



Studium vlivu aditivních polymerů na termo-mechanické vlastnosti HPMC nanovláken

Diplomová práce

Studijní program:
Studijní obor:

N3106 Textilní inženýrství
Oděvní a textilní technologie

Autor práce:
Vedoucí práce:

Bc. Anna Ďoubalová
Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.
Katedra materiálového inženýrství





Zadání diplomové práce

Studium vlivu aditivních polymerů na termo-mechanické vlastnosti HPMC nanovláken

Jméno a příjmení: **Bc. Anna Ďoubalová**
Osobní číslo: T18000032
Studijní program: N3106 Textilní inženýrství
Studijní obor: Oděvní a textilní technologie
Zadávající katedra: Katedra materiálového inženýrství
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na téma: Měření termo-mechanických vlastností polymerních vláken, vnitřní struktura polymerů (krystalinita apod.), hydroxypropylmethylcelulóza, polyethylenglykol a polyvinylpyrrolidon.
2. Pro vybrané polymery změřte tepelné vlastnosti nanovláknenných vrstev v daných časových intervalech.
3. Změřte mechanické vlastnosti daných vrstev. Na základě výsledků vyhodnoťte možnou korelaci obou měření.
4. Naměřené hodnoty vlastností vyrobených nanovláknenných vrstev statisticky vyhodnoťte. Navrhněte možné vysvětlení případné změny mechanických vlastností.

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. C. A. Daniels, Polymers: structure and properties. CRC Press, 1989
2. V. Ducháček a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006

Vedoucí práce:

Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.
Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání práce:

1. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

28. května 2021

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

L.S.

Ing. Blanka Tomková, 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.

23. května 2021

Bc. Anna Ďoubalová

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí této diplomové práce Ing. Miroslavě Pechočiakové Ph.D., dále také Ing. Petru Mikešovi, Ph.D. a Ing. Barboře Kopřivové za jejich cenné rady a čas, který mi věnovali při řešení dané problematiky. V neposlední řadě také děkuji všem respondentům, kteří mi poskytli potřebné informace a své rodině za podporu při studiu.

Název diplomové práce

Studium vlivu aditivních polymerů na termo-mechanické vlastnosti HPMC nanovláken

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá termickými a mechanickými vlastnostmi materiálů *drug delivery system*, neboli systém pro cílenou dopravu léčiv.

Teoretická část je zaměřena na popis struktury makromolekulární látky, její stavy, polymery a termickou analýzu materiálů. Dále je zaměřena na nanovláčenné materiály a jejich zvláknování.

Praktická část je rozdělena do dvou experimentů porovnávajících termické a mechanické vlastnosti daných vzorků materiálů. V 1. experimentu je porovnán vliv přídatku PEG a PVP na výsledné vlastnosti HPMC nanovláčenných vrstev. V 2. experimentu jsou porovnány materiály HPMC od dvou různých výrobců.

Závěr shrnuje dosažené výsledky obou experimentů.

Klíčová slova

systém pro cílenou dopravu léčiv, termická analýza, HPMC, mechanické zkoušky

Title of the diploma thesis

Study of the influence of additive polymers on the thermo-mechanical properties of HPMC nanofibers

Annotation

This diploma thesis aims at the thermal and mechanical properties of drug delivery system materials.

The theoretical part is focused on the description of the structure of a macromolecular substance, its states, polymers, and the thermal analysis of materials. Also, it is focused on the nanofibrous materials and their spinning.

The practical part is divided into two experiments that compare the thermal and mechanical properties of given samples of materials. In the 1st experiment, the effect of PEG and PVP addition on the resulting properties of HPMC nanofiber layers is compared. In the 2nd experiment, HPMC materials from two different manufacturers are compared.

In conclusion, the results of both experiments are compared.

Keywords

drug delivery system, thermal analysis, HPMC, mechanical tests

Obsah

| | |
|--|----|
| 1. Úvod | 12 |
| 2. TEORETICKÁ ČÁST | 13 |
| 2.1 Struktura makromolekulární látky | 13 |
| 2.1.1 Krystalický stav | 14 |
| 2.1.2 Amorfní stav | 15 |
| 2.2 Skelný přechod..... | 15 |
| 2.2.1 Volnoobjemová teorie..... | 16 |
| 2.2.2 Entropická teorie..... | 16 |
| 2.2.3 Ueberreiterova teorie | 16 |
| 2.2.4 Částečně krystalické (semikrystalické) makromolekuly | 17 |
| 2.2.5 Orientovaný stav | 17 |
| 2.2.6 Skládání řetězců..... | 17 |
| 2.2.7 Nadmolekulární struktura | 18 |
| 2.3 Polymery | 18 |
| 2.3.1 Struktura polymeru | 19 |
| 2.3.2 Mechanické vlastnosti polymerů | 20 |
| 2.3.3 Tepelné vlastnosti polymerů..... | 21 |
| 2.3.4 Krystalizace | 21 |
| 2.3.5 Vybrané polymery pro měření krystalinity..... | 27 |
| 2.3.6 Definice nanovláken | 32 |
| 2.3.7 Electrospinning (elektrostatické zvlákňování)..... | 34 |
| 2.4 Termická analýza | 35 |
| 2.4.1 Princip..... | 36 |
| 2.4.2 Historie..... | 36 |
| 2.4.3 Současnost | 37 |
| 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 40 |
| 3.1 Popis použitého materiálu | 40 |
| 3.1.1 1. experiment | 40 |
| 3.1.2 2. experiment | 43 |
| 3.2 Popis přípravy materiálu | 48 |
| 3.2.1 Zvlákňování na přístroji Nanospider | 48 |
| 3.3 Popis použitých metod měření | 50 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.3.1 | Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) | 50 |
| 3.4 | LabTest 2.010..... | 55 |
| 4. | Výsledky a diskuse | 60 |
| 4.1 | Výsledky měření na přístroji DSC | 60 |
| 4.1.1 | DSC: experiment č. 1 | 61 |
| 4.1.2 | DSC: experiment č. 2..... | 73 |
| 4.2 | Výsledky měření na přístroji LabTest 2.010..... | 88 |
| 4.2.1 | LabTest 2.010: experiment č.1 | 88 |
| 4.2.2 | LabTest 2.010: experiment č. 2 | 91 |
| 5. | Závěr..... | 111 |
| 6. | Použitá literatura..... | 114 |

Seznam symbolů a zkratk

| | | |
|------------------------|---|---------------------|
| <i>A</i> | podíl zkrystalizovaného polymeru | [%, -] |
| <i>A_{max}</i> | tažnost při maximální dosažené síle | [%, -] |
| <i>C_p</i> | tepelná kapacita | [J/K] |
| <i>CPT</i> | cloud point temperature | [°C] |
| <i>DMA</i> | dynamická mechanická analýza | |
| <i>DSC</i> | diferenční kompenzační kalorimetrie | |
| <i>DTA</i> | diferenční termická analýza | |
| <i>DTGA</i> | diferenční termogravimetrie | |
| <i>E</i> | modul pružnosti v tahu | [MPa] |
| <i>E</i> | Youngův modul pružnosti (konstanta úměrnosti) | |
| <i>F</i> | síla | [N] |
| <i>F_{max}</i> | maximální dosažená síla | [N] |
| <i>G</i> | volná entalpie | [J] |
| <i>H</i> | entalpie | [J] |
| <i>h</i> | tloušťka | [mm] |
| <i>HPMC</i> | hydroxypropylmethylcelulóza | |
| <i>IPA</i> | isopropylalkohol | |
| <i>K</i> | rychlostní konstanta | [-] |
| <i>L</i> | délka | [nm] |
| <i>LCST</i> | dolní kritická rozpouštěcí teplota | [°C] |
| <i>M_n</i> | číselně průměrná molekulová hmotnost | [g/mol] |
| <i>mPEG</i> | methoxypolyethylenglykol | |
| <i>M_w</i> | hmotnostně průměrná molekulová hmotnost | [g/mol] |
| <i>N</i> | exponent krystalizace | |
| <i>PEG</i> | polyethylenglykol | |
| <i>PEO</i> | polyethylenoxid | |
| <i>pH</i> | vodíkový exponent | |
| <i>POE</i> | polyoxyetylen | |
| <i>PVP</i> | polyvinylpyrrolidon | |
| <i>Q</i> | množství tepla | [J] |
| <i>q</i> | tepelný tok | [W/m ²] |
| <i>R</i> | substituce | |

| | | |
|---------------|--|----------|
| RMH | relativní molekulová hmotnost | [-] |
| S | entropie | [J/K] |
| t | čas | [s, min] |
| T | absolutní teplota | [°C] |
| T_c | teplota krystalizace | [°C] |
| T_{deg} | Teplota degradace | [°C] |
| T_g | teplota skelného přechodu | [°C] |
| TGA | termická gravimetrie | |
| T_m^0 | rovnovážná teplota tání | [°C] |
| T_m | teplota tání | [°C] |
| TMA | dynamicko-mechanická analýza | |
| $T_{pšř}$ | teplota počátku štěpení řetězců | [°C] |
| $UCST$ | horní kritická rozpouštěcí teplota | [°C] |
| v | rychlost ohřevu | [°C/s] |
| W | práce | [J] |
| X_n | strukturní jednotka X opakující se v molekule n-krát | |
| ΔH | změna entalpie | [J/g] |
| ΔT | rozdíl teplot | [°C] |
| ε | protažení | [mm] |
| σ | napětí | [Pa] |

1. Úvod

Tato práce se zaměřuje na zkoumání termických a mechanických vlastností materiálů na bázi HPMC, které slouží jako tzv. *drug delivery system* neboli systém pro cílenou dopravu léčiv. Takový systém je ve formě nanovláčného materiálu vhodný k orálnímu užití při podávání medikací. Oproti tabletám, které se vstřebávají až v trávicím traktu, jsou tyto materiály vstřebány přímo přes jazyk pacienta a jejich účinek nastupuje rychleji a uvolňuje se postupně.

Jelikož je třeba, aby takový materiál měl stabilní termické a mechanické vlastnosti, budeme se v této práci zaměřovat především na zkoumání těchto vlastností daných materiálů v čase. Dále je pro nás důležité, aby byl materiál odolný vůči různým druhům namáhání ve výrobě (např. stříhání, balení). Tyto materiály se pokusíme porovnat mezi sebou a vyhodnotit, který z nich je vhodnější k našemu účelu.

V další části této diplomové práce bude zvolen jeden z těchto materiálů s tím rozdílem, že tentokrát bude vytvořena dvojice s HPMC od dvou různých značek, porovnáme je mezi sebou a také v čase.

Cílem je popsat termické a mechanické chování a zjistit, zda HPMC od různých značek může mít vliv na termické a mechanické vlastnosti výsledných materiálů a zda nějakým způsobem ovlivňuje trvanlivost materiálu, ačkoliv má v obou případech stejné chemické složení, ale možnou jinou technologii výroby.

2. TEORETICKÁ ČÁST

V této části diplomové práce budou vysvětleny určité pojmy potřebné k lepší orientaci v daném tématu.

Prvním důležitým pojmem je struktura makromolekulární látky, u které je nutno zmínit, co je to krystalický a amorfní stav, skelný přechod, částečně krystalické (semikrystalické) makromolekuly nebo skládání řetězců a nadmolekulární struktura.

Další kapitola je věnována polymerům, konkrétně jejich struktuře, mechanickým a tepelným vlastnostem, krystalizaci a v neposlední řadě si zde přiblížíme pro náš experiment důležité polymery, kterými jsou polyethylenglykol, polyvinylpyrrolidon a hydroxypropylmethylcelulóza. Nakonec si vysvětlíme, co jsou to nanomateriály.

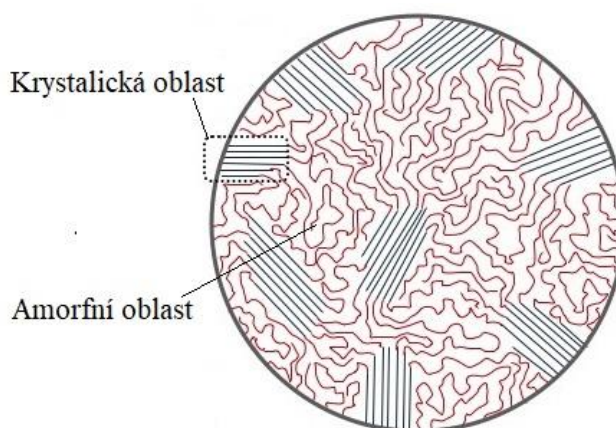
Poslední kapitola této části diplomové práce je věnována termické analýze, tedy principu termické analýzy. Dále historii vývoje této metody a použití v současnosti.

2.1 Struktura makromolekulární látky

Struktura makromolekulární látky je určena tepelným pohybem, tvarem molekul a vnitřními silami, přičemž to, jakou rychlostí vzniká daná struktura, souvisí právě s tepelným pohybem [1]. Tento proces můžeme modelově znázornit za pomoci tyčových magnetů a daného počtu tyčinek. Pokud zatřeseeme tyčinkami, vznikne nám neuspořádaný soubor, který nám evokuje amorfní stav. Jestliže nahradíme tyčinky souhlasným počtem tyčových magnetů, začnou se magnety při třesení pozvolna paralelně uspořádat [2]. Vznikne struktura, která odpovídá struktuře krystalické látky. Stejně chování můžeme očekávat u polymerů. To znamená, že se vedle sebe budou vyskytovat oblasti *krystalické*, které vznikly paralelním uspořádáním molekul a oblasti *amorfní* neboli beztvaré. Dále také nesmíme vynechat oblasti, kde se preferuje určitý směr os a ty nazýváme *orientované* [3].

2.1.1 Krystalický stav

Krystalickou značíme takovou látku, u které se pravidelně ve stejných vzdálenostech opakují její elementární strukturní jednotky ve třech směrech, jenž neleží v jedné rovině (obrázek 2.1) [4]. U polymerů vznikají struktury složitější, než je tomu u anorganických krystalů. To zapříčiňuje existence vazeb, které působí v určitém směru, a především složitost vazebných sil. Pokud bychom dlouhodobě při středních teplotách temperovali daný polymer, lze dosáhnout jeho krystalizace [3]. U pozvolného ochlazování nastává postupná krystalizace. Rychlost krystalizace je dána rychlostí *nukleace* (vznik zárodků) a rychlostí růstu již vzniklých zárodků [5].



Obrázek 2.1: Struktura semikrystalického polymeru, [převzato z <https://publi.cz/books/180/03.html>]

Předpokládáme-li, že máme velký počet zárodků, lze pro určení krystalizace polymerů použít Avramiho rovnici (1939), která byla původně odvozena pro látky nízkomolekulární:

$$\alpha = 1 - e^{-Kt^n} \quad (2.1)$$

kde α je podíl zkrystalizovaného polymeru, n je exponent krystalizace (závisí na charakteru nukleace a rostoucího útvaru), veličina K pak znázorňuje rychlostní konstantu [3].

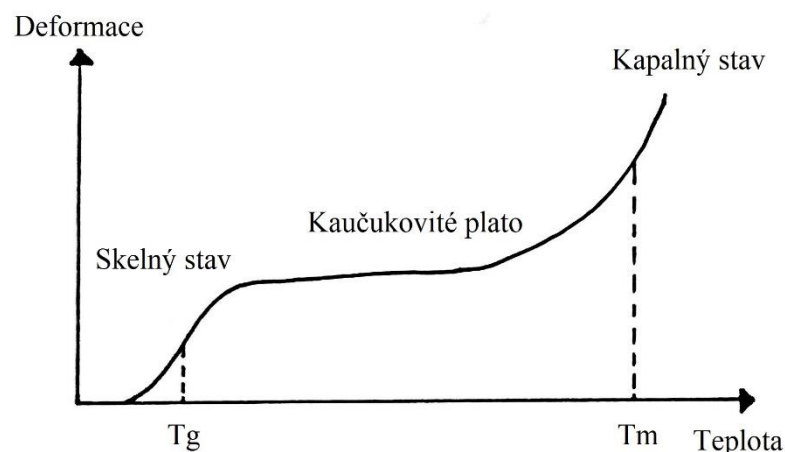
2.1.2 Amorfní stav

Amorfní stav je neuspořádaný stav, ve kterém se řetězce proplétají různým způsobem a tvoří shluky či klubka (obrázek 2.1). Amorfní oblasti polymerů jsou méně husté, dodávají jim poddajnost a ohebnost [6].

U polymerů není příliš znatelný rozdíl mezi krystalickým stavem a vnitřní energií amorfní látky. V některých případech se však můžeme dočíst, že i u amorfního polymeru může existovat též určitá úroveň uspořádání. Takovou strukturu nazýváme *nodulární* neboli chomáčkovitá struktura amorfního polymeru [3]. Vznik amorfního polymeru probíhá tak, že dochází k prudkému ochlazení taveniny onoho polymeru na teplotu nižší, než je *teplota skelného přechodu* [7].

2.2 Skelný přechod

Teplota skelného přechodu je teplota, při níž se na teplotní závislosti měrného objemu objevuje ohyb či zlom. Na obrázku 2.2 můžeme vidět teplotní křivku amorfního polymeru, na které je patrný bod zesklennění. U polymerů závisí na velikosti mezimolekulárních sil a na jejich molekulární struktuře [8]. Skelný přechod se u nich vysvětluje více způsoby. Mezi tyto způsoby můžeme řadit *volnoobjemovou*, *entropickou* a *Ueberreiterovu teorii* [3].



T_g = teplota skelného přechodu

T_m = teplota tání

Obrázek 2.2: Teplota skelného přechodu (amorfní polymer)

2.2.1 Volnoobjemová teorie

Tato teorie říká, že při teplotě skelného přechodu dosahuje polymer určité kritické hodnoty neobsazených míst, jejichž počet se při následném ochlazování již nemění. Frekvence děr se u všech polymerů neliší, a tedy tvoří objemový zlomek rovný 0,025 [3], [9].

2.2.2 Entropická teorie

Podle entropické¹ teorie dochází k poklesu konformační entropie polymeru k nule ještě předtím, než dosáhne absolutní nuly. To znamená, že pod T_g je pravděpodobnost přechodu z jednoho konformačního stavu do druhého nízká [9].

2.2.3 Ueberreiterova teorie

Dle této teorie se předpokládá, že při skelném přechodu dochází ke spotřebě určitého entalpie² [10]. Jelikož však má skelný přechod nerovnovážený charakter, v polymeru zůstává určité množství vnitřního pnutí. Pokud je energie pnutí při odskelnění vyšší než energie skelného přechodu, je na kalorimetrické křivce vyobrazena jako přechod druhého druhu. Jedná-li se o opačný případ, vytváří se na křivce endotermický pík, který je charakteristický pro přechod prvního druhu [3].

Obecně vzato může docházet v amorfním polymeru ke změnám i za nižších teplot, než je teplota skelného přechodu, nejen po strukturní stránce, ale i po stránce entalpie. Nad T_g vykazuje amorfní polymer v určitém teplotním rozmezí vlastnosti rovné vlastnostem kaučukovité elasticity (obr. 2.2), jelikož zapleteniny lineárních makromolekul jsou brány jako relativně stabilní body zesílení [10].

¹ Entropie = míra neuspořádanosti systému

² Entalpie = veličina vyjadřující tepelnou energii uloženou v dané látce

2.2.4 Částečně krystalické (semikrystalické) makromolekuly

Velká většina případů zahrnuje oba stavy – amorfní a krystalický. Vytvořit čistě krystalický stav lze u makromolekul pouze teoreticky. Pro vznik krystalické fáze je nutné především to, aby vedle maximálně krystalické oblasti vznikla i oblast amorfní. Velikost ani statistické rozdělení amorfních a krystalických oblastí nejsou závislé na délce lineárních molekul [4].

U polymerů je nutné stanovit *stupeň krystalinity*³, jelikož jednotlivé molekuly mohou současně náležet k různým fázím a zároveň mohou být mnohem větší než krystalit⁴. K měření krystalinity slouží spousta metod, mezi které patří termické metody, jaderná rezonance, rentgenová difrakce a měření hustoty [3].

2.2.5 Orientovaný stav

Orientovaného stavu lze u polymerních látek, které jsou tvořeny lineárními molekulami, dosáhnout v oblasti měknutí a někdy také i při tzv. dloužení za studena. Je zde preferován určitý směr os molekul, aniž by u atomů uhlíku docházelo k tvorbě mřížkové roviny [11].

Paralelní uspořádání je nedokonalé. Může docházet k projevům orientace i u zesíťovaných lineárních molekul, jestliže není stupeň zesíťování extrémně vysoký. Protaháním vysokomolekulární látky se snižuje její *měrné teplo* (tj. měrná tepelná kapacita⁵). Vzniká entropicko-elastická deformace, která zapříčiňuje to, že v orientované látce mají molekuly tendenci se navrátit do původního „smotaného“ stavu [3].

2.2.6 Skládání řetězců

Během vzniku krystalické fáze tvoří lineární makromolekuly paralelní řetězce, avšak u delších řetězců dochází k jejich skládání. U délky skladu je důležitá *teplota krystalizace*. Čím je vyšší, tím větší je délka skladu a naopak [5].

³ Stupeň krystalinity = podíl krystalických oblastí ve struktuře polymeru

⁴ Krystalit = mikroskopický krystal

⁵ Měrná tepelná kapacita = množství tepla potřebného k ohřátí 1 kg látky o 1 teplotní stupeň (Kelvin nebo stupeň Celsia)

Vzhledem k tomu, že teplota tání je závislá na délce skladu, vznikla definice tzv. *rovnovážné teploty tání*, kterou značíme T_m^0 . Ta vyjadřuje tání polymeru, který má teoreticky nekonečnou délku skladu. Prakticky by šlo o polymerní krystal, jenž je tvořen jen netažnými řetězci, které nemají žádný sklad [3]. Další definice vychází z dynamiky procesu a udává, že rovnovážná teplota tání je teplota, při které je rychlost tání rovna rychlosti krystalizace [12].

Rovnovážnou teplotu tání určíme jako extrapolaci⁶ inverzní hodnoty délky (L) krystalizačního skladu ($1/L$) k nule. Délku skladu určíme z rentgenové difrakce pod malými úhly. Dále můžeme využít extrapolaci závislosti teploty tání (T_m) na teplotě krystalizace (T_c) [3]. Pak platí:

$$T_c = T_m = T_m^0 \quad (2.2)$$

2.2.7 Nadmolekulární struktura

Jak již bylo řečeno, u vysokomolekulárních látek se tvoří statisticky se střídající krystalické a amorfí oblasti. Jejich velikost kolísá, avšak za daných podmínek mohou vytvářet pravidelné struktury. Tento popis struktury nazýváme nadmolekulární struktura [13].

2.3 Polymery

Polymery jsou definovány jako makromolekuly, které jsou složeny z jednoho či více druhů stavebních jednotek (tzv. monomerů), případně skupin, jež jsou vzájemně spojeny v takovém počtu, že se fyzikální ani chemické vlastnosti této látky nezmění, jestliže přidáme nebo odebereme jednu či více konstitučních jednotek [14]. Polymery se odlišují od jiných materiálů řetězcovou strukturou jejich molekul, což je dlouhá lineární řada, kde se vzájemně spojují atomy či jejich skupiny. Tato řada představuje převažující strukturní motiv, jenž může být občas přerušen místy, kde dochází k větvení

⁶ Extrapolace = přiblížení, přechod z užší na širší oblast pomocí analogie

(např. větvené nebo roubované polymery, případně polymerní sítě) [6]. To je důvod, proč se k polymerům neřadí vrstva grafenu či krystal diamantu, ačkoliv jsou jejich molekulové hmotnosti stejně vysoké [12].

Vznik polymerů má více způsobů. Mezi ně patří *polymerizace*, *polyadice* a *polykondenzace* [15].

Dříve byly za polymery označovány jen makromolekulární látky, které se skládají z molekul o obecném vzorci X_n , kde X je strukturální jednotkou, která se v molekule opakuje n -krát [6]. Dnes se však mezi polymery řadí též látky, jako jsou například proteiny a nukleové kyseliny, jelikož jejich molekuly obsahují velký počet strukturálních jednotek, které jsou si vzájemně podobné a jsou na sebe napojené [15].

Biopolymer nebo také biomakromolekulární látky jsou polymery biologického původu [1]. Mezi takové polymery můžeme zařadit například celulózu, která je složena z velkého počtu glukózových jednotek (cca 1000), a z toho důvodu má vysokou relativní molekulovou hmotnost (RMH) okolo 200 000 [16]. Dále také škrob, který je složen ze dvou složek. Jednou z nich je amylopektin (větvený), jehož RMH je ještě mnohonásobně vyšší (cca 10^6 - 10^7) a také amyulóza (nevětvená) s o něco nižší RMH (cca 10^4 - 10^6) [17].

2.3.1 Struktura polymeru

Polymery mohou mít přímé *nerozvětvené (lineární) řetězce* [14]. Typickým příkladem je polyethylen, jenž vzniká polymerací ethylenu. Přírodní kaučuk je naproti tomu typickým příkladem polymeru s *rozvětveným řetězcem*. Jeho monomerní jednotkou může být izopren nebo polystyren [15].

Polymerní látky nevytváří zákonitě jen lineární řetězce. Mezi jednotlivými řetězci monomerních jednotek totiž mohou být vzájemné chemické vazby. Ty vytvářejí plošnou či prostorovou strukturu molekul polymerů [1].

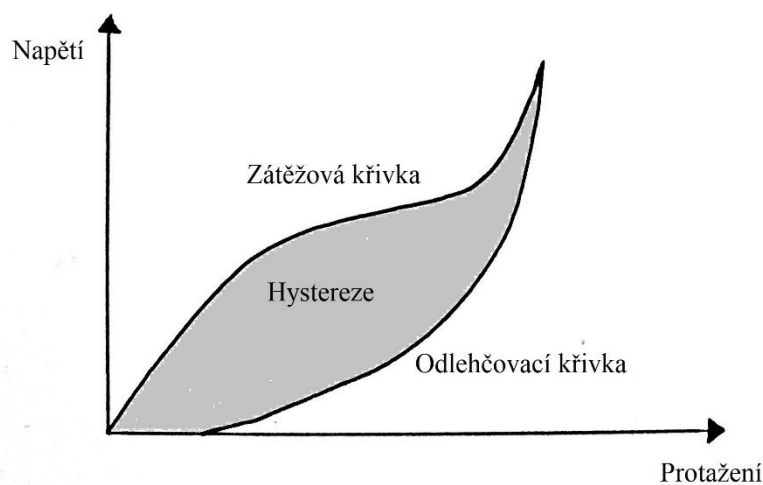
Dalším způsobem vzniku polymerů je *kopolymerace*, což znamená, že polymery mohou vznikat i ze směsi dvou nebo více monomerů. Takový polymer se pak nazývá kopolymer [6]. Takto vzniklé molekuly mohou být vyznačovány pravidelným či nepravidelným střídáním monomerních jednotek. Tímto způsobem můžeme i nukleové kyseliny a proteiny chápat jako kopolymery [15].

2.3.2 Mechanické vlastnosti polymerů

Pokud dojde k deformaci polymerního materiálu, můžeme si v grafu (obr. 2.3) všimnout rozdílu mezi zátěžovou a odlehčovací křivkou. Rozdílem mezi nimi je tzv. *hystereze*. Je to důsledek toho, že při deformaci se projevuje tok, díky kterému dochází k odchylce od lineárního chování. Dokonale pružná deformace se řídí Hookovým zákonem:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.3)$$

kde σ značí napětí, ε je protažení a E je Youngův modul pružnosti, což je konstanta úměrnosti. Jedná se o velice malé deformace (do 1 %) [3].



Obrázek 2.3: Hystereze

Nejjednodušším modelem deformačního chování u polymerů je souběžně zapojený píst a pružina. V tomto případě se při každé deformaci polymeru projeví v určité míře elastická (vratná) a plastická (nevratná) deformace. Kdybychom chtěli popsat reálné chování polymerů při deformaci, museli bychom použít soubor sériově i paralelně zapojených pístů a pružin [18].

Během zkoušení polymerních materiálů můžeme narazit na pojem *ultimativní deformační chování*. To nám popisuje, jak probíhá deformace polymerního materiálu do přetrhu za konstantní rychlosti. Danou deformaci vždy provází makromolekuly orientované ve směru působící síly [3].

2.3.3 Tepelné vlastnosti polymerů

Tepelné vlastnosti polymerů jsou dány jejich molekulami. Mezi faktory, které ve velké míře ovlivňují tvar molekul a jejich vzájemné uspořádání (částečně krystalické a amorfní), měrné teplo a tepelnou vodivost daných látek, patří poměr hlavních vazebných sil (jež působí podél molekulárních řetězců) k vedlejším vazebným silám (působících mezi atomy u sousedních molekul) a také pohyblivost molekul a jejich segmentů [19].

Během zahřívání polymeru může docházet také k jeho *degradaci*. Může docházet jen k tepelné degradaci, při které roste pohyblivost makromolekulárních řetězců, a to způsobuje jejich rozpad nebo i k degradaci vlivem prostředí, mezi jejíž činitele můžeme řadit například vlhkost, kyslík, přítomnost katalyzátorů a jiných látek [3], [15].

2.3.4 Krystalizace

Krystalizací se rozumí proces, při němž za vhodných podmínek vznikají krystaly. Jejich vznik je ovlivněn individuálními parametry, které jsou následně optimalizovány, a to vede k získávání kvalitních monokrystalů, jenž jsou vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu [4].

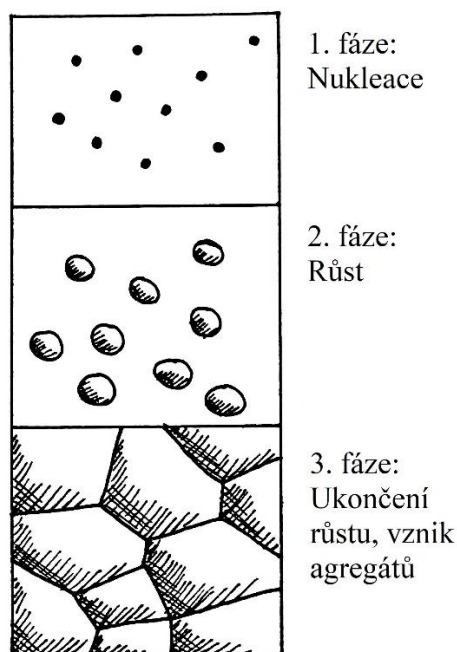
Hlavní podstata krystalizace spočívá v tom, že je systém pomalu přiveden do stavu, ve kterém dochází ke snížení rozpustnosti a následně k dosažení *limitního stupně přesycení*, což probíhá pomocí postupné změny vlastností systému. Mezi tyto vlastnosti řadíme například teplotu, koncentraci jednotlivých komponent v daném roztoku, pH apod. [3].

Tvorba krystalů je ovlivněna různými *kinetickými* (nukleace, růst krystalů) i *termodynamickými* (rozpustnost látky) *faktory*. Růst krystalů představuje fázovou změnu kapaliny nebo plynu na pevnou látku [11]. Důležitou podmínkou daného procesu

je především přesycení roztoku, což má za následek vytvoření stabilních krystalických jader nebo precipitace (tzn. srážení). Další nutnou podmínkou je teplotní gradient, jenž ovlivňuje kondenzaci molekul z plynu [4]. Tvorba krystalů se dělí na tři fáze:

1. nukleace,
2. růst,
3. ukončení růstu krystalů, tvorba agregátů [20].

Pro lepší představu můžeme tento proces vidět na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Proces tvorby krystalů

Nukleace je tvorba krystalizujících zárodků z přesyceného roztoku. Během této fáze se setkávají vhodně orientované molekuly (resp. ionty), a když dojde k překročení limitu nasycení, dochází k tvorbě stabilních agregátů (seskupení krystalů), následně vzniká precipitát či submikroskopická krystalická jádra. Nukleace se dělí na *homogenní*, *heterogenní* a *pseudohomogenní*. Při homogenní neboli termické nukleaci je výskyt nadmolekulárních morfologických útvarů v čase a prostoru náhodný [21]. Pokud dojde k roztavení a následně nové krystalizaci, nelze zpozorovat stejné útvary na stejných místech jako předtím. Vznik krystalizačních zárodků v polymeru je ovlivněn lokálním

kolísáním teploty. Tvoří je sdružené úseky řetězce, avšak případ homogenní nukleace není moc obvyklý. Více se setkáváme s heterogenní nukleací, při které zárodky vznikají na přítomných katalyzátorech⁷, stabilizátorech, antioxidantech, plnivech, pigmentech a barvivech nebo případných nečistotách. V dutinách těchto aditiv totiž mohou být krystalizační centra zachována, i pokud jsou teploty mnohem vyšší, než je teplota tání krystalické fáze polymeru. Z tohoto důvodu po opakované krystalizaci dochází k výskytu růstu krystalických útvarů pokaždé na stejných místech [22].

U pseudohomogenní nukleace dochází k prakticky náhodnému výskytu krystalických útvarů z důvodu nadměrného množství cizích látek v polymeru [21].

Další fází je růst krystalů. Jedná se o dynamický proces, při kterém dochází k interakci mezi vhodně orientovanými molekulami (ionty) s povrchem jádra a dále k jejich uspořádání na povrchu. Na růst krystalů má vliv *difúzní a depoziční stupeň*. U difúzního stupně jde o rychlost rozptylu molekul v oblasti růstu krystalů a u depozičního stupně je to rychlost, za kterou dojde k odčerpání pevné fáze z roztoku [19]. Pokud je depoziční stupeň nízký, netvoří se růstová centra a růst je buď pomalý, nebo žádný. Naopak jestliže je tento stupeň vysoký, dochází ke vzniku velkého množství malých krystalických jader, a jelikož rostou krystaly příliš rychle, jsou kazové a velmi malé. Proto je žádoucí *střední depozice*, při které vznikají krystaly z malého množství stabilních krystalických jader, jež rostou volnou rychlostí a nedochází k defektům (kazům). Dalším faktorem ovlivňujícím růst krystalů jsou změny fyzikálně-chemických podmínek. Příkladem může být fakt, že při snížení teploty se zvyšuje možnost růstu. V tomto případě se přenos molekul na povrchu jádra zpomaluje a růstový stupeň zvyšuje [20]–[22].

Poslední fází je ukončení růstu krystalů a tvorba agregátů. U malých krystalů může být růst pomalý, poté se zvětší jejich rozměry a stanou se vhodnými vzorky pro rentgenovou krystalografii (rentgenová strukturní analýza). Případně může vznikat spousta miniaturních mikrokystalů, veliké multikrystalické agregáty (dendrity, sférolity) nebo hydrofobní agregáty. Jejich přítomnost ukazuje, že i velmi malá změna experimentálních podmínek může zajistit vznik monokrystalů, které jsou vhodné

⁷ Katalyzátor = látka, která vstupuje do chemické reakce, urychluje ji do rovnovážného stavu, a přitom z ní vystupuje nezměněná

pro strukturální měření. Avšak může také naopak dojít k tvorbě amorfních pudrů, nekystalických gelů nebo nedojde k žádné modifikaci a roztok zůstane neměnný [20].

Jednotlivé fáze obvykle neprobíhají postupně ale současně, což značně ztěžuje studium krystalizační kinetiky [5].

Krystalizace polymerů

Schopnost krystalizace mají polymery, které jsou tvořeny řetězci vyznačujícími se pravidelným uspořádáním základních stavebních prvků. Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, podmínkou pro tvorbu krystalů nejsou jen strukturální předpoklady, ale také nalezení vhodných termodynamických a kinetických podmínek pro tento proces [23].

Průběh krystalizace je samovolný a je možný pouze v nerovnovážné soustavě, proto k ní může dojít jen tehdy, pokud je kapalina či tavenina podchlazená [4]. Z toho vyplývá, že krystalizace nastává při teplotách nižších, než je teplota tání a končí v blízkosti teploty skelného přechodu [9]. Pro všechny polymery, které jsou schopné krystalizace, je průběh závislosti rychlosti krystalizace na teplotě podobný. Tedy jak již bylo naznačeno, maximum leží mezi teplotou tání a teplotou skelného přechodu [5].

Pokud leží teplota krystalizace v blízkosti teploty tání, rychlost krystalizace je příliš nízká. Začneme-li snižovat teplotu, rychlost krystalizace se zvýší a s ní i viskozita taveniny polymeru. Avšak díky současnému poklesu kinetické energie makromolekul se krystalizační proces zpomaluje. Proto poté, co dojde k dosažení svého maxima, rychlost krystalizace klesá se snižující se teplotou [11].

V oblasti blízké teplotě skelného přechodu dochází k ustávání krystalizace, což je důsledek značného omezení pohybu segmentů řetězců [9]. Při krystalizaci jsou molekuly uspořádány díky tepelnému pohybu tím způsobem, aby došlo k dosažení termodynamické rovnováhy dané látky, jež odpovídá okamžité teplotě. Tohoto rovnovážného stavu není možné dosáhnout hned, což znamená, že je tento proces výrazně závislý na čase. Jestliže je rychlost změny teploty vyšší, než je rychlostní konstanta ustavování rovnováhy, je onen zkrystalizovaný polymer nestabilní [4]. To znamená, že pokud ochlazení dané taveniny polymeru proběhne velmi rychle pod teplotu skelného přechodu, je pravděpodobné,

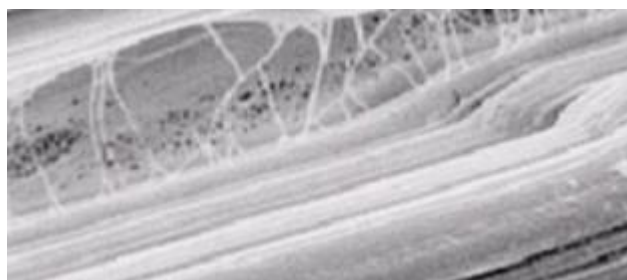
že polymer vůbec nezkrytalizuje. Neuspořádanost neboli entropie tohoto systému je vyšší, než by při takové teplotě měla být. Tento stav je nazýván jako *metastabilní* [3], [11].

Hlavním předpokladem krystalizace je, že volná entalpie amorfni fáze musí být vyšší než volná entalpie fáze krystalické [24]. Jsou-li tyto podmínky splněny, může dojít ke krystalizaci polymeru. Mezi dílčí děje růstu krystalické fáze patří:

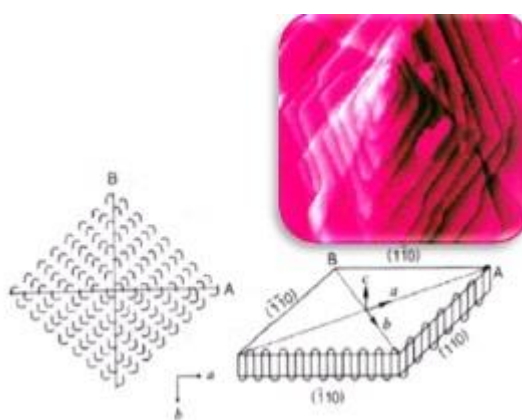
- rozptyl polymerních segmentů na povrchu rostoucího krystalu,
- rozptyl segmentů (odmítnutých krystalem) od jeho povrchu,
- adsorpce segmentů na povrchu krystalu,
- skládání molekuly na povrchu krystalu,
- skládání molekuly (na povrchu) v okolí přichyceného zárodka [12].

První fázi označujeme jako *primární krystalizace*. Ta zahrnuje největší podíl krystalizačních změn a dochází k ní při tuhnutí kapalného polymeru. Druhá fáze, kterou nazýváme *sekundární krystalizace*, je mnohem pomalejší a dochází k ní v tuhém stavu [4]. Týká se oblastí, které při primární krystalizaci nedosáhly rovnovážného stavu. Polymer při ní zvyšuje svou stabilitu tím, že dochází k přemístování poruch v krystalové mřížce. To probíhá tak, že se zmenšuje poměr povrchu k objemu u jednotlivých krystalů [12]. Jestliže je počet krystalizačních jader konstantní a rychlost vzniku poruch nízká oproti rychlosti růstu krystalu, dochází ke vzniku jednoduchých krystalizačních útvarů. Tyto útvary mohou mít tvar válců konstantního průměru. Takové krystaly se nazývají *fibrily* a mají jednorozměrný růst (obrázek 2.5). Dále to mohou být vrstvy konstantní tloušťky, které mají dvojrozměrný neboli plošný růst. Těmto útvarům říkáme *lamely* (obrázek 2.6). Dalším typem útvarů jsou *sférolity* (obrázek 2.7). Jsou různě vyvinuté a kulovité a vznikají tak, že při rozvětvení krystalu nebo při velkých rychlostech vzniku poruch nejprve dochází k prostorovému růstu za vzniku *dendritů* (tj. agregát malých krystalů se strukturou fraktálu⁸), a tím zcela zaniká původní krystalografický směr krystalizačního jádra [3], [4], [20].

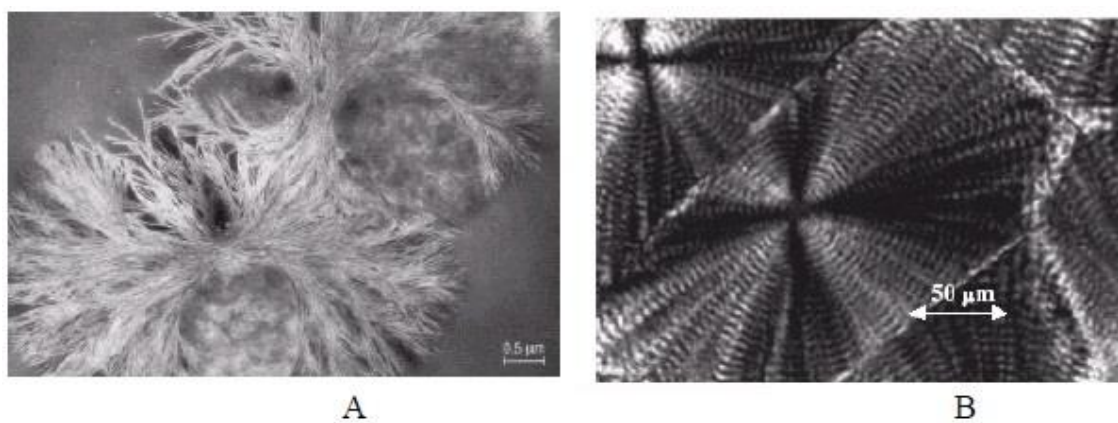
⁸ Fraktál = geometrický objekt, u kterého pozorujeme stále se opakující charakteristický tvar



Obrázek 2.5: Fibrila, [převzato z přednášek Vysoce funkční textilie, FT TUL, 2018]



Obrázek 2.6: Lamela, [převzato z přednášek Vysoce funkční textilie, FT TUL, 2018]



Obrázek 2.7: Dendritický sférolit (A) a sférolit (B), [převzato z přednášek Vlastnosti vláken, FT TUL]

2.3.5 Vybrané polymery pro měření krystalinity

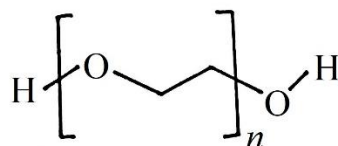
Pro měření krystalinity byly vybrány polymery polyethylenglykol, polyvinylpyrrolidon a hydroxypropylmethylcelulóza, jelikož se jedná o polymery, které byly použity k výrobě materiálu vhodného jako nosič léčiv v medicíně.

Polyethylenglykol

Polyethylenglykol (PEG) je jedním z nejvýznamnějších polyetherů. V různých zdrojích bychom ho mohli najít ještě pod názvem polyethylenoxid (PEO) či polyoxyethylen (POE) [25]. Všechny tyto názvy jsou v dnešní době používány jako synonymum, avšak v minulosti byly oligomery nebo polymery s molární hmotností do 20 000 g/mol označovány zkratkou PEG, PEO se značily polymery, jejichž molární hmotnost přesahovala 20 000 g/mol a pod zkratkou POE bychom našli polymery s libovolnou molární hmotností [26].

PEG a PEO jsou nízkotající tuhé látky či kapaliny. O jakou fázi se jedná, závisí na molekulové hmotnosti dané látky. Výroba těchto polymerů probíhá polymerizací ethylenoxidu a jsou dostupné v obrovské škále molárních hmotností. Konkrétně se molekulová hmotnost pohybuje od 300 g/mol do 10 000 000 g/mol. Ač mají PEG a PEO s rozdílnými molárními hmotnostmi různé fyzikální vlastnosti, například viskozitu, chemické vlastnosti jsou téměř stejné. Některé formy PEG se také používají jako iniciátory polymerizace. Nejčastější takto využívanou formou PEG je methoxypolyethylenglykol, což je monofunkční methylether PEG, tedy zkráceně mPEG [27]. Co se týče nižších molárních hmotností, komerčně jsou dostupné též jako čisté oligomery, které značíme jako *uniformní*, *diskrétní* nebo *monodisperzní*. Vzhledem k tomu, že adjustace (čištění a následná separace) takových oligomerů je složitá, zvyšuje se i cena těchto kvalitních materiálů (desetinásobek až tisícinásobek ceny neuniformních PEG) [15], [25].

Dále je PEG dostupný v různých typech geometrie. Od *větvených* PEG, jež mají 3-10 řetězců vycházejících z centrální skupiny, přes *hvězdicové* PEG mající 10-100 řetězců, které vycházejí z centrálního jádra, až po *hřebenové* PEG s řetězcí odbočujícími z tzv. „polymerní páteře“ [28]. Strukturální vzorec polyethylenglykolu můžeme vidět na obrázku 2.8.



Obrázek 2.8: Strukturální vzorec polyethylenglykolu

Teploty tání PEG a PEO závisí na vzorcové hmotnosti polymeru. Teplota vzplanutí se nachází v rozmezí od 182 °C do 287 °C [25].

Čísla, jež bývají často zahrnována do názvů PEG, označují jejich průměrné molekulové hmotnosti. Například PEG, u kterého je $n = 9$, má průměrnou molekulovou hmotnost cirká 400 *daltonů*⁹ a značí se tedy PEG 400. Většina PEG je *polydisperzní*, což znamená, že systém obsahuje částice mnoha různých velikostí. Distribuci velikosti je možné statisticky charakterizovat, a to pomocí jeho *hmotnostně průměrnou molekulovou hmotností* (M_w) a jeho *číselně průměrnou molekulovou hmotností* (M_n). Poměr těchto dvou veličin se nazývá *index polydisperzity* (M_w / M_n). Lze je měřit hmotnostní spektrometrií [15], [27].

Polyethylenglykol je rozpustný nejen ve vodě, ale také v benzenu, methanolu a dichlormethanu. Nerozpustný je naopak v hexanu a dethyletheru [28].

PEG má nízkou toxicitu [30] a pokud je přidán k určitým proteinovým lékům, umožňuje postupné vylučování daného proteinu z krve. Tím je zajištěn dlouhodobě působící léčivý účinek a je snížena toxicita. To umožňuje delší intervaly dávkování [31].

Tento polymer je zdaleka nejvíce zkoumaný polymer v biokompatibilizaci nanočástic a v oblasti „*drug delivery systems*“, což v překladu znamená „systémy pro cílenou dopravu léčiv“ [32].

Řadíme jej mezi hydrofilní polymery, které mají poněkud neobvyklé roztokové vlastnosti [27].

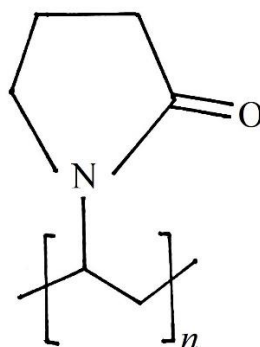
⁹ Dalton = atomová hmotnostní jednotka

PEG ve vodě vykazuje nejen *horní kritickou rozpouštěcí teplotu* (UCST), ale také *dolní kritickou rozpouštěcí teplotu* (LCST), v tzv. uzavřené křivce koexistence a ve spoustě pracích je popsána jeho agregace do volných klastrů (shluků) [33].

Jestliže jsou tyto shluky z roztoku odebrány filtrací, vznikají opět během několika hodin od jejich odstranění. Avšak pokud zvýšíme teplotu roztoku, je možné jejich přítomnost úplně eliminovat. Vznik klastrů je ovlivněn vodíkovými vazbami nacházejícími se mezi polymerními řetězci a vodou, a také pomocí efektů konců řetězce [34].

Polyvinylpyrrolidon

Polyvinylpyrrolidon (PVP), který se nazývá také polyvidon či povidon, je polymer rozpustný ve vodném prostředí. Vyrábí se polymerizací z monomeru *N*-vinylpyrrolidonu. Molární hmotnost tohoto polymeru se pohybuje od 2500 g/mol do 2 500 000 g/mol [35]. Na obrázku 2.9 máme strukturní vzorec PVP.



Obrázek 2.9: Strukturní vzorec polyvinylpyrrolidonu

Bod tání PVP má rozpětí od 150 °C do 180 °C a teplota skleného přechodu je v rozmezí od 110 °C do 180 °C [36].

PVP je rozpustný nejen ve vodě, jak již bylo zmíněno, ale také v jiných polárních rozpouštědlech, jako jsou například methanol a ethanol [37]. Dále je rozpustný v hluboce *eutektickém*¹⁰ rozpouštědle, což je rozpouštědlo tvořené cholinchlori-

¹⁰ Eutektikum = struktura vznikající při současném tuhnutí dvou fází

dem a močovinou [38]. V suchém stavu bychom mohli PVP přirovnat k lehkému šupinatému prášku, který se vyznačuje hygroskopicitou a tím pádem může snadno absorbovat až 40 % vzdušné vlhkosti do své hmotnosti. V roztoku má výborné smáčecí vlastnosti a může jednoduše tvořit filmy. Z tohoto důvodu je vhodný například jako povlak nebo aditivum do povlaků. Roku 2014 byly zjištěny fluorescenční¹¹ schopnosti nejen samotného PVP, ale také jeho oxidovaného hydrolyzátu¹² [39].

Co se týče použití v lékařství, má PVP hojně využití. Od padesátých let bylo PVP používáno jako expandér objemu plazmy obětem traumatu. V dnešní době se používá spíše jako pojivo ve velkém množství druhů farmaceutických tablet, jelikož je díky němu při orálním podávání usnadněn průchod tělem [40]. Dalším příkladem lékařského využití je komplex PVP s jódem zvaný povidon-jod, který má dezinfekční vlastnosti [41]. Tento komplex je používán v různých typech výrobků, mezi které můžeme zařadit roztoky, pesary, masti, chirurgické peelings a tekutá mýdla [42].

PVP je dále používáno při výrobě některých druhů kontaktních čoček. Snižuje totiž tření a díky tomu působí jako mazivo či smáčedlo, jež je zabudované do čočky. Používá se i jako lubrikant v některých očních kapkách. Mezi značky, které PVP využívají při výrobě svých kontaktních čoček, patří Bauch & Lomb nebo Air Optix [43].

Jedná se o silně hydrofilní polymer, který je rozpustný ve vodě a nevykazuje žádné známky srážení při ohřevu nebo chlazení. V širokém rozsahu teplot nebyla doposud pozorována makrofázová separace PVP ve vodném prostředí. Pro PVP byly provedeny přímé experimenty, při nichž se měřil *cloud point temperature*¹³ (CPT) v roztocích PVP s přidáním solí nebo fenolických látek, což mělo za následek snížení CPT pod bod varu vody. Díky tomu byla nalezena dolní kritická rozpouštěcí teplota závisající na CPT jako funkce objemové frakce polyvinylpyrrolidonu. Hodnota θ -teploty byla spočtena na 130 °C [44].

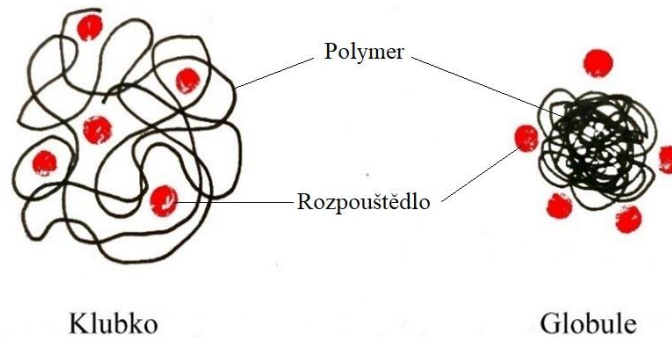
Kvalita rozpouštědla se mění s teplotou. Ideální neboli θ -podmínky pro dvojici polymer-rozpouštědlo existují jen při jediné teplotě zvané θ -teplota. Při vyšších teplotách

¹¹ Fluorescence = druh luminiscence, u níž dochází k emisi světla jen po dobu, kdy je buzena (světélkování)

¹² Hydrolyzáty = bílkoviny, které jsou částečně pomocí enzymů nebo kyselin naštěpeny na peptidové fragmenty

¹³ CPT = teplota, při které začne kapalina (např. ropný olej) vytvářet „obláčky“ (oddělení vosku během ochlazení)

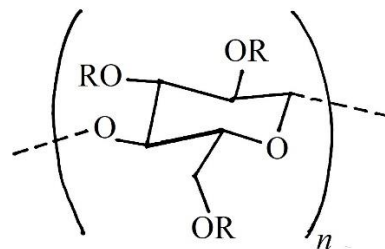
se klubko rozvine, při nižších teplotách naopak svůj objem zmenšuje, což je patrné z obrázku 2.10 [14].



Obrázek 2.10: Klubko vs. globule

Hydroxypropylmethylcelulóza

Hydroxypropylmethylcelulóza (HPMC), neboli zkráceně hypromelóza, je polosyntetický polymer. Používá se například k výrobě očních kapek a dále jako pomocná látka s kontrolovaným uvolňováním v léčivech podávaných orálně. Je to *inertní* (nereagující) polymer vyznačující se viskoelasticitou [45], [46]. Na obrázku 2.11 vidíme strukturní vzorec HPMC.



Obrázek 2.11: Strukturní vzorec hydroxypropylmethylcelulózy

V potravinářství se používá jako emulgátor, alternativa k živočišné želatíně nebo jako zahušťovadlo či suspenzační činidlo [47].

K dostání je jako tuhá bílošedá až béžová látka připomínající prášek nebo granule. HPMC je rozpustné ve vodě a po rozpuštění může tvořit tzv. *koloidy*¹⁴. Tato látka může také reagovat s oxidačními činidly, je netoxická [45].

HPMC se ve vodném roztoku chová jako methylcelulóza, kdy při zahřívání roztoku na kritickou teplotu, dochází k *tepelné gelaci*, což znamená, že roztok při této teplotě začne tuhnout do polopružné netekoucí hmoty. Tato kritická teplota souvisí nepřímo nejen s koncentrací hypromelózy v roztoku, ale také s koncentrací methoxyskupiny v molekule HPMC. Stručně řečeno, čím vyšší je koncentrace methoxyskupiny, tím nižší je kritická teplota a naopak. Oproti tomu viskozita konečné hmoty souvisí přímo s koncentrací methoxyskupiny, což znamená, že čím vyšší je daná koncentrace, tím vyšší je viskozita výsledné hmoty [48].

Použití HPMC je velmi rozšířené. S využitím tohoto polymeru se můžeme setkat v potravinářství, kosmetice, čisticích prostředcích, stavebnictví, a především v oblasti farmacie. Hojně se používá při výrobě očních kapek a kontaktních čoček [47]. Kromě toho najde své využití hlavně jako pomocná látka v perorálních tobolkách a tabletách, kde funguje jako činidlo s kontrolovaným uvolňováním léčiva do trávicího traktu. Dále se používá jako součást potahů tablet nebo pojivo [49].

Ke stanovení HPMC používáme různé srovnávací testy, k nimž můžeme zařadit testy viskozity, stupeň substituce, molární substituci, vlhkost a obsah soli [45].

2.3.6 Definice nanovláken

Vzhledem k tomu, že experimentální část této práce je věnována tvorbě nanomateriálů, je dobré si pro přehled vysvětlit, co jsou to nanovlákná a jaké jsou možné způsoby výroby.

Nanovlákná jsou délkové útvary charakteristických rozměrů. Jeden rozměr (délka) v tomto případě přesahuje druhý rozměr (průměr vlákna) ve velkém měřítku. Průměry nanovláken se pohybují zhruba od 100 do 800 nanometrů (nm) [50]. Dalším souvisejícím pojmem jsou nanovláknenné materiály. Jak již z názvu vyplývá, jedná

¹⁴ Koloid = disperzní soustava obsahující částice o velikosti 1-1000 nm

se o textilní výrobky tvořené z nanovláken. Je mnoho způsobů tvorby těchto vláken, avšak jen málo z nich je efektivních. V následující tabulce 2.1 máme přehled těchto metod [51].

Tabulka 2.1: Metody tvorby nanovláken

| Metoda | Princip výroby | Průměr vzniklých nanovláken (nm) |
|--------------------------------|--|----------------------------------|
| Štěpení bikomponentních vláken | Odstranění jednoho z polymerů bikomponentních vláken | nad 800 |
| Foukání taveniny | Dloužení polymerní taveniny v proudu horkého vzduchu | nad 800 |
| Fyzikální dloužení | Fyzikální dloužení roztoku | nad 50 |
| Zvlákňování vzněcováním | Zahřívání za současného tlaku na polymerní tekutinu | nad 200 |
| Fázové dělení | Tvarování vlákna umělým fázováním roztoku | 50-500 |
| Samosběr | Samovolné spořádání molekul v roztoku | nad 100 |
| Rozptýlení rozpouštědlem | Přeměna srážením z rozpustnosti na nerozpustnost | nad 100 |
| Odstředivé zvlákňování | Dloužení vlákenné tekutiny odstředivou silou | nad 100 |
| Hydrotermální proces | Formování vlákna v hydrotermálním roztoku | 50-120 |
| Elektrostatické zvlákňování | Roztahování roztoku v elektrickém poli | 10 až několik tisíc |

Nejpoužívanější, a tedy nejproduktivnější metodou je elektrostatické zvlákňování (electrospinning), o kterém je zmínka v kapitole věnované zvlákňování na přístroji Nanospider [52].

Mezi typické parametry nanovláken patří *měrný povrch*, která je tisícinásobně větší než povrchová plocha mikrovlákna. Dále se nanovlákná vyznačují vysokou

porozitou. Mechanické vlastnosti materiálů z nanovláken vytvořených ze syntetických či přírodních polymerů nedosahují vysokých hodnot, proto se pro zlepšení mechanických vlastností nanášejí na podkladový materiál, který se vyrábí většinou z polypropylenu technologií *spunbond*. Při této technologii dochází k částečnému dloužení filamentů vycházejících ze zvlákňovacích trysek do jednoho bloku naráz (minimálně ze 100 otvorů). Následně se vzniklé rouno zpevňuje termicky (kalandr), chemicky (impregnace) a mechanicky (vpichování) [53].

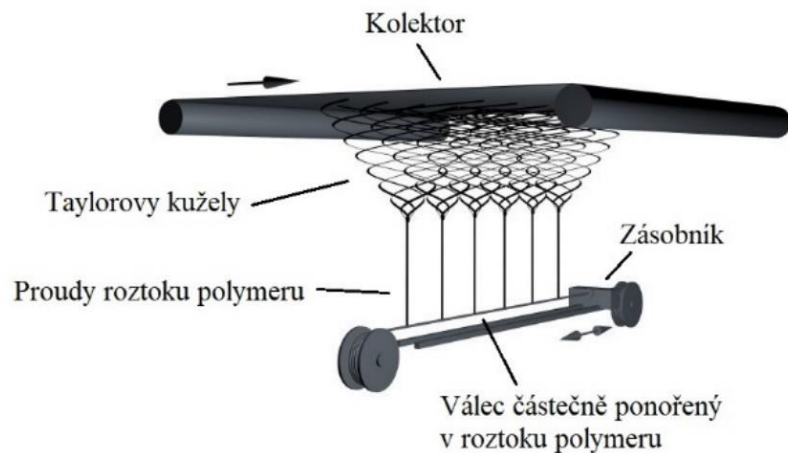
2.3.7 Electrospinning (elektrostatické zvlákňování)

Electrospinning je metoda výroby nanovláken využívající elektrickou sílu k tahu nabitých vláken z tavených polymerů nebo polymerních roztoků [51].

Jestliže dosáhne kapka polymerního roztoku či tavených polymerů dostatečně vysokého napětí, dojde k nabití oné kapky. Poté začne působit elektrostatické odpuzování proti povrchovému napětí kapky, ta se napne a v kritickém bodě z jejího povrchu vytryskne proud kapaliny. Tomuto bodu se říká *Taylorův kužel* [54]. Při tvorbě proudu závisí na molekulární soudržnosti kapaliny. Pokud je dostatečně vysoká, nedojde k jeho rozpadu a vznikne nabitý proud kapaliny. Za letu tryska vysychá a režim proudu se pak při migraci náboje na povrch vlákna mění z ohmického na konvektivní. Následně je proud prodloužen díky „šlehání“, které je způsobeno elektrostatickým odpuzováním iniciovaným malými ohyby vlákna, do té chvíle, než dojde k uložení na uzemněném kolektoru [55]. Prodloužení a ztenčení vlákna, jenž vyplývá z nestability ohybu, vede k tvorbě různě směřovaných vláken s průměrem v nanometrech [51].

Jednodušeji řečeno máme válec, jež je částečně ponořený v roztoku polymeru. Ten se otáčí okolo své osy, zatímco na jeho povrchu vzniká tenký film onoho roztoku polymeru. V horní úvratí rotačního pohybu válce (místo s nejnižší vzdáleností od uzemněného kolektoru), se začnou díky maximální intenzitě elektrického pole vytvářet ohniska Taylorových kuželů. To vyústí v proces zvlákňování. Horní část válce pokrývá hustá síť Taylorových kuželů a následných proudů hmoty. Proudů roztoku polymeru jsou pak zbaveny rozpouštědla, a stávají se tím pádem nanovlákný těsně před tím, než dosáhnou kolektoru. Tímto způsobem dochází k vysoké produkci nanovláken na

Nanospideru [54], [56]. Na obrázku 2.12 je zobrazen způsob tvorby nanovláken na Nanospideru.



Obrázek 2.12: Způsob výroby nanovláken na přístroji Nanospider

2.4 Termická analýza

V experimentální části této práce jsou zkoumány termické a mechanické vlastnosti materiálu, proto je nutné zmínit, co je to termická analýza a jaké jsou možnosti měření.

Termickou analýzou můžeme obecně rozumět takové experimentální analytické metody, při kterých jsou sledovány určité fyzikální či fyzikálně-chemické vlastnosti dané látky nebo směsi látek v závislosti na teplotě nebo na čase. Tyto metody tedy popisují, jak se mění fyzikálně-chemické vlastnosti našeho subjektu při jeho ohřevu. Velká část těchto metod sleduje příslušné vlastnosti systému, mezi které můžeme zařadit například energii, vodivost, hmotnost, rozměr a jiné, jako dynamickou funkci teploty. Důležitým jevem pro metody termické analýzy je *změna entalpie* (ΔH). Každá látka může být charakterizována obsahem *volné entalpie* (G), pro kterou platí:

$$G = H - TS \quad (4.1)$$

kde H je entalpie, T je absolutní teplota a S značí entropii [57].

2.4.1 Princip

Každý systém se snaží za dané teploty dosáhnout takového stavu, který odpovídá menšímu obsahu *Gibbsovy volné energie* (volné entalpie). Pro představu jde například o přechod látky z jedné krystalické formy do druhé. Ta má při určité teplotě nižší obsah volné entalpie a tím pádem je stálejší. K tomu, aby se vytvořila stabilnější krystalická struktura (případně jiný stav, který má nižší hodnotu volné entalpie), lze při ohřevu vzorku dojít i přes jednotlivé mezistupně. Těmi rozumíme například var, tání, sublimace, chemická reakce, krystalická přeměna atd. Daná přeměna se následně charakterizuje změnou entalpie a teplotou. Změnu entalpie může provázet i změna hmotnosti sledovaného systému. Tak je tomu např. při sublimaci, oxidaci, dehydrataci nebo chemickém rozkladu [24], [58].

Při ohřívání či ochlazování daného subjektu dochází k *vratným* nebo *nevratným* změnám rozměrů. Ty jsou závislé na teplotě a počátečních rozměrech. Podle definice můžeme k metodám, jež slouží jako podklad pro metody termické analýzy, řadit také analýzu plyných produktů chemických reakcí či sledování dalších fyzikálně-chemických parametrů, mezi které patří tepelná a elektrická vodivost, dielektrické konstanty, termoelektrické napětí a optické nebo magnetické vlastnosti [57].

Jelikož bývá změna fáze nebo chemická reakce provázena změnami více fyzikálně-chemických parametrů zároveň, používá se také současně několika termoanalytických metod, čímž získáme jednak větší množství vzájemně se doplňujících výsledků, a dále se často zajistí i vyšší shoda podmínek při zkoušení [59].

2.4.2 Historie

Jednou z nejstarších metod termické analýzy jsou *termická gravimetrie* (TGA) a *diferenční termická analýza* (DTA). S pracemi v oblasti termogravimetrie (TGA) bychom se setkali již koncem 19. a začátkem 20. století. Konkrétně v letech 1893 a 1914, ačkoliv váhy, které se dříve využívaly k tomuto druhu měření, se nenazývaly termováhami. Termováhy jsou totiž definovány jako zařízení, které umožňuje vyjádřit či graficky zapsat změny hmotnosti vzorku daného subjektu, jež byl podroben ohřevu nebo ochlazování v závislosti na čase nebo teplotě.

Vznik metody DTA spadá cirka do stejného období jako vznik metody TGA. Roku 1886 byla tato metoda poprvé použita Le Chatelierem ke studování kalcitu a poté též ke studiu jílových materiálů. DTA byla zdokonalena v roce 1891 Roberts-Austenem tak, že byl zaveden *diferenční termoelektrický článek*. Ten měřil rozdíl termoelektrického napětí mezi články umístěnými ve standardním a zkoumaném vzorku, přičemž standardní vzorek nepodléhal změnám [58], [60].

2.4.3 Současnost

V dnešní době se v této oblasti vyvíjí stále nové metody, které sledují změny vlastností materiálu s teplotou. Mezi základní veličiny, které zde vystupují, patří čas, teplota a vlastnosti materiálu [61].

Čas

Během izotermického¹⁵ ohřevu jsou sledovány změny vlastností v závislosti na čase. V praxi se však izotermický ohřev kombinuje u zkoumaného subjektu s neizotermickým ohřevem. Pro neizotermní ohřev se stanoví rychlost ohřevu. Čas je pak dán rychlostí ohřevu a teplotním intervalem, ve kterém jsme se rozhodli měření provádět. Teplotní interval [K] si můžeme vypočítat jako rychlost ohřevu [K/min] vynásobenou časem [min] [57].

Teplota

Proces měření může probíhat za izotermických podmínek, což znamená, že se teplota nemění, ale mnohem častěji se při metodách termoanalýzy využívá proměnné teploty. Nejčastěji se jedná opět o konstantní rychlost ohřevu, avšak současné technologie umožňují i jiné typy ohřevu, jako je například periodické snižování a zvyšování teploty v teplotním intervalu, který si sami navolíme, přičemž nárůst teploty může být za konstantní rychlosti a pokles teploty může probíhat při konstantním ochlazování nebo samovolně.

Další možností je to, že rychlost ohřevu se mění periodicky a změny rychlosti tak mají tvar sinusoidy či jiné periody [58], [61].

¹⁵ Izotermický = probíhající při stálé teplotě

Vlastnosti materiálu

Dle druhu sledované veličiny rozlišujeme metody termické analýzy. Nejdůležitější, a tedy nejpoužívanější metody jsou uvedeny v tabulce 2.2.

Tabulka 2.2: Metody termické analýzy I, [převzato z přednášek Metody termické analýzy, FT TUL]

| Název metody | Sledovaná veličina |
|---|---|
| Diferenční termická analýza (DTA) | Teplotní rozdíl mezi vzorkem a srovnávanou látkou |
| Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) | Množství tepla dodaného vzorku |
| Termogravimetrie (TGA) | Změna hmotnosti |
| Diferenční termogravimetrie (DTGA) | První derivace změny hmotnosti |
| Dynamicko-mechanická analýza (TMA) | Změna mechanické vlastnosti (modul, tuhost atd.) |
| Dilatometrie | Změna objemu |
| Efluenční plynová analýza | Množství sledovaného plynu |
| Pyrolýza | Produkty pyrolýzy |
| Tepelně luminiscenční analýza | Světelná emise |
| Elektrická vodivostní analýza | Změna elektrického odporu |

Podrobnější přehled vybraných metod včetně příkladů využití můžeme vidět v tabulce 2.3. Tato tabulka je zaměřena především na metody termické analýzy, jež jsou vhodné pro polymery a vlákna [57].

Tabulka 2.3: Metody termické analýzy II, [převzato z přednášek Metody termické analýzy, FT TUL]

| Metoda | Sledovaná veličina | Příklad využití |
|----------------|---|---|
| DTA DSC | Rozdíl teplot mezi vzorkem a referenční látkou Tepelné energie nutná ke kompenzaci rozdílu teplot mezi vzorkem a referenční látkou | Měření teplot přechodů (tání, skelný přechod, krystalizace), stupeň krystalinity, entalpie tání, tepelné zabarvení, entalpie síťování a vytvrzování, reakční kinetika, oxidační stabilita, účinnost antioxidantů, analýza kopolymerů a směsí polymerů |
| TGA | Změny v hmotnosti vzorku | Termická a oxidační stabilita, účinnost retardérů hoření, těkání nízkomolekulárních produktů polykondenzace, rozpouštědel, stanovení obsahu vlhkosti, plniv a popela, konstrukce receptur |
| TMA DMA | Natažení vzorku působením síly Mechanická síla a frekvence při periodickém namáhání vzorku v tahu, ohybu, krutu penetraci | Koeficient teplotní roztažnosti, oblast skelného přechodu. Mechanické vlastnosti, moduly v tahu a smyku. |

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část diplomové práce je věnována popisu použitého materiálu a jeho přípravě, která je prováděna na přístroji Nanospider. Dále jsou zde popsány použité metody měření, mezi které patří měření na přístroji DSC a LabTest 2.010. V poslední fázi experimentální části jsou výsledky měření na obou přístrojích, shrnutí výsledků, následná diskuse a nakonec závěr.

3.1 Popis použitého materiálu

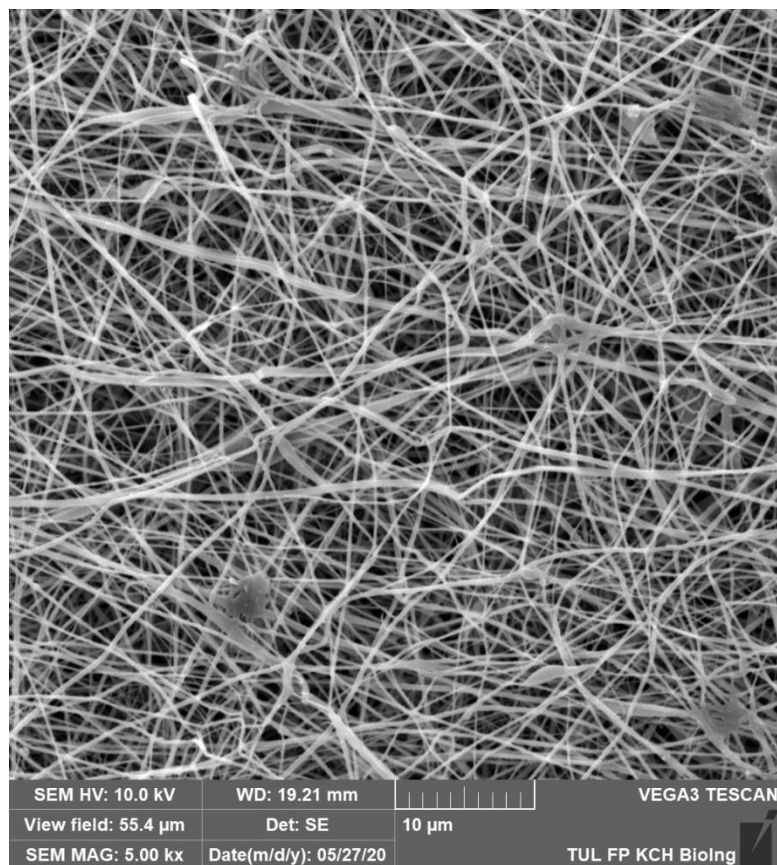
V této kapitole je popsán materiál, který byl v tomto experimentu použit. Konkrétně se jedná o dva typy materiálu, jedním z nich je směs HPMC a PEG, druhý je směsí HPMC a PVP. Byly provedeny dva experimenty, přičemž v prvním experimentu bylo použito HPMC pouze značky Methocel, kdežto ve druhém experimentu bylo využito HPMC značky Methocel a Pharmacoat.

3.1.1 Experiment č. 1

V prvním experimentu byly zvlákněny dva materiály, konkrétně HPMC+PEG 100 000 a HPMC+PVP K 90 (360 000) s HPMC značky Methocel.

HPMC+PEG 100 000

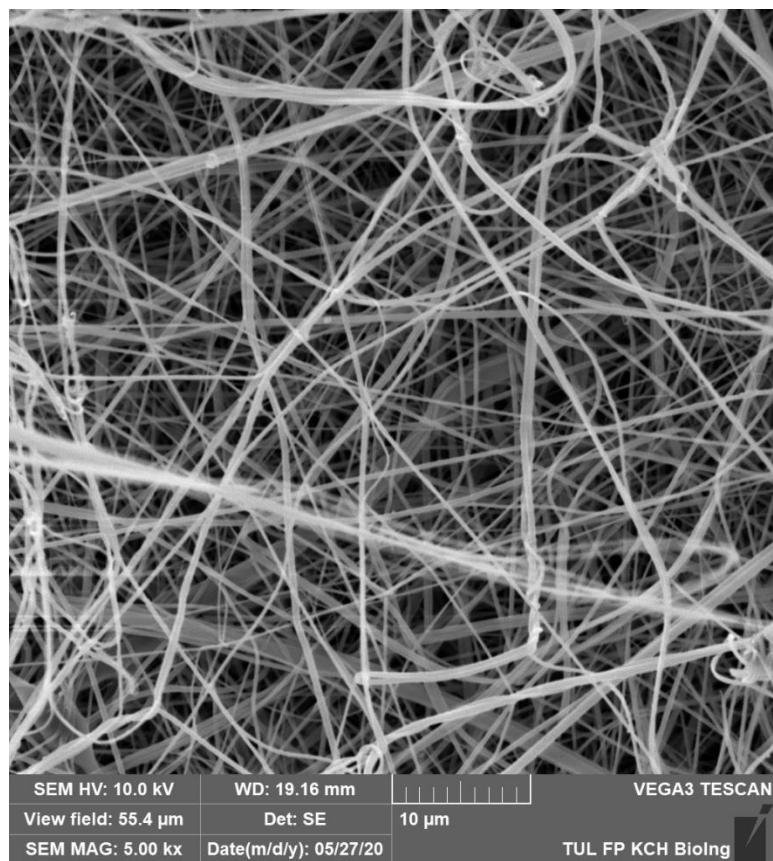
Ke zvláknování byl namíchán roztok, ve kterém byly použity polymery hypromelóza a polyethylenglykol 100 000 v poměru 7:3. Obsah polymerů v roztoku je celkem 10 % a použité rozpouštědlo je směs H₂O a isopropylalkoholu (IPA) v poměru 1:1. Na obrázku 3.1 lze vidět snímek HPMC (Methocel)+PEG 100 000 z elektronového mikroskopu při 5000x přiblížení.



Obrázek 3.1: Snímek HPMC (Methocel)+PEG 100 000 z elektronového mikroskopu, přiblížení 5000x

HPMC+PVP K 90 (360 000)

V tomto případě byly zvoleny stejné poměry jako u předchozího materiálu a stejné rozpouštědlo, s tím rozdílem, že polymerní část roztoku byla namíchána z hypromelózy a polyvinylpyrrolidonu též v poměru 7:3. Na obrázku 3.2 je opět vidět snímek z elektronového mikroskopu, v tomto případě HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) s přiblížením též 5000x.



Obrázek 3.2: Snímek HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) z elektronového mikroskopu, přiblížení 5000x

V následující tabulce 3.1 je shrnuto složení roztoků použitých ke zvláknění obou materiálů.

Tabulka 3.1: Složení roztoků použitých ke zvláknění obou materiálů (experiment č. 1)

| Materiál | HPMC+PEG 100 000 | | HPMC+PVP K 90 (360 000) | |
|--------------------------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|
| | HPMC | PEG 100 000 | HPMC | PVP K 90 (360 000) |
| Poměr polymerů v roztoku | 7 | 3 | 7 | 3 |
| Obsah polymerů v roztoku | 10 % | | 10 % | |
| Značka HPMC | Methocel | | Methocel | |
| Poměr směsi rozpouštědla | H ₂ O | IPA | H ₂ O | IPA |
| | 1 | 1 | 1 | 1 |

3.1.2 Experiment č. 2

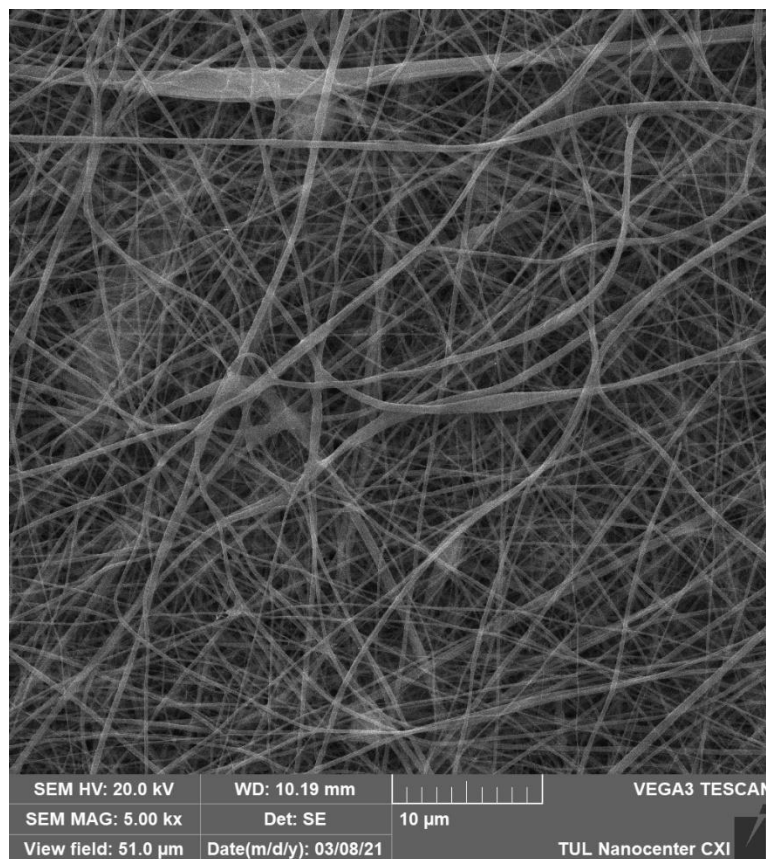
Experiment č. 2 je zaměřen na srovnání všech materiálů (především HPMC+PEG 100 000) s HPMC od různých značek (Methocel a Pharmacoat).

HPMC (Methocel)+PEG 100 000

Ke zvláknění HPMC (Methocel)+PEG 100 000 byl použit stejný roztok jako v prvním experimentu. Snímek z elektronového mikroskopu pro tento materiál je vidět na obrázku 3.1.

HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000

V tomto případě je složení roztoku opět stejné s tím rozdílem, že bylo použito HPMC značky Pharmacoat. Na obrázku 3.3 je snímek tohoto materiálu z elektronového mikroskopu s 5000x přiblížením.



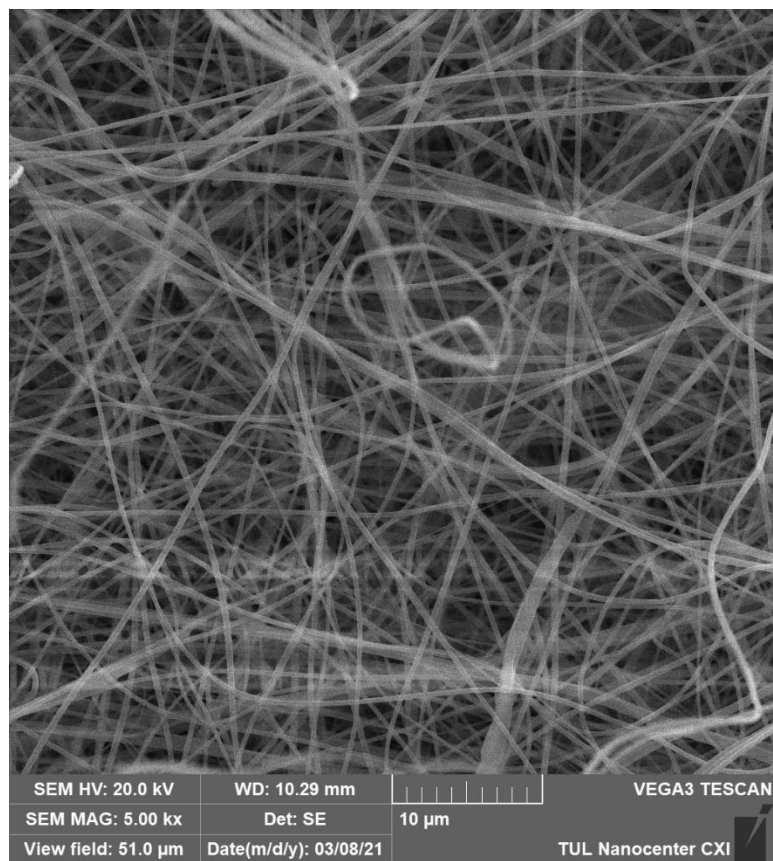
Obrázek 3.3: Snímek HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 z elektronového mikroskopu, přiblížení 5000x

HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000)

Tento materiál má opět stejné složení jako HPMC+PVP K 90 (360 000) z prvního experimentu. Snímek z elektronového mikroskopu lze vidět na obrázku 3.2.

HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000)

HPMC+PVP K 90 (360 000) byl opět vytvořen stejným způsobem se stejným složením jako v případě prvního experimentu s tím rozdílem, že tentokrát bylo použito HPMC značky Pharmacoat. Snímek z elektronového mikroskopu pro tento materiál je vidět pod přiblížením 5000x na obrázku 3.4.



Obrázek 3.4: Snímek HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) z elektronového mikroskopu, přiblížení 5000x

V následující tabulce 3.2 se nachází souhrn složení roztoků všech čtyř materiálů.

Tabulka 3.2: Složení roztoků použitých ke zvláknění všech materiálů (experiment č. 2)

| Materiál | HPMC+PEG 100 000 | | HPMC+PVP K 90 (360 000) | | HPMC+PEG 100 000 | | HPMC+PVP K 90 (360 000) | |
|--------------------------------|--------------------------------|------|----------------------------|------|------------------------------|------|----------------------------|------|
| | Poměr polymerů v roztoku | HPMC | PEG 100 000 | HPMC | PVP K 90 (360 0 00) | HPMC | PEG 100 000 | HPMC |
| | 7 | 3 | 7 | 3 | 7 | 3 | 7 | 3 |
| Obsah polymerů v roztoku | 10 % | | 10 % | | 10 % | | 10 % | |
| Značka HPMC | Methocel | | Methocel | | Pharmacoat | | Pharmacoat | |
| Poměr směsi rozpuštědla | H ₂ O | IPA | H ₂ O | IPA | H ₂ O | IPA | H ₂ O | IPA |
| | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabulka 3.3 obsahuje průměry vláken materiálů z obou experimentů včetně statistik. Bylo naměřeno 100 měření pro každý materiál ze 4-5 snímků z elektronového mikroskopu při 5000x přiblížení v programu ImageJ.

Tabulka 3.3: Průměry vláken všech materiálů

| Ex-periment | Materiál | Čas pořízení snímku | Průměr vláken [nm] | Směrodatná odchylka [-] | Variační koeficient [%] | Horní 95 % IS | Dolní 95 % IS |
|-------------|--|---------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|---------------|
| 1. | HPMC (Methocel)+ PEG 100 000 | - | 272,38 | 0,15 | 2,3 | 272,41 | 272,35 |
| | HPMC (Methocel)+ PVP K 90 (360 000) | - | 362,43 | 0,19 | 3,5 | 362,47 | 362,39 |
| 2. | HPMC (Methocel)+ PEG 100 000 | 1 den | 262,55 | 0,12 | 1,4 | 262,57 | 262,53 |
| | | 1 týden | 278,06 | 0,13 | 1,6 | 278,08 | 278,04 |
| | | 3 týdny | 300,98 | 0,11 | 1,1 | 301,00 | 300,96 |
| | | 2 měsíce | 256,40 | 0,10 | 1,0 | 256,42 | 256,38 |
| | | 3,5 měsíce | 295,00 | 0,12 | 1,5 | 295,02 | 294,98 |
| | HPMC (Pharmacoat)+ PEG 100 000 | 1 den | 355,72 | 0,15 | 2,2 | 355,75 | 355,69 |
| | | 1 týden | 280,01 | 0,14 | 1,9 | 280,04 | 279,98 |
| | | 3 týdny | 299,29 | 0,12 | 1,4 | 299,31 | 299,27 |
| | | 2 měsíce | 317,64 | 0,14 | 2,1 | 317,67 | 317,61 |
| | | 3,5 měsíce | 260,97 | 0,12 | 1,4 | 260,99 | 260,95 |
| | HPMC (Methocel)+ PVP K 90 (360 000) | - | 495,07 | 0,19 | 3,5 | 495,11 | 495,03 |
| | HPMC (Pharmacoat)+ PVP K 90 (360 000) | - | 453,39 | 0,19 | 3,5 | 453,43 | 453,35 |

3.2 Popis přípravy materiálu

V této kapitole je popsán přístroj Nanospider, na kterém byly vytvořeny vzorky.

3.2.1 Zvlákňování na přístroji Nanospider

Technologie Nanospider je založena na principu již zmíněného elektrického zvlákňování, které zdokonalil v roce 2003 profesor Oldřich Jirsák na katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci.

Zvlákňování na přístroji Nanospider je unikátní technologií umožňující průmyslovou výrobu netkaných textilií, jež jsou tvořeny nanovlákný. Tato vlákna nelze pozorovat běžnými mikroskopy, jelikož je jejich průměr menší než vlnová délka světla. Co se týče využití těchto materiálů, lze je uplatnit v široké škále různých odvětví. Například ve zdravotnictví, k filtraci, v energetice, automobilovém průmyslu, stavebnictví, kosmetice, ochraně životního prostředí, k výrobě ochranných pomůcek a mnoha dalších. Jedná se o průlomový materiál třetího tisíciletí [62]. Na obrázku 3.5 a 3.6 je fotografie přístroje Nanospider v průběhu tvorby nanovláken.



Obrázek 3.5: Fotografie přístroje Nanospider



Obrázek 3.6: Fotografie přístroje Nanospider v průběhu zvláknění

Nastavení Nanospideru pro zvláknění

Pro zvláknění obou materiálů (HPMC + PVP, HPMC + PEG) jsme zvolili stejné nastavení přístroje Nanospider. Vybrané hodnoty nalezneme v tabulce 3.4.

Tabulka 3.4: Nastavení přístroje Nanospider

| Veličina | Hodnota | Jednotka |
|----------------------------------|---------|----------|
| Vzdálenost elektrod | 140 | Mm |
| Napětí | 10-40 | kV |
| Odtah nanotextilie | 10 | mm/min |
| Rychlost cartridge ¹⁶ | 450 | mm/s |
| Vlhkost | 20 | % |
| Teplota | 22 | °C |

3.3 Popis použitých metod měření

Při měření termických a mechanických vlastností našich vzorků byly využity přístroje DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie) a LabTest 2.010, neboli trhací přístroj.

Následující kapitoly obsahují principy těchto přístrojů a dále způsoby, jakým na nich bylo měřeno.

3.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací neboli kompenzační kalorimetrie je metoda, při které se zkoumají tepelné vlastnosti materiálu. Tato metoda je často využívána k určení teplot skelných přechodů, tání a krystalizace.

Princip spočívá v konstantní rychlosti ohřívání (nebo chlazení) dvou vzorků, z nichž jeden je referenční (prázdna nádoba) a druhý je zkoumaný. Řídící jednotka, což

¹⁶ Cartridge = zásobník

je v našem případě počítač, zajišťuje po celou dobu procesu konstantní rychlost ohřevu obou vzorků [60].

Parametry přístroje

Mezi základní parametry přístroje můžeme zařadit rychlost ohřevu (chlazení), kterou lze nastavit v rozsahu od 0,5 do 80 °C/min. Čím vyšší je však rychlost ohřevu, tím hůře se od sebe odlišují jednotlivé jevy. Dalším parametrem DSC je teplotní rozsah, který je od -100 do 1500 °C. Hmotnost zkoumaného vzorku by měla být v rozmezí od 1 do 100 mg. Jako chladicí plyn je nejčastěji využíván dusík. Vzorky jsou umístovány do keramických nebo kovových misek, případně se pro umístění používá folie. Existují dva typy DSC. Jedním z nich je DSC s tepelným tokem, dalším typem je DSC s kompenzací elektrického příkonu. Tento experiment byl měřen na DSC s tepelným tokem [7].

DSC s tepelným tokem

Dalším typem je DSC s tepelným tokem, který byl využit k experimentům. Vzorky jsou v tomto případě umístěny ve společné peci a jsou spojeny tepelným mostem. Oba vzorky jsou zahřívány jednou tepelnou jednotkou a mají vlastní teplotní senzory. Vzhledem k tomu, že jedna nádoba je prázdná a druhá obsahuje vzorek, bude se lišit tepelný tok do jednotlivých nádob. To je způsobeno chemickým složením vzorku a fázovými změnami v něm probíhajícími.

K použití tohoto přístroje je zapotřebí znát pár pojmů. Jedním z nich je tepelná kapacita, která nám vyjadřuje množství tepla potřebného na zvýšení teploty o 1 K a značíme ji C_p a obvykle se udává v Joulech na Kelvin. Lze ji vyjádřit pomocí tepelného toku q a rychlostí ohřevu v , kdy tepelný tok podělíme rychlostí ohřevu. Tepelný tok je množství tepla dodaného za čas:

$$q = \frac{Q}{t} \quad (7.1)$$

Rychlost ohřevu je rozdíl teplot vydělený časem:

$$v = \frac{\Delta T}{t} \quad (7.2)$$

Pokud tedy podělíme tepelný tok rychlostí ohřevu, vztah pro tepelnou kapacitu bude vypadat takto:

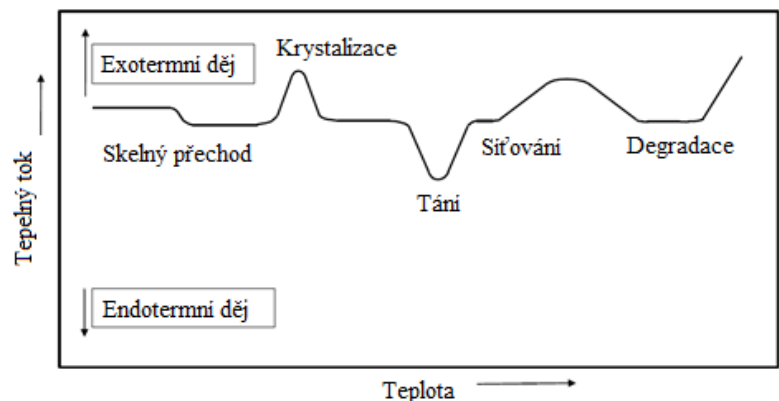
$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} \quad (7.3)$$

Z toho vyplývá, že pokud bude tepelná kapacita konstantní (tzn. nezávislá na teplotě), bude konstantní i průběh křivky DSC.

Dalšími pojmy jsou skelný přechod a krystalizace, které byly popsány již v samostatných podkapitolách.

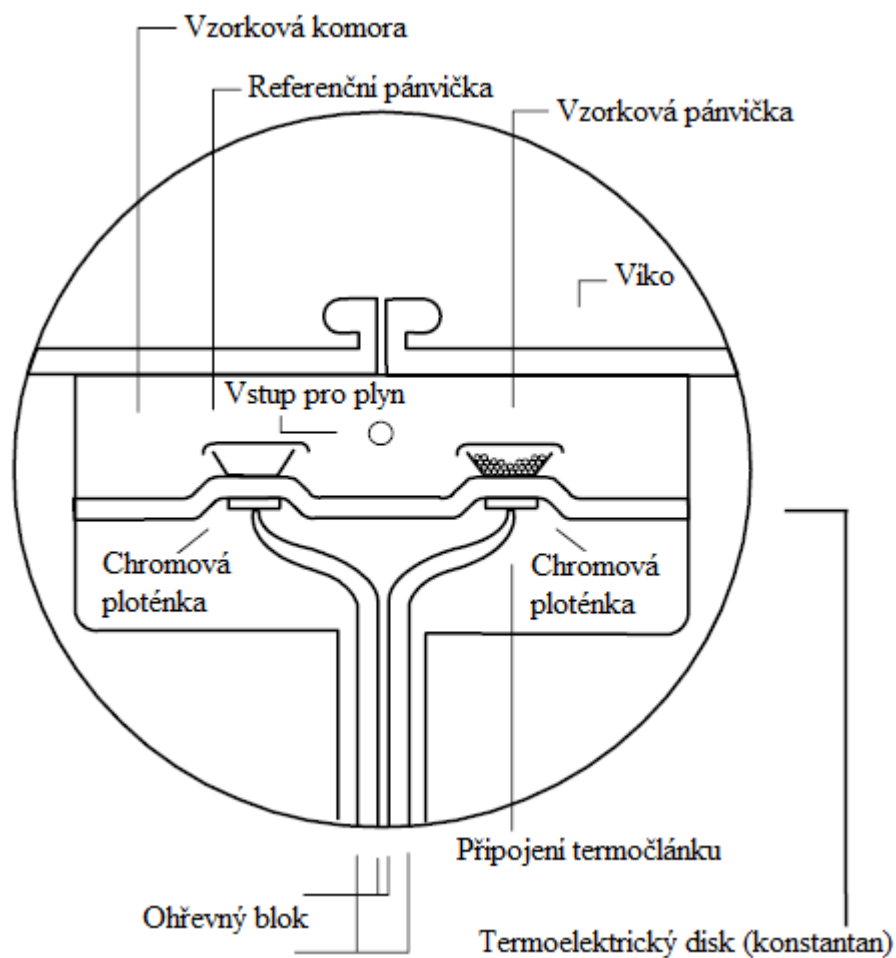
Posledním důležitým pojmem je tání. Tání je oproti krystalizaci endotermický proces. To znamená, že teplota materiálu navzdory ohřívání zůstává konstantní. Dochází k absorpci tepla do vzorku a tato energie je následně přeměněna na tání. Na křivce DSC se tání projeví jako píků, který je podobný píku u krystalizace, avšak v opačném směru. Všechny tyto fáze lze vidět na obrázku 3.7 [57], [63].

T_g = teplota skelného přechodu
 T_c = teplota krystalizace
 T_m = teplota tání
 T_{deg} = teplota degradace



Obrázek 3.7: Křivka DSC s kompenzací tepelného toku

Schéma tohoto typu přístroje můžeme vidět na obrázku 3.8.



Obrázek 3.8: Schéma DSC s kompenzací tepelného toku, [převzato z přednášek Metody termické analýzy, FT TUL]

Na dalším obrázku (obrázek 3.9) je popsán přístroj DSC s kompenzací tepelného toku v průběhu měření. Co se týče postupu měření, lze jej rozdělit na 3 části:

1. Příprava vzorku,
2. měření,
3. vyhodnocení výsledků.

V první části tohoto procesu je připraven vzorek podle určitých parametrů. Nejprve musí být zvážena na dostatečně citlivé váze (v tomto případě váha s přesností na 5 desetinných čísel) vzorková pánvička s víčkem, jelikož se jejich hmotnosti mírně odlišují. Do víčka je nutné nejprve udělat jehlou malý otvor, a to z toho důvodu, že při procesu ohřívání dochází k úniku plynů ze vzorku. Po zvážení je váha vynulována, aby bylo možné zvážit hmotnost samotného vzorku, který je vměstnán do vzorkové pánvičky

tak, aby nepřecházel přes okraje pánvičky. Je důležité si dát pozor na to, aby se ke vzorku nepřimíchal jiný materiál, protože to může změnit průběh celé křivky, což je nežádoucí. Pro kvalitnější výsledky je tedy lepší pracovat v rukavicích, případně používat pinzetu. Vzorek by měl mít okolo 10 mg hmotnosti. Poté, co je vzorek navážený, přikryje se vzorková pánvička se vzorkem víčkem. Poté se vloží do přístroje, který k sobě obě části připevní (obrázek 3.9).

Další částí procesu je samotné měření. V této části se musí nejprve dostatečně povolit uzávěr ochranného plynu, což je v tomto případě dusík. Dále je spuštěn samotný přístroj a zapnut program v počítači, který je k tomu přístroji určený. Poté je vzorek vložen na chromovou ploténku určenou pro vzorek. Následně se zavře víko. V programu se nastaví parametry k měření. Vzhledem k tomu, že je znám odhad teploty tání materiálu, musí být maximální teplota nastavena o něco vyšší. V tomto případě je to 200 °C. Počáteční teplota je nastavena na 25 °C (zhruba teplota ovzduší v místnosti). Měření je rozděleno na 3 fáze. První fází je izoterma¹⁷, kdy je vzorek ve vzorkové komoře 1 minutu při počáteční teplotě. Poté následuje ohřev vzorku z 25 °C na 200 °C, přičemž dochází k navyšování teploty o 15 °C/min, a nakonec chlazení z 200 °C na 25 °C, kdy se snižuje teplota stejnou rychlostí jako při ohřevu.

Poslední částí procesu je vyhodnocení výsledků. V programu se zvolí křivka, kterou je třeba vyhodnotit. V tomto případě se jedná o entalpii na ose Y a teplotě na ose X. Taková křivka ukazuje, jak se s přibývajícím teplotou uvolňuje nebo spotřebovává energie, což je pro tento výzkum stěžejní. Pro tento experiment je důležitá pouze fáze ohřevu, proto je v programu vygenerována pouze tato část. Poté je zvolena 1. derivace křivky. Místa, kde dochází k derivaci, se označí a následně jsou zvoleny důležité parametry. Pro výzkum jsou zásadní především píky (tzn. teplota krystalizace a teplota tání), normalizované hodnoty, integrál a limitní teploty. Tímto je proces u konce a může dojít k porovnání výsledků.

¹⁷ Izoterma = křivka závislosti dvou proměnných za stálé teploty



Obrázek 3.9: Fotografie přístroje DSC s kompenzací tepelného toku v průběhu měření

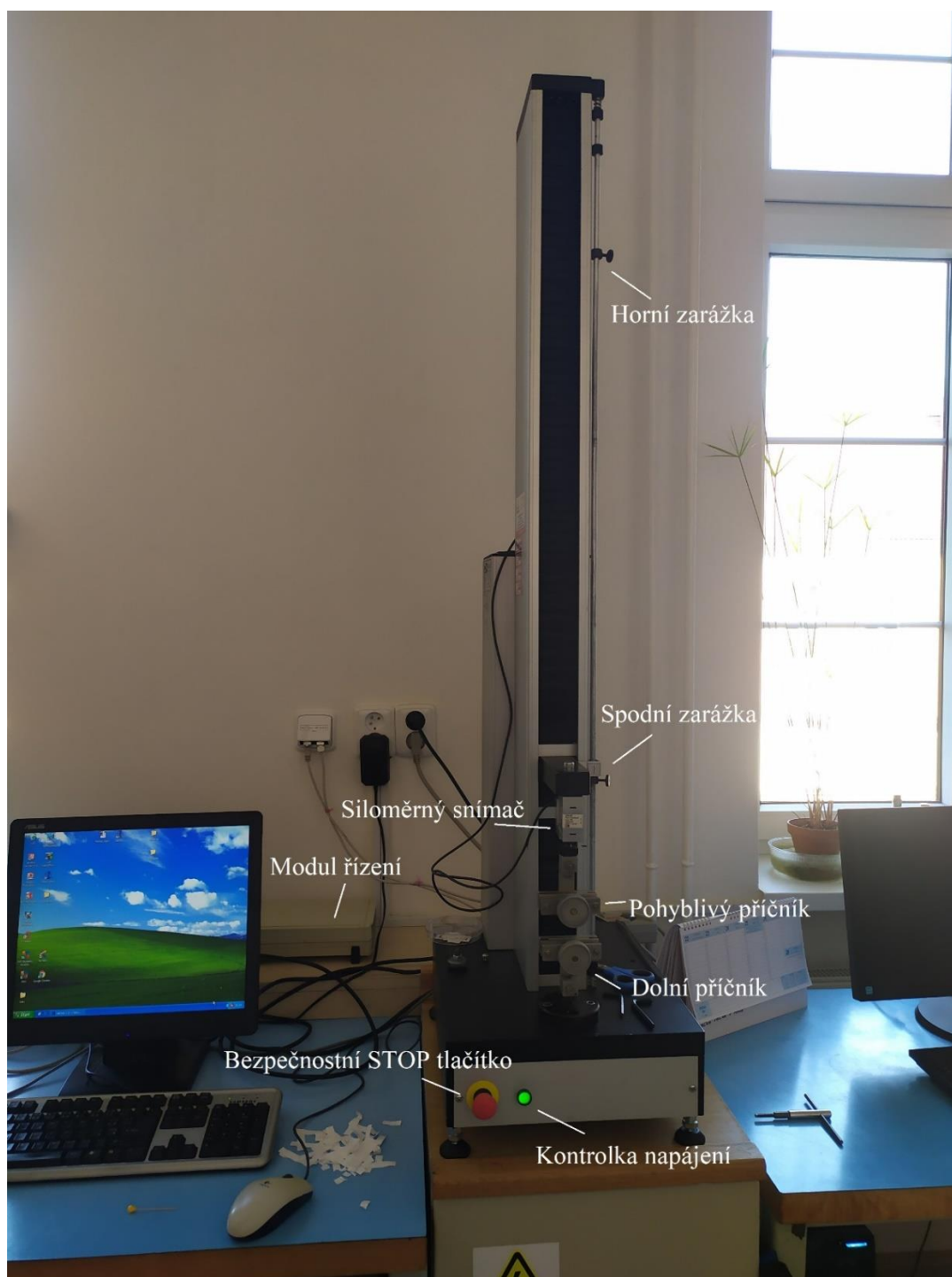
Měření probíhalo podle normy určené pro tento přístroj, konkrétně jde o normu ČSN EN ISO 11357-1 (640748) „Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) - Část 1: Základní principy“.

3.4 LabTest 2.010

LabTest 2.010 je trhací přístroj, který se používá k měření pevnosti a tažnosti plošných textilií, šicích nití a vlastností švů u oděvních výrobků, mezi které patří pevnost a tažnost švu, posuvnost nití ve švu, cyklické namáhání a další.

Stěžejní částí stroje je pohyblivý příčník, který rozděluje jeho rám na horní a dolní pracovní prostor. Na horním pohyblivém příčníku se nachází siloměrný snímač, jenž má jmenovité zatížení tah/tlak do 2500 N a na dolním pevném příčníku je umístěn siloměrný měřič, který má oproti tomu jmenovité zatížení tah/tlak do 100 N. Na předním panelu stroje se nachází kontrolka napájení a bezpečnostní tlačítko STOP a na zadním panelu je

umístěn pojistkový držák, hlavní vypínač a konektor síťového napájení. Celkový popis trhacího přístroje vidíme na obrázku 3.10.



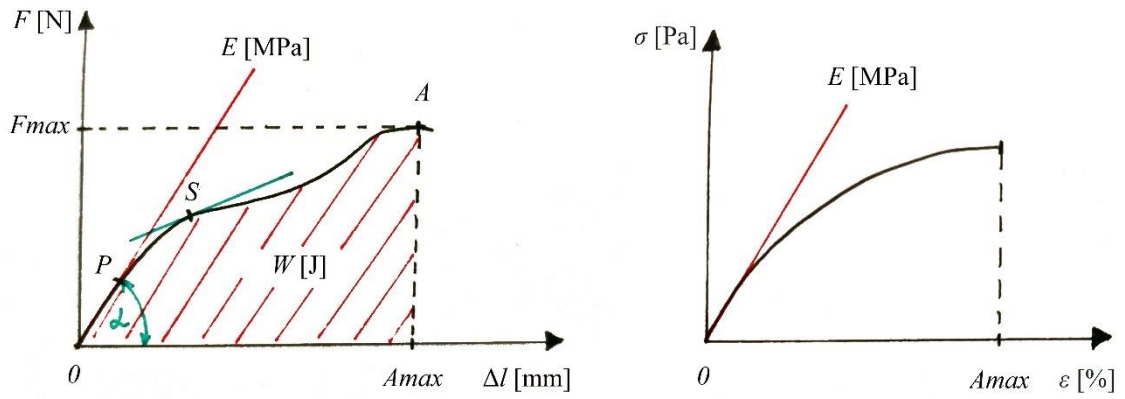
Obrázek 3.10: Fotografie trhacího přístroje LabTest 2.010

Co se týče postupu měření, tento proces je rozdělen na stejné části jako v případě měření na přístroji DSC.

Nejprve se připraví pro každý materiál alespoň 5 vzorků. Ačkoliv se jedná o nanomateriály, které by měly mít stejné vlastnosti v příčném i podélném směru, pro přesnost měření jsou vzorky připraveny v obou směrech. Pro tento experiment je zvolena délka vzorku 50 mm plus 10 mm z obou stran na upnutí do kleští. Šířka vzorku je 10 mm a tloušťka vzorku je dána materiálem.

Další částí je samotné měření. V této části je opět spuštěn přístroj, modul řízení a program v počítači k tomu určený. U přístroje je použit siloměrný snímač o síle 10 N. V programu je třeba zvolit definici. Pro toto měření jsem byla zvolena definici pevnosti tkanin. Následně jsou zadány parametry potřebné k měření, tzn. upínací délku, šířku a tloušťku vzorku. Rychlost tahu je v tomto případě nastavena na 100 mm/min. Poté je nutné zkontrolovat, zda jsou od sebe příčníky vzdáleny o upínací délku a následně je do kleští vložen vzorek (obrázek 3.12). V programu se vynulují hodnoty a spustí se samotné měření. Takto jsou změřeny všechny vzorky jednoho materiálu v jednom směru. Po měření následuje vyhodnocení výsledků.

V této části jsou nastaveny parametry grafu na závislost síly příčníku k deformaci vzorku. Dále se vygenerují dvě tabulky. V první tabulce jsou obsaženy hodnoty jednotlivých zkoušek pro maximální dosaženou sílu F_{max} , tažnost při maximální dosažené síle A_{max} , práci W a energii E . Tahovou křivku zobrazující tyto veličiny lze vidět na obrázku 3.11. Druhá tabulka obsahuje statistické hodnoty pro tyto hodnoty, jako je například průměrná hodnota ze všech zkoušek, směrodatná odchylka, průměrná hodnota či variační koeficient.



F = síla [N]
 F_{max} = maximální dosažená síla [N]
 E = Youngův modul pružnosti [MPa]
 W = práce [J]
 A_{max} = tažnost při maximální dosažené síle [%]
 Δl = absolutní deformace [mm]
 P = mez pružnosti

S = počátek kluzu
 A = bod přetrhu
 σ = napětí [Pa]
 ε = relativní deformace [%]

Obrázek 3.11: Popis tahové křivky



Obrázek 3.12: Přístroj LabTest 2.010 v průběhu měření

Měření na tomto přístroji probíhalo podle normy ČSN EN 29073-3 (806133) „Textilie. Zkušební metody pro netkané textilie. Část 3: Zjišťování pevnosti v tahu a tažnosti“.

4. Výsledky a diskuse

V následujících kapitolách jsou shrnuty výsledky měření na přístrojích DSC a LabTest 2.010 včetně grafů a hodnot.

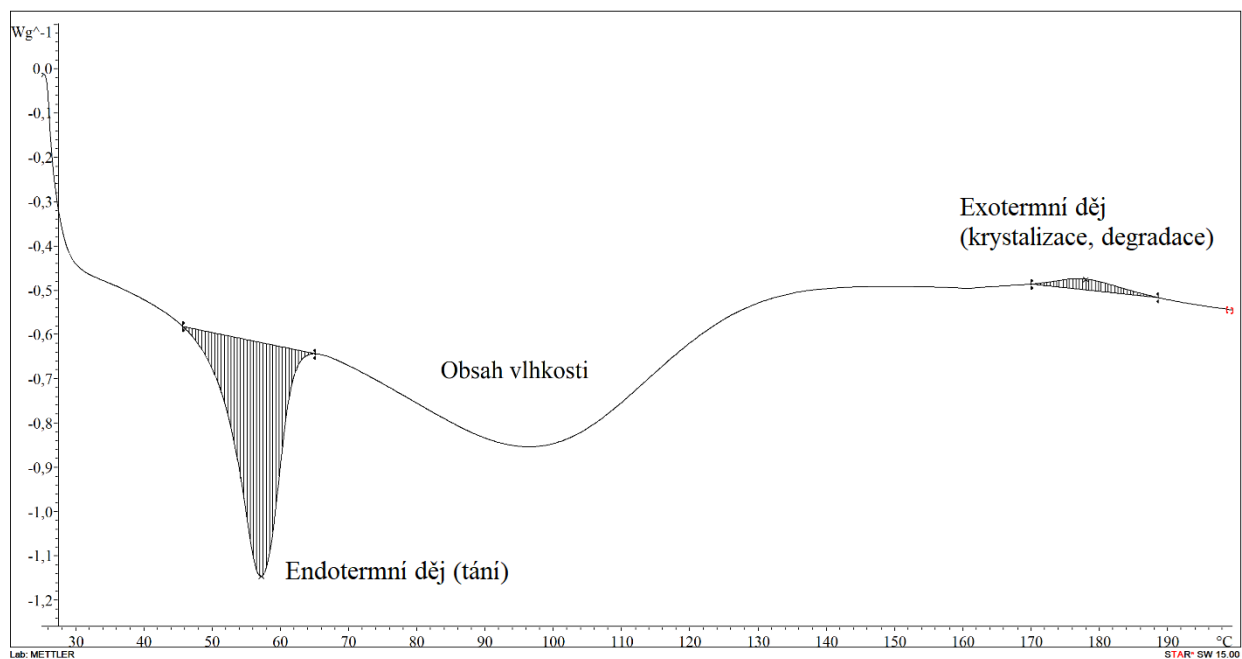
4.1 Výsledky měření na přístroji DSC

Pro přesnější výsledky byla vytvořena série experimentů. V prvním z nich byl naměřen stejný vzorek jak pro HPMC+PEG 100 000, tak pro HPMC+PVP K 90 (360 000) v sedmi různých časech s HPMC značky Methocel. Důvodem bylo zjistit, zda se v čase mění termické vlastnosti materiálů. V grafech měření jsou zobrazeny endotermní (tání) a exotermní děje (krystalizace, počátek štěpení řetězců, *degradace*¹⁸ (T_{deg})). Vzhledem k časové náročnosti měření (cca 24 min) nebylo možné ve stejný čas naměřit více vzorků, proto byl naměřen pouze jeden vzorek v daný čas.

V druhém experimentu bylo cílem prozkoumat rozdíl mezi HPMC od různých značek, konkrétně tedy značky Methocel a Pharmacoat, v kombinaci s PEG. Důvodem byla hypotéza, že ačkoliv má HPMC od obou značek stejné chemické složení, mají rozdílné vlastnosti. Proto byly zvlákněny v pěti různých časech vždy dvojice HPMC+PEG s HPMC od Methocelu a Pharmacoatu. Následně byly provedeny stejné zkoušky jako u prvního experimentu.

Pro lepší orientaci v grafech nacházejících se v následující kapitole jsou na obrázku 4.1 popsány jednotlivé části křivky. V případě endotermního píku se jedná o tání, což odpovídá i jednotlivým materiálům a jejich teplotám tání. Exotermní pík může být například krystalizace, degradace apod.

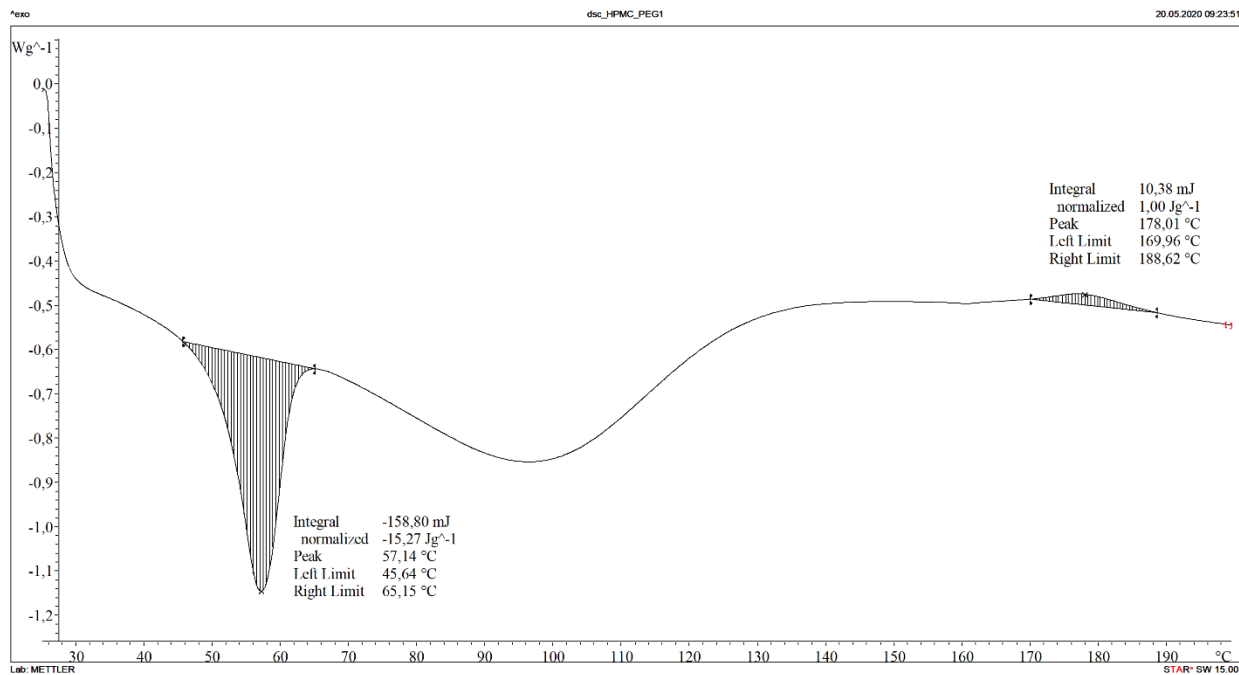
¹⁸ Tepelná degradace = rozpad komplexních organických molekul na jednodušší (působením tepla)



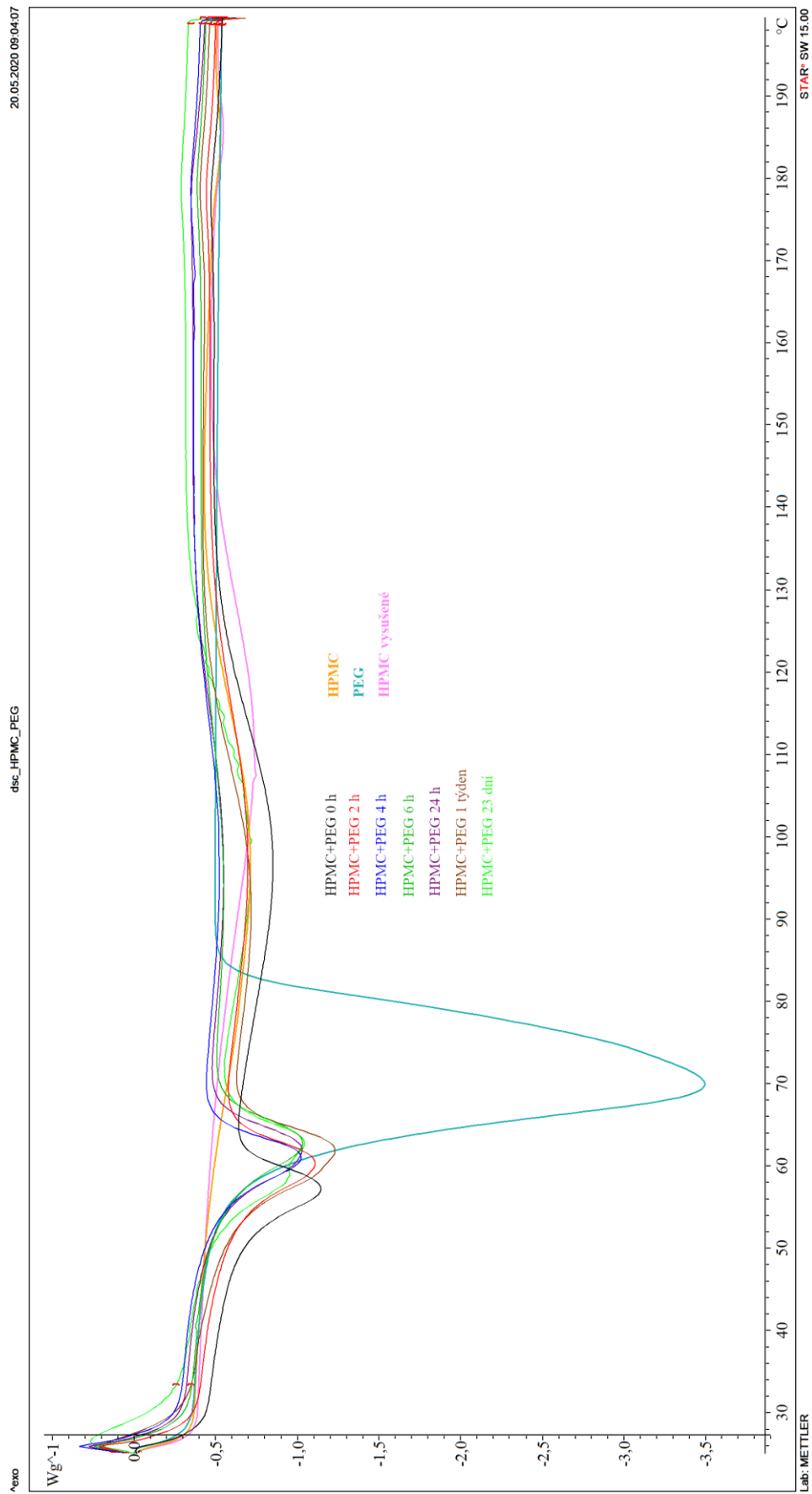
Obrázek 4.1: Popis křivky DSC

4.1.1 DSC: experiment č. 1

V tomto experimentu jsou nejprve zobrazeny grafy vzorků HPMC+PEG 100 000 v čase, kdy měření byla prováděna 0,5 h po zvláknění, dále pak po 2,5 h (obrázek 4.2), 4,5 h, 6,5 h, 24 h, po týdnu a nakonec pro 23 dnech (obrázky P1.1 – P1.6). Obrázky P1.1 – P1.6 jsou obsaženy v příloze 1. Následně je na obrázku 4.3 zobrazeno shrnutí v jednom grafu včetně čistého PEG, HPMC a také vysušené HPMC.



Obrázek 4.2: HPMC+PEG 100 000, měření bezprostředně po zvláknění



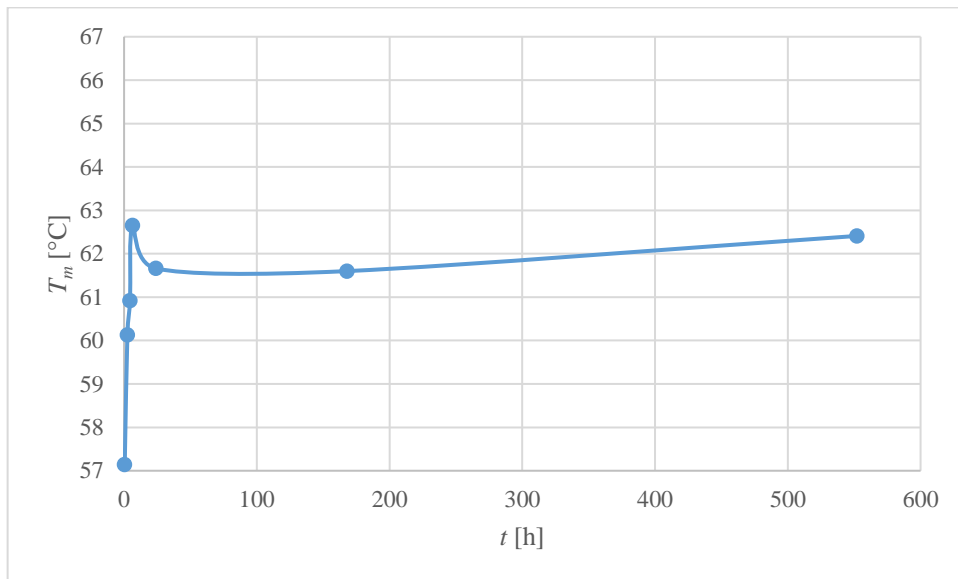
Obrázek 4.3: HPMC+PEG 100 000, všechna měření

V tabulce 4.1 jsou shrnuty hodnoty teplot tání a teplot počátku štěpení řetězců a entalpie (tání) HPMC+PEG 100 000 pro všechny časy měření od zvláknění materiálu.

Tabulka 4.1: Hodnoty teplot tání, teplot počátku štěpení řetězců a entalpie (tání) HPMC+PEG 100 000 naměřené v různých časech od zvláknění

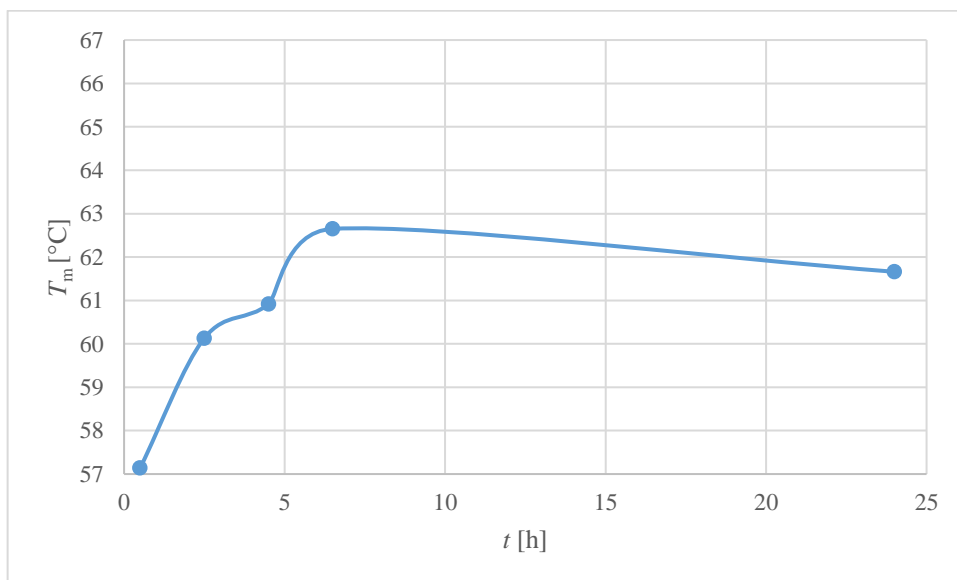
| Čas | 0,5 h | 2,5 h | 4,5 h | 6,5 h | 24 h | 1 týden | 23 dní |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Teplota tání T_m [°C] | 57,14 | 60,13 | 60,92 | 62,65 | 61,66 | 61,6 | 62,41 |
| Teplota počátku štěpení řetězců $T_{pšř}$ [°C] | 178,01 | 178,52 | 179,07 | 179,55 | 178,82 | 179,04 | 178,60 |
| Entalpie (tání) ΔH [J/g] | 15,27 | 20,70 | 20,85 | 20,79 | 22,78 | 27,04 | 24,00 |

Na obrázku 4.4 je zobrazen graf změny teploty tání (T_m) HPMC+PEG 100 000 v čase.



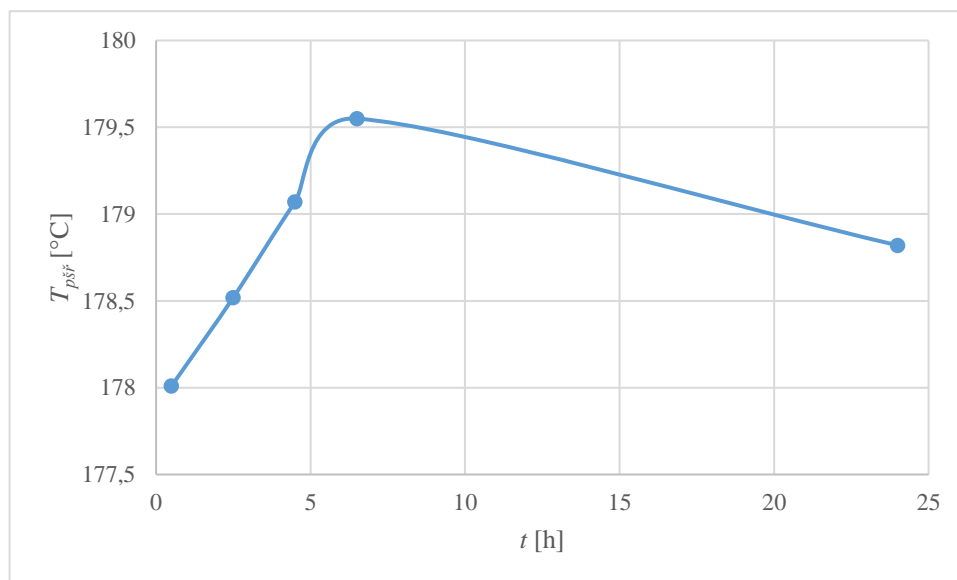
Obrázek 4.4: Změna teploty tání HPMC+PEG 100 000 v čase (0,5 h–552 h)

Pro lepší přehled byl vytvořen graf bez posledních dvou měření z důvodu ustálení teploty tání během prvních 24 hodin, jak lze vidět na obrázku 4.4. Detailní graf lze vidět na obrázku 4.5.



Obrázek 4.5: Detail grafu z obrázku 4.4

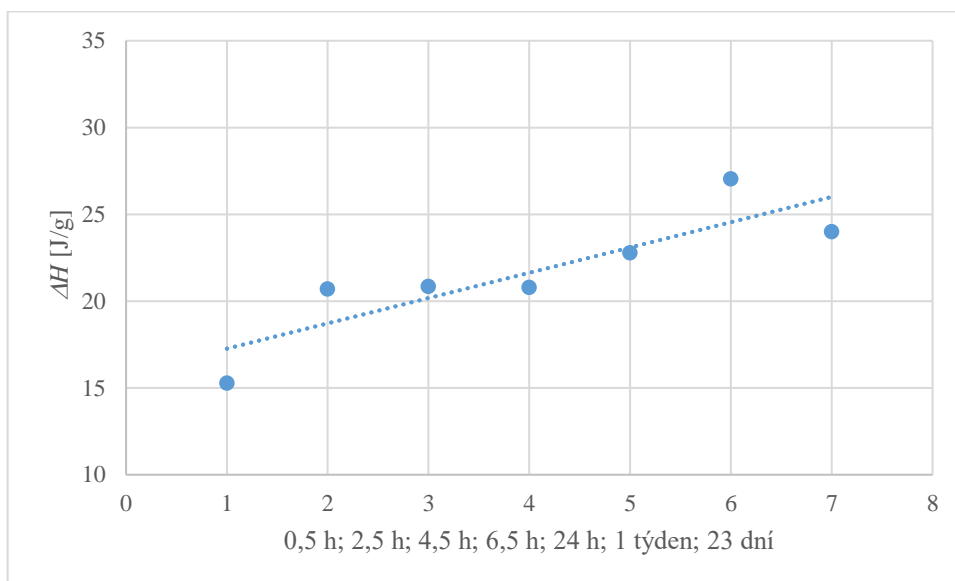
Dále byl vytvořen graf zobrazující změnu teploty u exotermního píku. Lze se domnívat, že se jedná po jakýsi počátek štěpení řetězců. Tyto teploty jsou označeny jako $T_{pšř}$. Ten je vidět na obrázku 4.6. V tomto případě byla vynechána poslední dvě měření z toho důvodu, že poté již dochází pouze k zanedbatelným výkyvům $T_{pšř}$.



Obrázek 4.6: Změna teploty počátku štěpení řetězců HPMC+PEG 100 000 v čase (0,5 h-24 h)

Na obrázku 4.5 a také na tabulce 4.1, je vidět, že dochází v čase u prvních 4 měření k mírnému nárůstu teploty tání a dále ke stabilizaci. Co se týče teplot počátku štěpení řetězců u materiálu HPMC+PEG 100 000, v tabulce 4.1 a na obrázku 4.6 lze vidět, že též dochází k mírnému nárůstu teploty a následné stabilizaci.

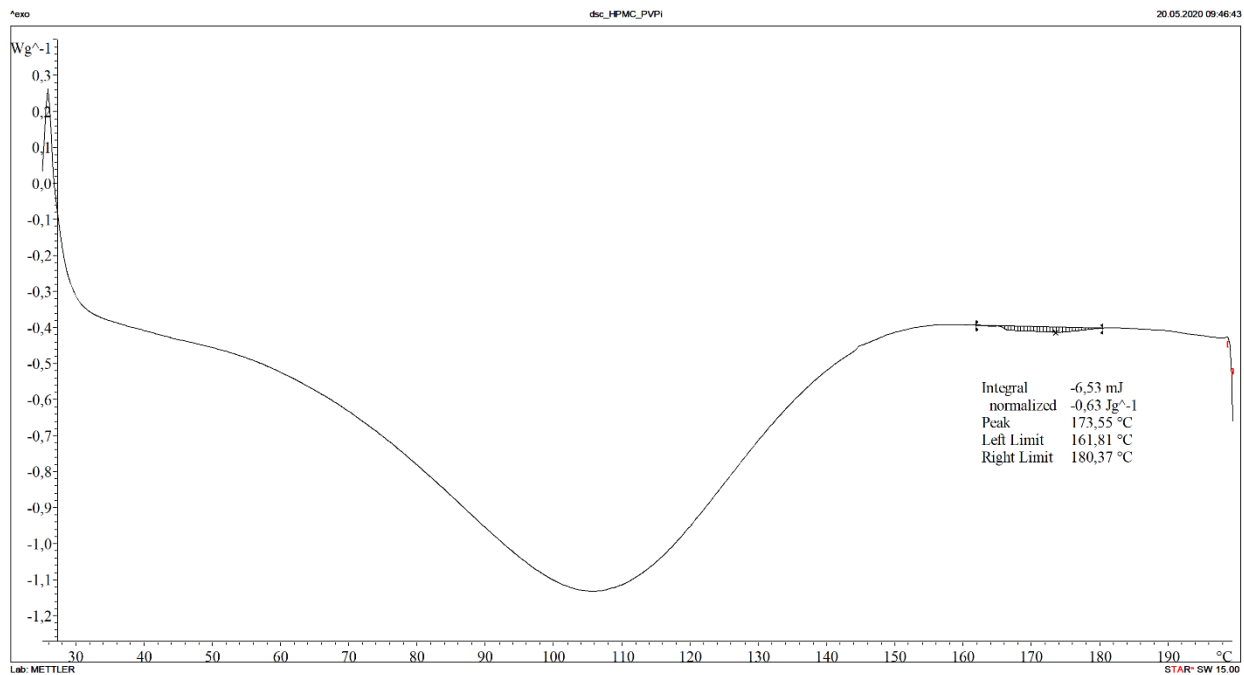
Dále je třeba porovnat množství spotřebovaného tepla (entalpie) v různých časech, aby bylo zjištěno, zda dochází ke změně krystalického podílu. Se stoupajícím množstvím spotřebovaného tepla stoupá krystalický podíl a naopak. Tento jev značí, zda daný materiál v čase krystalizuje či nikoliv. Na obrázku 4.7 se nachází bodový graf s trendem ukazujícím, zda se krystalický podíl v čase zvyšuje nebo snižuje.



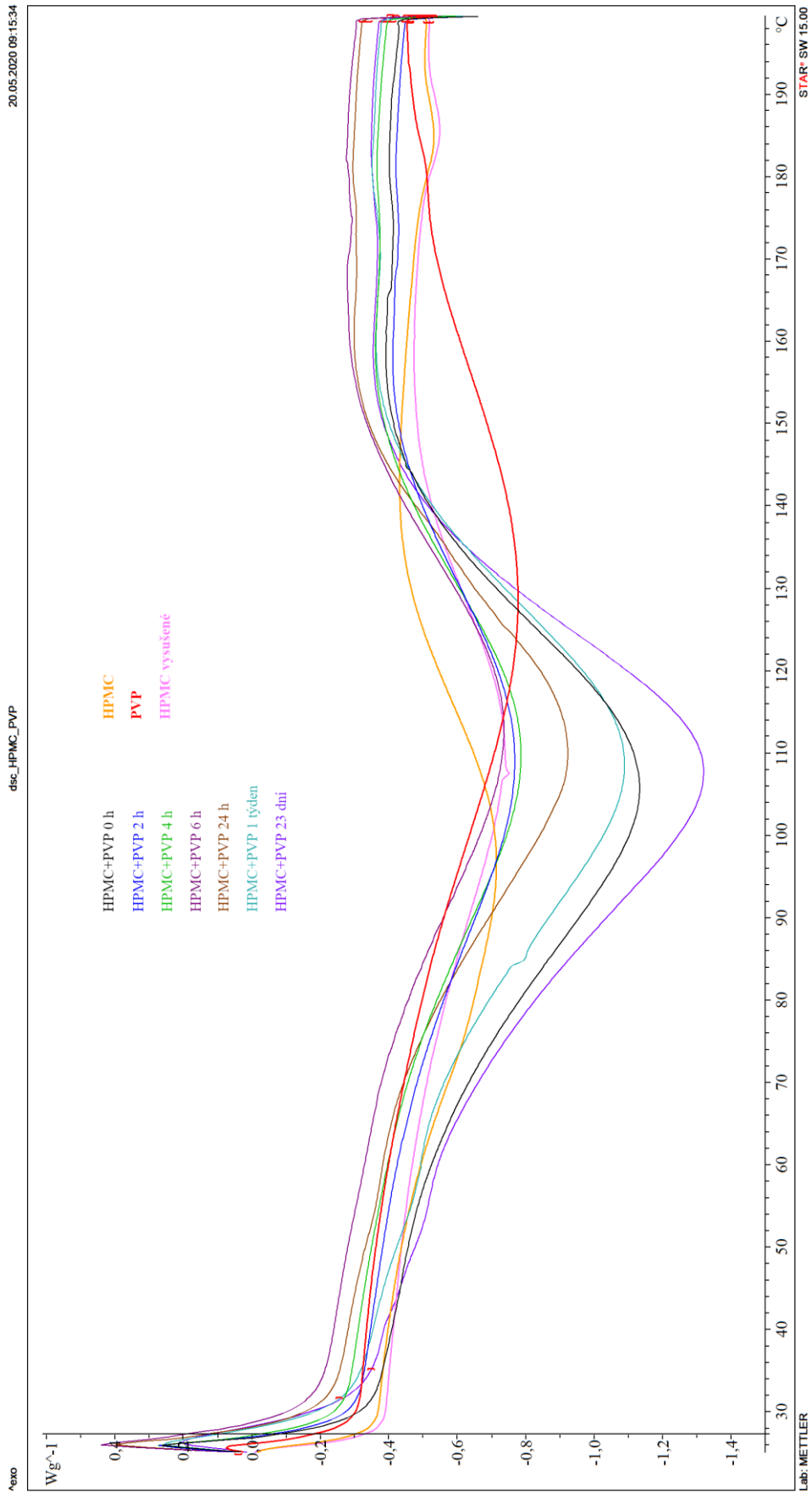
Obrázek 4.7: Entalpie, HPMC+PEG 100 000

Lze si povšimnout, že trend změny entalpie ΔH [J/g] je stoupající, a protože entalpie úzce souvisí s krystalickým podílem, znamená to i rostoucí krystalický podíl.

Na dalších obrázcích jsou zobrazeny křivky HPMC+PVP K 90 (360 000) opět v čase. Tato měření byla prováděna ve stejných časových intervalech jako předchozí materiál (obrázek 4.8 a obrázky P1.7 – P1.13). Obrázky P1.7 – P1.13 jsou obsaženy v příloze 1. Poté si zobrazíme znovu shrnutí v jednom grafu (obrázek 4.9), kde nechybí ani čisté PVP, HPMC a také vysušené HPMC.



Obrázek 4.8: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření bezprostředně po zvláknění



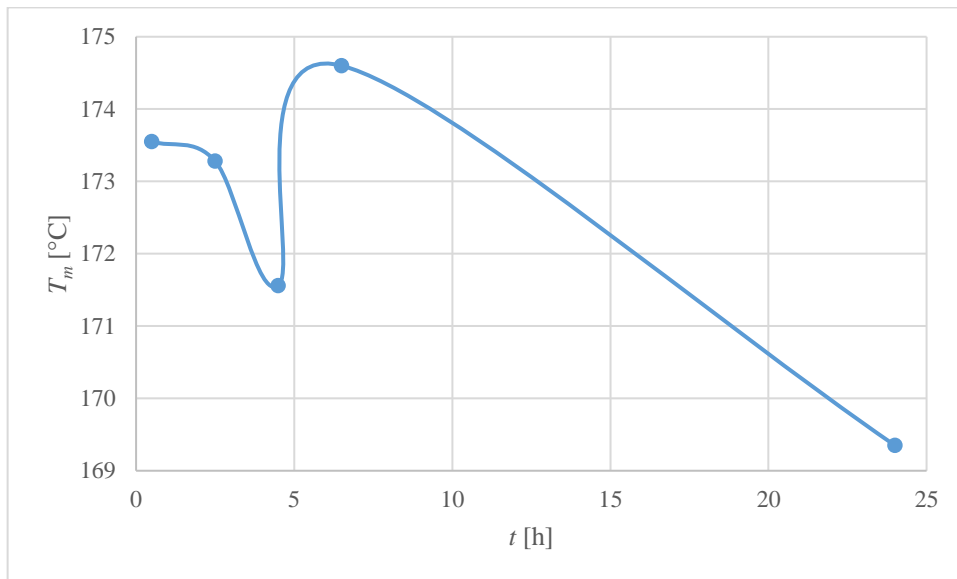
Obrázek 4.9: HPMC+PVP K 90 (360 000), všechna měření

V tabulce 4.2 jsou shrnuty hodnoty teplot tání, teplot krystalizace a entalpie (tání) HPMC+PVP K 90 (360 000) pro všechny časy měření od zvláknění materiálu. Do tabulky je oproti HPMC+PEG 100 000 přidána hodnota T_m z měření po 9 měsících. Toto měření bylo provedeno z důvodu kontroly, zda nedošlo k chybě v předchozích měřeních z důvodu naměřené jediné hodnoty T_c po týdnu od zvláknění.

Tabulka 4.2: Hodnoty teplot tání, teplot krystalizace a entalpie (tání) HPMC+PVP K 90 (360 000) naměřené v různých časech od zvláknění

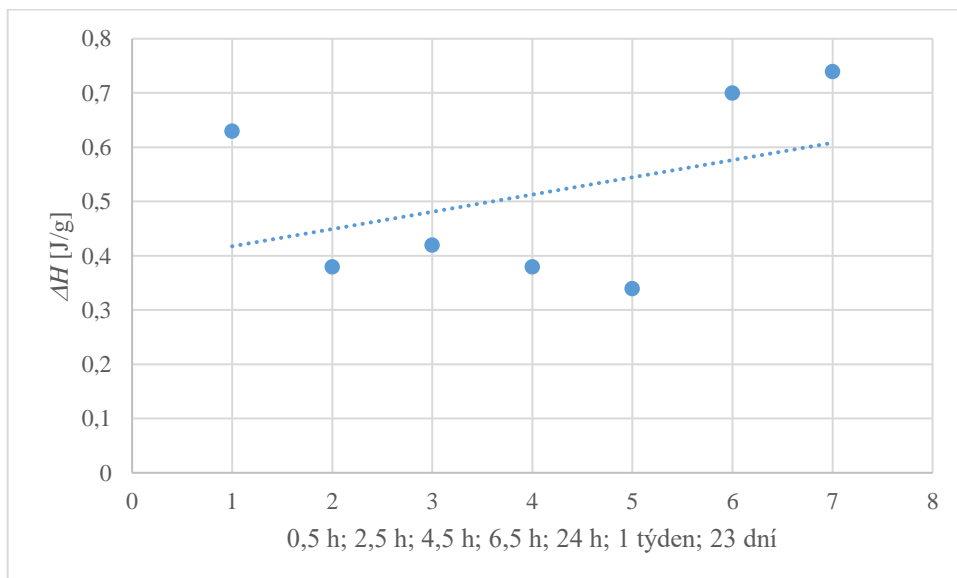
| Čas | 0,5 h | 2,5 h | 4,5 h | 6,5 h | 24 h | 1 týden | 23 dní | 9 měsíců |
|--|--------|--------|--------|-------|--------|---------|--------|----------|
| Teplota tání T_m [°C] | 173,55 | 173,28 | 171,56 | 174,6 | 169,35 | 170,81 | 172,07 | 170,53 |
| Teplota krystalizace T_c [°C] | - | - | - | - | - | 71,05 | - | - |
| Entalpie (tání) ΔH [J/g] | 0,63 | 0,38 | 0,42 | 0,38 | 0,34 | 0,70 | 0,74 | - |

Na dalším obrázku (4.10) je zobrazen graf pro změnu teploty tání HPMC+PVP K 90 (360 000) v čase (0,5 h-24 h). Opět nebyla zahrnuta poslední dvě měření z důvodu ustálení teploty a pro detailnější pohled na křivku.



Obrázek 4.10: Změna teploty tání HPMC+PVP K 90 (360 000) v čase (0,5 h-24 h)

Na dalším obrázku 4.11 je zobrazen bodový graf s trendem pro entalpii v čase. Jelikož je PVP amorfní polymer, předpokládá se, že trend je v čase konstantní.



Obrázek 4.11: Entalpie, HPMC+PVP K 90 (360 000)

Z grafu lze vidět, že trend mírně stoupá, což je dáno kolísavými výsledky. Mezi 2,5 h a 24 h od zvláknění jsou hodnoty téměř stejné, avšak po týdnu a 23 dnech narůstají

hodnoty zhruba na stejnou hodnotu, která byla naměřena 0,5 h po zvláknění. Avšak u tohoto materiálu ve srovnání s HPMC+PEG 100 000 je tato hodnota minimální, vzhledem k amorfní podstatě tohoto materiálu.

Teplota krystalizace u HPMC+PVP K 90 (360 000) nebyla zaznamenána v prvních 5 měřeních od zvláknění, což je pravděpodobně tím, že HPMC i PVP jsou amorfní polymery. Avšak po týdnu od zvláknění jsou v tomto případě náznaky krystalizace (obrázek P1.11). U dalšího měření (obrázek P1.12) krystalizace nebyla zaznamenána. Proto byl vzorek naměřen i po delším časovém úseku (9 měsíců) pro kontrolu, zda se nejednalo o chybné měření. I přesto, že byl vzorek vysušen (z důvodu vlhkosti vzorku zakrývající děje probíhající v této oblasti křivky během měření), z křivky na obrázku P1.13 je vidět, že vzorek stále obsahuje příliš mnoho vlhkosti. Kvůli tomu 1. derivace křivky neukázala, zda se v oblasti (kde byla zaznamenána krystalizace po týdnu od zvláknění) něco děje. Z toho důvodu byla zjištěna opět jen T_m , která zůstala stabilizována. Co se týče T_c , jednalo se pravděpodobně u měření po týdnu od zvláknění o chybu z důvodu nečistot obsažených ve vzorku při jeho přípravě. Z toho důvodu byla teplota krystalizace z tohoto vzorku zvýrazněna červeně a označena jako chybné měření.

V případě T_m došlo u 4. měření k mírnému výkyvu, jinak totiž teplota tání v čase lehce kolísá okolo teploty 170 °C, jak je patrné z grafu na obrázku 4.10 a také z tabulky 4.2.

Dále je třeba porovnat materiály HPMC+PEG 100 000 a HPMC+PVP K 90 (360 000) mezi sebou. U HPMC+PEG 100 000 dochází k tání okolo 60 °C. K počátku štěpení řetězců dochází okolo 180 °C. V případě HPMC+PVP K 90 (360 000) byla naměřena teplota tání okolo 170 °C. Samotné PVP však degraduje, a to okolo 170-200 °C. Posun teploty degradace by mohl být způsoben kombinací s HPMC, které degraduje okolo 220-250 °C.

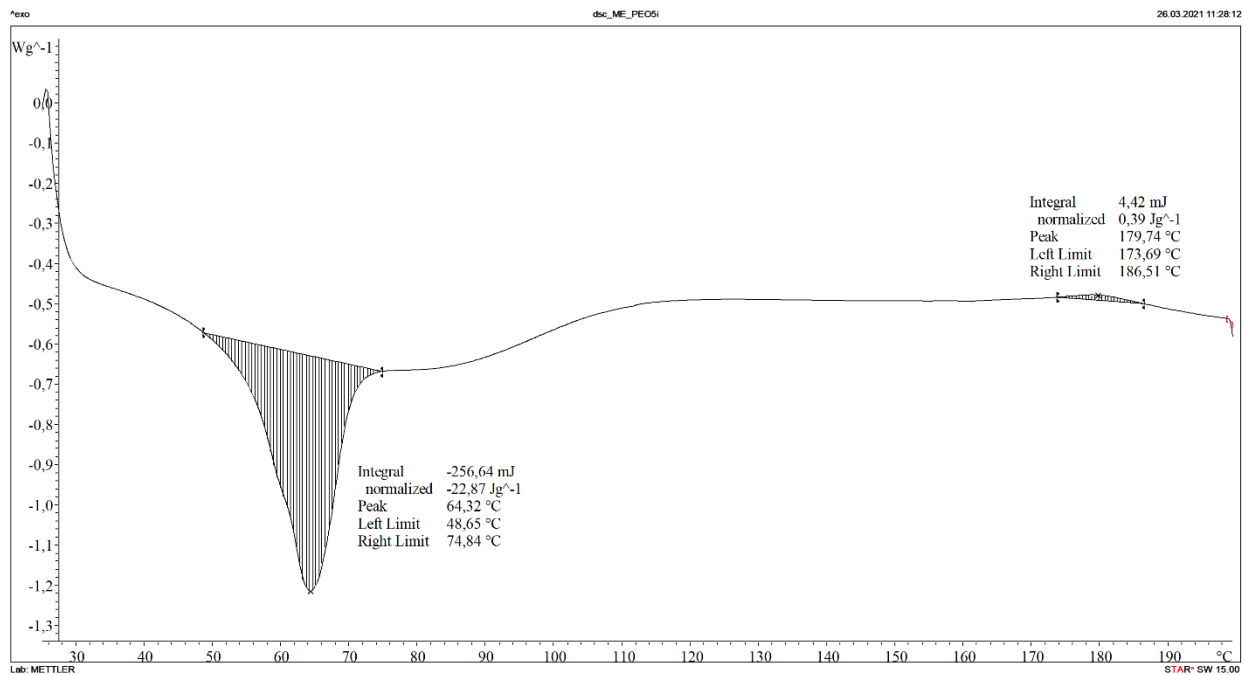
4.1.2 DSC: experiment č. 2

Ve druhém pokusu, jak již bylo zmíněno v kapitole 4.1 (Výsledky měření na přístroji DSC), byly zkoumány rozdíly mezi HPMC značky Methocel a HPMC značky Pharmacoat. Proto bylo vytvořeno 5 dvojic těchto materiálů, konkrétně HPMC (Methocel)+PEG 100 000 a HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, v různých časech. Materiál s PEG 100 000 byl zvolen z toho důvodu, že PEG je podpurným polymerem pro zvláknování. To znamená, že stačí přidat do směsi roztoku (např. s HPMC) malé množství a materiál je poté snadno zvláknitelný. Dalším důvodem je, že je poměrně levný a komerčně dostupný. Oproti tomu PVP je i přes svoje dobré mechanické vlastnosti nevhodný z důvodu vysoké hygroskopicity, což způsobuje to, že se špatně zvláknuje a vzniklá nanovláknenná vrstva je lepkavá, tudíž se s ní špatně pracuje.

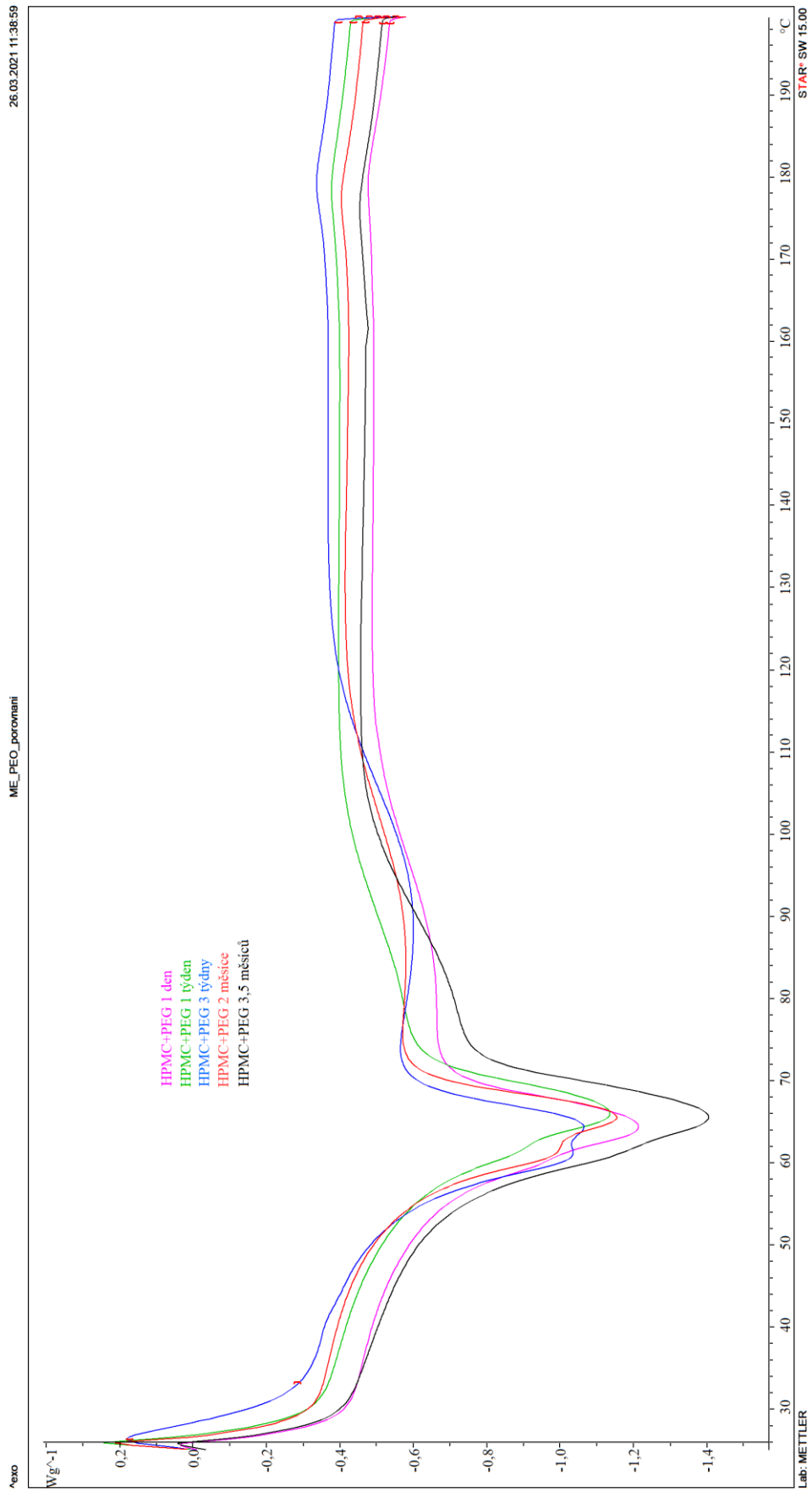
První dvojice byla zvlákněna 3,5 měsíce před měřením, druhá dvojice 2 měsíce před měřením, třetí dvojice 3 týdny před měřením, čtvrtá dvojice 1 týden před měřením, a nakonec pátá dvojice, která byla zvlákněna den před měřením. Cílem bylo zjistit, jaké jsou rozdíly mezi jednotlivými dvojicemi, dále pak byly zvlášť porovnány materiály s HPMC značky Methocel a materiály s HPMC značky Pharmacoat.

Pro zajímavost byla vytvořena zároveň s první dvojicí HPMC+PEG 100 000 také dvojice HPMC+PVP K 90 (360 000) s HPMC od obou značek na porovnání.

Na obrázcích 4.12 a P1.14 – P1.17 jsou zobrazeny jednotlivé křivky pro HPMC+PEG 100 000 s HPMC značky Methocel v různých časech. Obrázky P1.14 – P1.17 jsou obsaženy v příloze 1. Na obrázku 4.13 je pak porovnání všech těchto křivek v jednom grafu.



Obrázek 4.12: HPMC (Methocel)+PEG 100 000, 1 den po zvláknění



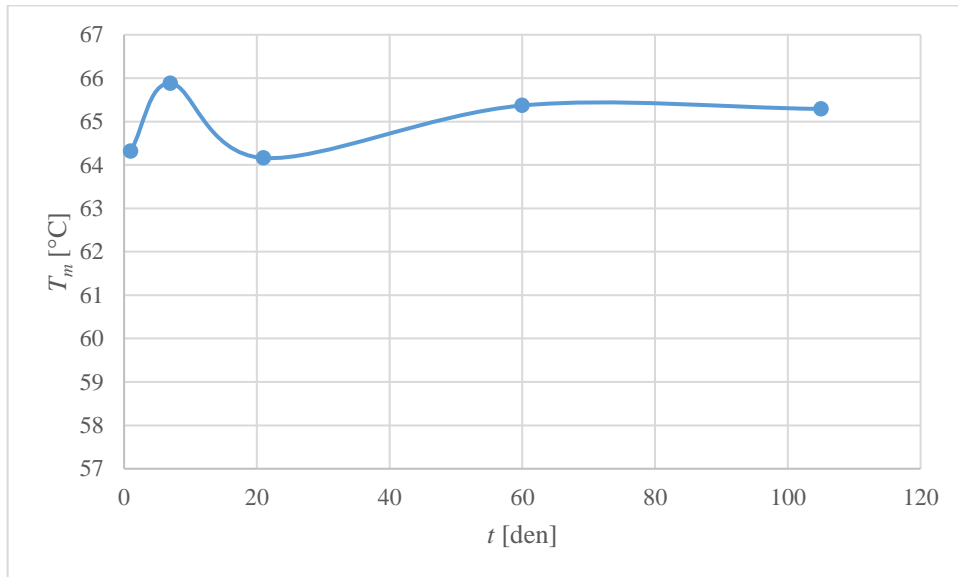
Obrázek 4.13: HPMC (Methocel)+PEG 100 000, všechna měření

V následující tabulce 4.3 jsou shrnuty hodnoty teplot počátku štěpení řetězců a tání v různých časech od zvláknění pro materiál HPMC (Methocel)+PEG 100 000.

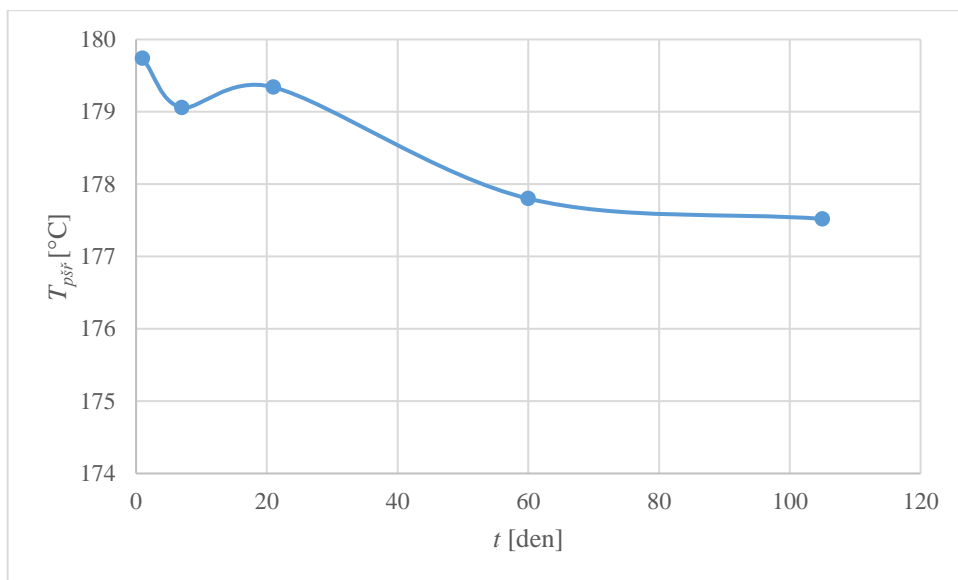
Tabulka 4.3: Hodnoty teplot počátku štěpení řetězců, teplot tání a entalpie (tání) pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 v různých časech od zvláknění

| Čas | 1 den | 1 týden | 3 týdny | 2 měsíce | 3,5 měsíce |
|--|--------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|
| Teplota tání T_m [°C] | 64,32 | 65,88 | 64,16 | 65,37 | 65,29 |
| Teplota počátku štěpení řetězců $T_{pšř}$ [°C] | 179,74 | 179,06 | 179,34 | 177,80 | 177,52 |
| Entalpie (tání) ΔH [J/g] | 22,87 | 25,36 | 25,62 | 25,99 | 32,02 |

Dále na obrázcích 4.14 a 4.15 jsou zobrazeny grafy pro změnu teploty tání a teploty počátku štěpení řetězců u HPMC (Methocel)+PEG 100 000 v časech 1 den, 1 týden, 3 týdny, 2 měsíce a 3,5 měsíce (z důvodu ujednocení jednotky času v grafu je čas udán ve dnech).



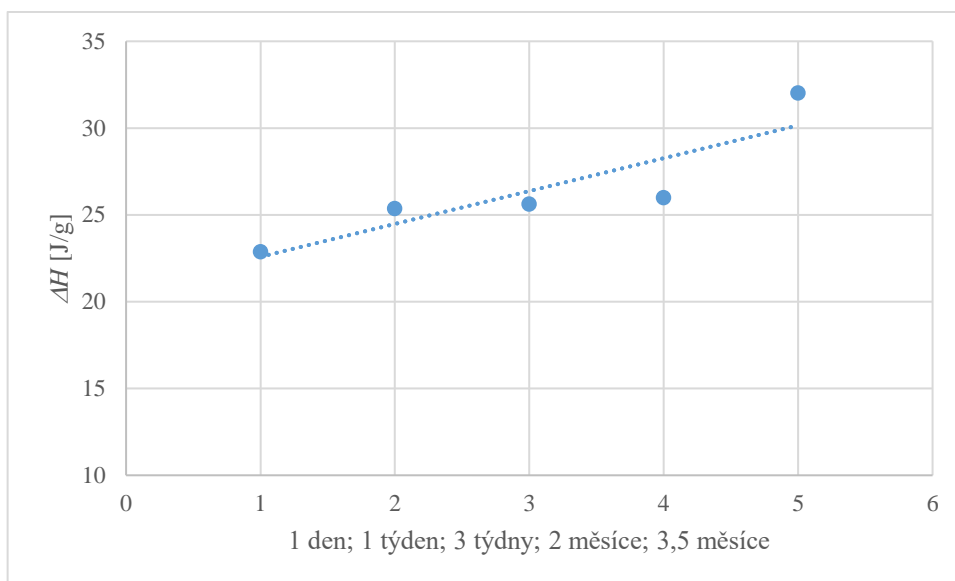
Obrázek 4.14: Změna teploty tání HPMC (Methocel)+PEG 100 000 v čase (1-105 dni)



Obrázek 4.15: Změna teploty počátku štěpení řetězců HPMC (Methocel)+PEG 100 000 v čase (1-105 dni)

Z grafů na obrázku 4.14 s 4.15 je patrné, že co se týče T_m , pohybuje se v rozmezí 2 °C (64-66 °C) a časem se ustaluje okolo 65 °C. U T_{psr} dochází s postupem času ke snížení téměř o 2,5 °C, konkrétně tedy z téměř 180 °C na 177,5 °C.

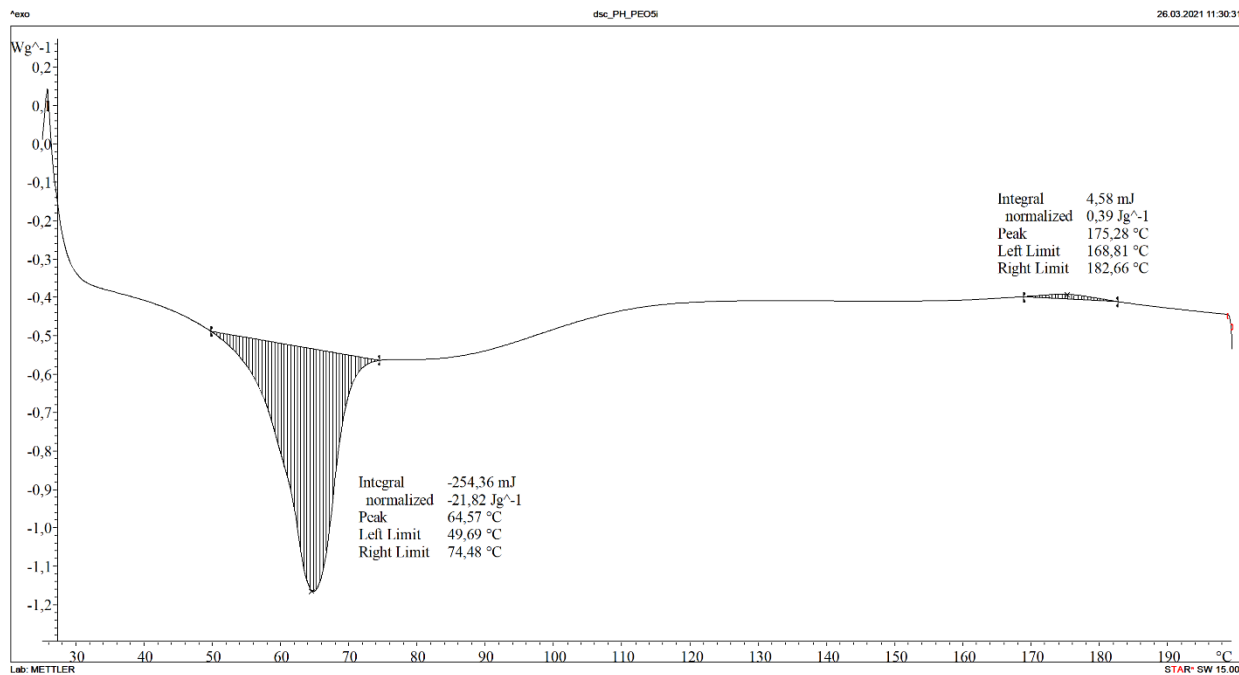
Na obrázku 4.16 je zobrazeno množství spotřebované energie v čase a zároveň trend.



Obrázek 4.16: Entalpie, HPMC (Methocel)+PEG 100 000

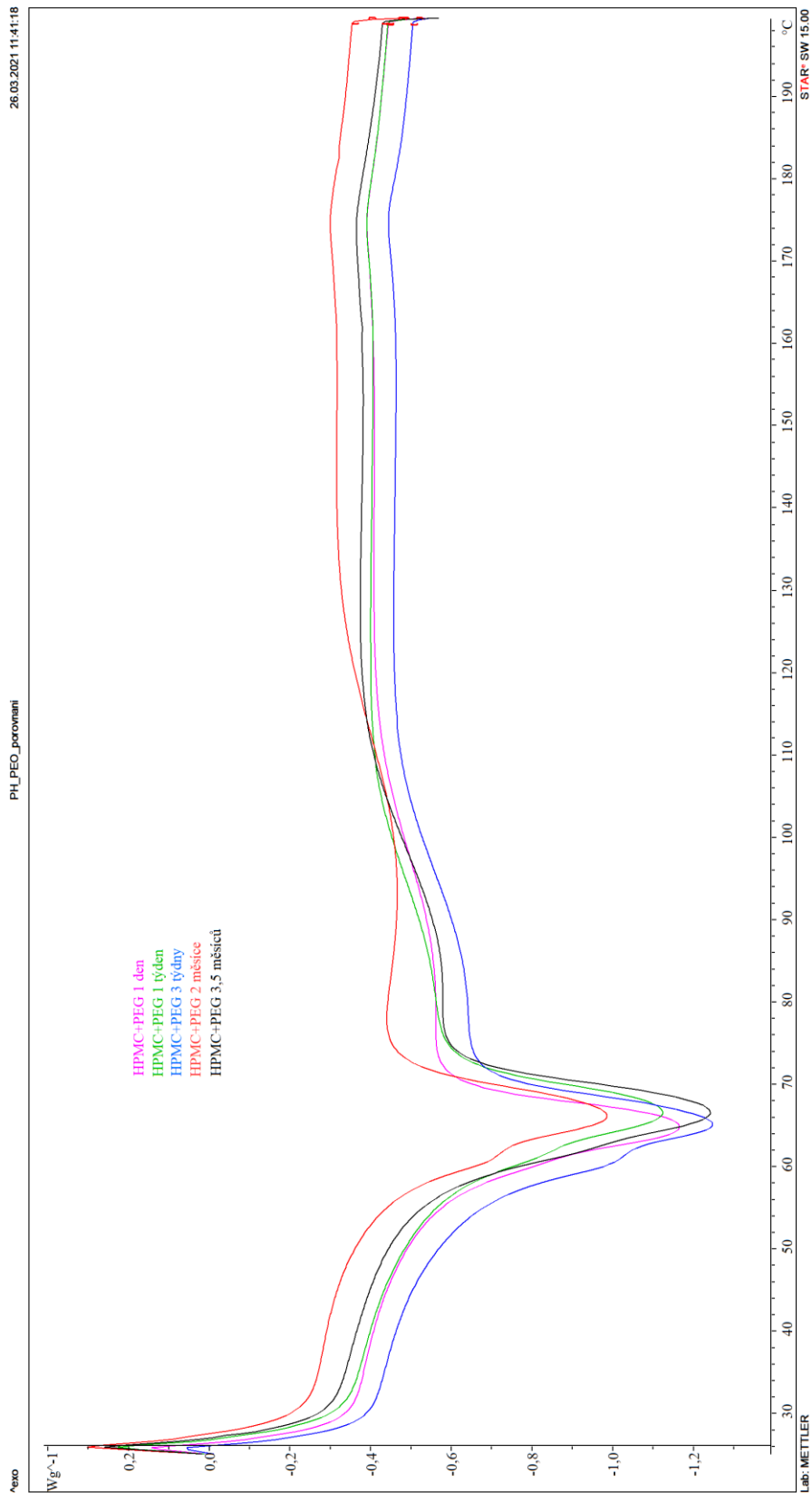
Na obrázku lze vidět, že množství spotřebovaného tepla časem stoupá, což znamená, že krystalický podíl narůstá. Materiál tedy s postupem času krystalizuje.

Na obrázcích 4.17 a P1.18 – P1.21 jsou vyobrazeny jednotlivé křivky pro HPMC+PEG 100 000 s HPMC značky Pharmacoat v různých časech. Obrázky P1.18 – P1.21 jsou obsaženy v příloze 1.



Obrázek 4.17: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 1 den po zvláknění

Na následujícím obrázku 4.18 je opět porovnání všech jednotlivých křivek z obrázků 4.14 a P1.18 – P1.21 v jednom grafu.



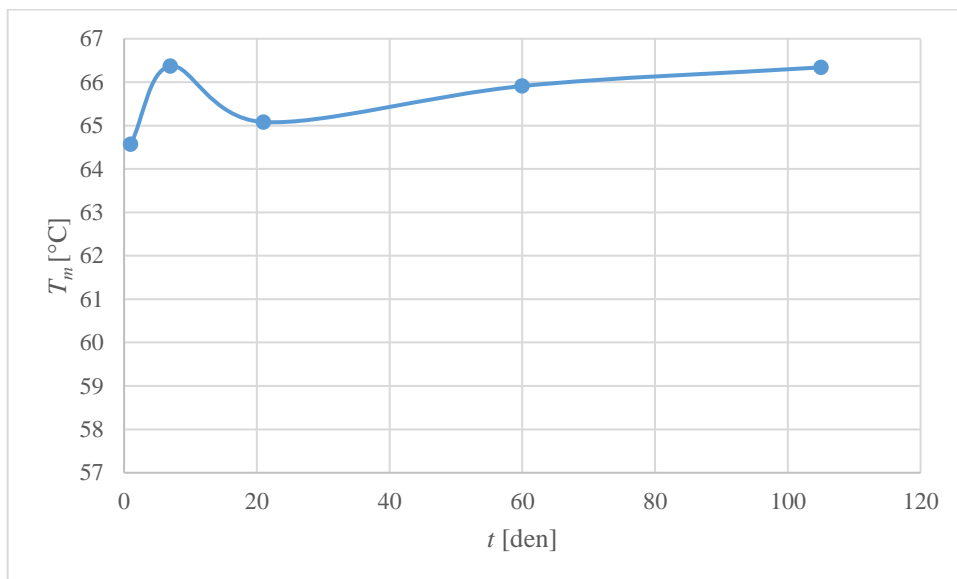
Obrázek 4.18: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, všechna měření

V tabulce 4.4 jsou shrnuty hodnoty teplot počátku štěpení řetězců, teplot tání a entalpie (tání) v různých časech od zvláknění pro materiál HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000.

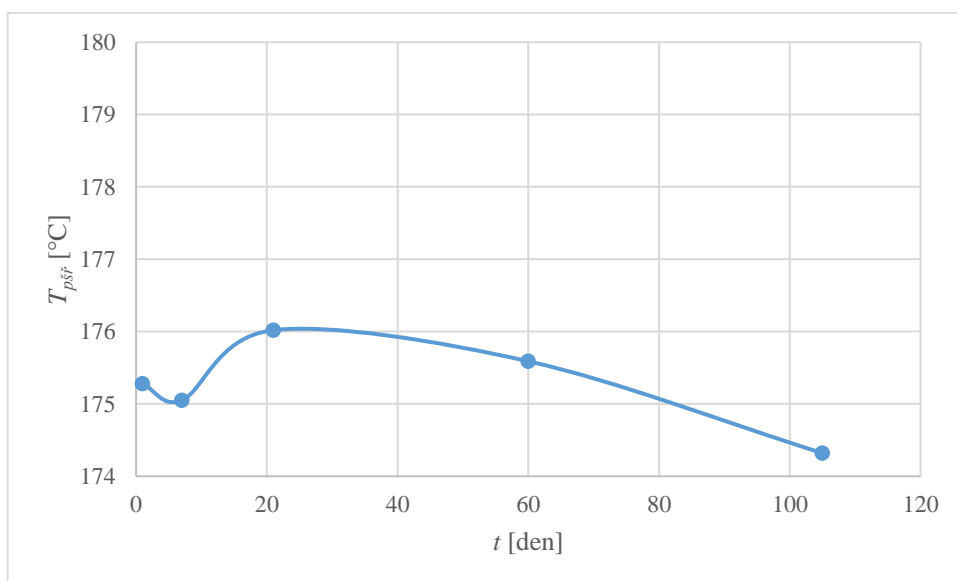
Tabulka 4.4: Hodnoty teplot počátku štěpení řetězců, teplot tání a entalpie (tání) pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 v různých časech od zvláknění

| Čas | 1 den | 1 týden | 3 týdny | 2 měsíce | 3,5 měsíce |
|--|--------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|
| Teplota tání T_m [°C] | 64,57 | 66,37 | 65,08 | 65,91 | 66,34 |
| Teplota počátku štěpení řetězců $T_{pšř}$ [°C] | 175,28 | 175,05 | 176,02 | 175,59 | 174,32 |
| Entalpie (tání) ΔH [J/g] | 21,82 | 25,16 | 27,01 | 23,87 | 28,49 |

Obrázky 4.19 a 4.20 znázorňují grafy pro změny teplot tání a počátku štěpení řetězců pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 v časech 1 den, 1 týden, 3 týdny, 2 měsíce a 3,5 měsíce (opět udáváno ve dnech).



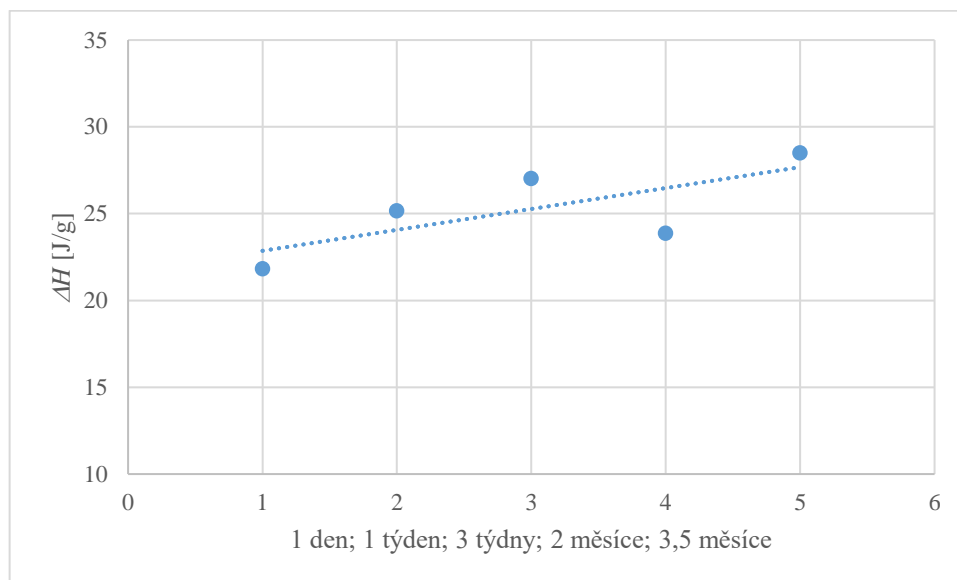
Obrázek 4.19: Změna teploty tání HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 v čase (1-105 dni)



Obrázek 4.20: Změna teploty počátku štěpení řetězců HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 v čase (1-105 dni)

V případě druhého materiálu (obrázek 4.16 a 4.17) se T_m pohybuje opět v rozmezí 2 °C (cca 64,5 - 66,5 °C) a postupem času se zvyšuje na horní hranici rozmezí. U T_{psf} dochází opět ke snížení, tentokrát v rozmezí 2 °C, avšak hranice jsou posunuty na teplotu cca 174-176 °C.

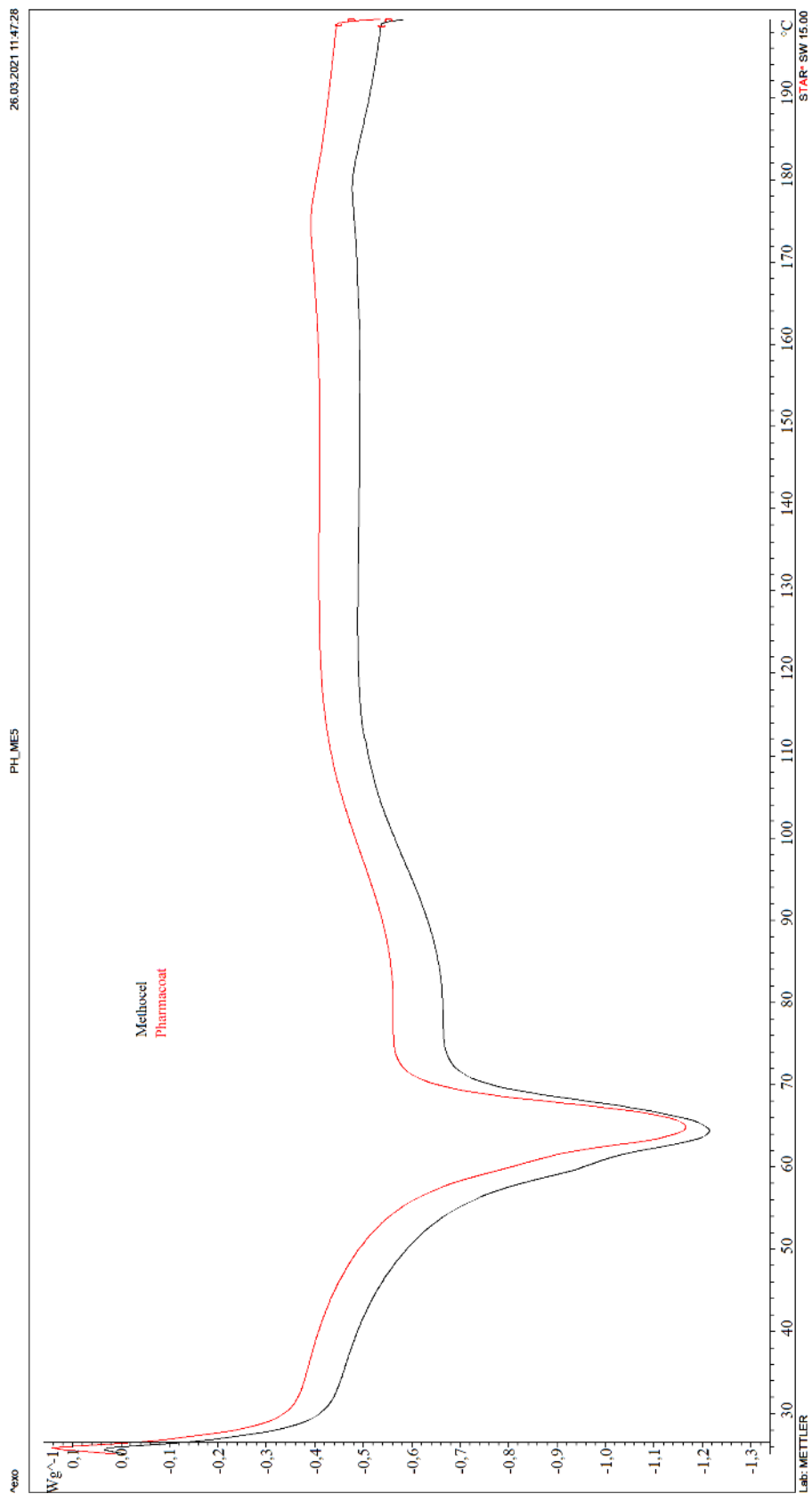
Na obrázku 4.21 je zobrazen bodový graf množství změny entalpie v čase včetně trendu.



Obrázek 4.21: Entalpie, HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000

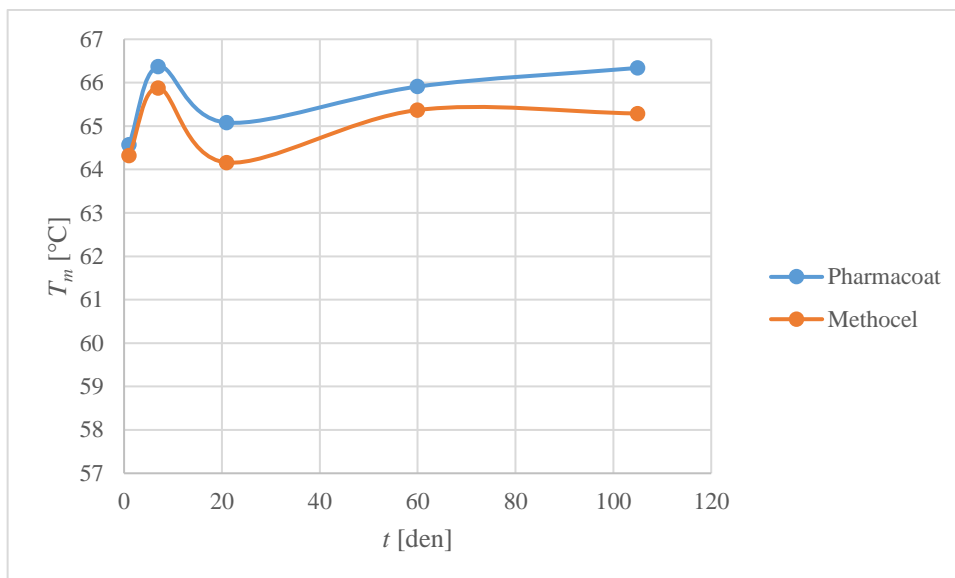
Z grafu je patrné, že trend stoupá oproti HPMC (Methocel)+PEG 100 000 jen mírně, což znamená, že v tomto případě nedochází k takovému nárůstu krystalického podílu.

Na obrázcích 4.22 a P1.22 – P1.25 jsou porovnány jednotlivé dvojice mezi sebou v různých časech. Obrázky P1.22 – P1.25 jsou obsaženy v příloze 1.

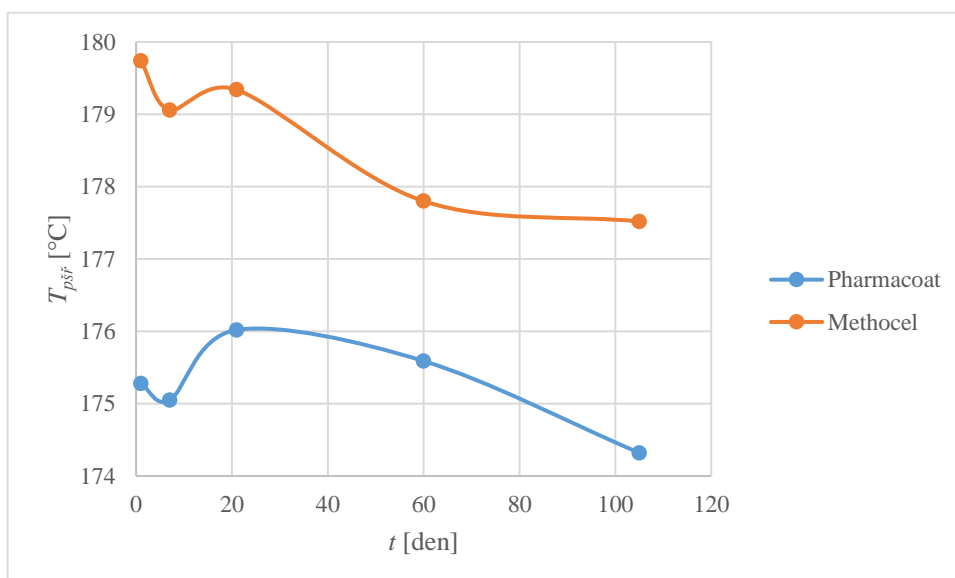


Obrázek 4.22: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 1 den po zvláknění

Pro porovnání jsou na obrázcích 4.23 a 4.24 zobrazeny grafy pro změny teplot tání a počátku štěpení řetězců, kde v každém grafu jsou vždy srovnány dvojice HPMC+PEG 100 000 s HPMC od obou značek.



Obrázek 4.23: Změna teploty tání v čase u HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000

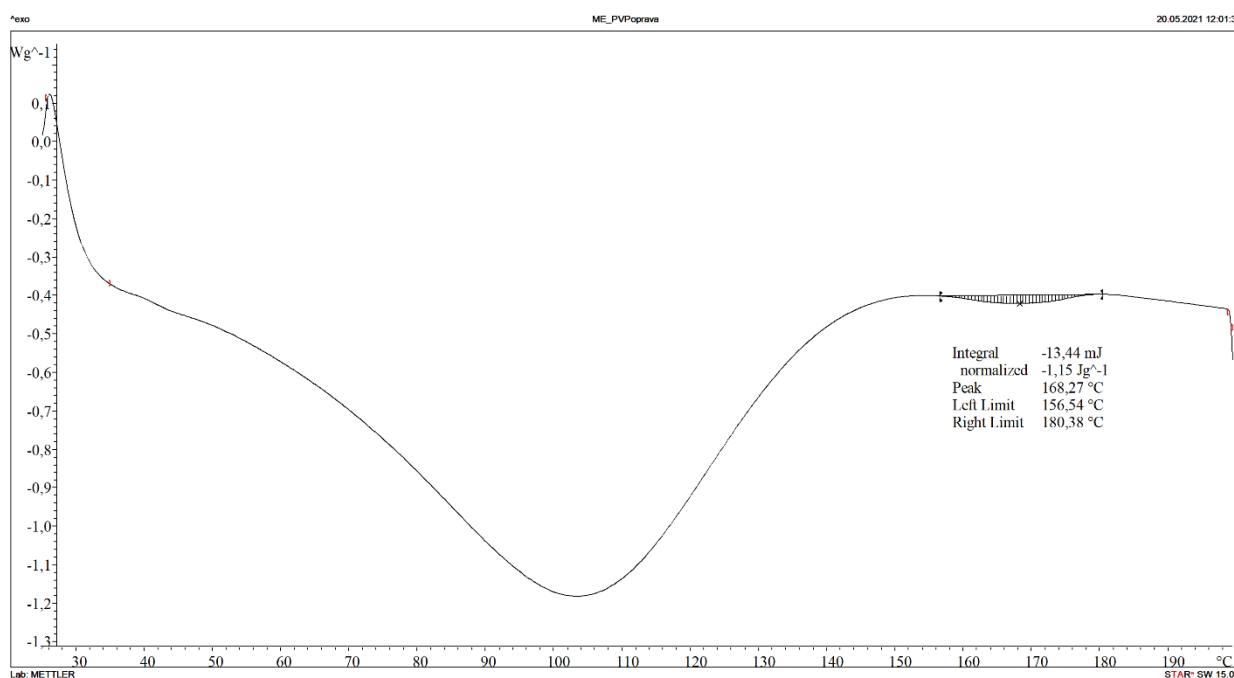


Obrázek 4.24: Změna teploty počátku štěpení řetězců v čase u HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000

V grafech (obrázek 4.23 a 4.24) je zobrazeno porovnání obou materiálů v čase. Zde je vidět, že HPMC (Methocel)+PEG 100 000 má vyšší teplotu počátku štěpení řetězců a naopak HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 má mírně vyšší teplotu tání.

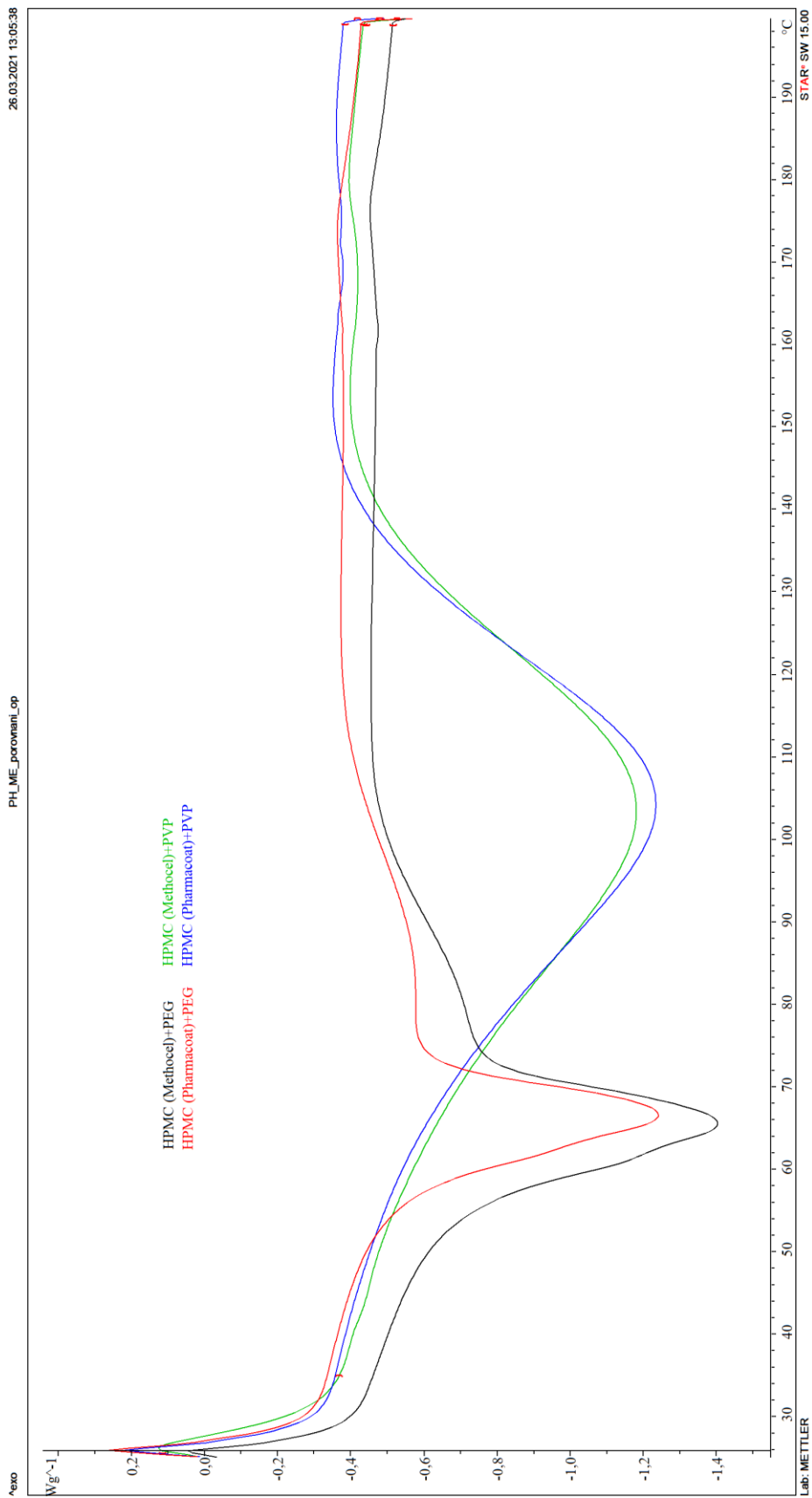
Na obrázcích 4.13 a 4.18 si lze všimnout, že u vzorků naměřených po 3 týdnech a 2 měsících je v obou případech na křivce zobrazující tání jakýsi hrbolek. Jedná se pravděpodobně o *parciální tavení*¹⁹.

Na závěr experimentu jsou na obrázcích 4.25, P1.26 – P1.27 a 4.26 nejprve jednotlivé křivky pro HPMC+PVP K 90 (360 000) s HPMC od obou značek, poté jsou porovnány mezi sebou, a nakonec jsou porovnány s dvojicí HPMC+PEG 100 000 s HPMC od obou značek, která byla zvlákněna ve stejný čas jako dvojice s PVP, v jednom grafu. Obrázky P1.26 a P1.27 jsou obsaženy v příloze 1.



Obrázek 4.25: HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000), 3,5 měsíce po zvláknění

¹⁹ Parciální tavení = proces, při kterém dochází k tavení pouze části pevné látky



Obrázek 4.26: Porovnání dvojic HPMC+PEG 100 000 a HPMC+PVP K 90 (360 000) s HPMC značky Methocel a Pharmacoat

Na obrázku 4.26 je vidět, že HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) a HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) mají téměř stejný průběh. Když se porovnají hodnoty T_m u obou materiálů, vidíme celkem značný rozdíl. Konkrétně T_m pro HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) je 179,53 °C (v porovnání s 1. experimentem je T_m téměř o 10 °C vyšší) a T_m pro HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) je 172,05 °C, což je skoro stejná hodnota jako v případě 1. experimentu, ačkoliv se jedná o HPMC od jiné značky. Teplota krystalizace nebyla zaznamenána. Opět byl ve vzorcích vysoký obsah vlhkosti, proto je možné, že některé děje probíhající při měření nejsou na křivce zobrazeny.

4.2 Výsledky měření na přístroji LabTest 2.010

V této kapitole jsou zobrazeny tabulky s hodnotami a grafy, které byly naměřeny na trhacím přístroji LabTest 2.010. Na ose X je deformace vzorku [mm] a na ose Y se nachází síla F [N]. Ačkoliv se jedná o nanotextilie, byla pro lepší výsledky provedena měření v podélném i příčném směru vždy po 6 vzorcích o rozměrech 1x5 cm (+ 1 cm do kleští). Jako u předchozího přístroje byla vytvořena série experimentů. Samotná příprava vzorků je časově náročnější a následuje postupné měření, proto nebylo možné dodržet stejné časové intervaly jako u přístroje DSC.

4.2.1 LabTest 2.010: experiment č.1

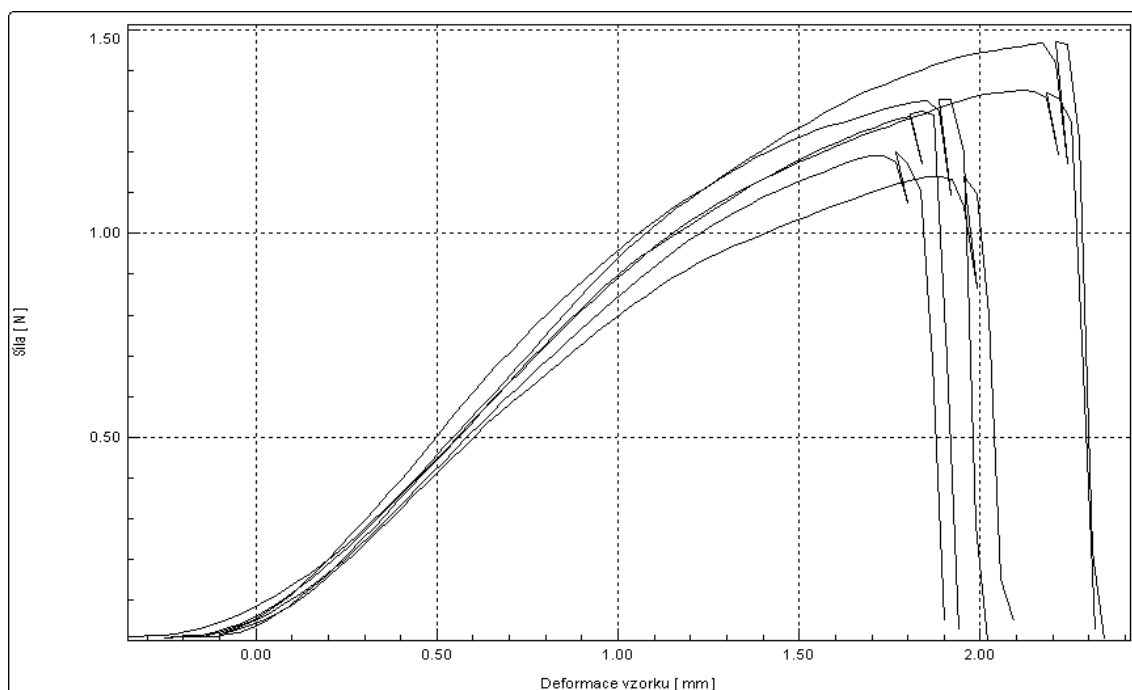
V tomto experimentu, jak již bylo řečeno, bylo naměřeno 6 měření pro podélný i příčný směr vzorků pro HPMC+PEG 100 000 s průměrnou tloušťkou $h = 0,13$ mm a HPMC+PVP K 90 (360 000) s $h = 0,04$ mm. V následujících grafech (obrázky 4.27 a P2.1 – P2.3) jsou zobrazeny průběhy křivek jednotlivých měření a k nim přiloženy tabulky s použitými hodnotami (tabulky 4.5, P2.1, P2.3 a P2.5) a tabulky se statistickými údaji (tabulky 4.6, P2.2, P2.4 a P2.6). Obrázky P2.1 – P2.3 a tabulky P2.1 – P2.6 jsou obsaženy v příloze 2.

Tabulka 4.5: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC+PEG 100 000, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|--------|---------|
| 1 | 4,23 | 1,33 | 0,0019 | 133,16 |
| 2 | 4,84 | 1,35 | 0,0022 | 119,35 |
| 3 | 3,82 | 1,2 | 0,0015 | 113,2 |
| 4 | 5,24 | 1,47 | 0,0024 | 121,64 |
| 5 | 4,09 | 1,14 | 0,0016 | 109,96 |
| 6 | 4,29 | 1,3 | 0,0017 | 118,21 |

Tabulka 4.6: Statistické údaje pro HPMC+PEG 100 000, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---|---------------|---------------|--------|---------|
| Průměrná hodnota | 4,42 | 1,3 | 0,0019 | 119,25 |
| Směrodatná odchylka | 0,52 | 0,12 | 0,0003 | 8,04 |
| Variační koeficient | 11,8 | 9,0 | 17,6 | 6,7 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 4,97 | 1,43 | 0,0022 | 127,69 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,87 | 1,17 | 0,0016 | 110,81 |



Obrázek 4.27: HPMC+PEG 100 000, podélný směr

Jestliže jsou porovnány výsledky obou materiálů mezi sebou, z obrázků 4.27 a P2.1 (HPMC+PEG 100 000) je patrné, že zde není rozdíl mezi příčným a podélným směrem, což souhlasí, jelikož v případě výroby nanomateriálů jsou nanovlákná orientována náhodně. Na obrázcích P2.2 a P2.3 (HPMC+PVP K 90 (360 000)) jsou však hodnoty lehce rozdílné, což může být způsobeno lehkou nesouměrností materiálu. To znamená, že se nejedná o záměrnou orientaci nanovláken. Také mezi jednotlivými zkouškami HPMC+PVP K 90 (360 000) (2. materiál) jsou větší rozdíly než u HPMC+PEG 100 000 (1. materiál), což může být způsobeno vyšší nesouměrností druhého materiálu. Zásadní roli ve výsledcích hraje také tloušťka materiálu, která je u prvního materiálu téměř trojnásobná oproti druhému materiálu. Proto je vhodnější porovnávat moduly pružnosti materiálu, kde je vliv tloušťky materiálu započítán.

V tabulkách 4.6, P2.2, P2.4 a P2.6 se nacházejí průměrné hodnoty jednotlivých měřených veličin. Za zmínku stojí rozdíl mezi modulem pružnosti v tahu (E) u 1. a 2. materiálu, kde u prvního materiálu je cca dvojnásobný oproti tomu druhému. Naopak co se týče hodnot práce (W), u druhého materiálu je třeba vynaložit zhruba pětinašobně vyšší práci než u prvního materiálu. U druhého materiálu byla naměřena

cca dvojnásobná maximální dosažená síla (F_{max}) oproti prvnímu materiálu, a to samé platí pro tažnost při maximální dosažené síle (A_{max}). Toto porovnání se nachází v tabulce 4.7.

Tabulka 4.7: Porovnání hodnot HPMC+PEG 100 000 vs. HPMC+PVP K 90 (360 000)

| Porovnávané materiály | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---|---------------|---------------|----------|-----------|
| HPMC+PEG 100 000 oproti HPMC+PVP K 90 (360 000) | 2x nižší | 2x nižší | 5x nižší | 2x vyšší |

Výsledné hodnoty tedy říkají, že 1. materiál je méně pružný než 2. materiál. U druhého materiálu je potřeba větší práce k přetrhu, což dokazuje, že je tento materiál pevnější.

4.2.2 LabTest 2.010: experiment č. 2

V tomto experimentu bylo naměřeno mnohem více vzorků, jelikož v předchozím experimentu byl zvlákněný pouze jeden materiál, který byl měřen s odstupem času, nebylo tedy možné měřit ho na tomto přístroji v různých časech vzhledem k velikosti materiálu. Tentokrát byl zvolen jiný postup. Bylo zvlákněno 5 dvojic materiálů v různých časech a poté byly měřeny v jeden den. Tento způsob tedy umožňuje sledovat případné změny mechanických vlastností v různých časech od zvláknění.

U tohoto pokusu bylo naměřeno 5 měření pro podélný i příčný směr vzorků pro dvojice HPMC (Methocel)+PEG 100 000 a HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 zvlákněných v 5 různých časech. Pro každý materiál byla změřena průměrná tloušťka. V případě HPMC (Methocel)+PEG 100 000 byla naměřena průměrná tloušťka $h = 0,06$ mm a pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 byla naměřena průměrná tloušťka $h = 0,08$ mm. V následujících grafech (obrázky 4.28 a P2.4 – P2.12) jsou zobrazeny průběhy křivek jednotlivých měření pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 v různých časech a k nim jsou opět jako u předchozího experimentu přiloženy tabulky

s použitými hodnotami (tabulky 4.8, P2.7, P2.9, P2.11, P2.13, P2.15, P2.17, P2.19, P2.21 a P2.23) a tabulky se statistickými údaji (tabulky 4.9, P2.8, P2.10, P2.12, P2.14, P2.16, P2.18, P2.20, P2.22 a P2.24). Obrázky P2.4 – P2.12 a tabulky P2.7 – P2.24 jsou obsaženy v příloze 2.

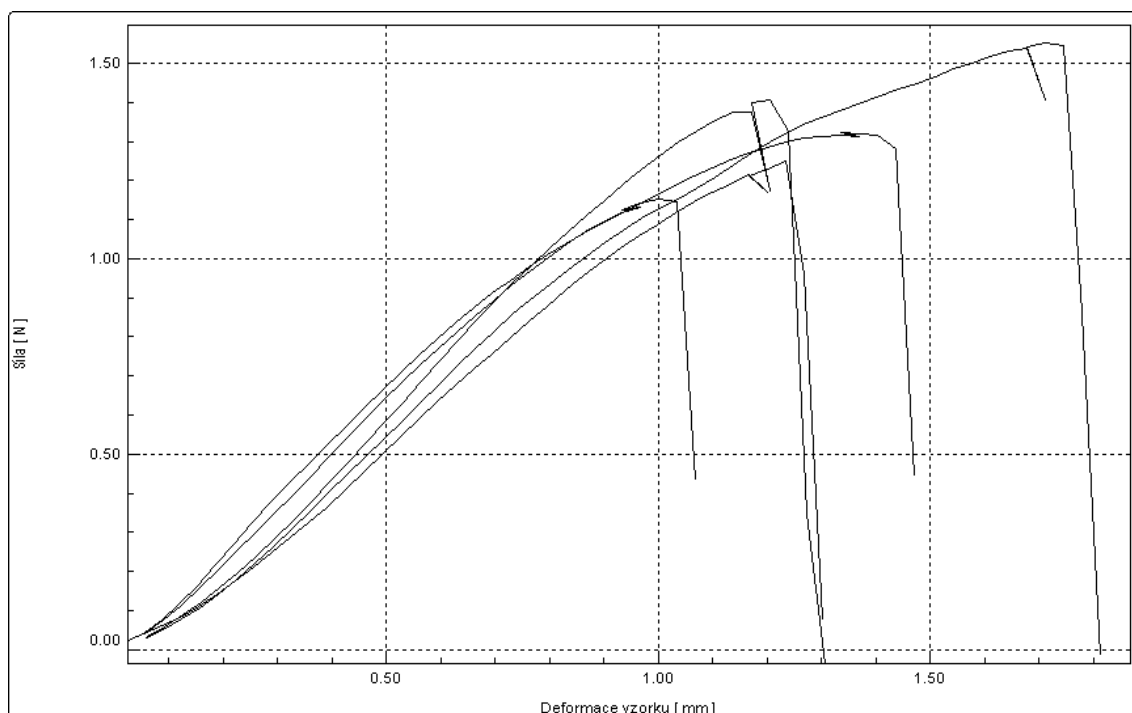
Vzhledem k tomu, že některá měření byla nevyhovující, byla vyřazena ze statistik z důvodu ovlivnění výsledných hodnot. V tabulkách s hodnotami jednotlivých zkoušek lze tyto nevyhovující měření vidět červeně označeny.

Tabulka 4.8: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 3,00 | 1,41 | 0,0011 | 55,43 |
| 2 | 3,17 | 1,25 | 0,0010 | 54,36 |
| 3 | 2,50 | 1,15 | 0,0008 | 79,85 |
| 4 | 4,27 | 1,55 | 0,0018 | 50,34 |
| 5 | 3,34 | 1,32 | 0,0014 | 69,18 |

Tabulka 4.9: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,26 | 1,34 | 0,0012 | 61,83 |
| Směrodatná odchylka | 0,65 | 0,15 | 0,0004 | 12,32 |
| Variační koeficient | 20,0 | 11,4 | 31,7 | 19,9 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 4,01 | 1,51 | 0,0017 | 75,99 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 2,51 | 1,17 | 0,0007 | 47,67 |



Obrázek 4.28: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr

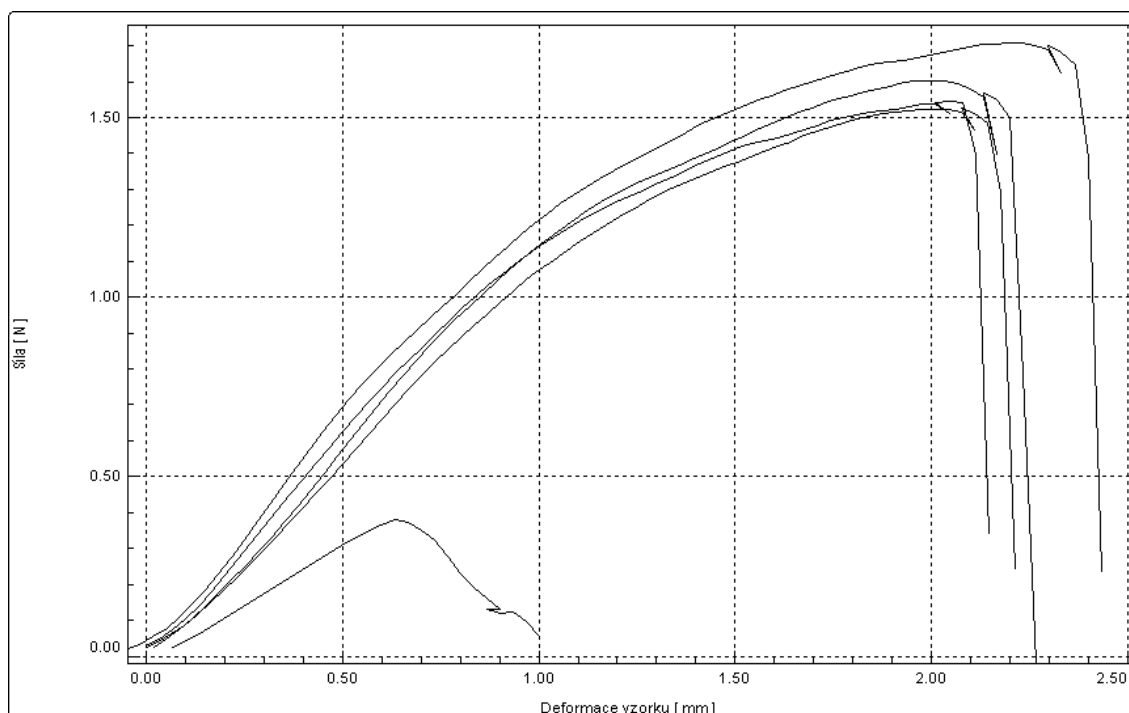
Na následujících obrázcích 4.29 a P2.13 – P2.21 jsou pro změnu zobrazeny průběhy křivek jednotlivých měření pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 v různých časech a k nim jsou přiloženy tabulky nejprve s použitými hodnotami (tabulky 4.10, P2.25, P2.27, P2.29, P2.31, P2.33, P2.35, P2.37, P2.39 a P2.41) a poté tabulky se statistickými údaji (tabulky 4.11, P2.26, P2.28, P2.30, P2.32, P2.34, P2.36, P2.38, P2.40 a P2.42). Obrázky P2.13 – P2.21 a tabulky P2.25 – P2.42 jsou obsaženy v příloze 2.

Tabulka 4.10: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 5,34 | 1,52 | 0,0024 | 53,71 |
| 2 | 5,09 | 1,60 | 0,0026 | 57,06 |
| 3 | 5,76 | 1,71 | 0,0031 | 73,97 |
| 4 | 5,25 | 1,54 | 0,0024 | 67,68 |
| 5 | 1,56 | 0,38 | 0,0002 | 28,36 |

Tabulka 4.11: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|--------|---------|
| Průměrná hodnota | 5,36 | 1,59 | 0,0026 | 63,11 |
| Směrodatná odchylka | 0,29 | 0,09 | 0,0003 | 9,38 |
| Variační koeficient | 5,3 | 5,4 | 12,6 | 14,9 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 5,69 | 1,69 | 0,0031 | 73,88 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 5,03 | 1,49 | 0,0022 | 52,33 |



Obrázek 4.29: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr

Na závěr jsou na grafech (obrázky 4.30 a P2.22 – P2.24) průběhy jednotlivých křivek pro materiály HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) a HPMC

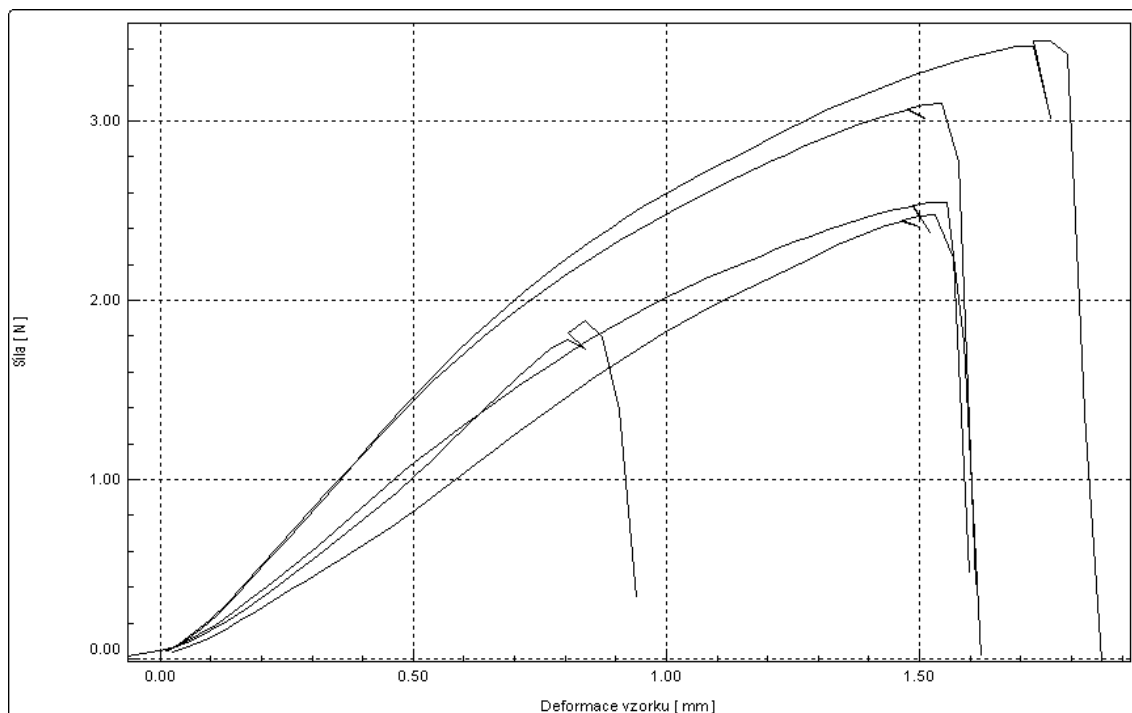
(Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000), které byly zvlákněny 3,5 měsíce před měřením. K nim jsou opět připojeny tabulky jak s použitými hodnotami (tabulky 4.12, P2.43, P2.45 a P2.47), tak i tabulky se statistickými údaji (tabulky 4.13, P2.44, P2.46 a P2.48). Obrázky P2.22 – P2.24 a tabulky P2.43 – P2.48 jsou obsaženy v příloze 2.

Tabulka 4.12: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------|---------------|---------------|--------|---------|
| 1 | 3,91 | 2,55 | 0,0028 | 88,24 |
| 2 | 2,40 | 1,88 | 0,0011 | 78,60 |
| 3 | 3,91 | 2,48 | 0,0025 | 68,81 |
| 4 | 4,49 | 3,45 | 0,0044 | 117,29 |
| 5 | 3,91 | 3,10 | 0,0034 | 121,41 |

Tabulka 4.13: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|--------|---------|
| Průměrná hodnota | 4,05 | 2,89 | 0,0033 | 98,94 |
| Směrodatná odchylka | 0,29 | 0,46 | 0,0009 | 24,93 |
| Variační koeficient | 7,2 | 16,0 | 26,3 | 25,2 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 4,38 | 3,42 | 0,0043 | 127,59 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,72 | 2,36 | 0,0023 | 70,29 |

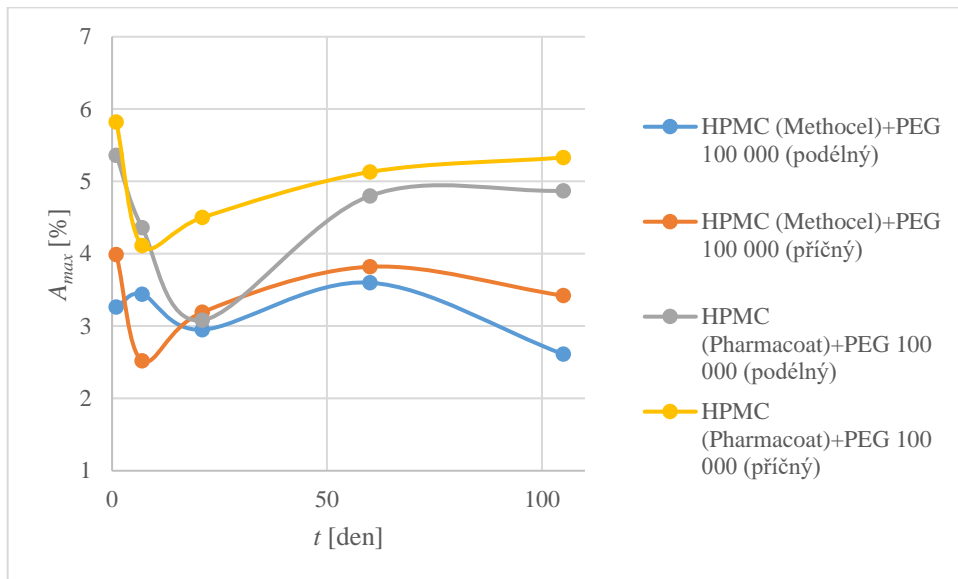


Obrázek 4.30: HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

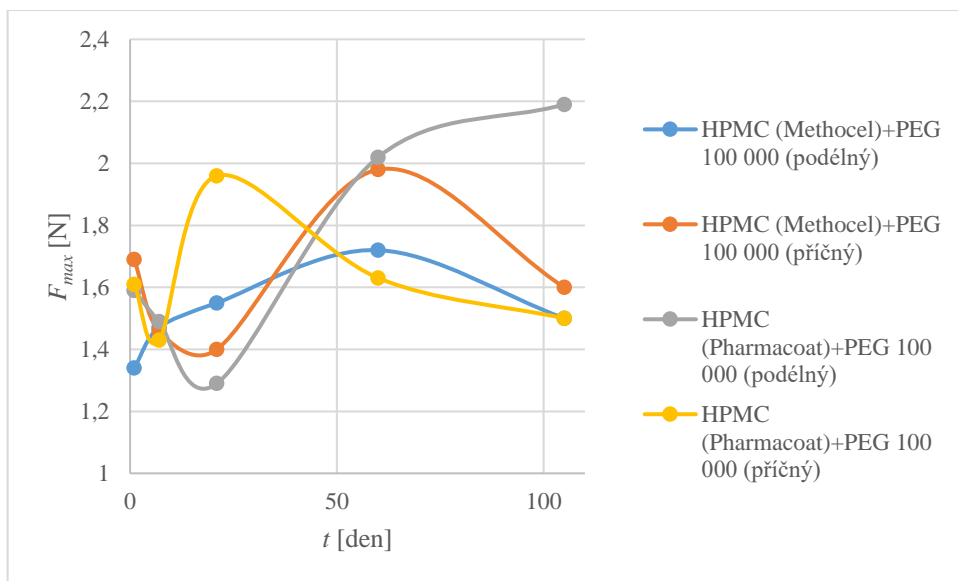
Pro lepší přehled výsledných průměrných hodnot byla vytvořena tabulka 4.14, kde jsou všechny průměrné hodnoty, aby bylo možné je porovnat. Z ní pak byly použity hodnoty v grafech (obrázek 4.31 – 4.34), které zobrazují trend A_{max} [%], F_{max} [N], W [J] a E [MPa] v čase.

Tabulka 4.14: Průměrné hodnoty pro všechny materiály

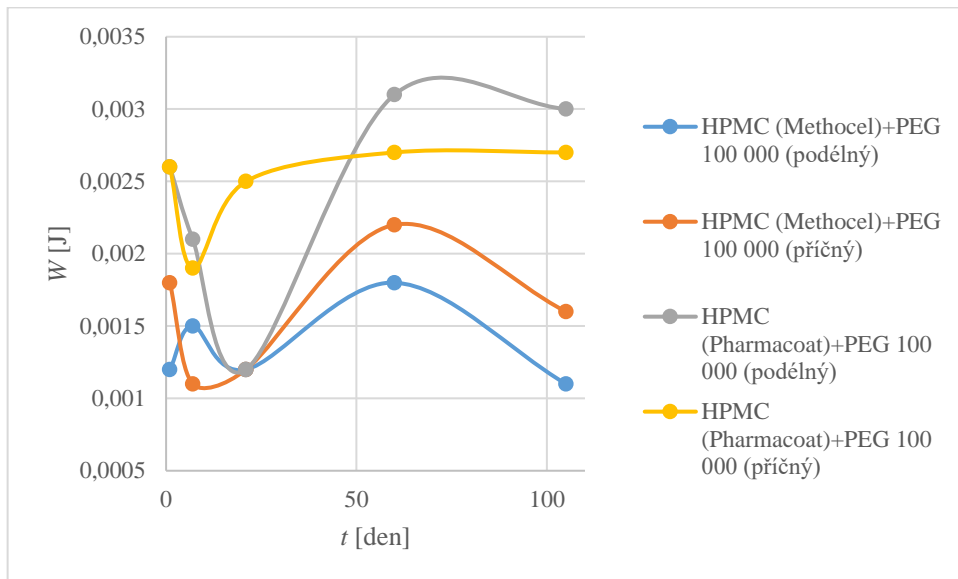
| Měřený materiál | Směr stříhu vzorku | Doba měření po zvláknění | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|--|--------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| HPMC (Methocel)+PEG 100 000 | Podélný | 1 den | 3,26 | 1,34 | 0,0012 | 61,83 |
| | | 1 týden | 3,44 | 1,47 | 0,0015 | 101,02 |
| | | 3 týdny | 2,95 | 1,55 | 0,0012 | 108,36 |
| | | 2 měsíce | 3,60 | 1,72 | 0,0018 | 120,22 |
| | | 3,5 měsíce | 2,61 | 1,50 | 0,0011 | 118,37 |
| | Příčný | 1 den | 3,99 | 1,69 | 0,0018 | 68,52 |
| | | 1 týden | 2,52 | 1,46 | 0,0011 | 99,06 |
| | | 3 týdny | 3,19 | 1,40 | 0,0012 | 80,73 |
| | | 2 měsíce | 3,82 | 1,98 | 0,0022 | 136,00 |
| | | 3,5 měsíce | 3,42 | 1,60 | 0,0016 | 116,63 |
| HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 | Podélný | 1 den | 5,36 | 1,59 | 0,0026 | 63,11 |
| | | 1 týden | 4,36 | 1,49 | 0,0021 | 67,19 |
| | | 3 týdny | 3,08 | 1,29 | 0,0012 | 70,96 |
| | | 2 měsíce | 4,80 | 2,02 | 0,0031 | 87,57 |
| | | 3,5 měsíce | 4,87 | 2,19 | 0,0030 | 77,35 |
| | Příčný | 1 den | 5,82 | 1,61 | 0,0026 | 52,57 |
| | | 1 týden | 4,11 | 1,43 | 0,0019 | 50,16 |
| | | 3 týdny | 4,50 | 1,96 | 0,0025 | 81,01 |
| | | 2 měsíce | 5,13 | 1,63 | 0,0027 | 65,32 |
| | | 3,5 měsíce | 5,33 | 1,50 | 0,0027 | 57,06 |
| HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) | Podélný | 3,5 měsíce | 4,05 | 2,89 | 0,0033 | 98,94 |
| | Příčný | 3,5 měsíce | 3,03 | 1,85 | 0,0016 | 83,25 |
| HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) | Podélný | 3,5 měsíce | 14,16 | 1,30 | 0,0055 | 29,04 |
| | Příčný | 3,5 měsíce | 17,36 | 0,73 | 0,0043 | 18,34 |



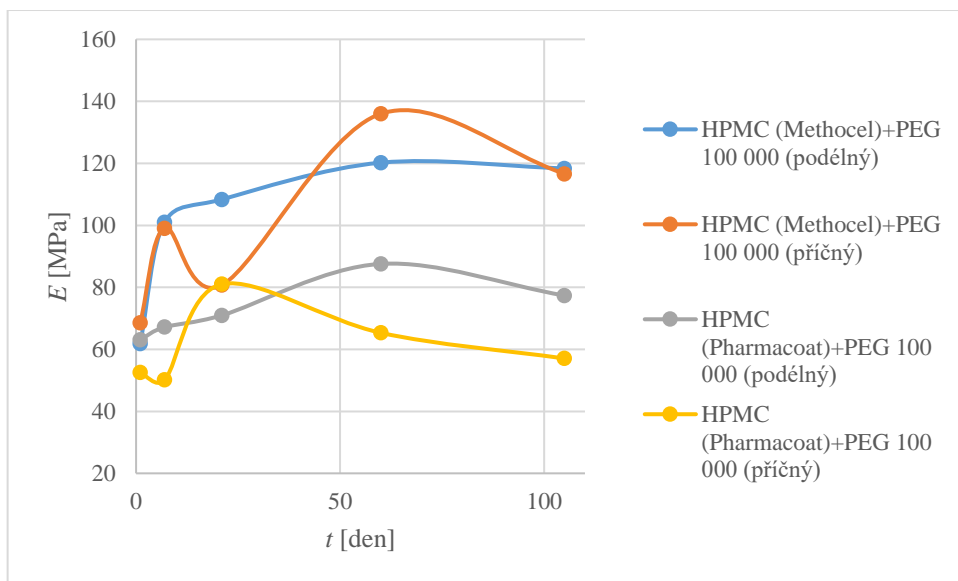
Obrázek 4.31: Průběh tažnosti při maximální dosažené síle v čase



Obrázek 4.32: Průběh maximální dosažené síly v čase



Obrázek 4.33: Průběh práce v čase



Obrázek 4.34: Průběh Youngova modulu pružnosti v čase

V další tabulce 4.15 jsou zprůměrovány hodnoty vždy pro podélný i příčný směr u každého materiálu. Je totiž předpokládáno, že vlastnosti nanomateriálů jsou v obou směrech stejné.

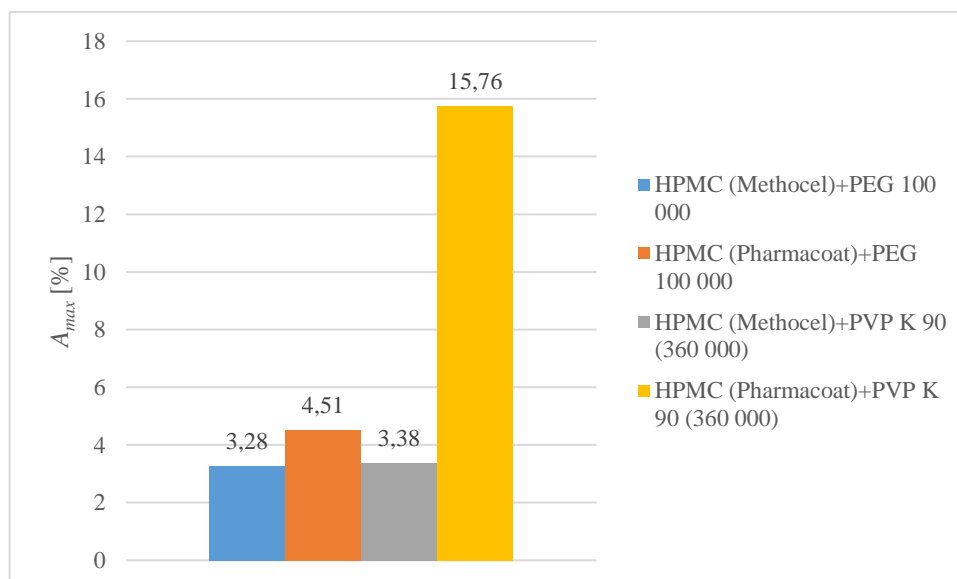
Tabulka 4.15: Průměrné hodnoty příčného a podélného směru pro materiály HPMC+PEG 100 000 od obou značek

| Měřený materiál | Doba měření po zvláknění | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|-------------------------------------|--------------------------|---------------|---------------|--------|---------|
| HPMC (Methocel)+PEG 100 000 | 1 den | 3,63 | 1,52 | 0,0015 | 65,18 |
| | 1 týden | 2,98 | 1,47 | 0,0013 | 100,04 |
| | 3 týdny | 3,07 | 1,48 | 0,0012 | 94,55 |
| | 2 měsíce | 3,71 | 1,85 | 0,0020 | 128,11 |
| | 3,5 měsíce | 3,02 | 1,55 | 0,0014 | 117,50 |
| HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 | 1 den | 5,59 | 1,60 | 0,0026 | 57,84 |
| | 1 týden | 4,24 | 1,46 | 0,0020 | 58,68 |
| | 3 týdny | 3,79 | 1,63 | 0,0019 | 75,99 |
| | 2 měsíce | 4,97 | 1,83 | 0,0029 | 76,45 |
| | 3,5 měsíce | 5,10 | 1,85 | 0,0029 | 67,21 |

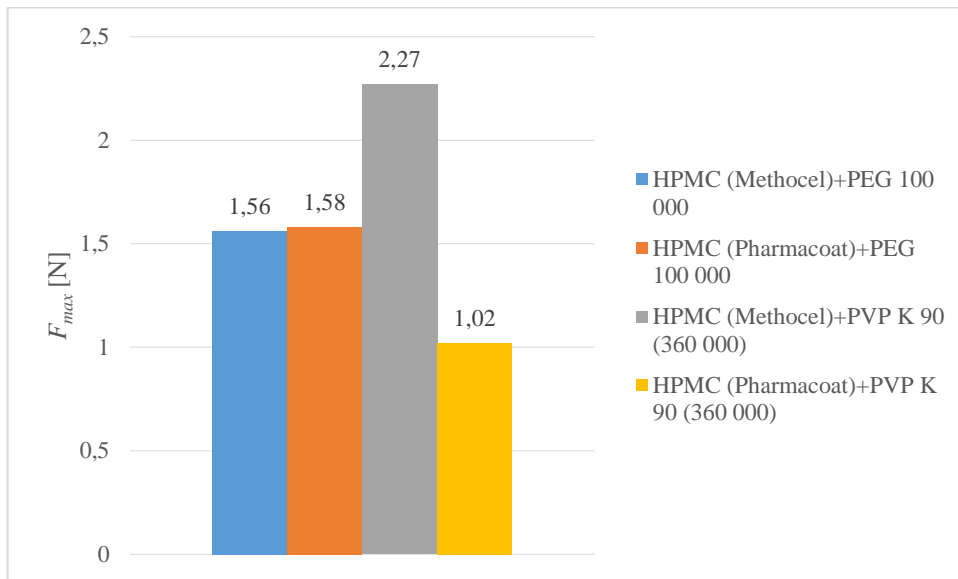
V tabulce 4.15 záměrně nebyly zahrnuty průměry pro HPMC+PVP K 90 (360 000) s HPMC od obou značek, jelikož jsme je měřili jen v jednom čase, proto jsou obsaženy v následující tabulce 4.16, kde jsou zprůměrovány hodnoty materiálů z předchozí tabulky. Průměry byly vytvořeny z toho důvodu, že když porovnáme výsledky z různých časů zvláknění, vychází nám podobné hodnoty až na malé odchylky. Na obrázcích 4.35 – 4.38 máme pro lepší přehlednost sloupcové grafy pro všechny materiály.

Tabulka 4.16: Celkové průměrné hodnoty pro všechny materiály

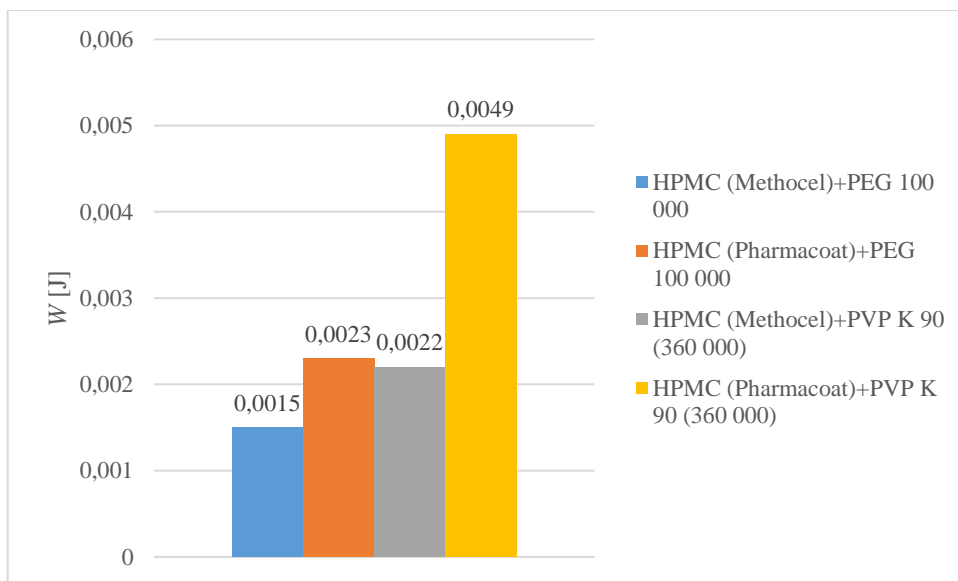
| Měřený materiál | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---|---------------|---------------|---------|-----------|
| HPMC (Methocel)+PEG 100 000 | 3,28 | 1,57 | 0,0015 | 101,07 |
| HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 | 4,74 | 1,67 | 0,0024 | 67,23 |
| HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) | 3,54 | 2,37 | 0,0025 | 91,10 |
| HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) | 15,76 | 1,02 | 0,0049 | 23,69 |



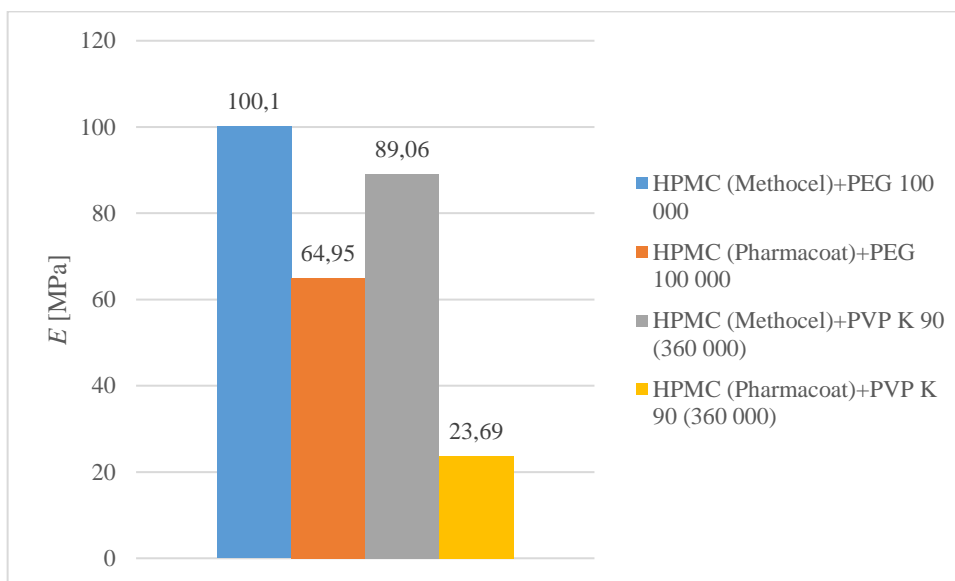
Obrázek 4.35: Sloupcový graf pro tažnost dosaženou při maximální síle



Obrázek 4.36: Sloupcový graf pro maximální dosaženou sílu



Obrázek 4.37: Sloupcový graf pro práci



Obrázek 4.38: Sloupcový graf pro Youngův modul pružnosti

Nyní je jednodušší porovnat dané materiály mezi sebou. Jestliže z tabulky 4.16 a z obrázků 4.35 – 4.38 porovnáme hodnoty materiálů HPMC (Methocel)+PEG 100 000 a HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, můžeme si všimnout, že maximální síla při přetrhu (F_{max}) je téměř stejná v obou případech. Co se týče práce (W), je u druhého materiálu (HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000) zhruba 1,5x vyšší oproti prvnímu materiálu (HPMC (Methocel)+PEG 100 000), což značí vyšší pevnost, jelikož je potřeba více práce k přetrhu materiálu. Modul pružnosti (E) má 1. materiál cca 1,5x vyšší oproti druhému, což znamená, že 2. materiál je 1,5x pružnější. Je však zajímavé, že tloušťku mají oba materiály téměř stejnou. Tažnost při maximální dosažené síle (A_{max}) je u 2. materiálu opět zhruba 1,5x vyšší.

Dále je porovnáván 3. (HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000)) a 4. (HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000)) materiál mezi sebou. F_{max} má 3. materiál dvojnásobný oproti 4. materiálu, naopak W je u 3. materiálu zhruba poloviční, což znamená, že 4. materiál je pevnější. Dále má 4. materiál 5x vyšší A_{max} . Jako poslední je tu porovnání E , kdy 3. materiál má E téměř čtyřnásobný, což znamená, že 4. materiál je 4x pružnější. Materiály mají opět téměř stejnou tloušťku.

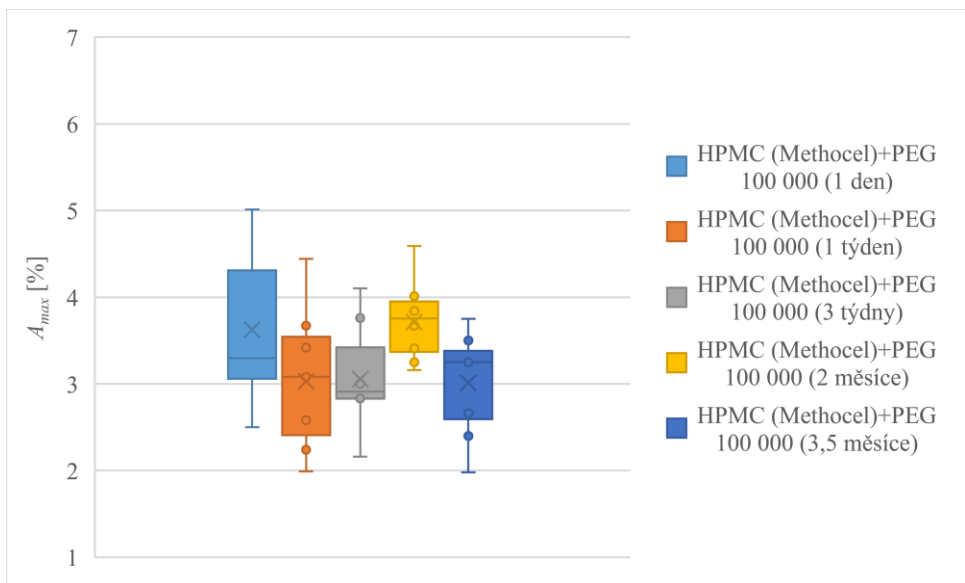
Porovnání výsledků je vloženo do tabulky 4.17, aby bylo přehlednější, jaký rozdíl je mezi HPMC značkou Methocel a Pharmacoat.

Tabulka 4.17: Porovnání hodnot (Methocel vs. Pharmacoat)

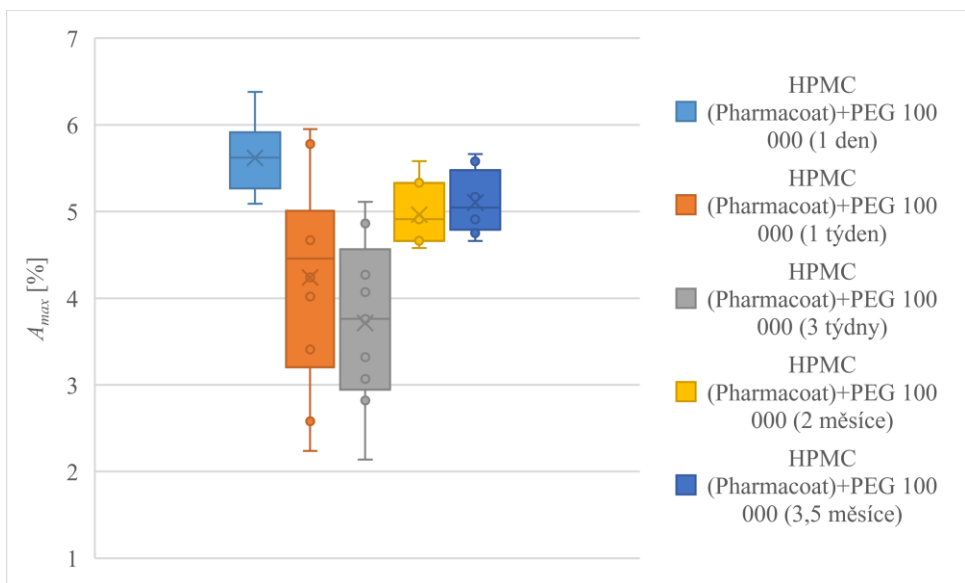
| Porovnávané materiály | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---|---------------|---------------|------------|------------|
| HPMC (Methocel)+PEG 100 000 oproti HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 | 1,5x nižší | stejně | 1,5x nižší | 1,5x vyšší |
| HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) oproti HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) | 5x nižší | 2x vyšší | 2x nižší | 4x vyšší |

Z této tabulky vyplývá, že HPMC značky Pharmacoat zvyšuje pružnost i pevnost materiálu (ovlivňuje mechanické vlastnosti více v kombinaci s PVP než s PEG).

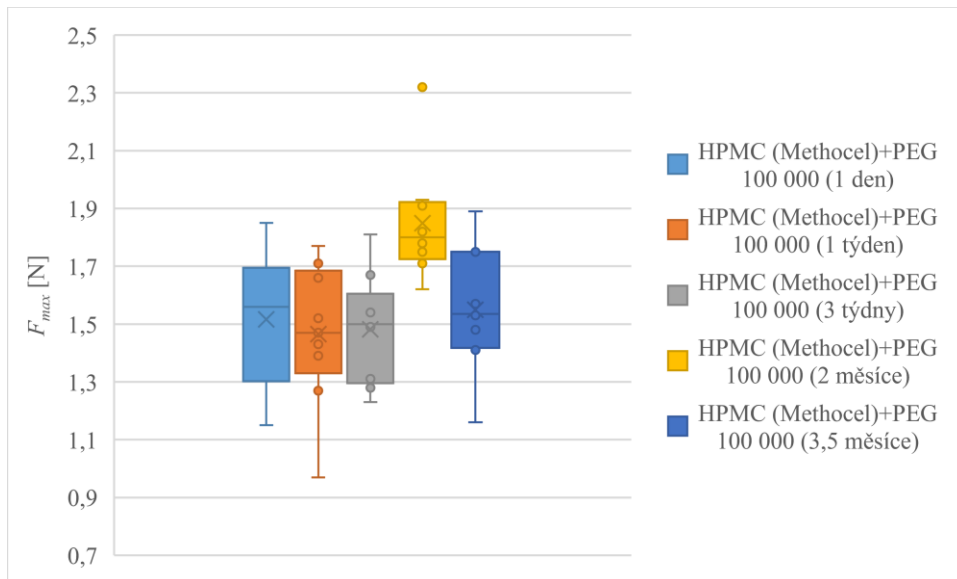
Nakonec byly vytvořeny krabicové grafy pro oba druhy materiálů v různých časech. Na obrázcích 4.39 a 4.40 jsou krabicové grafy v čase pro A_{max} [%]. Na obrázcích 4.41 a 4.42 jsou naopak krabicové grafy pro F_{max} [N] v čase. Obrázky 4.43 a 4.44 obsahují krabicové grafy pro W [J] v čase a na obrázcích 4.45 a 4.46 je tento typ grafů v čase pro E [MPa]. Z těchto obrázků (4.39 – 4.46) lze vidět změnu mechanických vlastností pro oba druhy materiálů v čase.



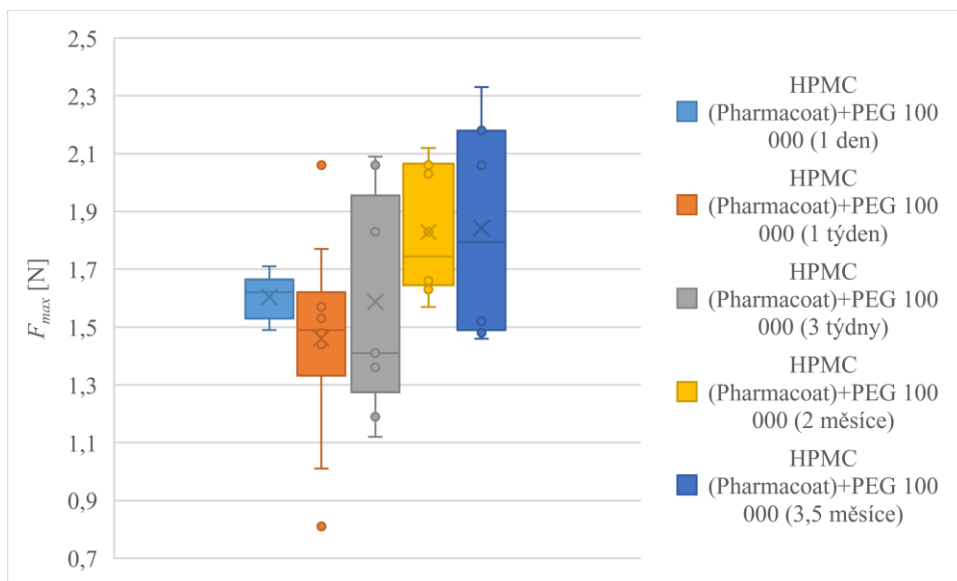
Obrázek 4.39: Krabicový graf pro tažnost při maximální dosažené síle v čase (Methocel)



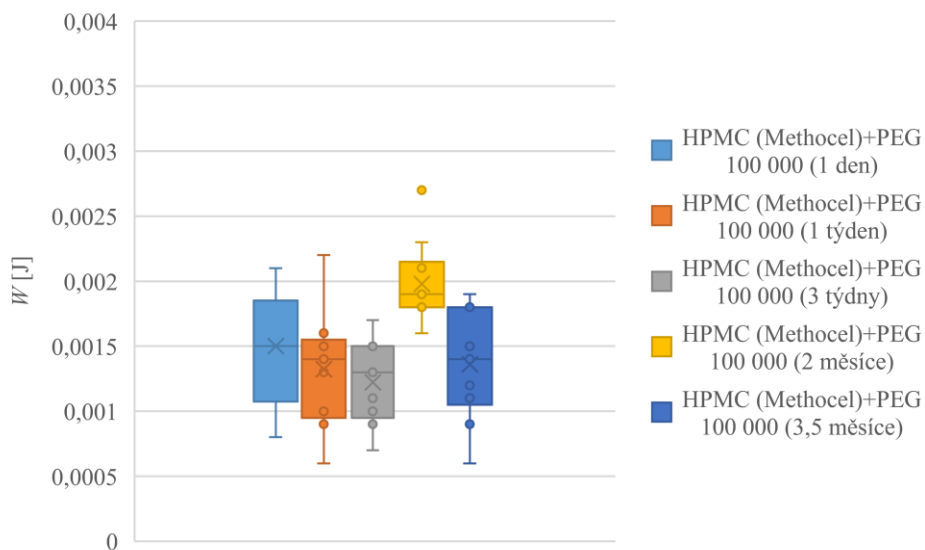
Obrázek 4.40: Krabicový graf pro tažnost při maximální dosažené síle v čase (Pharmacoat)



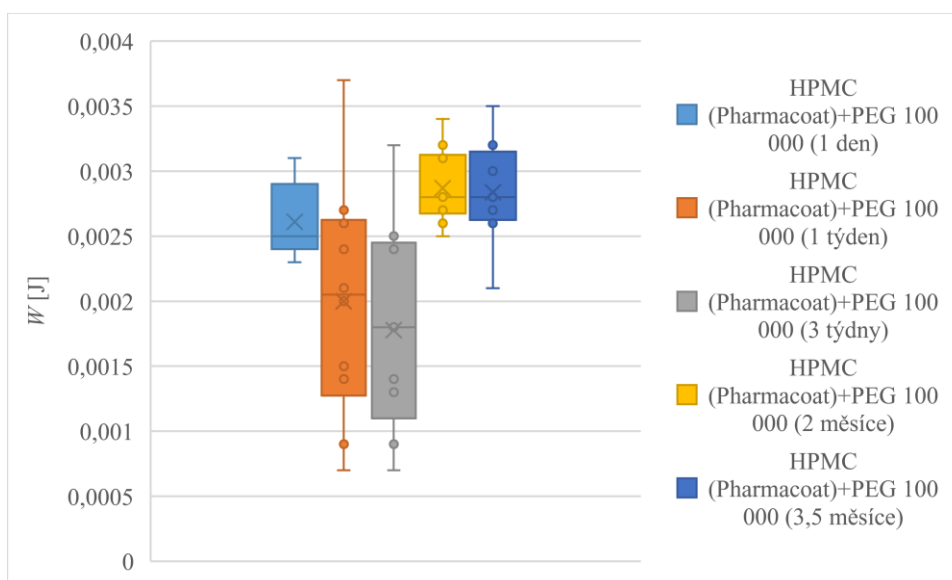
Obrázek 4.41: Krabicový graf maximální dosažené síly v čase (Methocel)



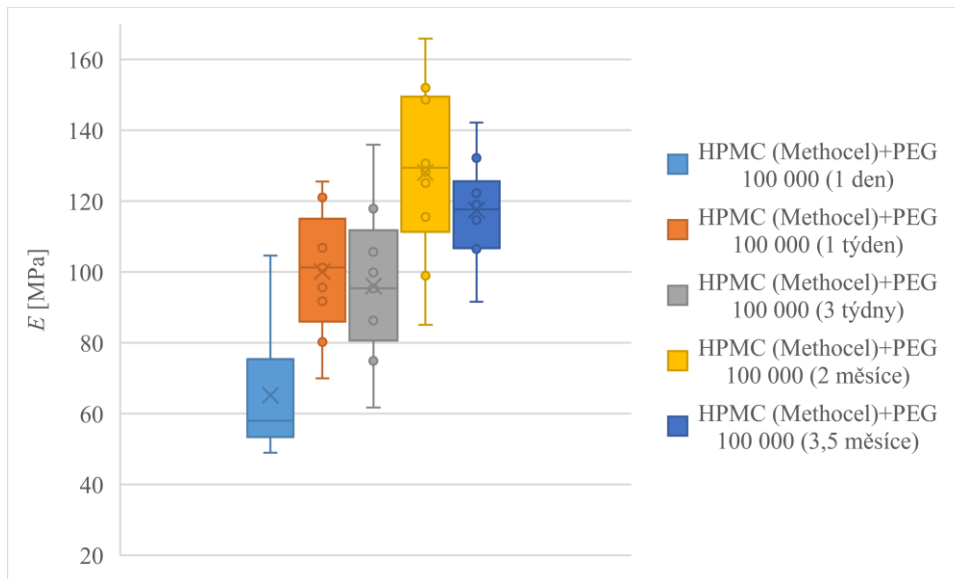
Obrázek 4.42: Krabicový graf maximální dosažené síly v čase (Pharmacoat)



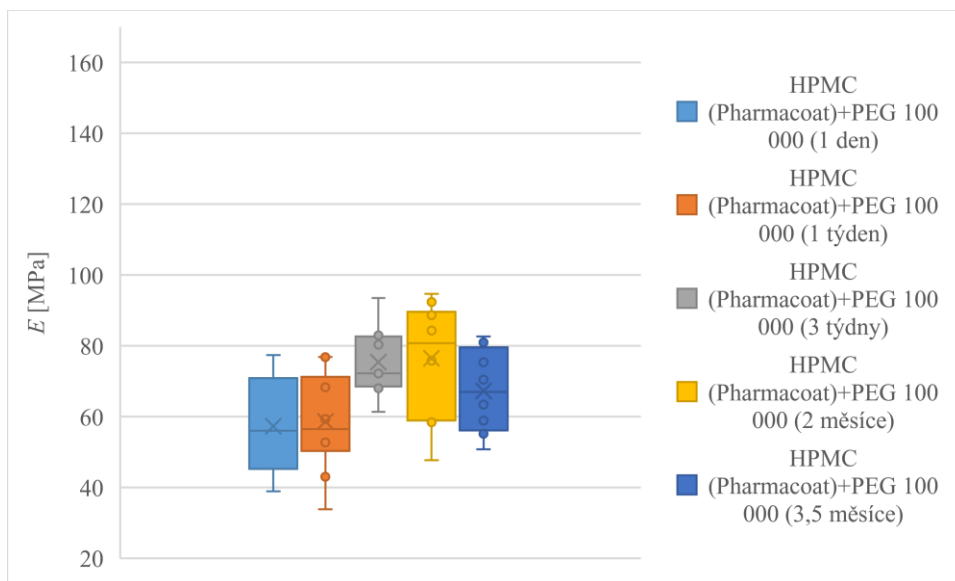
Obrázek 4.43: Krabicový graf práce v čase (Methocel)



Obrázek 4.44: Krabicový graf práce v čase (Pharmacoat)



Obrázek 4.45: Krabicový graf Youngova modulu pružnosti v čase (Methocel)

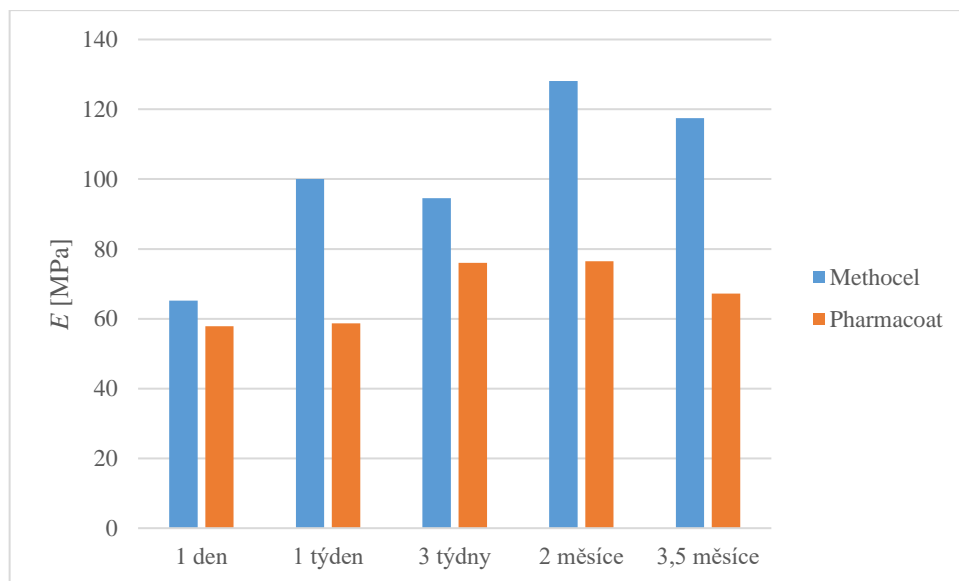


Obrázek 4.46: Krabicový graf Youngova modulu pružnosti v čase (Pharmacoat)

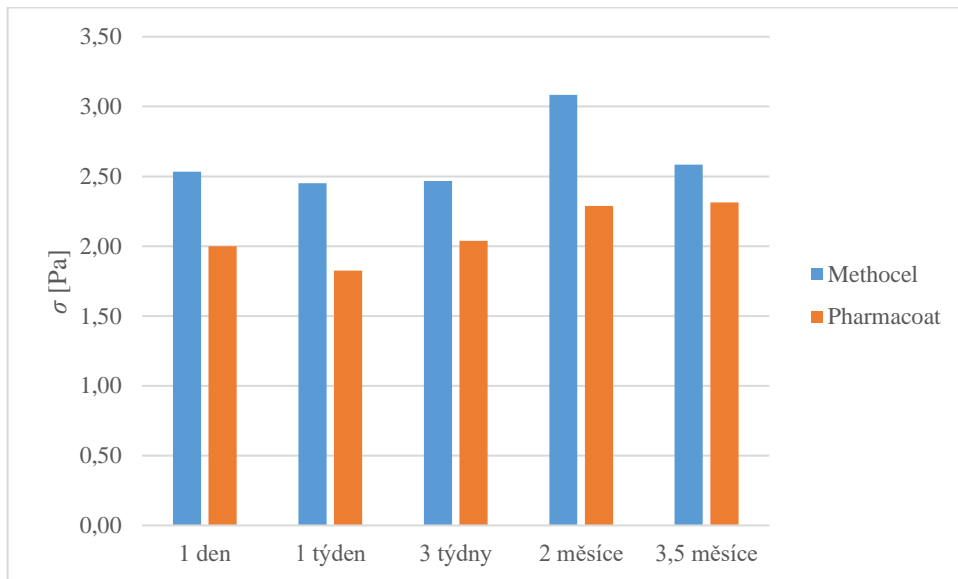
Z grafů je patrné, že A_{max} [%] v obou případech časem klesá, kdy u 1. materiálu (HPMC (Methocel)+PEG 100 000) k poklesu dochází pozvolně, avšak u 2. materiálu (HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000) je vidět značný výkyv na nižší hodnoty a opětovný nárůst. U F_{max} [N] dochází u 1. materiálu ke stabilizaci na podobných hodnotách a v případě 2. materiálu k pozvolnému nárůstu hodnot v čase. Dále, co se týče W [J], u 1. materiálu dochází časem k výkyvům a následně k poklesu, u 2. materiálu dochází též

k výkyvům, ale poté k nárůstu hodnot. U E [MPa] dochází časem u 1. materiálu k většímu nárůstu s drobnými výkyvy oproti 2. materiálu.

Na následujících obrázcích (4.47 a 4.48) jsou zobrazeny sloupcové grafy pro moduly pružnosti a napětí pro oba typy materiálu v daných časech. Tyto grafy byly vytvořeny z toho důvodu, že je v nich počítáno i s tloušťkou materiálu. Tím pádem může být potvrzeno či vyvráceno, zda tloušťka materiálu ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu.



Obrázek 4.47: Youngův modul pružnosti - porovnání (Methocel vs. Pharmacoat) v čase



Obrázek 4.48: Napětí - porovnání (Methocel vs. Pharmacoat) v čase

5. Závěr

Diplomová práce se zabývá zkoumáním termických a mechanických vlastností materiálů ze směsí HPMC s PEG a HPMC s PVP v různých časech od zvláknění. Je rozdělena na dva hlavní experimenty.

V 1. experimentu jsou porovnávány oba druhy materiálů mezi sebou s HPMC značky Methocel v časech 0,5 h, 2,5 h, 4,5 h, 6,5 h, 24 h, 1 týden a 23 dní po zvláknění.

2. experiment je zaměřen na materiál HPMC s PEG. V tomto případě jsou vytvořeny dvojice materiálů s HPMC značky Methocel a s HPMC značky Pharmacoat. Jednotlivé dvojice jsou opět porovnávány mezi sebou a také v časech 1 den, 1 týden, 3 týdny, 2 měsíce a 3,5 měsíců po zvláknění.

Nejprve byly měřeny termické vlastnosti. Lze konstatovat, že v případě obou experimentů se časem příliš nemění. V případě kombinace HPMC+PEG 100 000 v obou experimentech se na křivce zobrazuje mírný exotermní pík v oblasti okolo 180 °C. Lze se domnívat, že se jedná o jakýsi počátek štěpení řetězců.

K největším výkyvům dochází u prvních 4 měření (1. experiment), tedy v době od zvláknění do několika hodin (4. měření bylo 6 hodin po zvláknění), po 24 hodinách od zvláknění jsou teploty (tání, počátku štěpení řetězců) stabilizovány na určitou hodnotu. To může být způsobeno vlhkostí ve vzorku těsně po zvláknění, která se postupně odpařuje. Z tohoto důvodu by bylo vhodné nechat materiál alespoň 24 hodin ustálit, aby došlo ke stabilizaci termických vlastností.

Na závěr prvního experimentu na přístroji DSC byly vytvořeny bodové grafy ukazující množství spotřebovaného tepla v čase, které byly následně proloženy trendem, aby bylo zjištěno, zda trend stoupá, klesá nebo zda je konstantní. Se stoupající entalpií v čase totiž stoupá krystalický podíl. To značí, že časem materiál krystalizuje. V případě HPMC+PEG 100 000 je trend stoupající. U HPMC+PVP K 90 (360 000) trend stoupá jen velmi mírně, což je způsobeno kolísavými hodnotami. To potvrzuje amorfni charakter polymeru PVP.

2. experiment byl zaměřen na HPMC+PEG 100 000 z toho důvodu, že PEG je hojně používán jako podpurný polymer pro zvláknování. To znamená, že ho stačí přidat malé množství do směsi (např. s HPMC) a roztok se poté dobře zvláknuje. Mezi další

výhody patří cena a dostupnost tohoto polymeru. Oproti tomu je PVP nevýhodný z důvodů vysoké hygroskopicity, což způsobuje, že se špatně zvláknuje a vzniklá nanovláknenná vrstva je lepivá. Výsledný produkt se tedy špatně upravuje pro další použití.

Také v tomto experimentu byly vytvořeny bodové grafy se změnou entalpie v čase a s proloženou přímkou udávající trend. Bylo zjištěno, že materiál s HPMC značky Methocel (v obou experimentech) krystalizuje časem více než materiál s HPMC značky Pharmacoat.

Ve 2. experimentu tedy byly zvlákněny dvojice tohoto materiálu s HPMC značky Methocel a Pharmacoat v různých časech. Co se týče teplot v čase, nedochází zde k velkým změnám. Teplota tání je u obou materiálů téměř stejná, teplota počátku štěpení řetězců je u druhého materiálu (HPMC značky Pharmacoat) nepatrně nižší. Pro zajímavost bylo vytvořeno porovnání dvojice HPMC+PVP K 90 (360 000) s HPMC značky Methocel i Pharmacoat, avšak v tomto případě byly výsledky na DSC téměř stejné.

U měření mechanických vlastností byl v 1. experimentu zkoumán rozdíl mezi HPMC+PEG 100 000 a HPMC+PVP K 90 (360 000) v jednom čase, po 3,5 měsíci od zvláknění. Bylo zjištěno, že HPMC+PVP K 90 (360 000) je pevnější a pružnější. Po porovnání modulů pružnosti, které zohledňují i rozměr materiálu, lze konstatovat, že i bez ohledu na tloušťku je tento materiál pružnější, pevnější a houževnatější.

Ve druhém experimentu byl zkoumán rozdíl vlivu HPMC od obou značek na mechanické vlastnosti HPMC+PEG 100 000, dále bylo pro zajímavost vytvořeno stejné porovnání s PVP v jednom čase.

Bylo zjištěno, že materiál s HPMC značky Pharmacoat má lepší mechanické vlastnosti (vyšší pružnost a pevnost). Dále bylo zkoumáno, jak se mění oba typy materiálů v čase pomocí krabicových grafů. I v tomto případě se ukázalo, že materiál s HPMC značky Pharmacoat se jeví vhodnější, jelikož je stabilnější v čase. Nakonec byly vytvořeny sloupcové grafy obou materiálů v čase pro modul pružnosti a napětí z toho důvodu, že modul i napětí započítávají do výsledků i tloušťku materiálu, tím pádem jednotlivé tloušťky neovlivňují výsledky. Z grafů lze tedy konstatovat, že po prvním dnu jsou moduly pružnosti obou materiálů podobné, ale časem u 1. materiálu (HPMC značky

Methocel) stoupá a u 2. materiálu (HPMC značky Pharmacoat) je stabilní. U napětí naopak dochází ke stabilizaci až u posledního měření (po 3,5 měsíci).

Ve směsi HPMC+PVP K 90 (360 000) je znatelnější rozdíl mezi HPMC obou značek. HPMC značky Pharmacoat v tomto případě výrazně zlepšuje mechanické vlastnosti materiálu.

Jelikož má být materiál použit jako *drug delivery system*, je žádoucí, aby nedocházelo k výrazným změnám termických a mechanických vlastností a tím pádem byla trvanlivost a odolnost (z důvodu adjustace před vydáním do prodeje, např. stříhání materiálu, balení apod.) u tohoto materiálu co nejvyšší. Tuto podmínku více splňuje použití HPMC značky Pharmacoat.

6. Použitá literatura

- [1] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, a L. Stryer, Biochemistry. New York: WH Freeman, 2002.
- [2] H. Kuhn, H.-D. Försterling, a D. H. Waldeck, Principles of physical chemistry. John Wiley & Sons, 2009.
- [3] J. Vaníček, „Metody termické analýzy: Struktura a fázové chování polymerů“, Katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec, [Online]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/course/view.php?id=5763>.
- [4] J. W. Mullin, Crystallization. Elsevier, 2001.
- [5] I. K. Smatanová, „Crystallization of biological macromolecules“, Materials Structure, roč. 9, č. 1, s. 14–15, 2002.
- [6] C. A. Daniels, Polymers: structure and properties. CRC Press, 1989.
- [7] P. Štarha a Z. Trávníček, „Termická analýza“, Univerzita Olomouc, 2011.
- [8] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, a J. Tucker, „Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate“, The journal of physical chemistry, roč. 78, č. 26, s. 2673–2677, 1974.
- [9] J. S. Langer, „Theories of glass formation and the glass transition“, Reports on Progress in Physics, roč. 77, č. 4, s. 042501, 2014.
- [10] K. Ueberreiter a J. Naghizadeh, „Thermal diffusivity of polymers“, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, roč. 250, č. 10, s. 927–931, 1972.
- [11] J. Ulrich a T. Stelzer, „Crystallization“, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, s. 1–63, 2000.
- [12] „Fyzika polymerů: Studium kinetiky krystalizace polymerů“, Ústav fyziky a materiálového inženýrství, FT, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, [Online]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf.
- [13] A. L. Kitaigorodsky, Molecular crystals and molecules, roč. 29. Elsevier, 2012.

- [14] D. Lukáš, N. Asatiani, V. Jenčová, E. Košťáková, a P. Mikeš, Fyzika polymerů. 2018.
- [15] V. Ducháček a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006.
- [16] T. P. Nevell a S. H. Zeronian, „Cellulose chemistry and its applications“, 1985.
- [17] B. Matouš, Základy lékařské chemie a biochemie. Praha: Galén, 2010.
- [18] R. F. Landel a L. E. Nielsen, Mechanical properties of polymers and composites. CRC press, 1993.
- [19] W. N. dos Santos, „Thermal properties of polymers by non-steady-state techniques“, Polymer Testing, roč. 26, č. 4, s. 556–566, 2007.
- [20] P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. Poon, a M. E. Cates, „Hard spheres: crystallization and glass formation“, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, roč. 367, č. 1909, s. 4993–5011, 2009.
- [21] J. J. De Yoreo a P. G. Vekilov, „Principles of crystal nucleation and growth“, Reviews in mineralogy and geochemistry, roč. 54, č. 1, s. 57–93, 2003.
- [22] I. V. Markov, Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy. World scientific, 2016.
- [23] A. Keller, „The morphology of crystalline polymers“, Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, roč. 34, č. 1, s. 1–28, 1959.
- [24] I. M. Hodge, „Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials“, Journal of Non-Crystalline Solids, roč. 169, č. 3, s. 211–266, 1994.
- [25] J. Chen, S. K. Spear, J. G. Huddleston, a R. D. Rogers, „Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media“, Green Chemistry, roč. 7, č. 2, s. 64–82, 2005.
- [26] D. A. Yu Zhanga, W. Songa, Y. Pardo, Q. Liu, a M. Ma, „Designing high-water-content and resilient PEG-based hydrogels“.

- [27] A. A. D'souza a R. Shegokar, „Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications", *Expert opinion on drug delivery*, roč. 13, č. 9, s. 1257–1275, 2016.
- [28] J. al Kahovec, R. B. Fox, a K. Hatada, „Nomenclature of regular single-strand organic polymers (IUPAC Recommendations 2002)", *Pure and Applied Chemistry*, roč. 74, č. 10, s. 1921–1956, 2002.
- [29] „Final Report on the Safety Assessment of PEG-2, -3, -5, -10, -15, and -20 Cocamine", *Int. J. of Toxicology*, roč. 18, č. 3, s. 43–50, dub. 1999, doi: 10.1080/109158199225620.
- [30] V. O. Sheftel, *Indirect food additives and polymers: migration and toxicology*. CRC Press, 2000.
- [31] M. Marciniak, M. J. Lage, R. P. Landbloom, E. Dunayevich, a L. Bowman, „Medical and productivity costs of anxiety disorders: case control study", *Depression and anxiety*, roč. 19, č. 2, s. 112–120, 2004.
- [32] D. Liu, F. Yang, F. Xiong, a N. Gu, „The smart drug delivery system and its clinical potential", *Theranostics*, roč. 6, č. 9, s. 1306, 2016.
- [33] J. T. Huckaby a S. K. Lai, „PEGylation for enhancing nanoparticle diffusion in mucus", *Advanced drug delivery reviews*, roč. 124, s. 125–139, 2018.
- [34] D. L. Ho, B. Hammouda, a S. R. Kline, „Clustering of poly (ethylene oxide) in water revisited", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, roč. 41, č. 1, s. 135–138, 2003.
- [35] K. M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, a S. E. Skrabalak, „Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis", *Dalton Transactions*, roč. 44, č. 41, s. 17883–17905, 2015.
- [36] F. Haaf, A. Sanner, a F. Straub, „Polymers of N-vinylpyrrolidone: synthesis, characterization and uses", *Polymer Journal*, roč. 17, č. 1, s. 143–152, 1985.
- [37] C. Wohlfarth, M. D. Lechner, H. Landolt, R. Börnstein, a W. Martienssen, *Numerical data and functional relationships in science and technology: new series. Group 8 Vol. 6 Subvol. D Pt. 2: Advanced materials and technologies Polymers*

Polymer solutions Physical properties and their relations I (thermodynamic properties: PVT-Data and miscellaneous properties of polymer solutions). Berlin: Springer, 2010.

[38] L. Sapir, C. B. Stanley, a D. Harries, „Properties of polyvinylpyrrolidone in a deep eutectic solvent", The Journal of Physical Chemistry A, roč. 120, č. 19, s. 3253–3259, 2016.

[39] G. Song et al., „Strong Fluorescence of Poly (N-vinylpyrrolidone) and Its Oxidized Hydrolyzate", Macromolecular rapid communications, roč. 36, č. 3, s. 278–285, 2015.

[40] V. Bühler, Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals: povidone, crospovidone, and copovidone. Berlin ; New York: Springer, 2005.

[41] J. Langgartner, H.-J. Linde, N. Lehn, M. Reng, J. Schölmerich, a T. Glück, „Combined skin disinfection with chlorhexidine/propanol and aqueous povidone-iodine reduces bacterial colonisation of central venous catheters", Intensive care medicine, roč. 30, č. 6, s. 1081–1088, 2004.

[42] S. K. Das, S. K. Saha, A. Das, A. K. Halder, S. N. Banerjee, a M. Chakraborty, „A study of comparison of efficacy and safety of talc and povidone iodine for pleurodesis of malignant pleural effusions.", Journal of the Indian Medical Association, roč. 106, č. 9, s. 589, 2008.

[43] C. S. A. Musgrave a F. Fang, „Contact lens materials: a materials science perspective", Materials, roč. 12, č. 2, s. 261, 2019.

[44] B. Kırıcı a A. Güner, „Effect of phenolic cosolutes on the main parameters, phase separation and theta temperature of dilute aqueous poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) solutions", European polymer journal, roč. 37, č. 2, s. 361–365, 2001.

[45] D. J. de Silva a J. M. Olver, „Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) lubricant facilitates insertion of porous spherical orbital implants", Ophthalmic Plastic & Reconstructive Surgery, roč. 21, č. 4, s. 301–302, 2005.

[46] R. O. Williams, M. A. Sykora, a V. Mahaguna, „Method to recover a lipophilic drug from hydroxypropyl methylcellulose matrix tablets", Aaps Pharmscitech, roč. 2, č. 2, s. 29–37, 2001.

- [47] C. Bilbao-Sainz, J. Bras, T. Williams, T. Sénechal, a W. Orts, „HPMC reinforced with different cellulose nano-particles", *Carbohydrate polymers*, roč. 86, č. 4, s. 1549–1557, 2011.
- [48] Bajwa, G. S., Sammon, C., Timmins, P., & Melia, C. D., Molecular and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose solutions during the sol: gel transition. *Polymer*, 2009.
- [49] A. Nokhodchi, S. Raja, P. Patel, a K. Asare-Addo, „The role of oral controlled release matrix tablets in drug delivery systems", *BioImpacts: BI*, roč. 2, č. 4, s. 175, 2012.
- [50] R. Vasita a D. S. Katti, „Nanofibers and their applications in tissue engineering", *Int J Nanomedicine*, roč. 1, č. 1, s. 15–30, 2006, doi: 10.2147/nano.2006.1.1.15.
- [51] S. Ramakrishna, Ed., *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Hackensack, NJ: World Scientific, 2005.
- [52] G. Bhat, Ed., *Structure and properties of high-performance fibers*. Place of publication not identified: Woodhead, 2017.
- [53] D. W. Schubert, „Revealing Novel Power Laws and Quantization in Electrospinning Considering Jet Splitting—Toward Predicting Fiber Diameter and Its Distribution", *Macromol. Theory Simul.*, roč. 28, č. 4, s. 1900006, čvc. 2019, doi: 10.1002/mats.201900006.
- [54] G. C. Rutledge a S. V. Fridrikh, „Formation of fibers by electrospinning", *Advanced drug delivery reviews*, roč. 59, č. 14, s. 1384–1391, 2007.
- [55] A. Ziabicki, *Fundamentals of fibre formation: the science of fibre spinning and drawing*. London; New York: Wiley, 1976.
- [56] D. Li a Y. Xia, „Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?", *Adv. Mater.*, roč. 16, č. 14, s. 1151–1170, čvc. 2004, doi: 10.1002/adma.200400719.
- [57] J. Vaniček, „Metody termické analýzy: Teorie termických metod", *Katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec*, [Online]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/course/view.php?id=5763>.
- [58] R. Speyer, *Thermal analysis of materials*. CRC press, 1993.

- [59] F. Paulik, J. Paulik, a L. Erdey, „Derivatography A complex method in thermal analysis", *Talanta*, roč. 13, č. 10, s. 1405–1430, říj. 1966, doi: 10.1016/0039-9140(66)80083-8.
- [60] J. Vaníček, „Metody termické analýzy: Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanovací kalorimetrie (DSC)", Katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec, [Online]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/course/view.php?id=5763>.
- [61] P. Štarha, „Termická analýza", Katedra anorganické chemie, přírodovědná fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, [Online]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/30/termicka_analyza_1.pdf.
- [62] P. Vass et al., „Scale-up of electrospinning technology: Applications in the pharmaceutical industry", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, roč. 12, č. 4, s. e1611, 2020.
- [63] R. Kellner, „Education of analytical chemists in Europe. The WPAC Eurocurriculum on analytical chemistry", *Analytical Chemistry*, roč. 66, č. 2, s. 98A-101A, 1994.

Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 2.1: Struktura semikrystalického polymeru, [převzato z https://publi.cz/books/180/03.html] | 14 |
| Obrázek 2.2: Teplota skelného přechodu (amorfní polymer) | 15 |
| Obrázek 2.3: Hystereze | 20 |
| Obrázek 2.4: Proces tvorby krystalů | 22 |
| Obrázek 2.5: Fibrila, [převzato z přednášek Vysoce funkční textilie, FT TUL, 2018] | 26 |
| Obrázek 2.6: Lamela, [převzato z přednášek Vysoce funkční textilie, FT TUL, 2018] | 26 |
| Obrázek 2.7: Dendritický sférolit (A) a sférolit (B), [převzato z přednášek Vlastnosti vláken, FT TUL] | 26 |
| Obrázek 2.8: Strukturní vzorec polyethylenglykolu | 28 |
| Obrázek 2.9: Strukturní vzorec polyvinylpyrrolidonu | 29 |
| Obrázek 2.10: Klubko vs. globule | 31 |
| Obrázek 2.11: Strukturní vzorec hydroxypropylmethylcelulózy | 31 |
| Obrázek 2.12: Způsob výroby nanovláken na přístroji Nanospider | 35 |
| Obrázek 3.1: Snímek HPMC (Methocel)+PEG 100 000 z elektronového mikroskopu, přiblížení 5000x | 41 |
| Obrázek 3.2: Snímek HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) z elektronového mikroskopu, přiblížení 5000x | 42 |
| Obrázek 3.3: Snímek HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 z elektronového mikroskopu, přiblížení 5000x | 44 |
| Obrázek 3.4: Snímek HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) z elektronového mikroskopu, přiblížení 5000x | 45 |
| Obrázek 3.5: Fotografie přístroje Nanospider | 49 |
| Obrázek 3.6: Fotografie přístroje Nanospider v průběhu zvlákňování | 49 |
| Obrázek 3.7: Křivka DSC s kompenzací tepelného toku | 52 |
| Obrázek 3.8: Schéma DSC s kompenzací tepelného toku, [převzato z přednášek Metody termické analýzy, FT TUL] | 53 |

| | |
|--|----|
| Obrázek 3.9: Fotografie přístroje DSC s kompenzací tepelného toku v průběhu měření | 55 |
| Obrázek 3.10: Fotografie trhacího přístroje LabTest 2.010 | 56 |
| Obrázek 3.11: Popis tahové křivky | 58 |
| Obrázek 3.12: Přístroj LabTest 2.010 v průběhu měření | 59 |
| Obrázek 4.1: Popis křivky DSC | 61 |
| Obrázek 4.2: HPMC+PEG 100 000, měření bezprostředně po zvláknění | 62 |
| Obrázek 4.3: HPMC+PEG 100 000, všechna měření | 63 |
| Obrázek 4.4: Změna teploty tání HPMC+PEG 100 000 v čase (0,5 h–552 h) | 65 |
| Obrázek 4.5: Detail grafu z obrázku 4.4 | 65 |
| Obrázek 4.6: Změna teploty počátku štěpení řetězců HPMC+PEG 100 000 v čase (0,5 h-24 h) | 66 |
| Obrázek 4.7: Entalpie, HPMC+PEG 100 000 | 67 |
| Obrázek 4.8: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření bezprostředně po zvláknění | 68 |
| Obrázek 4.9: HPMC+PVP K 90 (360 000), všechna měření | 69 |
| Obrázek 4.10: Změna teploty tání HPMC+PVP K 90 (360 000) v čase (0,5 h-24 h) | 71 |
| Obrázek 4.11: Entalpie, HPMC+PVP K 90 (360 000) | 71 |
| Obrázek 4.12: HPMC (Methocel)+PEG 100 000, 1 den po zvláknění | 74 |
| Obrázek 4.13: HPMC (Methocel)+PEG 100 000, všechna měření | 75 |
| Obrázek 4.14: Změna teploty tání HPMC (Methocel)+PEG 100 000 v čase (1-105 dní) | 77 |
| Obrázek 4.15: Změna teploty počátku štěpení řetězců HPMC (Methocel)+PEG 100 000 v čase (1-105 dní) | 77 |
| Obrázek 4.16: Entalpie, HPMC (Methocel)+PEG 100 000 | 78 |
| Obrázek 4.17: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 1 den po zvláknění | 79 |
| Obrázek 4.18: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, všechna měření | 80 |

| | |
|--|-----|
| Obrázek 4.19: Změna teploty tání HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 v čase (1-105 dní) | 82 |
| Obrázek 4.20: Změna teploty počátku štěpení řetězců HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 v čase (1-105 dní) | 82 |
| Obrázek 4.21: Entalpie, HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 | 83 |
| Obrázek 4.22: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 1 den po zvláknění | 84 |
| Obrázek 4.23: Změna teploty tání v čase u HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 | 85 |
| Obrázek 4.24: Změna teploty počátku štěpení řetězců v čase u HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 | 85 |
| Obrázek 4.25: HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000), 3,5 měsíce po zvláknění | 86 |
| Obrázek 4.26: Porovnání dvojic HPMC+PEG 100 000 a HPMC+PVP K 90 (360 000) s HPMC značky Methocel a Pharmacoat | 87 |
| Obrázek 4.27: HPMC+PEG 100 000, podélný směr | 90 |
| Obrázek 4.28: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr | 93 |
| Obrázek 4.29: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr | 94 |
| Obrázek 4.30: HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr | 96 |
| Obrázek 4.31: Průběh tažnosti při maximální dosažené síle v čase | 98 |
| Obrázek 4.32: Průběh maximální dosažené síly v čase | 98 |
| Obrázek 4.33: Průběh práce v čase | 99 |
| Obrázek 4.34: Průběh Youngova modulu pružnosti v čase | 99 |
| Obrázek 4.35: Sloupcový graf pro tažnost dosaženou při maximální síle | 101 |
| Obrázek 4.36: Sloupcový graf pro maximální dosaženou sílu | 102 |
| Obrázek 4.37: Sloupcový graf pro práci | 102 |
| Obrázek 4.38: Sloupcový graf pro Youngův modul pružnosti | 103 |
| Obrázek 4.39: Krabicový graf pro tažnost při maximální dosažené síle v čase (Methocel) | 105 |

| | |
|--|-----|
| Obrázek 4.40: Krabicový graf pro tažnost při maximální dosažené síle v čase (Pharmacoat) | 105 |
| Obrázek 4.41: Krabicový graf maximální dosažené síly v čase (Methocel) | 106 |
| Obrázek 4.42: Krabicový graf maximální dosažené síly v čase (Pharmacoat) | 106 |
| Obrázek 4.43: Krabicový graf práce v čase (Methocel) | 107 |
| Obrázek 4.44: Krabicový graf práce v čase (Pharmacoat) | 107 |
| Obrázek 4.45: Krabicový graf Youngova modulu pružnosti v čase (Methocel) | 108 |
| Obrázek 4.46: Krabicový graf Youngova modulu pružnosti v čase (Pharmacoat) | 108 |
| Obrázek 4.47: Youngův modul pružnosti - porovnání (Methocel vs. Pharmacoat) v čase | 109 |
| Obrázek 4.48: Napětí - porovnání (Methocel vs. Pharmacoat) v čase | 110 |

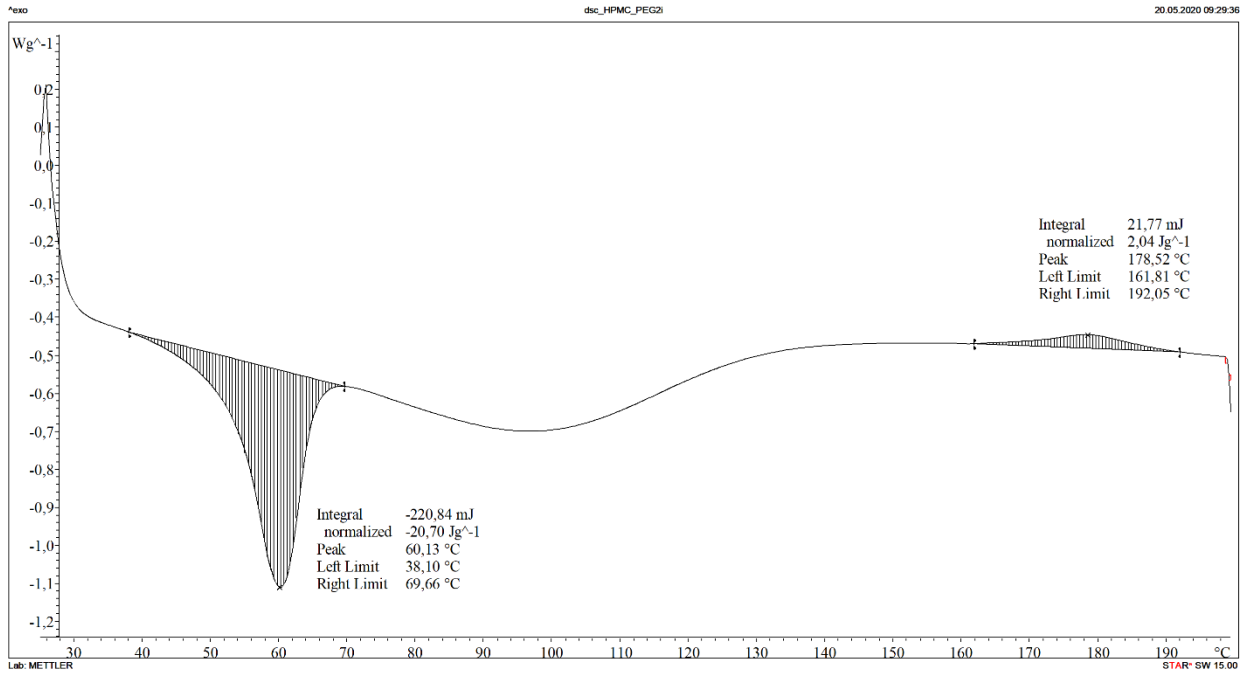
Seznam tabulek

| | |
|--|----|
| Tabulka 2.1: Metody tvorby nanovláken | 33 |
| Tabulka 2.2: Metody termické analýzy I, [převzato z přednášek Metody termické analýzy, FT TUL] | 38 |
| Tabulka 2.3: Metody termické analýzy II, [převzato z přednášek Metody termické analýzy, FT TUL] | 39 |
| Tabulka 3.1: Složení roztoků použitých ke zvláknění obou materiálů (experiment č. 1) | 42 |
| Tabulka 3.2: Složení roztoků použitých ke zvláknění všech materiálů (experiment č. 2) | 46 |
| Tabulka 3.3: Průměry vláken všech materiálů | 47 |
| Tabulka 3.4: Nastavení přístroje Nanospider | 50 |
| Tabulka 4.1: Hodnoty teplot tání, teplot počátku štěpení řetězců a entalpie (tání) HPMC+PEG 100 000 naměřené v různých časech od zvláknění | 64 |
| Tabulka 4.2: Hodnoty teplot tání, teplot krystalizace a entalpie (tání) HPMC+PVP K 90 (360 000) naměřené v různých časech od zvláknění | 70 |
| Tabulka 4.3: Hodnoty teplot počátku štěpení řetězců, teplot tání a entalpie (tání) pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 v různých časech od zvláknění | 76 |
| Tabulka 4.4: Hodnoty teplot počátku štěpení řetězců, teplot tání a entalpie (tání) pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 v různých časech od zvláknění | 81 |
| Tabulka 4.5: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC+PEG 100 000, podélný směr | 89 |
| Tabulka 4.6: Statistické údaje pro HPMC+PEG 100 000, podélný směr | 89 |
| Tabulka 4.7: Porovnání hodnot HPMC+PEG 100 000 vs. HPMC+PVP K 90 (360 000) | 91 |
| Tabulka 4.8: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr | 92 |
| Tabulka 4.9: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr | 92 |
| Tabulka 4.10: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr | 93 |
| Tabulka 4.11: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, podélný směr | 94 |

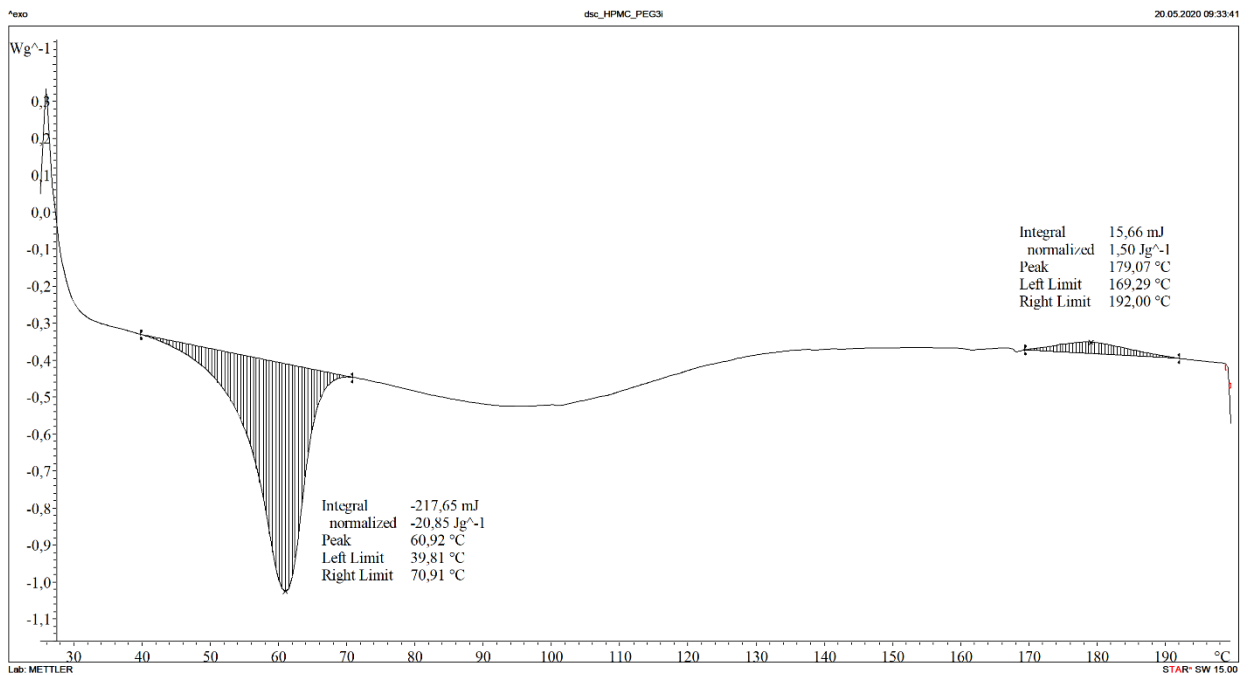
| | |
|---|-----|
| Tabulka 4.12: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr | 95 |
| Tabulka 4.13: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr | 95 |
| Tabulka 4.14: Průměrné hodnoty pro všechny materiály | 97 |
| Tabulka 4.15: Průměrné hodnoty příčného a podélného směru pro materiály HPMC+PEG 100 000 od obou značek | 100 |
| Tabulka 4.16: Celkové průměrné hodnoty pro všechny materiály | 101 |
| Tabulka 4.17: Porovnání hodnot (Methocel vs. Pharmacoat) | 104 |

Příloha 1

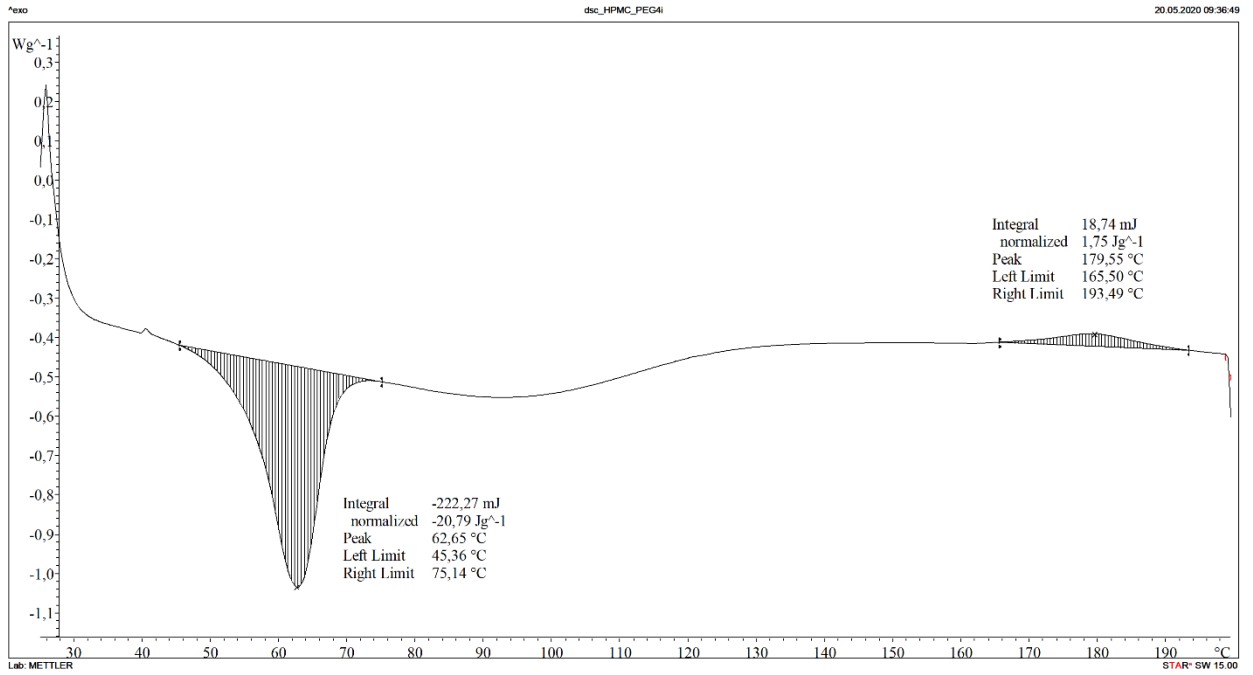
Vyhodnocené DSC analýzy



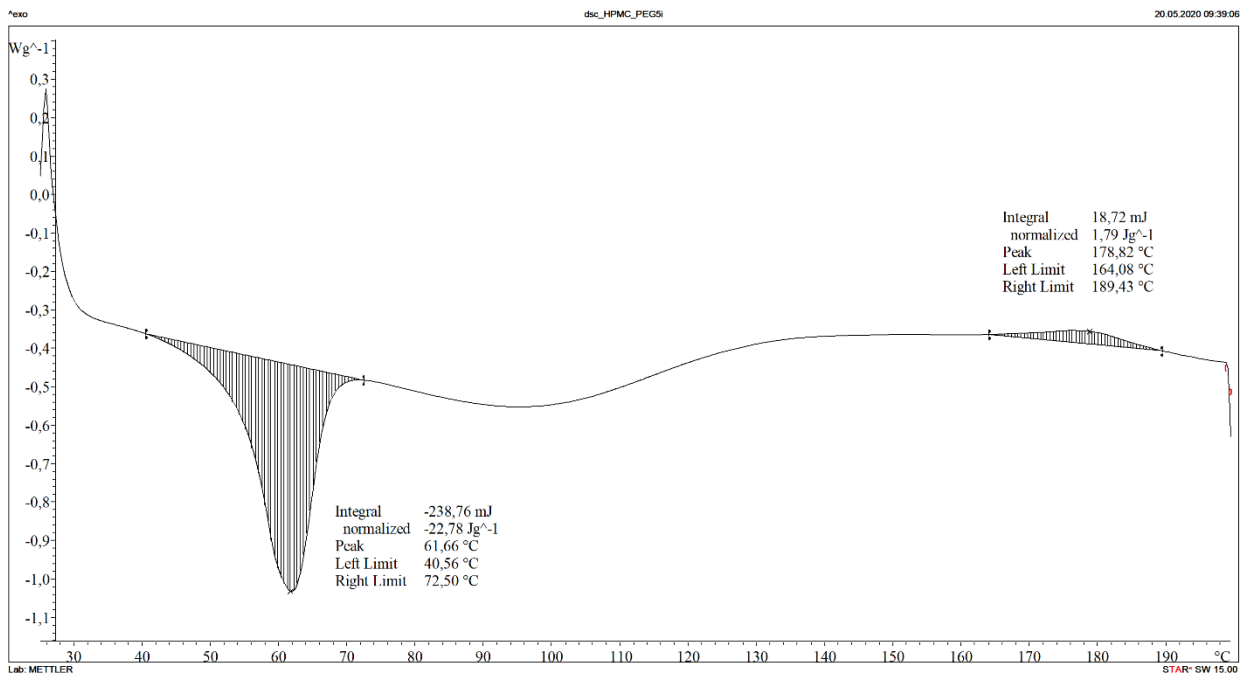
Obrázek P1.1: HPMC+PEG 100 000, měření po 2,5 h



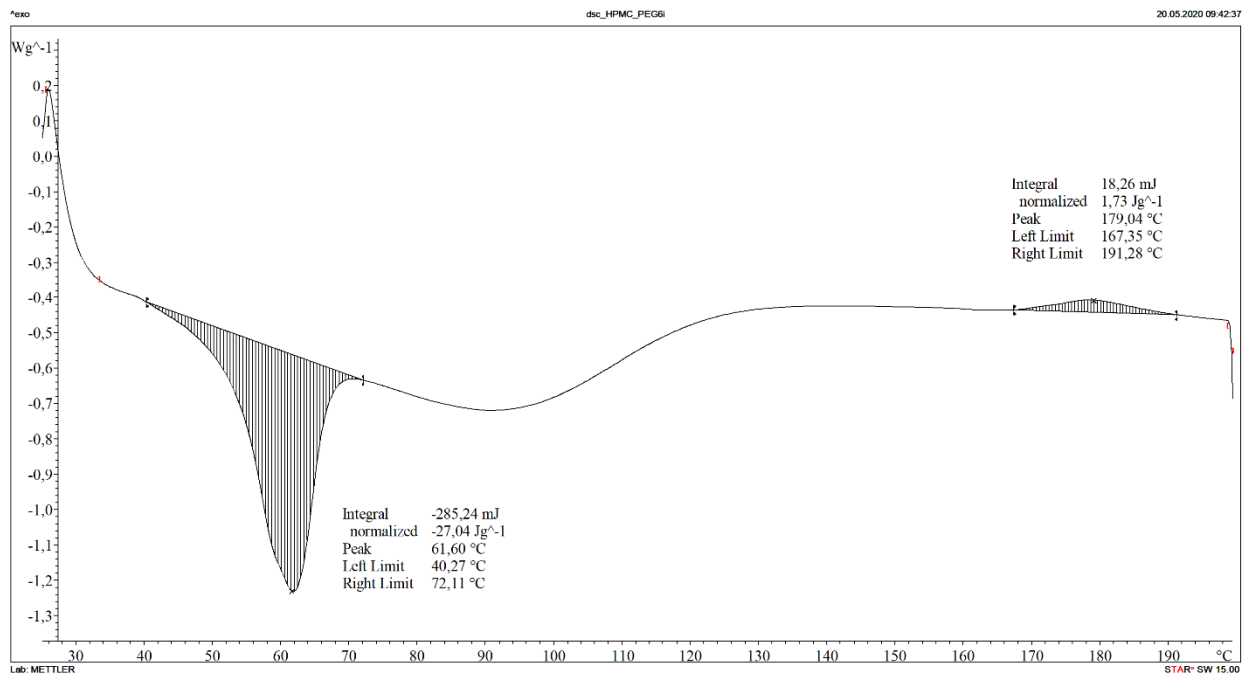
Obrázek P1.2: HPMC+PEG 100 000, měření po 4,5 h



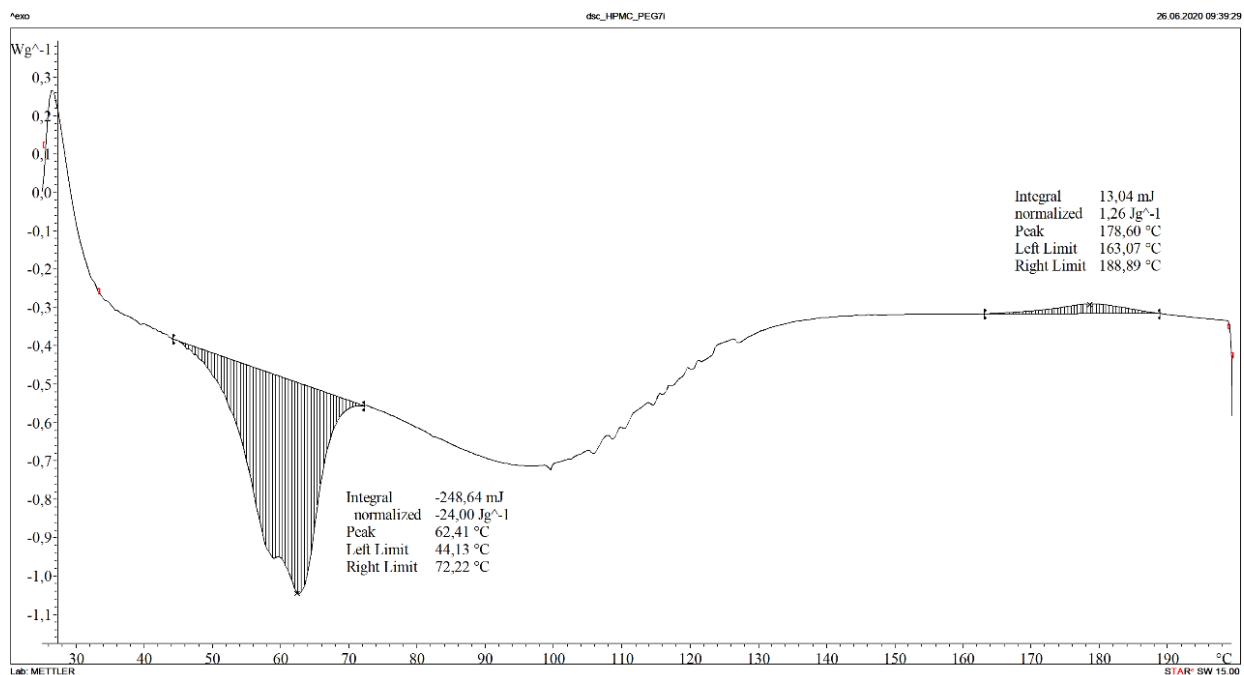
Obrázek P1.3: HPMC+PEG 100 000, měření po 6,5 h



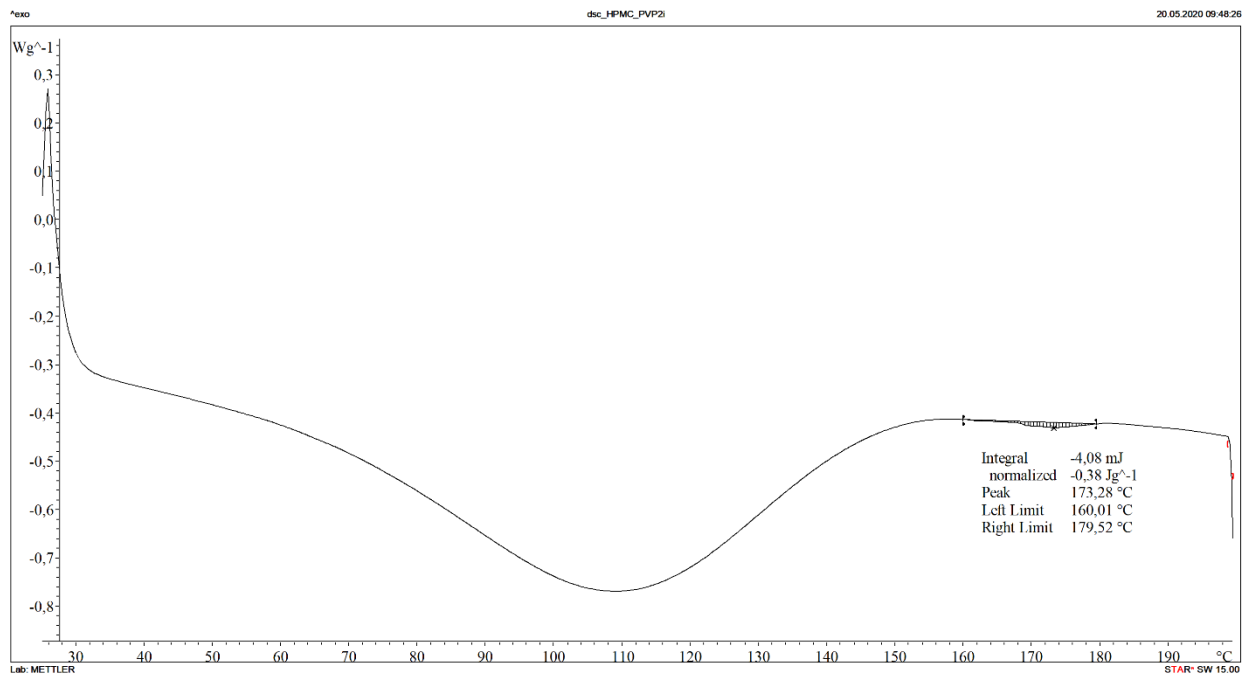
Obrázek P1.4: HPMC+PEG 100 000, měření po 24 h



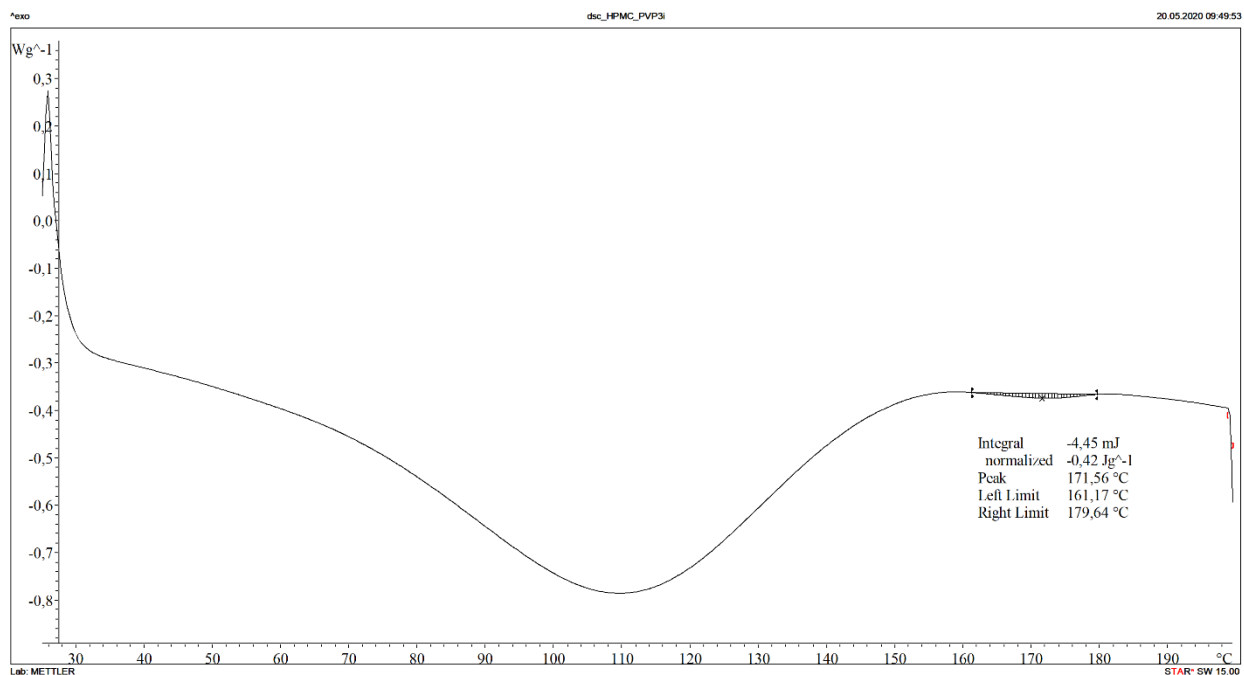
Obrázek P1.5: HPMC+PEG 100 000, měření po týdnu



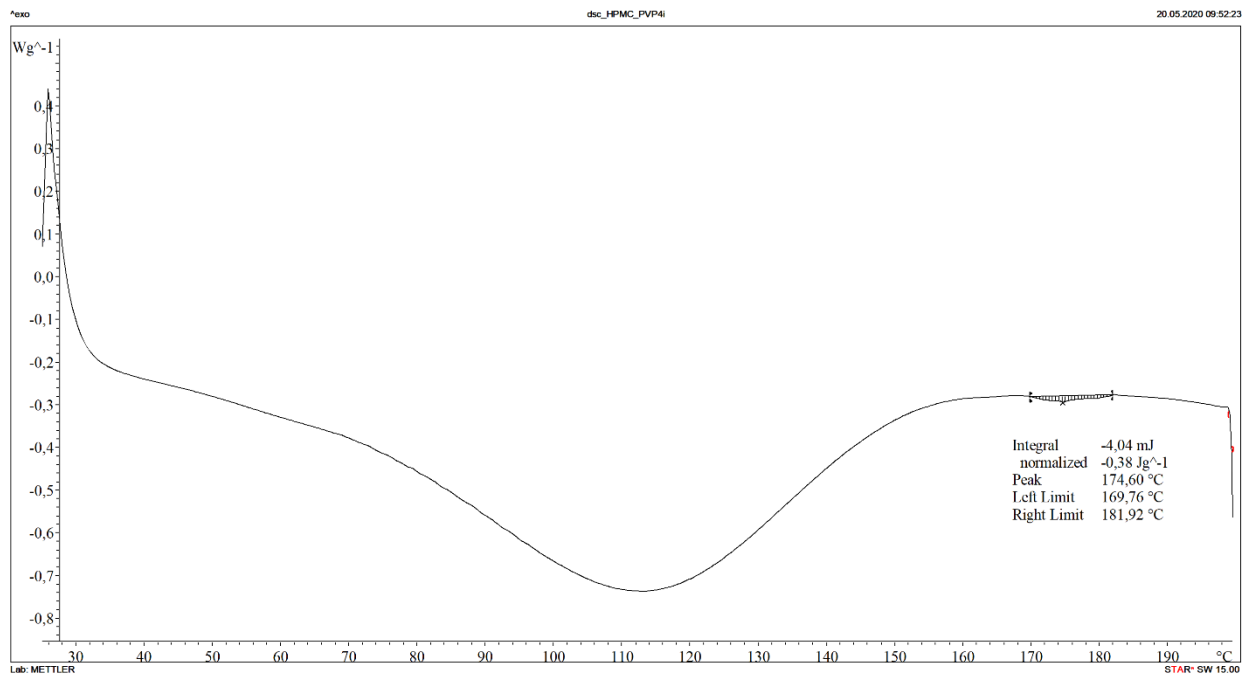
Obrázek P1.6: HPMC+PEG 100 000, měření po 23 dnech



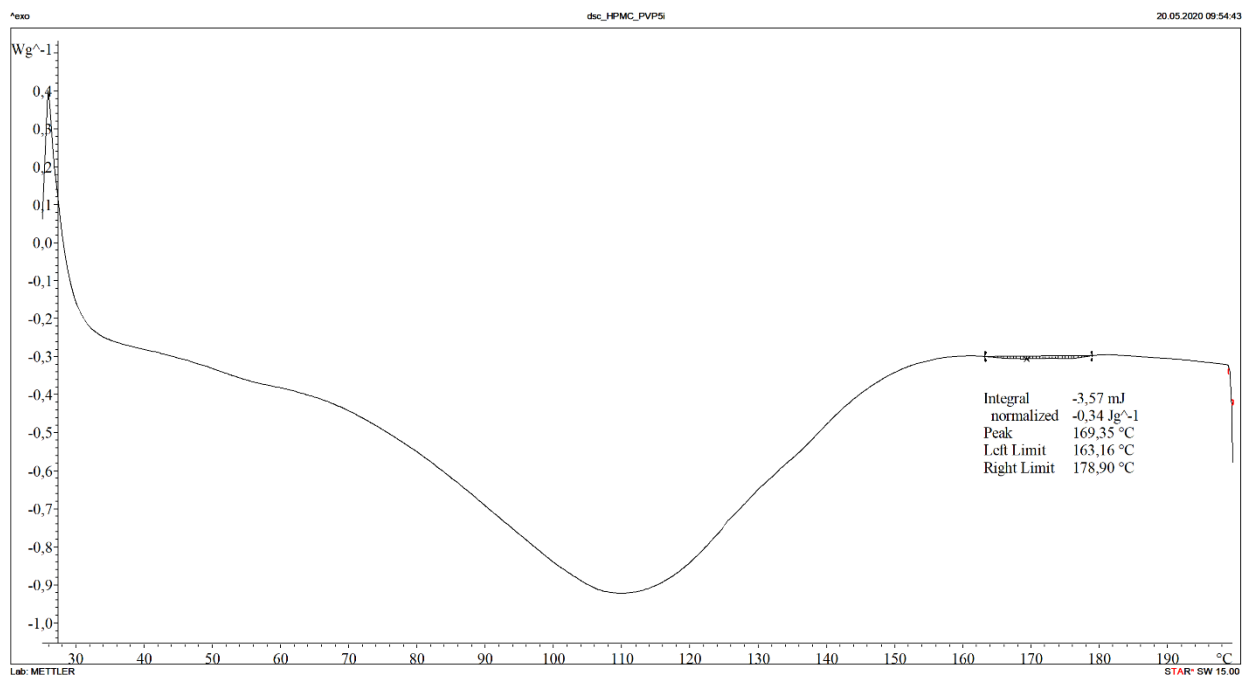
Obrázek P1.7: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření po 2,5 h



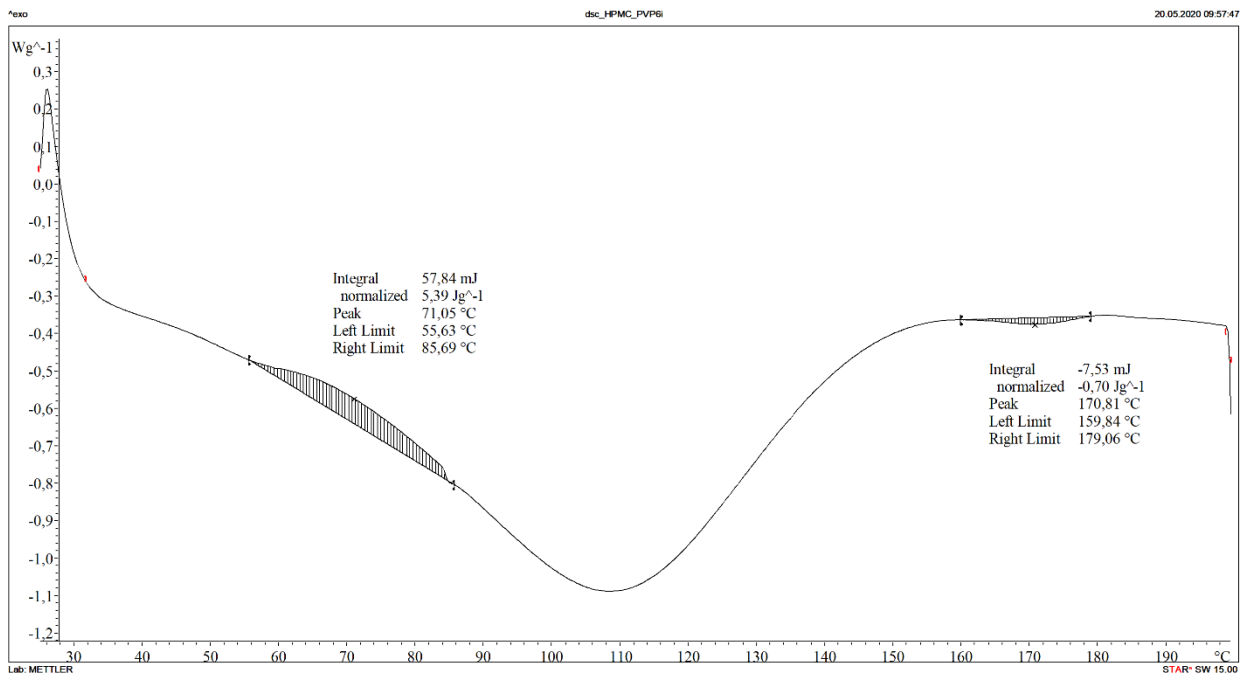
Obrázek P1.8: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření po 4,5 h



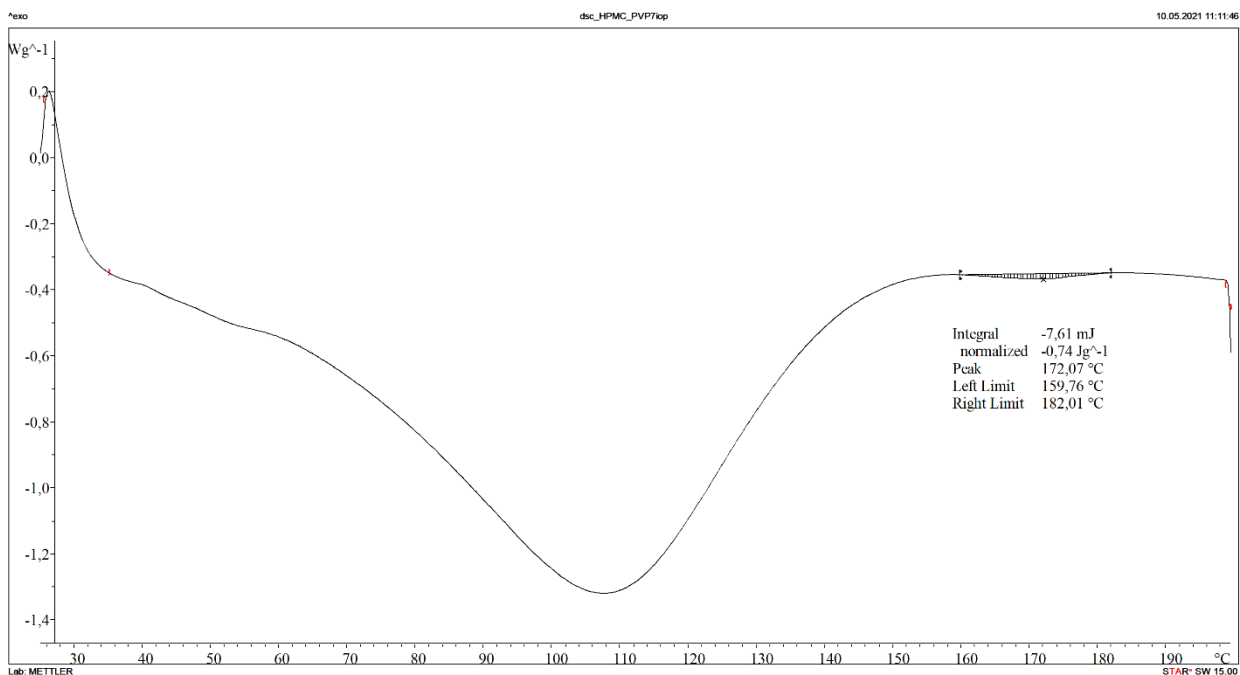
Obrázek P1.9: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření po 6,5 h



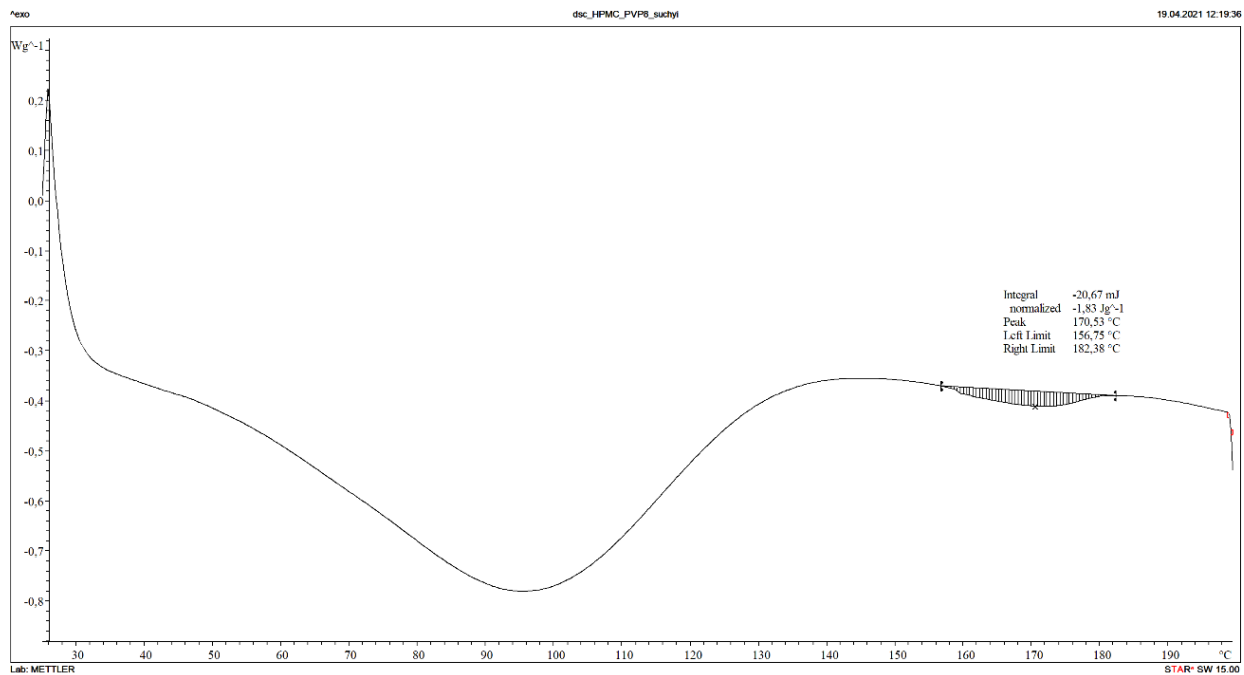
Obrázek P1.10: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření po 24 h



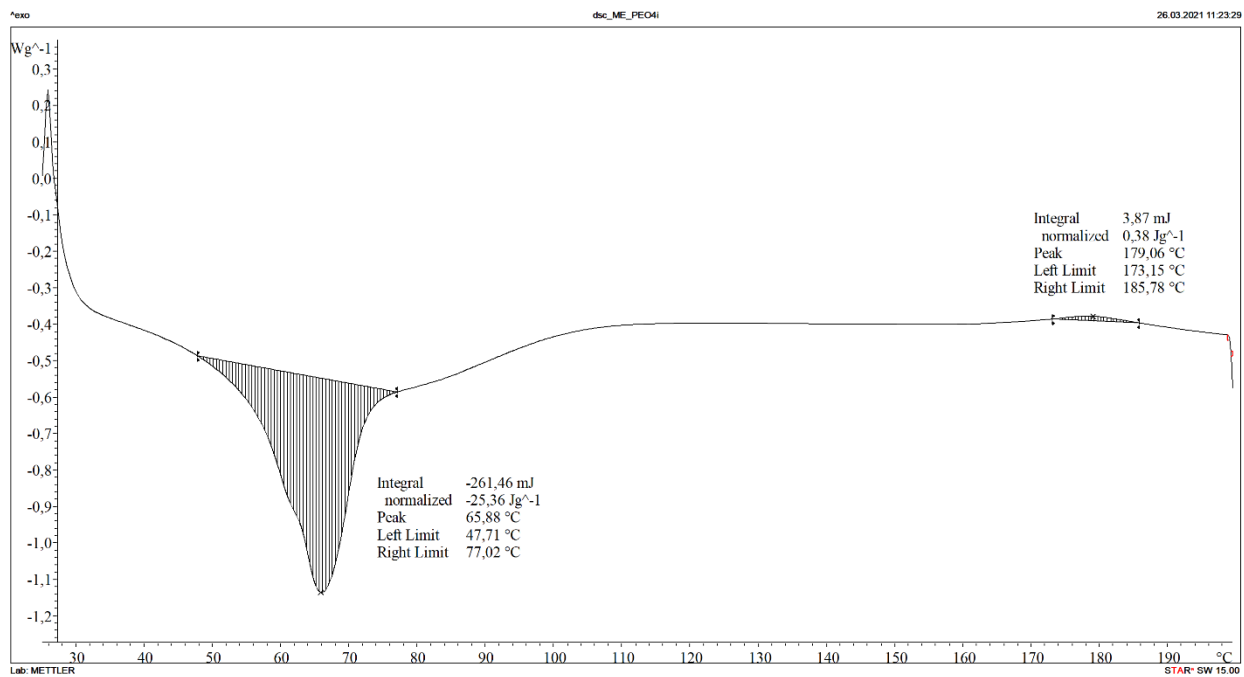
Obrázek P1.11: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření po týdnu



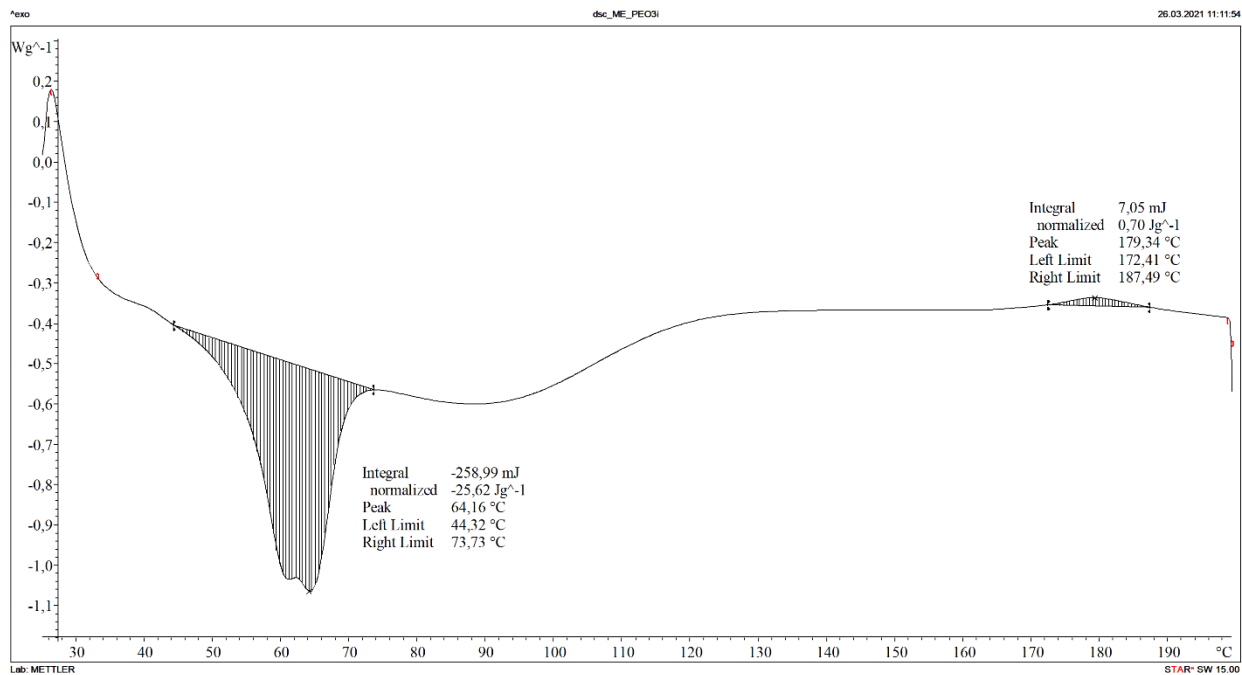
Obrázek P1.12: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření po 23 dnech



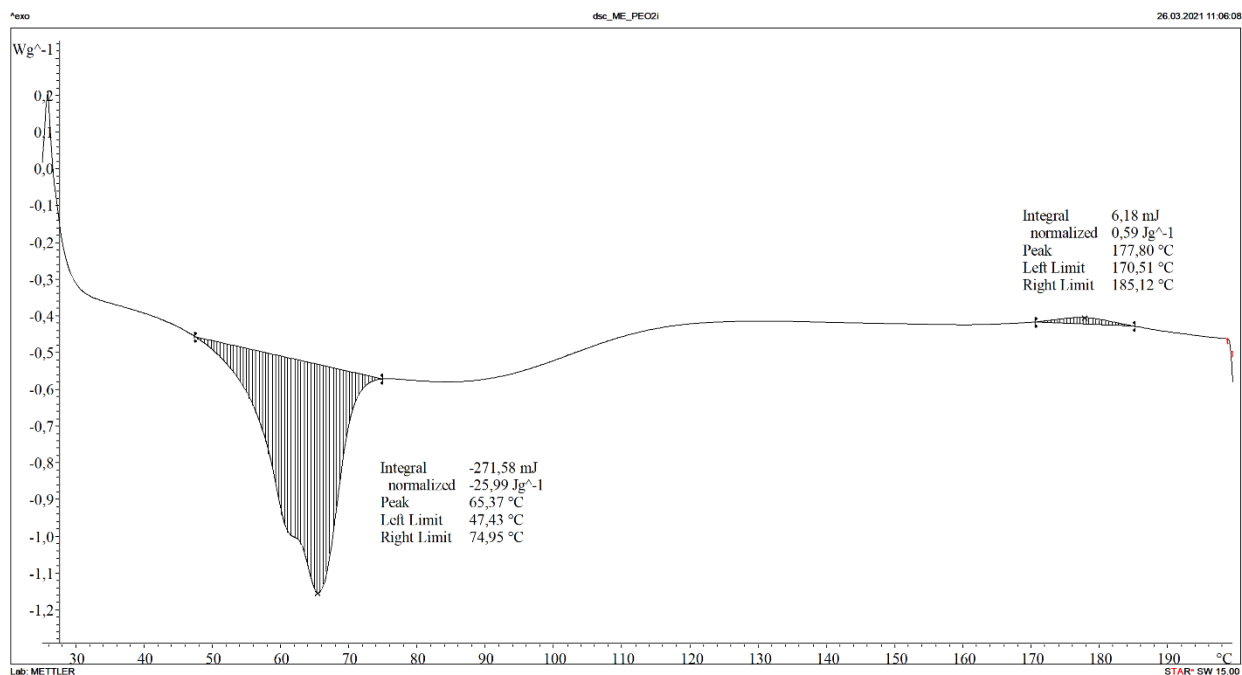
Obrázek P1.13: HPMC+PVP K 90 (360 000), měření po 9 měsících



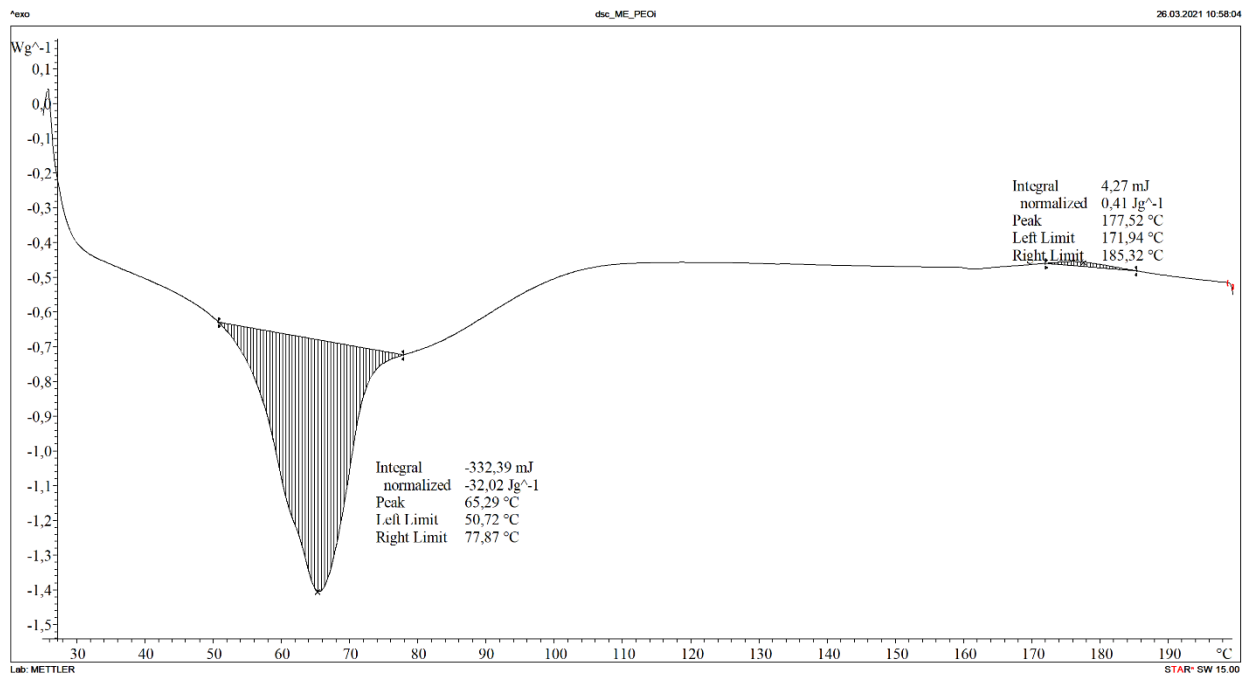
Obrázek P1.14: HPMC (Methocel)+PEG 100 000, 1 týden po zvláknění



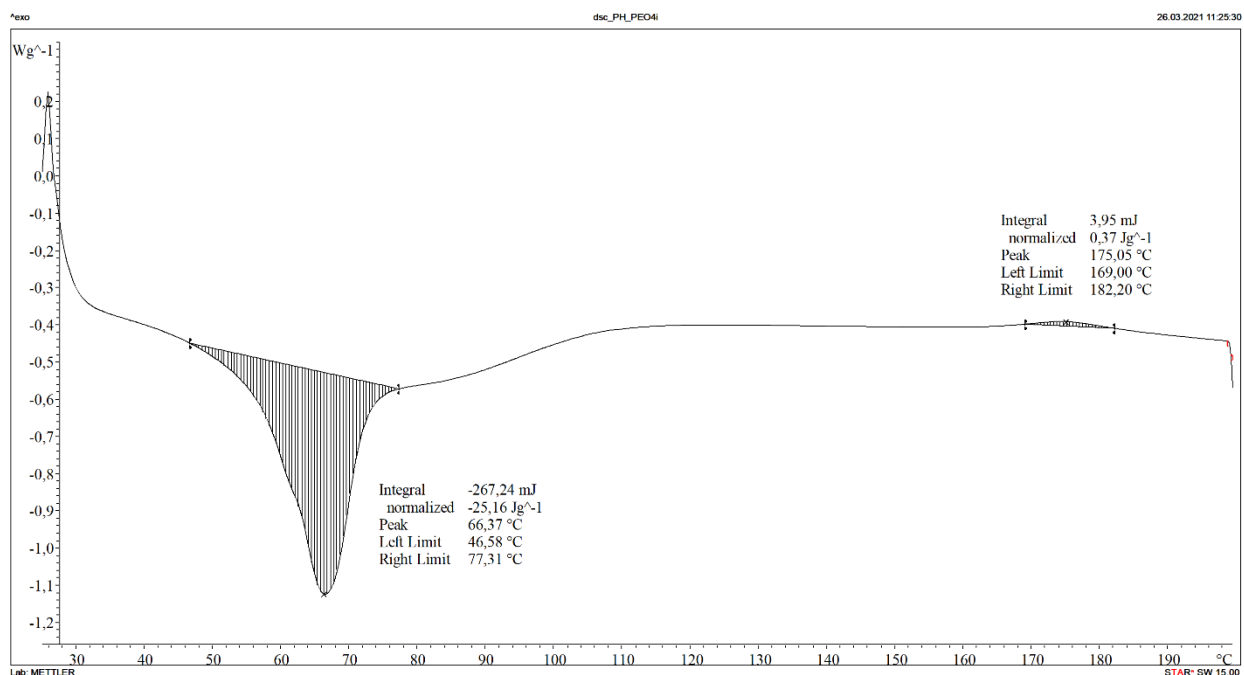
Obrázek P1.15: HPMC (Methocel)+PEG 100 000, 3 týdny po zvláknění



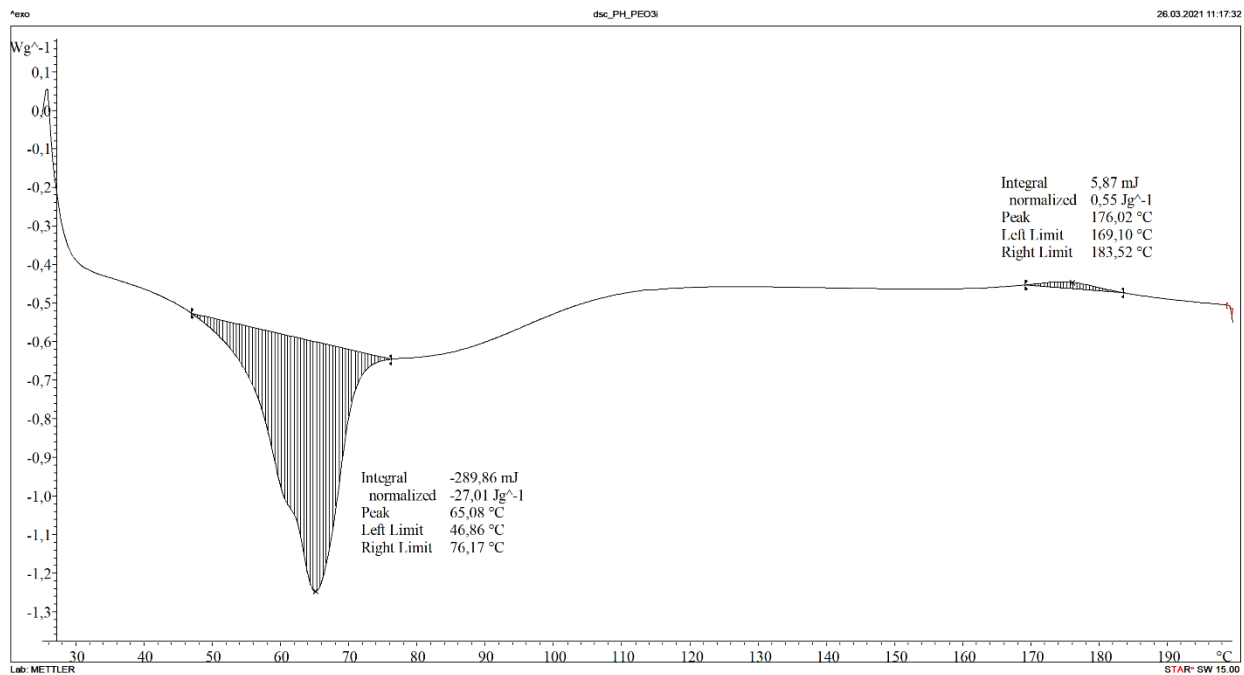
Obrázek P1.16: HPMC (Methocel)+PEG 100 000, 2 měsíce po zvláknění



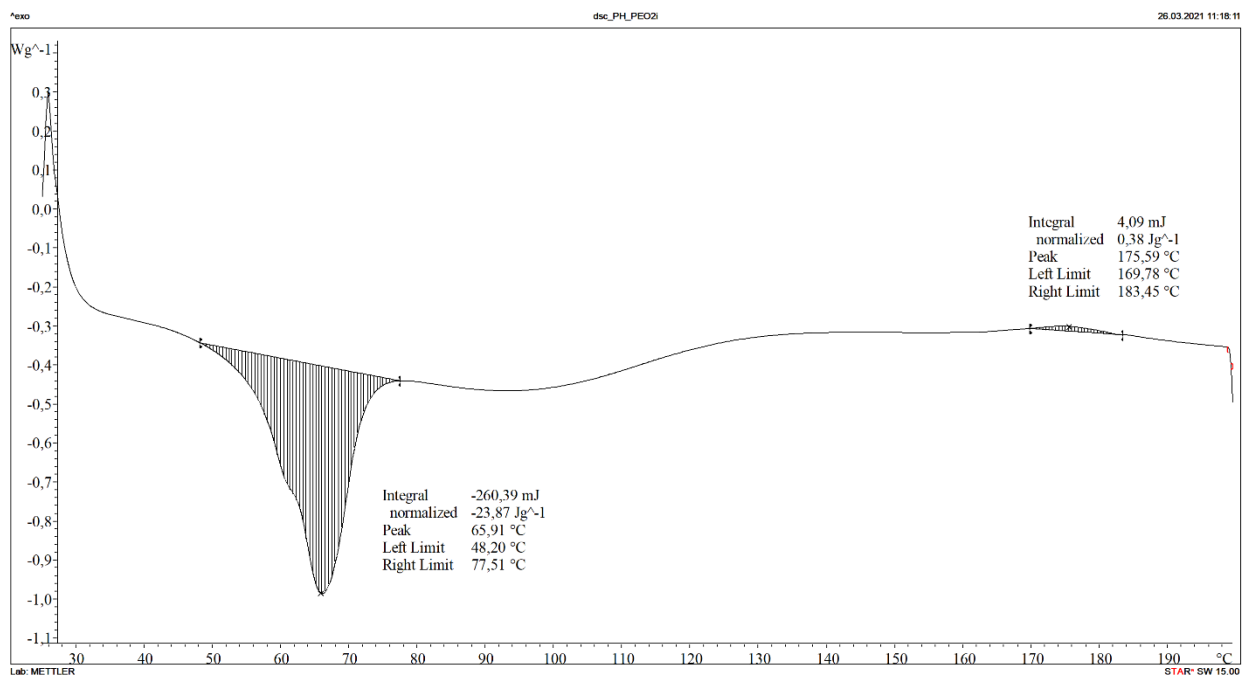
Obrázek P1.17: HPMC (Methocel)+PEG 100 000, 3,5 měsíce po zvláknění



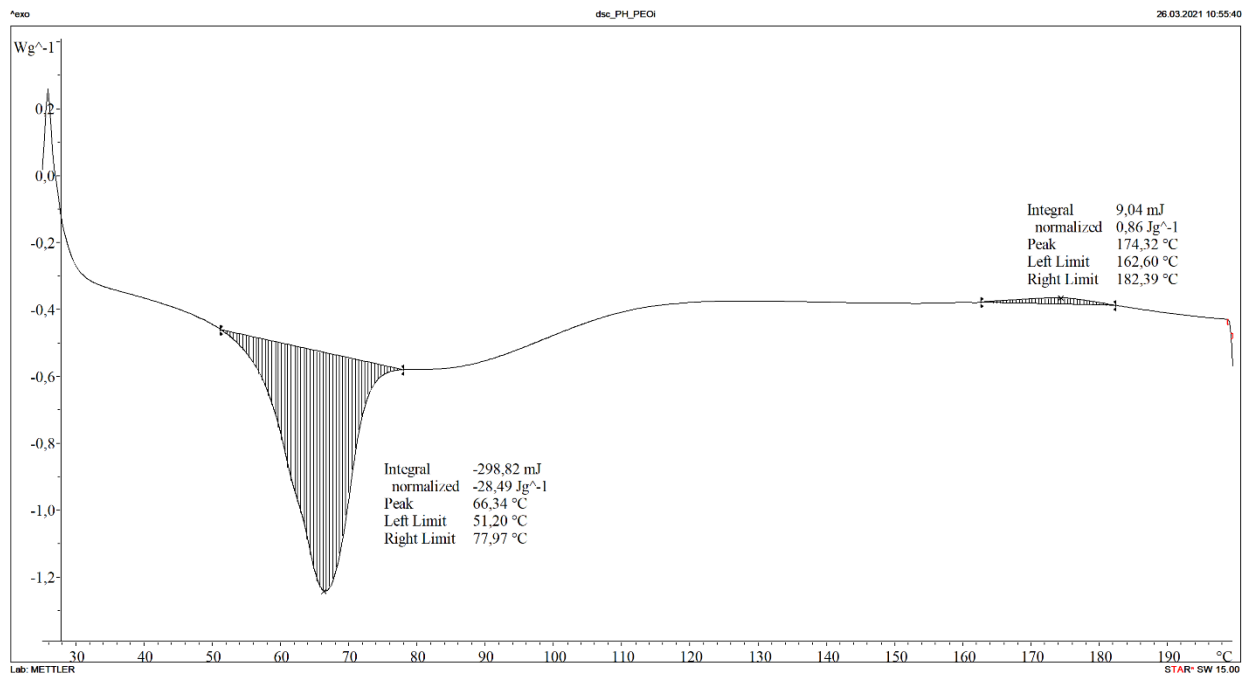
Obrázek P1.18: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 1 týden po zvláknění



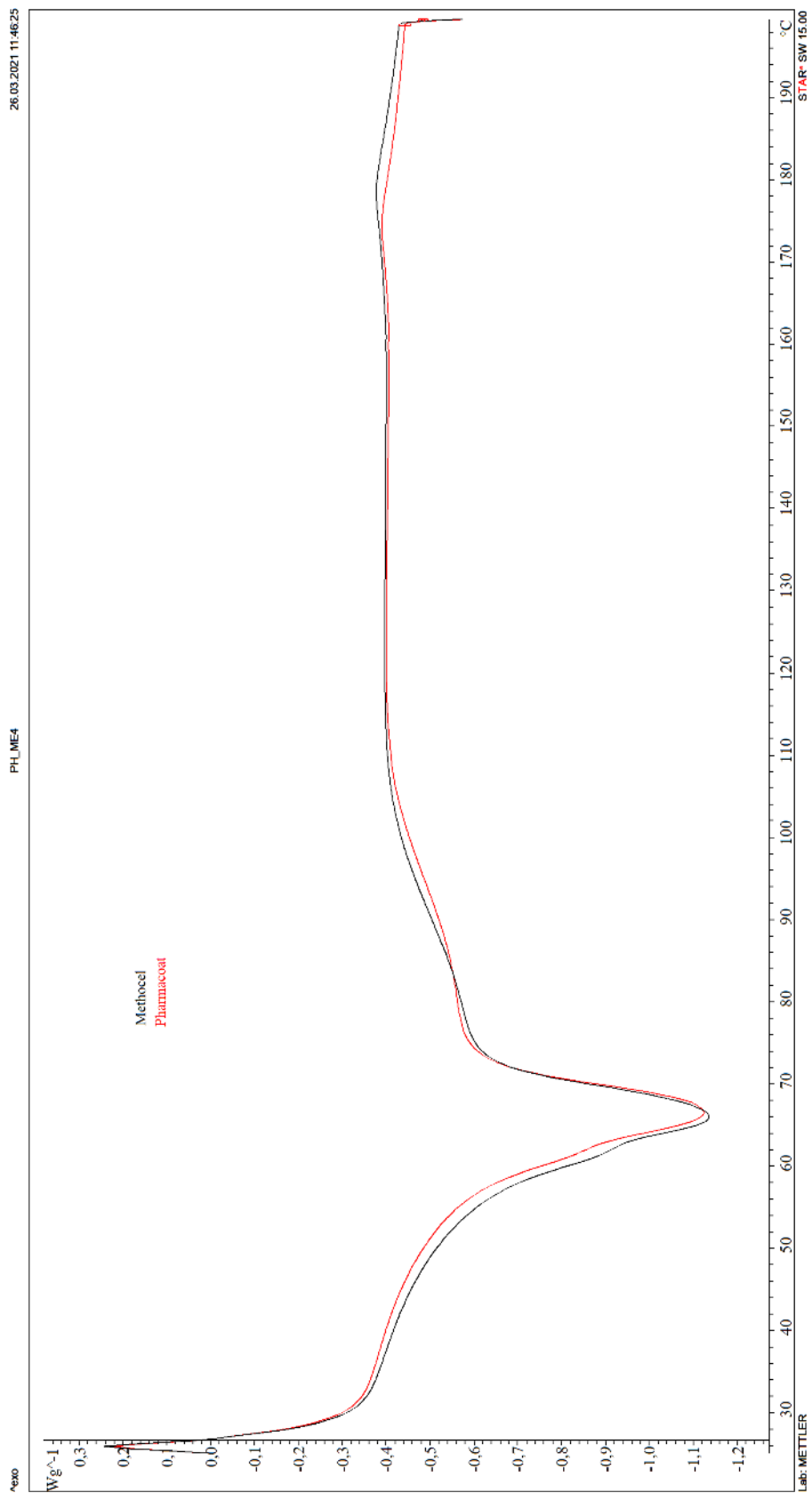
Obrázek P1.19: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 3 týdny po zvláknění



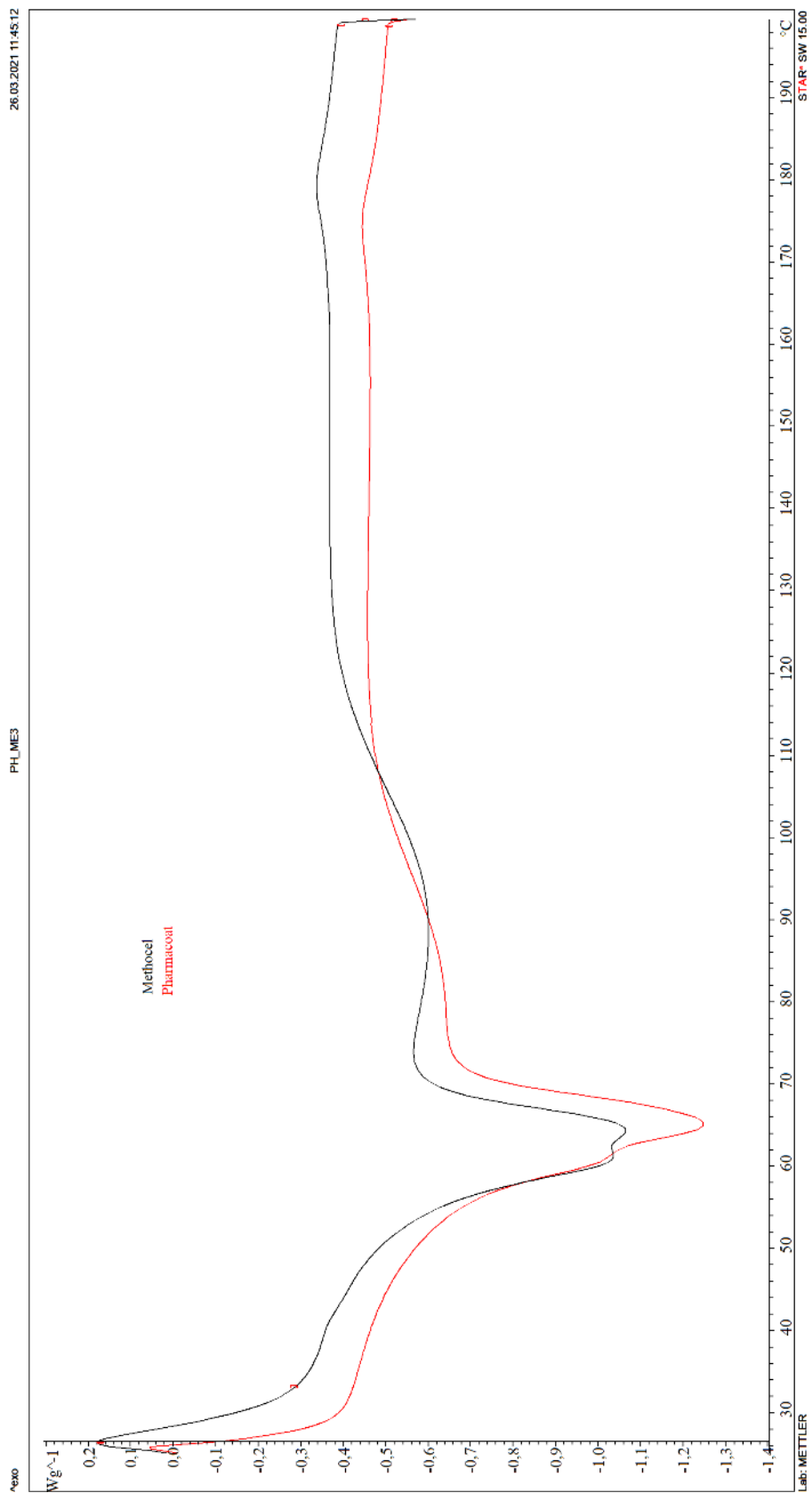
Obrázek P1.20: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 2 měsíce po zvláknění



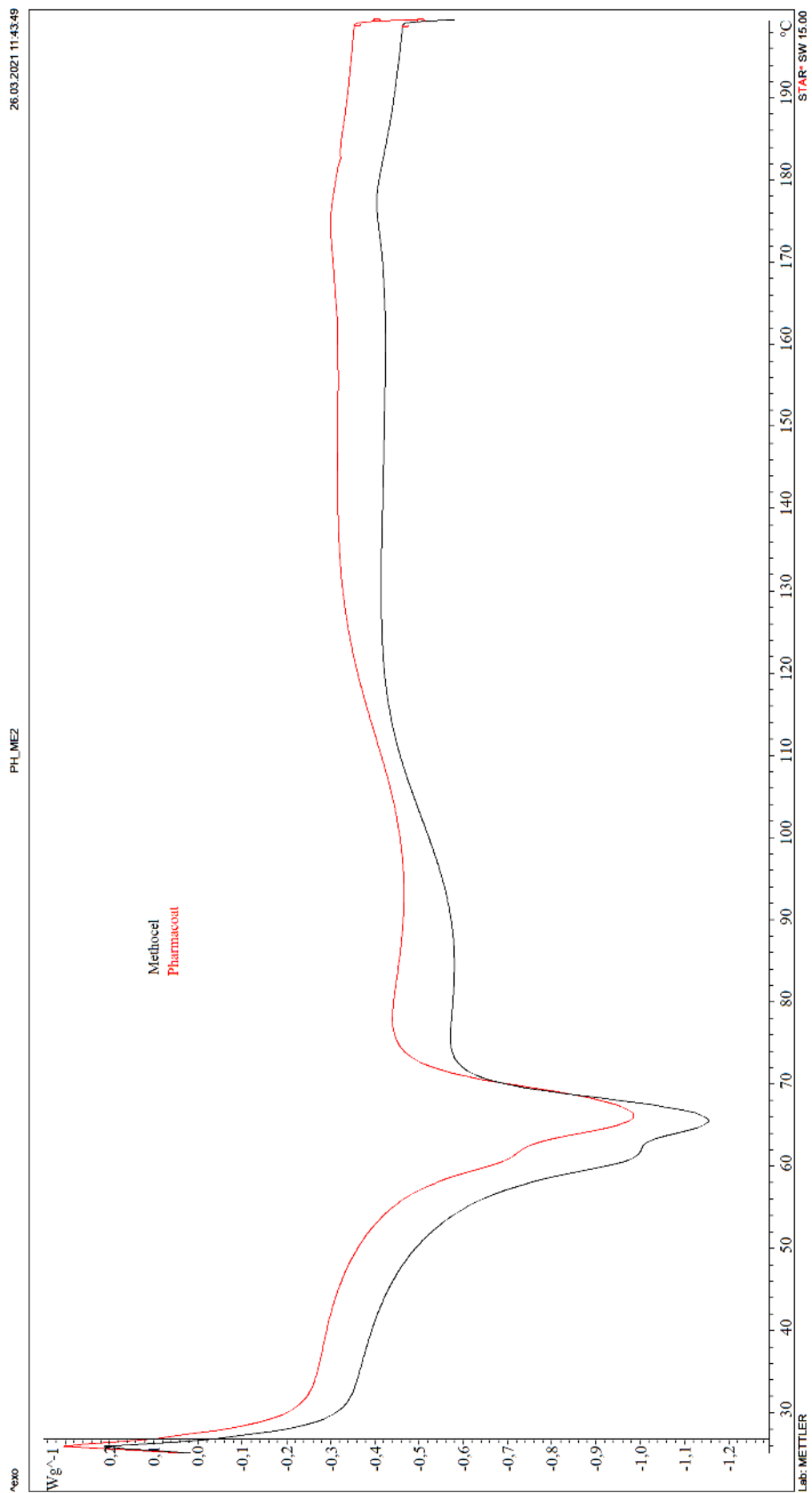
Obrázek P1.21: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 3,5 měsíce po zvláknění



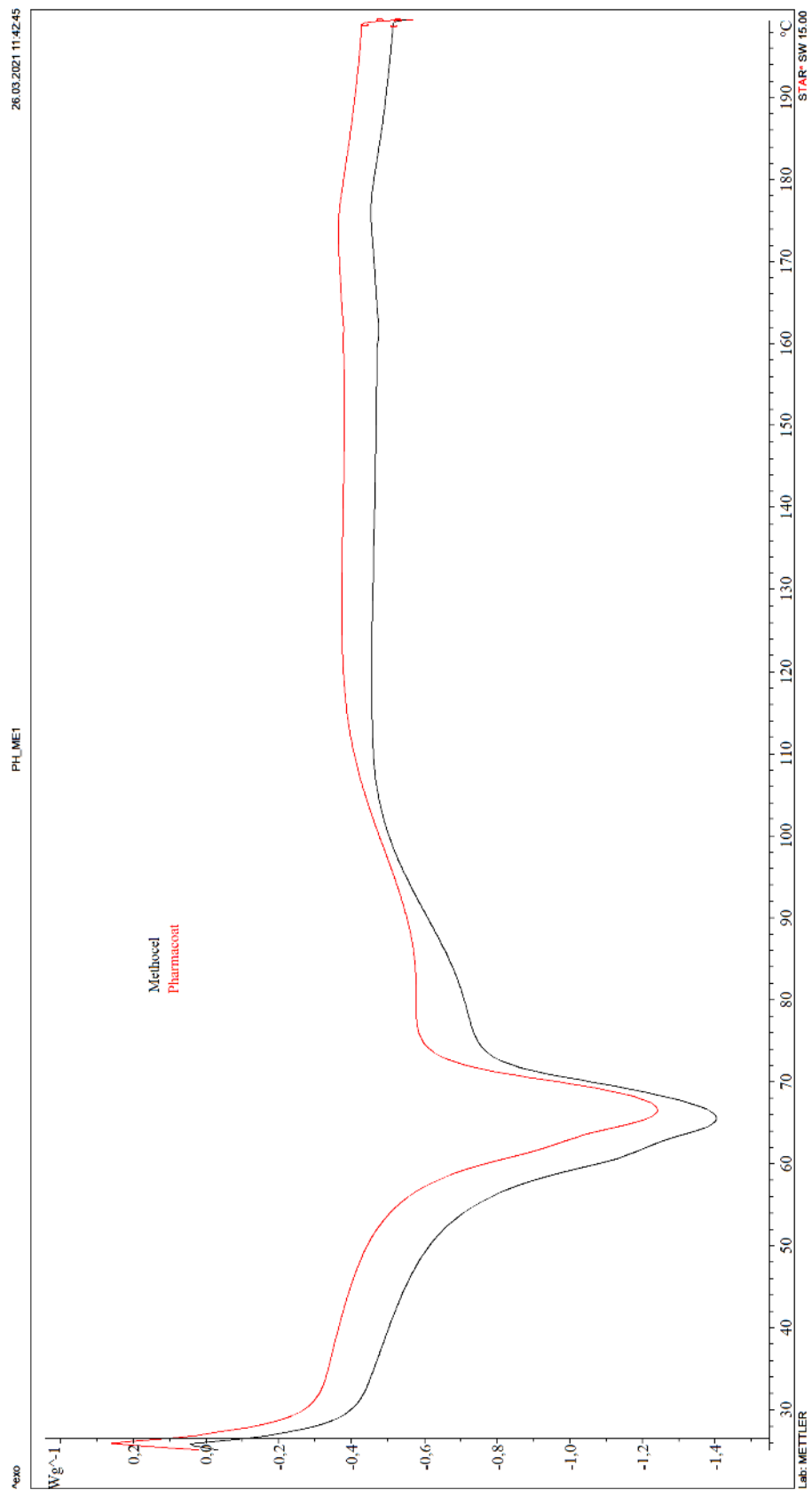
Obrázek P1.22: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 1 týden po zvláknění



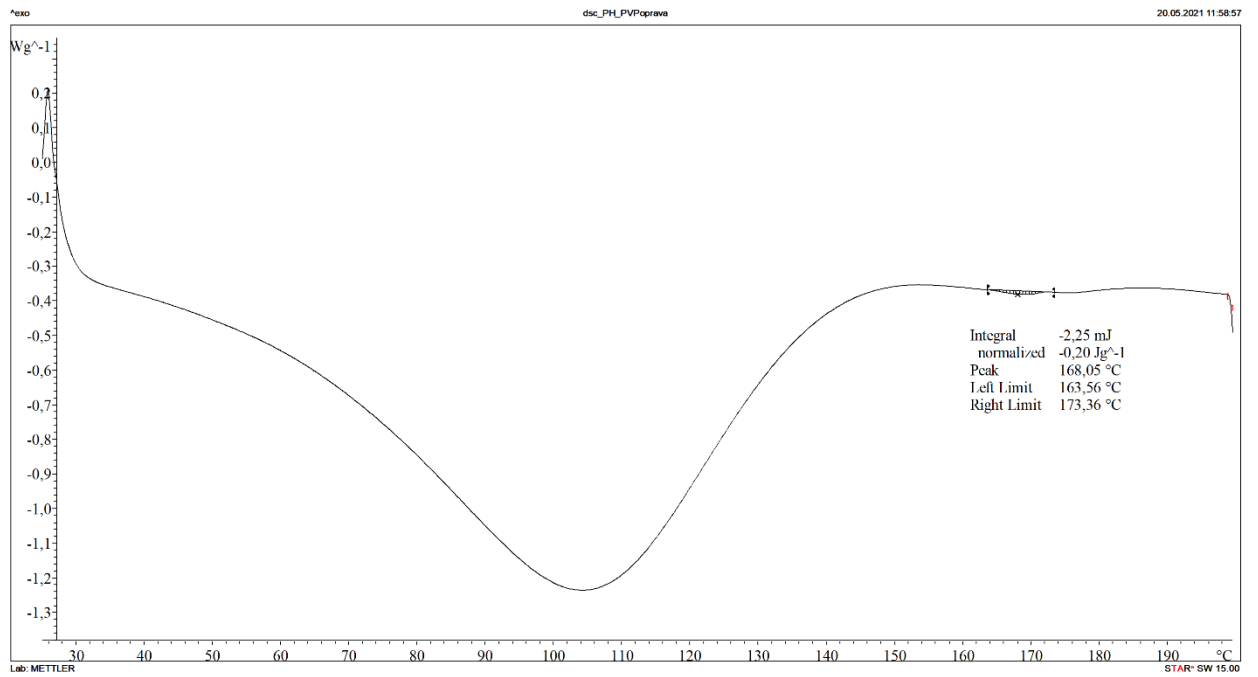
Obrázek P1.23: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 3 týdny po zvláknění



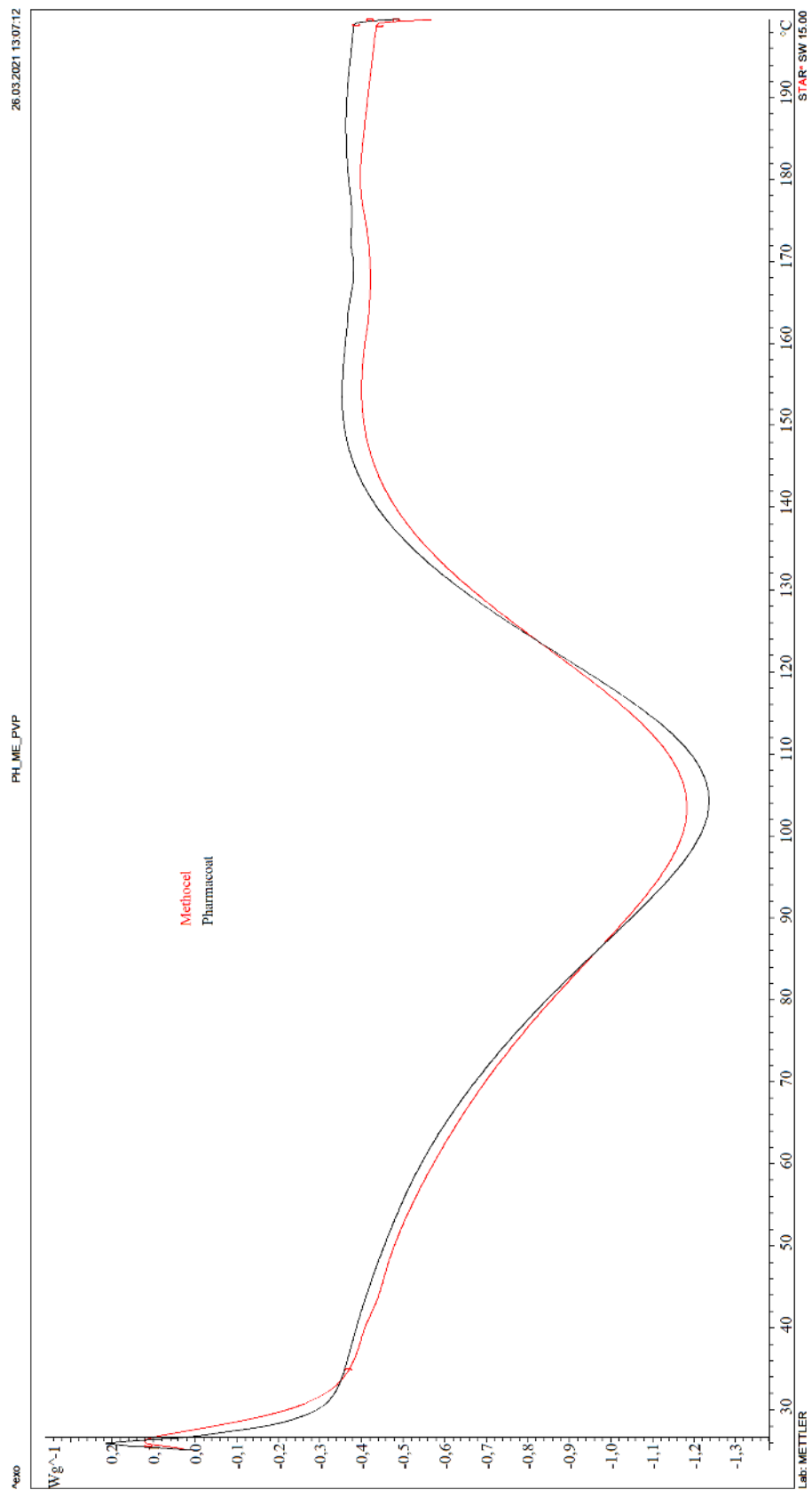
Obrázek P1.24: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 2 měsíce po zvláknění



Obrázek P1.25: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 vs. HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000, 3,5 měsíce po zvláknění



Obrázek P1.26: HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000), 3,5 měsíce po zvláknění



Obrázek P1.27: HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) vs. HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000)

Příloha 2

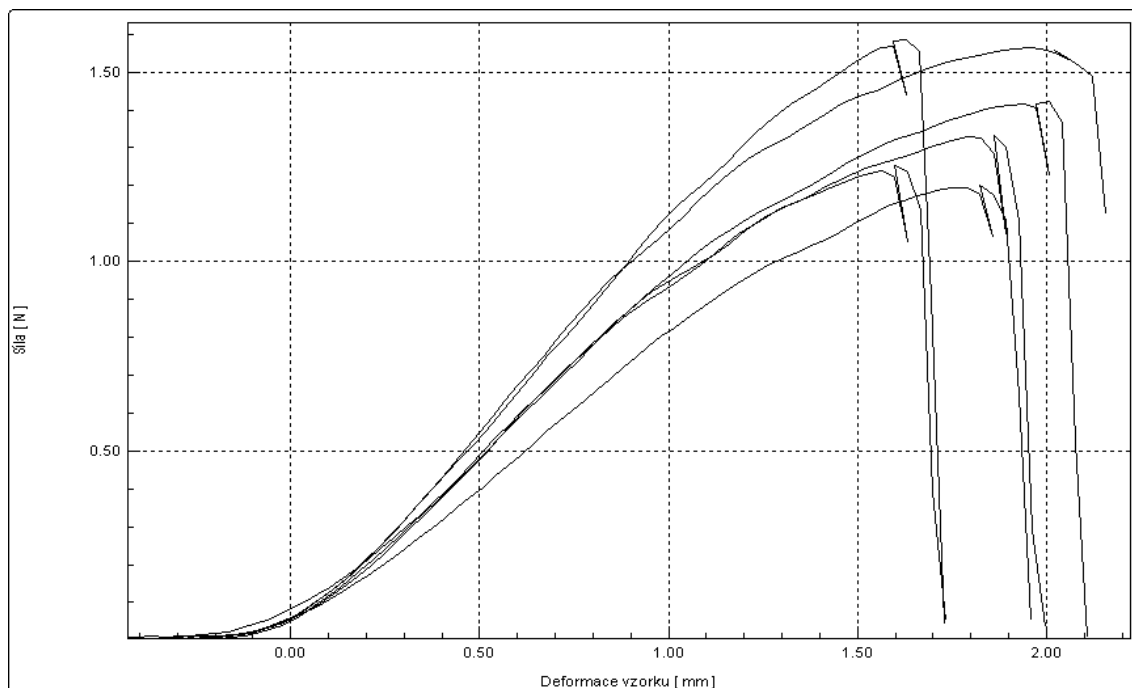
Vyhodnocená měření na přístroji LabTest 2.010

Tabulka P2.1: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC+PEG 100 000, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 4,70 | 1,42 | 0,002 | 126,18 |
| 2 | 4,02 | 1,20 | 0,0016 | 105,00 |
| 3 | 4,70 | 1,33 | 0,0018 | 127,47 |
| 4 | 3,82 | 1,25 | 0,0014 | 126,41 |
| 5 | 4,56 | 1,56 | 0,0024 | 148,18 |
| 6 | 4,03 | 1,58 | 0,0018 | 144,86 |

Tabulka P2.2: Statistické údaje pro HPMC+PEG 100 000, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 4,31 | 1,39 | 0,0018 | 129,68 |
| Směrodatná odchylka | 0,39 | 0,16 | 0,0003 | 15,55 |
| Variační koeficient | 9,1 | 11,5 | 18,1 | 12,0 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 4,72 | 1,56 | 0,0021 | 146,00 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,90 | 1,22 | 0,0015 | 113,36 |



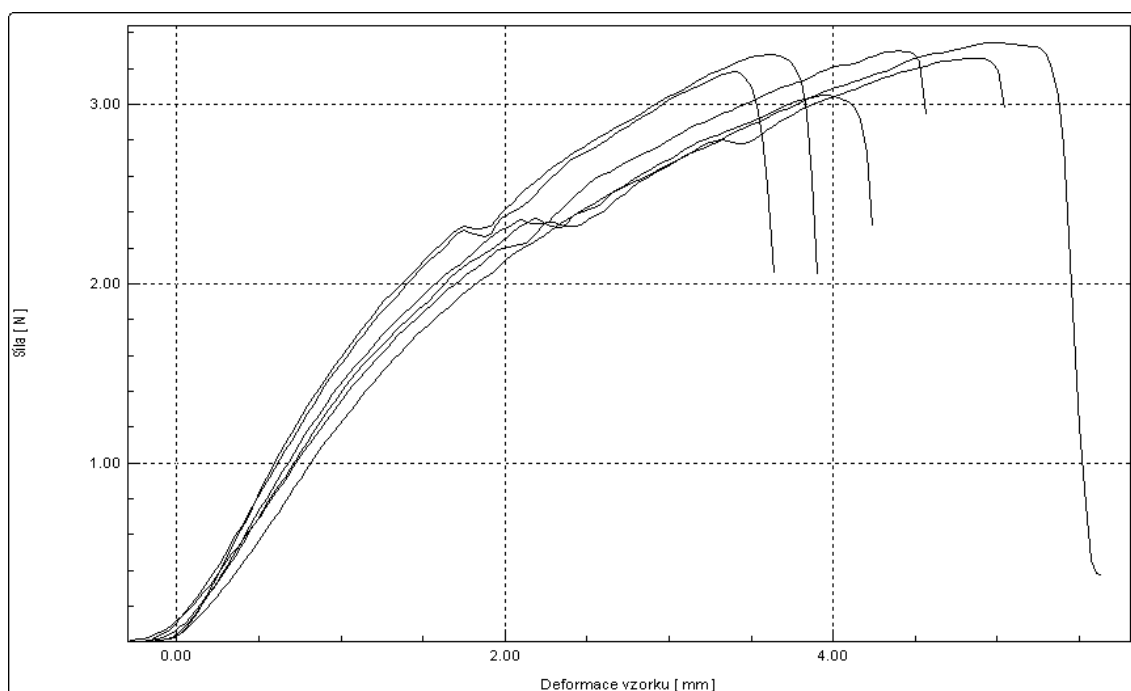
Obrázek P2.1: HPMC+PEG 100 000, příčný směr

Tabulka P2.3: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC+PVP K 90 (360 000), podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 9,16 | 3,30 | 0,0101 | 59,98 |
| 2 | 7,20 | 3,18 | 0,0077 | 61,03 |
| 3 | 10,03 | 3,26 | 0,0110 | 53,46 |
| 4 | 7,40 | 3,28 | 0,0086 | 71,29 |
| 5 | 10,64 | 3,34 | 0,0129 | 51,28 |
| 6 | 8,41 | 3,05 | 0,0087 | 58,99 |

Tabulka P2.4: Statistické údaje pro HPMC+PVP K 90 (360 000), podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 8,81 | 3,23 | 0,0098 | 59,34 |
| Směrodatná odchylka | 1,39 | 0,10 | 0,0019 | 7,01 |
| Variační koeficient | 15,8 | 3,2 | 19,3 | 11,8 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 10,27 | 3,33 | 0,0118 | 66,69 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 7,35 | 3,13 | 0,0078 | 51,99 |



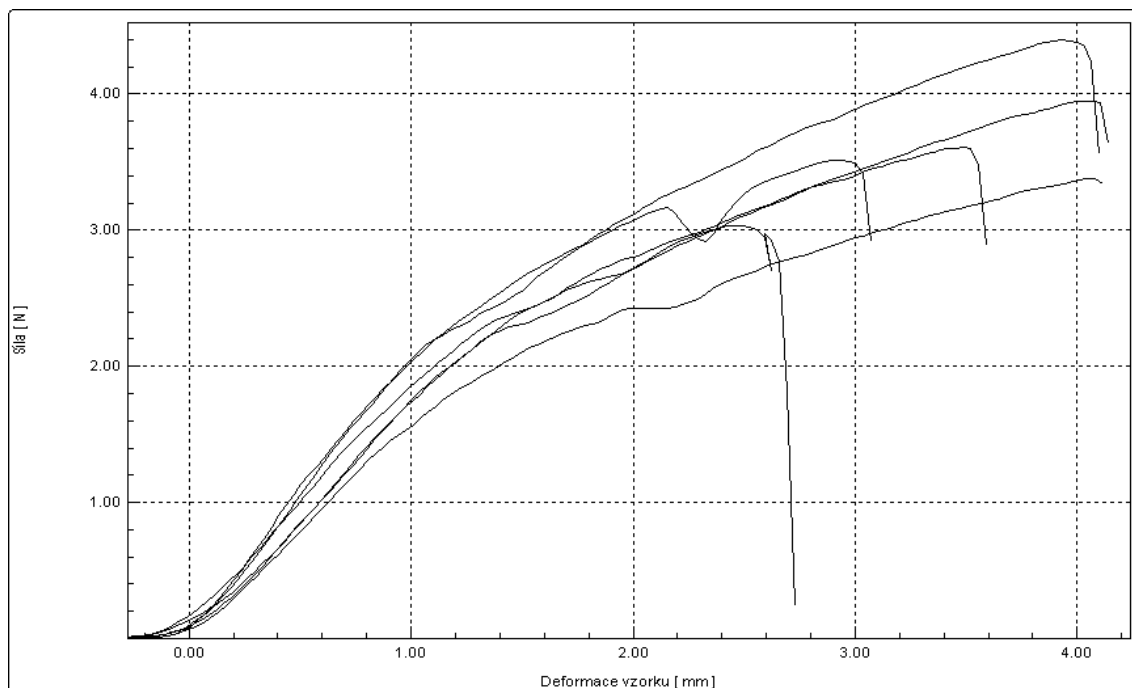
Obrázek P2.2: HPMC+PVP K 90 (360 000), podélný směr

Tabulka P2.5: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC+PVP K 90 (360 000), příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|--------|---------|
| 1 | 7,47 | 3,61 | 0,0087 | 73,23 |
| 2 | 8,27 | 4,40 | 0,0119 | 85,58 |
| 3 | 8,82 | 3,95 | 0,0107 | 69,76 |
| 4 | 8,34 | 3,38 | 0,0092 | 64,43 |
| 5 | 5,65 | 3,04 | 0,0057 | 71,26 |
| 6 | 6,52 | 3,51 | 0,0073 | 91,49 |

Tabulka P2.6: Statistické údaje pro HPMC+PVP K 90 (360 000), příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|--------|---------|
| Průměrná hodnota | 7,51 | 3,65 | 0,0089 | 75,96 |
| Směrodatná odchylka | 1,22 | 0,47 | 0,0023 | 10,34 |
| Variační koeficient | 16,3 | 13,0 | 25,2 | 13,6 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 8,79 | 4,14 | 0,0113 | 86,81 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 6,23 | 3,16 | 0,0065 | 65,11 |



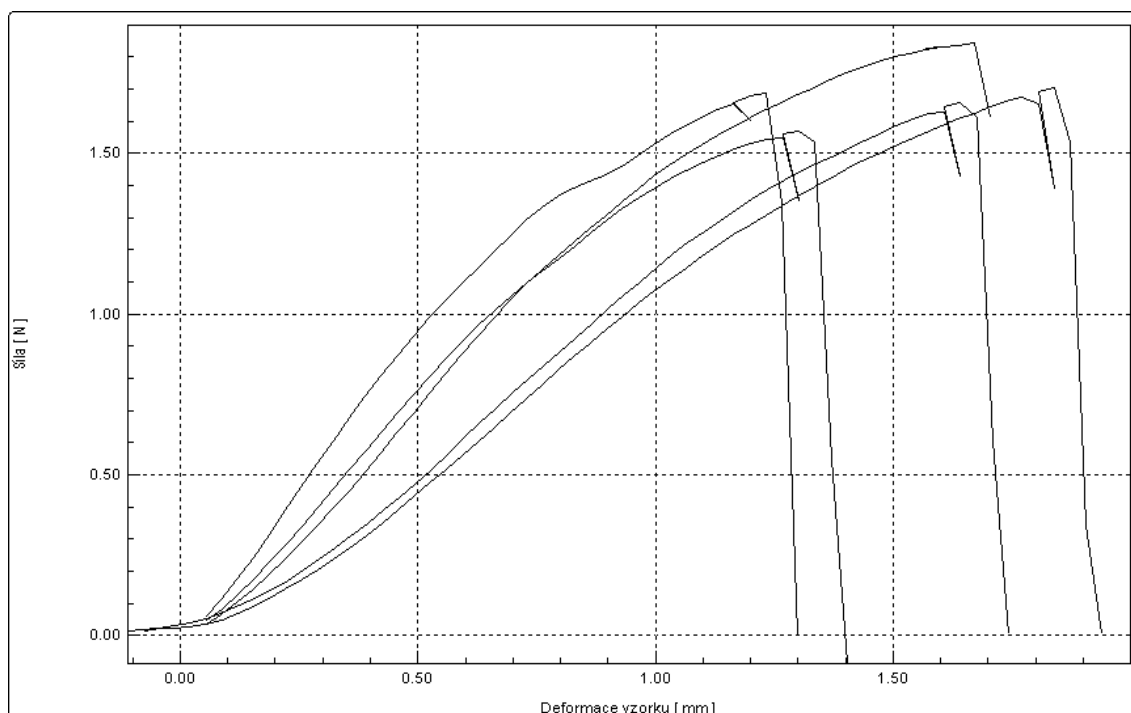
Obrázek P2.3: HPMC+PVP K 90 (360 000), příčný směr

Tabulka P2.7: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 4,18 | 1,85 | 0,0021 | 60,52 |
| 2 | 3,25 | 1,57 | 0,0015 | 73,92 |
| 3 | 3,08 | 1,69 | 0,0015 | 104,59 |
| 4 | 4,43 | 1,66 | 0,0018 | 54,60 |
| 5 | 5,01 | 1,71 | 0,0020 | 48,97 |

Tabulka P2.8: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,99 | 1,69 | 0,0018 | 68,52 |
| Směrodatná odchylka | 0,81 | 0,10 | 0,0003 | 22,19 |
| Variační koeficient | 20,4 | 5,9 | 15,0 | 32,4 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 4,92 | 1,80 | 0,0021 | 94,02 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,06 | 1,58 | 0,0015 | 43,02 |



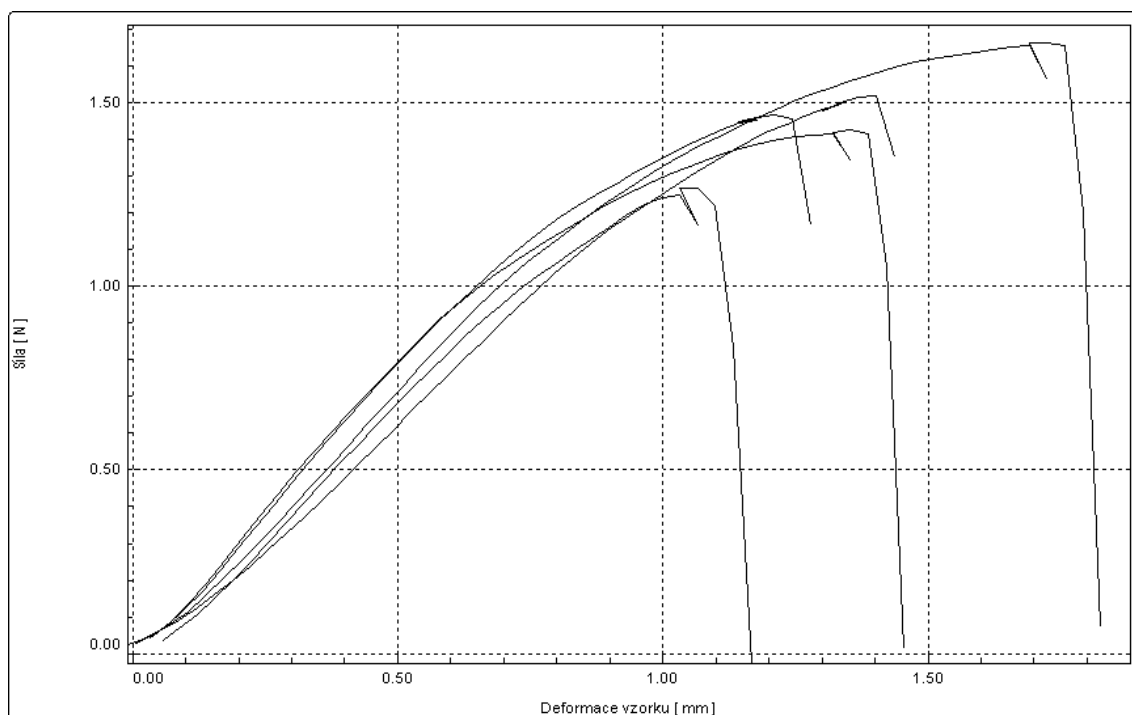
Obrázek P2.4: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.9: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 2,58 | 1,27 | 0,0010 | 101,26 |
| 2 | 3,67 | 1,52 | 0,0014 | 80,28 |
| 3 | 3,08 | 1,47 | 0,0013 | 106,86 |
| 4 | 4,44 | 1,66 | 0,0022 | 95,67 |
| 5 | 3,42 | 1,43 | 0,0015 | 121,02 |

Tabulka P2.10: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,44 | 1,47 | 0,0015 | 101,02 |
| Směrodatná odchylka | 0,69 | 0,14 | 0,0004 | 14,94 |
| Variační koeficient | 20,2 | 9,8 | 29,2 | 14,8 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 4,23 | 1,63 | 0,0020 | 118,19 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 2,65 | 1,31 | 0,0010 | 83,85 |



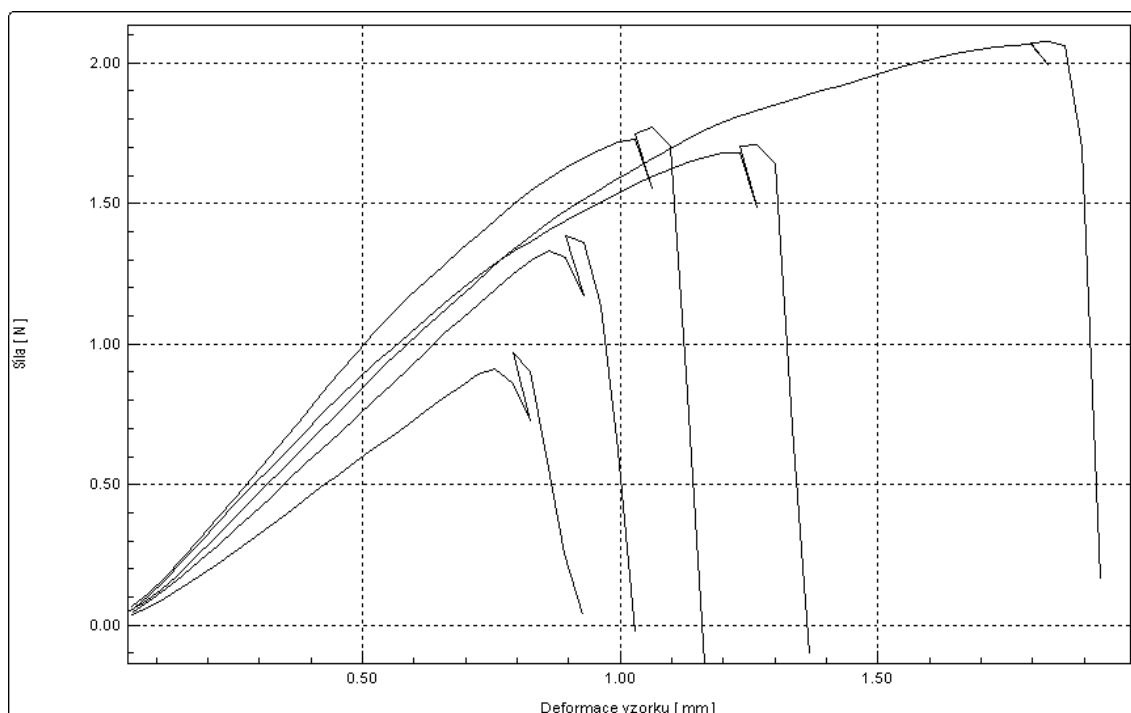
Obrázek P2.5: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.11: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 2,66 | 1,77 | 0,0014 | 125,55 |
| 2 | 1,99 | 0,97 | 0,0006 | 69,96 |
| 3 | 2,24 | 1,39 | 0,0009 | 91,69 |
| 4 | 4,61 | 2,07 | 0,0028 | 97,97 |
| 5 | 3,17 | 1,71 | 0,0016 | 109,02 |

Tabulka P2.12: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 2,52 | 1,46 | 0,0011 | 99,06 |
| Směrodatná odchylka | 0,52 | 0,37 | 0,0005 | 23,82 |
| Variační koeficient | 20,5 | 25,1 | 40,7 | 24,0 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 3,11 | 1,88 | 0,0017 | 126,43 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 1,92 | 1,04 | 0,0006 | 71,68 |



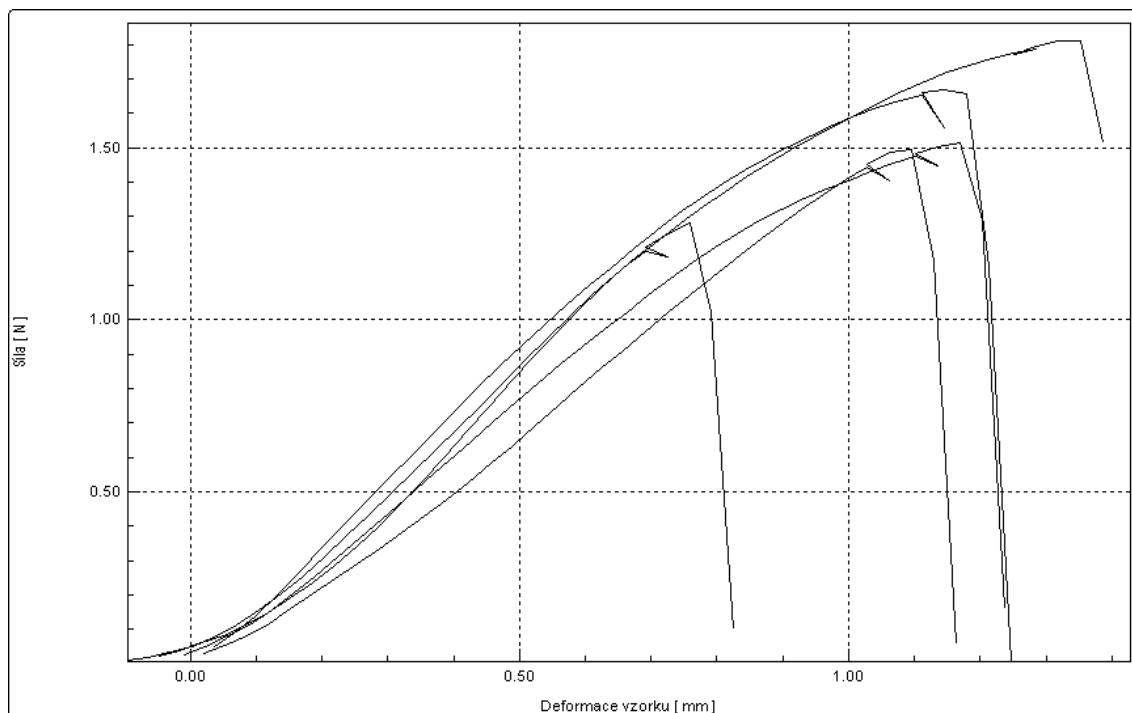
Obrázek P2.6: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.13: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 3,08 | 1,51 | 0,0013 | 105,63 |
| 2 | 2,91 | 1,67 | 0,0015 | 135,92 |
| 3 | 3,76 | 1,81 | 0,0017 | 117,86 |
| 4 | 2,16 | 1,28 | 0,0007 | 95,36 |
| 5 | 2,83 | 1,49 | 0,0011 | 87,00 |

Tabulka P2.14: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 2,95 | 1,55 | 0,0012 | 108,36 |
| Směrodatná odchylka | 0,57 | 0,20 | 0,0004 | 19,25 |
| Variační koeficient | 19,5 | 12,8 | 30,8 | 17,8 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 3,61 | 1,78 | 0,0017 | 130,48 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 2,29 | 1,32 | 0,0007 | 86,24 |



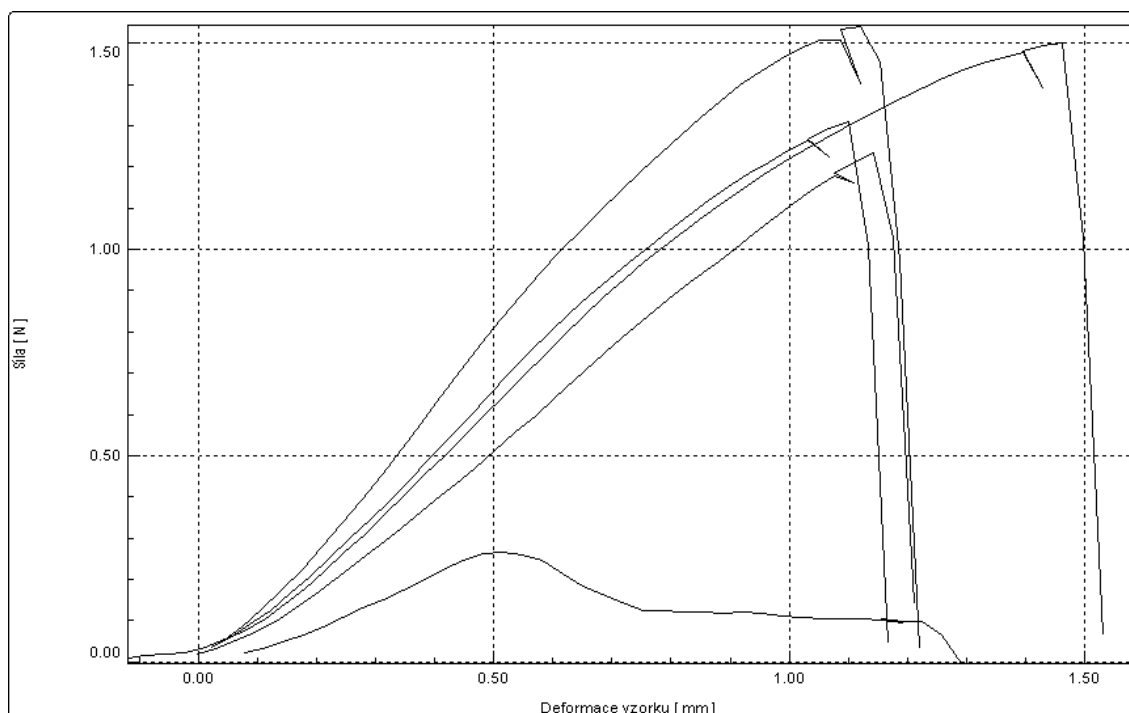
Obrázek P2.7: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.15: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 2,83 | 1,54 | 0,0013 | 99,87 |
| 2 | 4,10 | 1,50 | 0,0015 | 74,94 |
| 3 | 3,00 | 1,23 | 0,0009 | 61,77 |
| 4 | 1,23 | 0,27 | 0,0002 | 32,87 |
| 5 | 2,83 | 1,31 | 0,0010 | 86,33 |

Tabulka P2.16: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,19 | 1,40 | 0,0012 | 80,73 |
| Směrodatná odchylka | 0,61 | 0,15 | 0,0003 | 16,24 |
| Variační koeficient | 19,1 | 10,5 | 23,6 | 20,1 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 3,89 | 1,57 | 0,0015 | 99,40 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 2,49 | 1,23 | 0,0009 | 62,06 |



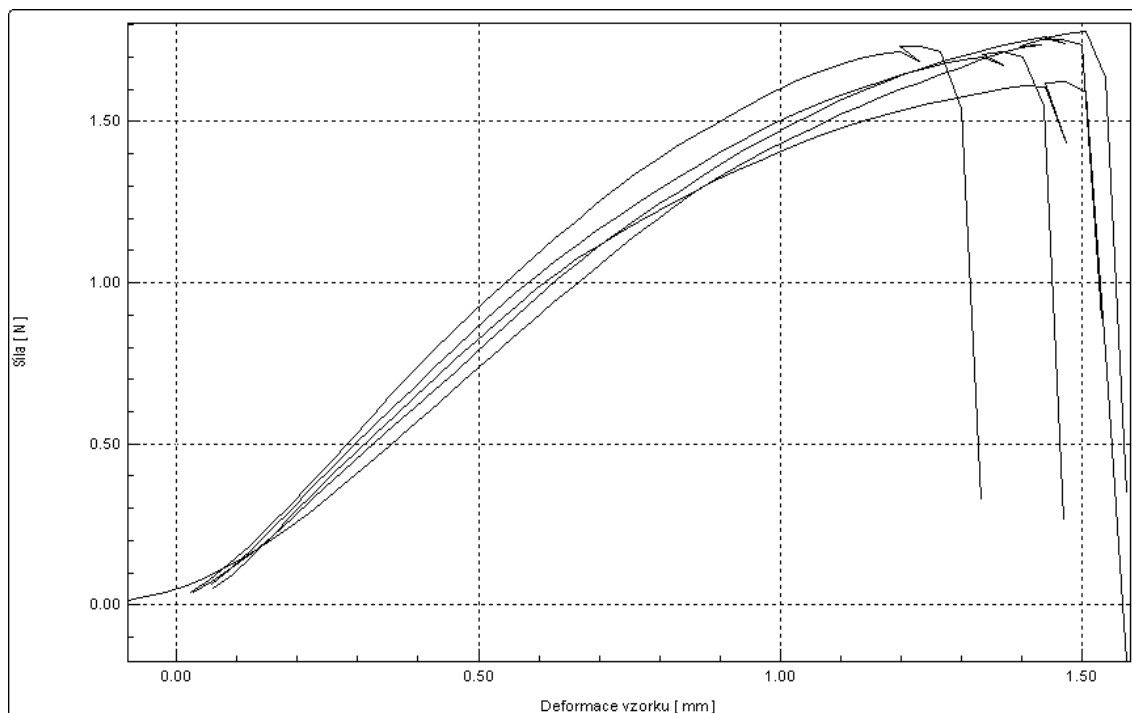
Obrázek P2.8: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.17: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 3,16 | 1,73 | 0,0016 | 130,92 |
| 2 | 3,84 | 1,78 | 0,0019 | 115,51 |
| 3 | 3,67 | 1,62 | 0,0018 | 125,10 |
| 4 | 3,42 | 1,71 | 0,0018 | 130,63 |
| 5 | 3,93 | 1,75 | 0,0018 | 98,93 |

Tabulka P2.18: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,60 | 1,72 | 0,0018 | 120,22 |
| Směrodatná odchylka | 0,31 | 0,06 | 0,0001 | 13,44 |
| Variační koeficient | 8,7 | 3,5 | 6,1 | 11,2 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 3,96 | 1,79 | 0,0019 | 135,67 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,24 | 1,65 | 0,0017 | 104,77 |



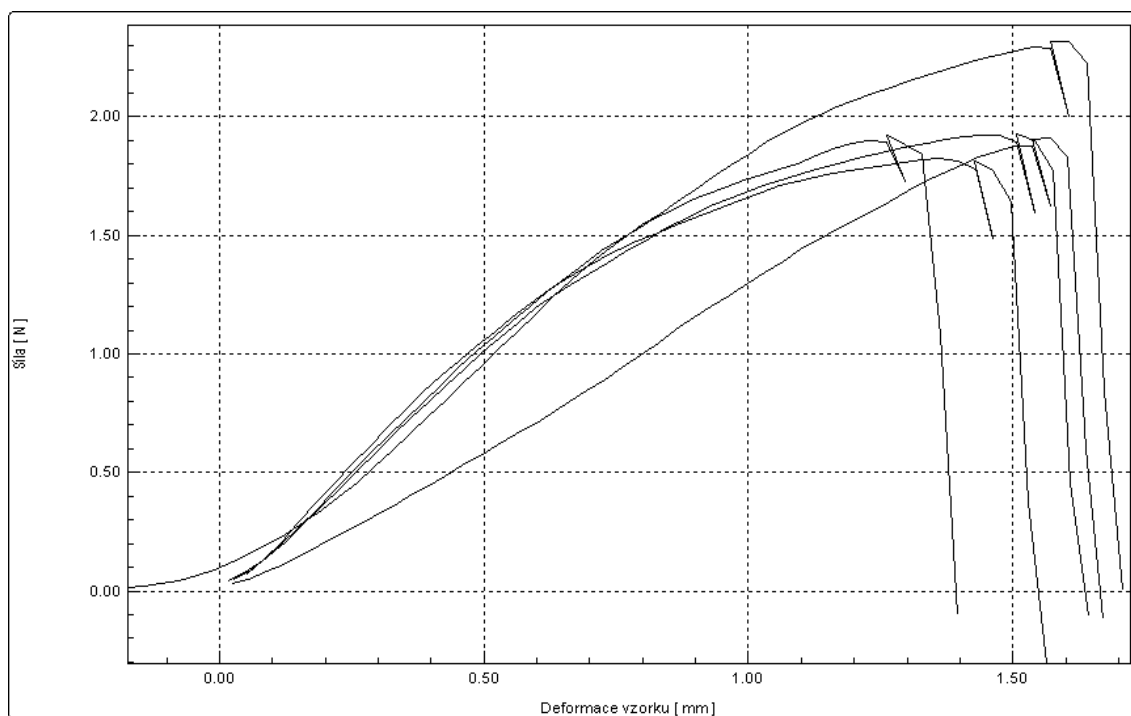
Obrázek P2.9: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.19: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 4,59 | 2,32 | 0,0027 | 128,28 |
| 2 | 3,25 | 1,92 | 0,0019 | 152,01 |
| 3 | 3,41 | 1,82 | 0,0021 | 165,89 |
| 4 | 3,84 | 1,93 | 0,0023 | 148,71 |
| 5 | 4,01 | 1,91 | 0,0019 | 85,08 |

Tabulka P2.20: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,82 | 1,98 | 0,0022 | 136,00 |
| Směrodatná odchylka | 0,53 | 0,19 | 0,0003 | 31,48 |
| Variační koeficient | 13,8 | 9,8 | 15,2 | 23,2 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 4,43 | 2,20 | 0,0025 | 172,18 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,21 | 1,76 | 0,0019 | 99,82 |



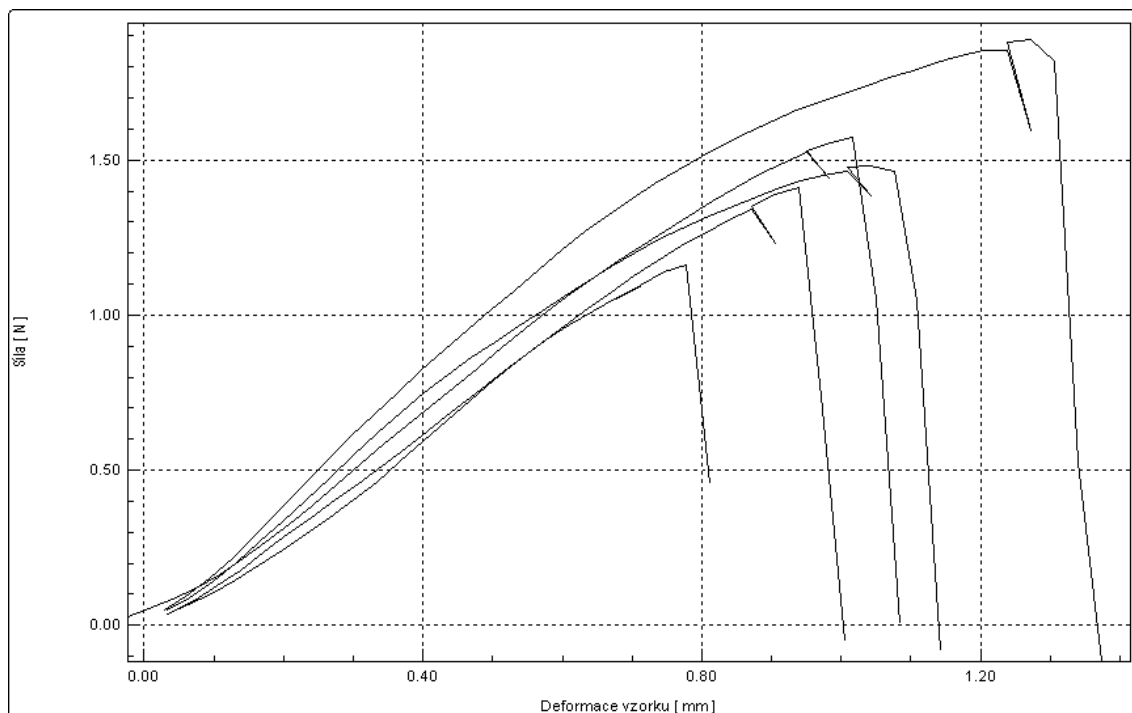
Obrázek P2.10: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.21: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 2,66 | 1,48 | 0,0012 | 132,20 |
| 2 | 3,25 | 1,89 | 0,0018 | 142,19 |
| 3 | 1,98 | 1,16 | 0,0006 | 106,85 |
| 4 | 2,40 | 1,41 | 0,0009 | 91,59 |
| 5 | 2,74 | 1,57 | 0,0011 | 119,02 |

Tabulka P2.22: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 2,61 | 1,50 | 0,0011 | 118,37 |
| Směrodatná odchylka | 0,46 | 0,26 | 0,0004 | 20,06 |
| Variační koeficient | 17,8 | 17,5 | 38,9 | 16,9 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 3,14 | 1,80 | 0,0016 | 141,43 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 2,08 | 1,20 | 0,0006 | 95,31 |



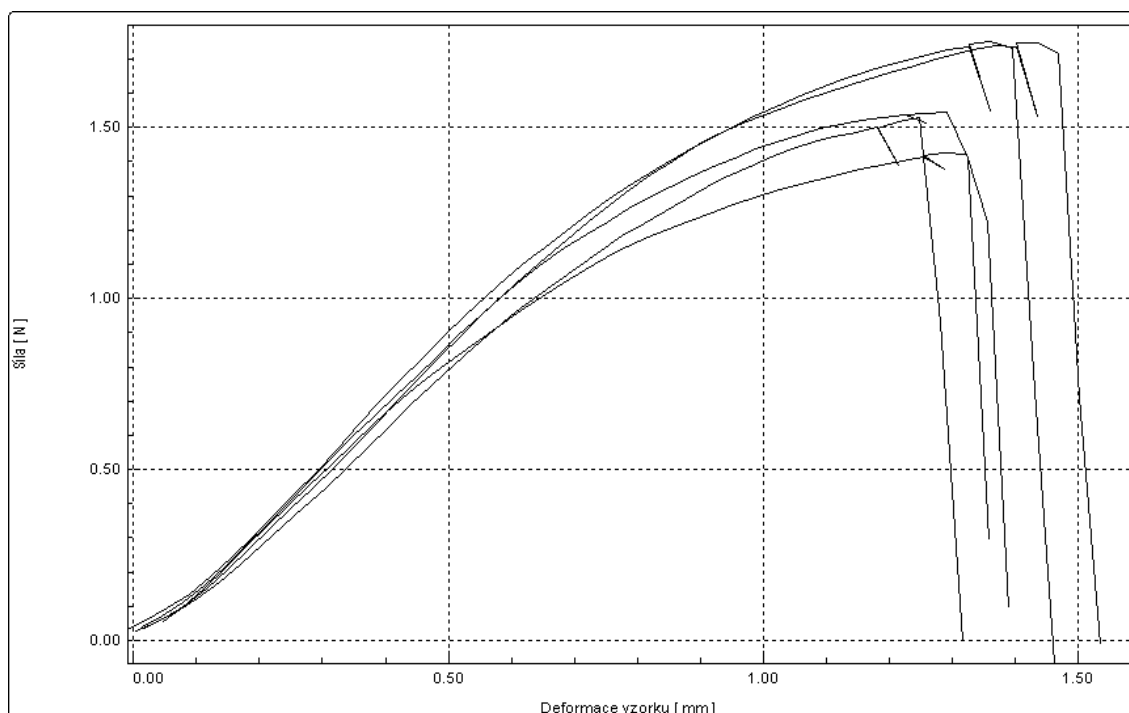
Obrázek P2.11: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.23: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | $A_{max} [\%]$ | $F_{max} [N]$ | $W [J]$ | $E [MPa]$ |
|---------|----------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 3,50 | 1,75 | 0,0018 | 116,38 |
| 2 | 3,25 | 1,42 | 0,0014 | 114,65 |
| 3 | 3,34 | 1,54 | 0,0015 | 122,26 |
| 4 | 3,25 | 1,53 | 0,0014 | 106,46 |
| 5 | 3,75 | 1,75 | 0,0019 | 123,39 |

Tabulka P2.24: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,42 | 1,60 | 0,0016 | 116,63 |
| Směrodatná odchylka | 0,21 | 0,15 | 0,0002 | 6,80 |
| Variační koeficient | 6,3 | 9,1 | 14,3 | 5,8 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 3,66 | 1,77 | 0,0018 | 124,45 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,18 | 1,43 | 0,0014 | 108,81 |



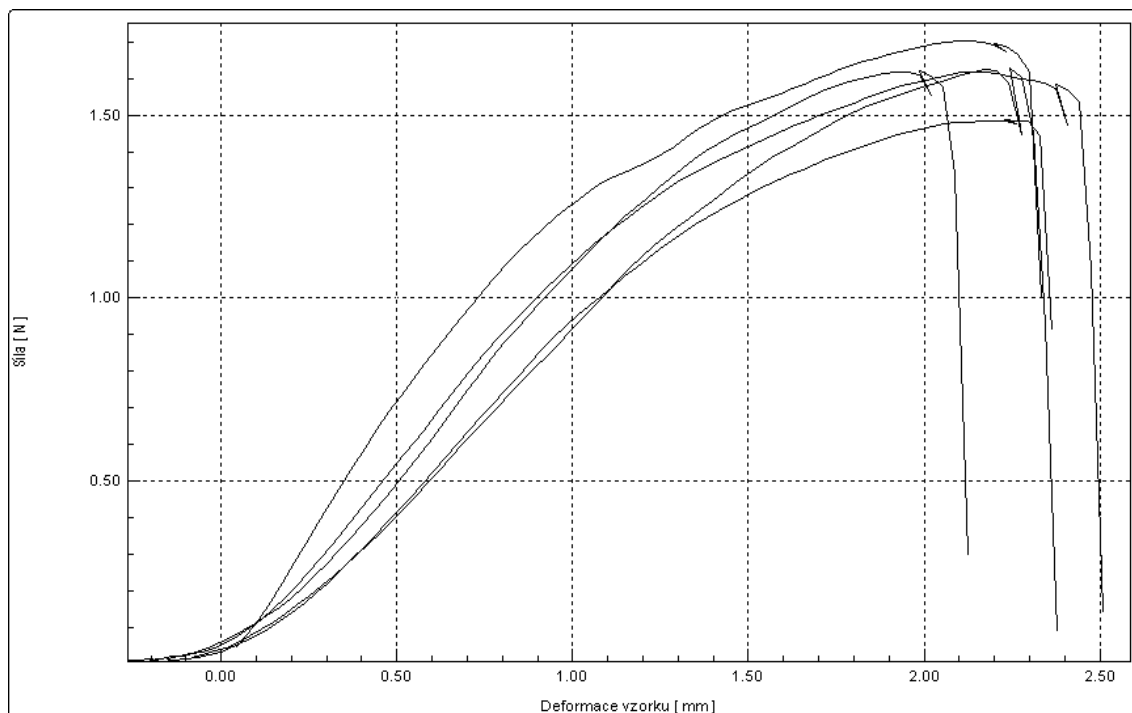
Obrázek P2.12: HPMC (Methocel)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.25: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 5,62 | 1,62 | 0,0023 | 49,65 |
| 2 | 5,87 | 1,62 | 0,0029 | 56,03 |
| 3 | 5,28 | 1,70 | 0,0029 | 77,39 |
| 4 | 5,96 | 1,63 | 0,0025 | 40,90 |
| 5 | 6,38 | 1,49 | 0,0024 | 38,89 |

Tabulka P2.26: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 5,82 | 1,61 | 0,0026 | 52,57 |
| Směrodatná odchylka | 0,41 | 0,08 | 0,0003 | 15,49 |
| Variační koeficient | 7,0 | 4,8 | 11,1 | 29,5 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 6,29 | 1,70 | 0,0029 | 70,37 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 5,35 | 1,52 | 0,0023 | 34,77 |



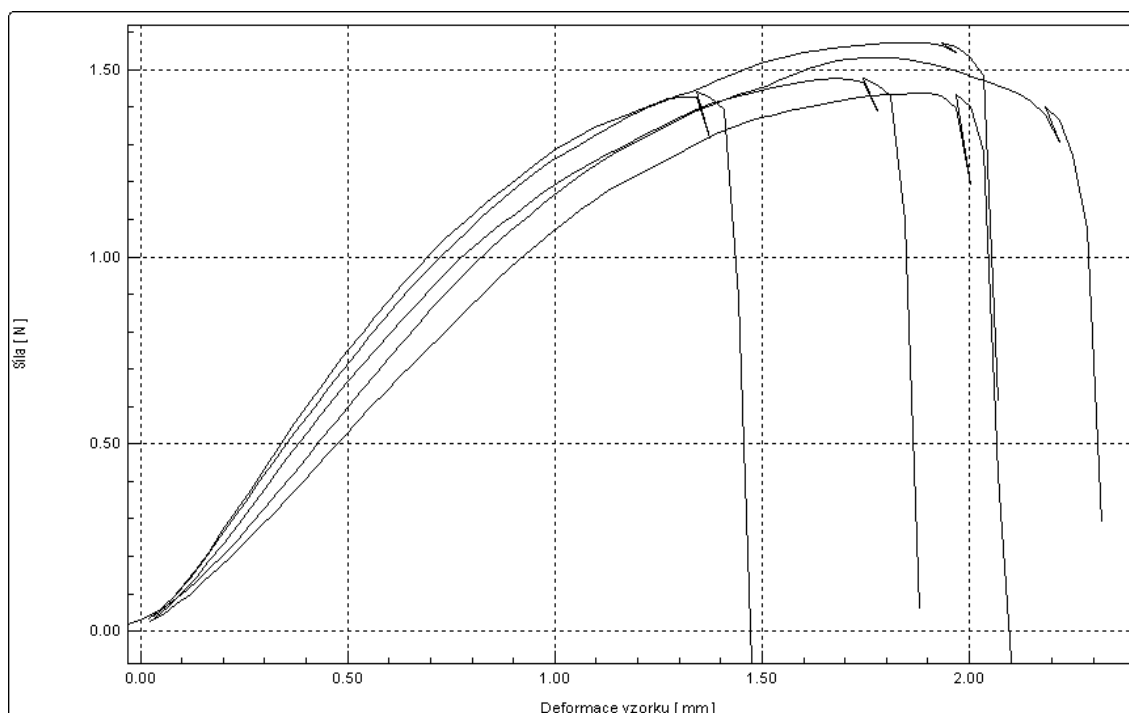
Obrázek P2.13: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 den po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.27: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 4,67 | 1,53 | 0,0026 | 59,31 |
| 2 | 3,41 | 1,44 | 0,0015 | 76,88 |
| 3 | 4,75 | 1,57 | 0,0024 | 76,76 |
| 4 | 4,75 | 1,44 | 0,0021 | 53,58 |
| 5 | 4,24 | 1,48 | 0,0020 | 69,42 |

Tabulka P2.28: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 4,36 | 1,49 | 0,0021 | 67,19 |
| Směrodatná odchylka | 0,57 | 0,06 | 0,0004 | 10,46 |
| Variační koeficient | 13,2 | 4,0 | 19,8 | 15,6 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 5,02 | 1,56 | 0,0026 | 79,21 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,70 | 1,42 | 0,0016 | 55,17 |



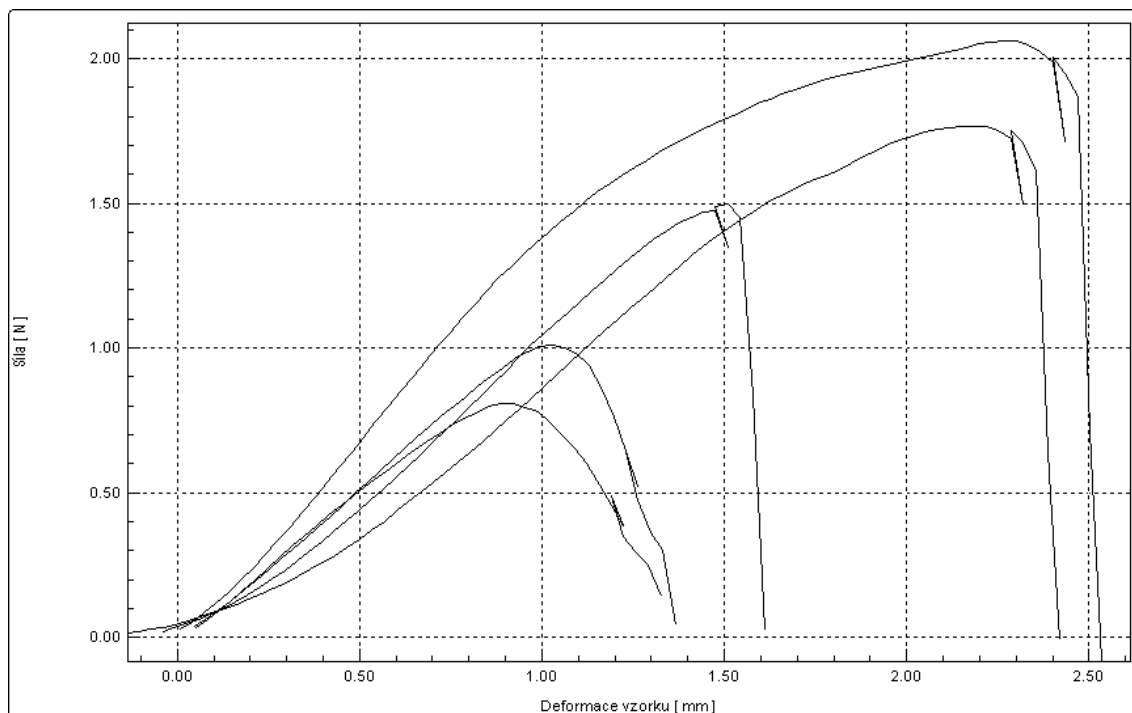
Obrázek P2.14: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.29: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 2,58 | 1,01 | 0,0009 | 52,69 |
| 2 | 4,02 | 1,50 | 0,0014 | 43,03 |
| 3 | 2,24 | 0,81 | 0,0007 | 52,92 |
| 4 | 5,78 | 2,06 | 0,0037 | 68,27 |
| 5 | 5,95 | 1,77 | 0,0027 | 33,87 |

Tabulka P2.30: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 4,11 | 1,43 | 0,0019 | 50,16 |
| Směrodatná odchylka | 1,73 | 0,52 | 0,0013 | 12,82 |
| Variační koeficient | 42,1 | 36,4 | 67,8 | 25,6 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 6,10 | 2,03 | 0,0034 | 64,89 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 2,12 | 0,83 | 0,0004 | 35,43 |



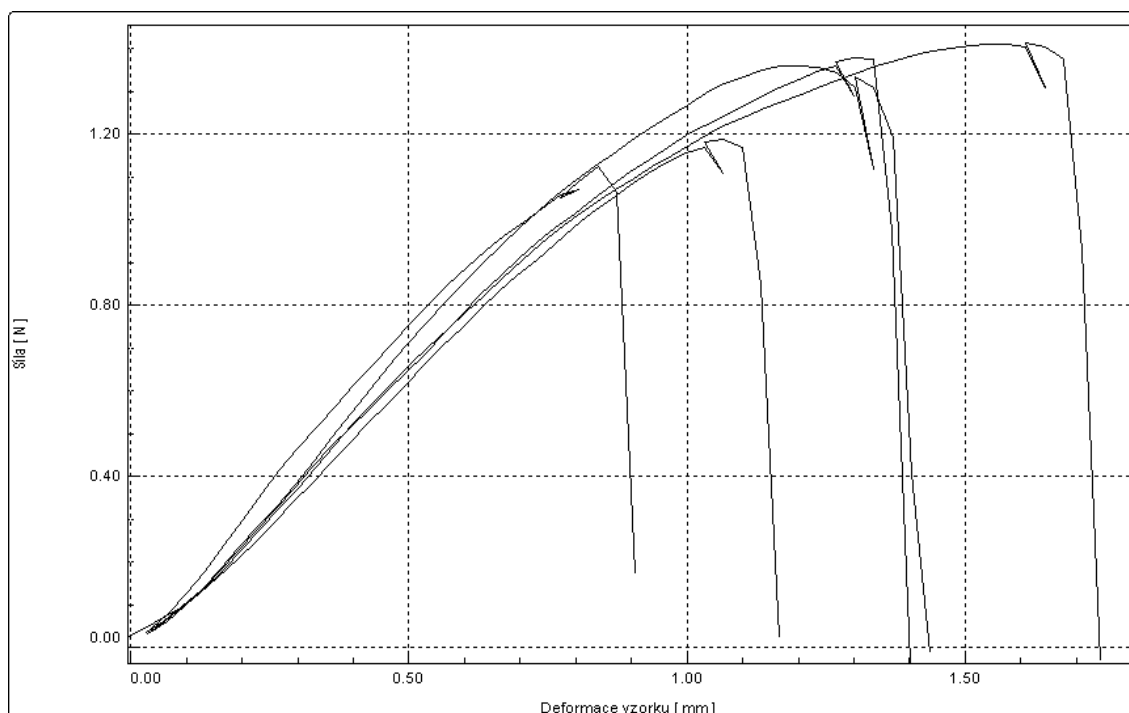
Obrázek P2.15: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 1 týden po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.31: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 4,07 | 1,41 | 0,0018 | 68,95 |
| 2 | 3,32 | 1,38 | 0,0013 | 69,28 |
| 3 | 2,14 | 1,12 | 0,0007 | 82,96 |
| 4 | 3,07 | 1,36 | 0,0014 | 72,21 |
| 5 | 2,82 | 1,19 | 0,0009 | 61,39 |

Tabulka P2.32: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,08 | 1,29 | 0,0012 | 70,96 |
| Směrodatná odchylka | 0,70 | 0,13 | 0,0004 | 7,81 |
| Variační koeficient | 22,9 | 9,9 | 34,0 | 11,0 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 3,88 | 1,44 | 0,0017 | 79,94 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 2,28 | 1,14 | 0,0007 | 61,98 |



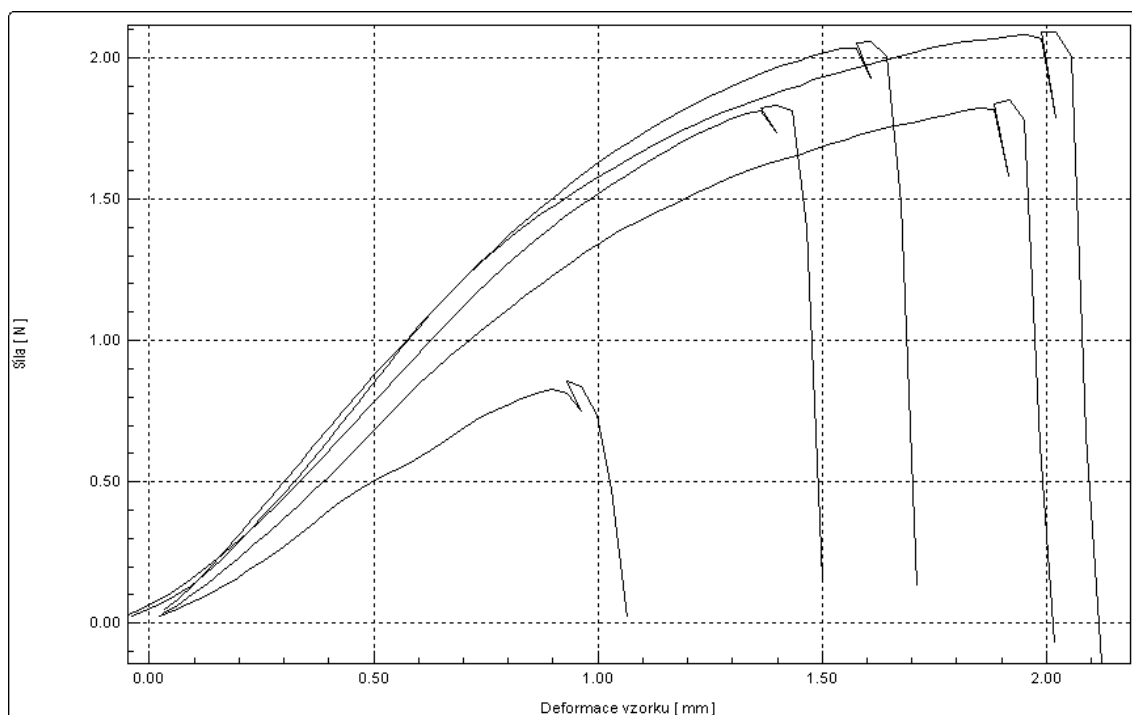
Obrázek P2.16: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.33: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 2,41 | 0,85 | 0,0006 | 47,39 |
| 2 | 3,76 | 1,83 | 0,0018 | 80,30 |
| 3 | 5,11 | 2,09 | 0,0032 | 93,47 |
| 4 | 4,27 | 2,06 | 0,0024 | 82,27 |
| 5 | 4,86 | 1,85 | 0,0025 | 68,00 |

Tabulka P2.34: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 4,50 | 1,96 | 0,0025 | 81,01 |
| Směrodatná odchylka | 0,61 | 0,13 | 0,0006 | 10,43 |
| Variační koeficient | 13,5 | 6,9 | 22,2 | 12,9 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 5,20 | 2,11 | 0,0032 | 93,00 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 3,80 | 1,81 | 0,0018 | 69,02 |



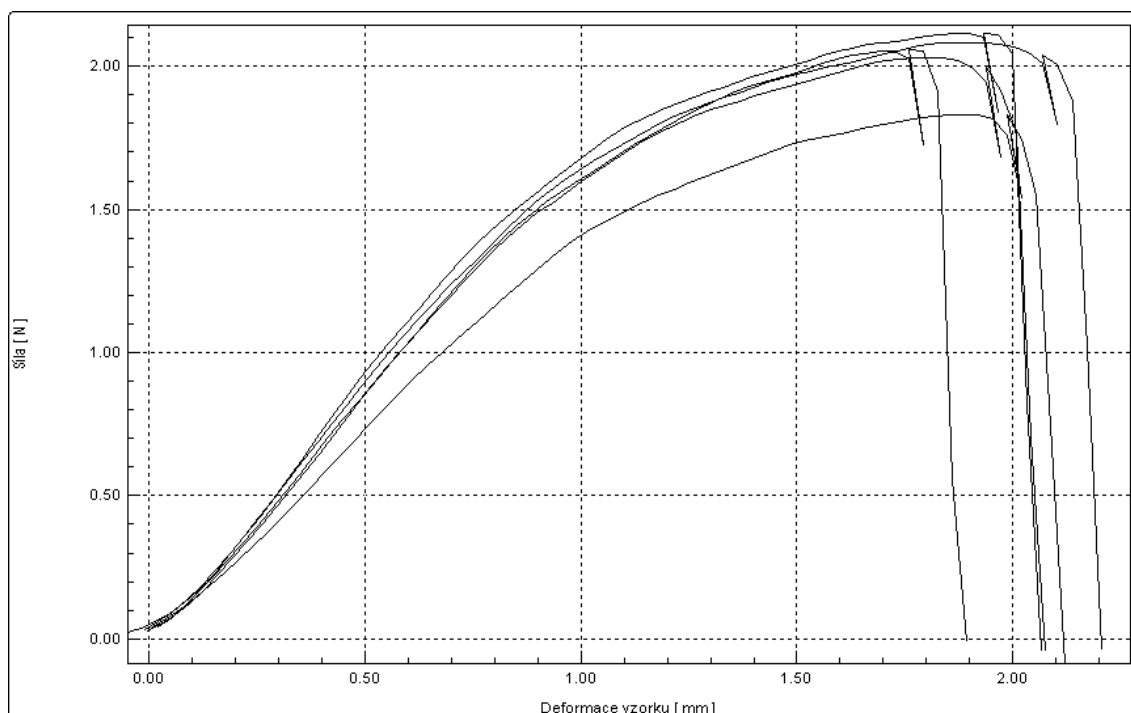
Obrázek P2.17: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3 týdny po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.35: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 4,58 | 2,03 | 0,0031 | 86,32 |
| 2 | 4,91 | 2,12 | 0,0032 | 94,69 |
| 3 | 4,91 | 1,83 | 0,0028 | 75,80 |
| 4 | 4,66 | 2,06 | 0,0028 | 88,64 |
| 5 | 4,92 | 2,08 | 0,0034 | 92,41 |

Tabulka P2.36: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 4,80 | 2,02 | 0,0031 | 87,57 |
| Směrodatná odchylka | 0,16 | 0,11 | 0,0003 | 7,34 |
| Variační koeficient | 3,4 | 5,5 | 9,3 | 8,4 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 4,98 | 2,15 | 0,0034 | 96,01 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 4,62 | 1,89 | 0,0028 | 79,13 |



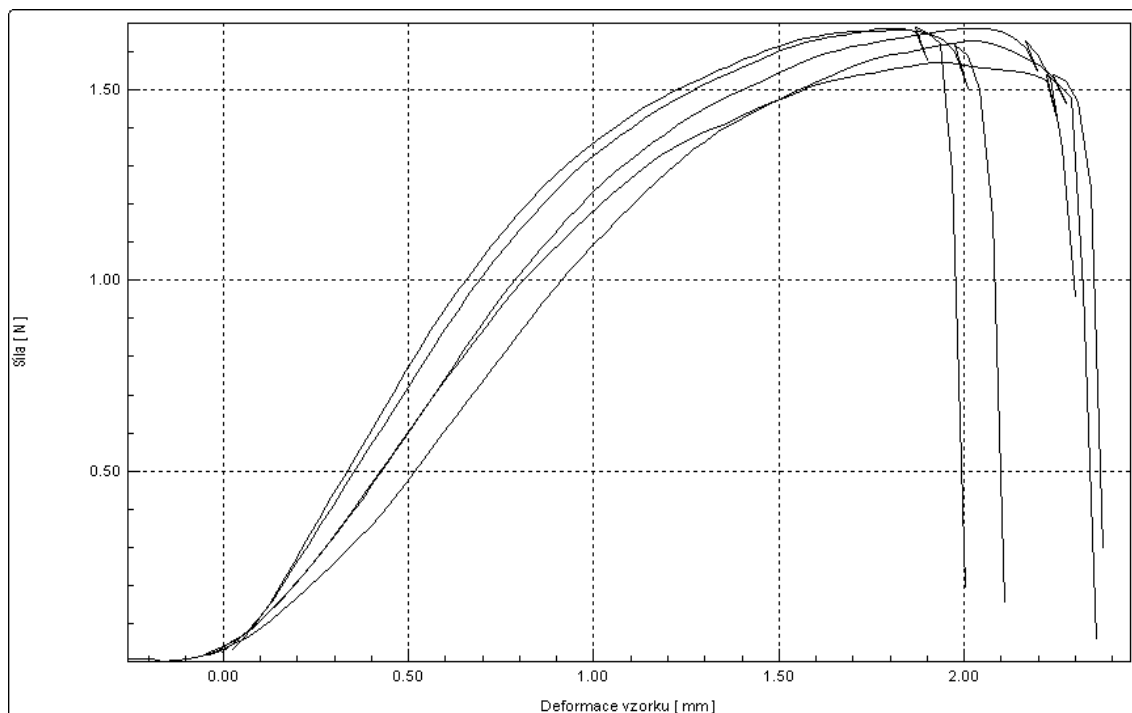
Obrázek P2.18: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.37: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 5,33 | 1,66 | 0,0028 | 58,42 |
| 2 | 4,66 | 1,65 | 0,0026 | 77,19 |
| 3 | 4,74 | 1,66 | 0,0025 | 84,30 |
| 4 | 5,58 | 1,57 | 0,0028 | 59,04 |
| 5 | 5,33 | 1,63 | 0,0027 | 47,68 |

Tabulka P2.38: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 5,13 | 1,63 | 0,0027 | 65,32 |
| Směrodatná odchylka | 0,41 | 0,04 | 0,0001 | 14,99 |
| Variační koeficient | 7,9 | 2,4 | 4,5 | 23,0 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 5,60 | 1,68 | 0,0028 | 82,55 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 4,66 | 1,58 | 0,0026 | 48,09 |



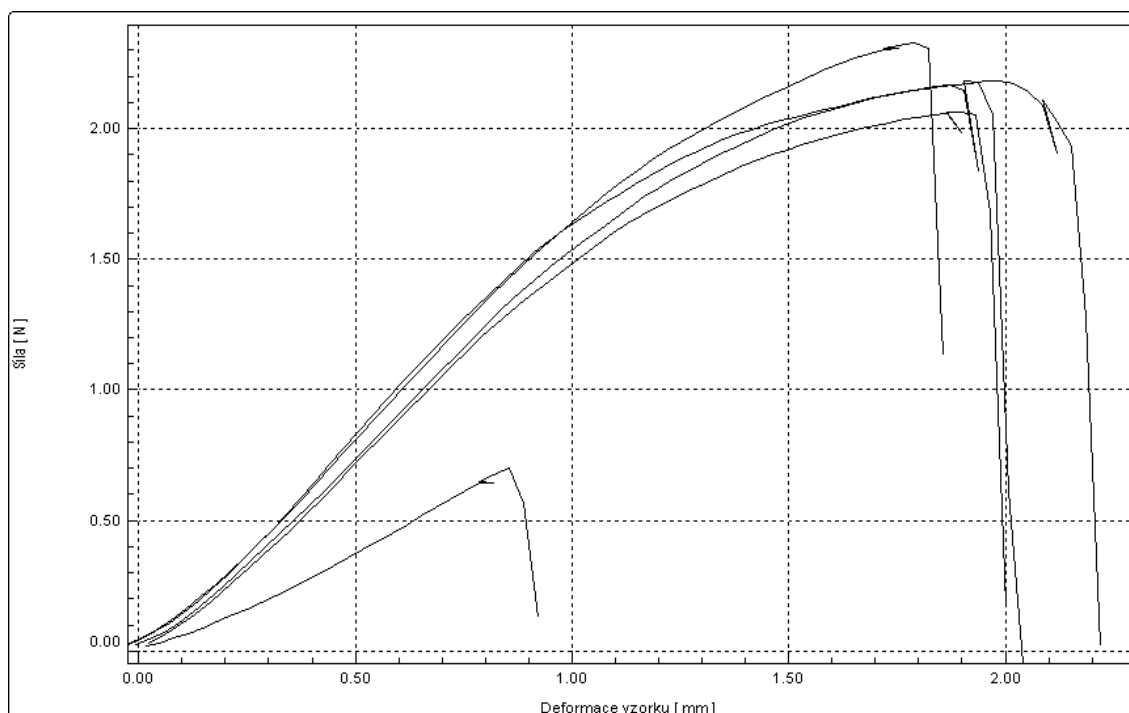
Obrázek P2.19: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 2 měsíce po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.39: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 4,91 | 2,18 | 0,0030 | 75,35 |
| 2 | 4,75 | 2,06 | 0,0028 | 70,46 |
| 3 | 5,17 | 2,18 | 0,0035 | 80,93 |
| 4 | 2,23 | 0,70 | 0,0004 | 36,42 |
| 5 | 4,66 | 2,33 | 0,0028 | 82,67 |

Tabulka P2.40: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 4,87 | 2,19 | 0,003 | 77,35 |
| Směrodatná odchylka | 0,22 | 0,11 | 0,0003 | 5,55 |
| Variační koeficient | 4,6 | 4,9 | 10,5 | 7,2 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 5,12 | 2,32 | 0,0033 | 83,73 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 4,62 | 2,06 | 0,0027 | 70,97 |



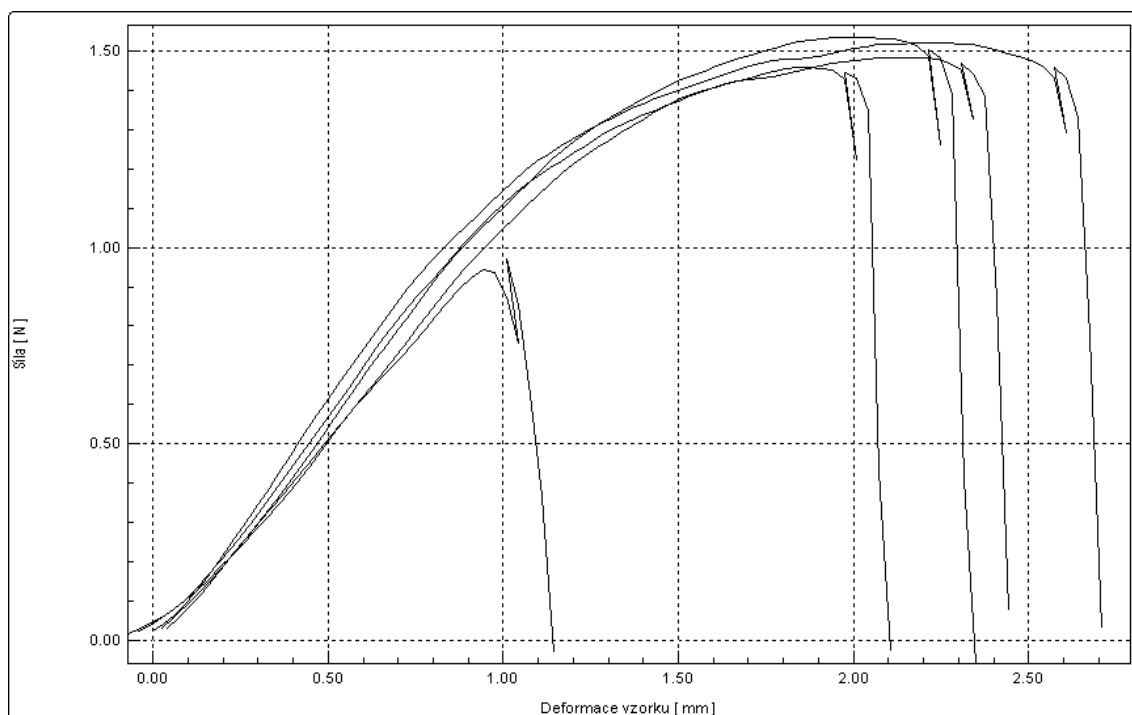
Obrázek P2.20: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.41: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 5,17 | 1,53 | 0,0026 | 55,16 |
| 2 | 5,66 | 1,52 | 0,0032 | 63,41 |
| 3 | 5,58 | 1,48 | 0,0027 | 58,87 |
| 4 | 4,92 | 1,46 | 0,0021 | 50,80 |
| 5 | 2,56 | 0,97 | 0,0007 | 52,19 |

Tabulka P2.42: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 5,33 | 1,50 | 0,0027 | 57,06 |
| Směrodatná odchylka | 0,35 | 0,03 | 0,0004 | 5,36 |
| Variační koeficient | 6,6 | 2,3 | 15,9 | 9,4 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 5,73 | 1,53 | 0,0032 | 63,22 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 4,93 | 1,47 | 0,0022 | 50,90 |



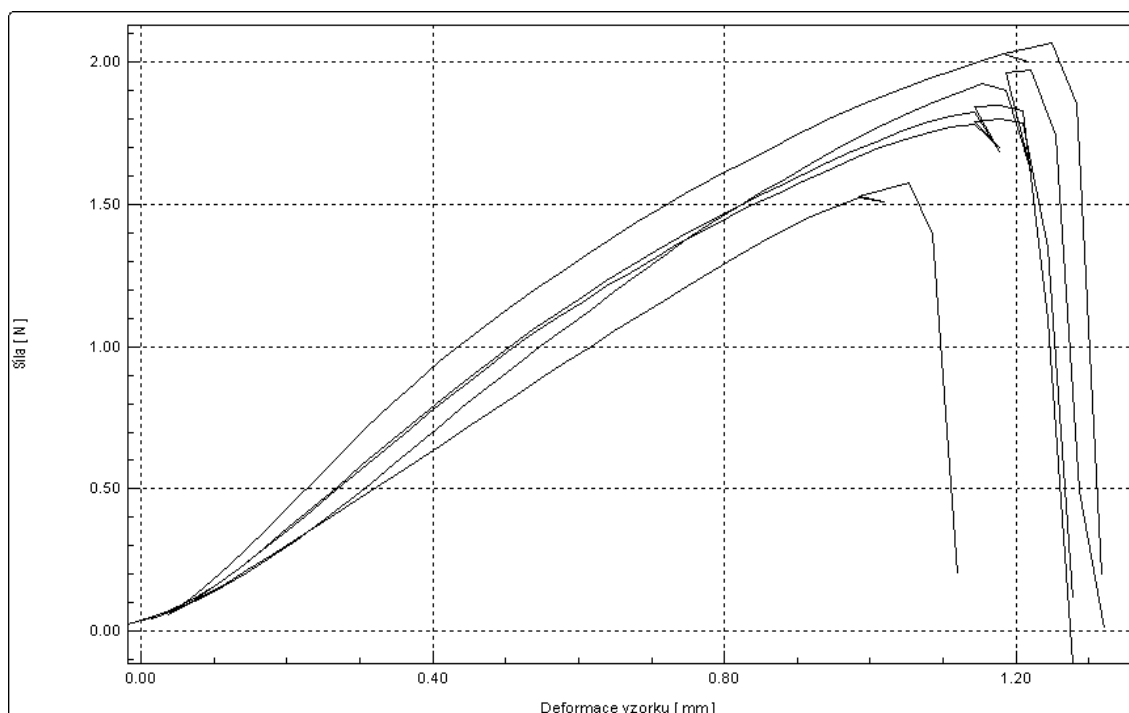
Obrázek P2.21: HPMC (Pharmacoat)+PEG 100 000 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.43: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 3,07 | 1,80 | 0,0016 | 83,01 |
| 2 | 2,99 | 1,85 | 0,0016 | 85,30 |
| 3 | 2,73 | 1,57 | 0,0012 | 66,55 |
| 4 | 3,23 | 1,97 | 0,0017 | 78,26 |
| 5 | 3,15 | 2,07 | 0,0019 | 103,13 |

Tabulka P2.44: Statistické údaje pro HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 3,03 | 1,85 | 0,0016 | 83,25 |
| Směrodatná odchylka | 0,19 | 0,19 | 0,0003 | 13,26 |
| Variační koeficient | 6,4 | 10,2 | 17,1 | 15,9 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 3,25 | 2,07 | 0,0019 | 98,49 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 2,81 | 1,63 | 0,0013 | 68,01 |



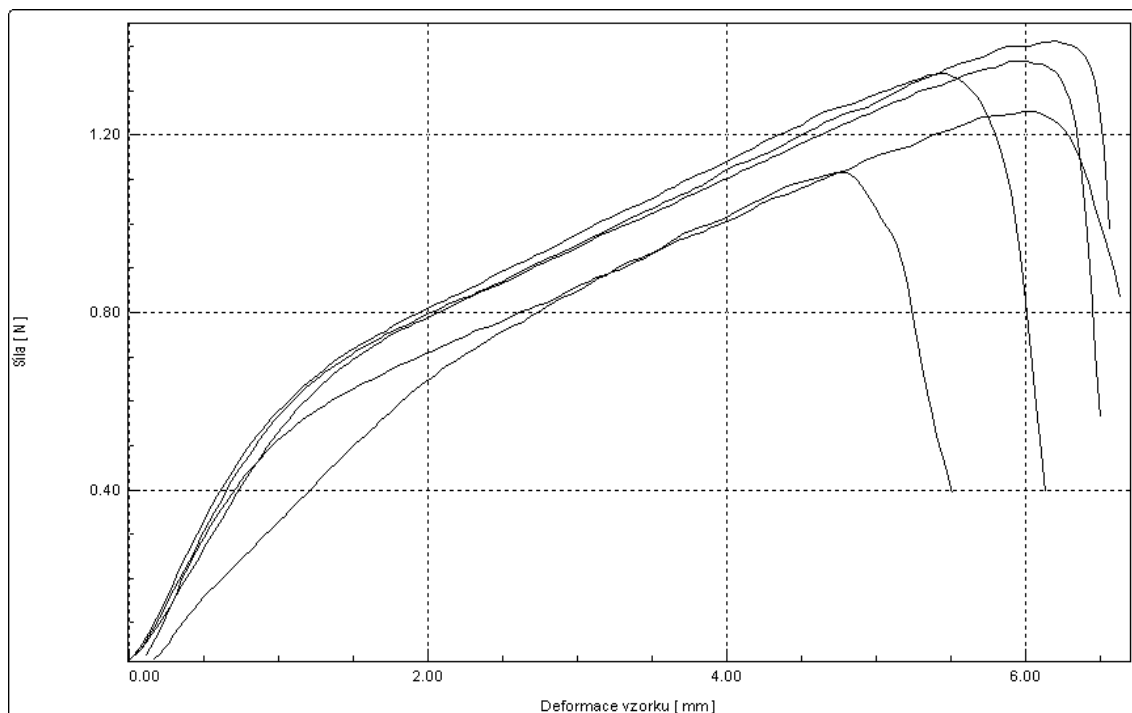
Obrázek P2.22: HPMC (Methocel)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

Tabulka P2.45: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 11,63 | 1,12 | 0,0039 | 17,06 |
| 2 | 14,90 | 1,25 | 0,0057 | 32,42 |
| 3 | 15,61 | 1,41 | 0,0063 | 31,86 |
| 4 | 13,65 | 1,34 | 0,0056 | 35,59 |
| 5 | 14,99 | 1,37 | 0,0060 | 28,30 |

Tabulka P2.46: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 14,16 | 1,30 | 0,0055 | 29,04 |
| Směrodatná odchylka | 1,58 | 0,12 | 0,0009 | 7,18 |
| Variační koeficient | 11,2 | 9,00 | 17,3 | 24,7 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 15,98 | 1,44 | 0,0065 | 37,29 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 12,34 | 1,16 | 0,0045 | 20,79 |



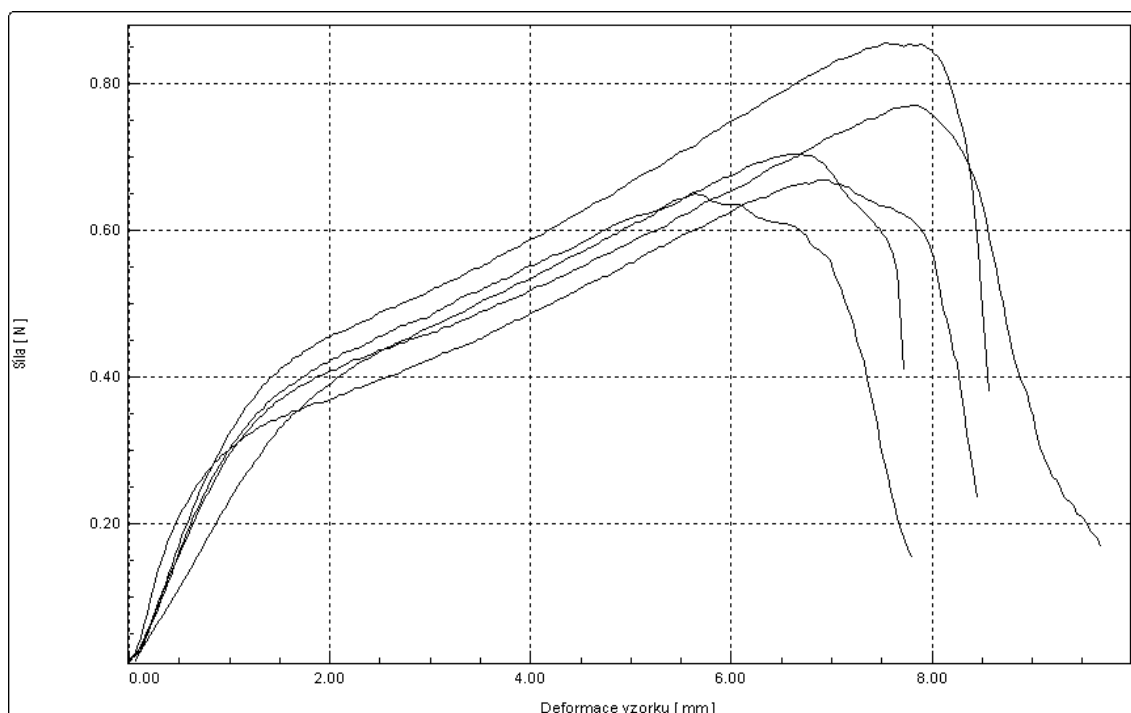
Obrázek P2.23: HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, podélný směr

Tabulka P2.47: Hodnoty pro jednotlivé zkoušky HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Zkouška | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|---------|---------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 17,37 | 0,67 | 0,0040 | 27,01 |
| 2 | 18,78 | 0,85 | 0,0050 | 18,63 |
| 3 | 16,61 | 0,70 | 0,0037 | 12,04 |
| 4 | 19,77 | 0,77 | 0,0049 | 16,79 |
| 5 | 14,24 | 0,65 | 0,0037 | 17,23 |

Tabulka P2.48: Statistické údaje pro HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr

| Statistika | A_{max} [%] | F_{max} [N] | W [J] | E [MPa] |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------|-----------|
| Průměrná hodnota | 17,36 | 0,73 | 0,0043 | 18,34 |
| Směrodatná odchylka | 2,13 | 0,08 | 0,0006 | 5,45 |
| Variační koeficient | 12,3 | 11,5 | 15,0 | 29,7 |
| Horní 95% interval spolehlivosti | 19,81 | 0,82 | 0,0050 | 24,60 |
| Dolní 95% interval spolehlivosti | 14,91 | 0,64 | 0,0036 | 12,08 |



Obrázek P2.24: HPMC (Pharmacoat)+PVP K 90 (360 000) 3,5 měsíce po zvláknění, příčný směr