

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Studijní program: P3106 - Textilní inženýrství

Studijní obor: 3106V007 - Textilní materiálové inženýrství

**Vliv rozpouštědel na elektrostatické
zvlákňování polymerních roztoků**

**Effect of solvents on the electrospinning
of polymer solutions**

Disertační práce

Autor: Ing. Daniela Lubasová

Vedoucí práce: Doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.

V Liberci 22. listopadu 2010

Čestné prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou disertační 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 disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma 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.

Disertační práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím disertační práce.

V Liberci 22. 11. 2010

.....
Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala lidem, kteří přispěli odbornými konzultacemi, radami a připomínkami ke vzniku této disertační práce. V první řadě patří mé veliké poděkování školitelce Doc. Ing. Lence Martinové, CSc. za odborné vedení, cenné rady, podněty a připomínky, které mi poskytla při vypracování této práce. Doc. Ing. Ireně Prokopové, CSc. a Ing. Janě Turečkové děkuji za pomoc při měření a konzultace týkajících se stanovování limitních viskozitních čísel polymerních roztoků, Ing. Miloslavu Lhotkovi, PhD. za provedená měření a konzultace při stanovování specifických povrchů a objemu pórů ve vrstvách obsahujících porézní vlákna. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Daně Marekové za spolupráci v oblasti proliferace buněk na hladkých a porézních vláknech. Poslední poděkování patří Petru Filipovi, CSc. a Ing. Petře Švrčinové za poskytnutí možnosti měření reologických vlastností polymerních roztoků v přítomnosti elektrického pole.

Abstrakt

Elektrostatické zvlákňování je proces, kterým je možné z polymerních roztoků připravit nanovlákněné vrstvy pomocí elektrostatických sil. Cílem práce bylo zjistit, jakým způsobem je ovlivněn průběh elektrostatického zvlákňování a morfologie nanovláken pouhou změnou rozpouštědla.

Chemická podstata polymeru má veliký vliv na jeho rozpustnost v rozpouštědle. Hansenův parametr rozpustnosti (HSP) může být z tohoto pohledu velmi užitečný při předpovědi rozpustnosti polymeru v jednotlivých rozpouštědlech a může pomoci při optimalizaci rozpouštědlových směsí. Pro výpočet složek HSP byla v této práci zvolena metoda skupinových příspěvků popsána Hoftyzer- Van Krevelenem. Rozpustnost polymeru a kvalita rozpouštědel byla graficky vyjádřena třírozměrným grafem, dvourozměrnými grafy a Teasovými grafy.

Z praktického hlediska, během přípravy scaffoldu pro medicínské aplikace, byly HSP využity při náhradě toxického rozpouštědla za medicínsky přijatelné rozpouštědlo. Dále byla v průběhu elektrostatického zvlákňování s využitím HSP připravena porézní polykaprolaktonová a polyvinylbutyralová nanovlákná. Hansenův dvourozměrný graf byl v tomto ohledu využit pro klasifikaci dobrého a špatného rozpouštědla jednotlivých polymerů.

V neposlední řadě, disertační práce studuje efekt povahy rozpouštědel na reologické chování polymerního roztoku a následně na průběh elektrostatického zvlákňování a morfologii vznikajících nanovláken. Bylo ověřeno, že limitní viskozitní čísla polymerních roztoků dosahují různých hodnot v závislosti na použitém typu rozpouštědla, což následně ovlivňuje proces elektrostatického zvlákňování a morfologii vznikajících nanovláken.

Závěrečný experiment se věnuje elektro-reologickým vlastnostem polymerního roztoku v přítomnosti vnějšího elektrického pole. Bylo zjištěno, že reologické chování polymerních roztoků v přítomnosti a absenci elektrického pole závisí na permitivitě rozpouštědel.

Klíčová slova: Hansenův parametr rozpustnosti, porézní nanovlákná, elektrostatické zvlákňování, elektro-reologie, kvalita rozpouštědla.

Abstract

In an electrospinning process a continuous nanofibers are drawn from a polymer solution by high electrostatic forces. The effect of different properties of solvent significantly influenced both initiation of electrospinning process and morphology of nanofibers.

The structure of the polymer has an impact on its solubility in the solvent. The Hansen solubility parameter (HSP) can be used for prediction of polymer solubility and help to optimise a solvent or mixture of the solvent. HSP of polymer was estimated using the group contribution method described by Hoftyzer- Van Krevelen in this study. The solubility of the polymers and quality of the solvents was demonstrated by Hansen's 3-D graph, 2-D graph and Teas's graph.

Practically, the HSP was used during the preparation of the medical scaffold for replacement of the toxic solvent by the solvent friendly for medical applications. Further, the porous polycaprolactone and polyvinylbutyral nanofibers were prepared with the help of HSP. The Hansen's 2-D graph was used for classification of good and poor solvents for individual polymers.

The dissertation thesis continues in the study of the solubility parameter's effect on the rheological behavior of the polymer solution, electrospinning process and nanofiber's morphology. It was found, that the intrinsic viscosity of polymer solutions reached different values. Morphology of prepared nanofibers and electrospinning process was changed due to this factor.

Final experiment aims at a determination of dependence of polymer solution's rheology on the electric field to which polymer solutions are exposed. It was found that the viscosity of a polymer solution in presence of electric field depends on the permittivity of the solvents.

Keywords: Hansen solubility parameter, porous nanofibers, electrospinning process, electro-rheology, solvent quality.

OBSAH

SEZNAM GRAFŮ	9
SEZNAM TABULEK.....	11
SEZNAM OBRÁZKŮ	13
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	15
1 ÚVOD.....	19
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	22
2.1 Polymerní roztoky	22
2.1.1 Zředěné roztoky polymerů	23
2.1.2 Koncentrované roztoky polymerů	23
2.2 Rozpouštění polymerů.....	24
2.2.1 Vlastnosti ovlivňující rozpustnost polymeru	24
2.2.2 Proces rozpouštění polymeru	24
2.3 Termodynamika rozpouštění polymerů	26
2.3.1 Entropie míšení	26
2.3.2 Entalpie míšení	30
2.4 Rozpustnostní parametry	31
2.4.1 Druhy intermolekulárních interakcí	32
2.4.2 Hildebrandův parametr rozpustnosti	33
2.4.3 Hansenův parametr rozpustnosti (HSP)	34
2.5 Výpočet složek HSP	36
2.5.1 Výpočet složek HSP rozpouštědel	36
2.5.2 Výpočet složek HSP polymerů	37
2.5.3 Výpočet složek HSP pro kopolymery	40
2.5.4 Výpočet složek HSP pro směsi rozpouštědel	41
2.6 Vyhodnocení složek HSP	41
2.6.1 Grafické vyhodnocení složek HSP	41
2.6.2 Numerické vyhodnocení složek HSP	45
2.7 Vlastnosti ovlivňující rozpustnost polymeru a využití HSP z praktického pohledu.....	48
2.7.1 Teplota a koncentrace polymerního roztoku ovlivňující rozpustnost polymeru	48
2.7.2 Ovlivňování viskozity polymerních roztoků	49
2.7.3 Ovlivňování porézní struktury polymeru	50
2.7.4 Směšování rozpouštědel	50
2.7.5 Snižování toxicity směsí rozpouštědel	52

2.8	Elektrostatické zvlákňování	54
2.8.1	Princip elektrostatického zvlákňování	55
2.8.2	Parametry procesu elektrostatického zvlákňování	55
2.8.3	Vlastnosti polymerního roztoku	56
2.8.4	Vliv vlastností polymerního roztoku na morfologii vznikajících nanovláken a průběh elektrostatického zvlákňování	59
2.8.5	Vlastnosti použitých rozpouštědel	61
2.8.6	Vliv vlastností rozpouštědla na morfologii vznikajících nanovláken a průběh elektrostatického zvlákňování	64
2.9	Porézní vlákna připravená elektrostatickým zvlákňováním	68
2.9.1	Příprava porézních nanovláken metodou extrakce jedné složky z bikomponentního systému pomocí rozpouštění	69
2.9.2	Příprava porézních vláken prostřednictvím tepelné degradace jedné ze složek bikomponentního systému	70
2.9.3	Porézní vlákna připravená elektrostatickým zvlákňováním při změně teploty sběrného kolektoru	71
2.9.4	Princip tvorby porézní struktury uvnitř polymerních filmů	72
2.10	Účinek vnějšího elektrického pole na viskozitní chování polymerních roztoků	75
2.10.1	Elektro-reologický (ER) efekt	75
2.10.2	ER efekt u polymerních roztoků	75
3	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ZAŘÍZENÍ A SOFTWARE	86
3.1	Použité chemikálie	86
3.1.1	Polymery	86
3.1.2	Rozpouštědla	87
3.2	Použitá zařízení	88
3.2.1	Zařízení pro elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků	88
3.2.2	Měření povrchového napětí rozpouštědel	88
3.2.3	Měření specifického povrchu vláknenných vrstev	89
3.2.4	Měření limitních viskozitních čísel polymerních roztoků	90
3.2.5	Měření reologických vlastností polymerních roztoků v přítomnosti a absenci elektrického pole	90
3.2.6	Vizualizace nanovláknenných vrstev	91
3.3	Použitý software	91
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	92
4.1	Studium chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli	92
4.1.1	Doba setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrostatického pole	93
4.1.2	Závislost počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí	94
4.1.3	Diskuze k experimentům týkajících se chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli	96
4.2	Stanovení složek HSP používaných rozpouštědel a polymerů	96
4.2.1	Příklad výpočtu složek HSP polymerů	97
4.2.2	Porovnání vypočtených složek HSP rozpouštědel s tabelovanými hodnotami	99
4.2.3	Příklad výpočtu složek HSP směsí rozpouštědel	100
4.2.4	Příklad vizualizace složek HSP	101
4.2.5	Diskuze k výpočtům a vizualizaci složek HSP polymerů a rozpouštědel	105

4.3	Využití HSP při snižování toxicity směsi rozpouštědel použité při elektrostatickém zvlákňování	106
4.3.1	Elektrostatické zvlákňování biodegradabilního kopolyesteru.....	107
4.3.2	Snížení toxicity směsi rozpouštědel při elektrostatickém zvlákňování PET/PLA	110
4.3.3	Diskuze k elektrostatickému zvlákňování PET/PLA	112
4.4	Využití HSP při přípravě porézních nanovláken.....	113
4.4.1	Elektrostatické zvlákňování porézních vláken PCL	114
4.4.2	Měření specifického povrchu a objemu pórů v PCL vrstvách	118
4.4.3	Proliferace buněk na hladkých a porézních vláknech PCL.....	120
4.4.4	Elektrostatické zvlákňování porézních vláken PVB	124
4.4.5	Ovlivňování průměrů porézních vláken PVB	128
4.4.6	Diskuze k jednostupňové přípravě porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování	132
4.5	Vliv HSP na viskozitu polymerních roztoků připravených z různých typů rozpouštědel .	136
4.5.1	Stanovení limitních viskozitních čísel polymerních roztoků PVB	136
4.5.2	Elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků PVB	140
4.5.3	Reologické chování polymerních roztoků PVB.....	145
4.5.4	Diskuze k reologickému chování polymerních roztoků PVB a průběhu elektrostatického zvlákňování	147
4.6	ER efekt polymerních roztoků v přítomnosti elektrického pole	150
4.6.1	Reologické chování polymerních roztoků PVB v přítomnosti elektrického pole	150
4.6.2	Diskuze k reologickému chování roztoků PVB v přítomnosti vnějšího elektrického pole ...	152
ZÁVĚR		153
POUŽITÁ LITERATURA.....		155
SEZNAM PŘÍLOH.....		162
Příloha 1 – Doby setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrostatického pole.....		163
Příloha 2 – Závislost počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí.....		163
Příloha 3 – Elektrostatické zvlákňování PET/PLA vláken.....		164
Příloha 4 – Elektrostatické zvlákňování neporézních, částečně porézních a porézních PCL vláken.....		164
Příloha 5 – Měření specifického povrchu vlákenných vrstev - Micromeritics ASAP 2020.....		169
Příloha 6 – Elektrostatické zvlákňování PVB		173
Příloha 7 – Průměry elektrostaticky zvlákňovaných PVB vláken - LUCIA G		173
Příloha 8 – Stanovení limitních viskozitních čísel PVB roztoků - Vistec VS 2004 Easy		175
Příloha 9 – Reologické chování polymerních roztoků PVB - Physica MRC501		175
Příloha 10 – Reologické chování roztoků PVB v přítomnosti elektrického pole - Physica MRC501		182

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 – Dvourozměrný graf určující rozpustnostní sféru polymeru.	42
Graf 2 – Hansenův třírozměrný graf určující rozpustnost polymeru v rozpouštědle.	42
Graf 3 – Teasův graf. [Burke (1984)]	44
Graf 4 – Rozmístění rozpouštědel v Teasově grafu. [Burke (1984)]	44
Graf 5 – Rozpustnostní okno polymeru. [Burke (1984)]	45
Graf 6 – Grafická metoda určení parametrů rozpustnosti pro směsi rozpouštědel. [Burke (1984)]	51
Graf 7 – Hansenův třírozměrný graf pro CA. [Hass a kol. (2010)]	54
Graf 8 – Povrchové napětí 15%-ního roztoku PVC rozpuštěného ve směsi rozpouštědel THF/DMF. [Lee a kol. (2002)]	58
Graf 9 – Závislost viskozity roztoku PCL na objemovém podílu směsi rozpouštědel. [Lee a kol. (2003)]	59
Graf 10 – Závislost elektrické vodivosti roztoku PCL na objemovém podílu směsi rozpouštědel. [Lee a kol. (2003)]	60
Graf 11 – Závislost povrchového napětí roztoku PCL na objemovém podílu směsi rozpouštědel. [Lee a kol. (2003)]	60
Graf 12 – Závislosti střední hodnoty průměru vláken PEO na permitivitě použitého rozpouštědla. [Son a kol. (2004)]	63
Graf 13 – Vliv koncentrace na viskozitní poměr η_e/η_0 roztoků PS v THF při aplikaci vnějšího elektrického pole. [Price a kol. (1995)]	77
Graf 14 – Závislost viskozitního poměru η_e/η_0 na mol. hmotnosti PS rozpuštěného v THF při aplikaci vnějšího elektrického pole. [Price a kol. (1995)]	79
Graf 15 – Závislost poměru Decayových konstant Γ_e/Γ_0 na intenzitě elektrického pole pro roztoky PS. [Price a kol. (1995)]	80
Graf 16 – Závislost poměru Decayových konstant Γ_e/Γ_0 na intenzitě elektrického pole roztoků PS. [Wang a Huang (1997)]	81

Graf 17 – Závislost naměřeného elektrického proudu na intenzitě elektrického pole pro polymerní roztoky PS/THF a PS/DO. [Sun a Wang (1999)]	82
Graf 18 – Závislost doby setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrického pole na tlaku nasycených par nad rozpouštědly	94
Graf 19 – Závislost počtu znikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědla na jejich povrchovém napětí	96
Graf 20 – Dvourozměrný graf pro vizualizaci HSP složek PCL a rozpouštědel resp. srážedel	102
Graf 21 – Teasův graf pro vizualizaci HSP složek PCL a rozpouštědel resp. srážedel	103
Graf 22 – Třírozměrný graf pro vizualizaci HSP složek PCL a rozpouštědel resp. srážedel	104
Graf 23 – Teasův graf pro vizualizaci polohy rozpouštědel fenolu, isopropanolu a jejich směsí	112
Graf 24 – Dvourozměrný graf pro vizualizaci HSP složek rozpouštědel, resp. srážedel pro PCL	116
Graf 25 – Adsorpční izotermny pro vrstvy PCL s porézními a neporézními vlákny	119
Graf 26 – Distribuce objemového zastoupení pórů ve vrstvách PCL s porézními a neporézními vlákny	120
Graf 27 – Závislost růstu hepatocytů na čase po 1 dni proliferace na PCL vrstvách	122
Graf 28 – Dvourozměrný graf pro vizualizaci HSP složek rozpouštědel pro PVB	126
Graf 29 – Histogram průměrů vláken připravených z roztoku PVB při použitém napětí 30 kV	129
Graf 30 – Histogram průměrů vláken připravených z roztoku PVB při použitém napětí 35 kV	130
Graf 31 – Histogram průměrů vláken připravených z roztoku PVB o koncentraci 8 hm.%	130
Graf 32 – Dvourozměrný graf pro vizualizaci HSP složek rozpouštědel použitých pro rozpouštění PVB při vyšetřování limitních viskozitních čísel polymerních roztoků	137
Graf 33 – Graf závislosti redukované viskozity na koncentraci polymerního roztoku	139
Graf 34 – Závislost zdánlivé viskozity PVB roztoků o hmotnostní koncentraci 10 % na smykové rychlosti	146
Graf 35 – Závislost zdánlivé viskozity PVB roztoků o hmotnostní koncentraci 14 % na smykové rychlosti	146
Graf 36 – Zdánlivé viskozity PVB roztoků v přítomnosti elektrického pole	151

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Hodnoty parametrů rozpustností pro ethanol a nitromethan	35
Tab. 2 – Hodnoty složek HSP pro některá rozpouštědla a polymery	47
Tab. 3 – Rozpustnost nylonu a teflonu v benzenu a methanolu	47
Tab. 4 – Matematická metoda výpočtu frakčních parametrů směsí rozpouštědel	51
Tab. 5 – Hodnoty d^* pro čistá rozpouštědla použitá při rozpouštění CA	53
Tab. 6 – Vlastnosti kopolyesteru PET/PLA	86
Tab. 7 – Vlastnosti použitých rozpouštědel; permitivita a tlak páry nad rozpouštědlem	87
Tab. 8 – Použitá rozpouštědla a doby jejich setrvání na zvláknovací elektrodě	93
Tab. 9 – Použitá rozpouštědla a počty vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel	95
Tab. 10 – Složky HSP použitých rozpouštědel	97
Tab. 11 – Hodnoty F_{di} , F_{pi} a E_{hi} pro PCL	98
Tab. 12 – Hodnoty složek HSP pro PCL vypočtené na základě metody Hoftyzer- Van Krevelena	98
Tab. 13 – Hodnoty F_{di} , F_{pi} a E_{hi} pro PET	98
Tab. 14 – Hodnoty složek HSP pro PET vypočtené na základě metody Hoftyzer- Van Krevelena	98
Tab. 15 – Hodnoty složek HSP pro PCL a PET vypočtené na základě metody Hoya	99
Tab. 16 – Hodnoty složek HSP pro ostatní polymery vypočtené pomocí metody Hoftyzer- Van Krevelena a Hoya	99
Tab. 17 – Hodnoty složek HSP některých rozpouštědel vypočtené pomocí metody Hoftyzer- Van Krevelena, Hoya a tabulkové hodnoty složek HSP z Hansena (2007)	100
Tab. 18 – Hodnoty složek HSP pro směs rozpouštědel toluen/isopropanol (1/9 obj.)	100
Tab. 19 – Hodnoty složek HSP pro PCL a rozpouštědla využitá při konstrukcích grafů	101

Tab. 20 – Frakční parametry pro PCL a jeho a rozpouštědla resp. srážedla	103
Tab. 21 – Použitá rozpouštědla při elektrostatickém zvlákňování PET/PLA	107
Tab. 22 – Průběh elektrostatického zvlákňování PET/PLA z čistých rozpouštědel	108
Tab. 23 – Průběh elektrostatického zvlákňování PET/PLA ze směsí rozpouštědel	108
Tab. 24 – Průběh elektrostatického zvlákňování PET/PLA ze směsí rozpouštědel s přidáním TEAC	110
Tab. 25 – Hodnoty složek HSP pro směsi rozpouštědel chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) a chloroform/isopropanol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	111
Tab. 26 – Frakční parametry pro směsi rozpouštědel chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) a chloroform/isopropanol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	111
Tab. 27 – Použitá rozpouštědla při elektrostatickém zvlákňování PCL	115
Tab. 28 – Průběh elektrostatického zvlákňování PCL ze směsí rozpouštědel a srážedel	116
Tab. 29 – Použité roztoky při přípravě vláknenných vrstev pro testování specifického povrchu a objemu mikropórů	119
Tab. 30 – Hodnoty specifických povrchů a objemů mikropórů PCL vrstev s porézními a neporézními vlákny	120
Tab. 31 – Použité směsi rozpouštědel při elektrostatickém zvlákňování porézních PVB vláken	125
Tab. 32 – Povaha chování rozpouštědel vůči PVB a hodnoty tlaků nasycených par nad rozpouštědly	126
Tab. 33 – Vzdálenosti složek HSP použitých rozpouštědel od HSP složek pro PVB	137
Tab. 34 – Hodnoty limitních viskozitních čísel polymerních roztoků PVB	139
Tab. 35 – Použité roztoky při elektrostatickém zvlákňování PVB	140
Tab. 36 – Průběh elektrostatického zvlákňování PVB z čistých rozpouštědel	141
Tab. 37 – Použité roztoky pro zjišťování reologického chování PVB roztoků s účinkem vnějšího elektrického pole	150

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Zředěný roztok polymeru	23
Obr. 2 – Koncentrovaný roztok polymeru	23
Obr. 3 – Proces rozpouštění polymeru	25
Obr. 4 – Dvourozměrný mřížkový model při směšování dvou nízkomolekulárních látek	27
Obr. 5 – Dvourozměrný mřížkový model při směšování polymeru s rozpouštědlem	28
Obr. 6 – Efekt kvality rozpouštědla na geometrii polymerního řetězce v polymerním roztoku	50
Obr. 7 – SEM snímky elektrostaticky zvlákněného CA ze směsi rozpouštědel. [Hass a kol. (2010)]	52
Obr. 8 – Schéma zařízení pro elektrostatické zvláknování polymerů z "tyčky"	55
Obr. 9 – SEM snímky elektrostaticky zvlákněných PS vláken z roztoků DMF. [Uyar a kol. (2008)]	65
Obr. 10 – SEM snímky porézních PGA vláken připravených extrakcí PLA ze směsi PGA/PLA (7/3), PGA/PLA (5/5), PGA/PLA (3/7). [You a kol. (2005)]	70
Obr. 11 – SEM snímky PEI/PHBV vláken po tepelné degradaci PEI/PHBV. [Han a kol. (2004)]	71
Obr. 12 – SEM snímky PLLA vláken připravených elektrostatickým zvláknováním s různou teplotou sběrného kolektoru. [Kim a kol. (2005)]	72
Obr. 13 – ER efekt rozptýlených polarizovatelných tuhých částic v izolující kapalině	75
Obr. 14 – Typy jednotlivých simulací vyšetřujících pohyb polymerních řetězců v rozpouštědle při aplikaci vnějšího elektrického pole	83
Obr. 15 – Schéma zařízení použitého při elektrostatickém zvláknování polymerních roztoků se speciální přídavnou elektrodou	88
Obr. 16 – Přístroj pro stanovení specifického povrchu a pórovité mikrostruktury nanovláknenných vrstev [Zámstný (2010)]	89
Obr. 17 – Přístroj pro měření limitních viskozitních čísel. [Prokopová (2009)]	90
Obr. 18 – Soustava souosých válců pro měření reologických vlastností polymerních roztoků	91

Obr. 19 – Počet vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědla při napětí 30 kV, vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm a počátečním objemu rozpouštědla 100 µl	95
Obr. 20 – SEM snímky vrstev PET/PLA z čistých rozpouštědel dichlorethanu a chloroformu	108
Obr. 21 – SEM snímky vrstev PET/PLA ze směsí rozpouštědel chloroform/dichlormethan (1/1 obj.) a chloroform/dichlormethan (1/3 obj.)	109
Obr. 22 – SEM snímky vrstev PET/PLA ze směsí rozpouštědel chloroform/dichlorethan (3/1 obj.) a chloroform /fenol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	109
Obr. 23 – SEM snímky vrstev PET/PLA ze směsí rozpouštědel s přídavkem TEAC: chloroform/dichlorethan (3/1 obj.) a chloroform /fenol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	110
Obr. 24 – SEM snímky vrstev PET/PLA ze směsí rozpouštědel s přídavkem TEAC: chloroform /fenol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) a chloroform /isopropanol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	111
Obr. 25 – SEM snímky vrstev s neporézními PCL vlákny ze směsí rozpouštědel: aceton/ethanol (7/3 obj.), ethylacetát/ DMA (7/3 obj.), aceton čistý a chloroform/ methanol (9/1 obj.)	117
Obr. 26 – SEM snímky vrstev s porézními PCL vlákny z roztoků o hm. koncentraci 18 % ze směsí rozpouštědel ethylacetát/ DMSO (7/3 obj.), THF/ DMSO (7/3 obj.), ethylacetát/ DMSO (9/1 obj.) a THF/ DMSO (9/1 obj.)	118
Obr. 27 – Snímky kultivace hepatocytů na vrstvách obsahujících porézní PCL vlákna	121
Obr. 28 – SEM snímky vrstev s neporézními PVB vlákny z roztoků o hm. koncentraci 10 % ze směsí rozpouštědel: ethanol/ methanol (7/3 obj.), ethanol/ methanol (9/1 obj.), ethanol/ DMSO (7/3 obj.) a ethanol/ DMSO (9/1 obj.)	127
Obr. 29 – SEM snímky vrstev s porézními PVB vlákny připravených z roztoků o různé hmotnostní koncentraci: THF/DMSO (9/1 obj.) 10 hm.%, THF/DMSO (95/5 obj.) 8 hm.%, THF/DMSO (9/1 obj.) 8 hm.% a THF/DMSO (8/2 obj.) 8 hm.%	128
Obr. 30 – SEM snímky vrstev s porézními PVB vlákny připravených ze směsí rozpouštědel THF/DMSO (9/1 obj.) o koncentraci 10 hm.% při změně napětí	129
Obr. 31 – Schematické znázornění procesu tvorby porézních vláken vznikajících při elektrostatickém zvlákňování. [Qi a kol. (2009)]	135
Obr. 32 – SEM snímky PLA porézních vláken připravených elektrostatickým zvlákňováním při vzdálenosti jehly od kolektoru 25 cm a napětí 7 a 10 kV. [Qi a kol. (2009)]	135
Obr. 33 – SEM snímky připravených vrstev PVB z rozpouštědel methanolu, ethanolu a isopropanolu	142
Obr. 34 – SEM snímky připravených vrstev PVB z rozpouštědel butanolu, DMF a DMSO	143
Obr. 35 – SEM snímky připravených vrstev PVB z THF	144

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Velká písmena

B	Základní konstanta pro polymerní materiály	[-]
D	Difuzní koeficient	[m ² ·s ⁻¹]
E	Intenzita elektrického pole	[V·m ⁻¹]
E_d	Energie disperzních sil	[J·mol ⁻¹]
E_h	Energie příspěvku vodíkových můstků	[J·mol ⁻¹]
E_{hi}	Skupinový příspěvek vodíkových můstků	[J·mol ⁻¹]
E_{koh}	Hustota kohézní energie	[J·mol ⁻¹]
E_p	Energie polárních sil	[J·mol ⁻¹]
F_{di}	Skupinový příspěvek disperzních sil	[J ^{1/2} ·m ^{3/2} ·mol ⁻¹]
F_e	Elektrická síla	[N]
F_p	Molární funkce pro polární komponentu	[J ^{1/2} ·m ^{3/2} ·mol ⁻¹]
F_{pi}	Skupinový příspěvek polárních sil	[J ^{1/2} ·m ^{3/2} ·mol ⁻¹]
F_T	Termodynamická síla	[N]
F_t	Molární funkce přitažlivosti	[J ^{1/2} ·m ^{3/2} ·mol ⁻¹]
N_1	Počet molekul rozpouštědla	[-]
N_2	Počet polymerních řetězců	[-]
R	Poloměr rozpustnostní sféry polymeru	[MPa ^{1/2}]
RED číslo	Relativní energetický rozdíl	[-]
T	Termodynamická teplota	[K]
V	Objem systému	[m ³]
V_m	Molární objem	[m ³ ·mol ⁻¹]
X	Objem jednoho segmentu polymeru	[-]

Malá písmena

c	Koncentrace polymerního roztoku	[g·ml ⁻¹]
d^*	Parametr udávající rozpouštnost resp. nerozpustnost polymeru	[MPa ^{1/2}]
f_d	Frakční parametr disperzní složky HSP	[-]
f_h	Frakční parametr složky vodíkových můstků HSP	[-]
f_p	Frakční parametr polární složky HSP	[-]
f_{total}	Celkový frakční parametr složek HSP	[-]
k	Boltzmanova konstanta	[1,3807·10 ⁻²³ J·K ⁻¹]
n	Počet opakujících se monomerní jednotek	[-]
p_{1-2}	Celkový počet kontaktů mezi polymerem a rozpouštědlem	[-]
p^{25}	Tlak páry nad rozpouštědlem při 25°C	[kPa]
q	Rozptyl světla	[m ⁻¹]
t_i	Čas průchodu roztoku kapilárou Ubellodeho viskozimetru	[s]
v_1	Celkové množství uspořádání polymerního řetězce v mřížce	[-]
v_i	Objemový podíl i-té složky	[-]
w_i	Hmotnostní frakce i-té složky	[-]
x_1	Číselný zlomek rozpouštědla	[-]
x_2	Číselný zlomek polymeru	[-]
z	Koordinační číslo mřížky	[-]

Řecké symboly

$\alpha^{(p)}$	Molekulové číslo agregace	[mol·m ⁻³]
β	Poměr vycházející z permitivit rozpouštědla a polymeru	[-]
Γ	Decayova konstanta	[s ⁻¹]
Γ_e/Γ_o	Poměr Decayových konstant naměřených pro polymerní roztok v přítomnosti a absenci elektrického pole	[-]
δ_1	Rozpustnostní parametr rozpouštědla	[J ^{1/2} ·m ^{-3/2}]
δ_2	Rozpustnostní parametr polymeru	[J ^{1/2} ·m ^{-3/2}]

δ_H	Hildebrandův parametr rozpustnosti	$[J^{1/2} \cdot m^{-3/2}]$
δ_p	Rozpustnostní parametr polární složky	$[MPa^{1/2}]$
δ_d	Rozpustnostní parametr disperzní složky	$[MPa^{1/2}]$
δ_h	Rozpustnostní parametr příspěvku vodíkových můstků	$[MPa^{1/2}]$
δ_{total}	Hansenův rozpustnostní parametr celkový	$[MPa^{1/2}]$
δ_a	Rozpustnostní parametr zahrnující polární složku a vodíkové můstky	$[MPa^{1/2}]$
δ_{sk}	Hansenův parametr rozpustnosti pro kopolymery	$[MPa^{1/2}]$
δ_{sr}	Hansenův parametr rozpustnosti pro směsi rozpouštědel	$[MPa^{1/2}]$
$\Delta\delta_{(s-p)}$	Vzdálenost mezi složkami HSP rozpouštědla a polymeru	$[MPa^{1/2}]$
ΔG_M	Gibbsova energie míšení	$[J]$
ΔH_M	Entalpie míšení	$[J]$
ΔS_M	Entropie míšení	$[J \cdot K^{-1}]$
ΔW_{12}	Změna energie	$[J]$
Δ_T	Lyndersonova korekce pro nelideálnosti nízkomolekulárních látek	$[-]$
$\Delta_T^{(p)}$	Odpovídající hodnota Lyndersonově korekci pro polymery	$[-]$
ε_s	Permitivita rozpouštědla	$[-]$
ε_p	Permitivita polymeru	$[-]$
η_e/η_o	Poměr zdánlivých viskozit polymerního roztoku naměřených v přítomnosti a absenci elektrického pole	$[-]$
η_{sp}	Specifická viskozita polymerního roztoku	$[-]$
η_{red}	Redukovaná viskozita polymerního roztoku	$[ml \cdot g^{-1}]$
$[\eta]$	Limitní viskozitní číslo polymerního roztoku	$[ml \cdot g^{-1}]$
$[\eta]_{ni}$	Normované limitní viskozitní číslo	$[-]$
σ	Průměr částic	$[m]$
Φ_1	Objemový zlomek rozpouštědla	$[-]$
Φ_2	Objemový zlomek polymeru	$[-]$
χ	Flory-Hugginsův interakční parametr	$[-]$
Ω	Počet mikrostavů	$[-]$

Zkratky

BET	Metoda Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Metoda Barret, Joyner, Halenda
CA	Acetát celulózy
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DO	Dioxan
HFP	Hexafluoro 2-propanol
MC	Methylenchlorid
MEK	Methylethylketon
PCL	Polykaprolakton
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylentereftalát
PET/PLA	Kopolyester ethylentereftalátu a kyseliny mléčné
PGA	Kyselina polyglykolová
PLA	Kyselina polymléčná
PLLA	Kyselina poly(L-mléčná)
PS	Polystyren
PVAc	Polyvinylacetát
PVB	Polyvinylbutyral
PVC	Polvinylchlorid
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
THF	Tetrahydrofuran

1 ÚVOD

Pojem nanometr se v poslední době stává často skloňovaným v mnoha vědních oborech a nemalou část v širokém okruhu nanotechnologií nelze upřít ani vrstvám obsahujících nanovlákná. Nanovláknenné vrstvy pro svou unikátnost začínají nacházet své uplatnění ve tkáňovém inženýrství pro rekonstrukce lidských orgánů, kde slouží jako nosiče buněk. Dalším jejich možným využitím je řízený transport léčiv, nebo výroba inteligentních filtrů s antibakteriálními účinky atd. Předností takové nanovláknenné vrstvy je její vysoký specifický povrch spolu s vysokou porézností a průměry vláken dosahujících stovek nanometrů. Pro výrobu nanovláken existuje řada výrobních procesů mezi které lze zařadit i elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků.

Je známa celá řada vlastností polymerního roztoku ovlivňujících elektrostatické zvlákňování a lze mezi ně zařadit reologické chování roztoku, povrchové napětí, vodivost atd. Jedním z významných parametrů, který ovlivňuje reologické chování roztoku je počet zapletenin a hydrodynamický objem polymerních klubek, které se v roztoku vyskytují. Hydrodynamický objem a množství zapletenin polymerních klubek lze určitým způsobem ovlivnit a řídit výběrem rozpouštědla a koncentrací roztoku. Je-li pro rozpouštění polymeru použito termodynamicky dobré rozpouštědlo, pak molekuly rozpouštědla pronikají mezi polymerní řetězce a výsledná makromolekulární klubka expandují. V případě termodynamicky špatného rozpouštědla dochází ke kontrakci klubka. To, zda je rozpouštědlo označováno jako dobré nebo špatné, je dáno množstvím a typem interakcí mezi rozpouštědlem a polymerem. S tím úzce souvisejí parametry rozpustnosti polymeru a rozpouštědla. Výběrem rozpouštědla je následně ovlivněn jednak proces elektrostatického zvlákňování, tak i morfologie vznikajících nanovláken.

Nejen vlastnosti polymerního roztoku, ale také samotné vlastnosti čistých rozpouštědel hrají důležitou roli při elektrostatickém zvlákňování. Příkladem může být rychlost odpařování rozpouštědel, která je úzce spojena s hodnotou tlaku nasycené páry nad rozpouštědlem. Dalšími důležitými vlastnostmi jsou povrchové napětí rozpouštědel, permitivita atd. V současné době není popsáno mnoho experimentů zaměřených na chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli. Proto se úvodní experimentální část disertační práce tímto zabývá.

Toxicita rozpouštědel hraje velmi důležitou roli při elektrostatickém zvlákňování s významným dopadem na realizaci výroby nanovláken a aplikace, zejména v biomedicině. Pokud má být nanovláknenná vrstva použita pro biomedicínské aplikace, je vhodné pro takovýto polymer nalézt rozpouštědlo resp. směs rozpouštědel, ze kterých bude možné daný polymer zvláknit a jejichž zbytky nebudou polymerní vrstvu kontaminovat. Případně toxickou směs rozpouštědel nahradit rozpouštědly stejně účinnými, ale méně toxickými tak, aby elektrostatické zvlákňování probíhalo. Toho lze docílit znalostí vlastností rozpouštědel a jejich rozpustnostních parametrů.

Z velké části je disertační práce zaměřena na řízenou výrobu porézních nanovláken, které je možné připravit elektrostatickým zvlákňováním v jednom kroku, a to aplikací směsi vhodných rozpouštědel. Účelem přípravy takovýchto nanovláken je reálný předpoklad dosažení většího specifického povrchu, čehož lze využít v oblastech nanofiltrace nebo proliferace buněk na nanovláknenných vrstvách ve tkáňovém inženýrství.

Jak již bylo jednou zmíněno, hydrodynamický objem polymerních klubek v polymerním roztoku je z velké části ovlivněn výběrem rozpouštědla. Z toho důvodu se závěrečná část disertační práce zabývá studiem reologického chování polymerních roztoků v různých typech rozpouštědel. Související otázkou s tímto tématem je, zda a jakým způsobem může reologické chování polymerních roztoků ovlivnit průběh elektrostatického zvlákňování a morfologii vznikajících nanovláken.

Finální část experimentální části práce se zabývá účinkem vnějšího elektrického pole na reologické chování polymerních roztoků připravených z různých typů rozpouštědel. Při působení elektrického pole na polymerní roztok dochází ke změnám v reologickém chování. Tento jev lze nazvat elektro-reologickým efektem. Vnější elektrické pole totiž může zrychlovat pohyb polárních částic ve směru jeho působení a tím zvyšovat možnost pohyblivosti polárních polymerních řetězců i molekul rozpouštědla. Studium vlivu tohoto efektu na reologické chování polymerních roztoků je práce zakončena.

Jednotlivé cíle disertační práce jsou následující:

- Experimenty zabávající se chováním čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli
- Studium dostupných metod k odhadu rozpustnosti a nerozpustnosti polymerů případně kopolymerů v rozpouštědlech nebo jejich směsích a výběr nejvhodnější metody z hlediska její jednoduchosti a rychlosti
- Numerické a grafické vyhodnocení rozpustnosti resp. nerozpustnosti polymerů/kopolymerů
- Jednostupňová příprava porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Zdůvodnění principu tvorby pórů uvnitř nanovláken na základě teorie rozpustnosti polymeru
- Ovlivňování reologického chování polymerních roztoků použitím různých typů rozpouštědel a následné vyšetřování tohoto vlivu na průběh elektrostatického zvlákňování a na morfologii vzniklých nanovláken
- Studium elektro-reologického chování polymerních roztoků v přítomnosti vnějšího elektrického pole

2 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část disertační práce úvodem vysvětluje základní pojmy, jako jsou polymerní roztoky a termodynamika rozpouštění polymerů. Z velké části se zabývá rozpustnostními parametry polymeru a rozpouštědel, jejich výpočty spolu s jejich využitím z praktického hlediska. Další část je zaměřena na vlastnosti polymerních roztoků a rozpouštědel ovlivňujících elektrostatické zvlákňování. Závěr je věnován přípravě porézních nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování a malé sondě do elektro-reologie.

2.1 Polymerní roztoky

Disperzní systém lze chápat jako soustavu obsahující disperzní podíl, který je rozptýlen ve formě částic v disperzním prostředí. Až na výjimky představují disperzní podíl a disperzní prostředí dvě chemicky odlišné složky nebo směsi složek. V roztocích představuje disperzní prostředí rozpouštědlo a disperzní podíl rozpuštěná látka.

Podle stupně disperzity, který je charakterizován rozměrem disperzních částic, lze disperzní systémy rozdělit do tří skupin:

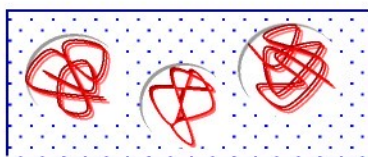
- **hrubé disperze** (suspenze, emulze, pěny atd.)
- **koloidní disperze** (polymerní roztoky)
- **analytické disperze** (pravé roztoky nízkomolekulárních látek)

Dolní hranicí velikosti koloidně disperzní částice je 1 nm a horní hranicí je 1 μm . Polymerní roztok lze definovat jako homogenní disperzní soustavu s částicemi koloidní velikosti, který se podmínkami vzniku a stálostí podobá pravým roztokům. Pro bližší představu lze polymerní roztok popsat jako směs vytvořenou z polymerních řetězců a molekul nízkomolekulární látky – rozpouštědla.

Polymerní roztoky lze rozdělit do dvou hlavních skupin, v závislosti na vzdálenostech a vzájemných interakcích jednotlivých polymerních řetězců vůči sobě, a to na zředěné a koncentrované roztoky (Bartovská a Šišková, 2001).

2.1.1 Zředěné roztoky polymerů

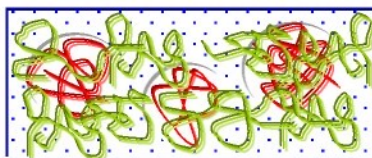
Ve zředěných roztocích jsou polymerní řetězce od sebe dostatečně vzdálené, takže každé makromolekulární klubko je obklopeno jen molekulami rozpouštědla (obr. 1). V roztoku se vyskytují různě svinuté polymerní řetězce, jejichž konformace se s časem mění. Tepelný pohyb a otáčivost jednotlivých článků jsou do značné míry ovlivněny prostorovými zábranami, jež mohou být způsobeny přítomností objemných substituentů.



Obr. 1 – Zředěný roztok polymeru

2.1.2 Koncentrované roztoky polymerů

V koncentrovaných roztocích přichází mnoho segmentů řetězce do styku se segmenty jiných polymerních řetězců přítomných v roztoku. Jednotlivé řetězce jsou pak propleteny a počet kontaktů mezi jednotlivými segmenty roste s koncentrací roztoku (obr. 2). V jednodušších soustavách, jako je stejnorodý řetězec v dobrém rozpouštědle, jsou tyto kontakty jen krátkodobé, zanikají s tepelným pohybem polymerních řetězců a vytvářejí se opět na jiných místech. Při počínající fázové separaci nebo u nesterodných řetězců, které místy obsahují chemicky nebo strukturně odlišné skupiny, se mohou objevit trvalejší a pevnější spoje, vytvářející větvené asociační struktury. Po dosažení kritické koncentrace polymeru, která bývá často velmi nízká, z nich mohou vznikat reverzibilní gely (Bartovská a Šišková, 2001).



Obr. 2 – Koncentrovaný roztok polymeru

2.2 Rozpouštění polymerů

Rozpouštění polymerů, jak je všeobecně známo, je pomalý proces trvající i několik týdnů v závislosti na struktuře polymeru a jeho molekulové hmotnosti. Rozpouštění závisí nejen na fyzikálních vlastnostech polymeru, ale také na jeho chemických vlastnostech, jako jsou polarita, molekulová hmotnost, stupeň zesítení nebo krystalinita.

2.2.1 Vlastnosti ovlivňující rozpustnost polymeru

V případě polarit lze tvrdit, že podobné se rozpouští v podobném. To znamená, že polární polymery se budou rozpouštět v polárních rozpouštědlech a nepolární polymery budou mít tendenci se rozpouštět v nepolárních rozpouštědlech. Příkladem polárních polymerů je kyselina polyakrylová nebo polyvinylalkohol, které jsou rozpustné ve vodě. Z nepolárních polymerů lze uvést polystyren (PS), polypropylen nebo polyethylen, které se budou rozpouštět v nepolárních rozpouštědlech.

Také *molekulová hmotnost* hraje při rozpouštění určitou roli. Obecně platí, že v daném rozpouštědle a při dané teplotě rostoucí molekulová hmotnost rozpustnost polymeru snižuje. Stejný vliv na rozpustnost má i *stupeň zesítení*. S rostoucím stupněm zesíťování, klesá počet možných interakcí mezi polymerními řetězci a molekulami rozpouštědla, čímž se polymer přestává rozpouštět a pouze botná.

Krystalinita má na rozpouštění také negativní vliv. Ten však lze eliminovat například zahřátím polymerního roztoku k teplotě těsně pod teplotu tání, čímž se zpřístupní místa pro pronikání molekul rozpouštědla do polymeru a rozpouštění bude probíhat snadněji. Příkladem může být lineární, krystalický polyethylen ($T_m = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$), který lze poměrně snadno rozpouštět při teplotách nad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Grassino, 2005).

2.2.2 Proces rozpouštění polymeru

Molekuly polymeru jsou tvořeny dlouhými řetězci s velkým počtem segmentů, které v roztoku mohou zaujímat konformaci statistických klubek. V závislosti na koncentraci roztoku jsou jednotlivá klubka oddělena spojitou fází rozpouštědla, při vyšších koncentracích dochází k proplétání klubek. V roztoku se pak uplatňují intramolekulární interakce (tj. mezi segmenty makromolekuly) a intermolekulární interakce, jako jsou vodíkové můstky, interakce dipól-dipól, disperzní síly atd. Tyto interakce následně ovlivňují míru expanze nebo kontrakce polymerních řetězců v rozpouštědle (obr. 3).

Proces rozpouštění probíhá ve dvou stupních. Nejprve dochází k *botnání* polymeru a následně k jeho *rozpouštění*. Po přidání rozpouštědla k polymeru se začnou uplatňovat jak přitažlivé, tak odpuzivé síly (interakce polymer-rozpouštědlo, rozpouštědlo-rozpouštědlo, polymer-polymer) v závislosti na polaritě, chemické struktuře polymeru a rozpouštědla. V případě, že interakce polymer-rozpouštědlo budou příznivější než interakce polymer-polymer, budou molekuly rozpouštědla pronikat mezi polymerní řetězce a polymerní klubko tím bude expandovat (obr. 3 (b)). Jestliže bude polymer silně zesíťovaný, budou se u něj uplatňovat silné interakce polymer-polymer a rozpouštění se v tomto stádiu ukončí. U nezesíťovaných polymerů budou interakce polymer-rozpouštědlo silnější než interakce polymer-polymer a nastane druhé stádium rozpouštění, kdy se jednotlivé polymerní řetězce rozptýlí v rozpouštědle (obr. 3 (c)). V tento okamžik je vhodné zavést míchání roztoku, které urychlí a napomůže procesu rozptylování jednotlivých polymerních řetězců v roztoku. Míra expanze polymerních klubek bude záviset na chemické struktuře polymeru, rozpouštědla a teplotě rozpouštění.



Obr. 3 – Proces rozpouštění polymeru; (a) - polymerní řetězce v pevné fázi těsně před přidáním rozpouštědla, (b) -botnání polymerních řetězců v rozpouštědle, (c) - rozpuštěné polymerní řetězce rozptýlené v rozpouštědle

Pro zlepšení průběhu rozpouštění se doporučuje používat polymer v práškové formě, kdy je rozpouštědlu vystaven velký povrch polymeru.

Polymerní roztoky mají značně vysokou viskozitu i při nízkých koncentracích polymeru v rozpouštědle. Tento jev lze vysvětlit tím, že polymery mají velmi vysokou molekulovou hmotnost v porovnání s molekulovou hmotností rozpouštědla. Jak bylo uvedeno výše, při rozpouštění polymeru se molekuly rozpouštědla dostávají mezi polymerní řetězce, čímž dochází k jejich rozvinutí a následně k omezení jejich pohyblivosti dané vzájemným třením řetězců (Grassino, 2005).

2.3 Termodynamika rozpouštění polymerů

Proces rozpouštění polymeru v rozpouštědle z hlediska termodynamiky popisuje Pouchlý (2001) a Andrady (2008). Proces lze popsat pomocí některých termodynamických faktorů, mezi které lze zařadit *Gibbsovu energii míšení* a *parametry rozpustnosti*.

Jestliže bude polymer rozpouštěn v rozpouštědle při daném tlaku a teplotě, bude Gibbsova energie míšení ΔG_M [J] dána rovnicí (1), kde ΔH_M je entalpie míšení [J], T [K] je termodynamická teplota a ΔS_M [J·K⁻¹] je entropie míšení.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (1)$$

Z termodynamického hlediska lze říci, že mírou afinity polymeru k rozpouštědlu je změna Gibbsovy energie míšení. Pro rozpouštění polymeru v rozpouštědle je důležité, aby hodnota změny Gibbsovy energie byla záporná nebo nulová (za konstantního tlaku a teploty). Při rozpouštění nebo botnání polymeru ΔS_M celého systému roste a proto bude vždy entropický člen $T \cdot \Delta S_M$ v rovnici (1) záporný. O míšení (rozpouštění) pak rozhoduje hodnota entalpického členu ΔH_M .

2.3.1 Entropie míšení

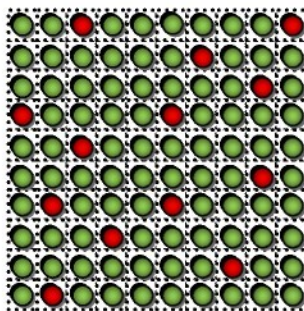
Entropii míšení lze vysvětlit pomocí mřížkového modelu uvedeného níže. Následně ji lze stanovit pomocí Boltzmanova zákona (zákon statistické entropie). Zákon je dán vztahem (2), kde k je Boltzmanova konstanta ($1,3807 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹) a Ω je počet mikrostavů [-] (počet způsobů, kterými lze do mřížky umístit body).

$$\Delta S_M = k \cdot \ln \Omega \quad (2)$$

Počet mikrostavů Ω , kterými lze obsazovat mřížku jednotlivými body, je rozdílný pro (i) míšení dvou nízkomolekulárních látek a (ii) míšení polymeru s rozpouštědlem. V případě (i) dosahuje Ω vysokých hodnot, v porovnání se situací (ii). Z toho vyplývá, že při vzniku polymerního roztoku dosahuje ΔS_M nízkých hodnot na rozdíl od míšení nízkomolekulárních látek. Následně, je-li ΔS_M nízké, musí být i ΔH_M malé, aby míšení (rozpouštění) nastalo.

▪ **Směšovací entropie při míšení dvou nízkomolekulárních látek**

Pro porozumění problému je zaveden dvourozměrný mřížkový model na obr. 4. Červené body představují molekuly rozpuštěné nízkomolekulární látky N_2 a zelené body představují molekuly rozpouštědla N_1 . V tomto případě je patrné, že počet mikrostavů Ω , kterými lze červené body rozmístit mezi zelenými, je vysoký.



Obr. 4 – Dvourozměrný mřížkový model při směšování dvou nízkomolekulárních látek

Předpokládá se, že objem jedné molekuly rozpouštědla je stejný jako objem jedné molekuly rozpuštěné látky. Celkový počet míst v mřížce je dán součtem $N_1 + N_2$ a počet mikrostavů je v tomto případě dán rovnicí (3).

$$\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! \cdot N_2!} \quad (3)$$

Po dosazení rovnice (3) do rovnice (2) a následné úpravě je získán vztah (4).

$$\Delta S_M = k \cdot [\ln(N_1 + N_2)! - \ln N_1! - \ln N_2!] \quad (4)$$

Rovnici (4) lze vyřešit na základě znalosti Stirlingovi rovnice (5).

$$\ln(N!) = N \cdot \ln(N) - N \quad (5)$$

Výsledkem po všech úpravách je rovnice (6), která vyjadřuje směšovací entropii při míšení dvou nízkomolekulárních látek, kde x_1 a x_2 představují početní zlomky dané rovnicemi (7) a (8).

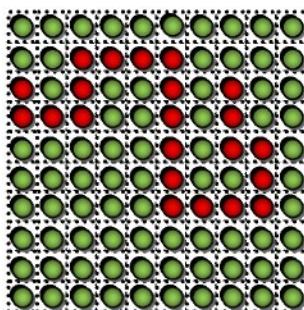
$$\Delta S_M = -k \cdot [N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2] \quad (6)$$

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (7)$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (8)$$

▪ **Směšovací entropie při míšení polymeru s rozpouštědlem**

Při míšení polymeru s rozpouštědlem lze vycházet z obr. 5. Je patrné, že tato situace je naprosto rozdílná od předchozí. Červené body představují polymerní řetězec a zelené body představují rozpouštědlo. Červené body mezi sebou sousedí a vytvářejí tak řetězec. Počet molekul rozpouštědla je vyjádřen pomocí N_1 a počet molekul polymeru je vyjádřen pomocí N_2 . Celkový počet míst v mřížce je dán součtem $N_1 + N_2 \cdot X$, kde X představuje počet segmentů v polymerním řetězci. Předpokládá se, že objem jedné molekuly rozpouštědla je stejný jako objem jednoho segmentu polymeru.



Obr. 5 – Dvourozměrný mřížkový model při směšování polymeru s rozpouštědlem

Vychází se z prázdné mřížky, která je postupně osazována nejprve molekulami polymeru tak, že vznikne polymerní řetězec. První segment polymerního řetězce lze umístit kamkoliv, avšak druhý segment řetězce lze umístit do mřížky s ohledem na pozici prvního segmentu. Druhý segment řetězce lze tedy umístit do bezprostřední blízkosti prvního segmentu z možnostmi (dáno koordinačním číslem mřížky). Třetí segment řetězce je možné umístit na kterékoliv z míst sousedících s druhým segmentem s výjimkou místa, na kterém je první segment, tedy na $z-1$ míst. A totéž platí pro další segmenty řetězce. Celkové množství uspořádání v_l [-], kterými lze umístit jeden řetězec do mřížky je dáno rovnicí (9), kde ε_i lze pro polymerní řetězec zjistit pomocí rovnice (10).

$$v_1 = (N_1 + N_2 \cdot X) \cdot z \cdot (z-1)^{X-2} \cdot \varepsilon_j^{X-4} \quad (9)$$

$$\varepsilon_j = \frac{[N_1 + X(N_2 - j)]}{N_1 + N_2 \cdot X} \quad (10)$$

Tímto způsobem lze popsat umístění druhého i dalších polymerních řetězců do mřížky. Obecně pro $j+1$ řetězec platí rovnice (11).

$$v_{j+1} = [N_1 + (N_2 - j) \cdot X] \cdot z \cdot (z-1)^{X-2} \cdot \varepsilon_j^{X-1} \quad (11)$$

Aproximací $z \sim (z-1)$ lze získat jednoduchý výraz pro počet mikrostavů Ω , při směšování polymeru s rozpouštědlem, dán rovnicí (12).

$$\Omega = \frac{(N_1 + N_2 \cdot X)!}{N_1! \cdot N_2!} \cdot \left[\frac{(z-1)}{(N_1 + N_2 \cdot X)} \right]^{N_2(X-1)} \quad (12)$$

Je zřejmé, že počet možností Ω , kterými lze řetězce rozmístit mezi zelenými body rozpouštědla, je mnohonásobně nižší, než při osazování mřížky dvěma nízkomolekulárními látkami.

Po dosazení rovnice (12) do rovnice (2) a matematických úpravách je získán vztah (13) vyjadřující směšovací entropii při míšení polymeru s rozpouštědlem.

$$\Delta S_M = -k \cdot [N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2] \quad (13)$$

Φ_1 a Φ_2 představují objemové zlomky rozpouštědla a polymeru [-] dané rovnicemi (14) a (15).

$$\Phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + X \cdot N_2} \quad (14)$$

$$\Phi_2 = \frac{X \cdot N_2}{N_1 + X \cdot N_2} \quad (15)$$

Porovnáním rovnic (6) a (13) si lze všimnout rozdílu v přítomnosti členu $\underline{X}$ udávajícího počet segmentů v polymerním řetězci. Z rovnice (13) po dosazení rovnic (14) a (15) vyplývá, že čím větší je hodnota $\underline{X}$, tím menší hodnoty bude dosahovat entropie míšení. Z tohoto uvažování jednoznačně plyne, že s rostoucí molekulovou hmotností polymeru bude docházet k poklesu hodnoty $\underline{\Delta S_M}$, což bude mít za následek snížení rozpustnosti polymeru v roztoku.

2.3.2 Entalpie míšení

Entalpie míšení dovoluje odvodit vyjádření intermolekulárních interakcí v roztoku. Během rozpouštění polymeru v rozpouštědle totiž dochází ke změně energie kohézích sil. Je to způsobeno tím, že kohezivní interakce mezi opakujícími se segmenty polymeru $\underline{P}$ a mezi molekulami rozpouštědla $\underline{S}$ jsou nahrazovány interakcemi mezi segmenty $[\underline{P-S}]$, jak dokazuje rovnice (16).

$$[P-P] + [S-S] = 2 \cdot [P-S] \quad (16)$$

Použitím mřížkového modelu lze entalpii míšení $\underline{\Delta H_M}$ odvodit při náhradě jednoho segmentu jiným segmentem ležícím v jeho sousedství. Mezi segmenty polymeru a rozpouštědla mohou vznikat různé typy intermolekulárních interakcí, viz kapitola 2.4.1. Tomu odpovídající změna energie $\underline{\Delta W_{12}}$ [J] je dána rovnicí (17), kde dolní indexy 1 a 2 označují rozpouštědlo a polymer.

$$\Delta W_{12} = 2W_{12} - W_{11} - W_{22} \quad (17)$$

Každý segment polymeru v mřížkovém modelu je obklopený $\underline{z \cdot \Phi_1}$ molekulami rozpouštědla a $\underline{z \cdot \Phi_2}$ molekulami polymeru. Celkový možný počet kontaktů $[\underline{P-S}]$ v roztoku je dán $\underline{p_{1-2}}$ a závisí na koordinačním čísle mřížky $\underline{z}$, viz rovnice (18).

$$p_{1-2} = N_1 \cdot \Phi_2 \cdot z \quad (18)$$

Hodnota entalpie míšení $\underline{\Delta H_M}$ pro polymerní roztok je dána rovnicí (19).

$$\Delta H_M = N_1 \cdot \Phi_2 \cdot z \cdot \Delta W_{12} \quad (19)$$

Výsledkem nahrazení členu $\underline{z \cdot \Delta W_{12}}$ v rovnici (19) pomocí rovnice (20) vznikne rovnice (21), kde $\underline{\chi}$ je Flory-Hugginsův interakční parametr [-].

$$z \cdot \Delta W_{12} = \chi \cdot k \cdot T \quad (20)$$

$$\Delta H_M = N_1 \cdot \Phi_2 \cdot \chi \cdot k \cdot T \quad (21)$$

Flory-Hugginsův interakční parametr χ je velice důležitý termodynamický parametr charakterizující systém polymer-rozpouštědlo. Jedná se o bezrozměrné číslo, které charakterizuje změnu energie ΔW_{12} pomocí známých hodnot $k \cdot T$.

Kombinací rovnic (13) a (21) zároveň s jejich zjednodušením je získána Flory-Hugginsova rovnice (22) pro vyjádření změny Gibbsovi energie míšení ΔG_M .

$$\Delta G_M = k \cdot T \cdot [N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2 + N_1 \cdot \Phi_2 \cdot \chi] \quad (22)$$

První dva členy v závorce na pravé straně rovnice odpovídají entropickému členu a třetí člen odpovídá členu entalpickému. Jak je z rovnice (22) patrné, tak Flory-Hugginsův interakční parametr χ je úzce spjat s Hildebrandovým parametrem rozpustnosti, viz kapitola 2.4.2, neboť úzce souvisí s entalpickou změnou.

2.4 Rozpustnostní parametry

Pro předpověď rozpustnosti či nerozpustnosti polymeru v rozpouštědle lze využít teorie rozpustnostních parametrů. Rozpustnostní parametry jsou reprezentanty hustoty kohézní energie, která je mírou intermolekulárních interakcí držících molekuly kapaliny při sobě. Jednotky z toho plynoucí jsou $(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$. Pro přepočtení této jednotky do soustavy SI lze užít vztah (23).

$$(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2} = (4,187 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2} = 2,046 \cdot 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2} = 2,046 \text{ MPa}^{1/2} \quad (23)$$

Rozpustnostní parametry lze užít pro předpověď, podle které lze stanovit, zda se polymer v rozpouštědle bude nebo nebude rozpouštět. V případě rozpouštění lze předpovědět, jaký hydrodynamický objem bude polymerní klubko zaujímat (zda bude expandovat nebo kontrahovat). Pokud budou rozpustnostní parametry rozpouštědla a polymeru stejné nebo sobě blízké, bude se polymer v rozpouštědle rozpouštět ochotně (Grassino, 2005).

2.4.1 Druhy intermolekulárních interakcí

Intermolekulární interakce jsou síly působící mezi molekulami a jejich velikost určuje, zda je látka při určité teplotě ve stavu plynném, kapalném nebo pevném. Rozlišují se dva základní typy interakcí, a to Van der Waalsovy síly a vodíkové můstky.

▪ Van der Waalsovy síly

Jedná se o síly elektrostatické povahy, které se uplatňují jednak u polárních sloučenin (dipól - dipól, dipól - indukovaný dipól), tak u sloučenin nepolárních (disperzní síly).

1. *Interakce dipól – dipól* existuje mezi molekulami, které mají tzv. permanentní dipólový moment, který je důsledkem rozdílné elektronegativity atomů v molekule. Čím větší je dipólový moment (tj. čím více jsou elektrony přitahovány k jednomu atomu), tím větší náboj se mezi atomy indukuje a vzniká pevnější vazba.
2. *Interakce ion – dipól* jsou také elektrostatické interakce. Tyto interakce se projeví, když se do blízkosti iontu dostane dipól. Nejnižší energii takový systém má, je-li dipól k iontu orientován opačným, částečným nábojem.
3. *Disperzní síly* jsou ve své podstatě elektrostatické interakce uplatňující se v nepolárních sloučeninách. Pro porozumění vzniku disperzních sil, je třeba přijmout představu, že elektrony tvořící vazbu v molekule nejsou vůči jádru pevně umístěny v prostoru, ale jsou neustále v pohybu. Tento pohyb je omezen na oblast mezi jádry a kolem jader. V důsledku tohoto neustálého pohybu elektronů vzhledem k vázaným jádrům není molekula navenek stále neutrální, ale vykazuje časově proměnlivé rozdělení náboje, tzn. časově proměnné slabé dipóly. Tyto časově proměnné dipóly mohou spolu při vzájemné vhodné orientaci interagovat, i když jen na nepatrný zlomek času. Protože je molekul v systému velký počet, vždy se najde mnoho molekul se správnou orientací, které mohou svým okamžitým dipólem na sebe působit.

▪ Vodíkové můstky

Tyto síly se vyskytují v případech, kdy je vodíkový atom kovalentně vázán s elektronegativním atomem. Příkladem může být vazba kyslík – vodík (-O-H), dusík – vodík (=N-H), fluor – vodík (-F-H), kde na atomu s větší elektronegativitou (O, N, F)

je částečný záporný náboj a na vodíku částečný kladný náboj. Vodíkové vazby výrazně ovlivňují některé fyzikální vlastnosti, například zvyšují bod varu, bod tání apod.

Podle typu polymeru nebo rozpouštědla mohou působit ve výsledném polymerním roztoku všechny uvedené síly najednou nebo pouze některé. V případě silně nepolárních polymerů a rozpouštědel mají vodíkové můstky a polární síly nulovou hodnotu (Bartovská a Šišková, 2005).

2.4.2 Hildebrandův parametr rozpustnosti

Jak bylo popsáno v kapitole 2.3.1, při vzniku polymerního roztoku dosahuje ΔS_M nízkých hodnot, a aby došlo k rozpouštění, musí ΔH_M dosahovat hodnot nižších než entropický člen $T \cdot \Delta S_M$. Podle Hildebranda a Scotta (1964) lze ΔH_M vypočítat na základě znalosti parametrů rozpustností polymeru a rozpouštědla ze vztahu (24), kde V je objem systému [m^3] a δ_1 , δ_2 jsou rozpustnostní parametry rozpouštědla, resp. polymeru [$\text{MPa}^{1/2}$]. Pokud se parametry rozpustností budou rovnat, pak člen ΔH_M bude nulový a rozpouštění bude probíhat.

$$\frac{\Delta H_M}{V} = \Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (24)$$

Hildebrandův parametr rozpustnosti δ_H lze chápat jako číselnou hodnotu odvozenou od hustoty kohézní energie E_{koh} [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$], kterou lze stanovit z výparného tepla kapaliny, viz rovnice (25), kde δ_H je Hildebrandův parametr rozpustnosti [$\text{MPa}^{1/2}$] a V_m je molární objem [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$].

$$\delta_H = \left(\frac{E_{koh}}{V_m} \right)^{1/2} \quad (25)$$

Hodnotu výparného tepla kapaliny lze vysvětlit na příkladu vypařování kapaliny. Pokud budeme kapalině dodávat energii ve formě tepla, bude se její teplota zvyšovat do té doby, než se teplota kapaliny dostane k bodu varu. Dalším přidavkem tepla se již teplota kapaliny zvyšovat nebude. Energie, která bude kapalině dále přidávána, bude způsobovat oddělení molekul kapaliny a přechod kapaliny do formy plynu. V okamžiku, kdy bude kapalina kompletně odpařena, se začne teplota systému opět zvyšovat. Pokud bude možno u kapaliny naměřit množství přidané energie od počátku jejího varu do doby jejího kompletního odpaření, budeme znát přímý údaj o množství

energie potřebné pro rozdělení molekul kapaliny a tím i četnost inter-molekulárních sil, které držely molekuly kapaliny pohromadě.

Pro nízkomolekulární látky (rozpouštědla) je snadné hodnotu výparného tepla stanovit jejich odpařováním. Pro polymery tento přístup není reálný vzhledem k nemožnosti jejich odpaření.

Hildebrand používá k popisu rozpouštění pouze jeden (celkový) parametr rozpustnosti. Existence polárních nebo jiných specifických interakcí (např. vodíkových můstků) je zahrnuta v celkovém parametru rozpustnosti. Tento přístup je proto vhodný zejména pro nepolární rozpouštědla a polymery, u kterých nejsou očekávány žádné specifické interakce. Nicméně, celkový parametr rozpustnosti nemůže dostatečně popsat rozpouštění látek, které obsahují polární vazby nebo vodíkové můstky.

2.4.3 Hansenův parametr rozpustnosti (HSP)

Hildebrandovo pojetí parametru rozpustnosti bylo původně vyvinuto pro jednoduché nízkomolekulární látky, které neobsahují polární vazby nebo vodíkové můstky. Tento princip však bylo nutné pro složitější situace rozšířit. Proto Hansen (2007) navrhl tří-rozměrný model parametru rozpustnosti. Základem tohoto modelu je předpoklad, že celková soudržná energie E_{koh} [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] je tvořena ze tří příspěvků, a to z nepolární složky E_d (disperzní síly) [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], polární složky E_p (interakce dipól-dipól, dipól-indukovaný dipól) [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] a složky tvořené vodíkovými můstky E_h [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], viz rovnice (26).

$$E_{koh} = E_d + E_p + E_h \quad (26)$$

Pokud je celá rovnice vydělena molárním objemem systému V_m , pak vznikne vztah (27) a z něho lze následně odvodit složky HSP, které jsou uvedeny ve vztahu (28), kde δ_d je rozpustnostní parametr disperzní složky [$\text{MPa}^{1/2}$], δ_p je rozpustnostní parametr polární složky [$\text{MPa}^{1/2}$], δ_h je rozpustnostní parametr příspěvku vodíkových můstků [$\text{MPa}^{1/2}$] a δ_{total} [$\text{MPa}^{1/2}$] by měla dosahovat stejných hodnot jako δ_H v rovnici (25).

$$\frac{E_{koh}}{V_m} = \frac{E_d}{V_m} + \frac{E_p}{V_m} + \frac{E_h}{V_m} \quad (27)$$

$$\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (28)$$

Z výše uvedeného vyplývá, že HSP je tvořen třemi složkami danými disperzními silami, polárními vazbami a vodíkovými můstky, viz rovnice (29), (30) a (31).

$$\delta_d = \left(\frac{E_d}{V_m} \right)^{1/2} \quad (29)$$

$$\delta_p = \left(\frac{E_p}{V_m} \right)^{1/2} \quad (30)$$

$$\delta_h = \left(\frac{E_h}{V_m} \right)^{1/2} \quad (31)$$

Model HSP je velice užitečný pro úvahu, kdy materiály mající podobné složky HSP jsou si velice podobné ve svém chování při rozpouštění. Zatímco Hildebrandův parametr rozpustnosti pro propyl-ester kyseliny octové a xylen je identický, tak HSP je pro tyto dvě rozpouštědla naprosto rozdílný v disperzní, polární složce a složce tvořené vodíkovými můstky. Dalším příkladem je ethanol a nitromethan. Hildebrandovy parametry rozpustnosti těchto dvou rozpouštědel jsou si velice blízké, avšak jejich chování je velmi rozdílné. Ethanol je s vodou mísitelný, zatímco nitromethan nikoli. Toto chování je dáno tím, že složky jejich HSP jsou rovněž rozdílné, viz tab. 1.

Tab. 1– Hodnoty parametrů rozpustnosti pro ethanol a nitromethan

	Hild. parametr rozpust. [$\text{MPa}^{1/2}$]	Složky HSP [$\text{MPa}^{1/2}$]		
		δ_d	δ_p	δ_h
Ethanol	26,5	15,8	8,8	19,4
Nitromethan	25,1	15,8	18,8	5,1

Model HSP s úspěchem dokázal předpovědět rozpustnost určitého polymeru v rozpouštědle, kterou nebylo možné předpovědět pomocí Hildebranda. Hansen například demonstroval směs nitroparafínů (nitromethan, nitroethan atd.) a alkoholů, které samy o sobě daný polymer nerozpouštějí. Avšak jejich směsováním lze získat rozpouštědlo, které pro daný polymer rozpouštědlem je. Předpověď, jakým způsobem smísit nitroparafíny s alkoholy, byla získána pomocí složek HSP. Četné pokusy ukazují, že model HSP představuje výrazné zlepšení v popisu chování rozpouštění polymerů v rozpouštědlech.

2.5 Výpočet složek HSP

Zjišťování složek HSP může být odvozeno pomocí empirických nebo teoretických metod. Mezi ně lze zařadit například metodu skupinových příspěvků, sublimační, vypařovací nebo botnací metodu. Dále metodu založenou na určování limitních viskozitních čísel atd.

2.5.1 Výpočet složek HSP rozpouštědel

Číselná hodnota jednotlivých složek HSP pro rozpouštědla byla v minulosti odvozena následující cestou. Nejprve byl stanoven HSP nepolární složky (disperzní síla) $\underline{\delta_d}$ použitím *homomorfni metody*. Homomorf polární molekuly lze chápat jako nepolární molekulu, která se nejvíce podobá velikostí a strukturou polární molekule (n-butan je homomorf butanolu). Hildebrandův parametr rozpustnosti pro homomorf nepolární molekuly (získán odpařováním nepolárního rozpouštědla) je pak roven nepolární složce HSP pro polární rozpouštědlo. Odpařováním polárního rozpouštědla je získán Hildebrandův parametr rozpustnosti celkový (tvořený jednak složkou nepolární, tak složkou polární a vodíkovými můstky). Od této celkové hodnoty Hildebrandového parametru rozpustnosti polárního rozpouštědla je odečtena druhá mocnina $\underline{\delta_d}$ a zbytek je roven druhé mocnině $\underline{\delta_a}$ [MPa^{1/2}]. Hodnota druhé mocniny $\underline{\delta_a}$ je reprezentantem polárních sil a zahrnuje polární složky HSP a složky HSP příspěvku vodíkových můstků $\underline{\delta_h}$, viz rovnice (32).

$$\delta_a^2 = \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (32)$$

Následně je druhá mocnina $\underline{\delta_a}$ rozdělena na složky $\underline{\delta_p}$ a $\underline{\delta_h}$ pomocí přístupu, kdy $\underline{\delta_p}$ lze odvodit na základě znalosti dipólmomentů pro dané polární rozpouštědlo. Po odečtení $\underline{\delta_p}$ od $\underline{\delta_a}$ je získána složka HSP příspěvku vodíkových můstků $\underline{\delta_h}$.

V současnosti jsou jednotlivé složky HSP pro rozpouštědla primárně určovány metodou založenou na měření indexu lomu nebo metodou založenou na znalosti skupinových příspěvků. Metoda skupinových příspěvků je odvozena ze znalosti konstant molárních přitažlivostí jednotlivých chemických skupin, ze kterých se vypočtou složky HSP pouze na základě znalosti chemické podstaty rozpouštědla. Pro řadu rozpouštědel jsou složky HSP tabelovány (Hansen, 2007).

2.5.2 Výpočet složek HSP polymerů

V případě polymerů se rozpustnostní parametr stanovuje nepřímo tj. měřením botnání sesít'ovaných polymerů, či limitních viskozitních čísel u lineárních polymerů v rozpouštědlech o různých parametrech rozpustnosti. V případě numerických výpočtů lze uvést výpočet složek HSP polymerů pomocí metody skupinových příspěvků

▪ Výpočet složek HSP polymerů metodou skupinových příspěvků

Metoda je založena na znalosti chemické struktury polymeru a příspěvcích jednotlivých skupin, ze kterých je makromolekula složena. Přesná předpověď složek HSP pomocí znalosti chemické struktury je obtížná z důvodu vzájemného se ovlivňování různých strukturních jednotek v molekule polymeru. Zvláště pak polární příspěvky a příspěvky vodíkových můstků HSP se neřídí jednoduchými pravidly. Přesto existuje několik užitečných pravidel pro predikci příspěvků složek HSP, které jsou založeny na molekulární struktuře polymeru. Jedním z nejvíce užívaných modelů je návrh Van Krevelena a Hoftyzer (1976), Hoyer (1985) nebo Beerbowera (1984).

▪ Metoda Hoftyzer- Van Krevelena

Tato metoda skupinových příspěvků je tradičně využívána pro výpočet složek HSP rozpouštědel, ale hojně se ji využívá i při predikci složek HSP polymerů. Může být aplikována na polymery pomocí využití molárního objemu opakující se jednotky polymeru, bez potřeby znalosti délky polymerního řetězce. Jednotlivé příspěvky δ_d , δ_p a δ_h lze zjistit pomocí rovnic (33), (34) a (35), kde F_{di} je skupinový příspěvek disperzních sil [$J^{1/2} \cdot m^{3/2} \cdot mol^{-1}$], F_{pi} je skupinový příspěvek polárních sil [$J^{1/2} \cdot m^{3/2} \cdot mol^{-1}$] a E_{hi} je skupinový příspěvek vodíkových můstků [$J \cdot mol^{-1}$] (Van Krevelen, 1990).

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_m} \quad (33)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_m} \quad (34)$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V_m} \quad (35)$$

▪ Metoda Hoya

Hoyova metoda je v mnoha ohledech od metody Hoftyzer- Van Krevelena odlišná a níže uvedené rovnice (36) až (46) jsou používány při výpočtu složek HSP polymeru.

$$F_t = \sum N_i \cdot F_{t,i} \quad (36)$$

$$F_p = \sum N_i \cdot F_{p,i} \quad (37)$$

$$\alpha^{(P)} = \frac{777 \cdot (\Delta_T^{(P)})}{V_m} \quad (38)$$

$$V_m = \sum N_i \cdot V_{m,i} \quad (39)$$

$$\Delta_T^{(P)} = \sum N_i \cdot \Delta_{T,i}^{(P)} \quad (40)$$

$$n = \frac{0.5}{(\Delta_T^{(P)})} \quad (41)$$

$$B = 277 \quad (42)$$

$$\delta_t = \frac{\left(F_t + \left(\frac{B}{n} \right) \right)}{V_m} \quad (43)$$

$$\delta_p = \delta_t \left(\left(\frac{1}{\alpha^{(P)}} \right) \left(\frac{F_p}{\left(F_t + \left(\frac{B}{n} \right) \right)} \right) \right)^{1/2} \quad (44)$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{(\alpha^{(P)} - 1)}{\alpha^{(P)}} \right)^{1/2} \quad (45)$$

$$\delta_d = \left(\delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2 \right)^{1/2} \quad (46)$$

Na první pohled si lze všimnout, že tato metoda je více komplexní oproti metodě Hoftyzer- Van Krevelena. Počítá se čtyřmi přídavnými molárními funkcemi (36) - (39) a dvěma pomocnými rovnicemi (40) a (41). Z těchto rovnic lze pak snadno vypočítat jednak celkový parametr rozpustnosti (43), tak i jednotlivé složky HSP polymeru (44) až (46). Jako molární funkci přitažlivosti lze označit E_t [$J^{1/2} \cdot m^{3/2} \cdot mol^{-1}$], E_p představuje molární funkci polární komponenty [$J^{1/2} \cdot m^{3/2} \cdot mol^{-1}$]. Veličina Δ_T je Lyndersonova korekce pro neideálnosti nízkomolekulárních látek (Lyndersen, 1955). Její odpovídající hodnotou je $\Delta_T^{(p)}$ [-], která se od hodnoty Δ_T [-] mírně odlišuje, a byla odvozena Hoyem. Význam ostatních veličin obsažených v pomocných rovnicích je následující: $\alpha^{(p)}$ je molekulové číslo agregace popisující shlukování molekul [$mol \cdot m^{-3}$], n [-] je číslo opakující se monomerní jednotky v polymerním řetězci a B [-] je základní konstanta pro polymerní materiály.

Metoda Hoftyzer- Van Krevelena je pro svou jednoduchost používána daleko častěji v porovnání s metodou Hoya. Metody výpočtu složek HSP pomocí skupinových příspěvků jsou metody orientační a vhodné pro rychlé nalezení přibližných hodnot. Avšak v porovnání s metodou založenou na určování limitního viskozitního čísla, viz odstavec níže, se tyto data liší. Nepřesnost je dána tím, že pro jejich výpočet je předpokladem čistý, ideální polymer. Nedostatkem těchto metod je skutečnost, že komerčně dostupné polymery nemusí být vždy v optimální kvalitě a mohou obsahovat zbytky aditiv použitých při jejich výrobě. Tyto nečistoty pak mohou složky HSP do jisté míry ovlivňovat. Proto lze považovat výpočet složek HSP podle skupinových příspěvků za metodu orientační, sloužící k výběru vhodných rozpouštědel pro daný polymer. Následné přesné určování složek HSP polymeru lze provést metodami botnacími nebo metodou založenou na měření limitního viskozitního čísla.

▪ ***Výpočet složek HSP polymerů metodou založenou na určování limitního viskozitního čísla***

Jednou z nepřímých metod pro určení složek HSP polymeru je měření založené na určování limitního viskozitního čísla. Van Dyk a kol. (1985) našli určitou korelaci mezi limitním viskozitním číslem polyethylmethakrylátu rozpuštěného v různých rozpouštědlech a jednotlivými složkami HSP tohoto polymeru. Vycházeli ze skutečnosti, že limitní viskozitní číslo pro termodynamicky lepší rozpouštědla bude dosahovat vyšších hodnot. To je dáno tím, že v lepším rozpouštědle se realizují

efektivnější interakce mezi polymerem a rozpouštědlem, polymerní řetězce tak více expandují, což má za následek vyšší hydrodynamický objem polymerního klubka. Určování složek HSP polymeru tedy spočívá v tom, že polymer je rozpouštěn v řadě rozpouštědel a u těchto zředěných roztoků se následně určuje limitní viskozitní číslo. Tato limitní viskozitní čísla jsou dále normována pomocí nejvyššího naměřeného viskozitního čísla, kterého se při testování dosáhlo. Získaná normalizovaná data, jež jsou čísla dosahující hodnot 0-1, jsou následně využita v rovnicích (47) až (49) pro výpočet složek HSP polymeru pomocí váženého průměru.

$$\delta_{dp} = \frac{\sum(\delta_{di} \cdot [\eta]_{ni})}{\sum[\eta]_{ni}} \quad (47)$$

$$\delta_{pp} = \frac{\sum(\delta_{pi} \cdot [\eta]_{ni})}{\sum[\eta]_{ni}} \quad (48)$$

$$\delta_{hp} = \frac{\sum(\delta_{hi} \cdot [\eta]_{ni})}{\sum[\eta]_{ni}} \quad (49)$$

Index p v rovnicích označuje polymer, příslušná rozpouštědla jsou indikována symbolem i a $[\eta]_{ni}$ označuje normované limitní viskozitní číslo roztoku i -tého rozpouštědla [-] (Hansen, 2007). Roztoky, dosahující nejvyšších hodnot limitních viskozitních čísel, jsou získána rozpouštěním polymeru v rozpouštědlech se složkami HSP umístěnými nejbližší středu rozpustnostní sféry polymeru (dobrá rozpouštědla). Roztoky získané rozpouštěním polymeru ve špatných rozpouštědlech, dosahují hodnot limitních viskozitních čísel mnohem nižších.

2.5.3 Výpočet složek HSP pro kopolymery

Pro výpočet složek HSP kopolymeru δ_{sk} se využívá váženého průměru daného rovnicí (50), kde $\delta_{sk,i}$ je i -tá složka HSP polymeru [$\text{MPa}^{1/2}$] a w_i je hmotnostní frakce i -té složky [-].

$$\delta_{sk} = \sum \delta_{sk,i} \cdot w_i \quad (50)$$

To znamená, že v případě výpočtu jednotlivých složek HSP pro kopolymer je potřebné znát HSP složky polymerních jednotek ze kterých je kopolymer tvořen a jejich hmotnostní zastoupení. (Hansen, 2007).

2.5.4 Výpočet složek HSP pro směsi rozpouštědel

Pro výpočet složek HSP směsí rozpouštědel δ_{sr} se využívá rovnice (51), kde $\delta_{xr,i}$ je i-tá složka HSP rozpouštědla [$\text{MPa}^{1/2}$] a v_i je objemový podíl i-té složky [-].

$$\delta_{sr} = \sum \delta_{xr,i} \cdot v_i \quad (51)$$

V případě výpočtu jednotlivých složek HSP pro směs rozpouštědel je potřebné znát HSP složek všech rozpouštědel, která pro směřování byla užita a jejich objemové zastoupení. (Hansen, 2007).

2.6 Vyhodnocení složek HSP

Samotná znalost složek HSP může sloužit následně pro konstrukci grafů nebo výpočet veličin, které mají jednoznačně vypovídající hodnotu o tom, zda chemikálie bude polymer rozpouštět (rozpouštědlo) nebo nerozpouštět (srážedlo). Z grafických metod jsou známy konstrukce trojúhelníkových, dvourozměrných nebo třírozměrných grafů. Co se týče numerických metod, ty se ve většině případů zabývají výpočty vzdáleností složek HSP rozpouštědel od polymeru v grafu rozpustnosti polymeru.

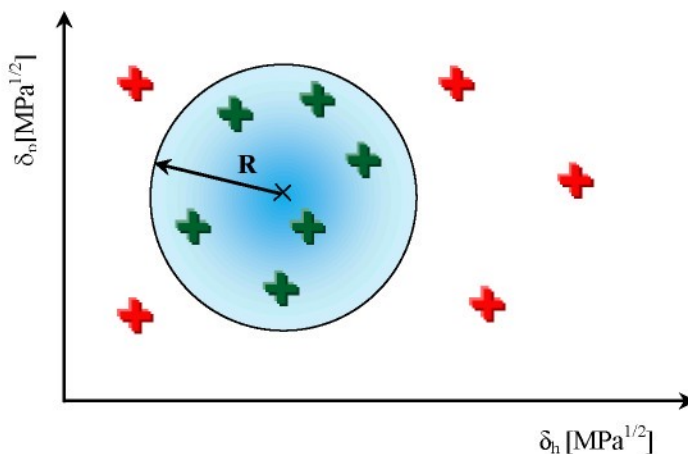
2.6.1 Grafické vyhodnocení složek HSP

Rozdělení Hildebrandova parametru rozpustnosti do tří složek HSP lze využít ke kvalifikovanější předpovědi rozpustnosti polymeru v rozpouštědlech o různé polaritě. Problém jednoduchého vyhodnocení dat však nastává při grafické interpretaci HSP modelu. Problém vyhodnocování tří- komponentního systému může být vyřešen několika způsoby: (i) do dvourozměrného grafu jsou vynášeny pouze dvě složky HSP s tím, že jedna ze složek je zanedbána na úkor přesnosti výpočtu, (ii) vyhodnocení složek HSP pomocí třírozměrného grafu a (iii) vyhodnocování tří složek HSP pomocí trojúhelníkového grafu známého například ze směřování tří látek.

▪ Dvourozměrný graf

První ze způsobů vyhodnocování složek HSP je ten, že do dvourozměrného grafu jsou vynášeny pouze dvě složky HSP s tím, že jedna ze složek je ignorována na úkor přesnosti výpočtu. Zpravidla je vynechávána disperzní složka HSP a vynášeny jsou pouze složky polární a složky příspěvku vodíkových můstků. Tento způsob vyhodnocování je zobrazen pomocí grafu 1. Z grafu lze jednoznačně určit *rozpustnostní*

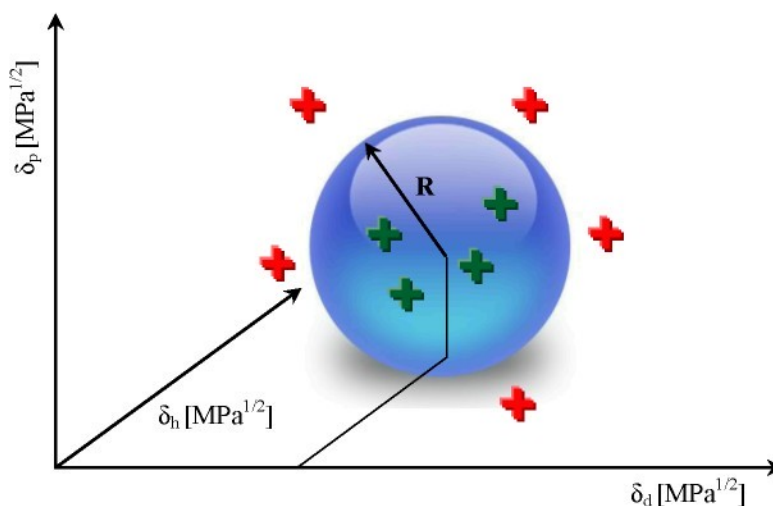
sféru polymeru pomocí kruhové oblasti, ve které bude docházet k rozpouštění polymeru. Bylo zjištěno, že pokud bod tvořený složkami HSP rozpouštědla leží uvnitř rozpustnostní sféry polymeru, pak rozpouštědlo polymer rozpouští. V opačném případě, kdy bod tvořený složkami HSP rozpouštědla leží vně sféry, rozpouštědlo polymer nerozpouští.



Graf 1 – Dvourozměrný graf určující rozpustnostní sféru polymeru

▪ Třírozměrný graf HSP

Hansen použil pro popis rozpustnosti polymeru třírozměrný graf. Graf je určený třemi osami, na kterých jsou vyneseny tři složky HSP (δ_d , δ_p a δ_h), viz graf 2. Průsečíky všech tří složek určují střed *rozpustnostní sféry polymeru*, která je definována poloměrem R , vykazující vzájemné ovlivňování rozpouštědla a polymeru.



Graf 2 – Hansenův třírozměrný graf určující rozpustnost polymeru v rozpouštědle; střed koule je dán složkami HSP polymeru a poloměr R je dán interakcemi mezi polymerem a rozpouštědly. Rozpouštědla, jejichž složky HSP leží uvnitř koule jsou rozpouštědly pro daný polymer.

▪ **Trojúhelníkový (Teasův) graf**

Třetí způsob vyhodnocování je založen na trojúhelníkových grafech, které byly představeny Teasem (1968). Pro konstrukci grafů byly využity *frakční parametry*, které jsou matematicky odvozené ze tří složek HSP. Pro velmi snadné použití a srozumitelnost je tento přístup s oblibou využíván pro praktický a jednoduchý popis teorie rozpustnosti.

Konstrukce Teasových grafů je založena na hypotetickém předpokladu, že materiály mají stejnou hodnotu Hildebrandova parametru rozpustnosti. Díky tomuto předpokladu lze chování při rozpouštění určovat poměrnými příspěvky jednotlivých složek HSP, které tvoří celkovou hodnotu parametru rozpustnosti. Parametry Tease, nazývané frakční parametry, jsou matematicky odvozené z jednotlivých složek HSP a udávají procentový příspěvek jednotlivých složek HSP k celkové hodnotě parametru rozpustnosti (52) - (54), kde f_d je frakční parametr disperzní složky HSP [-], f_p je frakční parametr polární složky HSP [-] a f_h je frakční parametr složky příspěvku vodíkových můstků HSP [-].

$$f_d = \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \cdot 100 \quad (52)$$

$$f_p = \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \cdot 100 \quad (53)$$

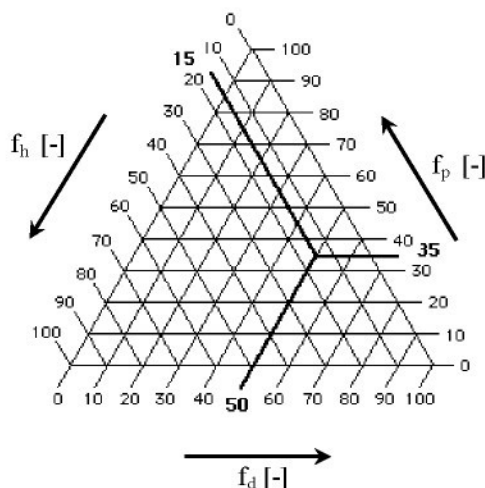
$$f_h = \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \cdot 100 \quad (54)$$

Jinými slovy, součet všech tří frakčních parametrů je vždy stejný a dosahuje hodnoty 100 (55).

$$f_{total} = f_d + f_p + f_h = 100 \quad (55)$$

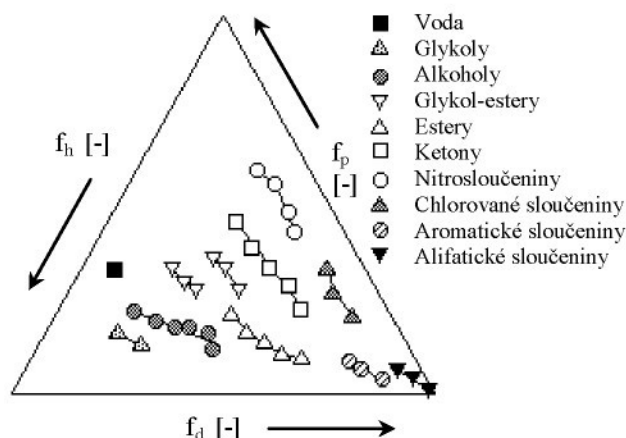
Jako příklad lze uvést alkany, jejichž intermolekulární přitažlivosti jsou tvořeny disperzními silami. V tomto případě f_d alkanů dosahuje hodnoty 100, přičemž f_p a f_h dosahují hodnot 0. Molekuly, které jsou více polární, budou dosahovat menší hodnoty f_d než 100 ve prospěch hodnot f_p a f_h . Teasův graf je tvořen třemi osami, které mezi sebou svírají úhel 60°. Je třeba si uvědomit, že v Teasově grafu je nulový bod jedné složky

zároveň horní limitou jiné složky. Tato vlastnost vyplývá z překrývání tří totožných měřítek, kde každé měřítko postupuje v odlišném směru. Díky tomuto přístupu je jakýkoliv bod uvnitř grafu tvořen třemi komponentami a součet všech tří komponent je roven hodnotě 100, viz graf 3.



Graf 3 – Teasův graf. [Burke (1984)]

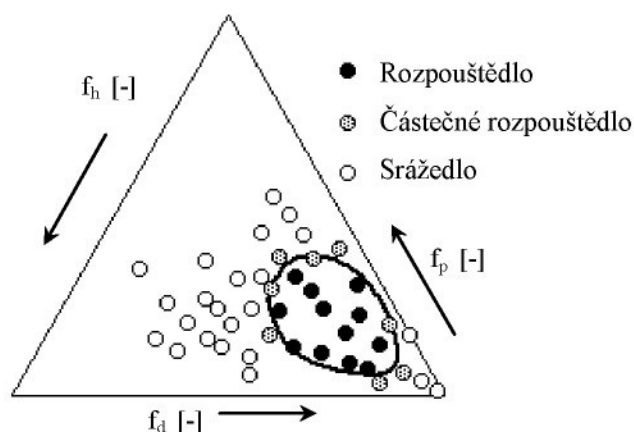
Umístění rozpouštědel do Teasova grafu je velmi názorné a přehledně vypovídá o povaze rozpouštědel. U alkanů, jak již bylo uvedeno výše, převažují inter-molekulární interakce tvořené disperzními silami, a proto jsou tato rozpouštědla umístěna v dolním pravém rohu, který odpovídá hodnotám disperzní složky 100, polární složky a vodíkové můstky zde dosahují hodnot 0. Alkoholy a voda jsou situovány v grafu do levé části, což vypovídá o vzrůstajícím výskytu vodíkových můstků. Rozpouštědla umístěná spíše v horní části grafu jsou polární povahy a očekává se u nich pokles přítomnosti vodíkových můstků. Těmto rozpouštědlům odpovídají například nitrosloučeniny nebo ketony, viz graf 4.



Graf 4 – Rozmístění rozpouštědel v Teasově grafu. [Burke (1984)]

Pokud jsou složky HSP pro polymer známy, je možné z nich vypočítat frakční parametry a polymer následně umístit do Teasova grafu. Podle pozice polymeru v grafu lze následně predikovat rozpouštědlo nebo jejich směs vhodnou pro rozpouštění polymeru.

Protože k rozpouštění polymeru dochází v určitém rozsahu, jak dokazuje rozpustnostní sféra polymeru v grafu 2, lze tuto oblast označit i v Teasově grafu. Tato oblast se nazývá *rozpustnostní okno polymeru*. Je možné ji nadefinovat tak, že polymer bude rozpouštěn v různých rozpouštědlech vyskytujících se v oblasti rozpustnosti polymeru. Rozpouštědla rozpouštějící polymer jsou označena tmavou tečkou, naopak srážedla tečkou světlou, viz graf 5. Přesné hranice okna rozpustnosti polymeru lze následně zjistit pomocí rozpouštění polymeru ve směsi rozpouštědel. Nejprve je nutné vybrat dvě rozpouštědla, z nichž jedno je označeno tmavou barvou a druhé světlou. To znamená, že jedno rozpouštědlo polymer rozpouští a druhé ne. Z těchto dvou rozpouštědel budou namíchány směsi s postupně se měnícími poměry obou rozpouštědel. Následně bude polymer testován v těchto směsích, čímž bude určována hranice, kdy je polymer ještě rozpouštěn a kdy už ne. Jestliže se tato procedura zopakuje na několika místech okraje rozpustnosti polymeru, bude možné přesně určit jeho hranici (Burke, 1984).



Graf 5 – Rozpustnostní okno polymeru; jednotlivé body označují rozpouštědlo resp. srážedlo. [Burke (1984)]

2.6.2 Numerické vyhodnocení složek HSP

Z kapitoly 2.6.1 vyplývá, že polymer je rozpustný v rozpouštědle, pokud složky HSP rozpouštědla leží uvnitř rozpustnostní sféry polymeru. Aby bylo možné určit, zda je polymer v rozpouštědle rozpustný či nikoli bez konstruování grafu, lze k tomu využít následující úvahy. Jestliže složky HSP rozpouštědla leží uvnitř rozpustnostní

sféry polymeru, musí být tato vzdálenost od centra rozpustnostní sféry polymeru menší než je okruh interakcí pro polymer daný poloměrem $\underline{R}$. Pro výpočet lze užít vztah (56), kde $\underline{\Delta\delta_{(S-P)}}$ [MPa^{1/2}] je vzdálenost mezi složkami HSP rozpouštědla a polymeru, $^S\delta_x$ jsou složky HSP pro rozpouštědlo a $^P\delta_x$ jsou složky HSP pro polymer.

$$\Delta\delta_{(S-P)} = \left[\left(^S\delta_d - ^P\delta_d \right)^2 + \left(^S\delta_p - ^P\delta_p \right)^2 + \left(^S\delta_h - ^P\delta_h \right)^2 \right]^{1/2} \quad (56)$$

Rozdíl mezi složkami HSP polymeru a rozpouštědla $\underline{\Delta\delta_{(S-P)}}$ indikuje jejich vzájemnou afinitu. Menší hodnoty $\underline{\Delta\delta_{(S-P)}}$ vykazují vyšší afinitu mezi polymerem a rozpouštědlem, naopak větší hodnoty $\underline{\Delta\delta_{(S-P)}}$ vypovídají o afinitě nižší. Tato numerická prezentace dovoluje predikovat vzájemné chování polymeru a rozpouštědla bez nutnosti tvorby grafů. Pro lepší orientaci lze užít i tzv. RED číslo (relative energy difference) [-], viz rovnice (57). Pokud se toto RED číslo bude rovnat nule, pak se jedná o stav, kdy je afinita polymeru k rozpouštědлу ideální. Se vzrůstajícím RED číslem afinita polymeru k rozpouštědлу klesá (Hansen, 2007).

$$RED = \frac{\Delta\delta_{(S-P)}}{R} \quad (57)$$

Hodnoty složek HSP pro některá rozpouštědla a polymery jsou uvedeny v tab. 2. Za povšimnutí stojí následující. Zatímco n-hexan, cyklohexan a benzen mají stejný počet uhlíků, tak δ_d n-hexanu vykazuje nejnižší hodnotu z těchto tří rozpouštědel. Parametry polárních složek jsou u těchto rozpouštědel nulové na rozdíl od toluenu. Toluén, kromě benzenového jádra obsahuje methylovou skupinu, která následkem π elektronů vyvolává u toluenu mírně polární charakter ($\delta_p=1,4$ MPa^{1/2}). Nejvyšší hodnoty δ_p vykazuje fenol, který obsahuje alkoholovou skupinu. Homologická řada alkoholů (methanol, ethanol, propanol) ukazuje, že příspěvky disperzních složek rostou s rostoucím počtem uhlíků. Naproti tomu HSP polárních složek a vodíkových můstků klesají s počtem uhlíků, což je dáno tím, že izolovaná alkoholová skupina v řetězci má menší vliv na celkové vlastnosti molekuly.

Tab. 2 – Hodnoty složek HSP pro některá rozpouštědla a polymery. [Hansen (2007)]

Rozpouštědlo/ polymer	Strukturní vzorec	δ_a [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]	R_0 [MPa ^{1/2}]
n-Hexan	<chem>CCCCC</chem>	14,9	0,0	0,0	-
Cyklohexan	<chem>C1CCCCC1</chem>	16,8	0,0	0,2	-
Benzen	<chem>c1ccccc1</chem>	18,4	0,0	2,0	-
Toluen	<chem>Cc1ccccc1</chem>	18,0	1,4	2,0	-
Fenol	<chem>Oc1ccccc1</chem>	18,0	5,9	14,9	-
Methanol	<chem>CO</chem>	15,1	12,3	22,3	-
Ethanol	<chem>CCO</chem>	15,8	8,8	19,4	-
Propanol	<chem>CCCO</chem>	16,0	6,8	17,4	-
Nylon	$\left[\text{N}(\text{CH}_2)_4 \text{C}(=\text{O}) \text{N}(\text{CH}_2)_6 \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	16,0	11,0	24,0	3
Teflon	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	17,1	8,1	1,3	4,7

Pro ukázkou rozpustnosti a nerozpustnosti polymeru byly vybrány dva polymery a dvě rozpouštědla, ve kterých se sledovalo chování polymeru při rozpouštění. Pro určení, ve kterém rozpouštědle se nylon a teflon budou rozpouštět, je nutný výpočet $\Delta\delta_{(S-P)}$. Pro rychlejší orientaci je možné využít výpočet *RED čísla*. V tab. 3 jsou vypočteny tyto hodnoty pro rozpouštění uvedených dvou polymerů v benzenu a methanolu. Lze si všimnout, že pouze methanol je vhodný pro rozpouštění nylonu, kdy RED číslo je menší než jedna. RED číslo pro kombinaci teflon/benzen je také blízké jedné. To ukazuje na potenciální přitažlivost mezi rozpouštědlem a polymerem, nicméně rozpouštění je nepravděpodobné.

Tab. 3 – Rozpustnost nylonu a teflonu v benzenu a methanolu

Polymer	Benzen			Methanol		
	$\Delta\delta_{(S-P)}$	RED	Rozpustnost	$\Delta\delta_{(S-P)}$	RED	Rozpustnost
Nylon	24,68	8,23	NE	2,8	0,93	ANO
Teflon	7,69	1,64	NE	21,79	4,64	NE

2.7 Vlastnosti ovlivňující rozpustnost polymeru a využití HSP z praktického pohledu

Znalost rozpustnostních parametrů může být užitečná v mnoha směrech. Jedním z nich je nalezení nejvhodnějšího rozpouštědla pro polymer nebo směšování rozpouštědel. Dalším zajímavým využitím HSP je možnost ovlivňování reologického chování polymerních roztoků, snižování toxicity směsí rozpouštědel nebo ovlivňování poréznosti polymerního filmu, kdy lze rychlostí odpařování rozpouštědel ze směsi ovlivnit jeho strukturu a poréznost (Burke, 1984).

2.7.1 Teplota a koncentrace polymerního roztoku ovlivňující rozpustnost polymeru

Rozpustnostní sféra polymeru v grafu 1 má přesnou velikost, tvar a umístění v závislosti na polaritě, molekulové hmotnosti polymeru, koncentraci polymerního roztoku a teplotě, při které je měření prováděno. Nejčastěji uváděná data rozpustností polymerů jsou udávána pro 10 %-ní koncentrace roztoků při normální laboratorní teplotě.

▪ Teplota

Zvyšující se teplota má při rozpouštění polymeru za následek zvyšující se entropii systému (neuspořádanost systému roste), a tím jednoznačně přispívá k zvětšování rozpustnostní sféry polymeru. To je důsledkem toho, že pro více neuspořádaný systém má míra odlišnosti složek HSP polymeru a rozpouštědla významnější vliv. Entropie polymerního roztoku také souvisí s množstvím a délkou polymerních řetězců v systému - více řetězců znamená větší neuspořádanost. Polymery o nižší molekulové hmotnosti, které mají velké množství krátkých řetězců, budou vykazovat větší rozpustnostní sféru v porovnání s polymery s vyšší molekulovou hmotností, což je důsledek malého množství delších řetězců.

▪ Koncentrace

Koncentrace polymerního roztoku má podobný účinek na zvětšování rozpustnostní sféry polymeru jako teplota, neboť s rostoucí koncentrací polymeru dochází ke zvyšování entropie, protože více řetězců znamená větší neuspořádanost systému. Proto jsou informace o rozpustnosti polymeru velmi přesné pro vyšší koncentrace polymerních roztoků. Odpařováním rozpouštědla z polymerního roztoku vzrůstá

koncentrace polymeru, což vede k vyšší kompaktnosti materiálu při sušení polymerního filmu nebo vlákna. Při koncentracích nižších než 10 % dochází k oddělování fází polymer/rozpouštědlo, a to z důvodu poklesu entropie systému. K tomu dochází s vysokou pravděpodobností v systému polymer/rozpouštědlo, který se nachází na samé hranici rozpustnostní sféry polymeru. Jinými slovy, nižší koncentrace polymerního roztoku vedou k většímu uspořádání systému a zmenšování velikosti rozpustnostní sféry. To způsobuje, že polymer při vyšší koncentraci v roztoku je v daném rozpouštědle rozpustný a se snižující se koncentrací se stává v tomto rozpouštědle nerozpustným (dochází k separaci a oddělování fází polymer/rozpouštědlo).

2.7.2 Ovlivňování viskozity polymerních roztoků

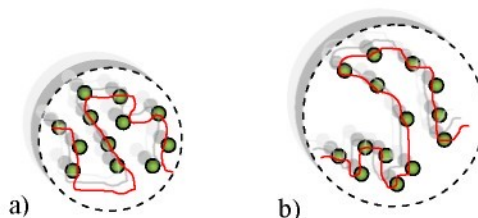
Viskozita roztoků se také mění v závislosti na tom, v jakém místě rozpustnostní sféry polymeru je rozpouštědlo lokalizováno. Dalo by se očekávat, že nejnižší viskozitu budou dosahovat roztoky s rozpouštědlem umístěným ve středu rozpustnostní sféry (dobrá rozpouštědla). Nicméně tato skutečnost neplatí. V dobrých rozpouštědlech totiž dochází k expanzi polymerních klubek, čímž vzrůstá jejich hydrodynamický objem spolu s hodnotou limitního viskozitního čísla. Opačný případ nastává při použití rozpouštědla nacházejícího se dále od středu rozpustnostní sféry polymeru (špatné rozpouštědlo), kdy polymerní roztoky o stejné koncentraci polymeru dosahují viskozit nižších v porovnání s použitím dobrých rozpouštědel. Jestliže se umístění složek HSP rozpouštědla blíží k hranici rozpustnostní sféry polymeru, mikroskopické shluky řetězců se začnou zvětšovat a vzájemně propojovat, což bude mít za následek opětovné zvyšování viskozity až do okamžiku, kdy dojde k oddělení rozpouštědla od polymeru. Tento efekt nastává ve fázi překročení hranice rozpustnostní sféry polymeru.

Důležitou roli v reologickém chování polymerního roztoku také představuje jeho koncentrace. V případě zředěných roztoků platí výše uvedená skutečnost. V případě silně koncentrovaných roztoků jsou jednotlivé polymerní řetězce vzájemně propleteny. Důsledkem toho je, že ke vzniku mikroskopických shluků dochází tím více, čím je afinita polymerních řetězců k rozpouštědlu menší (špatné rozpouštědlo). Mikroskopické shluky tak mohou mezi sebou zadržovat molekuly rozpouštědla, což přispívá ke zvýšení viskozity. V méně koncentrovaných roztocích jsou tyto asociace krátkodobé a jsou přerušovány tepelným pohybem. V případě vysoce koncentrovaných

roztoků dochází k tvorbě spojitě a řídké struktury jednotlivých polymerních řetězců. Takovéto struktury se až působením vnějších smykových napětí mohou rozpadat, čímž dojde k poklesu viskozity (Burke, 1984).

2.7.3 Ovlivňování porézní struktury polymeru

Rychlost odpařování rozpouštědla z polymerních roztoků je velmi důležitá vlastnost, která ovlivňuje následné chování polymerního roztoku například při elektrostatickém zvlákňování. Složky HSP směsí rozpouštědel se mohou během vypařování měnit, a to z důvodu rozdílné rychlosti vypařování rozpouštědel, ze kterých je směs složena. Příkladem je směs dvou rozpouštědel, z nichž jedno je vysoce těkavé a zároveň dobré a druhé rozpouštědlo je málo těkavé a zároveň špatné, viz obr. 6. V tomto případě bude při odpařování docházet k tomu, že dobré rozpouštědlo se bude odpařovat přednostněji a ve směsi začne převažovat špatné rozpouštědlo, které se bude odpařovat pomaleji. Převaha špatného rozpouštědla v polymerním roztoku během poslední fáze vypařování může vyústit ve tvorbu nesouvislého, porézního filmu nebo vlákna (Burke, 1984). Této teorie lze využít i pro cílenou přípravu porézních nanovláken uvedenou v kapitole 4.4 v experimentální části.



Obr. 6 – Efekt kvality rozpouštědla na geometrii polymerního řetězce v polymerním roztoku: a) špatné rozpouštědlo, b) dobré rozpouštědlo

2.7.4 Směšování rozpouštědel

Teasův graf uvedený v kapitole 2.6.1 je velmi užitečný při míšení rozpouštědel použitých pro specifické aplikace. Směšováním rozpouštědel lze ovládat vlastnosti, jako jsou rychlost odpařování směsi, stupeň toxicity směsi a jejich dopad na ekologii. Použití Teasova grafu může v tomto ohledu sloužit k predikci chování směsí rozpouštědel.

Protože průběh rozpouštění je výsledkem intermolekulárních přitažlivostí, pak směs rozpouštědel, která bude mít stejné složky HSP jako čisté rozpouštědlo, vykazuje

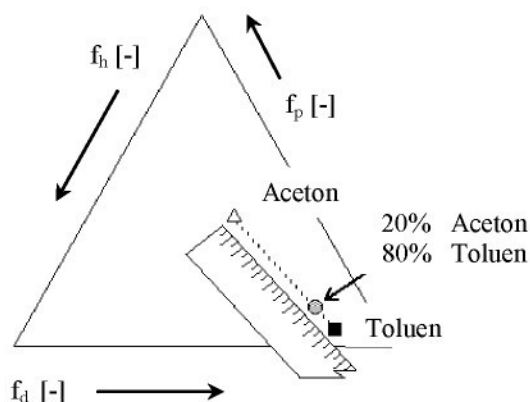
v mnoha případech stejné chování. Určit povahu směsi rozpouštědel lze pomocí umístění frakčních parametrů jednotlivých složek HSP rozpouštědel do Teasova grafu.

Pro zjištění frakčních parametrů směsi lze použít dvě cesty. Jedna z cest je numerická, kdy jsou frakční parametry směsi vypočítány z frakčních parametrů čistých rozpouštědel, viz tab. 4. Tato metoda je nejvhodnější a nejpřesnější pro směsi tří a více rozpouštědel.

Tab. 4 – Numerická metoda výpočtu frakčních parametrů směsi rozpouštědel

Rozpouštědla	f_d [-]	f_p [-]	f_h [-]
Aceton	$47-0,2=9,4$	$32-0,2=6,4$	$21-0,2=4,2$
Toluen	$80-0,8=64$	$7-0,8=5,6$	$13-0,8=10,4$
Směs (2/8 obj.)	73,4	12	14,6

Další z cest je grafická metoda. Ta je nejvhodnější a nejrychlejší pro směsi dvou rozpouštědel. Tato metoda je znázorněna pomocí grafu 6 (Burke 1984).



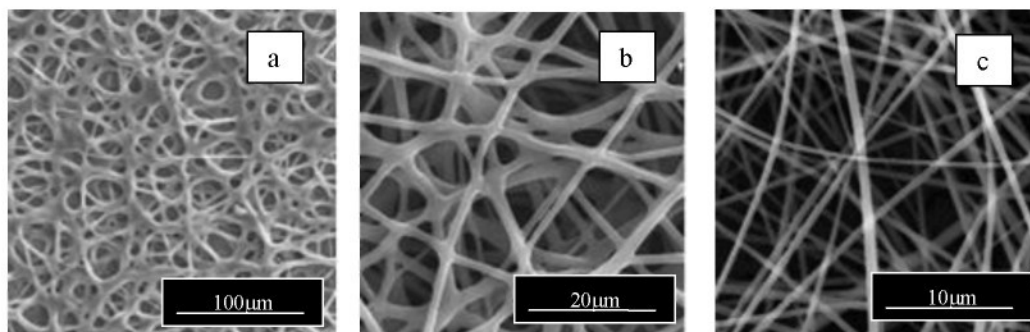
Graf 6 – Grafická metoda určení parametrů rozpustnosti pro směsi rozpouštědel. [Burke (1984)]

Důvodů, kdy je vhodné provést směřování rozpouštědel, je několik. Jedním z nich je získání takové směsi rozpouštědel, která daný polymer rozpouští, ačkoliv jednotlivá čistá rozpouštědla daný polymer nerozpouštějí. Jako příklad lze uvést směs rozpouštědel diethyleter a aceton. Jednotlivá čistá rozpouštědla PS nerozpouštějí, jejich směs však PS rozpouští. Dalším důvodem pro aplikaci směsi rozpouštědel je možnost ovlivnění povrchového napětí a dielektrických vlastností polymerního roztoku, které jsou důležité při elektrostatickém zvlákňování. Tyto efekty je potřeba zohlednit při navrhování směsi rozpouštědel.

2.7.5 Snižování toxicity směsí rozpouštědel

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.6.1, Teasův graf může být užitečným nástrojem pro navrhování takové směsi rozpouštědel, která bude příznivější pro životní prostředí. Další výhodou procesu vyhledávání směsí rozpouštědel je ovlivňování míry toxicity výsledné směsi. Pokud směs rozpouštědel je pozičně situována blízko jiného rozpouštědla v Teasově grafu, bude mít tato směs podobné rozpustnostní charakteristiky a lze touto směsí nahradit původní rozpouštědlo. Příkladem takové směsi je ethanol/toluen v objemovém poměru 5/5, kterou může být v mnoha případech nahrazen velmi toxický tetrahydrofuran (THF). Jak je zřejmé, tvorba směsí rozpouštědel může být v mnoha ohledech prospěšná například při výběru méně toxických směsí (Burke, 1984). Využití těchto poznatků z praktického hlediska lze nalézt v experimentální části, kapitole 4.3.

Principu výběru méně toxických rozpouštědel bylo využito také v práci Hasse a kol. (2010). Výsledky studie ukázaly, že rozpouštěním acetátu celulózy (CA) v binární směsi obsahující aceton/ethanol byl získán polymerní roztok vhodný pro elektrostatické zvlákňování. Nevýhodou však bylo, že při nízkých koncentracích polymerního roztoku docházelo ke sprejování nikoli k formaci vláken. Průměry vláken se lišily v závislosti na podmínkách, při kterých elektrostatické zvlákňování probíhalo. Hodnoty se pohybovaly v řádech od 90 do 5000 nm. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) na obr. 7 zobrazují vyrobené nanovláknenné vrstvy připravené z polymerních roztoků rozpouštěním CA ve směsích (i) aceton/benzylalkohol, (ii) methylethylketon (MEK)/benzylalkohol a (iii) aceton/dimethylsulfoxid (DMSO).



Obr. 7 – SEM snímky elektrostaticky zvlákněného CA ze směsí rozpouštědel: (a) aceton/benzylalkohol, (b) methylethylketon/benzylalkohol a (c) aceton/DMSO. [Hass a kol. (2010)]

Jak je z obr. 7 patrné, tak směs aceton/benzylalkohol nebyla vhodně zvolena. Vláknenná struktura vykazovala vysokou plošnou hustotu a zároveň nízkou pórovitost. Nahrazením acetonu rozpouštědlem MEK s nižší těkavostí došlo ke snížení průměrné hodnoty průměru vláken na 2000 nm. Nicméně, struktura této nanovláknenné vrstvy byla velmi podobná struktuře s použitím směsi rozpouštědel aceton/benzylalkohol. Nanovláknenná vrstva připravená ze směsi rozpouštědel aceton/DMSO obsahovala vlákna o průměrné hodnotě průměrů vláken 650 nm.

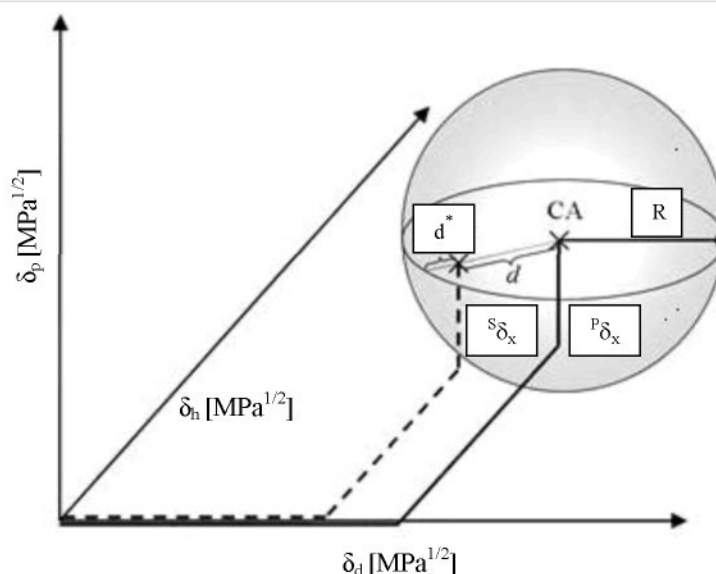
Hansenova teorie rozpustnosti byla v této práci využita pro výběr méně toxických rozpouštědel. Složení binárních směsí rozpouštědel je pevně spjato s rozpouštěním polymeru, s jeho chováním při rozpouštění a s viskozitou výsledného polymerního roztoku. Autoři v této práci zavedli veličinu $\underline{d}^*$ [MPa^{1/2}], jejíž hodnota je dána rovnicí (58), kde $\Delta\delta_{(S-P)}$ je vzdálenost mezi průsečíky složek HSP rozpouštědla a polymeru, R značí poloměr rozpustnostní sféry polymeru. V práci bylo zjištěno, že poloměr rozpustnostní sféry polymeru CA dosahuje hodnoty 7,6 MPa^{1/2}.

$$d^* = R - \Delta\delta_{(S-P)} \quad (58)$$

Pokud $\underline{d}^*$ dosahuje kladných hodnot, lze očekávat, že polymer bude v binární směsi rozpustný. V opačném případě, kdy $\underline{d}^*$ bude dosahovat hodnot záporných, k rozpouštění docházet nebude. Hodnoty $\underline{d}^*$ pro čistá rozpouštědla jsou uvedeny v tab. 5. Pro názornější vyjádření rozpustnosti CA byl v práci zkonstruován graf 7.

Tab. 5 – Hodnoty $\underline{d}^*$ pro čistá rozpouštědla použitá při rozpouštění CA. [Hass a kol. (2010)]

Rozpouštědla	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]	$\underline{d}^*$ [MPa ^{1/2}]
Aceton	15,5	10,4	7,0	-0,13
MEK	16,0	9,0	5,1	-1,09
Chloroform	17,8	3,1	5,7	-3,50
DMF	17,4	13,7	11,3	5,00
DMA	16,8	11,5	10,2	3,70
Benzylalkohol	18,4	6,3	13,7	0,60
DMSO	18,4	16,4	10,2	3,80
Ethanol	15,8	8,8	19,4	-3,20
Methanol	15,1	12,3	22,3	-5,70
CA	18,6	12,7	11,0	



Graf 7 – Hansenův třírozměrný graf pro CA; δ_x^s jsou složky HSP pro rozpouštědlo a δ_x^p jsou složky HSP pro polymer. [Hass a kol. (2010)]

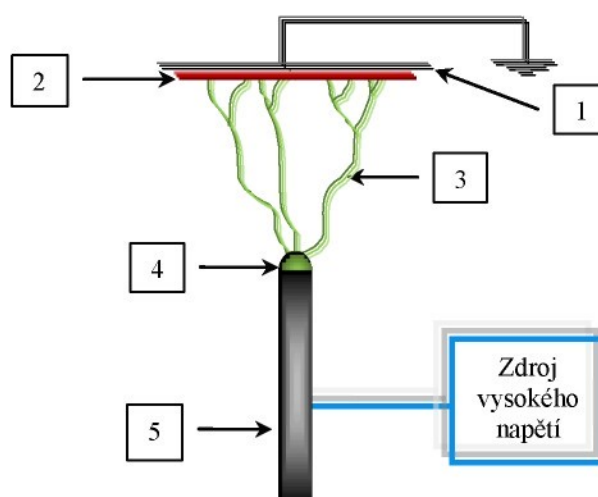
V publikaci Hasse a kol. (2010) byla veličina $\underline{d}^*$ využívána pro predikci takových binárních směsí rozpouštědel CA, jejichž toxicita je přijatelná pro medicínské aplikace. Bylo zjištěno, že směs rozpouštědel aceton/dimethylacetamid (DMA) vykazuje kontinuální nárůst $\underline{d}^*$ s rostoucím množstvím objemového podílu DMA což znamená, že vykazuje lepší rozpouštěcí schopnost. V případě směsi aceton/DMSO byla na základě hodnot $\underline{d}^*$ očekávána ještě lepší rozpustnost než v případě směsi aceton/DMA. Benzylalkohol přidaný k acetonu podporoval rozpustnost směsi, ale ne tak vysokou jako v případě DMSO. Nejvyšší rozpouštěcí schopnost byla očekávána u směsí rozpouštědel, která jsou situována nejbližší středu rozpustnostní sféry CA, tedy směsi dosahující nejvyšší hodnoty $\underline{d}^*$. Směs DMSO/benzylalkohol v objemovém poměru 65/35 vykazovala hodnotu $\underline{d}^*$ o velikosti $7 \text{ MPa}^{1/2}$, což je nejvyšší hodnota v porovnání s čistými rozpouštědly testovanými v této studii.

2.8 Elektrostatické zvlákňování

Proces elektrostatického zvlákňování byl patentován v práci Formhalse (1934), kde byly nastíněny experimentální podmínky pro produkci polymerních vláken za využití elektrostatických sil. Pokud je pro přípravu vláken využito této cesty, pak se daný proces nazývá elektrostatickým zvlákňováním. Jinými slovy, elektrostatické zvlákňování je proces, při kterém jsou vlákna vytvářena díky elektricky nabitému proudu polymerního roztoku nebo polymerní taveniny.

2.8.1 Princip elektrostatického zvlákňování

Pro proces elektrostatického zvlákňování, v jeho nejjednodušší formě, je zapotřebí (i) polymerního roztoku resp. taveniny, (ii) elektrody, která je v kontaktu s polymerním roztokem (může být dutá nebo plná – jehla, "tyčka", váleček atd.), (iii) generátoru stejnosměrného vysokého napětí, který je spojený s elektrodou a (iv) uzemněného nebo opačně nabitého kolektoru pro sběr vláken. Schématické znázornění principu je zobrazeno na obr. 8.



Obr. 8 – Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování polymerů z "tyčky": (1)- sběrný kolektor, (2)- nosná vrstva, (3)- vznikající nanovlákná, (4)- kapka roztoku, (5)- tyčka

S roztokem polymeru je spojena elektroda vysokého napětí. Roztok je umístěn na "tyčce" (elektrodě) ve formě kapky. Díky vysokému elektrickému napětí mezi elektrodou a uzemněným sběrným kolektorem vznikají tzv. Taylorovy kužely, které se tvoří na kapce polymerního roztoku. Z Taylorových kuželů jsou následně produkována vlákna o submikronovém průměru. Jak se nabitý proud roztoku přibližuje k protějšímu sběrnému kolektoru, začíná zrychlovat, štěpit se a ztenčovat se. Z polymerního roztoku se vypařuje rozpouštědlo a proudy polymerního roztoku se přetvářejí na pevná vlákna, která pak tvoří spojenou vrstvu vláken na povrchu nosné vrstvy. Teorii procesu hladinového elektrostatického zvlákňování popisuje Lukáš a kol. (2009).

2.8.2 Parametry procesu elektrostatického zvlákňování

Vzhledem ke složitosti samotného procesu elektrostatického zvlákňování a velkého množství proměnných, je obrovskou výzvou vývoj modelů popisujících tento proces.

Celkové souhře mezi klíčovými proměnnými, které proces ovlivňují, není v současnosti plně porozuměno tak, aby byl umožněn vývoj modelu předpovídajícího praktické výsledky.

Parametry procesu elektrostatického zvlákňování jsou rozdělovány do dvou skupin na parametry procesní a systémové. Mezi *procesní charakteristiky* patří například intenzita elektrického pole, vzdálenost kolektoru od zvlákňovací elektrody atd. K *systémovým charakteristikám* lze zařadit (i) proměnné materiálu vztahující se k polymeru, a to především molekulová hmotnost polymeru, (ii) charakteristiky rozpouštědla, jako jsou povrchové napětí, tlak páry nad rozpouštědlem nebo permitivita a (iii) charakteristiky polymerního roztoku, kterými jsou koncentrace, viskozita, povrchové napětí atd. Soubor těchto vlastností pak ovlivňuje schopnost polymeru formovat se do vláken a má rozhodující vliv na morfologii připravených vlákenných vrstev (průměr vláken, distribuce průměru vláken, tloušťky vrstev, pórovitost atd.).

Protože jsou procesní a systémové charakteristiky spolu úzce propojeny, pak malá změna v některých z uvedených vlastností může výrazně ovlivnit proces elektrostatického zvlákňování – jednak vlastní průběh, tak i jeho nastartování. Mnoho studií se zabývá přímým srovnáním, která z vlastností hraje klíčovou roli při procesu, nicméně vliv vzájemných kombinací není zcela prozkoumán. Jako zásadní charakteristiky, které hrají klíčovou roli při procesu elektrostatického zvlákňování, jsou označovány vlastnosti polymerního roztoku a vlastnosti použitých rozpouštědel.

2.8.3 Vlastnosti polymerního roztoku

Chemická struktura polymeru má dopad na jeho rozpustnost v různých rozpouštědlech nebo jejich směsích. Intermolekulární síly mezi dlouhými polymerními řetězci a molekulami rozpouštědla ovlivňují řadu vlastností polymerního roztoku a jeho následnou možnost být zvlákněn. Ramakrishna a kol. (2005) stručně popisují, vliv struktury polymeru na jeho rozpustnost pomocí Gibsovy energie míšení. Jen velmi okrajově se autoři zmiňují o Hildebrandově parametru rozpustnosti a o možnostech jeho výpočtu jak pro polymery, tak pro rozpouštědla.

▪ Viskozita polymerního roztoku

Viskozita polymerního roztoku hraje důležitou roli při elektrostatickém zvlákňování a má vliv na výslednou morfologii vzniklých vláken. Obecně, viskozita polymerního

roztoku je úzce spjata s rozbaleností a zapleteninami řetězců uvnitř roztoku. Jestliže je viskozita polymerního roztoku příliš nízká, může se objevit jev tzv. sprejování, kdy je polymerní roztok formován do mikrokapek nikoliv do formy vláken. V případě opačném, tzn. při příliš vysoké viskozitě, nemusí k nastartování procesu elektrostatického zvlákňování vůbec dojít. Viskozita polymerních roztoků může být do značné míry ovlivněna použitým typem rozpouštědla, jak bylo uvedeno v kapitole 2.7.2. Obecně, vysokých hodnot limitního viskozitního čísla se dosahuje u polymerních roztoků, kde bylo pro rozpouštění použito dobré rozpouštědlo. Na druhou stranu nízkých hodnot limitních viskozitních čísel je docíleno použitím špatných rozpouštědel. Další efekt, který ovlivňuje velikost limitního viskozitního čísla je ohebnost polymerních řetězců. V případě tužších řetězců, je vliv rozpustnosti na hodnotu limitního viskozitního čísla menší (Ramakrishna, 2005).

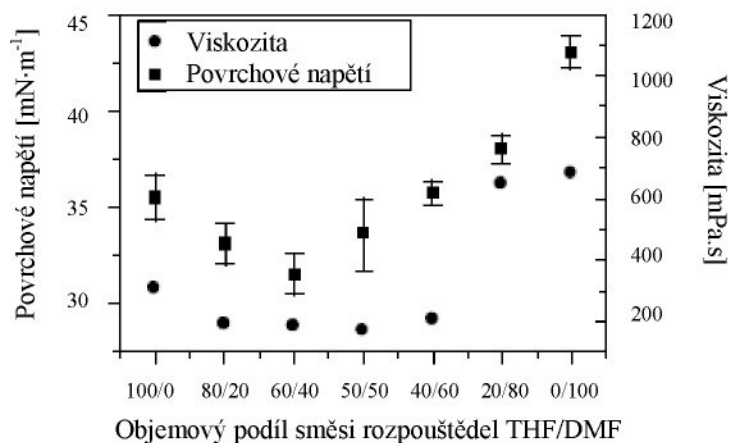
▪ **Povrchové napětí polymerního roztoku**

Kromě výše diskutovaného vlivu viskozity, také povrchové napětí určuje, zda při elektrostatickém zvlákňování bude docházet ke tvorbě nanovláken. Povrchové napětí lze chápat jako sílu, která klade odpor elektrické síle dané Coulombovým zákonem. Při vzniku vláken v elektrostatickém poli povrchové napětí působí proti elektrickým silám, které mají tendenci rozšiřovat proud polymerního roztoku, a tak dochází k vytváření vláken. Formace mikrokapek při elektrostatickém zvlákňování je také přičítána účinkům povrchového napětí. Ve většině případů právě povrchové napětí a viskozita určují oblast kombinací polymer/rozpouštědlo, ve které je možné polymerní roztok zvláknit. Zvláknitelnost polymerního roztoku je možná při nižším elektrostatickém napětí, pokud je povrchové napětí roztoku redukováno. Proto je vhodné, aby jeho hodnota byla co nejnižší. Povrchové napětí polymerních roztoků je ovlivněno celou řadou faktorů, jako (i) koncentrací roztoku, (ii) chemickou povahou polymeru, (iii) použitým typem rozpouštědla atd. Dále je třeba uvažovat i to, že povrchové napětí polymerního roztoku se v průběhu zvlákňování mění. V neposlední řadě je povrchové napětí závislé na teplotě, která je ovlivněna přítomností elektrického pole. Tato skutečnost je jednou z nepolapitelných faktorů při návrhu modelu elektrostatického zvlákňování (Ramakrishna, 2005).

Povrchové napětí polymerního roztoku lze řídit přidavkem různých aditiv, například povrchově aktivních látek, které ho již při nízké koncentraci dokáží dramaticky snížit.

V literatuře je popsáno využití trimethyl-ammonium bromidu nebo triethyl-benzyl-ammonium chloridu. Dále lze nalézt zmínky o použití neionogenní povrchově aktivní látky Tritonu X-100. Všechna tyto aditiva jednoznačně zlepšila průběh elektrostatického zvlákňování v konkrétních příkladech. Nevýhodou těchto aditiv je však nemožnost jejich využití pro zamýšlené aplikace nanovláknenných vrstev ve tkáňovém inženýrství. Stopy povrchově aktivních látek v nanovlákněch jsou totiž pro buňky toxické.

Povrchové napětí roztoku je ovlivněno nejen aditivou, ale i samotnými rozpouštědly. Rozdílná povrchová napětí polymerního roztoku polyvinylchloridu (PVC) v různých směsích dimethylformamidu (DMF) a THF jsou znázorněna v grafu 8. Za povšimnutí také stojí, že i hodnota viskozity polymerního roztoku se ztrojnásobila pouhou změnou poměrů DMF/THF rozpouštědlové směsi při zachování stejné koncentrace polymerního roztoku. V tomto případě je DMF polárním rozpouštědlem s vysokou hodnotou permitivity ϵ , na rozdíl od nepolárního rozpouštědla THF s touto hodnotou nízkou. Také kvalita vzniklých nanovláken byla odlišná. V případě PVC rozpuštěném v čistém THF vznikala vrstva s širokou distribucí průměrů nanovláken, zatímco v případě použití DMF jako rozpouštědla, vykazovala nanovlákná velmi úzkou distribuci průměrů.



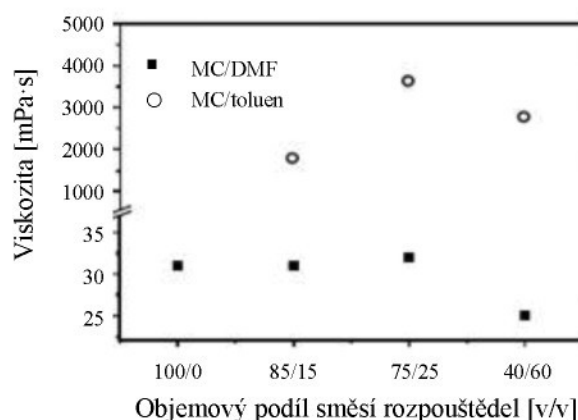
Graf 8 – Povrchové napětí 15%-ního roztoku PVC rozpuštěného ve směsi rozpouštědel THF/DMF.
[Lee a kol. (2002)]

Povrchové napětí lze chápat jako efekt, při kterém se povrch tekutiny snaží dosáhnout co možná nejhladšího stavu s minimálním rozpětím. To znamená, že kapalina se snaží zmenšit svůj povrch na minimum. V případě, že je v roztoku vysoká koncentrace molekul rozpouštědla, dochází k větší tendenci jejich vzájemného shromažďování se. Tento jev při aplikaci vnějšího elektrického pole způsobí sprejování polymerního roztoku. V opačném případě, kdy je molekul rozpouštědla v roztoku méně, dochází

k větší tendenci vzájemného ovlivňování molekul rozpouštědla a polymerních řetězců. Výsledkem je, že v polymerním roztoku, který je namáhán elektrickým polem, budou molekuly rozpouštědla inklinovat k pronikání do zapletenin polymerních řetězců, což zredukuje tendenci molekul rozpouštědla vzájemně se shromažďovat a vytvářet mikrokapky.

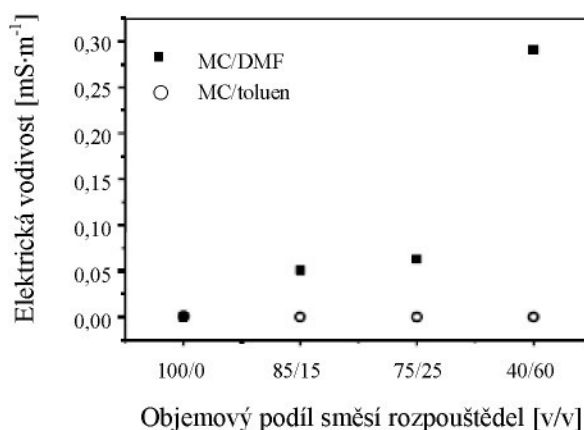
2.8.4 Vliv vlastností polymerního roztoku na morfologii vznikajících nanovláken a průběh elektrostatického zvlákňování

Zajímavou studií s touto problematikou je práce Leea a kol. (2003), kteří hodnotili vlastnosti a průběh elektrostatického zvlákňování polymerního roztoku polykaprolaktonu (PCL). V práci byly brány v úvahu čtyři vlastnosti tří polymerních roztoků, a to (i) permitivita, (ii) viskozita, (iii) povrchové napětí a (iv) vodivost. Pro rozpouštění PCL byla použita různá rozpouštědla, jako (i) čistý methylenchlorid (MC), (ii) směs MC/toluen v objemových poměrech 85/15 a 40/60 a (iii) směs MC/DMF v objemových poměrech 85/15, 75/25 a 40/60. Použitá tři rozpouštědla mají různou rozpouštěcí schopnost PCL. MC je považováno za dobré rozpouštědlo se střední hodnotou ϵ , toluen za špatné rozpouštědlo s nejnižší hodnotou ϵ a DMF za srážedlo s nejvyšší hodnotou ϵ . Výsledkem studie jsou naměřené vlastnosti připravených polymerních roztoků. Dále byl ve studii sledován průběh elektrostatického zvlákňování a morfologie vznikajících vláken. Co se týče viskozity polymerního roztoku, tak pro směs MC/DMF bylo zjištěno, že viskozita zůstala neměnná, a až při větším přidavku DMF mírně klesla. Naproti tomu ve směsi MC/toluen docházelo k dramatickému nárůstu viskozity se zvyšujícím se přidavkem toluenu, viz graf 9. Tento nárůst viskozity následně ovlivnil i elektrostatické zvlákňování v tom smyslu, že neproběhlo.



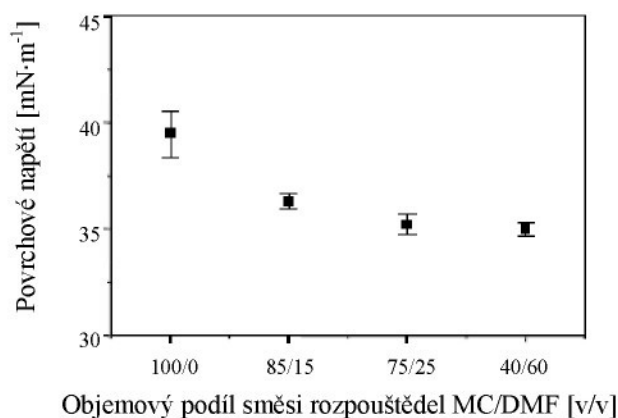
Graf 9 – Závislost viskozity roztoku PCL na objemovém podílu směsi rozpouštědel. [Lee a kol. (2003)]

Další měřená veličina, elektrická vodivost, se pro polymerní roztok vytvořený ze směsi rozpouštědel MC/toluen příliš neměnila. Zatímco u směsi MC/DMF došlo k jejímu prudkému nárůstu s rostoucím množstvím DMF ve směsi, jak dokazuje graf 10. Podobný efekt se projevil rovněž u permitivity, která vzrostla s přidavkem DMF ve směsi rozpouštědel.



Graf 10 – Závislost elektrické vodivosti roztoku PCL na objemovém podílu směsi rozpouštědel. [Lee a kol. (2003)]

Poslední měřenou veličinou bylo povrchové napětí polymerního roztoku, které klesalo u směsi MC/DMF s rostoucím množstvím DMF, jak ukazuje graf 11.



Graf 11 – Závislost povrchového napětí roztoku PCL na objemovém podílu směsi rozpouštědel. [Lee a kol. (2003)]

Jak bylo zjištěno, tyto čtyři měřené veličiny měly značný vliv na morfologii vzniklých nanovláken, především jejich průměr a dále na množství defektů ve vznikající nanovlákněné vrstvě. Permitivita polymerního roztoku silně ovlivňovala průměr vznikajících vláken a to tak, že s přidavkem DMF ve směsi od 0 do 60 % se průměr

vláken snižoval v rozsahu od 5500 do 200 nm. SEM snímky nanovláknenných vrstev ukazují, že elektrostatické zvlákňování roztoku PCL z čistého MC vede k vláknům o velkém průměru a ve vláknenné vrstvě se objevuje mnoho defektů. Samotný průběh elektrostatického zvlákňování je hodnocen jako nevyhovující. Daleko lepších výsledků bylo dosaženo u směsi MC/DMF, kde se vzrůstajícím podílem DMF došlo k dramatickému zlepšení průběhu zvlákňování a poklesu počtu defektů ve vláknenné vrstvě. Tyto pozitivní výsledky jsou vysvětleny na základě vzrůstu permitivity spolu s vodivostí a zároveň poklesu povrchového napětí s viskozitou.

2.8.5 Vlastnosti použitých rozpouštědel

Pojetí dobrého rozpouštědla vedoucího k expandovaným polymerním řetězcům a kritická koncentrace, nad kterou dochází k překrývání a zaplétání polymerních řetězců, určují možnost elektrostatického zvlákňování polymerního roztoku. Nicméně, při navrhování vhodného rozpouštědla je nutné brát v úvahu i další jeho vlastnosti, jako jsou dielektrické vlastnosti nebo tlak nasycené páry nad rozpouštědlem, které proces elektrostatického zvlákňování značně ovlivňují.

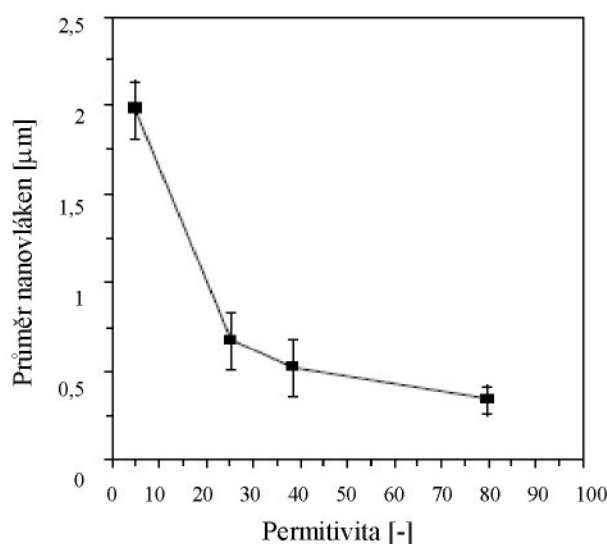
Výběr rozpouštědla primárně určují tyto parametry:

- expanze polymerního řetězce v rozpouštědle
- snadnost nabíjení vznikajících vláken
- soudržnost polymerního roztoku daná silami povrchového napětí
- míra zpevnění vznikajících vláken v závislosti na těkavosti rozpouštědla

U nízkomolekulárních kapalin nebo monomerů dochází při působení silného elektrostatického pole ke sprejování. Na rozdíl od tohoto chování se odlišují polymerní roztoky, které při působení silného elektrostatického pole tvoří vlákna. Je to dáno možnostmi dloužení a orientace vznikajících vláken. Zapleteniny částečně orientovaných polymerních řetězců dělají z polymerních roztoků vhodné kandidáty pro tvorbu vláken. Obecně, ze všech prováděných studií, vyplývají čtyři klíčové vlastnosti rozpouštědel, které jsou zásadní pro elektrostatické zvlákňování, a to (i) povrchové napětí, (ii) permitivita, (iii) vodivost rozpouštědla a (iv) tlak nasycené páry nad rozpouštědlem související s rychlostí odpařování rozpouštědla.

▪ **Permitivita rozpouštědla**

Permitivita ϵ v praktickém slova smyslu udává, kolik elektrického náboje je rozpouštědlo schopné udržet. Rozpouštědla užívaná při elektrostatickém zvlákňování se touto hodnotou velmi liší (1 až 42). A právě tato skutečnost ovlivňuje rozdílné chování polymerního roztoku v elektrostatickém poli a průběh zvlákňování. Polymerní roztoky s vysokou hodnotou permitivity vykazují rovnoměrnější rozptýlení elektrického náboje na jejich povrchu. To přináší při elektrostatickém zvlákňování vyšší produktivitu a vyšší kvalitu nanovláknenné vrstvy. Jak volba rozpouštědla s rozdílnou permitivitou ovlivňuje výslednou morfologii vláken, popisuje studie Lee a kol. (2003) v kapitole 2.8.4 nebo Jarusuwannapoom a kol. (2005) v kapitole 2.8.6. Lze si všimnout, že v případě použití rozpouštědla s nízkou hodnotou ϵ , probíhá zvlákňování obtížněji a výsledná vlákna dosahují vyšších průměrů. V opačném případě, při použití rozpouštědla s vyšší hodnotou ϵ , lze získat vlákna velmi nízkých průměrů. Kromě předešlých dvou studií to potvrzuje i Min a kol. (2004). Autoři studie připravovali nanovláknena z kys. polyglykolové (PGA) a kys. polymléčné (PLA) rozpuštěné v hexafluoropropanolu (HFP) ($\epsilon_s=16,7$) a chloroformu ($\epsilon_s=4,81$). Oba roztoky byly připraveny o koncentraci 15 hm.% a elektrostaticky zvlákňeny za stejných podmínek. Výsledné nanovláknenné vrstvy obsahovaly vlákna rozdílných průměrů. Střední hodnota průměru vláken připravených z roztoku HFP dosahovala hodnot 310 nm, na rozdíl od vláken připravených z chloroformu, kde tato hodnota dosahovala 760 nm. Podobných výsledků bylo dosaženo i v práci Lee a kol. (2003), kde permitivita polymerního roztoku silně ovlivňovala průměr vznikajících vláken a to tak, že s přidavkem DMF ve směsi od 0 do 60 % se průměr vláken snižoval v rozsahu od 5500 do 200 nm. Grafickou prezentaci závislosti průměru vznikajících nanovláken polyethylenoxidu (PEO) na permitivitě použitého rozpouštědla lze nalézt v práci Sona a kol. (2004), viz graf 12.



Graf 12 – Závislosti střední hodnoty průměru vláken PEO na permitivitě použitého rozpouštědla.
[Son a kol. (2004)]

Nicméně není lehké posoudit, jak změna rozpouštědla ovlivňuje nejen změnu permitivity, ale také povrchové napětí, viskozitu a s ní související expanzi polymerních řetězců v roztoku. Z toho vyplývá, že výše popsané chování polymerního roztoku při elektrostatickém zvlákňování není přisuzováno pouze změně permitivity, ale souhrnu změn všech ostatních vlastností.

▪ Rychlost odpařování rozpouštědla

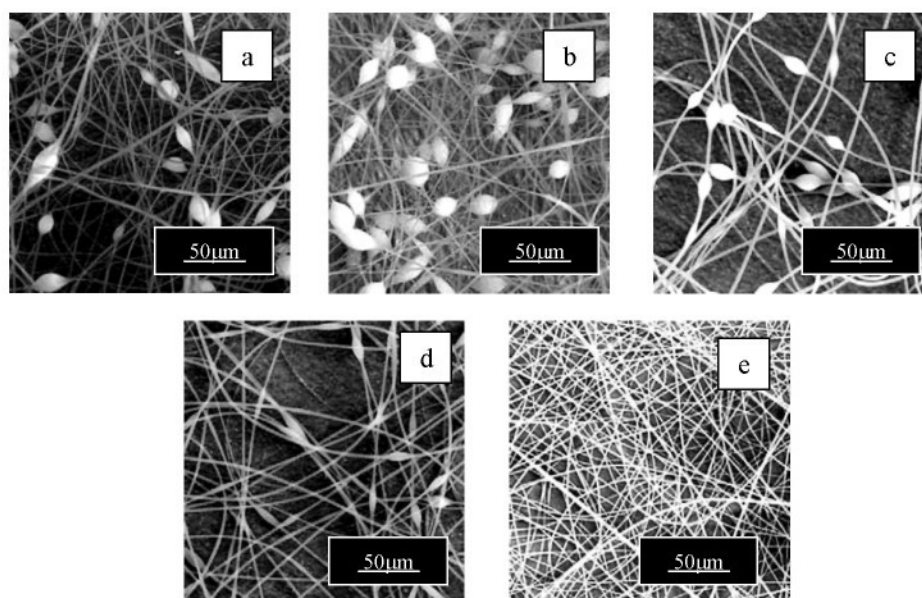
Rychlost odpařování rozpouštědla z polymerního roztoku hraje podstatnou roli při formování vláken. Tato vlastnost je velmi důležitá v oblasti mezi zvlákňovací elektrodou a sběrným kolektorem, kde dochází k transformaci polymerního roztoku do pevné fáze vláken. Ideálem je, že všechny stopy rozpouštědla jsou z vlákna odstraněny dříve, než je vlákno uloženo na sběrném kolektoru. Pokud k tomu nedojde, pak zbytky rozpouštědla mohou narušit vzniklá nanovlákna natolik, že dojde k přeměně vláken ve slitou fólii. V jiných případech mohou namísto vláken vznikat i jiné tvary, jako pásy apod. Na druhou stranu, použití vysoce těkavých rozpouštědel může přinést řadu jiných komplikací, jako je zasychání roztoku na zvlákňovací elektrodě. Menší průměry vláken jsou dosahovány při vyšším vydloužení vláken. To znamená, že je potřeba dosahovat vyššího relaxačního času pro uspořádání se polymerních řetězců ve zvlákňovaném roztoku tak, aby mohlo dojít k vydloužení vláken. Velmi rychlé vysychání roztoku může tento proces brzdit a výsledná vlákna mohou dosahovat

nežádoucích vysokých průměrů. Rychlost odpařování je primárně určována hodnotou tlaku nasycené páry nad rozpouštědlem a těkavostí. V oblasti mezi elektrodou a kolektorem může sehrát roli i teplota, kterou lze do jisté míry průměry vláken také ovlivňovat. Tlak páry nad rozpouštědlem má také významný vliv na výsledný povrch nanovláken, který může být hladký, zvrásněný až pórovitý. Více o této problematice pojednává práce Qia a kol. (2009) v kapitole 4.4.6.

2.8.6 Vliv vlastností rozpouštědla na morfologii vznikajících nanovláken a průběh elektrostatického zvlákňování

Lu a kol. (2006) se zabývali počítačovým modelováním chování kopolymeru ethylen/vinyl-alkoholu v různých rozpouštědlech a následné možnosti elektrostatického zvlákňování připravených polymerních roztoků. Bylo zjištěno, že průběh elektrostatického zvlákňování ovlivňuje především expanze polymerního řetězce v polymerním roztoku a jeho relaxační doba. Relaxační doba polymerních řetězců se v různých roztocích liší, a pokud je relaxační doba nízká, pak je orientace řetězce snadná a výsledkem jsou vlákna o nízkých průměrech. Experimentální výsledky naznačují, že elektrostatické zvlákňování polymeru z různých rozpouštědel umožňuje vytvořit vlákenné vrstvy s různými průměry vláken. Pokud byl kopolymer ethylen/vinyl-alkohol rozpuštěn ve směsi isopropanol-voda, pak elektrostatickým zvlákňováním tohoto roztoku byla získána vlákna o průměrech 100-800 nm. Při zvlákňování stejného polymeru rozpuštěného v DMA byla získána vlákna o průměrech 50-60 nm. Analýzou těchto dvou polymerních roztoků bylo prokázáno vzájemné ovlivňování polymerního řetězce rozpouštědlem. Výsledky modelování dané situace na počítači naznačují následující: (i) energie molekuly se liší v různých typech rozpouštědel, (ii) pružnost polymerního řetězce je důležitý faktor ovlivňující elektrostatické zvlákňování. Pokud je polymerní řetězec ohebný, jeho orientace je snadná a výsledkem jsou vlákna s nižšími průměry. Ačkoli je v poslední době věnováno značné úsilí tvorbě modelů schopných komplexně stanovit ideální rozpouštědlový systém, nedaří se je vytvořit. Každá z charakteristik rozpouštědel totiž hraje dominantní roli při zvlákňování a není možné zajistit jejich vzájemné oddělení a využití pouze těch vlastností, která jsou pro zvlákňování optimální. Dále není samozřejmě možné jednu z vlastností rozpouštědel měnit za současného konstantního udržení ostatních vlastností.

Další zajímavou studii vypracovali Uyar a kol. (2008), kde autoři došli k závěru, že klíčovou roli při tvorbě hladkých vláken bez defektů, vznikajících při elektrostatickém zvlákňování, hraje vodivost rozpouštědla a polymerního roztoku. Bylo prokázáno, že nepatrné změny ve vodivosti použitého rozpouštědla ovlivňují morfologii výsledných vláken. Autoři ve svém experimentu rozpouštěli PS v pěti typech rozpouštědel DMF o různé čistotě, zakoupené od různých výrobců. Každý z těchto rozpouštědel vykazoval různou hodnotu vodivosti, která se pohybovala od $0,5$ do $15,95 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ve studii byla měřena nejen vodivost samotných rozpouštědel, ale také vodivost výsledných polymerních roztoků a jejich viskozita. Bylo prokázáno, že se změnou použitého rozpouštědla DMF se viskozita výsledných polymerních roztoků neměnila. To znamená, že viskozita nemohla vznikající vlákna ovlivňovat. Jediná změna, která nastala u takto připravovaných roztoků, byla v jejich vodivosti. Při elektrostatickém zvlákňování polymerních roztoků docházelo k překvapujícím změnám v množství defektů v připravené vrstvě. Při použití rozpouštědla s nejvyšší hodnotou vodivosti vznikala z polymerního roztoku vlákna hladká. Naopak, při použití rozpouštědla o nejnižší vodivosti docházelo ke sprejování a ve vznikající vrstvě se objevovaly defekty, jak zobrazuje obr. 9.



Obr. 9 – SEM snímky elektrostaticky zvlákňovaných PS vláken z roztoků DMF o vodivostech: (a) $0,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, (b) $0,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, (c) $0,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, (d) $1,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, (e) $7,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. [Uyar a kol. (2008)]

Wannatong a kol. (2004) se také zaměřili na efekt rozpouštědla v průběhu elektrostatického zvlákňování. Bylo hodnoceno šest rozpouštědel s různými vlastnostmi (bod varu, permitivita, parametry rozpustnosti atd.) použitými pro přípravu polymerního roztoku PS. Byl sledován průběh elektrostatického zvlákňování, tj. zda probíhal a jakým způsobem a dále bylo zjišťováno, jakou morfologii vykazují výsledné vrstvy PS. Výsledkem byl příspěvek, který našel určitou korelaci mezi vlastnostmi rozpouštědla, následné přípravy polymerního roztoku a průběhu zvlákňování. Bylo prokázáno, že je možné na základě vlastností rozpouštědel předurčovat průběh elektrostatického zvlákňování. Významnou roli ve studii hrál Hildebrandův parametr rozpustnosti. Pokud byl rozdíl mezi parametrem rozpustnosti polymeru a rozpouštědla příliš vysoký, tak docházelo k tvorbě defektů ve formě mikrokapek. Výsledkem studie bylo zjištění, že nejvhodnějším rozpouštědlem pro přípravu polymerního roztoku pro elektrostatické zvlákňování PS je DMF.

Na předešlou studii navazuje Jarusuwannapoom a kol. (2005). Studie byla zaměřena na vztah rozpouštědla a průběh elektrostatického zvlákňování. Pro rozpouštění PS bylo použito osmnácti rozpouštědel, jako jsou benzen, chloroform, chlorbenzen, ethylacetát, dioxan (DO), hexan, MEK, dichlorethan, DMF, nitrobenzen, THF, toluen, dekalín atd. Bylo zjištěno, že pouze dichlorethan, DMF, ethylacetát, MEK a THF jsou vhodná rozpouštědla, ze kterých bylo možné PS zvláknit. Zatímco v přítomnosti rozpouštědel, jako je benzen, cyklohexan, ethylbenzen nebo dekalín elektrostatické zvlákňování neprobíhalo, i když v nich PS rozpuštěn byl. V práci jsou uvedeny naměřené hodnoty viskozit, povrchového napětí a elektrické vodivosti připravených roztoků PS ve všech použitých rozpouštědlech (v koncentracích 10, 20 a 30 hm.%). Benzen pro zvlákňování nebyl vhodný, neboť z roztoku při nízkých koncentracích (10 a 20 hm.%) docházelo pouze ke tvorbě mikrokapek, při vyšších koncentracích (30 hm.%) byl roztok natolik viskózní, že ho nebylo možné zvláknit. Chlorbenzen ve srovnání s benzenem byl pro zvlákňování vyhodnocen jako vhodnější rozpouštědlo, protože při koncentraci 30 hm.% docházelo k tvorbě hladkých vláken. Chloroform byl problematický pro svůj nízký bod varu a z toho vyplývající jeho rychlé odpařování během tvorby vláken. Z cyklohexanu a dekalínu elektrostatické zvlákňování neproběhlo při žádné koncentraci a důvodem byla příliš vysoká viskozita vzniklých roztoků a téměř nulová vodivost. Elektrostatické zvlákňování z dichloethanu probíhalo velmi snadno (důvodem byl vysoký dipólmoment, poměrně nízká viskozita polymerního roztoku a vysoká vodivost)

z roztoků o koncentracích 10 a 20 hm.%. Podobné snadné zvlákňování probíhalo i z DMF. Rozdíl byl pouze v tom, že zvlákňováním 10 a 20%-ních roztoků vznikaly ve vrstvách defekty. Důvodem byl vysoký bod varu DMF a nemožnost rychlého odpaření rozpouštědla z vlákna dříve, než dopadlo na kolektor. Hladká vlákna vznikla z roztoku s 30 %-ní koncentrací. Při elektrostatickém zvlákňování PS z MEK se ve výsledných vrstvách objevovala plochá vlákna. Z THF probíhalo elektrostatické zvlákňování PS pouze z roztoků s koncentracemi 10 a 20 hm.%, neboť roztok s koncentrací 30 hm.% byl vysoce viskózní a zvlákňování neprobíhalo. Porovnáním výsledků se zjistilo, že velkou roli pro průběh elektrostatického zvlákňování hraje hodnota dipólmomentu rozpouštědel (vyšší hodnota je výhodnější), bod varu rozpouštědel (nízký bodu varu rozpouštědla vedl k vysychání polymerního roztoku při zvlákňování), viskozita a povrchové napětí roztoků polymerů, které bylo ovlivněno interakcí polymerního řetězce s rozpouštědlem.

Skutečnost, že směs rozpouštědel ovlivňuje elektrostatické zvlákňování, dokazuje také studie Liu a Hsieh (2002) a Han a kol. (2008). Obě studie se zabývají elektrostatickým zvlákňováním CA rozpuštěného v různých typech rozpouštědel. Byla použita rozpouštědla, jako aceton, kys. octová a DMA. Pokud pro rozpuštění CA byla použita rozpouštědla čistá, nebylo možné výsledné roztoky elektrostaticky zvláknit. Úspěšné zvlákňování nastalo až ze směsí rozpouštědel DMA/aceton nebo kys. octová/voda. Jako nejvhodnější rozpouštědlo pro zvlákňování CA byla vyhodnocena směs aceton/DMA v objemovém poměru 2/1. Pokud pro zvlákňování byla užita směs kys. octové s vodou v různých poměrech (70/30, 75/25, 80/20, 85/15, 90/10 a 95/5), pak výsledná vlákna vykazovala různé průměry. Se vzrůstajícím obsahem kys. octové ve směsi s vodou se zvyšovaly průměry vláken ve výsledné vrstvě. Ve studii byly opět porovnávány parametry rozpouštědel, jako je Hildebrandův parametr rozpustnosti, bod varu rozpouštědel, viskozity připravených roztoků a jejich povrchová napětí.

Další zajímavé výsledky přinesla studie Sona a kol. (2004), která se věnuje elektrostatickému zvlákňování PEO v rozpouštědlech, jako je chloroform, ethanol, DMF a voda. Druh rozpouštědla použitého pro rozpuštění PEO ovlivňoval průběh elektrostatického zvlákňování a morfologii vzniklých vláken. Podle použitého typu rozpouštědla bylo možné připravit roztoky s různou koncentrací, vhodnou pro zvlákňování. Koncentrace PEO v roztoku připraveného z chloroformu

nebo ethanolu dosahovaly hodnot 3 až 5 hm.%. Naproti tomu polymerní roztoky PEO připravené rozpuštěním polymeru ve vodě a DMF dosahovaly koncentrace 7 až 8 hm.% při podobné viskozitě jako předešlé. Pro porozumění vlivu rozpouštědla na průběh elektrostatického zvlákňování byly vyhodnocovány hodnoty limitních viskozitních čísel jednotlivých roztoků, jejichž hodnoty se pohybovaly mezi 1,51 až 3,39 dl·g⁻¹. Tyto hodnoty byly v souladu s použitým typem rozpouštědla a vzájemným ovlivňováním polymerních řetězců PEO s molekulami rozpouštědla. Nejvyšší hodnota limitního viskozitního čísla ukazuje, že PEO má nejvíce rozbalené polymerní řetězce v chloroformu, kdežto v DMF a vodě je jejich expanze minimální. Z toho důvodu je možné připravit roztoky pro elektrostatické zvlákňování s vyšší koncentrací a optimální viskozitou rozpouštěním PEO ve vodě nebo DMF. Nejlepších výsledků při elektrostatickém zvlákňování bylo dosaženo při zvlákňování 7 hm.% roztoku PEO rozpuštěného ve vodě.

S prací Sona a kol. (2004) koresponduje i práce Özdemira a Günera (2007). Autoři v práci zjišťovali složky HSP pro PEO a zabývali se rozpouštěním PEO v THF, chloroformu, DMSO, methanolu a vodě. Byla diskutována rozpouštěcí schopnost jednotlivých rozpouštědel a porovnány různé metody pro stanovení složek HSP tohoto polymeru. Autoři dospěli k závěru, že nejvhodnější rozpouštědlo pro PEO je THF a chloroform. Tato rozpouštědla mají složky HSP umístěné nejbližší středu rozpustnostní sféry polymeru PEO. Jako nejméně vhodné rozpouštědlo byla vyhodnocena směs voda a methanol. Obě rozpouštědla mají složky HSP značně vzdálené od středu rozpustnostní sféry polymeru. Z práce vyplývá, že k maximální expanzi polymerního řetězce PEO dochází v chloroformu, kdežto ve vodě a methanolu jsou řetězce spíše sbalené. Tato skutečnost má pravděpodobně vliv i na průběh elektrostatického zvlákňování, jak dokazuje práce Sona a kol. (2004).

2.9 Porézní vlákna připravená elektrostatickým zvlákňováním

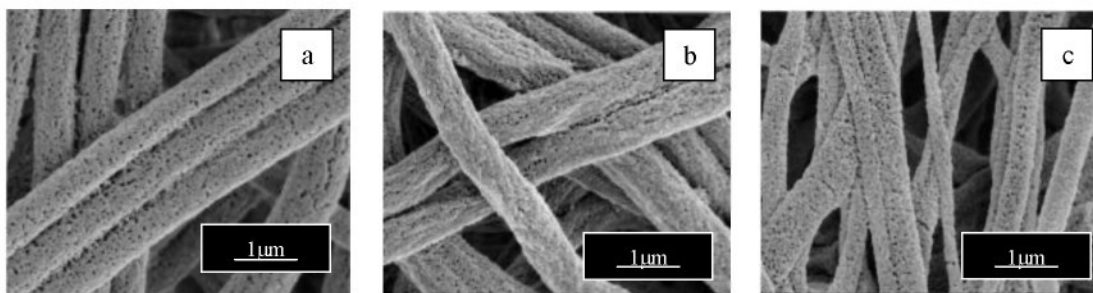
Nanovlákna připravená metodou elektrostatického zvlákňování mají řadu vlastností využívaných v mnoha oborech. Jednou z mimořádných vlastností je jejich velký specifický povrch. Elektrostatickým zvlákňováním, při dodržení určitých podmínek, je možné připravit vlákna jednak hladká, tak i porézní. Porézní nanovlákna mohou mít rozmanité využití v řadě aplikací, neboť vykazují zvětšený specifický povrch oproti vláknům hladkým. A právě tento zvětšený specifický povrch může být dobře využitelný

v oblasti filtrace nebo proliferace buněk na nanovlákných vrstvách ve tkáňovém inženýrství.

Pro přípravu porézních nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování byla publikována řada metod, jako (i) extrakce částí komponent z bikomponentních vláken (termická degradace, rozpouštění) nebo (ii) produkce porézních nanovláken při dodržení specifických podmínek zvlákňování, kterými jsou zvýšená vlhkost okolního prostředí nebo změna teploty sběrného kolektoru. Tyto metody jsou však z praktického hlediska značně komplikované a přinášejí řadu problémů, které je nutné řešit.

2.9.1 Příprava porézních nanovláken metodou extrakce jedné složky z bikomponentního systému pomocí rozpouštění

Ve studii You a kol. (2006) byla porézní nanovlákná připravena metodou vymývání jedné složky z dvousložkového systému. Pro přípravu vláken byla použita směs polymerních roztoků PGA a PLA, kde oba polymery byly rozpuštěny v rozpouštědle HFP. Tato polymerní směs byla následně elektrostaticky zvlákňována a složka PLA byla z vláken selektivně extrahována pomocí chloroformu. Očekávaným výsledkem celého experimentu byla změna biodegradability PGA vláken v závislosti na jejich porositě. Pro výrobu vláken byly použity směsi PGA/PLA s hmotnostními poměry 7/3, 5/5 a 3/7. Elektrostatické zvlákňování probíhalo z jehly a průměry výsledných nanovláken se pohybovaly v řádech od 200 do 500 nm. Z původně hladkých vláken sestávajících ze dvou polymerních složek lze získat porézní vlákna buď selektivním rozpouštěním, termickou degradací nebo fotodegradací jedné ze složek. Tato studie se při přípravě porézních PGA vláken zabývala právě selektivním rozpouštěním. Protože je PGA vysoce krystalický polymer, jeho rozpustnost v řadě organických rozpouštědel je velmi obtížná. Naproti tomu, PLA se velmi dobře rozpouští v běžných rozpouštědlech, jako je chloroform. Této skutečnosti bylo ve studii využito a porézní PGA vlákna byla úspěšně připravena, jak dokazuje obr. 10. Vymývání PLA z původních PGA/PLA vláken probíhalo 2 hodiny za přítomnosti chloroformu. Porézní vlákna obsahovala póry kruhového tvaru a distribuce jejich velikostí byla široká. Průměrné velikosti pórů u všech vláken nebyly významně odlišné. Nicméně hustota pórů ve vláknech se zvyšovala s rostoucím poměrem PLA ve směsi.



Obr. 10 – SEM snímky porézních PGA vláken připravených extrakcí PLA ze směsí: (a) PGA/PLA (7/3), (b) PGA/PLA (5/5), (c) PGA/PLA (3/7). [You a kol. (2005)]

2.9.2 Příprava porézních vláken prostřednictvím tepelné degradace jedné ze složek bikomponentního systému

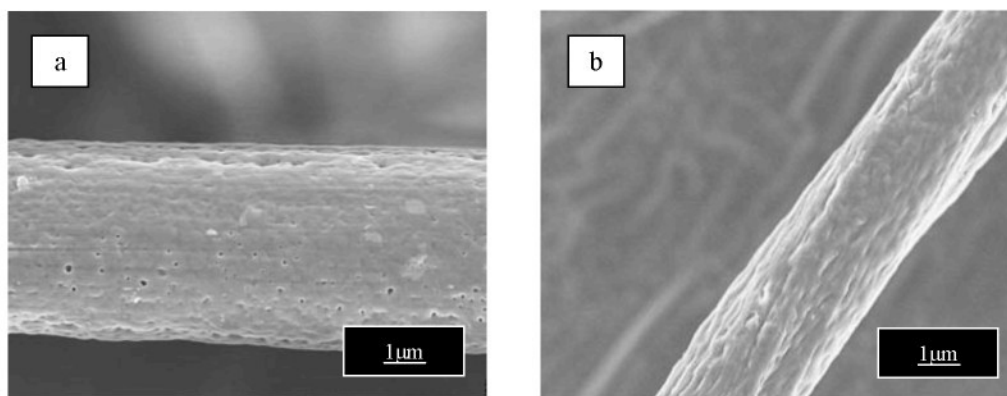
Studie Hana a kol. (2004) vychází z přípravy porézních vláken extrakcí jedné ze složek bikomponentního systému. Extrakce pomocí tepelné degradace byla aplikována na bikomponentní vlákna připravená elektrostatickým zvlákňováním z polymerní směsi polyeterimidu (PEI) a poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerátu (PHBV).

Pro rozpouštění polymerů a následnou přípravu polymerních roztoků byl zvolen chloroform. Nejprve byly připraveny roztoky čistých polymerů s hmotnostní koncentrací 23 % pro PEI a 21 % pro PHBV. Tyto roztoky byly poté míšeny v hmotnostních poměrech 75/25, 50/50 a 25/75 PEI/PHBV. Zvlákňování směsí probíhalo z jehly při aplikaci elektrického napětí 15 kV a vzdálenosti kolektoru od špičky jehly 15 cm.

Elektrostatické zvlákňování polymerních směsí probíhalo ze všech připravených směsí a průměry vznikajících vláken se pohybovaly v rozmezích od 2,6 do 15,1 μm . Při zvlákňování směsí roztoků s vyšším obsahem PHBV vznikala vlákna s menšími průměry. Pro získání porézní struktury bylo využito extrakce méně stabilní komponenty účinkem tepelné degradace. Vhodným kandidátem tepelné degradace byl pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) stanoven PHBV. TGA zároveň stanovila optimální teploty vhodné pro proces degradace, a to 210 $^{\circ}\text{C}$ a 240 $^{\circ}\text{C}$.

Většina podílu PHBV z PEI/PHBV vláken degradovala při teplotě 210 $^{\circ}\text{C}$ během 90 minut a při teplotě 240 $^{\circ}\text{C}$ během 10 minut, přičemž podíl PEI zůstal bez známek degradace. Výsledky studie prokázaly, že porézní struktury bylo dosaženo pouze

v případě směsí PEI/PHBV v hmotnostních poměrech 75/25 a 50/50 při působení teploty 210 °C. Získaná porézní vlákna jsou zobrazena na obr. 11.



Obr. 11 – SEM snímky PEI/PHBV vláken po tepelné degradaci při 210 °C: (a) PEI/PHBV v hm. poměru 75/25, (b) PEI/PHBV v hm. poměru 50/50. [Han a kol. (2004)]

2.9.3 Porézní vlákna připravená elektrostatickým zvlákňováním při změně teploty sběrného kolektoru

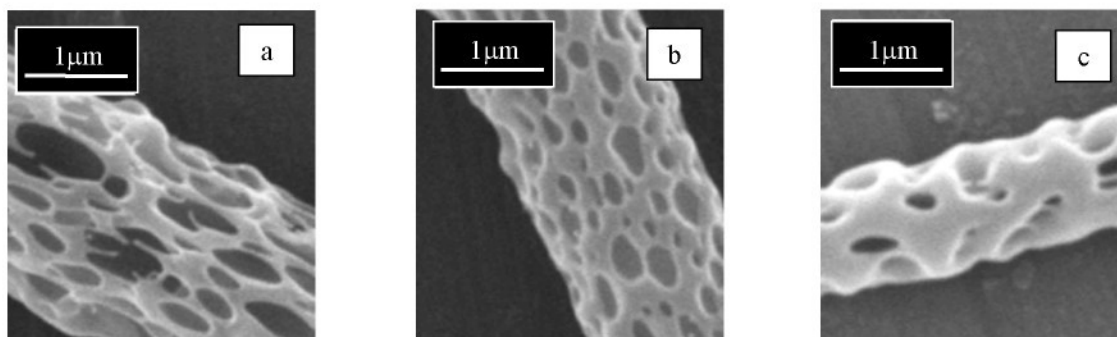
Kima a kol. (2005) se zabývali vlivem teploty sběrného kolektoru při tvorbě porézních vláken během elektrostatického zvlákňování. Ve studii byly sledovány některé parametry porézní struktury vláken, jako jsou velikost pórů, hloubka pórů, tvar pórů a jejich distribuce.

Pro přípravu vláken byly použity tři různé polymery, a to kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), polyvinylacetát (PVAc) a PS. PLLA a PVAc byly rozpuštěny v MC při koncentraci 3,5 a 10 hm.%. PS byl rozpouštěn v THF při koncentraci 25 hm.%.

Elektrostatické zvlákňování probíhalo z jehly a vznikající vlákna se ukládala na sběrný kolektor, jehož teplota byla měněna. Z tohoto důvodu bylo zvlákňovací zařízení navíc vybaveno regulátorem teploty, který umožňoval udržovat stálou teplotu celé plochy kolektoru. Celá zvlákňovací sestava byla uzavřena do vakuového exsikátoru za účelem udržování konstantní teploty a vlhkosti.

Ze studie Kima a kol. (2005) vyplynulo, že morfologii elektrostaticky zvlákňovaných vláken PLLA, PS a PVAc silně ovlivňuje hodnota tlaku par nad rozpouštědly a teplota zesklnění polymeru. Tuto skutečnost potvrzují výsledky experimentu prováděného s PLLA. Pokud se PLLA vlákna usazovala na kolektor o teplotě 21 °C, na povrchu vláken se tvořily velmi malé póry. Po zvýšení teploty kolektoru na 40 °C vzrostla

i velikost pórů. Toto chování je možné přisuzovat již zmíněné hodnotě tlaku par nad rozpouštědly. Během elektrostatického zvlákňování se rozpouštědlo obvykle vypařuje v oblasti mezi elektrodou a sběrným kolektorem. Nicméně zbytky rozpouštědla uvnitř vlákna se mohou vypařovat vlivem kolektoru, který je zahřátý na určitou teplotu. Teplota, která může být pokládána za mezní při tvorbě pórů, je teplota skelného přechodu. V případě, kdy byl kolektor zahřátý na teplotu 70 °C, což je teplota vyšší než teplota zesklenní PLLA, docházelo ke zhroucení porézní struktury. Výsledky studie také ukázaly, že se zvyšující se teplotou kolektoru se tvar pórů blíží k dokonalému kruhu, jak je vidět na obr. 12. Podobných závěrů bylo dosaženo i v případě elektrostatického zvlákňování polymerních roztoků PS a PVAc.



Obr. 12 – SEM snímky PLLA vláken připravených elektrostatickým zvlákňováním s různou teplotou sběrného kolektoru: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 70 °C. [Kim a kol. (2005)]

2.9.4 Princip tvorby porézní struktury uvnitř polymerních filmů

Práce Bakera (1991) popisuje tvorbu pórů uvnitř polymerního filmu pomocí metody odpařování rozpouštědla z rozpouštědlové směsi. Tato technika byla jednou z nejčasnějších metod využívanou v letech 1930, kdy byla nejvíce rozpracována Elfordem (1937) a Ferrym (1936). V nejjednodušším pojetí lze metodu vysvětlit na základě rozpouštění polymeru ve dvousložkové soustavě obsahující rychle se odpařující rozpouštědlo a pomalu se odpařující srážedlo. Takto připravený polymerní roztok je rozlit na skleněnou desku. Tím, jak se dobré rozpouštědlo rychle odpařuje, je polymerní roztok obohacován o srážedlo, které se odpařuje méně ochotněji. Odpařování takovéto směsi rozpouštědel způsobí tvorbu pórů uvnitř filmu. Při této metodě je možné měnit dva základní faktory ovlivňující porozitu a velikost pórů, a to (i) objemový poměr srážedla vůči rozpouštědlu a (ii) koncentraci polymerního roztoku. Dále je při této metodě velmi důležité, aby srážedlo bylo nekompatibilní

s polymerem. V případě, že část srážedla je s polymerem kompatibilní, dochází k tomu, že zbytky této složky opět rozpouštějí polymer a to způsobuje kolaps porézní struktury. Výsledkem je pak spíše smršťená fólie než porézní film.

Na podobném principu je založena i studie Chena a kol. (1992), která vyšetřuje princip vzniku porézního povrchu na polymerním filmu za použití systému rozpouštědlo-srážedlo. Autoři zvolili dvoustupňový přístup tvorby porézního filmu metodou rozpouštěcí a následně srážecí. Pro experiment byl použit polymerní film PMMA, který byl nejprve po různě dlouhou dobu (5-270 s) ponořen do chloroformu, který představoval rozpouštědlo. Následně byl tento film s částečně nabotnalým povrchem vyjmut z chloroformu a ponořen do různých druhů srážedel - methanolu a ethylétheru. Chemikálie byly voleny z důvodu jejich mísitelnosti s chloroformem, ale zároveň se chovaly jako srážedla vůči polymeru. Počáteční nabotnutí povrchu polymerního filmu v rozpouštědle a následné prudké vložení filmu do srážedla způsobilo vznik porézní struktury na jeho povrchu. Tento formující mechanismus je ve studii vysvětlen jako (i) částečné nabotnutí určitých oblastí na povrchu polymerního filmu a (ii) prudká extrakce rozpouštědla, obsahující rozpuštěné polymerní řetězce, způsobená stykem se srážedlem. Pokud je totiž polymerní film ponořen do rozpouštědla, jeho povrchové oblasti mohou být chápány jako silně koncentrovaný polymerní roztok, obsahující jak rozpuštěné, tak i zapletené polymerní řetězce, připojené k povrchu filmu. Pokud je následně rozpouštědlo nahrazováno srážedlem, zapletené polymerní řetězce mají daleko vyšší tendenci se navzájem více sdružovat v porovnání s molekulami srážedla. Pokud k náhradě rozpouštědla za srážedlo dochází velmi pomalu, pak zapletené polymerní řetězce v povrchové vrstvě filmu mají delší čas pro tvorbu kompaktního filmu, což vede k tvorbě hladkého povrchu. V opačném případě, kdy k náhradě dochází velmi rychle, řetězce se spolu sdružují za vzniku nespojitě struktury, která vyústí ve vznik pórů. Ve studii byla srážedla a rozpouštědla pro daný polymer určována na základě znalosti Hildebrandového parametru rozpustnosti. K experimentu byla použita dvě srážedla, z nichž jedno vykazovalo polární charakter (methanol) a druhé nepolární (ethyléther). Obě srážedla jsou kompletně mísitelná s chloroformem. Polymerní film byl nejprve ponořen do chloroformu a následně do methanolu nebo ethylétheru. Výsledkem byly dva porézní filmy, z nichž každý vykazoval rozdílné chování, co se týče hydrofilního a hydrofobního charakteru. Film vytvořený následným ponořením do methanolu

vykazoval hydrofilní charakter na rozdíl od filmu ponořeného do ethylétheru. Hydrofilní a hydrofobní charakteristiky byly testovány množstvím naabsorbované vody nebo oktanu na povrchu polymerního filmu. V případě porézního filmu vytvořeného ponořením do ethylétheru docházelo k vysoké absorpci oktanu na jeho povrchu. V případě filmu vytvořeného ponořením do methanolu docházelo k vysoké absorpci vody. Závěrem této studie byla příprava porézního filmu za pomoci systému rozpouštědla/srážedla. Pokud k extrakci rozpouštědla docházelo rychle, pak vznikl porézní film. Pokud byla extrakce příliš pomalá, pak ke vzniku pórů nedocházelo. Povrchové vlastnosti porézního filmu silně závisely na povaze použitého srážedla. Povrchy připravené pomocí polárních srážedel vykazovaly hydrofilnější charakter v porovnání s použitím nepolárních srážedel. Tato vlastnost byla vysvětlena na základě změny uspořádání povrchových polymerních řetězců v závislosti na povaze srážedla.

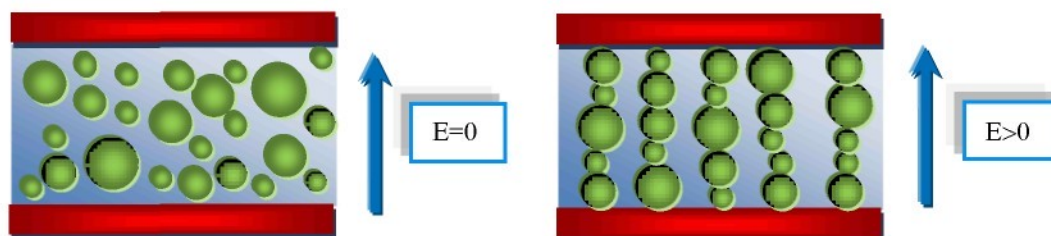
Třetí studie také zanechala několik inspirací pro následné experimenty vedoucí k tvorbě porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Ve studii se Guo (1994) zaměřil na měnící se vlastnosti polymerních filmů připravených z ethylcelulózy, u kterých byla při výrobě použita voda jako srážedlo. Kromě toho byla u ethylcelulóзовých filmů vyšetřována morfologie, porozita a vlastnosti důležité pro transport léčiv. Zjištěním bylo, že díky vlastnostem silných vodíkových můstků vody je proces rozpouštění a míchání ethylcelulózy s ethanolem (rozpuštědlem) dramaticky měněn. Ve studii byl pro predikci rozpouštědla a srážedla použit Hildebrandův parametr rozpustnosti. Pro tvorbu filmů byl připravován 2 až 4 %-ní roztok ethylcelulózy v ethanolu, ethanolu/vodě (9/1 obj.) a ethanolu/vodě (8/2 obj.). Ze studie vyplynulo, že rozdíl rozpustnostních parametrů vody a ethanolu je velmi vysoký spolu s vysokým rozdílem odpařování vody a ethanolu. Tato skutečnost mohla vyvolat fázovou separaci polymerního roztoku při formování filmu. Dále experiment ukázal, že porozita ethylcelulóзовých filmů vzrůstala s rostoucím obsahem vody v použité směsi, což zvýšilo propustnost polymerního filmu pro léky. Závěrem se v této studii podařilo připravit porézní ethylcelulóзовý film vhodný pro řízené doručování léčiv. Nejpodstatnějším zjištěním bylo, že vysoký rozdíl parametrů rozpustnosti mezi srážedlem a rozpouštědlem spolu s vysokým rozdílem jejich těkavostí, hraje značnou roli při tvorbě porézních filmů. Čím je tento rozdíl větší, tím je tvorba porézní struktury snadnější.

2.10 Účinek vnějšího elektrického pole na viskozitní chování polymerních roztoků

Účinek vnějšího elektrického pole na dynamiku polymerních řetězců v roztoku byl prvně uveřejněn Pricem a kol. (1995). Tento jev byl vysvětlen na základě elektro-reologického efektu.

2.10.1 Elektro-reologický (ER) efekt

ER efekt lze vysvětlit následovně. Pokud je na suspenzi obsahující dielektrické částice rozptýlené v nepolární kapalině aplikováno elektrické pole, pak dochází k dramatickému nárůstu viskozity. V případě použití velmi vysokého elektrického pole může dokonce dojít ke ztuhnutí suspenze. ER efekt nastává díky samovolnému uspořádání dielektrických částic, jež je způsobeno vzájemným ovlivňováním jednotlivých dipól-dipól interakcí. ER efekt je obecně pozorován v různorodých směsích sestávajících z rozptýlených polarizovatelných tuhých částic v izolující kapalině, což je možné vidět na obr. 13.



Obr. 13 – ER efekt rozptýlených polarizovatelných tuhých částic v izolující kapalině

2.10.2 ER efekt u polymerních roztoků

V práci Price a kol. (1995) byl zkoumán roztok PS při aplikaci vnějšího, stejnosměrného elektrického pole. Pozorováním autoři došli k závěru, že roztok PS zvyšoval jednak svou viskozitu, tak i konstantu difuzního koeficientu. Difuzní koeficient $\underline{D}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] je číselně roven látkovému množství difundující složky, které projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu.

Teoretický model objasňující ER chování ohebných polymerních řetězců nebo účinek elektrického pole na jejich pohyb nebyl v této studii objasněn. Autoři předpokládali, že původ pozorovaného chování polymerních řetězců při aplikaci vnějšího elektrického pole je v podstatě stejný, jako u disperzí obsahujících pevné, polarizovatelné částice. V přítomnosti elektrického pole vzniká polarizační efekt, který je závislý na rozdílu permitivit mezi polymerními řetězci a rozpouštědlem a zároveň závisí na velikosti a směru aplikovaného elektrického pole. V případě ohebných polymerních řetězců, polem vyvolaná polarizace je ovlivněna velikostí inter- a intra-molekulárních interakcí, které jsou odlišné v důsledku použití různých typů rozpouštědel.

Ve srovnání s nejčastěji prováděnými studiemi, autoři při experimentu využili dvě rozpouštědla lišící se hodnotou permitivity, a to THF o permitivitě 7,58 a toluen o permitivitě 2,38. V těchto rozpouštědlech byl rozpuštěn PS o permitivitě 2,56. Ve studii byl pro porovnání těchto dvou systémů využit poměr β vycházející z permitivit rozpouštědel ϵ_s [-] a polymeru ϵ_p [-] (59), který dosahoval hodnot -0,28 pro THF/PS a 0,025 pro systém toluen/PS.

$$\beta = \frac{\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_s} - 1\right)}{\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_s} + 2\right)} \quad (59)$$

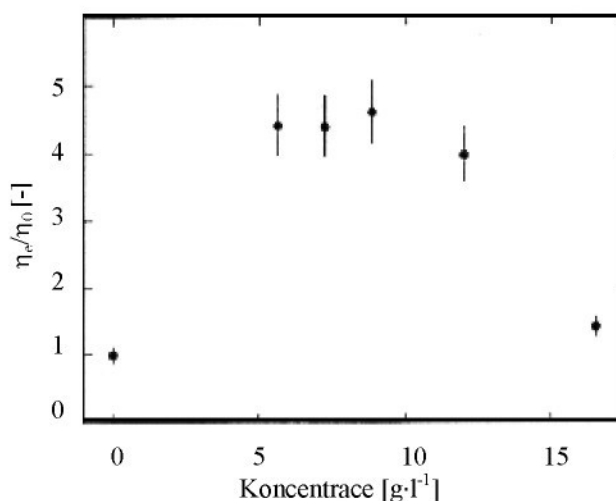
Pro disperze obsahující sférické částice, je nejjednodušší polarizační model stanoven poměrem relativní elektrické síly F_e a termodynamické síly F_T daného systému, viz rovnice (60). Tento poměr silně závisí na průměru částic σ [m], teplotě systému T [K], intenzitě elektrického pole E [V·m⁻¹] a jednotlivých permitivitách disperzního systému ϵ_p a ϵ_s [-].

$$\frac{F_e}{F_T} = \frac{\epsilon_p \cdot \epsilon_s \cdot \sigma^3 \cdot \beta^2 \cdot E^2}{k_B \cdot T} \quad (60)$$

Ačkoliv tato rovnice není nejvhodnější pro popis chování polymerního řetězce, lze si představit jakousi náhradu průměru částic σ za gyrační poloměr polymerního klubka. Výslednicí poměru zápasících sil v této rovnici například pro PS v THF

při teplotě 294 K, gyračním poloměru polymerního klubka 200 nm a intenzitě elektrického pole $500 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ je hodnota 2,6.

Významnost inter-molekulárních sil zprostředkovaných molekulami rozpouštědla ovlivňující ER efekt při aplikovaném elektrickém poli je odvozena od koncentrace polymerního roztoku. Ve velmi zředěných systémech, kde je poměr viskozit η_e/η_o polymerního roztoku v přítomnosti a absenci elektrického pole velmi nízký, jsou polymerní řetězce od sebe značně odděleny molekulami rozpouštědla. S rostoucí koncentrací tento viskozitní poměr roste do té doby, než dosáhne svého maxima a následně s dalším zvyšováním koncentrace roztoku progresivně klesá, až se přiblíží k jednotce, jak je vidět v grafu 13. Tento pokles viskozitního poměru nastává tehdy, když se polymerní klubka začnou znatelně překrývat. V ten okamžik je zaznamenán pouze minimální ER efekt.



Graf 13 – Vliv koncentrace na viskozitní poměr η_e/η_o roztoků PS v THF při aplikaci vnějšího elektrického pole o intenzitě $600 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$. [Price a kol. (1995)]

Tato skutečnost se jeví jako značně důležitá a z toho důvodu byly ve studii porovnávány tři druhy roztoků: (i) zředěné, (ii) částečně zředěné a (iii) koncentrované. Ačkoliv tyto tři formy roztoků nejsou definovány pevnými hranicemi, je možné je odhadnout z prahové koncentrace roztoků určené hodnotami c^* a c^{**} . Při přechodu od zředěných k částečně zředěným roztokům dochází k významnému překrývání polymerních klubek. Nicméně polymerní roztok je stále ještě charakterizován značnými rozdíly v hustotě výskytu polymerních klubek. Četnost těchto rozdílů se vzrůstající koncentrací

polymerního roztoku klesá. Ve studii Price a kol. (1995) dosahovala c^* hodnoty 0,9 až 1,4 g·l⁻¹ při rozpuštění PS v THF a c^{**} hodnoty větší než 50 g·l⁻¹.

Maximální viskozitní poměr η_e/η_o byl zjištěn při koncentracích polymerního roztoku 7 až 9 g·l⁻¹. Při vyšších koncentracích viskozitní poměr dosahoval hodnoty jedna. Toto zjištění lze vysvětlit na základě vzájemného se překrývání polymerních klubek. V tomto případě dochází ke vzniku stínícího efektu, který snižuje sílu polarizace indukovanou elektrickým polem u individuálních klubek. Je tomu tak proto, že polymerní řetězce jsou ovlivňovány okolními klubky.

Ve výše uvedené studii bylo také prokázáno, že dynamický rozptyl světla (DLS) je vhodná a dostatečně citlivá metoda pro zkoumání vlivu polarizace na pohyb polymerních řetězců. DLS technika byla rozsáhle využita pro studium difuzního koeficientu D a pohybu polymerních řetězců uvnitř polymerního roztoku. D byl pomocí této metody zjišťován na základě znalosti velikosti rozptylu světla q [m⁻¹], viz rovnice (61), kde Γ [s⁻¹] značí Decayovu konstatnu.

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (61)$$

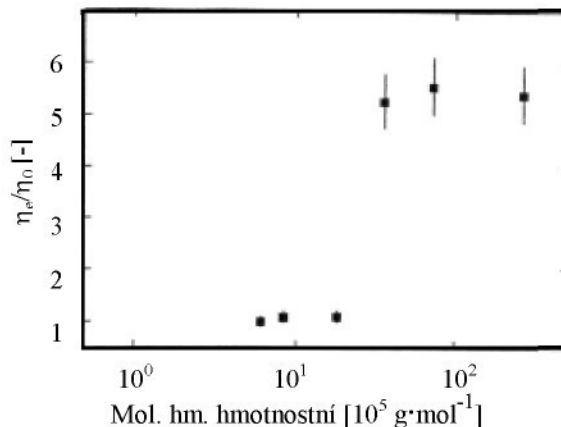
Výsledky získané z DLS ukázaly, že Γ roste se zvyšující se intenzitou elektrického pole a mol. hmotností polymeru. Toto chování je přisuzováno silným interakcím vyvolaným polarizací, která je indukována elektrickým polem. Vnitřní propojování polymerních řetězců vytváří vratnou sílu, která směřuje k potlačování prudkých koncentračních výkyvů generovaných tepelnými silami. Z toho důvodu dochází k vzrůstu průměrné rychlosti pohybu polymerních klubek skrz definovanou plochu. Vysvětlení se zdá být schůdné i pro objasnění skutečnosti, že interakce uvnitř polymerních klubek jsou zodpovědné za ER efekt polymerních roztoků a DLS může hrát důležitou roli při vyšetřování ER mechanismů.

Poměr Decayových konstant Γ_e/Γ_o v přítomnosti a absenci elektrického pole ve studii vzrůstal s rostoucí koncentrací polymerního roztoku a pak začal klesat k hodnotě jedné. Stejný průběh chování byl pozorován i u viskozitního poměru η_e/η_o . Minimálních hodnot Γ_e/Γ_o bylo dosaženo ve velmi zředěných roztocích. Tento fakt znovu podporuje argument, že intermolekulární interakce jsou zapojené do zvyšování rychlosti pohybu polymerních řetězců. Očividně, vysoká hodnota D souvisí s translačním pohybem silně

interagujících polymerních klubek. Pokles poměru $\underline{I_e/I_o}$ při vyšších koncentracích roztoku může být přisuzován vzájemnému se překrývání polymerních klubek a tím následně vytvořenému stínícímu efektu.

Výsledky studie dále naznačily, že maximálního poměru $\underline{I_e/I_o}$ bylo dosaženo při daleko nižších koncentracích ($0,35 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), než tomu bylo v případě poměru $\underline{\eta_e/\eta_o}$ ($8,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Tato skutečnost vypovídá o tom, že experiment DLS byl prováděn bez přítomnosti smykového namáhání, na rozdíl od měření viskozit metodou válec-válec. Během měření pomocí DLS se totiž může v polymerním roztoku uplatňovat větší pravděpodobnost vzniku slabých asociací ve směru elektrického pole.

Autoři ve studii pozorovali silnou závislost ER efektu na síle elektrického pole pouze u PS s vysokou molekulovou hmotností. Roztoky připravené z nízkomolekulárního PS žádný ER efekt nevykazovaly, což je patrné z grafu 14. Důvodem je převaha termodynamických sil nad silami elektrickými vyvolanými polarizací. Toto chování může být vysvětleno rovnicí (60).

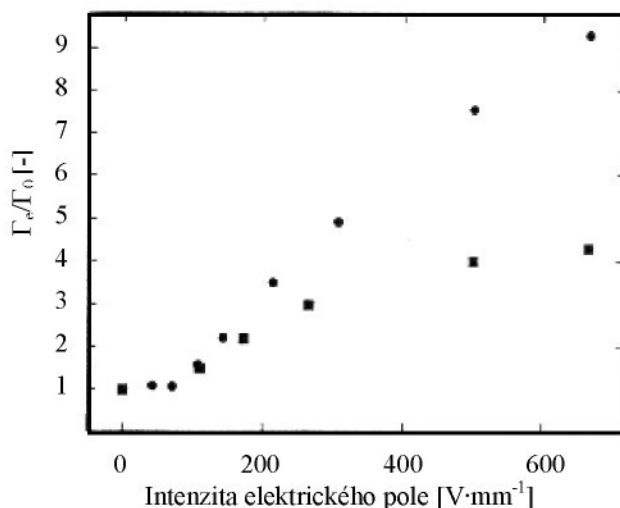


Graf 14 – Závislost viskozitního poměru η_e/η_o na mol. hmotnosti PS rozpuštěného v THF při aplikaci vnějšího elektrického pole o intenzitě 667 V/mm . [Price a kol. (1995)]

Ze shrnutých výsledků studie plyne, že relativní velikost změn viskozity a $\underline{D}$ polymerních řetězců v roztoku v přítomnosti a absenci elektrického pole závisela na molární hmotnosti polymeru, koncentraci roztoku a intenzitě elektrického pole.

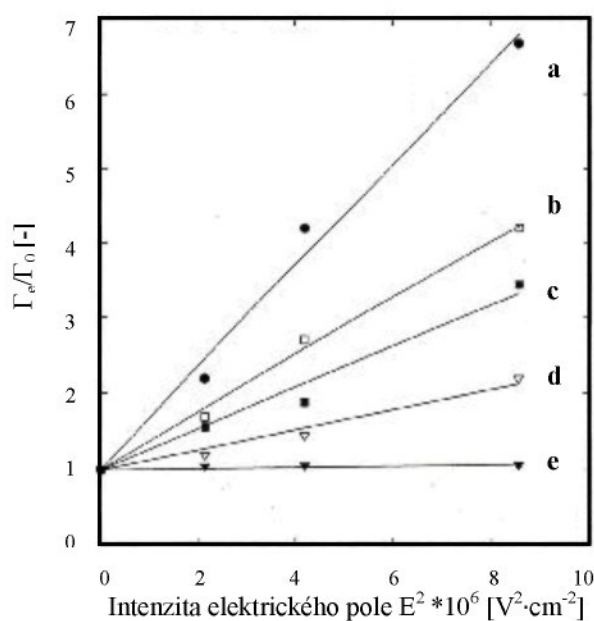
Dalším zajímavým zjištěním byl naměřený rozdíl ER efektu v závislosti na použitém typu rozpouštědla. Jak ukazuje graf 15, daleko vyšší ER efekt byl naměřen u roztoků PS

rozpuštěného v THF v provnání s roztokem PS rozpuštěným v toluenu. Tento vyšší efekt byl zaznamenán až při vyšších intenzitách elektrického pole ($200 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$).



Graf 15 – Závislost poměru Decayových konstant Γ_e/Γ_0 na intenzitě elektrického pole pro roztoky PS v: (●) THF a (■) toluenu. [Price a kol. (1995)]

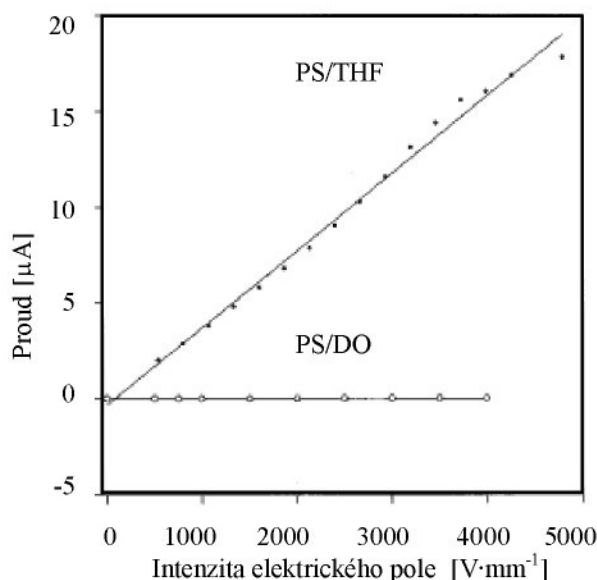
Rozdílné chování polymerního roztoku v přítomnosti vnějšího elektrického pole bylo zaznamenáno i ve studiích Wang a Huanga (1997) a Sun a Wang (1999). Ti ve své práci použili PS rozpuštěný v THF, DO a jejich směsích. Rozdílnost rozpouštědel THF a DO je patrna hned na první pohled. V případě THF se jedná o polární a v případě DO o nepolární rozpouštědlo. Přestože řetězce PS mají samy o sobě zanedbatelný dipólmoment, dokáží při rozpouštění získat dipólmomenty od molekul THF. Autoři pro své experimenty využili polymerních roztoků s koncentrací blízké c^{**} , kdy právě dochází k překrývání jednotlivých polymerních klubek v roztoku. Na jednotlivé polymerní roztoky bylo aplikováno vnější, stejnosměrné elektrické pole. Míra pohybu polymerních řetězců v roztoku byla opět vyšetřována metodou DLS. V případě THF, relaxační míra pohybu polymerních řetězců PS v souladu s mírou rozptylu světla vzrůstala se vzrůstající intenzitou elektrického pole. Nicméně v případě DO bylo zjištěno, že intenzita elektrického pole neměla na výsledky získané z DLS žádný vliv. Míra pohybu polymerních řetězců PS v případě směsi THF/DO závisela na obsahu THF v roztoku, viz graf 16.



Graf 16 – Závislost poměru Decayových konstant Γ_e/Γ_o na intenzitě elektrického pole roztoků PS v: (a) čisté THF, (b) THF/DO 80/20 obj., (c) THF/DO 46/54 obj., (d) THF/DO 36/64 obj., (e) čisté DO. [Wang a Huang (1997)]

V případě aplikace vnějšího elektrického pole na polymerní roztok vzniká síla, která je úměrná dvěma veličinám. Jednou z nich je úsekový elektrický dipól rozpuštěných PS řetězců, a druhou je místně vznikající pole vztahující se k vnějšímu elektrickému poli o intenzitě E . Tato celková síla je pak dána součtem Brownovských pohybů řetězců, které jsou odpovědné za vznik polarizačního proudu při aplikaci vnějšího elektrického pole. Tento efekt zdůvodňuje částečný nárůst proudu, naměřený při aplikaci vnějšího elektrického pole a zbytek je připisován polarizačnímu proudu vznikajícího příspěvkem THF. Vzájemné ovlivňování polarizačního proudu spolu s rozpuštěnými PS řetězci ovlivňuje dynamiku polymerních řetězců. Nicméně, s rostoucí koncentrací PS řetězců dochází k přechodné tvorbě sítě a interakce vznikajících dipólmomentů v síti spolu s polarizačním proudem nevyústí v pohyb polymerních řetězců. Výsledkem je, že PS segmenty jsou polarizačním proudem méně ovlivňovány. Z tohoto důvodu má intenzita elektrického pole nižší účinnost na difúzi PS řetězců v polymerním roztoku při jeho vzrůstající koncentraci. Na druhou stranu, v systému PS/DO jsou PS řetězce rozpouštěny molekulami rozpouštědla bez dipólmomentů. Výsledkem je, že v tomto systému nevzniká žádný polarizační proud a skrz takovýto polymerní roztok neteče žádný elektrický proud. Následkem

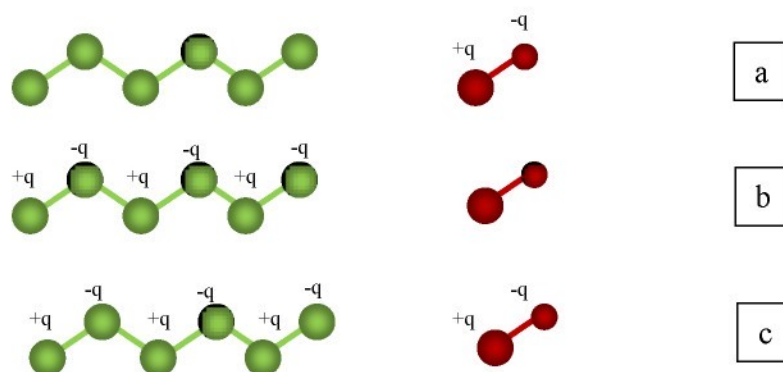
toho dochází ke vzájemnému ovlivňování rozpuštěných PS řetězců s molekulami DO při aplikaci vnějšího elektrického pole pouze díky vyššímu uspořádání dipólového momentu. Takový indukovaný dipólový efekt je nezávislý na intenzitě elektrického pole a ER efekt je v tomto roztoku zanedbatelný, což dokazuje graf 17.



Graf 17 – Závislost naměřeného proudu na intenzitě elektrického pole pro polymerní roztoky PS/THF a PS/DO. [Sun a Wang (1999)]

Souhrnně lze konstatovat, že autoři předložili experimentální výsledky zkoumající ER efekt v polymerních roztocích měřené metodou DLS. Pro experimenty byly vybrány roztoky PS v THF, DO a jejích směsích, které byly podrobeny působení stejnosměrného elektrického pole. Koncentrace polymerních roztoků se pohybovala v oblasti částečně-zředěných roztoků. Bylo zjištěno, že u PS roztoků připravených ze směsi THF/DO, difuzní koeficient pohybu polymerních řetězců rostl se zvyšující se intenzitou použitého elektrického pole. Dále bylo zjištěno, že ER efekt se zvětšoval s obsahem THF ve směsi THF/DO. Maximální ER efekt byl naměřen v roztocích PS připravených z čistého THF. Zanedbatelný ER efekt byl naměřen u roztoku PS rozpuštěného v čistém DO. Dále autoři v práci formulovali hydrodynamickou teorii založenou na Maxwelllovém tenzoru napětí, který je zodpovědný za účinek elektrického pole na rozdílné chování polymerního roztoku. Srovnání výpočtu s experimentem ukázalo, že interakce polymer-rozpouštědlo hrají v tomto případě velmi důležitou roli. Rozdílné chování polymerního roztoku v přítomnosti vnějšího elektrického pole bylo vysvětleno na základě rozdílu dipólmomentů mezi THF a DO.

V poslední zmíněné studii Chena a kol. (2001) byla simulována molekulární dynamika polymerních roztoků za pomoci vyšetřování pohybu polymerních řetězců v rozpouštědle při aplikaci vnějšího elektrického pole. Byly simulovány následující typy situací: polární a nepolární polymerní řetězce v polárním a nepolárním rozpouštědle, viz obr. 15.



Obr. 14 – Typy jednotlivých simulací vyšetřujících pohyb polymerních řetězců v rozpouštědle při aplikaci vnějšího elektrického pole: (a) nepolární polymerní řetězec s polárním rozpouštědlem, (b) polární polymerní řetězec s nepolárním rozpouštědlem, (c) polární polymerní řetězec s polárním rozpouštědlem

Práce vychází ze studií Wang a Huanga (1997) a Sun a Wanga (1999), z nichž vyplynuly velmi zajímavé závěry pro závislost ER efektu na molekulové hmotnosti polymeru, koncentraci polymerního roztoku, povaze rozpouštědla a intenzitě elektrického pole.

Pro simulaci ve studii Chen a kol. (2001) byla využita rovnice, ve které se kromě jiného objevovala i energie Van der Waalsových sil, která představuje vzájemné interakce mezi polymerním řetězcem a molekulami rozpouštědla. Vzájemný vztah, mezi efektem elektrického pole a pohybem polymerních řetězců spolu s molekulami rozpouštědla, byl vyjádřen jako součin intenzity elektrického pole a dipólmomentu rozpouštědla.

Simulace ukázala, že polární polymerní řetězce nebo polární molekuly rozpouštědla se mohou snadno při aplikaci elektrického pole samo-uspořádat. Tento ER efekt má za následek snížení $\underline{D}$ polymerních řetězců. Na druhou stranu, vnější elektrické pole může zrychlovat pohyb polárních částic ve směru jeho působení a tím zvyšovat možnost pohyblivosti polárních řetězců polymeru i molekul rozpouštědla. Následkem toho dochází k vzrůstu $\underline{D}$. Z uvedené skutečnosti vyplývá, že ER efekt je způsoben součtem dvou soupeřících a protichůdných faktorů.

V systému sestávajícího z *nepolárního polymeru a polárních molekul rozpouštědla* (obr. 14 (a)) dochází ke kumulaci molekul rozpouštědla okolo polymerních řetězců. U vysoce koncentrovaných polymerních roztoků dochází k vzrůstu $\underline{D}$ při aplikaci vnějšího elektrického pole. Tento jev indikuje, že polymerní řetězce jsou obaleny molekulami rozpouštědla a jejich mobilita hraje dominantní roli. Takto pohyblivé molekuly rozpouštědla nutí polymerní řetězce k pohybu, což způsobuje vzrůst $\underline{D}$. U částečně zředěných roztoků se při simulacích došlo k závěru, že $\underline{D}$ klesá se vzrůstající silou elektrického pole. Protože je koncentrace takového roztoku nižší, lze si snadno představit, že v systému je více polárních molekul rozpouštědla. Při aplikaci elektrického pole v takovémto systému hraje důležitější roli samo-uspořádávání molekul rozpouštědla v porovnání s jejich rostoucí pohyblivostí. To způsobuje vzrůst viskozity polymerního roztoku a zároveň pokles $\underline{D}$ polymerních řetězců. V případě zředěných roztoků sestávajících z *nepolárního polymeru a polárních molekul rozpouštědla* je koncentrace molekul rozpouštědla nejvyšší. U takového systému jsou interakce polymer-rozpouštědlo velmi slabé. Z toho důvodu samo-uspořádávání molekul rozpouštědla a vzrůst jejich pohyblivosti mají jen nepatrný vliv na $\underline{D}$ polymerních řetězců. Ze simulací dále vyplynulo, že $\underline{D}$ vzrůstá s klesající polaritou molekul rozpouštědla.

U systému sestávajícího z *polárního polymeru a nepolárních molekul rozpouštědla* (obr. 14 (b)) bude aplikované elektrické pole způsobovat samo-uspořádávání samotných řetězců polymeru. Pohyblivost nepolárních molekul rozpouštědla nebude elektrickým polem ovlivňována. Dominantním faktorem pro ovlivňování $\underline{D}$ bude vzájemné uspořádávání samotných polymerních řetězců. Simulace ukázala, že u zředěných roztoků dochází k poklesu $\underline{D}$ se vzrůstající silou elektrického pole. To je důsledkem samo-uspořádávání polymerních řetězců, které nejsou ovlivňovány vzájemnými interakcemi s molekulami rozpouštědla bránícími pohybu polymerních řetězců. U částečně zředěného systému je počet molekul rozpouštědla vyšší a interakce polymeru s rozpouštědlem jsou více četné. To znamená, že dochází k větší zábraně samo-uspořádávání polymerních řetězců. Proto dochází k tomu, že $\underline{D}$ není příliš ovlivňován vzrůstajícím elektrickým polem. V případě koncentrovaného systému je koncentrace polymeru nejvyšší v porovnání s předchozími systémy. U takového roztoku bylo zjištěno, že interakce mezi polymerem a rozpouštědlem zabraňují uspořádávání polymeru a tato skutečnost vyvolává vzrůst $\underline{D}$ polymerních řetězců.

Posledním zkoumaným systémem byl roztok sestávající z *polárního polymeru a polárních molekul rozpouštědla* (obr. 14 (c)). U tohoto systému je velice důležitým faktorem ovlivňujícím $\underline{D}$ samo-uspořádání jednak samotného polymeru, tak i molekul rozpouštědla. Simulace takového systému ukázaly, že u koncentrovaných a částečně zředěných roztoků se tyto dva faktory samo-uspořádání vzájemně vyrušily. Důsledkem je velmi malý efekt elektrického pole na $\underline{D}$ polymerních. U zředěného systému bylo pozorováno pouze mírné zvýšení $\underline{D}$.

Simulace ukázala, že pohyb polymerního řetězce je vysoce citlivý na (i) polaritu polymeru a rozpouštědla, (ii) intenzitu elektrického pole a (iii) koncentraci polymerního roztoku. Simulace, která byla v práci studována, odpovídala experimentálně naměřeným hodnotám pomocí metody DLS.

3 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ZAŘÍZENÍ A SOFTWARE

Následující kapitoly informují o chemikáliích použitých v experimentální části. Dále zahrnují stručné pojednání o použitém zařízení a softwaru.

3.1 Použité chemikálie

3.1.1 Polymery

- **Kopolyester ethylentereftalát/kyselina mléčná (PET/PLA)**

PET/PLA je biodegradabilní kopolymer připravený na Vysoké škole chemicko-technologické (VŠCHT), Ústavu polymerů. Vzorky kopolymeru byly připraveny na základě odpadního polyethylentereftalátu z použitých nápojových lahví. Nejprve byla provedena acidolýza prané drtě z nápojových lahví pomocí vodného roztoku kyseliny mléčné. Následně byla provedena polykondenzace při 250 °C za katalýzy octanem zinečnatým a za postupného snižování tlaku pomocí soustavy vývěv. Připravené vzorky kopolyesteru PET/PLA byly charakterizovány pomocí viskozimetrických měření, viz tab. 6.

Tab. 6 – Vlastnosti kopolyesteru PET/PLA

Složení polymeru	Specifická viskozita [-]
PET/PLA	0,47

- **Polykaprolakton (PCL)**

Pro experimenty byl použit PCL o molekulové hmotnosti číselné 60 000 g·mol⁻¹ od fy Aldrich. Jedná se o biodegradabilní polyester s nízkou teplotou tání (~60 °C), který je typicky připravován katalytickou polymerizací s otevřením kruhu ε-kaprolaktonu při teplotě 140 až 150 °C. Jako katalyzátor se nejčastěji při reakci používá 2-ethylhexanoát cínatý. PCL je možné rozložit hydrolýzou esterové vazby i při fyziologických podmínkách, a proto lze tento polymer využít v implantační technice. Řadí se do skupiny netoxických, biodegradabilních a zároveň termoplastických polymerů. Využití PCL v medicíně bylo v některých zemích schváleno, a z toho důvodu může být využit například jako nosič léčiv například

ve formě tablet s postupným uvolňováním aktivní látky, nebo jako materiál pro chirurgické šití vnitřních orgánů, tzv. biodegradabilní chirurgické nitě. Tento polymer je také vhodným kandidátem pro výrobu scaffoldů využívaných ve tkáňovém inženýrství.

▪ **Polyvinylbutyral (PVB)**

Pro experiment byl použit PVB Mowital B60H od fy Kuraray. Dynamická viskozita 10 %-ního roztoku v ethanolu je udávána jako 160-260 mPa·s. Jeho příprava spočívá v acetalizaci polyvinylalkoholu s butyraldehydem. Jedná se o polymer, který je nejčastěji využíván v aplikacích vyžadujících dobrou adhezi k povrchům, houževnatost, optickou transparentnost a dobrou ohebnost. Nejvíce je využíván pro výrobu čirých pružných fólií s vysokou pevností.

3.1.2 Rozpouštědla

Použitá rozpouštědla v experimentální části a jejich základní vlastnosti lze nalézt v tab. 7. Všechna použitá rozpouštědla byla zakoupena od fy Aldrich nebo Lachema.

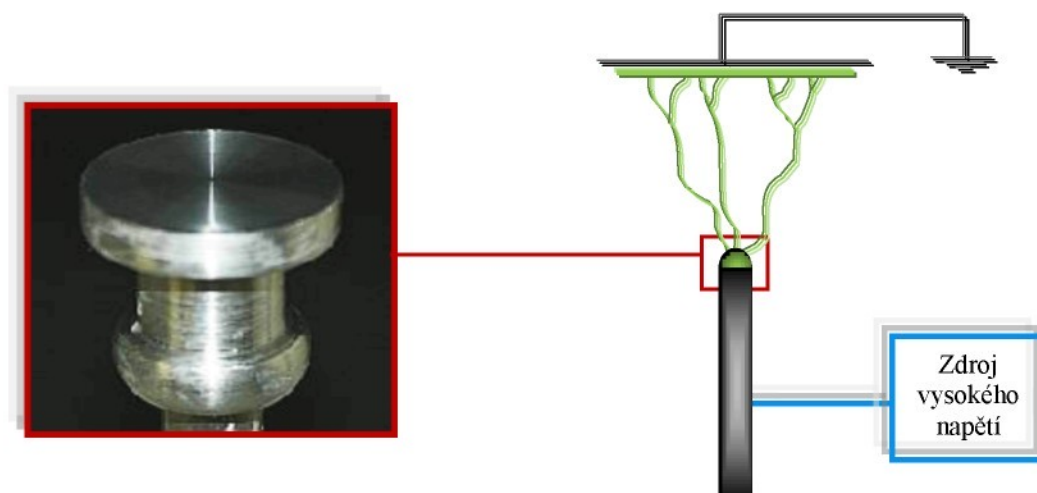
Tab. 7 – Vlastnosti použitých rozpouštědel; permitivita a tlak páry nad rozpouštědlem [Vohlídal a kol. (1999)]; *povrchové napětí měřené bublinkovou metodou, viz kapitola 3.2.2

Typ rozpouštědla	Permitivita (25°C) [-]	Tlak páry nad rozpouštědlem (25°C) [kPa]	Povrchové napětí (21°C)* [mN·m ⁻¹]
Chloroform	4,8	25,97	23,7
DMSO	46,7	0,08	42,1
Fenol	9,8	0,055	-
Isopropanol	19,9	6,02	-
THF	7,6	26,27	25,1
Ethylacetát	1,4	12,27	20,9
DMA	37,8	0,17	34,5
DMF	36,7	0,49	35
Kys. octová	6,2	2,06	-
Ethanol	24,6	7,97	-
Methanol	32,7	16,67	-
Buthanol	17,5	0,824	-
Toluen	3,8	3,8	-
Nitrobenzen	0,04	0,038	-
1,2-dichlorethan	2,06	11,11	29,7
Aceton	20,7	24,23	21

3.2 Použitá zařízení

3.2.1 Zařízení pro elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků

Pro elektrostatické zvlákňování a pozorování chování rozpouštědel v elektrostatickém poli bylo využito zařízení, které je zobrazeno na obr. 15. Jde o laboratorní zvlákňovací zařízení využívající vysokého stejnosměrného elektrického napětí. Polymerní roztoky nebo rozpouštědla byla dávkována na přídavnou elektrodu o poloměru 3,5 cm. Roztoky byly následně z povrchu této elektrody zvlákňovány účinkem elektrického napětí. Vlivem tohoto napětí mezi elektrodou a uzemněným kolektorem vznikaly na povrchu polymerního roztoku tzv. Taylorovy kužele, ze kterých byla následně produkována submikronová vlákna. Pro pozorování chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli byla využita stejná elektroda, na kterou byl dávkován pokaždé stejný objem rozpouštědel. Chování rozpouštědel v elektrostatickém poli bylo vizuálně zaznamenáváno pomocí digitálního fotoaparátu. Byla sledována doba setrvání rozpouštědel na elektrodě a počet vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědla při aplikaci stejnosměrného elektrického pole.



Obr. 15 – Schéma zařízení použitého při elektrostatickém zvlákňování polymerních roztoků se speciální přídavnou elektrodou

3.2.2 Měření povrchového napětí rozpouštědel

Povrchové napětí rozpouštědel bylo měřeno pomocí přenosného bublinkového tenziometru PocketDyne. Jedná se o přístroj pro rychlé a snadné určení dynamického povrchového napětí kapalin metodou měření tlaku v bublinkách. Přístroj měří tlak, který je potřebný k vytlačení bublinky z kapiláry do kapaliny. Během této procedury dosáhne tlak maximální hodnoty, který je ukazatelem povrchového napětí kapaliny.

Protože povrchové napětí kapaliny závisí na teplotě, byla teplota rozpouštědel měřena spolu s dynamickým povrchovým napětím. Tento způsob měření je vhodný pro zjišťování povrchových napětí čistých rozpouštědel.

3.2.3 Měření specifického povrchu vlákněných vrstev

Pro stanovení specifického povrchu a pórovité mikrostruktury některých nanovlákněných vrstev byl využit přístroj ASAP 2020 od společnosti Micromeritics. Testování vrstev probíhalo ve spolupráci s VŠCHT - Ústavem anorganické technologie.

ASAP 2020 je plně automatizované zařízení, které využívá sorpční techniky pro měření specifického povrchu a pórovité mezo- a mikrostruktury pevných látek. Skládá se ze dvou nezávislých vakuových systémů, z nichž jeden je určený pro analýzu vzorků a druhý pro úpravu vzorků, viz obr. 16. ASAP 2020 je vybaven přívody plynu a dvoupolohovým odplynovacím systémem. Pro měření je možný výběr z několika sorbatů (N_2 , Ar, Kr). V převážné většině případů je využívána adsorpční isoterma N_2 , ze které je posléze možné zjistit specifický povrch mezopórů např. pomocí metody Brunauer, Emmett, Teller (BET). Distribuce objemu a plocha mezopórů se určuje pomocí metody Barret, Joyner, Halenda (BJH). Rozsah přístroje umožňuje měření specifického povrchu od 0,1 do 3 000 $m^2 \cdot g^{-1}$ a průměru pórů od 0,35 do 300 nm (Zámotný, 2010).



Obr. 16 – Přístroj pro stanovení specifického povrchu a pórovité mikrostruktury nanovlákněných vrstev - ASAP 2020. [Zámotný (2010)]

3.2.4 Měření limitních viskozitních čísel polymerních roztoků

Pro měření limitních viskozitních čísel polymerních roztoků byl využit automatický viskozimetr Vistec VS 2004 Easy μ na půdě VŠCHT – Ústavu polymerů. Toto měření probíhalo v rámci týdenní odborné stáže.

Přístroj umožňuje viskozimetrické stanovení limitních viskozitních čísel polymerních roztoků a molární hmotnosti polymerů. Měření probíhá v Ubbelohdeho kapilárním viskozimetru, viz obr. 17. Přesnost termostatování lázně je 0,03 °C a průtokové doby polymerních roztoků skrze kapiláru jsou měřeny pomocí optických čidel s přesností 0,01 s. Data jsou shromažďována a automaticky zpracovávána softwarem Vistec.

Ubbelohdeho viskozimetr umožňuje stanovení limitního viskozitního čísla pomocí zředovací techniky, tj. měřením viskozit roztoků polymeru o různé koncentraci. Pokud jsou známy konstanty Markovy-Houwinkovy rovnice, je možno vypočítat viskozitně průměrnou molární hmotnost měřeného polymeru (Prokopová, 2009).

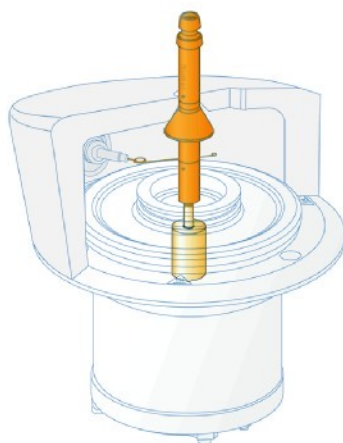


Obr. 17 – Přístroj pro měření limitních viskozitních čísel: (a) automatický viskozimetr Vistec VS 2004 Easy μ , (b) Ubbelohdeho kapilární viskozimetr. [Prokopová (2009)]

3.2.5 Měření reologických vlastností polymerních roztoků v přítomnosti a absenci elektrického pole

Pro měření reologických vlastností polymerních roztoků byl využit rotační reometr Physica MRC501 (Anton Paar) na půdě Akademie věd české republiky – Ústavu pro hydrodynamiku (AVČR - ÚPH).

Pro měření byly využity dvě geometrie, a to (i) soustava souosých válců bez účinku elektrického pole a (ii) systém souosých válců vybavený pro měření reologických vlastností polymerních roztoků s účinkem vnějšího elektrického pole, viz obr. 18. Experimenty týkající se zjišťování reologického chování PVB roztoků v přítomnosti a absenci vnějšího elektrického pole probíhaly v rámci dvoutýdenní odborné stáže přímo v AVČR - ÚPH.



Obr. 18 – Soustava souosých válců pro měření reologických vlastností polymerních roztoků v elektrickém poli

3.2.6 Vizualizace nanovláknenných vrstev

Pro vizualizaci nanovláknenných vrstev byl použit skenovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130. Nejprve bylo nutné nanovláknenné vrstvy předem pokovit a následně umístit do vakuové komory, aby dopadající elektronový svazek i odražené nebo vyražené elektrony nebyly rozptylovány srážkami s molekulami vzduchu. Úprava vzorku byla prováděna naprašováním tenké vrstvy zlata pomocí přístroje SCD 030.

3.3 Použitý software

- **Matlab R2006b** – program byl využit při napsání skriptu pro vyobrazení Hansenových třírozměrných grafů (viz kapitola 4.2.4)
- **ProSim Ternary diagram** – program byl využit pro vizualizaci Teasových grafů (viz kapitola 4.2.4)
- **Hoy solubility** – program byl využit pro výpočet složek HSP polymerů pomocí metody Hoya (viz kapitola 4.2.1)

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část je rozdělena do šesti hlavních kapitol zabývajících se studiem rozpouštědel při elektrostatickém zvlákňování, složkami HSP a jejich využitím při elektrostatickém zvlákňování. Jak bylo nastíněno v úvodu, experimentální část se skládá z následujících kapitol:

- Studium chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli (kapitola 4.1)
- Výpočet složek HSP použitých polymerů a rozpouštědel spolu s jejich grafickým vyhodnocením (kapitola 4.2)
- Využití HSP při snižování toxicity směsí rozpouštědel při elektrostatickém zvlákňování (kapitola 4.3)
- Využití HSP při přípravě porézních PCL a PVB vláken během elektrostatického zvlákňování (kapitola 4.4)
- Vliv HSP na viskozitu a reologické chování PVB roztoků a následně na průběh elektrostatického zvlákňování spolu s morfologií vzniklých vláken (kapitola 4.5)
- Vliv aplikace vnějšího elektrického pole na reologické chování polymerních roztoků PVB (kapitola 4.6)

4.1 Studium chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli

Elektrostaticky zvlákňované polymerní roztoky jsou připravovány v koncentracích 5 až 20 hm.%. Jak je vidět, tak podstatnou část roztoku tvoří rozpouštědlo. Z toho důvodu bylo v první části experimentu studováno chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli, a to z pohledu (i) doby setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrostatického pole a (ii) závislosti počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí.

4.1.1 Doba setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrostatického pole

V experimentu byly zjišťovány časy setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrostatického pole v závislosti na tlaku par nad rozpouštědlem p^{25} . Experiment byl prováděn pro získání základní představy o tom, v jakém rozsahu lze doby setrvání rozpouštědel v elektrostatickém poli řídit při zachování stejných podmínek experimentu pouhou záměnou rozpouštědla. Protože při elektrostatickém zvlákňování polymerních roztoků dochází k mohutnému odpařování rozpouštědel mezi zvlákňovací elektrodou a kolektorem, bylo zajímavé zjistit, v jakých časech k tomu dochází u čistých rozpouštědel.

Experiment probíhal tak, že na elektrodu (obr. 15) byl dávkován vždy stejný objem čistého rozpouštědla a aplikované napětí dosahovalo 30 kV při vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm. Byly měřeny časy, kdy došlo k úplnému spotřebování rozpouštědel z povrchu elektrody. Doba setrvání každého rozpouštědla na elektrodě byla měřena třikrát a výsledná hodnota je výsledkem jejich zprůměrnování (viz příloha 1). Pro experiment byla použita rozpouštědla uvedená v tab. 8.

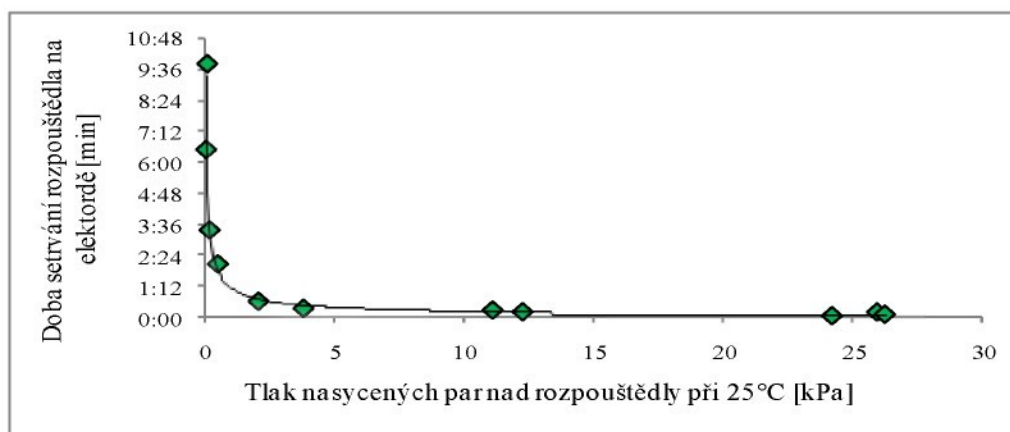
Tab. 8 – Použitá rozpouštědla a doby jejich setrvání na elektrodě

Testovaná rozpouštědla	Tlak páry nad rozpouštědlem při 25°C [kPa]	Doba setrvání na elektrodě [min]
1,2-dichlorethan	11,11	0:18:34
Chloroform	25,97	0:14:06
DMF	0,49	2:05:42
DMA	0,17	3:24:24
Ethylacetát	12,27	0:14:44
Aceton	24,23	0:05:34
THF	26,27	0:08:58
DMSO	0,08	9:50:12
Toluen	3,80	0:22:40
Nitrobenzen	0,04	6:31:09
Kys. octová	2,06	0:39:08

▪ **Vyhodnocení experimentu**

Při zapnutí zdroje vysokého napětí docházelo u čistých rozpouštědel nejprve k jejich okamžitému sprejování z povrchu elektrody doprovázeného odpařováním vznikajících mikrokapek. V grafu 18 a tab. 8 lze vidět závislost doby setrvání rozpouštědel

na elektrodě s měnící se hodnotou tlaku nasycené páry nad rozpouštědlem. Jak je vidět, s rostoucí hodnotou p^{25} se časy setrvání rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrického pole významně zmenšovaly. Stojí za povšimnutí, že při zachování stejných podmínek experimentu s pouhou změnou rozpouštědla se tyto časy pohybovaly v širokém rozsahu, a to přibližně od 5 s do 10 min (aceton, DMSO).



Graf 18 – Závislost doby setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrického pole na tlaku nasycených par nad rozpouštědly

4.1.2 Závislost počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí

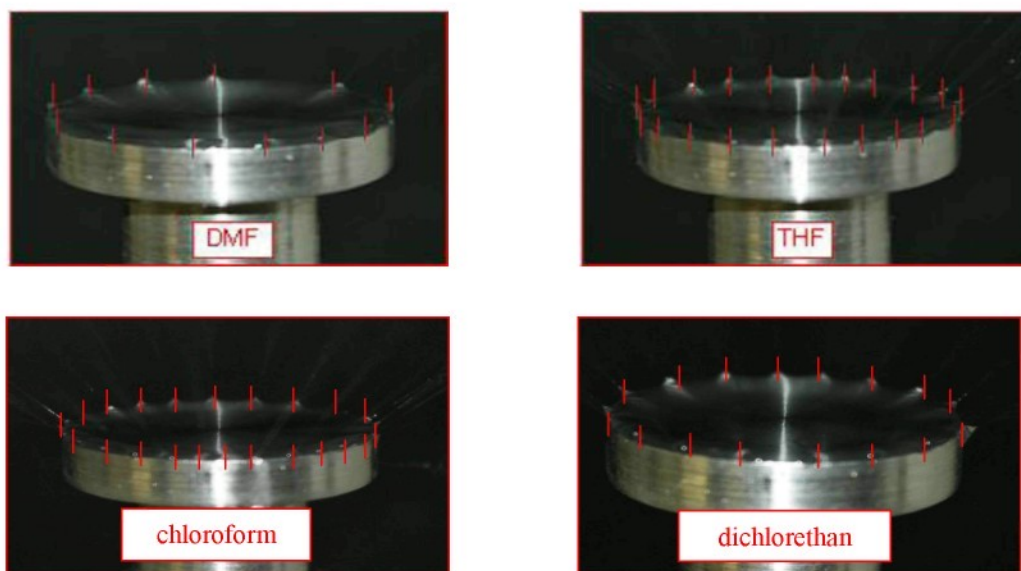
Další otázkou bylo, zda a jakým způsobem se odrazí změna povrchového napětí rozpouštědel na jejich chování v elektrickém poli. Změny v hodnotách povrchového napětí rozpouštědel se pohybují v řádech desítek $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, což dokazuje tab. 9. Jak výrazně se tato změna projevuje při elektrostatickém zvlákňování, nastínil následující experiment.

Nejprve byla vybrána rozpouštědla s rozdílným povrchovým napětím. Tato rozpouštědla byla dávkována o stejném objemu na elektrodu (obr. 15), a aplikované napětí dosahovalo hodnot 30 kV při vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm. Bylo sledováno, kolik kónusů vzniká na okraji povrchu rozpouštědel. Sledovaný jev byl zaznamenáván digitálním fotoaparátem a výsledné snímky subjektivně hodnoceny.

▪ *Vyhodnocení experimentu*

V prvním okamžiku zapnutí zdroje vysokého napětí bylo možné na okraji povrchu rozpouštědel sledovat vytvářející se kónusy, jak je vidět na obr. 19. Při vizuálním

zaznamenání tohoto jevu a vyhodnocení se došlo k následujícímu závěru. Při testování rozpouštědel s nízkým povrchovým napětím, jako jsou aceton, chloroform a ethylacetát se objevilo na okraji povrchu rozpouštědel velké množství kónusů. V případě testování rozpouštědel s vysokým povrchovým napětím, jako jsou DMSO, DMA a DMF, na okraji povrchu rozpouštědel docházelo k tvorbě těchto kónusů v poloviční míře, viz tab. 9. Snímky ostatních rozpouštědel na elektrodě jsou zobrazeny v příloze 2.

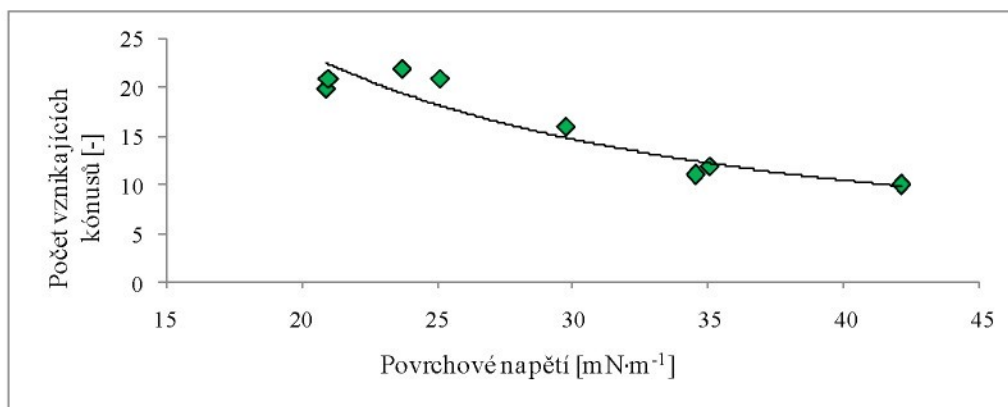


Obr. 19 – Počet vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel při napětí 30 kV, vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm a počátečním objemu rozpouštědla 100 μ l

Tab. 9 – Použitá rozpouštědla a počty vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel

Testovaná rozpouštědla	Povrch. napětí při 21 °C [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]	Počet vznikajících kónusů [-]
1,2-dichlorethan	29,7	16
Chloroform	23,7	22
DMF	35,0	12
DMA	34,5	11
Ethylacetát	20,9	20
Aceton	21,0	21
THF	25,1	21
DMSO	42,1	9

Z grafu 19 lze pozorovat určitou představu o závislosti počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí. Tato závislost je klesající a jak je vidět z tab. 9, tak počty vznikajících kónusů se pohybují v rozmezí hodnot od 10 do 22.



Graf 19 – Závislost počtu vznikajících kónusů na povrchovém napětí rozpouštědel

4.1.3 Diskuze k experimentům týkajících se chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli

Protože elektrostaticky zvlákňované polymerní roztoky obsahují velké množství rozpouštědla, je užitečné znát, jakým způsobem se čistá rozpouštědla chovají v elektrostatickém poli. Této problematice nebyla v literatuře doposud věnována pozornost. Proto byl tomuto experimentu v úvodu teoretické části práce vymezen určitý prostor.

Byla zjištěna klesající závislost počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí, viz graf 19. Toto zjištění odpovídá teorii uvedené v monografii Lukáš a kol. (2009) pro polymerní roztoky. Dalším zajímavým výsledkem je klesající závislost doby setrvání rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrického pole na tlaku nasycených par nad rozpouštědly, viz graf 18.

4.2 Stanovení složek HSP používaných rozpouštědel a polymerů

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.5.1, složky HSP pro rozpouštědla jsou tabelovány a lze je vyhledat v řadě publikací nebo tabulek. Složky HSP rozpouštědel, která byla používána v této práci byly vyhledány v tabulkách Hansena (2007) a jejich hodnoty jsou shrnuty v tab. 10.

Tab. 10 – Složky HSP použitých rozpouštědel. [Hansen (2007)]

Rozpouštědla	HSP složky		
	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
THF	16,8	5,7	8,0
Ethylacetát	15,8	5,3	7,2
Fenol	18,0	5,9	14,9
Tetrachlorethan	18,8	5,1	5,3
Kys. octová	14,5	8,0	13,5
Toluen	18,0	1,4	2,0
DMF	17,4	13,7	11,3
DMSO	18,4	16,4	10,2
Ethanol	15,8	8,8	19,4
Isopropanol	15,8	6,1	16,4
Buthanol	15,2	5,1	14,7
Methanol	15,1	12,3	22,3

4.2.1 Příklad výpočtu složek HSP polymerů

Složky HSP polymerů PVB, PLA, PGA, PEO, PET a PCL byly určovány na základě dvou metod využívajících znalosti skupinových příspěvků. Obě použité metody, metoda Hoftyzer- Van Krevelena a metoda Hoye, jsou podrobně popsány v kapitole 2.5.2.

▪ *Metoda Hoftyzer- Van Krevelena*

Tato metoda je hojně využívána pro výpočet složek HSP rozpouštědel. Je možné ji však aplikovat i při výpočtu složek HSP polymerů na základě znalosti molární hmotnosti opakující se jednotky polymeru. V tomto případě není potřeba znát délku polymerního řetězce. Při výpočtu složek HSP byly využity rovnice (33) až (35).

Hustota používaného PCL byla 1,145 g·cm⁻³, molární hmotnost 114 g·mol⁻¹ a molární objem z toho vyplývající 99,56 cm³·mol⁻¹. Hodnoty F_{di} , F_{pi} a E_{hi} byly nalezeny v tabulkách Van Krevelena (1990), viz tab. 11.

Tab. 11 – Hodnoty F_{di} , F_{pi} a E_{hi} pro PCL. [Van Krevelen (1990)]

Strukturní skupina	Počet skupin N [-]	$N \cdot F_{di}$ [J ^{1/2} ·cm ^{3/2} ·mol ⁻¹]	$N \cdot F_{pi}^2$ [J·cm ³ ·mol ⁻²]	$N \cdot E_{hi}$ [J·mol ⁻¹]
-CH ₂ -	5	1350	0	0
-COO-	1	390	240100	7000
	Suma	1740	240100	7000

Hodnoty složek HSP pro PCL vypočtené na základě metody Hoftyzer- Van Krevelena lze nalézt v tab. 12.

Tab. 12 – Hodnoty složek HSP pro PCL vypočtené na základě metody Hoftyzer- Van Krevelena

HSP	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
PCL	17,5	4,9	8,4

Dalším příkladem může být PET. Hustota PET je 1,35 g·cm⁻³, molární hmotnost 192 g·mol⁻¹ a molární objem z toho vyplývající 142 cm³·mol⁻¹. Hodnoty F_{di} , F_{pi} a E_{hi} byly opět nalezeny v tabulkách Van Krevelena (1990) a shrnuty do tab. 13.

Tab. 13 – Hodnoty F_{di} , F_{pi} a E_{hi} pro PET. [Van Krevelen (1990)]

Strukturní skupina	Počet skupin N [-]	$N \cdot F_{di}$ [J ^{1/2} ·cm ^{3/2} ·mol ⁻¹]	$N \cdot F_{pi}^2$ [J·cm ³ ·mol ⁻²]	$N \cdot E_{hi}$ [J·mol ⁻¹]
-CH ₂ -	2	540	0	0
p-fenylen	1	1270	12100	0
-COO-	2	780	480200	14000
	Suma	2590	492300	14000

Hodnoty HSP pro PET vypočtené na základě metody Hoftyzer- Van Krevelena lze nalézt v tab. 14.

Tab. 14 – Hodnoty HSP pro PET vypočtené na základě metody Hoftyzer- Van Krevelena

HSP	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
PET	18,2	4,9	9,9

▪ **Metoda Hoya**

Výpočty složek HSP polymerů pomocí metody Hoya byly provedeny s využitím programu Hoy Application od fy Computer Chemistry Consultancy, který pracuje s rovnicemi uvedenými v kapitole 2.5.2. Tento program po zadání počtu strukturních jednotek, ze kterých je tvořen monomer, vypočítá jednotlivé složky HSP. Výsledné hodnoty složek HSP, které byly získány z programu Hoy Application pro PCL a PET lze dohledat v tab. 15.

Tab. 15 – Hodnoty složek HSP pro PCL a PET vypočtené na základě metody Hoya

HSP	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
PCL	16,8	9,7	7,9
PET	15,7	13,4	11,5

Vypočtené složky HSP ostatních polymerů pomocí obou metod jsou shrnuty v tab. 16.

Tab. 16 – Hodnoty složek HSP pro ostatní polymery vypočtené pomocí metody Hoftyzer- Van Krevelena a Hoya

Polymer	Metoda Hoftyzer-Van Krevelena			Metoda Hoya		
	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
PCL	17,5	4,9	8,4	16,8	9,7	7,9
PEO	18,2	11,4	9,2	17,4	10,5	10,6
PGA	17,4	12,9	13,6	14,6	15,8	14,1
PLA	15,7	8,6	11,1	14,6	12,9	8
PET	18,2	4,9	9,9	15,7	13,4	11,5
PVB	15,5	6,5	10,4	16,8	10,1	9,1

4.2.2 Porovnání vypočtených složek HSP rozpouštědel s tabelovanými hodnotami

Protože předešlé výpočty ukázaly, že metody Hoftyzer- Van Krevelena a Hoya se od sebe liší především v polární složce HSP, nabízela se myšlenka provedení kontroly výpočtů pomocí známých složek HSP rozpouštědel. Byl proveden výpočet složek HSP rozpouštědel (methanolu, ethanolu, isopropanolu, ethylacetátu, DMF, THF) pomocí obou metod a následně byly v tabulkách Hansena (2007) vyhledány složky HSP rozpouštědel skutečně naměřené. Rozdíl mezi oběma metodami a tabulkovými hodnotami lze porovnat v tab. 17.

Tab. 17– Hodnoty složek HSP některých rozpouštědel vypočtené pomocí metody Hoftyzer-Van Krevelena, Hoye a tabulkové hodnoty z Hansena (2007)

Rozpouštědla	Metoda výpočtu	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
Methanol	Krevelen	15,5	12,3	22,2
	Hoye	11,6	13,0	24,0
	Tabulky	15,1	12,3	22,3
Ethanol	Krevelen	15,4	8,6	18,5
	Hoye	12,6	11,2	20,0
	Tabulky	15,8	8,8	19,4
Isopropanol	Krevelen	14,8	6,5	16,2
	Hoye	14,0	9,8	16,0
	Tabulky	15,8	6,1	16,4
Ethylacetát	Krevelen	15,3	5,0	8,5
	Hoye	14,0	8,9	8,3
	Tabulky	15,8	5,3	7,2
DMF	Krevelen	17,1	14,6	11,1
	Hoye	15,6	12,2	14,3
	Tabulky	17,4	13,7	11,3
THF	Krevelen	16,9	4,9	6,1
	Hoye	15,1	6,0	11,0
	Tabulky	16,8	5,7	8,0

4.2.3 Příklad výpočtu složek HSP směsí rozpouštědel

Složky HSP směsí rozpouštědel byly vypočteny na základě rovnice (51) uvedené v kapitole 2.5.4. Jak je z rovnice patrné, tak pro výpočet složek HSP směsí rozpouštědel se využívá váženého průměru a je třeba znát objemové zastoupení jednotlivých rozpouštědel. V tab. 10 lze nalézt hodnoty složek HSP pro čistá rozpouštědla. Následně je potřebné stanovit vzájemný objemový poměr použitých rozpouštědel. Z těchto informací lze vypočítat složky HSP směsí rozpouštědel např. pro směs toluen/isopropanol (1/9 obj.), viz tab. 18.

Tab. 18 – Hodnoty HSP pro směs rozpouštědel toluen/isopropanol (1/9 obj.)

HSP	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
Toluen	18	1,4	2
Isopropanol	15,8	6,1	16,4
Výpočet	$0,1 \cdot 18 + 0,9 \cdot 15,8$	$0,1 \cdot 1,4 + 0,9 \cdot 6,1$	$0,1 \cdot 2 + 0,9 \cdot 16,4$
Směs toluen/isopropanol (1/9 obj.)	16	5,6	15

4.2.4 Příklad vizualizace složek HSP

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.6.1, pro vizualizaci složek HSP lze využít tři způsobů. Příklady, výhody a nevýhody jednotlivých způsobů vyhodnocení jsou uvedeny v následujících kapitolách. Pro představu je uveden způsob vyhodnocení složek HSP polymeru PCL s rozpouštědly ethanol, methanol, THF, DMA, DMSO, ethylacetát, kys. octová a směs toluen/isopropanol (1/9 obj.). Pro přehlednost byly hodnoty HSP složek PCL a rozpouštědel zaneseny do tab. 19.

Tab. 19 – Hodnoty HSP pro PCL a rozpouštědla využité při konstrukcích grafů

HSP	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
PCL	17,5	4,9	8,4
THF	16,8	5,7	8,0
DMSO	18,4	16,4	10,2
DMA	16,8	11,5	10,2
Ethylacetát	15,8	5,3	7,2
Toluen/isopropanol (1/9 obj.)	16,0	5,6	15,0
Ethanol	15,8	8,8	19,4
Methanol	15,1	12,3	22,3
Kys. octová	14,5	8,0	13,5

▪ *Dvourozměrný graf*

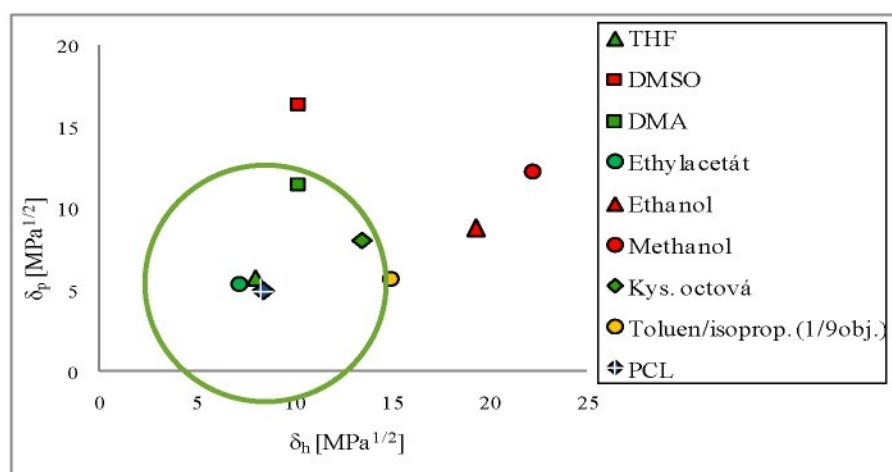
Způsob vyhodnocování HSP složek pomocí dvourozměrného grafu je uveden v kapitole 2.6.1. Na základě znalosti HSP složek PCL a jednotlivých rozpouštědel byl zkonstruován dvourozměrný graf 20. Pro konstrukci dvourozměrného grafu je nutné jednu ze tří složek HSP zanedbat. Ve většině případů dochází k zanedbání disperzní složky, jejíž hodnota se v případě rozpouštědel mění v rozmezí okolo 3 MPa^{1/2}. V případě disperzní složky nebo složky příspěvku vodíkových můstků dosahuje změna až 15 MPa^{1/2}, viz tab. 10.

Ve dvourozměrném grafu lze snadno určit, která rozpouštědla budou polymer rozpouštět a která se budou vůči němu chovat jako srážedla. V grafu 20 jsou rozpouštědla pro PCL zaznamenána zeleně a srážedla červeně. Jak bylo vysvětleno v kapitole 2.6.1, tak bod ležící uvnitř rozpustnostní sféry polymeru náleží rozpouštědlu a bod mimo tuto sféru představuje srážedlo. Pro určení poloměru rozpustnostní sféry musel být zařazen experiment se směsí rozpouštědel toluen/isopropanol. Tato směs byla vybrána proto, že při jejím směšování lze nalézt takové kombinace, které PCL rozpouštějí a zároveň takové, které ho nerozpouštějí. V experimentu byly měněny

poměry směsi toluen/isopropanol od 75/25 do 1/9 obj. Ve všech směsích, kromě směsi toluen/isopropanol v poměru 1/9 obj., k rozpouštění polymeru docházelo při teplotě 21 °C během 24 hodin. Z toho důvodu byla směs toluen/isopropanol 1/9 obj. zvolena jako krajní bod rozpustnostní sféry PCL. Tento bod je v grafu 20 označen žlutě. Poloměr rozpustnostní sféry byl vypočítán na základě znalosti rovnice vzdálenosti dvou bodů v rovině, viz rovnice (62), kde $\Delta\delta_{(S-P)2D}$ [MPa^{1/2}] je poloměr rozpustnostní sféry polymeru ve dvourozměrném grafu, $^S\delta_x$ jsou složky HSP rozpouštědla a $^P\delta_x$ jsou složky HSP polymeru.

$$\Delta\delta_{(S-P)2D} = \left[\left(^S\delta_p - ^P\delta_p \right)^2 + \left(^S\delta_h - ^P\delta_h \right)^2 \right]^{1/2} \quad (62)$$

Složky HSP pro PCL jsou $^P\delta_p = 4,9$ MPa^{1/2} a $^P\delta_h = 8,4$ MPa^{1/2}. Složky HSP pro směs toluen/isopropanol (1/9 obj.) jsou $^S\delta_p = 5,6$ MPa^{1/2} a $^S\delta_h = 15$ MPa^{1/2}. Po dosazení do rovnice (62) vychází poloměr rozpustnostní sféry PCL na hodnotu 6,6 MPa^{1/2}.



Graf 20 – Dvourozměrný graf pro vizualizaci HSP složek PCL a rozpouštědel resp. srážedel

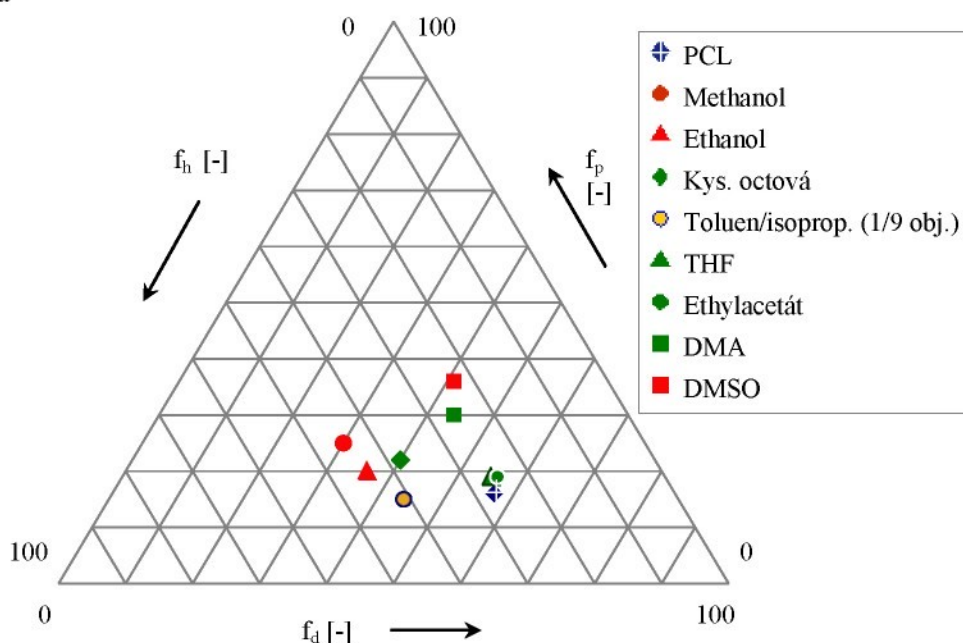
▪ Teasův graf

Popis zkonstruování Teasova grafu je uveden v kapitole 2.6.1. Pro konstrukci tohoto grafu je nutné přepočítat složky HSP na frakční parametry. Tyto frakční parametry jsou matematicky odvozené z jednotlivých složek HSP polymeru a rozpouštědel a udávají procentový příspěvek jednotlivých složek HSP k celkové hodnotě parametru rozpustnosti. Na základě rovnic (52) až (54) byly vypočteny frakční parametry pro PCL, isopropanol, ethanol, methanol, THF, DMA, DMSO, ethylacetát a směs toluen/isopropanol 1/9 obj., viz tab. 20.

Tab. 20 – Frakční parametry pro PCL a jeho a rozpouštědla resp. srážedla

Polymer/rozpouštědlo	Frakční parametry		
	f_d [-]	f_p [-]	f_h [-]
PCL	57	16	27
Ethanol	36	20	44
Methanol	30	25	45
DMSO	41	36	23
DMA	44	30	26
THF	55	19	26
Kys. octová	40	22	38
Ethylacetát	56	19	25
Toluen/isopropanol (1/9 obj.)	44	15	41

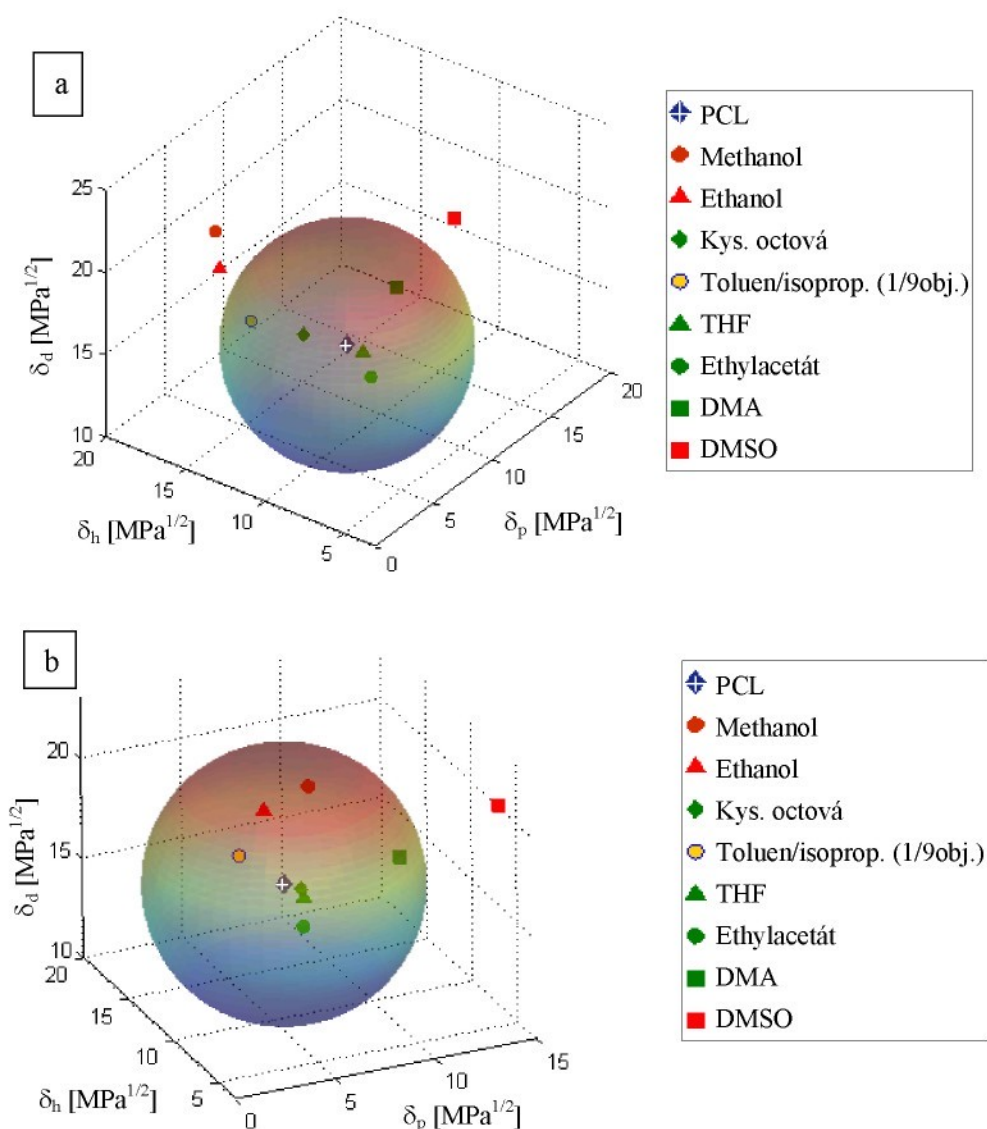
Pomocí zjištěných frakčních parametrů byl zkonstruován Teasův graf 21. Podobně jako u dvourozměrného grafu, tak i u Teasova grafu lze stanovit oblast rozpustnosti. Tato oblast je nazývána rozpustnostním oknem polymeru a není kruhová, jak ukazuje graf 5. Toto rozpustnostní okno se obtížně a zdlouhavě stanovovuje. Nejprve je třeba experimentálně zjistit rozpouštědla a srážedla pro daný polymer a následně zjišťovat pomocí směsí rozpouštědel hranice okna. Směs rozpouštědel musí být složena ze srážedla a rozpouštědla. Vzájemným mísením v různých poměrech lze stanovit, kdy k rozpouštění dochází a kdy ne. Podobně se postupuje i při konstrukci rozpustnostní sféry u dvourozměrného grafu. V případě Teasova grafu je třeba tento pokus provést s více druhy směsí rozpouštědel a srážedel na několika místech okraje rozpustnostního okna



Graf 21 – Teasův graf pro vizualizaci HSP složek PCL a rozpouštědel resp. srážedel

▪ Třírozměrný graf

Způsob vyhodnocování složek HSP pomocí třírozměrného grafu je uveden v kapitole 2.6.1. Pro tvorby Hansenových třírozměrných grafů byl napsán skript v programu Matlab R2006b. Pro konstrukci grafu je potřebné znát všechny tři složky HSP polymeru a rozpouštědel. Jednotlivé složky HSP je nutné následně vynést do grafu a znázornit rozpustnostní sféru polymeru pomocí koule. Vizualize tímto způsobem je nejpřesnější, neboť nezanedbává žádnou ze složek HSP. Nevýhodou však je způsob pohledu na třírozměrný graf. Pro správné pochopení grafu je potřebné znázornit více pohledů na něj tak, aby bylo zřejmé, v jaké pozici se jaký bod v prostoru nachází. Na základě znalosti složek HSP pro PCL a jednotlivých rozpouštědel byl zkonstruován třírozměrný graf 22.



Graf 22 – Třírozměrný graf pro vizualizaci HSP složek PCL a rozpouštědel resp. srážedel:
(a) jeden úhel pohledu (správný), (b) druhý úhel pohledu (nesprávný)

4.2.5 Diskuze k výpočtům a vizualizaci složek HSP polymerů a rozpouštědel

Nejprve bylo nutné vyhledat nejvhodnější a nejrychlejší metodu pro stanovení složek HSP polymerů. Z toho důvodu byly porovnávány dvě nejznámější metody založené na znalosti skupinových příspěvků polymeru. Jak z tab. 16 vyplývá, metody Hoftyzer-Van Krevelena a Hoya se od sebe značně liší především v polární složce HSP. Z toho důvodu byl proveden kontrolní výpočet složek HSP rozpouštědel, jejichž hodnoty lze nalézt v tabulkách Hansena (2007). Výsledky porovnání tabulkových hodnot s hodnotami vypočtenými pomocí metod Hoftyzer- Van Krevelena a Hoya lze nalézt v tab. 17. Z těchto výsledků plyne, že hodnoty HSP rozpouštědel získané pomocí softwaru Hoya solubility se značně liší od tabelovaných. Kdežto hodnoty pro rozpouštědla vypočítané pomocí metody Hoftyzer- Van Krevelena se hodnotám tabelovaným podobají. Z toho důvodu byla v této práci pro výpočet složek HSP polymerů zvolena metoda výpočtu pomocí Hoftyzer- Van Krevelena. Nelze jednoznačně říci, která z metod je přesnější, neboť obě metody se značně odlišují ve způsobu výpočtu. Z toho důvodu není ani možné metody mezi sebou porovnávat. Důležité však je využívat pouze jednu metodu jednak pro výpočet složek HSP rozpouštědel, tak i polymerů. To v praxi znamená následující. Pokud se rozhodneme používat metodu Hoya, je potřeba touto metodou počítat jak složky HSP polymeru, tak i rozpouštědel. Jelikož je pro tento výpočet dostupný software, není stanovování složek HSP rozpouštědel příliš náročné. Pokud rozhodnutí padne na metodu Hoftyzer-Van Krevelena, je potřebné vypočítat složky HSP pro polymery na základě rovnic (33) až (35). Protože bylo prokázáno, že tabelované hodnoty HSP rozpouštědel se velmi podobají hodnotám vypočteným pomocí metody Hoftyzer- Van Krevelena, lze tabelované hodnoty HSP rozpouštědel používat bez nutnosti jejich opětovného výpočtu.

Dále bylo nutné vybrat nejvhodnější metodu pro grafické vyjádření výsledků. Jak bylo uvedeno v kapitole 4.2.4, známé složky HSP lze vyhodnocovat několika způsoby. Z uvedených příkladů vyplývají následující závěry. Z hlediska nejpresnější interpretace lze považovat za nejvhodnější třírozměrný graf. Tento způsob vyhodnocování nezanedbává žádnou ze složek HSP, zároveň není potřeba složky HSP přepočítávat na jiné hodnoty. Na druhou stranu je třírozměrný graf nepřehledný, protože není možné jedním grafem znázornit prostorové vnímání bodů. Je tedy nutné uvést několik úhlů

pohledu, které jednoznačně dokáží pozici bodu v prostoru. Dvourozměrný graf je v tomto ohledu přijatelnější. Jeho nevýhodou je ztráta informace o jedné ze složek HSP. Tato ztráta však v případě složky disperzní nezpůsobuje velikou chybu. Disperzní složka je ve většině případů u všech rozpouštědel a polymerů podobná a liší se přibližně o $3 \text{ MPa}^{1/2}$. Způsob vyhodnocování HSP pomocí dvourozměrného grafu je velmi přínosný při určování rozpouštědel resp. srážedel pro polymer. Tento graf je pro toto vyhodnocování ze všech tří vizualizací nejvhodnější. Co se týče Teasova grafu, jeho vhodnost lze bezesporu uplatnit při popisu náhrady jednoho rozpouštědla za jiné. V grafu lze nalézt přesné umístění jednotlivých rozpouštědel a podle jejich polohy predikovat chování rozpouštědel. Rozpouštědla vzájemně umístěná blíže jsou si svou povahou podobná. Teasův graf je však méně přehledný při predikci rozpouštědla resp. srážedla, jak ukazuje graf 21.

4.3 Využití HSP při snižování toxicity směsi rozpouštědel použité při elektrostatickém zvlákňování

Jak uvádí kapitola 3.7.5, na základě znalosti složek HSP rozpouštědel je možné snižovat toxicitu použité směsi rozpouštědel, a tím ji učinit přijatelnější pro životní prostředí. V případě elektrostatického zvlákňování polymeru ze směsi rozpouštědel je snahou vybírat taková rozpouštědla, která budou přijatelná nejen pro životní prostředí, ale i pro následnou aplikaci nanovlákněné vrstvy, například v tkáňovém inženýrství. Na základě následného použití připravených nanovlákněných vrstev v biomedicínských experimentech je snahou vytěsnit vysoce toxická rozpouštědla z použitých rozpouštědlových směsích. Tato toxická rozpouštědla mohou v nanovlákněných vrstvách zůstat ve stopových koncentracích a mohou negativně ovlivňovat následnou proliferaci buněk, je-li vrstva využita jako podpůrná tkáňová struktura. Pokud je směs rozpouštědel pozičně situována blízko jiného rozpouštědla v Teasově grafu, bude mít tato směs podobné rozpustnostní charakteristiky a proto lze touto směsí nahradit původní rozpouštědlo. Pro tento účel je zapotřebí vyhledat takové rozpouštědlo, které se bude nacházet v podobné pozici v Teasově grafu jako rozpouštědlo původní a je méně toxické. Při tomto výběru je třeba zohlednit také optimální hodnotu tlaku nasycených par nad rozpouštědlem a permitivitu nahrazujícího rozpouštědla tak, aby byla pokud možno co nejpodobnější původním hodnotám rozpouštědla. Toto zohlednění je z důvodu použití rozpouštědla při elektrostatickém zvlákňování, kde tyto dvě vlastnosti hrají důležitou roli.

4.3.1 Elektrostatické zvlákňování biodegradabilního kopolyesteru

▪ Příprava roztoků PET/PLA

Pro experiment byl použit biodegradabilní kopolyester PET/PLA, který byl připraven na VŠCHT v Praze, viz kapitola 3.1.1. Pro elektrostatické zvlákňování byla připravena řada roztoků s koncentracemi 10, 15 a 20 hm.% v různých typech rozpouštědel nebo jejich směsí, viz tab. 21. Roztoky byly přes noc míchány na magnetickém míchadle při pokojové teplotě.

Tab. 21 – Použitá rozpouštědla při elektrostatickém zvlákňování PET/PLA

Hmotnostní koncentrace	Rozpouštědla a jejich směsi
10 a 15 hm.%	Chloroform
15 hm.%	Chloroform/ Dichlormethan (1/3 obj.)
10 a 15 hm.%	Chloroform/ Dichlormethan (1/1 obj.)
20 hm.%	1,2 dichlorethan
15 hm.%	Cyklohexanon
15 hm.%	Chloroform/ 1,2 dichlorethan (3/1 obj.)
15 hm.%	Ethylacetát DMA (1/1 obj.)
15 hm.%	1,2 dichlorethan/ DMA (3/2 obj.)
15 hm.%	Chloroform/ DMA (3/2 obj.)
15 hm.%	Chloroform/ Fenol/ 1,1,2,2tetrachlorethan (4/1/3 obj.)

▪ Elektrostatické zvlákňování PET/PLA

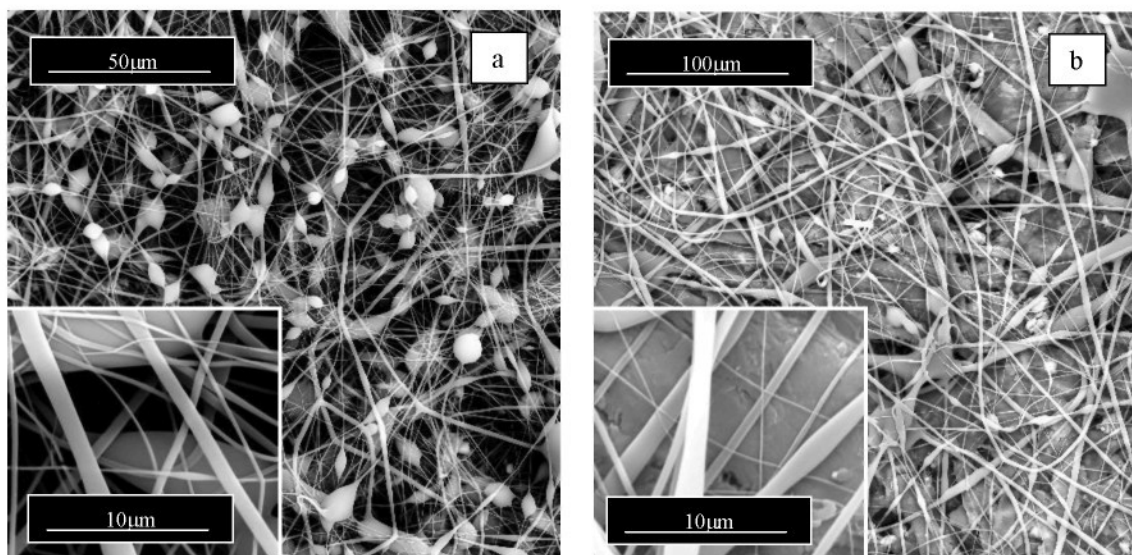
Elektrostatické zvlákňování probíhalo na zařízení uvedeném v kapitole 3.2.1 bez speciální přídavné elektrody. Bylo využíváno napětí v rozsahu 35 až 45 kV při vzdálenosti kovové elektrody od kolektoru 10 cm. Na kolektoru byl připevněn černý papír, který zachytával vlákennou vrstvu. Vlákenná vrstva byla následně vyhodnocována pomocí SEM, viz 2.2.6.

▪ Průběh zvlákňování PET/PLA

Nejprve byl pro experiment připraven polymerní roztok v čistých rozpouštědlech chloroformu, cyklohexanonu a dichlorethanu. Průběh zvlákňování a koncentrace roztoků jsou uvedeny v tab. 22, snímky SEM jsou zobrazeny na obr. 20.

Tab. 22 – Průběh elektrostatického zvlákňování PET/PLA v čistých rozpouštědlech (sloupec intenzity zvlákňování: nejnižší intenzita značena +, nejvyšší intenzita značena ++, zvlákňování neprobíhalo -)

Rozpouštědlo	Hmotnostní koncentrace	Průběh zvlákňování
Chloroform	10 hm. %	-
Chloroform	15 hm. %	+
Cyklohexanon	15 hm. %	-
Dichlorethan	20 hm. %	++

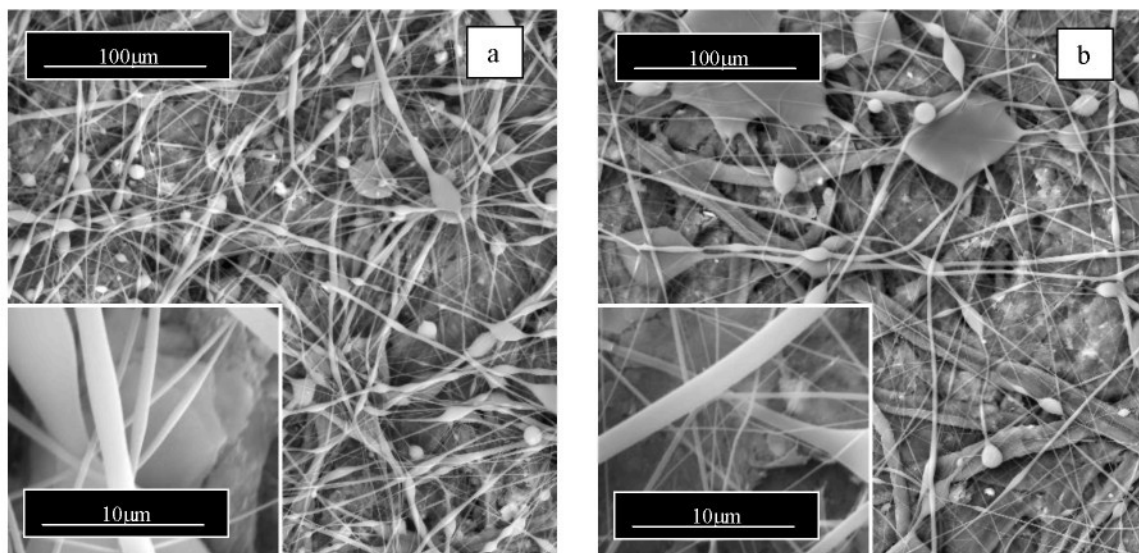


Obr. 20 – SEM snímky vrstev PET/PLA z čistých rozpouštědel:
(a) dichlorethan 20 hm. %, (b) chloroform 15 hm. %

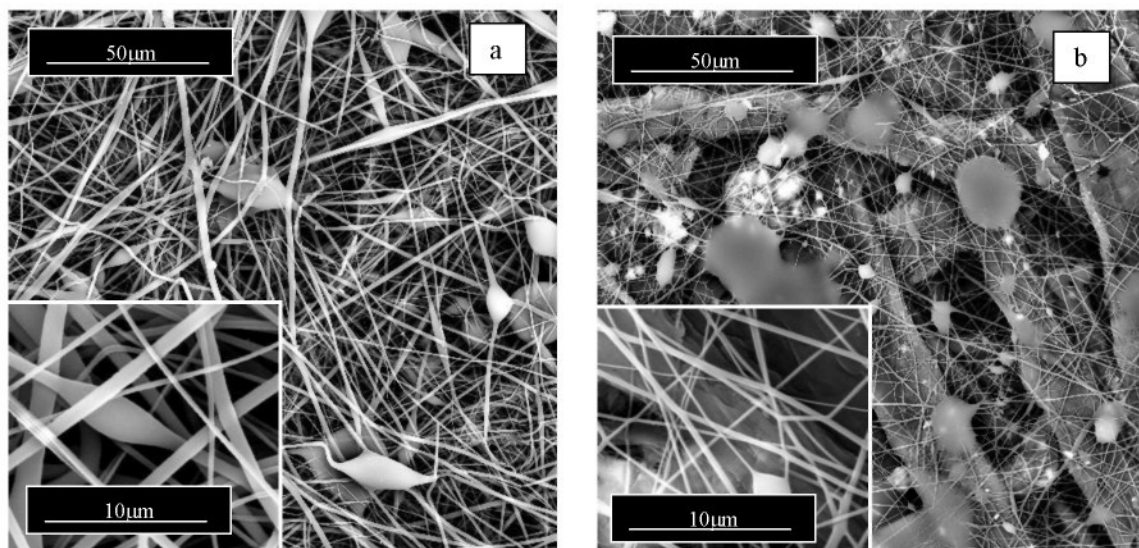
Protože zvlákňování PET/PLA z čistých rozpouštědel probíhalo neuspokojivě, byl proveden experiment zvlákňování ze směsí rozpouštědel. Průběh zvlákňování a koncentrace roztoků jsou uvedeny v tab. 23, snímky SEM jsou zobrazeny na obr. 21 a 22.

Tab. 23 – Průběh elektrostatického zvlákňování PET/PLA ze směsí rozpouštědel (sloupec intenzity zvlákňování: nejnižší intenzita značena +, nejvyšší intenzita značena ++, zvlákňování neprobíhalo -)

Rozpouštědlo	Hmotnostní koncentrace	Průběh zvlákňování
Chloroform/ Dichlormethan (1/1 obj.)	10 hm. %	+
Chloroform/ Dichlormethan (1/1 obj.)	15 hm. %	+
Chloroform/ Dichlormethan (1/3 obj.)	15 hm. %	+
Chloroform/ Dichlorethan (3/1obj.)	15 hm. %	++
Chloroform/ Fenol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	15 hm. %	++
Ethylacetát/ DMA (1/1 obj.)	15 hm. %	-
1,2 dichlorethan/DMA (3/2 obj.)	15 hm. %	-
Chloroform/ DMA (3/2 obj.)	15 hm. %	-



Obr. 21 – SEM snímky vrstev PET/PLA ze směsí rozpouštědel: (a) chloroform/dichlormethan (1/1 obj.) 15 hm.%, (b) chloroform/dichlormethan (1/3 obj.) 15 hm.%



Obr. 22 – SEM snímky vrstev PET/PLA ze směsí rozpouštědel: (a) chloroform/dichlorethan (3/1 obj.) 15 hm.%, (b) chloroform /fenol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) 15 hm.%

▪ *Vliv tetraethylamonium chloridu na elektrostatické zvlákňování PET/PLA*

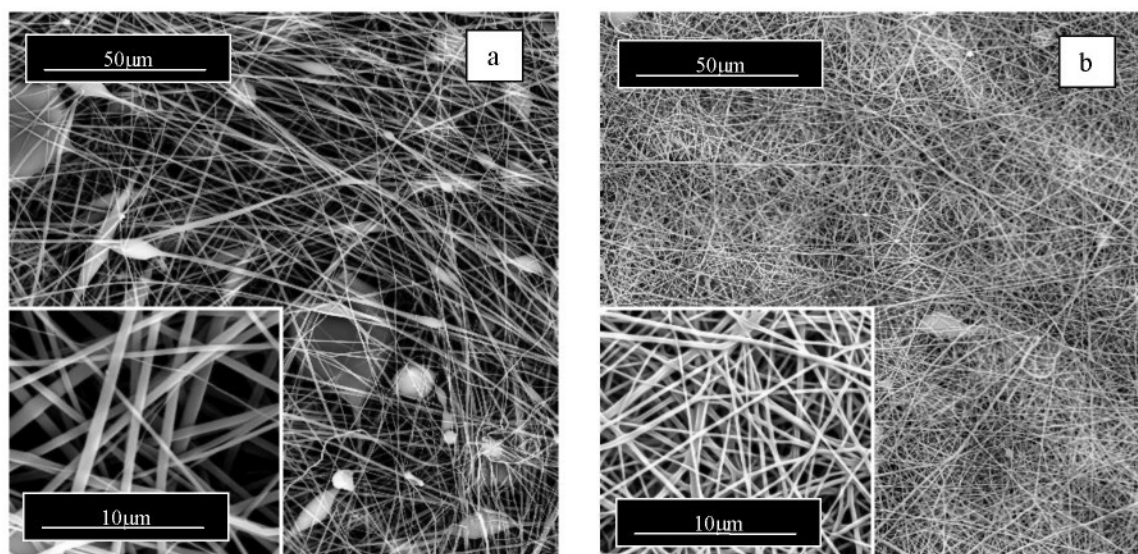
Pro zlepšení průběhu elektrostatického zvlákňování byla v experimentu pro úpravu vodivosti polymerních roztoků použita sůl tetraethylamonium chlorid (TEAC) od fy Sigma Aldrich.

TEAC s koncentrací 3 hm.% byl rozpuštěn v chloroformu, tzn. 0,15 g TEAC na 5 g chloroformu. Do roztoku polymeru byl TEAC přidáván v hmotnostním poměru 1/9 (sůl/roztok polymeru) a míchán spolu s roztokem polymeru na magnetickém

míchadle přes noc. Průběh elektrostatického zvlákňování s přidavkem soli TEAC byl vyšetřován u roztoků uvedených v tab. 24 a SEM snímky jsou vidět na obr. 23.

Tab. 24 – Průběh elektrostatického zvlákňování PET/PLA ze směsi rozpouštědel s přidáním TEAC (sloupec intenzity zvlákňování: nejnižší intenzita značena +, nejvyšší intenzita značena +++, zvlákňování neprobíhalo -)

Rozpouštědlo	Hmotnostní koncentrace	Průběh zvlákňování
Chloroform/ 1,2 dichlorethan (1/1obj.)	15 hm. %	++
Chloroform/ 1,2 dichlorethan (3/1obj.)	15 hm. %	++
Chloroform/Fenol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3obj.)	15 hm. %	+++
Chloroform/ DMA (3/2obj.)	10 hm. %	-
Ethylacetát/ DMA (1/1obj.)	15 hm. %	-
1,2 dichlorethan /DMA (3/2obj.)	15 hm. %	-
Chloroform/ DMA (3/2obj.)	15 hm. %	-



Obr. 23 – SEM snímky vrstev PET/PLA ze směsi rozpouštědel s přidavkem TEAC: (a) chloroform/dichlorethan (3/1 obj.) 15 hm.%, (b) chloroform /fenol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) 15 hm. %

4.3.2 Snížení toxicity směsi rozpouštědel při elektrostatickém zvlákňování PET/PLA

Přidáním TEAC do roztoku byl očekáván pozitivní vliv zvýšené vodivosti na průběh elektrostatického zvlákňování, který se potvrdil. Vodivost roztoku se po přidání TEAC zvýšila z 0,5 na 19 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Elektrostatické zvlákňování kopolymeru PET/PLA s přidavkem soli TEAC probíhalo velmi úspěšně ze směsi rozpouštědel chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.). V ostatních případech, kdy byly testovány ostatní směsi rozpouštědel, se zvlákňování tohoto kopolymeru nedařilo nebo kvalita výsledné vrstvy nedosahovala uspokojivých výsledků. Z důvodu

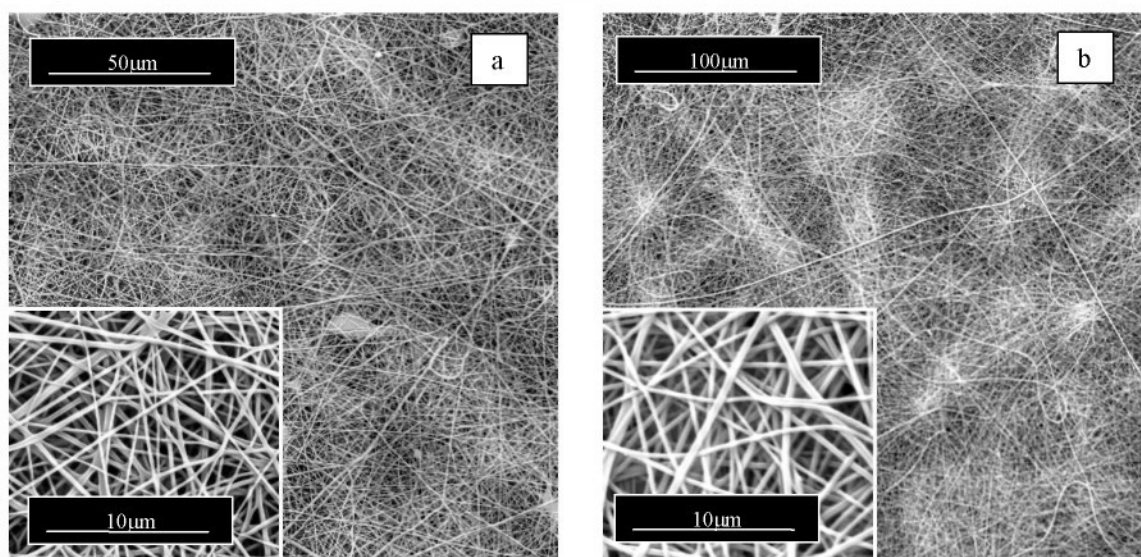
zamýšleného použití připravených vrstev v biomedicínských aplikacích byl kladen následující požadavek - z použitých rozpouštědel je třeba vyloučit fenol, který je vysoce toxický. Podle složek HSP fenolu bylo hledáno takové rozpouštědlo, které má podobné složky HSP, permitivitu a hodnotu tlaku nasycených par nad rozpouštědlem optimální. Tomuto požadavku vyhovoval isopropanol, viz tab. 25. Pro zpřehlednění výsledků a zanesení složek HSP do Teasova grafu bylo nutné vypočítat frakční parametry rozpouštědlové směsi, viz tab. 26. Pro porovnání kvality nanovláknenných vrstev byly pořízeny SEM snímky znázorněné na obr. 24.

Tab. 25 – Hodnoty složek HSP pro směsi rozpouštědel: a) chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) a b) chloroform/isopropanol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)

Směs rozpouštědel	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
Chloroform	17,8	3,1	5,7
Fenol	18	5,9	14,9
1,1,2,2, - tetrachlorethan	18,8	5,1	5,3
Isopropanol	15,8	6,1	16,4
Chloroform/fenol/tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	18,2	4,2	6,7
Chloroform/isopropanol/tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	17,9	4,2	6,9

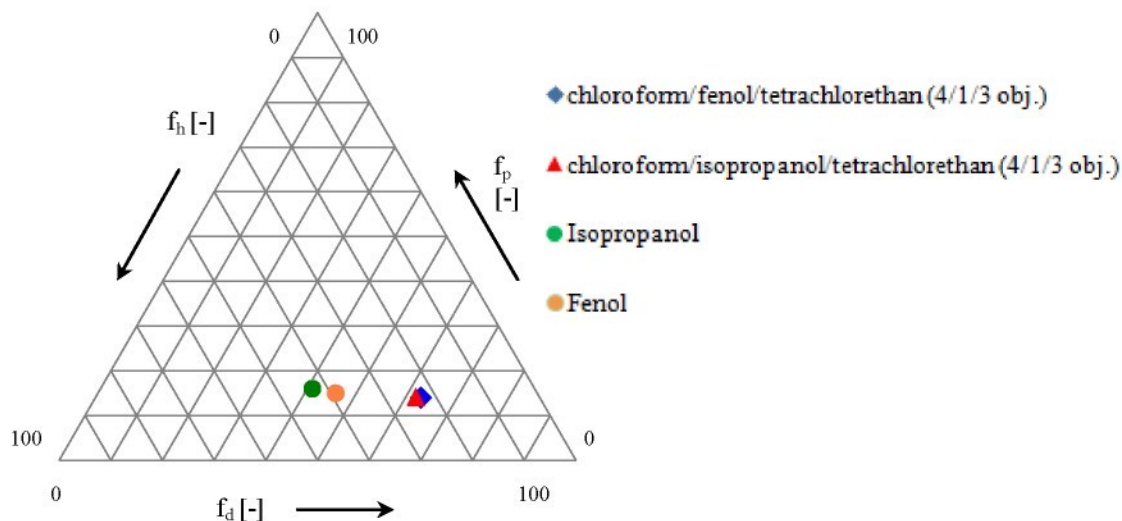
Tab. 26 – Frakční parametry pro směsi rozpouštědel: a) chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) a b) chloroform/isopropanol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)

Rozpouštědla	Frakční parametry		
	f_d [-]	f_p [-]	f_h [-]
Fenol	46	15	39
Isopropanol	41	16	43
Chloroform/fenol/tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	63	14	23
Chloroform/isopropanol/tetrachlorethan (4/1/3 obj.)	62	14	24



Obr. 24 – SEM snímky vrstev PET/PLA ze směsi rozpouštědel s přídavkem TEAC: (a) chloroform /fenol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) 15 hm.%, (b) chloroform /isopropanol/ 1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) 15 hm.%

Pozice frakčních paramaterů směsí rozpouštědel s fenolem a isopropanolem a zároveň pozice frakčních paramaterů čistých rozpouštědel jsou znázorněny v Teasově grafu 23.



Graf 23 – Teasův graf pro vizualizaci polohy: (i) rozpouštědel - fenolu a isopropanolu; (ii) směsí rozpouštědel - chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) a chloroform/isopropanol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.)

4.3.3 Diskuze k elektrostatickému zvlákňování PET/PLA

Prvotní zvlákňování kopolyesteru PET/PLA z čistých rozpouštědel nebylo zcela uspokojivé, viz tab. 22. Proto byl čistý chloroform směřován s dalšími rozpouštědly, jako dichlormethanem nebo dichlorethanem, v různých objemových poměrech. Jako nejvhodnější rozpouštědlo ze směsí chloroform/dichlorethan pro kopolyester PET/PLA byla vyhodnocena směs v objemovém poměru 3/1. Zvlákňování probíhalo pouze z okrajů povrchu roztoku, s velmi rychlým odpařováním rozpouštědla. Protože tyto výsledky nebyly příliš pozitivní, byla hledána jiná směs rozpouštědel, ze které by zvlákňování probíhalo intenzivněji a zároveň rychlost odpařování směsi rozpouštědla byla nižší. Z toho důvodu byla testována další směs rozpouštědel chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.). Průběh zvlákňování kopolyesteru PET/PLA z této směsi rozpouštědel byl vyhodnocen jako neoptimálnější z dosud provedených experimentů, viz obr. 22. Pro zlepšení procesu zvlákňování, vyvolané vyšší vodivostí, byla k polymernímu roztoku přidávána sůl TEAC. Elektrostatické zvlákňování připraveného roztoku probíhalo z celého povrchu elektrody a dosahovalo nejintenzivnějšího průběhu. Také SEM snímky potvrdily dobrou kvalitu vláken, viz obr. 23. Jak je patrné, vlákna dosahovala nízkých průměrů a vrstva obsahovala minimum defektů.

Jak bylo uvedeno v kapitole 4.3.2, zvlákňování kopolyesteru PET/PLA probíhalo nejlépe z roztoků připravených ze směsi rozpouštědel chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) s přidavkem soli TEAC. Pro vyloučení fenolu ze směsi bylo nutné vyhledat takové rozpouštědlo, které je situováno v Teasově grafu v podobné pozici fenolu a zároveň není tolik toxické. Z důvodu dobrého průběhu elektrostatického zvlákňování byla třeba brát zřetel i na další vlastnosti, jako permitivitu a hodnotu tlaku nasycených par nad rozpouštědlem. Nahrazením fenolu za isopropanol s využitím Teasova grafu se podařilo takovou směs najít. Zvlákňování kopolyesteru PET/PLA z nové směsi chloroform/isopropanol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) probíhalo rovněž úspěšně jako s předešlou směsí, jak dokazuje obr. 24. Výsledkem bylo jednoduché nahrazení vysoce toxického rozpouštědla za méně toxické, pouze na základě znalosti složek HSP nahrazovaného rozpouštědla se kterým elektrostatické zvlákňování probíhalo úspěšně. Dále bylo zjištěno, že existuje určitá korelace mezi průběhem elektrostatického zvlákňování a znalostí složek HSP rozpouštědel. Rozpouštědla s podobnými rozpustnostními charakteristikami a optimálními vlastnostmi, jako permitivitou a tlakem par nad rozpouštědlem jsou při elektrostatickém zvlákňování zaměnitelná, jak potvrzuje práce Lubasové (2008) a Lubasové, Martinové (2008).

Další publikace úzce spjatá s tímto tématem je od Hasse a kol. (2010). Ve studii byly pro rozpouštění CA na základě znalosti složek HSP zvoleny směsi rozpouštědel. Hansenova teorie rozpustnosti umožnila nejen predikci rozpouštědlové směsi pro CA, ale také umožnila eliminaci toxických rozpouštědel použitých při elektrostatickém zvlákňování.

4.4 Využití HSP při přípravě porézních nanovláken

Možnost tvorby porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování popisuje několik studií, které jsou zaměřeny na různé způsoby jejich přípravy, jak bylo uvedeno v kapitolách 2.9.1 - 2.9.3. Tyto metody jsou však z praktického hlediska značně komplikované a přinášejí řadu problémů, které je nutné řešit. Pokud lze metody přípravy porézních vláken nějakým způsobem rozčlenit, nabízí se rozdělení do dvou skupin, a to (i) jednostupňová a (ii) dvoustupňová výroba. Do dvoustupňových metod patří výroba bikomponentního vlákna a následné odstraňování vybrané komponenty, například rozpouštěním nebo tepelnou degradací. Již samotný postup přípravy se zdá

být složitější oproti výrobě jednostupňové. Při elektrostatickém zvlákňování je však nutné dodržet specifické podmínky, jako je zahřívání kolektoru, úprava teploty nebo vlhkosti v prostoru zvlákňování atd. Jak výše zmíněné skutečnosti napovídají, pro přípravu porézních vláken je třeba zavést další přístrojová vybavení do zvlákňovacího prostoru nebo je třeba zavádět další kroky po zvlákňování. Z toho důvodu bylo hledáno jiné řešení, které by zjednodušilo postup přípravy porézních vláken a to přímo z polymerního roztoku bez požadavku dalších speciálních zařízení. Prvním impulsem pro řešení tohto problému byly práce Bakera a kol. (1991), Chena a kol. (1992) a Guo (1994) popsané v kapitole 2.9.4.

Na základě těchto studií vznikla idea využití podobných postupů při přípravě nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování v jednom kroku. Zvolený přístup využívající trojsložkového systému srážedlo/rozpouštělo/polymer by byl značně jednodušší a bylo by možné porézní vlákna připravit jednostupňově. Došlo by k eliminaci následné extrakce druhé složky z vláken, užití řízeného vlhčení nebo ohřívání prostoru při zvlákňování atd.

Záměrem pro přípravu porézních vláken je předpoklad, že výsledná vrstva bude dosahovat ještě většího specifického povrchu oproti vláknům hladkým, čehož by se dalo využít zejména v oblastech nanofiltrace nebo proliferace buněk ve tkáňovém inženýrství.

4.4.1 Elektrostatické zvlákňování porézních vláken PCL

Z důvodů biodegradability a biokompatibility, byl pro tento experiment vybrán polymer PCL. Očekávalo se, že porozita samotných nanovláken by mohla přispět k většímu specifickému povrchu a tím kladně ovlivnit výsledky při proliferaci buněk.

▪ Příprava roztoků PCL

Pro experiment byl použit PCL charakterizovaný v kapitole 3.1.1. Pro elektrostatické zvlákňování byla připravena celá řada roztoků s koncentracemi 8 až 20 hm.% v různých typech směsí rozpouštědel a srážedel (ethylacetát, DMSO, DMA, chloroform, methanol, ethanol, aceton, THF, kys. octová), viz tab. 27. Použitá rozpouštědla a srážedla se výrazně lišila hodnotami tlaků nasycených par nad rozpouštědly. Všechny směsi

rozpouštědel se srážedly se vůči PCL chovaly ve výsledku jako rozpouštědla. Roztoky byly přes noc míchány na magnetickém míchadle při pokojové teplotě.

Tab. 27 – Použitá rozpouštědla při elektrostatickém zvlákňování PCL

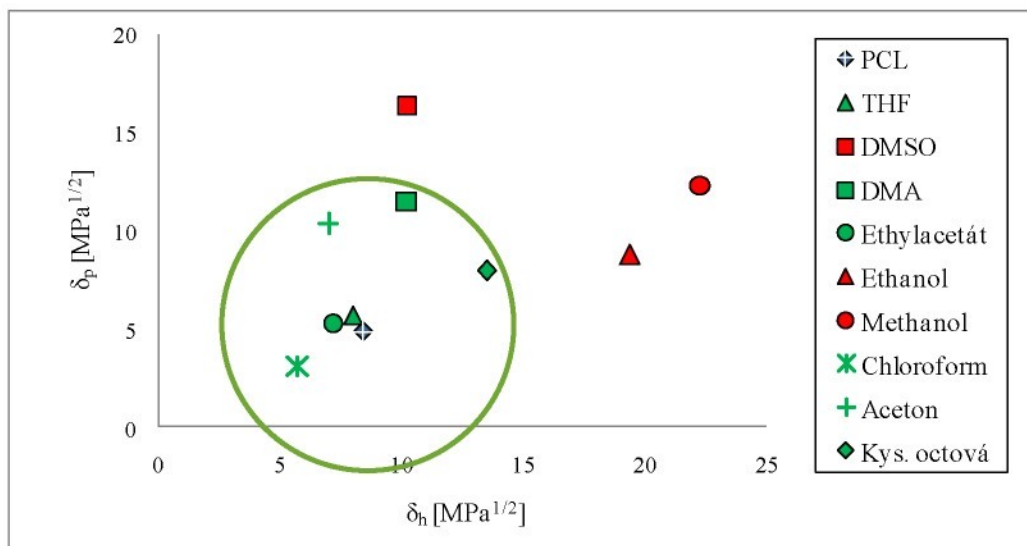
Rozpouštědla a jejich směsi	Hmotnostní koncentrace
Ethylacetát/DMSO (7/3 obj.)	14 - 18 hm.%
Ethylacetát/DMSO (9/1 obj.)	8 - 18 hm.%
Ethylacetát/ DMA (6/4 obj.)	16 hm.%
Ethylacetát/ DMA (7/3 obj.)	18 a 20 hm.%
Ethylacetát/ DMA (8/2 obj.)	18 hm.%
Chloroform/ Methanol (9/1 obj.)	14 - 18 hm.%
THF/ Kys. octová (9/1 obj.)	10 hm.%
Aceton/ Ethanol (7/3 obj.)	16 a 18 hm.%
THF/ DMSO (7/3 obj.)	14 - 18 hm.%
THF/ DMSO (9/1 obj.)	8 - 18 hm.%
Aceton	18 hm.%
Ethylacetát	18 hm.%

▪ *Elektrostatické zvlákňování roztoků PCL*

Elektrostatické zvlákňování probíhalo na zařízení popsaném v kapitole 3.2.1, se speciální přídavnou elektrodou. Bylo využíváno napětí o velikosti 30 kV při vzdálenosti kovové elektrody od kolektoru 10 cm. Na kolektoru byl připevněn černý papír, který zachytával vlákennou vrstvu. Vlákenná vrstva byla následně snímána pomocí SEM.

▪ *Průběh zvlákňování PCL*

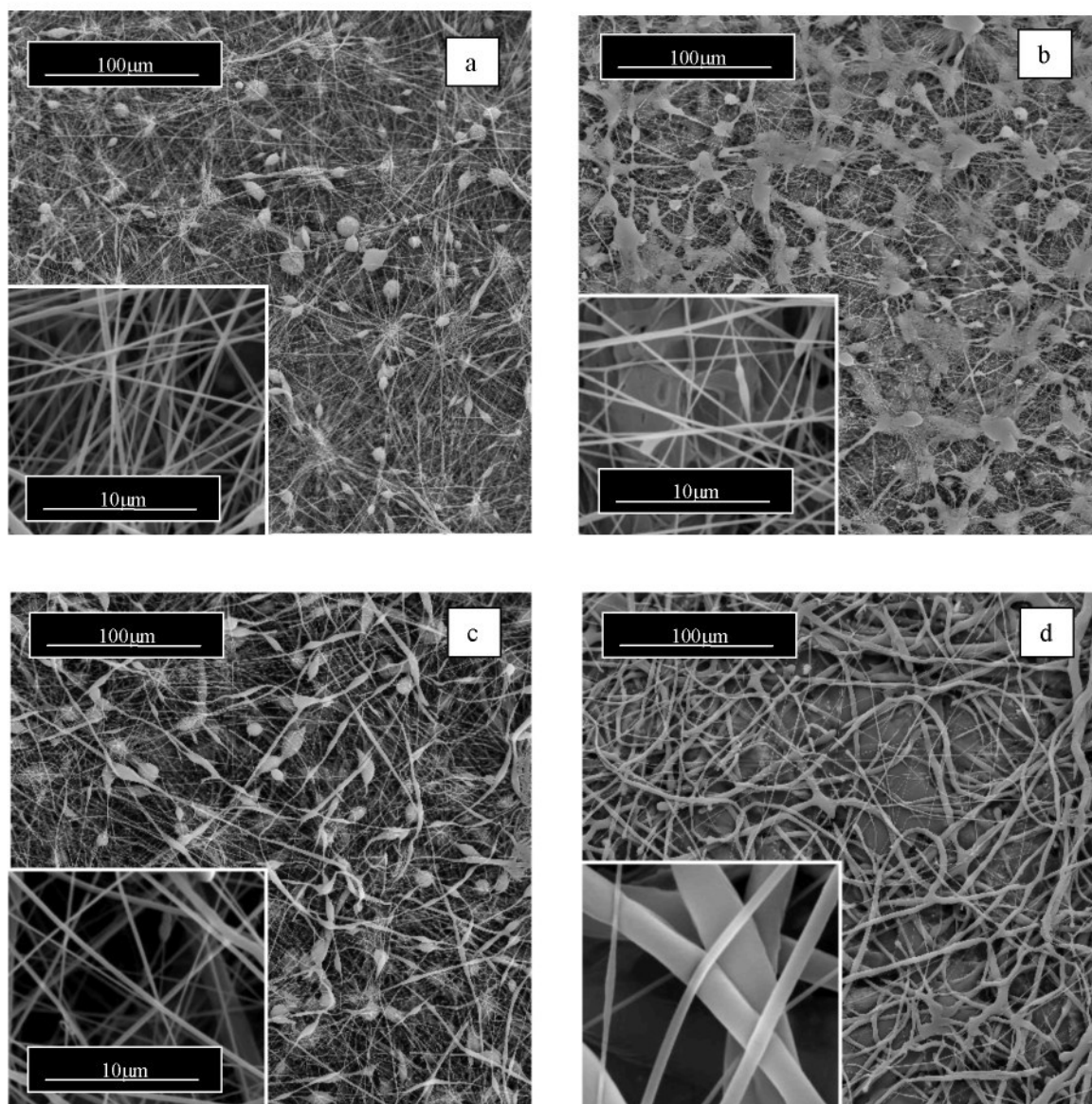
Výběr rozpouštědel a jejich směsí probíhal na základě Hansenova dvourozměrného grafu 24 pro PCL. Nejprve byly elektrostaticky zvlákňovány polymerní roztoky s nižší hmotnostní koncentrací. Ze SEM snímků však bylo zjištěno, že nízké koncentrace jsou nevyhovující, neboť vrstvy obsahovaly velké množství defektů ve formě mikrokapek. Proto byla u některých polymerních roztoků zvyšována hmotnostní koncentrace roztoku tak dlouho, než byla výsledkem zvlákňování samotná vlákna. Ze SEM snímků bylo dále zjištěno, že z některých směsí rozpouštědel vznikala vlákna porézní, z jiných směsí rozpouštědel vlákna neporézní. Průběh elektrostatického zvlákňování polymerních roztoků PCL a vizuální zhodnocení porozity vláken lze nalézt v tab. 28, snímky SEM jsou zobrazeny na obr. 25 a 26 a v příloze 4.



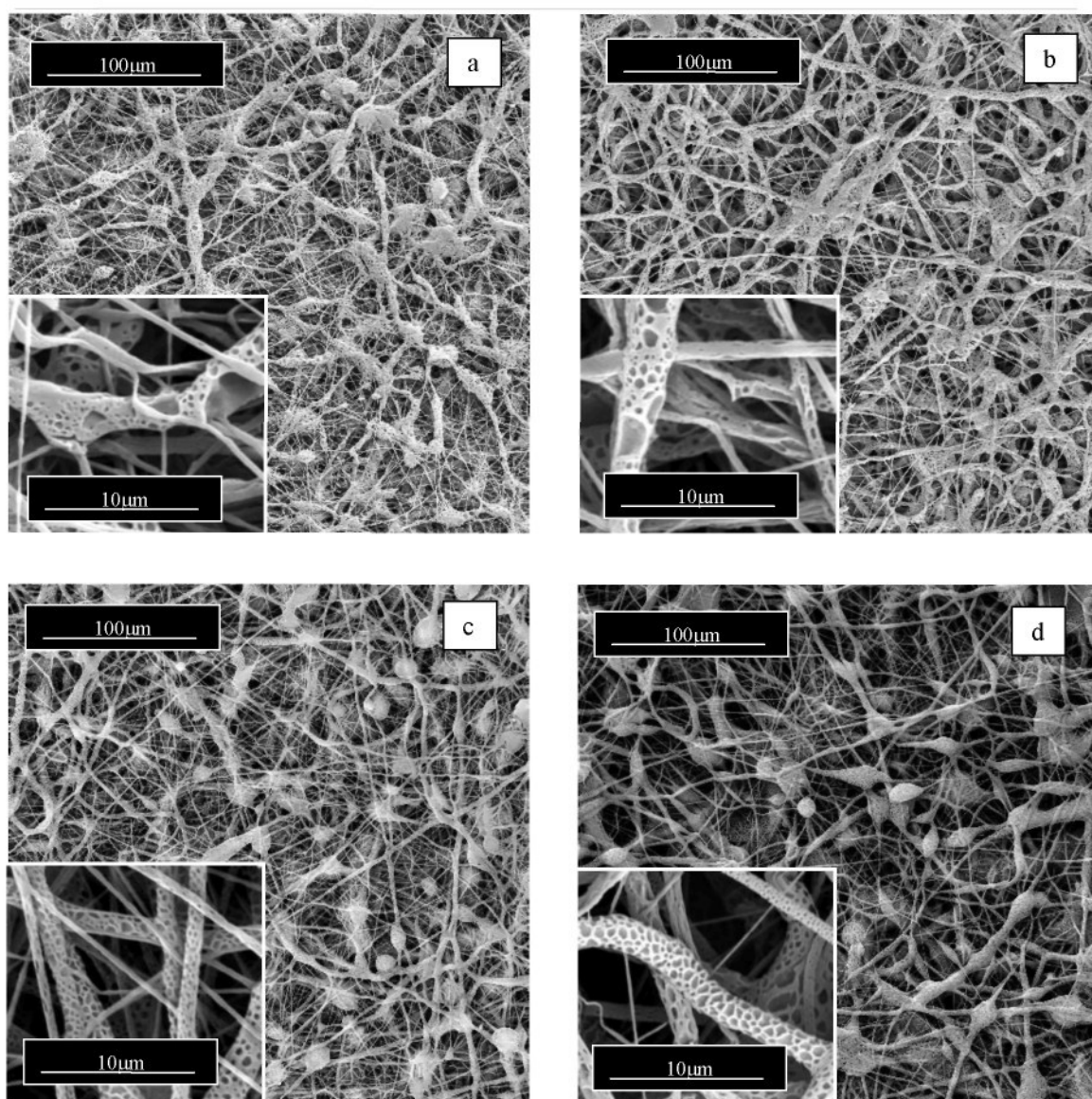
Graf 24 – Dvourozměrný graf pro vizualizaci HSP složek rozpouštědel, resp. srážedel pro PCL

Tab. 28 – Průběh elektrostatického zvláknování PCL ze směsí rozpouštědel a srážedel (sloupec intenzity zvláknování: nejnižší intenzita značena +, nejvyšší intenzita značena +++, zvláknování neprobíhalo -)

Rozpouštědla a jejich směsi	Hmotnostní koncentrace	Morfologie vláken	Průběh zvláknování
Ethylacetát/DMSO (7/3 obj.)	14 hm. %	porézní	++
	18 hm. %	porézní	+
Ethylacetát/DMSO (9/1 obj.)	8 hm. %	neporézní	+
	10 hm. %	neporézní	++
	12 hm. %	částečně porézní	++
	14 hm. %	částečně porézní	+++
	16 hm. %	částečně porézní	+++
	18 hm. %	porézní	+++
Ethylacetát/ DMA (6/4 obj.)	16 hm. %	neporézní	+++
Ethylacetát/ DMA (7/3 obj.)	18 hm. %	neporézní	+++
	20 hm. %	neporézní	+
Ethylacetát/ DMA (8/2 obj.)	18 hm. %	neporézní	++
THF/ Kys. octová (9/1 obj.)	10 hm. %	neporézní	+
Aceton/ Ethanol (7/3 obj.)	16 hm. %	neporézní	+++
	18 hm. %	neporézní	+++
Chloroform/ Methanol (9/1 obj.)	14 hm. %	neporézní	+
	16 hm. %	neporézní	+
	18 hm. %	neporézní	+
THF/ DMSO (7/3 obj.)	14 hm. %	porézní	+
	18 hm. %	porézní	+
THF/ DMSO (9/1 obj.)	8 hm. %	neporézní	+
	10 hm. %	neporézní	++
	12 hm. %	neporézní	++
	14 hm. %	částečně porézní	+++
	16 hm. %	částečně porézní	+++
	18 hm. %	porézní	+++
Aceton	18 hm. %	neporézní	+++
Ethylacetát	18 hm. %	-	-



Obr. 25 – SEM snímky vrstev s neporézními PCL vlákny ze směsí rozpouštědel: (a) aceton/ethanol (7/3 obj.) 16 hm.%, (b) ethylacetát/DMA (7/3 obj.) 18 hm.%, (c) aceton čistý 18 hm.%, (d) chloroform/methanol (9/1 obj.) 16 hm.%



Obr. 26 – SEM snímky vrstev s porézními PCL vlákny z roztoků o hm. koncentraci 18 % ze směsí rozpouštědel: (a) ethylacetát/ DMSO (7/3 obj.), (b) THF/ DMSO (7/3 obj.), (c) ethylacetát/ DMSO (9/1 obj.) a (d) THF/ DMSO (9/1 obj.)

4.4.2 Měření specifického povrchu a objemu pórů v PCL vrstvách

Pro testování specifického povrchu a objemu pórů v PCL vrstvách byly připraveny čtyři vrstvy způsobem popsáním v kapitole 4.4.1. Jednalo se o vrstvy ze směsí rozpouštědel (i) THF/DMSO (9/1 obj.), (ii) ethylacetát/DMSO (9/1 obj.), (iii) chloroform/methanol (9/1 obj.) a (iv) aceton/ethanol (7/3 obj.). Tyto čtyři vrstvy byly vybrány pro jejich rozdílnou morfologii vláken. V prvních dvou případech byla připravena vlákna porézní a v posledních dvou případech vlákna neporézní s velkými a malými průměry vláken,

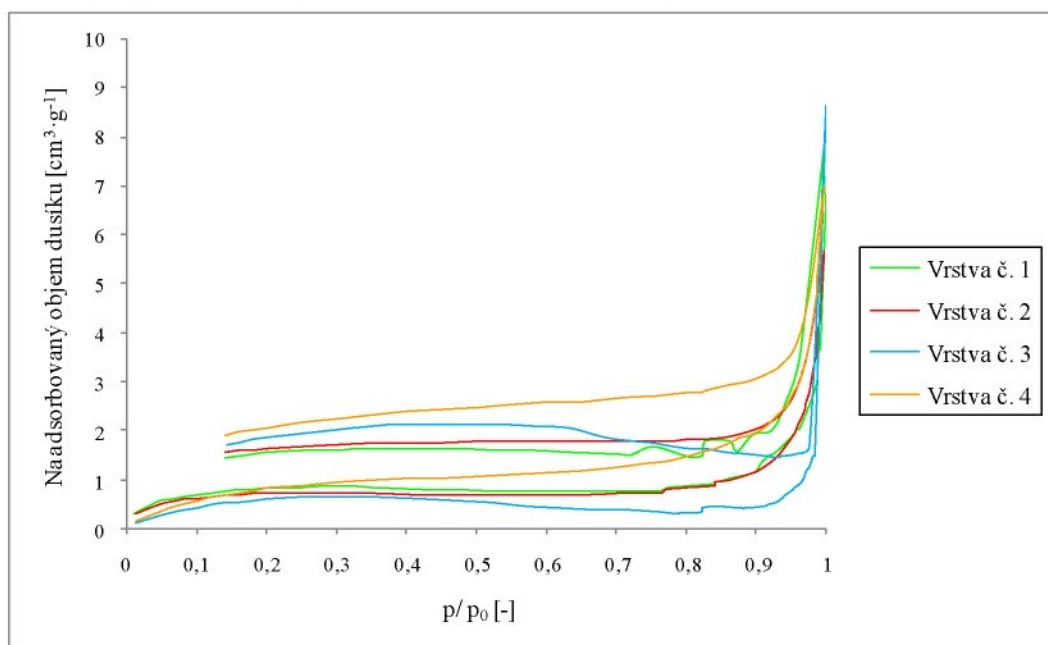
viz obr. 25 (c), (d) a 26 (c), (d). Koncentrace roztoků a označení vrstev lze dohledat v tab. 29.

Tab. 29 – Použité roztoky při přípravě vlákných vrstev pro testování specifického povrchu

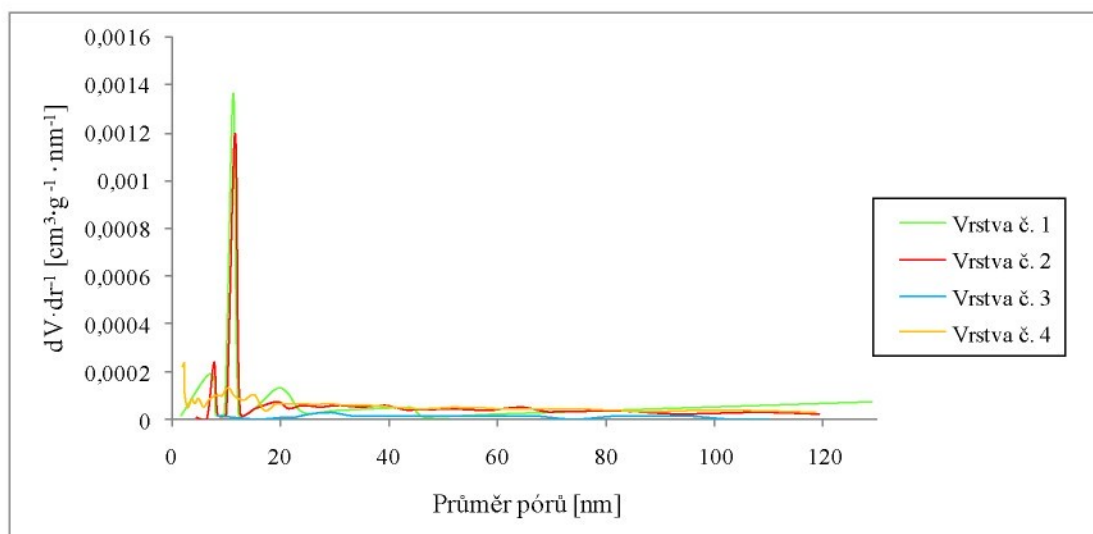
Směs rozpouštědel	Hmotnostní koncentrace	Označení vrstvy
THF/DMSO (9/1 obj.)	18 hm. %	1
Ethylacetát/DMSO (9/1 obj.)	18 hm. %	2
Chloroform/methanol (9/1 obj.)	16 hm. %	3
Aceton/ethanol (7/3 obj.)	16 hm. %	4

Měření probíhalo na zařízení ASAP 2020 popsaném v kapitole 3.2.3. Nejprve bylo nutné vrstvy upravit a to následujícím způsobem. V první řadě došlo k odplynění vzorků pomocí vakuové pumpy při teplotě 40 °C, nájezd teploty byl 10 °C, doba odplynování trvala 2620 min, což je přibližně 2 dny. Běžně se při odplynování používá vyšší teplota. V případě PCL vrstev bylo nutné zvolit teplotu nižší s ohledem na teplotu tání PCL. Měření adsorpční izotermy bylo provedeno za pomoci dusíku při teplotě kapalného dusíku 77 K. Jedno měření vzorku trvalo přibližně 8 až 10 hodin.

Z výsledků měření (viz příloha 5) byly zkonstruovány grafy 25 a 26. Průměrné hodnoty specifických povrchů a objemů mikropórů ve vrstvách je možné dohledat v tab. 30.



Graf 25 – Adsorpční izotermy pro vrstvy PCL s porézními a neporézními vlákny



Graf 26 – Distribuce objemového zastoupení pórů ve vrstvách PCL s porézními a neporézními vlákny

Tab. 30– Hodnoty specifických povrchů a objemů mikropórů PCL vrstev s porézními a neporézními vlákny

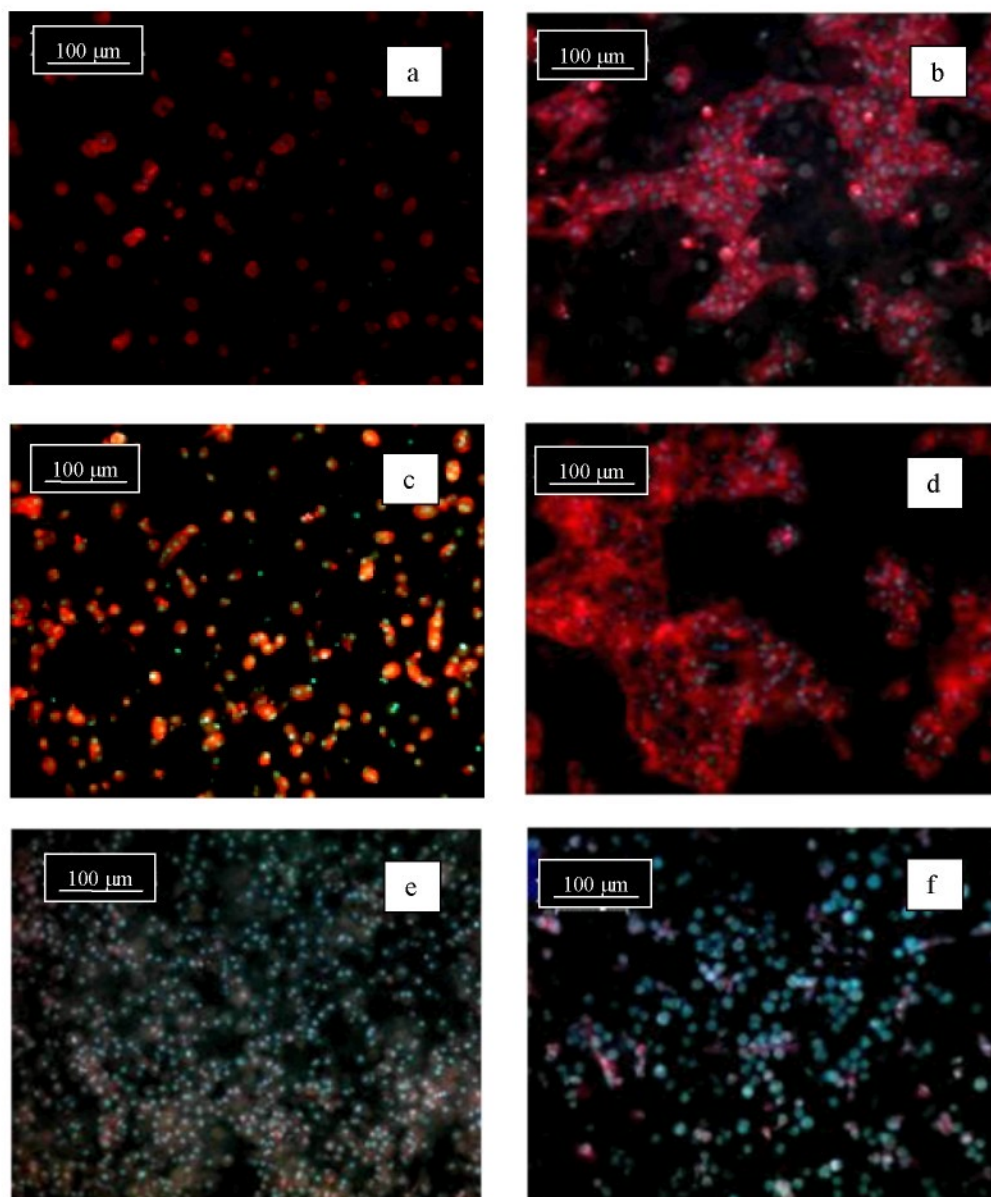
Vlastnosti vrstev	Vrstva č. 1	Vrstva č. 2	Vrstva č. 3	Vrstva č. 4
Specifický povrch [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	3,06	2,64	2,65	3,71
Objem mikropórů [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,000128	0,000291	-	-

4.4.3 Proliferace buněk na hladkých a porézních vláknech PCL

Testování vhodnosti PCL vlákenných vrstev při proliferaci buněk bylo realizováno na Ústavu experimentální medicíny (UEM). Pro zhodnocení vlivu morfologie PCL vláken na intenzitu proliferace buněk byly vybrány vrstvy označené jako 1, 2 a 4 s porézními resp. hladkými PCL vlákny uvedenými v tab. 29. Při kultivaci in vitro byl pozorován růst buněk na jednotlivých vrstvách a intenzita jejich růstu byla vzájemně porovnávána.

V experimentu byly použity primární hepatocyty izolované z dospělých jedinců krys. Tyto čerstvě izolované hepatocyty byly jednotlivě osazovány na plazmou sterilované PCL vrstvy. Pro podporu růstu buněčné kultury bylo použito Williamsovo médium E doplněné o gentamicin ($50 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$), L-glutamin (2 mM) a 10 % fetálního telecího séra. Takto připravené vzorky byly udržovány v inkubátoru při teplotě 37°C a 5 % CO_2 atmosféře po dobu 1 až 6 dní. Buněčná morfologie byla hodnocena za použití barviv phaloidinu (zelená) a 4,6-diamidino-2-phenylindolu (modrá). Tato fluorescenční barviva jsou využívána pro detekci živých a mrtvých buněk pomocí fluorescenční mikroskopie. Ze snímků lze následně subjektivně odhadnout množství živých a mrtvých

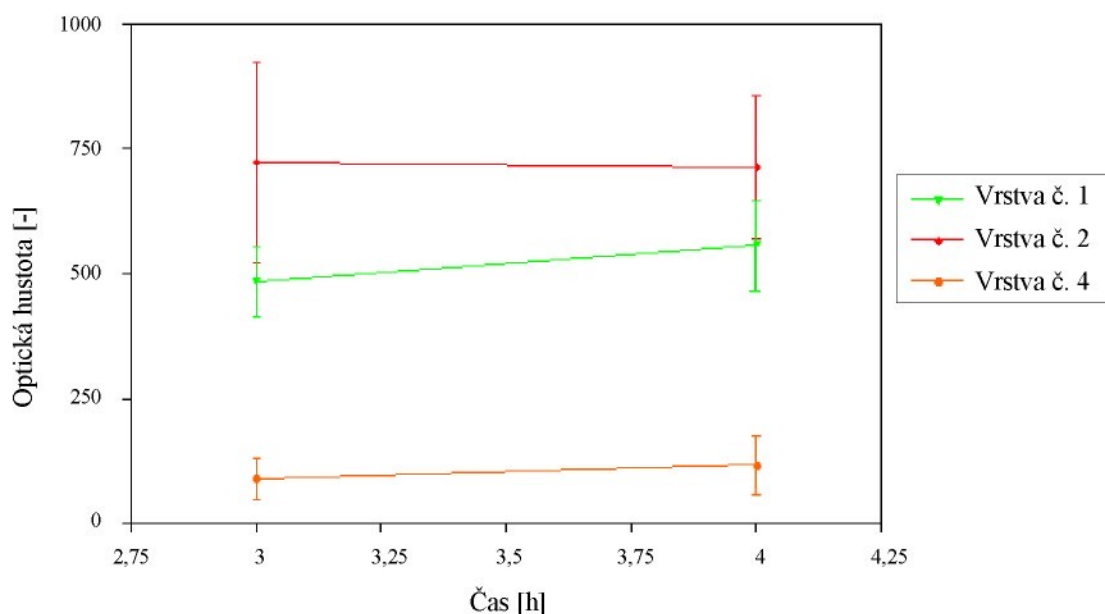
buněk. Přeživší buňky mají modře zbarvené jádro a okolo něj se vyskytuje červeně zbarvený cytoskelet. Oproti tomu mrtvé buňky se vyznačují pouze světle zbarveným jádrem, okolo kterého se cytoskelet nevyskytuje. Výsledné snímky kultivace hepatocytů po 1 a 3 dnech na PCL vrstvách jsou zobrazeny na obr. 27.



Obr. 27 – Snímky kultivace hepatocytů na vrstvách PCL: vrstva č. 1 - (a) po 1 dni, (b) po 3 dnech; vrstva č. 2 - (c) po 1 dni, (d) po 3 dnech; vrstva č. 4- (e) po 1 dni, (f) po 3 dnech

V průběhu kultivace hepatocytů na PCL vrstvách byly pravidelně prováděny testy WST-1 po dobu 6 dní. Podstatou testu je vznik barevného a nerozpustného formazanu. Jeho vznik a množství přímo koreluje s počtem živých buněk a je stanovován

spektrofotometrem. K určení koncentrace počtu buněk se často používá měření optické hustoty. Důvodem použití této jednoduché metody je skutečnost, že v jistém rozsahu platí přibližně lineární vztah mezi koncentrací počtu živých buněk a optickou hustotou. Intenzitu proliferace hepatocytů po 1 dni na PCL vrstvách lze snadno odečíst z grafu 27.



Graf 27 – Závislost růstu hepatocytů na čase po 1 dni proliferace na PCL vrstvách č. 1, 2 a 4

▪ Shrnutí kapitoly porézních vláken PCL

Elektrostatické zvlákňování PCL probíhalo z celé řady směsí rozpouštědel a v některých případech se podařilo jednostupňově připravit porézní vlákna. Nejprve byly zvlákňovány roztoky o nejnižší koncentraci, a to 8 hm.%. Protože snímky SEM ukázaly, že tyto vrstvy obsahovaly značné množství defektů a mikrokapek, bylo nutné tuto koncentraci zvyšovat. Ve většině případů byla optimální koncentrace 18 hm.%.

Dále ze snímků SEM snímků jednoznačně vyplynulo, že při použití směsí s obsahem srážedla DMSO ve většině případů vznikala vlákna porézní, nebo byl pozorován výskyt pórů na četných defektech vyskytujících se vrstvě. Elektrostatické zvlákňování PCL ze směsí rozpouštědel THF/DMSO (9/1 obj.) a ethylacetát/DMSO (9/1 obj.) probíhalo nejintenzivněji z roztoků při koncentraci 18 hm.%. Při nižších koncentracích (8 a 10 hm.%) vznikaly vlákenné vrstvy s vysokým množstvím neporézních mikrokapek. V případě stejných roztoků s koncentracemi 12 a 14 hm.% docházelo ke vzniku vlákenných vrstev obsahujících vysoké množství mikrokapek s porézním

povrchem. Ke tvorbě porézní, vláknenné struktury s menším počtem defektů docházelo v případě roztoků o koncentracích 16 a 18 hm.%. Zvýšení koncentrace nevedlo k úplné eliminaci defektů u jednotlivých vláknenných vrstev, ale jejich počet se snížil. Co se týče objemového zastoupení rozpouštědel ve směsi lze konstatovat, že v případě směsí THF/DMSO a ethylacetát/DMSO docházelo ke tvorbě porézní struktury ve všech testovaných poměrech, a to 7/3 a 9/1 obj. Jak naznačují snímky SEM na obr. 26 (c) a (d), nejkvalitnější porézní vlákna byla získána při použití směsí v objemovém poměru 9/1.

Při elektrostatickém zvlákňování z ostatních směsí rozpouštědel, k tvorbě porézní struktury nedocházelo. Nejintenzivnější zvlákňování, za vzniku hladkých PCL vláken, bylo pozorováno u směsí rozpouštědel aceton/ethanol (7/3 obj.) a ethylacetát/ DMA (6/4 a 7/3 obj.). Ze SEM snímků je patrné, že v případě zvlákňování PCL ze směsí ethylacetát/DMA (8/2 a 7/3 obj.) a aceton/ethanol (7/3 obj.) se v těchto vrstvách vyskytovaly defekty. Vlákna v těchto vrstvách dosahovala nízkých průměrů v řádech stovek nanometrů. Zvlákňováním PCL ze směsí rozpouštědel chloroform/methanol (9/1 obj.) docházelo k tvorbě vláknenné struktury bez defektů. Nevýhodou této vrstvy však byl vysoký průměr vznikajících vláken, který dosahoval řádů jednotek mikrometrů. Dalším negativem byla nízká intenzita elektrostatického zvlákňování, která je patrná i ze SEM snímků na obr. 25 (d). Při zvlákňování PCL z čistého acetonu vyrobená vrstva neobsahovala porézní vlákna, intenzita elektrostatického zvlákňování však byla vysoká. Za zápor lze považovat výskyt defektů a velké rozdíly mezi průměry vláken.

Hodnocení připravených vláknenných vrstev z hlediska specifického povrchu a objemu pórů je shrnuto v tab. 30. O vrstvách č. 1 a 2 obsahujících porézní vlákna lze tvrdit, že jsou mezoporézní se specifickým povrchem zjišťovaným metodou BET okolo $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Z distribuce BJH (adsorpční části) jsou v těchto vrstvách patrné mezopóry o průměru mezi 11 až 12 nm, což naznačují dva nejvyšší píky v grafu 26. O vrstvách č. 3 a 4 obsahujících hladká vlákna lze říci, že dosahují specifického povrchu zjišťovaného metodou BET okolo $3\text{-}4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Tyto vzorky vláknenných vrstev neobsahují žádné mezopóry.

Z výsledků je patrné, že porozita vláken žádným způsobem neovlivnila hodnotu specifického povrchu vláknenných vrstev zjišťovanou metodou BET. Výsledky ukázaly,

že vrstvy s porézními vlákny obsahují určité množství mezopórů (2 až 50 nm) na rozdíl od vrstev s vlákny hladkými. Rozdíl ve specifických površích, které byly zjištěny metodou BET, je velice nízký. Obrazovou analýzou bylo zjištěno, že kromě mezopórů se ve vrstvách s porézními PCL vlákny vyskytují póry o velikosti stovek nanometrů. Vysvětlením naměřeného malého rozdílu specifických povrchů může být to, že pro materiály obsahující makropóry o velikosti 200 nm je vhodnější spíše metoda rtuťové porozimetrie a namísto zjišťování specifického povrchu je vhodnější zjišťovat hodnotu porozity. Tento experiment byl také proveden, ale vyskytl se problém s přílišnou stlačitelností vlákenné vrstvy, a z toho vyplývající nemožností pozorování správného průběhu tlakové křivky.

Výsledky kultivace hepatocytů jednoznačně prokázaly, že změna morfologie vlákenných vrstev ovlivňuje intenzitu růstu buněk. Životaschopnost hepatocytů byla mnohem vyšší na vlákenných vrstvách PCL s porézními vlákny v porovnání s vlákny hladkými. Tuto skutečnost lze subjektivně posoudit ze snímků fluorescenčního mikroskopu zobrazených na obr. 27. Jednoznačným důkazem vyšší intenzity růstu hepatocytů na porézních PCL vláknech jsou pak testy WST-1, což naznačují zelená a červená přímka v grafu 27 v porovnání s přímkou oranžovou. Zjištění, že vlákenné struktury porézních PCL vláken podporují růst hepatocytů, je povzbudivé pro další experimenty v této kategorii.

4.4.4 Elektrostatické zvlákňování porézních vláken PVB

Z důvodu zjištění, jakým způsobem je porozita vláken ovlivněna změnou napětí při zvlákňování, změnou vzdálenosti zvlákňovací elektrody od kolektoru a změnou koncentrace polymerního roztoku, bylo nutné vybrat cenově dostupný polymer. V tomto ohledu byl zvolen polymer PVB, který je cenově dostupný, rozpustný v řadě alkoholech, a výsledné nanovlákněné vrstvy není třeba dodatečně stabilizovat jako v případě polyvinylalkoholu. Dalším důvodem byla příprava porézních nanovláken, která by se hodila pro aplikace nevyžadující biodegradabilitu a biokompatibilitu materiálu.

▪ Příprava roztoků PVB

Pro experiment byl použit polymer PVB popsáný v kapitole 3.1.1. Pro elektrostatické zvlákňování byla připravena řada roztoků s koncentrací 10 hm.%. V případě směsi

THF/DMSO (9/1 obj.) byly připravovány roztoky o koncentracích 8 a 10 hm.%. Byla využita rozpouštědla jako ethanol, methanol, DMSO a THF, viz tab. 31. Použitá rozpouštědla se výrazně lišila hodnotami tlaků nasycených par nad rozpouštědly podobně jako v případě zvlákňování PCL. Roztoky byly přes noc míchány na magnetickém míchadle při pokojové teplotě.

Tab. 31 – Použité směsi rozpouštědel při elektrostatickém zvlákňování porézních PVB vláken

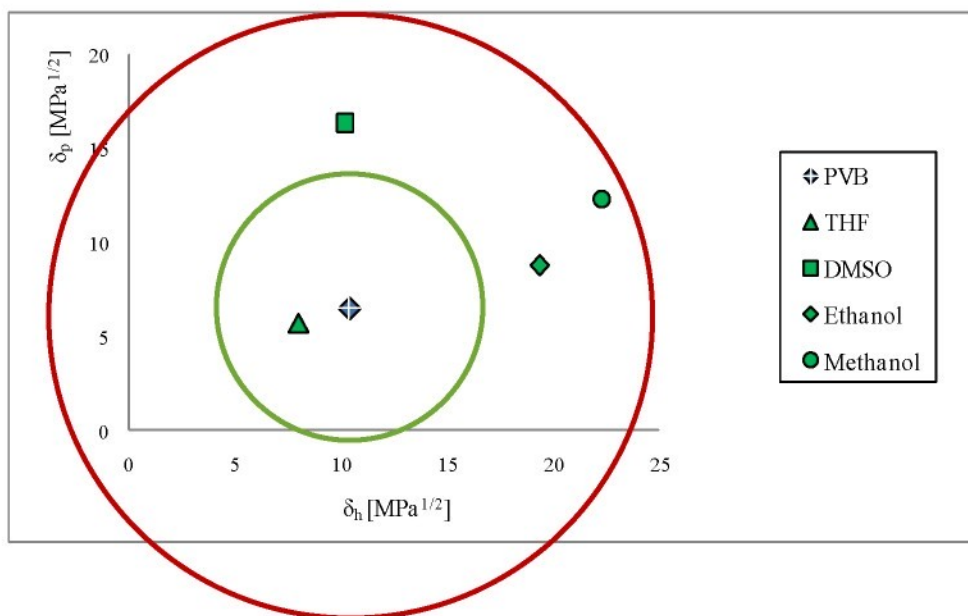
Směsi rozpouštědel
Ethanol/ methanol (9/1 obj.)
Ethanol/ methanol (8/2 obj.)
Ethanol/ methanol (7/3 obj.)
Ethanol/DMSO (9/1 obj.)
Ethanol/DMSO (8/2 obj.)
Ethanol/DMSO (7/3 obj.)
THF/DMSO (95/5 obj.)
THF/ DMSO (9/1 obj.)
THF/ DMSO (8/2 obj.)

▪ **Elektrostatické zvlákňování roztoků PVB**

Elektrostatické zvlákňování probíhalo na zařízení uvedeném v kapitole 3.2.1, se speciální přídavnou elektrodou. Bylo využíváno napětí o velikosti 30 a 35 kV při vzdálenostech přídavné elektrody od kolektoru 7, 10 a 13 cm. Na kolektoru byl připevněn černý papír, který zachytával vláknennou vrstvu. Ta byla následně snímána pomocí SEM.

▪ **Průběh zvlákňování PVB**

Výběr rozpouštědel a jejich směsí probíhal na základě Hansenova dvourozměrného grafu 28 pro PVB. Jelikož všechny použité chemikálie polymer PVB rozpouštěly, bylo nutné definovat, jaké z rozpouštědel se chová vůči PVB jako dobré resp. špatné rozpouštědlo. K tomu účelu byla definována vzdálenost HSP mezi PVB a rozpouštědly na základě rovnice (62). Výsledky vzdáleností a povahy rozpouštědel vůči polymeru PVB lze dohledat v tab. 32.

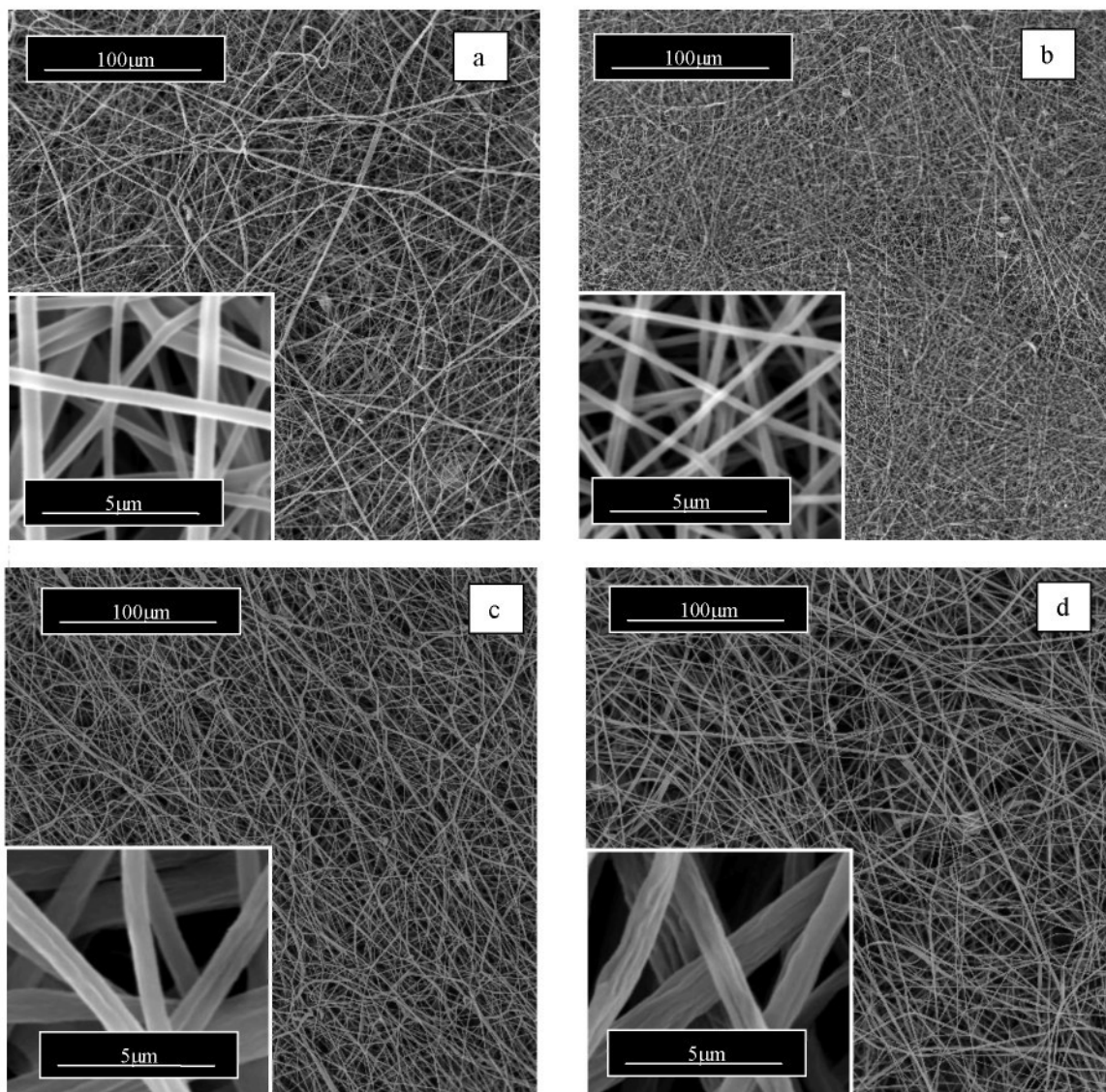


Graf 28 – Dvourozměrný graf pro vizualizaci HSP složek rozpouštědel pro PVB: červená oblast značí špatná rozpouštědla, zelená oblast značí dobrá rozpouštědla

Tab. 32 – Povaha chování rozpouštědel vůči PVB a hodnoty tlaků nasycených par nad rozpouštědly

Polymer / rozpouštědlo	PVB		Tlak páry nad rozpouštědlem (25°C) [kPa]
	$\Delta\delta_{(S-P)}$ [MPa ^{1/2}]	Povaha rozpouštědla	
THF	2,5	Dobré	26,27
DMSO	9,9	Špatné	0,08
Ethanol	9,3	Špatné	24,60
Methanol	13,2	Špatné	32,70

Ze SEM snímků vyplynulo, že z některých směsí rozpouštědel vznikala vlákna porézní, z jiných směsí rozpouštědel vlákna neporézní nebo jen částečně porézní. Průběh zvlákňování ze všech uvedených směsí byl intenzivní a vzájemně si velmi podobný. Na začátku docházelo ke zvlákňování z okrajů povrchu polymerního roztoku. Ke konci zvlákňování, než došlo k úplné spotřebě polymerního roztoku, začalo docházet ke zvlákňování z celého povrchu. Intenzity zvlákňování byly vysoké. Rozdílnou morfologii vláknenných vrstev připravených z polymerních roztoků s koncentrací 10 hm.% z různých směsí rozpouštědel lze vidět na obr. 28.

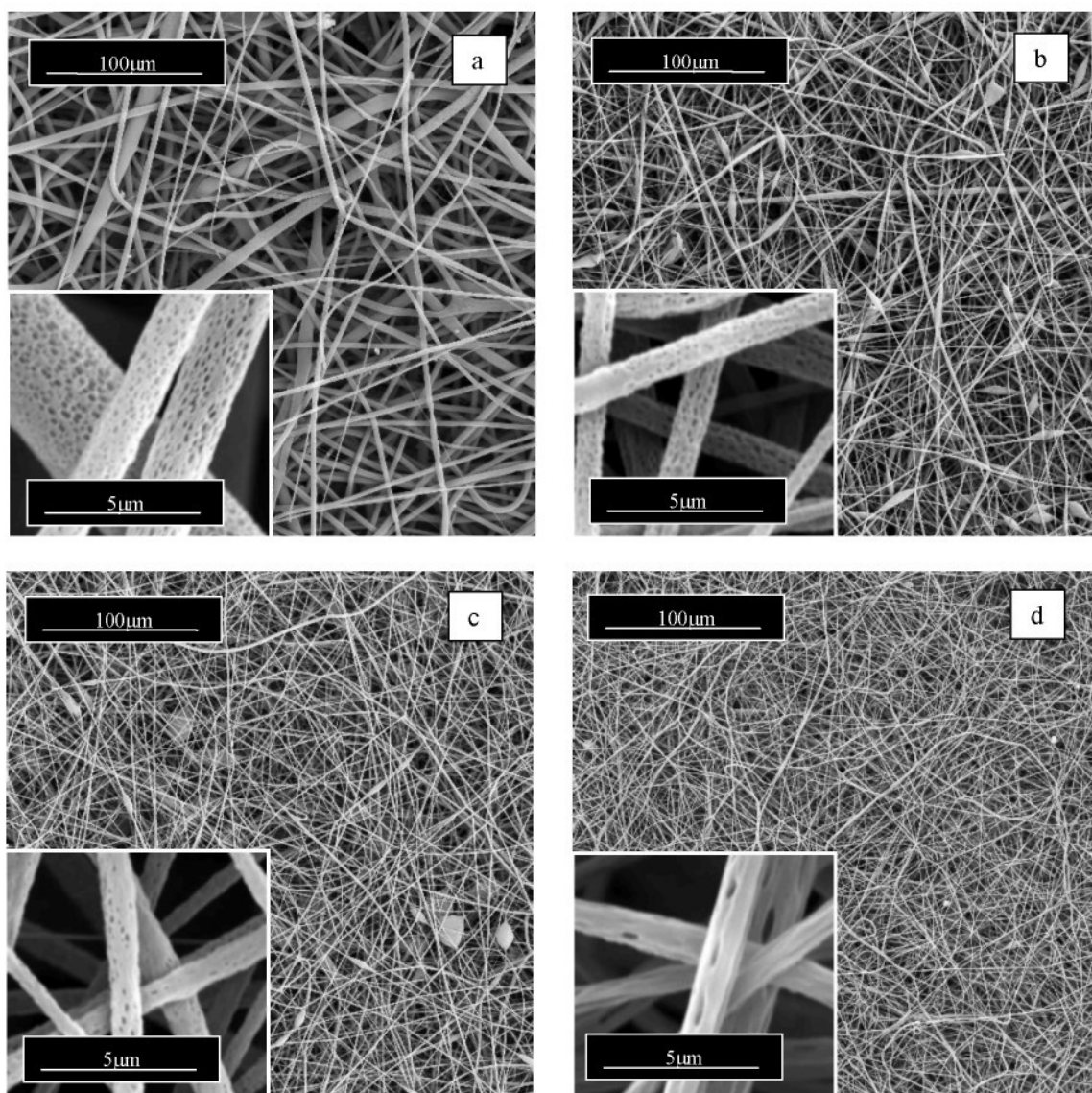


Obr. 28 – SEM snímky vrstev s neporézními PVB vlákny z roztoků o hm. koncentraci 10 % ze směsí rozpouštědel: (a) ethanol/ methanol (7/3 obj.), (b) ethanol/ methanol (9/1 obj.), (c) ethanol/ DMSO (7/3 obj.), (d) ethanol/ DMSO (9/1 obj.)

Protože z předešlých směsí rozpouštědel vznikala vlákna neporézní nebo jen částečně porézní, byla dále otestována směs rozpouštědel THF/DMSO (9/1 obj.). Z této směsi rozpouštědel došlo k tvorbě porézních vláken. Nedostatkem vrstvy však byl vysoký průměr vláken, který dosahoval jednotek mikrometrů, což lze subjektivně odhadnout z obr. 29 (a).

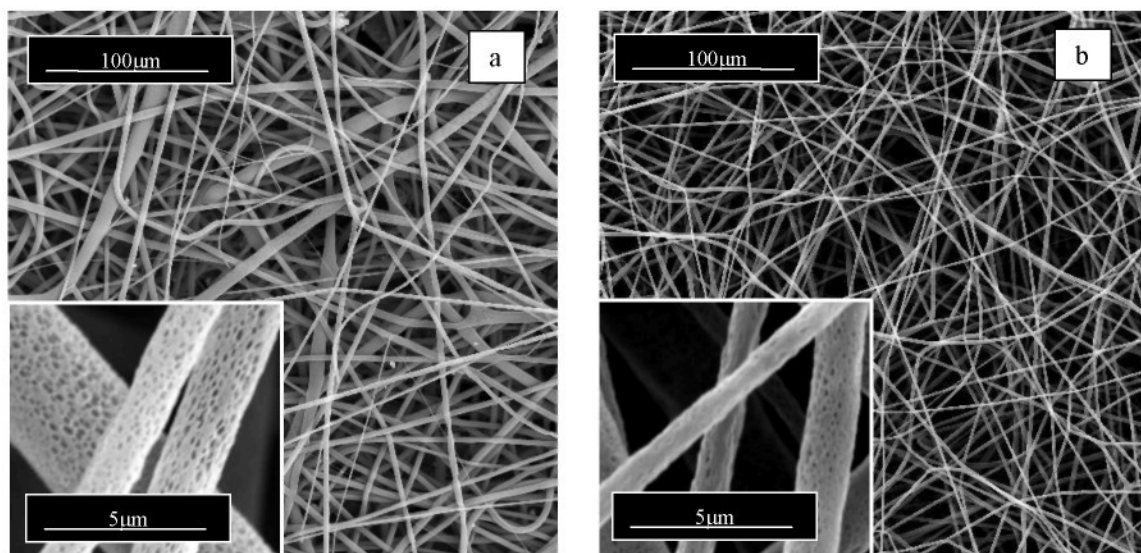
4.4.5 Ovlivňování průměrů porézních vláken PVB

V předešlých experimentech se podařilo připravit porézní PVB vlákna, jejichž průměr dosahoval vysokých hodnot. Z toho důvodu byly připraveny polymerní roztoky s nižší hmotnostní koncentrací, a to 8 %. Výsledky připravených vrstev jsou zobrazeny pomocí SEM snímků na obr. 29 (a) a (b). Dalším ověřovaným faktorem byla změna objemového poměru složek rozpouštědlové směsi THF/DMSO, a to 95/5, 9/1 a 8/2. Změna morfologie vznikajících vláken je zaznamenána na obr. 29 (b), (c) a (d).



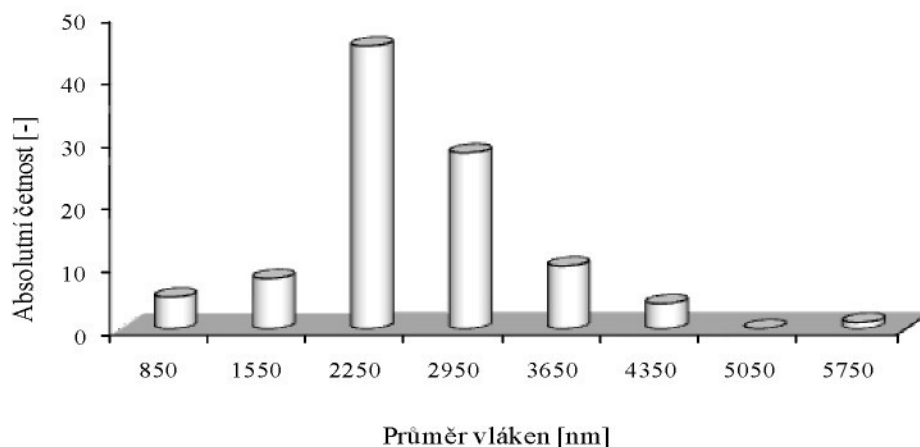
Obr. 29 – SEM snímky vrstev s porézními PVB vlákny připravených ze směsí rozpouštědel o různé hmotnostní koncentraci: (a) THF/DMSO (9/1 obj.) 10 hm.%, (b) THF/DMSO (95/5 obj.) 8 hm.%, (c) THF/DMSO (9/1 obj.) 8 hm.%, (d) THF/DMSO (8/2 obj.) 8 hm.%

Poslední otázkou bylo, jakou roli bude pro změnu průměru vláken a porozitu hrát změna napětí z hodnoty 30 na 35 kV při zachování stejné vzdálenosti elektrody od kolektoru. Tento experiment byl proveden u roztoků o hmotnostní koncentraci 10 % ze směsi rozpouštědel THF/DMSO (9/1 obj.). Výsledky experimentu jsou zobrazeny na obr. 30.

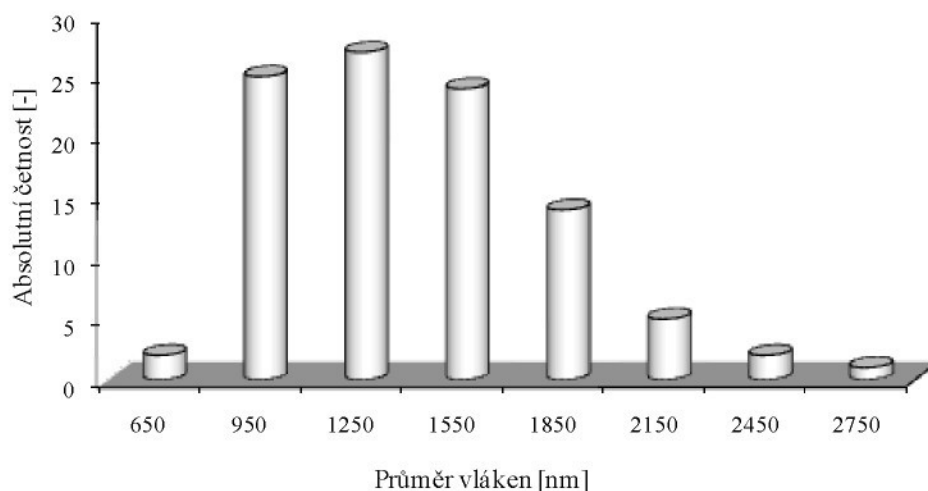


Obr. 30 - SEM snímky vrstev s porézními PVB vlákny připravených ze směsi rozpouštědel THF/DMSO (9/1 obj.) o koncentraci 10 hm.% při změně napětí: (a) 30 kV, (b) 35 kV při vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm

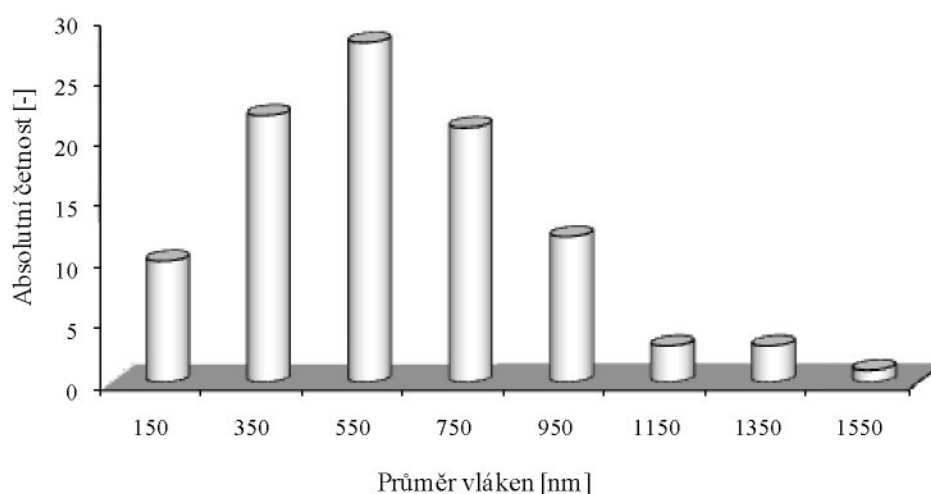
Pro ověření, jakým způsobem byl průměr vláken ovlivněn změnou koncentrace polymerního roztoku nebo změnou napětí při zvlákňování, byly sestaveny histogramy průměrů vláken znázorněné pomocí grafů 29, 30 a 31. Naměřené hodnoty lze nalézt v příloze 7.



Graf 29 – Histogram průměrů vláken připravených z polymerního roztoku o koncentraci 10 hm.% při použitém napětí 30 kV a vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm



Graf 30 – Histogram průměrů vláken připravených z polymerního roztoku o koncentraci 10 hm.% při použitém napětí 35 kV a vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm



Graf 31 – Histogram průměrů vláken připravených z polymerního roztoku o koncentraci 8 hm.% při použitém napětí 30 kV a vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm

▪ Shrnutí kapitoly porézních vláken PVB

Pro aplikace nevyžadující biodegradabilitu a biokompatibilitu u nanovláknenných vrstev byl elektrostaticky zvlákněn PVB. Podle typu použité směsi pro namíchání polymerních roztoků docházelo k tvorbě porézních, částečně porézních nebo neporézních vláken.

Ze směsí ethanol/methanol v různých objemových poměrech docházelo k tvorbě hladkých vláken ve všech případech. Prvních úspěchů změny morfologie vláken bylo dosaženo u směsi rozpouštědel ethanol/DMSO v objemovém poměru 9/1.

Vzniklá vlákna měla povrch zvrásněný, začínající připomínat porézní strukturu (obr. 28). Z toho důvodu byla vybrána další směs rozpouštědel, a to THF/DMSO. Ze SEM snímků jednoznačně vyplynulo, že ze všech testovaných směsí THF/DMSO o objemových poměrech 95/5, 9/1 a 8/2 vznikala vlákna porézní, jak dokazuje obr. 29.

Cílem tohoto experimentu bylo posunout průměry vznikajících porézních vláken na minimální hodnotu. Tohoto efektu se podařilo dvojím způsobem. Prvním z nich bylo snížení koncentrace polymerního roztoku z 10 na 8 hm.%. Při ještě nižších koncentracích docházelo ke sprejování. Další způsob ovlivnění průměru vláken byl docílen změnou napětí při zvlákňování z 30 na 35 kV při zachování vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm. I tato změna přispěla ke snížení průměrů vznikajících vláken. Negativem však byla nižší porozita pozorovaná na SEM snímcích v obr. 30. Se zvyšujícím se napětím je přechod polymerního roztoku do pevné formy daleko rychlejší a zvýšená difuze lepšího a horšího rozpouštědla snižuje rozdíl mezi jejich rychlostmi odpařování. Tento jev má za následek to, že porézní struktura nevzniká, nebo pouze částečně. Co se týče změny objemového podílu u směsi THF/DMSO z 95/5 na 8/2 lze konstatovat, že s klesajícím podílem klesala i porozita u vznikajících vláken při zachování stejné hmotnostní koncentrace roztoku, což je zřejmé z obr. 29 (b), (c) a (d).

Změnu průměrů vláken potvrdily zkonstruované histogramy. V případě zvlákňování polymerního roztoku o koncentraci 10 hm.% vznikala vlákna se střední hodnotou průměrů vláken 2546 nm. Zvýšením použitého napětí na 35 kV při zachování stejné vzdálenosti kovové elektrody od kolektoru došlo ke snížení střední hodnoty průměrů vláken na 1411 nm. Největších úspěchů bylo docíleno změnou koncentrace polymerního roztoku z 10 na 8 hm.%, kdy střední hodnota průměrů vláken dosahovala 605 nm.

Posledním sledovaným parametrem byla změna vzdálenosti kovové elektrody od sběrného kolektoru. Ta byla nastavena na tři hodnoty, a to 7, 10 a 13 cm. Změna vzdálenosti výrazně nepřispěla ke snižování průměru vznikajících vláken. Při testování změny vzdálenosti u všech směsí rozpouštědel nebyl pozorován žádný výrazný vliv na jejich porozitu.

4.4.6 Diskuze k jednostupňové přípravě porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování

Z experimentů zabývajících se výrobou porézních vláken bylo třeba vysvětlit, na jakém principu póry uvnitř vláken vznikají. Z řady provedených experimentů vyplynuly pro jednostupňovou přípravu porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování tyto závěry:

- i) pro rozpouštění polymeru je nutné použít buď směs rozpouštědlo/srážedlo nebo takovou směs, kde jednou ze složek je dobré rozpouštědlo a druhou je špatné rozpouštědlo.
- ii) v rozpouštědlové směsi použít rozpouštědlo resp. dobré rozpouštědlo s vyšší hodnotou tlaků nasycených par nad rozpouštědlem a zároveň srážedlo resp. špatné rozpouštědlo s touto hodnotou nižší.
- iii) zajistit vhodné objemové zastoupení rozpouštědla/srážedla resp. dobrého/špatného rozpouštědla ve směsi.

Bylo zjištěno, že pouze různé hodnoty tlaků par nad rozpouštědly nejsou pro tvorbu pórů postačující. Při použití dvou rozpouštědel, s různými hodnotami této veličiny, k tvorbě porézních vláken nedocházelo. Ani samotná podmínka využití kombinace srážedla a rozpouštědla není postačující.

Při zvlákňování PCL bylo zjištěno, že v případě použití směsi ethylacetát/DMA (8/2 obj.) porézní vlákna nevznikala. Pomocí grafu 24 bylo potvrzeno, že ethylacetát i DMA jsou pro PCL rozpouštědly. V tomto případě je splněna pouze druhá podmínka rozdílnosti tlaků par nad rozpouštědly, avšak ta není postačující. Tato skutečnost byla potvrzena zároveň při použití směsi THF/kys. octová, kde se jednalo o směs rozpouštědlo/rozpouštědlo, jejichž rozdíl tlaků par nad rozpouštědly je také rozdílný. V obou uvedených případech nebyla splněna první podmínka a porézní vlákna nevznikala.

V případě směsi chloroform/methanol (9/1 obj.), se jednalo o směs rozpouštědlo/srážedlo. Avšak porézní vlákna nebylo možné z této směsi připravit.

Důvodem byl nízký rozdíl v hodnotách tlaků nasycených par nad rozpouštědly. V tomto případě nedošlo ke splnění druhé podmínky.

Co se týče směsi aceton/ethanol (7/3 obj.) nevznikala porézní vlákna, přestože byly splněny první dvě podmínky. Byl však zvolen nevhodný objemový poměr směsí. U této směsi nedošlo ke splnění třetí podmínky, tudíž porézní vlákna nevznikala.

Posledními testovanými směsmi rozpouštědel byly THF/DMSO (9/1 obj.) a ethylacetát/DMSO (9/1 obj.). Jak graf 24 ukazuje, tak v případě THF i ethylacetátu se jednalo o rozpouštědlo pro PCL. V případě DMSO se jednalo o srážedlo. Podmínka rozdílnosti hodnoty tlaků nasycených par nad rozpouštědly byla také splněna. Z těchto dvou směsí v objemové poměru 9/1 vznikala vlákna porézní, protože byly splněny všechny tři uvedené podmínky zároveň.

Pro přípravu porézních a neporézních vláken z PVB, byly výše uvedené podmínky také splněny. Rozdíl byl v tom, že všechny použité chemikálie se vůči PVB chovaly jako rozpouštědla. Bylo nutné se tedy zaměřit na to, které z chemikálií se vůči PVB chovají jako dobré nebo špatné rozpouštědlo, viz tab. 32.

V případě zvláknování PVB ze směsí ethanol/methanol ve všech objemových poměrech docházelo k tvorbě hladkých vláken. Obě rozpouštědla ve směsi se vůči PVB jeví jako špatná rozpouštědla, tudíž nebyla splněna první podmínka.

V případě směsí ethanol/DMSO (9/1 obj.) byly patrné náznaky zvrásněné struktury vláken. V tomto případě byla splněna druhá podmínka rozdílnosti hodnot tlaků nasycených par nad rozpouštědly. Důvodem neporézní struktury však byla povaha chemikálií, neboť obě rozpouštědla byla zařazena do kategorie špatných rozpouštědel.

Teprve v případě směsí THF/DMSO (9/1 obj.) došlo k prvním úspěchům přípravy porézních vláken. Tato směs splňuje všechny tři podmínky, tzn. směs dobrého a špatného rozpouštědla, rozdílnost hodnot nasycených par nad rozpouštědly a správný objemový poměr rozpouštědlové směsi. Nevýhodou připravených vlákenných vrstev byla vysoká střední hodnota průměrů vláken v řádech jednotek mikrometrů. Četnými experimenty se střední hodnota průměru vláken podařilo snížit z 2546 až na 605 nm. Snížení průměrů vláken, zároveň se zachováním porézní struktury lze docílit snížením hmotnostní koncentrace polymerního roztoku. Zvýšením napětí dochází také ke snížení

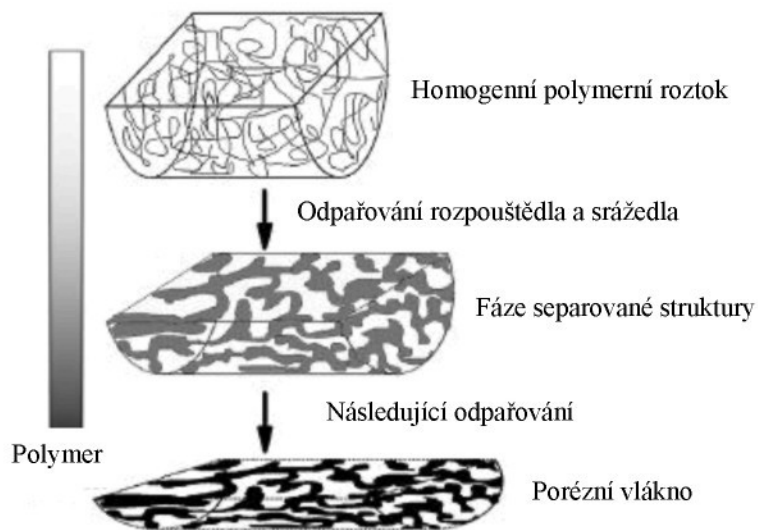
průměrů vláken. Negativem je zároveň částečná redukce porézní struktury. Změna vzdálenosti mezi zvlákňovací elektrodou a sběrným kolektorem nepřinesla zřetelný vliv na snížení průměrů vláken, ani nehrála významnou roli při ovlivňování porozity.

Problematikou výroby porézních vláken typu PCL se zabýval příspěvek Lubasové a Martinové (2009), proliferací buněk na PCL vrstvách článek Michálka a kol. (2010) a příspěvek Lubasové a kol. (2010) a přípravou porézních vláken PVB příspěvek Lubasové a Martinové (2010). S jednoduchou přípravou porézních PLA vláken souvisí studie Qia a kol. (2009), kde snahou byla nejen příprava, ale i pochopení principu vzniku porézních vláken při elektrostatickém zvlákňování. Polymer PLA byl rozpuštěn ve směsích dichlormethan (rozpuštědlo, bod varu 39,8 °C)/ butanol (srážedlo, bod varu 117,5 °C) a ethanol (srážedlo, bod varu 78,5 °C) v různých poměrech. Koncentrace polymerního roztoku byla konstantních 8 hm.%. Pro porozumění procesu tvorby porézní struktury byl použit fázový trojúhelníkový graf, který využívá výpočetní metodu vycházející z Gibbsovy energie míšení. Během elektrostatického zvlákňování, kdy dochází k prudkému odpařování rozpouštědel a srážedel, je třeba vzít v úvahu složení polymerního roztoku a velmi krátký čas, během kterého dochází k oddělování dvou fází od sebe (rozpuštědlo/polymer), obzvláště tehdy, je-li rychlost vypařování rozpouštědla mnohonásobně vyšší než rychlost vypařování srážedla. Bylo prokázáno, že pokud je ve směsi rozpouštědlo/srážedlo/polymer použito srážedlo ethanol, porézní vlákna nevznikají. Vysvětlení tohoto jevu je na základě malého rozdílu mezi rychlostmi odpařování rozpouštědla a srážedla. Naproti tomu, při využití směsi se srážedlem butanolem, porézní vlákna vznikala.

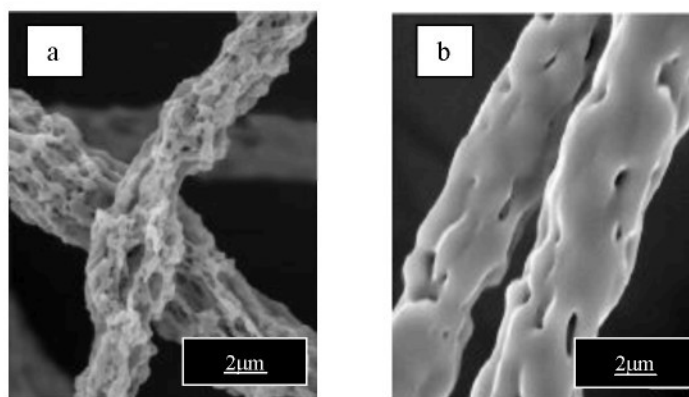
Spolu s promísením fází rozpouštědlo/srážedlo dochází po přidání polymeru ke vzniku polymerního roztoku s oblastmi bohatými a chudými na polymerní řetězce. Během odpařování rozpouštědla a srážedla dochází k nárůstu koncentrace těchto oblastí a následné tvorbě porézní struktury, jak ukazuje obr. 31.

Studie dále prokázala, že porézní strukturu lze ovlivnit napětím použitým při zvlákňování. Je-li při vzdálenosti zvlákňování 25 cm použito napětí 7 kV a rychlost odpařování rozpouštědla je vyšší než srážedla, pak je zde dostatečný čas pro přechod polymerního roztoku do dvou fázových regionů a tvorbě pórů. Se zvyšujícím se napětím je přechod polymerního roztoku do dvou fází daleko rychlejší a zvýšená difuze

rozpouštědla a srážedla snižují rozdíl mezi jejich rychlostmi odpařování. Tento jev vyvolává komplikovanější podmínky pro přechod polymerního roztoku do nestabilních oblastí a porézní struktura tak nevzniká, nebo pouze částečně na povrchu vláken. Jednoznačným důkazem jsou SEM snímky na obr. 32. Tento jev dokazuje, že pro tvorbu poróvitě struktury je potřeba dostatek času. Studie dále dokazuje, že poměr srážedla/rozpouštědla hraje také zásadní roli při tvorbě pórů.



Obr. 31 – Schematické znázornění procesu tvorby porézních vláken vznikajících při elektrostatičném zvlákňování. [Qi a kol. (2009)]



Obr. 32 – SEM snímky PLA porézních vláken připravených elektrostatičným zvlákňováním při vzdálenosti jehly od kolektoru 25 cm a napětí: (a) 7 kV, (b) 10 kV. [Qi a kol. (2009)]

Tato studie jednoznačně podpořila tři podmínky nutné pro jednostupňovou přípravu porézních vláken pomocí elektrostatičkého zvlákňování a zároveň potvrdila experimentálně zjištěné výsledky.

4.5 Vliv HSP na viskozitu polymerních roztoků připravených z různých typů rozpouštědel

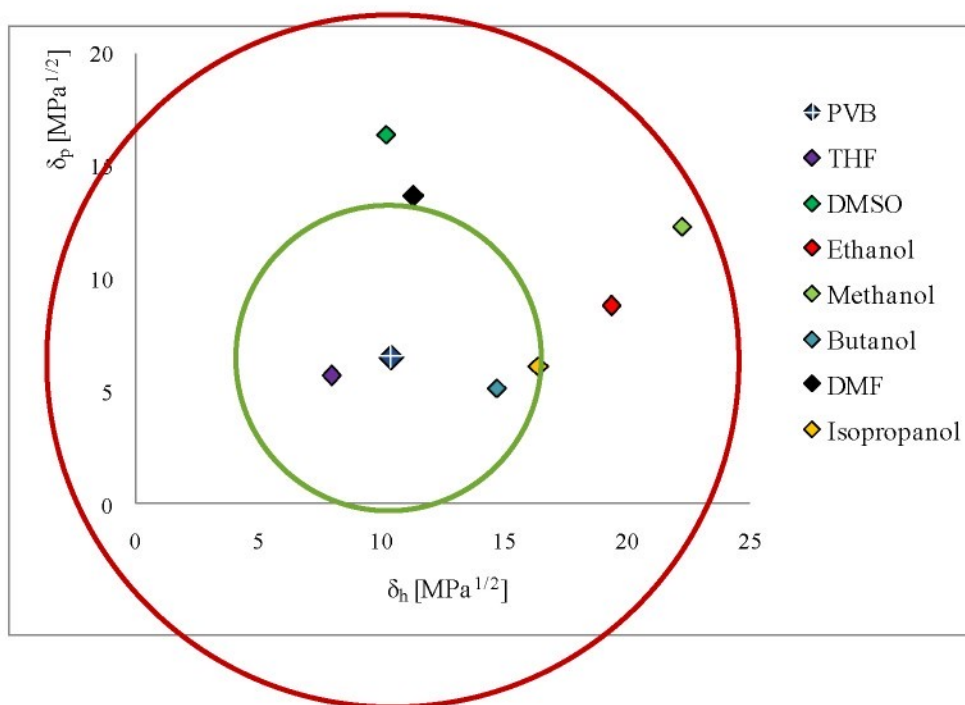
V kapitole 2.7.2 je uvedeno, že parametry rozpustnosti ovlivňují reologické vlastnosti polymerních roztoků. Podle toho, v jaké části okna rozpustnostní sféry polymeru jsou složky HSP rozpouštědla umístěna, lze predikovat chování polymerních řetězců a od toho odvozené reologické vlastnosti. Jak bylo uvedeno v teoretické části, viskozita polymerních roztoků roste se zvětšujícím se objemem klubka. Polymerní klubko v dobrých rozpouštědlech dosahuje vyššího hydrodynamického objemu v porovnání se špatnými rozpouštědly. V dobrém rozpouštědle je polymerní řetězec maximálně rozvinut z toho důvodu, aby byl co nejvíce v kontaktu s rozpouštědlem. Tento jev má za následek expanzi polymerního klubka, což způsobuje nárůst viskozity polymerního roztoku. Ve špatném rozpouštědle polymerní klubko kontrahuje, dochází k vytváření interakcí mezi polymerními řetězci, což je spojeno s poklesem hydrodynamického objemu klubka. Z teorie je dále známo, že limitní viskozitní číslo je úměrné hydrodynamickému objemu rozpuštěných polymerních řetězců, proto ho lze považovat za vhodný parametr pro posouzení (porovnání) kvality rozpouštědla. Z tohoto důvodu byla v první fázi závěrečného experimentu zjišťována limitní viskozitní čísla zředěných polymerních roztoků v závislosti na typu použitého rozpouštědla. Dále byl pozorován průběh elektrostatického zvlákňování a zjišťována morfologie vzniklých vláknenných vrstev.

4.5.1 Stanovení limitních viskozitních čísel polymerních roztoků PVB

Pro tento experiment byl vybrán polymer PVB, jehož charakteristiky jsou uvedeny v kapitole 3.1.1. Důvodem zvolení PVB bylo, že tento polymer je velmi dobře rozpustný v široké škále rozpouštědel a jeho okno rozpustnostní sféry je značně větší oproti jiným polymerům.

▪ Příprava polymerních roztoků PVB pro stanovení limitních viskozitních čísel

Limitní viskozitní čísla PVB roztoků byla stanovena v rozpouštědlech methanol, ethanol, butanol, isopropanol, DMF, DMSO a THF zředovací technikou. Pro stanovení limitních viskozitních čísel polymerních roztoků bylo využito zařízení Vistec VS 2004 Easy μ popsané v kapitole 3.2.4. Výběr rozpouštědel probíhal na základě Hansenova dvourozměrného grafu 32.



Graf 32 – Dvourozměrný graf pro vizualizaci HSP složek rozpouštědel použitých pro rozpouštění PVB při vyšetřování limitních viskozitních čísel polymerních roztoků, zelená oblast - lepší rozpouštědla, červená oblast - horší rozpouštědla

Protože všechny použité chemikálie se vůči PVB chovají jako rozpouštědla, bylo nutné definovat vzdálenost $\Delta\delta_{(S-P)2D}$ mezi složkami HSP polymeru PVB a rozpouštědel na základě rovnice (62). Výsledky vzdáleností $\Delta\delta_{(S-P)2D}$ jsou uvedeny v tab. 33.

Tab. 33 – Vzdálenosti složek HSP použitých rozpouštědel od středu rozpustnostní sféry PVB

Rozpouštědlo	$\Delta\delta_{(S-P)2D}$ [MPa ^{1/2}]
THF	2,5
Butanol	4,5
Isopropanol	6
DMF	7,3
Ethanol	9,3
DMSO	9,9
Methanol	13,2

▪ Vlastní měření limitních viskozitních čísel roztoků PVB

Stanovení limitních viskozitních čísel bylo realizováno zředovací technikou. To znamená, že byl nejprve připraven polymerní roztok o koncentraci 0,0075 g·ml⁻¹

a byla zjišťována doba jeho průtoku kapilárou Ubbelohdeho viskozimetru t_i [s]. Dále byl tento roztok zředován na koncentrace c_i [g·ml⁻¹] a pro jednotlivé zředěné roztoky byla opět sledována doba jejich průtoků stejnou kapilárou, tzn. čas t_i [s]. Pro výpočet specifické viskozity η_{sp} [-] a redukované viskozity η_{red} [ml·g⁻¹] potřebné pro odvození limitního viskozitního čísla bylo nutné stanovit dobu průchodu čistého rozpouštědla kapilárou t_0 [s], viz rovnice (63) a (64).

$$\eta_{sp} = \frac{t_i}{t_0} - 1 \quad (63)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c_i} \quad (64)$$

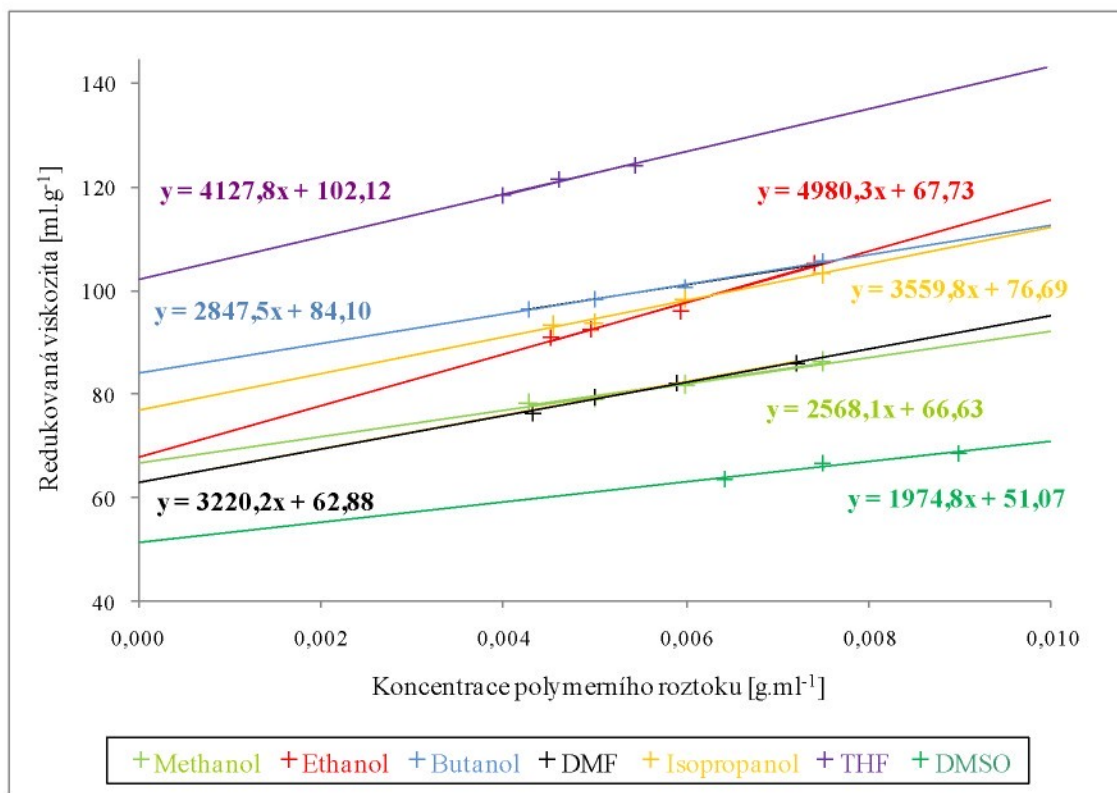
Doby průchodů byly měřeny třikrát a z těchto hodnot byla stanovena průměrná hodnota t_i v sekundách. Jednotlivé časy průtoků, koncentrace polymerních roztoků spolu s viskozitami jsou uvedeny v příloze.

Ze zjištěných hodnot redukovaných viskozit bylo potřebné stanovit limitní viskozitní číslo $[\eta]$ s jednotkou [ml·g⁻¹] na základě rovnice (65).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_i} \quad (65)$$

Extrapolací koncentrace polymerního roztoku na nulovou hodnotu byla zjištěna limitní viskozitní čísla jednotlivých roztoků. K přesnému určení těchto hodnot byly sestrojeny regresní přímky, jejichž tvary rovnic jsou uvedené v grafu 33. Následně bylo snadné z tvarů regresních přímek odečíst hodnoty limitních viskozitních čísel dosazením nuly za x . Na základě rovnice (66) byly vypočteny Hugginsovy konstanty k_H . V dobrých rozpouštědlech k_H klesá k hodnotám 0,4 až 0,25. Naopak ve špatných rozpouštědlech mnohdy k_H dosahuje hodnot 0,8 až 1. Tuto skutečnost lze připsat asociacím polymerních řetězců, jejichž četnost narůstá s koncentrací. Změřené doby průtoků čistých rozpouštědel a polymerních roztoků kapilárou Ubbelohdeho viskozimetru lze nalézt v příloze 8. Výsledné hodnoty limitních viskozitních čísel všech testovaných roztoků a k nim příslušné Hugginsovy konstanty jsou uvedeny v tab. 34.

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (66)$$



Graf 33 – Graf závislosti redukované viskozity na koncentraci polymerního roztoku

Tab. 34 – Hodnoty limitních viskozitních čísel a Hugginsovy konstanty polymerních roztoků PVB

Rozpouštědlo	Limitní viskozitní číslo [$\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$]	Hugginsova konstanta [-]
THF	102,1	0,39
Butanol	84,1	0,40
Isopropanol	76,7	0,61
Ethanol	67,7	1,09
Methanol	66,6	0,58
DMF	62,9	0,81
DMSO	51,1	0,76

▪ **Shrnutí měření limitních viskozitních čísel roztoků PVB**

Z grafu 32 a tab. 33 jednoznačně vyplývá, že pro přípravu roztoků PVB byla zvolena rozpouštědla, jejichž složky HSP jsou různě vzdálené od středu rozpustnostní sféry PVB. Středu rozpustnostní sféry PVB byly nejbližší umístěny složky HSP rozpouštědel THF, butanolu a isopropanolu. Nejdále od středu se nacházely složky HSP rozpouštědel methanolu, DMSO, ethanolu a DMF.

Z měření limitních viskozitních čísel vyplývá, že nejvyšších hodnot, přibližně 100 až 77 ml·g⁻¹, dosahovaly roztoky PVB v THF, butanolu a isopropanolu. Naproti tomu roztoky PVB připravené z rozpouštědel DMSO a DMF dosahovaly těchto hodnot nejnižších (přibližně 50 až 63 ml·g⁻¹). Mezi horní a spodní hranicí hodnot limitních viskozitních čísel se pak nacházely roztoky PVB v ethanolu a methanolu (přibližně 68 ml·g⁻¹).

4.5.2 Elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků PVB

Z výsledků předchozího experimentu je patrné, že hodnoty limitních viskozitních čísel PVB v různých rozpouštědlech se značně liší. Tato skutečnost naznačuje, že PVB roztoky připravené z různých typů rozpouštědel se liší hydrodynamickým objemem klubka, tj. stupněm interakcí s rozpouštědlem. Pro zjištění, zda tento fakt ovlivňuje průběh elektrostatického zvlákňování nebo morfologii vznikajících nanovláken, byl zařazen následující experiment.

▪ **Příprava polymerních roztoků PVB**

Pro experiment byl použit PVB jako v předchozí kapitole. Pro elektrostatické zvlákňování byly připraveny roztoky o různých koncentracích. Souhrn připravených polymerních roztoků je uveden v tab. 35. Roztoky byly přes noc míchány na magnetickém míchadle při pokojové teplotě. V případě přípravy roztoků PVB v isopropanolu, butanolu a THF (polymerní roztoky s naměřenými nejvyššími hodnotami limitních viskozitních čísel) o hmotnostní koncentraci 14 % vznikaly gely nevhodné pro elektrostatické zvlákňování.

Tab. 35 – Použité roztoky při elektrostatickém zvlákňování PVB

Rozpouštědlo	Hmotnostní koncentrace
Methanol	6, 10 a 14 hm. %
Ethanol	6, 10 a 14 hm. %
Isopropanol	6 a 10 hm. %
Butanol	6 a 10 hm. %
THF	6 a 10 hm. %
DMF	6, 10 a 14 hm. %
DMSO	6, 10 a 14 hm. %

▪ **Elektrostatické zvlákňování roztoků PVB**

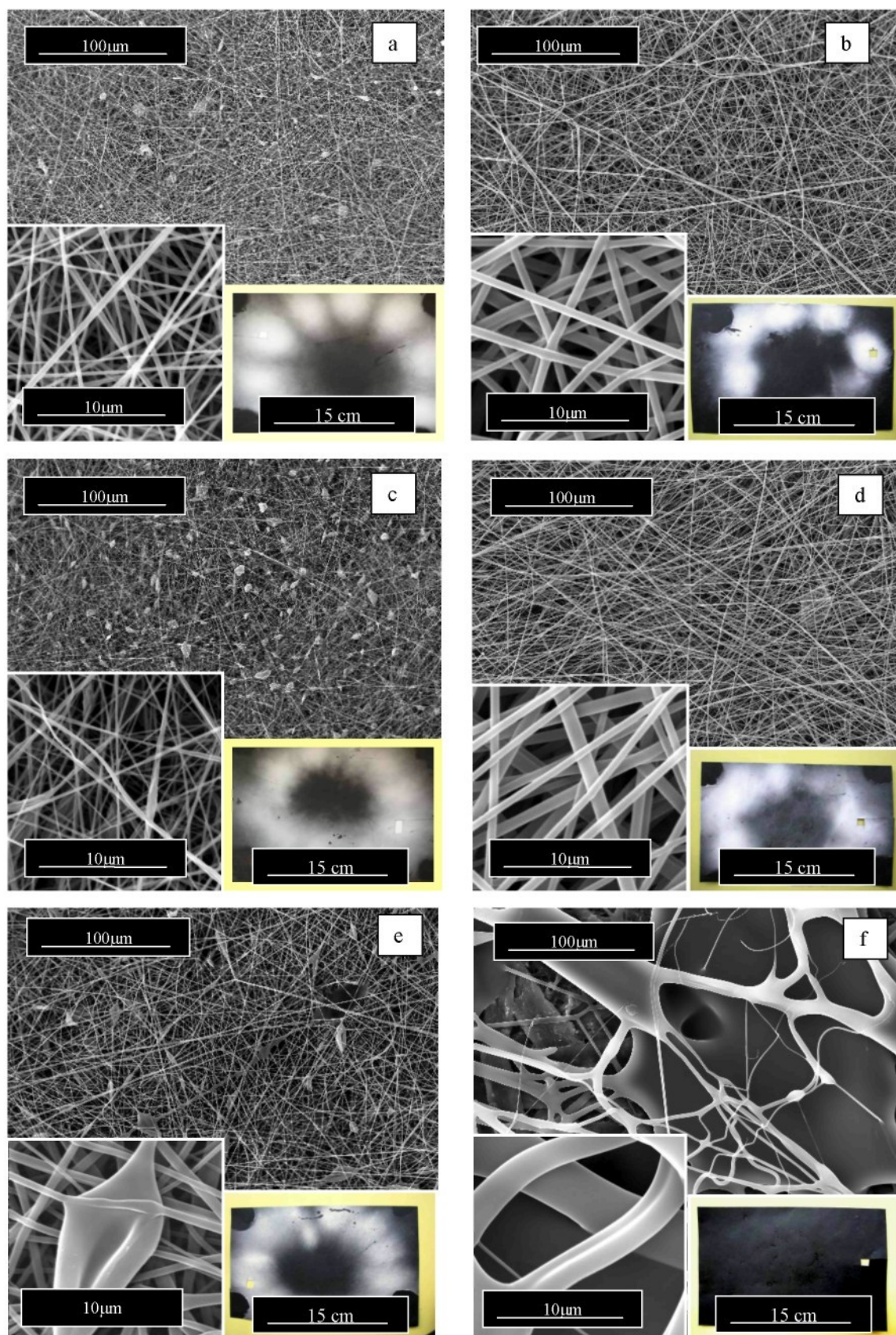
Elektrostatické zvlákňování probíhalo na zařízení uvedeném v kapitole 3.2.1, se speciální přídavnou elektrodou. Bylo využíváno napětí o velikosti 30 kV při vzdálenosti kovové elektrody od kolektoru 10 cm. Na kolektoru byl připevněn černý papír, který zachytával nanovlákná. Vlákenná vrstva byla mikroskopicky snímána pomocí SEM a makroskopicky pomocí digitálního fotoaparátu.

▪ **Průběh elektrostatického zvlákňování PVB**

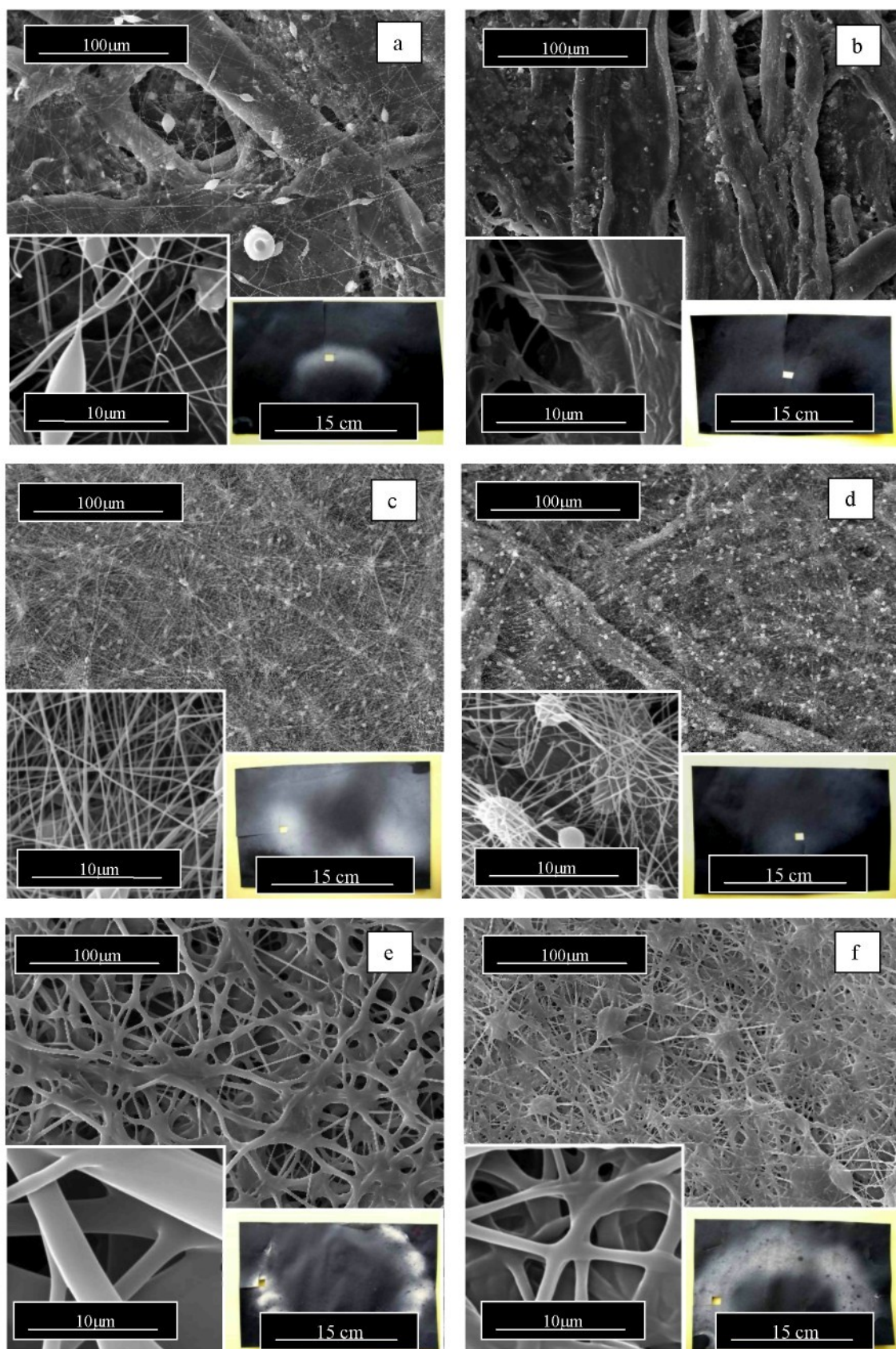
Nejprve byly elektrostaticky zvlákňovány polymerní roztoky s hmotnostní koncentrací 6 %. Z průběhu zvlákňování a ze SEM snímků bylo zjištěno, že nízké koncentrace roztoků v DMF a DMSO nevyhovovaly. V těchto případech docházelo ke sprejování nikoli k tvorbě nanovláken. Proto byla hmotnostní koncentrace PVB zvyšována na 10 a 14 %. Subjektivní posouzení intenzity elektrostatického zvlákňování polymerních roztoků PVB je možné nalézt v tab. 36. Dále byly vyhotoveny i makrosnímky zvlákňovacího podkladu. Z pořízených SEM snímků byly vybrány vždy dva snímky od každého rozpouštědla ve dvou koncentracích pro posouzení jednotlivých rozdílů. Ty jsou zobrazeny na obr. 33 až 35.

Tab. 36 – Průběh elektrostatického zvlákňování PVB z čistých rozpouštědel (sloupec intenzity zvlákňování: nejnižší intenzita značena +, nejvyšší intenzita značena +++, zvlákňování neprobíhalo -)

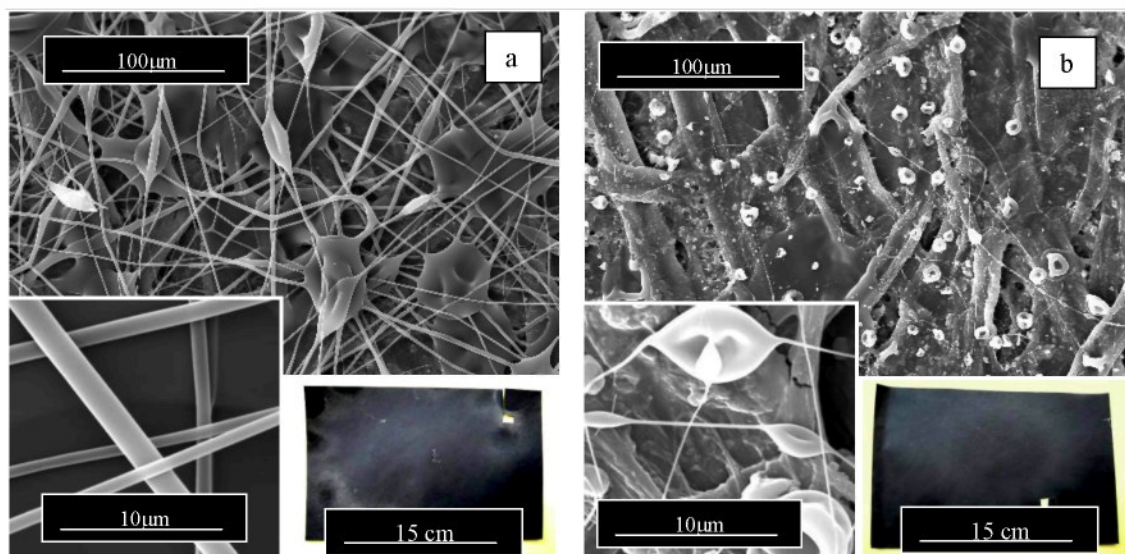
Rozpouštědlo	Hmotnostní koncentrace	Průběh zvlákňování
Methanol	6 hm. %	+++
Methanol	10 hm. %	+++
Methanol	14 hm. %	++
Ethanol	6 hm. %	+++
Ethanol	10 hm. %	+++
Ethanol	14 hm. %	++
Isopropanol	6 hm. %	+++
Isopropanol	10 hm. %	+
Butanol	6 hm. %	-
Butanol	10 hm. %	+
THF	6 hm. %	-
THF	10 hm. %	+
DMF	6 hm. %	-
DMF	10 hm. %	++
DMF	14 hm. %	+++
DMSO	6 hm. %	-
DMSO	10 hm. %	++
DMSO	14 hm. %	++



Obr. 33 – SEM snímky připravených vrstev PVB z: methanolu – (a) 6 hm.%, (b) 10 hm.% ; ethanolu – (c) 6 hm.%, (d) 10 hm.%; isopropanolu – (e) 6 hm.%, (f) 10 hm.%



Obr. 34- SEM snímky připravených vrstev PVB z: butanolu – (a) 10 hm.%, (b) 6 hm.% ;
DMF – (c) 14 hm.%, (d) 10 hm.%; DMSO – (e) 14 hm.%, (f) 10 hm.%



Obr. 35 – SEM snímky připravených vrstev PVB z THF – (a) 10 hm.%, (b) 6 hm.%

▪ *Shrnutí elektrostatického zvlákňování PVB z čistých rozpouštědel*

Elektrostatické zvlákňování PVB z čistých rozpouštědel rozkrylo zajímavé poznatky. Jak snímky SEM na obr. 33 až 35 naznačují, kvalita nanovláknenných vrstev spolu s intenzitou zvlákňování byla ovlivněna jednak použitým typem rozpouštědla, tak i hmotnostní koncentrací roztoků.

Zvlákňování roztoků PVB všech tří koncentrací z ethanolu a methanolu probíhalo velmi intenzivně a kvalita nanovláknenných vrstev dosahovala nejvyšší kvality. Jak snímky ze SEM prokazují, zvlákňování z roztoků o hmotnostních koncentracích 6 a 10 % probíhalo intenzivněji než v případě 14 hm.% roztoků. Průměr vláken se pohyboval v řádech nano- až mikro- metrů a výsledné vrstvy obsahovaly malé množství defektů pouze v případě 6 %-ních roztoků.

Při zvlákňování PVB z DMSO a DMF, byl intenzivnější průběh zvlákňování zaznamenán pro roztok o hmotnostní koncentraci 10 %. Zvlákňováním PVB z DMF vznikala vlákna, jejichž průměr dosahoval řádově stovek nanometrů. Jednalo se o nejjemnější vlákna získaná během tohoto experimentu. Výsledná nanovláknenná vrstva však obsahovala malé množství defektů ve formě mikrokapek. Při zvlákňování PVB z DMSO vznikala vrstva, která obsahovala zdeformovaná vlákna. Důvodem byla zřejmě vysoká hodnota tlaku nasycené páry nad rozpouštědlem. Ta způsobila, že vlákna zachycená na kolektoru byla nedostatečným odpařením rozpouštědla mezi zvlákňovací elektrodou a kolektorem částečně rozpuštěna a zdeformována.

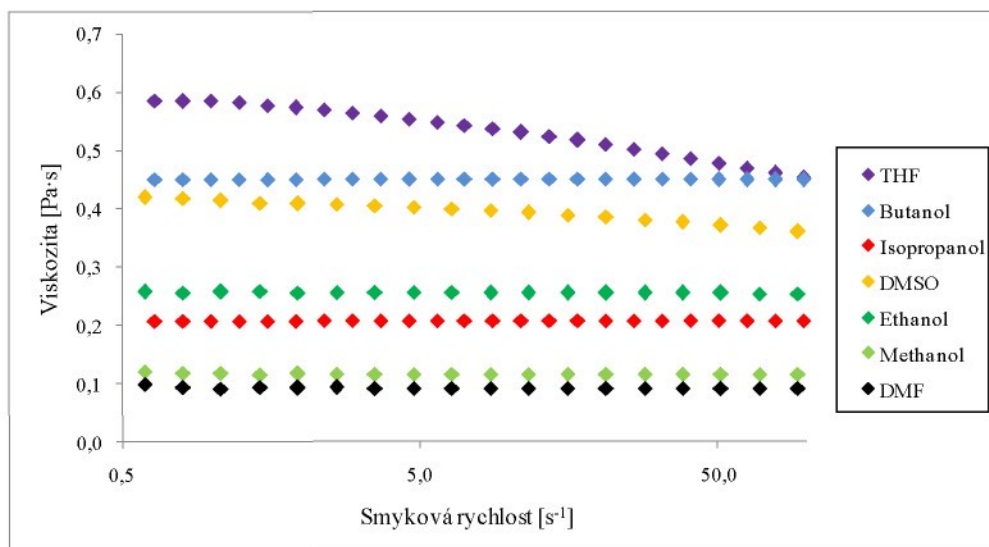
Zvlákňování PVB z isopropanolu neprobíhalo se stejnou intenzitou jako v předešlých případech. Lepší průběh zvlákňování byl dosažen z roztoku o hmotnostní koncentraci 6 %. V tomto případě vrstva obsahovala defekty. Zvlákňování tohoto roztoku vykazovalo vyšší intenzitu oproti zvlákňování 10 %-ního roztoku. V tom případě docházelo spíše k přenosu kusů polymerní hmoty mezi zvlákňovací elektrodou a kolektorem, nikoli ke zvlákňování.

Nejhorších výsledků bylo dosaženo zvlákňováním PVB z THF a butanolu. V případě roztoků o hmotnostní koncentraci 6 % nedocházelo k tvorbě vláken, nýbrž ke tvorbě mikrokapek. Zvýšení koncentrace na 10 hm.% však nevedlo k lepším výsledkům nebo tvorbě nanovláken.

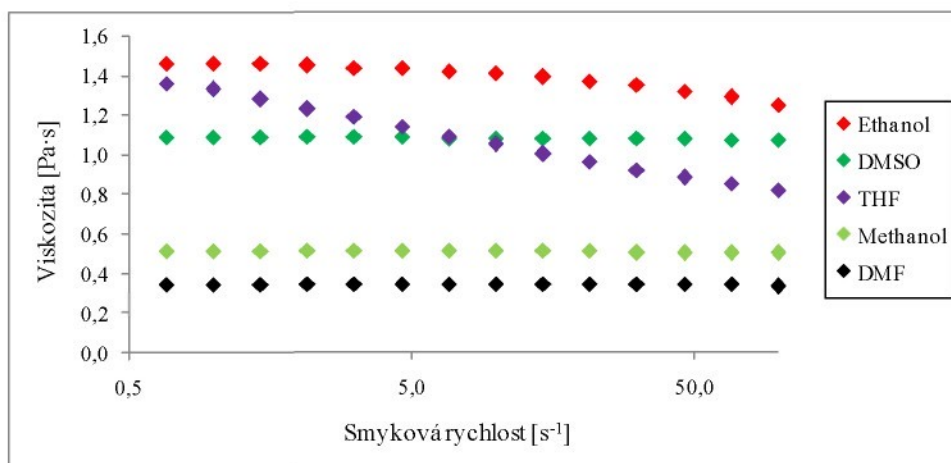
4.5.3 Reologické chování polymerních roztoků PVB

Předešlé experimenty prokázaly, že zředěné roztoky PVB připravené z různých rozpouštědel se viskozitně liší. To naznačilo měření limitních viskozitních čísel. Otázkou bylo, jaké reologické chování vykazují roztoky s koncentracemi, které byly elektrostaticky zvlákňovány. Při elektrostatickém zvlákňování se používají koncentrované roztoky polymerů, kde polymerní klubka nejsou od sebe oddělená jako v případě zředěných roztoků.

Pro studium reologického chování polymerních roztoků byl využit rotační viskozimetr Physica MRC501 (Anton Paar) popsáný v kapitole 3.2.5. Měření zdánlivé smykové viskozity polymerních roztoků o hmotnostní koncentraci 10 a 14 % bylo prováděno při 25 °C, v rozsahu smykových rychlostí od 0,6 do 100 s⁻¹. Výsledkem měření jsou zkonstruované grafy 34 a 35 udávající závislost zdánlivé viskozity polymerních roztoků na smykové rychlosti. Naměřené hodnoty zdánlivých viskozit PVB roztoků jsou uvedeny v příloze 9.



Graf 34 – Závislost zdánlivé viskozity PVB roztoků o hmotnostní koncentraci 10 % na smykové rychlosti



Graf 35 – Závislost zdánlivé viskozity PVB roztoků o hmotnostní koncentraci 14 % na smykové rychlosti

▪ Shrnutí reologického chování polymerních roztoků PVB

Jak dokumentují grafy 34 a 35, použitím různých typů rozpouštědel bylo ovlivněno reologické chování koncentrovaných PVB roztoků. Tato změna se dotýkala nejen výše hodnot zdánlivých viskozit, ale také samotného reologického chování.

V případě grafu 34 lze pozorovat, že 10 hm.% roztoky v THF a isopropanolu vykazují ne-newtonské chování. Tzn., že s rostoucí smykovou rychlostí jejich viskozita klesala. V ostatních případech, kdy PVB byl rozpuštěn v DMSO, DMF, ethanolu, butanolu

a methanolu, byl výsledek odlišný. Roztoky se chovaly jako newtonovské kapaliny a při změně smykové rychlosti zůstávaly hodnoty jejich viskozit konstantní.

Zvýšením koncentrace PVB na 14 hm.% se změna v reologickém chování projevila pouze v hodnotách zdánlivých viskozit. Newtonské a ne-newtonské chování tím ovlivněno nebylo. Dokazuje to graf 35, ve kterém opět pouze roztok PVB v THF vykazoval ne-newtonské chování. Náznak ne-newtonského chování lze pozorovat i u roztoku PVB v ethanolu. V ostatních případech se roztoky chovaly podobně, jako v předešlém případě, tzn. newtonsky.

4.5.4 Diskuze k reologickému chování polymerních roztoků PVB a průběhu elektrostatického zvlákňování

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.7.2, rozpouštědla se složkami HSP umístěnými ve středu rozpustnostní sféry polymeru jsou považována za dobrá. Opačný případ nastává při použití rozpouštědel nacházejících se mimo tento střed. Taková rozpouštědla lze označit jako špatná. Jestliže polymerní klubko v dobrých rozpouštědlech dosahuje vyššího hydrodynamického objemu v porovnání se špatnými rozpouštědly, potom kvalitu rozpouštědla lze posuzovat na základě znalosti hodnot limitních viskozitních čísel zředěných roztoků, která jsou úměrná hydrodynamickému objemu klubka.

Tato teorie byla v případě testovaného polymerního roztoku PVB potvrzena. Roztoky PVB v THF, isopropanolu a butanolu vykazovaly nejvyšší hodnoty limitních viskozitních čísel a složky HSP těchto rozpouštědel jsou v grafu 32 umístěny nejbližší složkám HSP pro PVB. Naproti tomu roztoky DMSO a DMF vykazovaly hodnoty limitních viskozitních čísel nejnižší. Složky HSP těchto rozpouštědel jsou v grafu 32 umístěny dále od středu rozpustnostní sféry. Roztoky PVB v ethanolu a methanolu zaznamenaly mírný nárůst hodnot limitních viskozitních čísel oproti PVB v DMSO a DMF, což může být způsobeno přítomností vodíkových můstků.

Z průběhu zvlákňování PVB z THF a butanolu lze tvrdit, že intenzita zvlákňování byla velice nízká nebo žádná, jak dokazuje obr. 34 (a), (b) a 35 (a), (b). Obě tato rozpouštědla leží nejbližší středu rozpustnostní sféry PVB. Výsledky limitních viskozitních čísel vykazovaly jednoznačně nejvyšších hodnot. Tato skutečnost napovídá tomu, že nejlepší rozpouštědlo pro polymer není nejvhodnějším pro elektrostatické

zvlákňování. Důvodem může být vzájemné propojování se polymerních řetězců způsobené jejich maximální expanzí. Takové uspořádání může na povrchu polymerního roztoku vytvořit imaginární tenkou blanku, bránící tvorbě Taylorových kónusů a následně znesnadňovat elektrostatické zvlákňování.

Posun k lepšímu průběhu zvlákňování byl pozorován u isopropanolu. Intenzita zvlákňování z roztoku o nižší koncentraci značně vzrostla, což je patrné na obr. 33 (e). Nicméně v případě 10 hm.% roztoku nebylo při elektrostatickém zvlákňování dosaženo žádoucích výsledků.

Na druhou stranu, zvlákňování PVB z DMF i DMSO vykazovalo vysokou intenzitu v případě vyšších koncentrací, jak ukazuje obr. 34 (c) a (e). V případě DMF se však v nanovlákněné vrstvě vyskytovaly defekty ve formě mikrokapek. Limitní viskozitní čísla těchto roztoků dosahovala nejnižších hodnot. V tomto případě se předpokládá, že polymerní řetězce jsou ve sbaleném stavu a nemohou tak vytvářet natolik vzájemně propojenou síť s mnoha kontakty. Na druhou stranu, tvorba mikrokapek při elektrostatickém zvlákňování může se sbaleností klubek a menší mírou kontaktů úzce souviset a napomáhat jejich tvorbě.

Z methanolu a ethanolu probíhalo zvlákňování ze všech připravených koncentrací, a to 6, 10 a 14 hm.%. Jednoznačně lze tvrdit, že intenzita zvlákňování dosahovala v těchto případech svého maxima. Kvalita nanovlákněné vrstvy byla nejvyšší právě v těchto případech, což je možné vidět na obr. 33 (a), (b), (c) a (d). Tyto roztoky dosahovaly přibližně středních hodnot limitních viskozitních čísel ve srovnání s ostatními uvedenými. Složky HSP rozpouštědel, ze kterých byly roztoky připraveny jsou umístěny dále od středu rozpustnostní sféry PVB. Jak bylo naznačeno výše, tak mírný nárůst hodnot limitních viskozitních čísel oproti roztokům PVB v DMF a DMSO může být způsoben přítomností vodíkových můstků mezi polymerními řetězci a molekulami rozpouštědla.

Z předešlého experimentu vyplynulo, že zředěné roztoky PVB připravené z různých rozpouštědel se lišily v hodnotách limitních viskozitních čísel. Proto následoval experiment zabývající se zjišťováním reologických vlastností roztoků o koncentracích, používaných při elektrostatickém zvlákňování. Výsledky reologického měření koncentrovaných roztoků byly v souladu s měřením limitních viskozitních čísel

zředěných roztoků. To znamená, že v případě PVB rozpuštěného v THF a isopropanolu vykazovaly polymerní roztoky ne-newtonské chování, což je pravděpodobně způsobené vyšší hodnotou hydrodynamického objemu polymerních klubek a jejich vzájemnými interakcemi. Opačný výsledek nastal při zjišťování reologických vlastností roztoků připravených rozpuštěním PVB v DMSO, DMF, ethanolu a methanolu. V tomto případě roztoky vykazovaly newtonovské chování.

Tento jev newtonského a ne-newtonského chování lze vysvětlit na základě expanze resp. kontrakce polymerních řetězců. Pokud jsou polymerní řetězce maximálně expandované, pak může docházet k jejich vzájemným interakcím, a chování takového roztoku bude ve výsledku ne-newtonovské. V opačném případě, při kontrakci klubek, bude ke vzájemným inter-molekulárním interakcím docházet jen minimálně. Výsledkem je, že se roztok bude chovat newtonovsky.

Provedené experimenty naznačily, že hydrodynamický objem polymerních klubek v roztoku může ovlivnit do jisté míry elektrostatické zvlákňování a morfologii vznikajících vláken. Kromě této skutečnosti je třeba brát v úvahu i vliv polarity rozpouštědel a s tím spojenou jejich permitivitu. Tato vlastnost hraje při elektrostatickém zvlákňování také významnou roli. Dále bylo prokázáno, že rozpouštědla, jejichž složky HSP jsou umístěny nejbližší středu rozpustnostní sféry PVB (dobrá rozpouštědla), elektrostatické zvlákňování jednoznačně zhoršují. Tato skutečnost platí i v případě propojení tohoto experimentu s experimentem v kapitole 4.4.4. Lze si všimnout, že při elektrostatickém zvlákňování PVB z čistého THF nevznikala žádná vlákna nebo jen ve velmi malém množství a nejhorší kvalitě (obr. 35). Naproti tomu, malý přídavek horšího rozpouštědla DMSO do této směsi způsobil, že intenzita zvlákňování značně vzrostla spolu s kvalitou vznikajících vláken. Vznikající vlákna lze dohledat na obr. 29 (a), (b), (c) a (d). Tato vlákna jsou porézní, což je způsobeno rozdílnou hodnotou tlaku nasycených par použitých rozpouštědel, jak je vysvětleno v kapitole 4.4.6.

Využitím HSP a vlastnostmi polymerního roztoku, které jsou zodpovědné za morfologii vznikajících vláken se zabývají kapitoly Lubasové a Martinové v monografii Lukáš a kol. (2009) a příspěvek Lubasové (2010). V monografii je také zmínka o limitních viskozitních číslech a zapleteninách polymerních řetězců, které při elektrostatickém zvlákňování hrají jednu z důležitých rolí.

4.6 ER efekt polymerních roztoků v přítomnosti elektrického pole

Zda a jakým způsobem může elektrické pole ovlivnit reologické chování polymerního roztoku bylo poslední neznámou otázkou. V kapitole 2.10.2 je zmínka o ER efektu vyskytujícího se u polymerních roztoků. Z uvedených prací Wang a Huanga (1997), Sun a Wanga (1999) a Chen a kol. (2001) jednoznačně vyplývá, že viskozitní chování polymerních roztoků v přítomnosti a bez přítomnosti elektrického pole je ovlivněno molekulovou hmotností polymeru, koncentrací polymerního roztoku, povahou rozpouštědla a intenzitou elektrického pole. Ve studiích bylo experimentálně prokázáno, že viskozita a difuzní koeficient pohybu polymerních řetězců uvnitř polymerního roztoku se mění v závislosti na přítomnosti elektrického pole.

4.6.1 Reologické chování polymerních roztoků PVB v přítomnosti elektrického pole

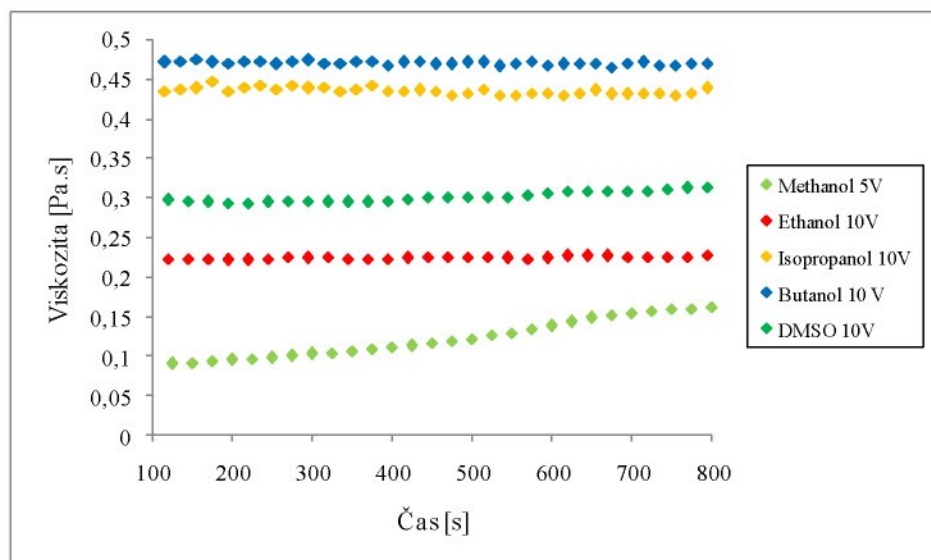
Pro tento experiment byly připraveny roztoky PVB v rozpouštědlech methanolu, ethanolu, butanolu, isopropanolu a DMSO o hmotnostní koncentraci 10 % lišící se permitivitou rozpouštědel, viz tab. 37.

Tab. 37 – Použité roztoky pro zjišťování viskozitního chování PVB roztoků s účinkem vnějšího elektrického pole; [Vohlídal a kol. (1999)]

Rozpouštědlo	Permitivita [-]
Methanol	32,7
Ethanol	24,6
Isopropanol	19,9
Butanol	17,5
DMSO	46,7

Pro měření byl využit stejný rotační viskozimetr Physica MRC501 (Anton Paar) jako v předešlé kapitole. Rozdílem však byla použitá přídavná elektroda. Použitá geometrie reometru byla válec/válec o průměru 27 mm a mezeře 0,7 mm. Intenzita elektrického pole při měření dosahovala hodnot v rozsahu od 0 do 45 V/ 0,7 mm, což odpovídá elektrickému napětí v rozsahu přibližně 0 až 6,5 kV/ 10 cm. Toto nižší napětí oproti napětí využívaném při samotném elektrostatickém zvlákňování (30 kV/ 10 cm) roztoků bylo z důvodu ochrany viskozimetru, u kterého maximální hodnota procházejícího proudu byla nastavena na 1 mA. Smyková rychlost při měření byla nastavena na konstantní hodnotu 7 s⁻¹.

Před každým měřením byl polymerní roztok nejprve míchán smykovou rychlostí 20 s^{-1} bez účinku elektrického pole a až poté následovalo vlastní měření již při zapnutém elektrickém zdroji. Z výsledků měření (viz příloha 10) byl sestrojen graf 36.



Graf 36 – Zdánlivé viskozity PVB roztoků s účinkem elektrického pole

▪ *Shrnutí reologického chování roztoků PVB v přítomnosti elektrického pole*

Elektrostatické zvlákňování PVB o hmotnostní koncentraci 10 % probíhalo při elektrickém napětí 30 kV a vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm, jak bylo popsáno v kapitole 4.5.2. Pro zajištění podobných podmínek jako při elektrostatickém zvlákňování bylo potřeba v tomto experimentu dosáhnout intenzity elektrického pole 210 V/0,7 mm . Takovéto hodnoty však nebylo možné z důvodu proudové ochrany přístroje (1mA) dosáhnout u žádného z polymerních roztoků.

Roztoky PVB připravené z výše uvedených rozpouštědel díky vysoké hodnotě permitivity nebylo možné měřit při vysokých intenzitách elektrického pole, neboť docházelo ke zkratu a tím i k zastavení měření. Nejvyšší intenzity elektrického pole 45 V/0,7 mm bylo dosaženo u roztoku PVB v isopropanolu. Naproti tomu, PVB v methanolu nebylo možné měřit při intenzitě elektrického pole vyšší než 5 V/0,7 mm . Z tab. 37 je patrné, že isopropanol dosahuje nejnižší hodnoty permitivity v porovnání s methanolem, jehož hodnota patří k těm nejvyšším z testovaných rozpouštědel spolu s DMSO.

Z důvodu porovnání ER efektu mezi jednotlivými roztoky připravenými z různých rozpouštědel byla zvolena hodnota intenzity elektrického pole 10 V/ 0,7 mm. Tato hodnota je oproti intenzitě elektrického pole 210 V/ 0,7 mm při elektrostatickém zvlákňování velmi nízká. Nicméně z důvodu nedostupnosti jiného zdroje napětí pro elektrocelu nebylo možné PVB roztoky testovat při vyšších hodnotách.

Jak ukazuje graf 36, i při této hodnotě intenzity elektrického pole lze pozorovat rozdílné chování PVB roztoků. Je zřejmé, že v případě methanolu docházelo ke vzrůstu viskozity v maximální míře již při intenzitě 5 V/ 0,7 mm. Menší nárůst viskozity lze také pozorovat u PVB rozpuštěného v DMSO. V ostatních případech viskozitní chování roztoků při aplikaci vnějšího elektrického pole nebylo ovlivněno.

4.6.2 Diskuze k reologickému chování roztoků PVB v přítomnosti vnějšího elektrického pole

Ke vzrůstu viskozity při aplikaci vnějšího elektrického pole docházelo i při nízké intenzitě napětí pouze u roztoků PVB v methanolu a mírně u DMSO, jak dokumentuje graf 36. Obě tato rozpouštědla dosahují nejvyšších hodnot permitivity, jak uvádí tab. 37. Hodnota permitivity rozpouštědel hraje z tohoto pohledu významnou roli a zřejmě ovlivňuje reologické chování polymerního roztoku při aplikaci vnějšího elektrického pole. Kromě této skutečnosti stojí za povšimnutí, že složky HSP těchto rozpouštědel jsou od středu rozpustnostní sféry PVB umístěny nejdále. Z důvodu ochrany reometru nebylo možné měřit viskozity při vyšších intenzitách napětí srovnatelných s podmínkami elektrostatického zvlákňování. Tyto prvotní výsledky naznačily směr, kterým se v této oblasti ubírat i v budoucnu.

Určité vysvětlení tohoto experimentu naznačuje studie Chena a kol. (2001). V této simulaci studie dokázala, že pohyb polymerního řetězce v roztoku je vysoce citlivý na (i) polaritu polymeru a rozpouštědla, (ii) intenzitu elektrického pole a (iii) koncentraci polymerního roztoku. Této problematice se týkají také tři příspěvky Švrčinové a kol. (2010), kde je spoluautorem autorka disertační práce.

ZÁVĚR

Rešeršní část práce je zaměřena na vysvětlení termodynamiky rozpouštění polymerů, parametrů rozpustnosti a jejich výpočtů spolu s jejich vizualizací. Další část se zabývá přípravou porézních vláken, vlastnostmi polymerních roztoků a rozpouštědel, které ovlivňují průběh elektrostatického zvlákňování. Finální část rešerše popisuje ER efekt pozorovaný u polymerních roztoků v přítomnosti elektrického pole.

V experimentální části práce byly prostudovány dostupné metody pro určování rozpustnosti a nerozpustnosti polymerů v rozpouštědlech a jejich směsích na základě znalosti složek HSP. Z hlediska jednoduchosti a rychlosti numerického výpočtu byl vybrán model Hoftyzer- Van Krevelena. Pro vizualizaci rozpustnosti případně nerozpustnosti polymerů resp. kopolymerů byly srovnávány tři metody, a to (i) třírozměrné, (ii) dvourozměrné a (iii) Teasovy grafy.

Z praktického hlediska, během přípravy scaffoldu pro medicínské aplikace, byly složky HSP využity při náhradě toxického rozpouštědla za medicínsky přijatelné rozpouštědlo, ze kterého elektrostatické zvlákňování probíhalo s podobnými výsledky.

Za úspěch lze považovat jednostupňovou přípravu porézních PCL a PVB vláken a zdůvodnění principu tvorby pórů na základě teorie rozpustnosti polymeru a rozdílné rychlosti odpařování rozpouštědel použitých ve směsi. Z provedených experimentů jednoznačně vyplynulo, že porézní vlákna lze připravit jednostupňově. Je však nutné při jejich přípravě dodržet několik pravidel, a to:

- pro rozpouštění polymeru je nutné použít směs (i) rozpouštědlo/srážedlo nebo (ii) dobré/ špatné rozpouštědlo.
- v rozpouštědlové směsi použít rozpouštědlo resp. dobré rozpouštědlo s vyšší hodnotou tlaku nasycených par nad rozpouštědlem a zároveň srážedlo resp. špatné rozpouštědlo s touto hodnotou nižší.
- zajistit vhodné objemové zastoupení rozpouštědla/ srážedla resp. dobrého/ špatného rozpouštědla ve směsi.

Bylo prokázáno, že pouze různé hodnoty tlaků par nad rozpouštědly nejsou pro tvorbu pórů postačující. Při použití dvou rozpouštědel s různými hodnotami tlaků par nad rozpouštědly k tvorbě porézních vláken nedocházelo.

Experimenty na ÚEM potvrdily, že samotná morfologie nanovláken může ovlivňovat intenzitu růstu buněk. Bylo prokázáno, že životaschopnost hepatocytů byla mnohem vyšší na vláknenných vrstvách obsahujících porézní vlákna v porovnání s vlákny hladkými. Zjištění, že vláknenné struktury porézních PCL vláken podporují růst hepatocytů je povzbudivé pro další experimenty v této kategorii.

Četnými experimenty bylo prokázáno, že různý typ rozpouštědla (dobré, špatné) ovlivňuje reologické chování polymerního roztoku. Při použití různých rozpouštědel a zachování stejné koncentrace polymerního roztoku se tyto roztoky chovaly odlišně, a to newtonovsky resp. ne-newtonovsky. Také hodnoty limitních viskozitních čísel zředěných roztoků dosahovaly různých hodnot, podle typu použitého rozpouštědla. Podle teorie rozpustnosti se viskozita roztoků mění v závislosti na tom, jaké rozpouštědlo je pro daný polymer použito. Tato teorie byla potvrzena a zároveň bylo zjištěno, že studovaný jev ovlivňuje i samotný průběh elektrostatického zvlákňování a morfologii vznikajících vláken. Experimenty prokázaly, že složky HSP rozpouštědel umístěné nejbližší středu rozpustnostní sféry polymeru (dobrá rozpouštědla) průběh elektrostatického zvlákňování jednoznačně zhoršují. Naproti tomu, vyšší intenzitu zvlákňování vykazovaly polymerní roztoky připravené z rozpouštědel, jejichž složky HSP jsou umístěny dále od středu rozpustnostní sféry polymeru (špatná rozpouštědla).

Finální experiment dokázal, že reologické chování polymerních roztoků může být ovlivněno přítomností elektrického pole. Ke vzrůstu viskozity v přítomnosti elektrického pole docházelo i při nízké intenzitě napětí. Toto chování bylo vysvětleno na základě hodnot permitivit rozpouštědel. Hodnota permitivity rozpouštědel bude proto klíčová a zřejmě bude významně ovlivňovat elektro-reologické chování polymerního roztoku. Vysvětlení této problematiky není v současné době jednoznačně objasněno, proto si zasluhuje další podrobnější rozpracování.

POUŽITÁ LITERATURA

Andrady, A.L., 2008. *Science and technology of polymer nanofibers*, John Wiley and sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Baker, R.W. et al., 1991. *Membrane Separation Systems - Recent Developments and Future Directions*, William Andrew Publishing, New Jersey, USA.

Bartovská, L. and Šišková, M., 2005. *Co je co v povrchové a koloidní chemii – výkladový slovník*. [online] VŠCHT, Praha. Available at: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm> [Accessed 5 November 2007].

Beerbower, A., Wu, P.L. and Martin, A., 1984. Expanded solubility parameter approach. I: 'Naphthalene and benzoic acid in individual solvents. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **73** (2), pp. 179-188.

Burke, J., 1984. *Solubility Parameters: Theory and Application*, AIC book and Paper Group Annual 3, pp. 13-58.

Elford, W.J., 1937. Principles Governing the Preparation of Membranes having Graded porosities, The properties of Gradocol Membranes as Ultrafilters. *Transactions of the Faraday Society*, **33**, pp. 1094.

Ferry, J.D., 1936. Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration. *Chemical Reviews*, **18** (3), pp. 373 -455.

Formhals, A., 1934. *Process and Apparatus for preparing artificial threads*. US Patent. 1,975,504.

Grassino, S.B., 2005. *How A Polymer Gets Dissolved*. [online] Available at: <<http://pslc.ws/macrog/property/solpol/ps3.htm>> [Accessed 24 October 2007].

Guo, J.H., 1994. Investigating the effect of water on the porosity of polymer film for controlled drug delivery. *Drug development and industrial pharmacy*, **20** (16), pp. 2467-2477.

Han, S.O., Son, W.K., Cho, D., Youk, J.H. and Park, W.H., 2004. Preparation of porous ultra-fine fibres via selective thermal degradation of electrospun polyetherimide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibres. *Polymer degradation and stability*, **83**, pp. 257-262.

Han, S.O., Youk, J.H., Min, K.D., Kang, Y.O. and Park, W.H., 2008. Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter. *Materials Letters*, **62** (4-5), pp. 759-762.

Hansen, Ch., 2007. *Hansen Solubility Parameters: A user's handbook*, CRC Press, Taylor and Francis Group, New York.

Haas, D., Heinrich, S. and Greil, P., 2010. Solvent control of cellulose acetate nanofibre felt structure produced by electrospinning. *Journal of Material Science*, **45** (5), pp. 1299-1306.

Hildebrand, J.H. and Scott R.L., 1964. *The solubility of nonelectrolytes*, Dover Publications, New York, USA.

Hoy, K.L., 1985. *Tables of solubility parameters*, Solvent and Coatings Materials Research and Development Department, Union Carbide Corporation.

Chen, H.J. and Ruckenstein, E., 1992. Generation of porous polymer surface by solvent-nonsolvent treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, **45**, pp. 377-386.

Chen, Ch., Hua, Ch. and Wu, Ch., 2001. Computer Simulation of Polymer Diffusion Under External Electric Field. *Macromolecular Theory and Simulations*, **10** (6), pp. 644-650.

Jarusuwannapoom, T., Hongrojjanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L., Nithitanakul, M., Pattamaprom, C., Koombhongse, P., Rangkupan, R. and Supaphol, P., 2005. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*, **41** (3), pp. 409-421.

Kim, H.Ch., Jung, H.Y., Kim, H.Y. and Lee, D.R., 2006. Effect of Collector Temperature on the Porous structure of Electrospun fibers. *Macromolecular Research*, **14** (1), pp. 59-65.

Lee, K.H., Kim, H.Y., La, Y.M., Lee, D.R. and Sung, N.H., 2002. Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **40** (19), pp. 2259–2268.

Lee, K.H., Kim, H.Y., Khil, M.S., Ra, Y.M. and Lee, D.R., 2003. Characterization of nano-structured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer*, **44** (4), pp. 1287-1294.

Liu, H. and Hsieh, Y.L., 2002. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal Polymer Science, Polymer Physics*, **40** (18), pp. 2119-2129.

Lu, Ch., Chen, P., Li, J. and Zhang, Y., 2006. Computer simulation of electrospinning. Part I. Effect of solvent in electrospinning. *Polymer*, **47** (3), pp. 915-921.

Lubasová, D. and Martinová, L., 2008. Electrospinning - Solvent is key. *JuniorEuromat 2008*. Lausanne, Switzerland 14-18 July 2008.

Lubasová, D., 2008. Solvent effect on electrospinning of copolymer poly-(lactic acid-co-ethylene terephthalate). *Advanced Materials and Technologies*. Palanga, Lithuania 27-31 August 2008.

Lubasova, D. and Martinova, L., 2009. Formation mechanism of porous polycaprolactone nanofibers prepared by electrospinning. *42nd UIPAC congress*. Glasgow, Scotland 2-7 August 2009.

Lubasová, D. and Martinová, L., 2009. Porézní polykaprolaktonová nanovlákná připravená elektrostatickým zvlákňováním. *Nanocon 2009*. Rožnov pod Radhoštěm, Czech Republic 20-22 October 2009.

Lubasová, D. and Martinová, L., 2010. Non-porous and porous polyvinyl-butyrál nanofibers. *7th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies*. Ouranopolis Halkidiki, Greece 11-14 July 2010.

Lubasova, D., Martinova, L., Marekova, D. and Kostecka, P., 2010. Cell growth on porous and non-porous polycaprolactone nanofibers. *Nanocon 2010*. Olomouc, Czech Republic 12-14 October 2010.

Lubasová, D., 2010. Vliv parametru rozpustnosti na elektrostatické zvlákňování polyvinylbutyralu. *Workshop Světlanka*. Rokytnice nad Jizerou, Czech Republic 20-23 September 2010.

Lukáš, D., Sarkar, A., Martinová, L., Vodsedálková, K., Lubasová, D., Chaloupek, J., Pokorný, P., Mikeš, P., Chvojka, J., Komárek, M. 2009. Physical Principles of electrospinning (Electrospinning as a Nano-scale Technology of the 21st Century). *Textile Progress*, **41** (2), pp. 59-140.

Lyndersén, A.L., 1955. *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds*, University of Wisconsin College Engineering, Eng. Exp. Stn. Rep. 3, Madison, Wisconsin.

Michálek, J., Mareková, D., Martinová, L., Hobzová, R., Kostecká, P., Lubasová, D., Lesný, P., Přádný, M., Jendelová, P., Syková, E., 2010. Specific cell cultivation on nanofibrous layer. *Advances in Science and Technology*, **76**, pp. 139-142.

Min, B.M., You, Y., Kim, J.M, Lee, S.J. and Park, W.H., 2004. Formation of nanostructured poly(lactic-co-glycolic acid)/chitin matrix and its cellular response to normal human keratinocytes and fibroblasts. *Carbohydrate Polymers*, **57** (3), pp. 285.

Özdemir, C., Güner, A., 2007. Solubility profiles of poly(ethyleneglycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches. *European Polymer Journal*, **43** (7), pp. 3068-3093.

Pouchlý, J., 2001. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, skriptum VŠCHT, Praha.

Price, C., Dneg, N., Lloyd, F.R., Li, H. and Booth, C., 1995. Studies of PS solutions in an Electric Field: Viskosity and Dynamic Light Scattering. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **91** (9), pp. 1357-1362 .

Prokopová, I., 2009. *Přístrojové vybavení Ústavu polymerů – Automatický viskozimetr Vistec VS 2004 Easy μ* . [online] VŠCHT, Praha. Available at: <<http://www.vscht.cz/pol/vybaveni.htm>> [Accessed 10 May 2010].

Qi, Z., Yu, H., Chen, Y. and Zhu, M., 2009. Highly porous fibers prepared by electrospinning a ternary system of nonsolvent/solvent/poly(L-lactic acid). *Materials Letters*, **63**, pp. 415-418.

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.Ch. and Ma, Z., 2005. *An Introduction to Electrospinning and nanofibers*, World Scientific Publishing, Singapore.

Son, K.W., Youk, J.H., Lee, T.S. and Park, W.H., 2004. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*, **45** (9), pp. 2959-2966.

Sun, Z. a Wang, C.H., 1999. Dynamics of Polymer Chains in solution Subject to an Electric Field Probed by Quasielastic Light Scattering. *Macromolecules*, **32**, pp. 2605-2609.

Švrčinová, P., Lubasová, D., Filip, P. and Martinová, L., 2010. Influence of an electric field on polymer solutions in electrospinning. *6th Annual European Rheology Conference*. Göteborg, Sweden 7-9 April 2010.

Švrčinová, P., Lubasová, D., Filip, P. and Martinová, L., 2010. Impact of electrorheological behavior of PVB solutions on the process of electrospinning. *12th International Conference ERM*. Philadelphia, USA 16-20 August 2010.

Svrčinová, P., Filip, P. and Lubasová, D., 2010. On the electrospinning of PVB solution. *Nanocon 2010*. Olomouc, Czech Republic 12-14 October 2010.

Teas, J.P., 1968. Graphic Analysis of Resin Solubilities. *Journal of Paint Technology*, **40** (516), pp. 19-25.

Uyar, T. and Besenbacher, F., 2008. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. *Polymer*, **49** (24), pp. 5336-5343.

Van Dyk, J.W., Frisch, H.L. and Wu, D.T., 1985. Solubility, solvency, and solubility parameters. *Industrial Engineering Chemistry, Product Research and Development*, **24**, pp. 473-478.

Van Krevelen, D.W. and Hoftyzer, P.J., 1976. *Properties of polymers: Their estimation and correlation with chemical structure*. Amsterdam, Netherlands, Elsevier.

Van Krevelen, D.W., 1990. *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Vohlídal, J., Julák, A. a Štulík, K., 1999. *Chemické a analytické tabulky*. Grada Publishing, Praha, Česká republika.

Wang, C.H. and Huang, Q.R., 1997. Effect of external electric field on semidilute polymer solutions probed by dynamic light scattering. *Journal of Chemical Physics*, **106** (7), pp. 2819-2823.

Wannatong, L., Sirivat, A. and Supaphol, P., 2004. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers. *Polymer International*, **53** (11), pp. 1851-1859.

You, Y., Youk, H.J., Lee, S.W., Min, B.M., Lee, S.J. and Park, W.H., 2006. Preparation of porous ultrafine PGA fibers via selective dissolution of electrospun PGA/PLA blend fibers. *Materials Letters*, **60**, pp. 757-760.

Zámotný, P., 2010. *Ústav organické technologie – měření textury sorpční technikou*. [online] VŠCHT, Praha. Available at: <<http://tresen.vscht.cz/kot/vyzkum/pristrojove-vybaveni/>> [Accessed 18 February 2010].

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 – Doby setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrostatického pole

Příloha 2 – Závislost počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí

Příloha 3 – Elektrostatické zvlákňování PET/PLA vláken

Příloha 4 – Elektrostatické zvlákňování neporézních, částečně porézních a porézních PCL vláken

Příloha 5 – Měření specifického povrchu vlákenných vrstev - Micromeritics ASAP 2020

Příloha 6 – Elektrostatické zvlákňování PVB

Příloha 7 – Průměry elektrostaticky zvlákněných PVB vláken - LUCIA G

Příloha 8 – Stanovení limitních viskozitních čísel PVB roztoků - Vistec VS 2004 Easy

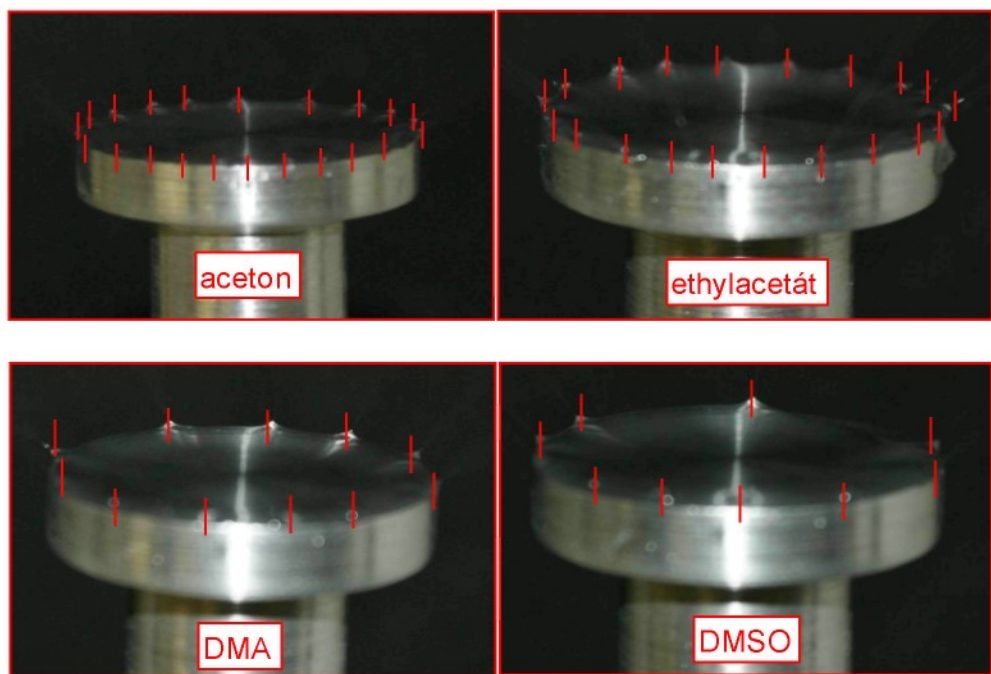
Příloha 9 – Reologické chování polymerních roztoků PVB - Physica MRC501

Příloha 10 – Reologické chování roztoků PVB s účinkem elektrického pole - Physica MRC501

Příloha 1 – Doby setrvání čistých rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrostatického pole

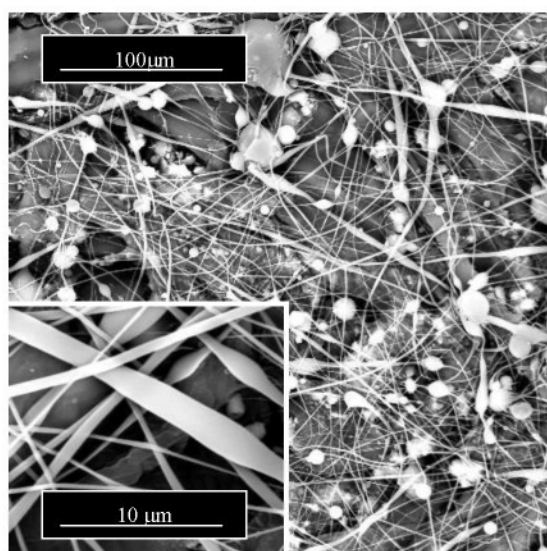
Testovaná rozpouštědla	Doba setrvání na elektrodě [min]			Průměr [min]
1,2-dichlorethan	0:18:40	0:18:35	0:18:27	0:18:34
Chloroform	0:14:00	0:13:51	0:14:27	0:14:06
DMF	2:01:47	2:06:59	2:08:20	2:05:42
DMA	3:22:56	3:25:22	3:24:54	3:24:24
Ethylacetát	0:14:49	0:14:55	0:14:28	0:14:44
Aceton	0:05:43	0:05:02	0:05:57	0:05:34
THF	0:08:26	0:09:17	0:09:11	0:08:58
DMSO	9:51:43	9:47:34	9:51:19	9:50:12
Toluen	0:22:28	0:22:17	0:23:15	0:22:40
Nitrobenzen	6:32:02	6:31:10	6:30:15	6:31:09
Kys. octová	0:38:34	0:39:32	0:39:18	0:39:08

Příloha 2 – Závislost počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí



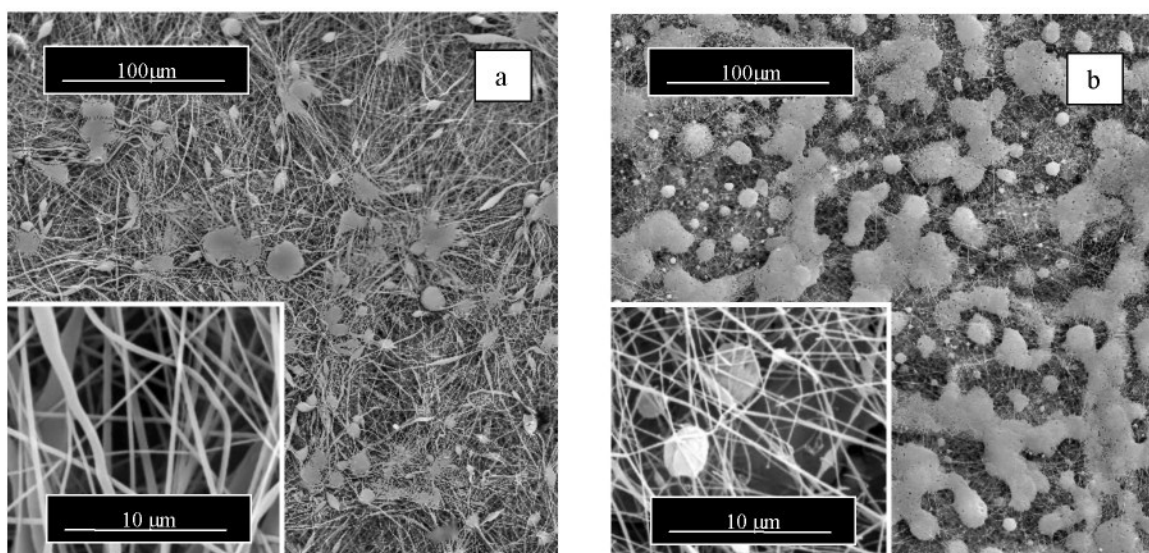
Počet vznikajících kónusů na povrchu elektrody při napětí 30 kV, vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm a počátečním objemu rozpouštědla 100 μ l

Příloha 3 – Elektrostatické zvlákňování PET/PLA vláken

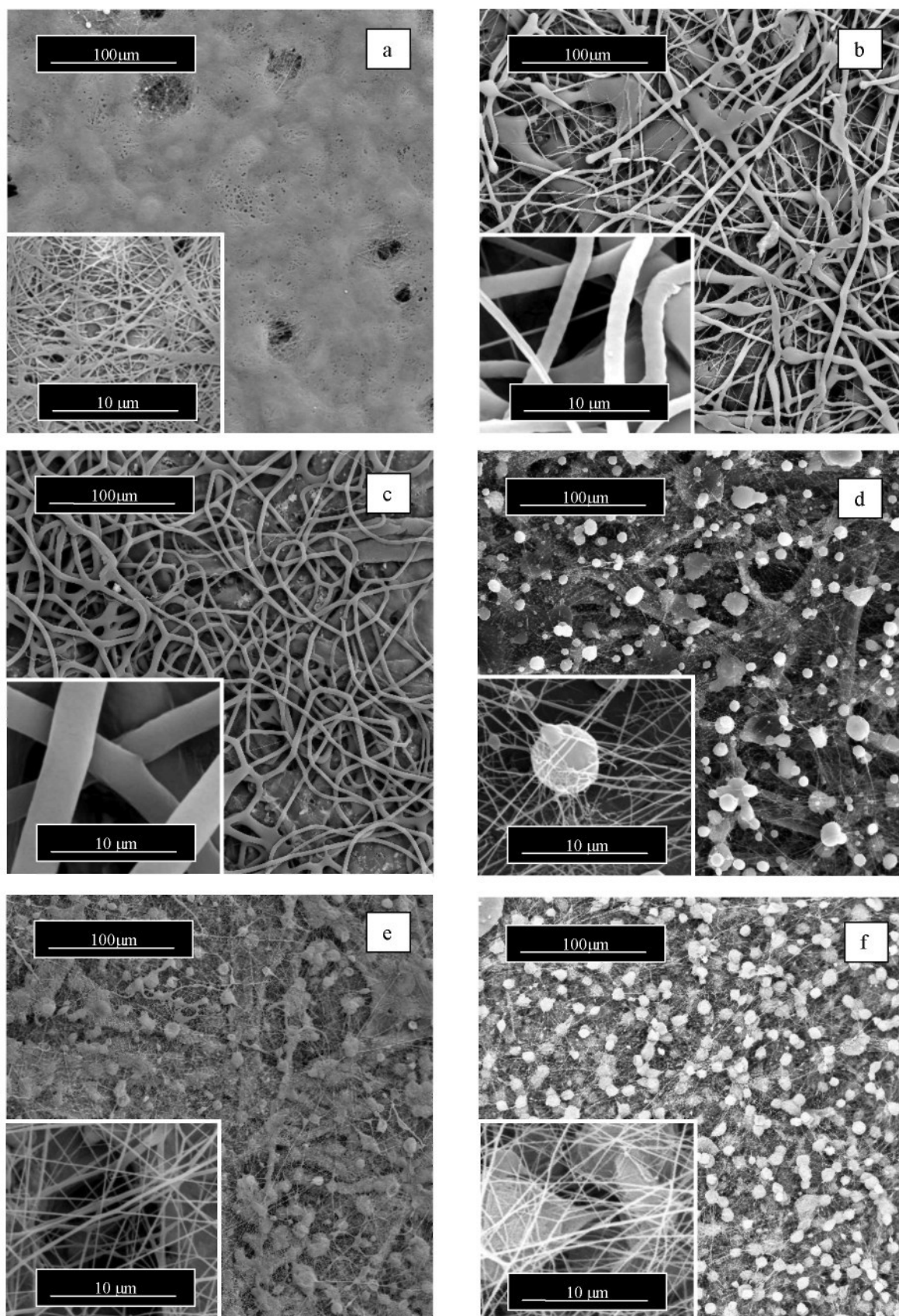


SEM snímek vrstvy PET/PLA ze směsi rozpouštědel chloroform/dichlormethan 1/1

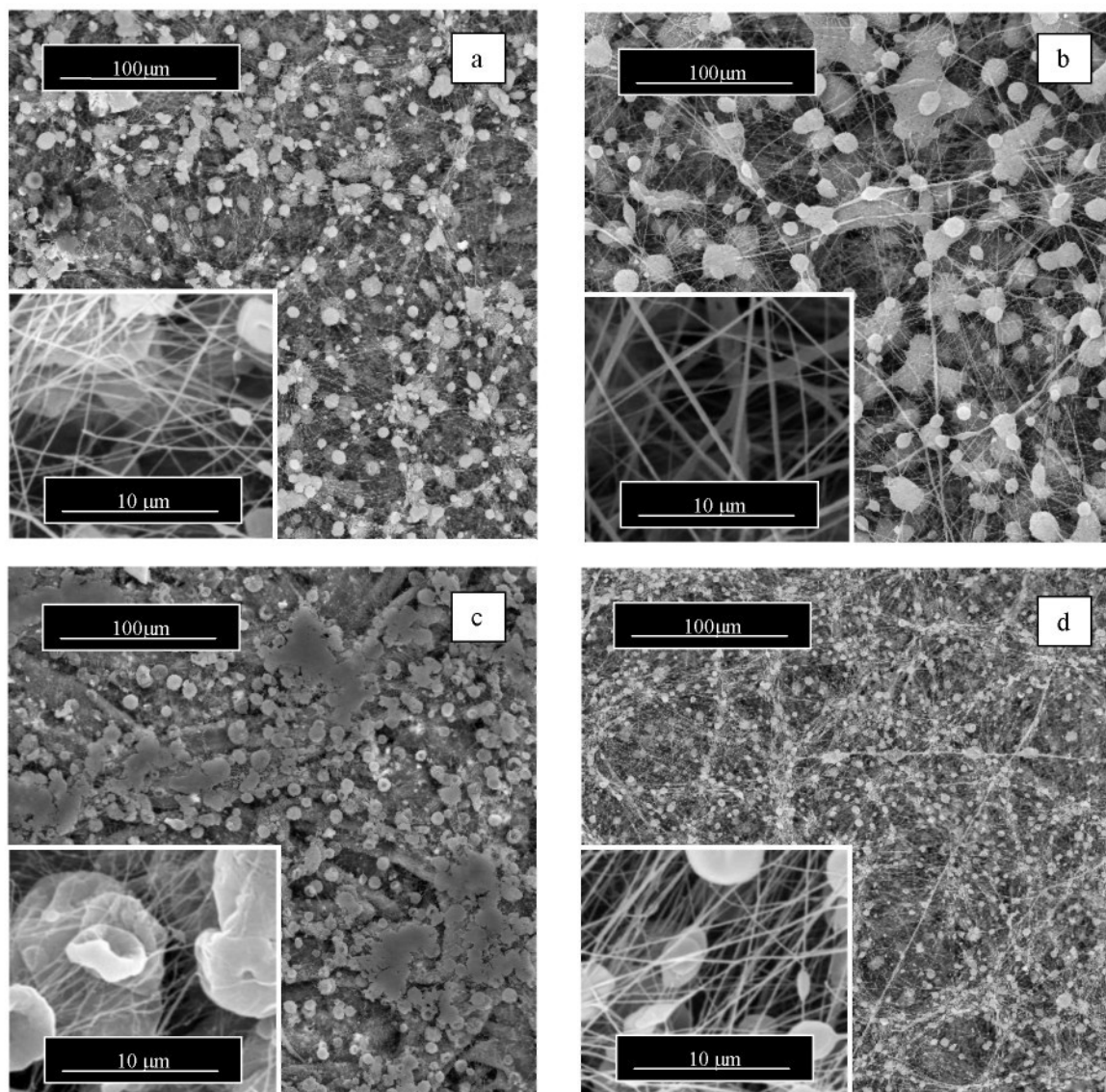
Příloha 4 – Elektrostatické zvlákňování neporézních, částečně porézních a porézních PCL vláken



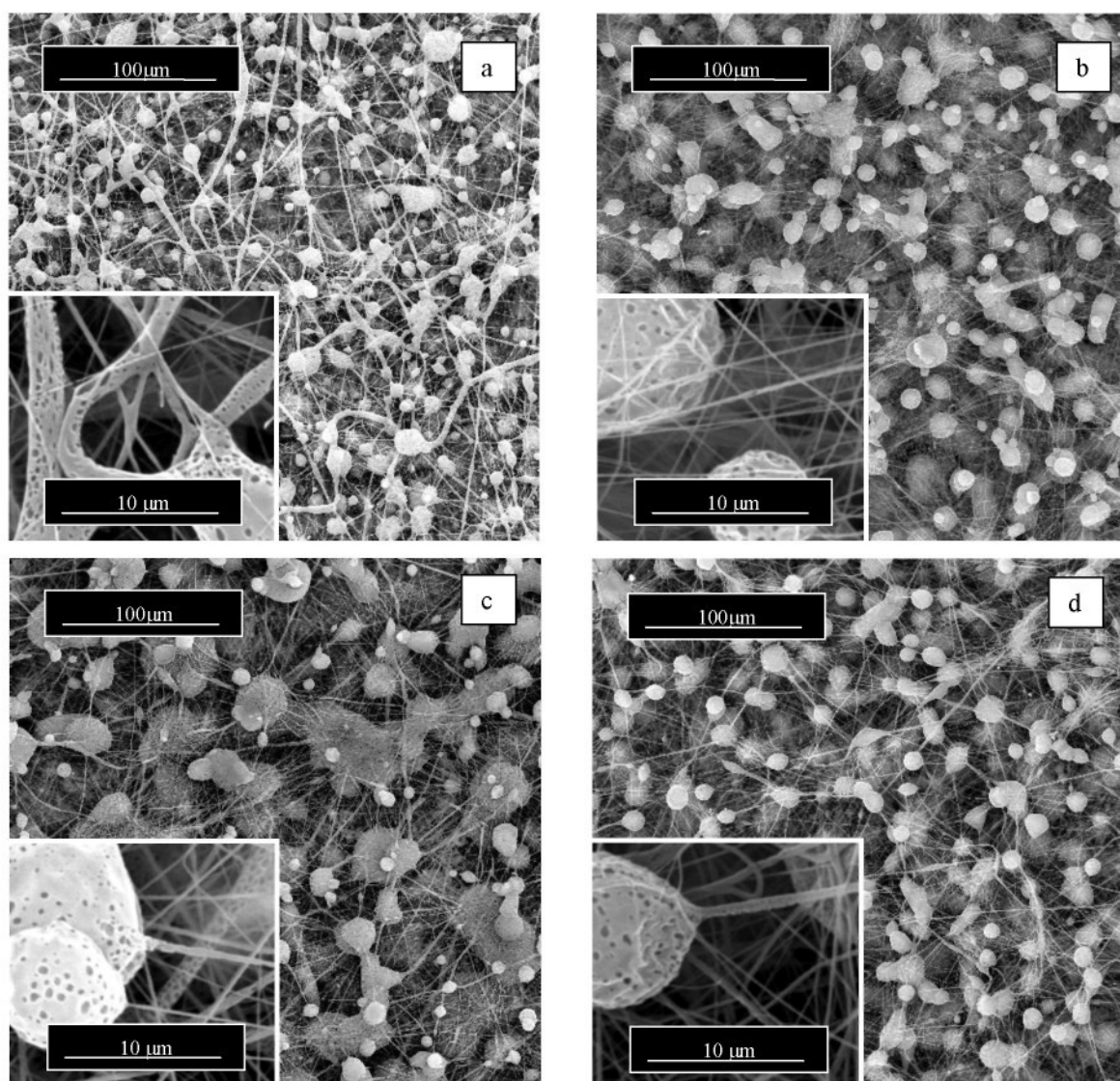
SEM snímky vrstev s neporézními PCL vlákny ze směsí rozpouštědel: (a) aceton/ethanol 7/3 (18 hm.%), (b) ethylacetát/DMA 6/4 (16 hm.%)



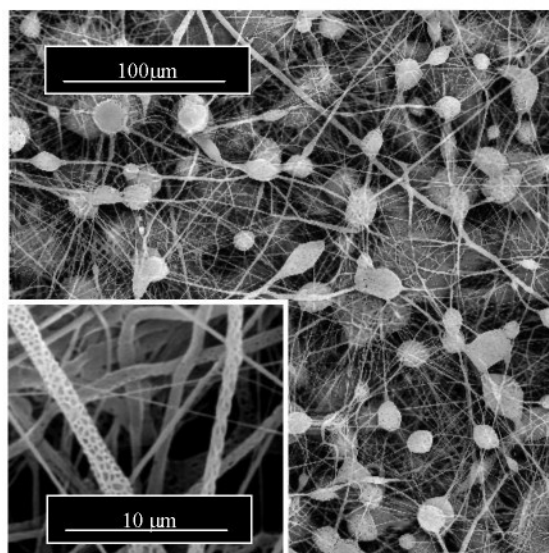
SEM snímky vrstev s neporézními PCL vlákny ze směsí rozpouštědel: (a) ethylacetát/DMA 7/3 (20 hm.%), (b) chloroform/methanol 9/1 (14 hm.%), (c) chloroform/methanol 9/1 (18 hm.%), (d) THF/ocet 9/1 (10 hm.%), (e) ethylacetát/DMA 8/2 (18 hm.%), (f) THF/DMSO 9/1 (8 hm.%)



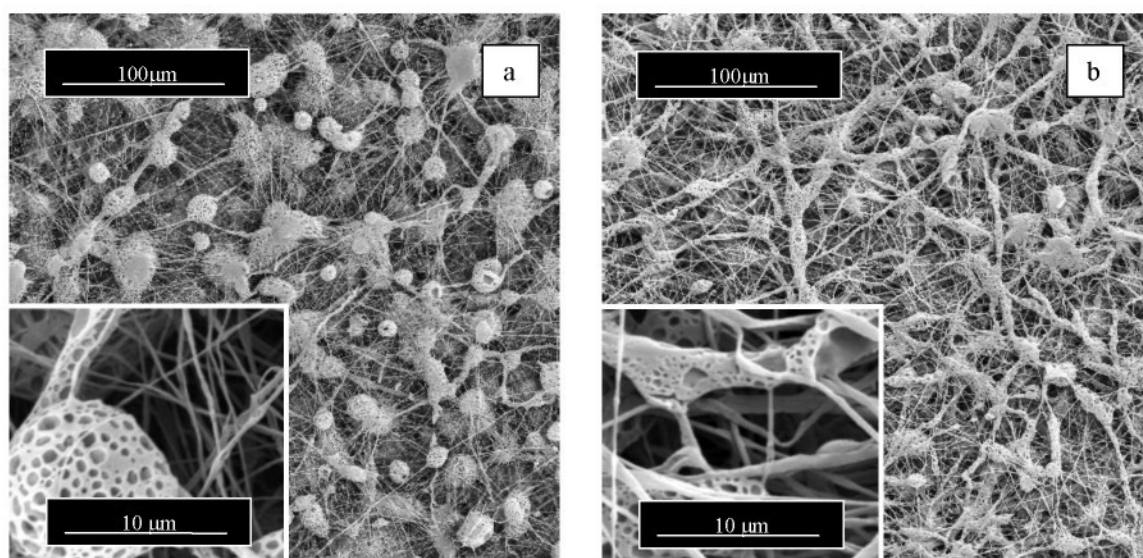
SEM snímky vrstev s neporézními PCL vlákny ze směsí rozpouštědel: (a) THF/DMSO 9/1 (10 hm.%),
(b) THF/DMSO 9/1 (12 hm.%), (c) ethylacetát/DMSO 9/1 (8 hm.%),
(d) ethylacetát/DMSO 9/1 (10 hm.%)



SEM snímky vrstev s částečně porézními PCL vlákny ze směsí rozpouštědel: (a) ethylacetát/DMSO 9/1 (12 hm.%), (b) ethylacetát/DMSO 9/1 (14 hm.%), (c) ethylacetát/DMSO 9/1 (16 hm.%), (d) THF/DMSO 9/1 (14 hm.%)



SEM snímek vrstvy s částečně porézními PCL vlákny ze směsí rozpouštědel THF/DMSO 9/1 (16 hm.%)



SEM snímky vrstev s porézními PCL vlákny ze směsí rozpouštědel: (a) ethylacetát/DMSO 7/3 (14 hm.%),
(b) THF/DMSO 7/3 (14 hm.%)

Příloha 5 – Měření specifického povrchu vláknenných vrstev - Micromeritics ASAP 2020

p/p_0 [-]	V_a [cm ³ /g]	p/p_0 [-]	V_a [cm ³ /g]	Průměr pórů [nm]	dV/dr [cm ³ ·g ⁻¹ ·nm ⁻¹]
0,011	0,3206	0,9611	2,0533	46,8	0,0000098
0,047	0,5585	0,9843	2,9546	43,5	0,00004959
0,0689	0,6261	0,9857	3,5129	30,5	0,00003708
0,0799	0,6551	0,99	3,7499	24,2	0,00003004
0,0996	0,7001	1,0053	8,8787	21,3	0,00011376
0,1218	0,7413	1,0053	8,8787	19	0,00012678
0,14	0,7656	0,9604	3,5577	15	0,00003851
0,1597	0,7877	0,9405	2,5599	12,2	0,00002339
0,181	0,8118	0,9209	2,0265	11,4	0,00136858
0,2004	0,8223	0,8957	1,941	9,9	0,00003049
0,2498	0,8541	0,8712	1,5769	8,1	0,00002034
0,3005	0,8643	0,8607	1,78	7,3	0,00018872
0,35	0,8552	0,8266	1,775	1,8	0,0000133
0,4211	0,8176	0,8211	1,5005		
0,4719	0,7905	0,7993	1,486		
0,522	0,7744	0,7515	1,6581		
0,5718	0,7534	0,7213	1,5163		
0,6211	0,7577	0,7005	1,5316		
0,6504	0,7724	0,6315	1,578		
0,7004	0,7683	0,5811	1,61		
0,7603	0,775	0,5316	1,6157		
0,7719	0,8323	0,4814	1,6257		
0,8024	0,8659	0,4302	1,6367		
0,8402	0,9346	0,3806	1,6392		
0,8408	0,9695	0,33	1,6286		
0,8618	1,0115	0,3012	1,6148		
0,8955	1,1467	0,2511	1,5955		
0,9059	1,3158	0,1996	1,5514		
0,9162	1,5004	0,1802	1,5278		
0,9264	1,5678	0,16	1,4931		
0,9546	1,9608	0,1402	1,4646		
0,9564	2,0154				

Souhrn naměřených hodnot pro vrstvu č.1.

p/p_0 [-]	V_a [cm ³ /g]	p/p_0 [-]	V_a [cm ³ /g]	Průměr pórů [nm]	dV/dr [cm ³ ·g ⁻¹ ·nm ⁻¹]
0,0112	0,3076	0,9746	2,7888	51,4	0,00004212
0,0459	0,4991	0,9776	3,0121	44,2	0,00004021
0,0701	0,5628	0,9812	3,253	39,2	0,00005988
0,0819	0,5967	0,9828	3,4323	35,1	0,00005146
0,1005	0,6264	0,9847	3,6337	30,7	0,00005682
0,1208	0,6534	0,9865	3,8615	27,4	0,00005466
0,1396	0,6715	0,9889	4,1463	24,3	0,00005861
0,1607	0,6959	0,9898	4,3071	21,6	0,00004596
0,1797	0,7076	0,9905	4,4393	19,4	0,00007552
0,1997	0,7235	0,995	5,6519	15,3	0,0000429
0,2497	0,7291	0,995	5,6519	12,6	0,00002458
0,3014	0,7394	0,9744	3,7708	11,8	0,00119743
0,3503	0,7308	0,9569	2,8424	10,2	0,00002297
0,4213	0,7048	0,9351	2,3765	8,5	0,00001924
0,47	0,6906	0,9139	2,1447	7,8	0,00023878
0,5202	0,6905	0,8871	1,993	6,5	0,00000435
0,5698	0,6751	0,8563	1,8852	4,5	0,00000642
0,6207	0,6787	0,8254	1,8296		
0,6505	0,6941	0,8016	1,8179		
0,7001	0,708	0,7807	1,7941		
0,7609	0,7415	0,7712	1,8007		
0,7709	0,7963	0,7198	1,7987		
0,7998	0,8265	0,7011	1,798		
0,8389	0,8845	0,6502	1,7929		
0,8399	0,9388	0,6015	1,7969		
0,8593	0,9777	0,5304	1,7844		
0,8951	1,1272	0,5018	1,7765		
0,9058	1,2299	0,4497	1,769		
0,9146	1,2971	0,3814	1,7575		
0,9256	1,425	0,3516	1,7459		
0,9322	1,5158	0,3004	1,7241		
0,9409	1,6671	0,2498	1,6893		
0,9479	1,8114	0,2004	1,6404		
0,9523	1,939	0,1808	1,6174		
0,9597	2,1294	0,1596	1,5856		
0,9643	2,2928	0,1399	1,5517		
0,9688	2,4812				
0,9702	2,57				

Souhrn naměřených hodnot pro vrstvu č.2.

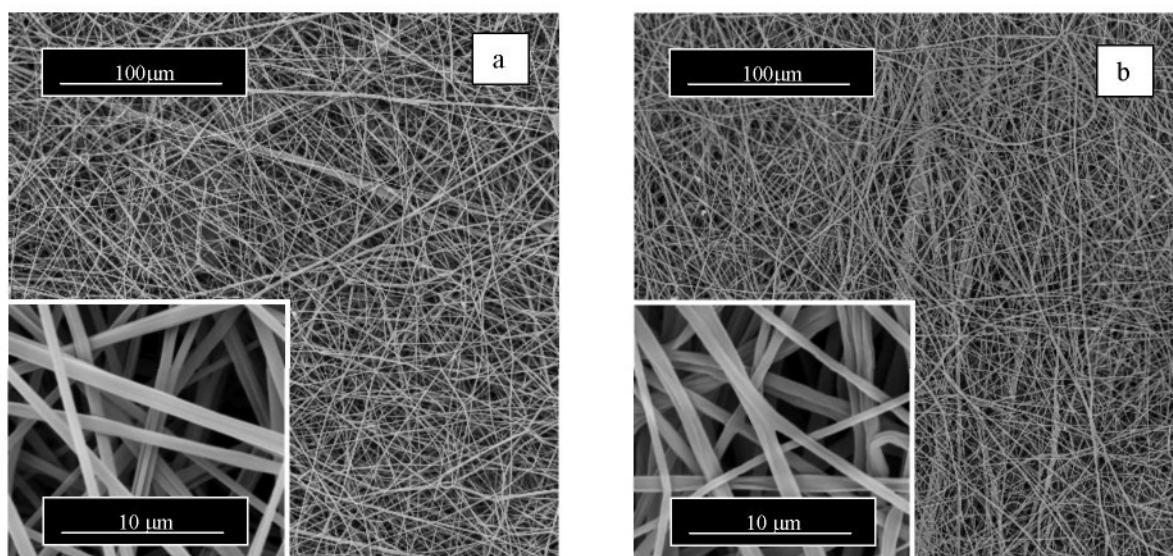
P/P_0 [-]	V_a [cm ³ /g]	P/P_0 [-]	V_a [cm ³ /g]	Průměr pórů [nm]	dV/dr [cm ³ ·g ⁻¹ ·nm ⁻¹]
0,0115	0,1135	0,9733	1,2161	51,1	0,0000135
0,0473	0,2648	0,9756	1,2498	43,3	0,00001358
0,0694	0,3508	0,9787	1,3673	37,8	0,00001482
0,0811	0,383	0,9811	1,4887	33,2	0,00001648
0,1	0,4369	0,9821	1,5035	29,2	0,00002932
0,1203	0,4896	0,9993	8,6444	25,7	0,00002512
0,1407	0,5199	0,9993	8,6444	22,3	0,00001085
0,1599	0,5485	0,9751	1,6757	20,1	0,00000933
0,1812	0,5814	0,9558	1,5283	15,8	0,00000154
0,2016	0,6034	0,9344	1,4729	8,4	0,00001549
0,2502	0,6375	0,9145	1,4783		
0,3013	0,6653	0,8867	1,5249		
0,3504	0,6531	0,8565	1,5538		
0,4196	0,604	0,8264	1,6245		
0,47	0,5628	0,8016	1,6539		
0,5198	0,5172	0,781	1,689		
0,5708	0,4577	0,7505	1,7403		
0,621	0,4291	0,721	1,7769		
0,6709	0,3986	0,6815	1,8522		
0,7208	0,3693	0,6313	2,0486		
0,7604	0,3416	0,5818	2,0888		
0,7895	0,3257	0,5304	2,1157		
0,8197	0,3311	0,48	2,1174		
0,8215	0,404	0,4311	2,119		
0,8416	0,4489	0,3811	2,1154		
0,8802	0,4169	0,3506	2,0792		
0,9099	0,4654	0,2995	2,0351		
0,9161	0,4875	0,2498	1,9443		
0,926	0,5308	0,2004	1,8626		
0,9348	0,6131	0,1799	1,8169		
0,9414	0,6968	0,1597	1,7531		
0,9488	0,772	0,1419	1,7103		
0,9538	0,8291	0,2004	1,6404		
0,9609	0,9264	0,1808	1,6174		
0,9661	1,0176	0,1596	1,5856		
0,9702	1,1284	0,1399	1,5517		

Souhrn naměřených hodnot pro vrstvu č.3

p/p_0 [-]	V_a [cm ³ /g]	p/p_0 [-]	V_a [cm ³ /g]	Průměr pórů [nm]	dV/dr [cm ³ ·g ⁻¹ ·nm ⁻¹]
0,0123	0,1553	0,9726	3,6154	53	0,00004843
0,0471	0,3587	0,9746	3,7798	46,3	0,0000433
0,0687	0,4529	0,9781	4,0367	40,7	0,00004915
0,0795	0,4966	0,9807	4,2773	36,1	0,00005915
0,1017	0,585	0,9826	4,5105	32,1	0,0000602
0,1199	0,6389	0,9846	4,7791	28,6	0,00006354
0,1404	0,6923	0,9866	5,0907	25,3	0,00006321
0,1602	0,7368	0,9886	5,4349	22,4	0,00006731
0,181	0,7789	0,9893	5,6327	19,6	0,00006383
0,2014	0,8225	0,9909	5,9899	17,1	0,00003823
0,2513	0,8943	0,9949	7,0128	15,2	0,00010248
0,3012	0,9364	0,9949	7,0128	13,4	0,00008279
0,3504	0,9804	0,9743	4,8085	11,7	0,00009624
0,4003	1,0136	0,9568	3,7706	10,5	0,00013463
0,4513	1,0482	0,9354	3,3362	9,2	0,00009911
0,4999	1,0663	0,9147	3,1581	8	0,00009925
0,5497	1,1043	0,8868	3,0102	6,9	0,00008361
0,6011	1,1445	0,8571	2,9176	5,8	0,00005236
0,6511	1,1994	0,8257	2,8224	4,9	0,00008973
0,7015	1,251	0,8202	2,782	4,2	0,00006417
0,7408	1,316	0,8006	2,7724	3,7	0,00008312
0,7713	1,3865	0,7518	2,7061	2,8	0,00005044
0,8016	1,4742	0,7399	2,6959	2,5	0,00011994
0,8212	1,5643	0,7012	2,6727	2,2	0,00023612
0,8415	1,6508	0,6499	2,6062	1,9	0,00022288
0,8613	1,7453	0,6012	2,5749		
0,8765	1,8536	0,5304	2,5104		
0,8907	1,9111	0,5013	2,4753		
0,9062	2,0309	0,4512	2,4377		
0,9163	2,1368	0,4008	2,3851		
0,9267	2,2661	0,35	2,3262		
0,9344	2,3888	0,3011	2,2519		
0,9417	2,5254	0,2501	2,1848		
0,9484	2,6838	0,2009	2,0749		
0,9544	2,8327	0,1799	2,0224		
0,9604	3,0049	0,1596	1,9625		
0,9653	3,2109	0,1404	1,9083		
0,9686	3,384				

Souhrn naměřených hodnot pro vrstvu č.4

Příloha 6 – Elektrostatické zvlákňování PVB



SEM snímek vrstvy PVB vláken: (a) ethanol/ methanol (8/2 obj.), (b) ethanol/ DMSO (8/2 obj.)

Příloha 7 – Průměry elektrostaticky zvlákněných PVB vláken - LUCIA G

Číslo třídy j	Rozsah třídy [nm]	Třídní znak d_j [mm]	Absolutní četnost n_j [-]	Relativní četnost f_j [%]
1	500-1200	850	5	5
2	1200-1900	1550	8	8
3	1900-2600	2250	44	44
4	2600-3300	2950	28	28
5	3300-4000	3650	10	10
6	4000-4700	4350	4	4
7	4700-5400	5050	0	0
8	5400-6100	5750	1	1
Součet			100	100

Třídící tabulka pro konstrukci histogramu průměrů vláken připravených z polymerního roztoku o koncentraci 10 hm.% při použitém napětí 30 kV a vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm

Číslo třídy j	Rozsah třídy [nm]	Třídní znak d_j [nm]	Absolutní četnost n_j [-]	Relativní četnost f_j [%]
1	500-800	650	2	2
2	800-1100	950	25	25
3	1100-1400	1250	27	27
4	1400-1700	1550	24	24
5	1700-2000	1850	14	14
6	2000-2300	2150	5	5
7	2300-2600	2450	2	2
8	2600-2900	2750	1	1
Součet			100	100

Třídící tabulka pro konstrukci histogramu průměrů vláken připravených z polymerního roztoku o koncentraci 10 hm.% při použitém napětí 35 kV a vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm

Číslo třídy j	Rozsah třídy [nm]	Třídní znak d_j [nm]	Absolutní četnost n_j [-]	Relativní četnost f_j [%]
1	50-250	150	10	10
2	250-450	350	22	22
3	450-650	550	28	28
4	650-850	750	21	21
5	850-1050	950	12	12
6	1050-1250	1150	3	3
7	1250-1450	1350	3	3
8	1450-1650	1550	1	1
Součet			100	100

Třídící tabulka pro konstrukci histogramu průměrů vláken připravených z polymerního roztoku o koncentraci 8 hm.% při použitém napětí 30 kV a vzdálenosti elektrody od kolektoru 10 cm

Příloha 8 – Stanovení limitních viskozitních čísel PVB roztoků - Vistec VS 2004 Easy

Použité rozpouštědlo	Koncentrace roztoku [g/ml]	Doba průchodu roztoku kapilárou [s]	Specifická viskozita [-]	Redukovaná viskozita [ml/g]
Methanol	čisté rozpouštědlo	112,87	-	
	0,0075	185,85	0,65	86,21
	0,0060	168,16	0,49	81,64
	0,0050	157,44	0,39	78,98
	0,0043	150,70	0,34	78,21
Ethanol	čisté rozpouštědlo	240,53	-	
	0,0074	428,63	0,78	105,31
	0,0060	378,23	0,57	96,18
	0,0050	350,93	0,46	92,41
	0,0045	339,30	0,41	90,89
DMF	čisté rozpouštědlo	42,14	-	
	0,0072	68,31	0,62	85,98
	0,0059	62,55	0,48	81,98
	0,0050	58,89	0,40	79,48
	0,0043	56,09	0,33	76,41
Butanol	čisté rozpouštědlo	47,71	-	
	0,0075	85,51	0,79	105,65
	0,0060	76,56	0,60	100,78
	0,0050	71,20	0,49	98,47
	0,0043	67,42	0,41	96,39
Isopropanol	čisté rozpouštědlo	136,26	-	
	0,0075	241,78	0,77	103,25
	0,0060	216,80	0,59	98,51
	0,0050	200,21	0,47	93,86
	0,0045	193,96	0,42	93,16
DMSO	čisté rozpouštědlo	29,41	-	
	0,0113	54,24	0,84	75,03
	0,0090	47,56	0,62	68,55
	0,0075	44,10	0,50	66,58
	0,0064	41,39	0,41	63,36
THF	čisté rozpouštědlo	94,54	-	
	0,0055	158,69	0,68	124,40
	0,0046	147,66	0,56	121,74
	0,0040	139,28	0,47	118,31
	0,0035	133,31	0,41	117,17

Změřené doby průtoků čistých rozpouštědel a polymerních roztoků skrz kapiláru Ubbelohdeho viskozimetru a vypočtené hodnoty viskozit polymerních roztoků potřebných pro stanovení limitních viskozitních čísel

Příloha 9 – Reologické chování polymerních roztoků PVB - Physica MRC501

Ethanol				
Smyková rychlost [s⁻¹]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Průměr viskozity [Pa·s]
0,66	0,206	0,207	0,207	0,207
0,81	0,206	0,207	0,207	0,207
1,00	0,206	0,207	0,207	0,207
1,23	0,206	0,207	0,207	0,207
1,52	0,206	0,207	0,207	0,207
1,87	0,206	0,207	0,207	0,207
2,31	0,206	0,207	0,207	0,207
2,85	0,206	0,207	0,207	0,207
3,51	0,206	0,207	0,207	0,207
4,33	0,206	0,207	0,207	0,207
5,34	0,206	0,207	0,207	0,207
6,58	0,206	0,207	0,207	0,207
8,11	0,206	0,207	0,207	0,207
10,00	0,206	0,207	0,207	0,207
12,30	0,206	0,207	0,207	0,207
15,20	0,206	0,207	0,207	0,207
18,70	0,206	0,207	0,207	0,207
23,10	0,206	0,207	0,207	0,207
28,50	0,206	0,207	0,207	0,207
35,10	0,206	0,207	0,207	0,207
43,30	0,206	0,207	0,207	0,207
53,40	0,206	0,207	0,207	0,207
65,80	0,206	0,207	0,207	0,207
81,10	0,206	0,207	0,207	0,207
Buthanol				
0,658	0,450	0,450	0,450	0,450
0,811	0,450	0,450	0,450	0,450
1	0,450	0,450	0,450	0,450
1,23	0,450	0,450	0,450	0,450
1,52	0,450	0,450	0,450	0,450
1,87	0,450	0,450	0,450	0,450
2,31	0,450	0,450	0,450	0,450
2,85	0,450	0,450	0,450	0,450
3,51	0,450	0,450	0,450	0,450
4,33	0,450	0,450	0,450	0,450
5,34	0,450	0,450	0,450	0,450
6,58	0,450	0,450	0,450	0,450
8,11	0,450	0,450	0,450	0,450
10	0,450	0,450	0,450	0,450
12,3	0,450	0,450	0,450	0,450
15,2	0,450	0,450	0,450	0,450
18,7	0,450	0,450	0,450	0,450
23,1	0,450	0,450	0,450	0,450
28,5	0,450	0,449	0,449	0,449
35,1	0,450	0,449	0,449	0,449
43,3	0,449	0,449	0,449	0,449
53,4	0,449	0,449	0,449	0,449
65,8	0,449	0,449	0,449	0,449
81,1	0,449	0,448	0,449	0,449

Závislost zdánlivé viskozity 10 hm.% roztoků PVB na smykové rychlosti

Methanol					
Smyková rychlost [s^{-1}]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Průměr viskozity [Pa·s]
0,10	0,128	0,112	0,163	0,179	0,146
0,14	0,118	0,120	0,146	0,157	0,135
0,18	0,127	0,111	0,145	0,136	0,130
0,24	0,128	0,123	0,127	0,126	0,126
0,33	0,125	0,127	0,125	0,114	0,123
0,44	0,128	0,125	0,116	0,111	0,120
0,60	0,125	0,124	0,113	0,115	0,119
0,80	0,118	0,120	0,118	0,117	0,118
1,08	0,114	0,116	0,119	0,119	0,117
1,46	0,118	0,113	0,116	0,113	0,115
1,96	0,117	0,116	0,114	0,116	0,116
2,64	0,116	0,115	0,116	0,113	0,115
3,56	0,115	0,115	0,114	0,115	0,115
4,80	0,115	0,114	0,114	0,115	0,115
6,46	0,115	0,114	0,114	0,114	0,114
8,70	0,115	0,115	0,114	0,114	0,115
11,70	0,115	0,114	0,114	0,114	0,114
15,80	0,115	0,114	0,114	0,114	0,114
21,30	0,115	0,114	0,114	0,114	0,114
28,60	0,115	0,114	0,114	0,114	0,114
38,50	0,115	0,114	0,114	0,114	0,114
51,90	0,115	0,114	0,114	0,113	0,114
69,90	0,115	0,114	0,114	0,113	0,114
94,20	0,115	0,114	0,114	0,113	0,114
Isopropanol					
0,10	0,477	0,414	0,407	0,413	0,428
0,14	0,463	0,419	0,402	0,421	0,426
0,18	0,461	0,414	0,409	0,424	0,427
0,24	0,451	0,410	0,416	0,417	0,424
0,33	0,430	0,418	0,412	0,423	0,421
0,44	0,433	0,420	0,414	0,422	0,422
0,60	0,423	0,416	0,417	0,421	0,419
0,80	0,420	0,415	0,416	0,418	0,417
1,08	0,423	0,410	0,411	0,412	0,414
1,46	0,424	0,406	0,405	0,406	0,410
1,96	0,419	0,404	0,403	0,408	0,409
2,64	0,418	0,403	0,403	0,403	0,407
3,56	0,415	0,400	0,398	0,402	0,404
4,80	0,412	0,398	0,397	0,399	0,402
6,46	0,409	0,395	0,394	0,396	0,399
8,70	0,406	0,392	0,391	0,393	0,396
11,70	0,402	0,389	0,388	0,390	0,392
15,80	0,398	0,386	0,385	0,386	0,389
21,30	0,394	0,382	0,381	0,382	0,385
28,60	0,389	0,378	0,377	0,378	0,381
38,50	0,384	0,373	0,372	0,374	0,376
51,90	0,379	0,368	0,368	0,369	0,371
69,90	0,373	0,363	0,363	0,364	0,366
94,20	0,367	0,358	0,357	0,358	0,360

Závislost zdánlivé viskozity 10 hm.% roztoků PVB na smykové rychlosti

DMF					
Smyková rychlost [s ⁻¹]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Průměr viskozity [Pa·s]
0,10	0,082	0,082	0,132	0,116	0,103
0,14	0,098	0,080	0,123	0,097	0,099
0,18	0,097	0,087	0,124	0,091	0,100
0,24	0,092	0,090	0,115	0,094	0,098
0,33	0,100	0,103	0,105	0,093	0,100
0,44	0,102	0,101	0,100	0,096	0,100
0,60	0,100	0,101	0,091	0,100	0,098
0,80	0,093	0,096	0,089	0,093	0,093
1,08	0,089	0,093	0,094	0,089	0,091
1,46	0,093	0,090	0,094	0,093	0,092
1,96	0,092	0,092	0,090	0,092	0,092
2,64	0,091	0,091	0,092	0,091	0,092
3,56	0,091	0,091	0,090	0,090	0,091
4,80	0,091	0,090	0,091	0,091	0,091
6,46	0,090	0,090	0,091	0,090	0,090
8,70	0,091	0,091	0,090	0,091	0,091
11,70	0,091	0,090	0,090	0,090	0,090
15,80	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
21,30	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
28,60	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
38,50	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
51,90	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
69,90	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
94,20	0,090	0,090	0,090	0,090	0,090
DMSO					
0,10	0,252	0,307	0,316	0,321	0,299
0,14	0,258	0,289	0,290	0,298	0,284
0,18	0,255	0,272	0,286	0,280	0,273
0,24	0,248	0,267	0,276	0,271	0,266
0,33	0,258	0,266	0,264	0,266	0,264
0,44	0,256	0,255	0,264	0,254	0,257
0,60	0,263	0,255	0,256	0,254	0,257
0,80	0,262	0,255	0,252	0,256	0,256
1,08	0,259	0,257	0,255	0,257	0,257
1,46	0,255	0,258	0,258	0,259	0,258
1,96	0,257	0,256	0,256	0,254	0,256
2,64	0,256	0,255	0,254	0,256	0,255
3,56	0,256	0,255	0,255	0,254	0,255
4,80	0,256	0,255	0,255	0,254	0,255
6,46	0,255	0,255	0,255	0,255	0,255
8,70	0,255	0,254	0,254	0,254	0,254
11,70	0,255	0,254	0,254	0,254	0,254
15,80	0,255	0,254	0,254	0,254	0,254
21,30	0,255	0,254	0,254	0,254	0,254
28,60	0,255	0,254	0,254	0,254	0,254
38,50	0,255	0,254	0,254	0,254	0,254
51,90	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254
69,90	0,254	0,253	0,253	0,254	0,254
94,20	0,254	0,253	0,253	0,254	0,254

Závislost zdánlivé viskozity 10 hm.% roztoků PVB na smykové rychlosti

DMF					
Smyková rychlost [s^{-1}]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Průměr viskozity [Pa·s]
0,100	0,385	0,385	0,400	0,398	0,392
0,147	0,378	0,377	0,380	0,378	0,378
0,215	0,360	0,363	0,358	0,347	0,357
0,316	0,345	0,350	0,353	0,348	0,349
0,464	0,345	0,344	0,346	0,340	0,344
0,681	0,336	0,334	0,340	0,336	0,337
1,000	0,334	0,335	0,336	0,336	0,335
1,470	0,336	0,338	0,335	0,338	0,337
2,150	0,338	0,337	0,337	0,336	0,337
3,160	0,335	0,336	0,336	0,337	0,336
4,640	0,336	0,336	0,336	0,336	0,336
6,810	0,336	0,336	0,336	0,336	0,336
10,000	0,335	0,336	0,335	0,335	0,335
14,700	0,335	0,335	0,335	0,335	0,335
21,500	0,335	0,335	0,335	0,335	0,335
31,600	0,335	0,335	0,335	0,335	0,335
46,400	0,335	0,335	0,335	0,335	0,335
68,100	0,335	0,335	0,335	0,335	0,335
100,000	0,334	0,334	0,334	0,334	0,334
DMSO					
0,100	1,100	1,120	1,080	1,090	1,098
0,147	1,090	1,100	1,090	1,090	1,093
0,215	1,080	1,100	1,090	1,080	1,088
0,316	1,090	1,090	1,100	1,080	1,090
0,464	1,080	1,090	1,100	1,090	1,090
0,681	1,080	1,090	1,100	1,090	1,090
1,000	1,080	1,080	1,090	1,090	1,085
1,470	1,080	1,080	1,090	1,090	1,085
2,150	1,080	1,080	1,090	1,090	1,085
3,160	1,080	1,080	1,090	1,090	1,085
4,640	1,080	1,080	1,090	1,090	1,085
6,810	1,080	1,080	1,090	1,080	1,083
10,000	1,080	1,080	1,090	1,080	1,083
14,700	1,070	1,080	1,080	1,080	1,078
21,500	1,070	1,080	1,080	1,080	1,078
31,600	1,070	1,080	1,080	1,080	1,078
46,400	1,070	1,080	1,080	1,080	1,078
68,100	1,060	1,070	1,070	1,070	1,068
100,000	1,060	1,060	1,070	1,070	1,065

Závislost zdánlivé viskozity 14 hm.% roztoků PVB na smykové rychlosti

Methanol					
Smyková rychlost [s^{-1}]	Viskozita [$Pa \cdot s$]	Viskozita [$Pa \cdot s$]	Viskozita [$Pa \cdot s$]	Viskozita [$Pa \cdot s$]	Průměr viskozity [$Pa \cdot s$]
0,100	0,5	0,502	0,515	0,528	0,51
0,147	0,499	0,507	0,511	0,531	0,51
0,215	0,509	0,501	0,514	0,529	0,51
0,316	0,515	0,501	0,512	0,517	0,51
0,464	0,513	0,508	0,506	0,521	0,51
0,681	0,513	0,509	0,51	0,518	0,51
1,000	0,51	0,51	0,512	0,513	0,51
1,470	0,507	0,506	0,513	0,508	0,51
2,150	0,504	0,505	0,51	0,511	0,51
3,160	0,506	0,505	0,509	0,509	0,51
4,640	0,505	0,505	0,509	0,509	0,51
6,810	0,504	0,504	0,509	0,509	0,51
10,000	0,504	0,504	0,509	0,509	0,51
14,700	0,504	0,503	0,508	0,508	0,51
21,500	0,503	0,503	0,507	0,507	0,51
31,600	0,502	0,502	0,506	0,506	0,50
46,400	0,5	0,5	0,505	0,505	0,50
68,100	0,498	0,498	0,502	0,502	0,50
100,000	0,495	0,494	0,499	0,499	0,50
THF					
0,100	1,450	1,500	1,520	1,590	1,515
0,147	1,450	1,460	1,500	1,540	1,488
0,215	1,430	1,430	1,480	1,500	1,460
0,316	1,400	1,400	1,450	1,460	1,428
0,464	1,370	1,370	1,395	1,420	1,389
0,681	1,340	1,330	1,370	1,380	1,355
1,000	1,300	1,300	1,330	1,330	1,315
1,470	1,260	1,270	1,290	1,290	1,278
2,150	1,210	1,230	1,240	1,250	1,233
3,160	1,160	1,190	1,190	1,210	1,188
4,640	1,120	1,150	1,140	1,160	1,143
6,810	1,070	1,100	1,090	1,110	1,093
10,000	1,020	1,060	1,040	1,070	1,048
14,700	0,979	1,010	0,993	1,020	1,001
21,500	0,936	0,976	0,950	0,973	0,959
31,600	0,894	0,926	0,914	0,928	0,916
46,400	0,863	0,887	0,885	0,886	0,880
68,100	0,841	0,853	0,858	0,847	0,850
100,000	0,819	0,823	0,825	0,814	0,820

Závislost zdánlivé viskozity 14 hm.% roztoků PVB na smykové rychlosti

Ethanol				
Smyková rychlost [s^{-1}]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Viskozita [Pa·s]	Průměr viskozity [Pa·s]
0,100	1,510	1,510	1,460	1,493
0,147	1,490	1,500	1,470	1,487
0,215	1,470	1,490	1,470	1,477
0,316	1,480	1,480	1,460	1,473
0,464	1,470	1,470	1,470	1,470
0,681	1,460	1,460	1,470	1,463
1,000	1,450	1,460	1,470	1,460
1,470	1,460	1,460	1,460	1,460
2,150	1,450	1,450	1,450	1,450
3,160	1,440	1,440	1,450	1,443
4,640	1,430	1,440	1,440	1,437
6,810	1,420	1,420	1,420	1,420
10,000	1,400	1,410	1,410	1,407
14,700	1,390	1,390	1,390	1,390
21,500	1,370	1,370	1,370	1,370
31,600	1,340	1,350	1,350	1,347
46,400	1,310	1,320	1,320	1,317
68,100	1,280	1,290	1,290	1,287
100,000	1,250	1,250	1,250	1,250

Závislost zdánlivé viskozity 14 hm.% roztoků PVB na smykové rychlosti

Příloha 10 – Reologické chování roztoků PVB v přítomnosti elektrického pole -
Physica MRC501

Isopropanol		Ethanol		Methanol		DMSO		Butanol	
Čas [s]	Viskozita [Pa·s]	Čas [s]	Viskozita [Pa·s]	Čas [s]	Viskozita [Pa·s]	Čas [s]	Viskozita [Pa·s]	Čas [s]	Viskozita [Pa·s]
115	0,435	119	0,223	98,7	0,090	119	0,298	115	0,471
135	0,438	144	0,222	124	0,091	144	0,296	135	0,472
155	0,439	169	0,222	149	0,092	169	0,295	155	0,476
175	0,447	194	0,222	174	0,094	194	0,294	175	0,472
195	0,435	219	0,222	199	0,095	219	0,294	195	0,471
215	0,440	244	0,223	224	0,097	244	0,295	215	0,473
235	0,443	269	0,225	249	0,098	269	0,296	235	0,473
255	0,437	294	0,224	274	0,100	294	0,296	255	0,469
275	0,442	319	0,225	299	0,103	319	0,295	275	0,472
295	0,439	344	0,224	324	0,105	344	0,295	295	0,474
315	0,440	369	0,223	349	0,107	369	0,295	315	0,470
335	0,436	394	0,223	374	0,110	394	0,296	335	0,470
355	0,438	419	0,224	399	0,112	419	0,298	355	0,473
375	0,443	444	0,225	424	0,113	444	0,300	375	0,472
395	0,436	469	0,225	449	0,116	469	0,302	395	0,468
415	0,435	494	0,226	474	0,119	494	0,302	415	0,472
435	0,436	519	0,225	499	0,123	519	0,302	435	0,474
455	0,436	544	0,224	524	0,126	544	0,302	455	0,469
475	0,430	569	0,224	549	0,130	569	0,304	475	0,469
495	0,433	594	0,224	574	0,134	594	0,306	495	0,472
515	0,437	619	0,227	599	0,138	619	0,308	515	0,472
535	0,431	644	0,227	624	0,143	644	0,309	535	0,466
555	0,430	669	0,227	649	0,148	669	0,309	555	0,471
575	0,433	694	0,226	674	0,152	694	0,309	575	0,473
595	0,433	719	0,226	699	0,155	719	0,310	595	0,468
615	0,429	744	0,225	724	0,157	744	0,311	615	0,469
635	0,433	769	0,226	749	0,160	769	0,313	635	0,470
655	0,436	794	0,229	774	0,160	794	0,314	655	0,470
675	0,431	819	0,228	799	0,163	819	0,315	675	0,466
695	0,431							695	0,470
715	0,433							715	0,472
735	0,433							735	0,467
755	0,431							755	0,468
775	0,433							775	0,470
775	0,433							795	0,470

Zdánlivé viskozity PVB roztoků s účinkem elektrického pole o intenzitě 10 V/ 0,7 mm, v případě methanolu o intenzitě 5 V/ 0,7 mm