

Polymerní směsi Poly(vinylbutyralu) a poly(ethylenoxidu)

Michal Kudláček

Bakalářská práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal Kudláček**

Osobní číslo: **T16376**

Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Polymerní směsi poly(vinylbutyralu) a poly(ethylenoxidu)**

Zásady pro vypracování:

Cílem práce bude vypracovat literární rešerši na dané téma. Pozornost bude věnována nejen samotným polymerům ale i jejich rozpustnosti a vzájemné mísitelnosti. Následně bude vypracována metodika testování mísitelnosti těchto polymerů a připravena řada polymerních roztoků s různým poměrným zastoupením složek ve směsi. Z těchto roztoků budou připraveny filmy a nanovlákněné vrstvy pro další testování. Na základě získaných výsledků bude diskutován možný aplikační potenciál těchto směsí.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, Properties of polymers, 2009, 4th, completely rev. ed. Elsevier B.V.

S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E Teo, T.C. Lim, Z. Ma, An introduction to electrospinning and nanofibers, 2005, World Scientific Publishing Co.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petra Peer, PhD.

Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 25. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MICHAL KUDLÁČEK

Obor: Polymerní materiály a technologie

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce popisuje vlastnosti směsí dvou polymerních roztoků poly(vinylbutyralu) a poly(ethylenoxidu) a jejich možnosti vytvářet nanovlákná pomocí elektrostatického zvlákňování. Cílem práce bylo vytvořit nanovláknennou vrstvu z těchto směsí, charakterizovat je a zvážit jejich možné využití jakožto filtry pro průmyslové použití.

Klíčová slova: PEO, PVB, polymerní roztoky, elektrostatické zvlákňování

ABSTRACT

This bachelor thesis describes properties of polymer solution mixtures of poly(vinyl butyral) and poly(ethylene oxide) and their capabilities of creating nanofibers with electrospinning technique. The goal of this work was to create nanofibrous layer from those mixtures, to characterize them and to consider their usage for industrial filters.

Keywords: PEO, PVB, polymer solutions, electrospinning

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval vedoucí bakalářské práce Ing. Petře Peer, Ph.D. za odborné vedení při psaní této práce, cenné rady a trpělivost při konzultacích. Také bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I. TEORETICKÁ ČÁST	10
1 CHARAKTERISTIKA ZKOUMANÝCH LÁTEK	11
1.1 POLY(ETHYLENOXID)	11
1.1.1 PEO v roztoku	12
1.2 POLY(VINYLBUTYRAL).....	14
1.2.1 PVB v roztoku	15
2 ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ	17
2.1 PARAMETRY OVLIVŇUJÍCÍ ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ.....	18
2.2 SMÁČIVOST VLÁKEN	18
2.2.1 Kontaktní úhel	19
II. PRAKTICKÁ ČÁST	20
3 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE	21
3.1 MATERIÁLY	21
3.2 PŘÍSTROJE	21
4 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH ROZTOKŮ	23
4.1 METODA PŘÍPRAVY ROZTOKŮ 8% PEO A 8% PVB V ETHANOLU.....	23
4.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ ROZTOKŮ	24
4.2.1 Metoda přípravy směsí	24
5 TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ ROZTOKŮ	26
5.1 VODIVOST SMĚSÍ	26
5.2 VIZKOZITA SMĚSÍ	27
6 ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ ROZTOKŮ	28
6.1 PŘÍPRAVA NANOVLÁKENNÉ VRSTVY	28
6.1.1 Parametry použité při výrobě nanovláknenné vrstvy	28
6.2 CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ NANOVLÁKENNÝCH VRSTEV	28
6.2.1 Průměr vláken ve směsích.....	29
6.2.2 Kontaktní úhel vody na nanovláknenných vrstvách	36
ZÁVĚR	40
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	41
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	44
SEZNAM OBRÁZKŮ	45
SEZNAM TABULEK	47
SEZNAM PŘÍLOH	49

ÚVOD

Polymerní nanovláknenné vrstvy je možné využít ve velké řadě průmyslových aplikací, od velmi jemných filtrů pro čištění plynů až po matrice pro biologicky aktivní látky v medicíně a tkáňovém inženýrství. Každá tato aplikace vyžaduje specifické vlastnosti vrstev, proto se k jejich výrobě používají různé typy polymerních roztoků či tavenin.

Poly(ethylenoxid) je mezi polymery význačný tím, že je jako jeden z mála rozpustný ve vodě. Jeho přimícháním do směsi pro výrobu nanovláknenných vrstev lze tedy dosáhnout vyšší hydrofility výsledného materiálu. Poly(vinylbutyral) se často používá jako bariérní nanovláknenná vrstva zachytávající mikroorganismy a pevné částice, zatímco si zachovává výbornou propustnost pro plyny díky vysoké pórovitosti, to ho předurčuje k použití na různé typy filtrů. Teoretickým smícháním těchto dvou polymerů by nám tedy měl vzniknout materiál s výbornými filtračními vlastnostmi nejen vůči mikroorganismům a pevným částicím, ale i na odstranění vlhkosti z plynu.

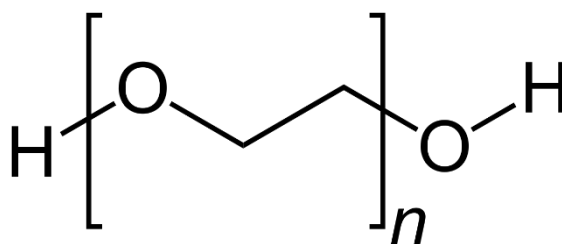
Cílem této práce je charakterizovat některé vlastnosti poměrově různých směsí poly(vinylbutyralu) a poly(ethylenoxidu) s ohledem na jejich použití pro elektrostatické zvláknění a použít tyto směsi na výrobu nanovláknenných vrstev, které budou dále charakterizovány pro možnost jejich použití jako filtračních přepážek.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERISTIKA ZKOUMANÝCH LÁTEK

1.1 Poly(ethylenoxid)

Poly(ethylenoxid) je semikrystalický, hydrofilní polymer. Jeho řetězec je tvořen lineární strukturou opakujících se jednotek ethylenoxidu, na obrázku (*Obr. 1*) je zobrazen jeho strukturní vzorec.



Obr. 1 Strukturní vzorec poly(ethylenoxidu)

Poprvé byl objeven nezávisle na sobě A. V. Laurencem a Ch. A. Wurtzem v roce 1859. Vyrábí se koordinační reakcí ethylenoxidu, katalyzátor pak určuje kationtový, nebo aniontový mechanismus.

Podle molekulové hmotnosti se poly(ethylenoxid) rozlišuje na nízkomolekulární, a vysokomolekulární. Běžně se jako hranice mezi těmito typy uvádí 20 000 g/mol. Tyto dva druhy se dále liší i používaným označením, kdy pro nízkomolekulární produkt se používá označení poly(ethylenglykol), neboli PEG, a pro vysokomolekulární se používá označení poly(ethylenoxid), neboli PEO. Vysokomolekulárního PEO se dosahuje pomocí suspenzní polymerace za použití organokovových katalyzátorů. (1; 2; 3)

PEG se vyskytuje především ve formě kapaliny, PEO je tuhá látka s velmi nízkým bodem tání, která se mění podle molekulární hmotnosti od 65 °C do 72 °C. S rostoucí molární hmotností se mění i další vlastnosti polymeru. (3)

PEO vykazuje velice nízkou toxicitu, ačkoliv není biodegradabilní. Může způsobovat podráždění sliznice, v krajních případech byly pozorovány i alergické reakce. (4)

Má řadu různých aplikací. Velice významnou je jeho použití v medicíně, a to ve formě PEG, jako přísada do laxativ. Experimentálně se používá jako součást biodegradabilních matric s řízeným uvolňováním léčiv. Vodné roztoky PEO se využívají jako tlumící kapaliny, nebo pro upravení viskozity jiných tlumících kapalin. Ve spojení s jinými emulgátory je možné použití i jako stabilizátor emulzí. Lze jej samostatně použít i jako

materiál na povrchovou úpravu destiček, jako hydrofilní leštící materiál, nebo v kombinaci s jinými polymery tvořící film jako změkčovadlo. (4) V potravinovém průmyslu slouží jako protipěnový přípravek s označením E 1521.

Potenciál jeho využití je také v nanovlákněných směsích pro antibakteriální netkané textilie, součást matic pro tkáňové inženýrství a jako prosévací matrice RNA kapilární elektroforézy v biochemii (5; 6). Další využití má jako přísada pro zlepšení mechanických vlastností poly(vinylidenfluoridových) filtrů, nebo pro zlepšení zvláknitelnosti dalších látek, např. kyseliny hyaluronové, alginátu a chitosanu, které jsou samy o sobě obtížně zvláknitelné. (7)

1.1.1 PEO v roztoku

Významnou funkci mají roztoky PEO. O tom, zda-li se bude polymer v rozpouštědle rozpouštět rozhoduje jeho polarita. Pokud polymer obsahuje polární funkční skupinu, bude se rozpouštět v polárních rozpouštědlech, naopak polymer obsahující nepolární funkční skupinu se bude rozpouštět v nepolárních rozpouštědlech.

PEO, jakožto polární polymer je rozpustný ve vodě a řadě dalších běžných organických rozpouštědlech, jako chloroform, 1,2-dichlorethan, dimethylformamid a acetonitril. Jeho rozpustnost je ovlivněna teplotou (*Tab. 1*). Je nerozpustný v alifatických uhlovodících, diethylenglykolu, ethylenglykolu a glycerolu (1). V tabulce (*Tab. 1*) jsou uvedeny některé příklady rozpouštědel a parametry rozpustnosti PEO v některých z nich (3).

Řetězce polymerů se v roztocích nachází různě svinuté. Stupeň tohoto svinutí je ovlivněn interakcemi polymer-polymer, polymer-rozpouštědlo a také na vzájemné interakci molekul samotného rozpouštědla. Dle rozsahu svinutí makromolekul v rozpouštědle se tato rozpouštědla dělí na dobrá, špatná a tzv. théta rozpouštědla.

Tab. 1 Rozpustnost PEO v různých rozpouštědlech (3)

Rozpouštědlo	Teplota rozpuštění [°C]	Teplota srážení [°C]	Parametr rozpustnosti [$10^{-3} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$]
voda	25	< 0	47,9
acetonitril	25	< 0	-
dichlor ethylen	25	< 0	-
trichlor ethylen	25	< 0	-
dichlor methylen	25	< 0	-
chloroform	25	< 0	19,0
benzen	25	2	-
methanol	30	20	-
toluen	30	20	18,2
xylen	30	20	18,0
acetonitril	35	20	20,3
ethanol	45	31	26,0
n-butanol	50	33	-

1.1.1.1 Typy rozpouštědel

Dobré rozpouštědlo se vyznačuje velice dobrou interakcí polymer-rozpouštědlo, což vede k rozvinutí polymerního klubka, to zvyšuje svůj objem, a tedy botná.

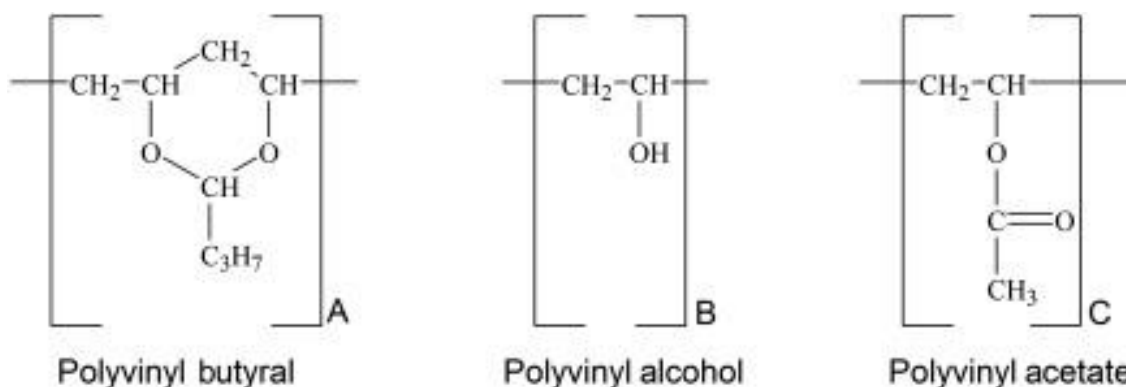
Špatné rozpouštědlo má naopak špatnou interakci polymer-rozpouštědlo. To způsobuje tendenci klubek co nejvíce zmenšit stykovou plochu s rozpouštědlem, a tedy dochází spíše k interakcím mezi jednotlivými segmenty makromolekuly.

Théta rozpouštědla jsou taková rozpouštědla, kdy jsou vzájemné interakce v rovnováze. Tohoto chování je dosaženo pouze za předpokladu splnění tzv. théta podmínek. Ty pro

dvojici polymer rozpouštědlo existují pouze při jediné teplotě, tzv. théta teplotě. Nad touto teplotou se rozpouštědlo chová jako dobré a pod jako špatné. (8)

1.2 Poly(vinylbutyral)

Poly(vinylbutyral) je acetátový polymer, který vzniká reakcí poly(vinylalkoholu) (dále jen PVAL) a butyraldehydu. Běžně se na jeho označení užívá zkratka PVB. V reálných situacích je však velmi obtížné získat čistý PVB, což je způsobeno jeho výrobou z PVAL, který se vyrábí polymeranalogickou reakcí z reakcí z poly(vinylacetátu) (dále jen PVAC). Nikdy není možné převést všechno PVAC, tudíž získáváme statistický kopolymer PVAL/PVAC. To se projeví i v PVB, kde poměr zastoupení jednotlivých skupin PVB, PVAL a PVAC určuje jeho výsledné vlastnosti. Schéma PVB je možné vidět na obrázku (Obr. 2). (9)



Obr. 2 Schéma složení řetězce PVB (9)

Pokud mluvíme o obsahu PVAC v PVB, mluvíme o tzv. stupni acetylace. Stupeň acetylace a stupeň polymerace spolu určují většinové vlastnosti výsledného polymeru, jako je rozpustnost, vlastnosti tenkých filmů a jejich schopnost míchání a reaktivnosti s jinými pojivy. Specifický obsah PVAL a PVAC pro PVB použité v experimentální části (Mowital™ B 60 HH, Kuraray Specialities Europe) je uveden v tabulce (Tab. 2), jak uvádí výrobce spolu s některými dalšími typy PVB. Číselné označení typů určuje jejich průměrnou molekulovou hmotnost, které odpovídá počtu tisíc molekul v řetězci. Mowital™ B 60 HH má tedy průměrnou molekulovou hmotnost 60 000 g/mol. (10)

Tab. 2 Obsah PVAL a PVAC v PVB použitým v experimentální části práce (10)

	Obsah PVAL		Obsah PVAC	
	[hm. %]	[mol %]	[hm. %]	[mol %]
Mowital™ B 60 HH	12-16	18,1-23,7	1-4	0,8-3,0
Mowital™ B 45 H	18-21	26,2-30,2	1-4	0,7-3,0
Mowital™ B 30 HH	11-14	16,7-20,8	1-4	0,8-3,1

Na stupni acetylizace závisí do jisté míry i polarita polymeru. Ta s rostoucím stupněm acetylizace klesá, což vede k lepší rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech a zároveň ke zlepšení odolnosti vůči polárním rozpouštědlům, zejména vodě. (10)

PVB má díky svým vlastnostem velkou řadu aplikací. Velmi významnou je jeho použití v automobilovém a stavebním průmyslu, kde se používá v tenké vrstvě mezi dvěma deskami skla a tvoří tak pojivovou vrstvu s anti-tříštivým efektem. Takovýto výrobek je nazýván jako bezpečnostní sklo. (11) Pro člověka je netoxický a díky tomu se používá i na obaly pro potraviny. Další jeho využití je jako adhezivum v tiskařském inkoustu, součást anti-korozních nátěrů, dočasné pojivo pro keramiku nebo jako retroreflexní vrstva na dopravních značkách. (10)

1.2.1 PVB v roztoku

Většina aplikací PVB vychází z jeho roztoků v různých rozpouštědlech. Tyto roztoky se pak používají na tvorbu tenkých filmů pro povrchovou úpravu materiálů, jako mezivrstva bezpečnostních skel, nebo na výrobu netkaných textilií.

S rostoucí koncentrací PVB v roztoku se zvyšuje i jeho vodivost, čímž se dá významně ovlivnit charakter nanovlákněných vrstev připravených z PVB roztoků. Toto zvýšení vodivosti je způsobeno vysokou polaritou samotného polymeru. (12)

V tabulce (Tab. 3) jsou uvedeny hodnoty vodivosti a viskozity pro 8% roztoky PVB v různých rozpouštědlech a v tabulce (Tab. 4) jsou uvedeny Hansenovy parametry rozpustnosti pro vybraná rozpouštědla a materiál.

Tab. 3 Porovnání hodnot vodivosti a viskozity roztoků 8% PVB ($M_w = 100\ 000\ \text{g/mol}$) v různých rozpouštědlech (11)

Rozpouštědlo	Vodivost [$\mu\text{S/cm}$]	Viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
Propanol	1,64	0,1847
Butanol	3,40	0,1661
Dimethylformamid	10,12	0,0538
Ethanol	9,20	0,0771
Kyselina octová	0,44	0,1501

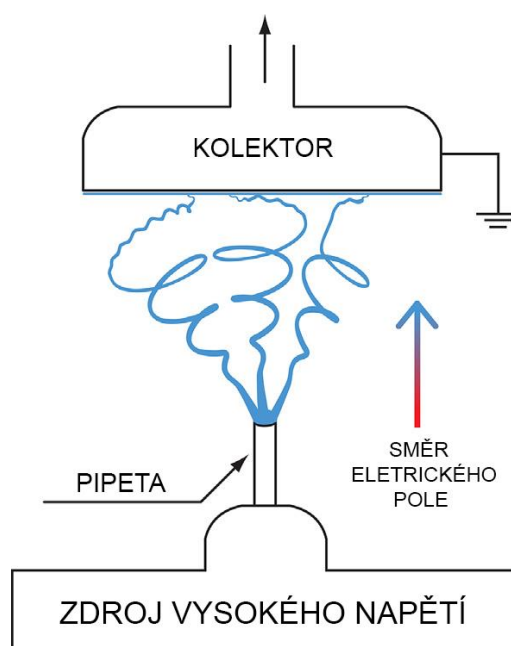
Tab. 4 Hansenovy parametry rozpustnosti pro vybraná rozpouštědla a PVB (14)

	Hansenovy parametry rozpustnosti [$\text{MPa}^{1/2}$]		
	δ_D	δ_P	δ_H
Ethanol	15,8	8,8	19,3
Methanol	15,1	12,3	22,3
PVB	18,6	4,4	13,0

2 ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ

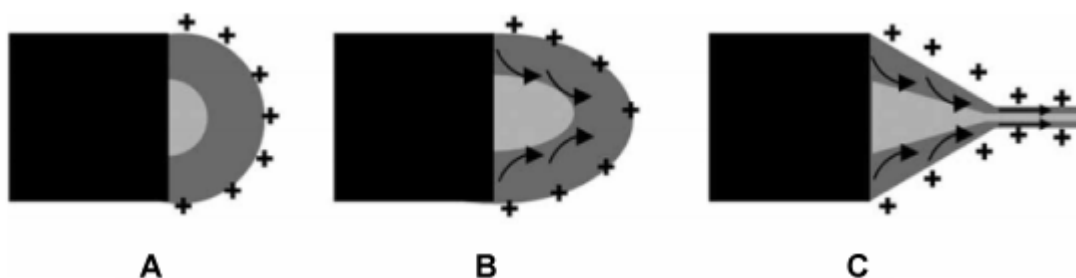
Jedná se o metodu tvorby velmi tenkých vláken, které dosahují průměrů o velikosti mikrometrů až nanometrů. Využití těchto vláken je velice rozmanité, např. jako filtrační přepážky, matrice pro tkáňové inženýrství, optické a chemické sensory, elektronické aplikace, nosiče léčiv a nanokatalyzátory. (15)

Přístroj k výrobě nanovláken, neboli elektrosponner, se skládá ze tří základních částí: zdroje vysokého napětí, pipety a sběrné elektrody. Schéma jednoduchého elektrosponneru je znázorněno na obrázku (Obr. 3).



Obr. 3 Schéma elektrosponneru (15)

Principem tohoto procesu je využití elektrostatických sil k vytvoření mikrovláken nebo nanovláken z polymerního roztoku či taveniny. Aby došlo k tvorbě vláken, je třeba vysokého napětí, v řádech desítek kV. Vlivem vytvoření tohoto napětí mezi zvlákňovací jehlou a uzemněným kolektorem se na povrchu polymerního roztoku či taveniny vytvoří Taylorovy kužely, ze kterých se vytváří proud viskoelastického materiálu, který směřuje k uzemněnému kolektoru, znázorněno na obrázku (Obr. 4). Během cesty dochází k dloužení vlákna, vypařování kapaliny a následnému tuhnutí vlákna. (14)



Obr. 4 Tvorba Taylorova kužele. A: Vytvoření náboje na povrchu kapky, B: Deformace kapky vlivem vnějšího elektrického pole, C: Vytvoření kontinuálního proudu viskoelastického roztoku

2.1 Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování

Na průběh zvlákňování a vlastnosti vyrobených vláken má vliv řada parametrů, které můžeme rozdělit do dvou hlavních kategorií, procesní a systémové. Do systémových parametrů se řadí vlastnosti polymeru (molekulová hmotnost a rozpustnost), rozpouštědla (rychlost vypaření), a polymerního roztoku (viskozita, koncentrace, vodivost a povrchové napětí). Do procesních parametrů patří nastavení elektrosponneru, které zahrnuje napětí, rychlost toku polymerního roztoku, vzdálenost kolektoru a pipety, pohyb kolektoru a okolní podmínky. (13; 14)

Vliv jednotlivých parametrů byl rozsáhle zkoumán v různých studiích (16), např. Theron a spol. (17; 18) se, ve své studii zabývá vlivem napětí, toku polymerních roztoků, vzdáleností kolektor-pipeta, molekulovou hmotností polymeru a koncentrací polymeru v roztoku. V jeho druhé studii je posuzován vliv několika pipet a interakcemi proudů polymerního roztoku s elektrickým polem.

2.2 Smáčivost vláken

Smáčivost je projev adhezních sil mezi povrchem kapaliny a povrchem pevné látky, jinak řečeno definuje schopnost kapaliny přilnout k povrchu pevné látky. (19) Adheze je způsobena přitažlivou silou částic dvou různých látek, z toho vyplývá, že účinnost smáčení je specifická pro dvojici kapalina-pevná látka.

V této práci je využito smáčivosti pro popis hydrofility nanovláknenných vrstev.

2.2.1 Kontaktní úhel

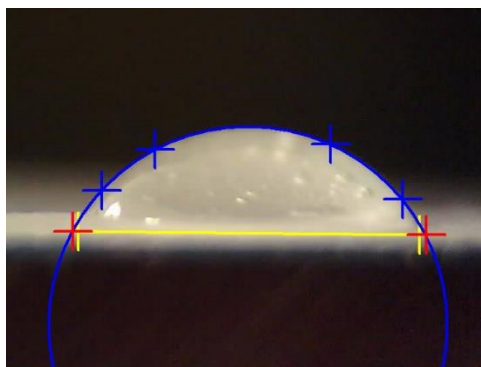
Kontaktní úhel je jednou z charakteristik materiálu a jednou z možností, jak popsat interakce na povrchu materiálu mezi dvěma látkami. Smáčivost pevné látky kapalinou popisuje Youngova rovnice:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (\text{Rce. 1})$$

kde γ_{SG} je volná energie mezi pevnou látkou a plynem, γ_{SL} je volná energie mezi pevnou látkou a kapalinou, γ_{LG} je volná energie mezi kapalinou a plynem a θ je úhel smáčení. (19) Kontaktní úhel se také běžně značí zkratkou CA, která je převzatá z anglického označení contact angle.

Kontaktní úhel mezi pevnou látkou a kapalinou lze měřit několika způsoby. Nejjednodušší metodou je metoda optického pozorování pomocí CCD kamery. Při této metodě je na pevnou látku upevněnou na pozorovací destičce nanášeno definované množství kapaliny a je pořízena fotografie kapky, která se vytvoří na povrchu pevné látky. Vyhodnocení spočívá v aproximaci kružnice, ve které vzniklá kapka tvoří kruhovou úseč. Aproximují se minimálně tři body, kde dva z těchto bodů tvoří mezifázové rozhraní mezi kapkou a pevnou látkou a třetí bod je vrchol kapky. Pro zvýšení přesnosti měření je výhodné použít na popis více bodů, viz obrázek (Obr. 5). Další metodou je měření síly působící na kapku při styku s povrchem, tato síla je měřena pomocí mikroelektronického balančního systému a je blíže popsána např. ve studii J. Drelicha (20).

Kontaktní úhel je v praxi také používán k výpočtu povrchové energie pevné látky, kde se využívá většího množství charakteristických kapalin a různých modelů výpočtů, v této práci se však povrchovou energií nebudeme zabývat.



Obr. 5 Popis kapky na povrchu materiálu pomocí vícebodové metody

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE

Tato část práce se bude zabývat přípravou polymerních roztoků, jejich směsí v různých hmotnostních poměrech a charakterizací těchto směsí. Dále budou tyto směsi použity na výrobu nanovlákných vrstev, které budou také charakterizovány z různých hledisek.

3.1 Materiály

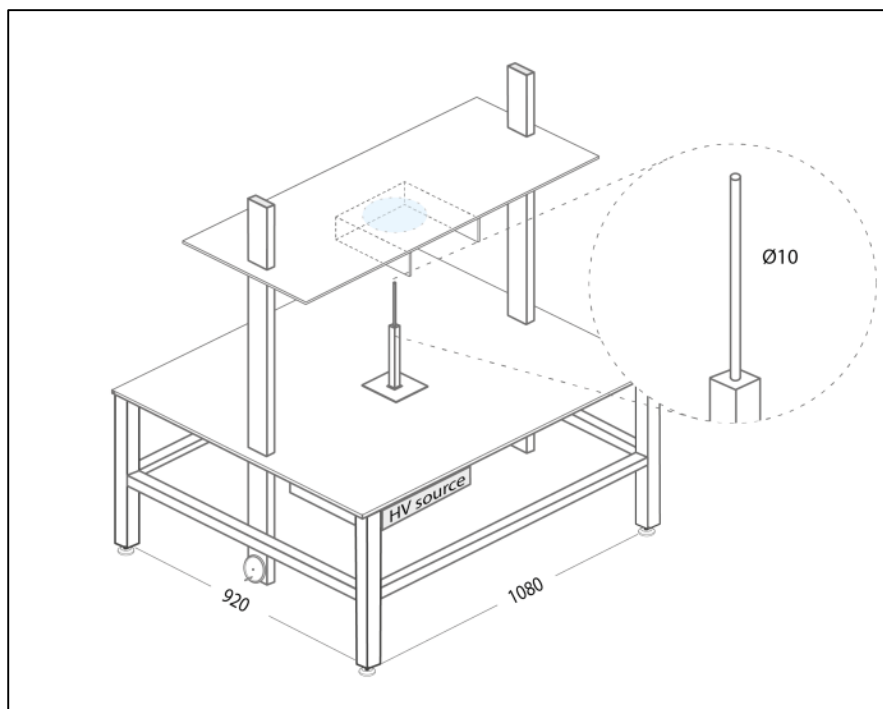
Pro přípravu roztoků byly zvoleny materiály PEO o molekulové hmotnosti 300 000 g/mol (Sigma-Aldrich) a PVB o molekulové hmotnosti 60 000 g/mol (Mowital™ B 60 HH, Kuraray Specialities Europe). Koncentrace roztoků byly zvoleny na 8 hm. % polymeru v roztoku, daná koncentrace byla vybrána podle literatury (13). Jako rozpouštědlo byl použit ethanol (kvalita p.a., Penta, Česká republika), testován byl i methanol (kvalita p.a., Penta, Česká republika), ovšem roztoky připravené v methanolu nebyly vhodné na přípravu nanovlákné vrstvy.

3.2 Přístroje

Měření vodivosti bylo prováděno na přístroji LAB 960 (Schott Instrument, Německo) spolu se sondou s měrným rozsahem 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – 2 S/cm, při okolní teplotě $22,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, vzdušné vlhkosti 35 % a standardním tlaku.

K měření reologických parametrů byl použit rotační reometr Physica MCR 501 (Anton Paar, Rakousko), geometrie souosých válců (v průměru 27 mm). Měření probíhalo v uzavřeném prostředí za teploty $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Elektrostatické zvláknění bylo provedeno na laboratorním přístroji vyvinutém na Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, viz obrázek (*Obr. 6*). Elektropsinner je složen z kovové tyčinky (10 mm v průměru), vysokonapěťový zdroj Spellman SL70PN150 (USA), a uzemněný kolektor je v podobě nehybné kovové desky. Elektrostatické zvláknění probíhalo při různých vzdálenostech pipeta-kolektor od 10 do 20 cm, napětí 25 kV, teplotě $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ a vlhkosti 35 %.



Obr. 6 Náskres přístroje k výrobě nanovláknenné vrstvy (21)

K charakterizaci morfologie nanovláken byl použit elektronový mikroskop VEGA 3 (Tescan, Česká republika), průměry vláken byly měřeny z pořízených fotografií pomocí aplikace Adobe Photoshop. Nanovláknna byly před vlastní charakterizací pokovena tenkou zlatou vrstvou pomocí naprašovačky Quorum Q150 R ES (Quorum Technologies, Anglie).

Smáčivost nanovláknenné vrstvy byla měřena pomocí zařízení Surface Energy Evaluation System (Advex Instruments, Česká republika) při teplotě $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$, vlhkosti 35 % a standardním tlaku.

4 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH ROZTOKŮ

Musíme brát na vědomí, že roztoky budou použity na přípravu směsí, to znamená, že bylo zapotřebí vybrat vhodné rozpouštědlo pro oba polymery. Byl tedy zvolen ethanol (kvalita p.a., Penta, Česká republika) a methanol (kvalita p.a., Penta, Česká republika), jakožto rozpouštědla, ze kterých jsou čisté roztoky schopny tvořit vlákna metodou elektrostatického zvlákňování.

Při použití methanolu ovšem použitý typ PVB vykazoval velice malou rozpustnost, což bylo potvrzeno po důkladném projití dokumentací od výrobce, kde uvádí omezenou rozpustnost pro 10% roztok, ovšem již dále nespecifikují jak velká rozpustnost ve skutečnosti je.

Při použití ethanolu bylo nutné roztok PEO při přípravě i následném testování vždy zahřát na teplotu 45°C, jak už vyplývá z tabulky (*Tab. 1*). Pro přesnost testů byl tedy při jejich provádění zahříván i roztok PVB, který je v ethanolu rozpustný i za pokojové teploty.

4.1 Metoda přípravy roztoků 8% PEO a 8% PVB v ethanolu

Do první zásobní nádoby bylo naváženo cca 8 g PEO, do druhé zásobní nádoby bylo naváženo cca 8 g PVB. Do jednotlivých nádob byl poté přilít ethanol na celkovou váhu jednotlivých roztoků 100 g. Skutečná hmotnost vzorku a hmotnostní procento jednotlivých polymerů je uvedeno v tabulce (*Tab. 5*). Roztoky byly promíchány, nádoby uzavřeny a vloženy na třepačku (PVB), popř. magnetické míchadlo (PEO). Roztok PEO byl na magnetickém míchadle vložen do vodní lázně o teplotě 45°C, aby proběhlo rozpuštění PEO. Ten i po zahřátí vytvářel na dně nádoby nejprve gelovitou sediment, která se postupně díky míchání rozpouštěla. Roztoky byly míchány po dobu 45 hodin, poté byly uloženy při pokojové teplotě bez přístupu světla. Příprava roztoků probíhala za okolní teploty 22°C, vzdušné vlhkosti 32 % a standardního tlaku.

Tab. 5 Navážky a skutečná hmotnostní procenta roztoků

vzorek	m_{vzorku} [g]	m_{celk} [g]	w [%]
PEO	8,006	100,128	7,996
PVB	8,009	100,189	7,994

4.2 Příprava směsí roztoků

Při tvorbě směsí jsme se řídili hmotností roztoků. Tento přístup nám umožňuje dosáhnout přesnějších poměrů zastoupení jednotlivých polymerů ve směších, za předpokladu, že byly roztoky před jejich směřováním dostatečně promíchány. Toho se dosáhlo pomocí magnetického míchadla, kde byly roztoky míchány ve vodní lázni o teplotě 45°C, která byla potřeba pro rozpuštění vysráženého PEO. Ten při teplotě pod 31°C, jak uvádí tabulka (Tab. 1), v ethanolu tvoří vysoce nabitou bílou sraženinu.

Po dostatečném rozmíchání byly roztoky převedeny do předem připravených nádob tak, aby nově vzniklé směsi byly v daných poměrech dle tabulky (Tab. 6).

4.2.1 Metoda přípravy směsí

Roztoky PEO a PVB, jejichž příprava je popsána v kapitole 4.1, byly smíchány v určených hmotnostních poměrech PEO:PVB postupně 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. Jako navážka výsledného roztoku bylo určeno 30 g. Ze zbytku roztoků byly vytvořeny vzorky čistých roztoků jako porovnání pro testování. Roztoky byly smíchány v daných hmotnostních poměrech. Skutečné poměry jsou sepsány v tabulce (Tab. 6). Příprava probíhala za okolní teploty 22°C, vzdušné vlhkosti 20 % a standardního tlaku. Směsi byly po dokončení přípravy uskladněny při pokojové teplotě bez přístupu světla.

Tab. 6 Hmotnostní poměry vzorků PEO a PVB v připravených směsích

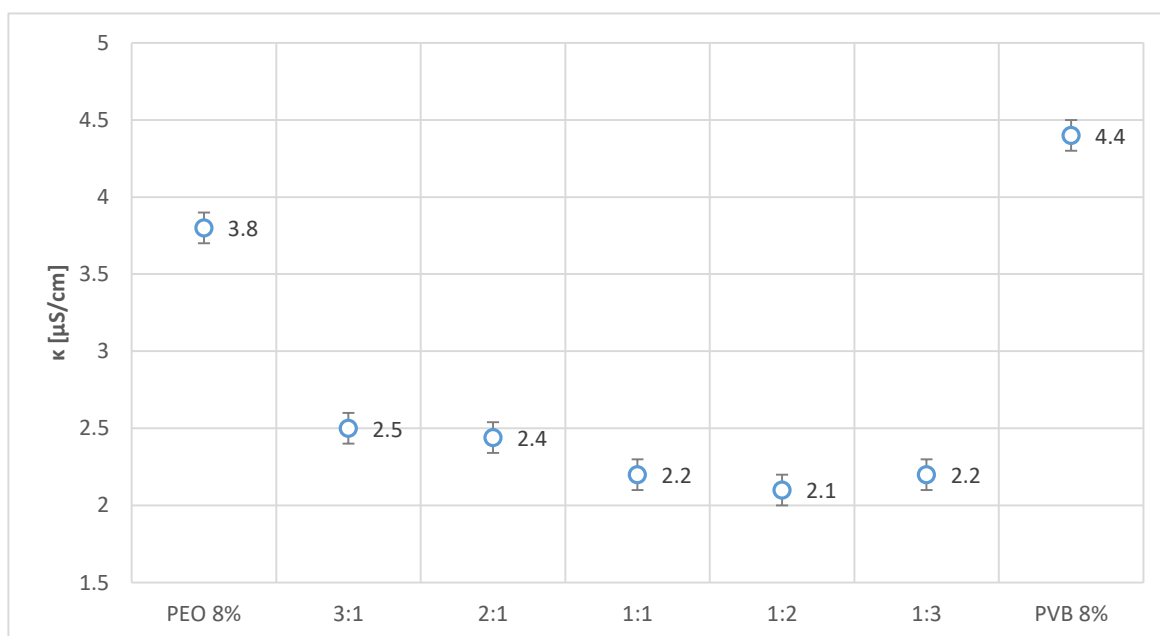
Poměr [PEO:PVB]		3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
Teoretické hmotnosti [g]	PEO	22,5	20	15	10	7,5
	PVB	7,5	10	15	20	22,5
Skutečné hmotnosti [g]	PEO	22,518	20,023	15,012	10,032	7,591
	PVB	7,569	10,442	15,114	20,081	22,521
Skutečný poměr [PEO:PVB]		2,975	1,918	0,993	0,499	0,337

5 TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ ROZTOKŮ

Elektrostatické zvlákňování je ovlivněno řadou parametrů, které byly popsány v kapitole 2.1. V této práci jsme vybrali jen ty stěžejní vlastnosti polymerních roztoků. Těmito vlastnostmi jsou viskozita roztoků a jejich vodivost.

5.1 Vodivost směsí

Měření bylo prováděno na přístroji LAB 960 (Schott Instrument, Německo) při okolní teplotě $22,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, nicméně teplota vzorků se pohybovala $32 \pm 3^\circ\text{C}$. Průměrná hodnota vodivosti byla získána z pěti měření.



Obr. 7 Porovnání vodivostí připravených roztoků (poměry ve formátu PEO:PVB)

V grafu (Obr. 7) můžeme vidět, jak se mění vodivost směsí s klesající koncentrací PEO a rostoucí koncentrací PVB. Při mísení roztoků je běžné, že se hodnoty směsí pohybují mezi krajními hodnotami čistých roztoků, jako např. v Leeho studii (22), z našeho měření ale vyplývá, že ve směsích pravděpodobně dochází k významné interakci molekul polymerů a vodivost směsí je tedy menší. Nicméně tento nelineární průběh vodivosti je zaznamenán i v literatuře (23).

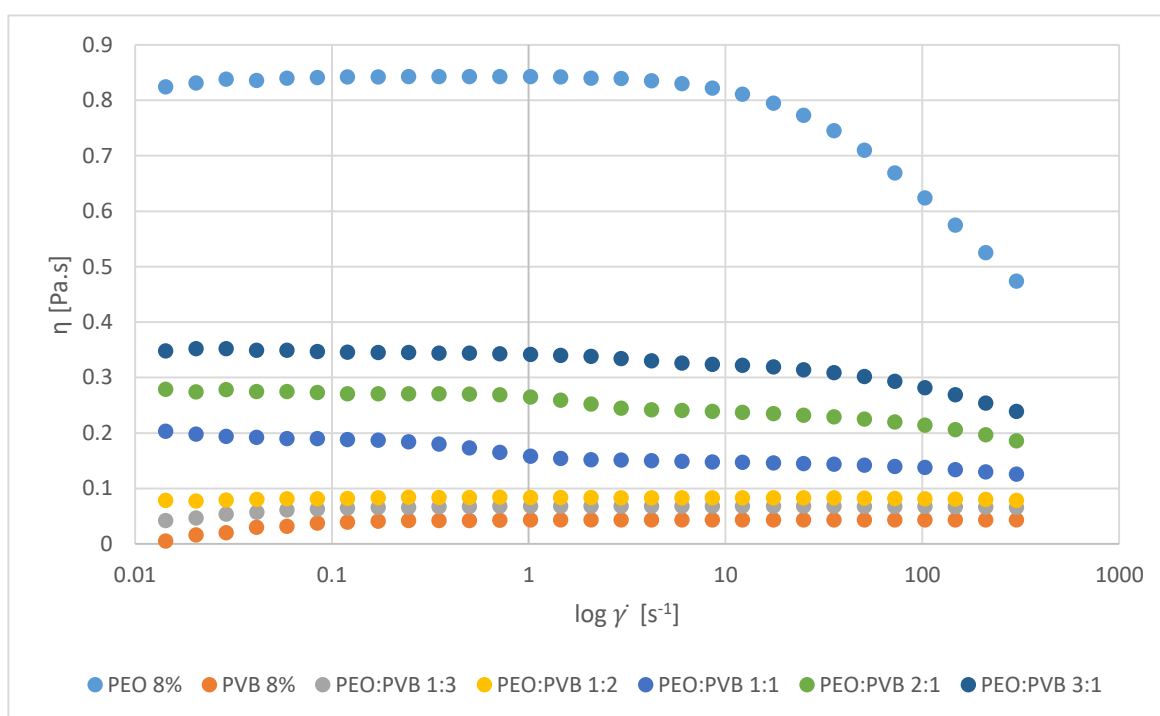
Zajímavostí také je, že hodnoty vodivosti inklinují k nejmenší hodnotě, která nastává při poměru PEO:PVB 1:2. Pokud vezmeme v úvahu ideální promíchání roztoků při přípravě

směsí, znamená to, že PEO:PVB jsou v této směsi v molárním poměru 1:10. Z výsledků měření však vyplývá, že vodivost polymerních směsí není nejdůležitějším parametrem pro elektrostatické zvlákňování.

5.2 Viskozita směsí

K měření reologických parametrů byl použit rotační reometr Physica MCR 501 (Anton Paar, Rakousko), geometrie souosých válců.

Viskozita roztoků je velice důležitý faktor při procesu elektrostatického zvlákňování. Roztok musí dosahovat takové viskozity, aby se nepřerušoval plynulý tok viskoelastického roztoku, ale zároveň aby nedošlo k zacpání pipety.



Obr. 8 Závislost viskozity polymerních roztoků na rychlosti smykové deformace

Jak vyplývá z grafu (Obr. 8), viskozita směsí se pohybuje mezi krajními hodnotami čistých roztoků. Čistý PVB roztok ukazuje newtonské chování (viskozita se nemění s rostoucí smykovou rychlostí) a zároveň nejmenší viskozitu. Naopak čistý PEO roztok ukazuje ne-newtonské chování a nejvyšší viskozitu. Ne-newtonské chování se projevuje snížením viskozity s rostoucí smykovou rychlostí tzv. pseudoplastické chování. Přídavek PVB roztoku výrazně snížil pseudoplastické chování PEO roztoku.

6 ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ ROZTOKŮ

Hlavním zaměřením této práce bylo charakterizovat morfologii a smáčivost nanovlákných vrstev vyrobených z roztoků, jejichž příprava je popsána v kapitole 4.

6.1 Příprava nanovlákné vrstvy

K přípravě nanovlákných vrstev byl použit přístroj pro elektrostatické zvláknění vyvinut na Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, který je popsán v kapitole 3.2.

6.1.1 Parametry použité při výrobě nanovlákné vrstvy

Pro přípravu nanovlákných vrstev ze směsí roztoků PEO a PVB byla zvolena vzdálenost pipeta-kolektor 20 cm a napětí zdroje 25 kV. Byly také porovnávány rozdíly mezi vrstvami z čistých roztoků PVB a PEO připravených při vzdálenostech pipeta-kolektor 10 cm, 15 cm a 20 cm a napětí 25 kV. Příprava probíhala při okolní teplotě $23,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, vlhkosti okolí $35 \pm 1 \%$ a standardního tlaku.

Jako podklad pro zachycování nanovlákných vrstev na kolektoru byla použita tenká hliníková fólie o rozměrech 22 cm x 18 cm.

Materiál byl na zvláknovací tyčinku dodáván v pěti dávkách ve formě kapek, jedna dávka odpovídala přibližně 1 ml roztoku. Ihned po nanesení kapky na zvláknovací tyčinku byl zapnut zdroj elektrického napětí po dobu, než byla kapka zcela převedena na nanovláknou vrstvu na kolektoru, tento proces trval přibližně 20 sekund. Po vypnutí zdroje elektrického napětí byla tyčinka vybita uzemněnou elektrodou a důkladně vyčištěna před opakováním dávkovacího procesu.

Po vytvoření nanovlákných vrstev ze všech roztoků byly jednotlivé vrstvy postupně charakterizovány.

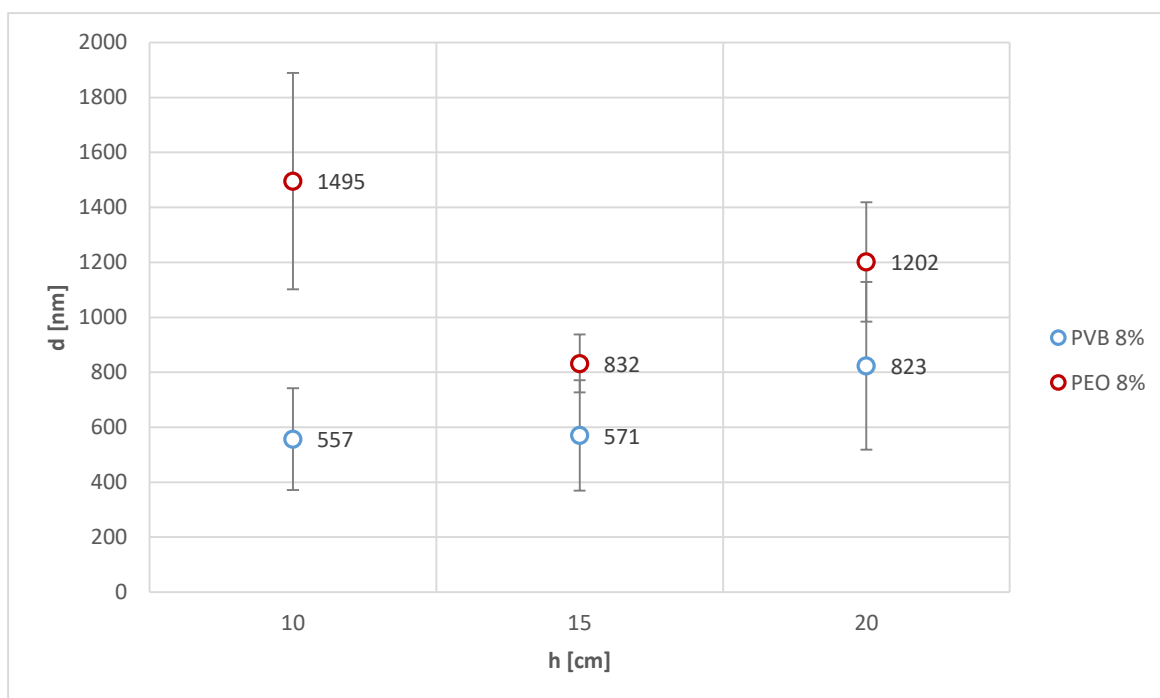
6.2 Charakterizace vlastností nanovlákných vrstev

Morfologie nanovláken byla posouzena pomocí průměru vláken. Dále byly vrstvy charakterizovány pomocí kontaktního úhlu, neboť PVB nanovlákná by měly být spíše hydrofobní na rozdíl od PEO nanovláken.

6.2.1 Průměr vláken ve směsích

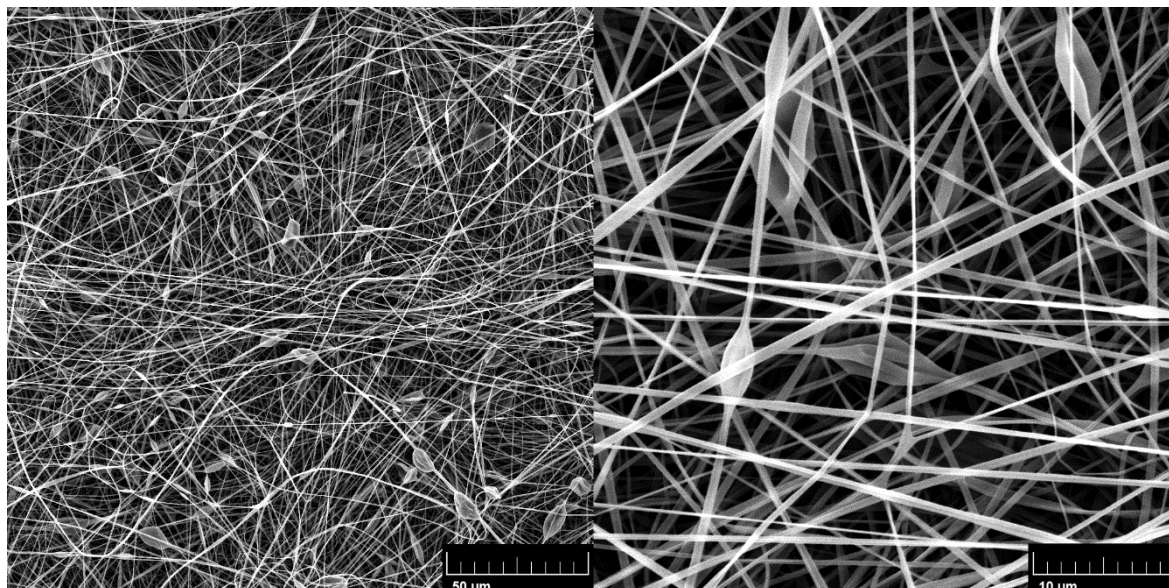
Při hodnocení vlastností nanovláknenných vrstev je průměr vláken jeden z nejdůležitějších faktorů pro popis jejich možného chování. Pro každý vzorek bylo měřeno 300 průměrů.

Nejprve byla provedena analýza nanovláken vytvořených z čistých polymerních roztoků, průměry vláken v jednotlivých vrstvách připravených při různé vzdálenosti pipeta-kolektor jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 9).

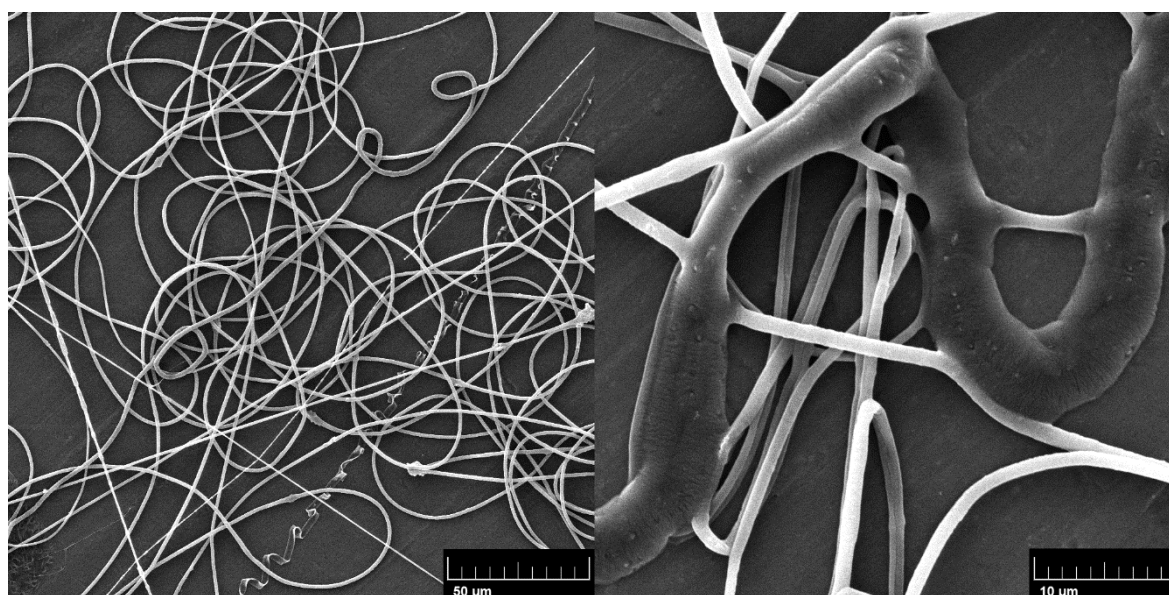


Obr. 9 Porovnání průměrů vláken roztoků 8% PVB a 8% PEO v ethanolu v závislosti na vzdálenosti pipeta-kolektor

Vrstva PVB připravená při vzdálenosti pipeta-kolektor 10 cm obsahuje sice vlákna s malou distribucí průměrů, ovšem jak můžeme pozorovat ze snímku (Obr. 10), vrstva obsahuje velké množství perliček na vláknech. Tyto perličky jsou při výrobě vrstev nežádoucí. Navíc viskóznější PEO roztok potřebuje delší vzdálenost pipeta-kolektor k úspěšnému vydloužení vláken, jak je vidět na snímku (Obr. 11). Z těchto důvodů byla výroba vláken ze směsí při této vzdálenosti pipeta-kolektor zavrhnuta.

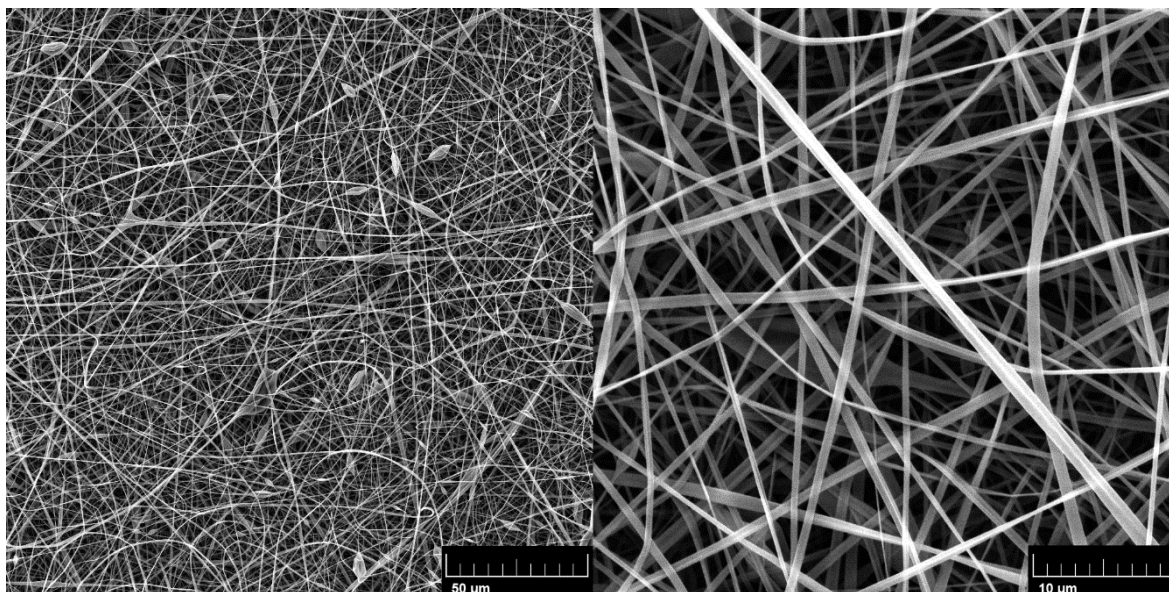


Obr. 10 SEM snímek vrstvy z PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 10 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)



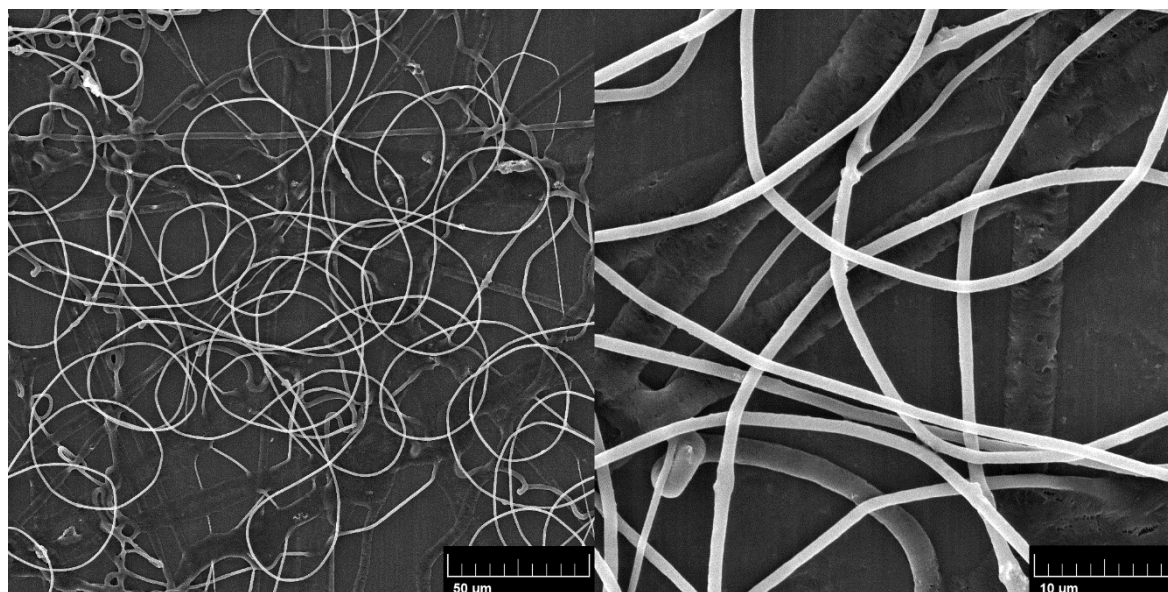
Obr. 11 SEM snímek vrstvy PEO při vzdálenosti pipeta-kolektor 10 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)

Z pouhého porovnání průměrů vláken by vyplývalo, že nejvýhodnější by byla příprava nanovláknenných vrstev ze směsí při vzdálenosti pipeta-kolektor 15 cm, ovšem z pohledu na pořízené snímky (*Obr. 13*) lze pozorovat, že takto připravená PEO vrstva je velmi řídká obsahující nevydloužená vlákna a tudíž nevhodná. Vlákna PVB obsahují již menší množství perliček, jak je vidět ze snímku (*Obr. 12*) a také tedy nejsou vhodná pro výrobu vrstev.



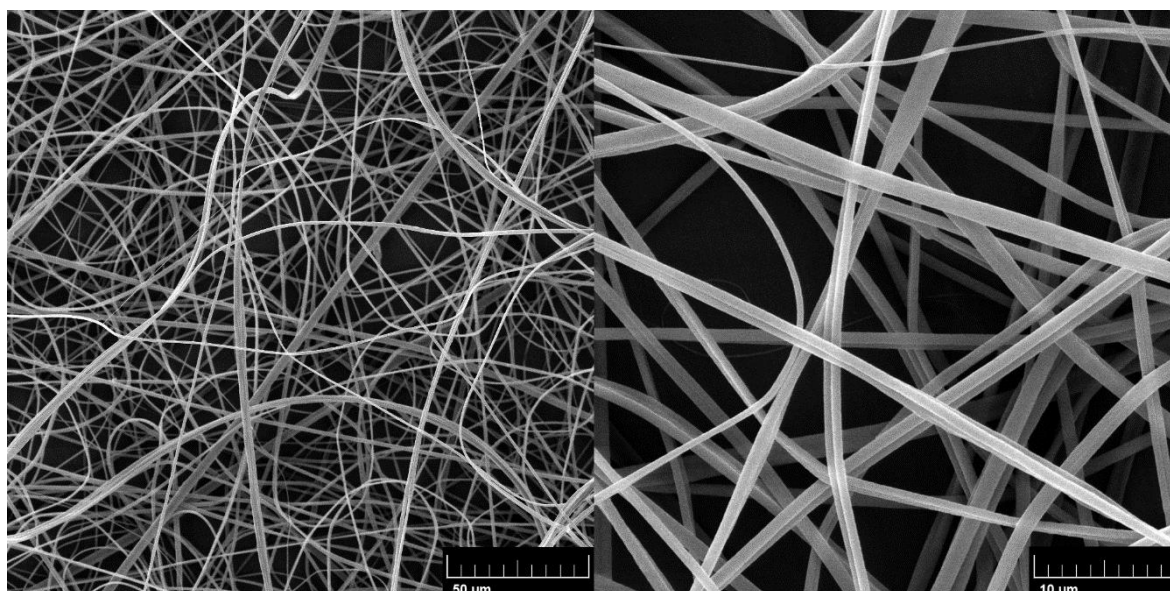
Obr. 12 SEM snímek vrstvy PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 15 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)

Pro přípravu vrstev ze směsí byla teda použita vzdálenost pipeta-kolektor 20 cm, při které měla vlákna připravená z čistých roztoků nejpodobnější distribuci průměrů vláken a při které byla vytvořena vlákna téměř bez vad, jak můžeme pozorovat ze snímků (*Obr. 14*, *Obr. 15*). Při porovnání vláken lze také pozorovat, že vlákna vytvořená z PVB jsou plochá, jejich natočení v prostoru tedy zkreslovalo měření jejich průměrů a ve vyhodnocení jsou tedy zahrnuty průměry při různých orientacích.



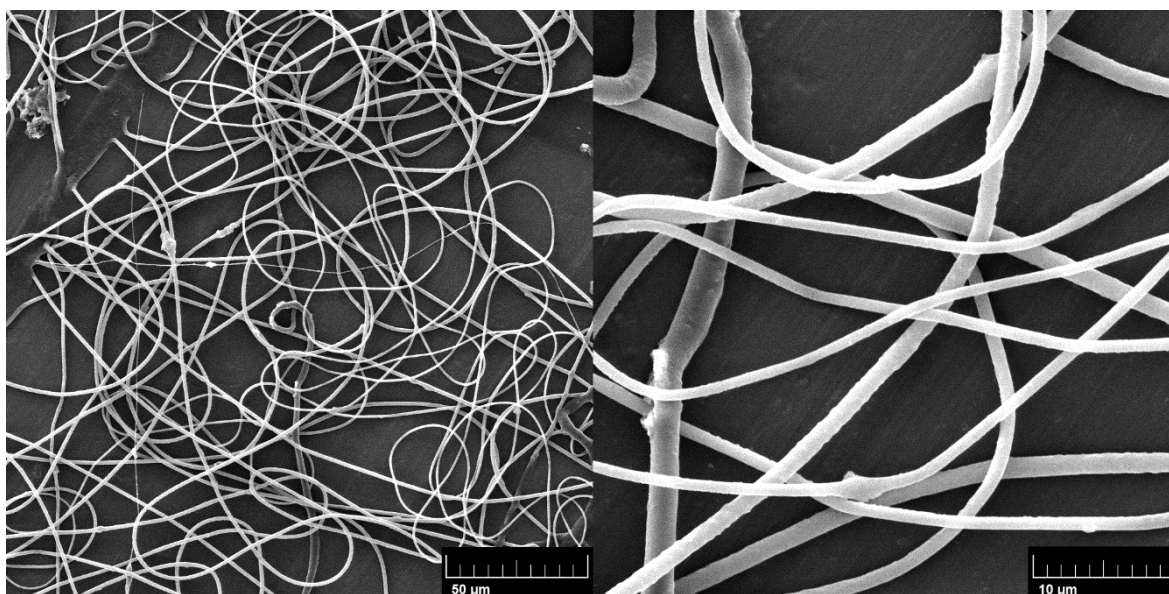
Obr. 13 SEM snímek vrstvy PEO při vzdálenosti pipeta-kolektor 15 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)

Naopak vlákna vytvořená z PEO mají kruhový průřez, jejich průměry jsou tedy méně ovlivněny natočením v prostoru.

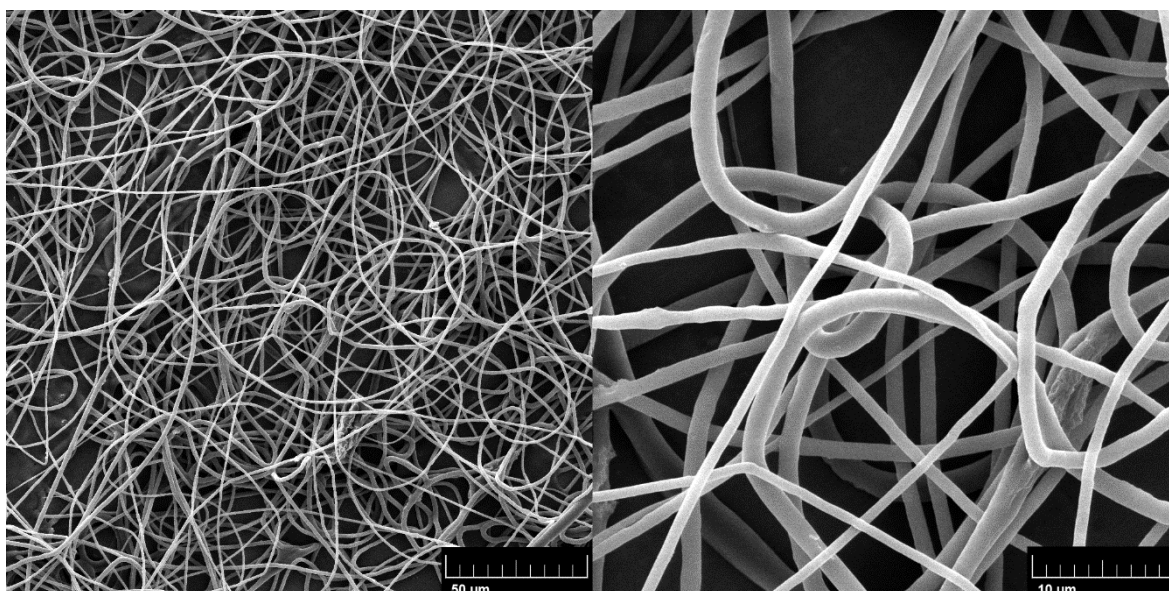


Obr. 14 SEM snímek vrstvy PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 20 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)

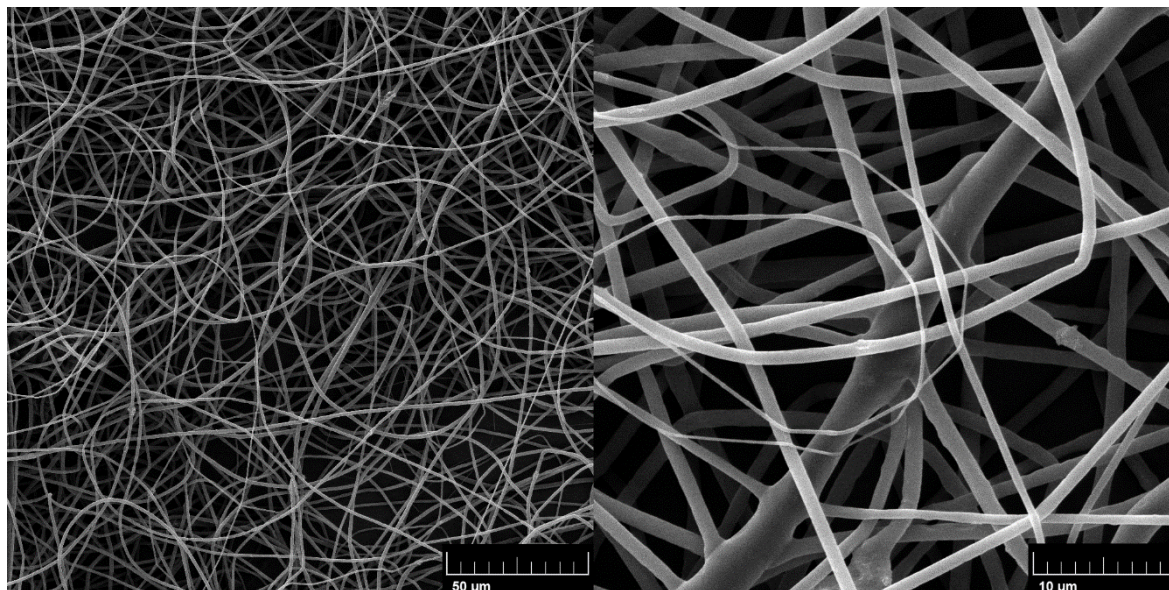
Na snímcích vrstev připravených ze směsí roztoků (Obr. 16, Obr. 17, Obr. 18, Obr. 19) lze pozorovat, že vrstvy připravené z roztoků PEO:PVB 3:1, 2:1, 1:1 a 1:2 mají velmi podobnou strukturu, ačkoliv se zvyšující se koncentrací PVB ve směsi jsou vlákna hustší a více propletená, také se zvyšuje zastoupení plochých vláken čistého PVB.



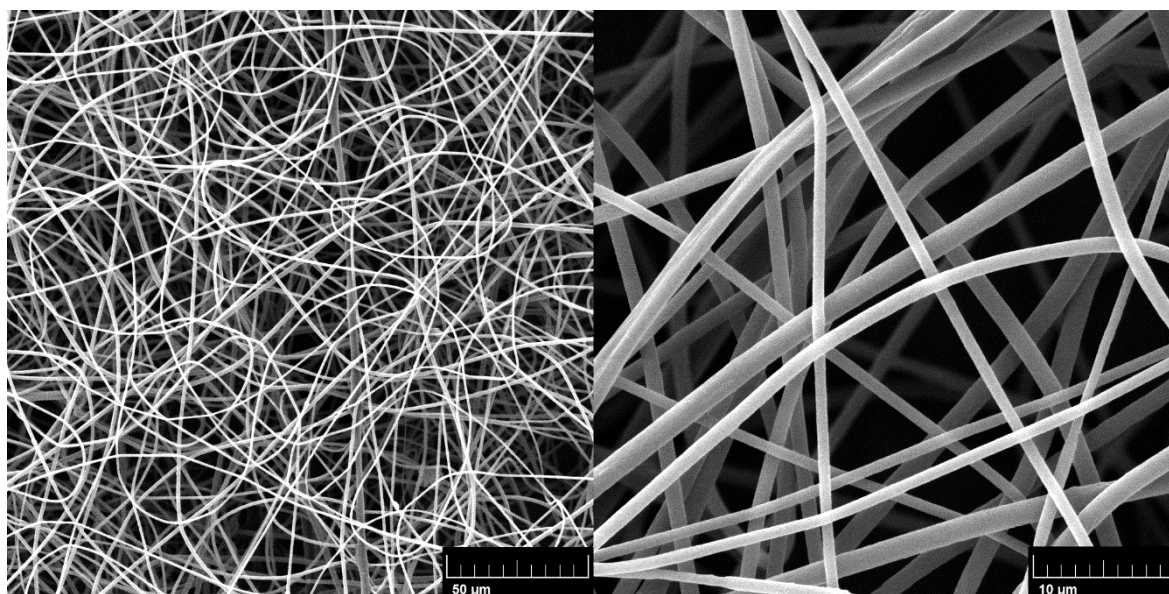
Obr. 15 SEM snímek vrstvy PEO při vzdálenosti pipeta-kolektor 20 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)



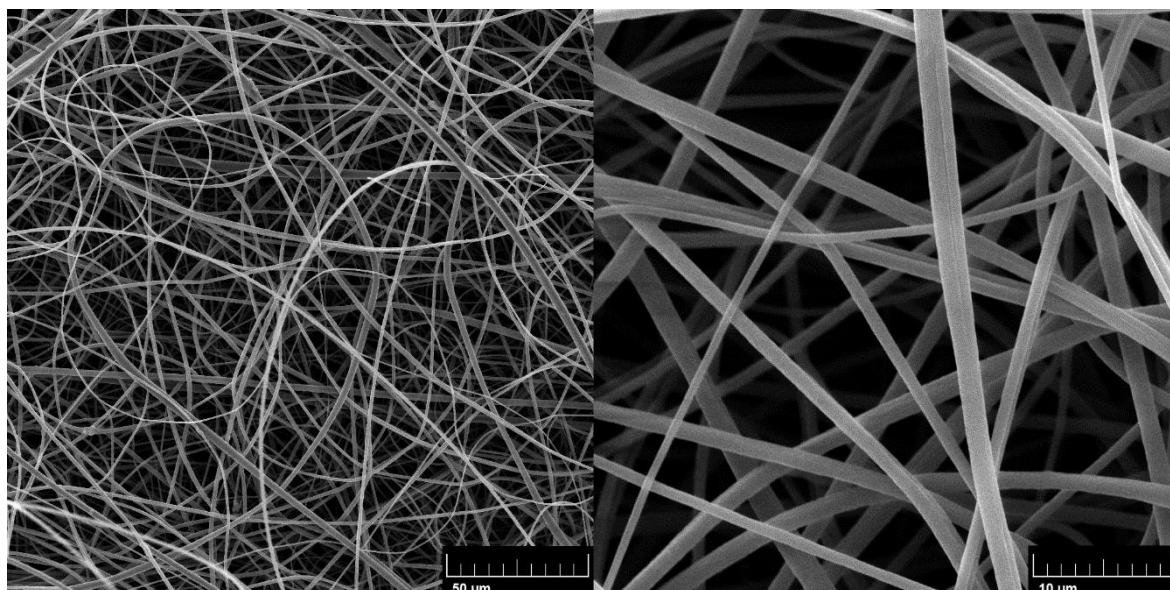
Obr. 16 SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 3:1 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)



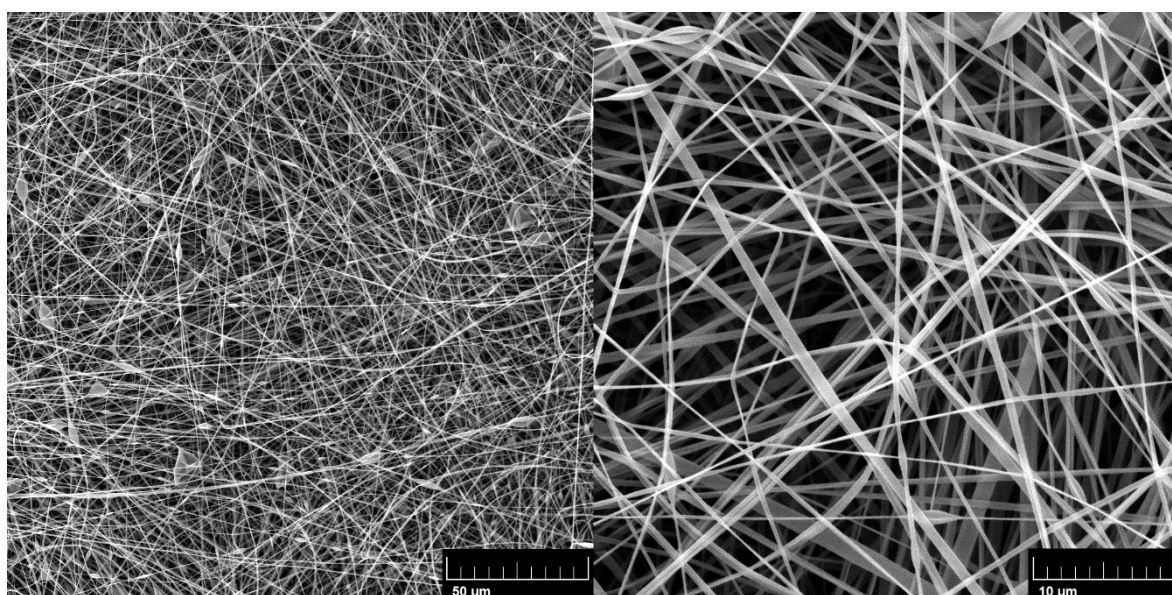
Obr. 17 SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 2:1 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)



Obr. 18 SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 1:1 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)



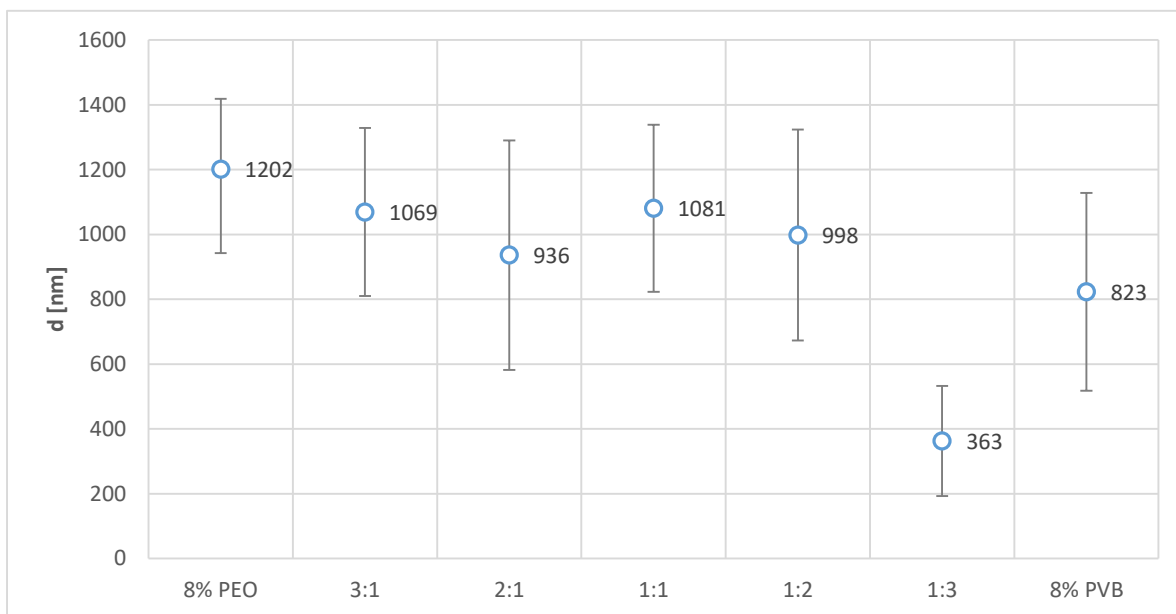
Obr. 19 SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 1:2 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)



Obr. 20 SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 1:3 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)

Vrstva připravená ze směsi PEO:PVB 1:3, zobrazena na snímku (*Obr. 20*), je tvořena z velmi tenkých vláken PVB i PEO s velkou koncentrací zrn, značně připomínající vrstvu připravenou z čistého PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 15 cm.

Průměry vláken v připravených vrstvách byly změřeny a zaneseny do grafu (Obr. 21). Můžeme pozorovat, že se zvyšující se koncentrací PVB se průměry vláken mírně snižují, dokud se nedosáhne rovnovážného poměru PEO:PVB. Jednoznačně nejmenší průměry vláken a zároveň i nejmenší rozptyl průměrů měla vrstva připravená ze směsi PEO:PVB 1:3.



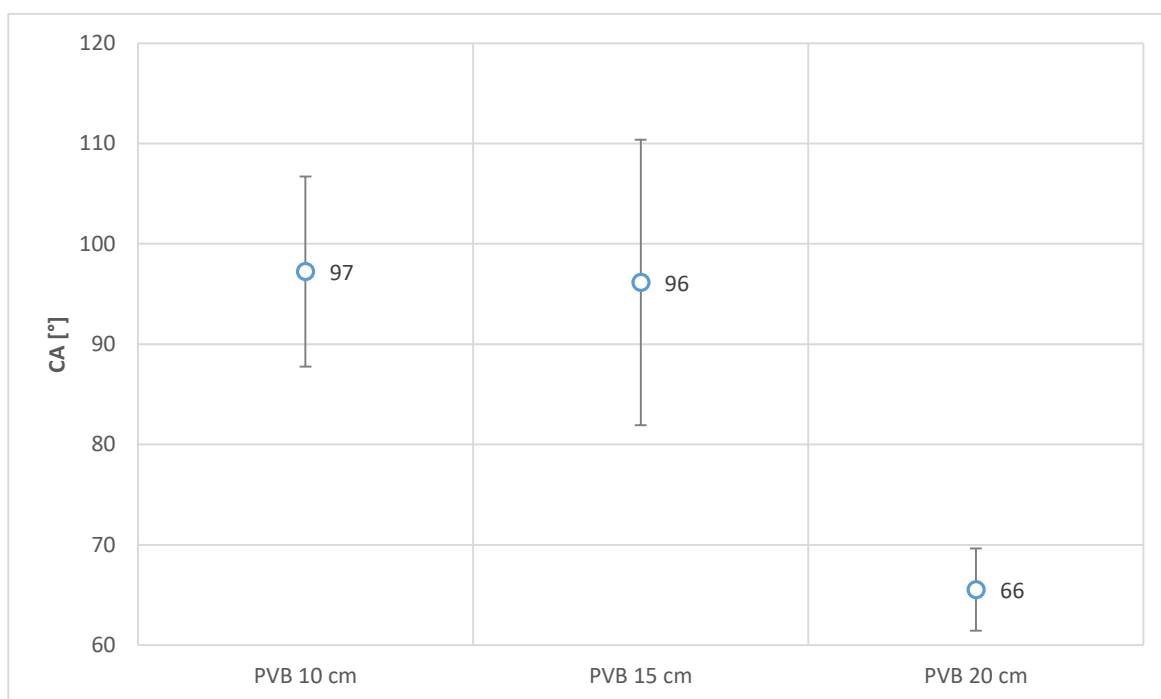
Obr. 21 Porovnání průměrů vláken vytvořených ze směsi PEO a PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 20cm (poměry ve formátu PEO:PVB)

6.2.2 Kontaktní úhel vody na nanovláknenných vrstvách

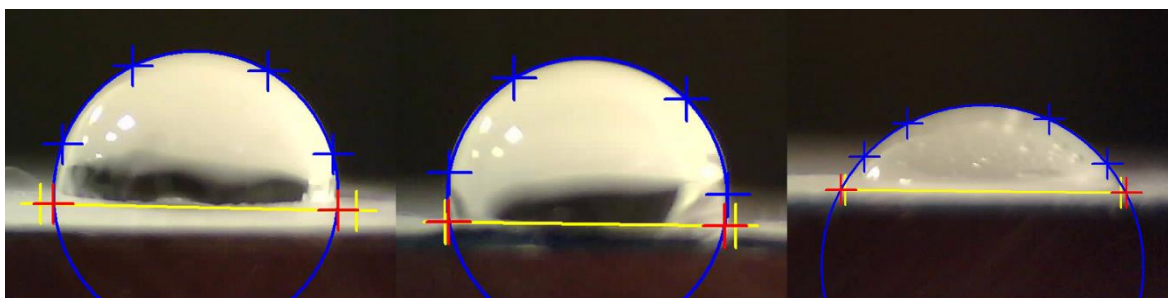
Měření smáčivosti nanovláknenné vrstvy bylo provedeno pomocí zařízení Surface Energy Evaluation System (Advex Instruments, Česká republika) při pokojové teplotě.

Na každou nanovláknennou vrstvu bylo pro změření kontaktního úhlu naneseno pipetou postupně 6 kapek destilované vody. Do 2 sekund po každém nanesení byl pomocí CCD kamery pořízen snímek kapky na materiálu a z těchto snímků byl poté pomocí softwarové aproximace (viz. kapitola 2.2) určen kontaktní úhel.

Pro vrstvy vyrobené z roztoku PVB při různých vzdálenostech pipeta-kolektor jsou hodnoty kontaktních úhlů uvedeny v grafu (Obr. 22). Jak můžeme pozorovat, průměrný kontaktní úhel se zmenšuje s rostoucí vzdáleností pipeta-kolektor. Tento jev je pravděpodobně důsledkem morfologie vláken ve vrstvách, viz kapitola 6.2.1, kde můžeme pozorovat zvětšující se průměr vláken s rostoucí vzdáleností pipeta-kolektor. S touto vzdáleností se také snižuje hustota vláken ve vrstvě, což má za důsledek větší mezery mezi vlákny a lepší propustnost kapaliny do objemu vrstvy. Příklad kapek vody s aproximovanými kružnicemi na vrstvách PVB je zobrazen na obrázku (Obr. 23).

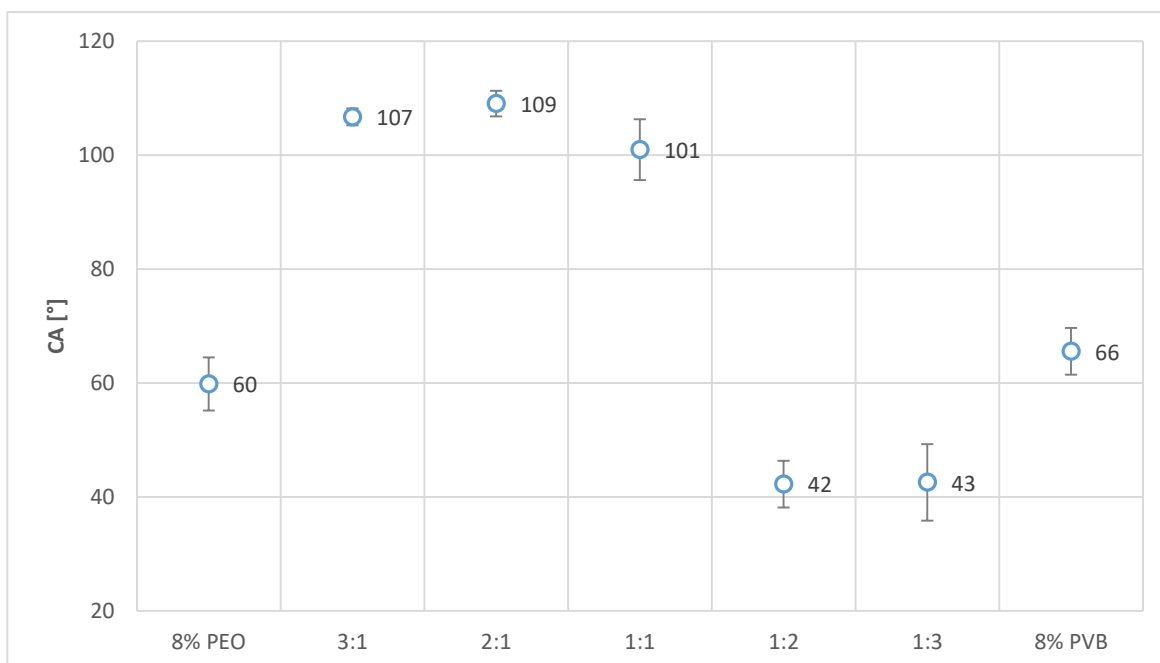


Obr. 22 Naměřené kontaktní úhly pro vrstvy vyrobené z roztoku PVB při vzdálenostech pipeta-kolektor 10, 15 a 20 cm



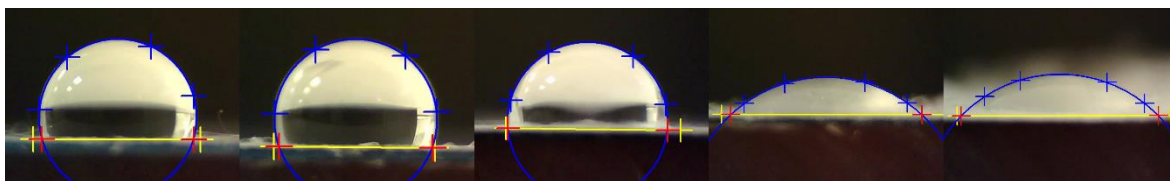
Obr. 23 Kapky s aproximovanými kružnicemi na vrstvách vyrobených z čistého PVB při vzdálenostech pipeta-kolektor zleva 10 cm, 15 cm, 20 cm

Vrstvy připravené z roztoku PEO bohužel nebylo možné změřit z důvodu velké řídkosti uskupení vláken, jak je možno vidět na snímcích (Obr. 11, Obr. 13). Pro porovnání byl alespoň do souhrnného grafu (Obr. 24) uveden kontaktní úhel pro vrstvu připravenou při vzdálenosti pipeta-kolektor 20 cm, ovšem jeho hodnota naznačuje, že jsme změřili kontaktní úhel podkladového materiálu, jímž byla leštěná hliníková fólie, která má kontaktní úhel kolem 60° , jak uvádí ve své studii Rahimi (24). Standardně by měly vrstvy připravené z PEO dosahovat hodnot kontaktního úhlu kolem 45° (3; 25).



Obr. 24 Naměřené kontaktní úhly pro vrstvy vytvořené z roztoků směsí PEO a PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 20 cm (poměry ve formátu PEO:PVB)

Naměřené kontaktní úhly pro vrstvy připravené ze směsí PEO a PVB jsou uvedeny v grafu (Obr. 24). Můžeme pozorovat, že přidáním malého množství PVB do PEO začne být materiál značně hydrofobní a takový zůstává až do rovnovážného poměrů PEO:PVB. Naopak pokud přidáme do PVB hydrofilní PEO v malém množství, dostaneme zhydrofilizovaný materiál s kontaktním úhlem menším, než má čisté PEO (porovnání s literaturou (3; 25)).



Obr. 25 Kapky s aproximovanými kružnicemi na vrstvách vyrobených ze směsí PEO a PVB, zleva 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 (poměry ve formátu PEO:PVB)

Největší hydrofility dosahuje vrstva připravená ze směsí PEO:PVB 1:2, velkou hydrofilitu měla i směs 1:3. Projev hydrofility na smáčivost kapky vody je možné vidět na obrázku (Obr. 25).

ZÁVĚR

Z naměřených hodnot vyplývá, že roztoky čistého PVB i čistého PEO jsou vhodné ke zvlákňování pomocí elektrospinningu, ovšem pokud chceme zvlákňovat jejich směsi, nejvýhodnější je použít vzdálenost pipeta-kolektor 20 cm, při které nedocházelo k tvorbě nežádoucích perliček v roztoku PVB. Jejich směsi se viskozitou pohybují mezi krajními hodnotami čistých roztoků, které jsou svojí viskozitou pro zvlákňování vhodné, směsi tedy v tomto ohledu jsou vhodné také. Z hlediska vodivosti jsou všechny směsi méně vodivé, než jednotlivé čisté roztoky, ovšem jejich vodivost je stále dostatečná k jejich použití pro elektrospinning.

Po morfologické stránce mají vrstvy vytvořené ze směsí poměrně velké střední průměry vláken, které se pohybují mezi 823-1202 nm, výjimku tvoří pouze vrstva vytvořená z roztoku obsahující PEO:PVB v poměru 1:3, ve které velké zastoupení PVB způsobilo výrazné zmenšení středního průměru vláken, a to na 363 nm. Z morfologického hlediska by tedy tato vrstva byla nejvýhodnější na použití pro filtrační účely.

Při měření kontaktního úhlu vyšlo najevo, že smáčivost PVB vláken je výrazně ovlivněna při zvlákňování vzdáleností pipeta-kolektor. Při největší vzdálenosti (20 cm) vzniknou vlákna relativně hydrofilní. Původním záměrem bylo hydrofilizovat povrch PVB nanovláknenné vrstvy pomocí PEO a posílit tuto vlastnost. Z měření je ovšem zjevné, že ve směsích PEO:PVB 3:1, 2:1 a 1:1 došlo k opačnému jevu, a to velmi výraznému snížení hydrofility až do stádia hydrofobicity materiálu. Ve směsích s vyšší koncentrací PVB, jmenovitě směsi PEO:PVB 1:2 a 1:3, sice došlo ke zvýšení hydrofility, jak bylo původně zamýšleno, ovšem až na takovou úroveň, která je nevýhodná pro dlouhodobější použití těchto materiálů pro zamýšlenou aplikaci, tedy filtrační přepážky.

Ze souhrnu vlastností vytvořených vrstev vyplývá, že žádná z testovaných směsí není výhodnější pro výrobu nanovláknenných vrstev pro filtrační účely než čisté PVB vláknenné vrstvy. Jejich vlastnosti mohou být dále zkoumány pro účel možného využití v jiném odvětví, to ovšem nebylo náplní této práce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. **Bailey, F. E. Jr.** *Poly (Ethylene oxide)*. s.l. : Academic Press, Inc., 1976. 0-12-073250-5.
2. **Thomas, S. and Visakh, P. M.** *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Volume 3: Polyethers and Polyesters*. 2011.
3. **Brázdová, M.** *Vliv nanočástic siliky na smáčivost filmů a nanovláken z poly(etylen oxidu)*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta Technologická, Ústav fyziky a mater. inženýrství. Vedoucí práce Polášková, Martina, 2018.
4. **National Library of Medicine Hazardous Substances Data Bank.** Toxicology Data Network. *National Library of Medicine Hazardous Substances Data Bank*. [Online] [Cited: 16 3 2019.] <https://toxnet.nlm.nih.gov/>.
5. **Janković, B., et al.** The Design Trend in Tissue-engineering Scaffolds Based on Nanomechanical Properties of Individual Electrospun Nanofibers. *Int. J. Pharm.* 2013, 455, pp. 338-347.
6. **Deitzil, J. M., et al.** Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*. 2001, Vol. 42, 19.
7. **Agyemang, F. O., et al.** Effects of Poly(ethylene oxide) and Water on Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers with Enhanced Mechanical Properties as Pre-filter for Oil-in-water Filtration. *Mater. Chem. Phys.* 182, 2016, 208-218.
8. **Bartovská, L. and Šišková, M.** Co je co v povrchové a koloidní chemii. *VŠCHT Praha*. [Online] [Cited: 18 4 2019.] http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm.
9. **McKee, L. W.** *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Fourth Edition)*. s.l. : William Andrew Publishing, 2017. 9780323508599.
10. **Kuraray Specialities Europe.** *Mowital*. [Online] [Cited: 20 4 2019.] <https://www.mowital.com/downloads/>.
11. **Kheirkhah Barzoki, P., et al.** The experimental and numerical study on the effect of PVB nanofiber mat thickness on interlaminar fracture toughness of glass/phenolic composites. *Engineering Fracture Mechanics*. 2018, Vol. 194, pp. 145-153.

12. **Peer, P., Polaskova, M. and Suly, P.** Rheology of Poly(vinyl butyral) Solution Containing Fumed Silica in Correlation with Electrospinning. *J Polym Sci.* 2018, <https://doi-org.proxy.k.utb.cz/10.1007/s10118-018-2077-z>.
13. **Yener, F. and Yalcinkaya, B.** Electrospinning of polyvinyl butyral in different solvents. *e-Polymers.* [Online] 2013. [Cited: 22 4 2019.] <https://doi.org/10.1515/epoly.2013.13.1.229>. 1618-7229.
14. **Peer, P., et al.** An electrorheological investigation of PVB solutions in connection with their electrospinning qualities. *Polymer Testing.* 2014, Vol. 39, pp. 115-121.
15. **Beachley, V. and Wen, X.** Effects of electrospinning parameters on nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering: C.* 2009, Vol. 29, 3, pp. 663-668.
16. **Haider, A., Haider, S. and Kang, IK.** A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry.* 2018, Vol. 11, 8, pp. 1165-1188.
17. **Theron, S. A., Zussman, E. and Yarin, A. L.** Experimental Investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer.* 2004, Vol. 45, 6, pp. 2017-2030.
18. **Theron, S. A., et al.** Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling. *Polymer.* 2005, Vol. 46, 9, pp. 2889-2899.
19. **Israelachvili, J. N.** *Intermolecular and Surface Forces.* 2011. doi:10.1016/C2009-0-21560-1.
20. **Drelich, J. V.** Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2019, Vol. 267, pp. 1-14.
21. **Peer, P., et al.** The storage stability of polyvinylbutyral solutions from an electrospinnability standpoint. *Polymer Degradation and Stability.* 2014, Vol. 105, pp. 134-139.
22. **Lee, K. H., et al.** Mechanical Behavior of Electrospun Fiber Mats of Poly(vinyl chloride)/Polyurethane Polyblends. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics.* 2003, Vol. 41, pp. 1256-1262.

23. **Sohi, A. N., et al.** Influence of Chitosan Molecular Weight and Poly(ethylene oxide): Chitosan Proportion on Fabrication of Chitosan Based Electrospun Nanofibers. *Polymer Science*. 2018, Vol. 60, 4, pp. 471-482.
24. **Rahimi, M., et al.** Effects of aluminium surface morphology and chemical modification on wettability. *Applied Surface Science*. 2014, Vol. 296, pp. 124-132.
25. **Carrasco-Torres, G., et al.** Effect of Silk Fibroin on Cell Viability in Electrospun Scaffolds of Polyethylene Oxide. *Polymers*. 2019, Vol. 11, 3.
26. **Chen, S., et al.** Physical Structure Induced Hydrophobicity Analyzed from Electrospinning and Coating Polyvinyl Butyral Films. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2019, 6179456.
27. **Afshari, M.** Electrospun Nanofibers. *Woodhead Publishing Series in Textiles*. 2017, Vol. 186.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CA	Kontaktní úhel
CCD	Charged-couple device, elektronický snímač obrazu v kamerách
PEG	Poly(ethylen glykol)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PVAC	Poly(vinylacetát)
PVAL	Poly(vinylalkohol)
PVB	Poly(vinylbutyral)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1</i> Strukturní vzorec poly(ethylenoxidu)	11
<i>Obr. 2</i> Schéma složení řetězce PVB (9)	14
<i>Obr. 3</i> Schéma elektrospinneru (15).....	17
<i>Obr. 4</i> Tvorba Taylorova kužele. A: Vytvoření náboje na povrchu kapky, B: Deformace kapky vlivem vnějšího elektrického pole, C: Vytvoření kontinuálního proudu viskoelastického roztoku	18
<i>Obr. 5</i> Popis kapky na povrchu materiálu pomocí vícebodové metody.....	19
<i>Obr. 6</i> Náskres přístroje k výrobě nanovláknenné vrstvy (21).....	22
<i>Obr. 7</i> Porovnání vodivostí připravených roztoků (poměry ve formátu PEO:PVB)	26
<i>Obr. 8</i> Závislost viskozity polymerních roztoků na rychlosti smykové deformace	27
<i>Obr. 9</i> Porovnání průměrů vláken roztoků 8% PVB a 8% PEO v ethanolu v závislosti na vzdálenosti pipeta-kolektor.....	29
<i>Obr. 10</i> SEM snímek vrstvy z PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 10 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo).....	30
<i>Obr. 11</i> SEM snímek vrstvy PEO při vzdálenosti pipeta-kolektor 10 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo).....	30
<i>Obr. 12</i> SEM snímek vrstvy PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 15 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo).....	31
<i>Obr. 13</i> SEM snímek vrstvy PEO při vzdálenosti pipeta-kolektor 15 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo).....	32
<i>Obr. 14</i> SEM snímek vrstvy PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 20 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo).....	32
<i>Obr. 15</i> SEM snímek vrstvy PEO při vzdálenosti pipeta-kolektor 20 cm při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo).....	33
<i>Obr. 16</i> SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 3:1 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)	33
<i>Obr. 17</i> SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 2:1 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)	34
<i>Obr. 18</i> SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 1:1 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)	34
<i>Obr. 19</i> SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 1:2 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)	35

<i>Obr. 20 SEM snímek vrstvy směsi PEO:PVB 1:3 při zvětšení 1000x (vlevo) a 5000x (vpravo)</i>	<i>35</i>
<i>Obr. 21 Porovnání průměrů vláken vytvořených ze směsí PEO a PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 20cm (poměry ve formátu PEO:PVB).....</i>	<i>36</i>
<i>Obr. 22 Naměřené kontaktní úhly pro vrstvy vyrobené z roztoku PVB při vzdálenostech pipeta-kolektor 10, 15 a 20 cm</i>	<i>37</i>
<i>Obr. 23 Kapky s aproximovanými kružnicemi na vrstvách vyrobených z čistého PVB při vzdálenostech pipeta-kolektor zleva 10 cm, 15 cm, 20 cm</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 24 Naměřené kontaktní úhly pro vrstvy vytvořené z roztoků směsí PEO a PVB při vzdálenosti pipeta-kolektor 20 cm (poměry ve formátu PEO:PVB).....</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 25 Kapky s aproximovanými kružnicemi na vrstvách vyrobených ze směsí PEO a PVB, zleva 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 (poměry ve formátu PEO:PVB)</i>	<i>39</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Rozpustnost PEO v různých rozpouštědlech (3)</i>	13
<i>Tab. 2 Obsah PVAL a PVAC v PVB použitém v experimentální části práce (10)</i>	15
<i>Tab. 3 Porovnání hodnot vodivosti a viskozity roztoků 8% PVB ($M_w = 100\ 000$ g/mol) v různých rozpouštědlech (11)</i>	16
<i>Tab. 4 Hansenovy parametry rozpustnosti pro vybraná rozpouštědla a PVB (14)</i>	16
<i>Tab. 5 Navážky a skutečná hmotnostní procenta roztoků</i>	24
<i>Tab. 6 Hmotnostní poměry vzorků PEO a PVB v připravených směsích</i>	25

SEZNAM ROVNIC

<i>(Rce. 1)</i>	19
-----------------------	----

SEZNAM PŘÍLOH

1. CD-ROM obsahující elektronickou verzi práce ve formátu pdf