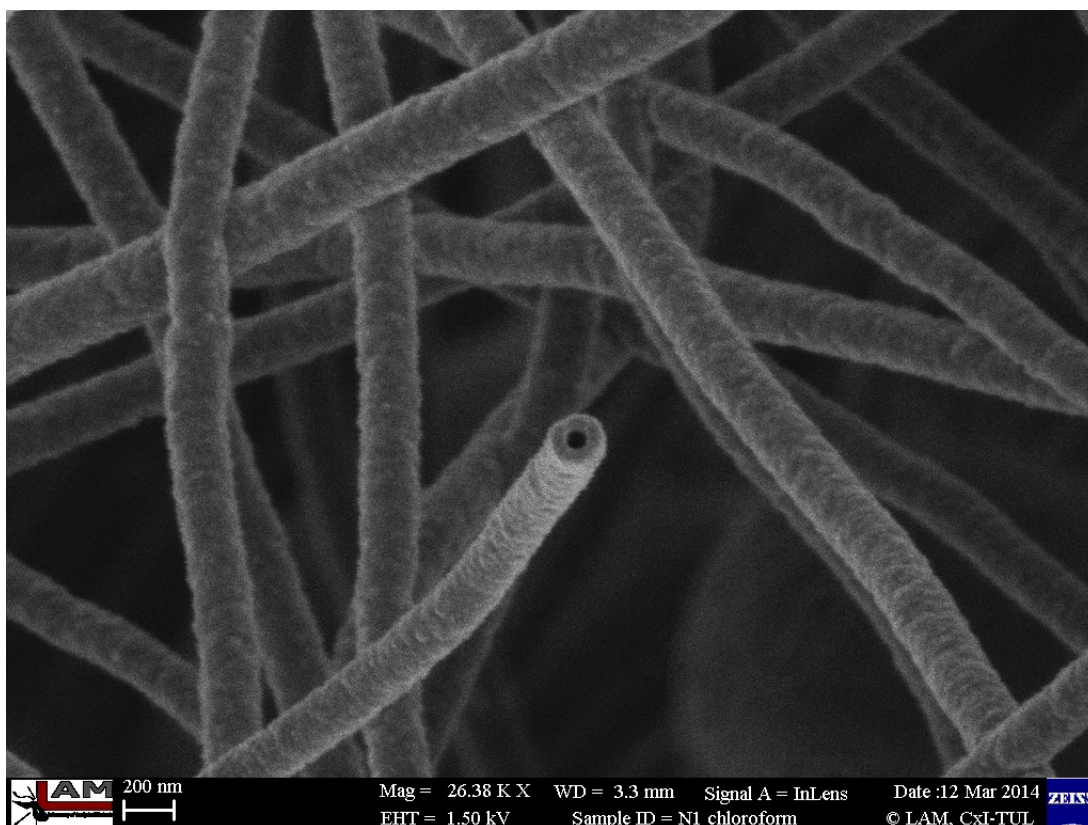
Obr. 89: PCL vlákno s povlakem kopolymeru pyrrolu a N-pyrrolpropionové kyseliny (N2)



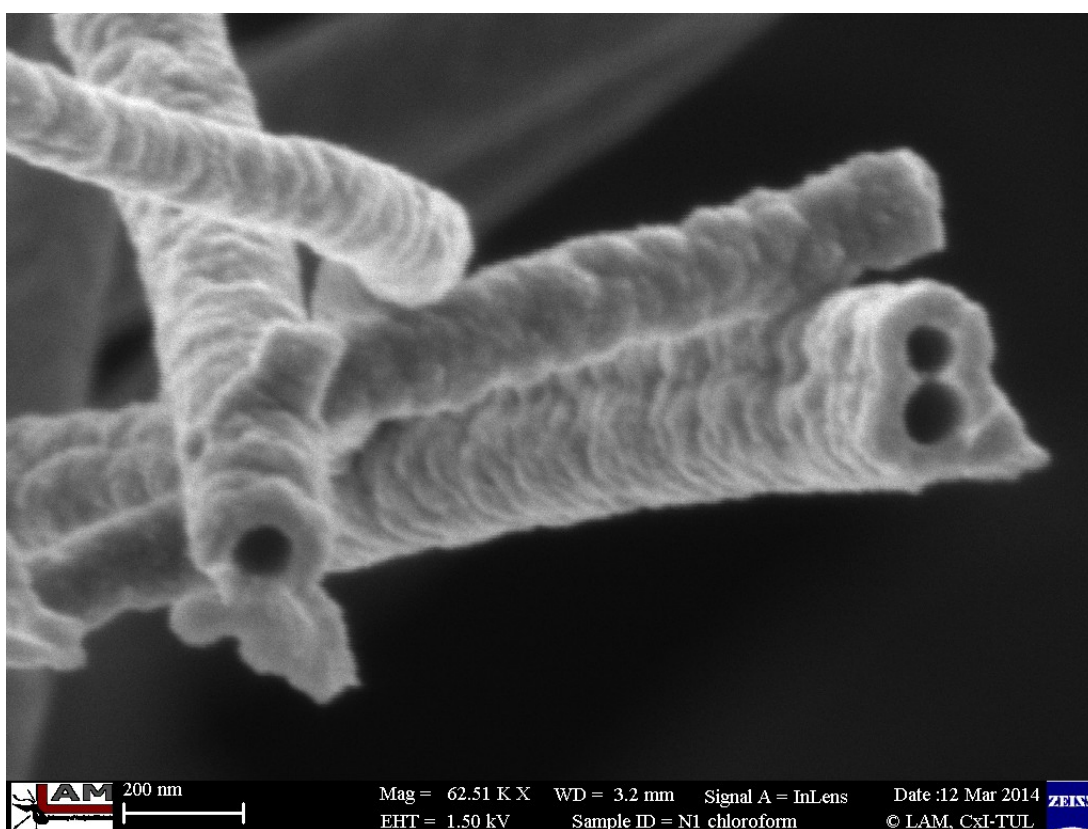
Obr. 90: Dutá struktura, vzniklá promytím templátu (defektních vláken) v chloroformu.



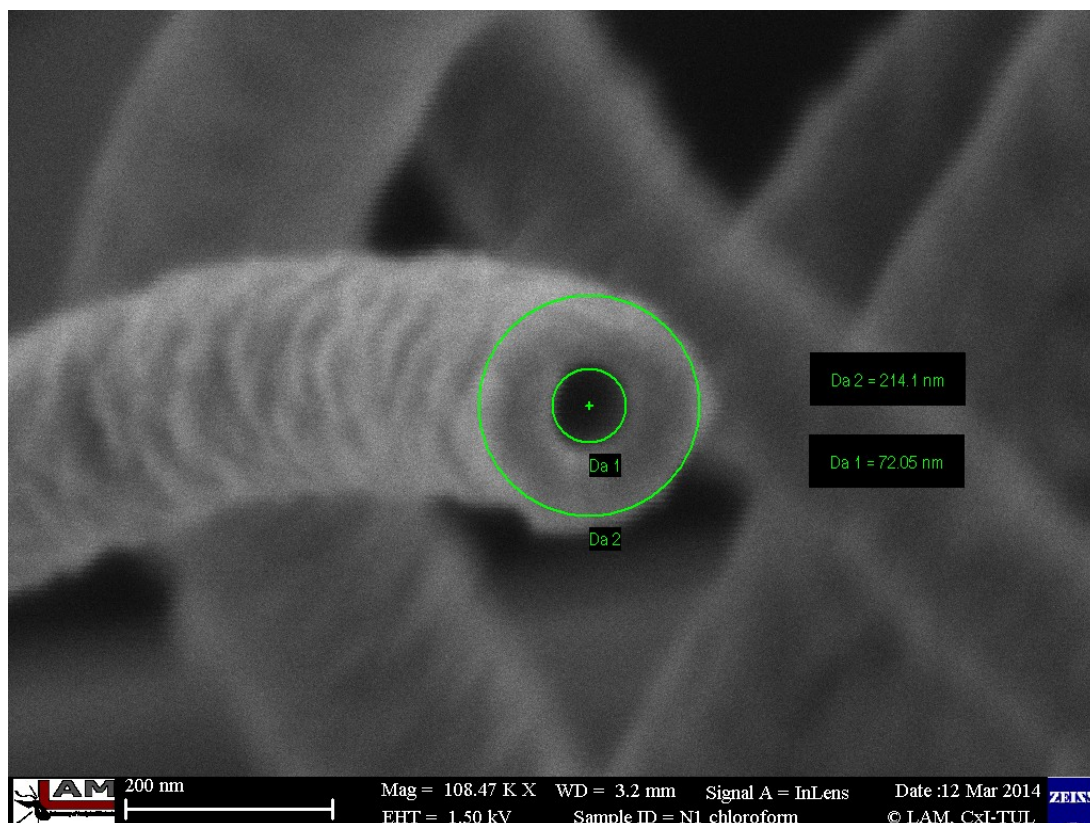
Obr. 91: Dutá struktura, vzniklá promytím templátu v chloroformu (původní vzorek N1)



Obr. 92: Polypyrrolová nanotrubička – vzniklá promytím vzorku N1 v chloroformu



Obr. 93: Polypyrrolové nanotrubičky – s jednou či více dutinami (připraveno ze vzorku N1)



Obr. 94: Polypyrrolová nanotrubička (ze vzorku N1) s vyznačením rozměrů.

Tab. 20: Hodnoty měření plošné rezistivity vzorků série R

Vzorek č.:	0 (N0)	R1	R2	R3	R4	R5	RN6	RN7	R8	R9	R10	R11
U [V]		8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	20,00	20,00	31,00
I [μA]	1	35320	273	220	346	8460	2770	2210	102	31	16	2,3
	2	30850	286	215	352	8310	2310	2600	95	37	13	2,2
	3	34610	290	240	325	7860	2040	2440	91	32	18	3,9
	4	33220	238	277	360	7770	2350	2550	108	30	15	2,9
	5	33980	285	246	342	8060	2310	2560	100	34	17	4,1
	6	34105	247	216	312	8470	2330	2320	97	30	19	2,8
R [Ω]	1	2,3E+02	2,9E+04	3,6E+04	2,3E+04	9,5E+02	2,9E+03	3,6E+03	7,8E+04	6,5E+05	1,3E+06	1,3E+07
	2	2,6E+02	2,8E+04	3,7E+04	2,3E+04	9,6E+02	3,5E+03	3,1E+03	8,4E+04	5,4E+05	1,5E+06	1,4E+07
	3	2,3E+02	2,8E+04	3,3E+04	2,5E+04	1,0E+03	3,9E+03	3,3E+03	8,8E+04	6,3E+05	1,1E+06	7,9E+06
	4	2,4E+02	3,4E+04	2,9E+04	2,2E+04	1,0E+03	3,4E+03	3,1E+03	7,4E+04	6,7E+05	1,3E+06	1,1E+07
	5	2,4E+02	2,8E+04	3,3E+04	2,3E+04	9,9E+02	3,5E+03	3,1E+03	8,0E+04	5,9E+05	1,2E+06	7,6E+06
	6	2,3E+02	3,2E+04	3,7E+04	2,6E+04	9,4E+02	3,4E+03	3,4E+03	8,2E+04	6,7E+05	1,1E+06	1,1E+07
R _s [Ω/sq.]	1	2,2E+03	2,8E+05	3,5E+05	2,2E+05	9,0E+03	2,7E+04	3,4E+04	7,5E+05	6,1E+06	1,2E+07	1,3E+08
	2	2,5E+03	2,7E+05	3,5E+05	2,2E+05	9,1E+03	3,3E+04	2,9E+04	8,0E+05	5,1E+06	1,5E+07	1,3E+08
	3	2,2E+03	2,6E+05	3,2E+05	2,3E+05	9,7E+03	3,7E+04	3,1E+04	8,4E+05	5,9E+06	1,1E+07	7,6E+07
	4	2,3E+03	3,2E+05	2,7E+05	2,1E+05	9,8E+03	3,2E+04	3,0E+04	7,0E+05	6,3E+06	1,3E+07	1,0E+08
	5	2,2E+03	2,7E+05	3,1E+05	2,2E+05	9,4E+03	3,3E+04	3,0E+04	7,6E+05	5,6E+06	1,1E+07	7,2E+07
	6	2,2E+03	3,1E+05	3,5E+05	2,4E+05	9,0E+03	3,3E+04	3,3E+04	7,8E+05	6,3E+06	1,0E+07	1,1E+08
R _s [Ω/sq.]	1,0E+12	2,3E+03	2,8E+05	3,3E+05	2,2E+05	9,3E+03	3,3E+04	3,1E+04	7,7E+05	5,9E+06	1,2E+07	1,0E+08
δR _s [Ω/sq.]		1E+02	2E+04	3E+04	1E+04	3E+02	3E+03	2E+03	5E+04	5E+05	2E+06	3E+07

Tab. 21: Hodnoty měření plošné rezistivity vzorků T4-6 a T16-24

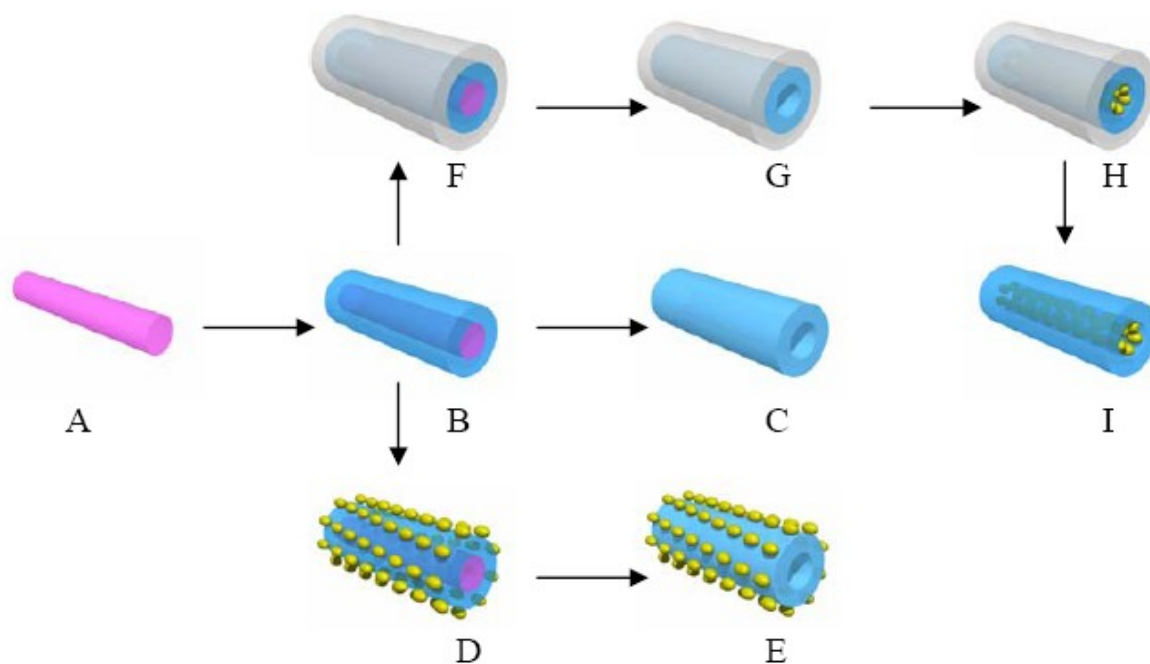
Vzorek č.:		T4	T5	T6	T16	T17	T18	T19	T20	T21	T22	T23	T24
U [V]		31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
I [μA]	1	6,2	7,6	7,6	2,5	1,2	1,1	5,2	4,4	6,5	7,6	7,1	5,3
	2	7,6	7,5	5,6	1,6	1,3	1,9	4,4	6,1	5,7	7,5	3,6	5,1
	3	7,5	6,1	6,6	2,4	1,9	2,4	6,1	5,7	5,5	5,2	6,1	4,2
	4	6,1	8,6	7,6	2,6	2,4	1,5	5,7	5,5	5,3	3,4	6,6	4,5
	5	5,9	8,5	8,6	1,1	1,5	1,2	5,5	5,3	5,1	6,3	4,6	7,2
	6	7,4	7,1	8,5	1,5	2,2	2,5	4,1	5,1	4,2	5,7	7,2	6,5
R [Ω]	1	5,0E+06	4,1E+06	4,1E+06	1,2E+07	2,6E+07	2,8E+07	6,0E+06	7,0E+06	4,8E+06	4,1E+06	4,4E+06	5,8E+06
	2	4,1E+06	4,1E+06	5,5E+06	1,9E+07	2,4E+07	1,6E+07	7,0E+06	5,1E+06	5,4E+06	4,1E+06	8,6E+06	6,1E+06
	3	4,1E+06	5,1E+06	4,7E+06	1,3E+07	1,6E+07	1,3E+07	5,1E+06	5,4E+06	5,6E+06	6,0E+06	5,1E+06	7,4E+06
	4	5,1E+06	3,6E+06	4,1E+06	1,2E+07	1,3E+07	2,1E+07	5,4E+06	5,6E+06	5,8E+06	9,1E+06	4,7E+06	6,9E+06
	5	5,3E+06	3,6E+06	3,6E+06	2,8E+07	2,1E+07	2,6E+07	5,6E+06	5,8E+06	6,1E+06	4,9E+06	6,7E+06	4,3E+06
	6	4,2E+06	4,4E+06	3,6E+06	2,1E+07	1,4E+07	1,2E+07	7,6E+06	6,1E+06	7,4E+06	5,4E+06	4,3E+06	4,8E+06
R _s [Ω/sq.]	1	4,8E+07	3,9E+07	3,9E+07	1,2E+08	2,5E+08	2,7E+08	5,7E+07	6,7E+07	4,5E+07	3,9E+07	4,1E+07	5,6E+07
	2	3,9E+07	3,9E+07	5,3E+07	1,8E+08	2,3E+08	1,6E+08	6,7E+07	4,8E+07	5,2E+07	3,9E+07	8,2E+07	5,8E+07
	3	3,9E+07	4,8E+07	4,5E+07	1,2E+08	1,6E+08	1,2E+08	4,8E+07	5,2E+07	5,4E+07	5,7E+07	4,8E+07	7,0E+07
	4	4,8E+07	3,4E+07	3,9E+07	1,1E+08	1,2E+08	2,0E+08	5,2E+07	5,4E+07	5,6E+07	8,7E+07	4,5E+07	6,5E+07
	5	5,0E+07	3,5E+07	3,4E+07	2,7E+08	2,0E+08	2,5E+08	5,4E+07	5,6E+07	5,8E+07	4,7E+07	6,4E+07	4,1E+07
	6	4,0E+07	4,1E+07	3,5E+07	2,0E+08	1,3E+08	1,2E+08	7,2E+07	5,8E+07	7,0E+07	5,2E+07	4,1E+07	4,5E+07
R _s [Ω/sq.]		4,4E+07	3,9E+07	4,1E+07	1,7E+08	1,8E+08	1,8E+08	5,8E+07	5,6E+07	5,6E+07	5,3E+07	5,4E+07	5,6E+07
δR _s [Ω/sq.]		5E+06	5E+06	7E+06	6E+07	5E+07	6E+07	9E+06	6E+06	8E+06	2E+07	2E+07	1E+07

Tab. 22: Hodnoty měření plošné rezistivity vzorků T25-30

Vzorek č.:	T25	T26	T27	T28	T29	T30	
U [V]	31	15	8	31	15	8	
I [μA]	1	72,5	7710	27330	94,5	5880	27150
	2	73,7	7820	31250	101,1	5910	26040
	3	64,1	8040	33110	87,5	6660	23120
	4	65,1	8320	28620	87,2	6040	26750
	5	76,3	7890	26870	86,4	5920	27360
	6	73,8	7930	25950	94,8	7060	25010
R [Ω]	1	4,3E+05	1,9E+03	2,9E+02	3,3E+05	2,6E+03	2,9E+02
	2	4,2E+05	1,9E+03	2,6E+02	3,1E+05	2,5E+03	3,1E+02
	3	4,8E+05	1,9E+03	2,4E+02	3,5E+05	2,3E+03	3,5E+02
	4	4,8E+05	1,8E+03	2,8E+02	3,6E+05	2,5E+03	3,0E+02
	5	4,1E+05	1,9E+03	3,0E+02	3,6E+05	2,5E+03	2,9E+02
	6	4,2E+05	1,9E+03	3,1E+02	3,3E+05	2,1E+03	3,2E+02
R _s [Ω/sq.]	1	4,1E+06	1,8E+04	2,8E+03	3,1E+06	2,4E+04	2,8E+03
	2	4,0E+06	1,8E+04	2,4E+03	2,9E+06	2,4E+04	2,9E+03
	3	4,6E+06	1,8E+04	2,3E+03	3,4E+06	2,1E+04	3,3E+03
	4	4,5E+06	1,7E+04	2,7E+03	3,4E+06	2,4E+04	2,8E+03
	5	3,9E+06	1,8E+04	2,8E+03	3,4E+06	2,4E+04	2,8E+03
	6	4,0E+06	1,8E+04	2,9E+03	3,1E+06	2,0E+04	3,0E+03
R _s [Ω/sq.]	4,2E+06	1,8E+04	2,7E+03	3,2E+06	2,3E+04	2,9E+03	
δR _s [Ω/sq.]	3E+05	5E+02	2E+02	2E+05	2E+03	2E+02	

Tab. 23: Hodnoty měření plošné rezistivity vzorků vzorků série N

Vzorek č.:		N0	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
U [V]			12,00	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00
I [μA]	1		198,5	65,2	45,6	49,2	54,3	26,4	31,4	126,2
	2		176,4	72,6	35,6	41,7	61,7	38,4	36,4	110,6
	3		194,5	84,4	48,2	38,6	66,8	21,8	24,2	135,6
	4		210,4	58,6	41,8	48,7	57,4	39,8	26,9	118,7
	5		188,5	61,5	34,7	52,5	58,9	33,6	24,8	115,7
	6		212,5	58,2	39,4	49,1	63,8	24,8	31,4	106,3
R [Ω]	1		6,0E+04	4,8E+05	6,8E+05	6,3E+05	5,7E+05	1,2E+06	9,9E+05	2,5E+05
	2		6,8E+04	4,3E+05	8,7E+05	7,4E+05	5,0E+05	8,1E+05	8,5E+05	2,8E+05
	3		6,2E+04	3,7E+05	6,4E+05	8,0E+05	4,6E+05	1,4E+06	1,3E+06	2,3E+05
	4		5,7E+04	5,3E+05	7,4E+05	6,4E+05	5,4E+05	7,8E+05	1,2E+06	2,6E+05
	5		6,4E+04	5,0E+05	8,9E+05	5,9E+05	5,3E+05	9,2E+05	1,3E+06	2,7E+05
	6		5,6E+04	5,3E+05	7,9E+05	6,3E+05	4,9E+05	1,3E+06	9,9E+05	2,9E+05
R _s [Ω/sq.]	1		5,7E+05	4,5E+06	6,5E+06	6,0E+06	5,4E+06	1,1E+07	9,4E+06	2,3E+06
	2		6,5E+05	4,1E+06	8,3E+06	7,1E+06	4,8E+06	7,7E+06	8,1E+06	2,7E+06
	3		5,9E+05	3,5E+06	6,1E+06	7,6E+06	4,4E+06	1,4E+07	1,2E+07	2,2E+06
	4		5,4E+05	5,0E+06	7,0E+06	6,0E+06	5,1E+06	7,4E+06	1,1E+07	2,5E+06
	5		6,0E+05	4,8E+06	8,5E+06	5,6E+06	5,0E+06	8,8E+06	1,2E+07	2,5E+06
	6		5,4E+05	5,1E+06	7,5E+06	6,0E+06	4,6E+06	1,2E+07	9,4E+06	2,8E+06
R _s [Ω/sq.]		1,0E+12	5,8E+05	4,5E+06	7,3E+06	6,4E+06	4,9E+06	1,0E+07	1,0E+07	2,5E+06
δR _s [Ω/sq.]			4E+04	6E+05	1E+06	8E+05	4E+05	2E+06	2E+06	2E+05



Obr. 95: Ilustrace možných modifikací nanotrubic připravených templátovou syntézou

A- původní nanovláknový templát, B-templát s vrstvou funkcionalizovaného polypyrrolu, C-PPy nanotrubičky, D-modifikovaná nanovláknová struktura polypyrrolem s imobilizovanou molekulou, E-PPy trubice s imobilizací na plášti, F-vytvoření ochrany pláště, G-vymytí jádra, H-imobilizace doavity trubice, I-odstranění ochranné vrstvy.