

# Příprava a vlastnosti fólií z PVP

Radek Lahuta

---

Bakalářská práce  
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Radek LAHUTA**  
Osobní číslo: **T08694**  
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Příprava a vlastnosti folií z PVP**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše – vlastnosti PVP, příprava folií, odlévání z roztoků a síťování UV zářením,
2. Příprava materiálů, jejich charakterizace dostupnými metodami. Studium možností použití změkčovadel.
3. Shrnutí experimentu a formulace závěru.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. Polymer handbook. 4th ed. New York ; [Chichester]: Wiley-Interscience, 2004. 2 v. ISBN 0471479365

2. LI, Z.; LI, Y.; QIAN, X.F.; YIN, J.; ZHU, Z.K. A simple method for selective immobilization of silver nanoparticles. Applied Surface Science, 2005. Sv. 250, č. 1-4, s. 109-116. ISSN 0169-4332.

3. Poly(vinyl alcohol)-Poly(vinyl pyrrolidone) Intepenetrating Polymer Network. Synthesis and pervaporation properties. Jie Lu, QuangTrong Nguyen, Jiqing Zhou, ZhengHua Ping dostupné na <http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2002/Contributions/Nguyen.pdf>

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

**11. února 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: Lahuta Radek

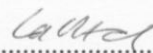
Obor: CHTM

## 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít 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 30. 5. 2011

  
.....

<sup>1)</sup> 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 nevydělečně 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.*

<sup>2)</sup> 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).*

<sup>3)</sup> 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 užít 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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

zákona (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby.  
beta na vědomí, že diplomové/bakalářské práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupném k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložena na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložena u vedoucího práce;  
byla jsem seznámena s tím, že na méj 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, zejména § 35 odst. 3;  
beta na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;  
beta na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen a 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);  
beta 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;  
beta na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i vstřední kód, popř. soubory, ze kterých se produkt skládá. Neodevzdáním této součásti může být důvodem k nepřijetí práce.

Ve Zlíně 30. 2. 2011

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací.  
<sup>3)</sup> Vysoká škola technologická zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých předloží odpovídající výtisk posuzující odbornou a vědeckou hodnotu pro veřejnost a výtisk zveřejněný stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá výzkumem vhodného postupu přípravy samonosných fólií z Polyvinylpyrrolidonu (PVP). PVP molární hmotnosti okolo 325 000 g/mol a polymerizačního stupně 3 000 byl použit pro přípravu roztoků na odlévání fólií. Vysoká molární hmotnost polymeru vede ke zlepšení zpracovatelnosti následných fólií. Zkoušky rozpustnosti, tahové zkoušky a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byly použity pro vyhodnocení účinků UV síťování v závislosti na čase a koncentraci Tetrahydrátu disodné soli 4,4'-diazidostilben-2,2'-disulfonové kyseliny (DAS) a účinků změkčovadla Polyethylenglykolu (PEG).

Klíčová slova: Polyvinylpyrrolidon, PVP fólie, DAS, síťování, změkčovadla.

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis deals with development of an appropriate procedure of polyvinylpyrrolidone (PVP) self-supporting film preparation. PVP of molar weight about 325 000 g/mol and polymerization degree of 3 000 was used for preparation of solution cast films. High molar weight of the polymer leads to improvement of workability of upcoming film. Dissolution tests, tensile tests and DSC were used for evaluation of effects of UV crosslinking time and concentration of Disodium-4,4'-Diazidostilbene-2,2'-Disulfonate tetrahydrate (DAS) and effects of plasticizing with Polyethyleneglycol (PEG).

Keywords: Polyvinylpyrrolidone, PVP films, DAS, crosslinking, plasticizers.

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu své bakalářské práce Ing. et. Ing. Ivovi Kuřítkovi PhD. et. PhD. za jeho přínosné rady, odborné vedení a čas, který mi věnoval při vypracování bakalářské práce. Dále MSc. Andrési Bernalovi Ballénovi za užitečné poznámky, podklady a informace k experimentu, Ing. Pavlu Bažantovi za pomoc při nastavování měřících přístrojů a zařízení a Ing. Tomáši Sedláčkovi PhD. za pomoc při objasnění naměřených dat na DSC.

Prohlašuji, že jsem na této bakalářské práci pracoval samostatně, použitou literaturu citoval a odevzdaná verze bakalářské práce a elektronická verze nahraná do IS/STAG jsou totožné. V případě publikace výsledků, je-li uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

Podpis bakaláře

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYVINYLPIRROLIDON</b> .....	<b>12</b>
1.1 VÝROBA.....	13
1.2 VLASTNOSTI.....	15
1.3 VYUŽITÍ.....	17
<b>2 PVP FÓLIE</b> .....	<b>18</b>
2.1 ZMĚKČOVADLA V PVP FÓLIÍCH.....	18
2.2 MÍSENÍ PVP S JINÝMI POLYMERY.....	20
2.3 SÍŤOVÁNÍ PVP.....	21
2.4 SÍŤOVÁNÍ SMĚSI PVA/PVP.....	22
2.5 DALŠÍ APLIKACE PVP.....	22
<b>3 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE</b> .....	<b>25</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>26</b>
<b>4 EXPERIMENT</b> .....	<b>27</b>
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE.....	27
4.2 PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	27
4.3 PŘÍPRAVA FÓLÍÍ.....	27
4.4 ROZPUSTNOST PVP A BOBTNÁNÍ.....	29
4.5 TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	30
4.6 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	30
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>31</b>
5.1 PŘÍPRAVA FÓLÍÍ.....	31
5.2 ROZPUSTNOST A BOBTNÁNÍ.....	32
5.3 TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	33
5.4 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	37
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>40</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>41</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>45</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>47</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>48</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ</b> .....	<b>49</b>



## ÚVOD

Ve farmaceutickém odvětví jsou převážně používány přírodní biopolymery. Mimo přírodní polymery se vyskytují i polymery syntetické, a zajímavým syntetickým polymerem s užitečnými vlastnostmi, nízkou toxicitou pro organismy a vysokou biokompatibilitou je i polyvinylpyrrolidon (PVP). V současné době je ve velkém měřítku zkoumán pro množství využití v biomedicínských a biotechnologických aplikacích. Již za II. světové války byl použit jako náhrada krevního séra, ale od toho se již opustilo kvůli problematice vstřebávatelnosti vysokomolekulárních látek. Nicméně jeho možnosti použití jsou do dnešního dne dále rozšiřovány. Ve směsích s jinými látkami slouží k přípravě polopropustných membrán, k výrobě dielektrik a také jako detektor škodlivých látek v organismu. [3, 22]

Polyvinylpyrrolidon je ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech rozpustná látka. Jako suchý materiál má vzhled světlé vločkovité práškovité formy, ve formě roztoku má výborné smáčivé vlastnosti a po vysušení ochotně tvoří tenké vrstvičky. V roce 1939 jej první syntetizoval německý profesor Walter Reppe, a v dnešní době je největším dodavatelem německá chemická společnost BASF. Denně nás jeho přítomnost obklopuje, neboť se stal důležitou součástí v mnoha průmyslových odvětvích např. kosmetika, farmacie, potravinářství atd. [4]

Jednou z možností přípravy PVP fólií, díky jeho dobré rozpustnosti v polárních rozpouštědlech, je odlévání do forem za pokojových teplot. Ke zlepšování vlastností fólií se dají použít různé druhy změkčovadel, ve kterých je PVP rozpustný, nebo které s ním mají společné rozpouštědlo, a totéž platí pro přísady síťovacích činidel těchto fólií. K síťování síťovacím činidlem lze použít UV záření nebo zvýšenou teplotu působící na fólii. K přípravě samotné fólie z PVP není v literatuře mnoho dostupných teoretických materiálů, jelikož se již léta jedná o samozřejmou, ale přesto utajovanou, součást know-how, kterou žádný autor detailně ve svých publikacích nepopisuje. Proto je nutností začít i na našem pracovišti (CPM) s přípravou PVP fólií od samotných základů.

Tato bakalářská práce se konkrétně zabývá výrobou jednoduchých PVP fólií modifikovanou síťovacím a změkčovacím činidlem. Byla sledována závislost vlastností fólií na množství a kombinacích zmiňovaných chemikálií. Pro určení změn mechanických vlastností byly použity tahové zkoušky jednotlivých vzorků, síťováním bylo sledováno pomocí

studie bobtnání, rozpouštění a diferenciální skenovací kalorimetrie měla odhalit chování fólií při změnách teplot.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYVINYLPYRROLIDON

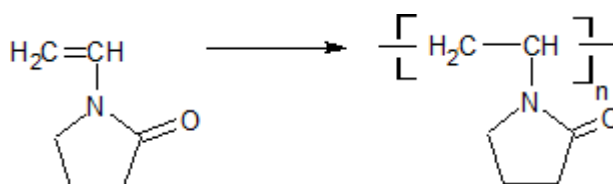
Polymery jsou látky vyznačující se tím, že základními jednotkami jsou extrémně velké molekuly (makromolekuly).

poly mnoho  
 meros část  
 monos jediný  
 oligo několik

V názvosloví se vychází z názvu monomeru s použitím předpony poly. Stejně je odvozeno i názvosloví pro polyvinylpyrrolidon, kde jako monomerní jednotka vystupuje N-vinyl-2-pyrrolinon, zkráceně vinylpyrrolidon, ke které se přidá předpona poly. Název polyvinylpyrrolidon je obvykle zkracován jako PVP. [1, 2]

Homopolymer PVP je ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech rozpustná látka. Jeho roztok ve vodě má užitečné vlastnosti Newtonské kapaliny. Suchý materiál má vzhled světlé vločkovité práškovité formy a ve formě roztoku má výborné smáčivé vlastnosti a ochotně tvoří tenké vrstvičky, což je vhodné pro nátěry, případně pro použití PVP jako přísady k nátěrovým hmotám. [3]

Jako první PVP syntetizoval profesor Walter Reppe a nechal si jej patentovat jako nejzajímavější derivát acetylenové chemie pro chemickou společnost BASF v roce 1939. Registrační číslo PVP je CAS 9003-39-8. Dle něj se nazývá Reppeho syntéza PVP. Více než 70 let od tohoto důležitého milníku se pokračuje ve vývoji aplikací této látky. [1] PVP se syntetizuje radikálovou polymerační reakcí z vinylpyrrolidonového monomeru, pomocí iniciátoru azobisisobutyronitril (AIBN), viz *Obrázek 1*. [4, 5]



*Obrázek 1: Monomer a polymer PVP. [6]*

Rozpustný polymer PVP je znám pod mnoha různými variantami názvů. Některé z nich byly užity jako „schválené názvy“ regulačními orgány mnoha zemí. Doposud není žádná rámcová dohoda v názvosloví, a proto nejvyžívanější názvy pro PVP jsou podle [6] a v doplnění podle [7]:

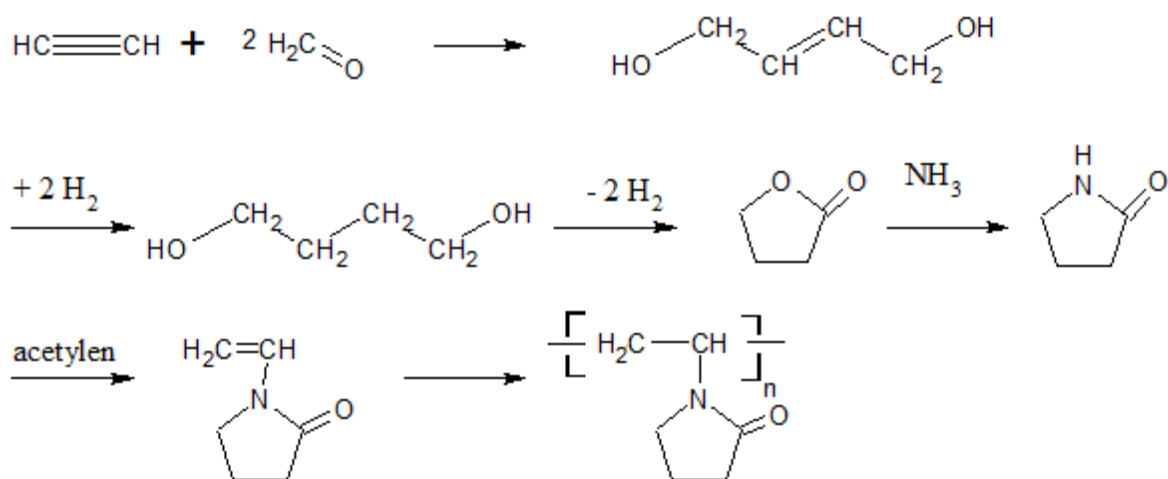
Polyvinylpyrrolidon	Poly (N-vinyl-2-pyrrolidinon)
Povidone	Poly (N-vinylbutyrolactam)
Polyvidone	Poly (1-vinyl-2-pyrrolidon)
Polyvidon	Polymer 1-vinyl-2-pyrrolidinon
Polyvidonum	Poly [1-(2-oxo-1-pyrrolidinyl)ethylen]
Polectron	

PVP je nejčastěji prodáván ve farmaceutickém odvětví výše zmiňovanou firmou BASF s obchodním názvem LUVITEC a označením K 17, K 30, K 80, K 90 (*Tabulka 1*), ovšem jsou i jiná značení, a firmou GAF pod obchodním názvem PLASDONE. V jiných odvětvích, než farmaceutickém se prodává pod odlišnými názvy jako PVP, Peregral, ST, ALBIGEN A a Luviskol. [8, 9]

Nerzpustný polymer polyvinylpolypyrrolidon také znám jako PVPP nebo Crospovidon prodáván pro farmaceutické využití jako Kollidon CL a Polyplasdone XL. V pivním či vinném průmyslu pod obchodním názvem Divergan a Polyclar. [9]

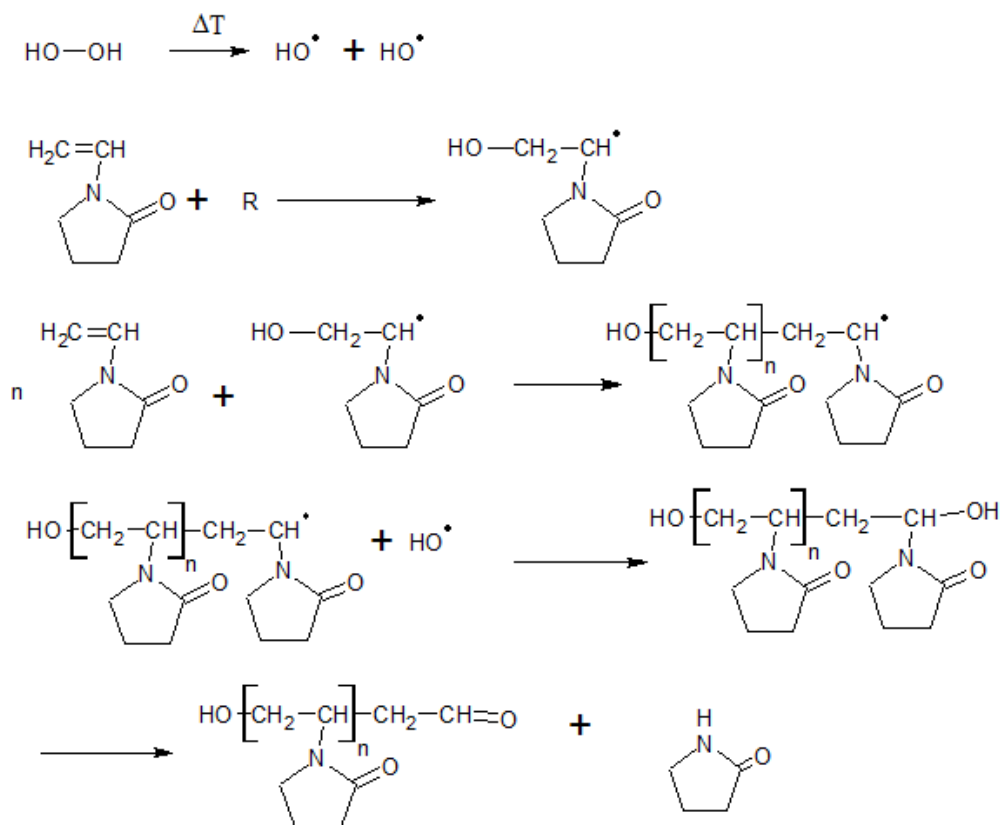
## 1.1 Výroba

PVP je snadno připravitelný polymerací N-vinyl-2-pyrrolidonu (NVP). Tradiční syntéza N-vinyl-2-pyrrolidonu a polymerace homopolymeru je založena na Reppeho acetylenové chemii (*Obrázek 2*). [6]



Obrázek 2: Reppeho syntéza PVP. [6]

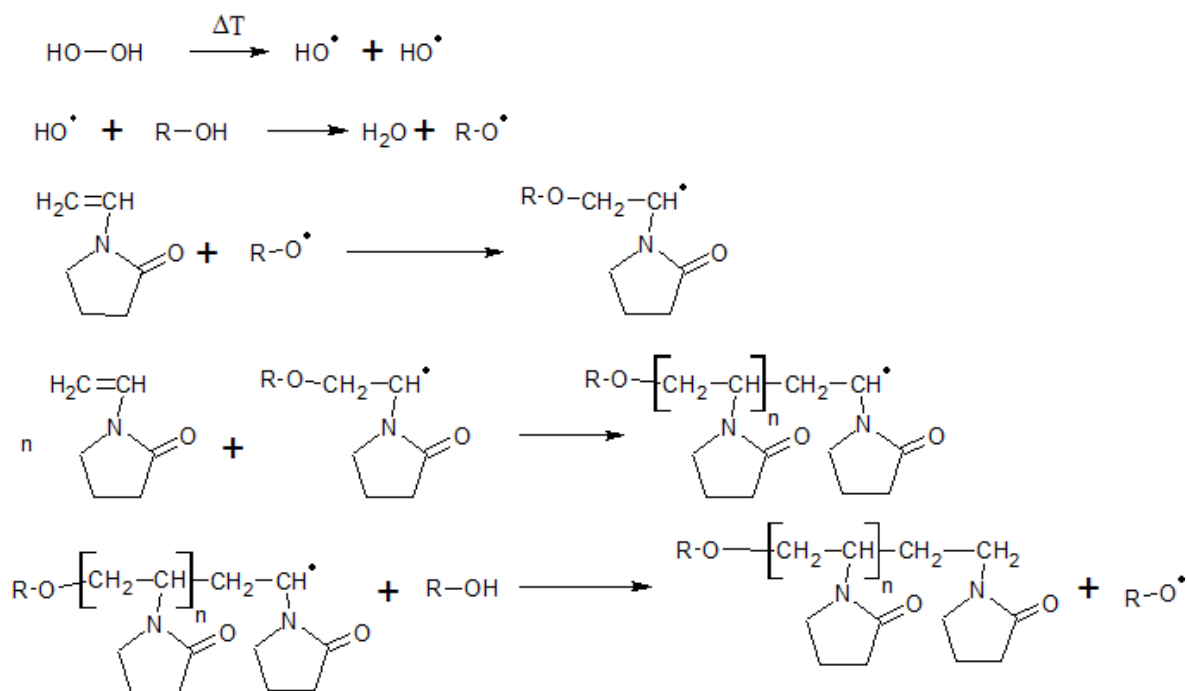
V dnešní době jsou dva základní kroky komerční polymerace PVP. Nejběžnější je radikálová polymerace PVP ve vodě (Obrázek 3).



Obrázek 3: Reakční mechanismus radikálové polymerace PVP ve vodě. [4]

V menším rozsahu, ale také komerčně, je využitelná radikálová polymerace v organickém rozpouštědle, např. 2-propanol s organickým peroxidem, jako iniciátorem (Obrázek 4). Tato technologie se dnes užívá k výrobě nízkomolekulárního PVP. Obě metody polymerace mají za výtěžek látku ve formě roztoku. Při použití alkoholu jako rozpouštědla

je následovně veden do vodného roztoku destilací. Jelikož farmaceutický průmysl preferuje látky ve formě prášku, roztoky PVP se dále suší. Polymery o nízké nebo střední molekulové váze jsou sušeny v rozprašovací sušárně, polymery s velkou molekulovou hmotností jsou sušeny v bubnové (rotační) sušárně. [4, 10]



Obrázek 4: Reakční mechanismus radikálové polymerace PVP v alkoholu. [4]

Síťované homopolymery PVPP jsou výsledkem použití katalyzátoru (U. S. Patent – USP 2,938,017) nebo užitím síťovacího činidla (German Patent - DP 2,059,484) do formy nerozpustného hydrofilního polymeru. Polymer je nerozpustný ve vodě a ve všech organických rozpouštědlech. [6]

## 1.2 Vlastnosti

PVP je bílý vložkovitý prášek bez zápachu rozpustný ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech. Snadno absorbuje vzdušnou vlhkost až do 40 hm. %. PVP je prodáván v rozmezí molárních hmotností 2 500 – 1 200 000 g/mol. Odlišná molekulová hmotnost materiálů je rozlišována dle tzv. K - čísla výrobce a podle toho závisí fyzikální a chemické vlastnosti polymeru. K hodnota je složitý přepočítaný viskozitních měření podle Fikentschera. [31]

$$(1/c)\log(\eta_{rel}) = \frac{(75K_0^2)}{(1+1,5K_0^2)} + K_0 \quad [1]$$



Polymerační stupeň bývá v rozmezí 12 – 3 000. Praktické využití je limitováno pouze viskozitou výsledného rozpuštění. Tepelná entalpie rozpouštění ve vodě je -16,6 kJ/mol, vodný roztok má velký rozsah pH (3 – 9), podle použitého materiálu. [7, 11]

Tabulka 1: Produkty průmyslové výroby PVP a jejich vlastnosti. [8]

LUVITEC	K hodnota	Koncentrace pevné látky [%]	pH (10 % roztoku)	$\eta$ [Pa.s]	$T_g$ [°C]
K 17 (prášek)	15 – 19	95 - 100	3 – 7	0,080 – 0,018	110
K 30 (prášek)	27 – 33	95 – 100	3 – 7	0,080 – 0,014	175
K 30 (30% roztok)	27 - 33	29 – 31	4 – 8	0,080 – 0,014	175
K 60 (35% roztok)	52 - 62	34 – 36	7 – 9	2 – 20	175
K 80 (prášek)	74 – 82	95 – 100	5 – 8	2,5 – 7	180
K 85 (prášek)	84 – 88	95 – 100	5 – 9	5 – 20	180
K 85 (20% roztok)	83 - 88	19 – 21	7 – 9	5 – 15	180
K 90 (prášek)	88 – 92	95 – 100	5 – 9	10 – 25	180
K 90 (10% roztok)	90 – 98	9,5 – 10,5	7 – 9	0,3 – 1,5	180
K 90 HM (prášek)	92 – 96	95 – 100	5 – 9	15 – 30	180
K 115 (10% roztok)	114 -130	10,5 – 11,5	7 – 9	2 – 5	180

Za běžných podmínek je PVP stabilní jako pevná látka i jako roztok. Tenké vrstvy PVP jsou čiré, průhledné, sklovité, tvrdé, ale poměrně křehké. Můžou být odlity z vody, methylalkoholu, chloroformu nebo ethylendichloridu. [10]

Tabulka 2: Obecné vlastnosti PVP. [11]

Molární hmotnost [g/mol]	2 500 – 1 200 000
Teplota skelného přechodu [°C]	110 – 180
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,25
Velikost částic [nm]	2,2 – 100
Teplota skelného přechodu [°C]	108 – 195
Teplota rozpouštění [kJ/mol]	- 16,6

K rozpouštění PVP lze použít řadu rozpouštědel. V čem se PVP rozpouští a v čem je nerozpustný, je shrnuto v *Tabulce 3*.

Tabulka 3: Rozpouštědla PVP. [6]

<b>Rozpouštědla PVP</b>	
Alkoholy	Metanol, etanol, propanol, butanol,
	Glycerol
Kyseliny	Kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová
Estery	Etyl ester kyseliny mléčné
Ketony	Metylcyklohexanon
Chlorované uhlovodíky	Methylen dichlorid, chloroform, etylen dichlorid
Aminy	Etylen amin, triethanol amin
Glykoly	Metylen glykol, polyetylen glykol 400
Nitroparafiny	

<b>Kapaliny, ve kterých se PVP nerozpouští</b>	
Uhlovodíky	Petrolej, toluen, xylen
Étery	Diethyléter
Estery	Etyl ester kyseliny octové, sec-buthylacetát
Ketony	2-butanon, aceton, cyklohexanon
Chlorované uhlovodíky	Chlorbenzen, tetrachlormetan

### 1.3 Využití

PVP, homopolymer z N-vinyl-2-pyrrolidonu má unikátní fyzikální a chemické vlastnosti a to ho dělá užitečným. Rozpustný PVP byl jako první použit v II. světové válce, jako náhrada krevního séra. Měl dostatečné vlastnosti pro tento první pomoci účel, ale bohužel ne na dlouhodobé užívání. Organismus měl problémy s metabolismem polymeru a vysokomolekulární částice zůstávaly v těle, bez možnosti vyloučení či jiného odstranění z organismu. [3]

Kromě použití jako expandéru krevní plasmy, se PVP využívá ve farmacii, pro lité fólie přilepené na sklo, kovy a plasty, pro detoxifikaci chemikálií například barviv, jodu, fenolu a jedovatých drog. Dále se používá pro tablety, fotografické emulze, kosmetiku (vlasové spreje, šampóny, krémy na ruce, pleťové vody), prostředky na čištění, úpravy textilu, protekční koloidy, detergenty, adheziva, pивní a vinné čerění. [7, 25, 26, 27]

## 2 PVP FÓLIE

Fólie, potahy a tenké vrstvy připravené z PVP pomocí odlévání z roztoků (prosté odlévání, povlakování - Dr. Blade, rotační odlévání) jsou průhledné, čiré, lesklé a křehké, takže se z praktického hlediska z těchto důvodů PVP v čisté podobě samonosných fólií příliš neuplatní. Na druhou stranu PVP je vodorozpustný, hydrofilní, má výhodné bariérové a dielektrické vlastnosti má celou řadu dalších užitečných vlastností, viz výše. [6, 24] PVP ve formě tenkých vrstev (filmů) se s výhodou využije tam, kde není nutné, aby byl samonosný, případně vystaven mechanickému namáhání, ohýbání atd. Pro ostatní aplikace musí být jeho složení modifikováno, což se děje následujícími třemi základními způsoby.

- a) Změkčováním nízkomolekulárními i vysokomolekulárními změkčovadly.
- b) Mísením s jinými polymery, tedy vytvářením polymerních směsí, což hraničí do jisté míry s předchozí metodou.
- c) Síťováním.

Všechny tyto metody vyžadují rozpustnost PVP ve změkčovadle, nebo prostředí, ve kterém jsou všechny složky rozpustné, dále je požadována vzájemná mísitelnost. [12, 13]

### 2.1 Změkčovadla v PVP fóliích

Změkčovadla, jsou látky přidávané do polymerů kvůli zlepšení jejich vlastností, jako je například ohebnost nebo tekutost. Fungují na principu oddálení jednotlivých polymerních řetězců, kdy jsou molekuly změkčovadla mezi řetězci polymerů, čímž se zvýší jejich vzdálenost a dochází ke snížení přitažlivých sil mezi řetězci a zvýšení pohyblivosti segmentů. Tímto se u polymerů i výrazně sníží teplota skelného přechodu a plasty se navenek jeví jako měkčí. Konkrétně pro PVP lze použít jako nejvýznamnější změkčovadla glycerin, dioctyladipát, triethylester kyseliny citrónové, acetyl triethylester kyseliny citrónové nebo tributylcitrát a polyethylenglykol. [12]

Z nízkomolekulárních změkčovadel je nejvýznamnější glycerin, který ovšem ve spojení s PVP při tvorbě fólií, má tendenci velké absorpce vody a na povrchu filmu se pak tvoří tenká mazlavá vrstva, a proto je jeho použití omezeno na oblasti podmínek pro tuto vadu nelimitující. Navíc jeho mísením s PVP neprojevuje tak velkou účinnost při snížení teploty skelného přechodu jako vysokomolekulární změkčovadlo polyethylenglykol, který je z praktického hlediska mnohem vhodnější změkčovadlo pro PVP, nejen kvůli absenci již

výše zmiňované absorpce vody na povrch tenkých filmů, ale také proto, že mnohem účinněji snižuje teplotu skelného přechodu se vzrůstající hmotnostní koncentrací. [12, 24]

Polyethylenglykol (PEG), je také znám jako polyethylenoxid (PEO) nebo polyoxyethylen (POE). PEG je kapalina nebo tuhá látka s nízkou teplotou tání a z chemického hlediska se řadí mezi oligomery s molární hmotností do 20 000 g/mol. Přípravuje se polymerací etylenoxidu. Dle různé molární hmotnosti, různé délce řetězců, se odvíjí i odlišné fyzikální vlastnosti, například viskozita roztoků, ale jejich chemické vlastnosti jsou téměř totožné. PEG je rozpustný ve vodě, methanolu, benzenu, dichlormethanu, a i proto, že v kapalné formě, která je vhodná jako změkčovadlo, má oproti PVP nižší molární hmotnost. Dále je PEG rozpustný v obdobných rozpouštědlech jako PVP a lze jej využít úspěšně jako změkčovadlo v přípravě fólií. [14]

Pro praktické využití se používá různých hmotnostních koncentrací změkčovadel. Při tvorbě biomedicínských PVP elektrod je přídavek glycerinu 50 až 75 hm. %. U termoplastických směsí s PVP se přidává 15 hm. % dioktyladipátu. U gumotiskových štítků 2 až 10 hm. % dipropylenglykol dibenzoátu. [12]

PVP a PEG obsahují pouze elektron donorové skupiny v opakujících se jednotkách. Proto není divem, že PVP může být mísitelný a taky rozpustný ve vysokomolekulárním PEG, s molární hmotností 400 g/mol. Toto chování naznačuje příspěvek proton donorových koncových hydroxylových skupin PEG oligomeru a jeho kompatibilitu s PVP. Ve skutečnosti je PVP nemísitelný s dimetyléterem, PEG-400 nebo DMPEG, jejichž reaktivní protony na koncích řetězců jsou nahrazeny inertními metylenovými skupinami. Kompatibilita směsí PVP s PEG-400 je způsobena vodíkovými vazbami koncových hydroxylů PEG ku karbonylovým skupinám PVP. Atom dusíku amidových skupin v PVP a oxiethylenové jednotky v PEG řetězcích se nepodílejí na vodíkových můstcích PVP – PEG směsi. [15]

Vodíkové můstky v komplexu PVP s PEG – 400 způsobují fyzikální vlastnosti, které nejsou typické pro čisté složky: Kaučukovitá elasticita, tlakově citlivá adheze k různým podkladům. Protože se aktivní OH skupiny nachází pouze na obou koncích PEG řetězců, PEG se chová jako telechelické síťovadlo pomocí vodíkových můstků a PVP/PEG komplex má supramolekulární síťovanou strukturu. Díky značné délce a flexibilitě PEG makromolekul vázaných vodíkovými můstky má PVP/PEG síť unikátní kombinaci vysoké koheze, jako u vulkanizovaného kaučuku, a zvětšeného volného objemu, který umožňuje pohyblivost polymerních segmentů. [15, 16]

## 2.2 Mísení PVP s jinými polymery

Mísení je velmi efektivní metoda pro výrobu nových polymerních materiálů, a proces kombinace dvou polymerů často ovlivňuje fyzikální vlastnosti finálních produktů, nicméně směs dvou různých polymerů vznikne pouze, pokud jsou navzájem mísitelné. Fyzikální vlastnosti materiálu nezávisí pouze na výchozích polymerech, ale také na jejich vzájemné interakci, a stabilita směsi jako pevné látky může být různá. Fyzikální vlastnosti, jako teplota skelného přechodu a teplota tání závisí na molekulární struktuře a interakci dvou polymerů ve směsi. [17]

Zajímavým typem směsí polymerních materiálů je směs ve vodě rozpustných polymerů, které bývají ve většině případů biokompatibilní a podléhají biodegradaci, například směs polymerů PVA a PVP. Tyto polymery se rozpustí ve vodě přehřáté na 90 °C, a pro tvorbu tenké fólie mohou být např. sprejovány na skleněnou desku a sušeny i při pokojové teplotě. [17]

Odléváním vodných roztoků PVA s PVP se připravují hydrofilní membrány. Krystalinita PVA je vysoká, a proto jeho membrány mají nízkou propustnost pro plyny. Při míchání PVA s chitosanem se působením přídavku PVP snižuje krystalinita PVA zvyšuje se propustnost membrán založených na PVA matrici, ovšem na úkor stability v teplých rozpouštědlech, kdy se riskuje až zničení membrány. [18]

Příkladem polymerních směsí, kde voda není použita jako rozpouštědlo, jsou směsi PVP s polyvinylidendifluoridem (PVDF), kde se k rozpouštění používá dimethylformamid (DMF) a výsledný roztok se sprejuje na skleněný povrch. Folii lze získat sušením ve vakuu při 80 °C za 24 hodin. [19]

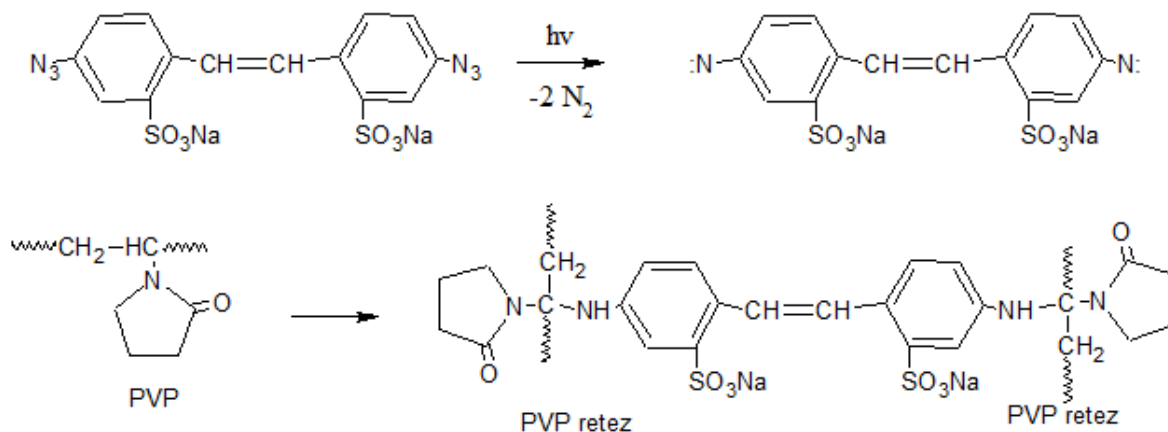
### 2.3 Síťování PVP

*„Pod pojmem síťování polymerů rozumíme vzájemné spojování polymerních řetězců za vzniku prostorové sítě. Vzhledem k ohromné délce makromolekulárních řetězců stačí přidavek zcela malého množství síťovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vzrostla nekonečně.“ [20]*

Ke vzniku prostorové sítě může dojít různými způsoby:

- Polykondenzací nebo polyadící tří a vícefunkčních monomerů.
- Kopolymerací monomerů, z nichž alespoň jeden má vyšší funkčnost než druhý.
- Zabudováním příčných vazeb mezi lineární nebo rozvětvené makromolekulární řetězce.
- Vzájemnou reakcí makromolekulárních řetězců s vhodnými reaktivními skupinami. [30]

Pro síťování PVP, které je dostupné ve formě polymeru s lineárními řetězci se používá třetího způsobu, tj. provázání řetězců příčnými vazbami. Nejtypičtějším příkladem síťovací reakce u PVP je síťování přidavkem síťovacího činidla tetrahydrátu disodné soli 4,4'-diazidostilben-2,2'-disulfonové kyseliny (DAS). Fólie se vyrábí z 2 hm. % roztoků PVP/DAS ve vhodných rozpouštědlech, např. ve vodě a bez přístupu UV záření. Roztoky o vhodném objemu, pro získání určité tloušťky fólie se nalijí do formy z polypropylenu nebo jiných vhodných materiálů s nízkou adhezí PVP k povrchu a posléze sušením za nepřítomnosti UV záření za pokojové či mírně zvýšené teploty. Po vysušení se provádí síťování za použití UV lampy taktéž za laboratorní teploty, kdy DAS reaguje na UV světlo a při správném množství začne síťovat PVP (Obrázek 5). Při přebytku síťovacího činidla DAS začne interagovat mezi sebou, což má za následek žluté až bronzové zbarvení fólie. [18]



Obrázek 5: Mechanismus síťování pomocí DAS. [18]

## 2.4 Síťování směsi PVA/PVP

Alternativou přípravy PVP/PVA směsi zmíněné v kapitole 2.2, která vede k nerozpustné fólii, může být síťování obou jednotlivých polymerních složek směsi. První fáze přípravy takového materiálu je obdobná přípravě směsi PVP/PVA, kdy se jednotlivé složky odděleně rozpustí ve vodě zahřáté na 100 °C. Rozpuštěné PVP s přidavkem DAS, jako síťovacího činidla za nepřítomnosti UV záření, tzn. v místnosti se zatemněním, se smíchá s odděleně rozpuštěným PVA s přidavkem glutylaldehydu jako síťovacího činidla. Roztok se nalije do formy, vysuší a složka PVP se síťuje pomocí UV záření, zatímco složka PVA se síťuje glutylaldehydem až následně ohřevem na 80 °C po dobu dvou hodin, čímž se docílí specifického zesíťování prostupující polymerní sítě. Pro síťovací reakci je důležitá nejen koncentrace síťovacích činidel, ale i dostatečně vysoká molární hmotnost PVP. [18]

## 2.5 Další aplikace PVP

### 2.5.1 Selektivní fixace nanočástic

PVP je důležitý polymer pro stabilizaci kovových nanočástic, což je způsobeno jejich silnou afinitou k pyrrolidonovým skupinám a jejich schopností tvořit vodíkové můstky s polárními látkami. Hodně druhů nanočásticových polovodičů s odlišnými tvary se připravuje v roztocích PVP v alkoholu, vodě a ethylenglykolu, kde PVP může efektivně snižovat povrchovou energii částic a bránit jejich agregaci. PVP může být ovšem také využit jako matrice mnoha druhů nanomateriálů a některé kovové a nekovové nanočástice mohou být úspěšně immobilizovány na PVP upravených površích kovů, kovových oxidů a plastů. [21]



### 2.5.2 Nanokompozitní biosenzorní film

ZnO/PVP tenké fólie jsou užitečné materiály pro vývoj elektronických, optoelektronických a akustických vlnových zařízení využívajících vlastnosti polovodičů. Kompozity obsahující ZnO nanokrystaly v polymerní matici vykazují unikátní charakteristiky. Tenké filmy založené na ZnO mohou být aplikovány na poli biologie jako biosenzory pro detekci aniontu radikálu superoxidu ( $O_2^-$ ) v krvi a buněčném prostředí. Biokompatibilita a životnost těchto materiálů jsou dosud stále studovány. Radikálový aniont superoxidu (SOR) je počáteční forma „aktivního oxidu“ který v biologických systémech zastává úlohu elektronového přenosu z elektronových donorů ke kyslíku. SOR iniciuje všechny procesy oxidační degradace tkáně a biologických hmot díky vysoké reaktivitě spojené s nepárovým elektronem. Toto poškození může mít vliv v rakovinných buňkách (DNA poškození), kůži (poškození kolagenu a elastinu), kardiovaskulární onemocnění a jiné. Pro detekci SOR, senzory zkoumají koncentraci SOR v médiu, jako změnu elektrické vodivosti kov/polovodičové nanokompozitní fólie polymeru. Zvýšení ve vodivosti fólie značí zvýšení adsorpce SOR na kovový povrch což má za následek transfer elektronů. [22]

### 2.5.3 Magnetické nanočástice

Novodobý pokrok ve vývoji nanozařízení založených na magnetických materiálech je v dnešní době také hodně studován. Magnetické tenké filmy jsou velmi užitečné v mnoha aplikacích, např. média s vysokou hustotou magnetického uchování informace. Magnetické vlastnosti nanočástic silně závisí na velikosti částic, tvaru a krystalové struktuře. Pro výrobu takovýchto fólií se smíchá  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  s  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  v prostředí etanolu za pokojové teploty. Do této směsi se přidá PVP, a jelikož je tento materiál dobře rozpustný v ethanolu, míchá se do úplného rozpuštění. Poté se přidá hydrát hydrazinu a NaOH a tento roztok je míchán na silném magnetickém míchadle při teplotě 60 °C do černého zbarvení, které indikuje vznik NiCo nanočástic. Tento koloidní roztok se ochladí na pokojovou teplotu, vymyje směsí chloroformu a methanolu a vlije do formy nebo na lesklý povrch a usuší. [23]

### 2.5.4 Bio aplikace PVP

PVP fólie s přídavkem kolagenu jsou zkoumány pro množství biomedicínských a biotechnologických aplikací včetně vstřebatelnosti léčiv a obvazů nebo jako podklad pro textilní průmysl. Kolagen (resp. atelokolagen) má nízkou antigenost, zánětlivost a nízkou

odezvu na buněčnou intoxikaci i dobré hemostatické vlastnosti, podporuje buněčný růst. Kolagen je hlavní protein pojivových tkání a hlavní strukturální komponenta kůže. Je mísitelný s PVP. Míchání kolagenu s PVP dává možnost výroby nových materiálů, ve kterých se vyskytuje silná interakce mezi syntetickou a biologickou složkou. Kolagen může být s PVP vázán odlišnými vodíkovými můstky:

- Mezi uhlíkovou skupinou PVP a hydroxylovou skupinou kolagenu.
- Mezi vodíkem z peptidické vazby kolagenu a uhlíkovou skupinou PVP.

Polymerní film se připravuje míšením kolagenu, který se obvykle získává z ocasních šlach laboratorních krys, s vodným roztokem PVP. Výsledná směs se lije na vyleštěnou hladkou podložku a po vypaření rozpouštědla jsou vzorky sušeny ve vakuu při pokojové teplotě. Vysušený film směsi kolagenu a PVP se ozařuje UV lampou. [29]

### 3 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Cílem rešeršní části bakalářské práce bylo obeznámení se s dosavadním stavem v oblasti přípravy a vlastností fólií z PVP, případně směsí s PVP. Podle získaných informací lze připravit fólie jak s použitím změkčovadel, tak i síťovacích činidel. Pro praktickou část bakalářské práce pak z provedené rešerše a zadání vyplývají následující cíle:

1. Příprava fólií o různých koncentracích změkčovadla a síťovacího činidla.
2. Mechanické zkoušky na trhacím stroji a vyhodnocování vlastností v závislosti na poměru přísad chemikálií.
3. Charakterizace připravených materiálů pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 EXPERIMENT

### 4.1 Použité materiály a chemikálie

K přípravě fólií byl použit PVP prášek od německé firmy BASF s označením Luvi-  
tec K 90 Pulver v 0,5 kg balení se stupněm polymerace až 3 000. Jako změkčovadlo byl  
použit PEG 400 od firmy Fluka Analytical v litrovém balení, taktéž vyrobeno v Německu  
o  $M_r$  380 - 420. Jako síťovací činidlo byl pro experiment vybrán DAS také od firmy Fluka  
Analytical s výrobou v USA a destilovaná voda k rozpouštění PVP. Fólie se odlévaly do  
smontovaných forem sestavených z dřevotřískového podloží se zapuštěnými otvory pro  
šrouby, polypropylenové desky na které bylo umístěno silikonové těsnění a polypropyle-  
nová deska s výřezem tvaru obdélníku s objemem 235,22 ml a ploše 196,02 cm<sup>2</sup>.

### 4.2 Přístroje a vybavení

Sušárna Memmert UNB 400.

UV osvitka, unikátní kus, 4 x 8 W trubice Sylvania Blacklight 350

Trhací stroj Testometric M350 – 5CT.

Magnetická míchačka MR Heidolph Standard.

Třepačka IKA KS 260 basic.

DSC Mettler Toledo Star Systém.

Analytické váhy RADWAG CA 52/X.

Přístroj na hermetické uzavírání pánviček METTLER TOLEDO.

### 4.3 Příprava fólií

Nejprve se připravovaly homogenní roztoky PVP rozpuštěné ve vodě o různých  
hmotnostních koncentracích, o různých hmotnostech PVP prášku vztažených na plochu  
formy, aby se zjistila optimální tloušťka fólií. Nejprve se připravovaly 5 % roztoky PVP,  
které nesly úskalí shlukování roztoku při sušení, poté 4 % roztoky kde byla tato vlastnost  
mírně omezena a pro snazší přípravu byly použity 2 % roztoky. K tvorbě fólií o tloušťce  
50  $\mu\text{m}$  bylo potřeba 1,176 g PVP rozpuštěné v 57,624 g H<sub>2</sub>O, k 100  $\mu\text{m}$  tlusté fólii bylo  
potřeba 2,352 g PVP rozpuštěno v 115,248 g H<sub>2</sub>O a k 150  $\mu\text{m}$  tlusté fólii 3,528 g PVP roz-  
puštěno v 172,872 g H<sub>2</sub>O. Objem roztoku nemohl přesáhnout objemu formy, což činilo  
235,22 ml. Ze slepých pokusů, viz *Tabulka 5*, první sloupec, vyplynulo, že použitelnost

fólie je již při tloušťce 50  $\mu\text{m}$ , a proto veškerá navážka PVP při tvorbě fólií byla dále jen 1,176 g, viz *Tabulka 5*, druhý sloupec.

*Tabulka 4: Navážky připravených roztoků pro první sérii fólií.*

Č.	5 % vodné roztoky PVP		Č	4 % vodné roztoky PVP		
	m PVP [g]	m DAS [g]		m PVP [g]	m DAS [g]	m PEG [g]
1	1,176	-	7	1,176	-	0,294
2	2,352	-	8	1,176	-	0,504
3	3,528	-	9	1,176	-	0,784
4	1,176	0,024	10	1,176	0,024	0,294
5	2,352	0,047	11	1,176	0,024	0,504
6	3,528	0,071	12	1,176	0,024	0,784

Roztok pro tvorbu fólie se připravoval rozpuštěním 1,176 g PVP na magnetickém míchadle v 57,624 g  $\text{H}_2\text{O}$  za pokojové teploty. Po rozpuštění PVP se do roztoku přidá určité hmotnostní procento síťovacího činidla a změkčovadla, vztaženo na hmotnost PVP nikoli roztoku nebo směsi (*Tabulka 6*). Změkčovadlo PEG je ve formě kapaliny a míchá se do zhomogenizování roztoku. Síťovací činidlo DAS je ve formě prášku a míchá se do jeho rozpuštění. Při přípravě fólií, kde se přidává síťovací činidlo DAS je nutno provádět za nepřístupu světla, přesněji UV záření, aby nevznikalo předčasné síťování již v roztoku, což by se projevilo jeho nažloutlým zbarvením. Jako zdroj světla byla použita lampa, se žárovkou s červeným filtrem, umístěná v místnosti, aby přímo nesvítila na DAS chemikálii nebo roztok, ve kterém je obsažena. Byla vytvořena série fólií čistého PVP, PVP s 1, 2, 5 % DAS a všechny možné kombinace s 2, 5, 10, 20 % PEG. Veškeré procenta byla vztažena pouze k hmotnosti přídatku čistého PVP. Vysvětlení zkratk vzorků, které budou používány dále v celé experimentální části bakalářské práce pro zjednodušení označení je následující: P značí PEG a číslo před ním procenta dle navážek, D značí DAS a číslo před ním procenta dle navážky viz *Tabulka 6*. Názorný příklad např. pro 0P0D, což znamená žádná příměs PEG ani DAS k PVP (čistá PVP fólie), 5P2D znamená 5 % PEG a 2 % DAS v PVP fólii.

Tabulka 5: Navážky PEG a DAS pro roztoky k přípravě fólií.

Č.	Vzorek	m [g]		Č.	Vzorek	m [g]		Č.	Vzorek	m [g]	
		PEG	DAS			PEG	DAS			PEG	DAS
1	0P0D	-	-	9	5P0D	0,062	-	17	20P0D	0,294	-
2	0P1D	-	0,012	10	5P1D	0,062	0,012	18	20P1D	0,294	0,012
3	0P2D	-	0,024	11	5P2D	0,062	0,024	19	20P2D	0,294	0,024
4	0P5D	-	0,062	12	5P5D	0,062	0,062	20	20P5D	0,294	0,062
5	2P0D	0,024	-	13	10P0D	0,131	-	Navážka ve všech fóliích: 1, 176 g PVP 2 % vodné roztoky			
6	2P1D	0,024	0,012	14	10P1D	0,131	0,012				
7	2P2D	0,024	0,024	15	10P2D	0,131	0,024				
8	2P5D	0,024	0,062	16	10P5D	0,131	0,062				

Připravené roztoky se vlyly bez přístupu světla do smontovaných forem umístěných v sušárně a vycentrovaných do roviny pomocí vodováhy. Bylo nutností zkontrolovat pokrytí celého povrchu plochy formy kapalinou, aby nedošlo ke shlukování a nedokonalému pokrytí celého povrchu formy při sušení. Sušení probíhalo za teploty 35 °C po dobu 72 hodin. Po vyjmutí se forma demontovala k usnadnění odejmutí již vyschlé fólie z povrchu. Dále se fólie síťovali v plastových sáčcích po dobu 60 minut, aby se při vyšších koncentracích PEG nelepily na sklo v osvitce se čtyřmi UV výbojkami o celkovém výkonu 32 W.

#### 4.4 Rozpustnost PVP a bobtnání

Pro určení vlivu doby síťování na rozpustnost PVP byly nastříhány přibližně stejně velké kusy fólie s obsahem 2 % síťovacího činidla DAS, které byly zváženy a síťovaly se v Petriho miskách různou dobu, a poté byly vloženy do kádinky s obsahem 10 ml H<sub>2</sub>O. Zkoumání vlivu doby síťování bylo prováděno pro čas 0, tedy pro nezesíťovanou fólii, dále pro časy síťování 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 60, 100 minut. Rozpouštění se provádělo na třepačce s orbitálním pohybem po dobu 5 minut, poté byly nerozpuštěné zbytky fólií vyňaty a s obsahem absorbované vody zváženy a po 72 hodinách sušení při 35 °C do ustálené hmotnosti a opět zváženy.



## 4.5 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky byly prováděny na přístroji Testometric M350 – 5CT. Bylo vyseknuuto 10 tělísek z každé připravené fólie o rozměrech 10 mm na 80 mm. Pracovní plocha přístroje (rozteč držáků) byla 30 mm a rychlost posunu 10 mm/min.

První zkouškou bylo zohlednění závislosti Youngova modulu na tloušťce fólie a procentuální prodloužení, kdy bylo vyseknuuto z fólií o tloušťce 50, 100, 150  $\mu\text{m}$  10 tělísek, které byly upnuty do držáků na trhačce a postupně měřeny a vyhodnocovány.

Dále se měřila tvrdost v tahu a prodloužení fólií o různých hmotnostních koncentrací aditivních látek PEG a DAS, k zjištění působení změkčovadla a síťovadla na tvrdost a procentuální protažení.

## 4.6 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Tato metoda byla prováděna na DSC přístroji, kdy se nejprve z fólií vysekly tělíška kruhového tvaru o průměru 3,5 mm a hmotnosti do 1 mg, která se vážila na analytických váhách s přesností 0,01 mg v hliníkové pánvičce, která se posléze zavíčkovala (hermeticky uzavřela). Hodnoty hmotností byly zadány do vyhodnovacího PC programu, kde se taky zapisovala poloha vzorku na měřící podložce (autosampler pro 40 umístění pánviček), složení vzorku, pro vyhledávání při vyhodnocování měření. Experiment se prováděl zahříváním vzorku v rozmezí teplot 0 – 260 °C rychlostí 10 °C/min. Následně probíhalo ochlazení z 260 °C na 0 °C pomocí dusíku taktéž rychlostí 10 °C a druhé opětovné zahřívání ve stejném rozmezí teplot a se stejnou rychlostí.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V první části praktické bakalářské práce byl studován vliv síťování na rozpustnost a bobtnání PVP fólií, poté následovala zkouška na trhacím přístroji a zkoumání možné změny teplot skelného přechodu, krystalizace a tání v důsledku různých procentuálních složení PVP/PEG/DAS.

### 5.1 Příprava fólií

Při použití 5 % roztoku PVP se díky velkému kontaktnímu úhlu obtížně pokrývala celá plocha odlévací formy, což mělo za následek následné shlukování roztoku při sušení a nevyplňování celého objemu formy. Lepšího výsledku a omezení shlukování se docílilo přípravou 4 % roztoku PVP, ale ani tato koncentrace nevedla k optimální přípravě při tvorbě fólií a negativa se pouze poněkud omezila, a proto ke snadnějšímu pokrytí celé plochy formy bylo nutno zvýšit objem roztoku a snížit i jeho viskozitu. Toho jsme docílili přípravou 2 % roztoku PVP ve vodě. Zjistili jsme, že použitelnost fólie je již při tloušťce 50  $\mu\text{m}$ , a proto veškerá navážka PVP při tvorbě fólií byla dále jen 1,176 g. Ohřev zrychluje rozpouštění PVP, ale PVP se rozpouští poměrně dobře i za pokojové teploty a obtíže způsobuje jen smáčivost PVP prášku, který pokud se přilepí na stěny kádinek, prodlužuje dobu míchání a rozpouštění. Toto lze omezit použitím kádinky s větší plochou dna, kde vsypané množství prášku se ke stěnám nedostane a po zapnutí míchání se prášek obalí vodou uprostřed kádinky a snadněji se rozpouští, nežli ulpělý na stěnách.

Síťovací činidlo DAS bylo ve formě prášku a míchá se do jeho rozpouštění. Jelikož se DAS ochotně rozpouští ve vodě i v roztoku obsahující již rozpouštěný PVP, není potřeba DAS rozpouštět samostatně. Postupné síťování pomocí UV záření lze pozorovat na *Obrázku 6*, kde je znatelný rozdíl mezi čirou průhlednou nezesíťovanou fólií, dole na obrázku, a postupným síťováním s pokryvem železné podložky, pod kterou se záření nedostalo, vrchní část obrázku.

Při přípravě fólií o vysokých koncentracích změkčovadla (30 a 40 %) bylo zjištěno, že nejsou schopné praktického využití, kdy fólie nešly z PP desky odstranit, měly velkou lepivost, nízkou tvrdost a gelovitou konzistenci, a nebyly vhodné pro další práci. Tyto fólie by snad bylo možno připravit odléváním na celofánový podklad, kde by byla teoretická možnost jejich odejmutí, ale veškerá další manipulace by byla znemožněna, jelikož při sebemenším styku povrchů samy se sebou se slepí a nelze je bez porušení oddělit.

Výsledkem odlévání roztoků o složení, viz *Tabulka 6* a následným sušením, byly fólie o tloušťce  $0,045 \pm 0,019$  mm. Výťažnost fólií byla 75 %, jelikož při práci ve tmavém prostředí se obtížně kontrolovalo pokrytí celého povrchu formy roztokem a manipulací formou v sušárně při nalévání roztoku se i změnila její poloha a forma nebyla přesně v rovnovážné poloze, což způsobilo i u 2 % roztoku neúplné pokrytí plochy formy díky shlukování kapaliny, což lze vidět na *Obrázku 7*, a u ostatních fólií to mělo za důsledek odlišné tloušťky fólií v různých místech měření. K omezení shlukování roztoku při sušení by mohlo přispět snížení teploty sušení, pro kterou by byla dostačující pokojová teplota.



*Obrázek 6: Postupné síťování PVP s překryvem (nahore) a ukázka nezesíťovaných fólií (dole).*



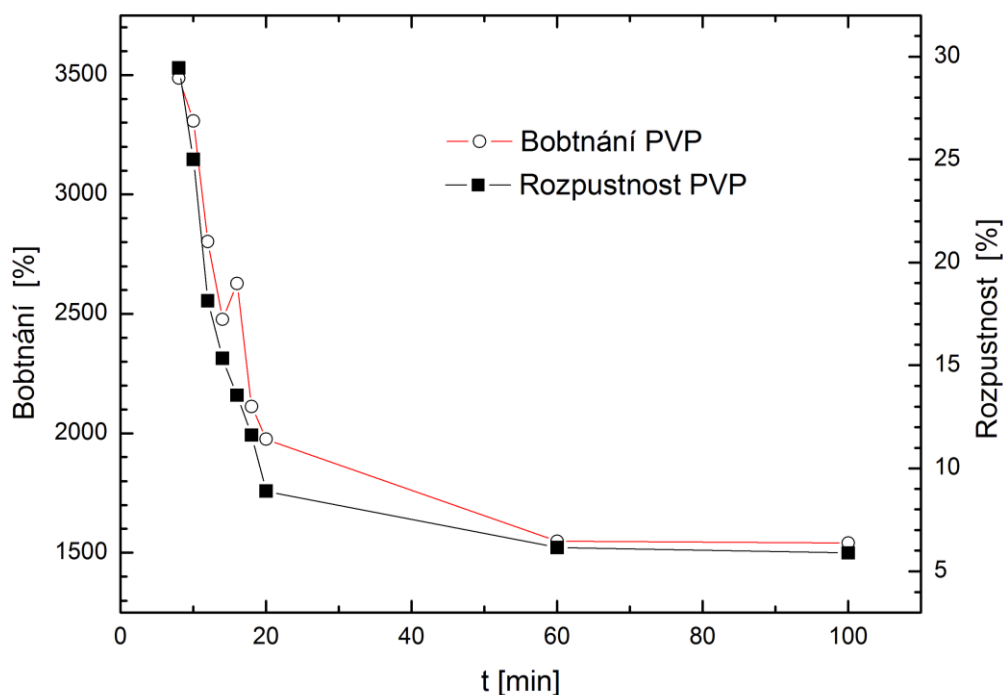
*Obrázek 7: Vada při výrobě PVP fólie s ukázkou shluku roztoku při sušení.*

## 5.2 Rozpustnost a bobtnání

Cílem této části práce bylo zjištění vztahu mezi dobou síťování a rozpustností fólie. Sledováním jsme zjistili, že rozpustnost PVP klesá se stoupajícím časem síťování, viz *Graf 1*. Zprvu velmi strmě, kdy pro časy 0 – 6 minut nebyly hodnoty měřitelné, ale s rostoucím časovým intervalem se rozpustnost ustaluje. Pro PVP fólie s 2 % DAS lze tak odhadnout ideální čas úplného zesíťování fólií, kdy mezi 20, 60 a 100 minutami nebyl již velký rozdíl v rozpustnosti, což bylo důležité pro následovná měření tahovými zkouškami a DSC, kdy byl pro všechny následující fólie stanoven čas síťování 60 minut.

U bobtnání lze dojít k obdobnému závěru jako při zkoumání vlivu délky síťování na rozpouštění, že čím více je fólie zesíťována, s rostoucí dobou síťování, tím méně absorbuje

rozpouštědlo. To se děje do určitého času sítování, který můžeme považovat za úplné zesíťování fólie, jelikož po jeho dosažení se hodnoty rozpustnosti ani bobtnání příliš neliší.



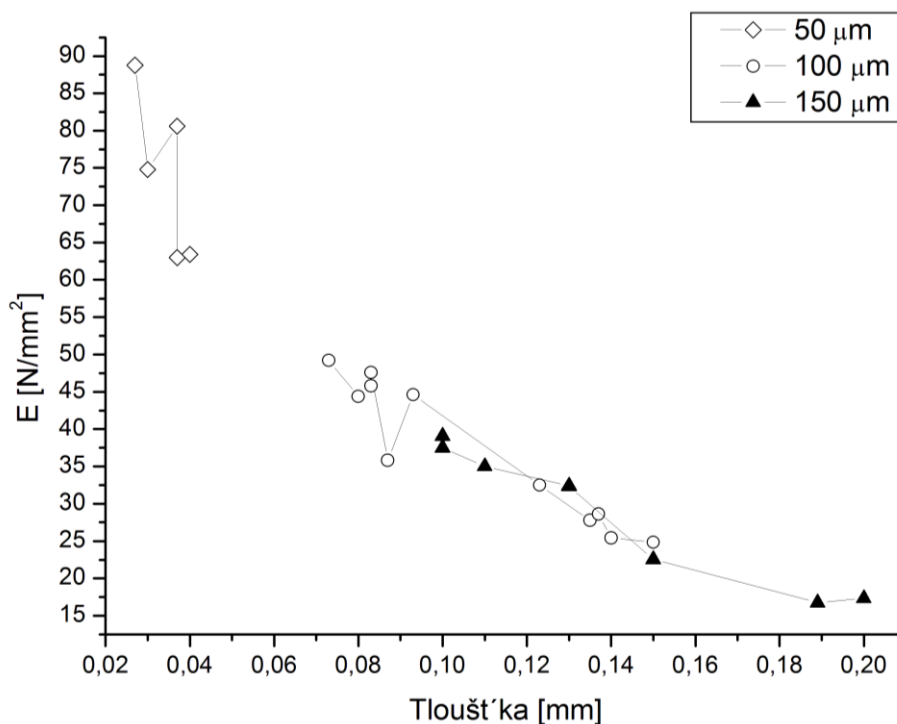
Graf 1: Rozpustnost a bobtnání PVP.

### 5.3 Tahové zkoušky

U homogenních PVP fólií o různé tloušťce byl měřen Youngův modul pružnosti, který nezávisí na rozměrech tělesa, ale pouze na jeho vlastnostech. Jedná se o materiálovou konstantu, a proto můžeme z naměřených dat usuzovat, že u PVP fólií Youngův modul závisí na tloušťce fólie, jelikož s různou tloušťkou se mění i vlastnosti. Tlustší fólie mohou obsahovat větší množství absorbované či nevysušené vody, která působí jako dobré změkčovadlo fólie, a proto se s tloušťkou fólie Youngův modul zmenšuje, viz *Tabulka 7* a *Graf 2*. Na přítomnost vody jako změkčovadla ve fólii lze také usuzovat z většího prodloužení v tahu, kdy fólie s větším obsahem změkčovadla dosahují obvykle vyšších hodnot.

Tabulka 6: Naměřené hodnoty pro různé tloušťky fólie.

Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]	E [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]	Prodloužení [%]
$45 \pm 19$	$69 \pm 18$	$4 \pm 2$
$104 \pm 18$	$37 \pm 7$	$11 \pm 7$
$157 \pm 26$	$23 \pm 5$	$13 \pm 10$



Graf 2: Závislost Youngova modulu na tloušťce fólie.

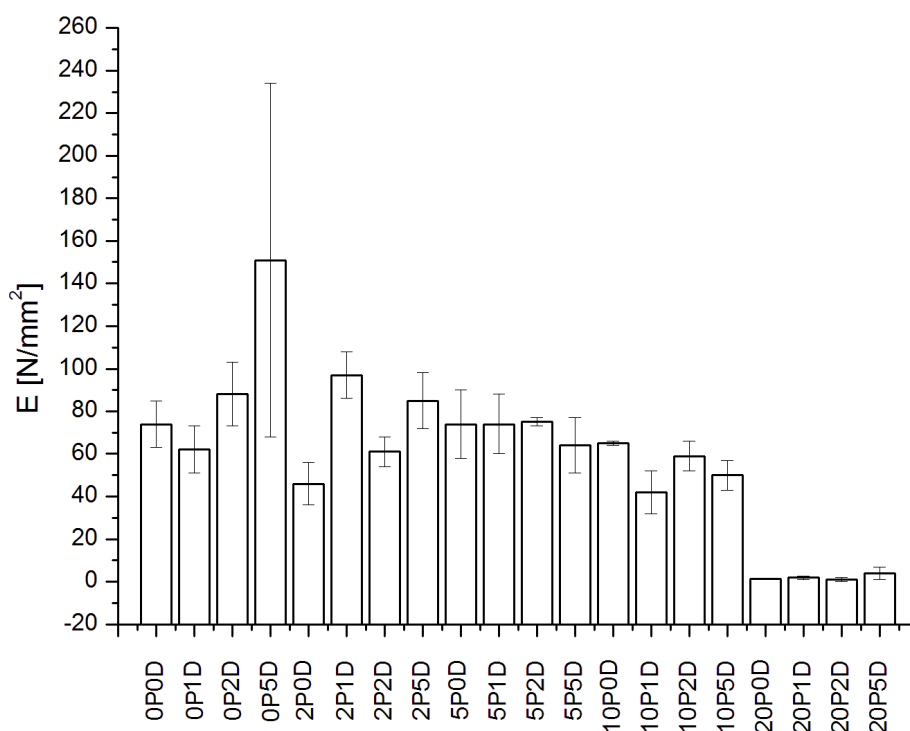
Při zkoumání závislosti Youngova modulu na složení fólií byly pozorovány velké směrodatné odchylky, které mohou být odůvodněny mikroprasklinami způsobenými při vysekávání, díky značné křehkosti fólií. Značnou část chybovosti nese i fakt, že u měřených fólií, jak již bylo zmiňováno, hraje důležitou roli i tloušťka měřeného materiálu. Mohlo by to být zapříčiněno větším obsahem vody, která může působit jako změkčovadlo a proto by mohly mít tlustší fólie tendenci snižovat Youngův modul.

Přídavek síťovacího činidla v PVP bez příměsi PEG by měl zvyšovat Youngův modul a přídavek změkčovadla bez přítomnosti DAS jej naopak snižovat. Tohle tvrzení nebylo z experimentálního hlediska potvrzeno. Hodnoty v *Tabulce 8*, pro lepší přehled graficky zpracovány v *Grafu 3*, vykazují sice vzrůstající tendenci, ale mají velký rozptyl a důvod pochybnosti v určování závěrů způsobuje příměs 1 % DAS, kde hodnota Youngova modulu, jako jediná poklesla, viz *Tabulka 8*, první řádek hodnot. V linii přídavků 2 % a 5 %

PEG došlo k velkému poklesu Youngova modulu a náhlému vzrůstu, viz *Tabulka 8*, první sloupec hodnot, což taky nepotvrzuje klesající tendenci. Výsledky měření jsou zatíženy velkou statistickou odchylkou způsobenou nejspíše nehomogenitou fólií, různou tloušťkou a vliv má i upnutí fólií do držáků, kdy se pokaždé nemusí podařit jejich kolmé usazení.

*Tabulka 7: Naměřené hodnoty Youngových modulů v závislosti na složení.*

Vzorek	E [N/mm <sup>2</sup> ]			
	0 % DAS	1 % DAS	2 % DAS	5 % DAS
0 % PEG	74 ± 11	62 ± 11	88 ± 15	151 ± 83
2 % PEG	46 ± 10	97 ± 11	61 ± 7	85 ± 13
5 % PEG	74 ± 16	74 ± 14	75 ± 2	64 ± 13
10 % PEG	65 ± 1	42 ± 10	59 ± 7	50 ± 7
20 % PEG	1,4 ± 0,3	1,8 ± 0,7	1 ± 1	4 ± 3



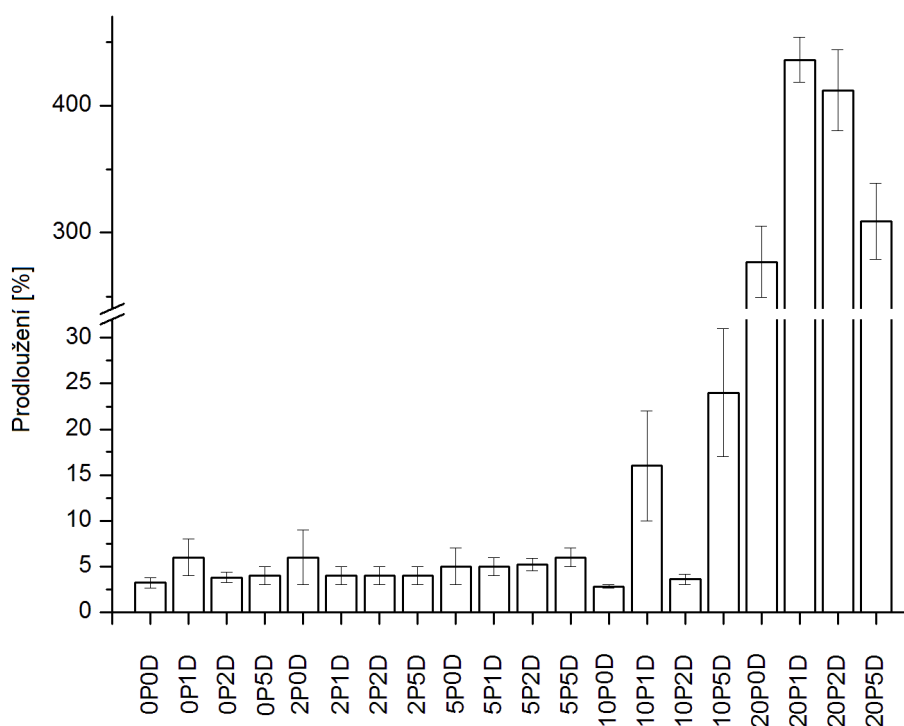
*Graf 3: Youngovy moduly fólií (zkratky viz kapitola 4.3, Tabulka 6).*

Na prodloužení fólií má vliv množství přidaného změkčovadla. Se zvětšujícím se množstvím by mělo růst procentuální prodloužení. Prodloužení fólií a jejich hodnoty se nachází v *Tabulce 9* a pro lepší představu v *Grafu 4*. Z poslední série měření, přídavek 20 %

PEG s DAS lze vyhodnotit pro tažnost jako nejlepší kombinaci PVP/PEG a 1 % DAS, kde by nižší hustota zesíťování nemusela v tak velkém měřítku bránit narovnávání polymerních řetězců, jako u vyšších koncentrací DAS. Určení optimálního poměru síťovacího činidla a změkčovadla na protažení fólií podle *Tabulky 9* a *Grafu 4* se zdá individuální u každé připravené fólie.

*Tabulka 8: Naměřené hodnoty prodloužení v závislosti na složení.*

Vzorek	Prodloužení [%]			
	0 % DAS	1 % DAS	2 % DAS	5 % DAS
0 % PEG	3,2 ± 0,6	6 ± 2	3,8 ± 0,6	4 ± 1
2 % PEG	6 ± 3	4 ± 1	4 ± 1	4 ± 1
5 % PEG	5 ± 2	5 ± 1	5,2 ± 0,7	6 ± 1
10 % PEG	2,8 ± 0,2	16 ± 6	3,6 ± 0,6	24 ± 7
20 % PEG	277 ± 28	436 ± 18	412 ± 32	309 ± 30



*Graf 4: Prodloužení PVP fólií do přetržení (zkratk viz kapitola 4.3, Tabulka 6).*

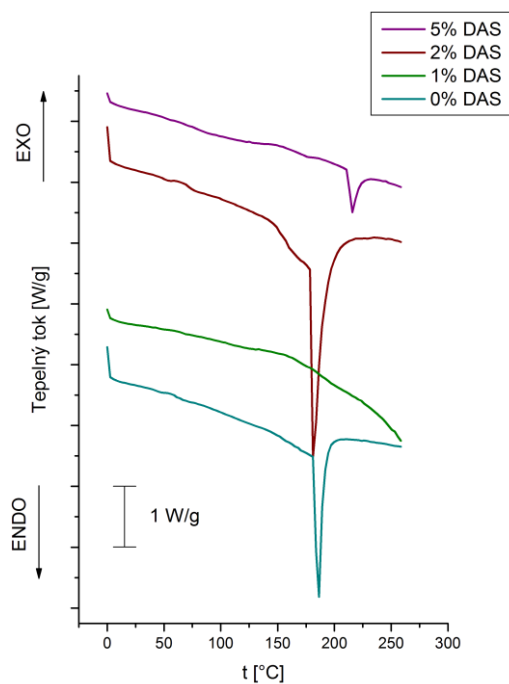
Odchyly u měření procentuálního prodloužení byly způsobeny taktéž nehomogenitou fólií a odlišnou tloušťkou, ale docházelo i k částečným natrhnutí fólií, kdy se fólie pře-

trhávaly na více místech, což způsobovalo větší délku protažení. U více zesíťovaných fólií naopak docházelo k lineárnímu lomu, častěji ale ke tříštivému rozpadu vzorku, což svědčí o křehkosti fólií.

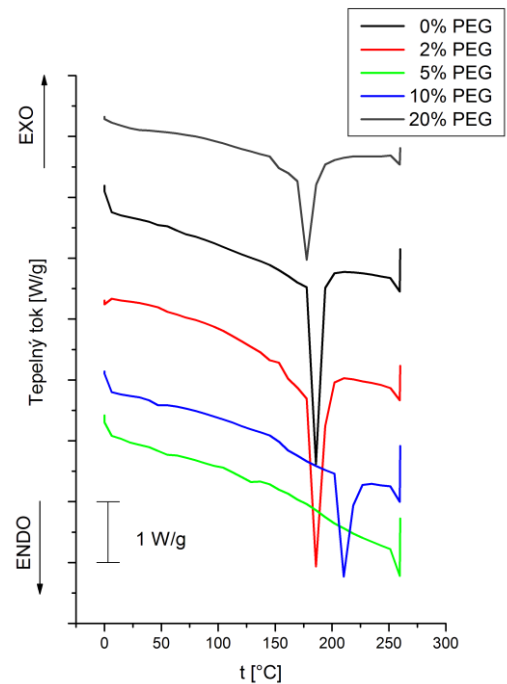
#### 5.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Pomocí DSC byla určována teplota skelného přechodu, avšak u fólií z PVP je to velmi obtížné, i když náznaky malých poklesů jsou na grafu patrné, hlavně z prvního měření ohřevu, nejspíše díky příliš malé hmotnosti vzorků nejsou polymerní řetězce dostatečně srovnány. Fólie z PVP mají velmi amorfní strukturu, a teploty krystalizace nejsou rozpoznatelné. U prvního cyklu ohřevu jsou u fólií patrné jediné dobře rozpoznatelné a viditelné píky v rozmezí teplot 150 – 250 °C (*Grafy 5 a 6*), poloha píků nevykazuje posun s měněným parametrem, které je možné spojovat s uvolněním vnitřního napětí. Tyto píky po opětovném ochlazení, kde nelze na křivce měření určit teplotu krystalizace kvůli amorfní struktuře polymeru, a následném zahřívání v třetím cyklu měření, se úplně vytrácí, což by mohlo naznačovat vhodnější uspořádání polymerních řetězců bez uvolňování vnitřního napětí při zahřívání. Tento jev by mohl mít vliv při samotné přípravě fólií, kdy by bylo vhodné je po usušení vystavit vyšším teplotám. Polohy píků by mohly záviset na pozici odběru měřicího materiálu z fólie a s rostoucím množstvím přidaného síťovacího činidla lze pozorovat snížení jeho plochy a intenzity.



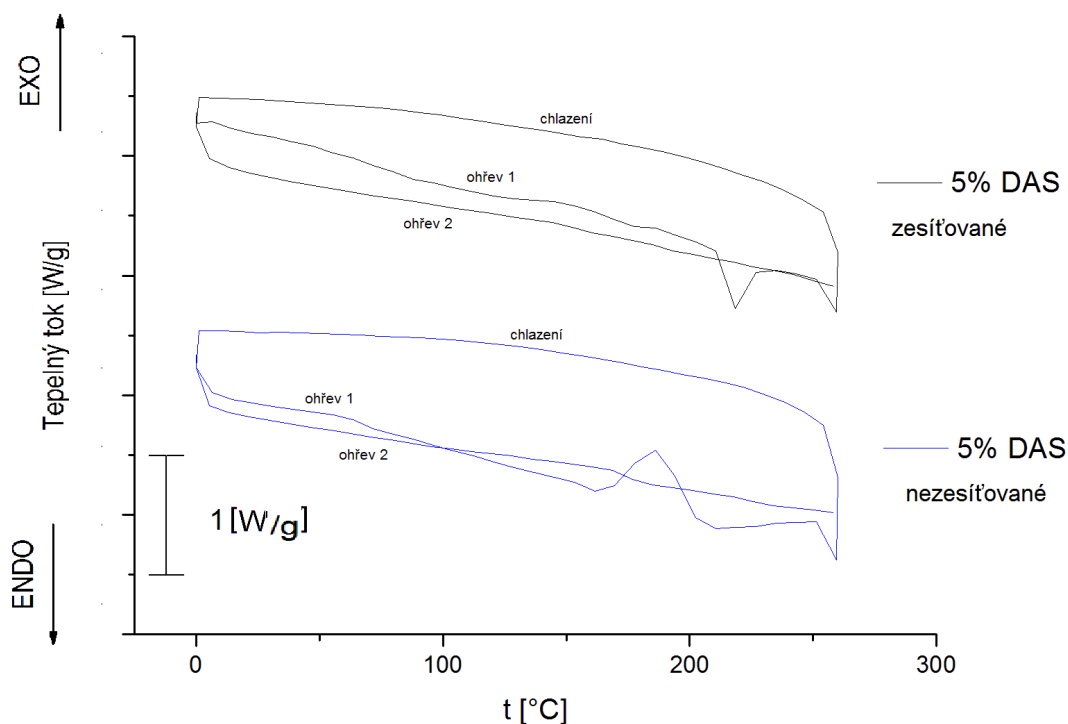


*Graf 5: DSC prvního ohřevu PVP/DAS.*



*Graf 6: DSC prvního ohřevu PVP/PEG.*

Endotermní píky na grafech naznačují, že by se mohlo jednat o teplotu tání, ale jelikož se připravovaly zesíťované i nezesíťované fólie a polymer je amorfní, teplota tání by se v grafu neměla vyskytovat. Proto bylo provedeno ještě dodatečné měření ke srovnání zesíťované a nezesíťované fólie UV zářením s 5 % DAS (*Graf 7*), kdy jsme došli k závěru, že u nezesíťované fólie se projevil exotermní pík při 186 °C, před endotermním píkem fólie nezesíťované, který by měl naznačovat teplotu síťování (curing temperature), resp. kompenzovat energii vnitřního napětí.



Graf 7: DSC zesíťované a nezesíťované fólie z roztoku PVP a 5 % DAS.

Při srovnávání změn teplot skelného přechodu jsme dosáhli zajímavých výsledků jejich poklesů s rostoucím přídávkem změkčovadla a naopak nárůst se zvětšujícím se přídávkem síťovacího činidla. Některé hodnoty nebylo možno z grafu odečíst, proto nejsou v tabulce zohledněny (označeny ND).

Tabulka 9: Změny teploty skelného přechodu.

Vzorek	T <sub>g</sub> [°C]			
	0 % DAS	1 % DAS	2 % DAS	5 % DAS
0 % PEG	63	69	70	80
2 % PEG	60	ND	49	50
5 % PEG	ND	ND	ND	48
10 % PEG	40	41	43	47
20 % PEG	18	ND	ND	ND
ND – not detected				

## ZÁVĚR

Na základě zadání bakalářské práce byla provedena příprava PVP fólií jak čistých, bez přídavku aditivních chemikálií, tak s přídavkem DAS a PEG. Příprava byla provedena rozpouštěním PVP a smícháním s výše jmenovanými chemikáliemi. V případě DAS bylo nutností postup přípravy situovat do temného prostředí bez přístupu UV záření a výsledné roztoky byly lity na PP formu. Jako tloušťka fólií byla vybrána 50  $\mu\text{m}$  a dle toho byly uzpůsobeny jednotlivé navážky PVP, změkčovadla a síťovacího činidla.

Analýzou rozpustnosti na délce času síťování byla určena optimální doba síťování, po kterou se nechávali síťovat všechny ostatní fólie s obsaženým DAS. Tento výzkum byl prováděn rozpouštěním fólie s různou hustotou zesíťování ve vodě s výsledkem, že po jedné hodině síťování a v časech nastávajících měly fólie již takřka konstantní rozpustnost i absorpci vody. Bylo zjištěno, že následně zesíťované fólie nevykazují takovou křehkost jako fólie čistého PVP a z podložky jsou snadněji odnímatelné, i když jsou neustále dosti křehké. Výsledné fólie s obsahem DAS vykazovaly bronzové zbarvení, které tmavlo s rostoucí koncentrací síťovacího činidla. Fólie pouze ze samostatného PVP jsou tvrdé a křehké, fólie s přídavkem změkčovadla jsou čiré a měkké.

Tahovými zkouškami lze zjistit nehomogenitu připravených fólií. Jejich vlastnosti závisí na pozici vyseknutého měřeného materiálu z plochy fólie. Nicméně z měření lze usuzovat závěry, že přidáváním DAS do PVP se zvyšuje Youngův modul, přidáváním PEG do PVP se naopak snižuje Youngův modul a hodnoty kombinací těchto příměsí jsou mezi čistou linií síťovadla a čistou linií změkčovadla. Vzorek s nejlepšími vlastnostmi nebyl nalezen, jelikož není znám ideální poměr mezi tuhostí a procentuálním protažením fólií, což záleží na následném praktickém použití připravovaného materiálu. V určování prodloužení při přetržení bylo zjištěno, že síťovací činidlo má velký vliv na soudržnost fólie a pro různé koncentrace změkčovadla je individuální množství síťovadla.

Diferenciální skenovací kalorimetrie odhalila posun teplot skelného přechodu. Zvýšená koncentrace PEG snižuje teplotu skelného přechodu, zvýšená koncentrace DAS zvyšuje teplotu skelného přechodu. Byla potvrzena vysoce amorfní struktura polymeru, bez náznaků teplot krystalizace a potvrzeno zesíťování fólií.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] International Union of Pure and Applied Chemistry, “*List of Standard Abbreviations (Symbols) for Synthetic Polymers and Polymer Materials 1974*”, Pure Appl. Chem. 40, 473 - 491, London 1974.
- [2] BENEŠ, M., ČELEFÍN, P., KAHOVEC, J. KOTAS, J., KRATOCHVÍL, P. *Používání zkratk pro názvosloví polymerních látek*. Chemické listy 90, 1996, s. 119 – 120, podle: *Compendium of Macromolecular Nomenclature*, Blackwell Scientific Publication, Oxford 1991, s. 157 – 159.
- [3] SULLIVAN, S. P. *Polymer microneedles for transdermal delivery of biopharmaceuticals*, Georgia institute of Technology, 2009. Dostupné z WWW: <[http://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/33873/sullivan\\_sean\\_p\\_200905\\_phd.pdf;jsessionid=F8A4B4DCF46EF1FFA323D5C22744701F.smart2?sequence=1](http://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/33873/sullivan_sean_p_200905_phd.pdf;jsessionid=F8A4B4DCF46EF1FFA323D5C22744701F.smart2?sequence=1)>
- [4] BÜHLER, V. *Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals, Povidone, Crospovidone and Copovidone*, Berlín: Springer, 2005, ISBN 3-540-23412-8.
- [5] *Green chemistry in teaching laboratory* [online], [Cit. 2. 4. 2011]. Dostupný z WWW: <[http://web.njit.edu/~mitra/green\\_chemistry/EXP\\_2.htm](http://web.njit.edu/~mitra/green_chemistry/EXP_2.htm)>.
- [6] ROBINSON, B. V., SULLIVAN, F. M., BORZELLECA, J. F., SCHWARZS, L. *PVP – A Critical Review of the Kinetics and Toxicology of Polyvinylpyrrolidone (Povidone)*, G.B.: Lewis Publishers, 1990, ISBN 0-87371-288-9.
- [7] LEWIS, R. J., Sr. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary (15th Edition)*.. John Wiley & Sons, 2007, Dostupný z WWW: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=2822&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2822&VerticalID=0)
- [8] BASF, Chemical company. *PVP and more...* [online], [Cit. 21. 3. 2011]. Dostupný z WWW: <[http://www.luvitec.com/portal/load/fid332993/BASF%20-%20PVP%20and%20more\\_2009\\_Brochure.pdf](http://www.luvitec.com/portal/load/fid332993/BASF%20-%20PVP%20and%20more_2009_Brochure.pdf)>.
- [9] O'NEIL, M. J. et al. *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals (14th Edition - Version 14.7)*. Merck Sharp & Dohme Corp., a subsidiary of Merck & Co., Inc.. (2006, 2011). Dostupný z WWW:< [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=1863&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1863&VerticalID=0)>
- [10] HAAF, F., SANNER A., STRAUB F. *Polymer of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, characterization and Uses*, Polymer Journal 1885, v. 17, s. 143 – 152.

- [11] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A. *Polymer handbook. 4th ed.* New York; [Chichester]: Wiley - Interscience, 2004. 2 v. ISBN 0471479365.
- [12] WYPYCH, G. *Handbook of plasticizers*, ChemTech Publishing, Toronto, 2004, ISBN 1-895198-29-1.
- [13] KULSHRESHTHA, A. K., VASILE, C. *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Volumes 1-4, Smithers Rapra Technology 2002. Dostupné z WWW: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=2219&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2219&VerticalID=0)
- [14] *Chemindustry Polyethylene Glycol* [online], [Cit. 20. 3. 2011]. Dostupný z WWW: [http://chemindustry.ru/Polyethylene\\_Glycol.php](http://chemindustry.ru/Polyethylene_Glycol.php)
- [15] FELDSTEIN, M. M., KUPTSOV, S. A., SHANDRYUK, G. A., PLATÉ, N. A. *Relation of glass transitiv temperature to the hydrogen – boxing degrese and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxy – containing plasticizer. Part 1. Effects of hydroxyl group number in plasticizer molecule*, Polymer 42, 2001, s. 971 – 979. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100004456>>
- [16] FELDSTEIN, M. M., KUPTSOV, S. A., SHANDRYUK G. A., PLATÉ N. A. *Relation of glass transitiv temperature to the hydrogen – boxing degrese and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxy – containing plasticizer. Part 2. Effects of poly(etylene glykol) chain length*, Polymer 42, 2001, s. 981 – 990. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100004390>>
- [17] JONES S. A., MARTIN G. P., ROYALL P. G., BROWN M. B. *Biocompatible Polymer Blends: Effects of Physical Processing on the Molecular Interaction of Poly(vinylalcohol) and Poly(vinyl pyrrolidone)*, Department of Pharmacy, King's College London, Stamford Street, London SE1 9NH, United Kingdom 2005.
- [18] LU, J., NGUYEN, Q., ZHOU, L. Z., XU, B. H., PING, Z. H. *Study of the Role of Water in the Transport of Water and THF Through Hydrophilic Membranes by Pervaporation*. Journal of Membrane Science, 2003 DEC 1, Vol.226(1-2), P.135-143. 2003, vol. 226, no. 1-2 s. 135-2),. ISSN:0376-7388.
- [19] CHEN, N., HONG, L. *Surface phase morfology and composition of the casting film sof PVDF-PVP blend*. Department of Chemical and Enviromental Engineering, National University of Singapore, Polymer 43, 2002, s. 1429 – 1436.

- [20] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 053. ISBN 80-7080-617-6.
- [21] Li, Z., Li, Y., QIAN, X. F., YIN, J., ZHU, Z. K. *A simple method for selective immobilization of silver nanoparticles*. Applied Surface Science, 250, 1-4, 2005, s. 109 - 116, ISSN 0169-4332.
- [22] ILEGBUSI, O. J., SONG, H., CHAKRABARTI, R. *Biocompatibility and conductometric property of sol-gel derived ZnO/PVP nanocomposite biosensor film*, Journal of Bionic Engineering 7 Suppl., 2010, s. 30 – 35. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1672652909602146>>
- [23] KUMAR, M., PATHAK, A., SINGH, M., SINGLA, M. L. *Fabrication of Langmuir–Blodgett film from Polyvinylpyrrolidone stabilized NiCo alloy nanoparticles*. Thin Solid Films 519, 2010, s. 1445 – 1451.
- [24] WYPYCH, A. *Plasticizers Database (2nd Electronic Edition)*, ChemTec Publishing 2004. Dostupné z WWW: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=976&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=976&VerticalID=0)
- [25] FLICK, E. W. *Cosmetics Additives - An Industrial Guide..* William Andrew Publishing/Noyes 1991, Dostupné z WWW: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=581&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=581&VerticalID=0)
- [26] ASH, M., ASH, I. *Handbook of Food Additives (3rd Edition)*. Synapse Information Resources 2008. Dostupné z WWW: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=2192&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2192&VerticalID=0)
- [27] ASH, M., ASH, I. *Handbook of Preservatives*. Synapse Information Resources 2009, Dostupné z WWW: [http://www.knovel.com/web/portal/browsedisplay?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=2978&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browsedisplay?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2978&VerticalID=0)
- [28] LEWIS, R. J., Sr. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary (15th Edition)*, John Wiley & Sons (2007). Dostupné z WWW: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=2822&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2822&VerticalID=0)
- [29] SIONKOWSKA, A., WISNIEWSKI, M., KACZMAREK, H., SKOPINSKA, J., CHEVALLIER, P., MANTOVANI, D., LAZARE, S., TOKAREV, V. *The Influence of UV Irradiation on Surface Composition of Collagen/PVP Blended Films*. Applied Surface Science, 2006, vol. 253, no. 4, p. 1970-1977

- [30] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. 537 s. ISBN 8085920727.
- [31] ALGER, M. *Polymer science dictionary : 2nd ed.*. London : Springer, 1989. 196 s. Dostupné z WWW: <[http://books.google.cz/books?id=OSAaRwBXGuEC&pg=PA196&lpg=PA196&dq=Fikentscher+parametr&source=bl&ots=wUDs40-IDt&sig=SjO7rmO\\_mw7VXa-DPaRddatLcs8&hl=cs&ei=eJTnTYOmMMaEOuOzkNYJ&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=2&ved=0CCEQ6AEwAQ#v=onepage&q&f=false](http://books.google.cz/books?id=OSAaRwBXGuEC&pg=PA196&lpg=PA196&dq=Fikentscher+parametr&source=bl&ots=wUDs40-IDt&sig=SjO7rmO_mw7VXa-DPaRddatLcs8&hl=cs&ei=eJTnTYOmMMaEOuOzkNYJ&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=2&ved=0CCEQ6AEwAQ#v=onepage&q&f=false)>. ISBN 1851662200.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

AIBN	Azobisisobutyronitril
CAS	Chemical abstracts service
CPM	Centrum polymerních materiálů
DAS	Tetrahydrát disodné soli 4,4'-diazidostilben-2,2'-disulfonové kyseliny
DMF	Dimethylformamid
DMPEG	Dimethylpolyetylen glykol
DP	German Patent
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
E	Youngův modul
ENDO	Endotermický
EXO	Exotermický
Hm. %	Hmotnostní procenta
Mr	Molární hmotnost
$\eta$	Dynamická viskozita
ND	Not detected
NVP	N-vinyl-2-pyrrolidon
PEG	Polyetylen glykol
PEO	Polyethylenoxid
POE	Polyoxiethylen
PP	Polypropylen
PPVP	Polyvinylpolypyrrolidon
PVA	Polyvinylalkohol
PVDF	Polyvinylidendifluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon



SOR	Radikálový anion superoxidu
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
USP	U. S. Patent
UV	Ultra violet

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obrázek 1: Monomer a polymer PVP. [6].....</i>	12
<i>Obrázek 2: Reppeho syntéza PVP. [6].....</i>	14
<i>Obrázek 3: Reakční mechanismus radikálové polymerace PVP ve vodě. [4] .....</i>	14
<i>Obrázek 4: Reakční mechanismus radikálové polymerace PVP v alkoholu. [4].....</i>	15
<i>Obrázek 5: Mechanismus síťování pomocí DAS. [18].....</i>	22
<i>Obrázek 6: Postupné síťování PVP s překryvem (nahore) a ukázka nezesíťovaných fólií (dole). .....</i>	32
<i>Obrázek 7: Vada při výrobě PVP fólie s ukázkou shluku roztoku při sušení. ....</i>	32

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1: Produkty průmyslové výroby PVP a jejich vlastnosti. [8].....</i>	16
<i>Tabulka 2: Obecné vlastnosti PVP. [11] .....</i>	16
<i>Tabulka 3: Rozpouštědla PVP. [6] .....</i>	17
<i>Tabulka 4: Navážky připravených roztoků pro první sérii fólií.....</i>	28
<i>Tabulka 5: Navážky PEG a DAS pro roztoky k přípravě fólií. ....</i>	29
<i>Tabulka 6: Naměřené hodnoty pro různé tloušťky fólie. ....</i>	34
<i>Tabulka 7: Naměřené hodnoty Youngových modulů v závislosti na složení. ....</i>	35
<i>Tabulka 8: Naměřené hodnoty prodloužení v závislosti na složení.....</i>	36
<i>Tabulka 9: Změny teploty skelného přechodu. ....</i>	39

**SEZNAM GRAFŮ**

<i>Graf 1: Rozpustnost a bobtnání PVP.</i> .....	33
<i>Graf 2: Závislost Youngova modulu na tloušťce fólie.</i> .....	34
<i>Graf 3: Youngovy moduly fólií (zkratky viz kapitola 4.3, Tabulka 6).</i> .....	35
<i>Graf 4: Prodloužení PVP fólií do přetržení (zkratky viz kapitola 4.3, Tabulka 6).</i> .....	36
<i>Graf 5: DSC prvního ohřevu PVP/DAS.</i> .....	38
<i>Graf 6: DSC prvního ohřevu PVP/PEG.</i> .....	38
<i>Graf 7: DSC zesíťované a nezesíťované fólie z roztoku PVP a 5 % DAS.</i> .....	39