

Využití méně toxických rozpouštědel pro výrobu vláknenných vrstev z polyuretanu

Diplomová práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

N0723A270001 Textilní inženýrství

Bc. Lucie Petříková

Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů





Zadání diplomové práce

Využití méně toxických rozpouštědel pro výrobu vláknenných vrstev z polyuretanu

Jméno a příjmení: Bc. Lucie Petříková
Osobní číslo: T19000053
Studijní program: N0723A270001 Textilní inženýrství
Zadávající katedra: Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů
Akademický rok: 2020/2021

Zásady pro vypracování:

1. Studium literatury na dané téma
2. Zpracování rešerše
3. Výroba polyuretanových vrstev
4. Zhodnocení experimentu
5. Diskuze, závěr

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace
40-60 dle potřeby
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. McMurry, J.. Organická chemie. V Brně: VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-7080-637-1.
2. Brown P., Stevens K.. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles. 2007, ISBN 9781845691059.
3. Lukáš D., Sarkar A., Martinová L., Vodsedálková K., Lubasová D., Chaloupek J., Pokorný P., Mikeš P., Chvojka J., Komárek M.. Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of twenty-first century), Textile Progress, 41 (2009), 59-140, ISSN 0040-5167, ISBN-13:978-0-415-55823-5.

Vedoucí práce:

Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání práce:

1. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání: 28. května 2021

doc. Ing. Vladimír Bajzík, Ph.D.
děkan



Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

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

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

27. dubna 2021

Bc. Lucie Petříková

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala všem, kteří mi pomohli v realizaci mé diplomové práce. Zejména děkuji vedoucímu práce Ing. Jiřímu Chvojkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady poskytnuté při zpracování této práce. Poděkování patří také firmě Elmarco s.r.o. za poskytnutí zázemí pro experimentální část, a také všem jejím zaměstnancům, kteří mi byli nápomocní. Na závěr bych chtěla vyjádřit velké díky své rodině a přátelům, kteří mi byli podporou po celou dobu mého studia.

Anotace

Diplomová práce se zaměřuje na možnosti využití méně toxických rozpouštědel při výrobě polyuretanových vlákných vrstev metodou elektrostatického zvlákňování. V teoretické části práce je popsána problematika elektrostatického zvlákňování, teorie rozpustnosti a toxicity rozpouštědel. V části experimentální jsou pak popsány testy zvlákňování z roztoků polyuretanu s méně toxickými rozpouštědly a vyhodnocení vyrobených vlákných vrstev.

Klíčová slova: polyuretan, elektrostatické zvlákňování, nanovlákná, méně toxická rozpouštědla, N,N-dimethylformamid

Annotation

The diploma thesis focuses on the possibilities of using less toxic solvents in the production of polyurethane fiber layers by electrospinning. The theoretical part describes the issues of electrospinning, solubility theory and toxicity of solvents. Electrospinning tests from polyurethane solutions with less toxic solvents and evaluation of the produced fiber layers are described in experimental part.

Key words: polyurethane, electrospinning, nanofibers, low-toxic solvents, N,N-dimethylformamide

Obsah

Úvod	12
1 Rešeršní část.....	13
2 Teoretická část	16
2.1 Historie elektrostatického zvlákňování.....	16
2.2 Elektrostatické zvlákňování	17
2.3 Parametry ovlivňující zvlákňování	19
2.3.1 Vlastnosti roztoku	19
2.3.2 Parametry procesu.....	21
2.3.3 Vliv prostředí.....	22
2.4 Průmyslové podmínky	22
2.5 Polymerní látky	24
2.5.1 Klasifikace polymerů	24
2.5.2 Termické chování polymerů.....	26
2.6 Polyuretany	27
2.6.1 Vlastnosti polyuretanů	28
2.6.2 Použití polyuretanů	29
2.6.3 Elektrostaticky zvlákňovaná polyuretanová vlákna.....	29
2.6.4 Recyklace polyuretanů	30
2.7 Rozpouštědla polymerních látek	31
2.7.1 Parametry rozpouštědel.....	32
2.7.2 Toxicita rozpouštědel	34
2.7.3 Teorie rozpustnosti.....	36

2.7.4	Rozpouštědla pro tvorbu polyuretanových nanovláken.....	40
2.7.5	Low-toxic rozpouštědla pro polyuretany	42
2.7.6	Další vybraná low-toxic rozpouštědla.....	46
2.7.7	Aditiva	47
3	Experimentální část	48
3.1	Použité materiály	49
3.1.1	Elastollan 1190A.....	49
3.1.2	Rozpouštědla	49
3.2	Použité metody	50
3.3.	Statistické zpracování	52
3.4	Optimalizace vrstev s využitím DMF	53
3.4.1	Parametry stroje	53
3.4.2	Parametry roztoku.....	54
3.5	Výroba vrstev s využitím méně toxických rozpouštědel	56
3.5.1	Testy rozpustnosti.....	56
3.5.2	Příprava roztoků.....	57
3.5.3	Testy zvláknování	58
3.5.4	Optimalizace procesu s méně toxickými rozpouštědly	66
4	Vyhodnocení	71
5	Závěr	75
6	Seznam použité literatury	77
	Seznam obrázků	82
	Seznam tabulek	84
	Seznam grafů.....	85

Seznam příloh..... 86

Seznam použitých symbolů a zkratk

AC electrospinning	střídavé elektrostatické zvlákňování
aj.	a jiné
apod.	a podobně
CPME	cyklopentyl methyl ether
ČSN	české technické normy
DC electrospinning	stejnoseměrné elektrostatické zvlákňování
DMAc	dimethylacetamid
DMF	N,N-dimethylformamid
DMI	dimethyl isosorbid
DMSO	dimethylsulfoxid
E	kohezní energie
EtAC	ethyl acetát
FIT	teplota vzplanutí
GVL	gamma-valerolactone
HSP	Hansenovy parametry rozpustnosti
IS	interval spolehlivosti
Kč	Koruna česká
kg	kilogram
kPa	kilopascal
kV	kilovolt
l	litr
LC	smrtná koncentrace
LD	smrtná dávka
m ²	metr čtverečný
MEK	methyl ethyl keton
mg	miligram
min.	minuta

mm	milimetr
NIOSH	Americký národní institut pro bezpečnost při práci
nm	nanometr
NS	Nanospider™
ppm	miliontina celku
RED	rozdíl relativní energie
s	sekunda
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
s_x	směrodatná odchylka
s_x^2	rozptyl
TEAB	tetraethylammonium bromide
T_f	teplota tečení
T_g	teplota skelného přechodu
THF	tetrahydrofuran
T_m	teplota tání
tzv.	takzvaný
v	variační koeficient
\bar{x}	průměr
μS	mikrosiemens

Úvod

Chemická rozpouštědla tvoří přibližně 80% celkového objemu chemikálií používaných v mnoha důležitých chemických procesech, zejména při jemné chemické výrobě. Tato rozpouštědla jsou z velké části těkavé organické sloučeniny z ropných zdrojů, které s sebou nesou několik zdravotních a environmentálních rizik. Těkavé organické sloučeniny jsou například hlavní složkou produkce smogu v městském prostředí. V posledních letech proto dochází ke snaze nahradit mnoho toxičtějších rozpouštědel méně toxickými alternativami [4].

U polárních aprotických rozpouštědel methylypyrrolidonu, dimethylacetamidu a N,N-dimethylformamidu se kvůli jejich nebezpečným toxikologickým vlastnostem očekávají restriktce ze stran nadnárodních úřadů. Všechny tři látky jsou kategorizovány jako látky vzbuzující mimořádné obavy podle evropských právních předpisů o chemických látkách REACH. Cílem je zajistit, aby použití těchto rozpouštědel bylo postupně omezováno a rozpouštědla byla nahrazována méně nebezpečnými látkami [5].

Kromě předpokladu možných restrikcí se také mnoho firem postupně zavazuje k omezení své environmentální stopy a ochraně životního prostředí. Proto je hledání méně toxických alternativ konvenčních rozpouštědel stále aktuálnějším tématem. Tato diplomová práce je zaměřena na možné nahrazení N,N-dimethylformamidu při výrobě polyuretanových vlákenných vrstev. Rešeršní část je zaměřena na aktuální trendy a vývoj v oblasti použití alternativních zelených rozpouštědel. V teoretické části jsou shrnuty poznatky k elektrostatickému zvlákňování, teorii rozpustnosti a rozpouštědlům samotným. V experimentální části jsou pak shrnuty experimenty s méně toxickými rozpouštědly při elektrostatickém zvlákňování, vyhodnocení vzniklých vlákenných vrstev a jejich porovnání s vrstvami vyrobenými s použitím N,N-dimethylformamidu.

1 Rešeršní část

V této části diplomové práce jsou shrnuty poznatky a výsledky z několika odborných studií a článků. Témata těchto prací se alespoň částečně zabývají tematikou zadanou pro tuto diplomovou práci a mohou přiblížit čtenáři současný vývoj dané problematiky. Tato rešerše je zpracována za účelem zjištění současné problematiky využívání N,N-dimethylformamidu a vývoje v oblasti využívání méně toxických rozpouštědel v procesu elektrostatického zvlákňování. Výzvou v této oblasti je nalezení takového rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel, které bude méně toxické, jak pro exponované pracovníky, tak pro životní prostředí. Hledaná rozpouštědla, která by mohla nahradit N,N-dimethylformamid by zároveň měla být komerčně dostupné a také mít vhodné vlastnosti pro využití při procesu elektrostatického zvlákňování.

Byrne *et al.* [6] se ve své publikaci věnují s ohledem na předpokládané budoucí evropské zakázky některých rozpouštědel, mezi něž patří i N,N-dimethylformamid, jejich možnému nahrazení. Jedním z možných směrů je využití rozpouštědel, která jsou chemicky a strukturálně podobná, ale je pravděpodobné, že by mohla představovat stejné nebezpečí v oblasti životního prostředí, zdraví a bezpečnosti jako rozpouštědla nahrazována. Autoři článku se tedy zabývají nahrazením toxických konvenčních rozpouštědel rozpouštědly zelenými, především pak nástroji, které mohou pomoci při výběru méně toxických rozpouštědel. Autoři této práce se zabývali především vyhodnocení několika dostupných průvodců výběrem rozpouštědel, které by měli sloužit jako nástroj pro výběr méně toxických alternativ používaných rozpouštědel. Jako největší problém současných průvodců výběrem rozpouštědel je jejich obecnost. Bez ohledu na typ průvodce výběrem rozpouštědel, tyto nástroje stále nejsou schopny řídit výběr rozpouštědla pro konkrétní aplikace. Dle autorů bude budoucnost výběru rozpouštědel vyžadovat výzkum v oblasti nástrojů specifických pro aplikaci.

Lv *et al.* [7] se ve své práci zabývají možnostmi ekologičtějšího procesu elektrostatického zvlákňování. Současné výzkumy se věnují především využití biodegradabilních polymerních materiálů či elektrostatickému zvlákňování bez rozpouštědel. Autoři zdůrazňují důležitost výzkumu použití zelených rozpouštědel při elektrostatickém zvlákňování, ať už z důvodu bezpečnosti a životního prostředí, nebo z důvodu potencionálních biologických aplikací. Mezi nejslibnější zelené rozpouštědlo je dle autorů řazena voda a její využití při zvlákňování z vodných roztoků. Pouze malé množství polymerních látek je však možné elektrostaticky zvlákňovat z vodných roztoků.

Dle Sherwood *et al.* [8] je CyreneTM jedním z mála zelených rozpouštědel s potenciálem nabídnout alternativu k tradičním dipolárním aprotickým rozpouštědlům, mezi které se řadí i N,N-dimethylformamid. Autoři k tomuto přesvědčení došli především na základě porovnání polarit a Hansenových parametrů rozpustnosti CyreneTM a vybraných dipolárních rozpouštědel.

Dalším zeleným rozpouštědlem, které by v budoucnu mohlo nahradit některá toxická rozpouštědla, je dle práce Tundo *et al.* [9] dimethyl isosorbid. Podle autorů by toto rozpouštědlo syntetizované z kukuřičného škrobu mohlo nahradit restrikcemi ohrožená rozpouštědla N,N-dimethylformamid a N,N-dimethylacetamid.

Shen *et al.* [10] ve svém článku popisují, že γ -valerolactone je zelené rozpouštědlo, které by mohlo nahradit toxická rozpouštědla jako methylpyrrolidon či N,N-dimethylformamid. Výsledky experimentu zároveň ukazují, že γ -valerolactone lze použít také jako účinné reakční médium pro radikálovou polymeraci. Zmíněné potvrzuje směr vývoje v omezování toxických rozpouštědel ve všech oblastech chemického světa.

Z rešerše literatury vyplývá, že v posledních letech došlo k posunu ve snaze nahradit mnoho toxičtějších rozpouštědel méně toxickými alternativami. V elektrostatickém zvlákňování však využití méně toxických rozpouštědel nebylo příliš popsáno. Nedostatek informací o využití zelených rozpouštědel v elektrostatickém zvlákňování může být spojen s faktem, že většina zelených rozpouštědel má vysokou hodnotu bodu varu. Pro elektrostatické zvlákňování může být vysoký bod varu rozpouštědla problematický, jelikož může vést k ukládání nedostatečně vyschlého produktu na kolektor.

2 Teoretická část

2.1 Historie elektrostatického zvlákňování

První zmínky o studiu jevů spojených s elektrickým zvlákňováním pochází již z počátku 17. století, kdy William Gilbert popsal ve své práci zjištění, že tvar kapky vody je deformován do kuželovitého tvaru, když se k ní přiblíží elektricky nabitě těleso. Podobný jev můžeme pozorovat u současné technologie electrospinningu [3].

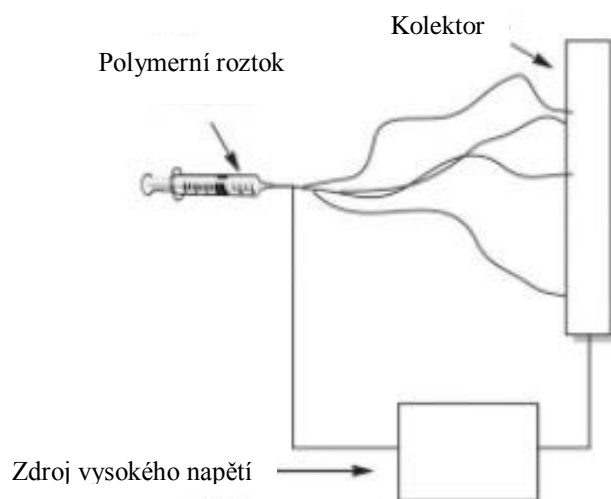
Vlivem elektrického pole na kapaliny se později zabývali další vědci. V roce 1747 provedl Abbé Nollet experiment s elektrosprejem, když demonstroval, jak se nabitý proud kapaliny rozpadá na aerosol. Chováním nabitých kapiček se později zabýval také lord Rayleigh, jehož práce objasnila jevy elektrohydrodynamických nestabilit. Kolem roku 1887 Charles V. Boys uvedl, že vlákna lze získat z viskoelastické kapaliny v přítomnosti vnějšího elektrického pole. Boys sestavil aparaturu sestávající se z izolované misky připojené k elektrickému napájení [3], [11].

Roku 1902 byly podány dva patenty na elektrostatické zvlákňování od Johna Cooleyho a Williama Mortona. Teorie makromolekul nebyla v té době ještě formulována, proto Morton pracoval s kapalinami, které označoval jako „kompozitní“ tekutiny. Dalším významným jménem v historii elektrostatického zvlákňování je Anton Formhals. Autor podal roku 1934 patent, který popisoval výrobu nanovlákněné příze za působení elektrického pole. Mezi lety 1964 až 1969 se Taylor věnoval studii změny tvaru polymerního roztoku nebo kapky taveniny pod vlivem silného elektrického pole. Taylor zjistil, že jak se síla elektrického pole zvyšovala, sférická kapka se postupně vyvinula do kužele (nyní běžně označovaného jako Taylorův kužel) a z vrcholu vytrysknul paprsek kapaliny [3], [12].

Na začátku 90. let 20. století týmy vedené Renekerem a Rutledgeem prokázaly, že elektrostaticky zvlákňovat do nanovláken lze mnoho různých organických polymerů, což oživilo zájem o tuto technologii. Následovaly další studie a vývoj metod elektrostatického zvlákňování, ale žádná nevedla k výrobě nanovláken v průmyslovém měřítku. To se povedlo až na začátku 21. století v Liberci [3], [11]. Konkrétně se jedná o technologii Nanospider™, pro zvlákňování z volného povrchu, která byla vynalezena v roce 2003 výzkumným týmem profesora Oldřicha Jirsáka na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci, kde byla také patentována jako US Patent 7,585,437 B2 [13].

2.2 Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování neboli electrospinning je nejrozšířenější technologií výroby nanovláken. Základní laboratorní zařízení pro elektrostatické zvlákňování je vcelku jednoduché a je tvořeno třemi základními prvky: napájecím zdrojem vysokého napětí, zvlákňovací elektrodou a vodivým kolektorem [12]. Schéma takového základního uspořádání elektrostatického zvlákňovacího zařízení je vyobrazeno na obrázku 1.



Obrázek 1 - Schéma jednoduchého elektrostatického zvlákňovacího zařízení [12]

Za přídatný mechanismus tohoto jednoduchého zařízení může být považována injekční pumpa sloužící k ovládní průtoku kapaliny. Napájecí zdroj může být buď stejnosměrný (DC - direct current electrospinning), nebo střídavý (AC - alternating current electrospinning) [11].

Během procesu elektrostatického zvlákňování je kapalina vytlačována ze zvlákňovací trysky za vzniku kapky, která je na hrotu zvlákňovací trysky držena v důsledku povrchového napětí. Vlivem vnějšího elektrického pole dochází k indukci elektrického náboje na povrchu kapaliny [11]. S postupným zvyšováním intenzity elektrického pole, dochází k vytváření nestability, díky níž se polokulovitá kapka na konci kapiláry deformuje do kuželovitého tvaru známého jako Taylorův kužel. Ve chvíli, kdy elektrické pole přesáhne hodnotu kritického napětí, při které odpudivá elektrostatická síla překoná povrchové napětí, vytryskne nabitý polymerní paprsek z vrcholu Taylorova kužele směrem ke kolektoru [2]. Tryska je vlivem gradientu elektrického pole urychlována a roztažena na jemnější průměry za současného odpařování rozpouštědla. Tryska polymerního proudu rychle tuhne, což vede k intenzivnímu odpařování rozpouštědla a ukládání pevných vláken na uzemněném kolektoru [11].

Obecně lze proces electrospinningu rozdělit do čtyř na sebe navazujících kroků:

- 1) nabíjení kapky kapaliny a tvorba Taylorova kužele
- 2) prodloužení nabité trysky po trajektorii
- 3) ztenčení paprsku vlivem působení elektrického pole a nárůst nestability (známé jako nestabilita šlehání)
- 4) tuhnutí a sběr pevných vláken na uzemněném kolektoru [11].

Výsledkem procesu electrospinningu jsou velmi jemná vlákna s průměrem v rozsahu od několika desítek nanometrů po několik jednotek mikrometrů [12].

2.3 Parametry ovlivňující zvlákňování

Přeměnu polymerního roztoku na nanovlákná během procesu electrospinningu může ovlivňovat mnoho parametrů. Mezi základní proměnné ovlivňující proces elektrostatického zvlákňování patří vlastnosti roztoku (viskozita, povrchové napětí, koncentrace, aj.), parametry samotného procesu (aplikované napětí, rychlost průtoku, dávkování polymeru, vzdálenost mezi roztokem a kolektorem) a vlivy prostředí (vlhkost, teplota). Znalost těchto parametrů a jejich vlivu na tvorbu nanovláken je velice důležitá, pro správné řízení procesu zvlákňování a morfologie výsledných nanovláken (průměr, množství defektů v nanovrstvě). Nastavení optimálních parametrů je komplikované, protože jednotlivé faktory se vzájemně ovlivňují [2], [14].

2.3.1 Vlastnosti roztoku

Před samotným zvlákňováním je nejprve potřeba připravit roztok skládající se ze samotného polymeru a rozpouštědla. Polymer je zpravidla dodáván ve formě granulátu nebo prášku a následně je rozpouštěn vhodným rozpouštědlem. Intermolekulární působení mezi řetězci polymeru a molekulami rozpouštědla mají zásadní vliv na vlastnosti polymerního roztoku [15].

Kromě znalosti jednotlivých složek polymerní směsi, je nutné pochopit viskoelastické chování roztoku, které ovlivňuje celý proces. Jednotlivé molekuly kapalin na sebe vzájemně působí, což má za následek vznik povrchového napětí. Mezi molekulami působí kohezní (působící vzájemně na molekuly jedné látky) a adhezní síly (působí mezi molekulami dvou látek). Díky silám povrchového napětí mají kapaliny tendenci minimalizovat svou povrchovou plochu. V důsledku existence povrchového napětí se u proudu kapaliny projevuje Plateau-Rayleighova nestabilita. Ta popisuje jev, kdy se kapalinový proud rozpadá na jednotlivé kapičky s menší povrchovou plochou. Při procesu electrospinningu je nutné tomuto jevu předejít [16].

Koncentrace

Přidáním rozpouštědla dojde k poklesu celkové koncentrace roztoku polymeru. Průměr elektrostaticky zvlákňovaných vláken klesá se snižující se koncentrací polymerního roztoku, což může být žádoucí jev [17].

Navzdory schopnosti zmenšovat průměr vláken snížením koncentrace polymeru je tento způsob získávání jemnějších vláken ohrožen změnou rovnoměrnosti vláken. Pokud nastane přílišný pokles koncentrace, dochází ke vzniku vad nebo k tvorbě tzv. elektrosprejování. Viskoelastické síly jsou příliš malé aby překonaly Rayleighovu nestabilitu, paprsek se rozpadá na jednotlivé kapičky, a tak se získají jemné částice nebo polymerní kuličky místo kontinuálních vláken. Pokud je však koncentrace polymerního roztoku příliš vysoká, bude extrémně obtížné překonat viskoelastickou sílu a nebude se vytvářet žádný paprsek [12], [15].

Viskozita

Viskozita hraje při procesu elektrostatického zvlákňování zásadní roli. Je-li viskozita příliš nízká, nebude se vyrábět žádné vlákno, opět by docházelo k elektrosprejování. V případě, že je viskozita příliš vysoká, bude obtížné vystříknout roztok ze zvlákňovací trysky. Pokud jde o roztoky polymeru a rozpouštědla, je viskozita přímo úměrná koncentraci [12],[15].

Vodivost roztoku

Pokud jde o elektrickou vodivost, je obtížné elektrostaticky zvlákňovat roztok, který je dokonale izolační. Takový roztok není schopen vést náboje z vně roztoku na jeho povrch. Je-li roztok příliš vodivý, bude obtížné generovat Taylorův kužel, protože povrchové náboje nelze hromadit na vodivé kapce nebo paprsku. Ve správném rozsahu může zvýšení elektrické vodivosti dopomoci k tvorbě tenčích vláken. Pro zvýšení vodivosti roztoku polymeru se využívá zavedení iontových sloučenin, jako jsou soli nebo minerální kyseliny [12], [18].

Povrchové napětí

Důležitým parametrem je také hodnota povrchového napětí polymerního roztoku. Povrchové napětí drží molekuly na povrchu roztoku pohromadě. Aby docházelo ke zvlákňování, musí kritické napětí překonat napětí povrchové, zároveň s vyšší hodnotou povrchového napětí roste nestabilita zvlákňovaných trysek a dochází k vytváření koráلكových defektů. Do rozpouštědel se tak často přidává aditivních látek snižujících povrchové napětí [15].

2.3.2 Parametry procesu

Tvorba elektrostaticky zvlákňovaných vláken a ovlivňování jejich průměrů je do značné míry určeno parametry zpracování, včetně aplikovaného napětí, rychlosti toku kapaliny a vzdálenosti mezi špičkou zvlákňovací trysky a kolektorem [11].

Aplikované napětí

Dřívější výzkumy předpokládali, že s narůstajícím elektrickým napětím vzroste průměr vlákna. Ukázalo se však, že při nárůstu napětí rostou repulzivní síly, které působí na polymer, což má za následek naopak zmenšení průměru vlákna. Aplikovaným napětím lze tedy ovlivnit průměr vznikajících vláken. Při příliš vysokém napětí však roste nebezpečí koráلكových defektů. Závislost mezi aplikovaným napětím a průměrem vláken se odvíjí od koncentrace polymerního roztoku [19].

Rychlost průtoku

Mezi významné parametry procesu elektrostatického zvlákňování také patří rychlost průtoku polymerního roztoku tryskou. Rychlost průtoku ovlivňuje rychlost proudu a rychlost přenosu materiálu. Průměr vlákna a průměr pórů se zvětšují se zvyšující se rychlostí toku polymeru. Při vyšších rychlostech také častěji dochází k tvorbě koráلكových defektů. Nižší rychlost proudu je také výhodná, protože poskytuje dostatečný časový interval pro vypaření rozpouštědla [18], [19].

Vzdálenost elektrod

Morfologii a strukturu elektrostaticky zvlákňovaných vláken lze také ovlivnit vzdáleností elektrod, tedy zvlákňovací trysky a kolektoru. Pokud je vzdálenost mezi elektrodami příliš malá, nedochází k dostatečnému odpaření rozpouštědla. Při nedostatečném odpaření rozpouštědla jsou získávána mokrá vlákna s korálkovou strukturou. Krátká vzdálenost mezi elektrodami může mít za následek také tvorbu plochých vláken místo vláken s kruhovým průřezem. Vodné roztoky potřebují vzdálenost mezi elektrodami větší, zatímco pro systémy s vysoce těkavými rozpouštědly může být vzdálenost kratší [19].

2.3.3 Vliv prostředí

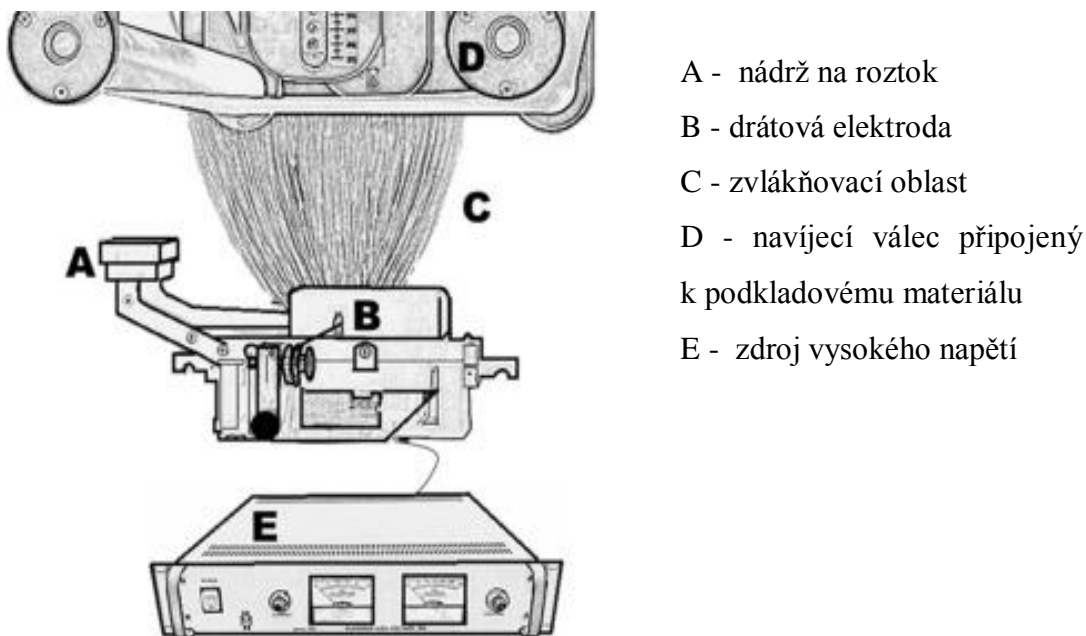
Okolní podmínky, včetně relativní vlhkosti a teploty, také ovlivňují proces electrospinningu. Relativní vlhkost má vliv na rychlost odpařování rozpouštědla a tím i na rychlost tuhnutí vláken. Nižší relativní vlhkost přispívá k tvorbě vláken s nižším průměrem. Pokud je však relativní vlhkost příliš nízká, rozpouštědlo se odpaří moc rychle a znemožňuje tím prodloužení trysky. Teplota okolí je dalším zásadním kritériem pro tvorbu ultrajemných vláken. Při zvýšené teplotě se snižuje povrchové napětí i viskozita polymerního roztoku, což napomáhá k tvorbě vláken menších průměrů. Rychlost odpařování rozpouštědla se však také zvýší se zvyšující se teplotou, což opět omezuje prodloužení trysky [12], [11].

2.4 Průmyslové podmínky

Pro výrobu nanovláken v průmyslovém měřítku se využívá technologie zvlákňování z volné hladiny roztoku polymeru, bez použití trysek. Technologie zvlákňování z volné hladiny využívá Nanospider™, který je jednou z nejžádanějších technologií pro kontinuální výrobu nanovlákných vrstev v průmyslovém měřítku. Princip zařízení Nanospider™ je založen na rotující elektrodě ponořené do polymerní lázně [20].

Technologie Nanospider™ s válcovou zvlákňovací elektrodou vyvinuta týmem profesora Jirsáka [13] byla následně vylepšena firmou Elmarco [21]. Největší rozdíl mezi první (válcové elektrostatické zvlákňování) a novou generací Nanospider™ (strunové elektrostatické zvlákňování) je typ elektrody a podávací jednotky [20].

Efektivní elektrostatické pole na tenké struně je vyšší než povrch válečku, což by mohlo ovlivnit zvlákňování různých polymerních roztoků. Uzavřený dávkovací systém navíc umožňuje udržovat viskozitu roztoku stabilní v průběhu času. Na otevřeném povrchu, některé hygroskopické polymerní roztoky mohou snadno absorbovat vlhkost a časem měnit vlastnosti a viskozitu roztoku, použitím strunové elektrody se může těmto nežádoucím změnám zabránit [20].



Obrázek 2 - Schematické znázornění zařízení pro strunové elektrostatické zvlákňování [20]

Na obrázku 3 je znázorněno schéma strunového zařízení pro elektrostatické zvlákňování. Roztok je umístěn do dávkovací jednotky (A). Struna je umístěna uprostřed nádrže na polymerní roztok. Podávací jednotka se pohybuje tam a zpět a roztok je přiváděn na strunu. Horní část má druhou strunovou elektrodu, která má opačný náboj než spodní elektroda nebo je uzemněna.

Pokud elektrické pole mezi elektrodami překoná povrchové napětí polymerního roztoku, vytvoří se vlákna (C). Mezi dvě elektrody se umístí nosný materiál dopravníku pohybující se požadovanou rychlostí pomocí navíjecích válců (D). Na povrch nosného materiálu jsou sbírána vytvářená vlákna [20].

2.5 Polymerní látky

V současnosti je známo více než 100 druhů polymerních látek, které je možné zpracovávat elektrostatickým zvlákňováním. Při výběru materiálu pro elektrostatické zvlákňování je třeba vzít v úvahu jednotlivé vlastnosti materiálu v závislosti na jejich aplikaci. Pro výrobu elektrostaticky zvlákňovaných vláken se nejčastěji využívá polymerních látek. Polymery se vykazují mnoha vlastnostmi, díky kterým je jejich použití výhodné pro velké množství aplikací. Většina polymerů je levná a dá se relativně snadno syntetizovat. Polymery s nízkou hustotou lze snadno tvarovat do složitých forem, které jsou silné a relativně inertní [15].

Polymer se skládá z dlouhého řetězce molekuly s opakujícími se jednotkami zvanými monomery, které jsou většinou spojeny kovalentními vazbami. Monomer musí obsahovat buď reaktivní funkční skupiny, jako jsou například aminoskupiny ($-NH_2$), nebo obsahovat dvojně vazby, které mohou za vhodných podmínek reagovat za vzniku kovalentních vazeb mezi reaktivními jednotkami. Tyto silné vazby tvoří základ polymerního řetězce. V polymerních látkách se běžně vyskytují i slabé sekundární vazebné interakce mezi řetězci molekul, které umožňují řetězcům klouzat přes sebe. [1], [15].

2.5.1 Klasifikace polymerů

Obecně uznávaná klasifikace polymerů je odvozena od jejich reakce na působení tepla nebo od pravidelnosti prostorového uspořádání makromolekul v tuhém stavu [22].

Dle teplotního chování

Podle této klasifikace existují v zásadě dva typy polymerů, termoplasty a termosety [15].

Termoplastické polymery se při aplikaci tepla stávají plastickými a tvarovatelnými a po ochlazení opětovně tuhnou. Proces ohřívání a ochlazování lze provádět opakovaně bez narušení struktury polymeru a ovlivnění jeho vlastností. Mezi termoplasty patří polyethylen, polystyren a vinyly. Termoplastické polymery patří k dobře zpracovatelným materiálům, při jejich aplikaci se však musí uvažovat o mezní teplotě, nad kterou polymer začne měknout a deformovat se [1], [15].

U termosetů působením tepla dochází k zesíťování mezi polymerními řetězci a tím k převedení do stavu nerozpustného a netavitelného. Tento stav je nevratný, následná aplikace tepla by vedla pouze k degradaci polymeru. Zesíťování termosetu lze kromě aplikace tepla docílit i pomocí katalyzátorů nebo aplikací záření. Mezi termosety se řadí kaučuky, fenolytické a epoxidové pryskyřice. Termosety mají mnohem vyšší horní mezní teplotu než termoplasty [15].

Dle pravidelnosti prostorového uspořádání makromolekul

Dle této klasifikace se polymery dělí na amorfnní a krystalické.

Krystalické polymery mají určitý stupeň uspořádání nadmolekulové struktury, který je nazýván stupněm krystalinity. Stupeň krystalinity vyjadřuje podíl krystalických oblastí uložených mezi oblastmi amorfnními. Základními předpoklady pro krystalizaci polymerů jsou pravidelná struktura makromolekul, dostatečně silné sekundární vazby působící mezi řetězci uložených v krystalické mřížce a dostatečná ohebnost makromolekul. Krystalické polymery mají lepší houževnatost, pevnost a chemickou odolnost než polymery amorfnní. Se zvyšující se krystalinitou roste index lomu, díky čemuž jsou krystalické polymery neprůhledné nebo průsvitné [15], [22].

Amorfnní polymery mají zcela neuspořádanou nadmolekulovou strukturu a nevykazují žádné stopy krystalinity. Bývá pro ně charakteristická tvrdost, křehkost a vysoká pevnost, jsou čiré, transparentní nebo průhledné (v závislosti na propustnosti světla) díky nízkému indexu lomu [22].

Polymer se 100% krystalinitou neexistuje. V polymeru jsou obvykle zastoupeny obě oblasti krystalinické a amorfnní části. Poměr krystalické a amorfnní oblasti určuje vlastnosti polymeru [15].

Krystalinita polymeru ovlivňuje kromě mechanických a optických vlastností i jeho rozpustnost. Rozpouštění makromolekul vhodným rozpouštědlem je snazší v amorfnní fázi polymeru, díky volnějšímu uložení řetězců. Existence krystalického podílu má také vliv na termické chování polymeru [12], [15].

2.5.2 Termické chování polymerů

Stejně jako u jiných materiálů jsou vlastnosti polymerních látek závislé na teplotě. V závislosti na teplotě se polymery mohou vyskytovat v určitém fyzikálním stavu, a to krystalickém, sklovitém, kaučukovitým nebo plastickém. Z hlediska termického chování se polymer charakterizuje tzv. přechodovou teplotou, konkrétně teplotou skelného přechodu - T_g , teplotou tečení - T_f pro amorfnní polymery a teplotou tání - T_m pro krystalické polymery [22].

Znalost termického chování a přechodových teplot je důležitá pro zvolení vhodných zpracovatelských procesů a postupů.

Amorfnní polymery

Teplota skelného přechodu je velmi důležitá vlastnost polymerů. Tato teplota definuje stav mobility molekul polymeru. Pod jeho teplotou se amorfnní polymer nachází ve stavu sklovitém, kdy je pohyb molekul zamrzlý. Nad T_g je polymer tvárný a molekulární řetězce mají dostatečnou tepelnou energii pro pohyb. Mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tečení se polymer nachází v tzv. kaučukovitým stavu, který je charakteristický převážně vratnými deformacemi [15].

Nad teplotu T_f dochází při působení vnějších sil k viskóznímu toku a tím k nevratným deformacím polymeru, tento stav se nazývá plastickým [15], [22].

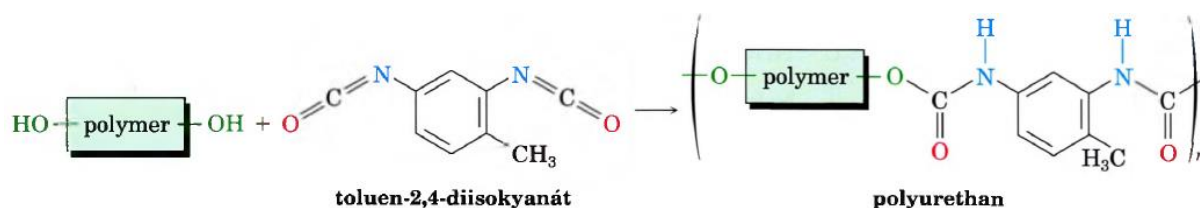
Krystalické polymery

U krystalických polymerů je nejvíce charakterizující teplotou teplota tání T_m . Při této teplotě dochází k rozpadu a tání malých krystalických oblastí, to je doprovázeno změnou fyzikálního stavu, z tuhého na kapalný. Jelikož v reálných krystalických polymerech se vedle fáze krystalické objevuje i fáze amorfní, lze u nich stanovit i teplotu skelného přechodu. Změny charakteristické pro T_g se ovšem týkají pouze amorfního podílu, s přibývajícím podílem krystalické fáze jsou tedy tyto změny méně znatelné [22].

2.6 Polyuretany

Skupina polyuretanů zahrnuje polymery, které obsahují více molekul uretanu v základu makromolekuly, bez ohledu na chemické složení zbytku řetězce. Polyuretany tedy mohou typicky obsahovat kromě uretanových vazeb alifatické a aromatické uhlovodíky, estery, ethery, amidy, močovinu a isokyanátové skupiny [1], [23].

Pro výrobu polyuretanů se využívá reakcí organických isokyanátů se sloučeninami obsahujícími aktivní vodíky. Isokyanátová skupina reaguje s hydroxylovými skupinami polyolu (nízkomolekulární polymer) za vzniku opakující se uretanové vazby. Schéma takové reakce, při které izokyanátovou skupinu představuje toluen-2,4-diisokyanát je zobrazeno na obrázku 3 [1], [22].



Obrázek 3 - Schéma polymerační reakce polyuretanu [1]

Když polyfunkční isokyanáty a meziprodukty obsahující aktivní vodíky reagují ve správných poměrech, jsou výsledkem polymery, které mohou vytvářet tuhé nebo pružné pěny, elastomery, povlaky, lepidla nebo těsnicí materiály [23].

Isokyanáty snadno reagují se sloučeninami obsahující aktivní vodík. S aminy reagují za vzniku substituovaných močovinových vazeb, s vodou reagují za vzniku karbamové kyseliny, která je nestabilním meziproduktem, a snadno se rozkládá na oxid uhličitý a amin. Tento amin zase reaguje s dalším isokyanátem za vzniku disubstituované močoviny. Kromě toho řada síťovacích reakcí může probíhat v závislosti na reakčních podmínkách, jako je teplota, přítomnost katalyzátorů a struktura přítomného isokyanátu, alkoholů a aminů. V polyuretanových elastomerech jsou řetězce lineární a síťování je dosaženo fyzikálními vazbami a vytvrzováním. K sesíťování polyuretanu dochází díky tvorbě biuretové a allofanatové struktury reakcí isokyanatové skupiny s aktivním vodíkem v disubstituované močovine nebo uretanové skupině [22], [23].

Polymerační reakce je tedy doprovázena vedlejšími reakcemi, z nichž některé se cíleně využívají při výrobě určitých druhů polyuretanu. Takovým příkladem může být výroba polyuretanové pěny, při nichž se využívá uvolňování CO₂ jako zdroje napětí [22], [23].

2.6.1 Vlastnosti polyuretanů

Polyuretany mohou mít chemickou strukturu termoplastu ale i termosetu, také mohou mít fyzikální strukturu tuhé pevné látky, měkkého elastomeru nebo pěny. Chemické složení polyuretanu se může značně lišit, v závislosti na použití konkrétního polyolu a isokyanátu. Tato flexibilita chemické a fyzikální struktury činí z polyuretanu univerzální, široce používaný polymer. Hlavní výhodou, kterou polyuretan nabízí, je to, že si zachovává svou vysokou rázovou pevnost při nízkých teplotách, je snadno pěnivý a je odolný proti oděru, šíření trhlin, ozónu, oxidaci, plísním a vlhkosti [23].

Ačkoli není termoplastický polyuretan odolný vůči účinkům páry, paliv, ketonů, esterů, silných kyselin a zásad, je odolný vůči alifatickým uhlovodíkům

a zředěným kyselinám a zásadám. Nejvyšší doporučená teplota použití termoplastického polyuretanu je přibližně 104 °C, což ho činí nevhodným pro většinu aplikací s vysokou teplotou. Aromatický termoplastický polyuretan má špatnou odolnost vůči povětrnostním vlivům vyplývající z jeho špatné odolnosti vůči UV degradaci [23].

2.6.2 Použití polyuretanů

Většina polyuretanů se používá pro výrobu pružných pěn, tuhých pěn a elastomerů. Přibližně 14 % polyuretanů se používá pro speciální aplikace, jako jsou ochranné a dekorativní nátěry, lepidla, tmely, apod. Polyuretany našly své uplatnění především v automobilovém průmyslu (polstrování, sedadla, těsnění, panely karoserie) v lékařství (implantovatelné prostředky, katétry, dialyzační membrány, zařízení na podporu srdce) a ve strojírenství (ložiska strojů, matice, těsnění, hadice) [23].

2.6.3 Elektrostaticky zvlákněvaná polyuretanová vlákna

Mnoho různých typů polyuretanů je používaných v procesu elektrostatického zvláknění. Polyuretany mohou být syntetizovány před procesem electrospinningu podle plánované aplikace. Polyuretan je často volen jako materiál pro výrobu nanovláken pro jeho chemickou stabilitu, transport hmoty, dobré mechanické vlastnosti. Polyuretany jsou také dobře zvláknitelná electrospinningem. Polyuretanové nanovlákněné rohože vykazující dobré mechanické vlastnosti mohou mít širokou škálu potenciálních aplikací ve vysoce výkonných vzduchových filtrech, ochranných textiliích, v biomedicínských aplikacích nebo drug delivery systémech. Pro jeho dobré bariérové vlastnosti a propustnosti pro kyslík je také využíván jako obvazivo pro rány [24].

Uvádí se, že polopropustné obvazy, z nichž mnohé jsou PU, zlepšují hojení ran. Degradovatelný a biokompatibilní alifatický polyuretan je také vyvíjen jako scaffold pro tkáňové inženýrství [24].

Při elektrostatickém zvlákňování může být užitečné zkombinovat vlastnosti dvou nebo více polymerů k dosažení nové struktury a zlepšených vlastností. Toho lze dosáhnout buď fyzickým mícháním za vzniku směsi, nebo polymerací za vzniku kopolymeru. Přidání druhé složky může také usnadnit proces elektrostatického zvlákňování. Polyuretany se snadno zvlákňují elektrostatickým zvlákňováním a lze je mísit buď s přírodním nebo syntetickým polymerem pro speciální aplikace [24].

2.6.4 Recyklace polyuretanů

Problematika recyklace polyuretanového odpadu má velký technologický, ekologický i ekonomický význam, protože polyuretany jsou relativně drahé a jejich likvidace je také nákladná. Metody recyklace se dají rozdělit na mechanické, chemické, termochemické, energetické. Mezi mechanické metody můžeme zařadit mletí, lisování, lisování lepidlem. Některé typy polyuretanů (elastomery) lze přetvářet lisováním při teplotách těsně pod bodem, ve kterém začíná degradace. Chemická recyklace založená na přeměně polyuretanového polymeru na výchozí sloučeniny může být použita k výrobě nových polyuretanových produktů. Nejčastěji používanými možnostmi jsou glykolýza a hydrolýza. Spalování je v současnosti jedinou alternativou využití znečištěného a nejednotného odpadu [25].

2.7 Rozpouštědla polymerních látek

Výběr vhodného rozpouštědla nebo rozpouštědlového systému je zásadní pro optimalizaci procesu elektrostatického zvlákňování. Výběr rozpouštědla je klíčový pro určení kritické minimální koncentrace roztoku, aby bylo možné přejít od elektrostatického sprejování k elektrostatickému zvlákňování. Rozpouštědlo použité pro přípravu polymerního roztoku má zásadní vliv na jeho zvláknitelnost a morfologii elektrostaticky zvlákňovaných vláken [26].

Při volbě rozpouštědla jsou důležité některé vlastnosti, jako je dobrá těkavost, teplota varu, tlak par, také by neměla narušovat integritu polymerního roztoku a neměla by chemicky interagovat s rozpuštěným polymerem. Intermolekulární interakce v systému polymer-rozpouštědlo (binární systém) je buď atraktivní, nebo repulsivní, což závisí pouze na typu rozpouštědla. Při procesu elektrostatického zvlákňování dochází k rychlému odpařování rozpouštědla a fázové separaci v důsledku ztenčování polymerního paprsku, přičemž tlak par rozpouštědla má rozhodující vliv na rychlost odpařování a dobu sušení. Těkavost rozpouštědel ovlivňuje proces fázové separace, čímž se významně podílí na tvorbě nanostruktur [19], [26].

Byl prokázán vliv vlastností rozpouštědla a koncentrace polymeru na morfologii, strukturu, mechanické a tepelné vlastnosti vláken vznikajících při elektrostatickém zvlákňování. Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3.1 Vlastnosti roztoku morfologie a velikost elektrostaticky zvlákňovaných nanovláken je silně závislá na vlastnostech roztoku, jako je viskozita a povrchové napětí. Různá rozpouštědla mohou přispívat různým povrchovým napětím. Viskozita roztoku je dána koncentrací polymeru, zatímco hodnota povrchového napětí závisí jak na polymeru, tak i na rozpouštědle. Rozpouštědlo má v zásadě dvě klíčové role při elektrostatickém zvlákňování: jednak rozpouštět molekuly polymeru pro vytvoření elektrifikovaného paprsku a jednak přenášet rozpuštěné molekuly polymeru směrem ke kolektoru [19].

Při procesu electrospinningu v roztoku se k rozpouštění polymerů pro přípravu roztoků používají různá rozpouštědla. Pro svou bezpečnost a biokompatibilitu je voda velice žádaným rozpouštědlem, pouze málo polymerů však může být elektrostaticky zvláknováno z vodných roztoků. Běžně užívanými organickými rozpouštědly pro electrospinning jsou dichlormethan, methanol, ethanol, dimethylformamid, aceton, ethylacetát, trifluorethanol, tetrahydrofuran, kyselina octová a kyselina mravenčí. Avšak organická rozpouštědla mají své nevýhody, mezi hlavní patří jejich toxicita, cena a mnohdy jejich příliš vysoká těkavost. Těkavost rozpouštědla je zásadní charakteristikou rozpouštědla. Rozpouštědla s příliš vysokou těkavostí ucpávají trysku, zatímco nedostatečná těkavost rozpouštědla má za následek usazování nevysušeného elektrostaticky zvláknovaného produktu na kolektoru. K dosažení optimálních vlastností roztoku se často využívá kombinace dvou nebo více rozpouštědel. Aby bylo možné připravit polymerní roztok s optimálními vlastnostmi, je důležité uvažovat také vlastnosti použitého zařízení [19], [26].

2.7.1 Parametry rozpouštědel

Důležitým aspektem při výběru vhodného rozpouštědla jsou jeho vlastnosti. Pro použití při procesu elektrostatického zvláknování je velice důležitým parametrem rychlost odpařování rozpouštědla. Rychlost odpařování rozpouštědla je závislá především na tenzi par, bodu varu a rychlosti proudění vzduchu nad povrchem kapaliny a vlhkosti okolního vzduchu. Dalším důležitým parametrem rozpouštědla je flash point, který nám poskytuje informaci a bezpečnosti vzhledem k procesním teplotám [27].

Flash point

Flash point neboli bod vzplanutí je dle ČSN 65 0201 nejnižší teplota kapaliny, při které za normálního atmosférického tlaku (101,3 kPa), zápalný zdroj způsobí vznícení par vzorku. [28].

Flash point je kritériem pro kategorizaci hořlavých látek do tříd nebezpečnosti. Podle ČSN 65 0201 jsou stanoveny 4 třídy nebezpečnosti:

- I. třída: flash point do 21 °C
- II. třída: flash point od 21 °C do 55 °C
- III. třída: flash point od 55 °C do 100 °C
- IV. Třída: flash point nad 100 °C

Za hořlaviny jsou považovány kapaliny do teploty vzplanutí 250 °C. U tuhých hořlavých látek se určuje teplota vzplanutí FIT (flame ignition temperature), která je definována jako nejnižší teplota vzduchu, proudícího kolem vzorku, při které dojde působením vnějšího zápalného zdroje k zapálení směsi plynných produktů rozkladu. Při teplotách pod bodem vzplanutí není možné zapálení. Tlak par kapaliny není dostatečně vysoký na vytvoření zápalné směsi par se vzduchem. Zápalným zdrojem však může být látka velmi rychle zahřátá na svou teplotu vzplanutí [28].

Metody stanovení hodnoty flash pointu jsou navrženy pro čistou kapalinu, ale v praxi je velice důležité také vyhodnocování směsí. Bod vzplanutí směsi rozpouštědel lze změnit pomocí přidávání různých množství jiných rozpouštědel. Například příměs vody nebo halogenovaných uhlovodíků obecně zvyšuje hodnotu flash pointu směsi. Hodnotu bodu vzplanutí je také možné změnit vytvořením azeotropické směsi rozpouštědel nebo zvýšením interakce mezi rozpouštědly [27].

Bod varu

Bod varu je jedna ze základních vlastností rozpouštědel. Na základě bodu varu lze rozpouštědla rozdělit na nízko vroucí (bod varu pod 100 °C), středně vroucí (bod varu od 100 do 150 °C) a vysoko vroucí rozpouštědla (nad 150 °C).

Bod varu rozpouštědel má významný vliv na průměr vláken. Pro proces elektrostatického zvlákňování platí, že čím nižší je teplota varu rozpouštědla, tím rychlejší je rychlost odpařování rozpouštědla. Trvá tedy kratší dobu, než paprsek ztuhne a tím se zkracuje i doba dloužení paprsku. Příliš vysoký bod varu rozpouštědla naopak znesnadňuje sběr suchých vláken na kolektoru [27].

Tenze par

Tenze par je ukazatelem rychlosti odpařování kapaliny. Rozpouštědlo, které má za normálních teplot vysokou tenzi par, se převážně označuje jako těkavá. Se zvyšující se teplotou kapaliny se zvyšuje kinetická energie jejích molekul. S kinetickou energií se zvyšuje počet molekul přecházejících do páry, čímž se zvyšuje tenze par. Tenze par čistého rozpouštědla je závislá především na bodu varu a molekulové hmotnosti [27].

Tenze par rozpouštědla nad polymerním roztokem závisí nejen na teplotě, ale také na dalších složkách přítomných ve směsi. Pokud je rozpouštědlo hydrofilní, přidání hydrofilní rozpouštěné látky, snižuje tlak par. Naopak přidání hydrofobní rozpouštěné látky tlak par zvyšuje [27].

2.7.2 Toxicita rozpouštědel

Toxicita je schopnost látky vyvolávat intoxikaci živých organismů. Otrava může být vyvolána požitím, vdechnutím nebo absorbováním toxické látky přes kůži. Toxicita jednotlivých rozpouštědel se může velmi lišit. Například voda, která je považovaná za univerzální rozpouštědlo, vykazuje velmi nízkou toxicitu. Na rozdíl od toho benzen, který byl kdysi široce používán v průmyslových výrobcích a výrobcích pro domácnost, musel být z velké části nahrazen pro své karcinogenní účinky [29].

Krátkodobé vystavení účinkům rozpouštědel i při nízkých koncentracích může vyvolat příznaky mírné intoxikace, jako je podráždění sliznice, slzení, bolest hlavy nebo nevolnost. Tyto dráždivé účinky se často klasifikují jako pre-narkotické účinky a mohou sloužit jako varovné signály potencionální toxicity rozpouštědel. Při vyšších expozicích jsou toxické účinky výraznější a mohou ovlivnit centrální nervovou soustavu (nekoordinovanost, ospalost, strnulost, znecitlivění) [30].

Míra toxicity se vyjadřuje tzv. smrtelnou dávkou (LD – letal dose) nebo smrtelnou koncentrací (LC – letal concentration). LD50 označuje takovou dávku, která způsobila smrt u 50 % testovaných organismů a vyjadřuje se v miligramech látky na kilogram tělesné hmotnosti. LC50 je taková koncentrace látky ve vodě, půdě či vzduchu, která způsobí úhyn 50 % testovacích organismů po určité expoziční době a obvykle se udává v ppm (miliontina celku). Obvykle jsou užívány tři hodnoty: LD50-orálně, LD50-dermálně a LC50-inhalačně, které vyjadřují míru toxicity látky při požití, styku s kůží a vdechování [27], [30].

Ke kategorizaci rozpouštědel dle toxicity je možné využít Hodge-Sternerův index, který chemické látce na základě hodnoty LD50 přiřazuje hodnocení 1–5 od „extrémně toxického“ po „relativně neškodný“ viz tabulka 1 [27].

Tabulka 1 - Kategorizace toxicity podle Hodge-Sternerova indexu [27]

Hodnota Hodge-Sternerova indexu	LD50 [mg/kg]	Kategorie toxicity
1	<1	Extrémně toxický
2	1-50	Vysoce toxický
3	50-500	Středně toxický
4	500–5 000	Mírně toxický
5	5 000–15 000	Relativně neškodný

2.7.3 Teorie rozpustnosti

Rozpustnost polymerních látek je možné určit experimentálně s pomocí sady rozpouštědel, ale také je možné ji teoreticky odhadnout, podle známých parametrů rozpustnosti. První parametry rozpustnosti byly definovány Hildebrandem. Hildebrandův parametr rozpustnosti představoval odmocninu z výparné vnitřní energie objemové jednotky kapaliny. Hildebrandův systém se však ukázal jako velice neuniverzální, jelikož teorie byla navržena pouze pro molekuly bez významné polární skupiny. Z Hildebrandovy teorie však vzešla Hansenova teorie. Hansenovy parametry rozpustnosti jsou založeny na předpokladu, že celková kohezní energie molekuly se skládá z několika příspěvků daných interakcemi probíhajícími v organických látkách. Celkový parametr rozpustnosti je funkcí tří dílčích parametrů – disperzního (δ_D), polárního (δ_P) a parametru vodíkových vazeb (δ_H) [31].

V některých případech je výhodnější převést jednotlivé Hansenovy parametry rozpustnosti na parametry redukované a využít grafického znázornění pomocí Teasových diagramů [31].

Parametry rozpustnosti se mohou využít k usnadnění hledání vhodných rozpouštědel a systémů rozpouštědel pro polymery používané při elektrostatickém zvlákňování [32].

Hansenovy parametry

Základem Hansenových parametrů rozpustnosti (HSP) je předpoklad, že celková kohezní energie (E) musí být součtem jednotlivých příspěvků z nepolárních (disperzních) interakcí (δ_D), polárních (dipól-dipól a indukovaný dipól -dipól) interakcí (δ_P), a vodíkových vazeb (δ_H).

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 ; \quad (1)$$

Vzdálenost mezi dvěma molekulami, rozpouštěné látky i a rozpouštědlem j v Hansenově trojrozměrném prostoru je definována jako „vzdálenost“ R (dle rovnice (2)).

Vzdálenost R závisí na dílčích parametrech rozpustnosti. Polymer je s velkou pravděpodobností rozpustný v daném rozpouštědle, pokud Hansenovy parametry rozpustnosti rozpouštědla leží ve sféře rozpustnosti polymeru.

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{Di} \cdot \delta_{Dj})^2 + (\delta_{Pi} \cdot \delta_{Pj})^2 + (\delta_{Hi} \cdot \delta_{Hj})^2} \quad (2)$$

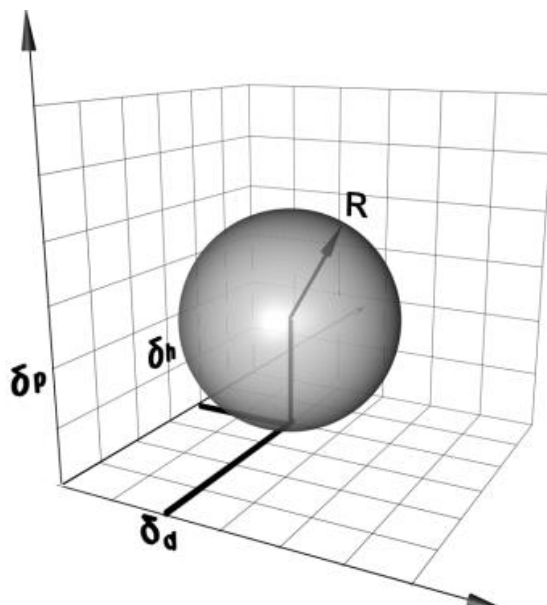
Systémem pokusů a omylů jsou testovaná rozpouštědla zakreslena do Hansenova trojrozměrného prostoru a vytváří tzv. „sféru rozpustnosti“. Tato koule rozpustnosti je definována jako oblast, kde se vyskytují kombinace rozpouštědel a látek a poloměr koule je znám jako „poloměr interakce“ (R_0). Rozdíl relativní energie (RED) je tedy definován takto:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (3)$$

Dobrá rozpouštědla jsou obsažena ve vnitřku koule nebo jsou alespoň na jejím povrchu ($RED \leq 1$), zatímco hodnota RED vyšší než 1 označuje nízkou afinitu. Rozpustnost R by měla mít menší hodnotu než R_0 . Avšak R_0 lze použít pouze tehdy, když lze provádět experimenty s rozpustností, protože je založeno výlučně na experimentálních datech pozorování interakce mezi studovanými rozpouštěnými látkami a dobře známými rozpouštědly [31].

Hansenovy parametry rozpustnosti mohou názorně a jednoduše předvídat chování polymerní látky v rozpouštědle. Přesnost odhadů je dána využitím hodnot všech tří parametrů rozpustnosti [31], [33].

Hansenovy parametry rozpustnosti se mohou interpretovat do 3-D, nebo 2-D grafů. 3D Hansenův graf je určen třemi osami, na kterých jsou vyneseny všechny tři složky HSP. Průsečíky těchto tří složek určují střed sféry rozpustnosti s poloměrem R , viz obrázek 4.



Obrázek 4 - 3-D graf Hansenových parametrů rozpustnosti [34]

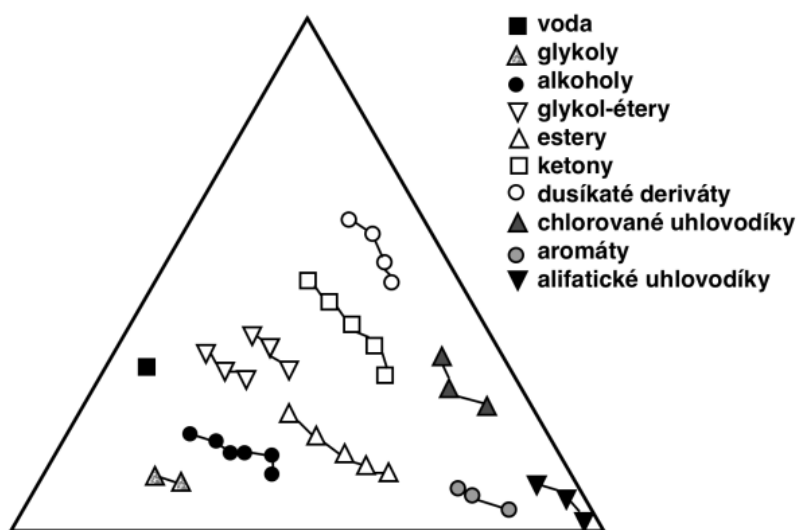
Sférické oblasti rozpustnosti polymerů v Hansenových 3-D grafech mohou být zobrazovány ve 2-D grafech za použití pouze dvou ze tří Hansenových parametrů. Nejčastěji jsou používány parametry δ_p a δ_h . Poloměr interakce R je zobrazován jako kružnice. Přesnost předpovědí pomocí Hansenových parametrů rozpustnosti je 90 % [31], [33].

Teasovy grafy

Vyhodnocování rozpustnosti polymerů podle Tease je založeno na trojúhelníkových grafech. Teasův graf má výhodu toho, že zobrazuje všechny tři parametry rozpustnosti na 2D grafu, což umožňuje přímější analýzu chování rozpustnosti sledovaného polymeru [32].

U Teasových grafů se zavádějí zlomkové parametry rozpustnosti f_d , f_p a f_h , odvozené od složky disperzních sil δ_d , složky polárních sil δ_p a složky vodíkových vazeb δ_h Hansenových parametrů a vyjadřují jejich procentuální podíl na jejich celkovém součtu. Součet všech tří parametrů dosahuje vždy hodnoty 100 [32], [35].

Každá strana trojúhelníku v Teasově grafu představuje zřetelnou proměnnou a má stupnici od 0 do 100. Libovolné rozpouštědlo s definovanými Hansenovými parametry lze zaznamenat do Teasova grafu vynesáním tří odpovídajících zlomkových parametrů. Pozice rozpouštědel stejné třídy mají tendenci se shlukovat v pravém rohu Teasova grafu, který odpovídá hodnotám složky disperzní síly s hodnotou 100. Voda a alkoholy jsou naproti tomu umístěny v levé části grafu, která se vyznačuje výskytem vodíkových můstků. Látky vyskytující se v horní části grafu jsou polární povahy [32], [35]. Rozmístění rozpouštědel v Teasově grafu je vyobrazeno na obrázku 5.



Obrázek 5 - Rozmístění rozpouštědel v Teasově grafu [34]

2.7.4 Rozpouštědla pro tvorbu polyuretanových nanovláken

Jak již bylo zmíněno, vlastnosti roztoku pro elektrostatické zvlákňování přímo souvisejí se zvoleným typem rozpouštědla. Typ rozpouštědla a jejich koncentrace významně ovlivnily morfologii nanovláčenného produktu. Pokud se zvýší vodivost roztoku, lze pomocí elektrostatického zvlákňovacího paprsku přenášet více nábojů, což zvyšuje napínání polymerního roztoku. Stejně jako vodivost roztoku má dielektrická konstanta rozpouštědla také významný vliv na proces elektrostatického zvlákňování. Vyšší dielektrické vlastnosti snížily tvorbu kuliček a průměr výsledných vláken [23].

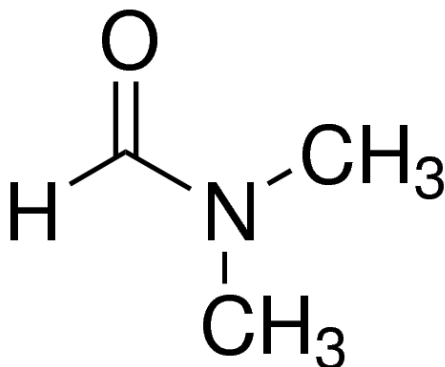
Nejčastěji používanými rozpouštědly pro polyuretany jsou vysoce polární organická rozpouštědla, jako je N,N-dimethylformamid (DMF), dimethylsulfoxid (DMSO), N-methylpyrrolidon a tetrahydrofuran (THF). Ketony, jako je aceton, methylethylketon, cyklohexanon, jsou částečnými rozpouštědly pro termoplastické polyuretany [24].

Alifatické alkoholy, jako je ethanol a isopropanol, způsobují mírné bobtnání; alifatické estery, jako je ethylacetát a butylacetát, způsobují silné bobtnání termoplastických polyuretanů [23], [24].

N,N – Dimethylformamid

N,N -dimethylformamid je organická sloučenina obecně označována zkratkou DMF. Jedná se o bezbarvou kapalinu s vysokou teplotou varu, která je mísitelná s vodou, ale také s většinou běžných organických rozpouštědel. DMF je produkován z methylformiátu a dimethylaminu nebo reakcí dimethylaminu s oxidem uhelnatým. DMF je polární aprotické, ale hydrofilní rozpouštědlo, které rozpouští velkou škálu organických sloučenin [36].

Chemická struktura N,N – dimethylformamidu je vyobrazena na následujícím obrázku č. 6.



Obrázek 6 - Chemická struktura DMF [37]

N,N -dimethylformamid nachází významné uplatnění v průmyslu. Používá se v chemické a farmaceutické výrobě, při elektrostatickém zvlákňování a je také přítomen v textilních barvivech. Přes své četné možnosti využití má však DMF jednu velkou nevýhodu – toxicitu. Americký Národní institut pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci (NIOSH) vydal upozornění a žádost o snižování zdravotních rizik pro pracovníky vystavené působení N,N-dimethylformamidu. DMF se snadno vstřebává kůží a je známo, že je toxický pro játra. Dále může DMF způsobit kožní problémy a intoleranci alkoholu (úzkost, palpitace, bolesti hlavy, zrudnutí obličeje a trupu, nevolnost a zvracení). Reprodukční účinky DMF na člověka nebyly dostatečně studovány. Je však známo, že DMF vyvolal malformaci u potomků myši a králíků. Osoby vystavené expozici DMF také hlásili slabost, závratě, bolesti hlavy, bolesti břicha, nevolnost a zvracení [38].

2.7.5 Low-toxic rozpouštědla pro polyuretany

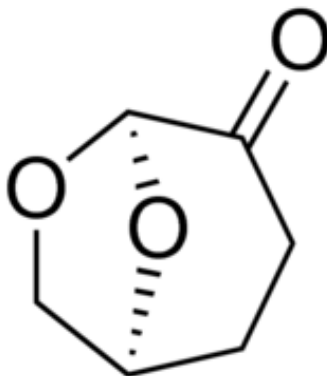
Následující rozpouštědla jsou v literatuře uváděna jako možné netoxické náhrady DMF.

Cyrene™

Dihydrolevoglukosenon je rozpouštědlo, které se prodává pod obchodním názvem Cyrene™ a je schopno sloužit jako biologická náhražka toxických derivátů petrochemie. Cyrene™ je vyráběn hydrogenací levoglukosenonu, který lze vyrobit v jediném kroku z biomasy (celulózy). Cyrene™ má akutní toxicitu desetkrát nižší než kofein, není mutagenní, nedráždí pokožku, je zcela biologicky odbouratelný a není toxický pro žádný z mikroorganismů v přijímajících vodách nebo aerobních čistírnách odpadních vod [8].

Díky výrobě z celulóзовého odpadu je Cyrene™ biologicky obnovitelnou látkou, navíc je jeho výroba téměř energeticky neutrální. Díky obnovitelnému charakteru dihydrolevoglukosenonu je jeho využití v posledních letech atraktivní, zejména v regionech jako je Evropská Unie, která podporuje hospodářství založené na biotechnologiích, včetně výroby a použití chemických látek získaných z biomasy. [8].

Chemická struktura dihydrolevoglukosenonu je vyobrazena na obrázku 7.

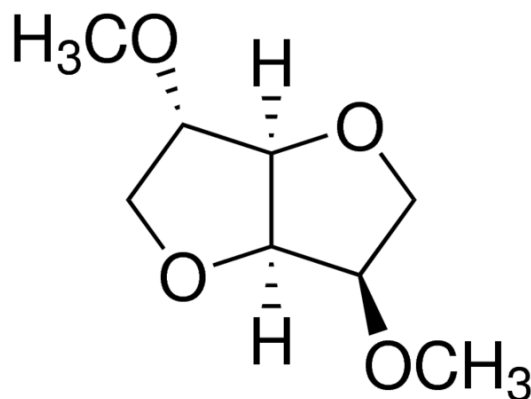


Obrázek 7 - Cyrene™ [37]

Dimethyl isosorbid

Dimethyl isosorbid, také známý jako DMI, je netoxické rozpouštědlo, syntetizované z kukuřičného cukru. DMI se syntetizuje z isosorbidu, který je získáván z D-sorbitolu. Primárně je DMI využíváno jako rozpouštědlo a sekundárně pak jako prostředek snižující viskozitu. DMI je hojně využíván v kosmetických přípravcích a farmaceutickém průmyslu. Díky obnovitelným výchozím materiálům a ekologicky udržitelnému výrobnímu procesu může být dimethyl isosorbid vhodnou náhražkou toxicitějších běžně používaných rozpouštědel, jako je N,N - dimethylformamid (DMF) a dimethylacetamid (DMAc) [9].

Chemická struktura dimethyl isosorbidu je znázorněna na obrázku 8.



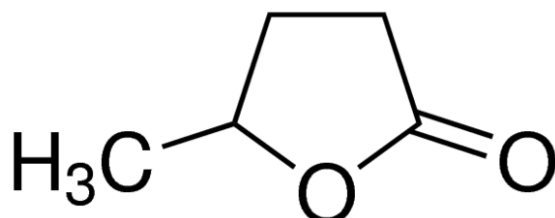
Obrázek 8 - Chemická struktura DMI [37]

Výsledky testů toxicity prokázaly, že DMI není akutně toxický pro vodní organismy a životní prostředí. Dále má dimethylisosorbid nízkou akutní orální toxicitu a dle chemických směrnic Evropské unie REACH nevyžaduje DMI klasifikaci pro karcinogenitu, mutagenitu a vývojovou či reprodukční toxicitu [39].

γ -Valerolactone

Gamma-valerolactone (GVL) je biologické polární rozpouštědlo získávané z kyseliny levulinové, která je syntetizována z lignocelulózové biomasy. GVL je využíván pro výrobu biopaliv, přísad do paliv a polymerů [10].

Na obrázku 9 je ilustrována chemická struktura gamma-valerolactonu.



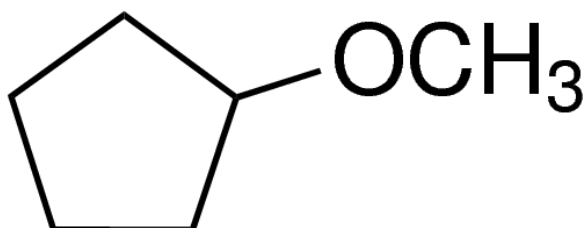
Obrázek 9 - Chemická struktura gamma-valerolactonu [37]

Dle směrnic REACH gamma-valerolactone nevyžaduje klasifikaci pro podráždění kůže, očí nebo dýchacích cest, rovněž se neočekává, že by byl akutně toxický. GVL je plně odbouratelný a není tedy perzistentní pro životní prostředí. Existují však určité důkazy o toxicitě pro vodní organismy [39], [10].

Cyklopentyl methyl ether

Cyklopentyl methyl ether (CPME) je hydrofobní eterické rozpouštědlo. CPME lze vyrobit methylací cyklopentanolu nebo přidáním methanolu ke snadno dostupnému cyklopentenu. Druhá zmíněná možnost výroby neprodukuje žádný odpad [40].

Chemická struktura CPME je vyobrazena na obrázku 10.



Obrázek 10 - Chemická struktura CPME [37]

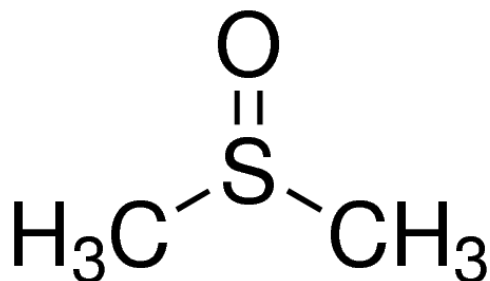
Cyklopentyl methyl ether (CPME) má nízkou akutní toxicitu. Podle hodnocení REACH CPME nevyžaduje klasifikaci pro karcinogenitu, mutagenitu, vývojovou či reprodukční toxicitu. CPME je slabě dráždivý pro kůži, není však dráždivý pro dýchací cesty. U CPME byla vyhodnocena nízká toxicita pro vodní organismy. U cyklopentyl methyl etheru se neočekává bioakumulace v tkáních, ale díky své etherové skupině by mohl být perzistentní pro životní prostředí. Široká syntetická využitelnost a podrobná studie toxicity naznačují, že CPME je zelené a udržitelné rozpouštědlo. [41]

Dimethyl sulfoxid

Dimethyl sulfoxid (DMSO) je organosírová sloučenina, široce využívána jako polární aprotické rozpouštědlo. DMSO může být získán jako vedlejší produkt sulfátového procesu výroby celulózy nebo oxidací dimethylsulfidu [1].

Vzhledem k tomu, že dimethylsulfid je produkován metabolickými procesy v půdě a sedimentech a k jeho oxidaci následně dochází v atmosféře je DMSO přirozeně vyskytující se látkou [42].

Chemická struktura DMSO je na obrázku 11.



Obrázek 11 - Chemická struktura DMSO [37]

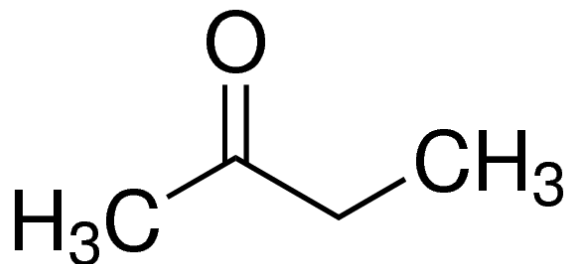
DMSO je hojně používán v experimentální biologii a farmakologii. DMSO má nízkou akutní a chronickou toxicitu pro živočichy, rostliny a vodní organismy, a to i při vystavení delší expozici. Přestože se dimethyl sulfoxid rychle dermálně vstřebává, má při styku s kůží nízkou míru toxicity [42].

2.7.6 Další vybraná low-toxic rozpouštědla

Methyl ethyl keton

Methyl ethyl keton (MEK) je široce používané průmyslové rozpouštědlo, které se vyrábí oxidací 2-butanolu. Methyl ethyl keton je bezbarvá kapalina s ostrým, nasládlým zápachem připomínající aceton [43].

Na obrázku 12 je zobrazena chemická struktura methyl ethyl ketonu.



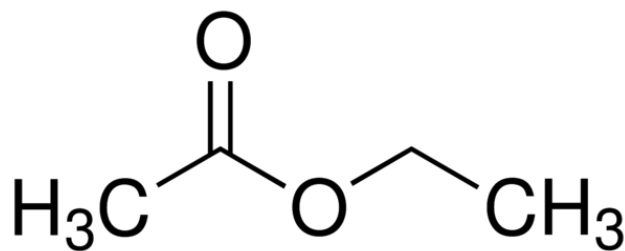
Obrázek 12 - Chemická struktura MEK [37]

Toxikologické studie na zvířatech ukázaly, že MEK způsobuje relativně malou toxicitu při akutních nebo krátkodobých opakovaných expozicích. MEK není mutagenní v buněčných systémech savců ani bakterií, ale může způsobovat genomovou mutaci v kvasinkách. Methyl ethyl keton způsobuje mírné podráždění očí a nosních sliznic [43].

Ethyl acetát

Ethyl acetát (EtAC) je bezbarvá kapalina vyrábějící se reakcí kyseliny octové a ethanolu [44].

Chemická struktura ethyl acetátu je zobrazena na následujícím obrázku č. 13.



Obrázek 13 - Chemická struktura ethyl acetátu [37]

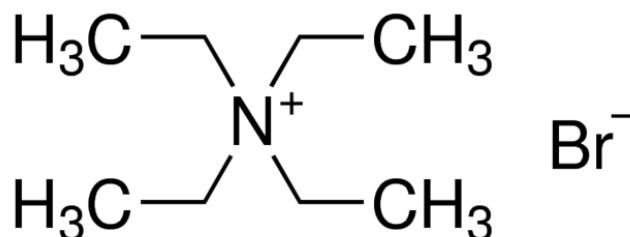
Jedná se o látku přirozeně se vyskytující v některých druzích ovoce, a protože jde o vedlejší produkt fermentace, nachází se ethylacetát také v alkoholických nápojích včetně piva a vína. Ethyl acetát se používá především jako rozpouštědlo pro barvy, extrakční rozpouštědlo pro různé procesy, včetně dekofeinace kávy a čaje a také procesní rozpouštědlo ve farmaceutickém průmyslu. Ethyl acetát dále nachází své uplatnění jako látka zvýrazňující chuť a vůni v potravinách. Ethyl acetát je snadno absorbován po orálních, dermálních i inhalačních expozicích. Absorbovaný ethyl acetát je však rychle hydrolyzován na ethanol a kyselinu octovou. Při vystavení vyšším expozicím ethyl acetátu může docházet k podráždění očí a nosní a krční sliznice. Ethyl acetát je všeobecně považován za látkou s nízkou toxicitou [44].

2.7.7 Aditiva

Tetraethylammonium bromide

Tetraethylammonium bromide (TEAB) je kvartérní amoniová sůl. TEAB lze syntetizovat reakcí mezi tetraethylammoniumhydroxidem a kyselinou bromovodíkovou [45].

Chemická struktura TEAB je znázorněna na obrázku 12.



Obrázek 14 - Chemická struktura TEAB [37]

Používá se jako zdroj tetraethylamoniových iontů ve farmakologických a fyziologických studiích, ale také se používá v organické chemické syntéze [45].

3 Experimentální část

Cílem této diplomové práce je příprava polyurethanové vrstvy s využitím méně toxických rozpouštědel, než je běžně používaný N,N-dimethylformamid.

První část experimentu se zabývá přípravou polyurethanových nanovlákných vrstev s využitím konvenčního rozpouštědla DMF, především pak optimalizací polymerního roztoku a zvláknovacího procesu.

Druhá část experimentu je zaměřena na výrobu vrstev za využití méně toxických rozpouštědel. Prvním krokem byl výběr rozpouštědel, které by mohly sloužit jako potenciální náhrada DMF. Následně byly provedeny testy rozpustnosti ve vybraných rozpouštědlech a na základě získaných znalostí byla připravena série zkušebních polymerních roztoků. Zkušební polymerní roztoky byly připraveny s využitím různých směsí rozpouštědel a při různých koncentracích. Následně byly vyhodnoceny vlastnosti připravených polymerních roztoků a byly provedeny testy zvláknování.

Poslední část experimentu je věnována vyhodnocení vyrobených vrstev s méně toxickými rozpouštědly a jejich porovnání s vrstvami vyrobenými s N,N-dimethylformamidem.

Tato diplomová práce vznikala ve spolupráci s firmou Elmarco. Ke zpracování experimentální části tak bylo využíváno laboratoří a laboratorního vybavení firmy Elmarco.

3.1 Použité materiály

3.1.1 Elastollan 1190A

Polyuretan použitý pro tuto diplomovou práci byl vybrán na základě předchozích zkušeností firmy Elmarco. Jedná se Elastollan 1190A od firmy BASF. Elastollan je označení řady termoplastických polyuretanů, 11 je označení typu série a 90A označuje tvrdost polymeru. Obchodní řada Elastollan je tvořena vzájemnou reakcí tří složek: polyolu, diisokyanátu a diolu. Elastollan 1190A je polyuretan na bázi etheru, konkrétní monomery použité pro výrobu firma neuvádí.

3.1.2 Rozpouštědla

Použitá méně toxická rozpouštědla byla vybrána na základě rešeršní části, dle kapitoly 2.7.4. Všechna rozpouštědla byla dodána firmou Sigma-Aldrich. Základní vlastnosti všech použitých rozpouštědel důležité pro použití při elektrostatickém zvlákňování jsou uvedeny v tabulce č.2. Dále je v tabulce uvedena cena za litr rozpouštědla a také míra toxicity vyjádřena smrtelnou dávkou LD – orálně.

Tabulka 2 - Vybrané vlastnosti rozpouštědel

Rozpouštědlo	Bod varu [°C]	Flash point [°C]	Tlak par [kPa]	Cena [Kč/l]	LD50 [mg/kg]
DMF	153	58	0,36	1060	1400
Cyrene™	227	108	0,014	3608	2000
Dimethyl isosorbide	94	120	0,0097	2725	4500
γ-Valerolactone	205	81	0,067	4430	8800
Cyklopentyl methyl ether	106	-1	5,99	2580	2000
Dimethyl sulfoxid	189	87	0,56	2335	14500
Methyl ethyl keton	80	-3	9,47	1244	2000
Ethyl acetát	77	-4	9,73	1103	5500

3.2 Použité metody

Měření viskozity

Viskozita polymerních roztoků byla měřena pomocí rotačního viskozimetru Haake VT5500. U tohoto typu viskozimetru se roztok přelije do speciální nádoby, do které je umístěn následně rotor a společně se upevní v přístroji. Výsledkem měření jsou viskozita, smykové napětí, smyková rychlost a mez toku. Měřicí přístroj je propojen s klimatizační jednotkou, což zajišťuje stálé klimatické podmínky pro všechna měření.

Měření vodivosti

Vodivost polymerních roztoků byla měřena pomocí digitálního konduktometru. Měření spočívá v ponoření měřicí sondy do polymerního roztoku, výsledná hodnota vodivosti se zobrazí na displeji. Měření probíhá při laboratorní teplotě 22 °C.

Koncentrace

Měření skutečné koncentrace polymerních roztoků se provádí pomocí analytických vah a sušárny. Na malou petriho misku, s přesně změřenou hmotností, se odváží malé množství roztoky (přibližně 1 g). Petriho miska je poté umístěna na 2 hodiny do sušárny s teplotou 120 °C. V sušárně dochází k procesu odpařování rozpouštědla z polymerního roztoku. Po odpaření rozpouštědla je petriho miska opět zvážena na analytických vahách, po odečtení hmotnosti petriho misky získáme váhu čistého polymeru. Pomocí vztahu (4) získáme skutečnou koncentraci roztoku.

$$koncentrace = \frac{m_{polymerní\ roztok}}{m_{polymer}} \cdot 100 [\%], \quad (4)$$

Měření klimatických podmínek

Nastavení klimatických podmínek bylo prováděno pomocí klimatizační jednotky NS LAB. Pro ověření nastavených podmínek bylo použito měření teploměrem - vlhkoměrem D3121P, který je určen pro přímá měření teploty a relativní vlhkosti.

Elektrostatické zvlákňování

Příprava vlákných vrstev elektrostatickým zvlákňováním probíhala na laboratorním stroji Nanospider™ NS LAB. NS LAB je laboratorní elektrostatické zvlákňovací zařízení používané pro experimentální práci a výzkum. NS LAB používá stejnou konstrukci zvlákňovacích elektrod jako průmyslové výrobní linky Nanospider™, proto mohou být výsledky výzkumných a experimentálních prací na NS LAB snadno převeditelné do průmyslového měřítka.

Měření plošné hmotnosti

Měření plošné hmotnosti bylo vyhodnoceno pomocí gravimetrické metody. Na analytických vahách je změřena hmotnost přesně odměřeného vzorku, velikost vzorku byla 100x100 mm, dle normy.

Elektronová skenovací mikroskopie

Obrazová analýza neboli vyhodnocení mikroskopických snímků vyrobených vrstev byla prováděna na rastrovacím elektronovém mikroskopu Nova NanoSEM 450. Podstatou této analýzy je digitalizace obrazu a jeho vyhodnocení. SEM analýza v této práci byla použita pro pořízení obrazů a dat pro následné vyhodnocení průměrů vláken a mikroskopických defektů vrstev. Pro vyhodnocení průměrů vláken z mikroskopických snímků bylo využito softwaru NanoMeasurment, firmy Elmarco.

Prodyšnost

Hodnoty byly testovány na přístroji FX 300, firmy TEXTTEST AG. Prodyšnost vrstev byla měřena v jednotkách l/m²/s, tedy bylo zjišťováno kolik litrů vzduchu projde jedním metrem čtverečním vlákné vrstvy za sekundu.

3.3. Statistické zpracování

Pro vyhodnocování souboru statistických dat se používají charakteristiky polohy, které popisují, kolem kterých hodnot se zkoumaný znak pohybuje.

Aritmetický průměr

Aritmetický průměr je součet všech hodnot x_i , vydělený počtem jednotek souboru n . Vztah pro výpočet aritmetického průměru:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5)$$

Rozptyl

Rozptyl udává, jak moc se hodnoty statistického znaku průměrně liší od průměrné hodnoty, vyjádřeno ve druhé mocnině. Pro statistické zpracování dat této práce je použit tzv. výběrový rozptyl s^2 .

Výběrový rozptyl je definován jako:

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (6)$$

Směrodatná odchylka

Směrodatnou odchylku získáme odmocněním rozptylu:

$$s_x = \sqrt{s_x^2} \quad (7)$$

Variační koeficient

Variační koeficient se používá pro vzájemné porovnání variability dvou a více souborů.

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (8)$$

95% interval spolehlivosti

95% interval spolehlivosti představuje rozsah hodnot pro střední hodnotu základního souboru. Střední hodnota leží uprostřed tohoto rozsahu.

95% interval spolehlivosti tedy znamená, že s 95% jistotou leží průměrná hodnota v tomto intervalu.

Pro 95% IS platí:

$$95\% IS = \bar{x} \pm t_{0,975}(n-1) \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (9)$$

kde $t_{0,975}$ je tabulková hodnota studentova rozdělení.

3.4 Optimalizace vrstev s využitím DMF

V rámci této části experimentu probíhala optimalizace polymerního roztoku s DMF a nastavení podmínek experimentu s polymerním roztokem, který je běžně ve firmě Elmarco využíván pro výrobu polyuretanových vlákných vrstev.

3.4.1 Parametry stroje

Nastavení přístroje NS LAB bylo zvoleno na základě předchozích zkušeností při zvlákňování roztoku polyuretanu v DMF. Jako podkladový materiál byl použit pečicí papír. NS LAB je přístrojem druhé generace a využívá tak strunového elektrostatického zvlákňování. Nastavení zvlákňovací a sběrné elektrody je uvedeno v tabulce 3.

Tabulka 3 - Nastavení elektrod

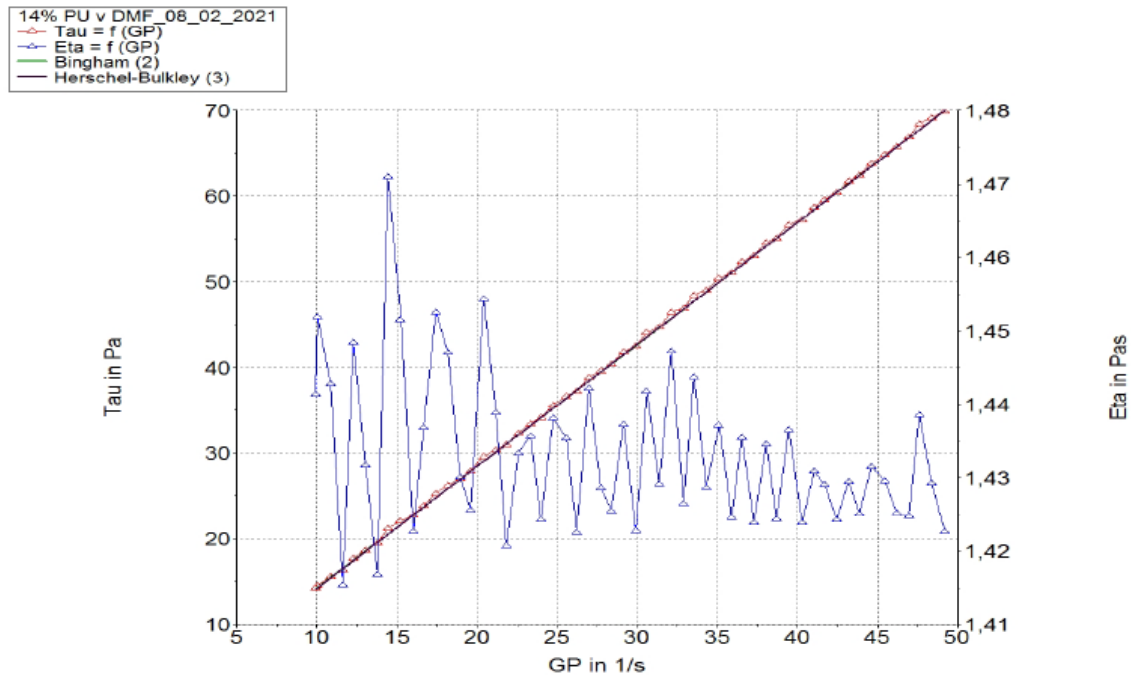
Elektroda	Typ	Délka [mm]	Napětí [kV]
Zvlákňovací	Struna	500	60
Sběrná	Struna	500	20

Další parametry procesu jsou shrnuty v tabulce 4.

Tabulka 4 - Parametry zvlákňovacího procesu

Průvlak [mm]	Rychlost přejezdu [s]	Rychlost odtahu [mm/min]	Vzdálenost elektrod [mm]	Teplota [°C]	Vlhkost [%]
0,6	1,5	50	180	22	10

3.4.2 Parametry roztoku



Graf 1 - Měření viskozity 14% PU v DMF

Dalším krokem optimalizace je volba vhodné koncentrace roztoku. Koncentrace polymerního roztoku je volena především s ohledem na viskozitu. Pro elektrostatické zvlákňování v přístroji NS LAB je možné volit roztoky, které mají viskozitu kolem hodnoty 2 Pa·s. Pro přenesení procesu do průmyslového měřítka je však vhodnější pracovat s roztoky, které mají viskozitu pod 2 Pa·s. V případě roztoku Ellastolane 1190A v DMF byla jako ideální vyhodnocena 14%-ní koncentrace roztoku. Pro 14%-ní roztok Ellastolane 1190A v DMF byla naměřena viskozita 1,423 Pa·s. Graf č.1 zobrazuje výsledky z měření na přístroji Haake VT5500.

Vodivostní škála

Polymerní roztoky polyuretanu mají téměř nulovou vodivost. Před procesem elektrostatického zvlákňování je tedy nutné tyto roztoky zvodivit, k tomuto účelu se využívá 3% roztoku TEAB ve vhodném rozpouštědle. Pro polymerní roztoky polyuretanu v N,N-dimethylformamidu se využívá roztoku TEAB v DMF.

V rámci optimalizace výroby vrstev z roztoku polyuretanu a DMF byla vyhodnocena vodivostní škála. Vodivostní škála spočívá v přípravě roztoků s různými přídávky 3% roztoku TEAB, v následném vyhodnocení vodivosti roztoků a parametrů vyrobených vrstev. Pro vyhodnocení vodivostní škály byl použit 14% roztok polyuretanu Elastolane 1190A v DMF.

Plošná hmotnost a prodyšnost byly měřeny na několika místech vlákenné vrstvy, výsledné hodnoty jsou průměrem 8 měření.

Výsledky vodivostní škály jsou shrnuty v tabulce č.5.

Tabulka 5 - Vyhodnocení vodivostní škály

Přídavek TEAB [ml/kg]	Vodivost [μS/cm]	Plošná hmotnost [g/m²]	95% IS [g/m²]	Prodyšnost [l/m²/s]	95% IS [l/m²/s]
5	23,8	3,8	(3,63; 3,97)	3,85	(3,61; 4,09)
7,5	40,8	3,03	(2,87; 3,19)	3,87	(3,67; 4,08)
10	44,5	2,94	(2,82; 3,06)	4,54	(4,37; 4,72)
20	111,7	1,83	(1,77; 1,89)	5,27	(5,08; 5,46)
50	244	1,24	(1,21; 1,27)	6,31	(6,03; 6,59)

Z pozorování zvlákňovacího procesu a plošné hmotnosti připravených vrstev byl zvolen jako ideální přídavek 10 ml 3% roztoku TEAB na kilogram polymerního roztoku.

3.5 Výroba vrstev s využitím méně toxických rozpouštědel

3.5.1 Testy rozpustnosti

Polyuretany jsou širokou skupinou polymerů s různými vlastnostmi, které jsou závislé na monomeru, z kterého je daný polyuretan syntetizován. Vzhledem k tomu, že výrobce zpravidla neuvádí bližší informace o přesném chemickém složení polyuretanu, nebyly známy ani rozpustnostní parametry. Z tohoto důvodu byly parametry rozpustnosti rozpouštědel pouze teoretickým vodítkem při porovnání s parametry DMF. Jak můžeme vidět v tabulce č. 6 většina zvolených rozpouštědel má výrazně nižší parametr vodíkových vazeb (δ_H) než DMF.

Tabulka 6 - Hansenovy parametry rozpustnosti vybraných rozpouštědel

Rozpouštědlo	δ_D [MPa ^{1/2}]	δ_P [MPa ^{1/2}]	δ_H [MPa ^{1/2}]
DMF	17,4	13,7	11,3
Cyrene TM	18,8	10,6	6,9
Dimethyl isosorbide	17,6	7,1	7,5
γ -Valerolactone	17,1	11,9	6,2
Cyklopentyl methyl ether	16,7	4,3	4,3

Vzhledem k malé výpovědní hodnotě rozpustnostních parametrů, bylo nutné provést selekci rozpouštědel na základě testů rozpustnosti.

Připravené směsi polymeru s rozpouštědly byly umístěny na magnetické míchadlo a zahřívány po dobu 4 hodin na 60°C. Jediným rozpouštědlem, které bylo schopné rozpustit zvolený typ polyuretanu, byl dimethyl sulfoxid. U ostatních rozpouštědel nedošlo k rozpuštění polymerního granulátu.

Polymerní roztok 14 % Elastolane 1190A v DMSO hmotnostně byl natolik viskózní, že viskozimetr nebyl schopen vyhodnotit viskozitu. Tento roztok byl tedy postupně ředěn, dokud nebylo dosaženo vhodné viskozity. Viskozitu blížíci se hodnotě 2 Pa·s vykazoval roztok s koncentrací 8 %.

V rámci testů rozpustnosti byla testována i možnost využití ostatních rozpouštědel, které nerozpouští Elastolane 1190A, jako ředidel polymerního roztoku. Bylo zjištěno, že všechna rozpouštědla (CPME, Cyrene, GVL, MEK, EtAC) mohou dobře sloužit jako ředidla, jelikož snižují viskozitu roztoku s DMSO a zároveň nedochází ke srážení vysokomolekulární látky v roztoku.

Výsledkem testů rozpustnosti bylo stanovení DMSO jako hlavního rozpouštědla, které bude pro experiment míseno s dalšími zvolenými rozpouštědly pro optimalizaci vlákenné vrstvy.

3.5.2 Příprava roztoků

Vzhledem k tomu, že roztoky polyuretanů s DMSO vykazují výrazně vyšší viskozitu při stejné koncentraci, než roztoky s DMF nebylo možné dodržet nastavení 14% koncentrace, která byla vyhodnocena jako ideální při optimalizaci roztoku s DMF. Jako výchozí koncentrace pro roztok Elastolane 1190A v DMSO byla zvolena hodnota 8 % (viz testy rozpustnosti). Pro směsi DMSO s ostatními rozpouštědly bylo možné volit vyšší výchozí hodnotu koncentrace.

Shodně bylo připraveno vždy 100 g zásobního roztoku o požadované koncentraci. Všechny připravené směsi byly míchány na magnetické míchače s možností ohřevu a zahřívány po dobu 4 hodin na 60 °C.

Do připravených polymerních roztoků byl přidán roztok 3% TEAB v DMSO. Přídavek roztoku 3% TEAB byl 10 mililitrů na kilogram roztoku, tento přídavek byl vyhodnocen jako ideální z vyhotovené vodivostní škály pro roztoky s DMF a byl zachován pro všechny experimenty. Následně byly měřeny parametry roztoků, konkrétně vodivost, viskozita a odparky pro zjištění reálné koncentrace roztoků.

3.5.3 Testy zvlákňování

Při prvotních testech zvlákňování byly zachovány stejné podmínky experimentu, jaké byly nastaveny při optimalizaci zvlákňování roztoku Ellastolane 1190A v DMF viz kapitola 3.4.1 Parametry stroje.

U 8% roztoku Ellastolane 1190A v DMSO hmotnostně se nejprve začaly na zvlákňovací struně rychle tvořit Taylorovy kůžely, ale téměř okamžitě začalo docházet ke gelovatění roztoku a ucpání průvlaku, a tím i zastavení zvlákňovacího procesu. Roztok byl z toho důvodu zředěn na koncentraci 6 %, avšak ani při nižší hodnotě koncentrace nedocházelo k plynulému procesu tvorby vláken. Při dalších experimentech tak již bylo využíváno pouze směsí DMSO s dalšími rozpouštědly, tak aby bylo docíleno lepších vlastností roztoků. V následujících podkapitolách jsou popsány experimenty s jednotlivými směsi rozpouštědel.

Ellastolane 1190A v DMSO:Cyrene™

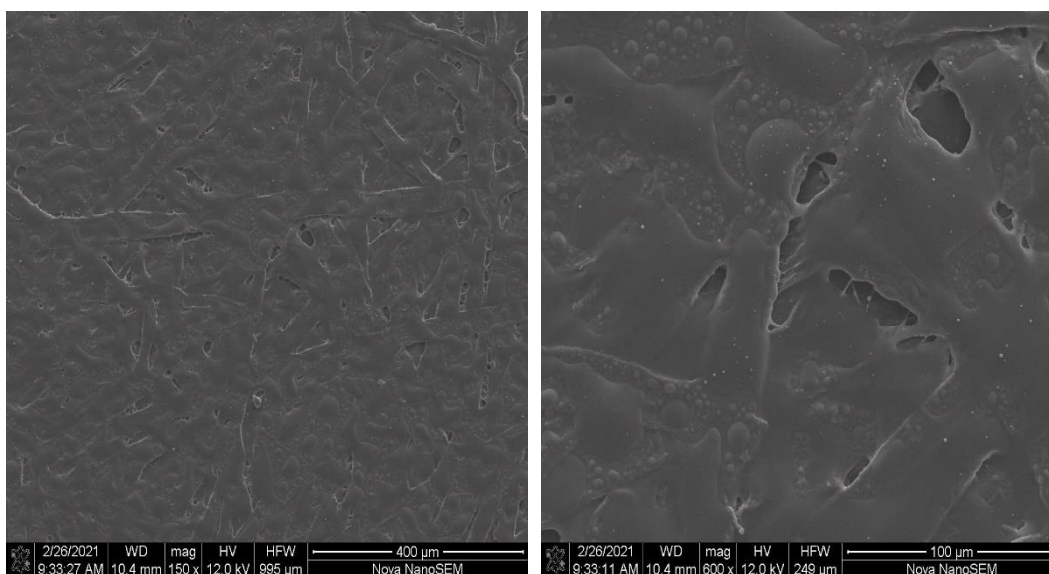
Pro experimenty se směsí DMSO:Cyrene™ byl připraven 10% roztok 1:1 hmotnostně. V tabulce 7 jsou shrnuty parametry použitého roztoku, tento roztok vykazoval výrazně nižší viskozitu než roztok polyuretanu v čistém DMSO.

Tabulka 7 - Parametry roztoku pro směs DMSO:Cyrene™

Rozpouštědla	Poměr rozpouštědel	Odparky [%]	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
DMSO: Cyrene™	1:1	10,04	37,7	0,95

Obě použitá rozpouštědla mají vysokou hodnotu bodu varu viz tabulka 2. To vede k tomu, že se směs rozpouštědel nedostatečně odpařuje a na podkladovém materiálu se netvoří vlákenná vrstva, ale polymerní film.

Na snímcích vzniklé polyuretanové vrstvy nejsou znatelná žádná vlákna, pouze polymerní povlak kopírující strukturu podkladového papíru viz obrázek 15.



Obrázek 15 - SEM snímek pro směs DMSO:Cyrene™ při zvětšení 150x a 600x

V dalších experimentech tak bylo využíváno rozpouštědel s nižším bodem varu, tak aby docházelo k dostatečnému odpařování rozpouštědel z polymerního roztoku a na podklad byly sbírány suchá vlákna.

Ellastolane 1190A v DMSO:GVL

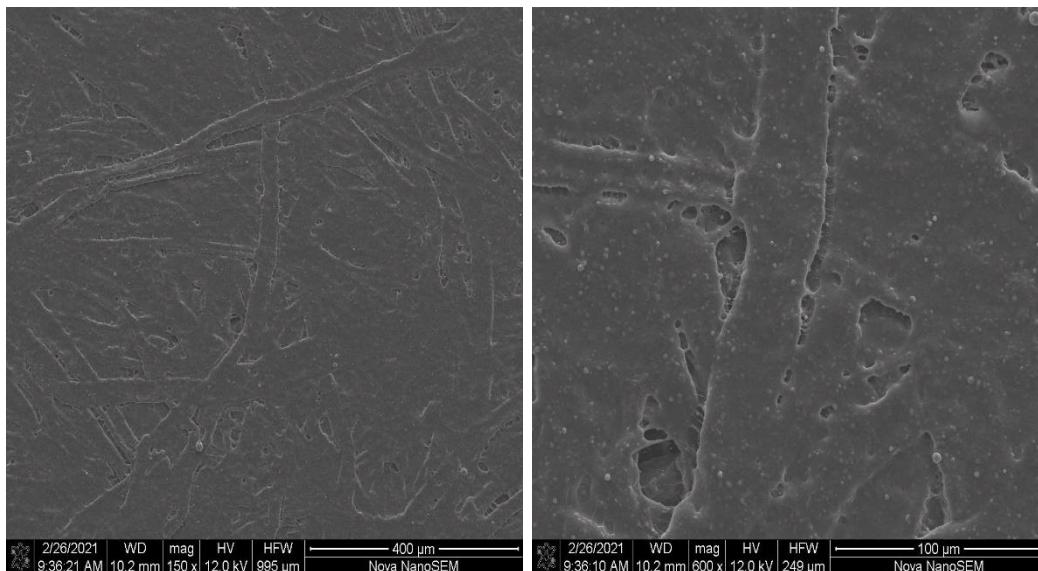
Pro experimenty s GVL byly připraveny 3 zásobní roztoky jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8 - Parametry roztoků pro směs DMSO:GVL

Rozpouštědla	Poměr rozpouštědel	Odparky [%]	Vodivost [μS/cm]	Viskozita [Pa·s]
DMSO:GVL	1:1	9,9	37,5	0,50
DMSO:GVL	4:1	12,3	37,6	1,26
DMSO:GVL	4:1	10,1	37,3	0,92

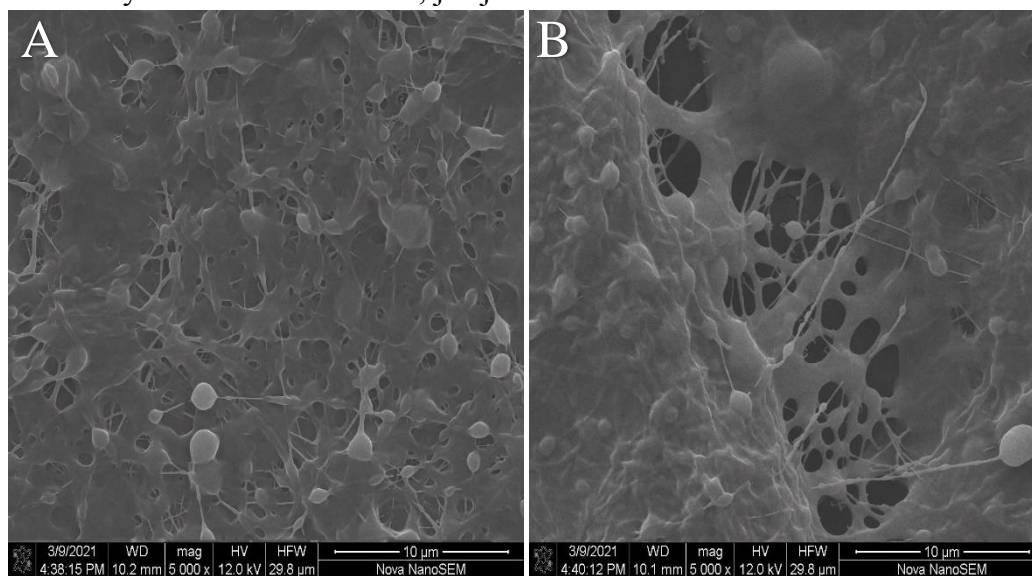
Z naměřených hodnot jasně vyplývá, že změna hmotnostního poměru rozpouštědel ve prospěch DMSO zvyšuje viskozitu roztoku.

U rozpouštědlového systému DMSO:GVL 1:1 hmotnostně je možné pozorovat stejný efekt jako u směsi DMSO:Cyrene™. Na SEM snímku nejsou patrná žádná vlákna, pouze polymerní film viz obrázek 16.



Obrázek 16 - SEM snímky pro směs DMSO:GVL 1:1 při zvětšení 150x a 600x

U směsi DMSO:GVL 4:1 hmotnostně je možné pozorovat spíše tvorbu koráلكových defektů než vláken, jak je možné vidět na obrázku 17.



Obrázek 17 - SEM snímky pro směs DMSO:GVL 4:1 A-12% B-10%, zvětšení 5000x

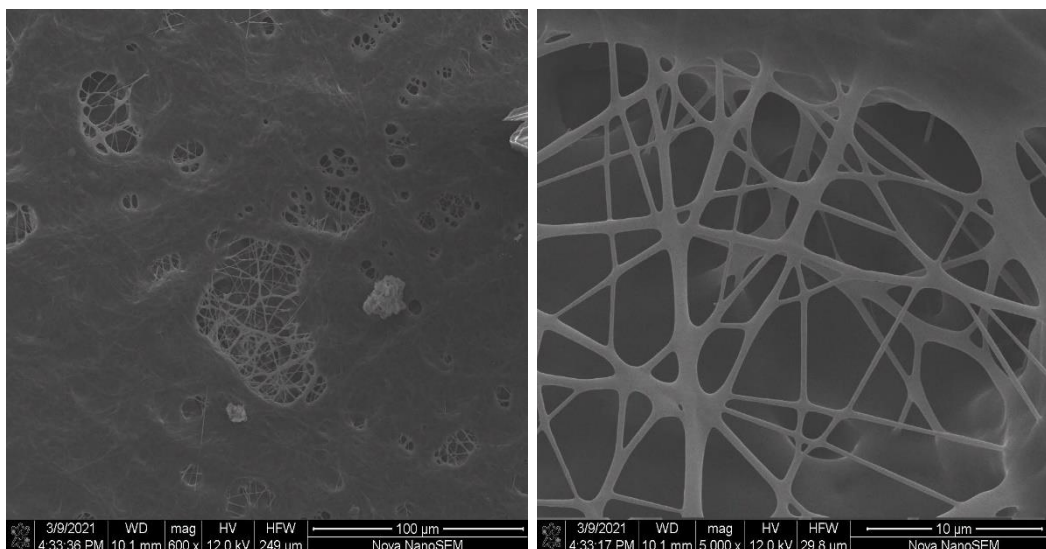
Ellastolane 1190A v DMSO:CPME

CPME s hodnotou bodu varu 106 °C se jeví jako vhodnější kandidát než předchozí dvě rozpouštědla. S CPME bylo připraveno celkem 5 zásobních s různým hmotnostním poměrem rozpouštědel a různou koncentrací roztoků. Parametry roztoků jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9 - Parametry roztoků pro směs DMSO:CPME

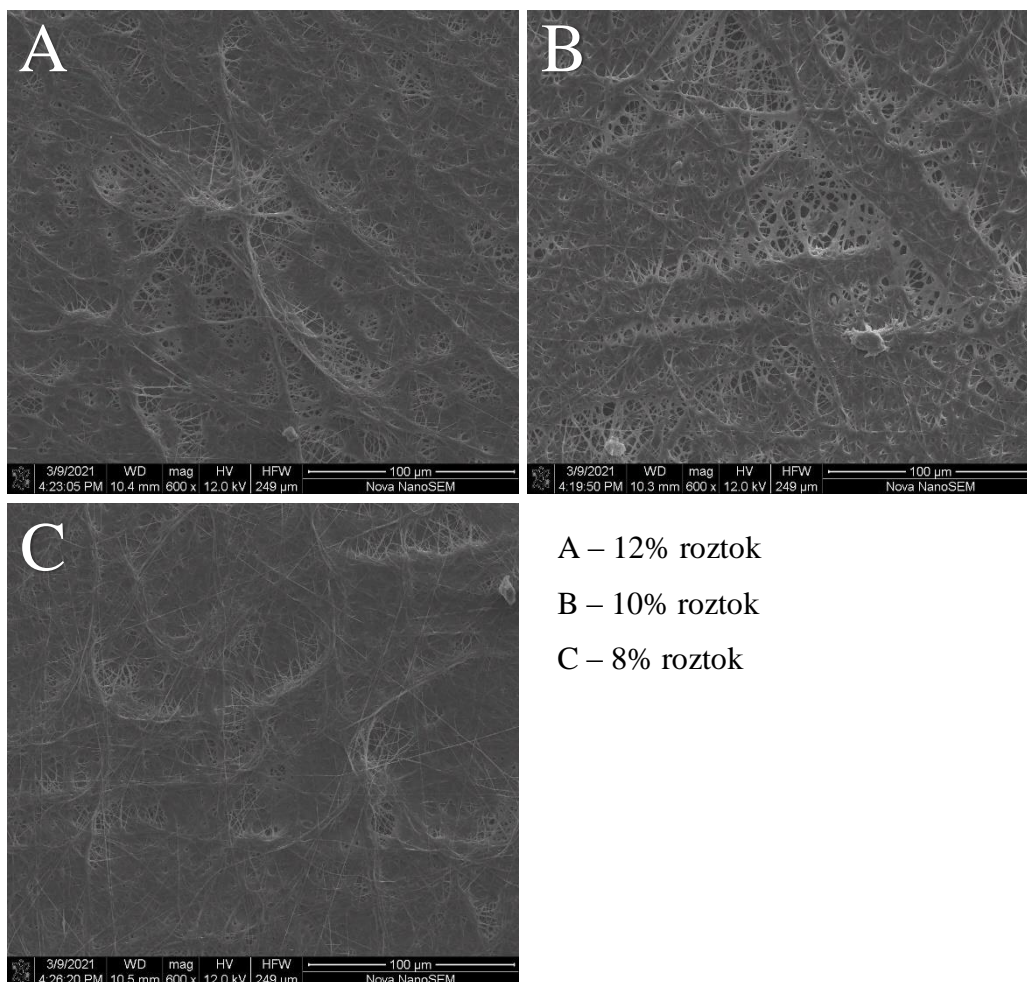
Rozpouštědla	Poměr rozpouštědel	Odparky [%]	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
DMSO:CPME	1:1	12,20	32,3	0,69
DMSO:CPME	1:1	9,89	32,1	0,34
DMSO:CPME	1:1	8,01	31,8	0,15
DMSO:CPME	2:1	10,40	32,6	0,75
DMSO:CPME	2:1	7,96	32,0	0,31

Na snímcích SEM pro rozpouštědlový systém DMSO:CPME 2:1 hmotnostně je možné pozorovat, že stále dochází ke stékání vrstvy na podkladovém materiálu, zároveň se však již ve vrstvě začínají objevovat i vlákna, jak je možné vidět na obrázku 18.



Obrázek 18 – Snímky SEM pro směs DMSO:CPME 2:1 10% při zvětšení 600x a 5000x

Po vyhodnocení předchozího rozpouštědlového systému byla namíchána směs s větším podílem CPME, tak aby se snížil bod varu celého systému, což by mělo vést k lepšímu odpařování a ukládání suchého produktu na podkladový papír.



Obrázek 19 - SEM snímky pro směs DMSO:CPME 1:1 při zvětšení 600x

Na obrázku 19 je možné pozorovat, že změna hmotnostního poměru mezi rozpouštědly ve směsi měla vliv na tvorbu polyuretanové vrstvy. Stále je možné pozorovat stékání vrstvy do filmu a množství defektů, ale vlákna začínají být převažujícím prvkem.

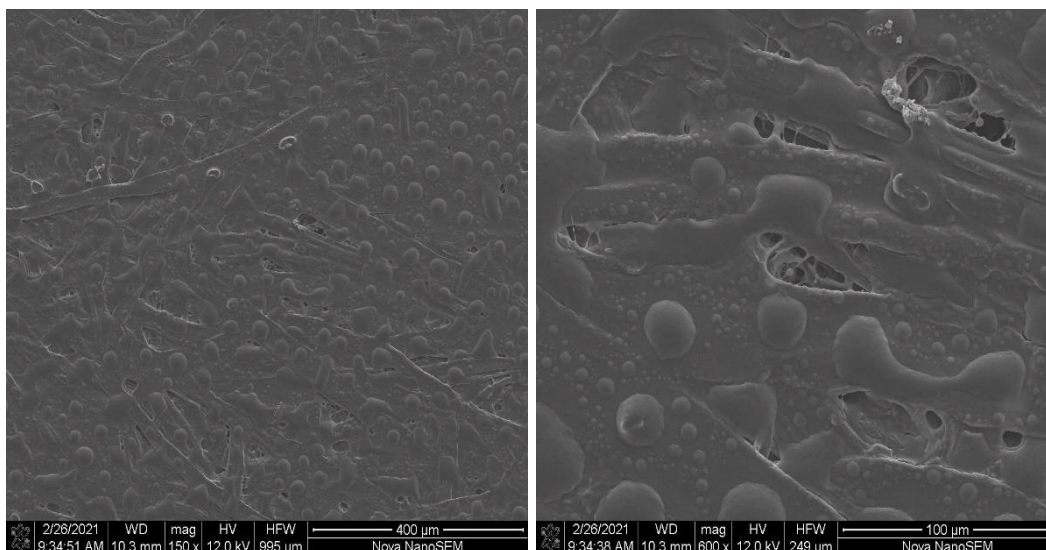
Ellastolane 1190A v DMSO:DMI

Pro experimenty se směsí DMSO:DMI byl připraven 10% roztok 1:1 hmotnostně. V tabulce 10 jsou uvedeny parametry použitého roztoku.

Tabulka 10 - Parametry roztoku pro směs DMSO:DMI

Rozpouštědla	Poměr rozpouštědel	Odparky [%]	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
DMSO:DMI	1:1	10,20	37,5	0,88

Vzhledem k nižšímu bodu varu se u DMI předpokládali podobné výsledky jako u CPME. Jak je však možné vidět na obrázku 20 na podkladovém materiálu opět vznikl pouze polymerní film s velkým množstvím kapek.



Obrázek 20 - SEM snímky pro směs DMSO:DMI 1:1 při zvětšení 150x a 600x

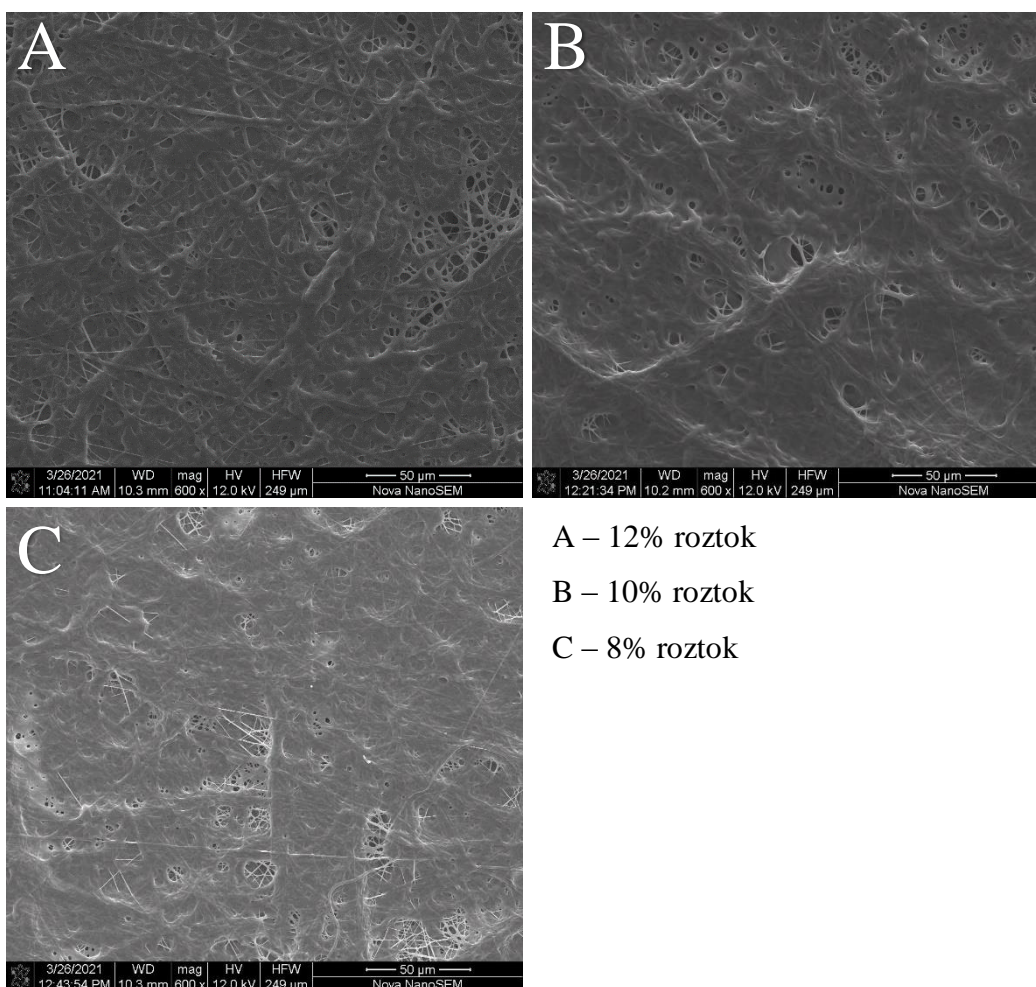
Ellastolane 1190A v DMSO:MEK

Pro experimenty se směsí DMSO:MEK byly připraveny 3 zásobní roztoky s poměrem 1:1 hmotnostně. Parametry roztoků jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11 – Parametry roztoků pro směs DMSO:MEK

Rozpouštědla	Poměr rozpouštědel	Odparky [%]	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
DMSO:MEK	1:1	11,98	35,8	0,41
DMSO:MEK	1:1	10,10	34,3	0,29
DMSO:MEK	1:1	7,88	33,1	0,22

Na obrázku 21 je možné na snímku pozorovat, že stále dochází ke stékání do polymerního filmu, objevují se však i vlákna. S 12% roztokem bylo dosaženo lepších výsledků než s nižšími koncentracemi roztoku. Stále je možné na snímcích pozorovat velké množství defektů.



Obrázek 21 - SEM snímky pro směs DMSO:MEK 1:1 při zvětšení 600x

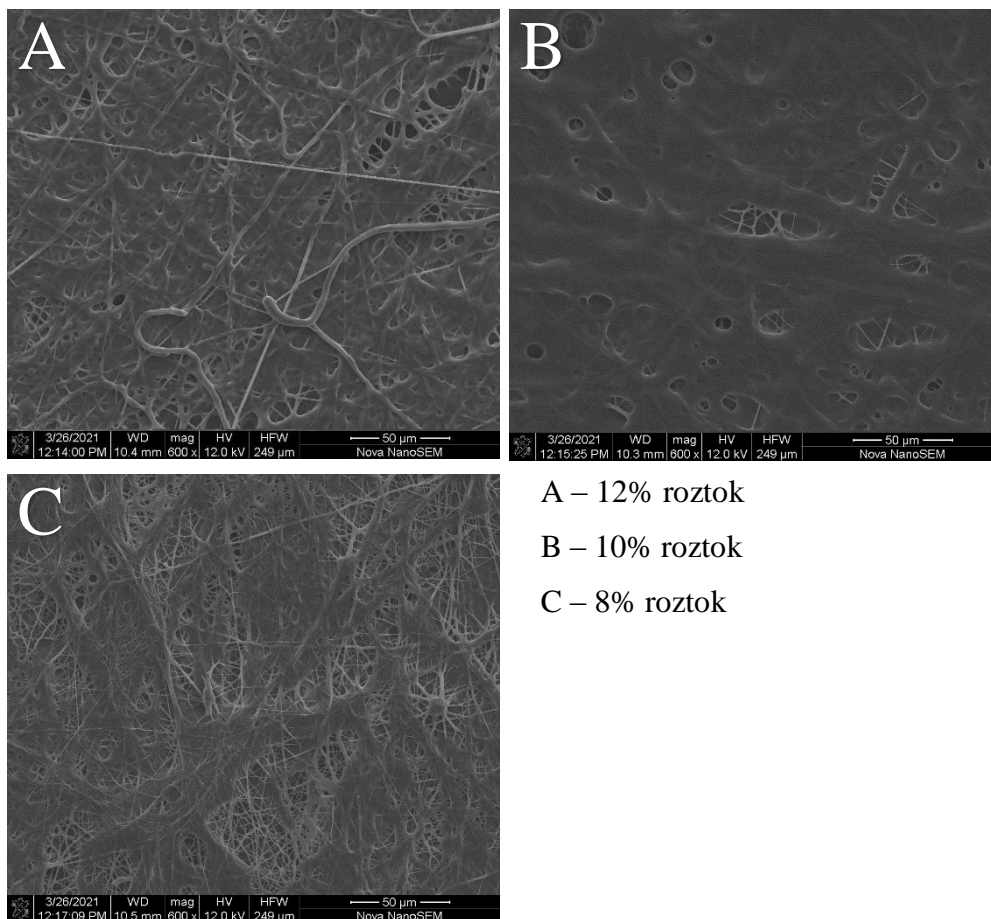
Ellastolane 1190A v DMSO:EtAC

Pro experimenty DMSO:EtAC byly opět připraveny 3 zásobní roztoky s poměrem 1:1 hmotnostně. Parametry roztoků jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12 - Parametry roztoků pro směs DMSO:EtAC

Rozpouštědla	Poměr rozpouštědel	Odparky [%]	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
DMSO:EtAC	1:1	12,10	35,7	1,25
DMSO:EtAC	1:1	10,30	34,8	0,67
DMSO:EtAC	1:1	7,98	33,4	0,18

Na obrázku 22 můžeme vidět, že u 12% a 8% roztoku jsou převažujícím prvkem vlákna, zatímco u 10% roztoku je dominantnější slévání polymerní vrstvy do filmu.



A – 12% roztok

B – 10% roztok

C – 8% roztok

Obrázek 22 - SEM snímky pro směs DMSO:EtAC 1:1 při zvětšení 600x

3.5.4 Optimalizace procesu s méně toxickými rozpouštědly

Z prvotních testů zvlákňování vyplývá, že u testovaných rozpouštědlových systémů je nutné podpořit dostatečné odpaření rozpouštědel z polymerního roztoku. Toho může být docíleno změnou podmínek experimentu, v tomto případě byly pro další experimenty nastaveny jiné klimatické podmínky a vzdálenost elektrod. Podmínky experimentu při optimalizaci jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13 – Parametry optimalizačního procesu

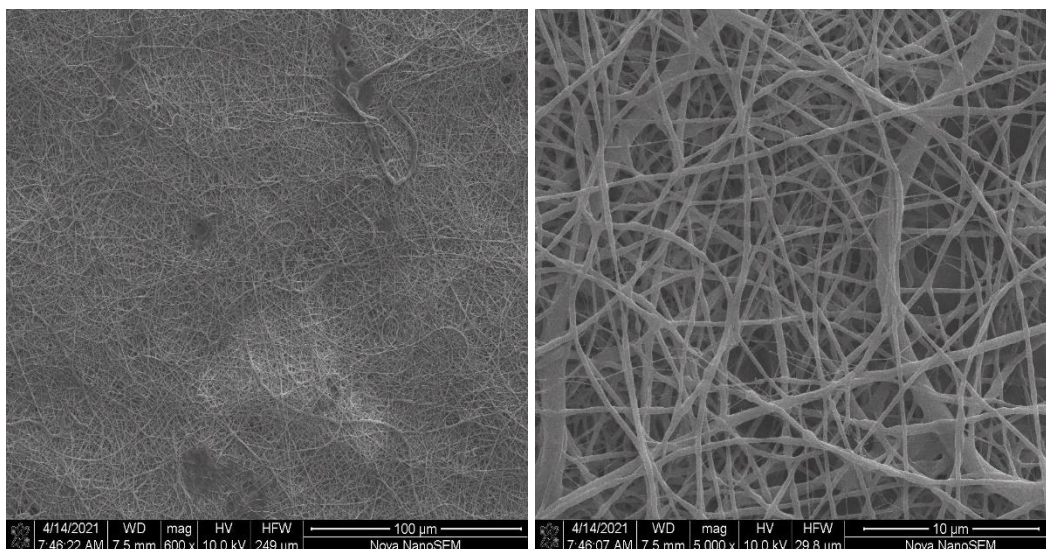
Průvlak [mm]	Rychlost přejezdu [s]	Rychlost odtahu [mm/min]	Vzdálenost elektrod [mm]	Teplota [°C]	Vlhkost [%]
0,6	1,5	50	230	26	7,5

Pro optimalizaci byly vybrány rozpouštědlové systémy, které při prvotních testech vykazovaly alespoň částečně slibné výsledky. Optimalizace probíhala konkrétně pro rozpouštědlové systémy DMSO:CPME, DMSO:MEK a DMSO:EtAC. V tabulce 14 jsou uvedeny parametry použitých roztoků.

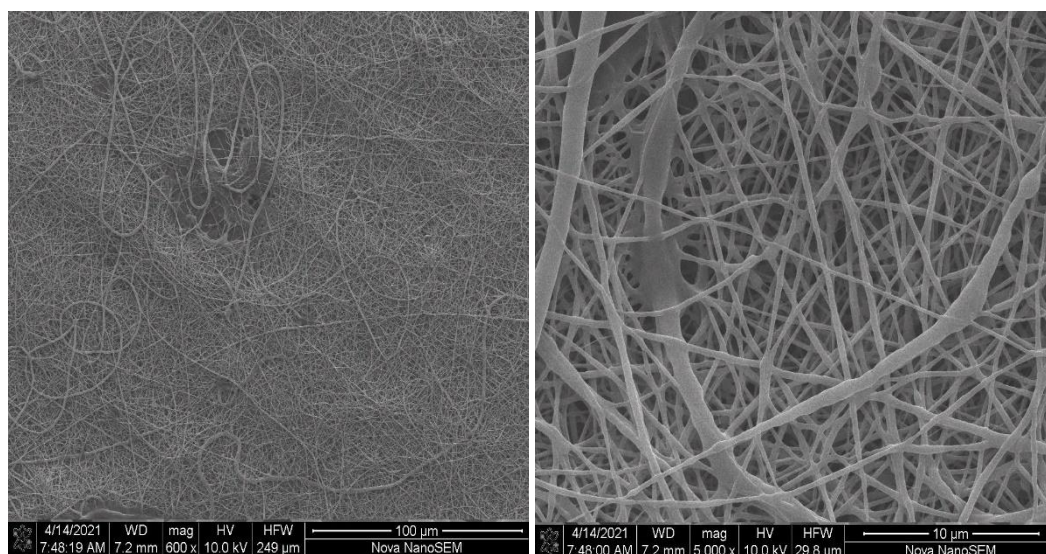
Tabulka 14 - Parametry roztoků pro optimalizační proces

Rozpouštědla	Poměr rozpouštědel	Odparky [%]	Vodivost [μS/cm]	Viskozita [Pa·s]
DMSO:CPME	1:1	10,2	34,9	0,35
DMSO:CPME	1:1	8,3	33,8	0,16
DMSO:CPME	2:1	10,3	34,8	0,75
DMSO:CPME	2:1	8,1	33,4	0,32
DMSO:MEK	2:1	10,1	34,2	0,52
DMSO:MEK	2:1	7,8	33,1	0,29
DMSO:EtAC	2:1	9,9	34,5	0,61
DMSO:EtAC	2:1	8,2	33,4	0,33

Na obrázcích 23 a 24 jsou snímky pro rozpouštědlový systém DMSO:CPME 1:1 hmotnostně. Jak je ze snímků patrné změna klimatických podmínek a vzdálenosti elektrod výrazně napomohla k tvorbě vláken s porovnáním se snímky na obrázku 19.

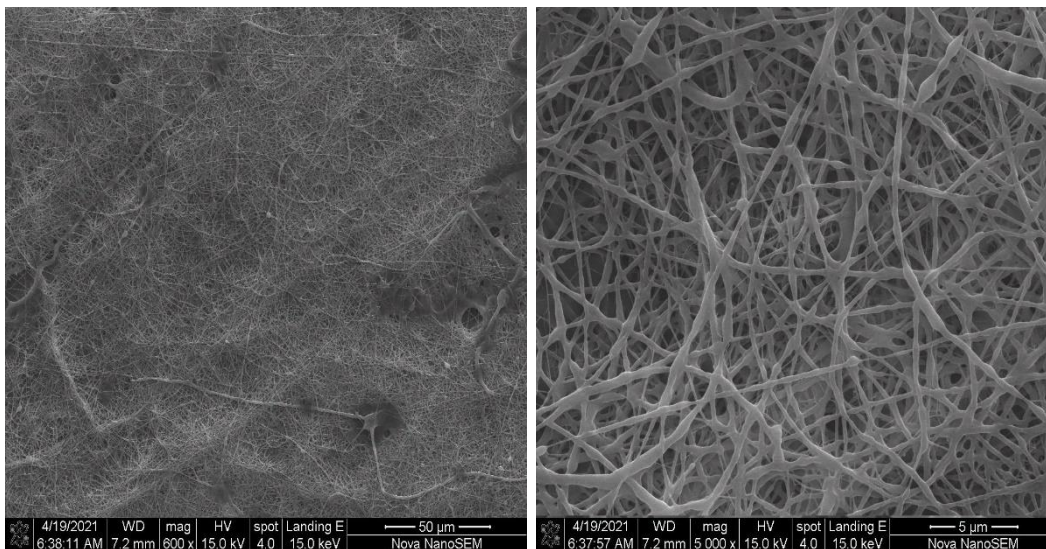


Obrázek 24 - SEM snímky pro DMSO:CPME 1:1 10%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x

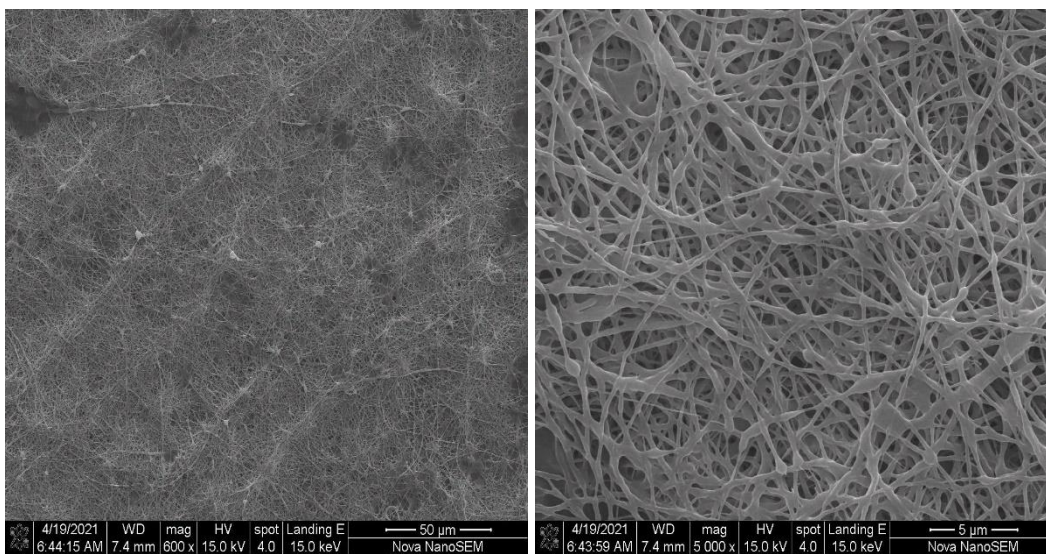


Obrázek 23 – SEM snímky pro DMSO:CPME 1:1 8%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x

Pro rozpouštědlový systém DMSO:CPME 2:1 hmotnostně bylo dosažených podobných výsledků. Na obrázcích 25 a 26 je však znatelné, že ve vlákenné vrstvě se vyskytuje více defektů a vznikající vlákna jsou dosti nepravidelná.

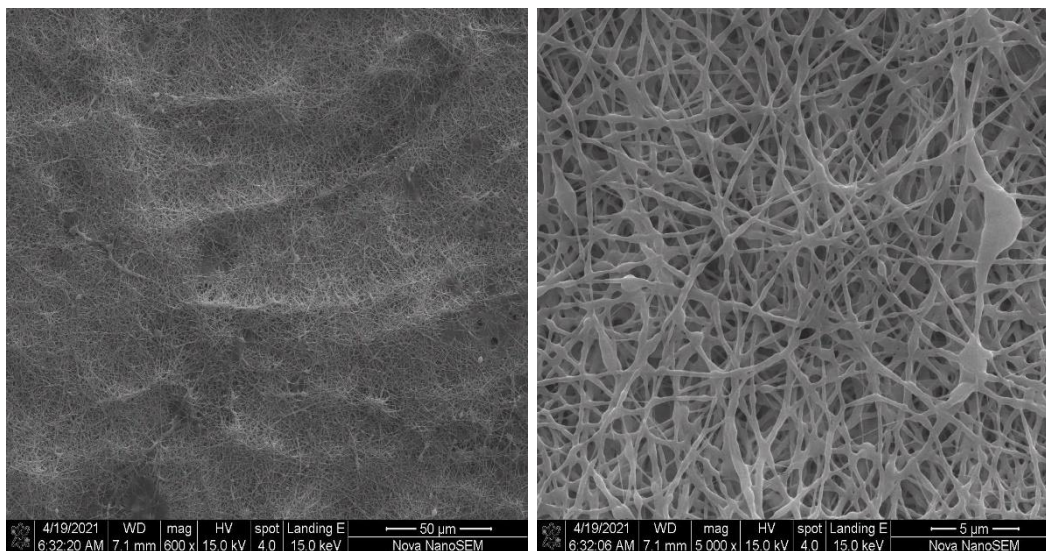


Obrázek 26 - SEM snímky pro DMSO:CPME 2:1 10%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x



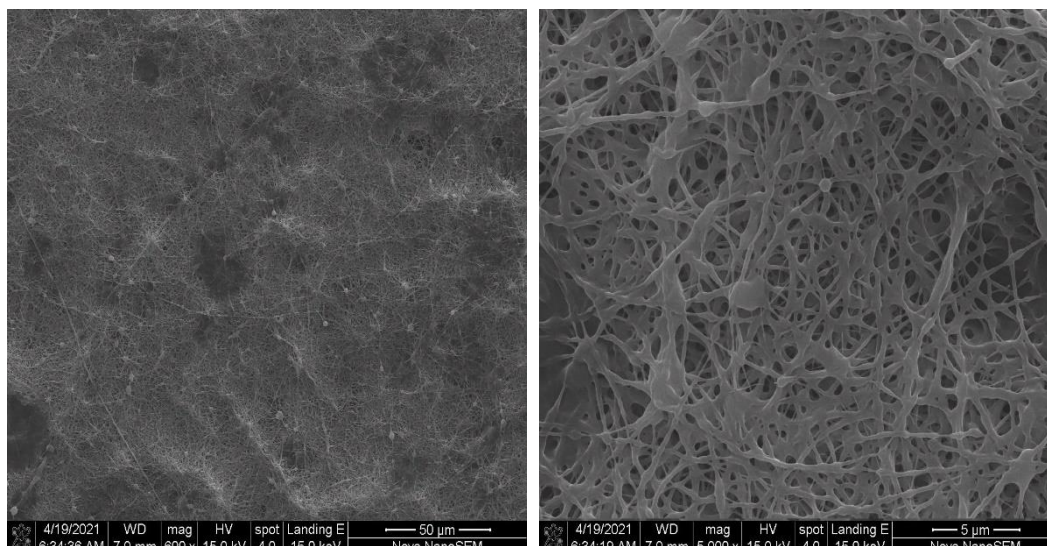
Obrázek 25 - SEM snímky pro DMSO:CPME 2:1 8%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x

Pro optimalizaci směsi DMSO:MEK byl zvolen hmotnostní poměr 2:1. Vzhledem k tomu, že MEK má nižší bod varu než CPME předpokládá se, že pro snížení bodu varu celého rozpouštědlového systému stačí menší množství MEK. Na snímcích, které jsou zobrazeny na obrázcích 27 a 28 je opět patrné, že změna parametrů procesu pomohla vzniku vláken místo polymerního filmu.



Obrázek 27 - SEM snímky pro DMSO:MEK 2:1 10%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x

Při nižší koncentraci polymerního roztoku je možné pozorovat větší množství defektů vlákněné vrstvy, viz obrázek 28.



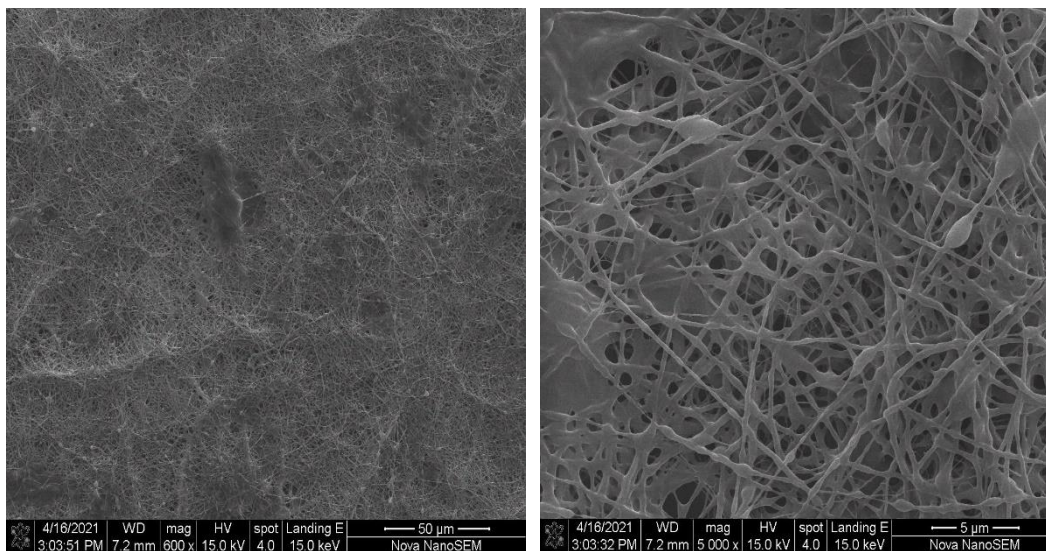
Obrázek 28 - SEM snímky pro DMSO:MEK 2:1 8%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x

Pro směsi DMSO:EtAC byl rovněž zvolen hmotnostní poměr 2:1 ve prospěch DMSO vzhledem ke stejnému předpokladu o bodu varu jako u MEK.

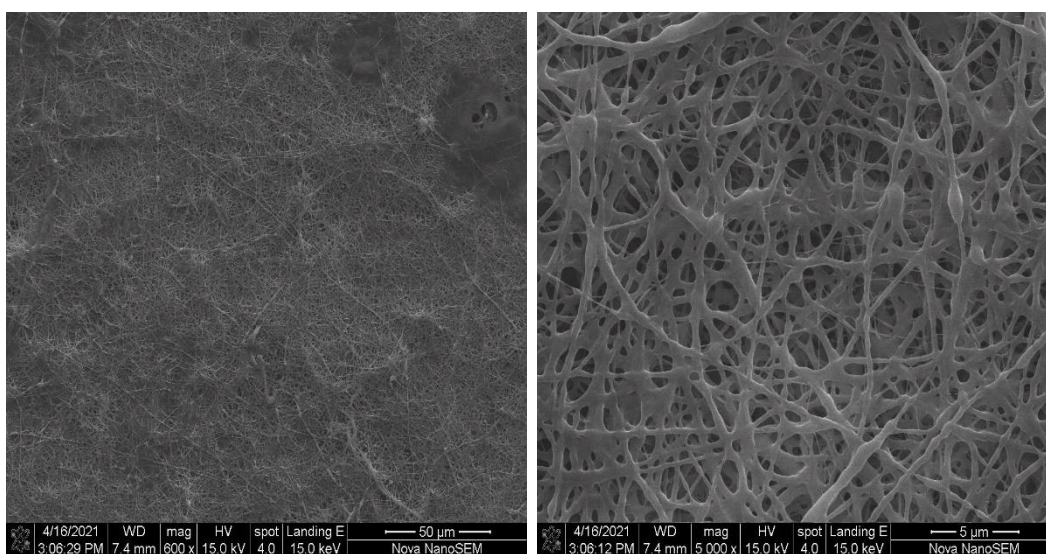
Na obrázcích 29 a 30 jsou SEM snímky vyrobených vlákenných vrstev.

Na snímcích je vidět, že vlákna mají tendenci ke korálkovým defektům.

Výsledky jsou velice podobné pro obě koncentrace použitých roztoků.



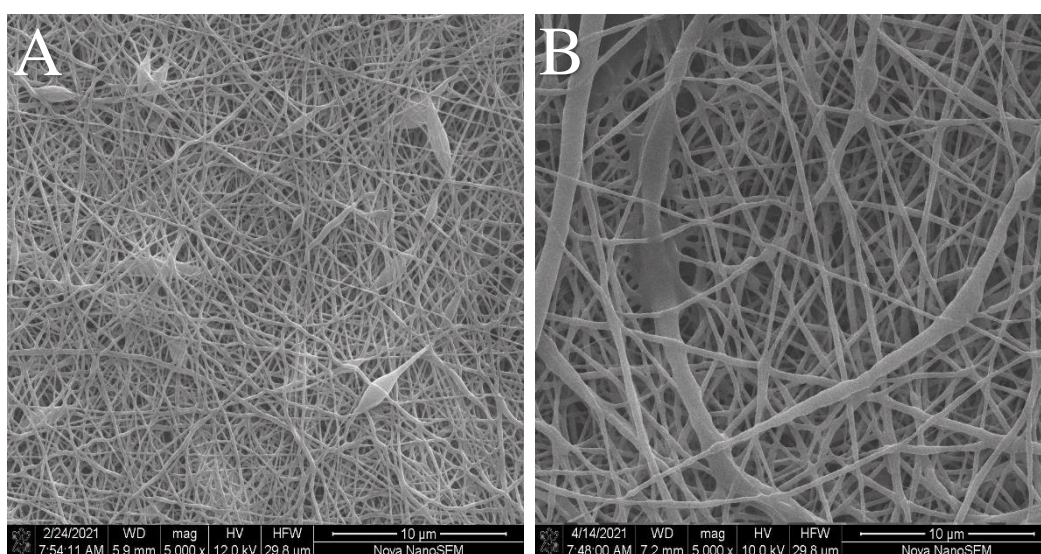
Obrázek 30 - SEM snímky pro DMSO:EtAC 2:1 10%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x



Obrázek 29 - SEM snímky pro DMSO:EtAC 2:1 8%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x

4 Vyhodnocení

V rámci vyhodnocení experimentu této diplomové práce byly porovnány parametry vrstev vyrobených z roztoku s DMF a vrstev vyrobených z roztoků s méně toxickými rozpouštědly. Mezi zkoumanými parametry vrstev byla plošná hmotnost, prodyšnost, průměry vláken a množství makro a mikro defektů. Nejméně mikrodefektů vykazovala vlákenná vrstva vyrobená pomocí rozpouštědlového systému DMSO:CPME 1:1 hmotnostně. Na obrázku 31 jsou snímky pro porovnání defektů vrstvy z roztoku 14% Ellastolan 1190A v DMF a 10% roztoku Ellastolan 1190A v DMSO:CPME 1:1 hmotnostně.



Obrázek 31 - Porovnání výskytu defektů ve vlákenné vrstvě vyrobené z A) DMF, B) DMSO:CPME 1:1, zvětšení 5000x

Ostatní vlákenné vrstvy vykazovaly spíše vlákna s nepravidelným průměrem a se sklonem ke korálovým defektům viz obrázky v kapitole 3.5.4 Optimalizace procesu s méně toxickými rozpouštědly.

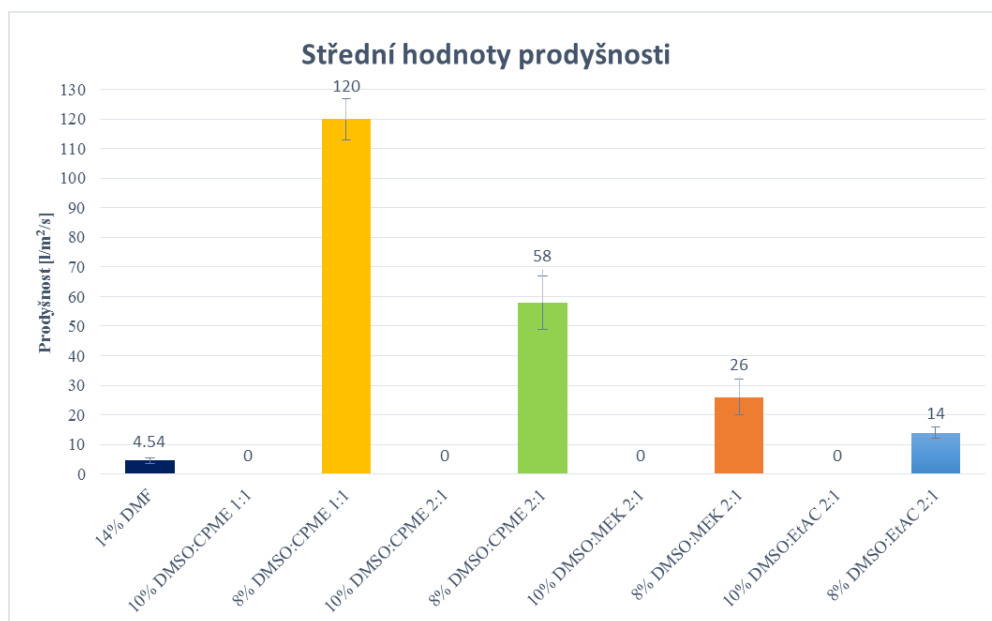
Výsledky prodyšnosti a plošné hmotnosti jsou průměrem z 8 měření. U některých vzorků nebylo možné změřit prodyšnost, jelikož četný výskyt makrodefektů zabraňoval vrstvu sejmout z podkladového materiálu bez poškození. Průměry vláken byly měřeny na SEM snímcích pomocí softwaru NanoMeasurement, výsledek je průměrem z 30 měření.

V tabulce 15 jsou vyhodnoceny parametry vyrobených vlákných vrstev.

Tabulka 15 - Vyhodnocení parametrů vlákných vrstev

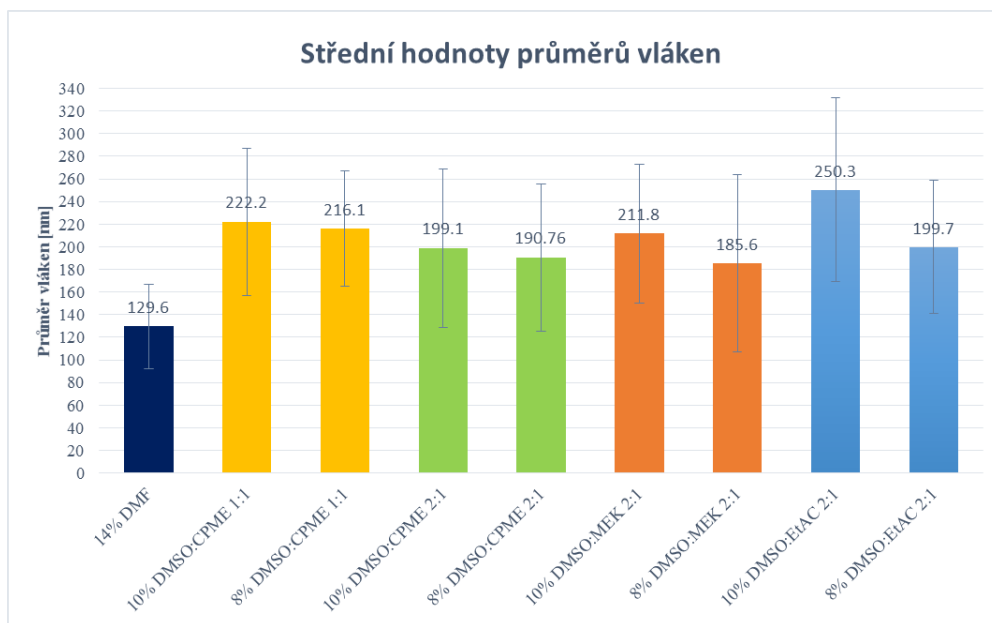
Roztok Elastolan 1190A	Plošná hmotnost [g/m²]	95% IS [g/m²]	Prodyšnost [l/m²/s]	95% IS [l/m²/s]	Průměr vláken [nm]	95% IS [nm]
14% v DMF	2,94	(2,92; 2,97)	4,54	(4,51; 4,56)	129,6	(116,05; 143,25)
10% v DMSO:CPME 1:1	1,38	(1,37; 1,39)	X	X	222,2	(198,31; 246,02)
8% v DMSO:CPME 1:1	2,17	(2,15; 2,19)	120	(119,06; 120,94)	216,1	(197,51; 234,65)
10% v DMSO:CPME 2:1	1,24	(1,22; 1,26)	X	X	199,1	(173,32; 224,69)
8% v DMSO:CPME 2:1	1,93	(1,90; 1,95)	58	(57,24; 58,76)	190,76	(166,92; 214,59)
10% v DMSO:MEK 2:1	1,95	(1,93; 1,96)	X	X	211,8	(200,48; 236,59)
8% v DMSO:MEK 2:1	2,23	(2,20; 2,25)	26	(25,73; 26,27)	185,6	(156,90; 214,26)
10% v DMSO:EtAC 2:1	1,72	(1,70; 1,74)	X	X	250,3	(220,54; 280,00)
8% v DMSO:EtAC 2:1	2,31	(2,28; 2,33)	14	(13,68; 14,32)	199,7	(178,16; 221,29)

Z tabulky 15 je možné vyčíst, že prodyšnost nebylo možné změřit u žádného z 10% roztoků. U této koncentrace docházelo k velkému výskytu makrodefektů, které zabraňovaly sejmutí vlákněné vrstvy z podkladového materiálu bez jejího poškození. Hodnoty prodyšnosti jsou pro jednotlivé vrstvy značně rozdílné, především v závislosti na množství makrodefektů. Střední hodnoty prodyšnosti jsou graficky znázorněny v grafu 2.



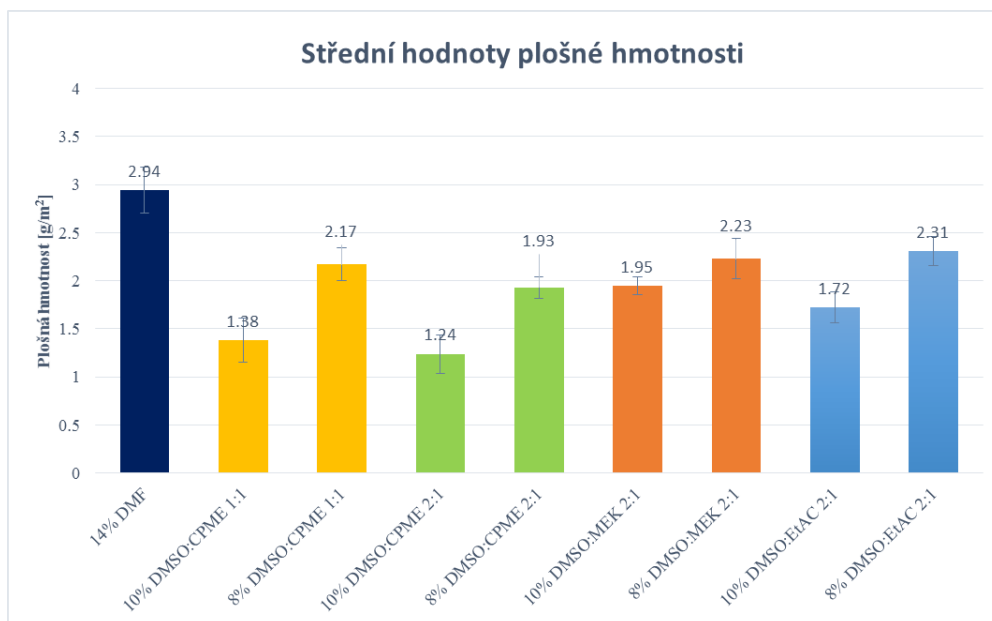
Graf 2 - Střední hodnoty prodyšnosti vrstev

Z měření průměrů vláken vyplývá, že s klesající koncentrací roztoků klesají i průměry vláken. Pro lepší přehlednost jsou střední hodnoty průměrů vláken graficky znázorněny v grafu 3. Histogramy průměrů vláken pro jednotlivé měření vlákenných vrstev jsou uvedeny v příloze 2.



Graf 3 - Střední hodnoty průměrů vláken

Z grafu 4 vyplývá, že se snižující se koncentrací roztoků stoupá plošná hmotnost vyrobených vlákenných vrstev.



Graf 4 - Střední hodnoty plošné hmotnosti

5 Závěr

Předložená diplomová práce je zaměřena na výrobu polyuretanových vláknenných vrstev s využitím méně toxických rozpouštědel. Pro tyto účely bylo na základě rešeršní části vybráno několik rozpouštědel s nízkou toxicitou, které by mohly sloužit jako alternativa k N,N-dimethylformamidu.

V první části experimentu byly nastaveny podmínky experimentu s roztokem polyuretanu v DMF. Tyto podmínky pak byly aplikovány i na další experimenty, aby bylo možné porovnat chování různých roztoků za stejných podmínek.

V druhé části experimentu proběhla selekce méně toxických rozpouštědel na základě testů rozpustnosti. Pomocí testů rozpustnosti byl vybrán dimethyl sulfoxid jako hlavní rozpouštědlo. Z důvodu vysoké hodnoty viskozity pro roztok polyuretanu pouze v DMSO byly vytvořeny rozpouštědlové systémy s nepravými rozpouštědly sloužícími jako ředidlo. S vybranými rozpouštědlovými systémy byly provedeny testy zvlákňování, kdy byl sledován průběh procesu a probíhalo vyhodnocení vzniklých polyuretanových vrstev. Z vyhodnocení vrstev vzniklých při prvotních testech zvlákňování jasně vyplynulo, že je potřeba využít jako ředidel takových rozpouštědel, které mají nižší hodnotu bodu varu než DMSO a budou tak snižovat celkový bod varu směsi. U rozpouštědlových systému s příliš vysokým bodem varu nedocházelo k dostatečnému odpaření rozpouštědel. Ze SEM snímků vrstev lze vyzorovat málo samostatných nanovláken a velké množství defektů. U některých roztoků docházelo pouze ke tvorbě kompaktní vrstvy polyuretanu namísto nanovláken. Na základě výsledků testů zvlákňování byly vybrány rozpouštědlové systémy vhodné k optimalizaci.

Optimalizace procesu, při které byla zvýšena teplota v NS LAB a zvětšena vzdálenost mezi elektrodami pomohla nedostatečnému odpařování rozpouštědel z polymerního roztoku. U všech rozpouštědlových systémů bylo v rámci optimalizace docíleno tvorby vláken.

Pomocí žádného zvoleného rozpouštědlového systému se nepovedlo přiblížit se parametrům vrstev vyrobených z roztoku polyuretanu v DMF. Nejlepších výsledků při nastavených podmínkách bylo dosaženo s rozpouštědlovým systémem DMSO:CPME 1:1 hmotnostně a DMSO:CPME 2:1 hmotnostně. Vrstvy vyrobené z těchto rozpouštědlových systémů vykazovaly nejmenší množství makro i mikro defektů.

Pro všechny rozpouštědlové systémy byly nastaveny stejné parametry procesu, tak aby bylo možné sledovat pouze vliv vlastností roztoků. Další experimenty by měly být cíleny na nastavení ideálních podmínek pro konkrétní rozpouštědlové systémy, tak aby bylo možné získat vláknenné vrstvy s minimem defektů.

6 Seznam použité literatury

- [1] McMurry, J.. Organická chemie. Brno: VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-7080-637-1
- [2] Brown P., Stevens K.. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles. 2007, ISBN 9781845691059
- [3] Lukáš D., Sarkar A., Martinová L., Vodsedálková K., Lubasová D., Chaloupek J., Pokorný P., Mikeš P., Chvojka J., Komárek M.. Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of twenty-first century), Textile Progress,41 (2009), ISBN-13:978-0-415-55823-5.
- [4] Bonventre, J.A. Solvents. Encyclopedia of Toxicology. Elsevier, 2014, ISBN 9780123864550. doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.01063-0
- [5] Waaijers-van der Loop S.L., Dang Z., Rorije E., Janssen N. Toxicity screening of potential bio-based Polar Aprotic Solvents (PAS). National Institute for Public Health and the Environment. Bilthoven, 2018.
- [6] Byrne, F.P., Jin, S., Paggiola, G. et al. Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustainable Chemical Processes*. 4(2016). ISSN 2043-7129. doi:10.1186/s40508-016-0051-z
- [7] Lv D., Zhu M., Jiang Z., Jiang S., Zhang Q., Xiong R., Huang C. Green Electrospun Nanofibers and Their Application in Air Filtration. *Macromolecular Materials and Engineering*. 12(2018). ISSN 1438-7492. doi:10.1002/mame.201800336
- [8] Sherwood J., De Bruyn M., Constantinou A., et al. Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents. *Chem. Commun* 50(2014). ISSN 1359-7345. doi:10.1039/C4CC04133J
- [9] Tundo P., Arico F., Gauthier G., Rossi L., Rosamillia A.E., Hanamanthsa S. Bevinakatti H. S., Sievert R. L., P. Newman C. P. Green Synthesis of Dimethyl Isosorbide. *ChemSusChem*. 3(2010), ISSN 18645631. doi:10.1002/cssc.201000011

- [10] Shen X., XIA D., XIANG Y., GAO J. γ -valerolactone (GVL) as a bio-based green solvent and ligand for iron-mediated AGET ATRP. *E-Polymers*. 19(2019), ISSN 1618-7229. doi:10.1515/epoly-2019-0033
- [11] Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y.. *Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications*. Chemical Reviews. 2019. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>
- [12] Mitchell G.R., *Electrospinning: principles, practice and possibilities*. Royal Society of Chemistry, 2015. ISBN 1849735565
- [13] Jirsák, O., Sanetrník F., Lukáš D., Kotek V., Martinová L., Chaloupek J. Method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method, U.S. Pat. 7585437 B2,2003
- [14] Huang, Z., Zhang, Y., Kotaki, M., Ramakrishna, S. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 63 (2003). doi: 2223-2253.10.1016/S0266-3538(03)00178-7
- [15] Ramakrishna, S. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. New Jersey: World Scientific, 2005. ISBN 978-981-256-415-3
- [16] Jirsák, O., Kalinová, K., *Netkané textilie*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2003. ISBN: 80-7083-746-2
- [17] Tan, S.-H., Inai R., Kotaki M., Ramakrishna, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*. 46, (2005). doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.068
- [18] Subbiah T. et al.: Electrospinning of Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 96 (2005). 557 – 569
- [19] Bhardwaj N., Kundu, SC. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*. 28 (2010), doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004
- [20] Yalcinkaya, F. Preparation of various nanofiber layers using wire electrospinning system. *Arabian Journal of Chemistry*. 12 (2019), doi: 10.1016/j.arabjc.2016.12.012

- [21] Petras, D., Maly, M., Pozner, J., Trdlicka, J., Kovac, M., Rotary spinning electrode. U.S Pat. 20100034914, 2010
- [22] Prokopová, I. Makromolekulární chemie. 2.vydání, Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3
- [23] SZYCHER, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes. 2nd edition. CRC Press, 2017. ISBN 978-1138075733
- [24] Akduman, A., Perrin E., Kumbasar, A. Electrospun Polyurethane Nanofibers. InTech, (2017) doi: 10.5772/intechopen.69937
- [25] Kemoná, A.; Piotrowska, M. Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects. Polymers 12 (2020), doi: 10.3390/polym12081752
- [26] Pelipenko J., Kocbek P., Kristl J. Critical attributes of nanofibers: Preparation, drug loading, and tissue regeneration. International Journal of Pharmaceutics. Elsevier B.V., 484 (2015). doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.02.043
- [27] Wypych, G. Handbook of solvents. Toronto - New York: ChemTec Publishing, 2001. ISBN 1-895198-24-0
- [28] ČSN 65 0201 (650201). Hořlavé kapaliny - Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci. Praha: Český normalizační institut, 2003
- [29] Bonventre, J.A. Solvents: Encyclopedia of Toxicology. Elsevier, 2014. ISBN 9780123864550. doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.01063-0
- [30] Dick, R. B. Short duration exposures to organic solvents: The relationship between neurobehavioral test results and other indicators. Neurotoxicology and Teratology 10(1988). doi:10.1016/0892-0362(88)90065-7
- [31] Sánchez-Camargo A. P., Bueno M., Parada-Alfonso F., Alejandro Cifuentes A., Ibáñez E. Hansen solubility parameters for selection of green extraction solvents. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 118 (2019). ISSN 01659936. doi:10.1016/j.trac.2019.05.046
- [32] A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning. Polymer 51 (2010). ISSN 00323861. doi:10.1016/j.polymer.2010.01.031
- [33] Hansen, Ch. M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. Second Edition. CRC Press, 2007. ISBN 9780849372483

- [34] Lukáš D., Asatiani N., Jenčová V., Kuželová Košťáková E., Mikeš P. Fyzika polymerů. Vydání 3. opravené. Liberec: Technická univerzita, 2018. ISBN 978-80-7494-464-2
- [35] Lubasová, D. Vliv rozpouštědel na elektrostatické zvláknování polymerních roztoků. Liberec, 2010. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci
- [36] Heravi M, M., Ghavidel M., Mohammadkhani L. Beyond a solvent: triple roles of dimethylformamide in organic chemistry. RSC Advances. 49(2018) ISSN 2046-2069. doi:10.1039/C8RA04985H
- [37] Sigma-Aldrich. Merck. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents.html>
- [38] Preventing Adverse Health Effects from Exposure to: Dimethylformamide (DMF). DHHS (NIOSH) Publication. Washington, D.C.: NIOSH, 90-105(1990).
- [39] Loop W., Dang S. L., Rorije Z., Janssen E., N. Toxicity screening of potential bio-based Polar Aprotic Solvents (PAS); National Institute for Health and Environment (RIVM): Den Hague, The Netherlands, 2018.
- [40] Watanabe K., Yamagiwa N., Torisawa Y. Cyclopentyl Methyl Ether as a New and Alternative Process Solvent. Organic Process Research & Development. 11(2007). ISSN 1083-6160. doi:10.1021/op0680136
- [41] Watanabe K. The Toxicological Assessment of Cyclopentyl Methyl Ether (CPME) as a Green Solvent. Molecules. 18(2013). ISSN 1420-3049. doi:10.3390/molecules18033183
- [42] Abdulwahid H., Hamid S., Ranneh N., Meng Y. Dimethyl Sulfoxide and Their Toxicity. Green publication 5 (2019). ISSN 2208-2093
- [43] Schetz B. Developmental toxicity of inhaled methyl ethyl ketone in Swiss mice. Fundamental and Applied Toxicology. 16(1991), ISSN 02720590. doi:10.1016/0272-0590(91)90160-6
- [44] Marino D. J. Ethyl Acetate. Encyclopedia of Toxicology. Elsevier, 2005, ISBN 9780123694003. doi:10.1016/B0-12-369400-0/00390-2

[45] Liu J., Li X., Han Y., Wu J., Zhang X., Wang Z., Xu Y. Synergetic Effect of Tetraethylammonium Bromide Addition on the Morphology Evolution and Enhanced Photoluminescence of Rare-Earth Metal–Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry* 59(2020). ISSN 0020-1669. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c02105

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Schéma jednoduchého elektrostatického zvlákňovacího zařízení [12]	17
Obrázek 2 - Schematické znázornění zařízení pro strunové elektrostatické zvlákňování [20].....	23
Obrázek 3 - Schéma polymerační reakce polyuretanu [1]	27
Obrázek 4 - 3-D graf Hansenových parametrů rozpustnosti [34].....	38
Obrázek 5 - Rozmístění rozpouštědel v Teasově grafu [34]	39
Obrázek 6 - Chemická struktura DMF [37].....	41
Obrázek 7 - Cyrene TM [37]	42
Obrázek 8 - Chemická struktura DMI [37].....	43
Obrázek 9 - Chemická struktura gamma-valerolactonu [37]	44
Obrázek 10 - Chemická struktura CPME [37].....	44
Obrázek 11 - Chemická struktura DMSO [37].....	45
Obrázek 12 - Chemická struktura MEK [37].....	46
Obrázek 13 - Chemická struktura ethyl acetátu [37].....	46
Obrázek 14 - Chemická struktura TEAB [37]	47
Obrázek 15 - SEM snímek pro směs DMSO: Cyrene TM při zvětšení 150x a 600x	59
Obrázek 16 - SEM snímky pro směs DMSO:GVL 1:1 při zvětšení 150x a 600x	60
Obrázek 17 - SEM snímky pro směs DMSO:GVL 4:1 A-12% B-10%, zvětšení 5000x	60
Obrázek 18 – Snímky SEM pro směs DMSO:CPME 2:1 10% při zvětšení 600x a 5000x	61
Obrázek 19 - SEM snímky pro směs DMSO:CPME 1:1 při zvětšení 600x.....	62
Obrázek 20 - SEM snímky pro směs DMSO:DMI 1:1 při zvětšení 150x a 600x	63
Obrázek 21 - SEM snímky pro směs DMSO:MEK 1:1 při zvětšení 600x.....	64

Obrázek 22 - SEM snímky pro směs DMSO:EtAC 1:1 při zvětšení 600x.....	65
Obrázek 23 – SEM snímky pro DMSO:CPME 1:1 8%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x	67
Obrázek 24 - SEM snímky pro DMSO:CPME 1:1 10%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x	67
Obrázek 25 - SEM snímky pro DMSO:CPME 2:1 8%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x	68
Obrázek 26 - SEM snímky pro DMSO:CPME 2:1 10%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x	68
Obrázek 27 - SEM snímky pro DMSO:MEK 2:1 10%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x	69
Obrázek 28 - SEM snímky pro DMSO:MEK 2:1 8%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x	69
Obrázek 29 - SEM snímky pro DMSO:EtAC 2:1 8%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x	70
Obrázek 30 - SEM snímky pro DMSO:EtAC 2:1 10%, optimalizované při zvětšení 600x a 5000x	70
Obrázek 31 - Porovnání výskytu defektů ve vlákenné vrstvě vyrobené z A) DMF, B) DMSO:CPME 1:1, zvětšení 5000x	71

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Kategorizace toxicity podle Hodge-Sternerova indexu [27].....	35
Tabulka 2 - Vybrané vlastnosti rozpouštědel	49
Tabulka 3 - Nastavení elektrod	53
Tabulka 4 - Parametry zvlákňovacího procesu	53
Tabulka 5 - Vyhodnocení vodivostní škály	55
Tabulka 6 - Hansenovy parametry rozpustnosti vybraných rozpouštědel.....	56
Tabulka 7 - Parametry roztoku pro směs DMSO:Cyrene™	58
Tabulka 8 - Parametry roztoků pro směs DMSO:GVL.....	59
Tabulka 9 - Parametry roztoků pro směs DMSO:CPME	61
Tabulka 10 - Parametry roztoku pro směs DMSO:DMI	63
Tabulka 11 – Parametry roztoků pro směs DMSO:MEK.....	64
Tabulka 12 - Parametry roztoků pro směs DMSO:EtAC	65
Tabulka 13 – Parametry optimalizačního procesu	66
Tabulka 14 - Parametry roztoků pro optimalizační proces.....	66
Tabulka 15 - Vyhodnocení parametrů vlákných vrstev	72

Seznam grafů

Graf 1 - Měření viskozity 14% PU v DMF	54
Graf 2 - Střední hodnoty prodyšnosti vrstev.....	73
Graf 3 - Střední hodnoty průměrů vláken.....	74
Graf 4 - Střední hodnoty plošné hmotnosti.....	74

Seznam příloh

Příloha 1 – vodivostní škála

Vodivostní škála 1 - měření plošné hmotnosti.....	87
Vodivostní škála 2 - měření prodyšnosti	88

Příloha 2 – vyhodnocení vlákenných vrstev

Vyhodnocení 1 - Měření průměrů vláken pro 14% DMF	89
Vyhodnocení 2 - Měření průměrů vláken pro 10% DMSO:CPME 1:1	89
Vyhodnocení 3 - Měření průměrů vláken pro 8% DMSO:CPME 1:1	90
Vyhodnocení 4 - Měření průměrů vláken pro 10% DMSO:CPME 2:1	90
Vyhodnocení 5 - Měření průměrů vláken pro 8% DMSO:CPME 2:1	91
Vyhodnocení 6 - Měření průměrů vláken pro 10% DMSO:MEK 2:1	91
Vyhodnocení 7 - Měření průměrů vláken pro 8% DMSO:MEK 2:1	92
Vyhodnocení 8 - Měření průměrů vláken pro 10% DMSO:EtAC 2:1	92
Vyhodnocení 9 - Měření průměrů vláken pro 8% DMSO:EtAC 2:1	93
Vyhodnocení 10 - Tabulka naměřených průměrů vláken	94
Vyhodnocení 11 - Histogram průměrů vláken - 14% DMF	95
Vyhodnocení 12 - Histogram průměrů vláken - 10% DMSO:CPME 1:1	95
Vyhodnocení 13 - Histogram průměrů vláken - 8% DMSO:CPME 1:1	95
Vyhodnocení 14 - Histogram průměrů vláken - 10% DMSO:CPME 2:1	96
Vyhodnocení 15 - Histogram průměrů vláken - 8% DMSO:CPME 2:1	96
Vyhodnocení 16 - Histogram průměrů vláken - 10% DMSO:MEK 2:1	96
Vyhodnocení 17 - Histogram průměrů vláken - 8% DMSO:MEK 2:1	97
Vyhodnocení 18 - Histogram průměrů vláken - 10% DMSO:EtAC 2:1	97
Vyhodnocení 19 - Histogram průměrů vláken - 8% DMSO:EtAC 2:1	97
Vyhodnocení 20 - Měření plošné hmotnosti.....	98
Vyhodnocení 21 - Měření prodyšnosti	99

Příloha 1 – vyhodnocení vodivostní škály

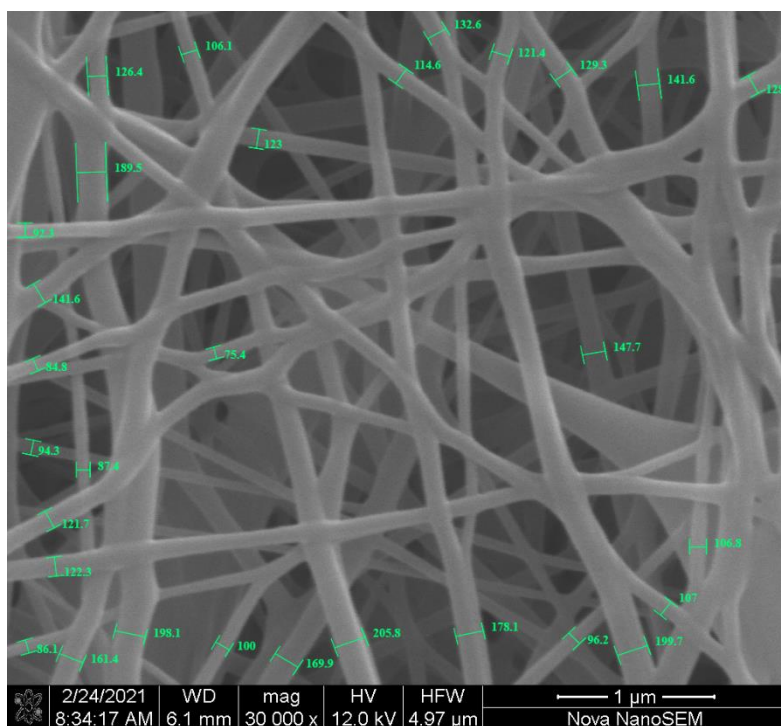
Vodivostní škála 1 - měření plošné hmotnosti

Plošná hmotnost [g/m ²]	Přídavek TEAB [mg/kg]				
	5	7,5	10	20	50
Měření					
1	3.76	3.03	3.17	1.88	1.22
2	3.98	2.88	3.15	1.76	1.25
3	3.55	2.63	2.83	1.74	1.24
4	3.62	3.19	2.99	1.91	1.2
5	4.21	3.13	2.83	1.78	1.24
6	3.74	2.98	2.91	1.79	1.18
7	3.67	3.25	2.91	1.86	1.31
8	3.88	3.15	2.75	1.92	1.29
Střední hodnota	3.80	3.03	2.94	1.83	1.24
Směrodatná odchylka	0.20	0.19	0.14	0.07	0.04
Variační koeficient	0.05	0.06	0.05	0.04	0.03
95% IS dolní mez	3.63	2.87	2.82	1.77	1.21
95% IS horní mez	3.97	3.19	3.06	1.89	1.27

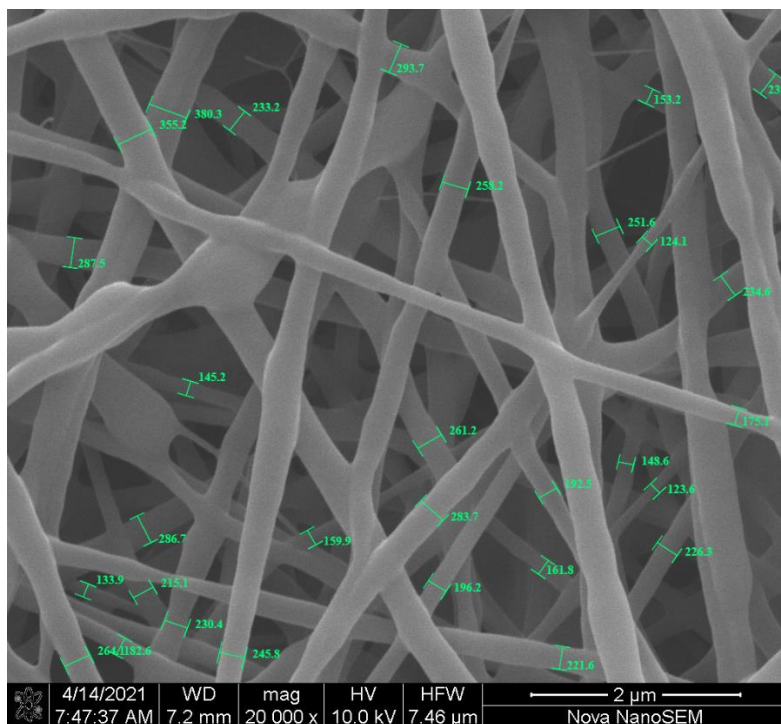
Vodivostní škála 2 - měření prodyšnosti

Prodyšnost [l/m²/s]	Přídavek TEAB [mg/kg]				
Měření	5	7,5	10	20	50
1	3,56	4,14	4,39	4,96	6,52
2	4,34	3,63	4,80	5,29	6,89
3	3,93	4,23	4,38	5,24	6,03
4	3,56	3,69	4,25	5,49	6,31
5	3,99	3,78	4,72	5	5,87
6	3,51	3,72	4,32	5,58	5,88
7	4,14	3,61	4,69	5,05	6,49
8	3,77	4,18	4,74	5,5	6,48
Střední hodnota	3,85	3,87	4,54	5,27	6,31
směrodatná odchylka	0,28	0,25	0,21	0,23	0,34
variační koeficient	0,07	0,06	0,05	0,04	0,05
95% IS dolní mez	3,61	3,67	4,37	5,08	6,03
95% IS horní mez	4,09	4,08	4,72	5,46	6,59

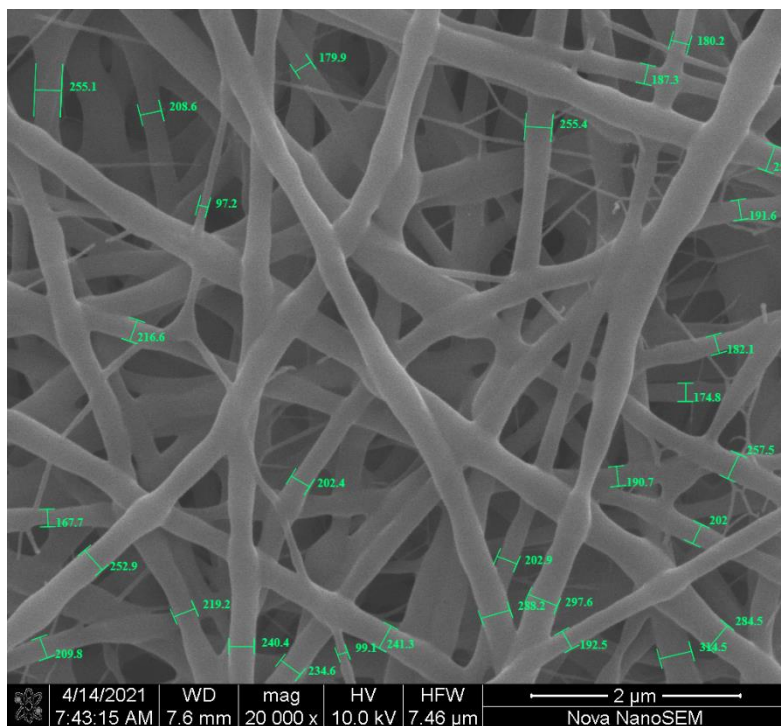
Příloha 2 – vyhodnocení vláknenných vrstev



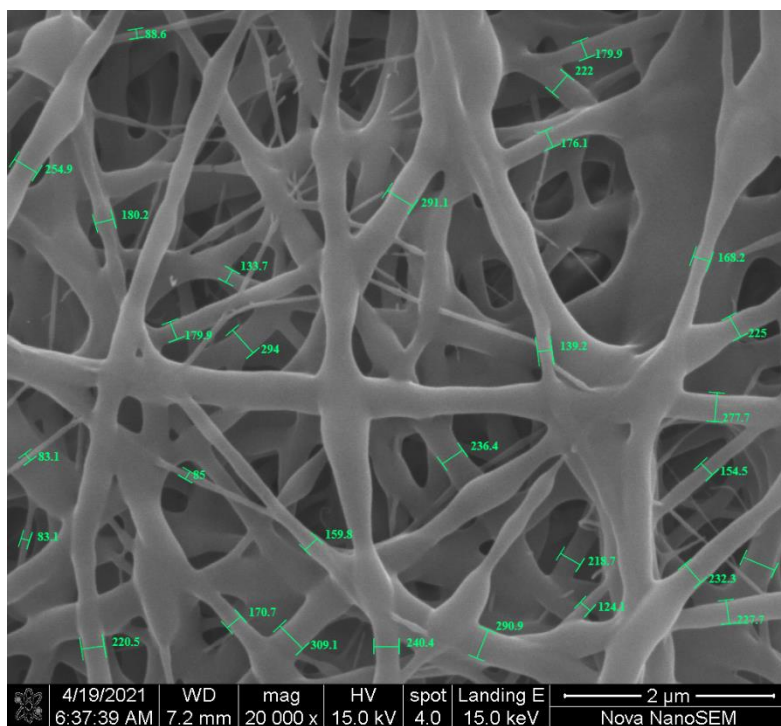
Vyhodnocení vrstev 1 - Měření průměrů vláken pro 14% DMF



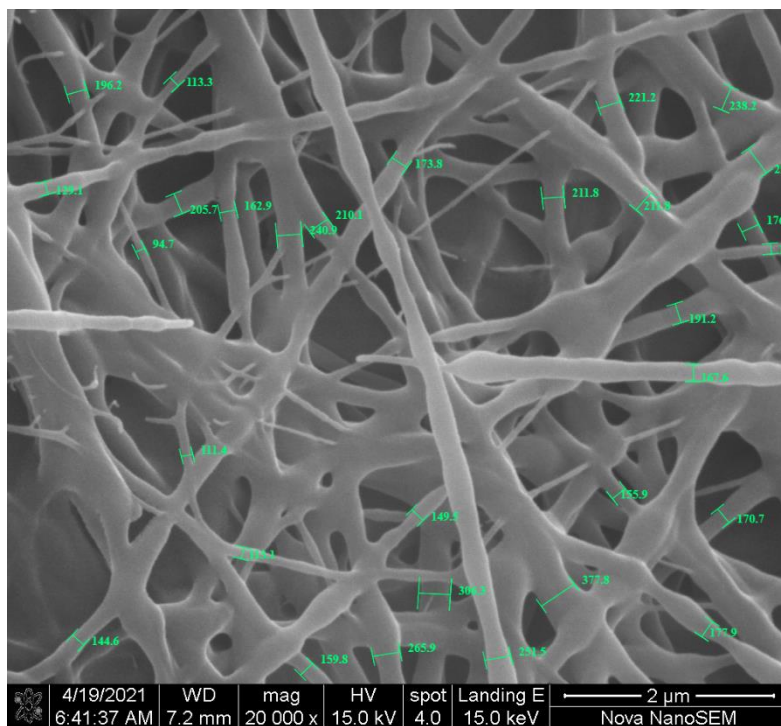
Vyhodnocení vrstev 2 - Měření průměrů vláken pro 10% DMSO:CPME 1:1



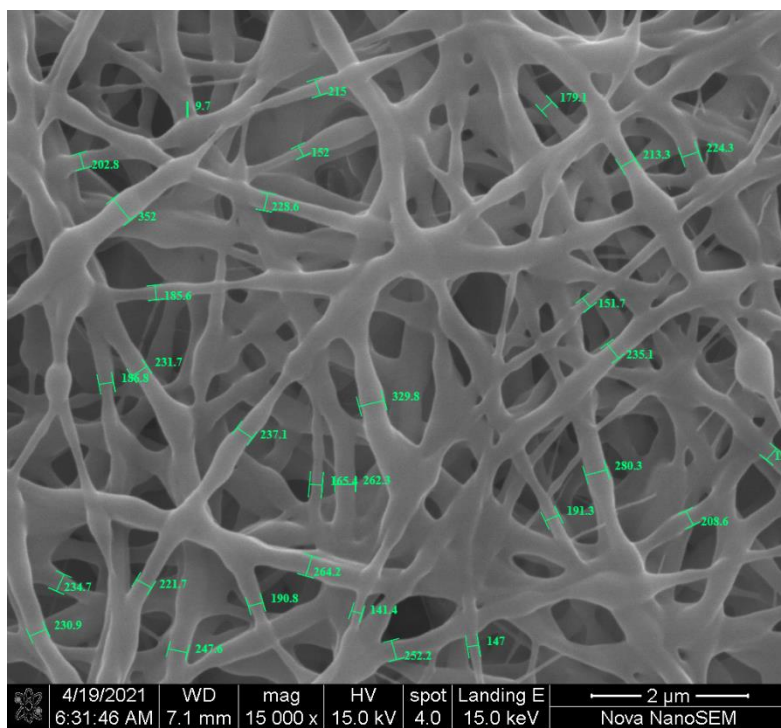
Vyhodnocení vrstev 3 - Měření průměrů vláken pro 8% DMSO:CPME 1:1



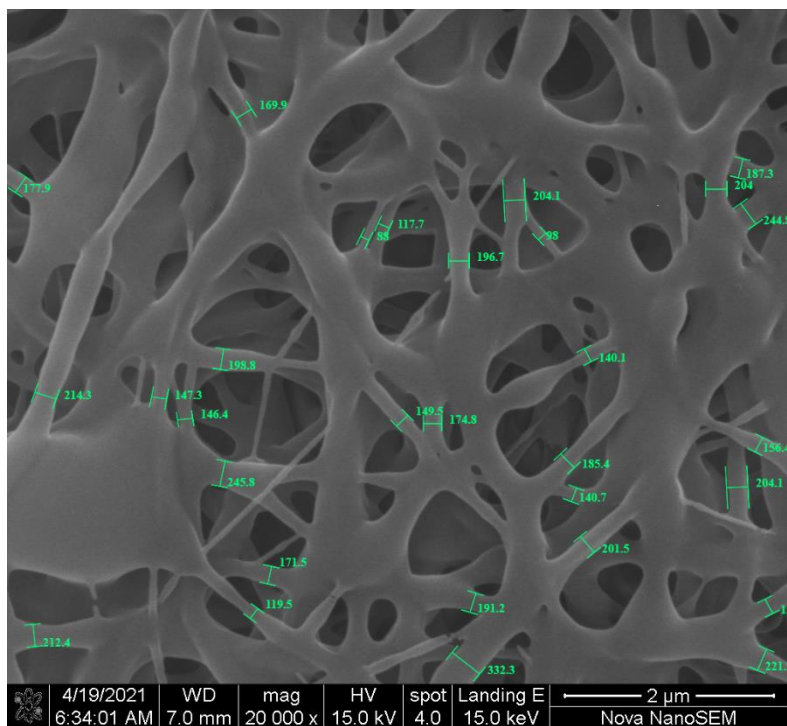
Vyhodnocení vrstev 4 - Měření průměrů vláken pro 10% DMSO:CPME 2:1



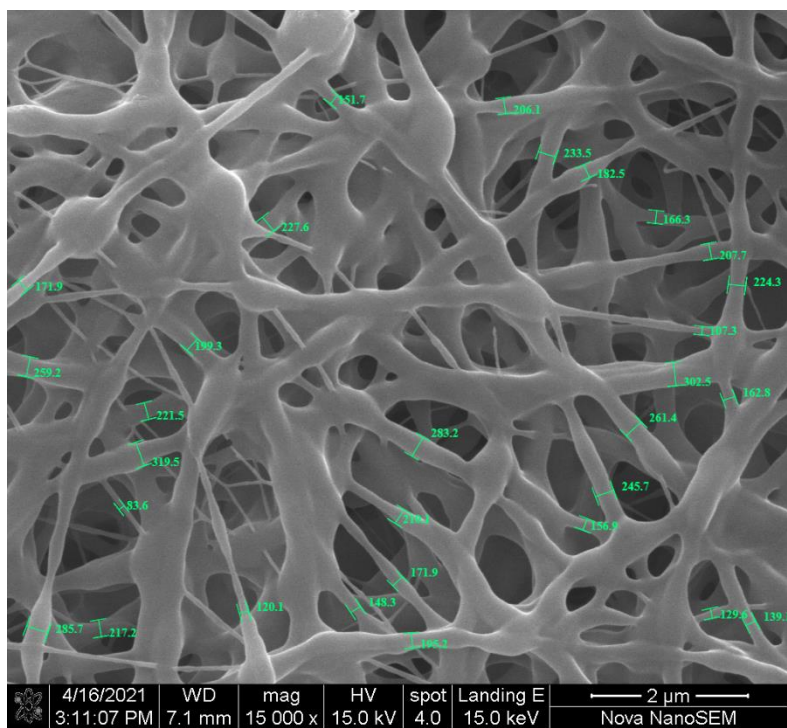
Vyhodnocení vrstev 5 - Měření průměrů vláken pro 8% DMSO:CPME 2:1



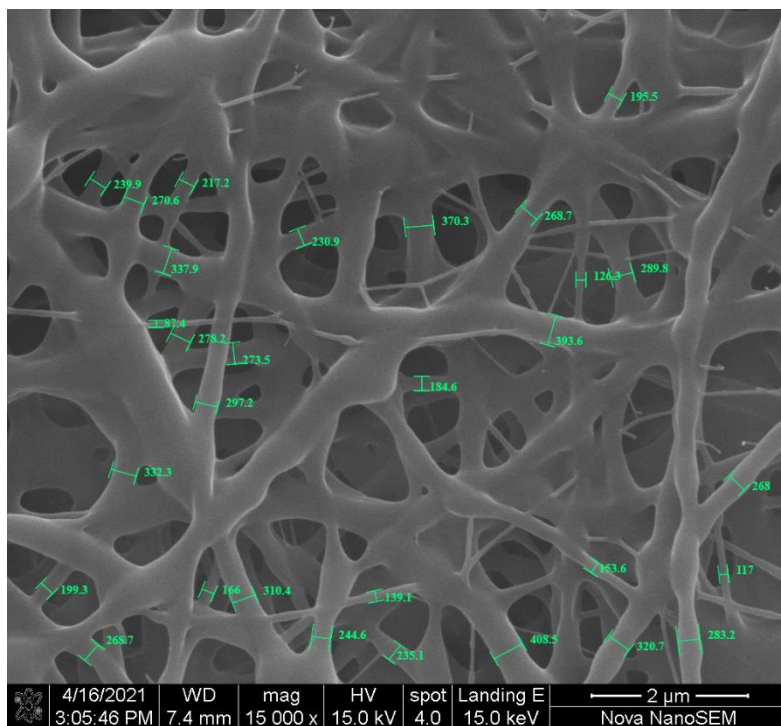
Vyhodnocení vrstev 6 - Měření průměrů vláken pro 10% DMSO:MEK 2:1



Vyhodnocení vrstev 7 - Měření průměrů vláken pro 8% DMSO:MEK 2:1



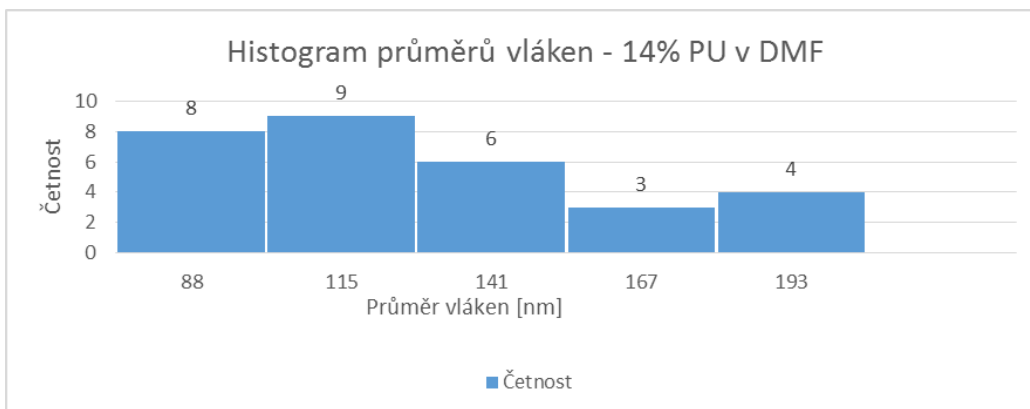
Vyhodnocení vrstev 8 - Měření průměrů vláken pro 10% DMSO:EtAC 2:1



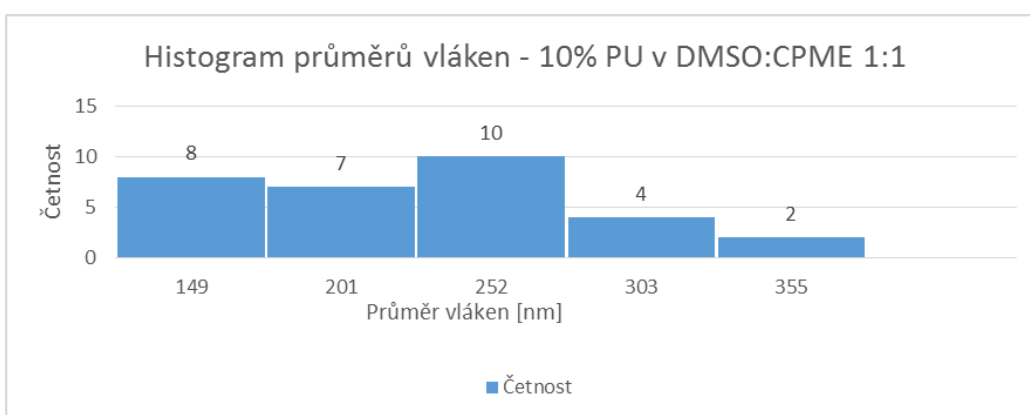
Vyhodnocení vrstev 9 - Měření průměrů vláken pro 8% DMSO:EtAC 2:1

Vyhodnocení vrstev 10 - Tabulka naměřených průměrů vláken

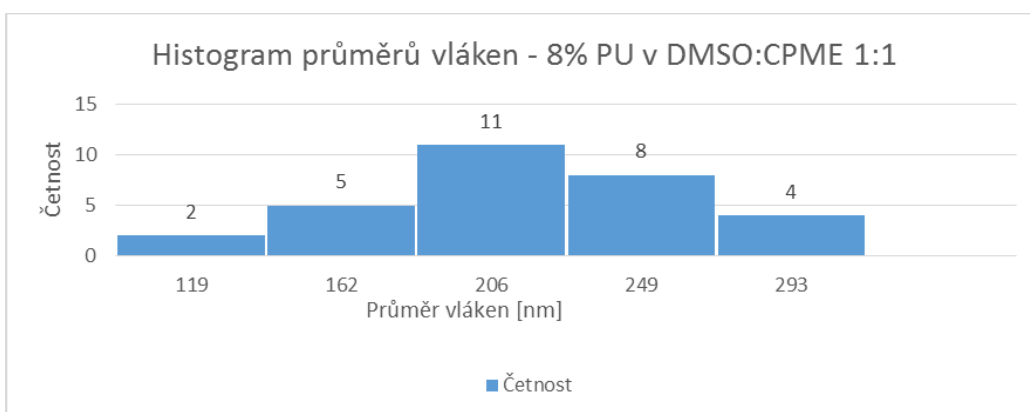
Průměry vláken [nm]	Měření	14%	10% v	8% v	10% v	8% v	10% v	8% v	10% v	8% v
		DMF	DMSO: CPME 1:1	DMSO: CPME 1:1	DMSO: CPME 2:1	DMSO: CPME 2:1	DMSO :MEK 2:1	DMSO :MEK 2:1	DMSO :EtAC 2:1	DMSO :EtAC 2:1
1	205,8	175,1	252,9	227,7	167,6	221,7	169,9	283,20	224,3	
2	178,1	226,3	219,2	232,3	170,7	208,6	354,1	408,50	207,7	
3	122,3	221,6	240,4	277,7	177,9	264,2	166,1	244,60	171,9	
4	100	245,8	234,6	154,5	251,5	237,1	98	310,40	171,9	
5	199,7	182,6	241,3	240,4	144,6	185,6	166,1	297,20	195,2	
6	107	230,4	192,5	309,1	176,1	352	127,2	268,00	139,1	
7	169,9	264,1	297,6	170,7	102,3	228,6	211,3	320,70	245,7	
8	161,4	215,1	288,2	220,5	129,1	329,8	228,8	332,30	261,4	
9	121,70	196,20	167,70	254,90	113,10	191,3	231,4	217,20	233,5	
10	96,20	124,10	209,80	225,00	155,90	252,2	108,3	270,60	206,1	
11	86,10	380,30	284,50	159,80	159,80	190,8	87,7	195,50	283,2	
12	92,30	355,20	202,90	179,90	265,90	231,7	182,7	268,70	285,7	
13	141,60	287,50	202,00	180,20	162,90	235,1	139,9	289,80	319,5	
14	84,8	258,2	257,5	236,4	210,1	280,3	291,6	230,90	259,2	
15	87,4	192,5	182,1	291,1	240,9	192,8	154,4	337,90	227,6	
16	128,3	161,8	191,6	179,9	173,8	151,7	234,9	87,40	107,3	
17	121,4	283,7	180,2	290,9	211,8	247,6	189,4	184,60	302,5	
18	114,6	233,2	187,3	294	306,3	202,8	244,4	153,60	162,8	
19	106,1	251,6	255,4	124,1	221,2	224,3	124,5	370,30	156,9	
20	123	123,6	179,9	85	205,7	213,3	78,8	199,30	129,6	
21	126,4	148,6	208,6	168,2	196,2	215	111,4	268,70	148,3	
22	129,3	293,7	202,4	176,1	191,2	152	206,2	126,30	166,3	
23	141,6	286,7	99,1	222	211,8	186,8	244,8	239,90	182,5	
24	189,5	261,2	314,5	133,7	94,7	234,7	186,7	139,10	151,7	
25	106,8	153,2	174,8	88,6	291,4	230,9	271	273,50	199,3	
26	75,4	239	255,8	139,2	149,5	262,3	167,6	278,20	83,6	
27	94,3	133,9	255,1	323,3	111,4	165,4	81,5	235,10	210,1	
28	147,7	145,2	216,6	218,7	113,3	141,4	205,7	393,60	221,5	
29	132,6	159,9	97,2	83,1	238,2	147	400,7	117,00	217,2	
30	198,1	234,6	190,7	83,1	377,8	179,1	102,3	166,00	120,1	
Střední hodnota	129,65	222,16	216,08	199,00	190,76	218,54	185,58	250,27	199,72	
směrodatná odchylka	36,47	63,98	49,80	68,88	63,92	48,42	76,92	79,74	57,83	
variační koeficient	0,28	0,29	0,23	0,35	0,34	0,22	0,41	0,32	0,29	
95% IS dolní mez	116,05	198,31	197,51	173,32	166,92	200,48	156,90	220,54	178,16	
95% IS horní mez	143,25	246,02	234,65	224,69	214,59	236,59	214,26	280,00	221,29	



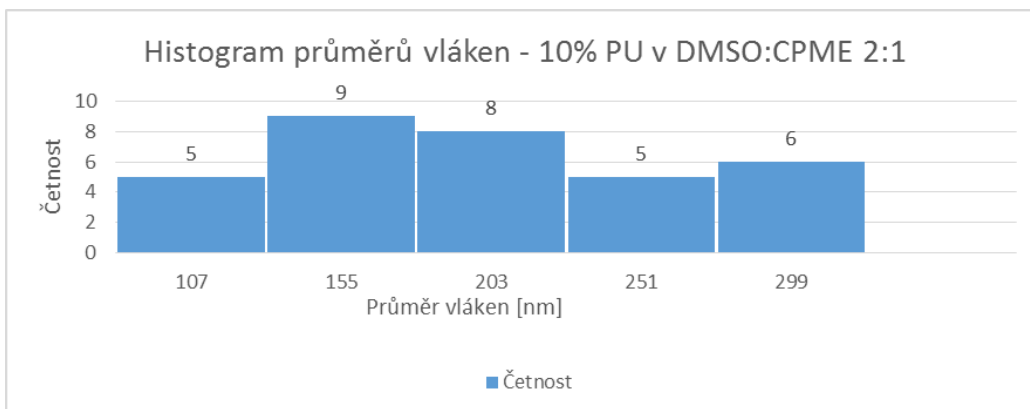
Vyhodnocení vrstev 11 - Histogram průměrů vláken - 14% DMF



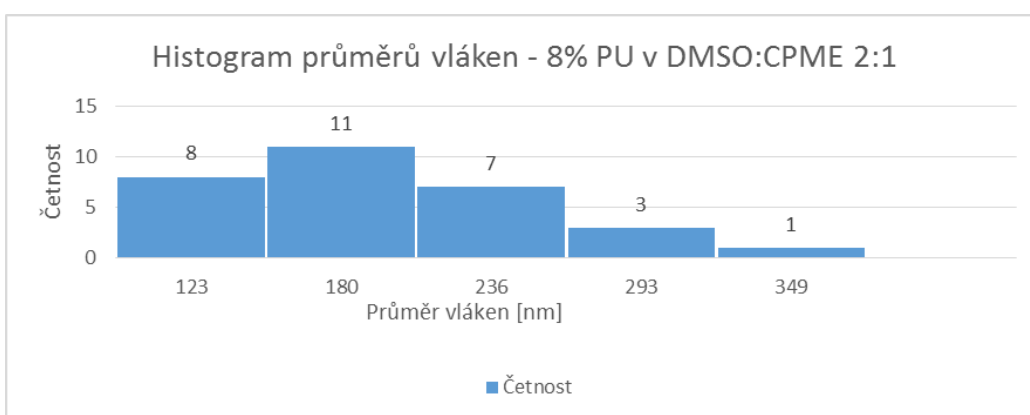
Vyhodnocení vrstev 12 - Histogram průměrů vláken - 10% DMSO:CPME 1:1



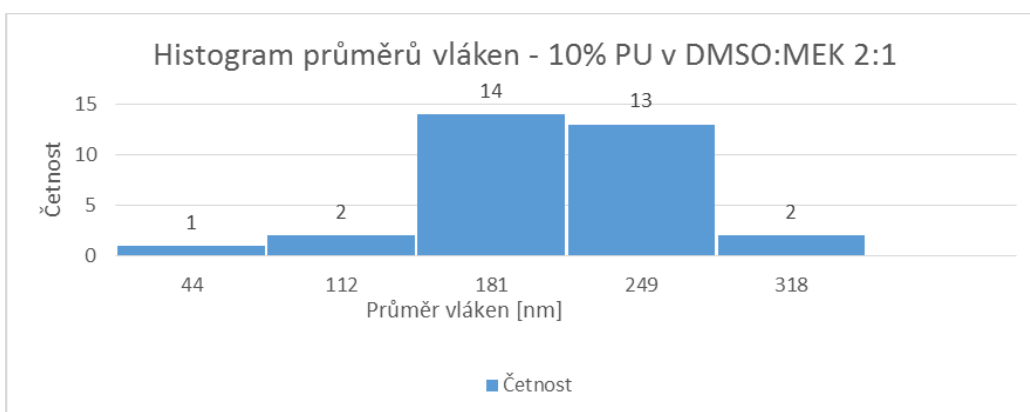
Vyhodnocení vrstev 13 - Histogram průměrů vláken - 8% DMSO:CPME 1:1



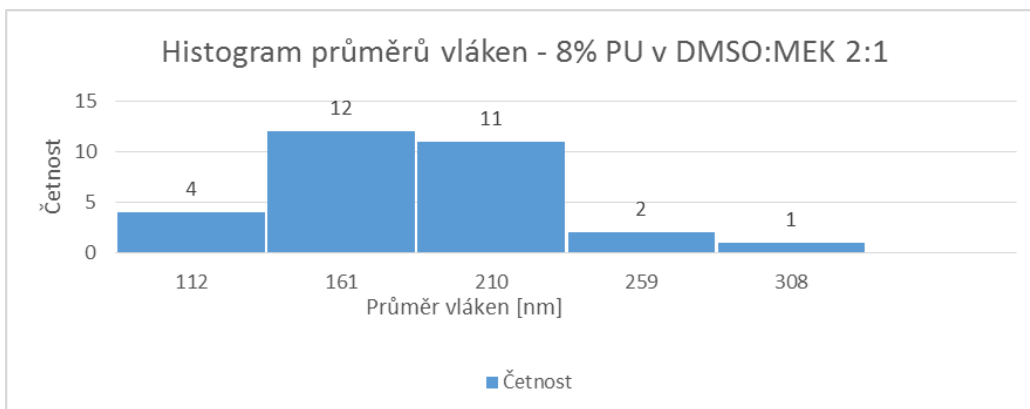
Vyhodnocení vrstev 14 - Histogram průměrů vláken - 10% DMSO:CPME 2:1



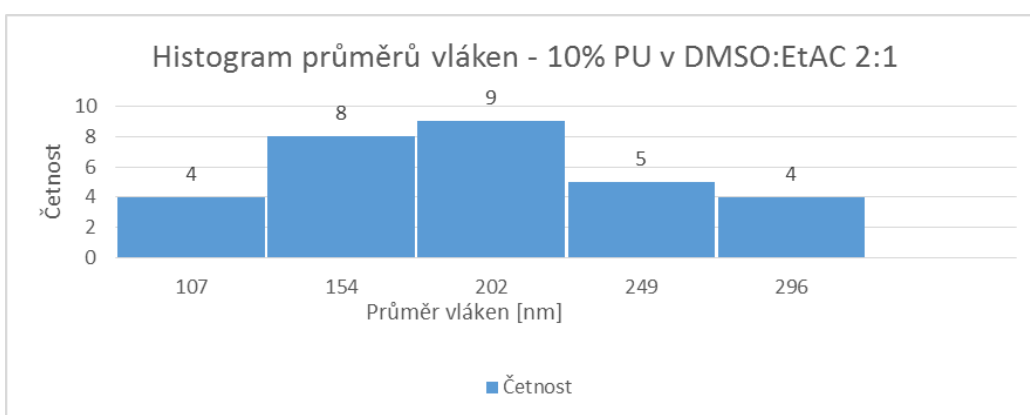
Vyhodnocení vrstev 15 - Histogram průměrů vláken - 8% DMSO:CPME 2:1



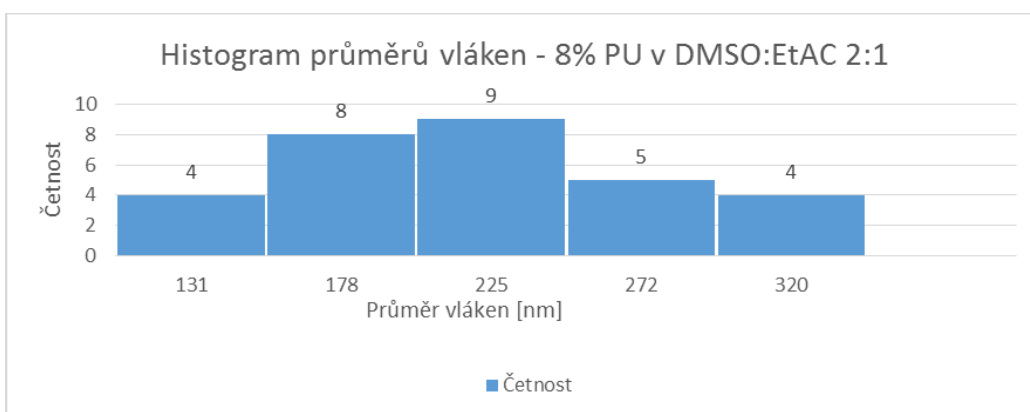
Vyhodnocení vrstev 16 - Histogram průměrů vláken - 10% DMSO:MEK 2:1



Vyhodnocení vrstev 17 - Histogram průměrů vláken - 8% DMSO:MEK 2:1



Vyhodnocení vrstev 18 - Histogram průměrů vláken - 10% DMSO:EtAC 2:1



Vyhodnocení vrstev 19 - Histogram průměrů vláken - 8% DMSO:EtAC 2:1

Vyhodnocení vrstev 20 - Měření plošné hmotnosti

Plošná hmotnost [g/m²]	14% DMF	10% v DMSO: CPME 1:1	8% v DMSO: CPME 1:1	10% v DMSO: CPME 2:1	8% v DMSO: CPME 2:1	10% v DMSO: MEK 2:1	8% v DMSO: MEK 2:1	10% v DMSO :EtAC 2:1	8% v DMSO :EtAC 2:1
Měření									
1	2,91	1,39	2,1	1,27	2,03	1,97	2,16	1,68	2,26
2	2,99	1,43	2,22	1,24	1,99	1,87	2,32	1,81	2,31
3	2,96	1,34	2,18	1,21	1,89	1,93	2,18	1,74	2,4
4	2,95	1,38	2,17	1,16	1,84	2,03	2,31	1,76	2,35
5	2,94	1,41	2,19	1,23	1,92	1,98	2,22	1,67	2,39
6	2,92	1,4	2,25	1,33	1,96	1,96	2,19	1,71	2,22
7	2,89	1,35	2,11	1,29	1,85	1,87	2,21	1,69	2,19
8	2,97	1,36	2,16	1,18	1,93	1,95	2,21	1,70	2,33
Střední hodnota	2,94	1,38	2,17	1,24	1,93	1,95	2,23	1,72	2,31
směrodatná odchylka	0,03	0,03	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04	0,07
variační koeficient	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
95% IS dolní mez	2,92	1,37	2,15	1,22	1,90	1,93	2,20	1,70	2,28
95% IS horní mez	2,97	1,39	2,19	1,26	1,95	1,96	2,25	1,74	2,33

Vyhodnocení vrstev 21 - Měření prodyšnosti

Prodyšnost [l/m²/s] Měření	14% DMF	8% v DMSO:CPME 1:1	8% v DMSO:CPME 2:1	8% v DMSO:MEK 2:1	8% v DMSO:EtAC 2:1
1	4,52	122,44	59,25	25,26	13,87
2	4,53	123,21	55,05	27,02	14,55
3	4,51	121,39	54,46	26,15	12,87
4	4,49	121,51	60,22	27,13	13,56
5	4,55	118,12	60,14	26,06	13,74
6	4,6	118,1	58,63	25,02	15,19
7	4,57	115,17	57,58	25,45	15,26
8	4,53	120,05	58,65	25,88	12,99
Střední hodnota	4,54	120,00	58,00	26,00	14,00
směrodatná odchylka	0,03	2,52	2,04	0,72	0,86
variační koeficient	0,01	0,02	0,04	0,03	0,06
95% IS dolní mez	4,51	119,06	57,24	25,73	13,68
95% IS horní mez	4,56	120,94	58,76	26,27	14,32