



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# VÝVOJ NANOVLÁKENNÉ MEMBRÁNY NA BÁZI POLYVINYLIDEN FLUORIDU (PVDF) PRO TECHNICKÉ APLIKACE

## Diplomová práce

*Studijní program:* N3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942T002 – Nanomateriály  
*Autor práce:* **Bc. Monika Řebíčková**  
*Vedoucí práce:* doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# DEVELOPMENT OF NANOFIBER MEMBRANE BASED ON POLYVINYLIDENE FLUORIDE (PVDF) FOR TECHNICAL APPLICATIONS

**Diploma thesis**

*Study programme:* N3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942T002 – Nanomaterials  
*Author:* **Bc. Monika Řebíčková**  
*Supervisor:* doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika Řebíčková**  
Osobní číslo: **M13000241**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Vývoj nanovláknenné membrány na bázi polyvinyliden fluoridu (PVDF) pro technické aplikace**  
Zadávací katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se základními parametry membrán
2. Vypracujte rešerši týkající nanovláknenných membrán pro technické aplikace
3. Nalezněte a definujte optimální recepturu pro výrobu nanovláknenné membrány metodou elektrostatického zvláknňování na bázi polyvinyliden fluoridu (PVDF), případně jeho vhodného kopolymeru
4. Pokuste se optimalizovat rozpouštědlo pro PVDF na základě výpočtu Hansenových parametrů
5. Připravte sérii nanovláknenných vrstev a charakterizujte jejich strukturu a případně vybrané vlastnosti
6. Výsledky shrňte a diskutujte

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Rozsah pracovní zprávy: **40 - 60 stran**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:

- [1] Elias H.-G., (2005) - 6th edition, Macromolecules, Volume 2, Industrial Polymers and Syntheses, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim. ISBN-13:978-3-527-311-72-9 (ISBN-10: 3-527-31172-6).
- [2] Baker R.W, (2012) Membrane technology and application, Wiley, Third Edition, ISBN-978-0-470-74372-0.
- [3] Liao Y, Wang R, Tian M et al., (2013) Journal of Membrane Science, Fabrication of polyvinyliden fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation, 425-426, 30-39.
- [4] Hwang K, Kwon B, Byun H, (2011), Journal of Membrane Science, Preparation of PV df nanofiber membranes by electrospinning and their use as secondary battery separators, 378, 111-116.
- [5] Mleziva, J. (1993), Polymery - struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles, Praha.
- [6] Solef & Hylar PVDF, Polyvinyliden fluoride, Typical properties, 2006, (Firemní literatura), <http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/Solvay%20Plastics%20Literature/TP>. [online 3.10.2014]

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

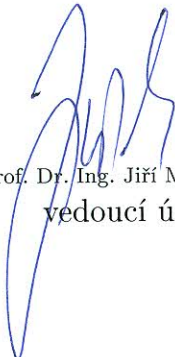
Konzultant diplomové práce: **Ing. Daniela Lubasová, Ph.D.**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání diplomové práce: **20. října 2014**  
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**

  
prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan

L.S.



  
prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.  
vedoucí ústavu

V Liberci dne 20. října 2014

## Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, 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 (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 15.5.2015

Podpis: 

## **Poděkování**

Ráda bych vyjádřila poděkování vedoucí práce, doc. Ing. Lence Martinová, CSc., za její cenné rady, vstřícnost a pomoc při řešení problémů. Velké poděkování patří laborantce Kláře Kučerové, která pomohla vytvářet nanovlákněné vrstvy na Nanospideru. Další poděkování patří Ing. Ondřeji Kolkovi, Ph.D., se kterým jsem mohla v případě nepřítomnosti vedoucí konzultovat výsledky. Nesmím zapomenout poděkovat Ing. Jakubu Hružovi, Ph.D., který mi vysvětlil tzv. Bublínkovou metodu a umožnil mi naměřit velikost pórů na nanovlákněných membránách. Na závěr bych chtěla poděkovat pracovníkům v Laboratoři fyziologického komfortu za pomoc při měření výšky vodního sloupce.

## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá přípravou nanovláknenných membrán z PVDF. Vytvoření nanovláknenných vrstev za pomoci poloprovozního zařízení Nanospider předcházelo několik důležitých kroků. V prvním kroku byl vybrán nejvhodnější typ PVDF, kterým byl vyhodnocen PVDF 1015 a to na základě experimentů provedených elektrostatickým zvlákňováním z tyčky.

Při elektrostatickém zvlákňování z tyčky byla nalezena optimální receptura pro zvlákňování. Ve všech případech zvlákňování bylo nutné zvýšit vodivost roztoku PVDF. Za vhodná rozpouštědla pro elektrostatické zvlákňování byla na základě laboratorních testů vybrána rozpouštědla DMF a směs DMF/Ac. Druhým krokem bylo optimalizovat rozpouštědla pro PVDF pomocí výpočtu Hansenových parametrů rozpustnosti.

Posledním krokem bylo vytvořit nanovláknenné vrstvy na Nanospideru a následně je charakterizovat. Nejúspěšnější experimenty elektrostatického zvlákňování z tyčky byly převáděny na zařízení Nanospider a u vybraných vrstev byly na závěr naměřeny tyto parametry: výška vodního sloupce, kontaktní úhel, střední průměr vláken, průměr největšího a průměrného póru.

Klíčová slova: PVDF, Hansenovy parametry rozpustnosti, elektrostatické zvlákňování, nanovláknna

## **Abstract**

Diploma theses deals with the preparation of nanofiber membranes from PVDF. Creation of nanofiber layers with the help of a pilot plant equipment Nanospider was preceded by several important steps. In the first step there was chosen the most suitable type of PVDF. It was the type PVDF 1015, which was evaluated on the basis of experiments conducted by a rod electrospinning .

An optimal formulation for spinning was found during the rod electrospinning. In all cases of spinning it was necessary to increase the conductivity of PVDF solution. DMF and a mixture of DMF/Ac (14/11 vol.) were selected on the basis of laboratory tests and they became suitable solvents for electrospinning. The second step was to optimize the solvents for PVDF by a calculation of Hansen solubility parameters.

The final step was to create nanofiber layers by Nanospider and characterize them. The most successful rod electrospinning experiments were transferred to Nanospider where some parameters of chosen layers were finally measured : the height of water column, contact angle, mean fiber diameter, the largest pore diameter and average pore diameter.

Keywords: PVDF, Hansen solubility parameters, electrospinning, nanofibers



## Obsah

Poděkování.....	5
Abstrakt.....	6
Abstract.....	7
Obsah .....	8
Seznam obrázků.....	10
Seznam tabulek .....	11
Seznam grafů .....	11
Seznam symbolů, zkratk a termínů .....	12
Úvod.....	13
Teoretická část .....	14
1 Polyvinylidenfluorid (PVDF) .....	14
1.1 Syntéza PVDF.....	14
1.2 Struktura PVDF.....	15
1.2.1 Krystalické formy PVDF .....	15
1.3 Vlastnosti PVDF .....	16
1.4 Vazba fluor-uhlík .....	16
1.5 Aplikace PVDF .....	17
1.6 Kopolymery PVDF .....	18
2 Nanovláknenné membrány .....	19
2.1 Elektrostatické zvlákňování .....	19
2.2 Aplikace nanovláknenných membrán .....	20
3 Rozpouštěcí parametry .....	22
3.1 Metoda podle Hoye .....	23
3.2 Metoda Hoftyzera a Van Krevelena.....	23
3.3 Vizualizace, počítání a přínos HSP .....	24
Experimentální část.....	26
4 Plán experimentu .....	26
5 Použité chemikálie, zařízení a software.....	27
5.1 Chemikálie .....	27
5.1.1 Polymery .....	27
5.1.2 Rozpouštědla.....	27
5.1.3 Soli .....	28

5.2	Zařízení a software .....	28
6	Zvlákňování z tyčky .....	30
6.1	Srovnání homopolymerů PVDF .....	31
6.1.1	PVDF 1006 .....	31
6.1.2	PVDF 6010 .....	34
6.1.3	PVDF 1015 .....	36
6.2	Hansenovy parametry .....	38
6.2.1	HSP rozpouštědel a PVDF .....	38
6.2.2	Návrh rozpouštědel pomocí HSP .....	40
6.3	Kopolymer P(VDF-co-HFP) .....	44
6.4	Rozpouštění PVDF 1015 v DMF při různé teplotě .....	46
7	Převod na Nanospider .....	47
7.1	PVDF 1015 .....	47
7.2	Kopolymer P(VDF-co-HFP) .....	49
8	Charakterizace vybraných vrstev .....	52
9	Shrnutí a diskuze .....	53
	Závěr .....	57
	Literatura .....	59
A.	Příloha – spektra z FTIR .....	63
B.	Příloha – snímky z EM PVDF 1006 .....	66
C.	Příloha – snímky z EM PVDF 6010 .....	68
D.	Příloha – snímky z EM PVDF 1015 .....	71
E.	Příloha – HSP .....	75
F.	Příloha – průměry vláken .....	80
G.	Příloha – kontaktní úhel .....	84

## Seznam obrázků

Obr. 1: Struktura PVDF .....	14
Obr. 2: Struktura VDF .....	14
Obr. 3: Schéma struktury PVDF: (A) head-to-tail, (B) head-to-head, (C) tail-to-tail ....	15
Obr. 4: Tři krystalové struktury PVDF .....	15
Obr. 5: Struktura P(VDF-co-HFP).....	18
Obr. 6: Schéma EZ: A) základní sestava EZ, B) Nanospider.....	20
Obr. 7: 3D graf HSP .....	24
Obr. 8: Některé použité přístroje .....	29
Obr. 9: PVDF 1006: První série snímků z EM.....	32
Obr. 10: PVDF 1006: Druhá série snímků z EM.....	33
Obr. 11: PVDF 6010: První série snímků z EM.....	34
Obr. 12: PVDF 6010: Druhá série snímků z EM.....	35
Obr. 13: PVDF 1015: První série snímků z EM.....	37
Obr. 14: PVDF 1015: Druhá série snímků z EM.....	38
Obr. 15: HSP: První série snímků.....	43
Obr. 16: HSP: Druhá série snímků .....	44
Obr. 17: P(VDF-co-HFP), zvětšení 10 000× .....	45
Obr. 18: Různé teploty rozpouštění v DMF .....	46
Obr. 19: PVDF 1015 z Nanospideru: První série snímků z EM, zvětšení 1 000× .....	48
Obr. 20: PVDF 1015 z Nanospideru: Druhá série snímků z EM, zvětšení 1 000× .....	49
Obr. 21: Snímky z EM kopolymer P(VDF-co-HFP) z Nanospider, zvětšení 1 000× ....	51

## Seznam tabulek

Tab. 1: Rovnice pro odhad parametru rozpustnosti a HSP podle Hoya .....	23
Tab. 2: Vybrané vlastnosti použitých polymerů .....	27
Tab. 3: Rozpouštědla .....	27
Tab. 4: Výsledky zvlákňování PVDF 1006 .....	31
Tab. 5: Výsledky zvlákňování PVDF 6010 .....	34
Tab. 6: Výsledky zvlákňování PVDF 1015 .....	36
Tab. 7: HSP pro PVDF .....	39
Tab. 8: HSP pro rozpouštědla .....	39
Tab. 9: Návrhy rozpouštědel pomocí HSP .....	41
Tab. 10: Výsledky zvlákňování kopolymeru .....	45
Tab. 11: Zvlákňování PVDF 1015 na Nanospideru .....	47
Tab. 12: Zvlákňování kopolymeru P(VDF-co-HFP) na Nanospideru.....	50
Tab. 13: Naměřené vlastnosti vybraných vrstev.....	52

## Seznam grafů

Graf 1: FTIR spektra homopolymerů PVDF .....	32
Graf 2: 3D graf HSP PVDF a rozpouštědla z literatury .....	40
Graf 3: Zobrazení návrhů rozpouštědel pomocí HSP .....	42

## Seznam symbolů, zkratk a termínů

Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
Ac	aceton
c	koncentrace [hmotnostní %]
DMAc	N,N-dimethylacetamid
DMF	N,N-dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
EM	elektronový mikroskop
EP	elektrické pole
EZ	elektrostatické zvlákňování
FP	fluorované polymery
G	gauche
GSM	plošná hmotnost [ $\text{g/m}^2$ ]
HFP	hexafluorpropen
hm.	hmotnostní
HSP	Hansenovy parametry rozpustnosti
CH <sub>3</sub> F	fluoromethan
IČ	vedlejší modul infračerveného mikroskopu iN10 MX
l	vzdálenost elektrod [mm]
MD	membránová destilace
MEK	methylethylketon
MH	molární hmotnost
mol.	molární
N	nerozpuštěno
NAM	nanovláknenné afinitní membrány
NM	nanovláknenné membrány
obj.	objemově
p	průměr průvlaku [mm]
P(VDF-co-HFP)	poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen)
p. a.	pro analýzu
Podm.	podmínky
PTFE	polytetrafluoroethylen
PVDF	polyvinylidenfluorid
Ra	"vzdálenost" mezi materiály v HSP prostoru [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]
RED	Relative Energy Difference [-]
RH	relativní vlhkost [%]
Ro	interakční poloměr [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]
RPH	rychlost posuvu hlavy [mm/min]
RPP	rychlost posuvu podkladu [mm/min]
T	trans
t	teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ]
TEAB	tetraethylamoniumbromid
THF	tetrahydrofuran
VDF	vinylidenfluorid
$\delta_D$	Hansenův parametr pro nepolární interakce [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]
$\delta_H$	Hansenův parametr pro vodíkové můstky [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]
$\delta_P$	Hansenův parametr pro polární interakce [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]

## Úvod

V poslední době se procesu elektrostatického zvlákňování (EZ) začalo dostávat více pozornosti. Díky tomu, že nanovláknenné membrány (NM) mají nízkou plošnou hmotnost, vysokou permeabilitu a malou velikost pórů nachází využití v řadě aplikací. Vzhledem ke kombinaci dobrých vlastností a zpracovatelnosti je polyvinylidenfluorid (PVDF) široce používán jako membránový materiál. Z PVDF je možné připravit nanovláknena metodou EZ a takováto NM může najít využití např. v membránové destilaci vody nebo v polymerních bateriích.

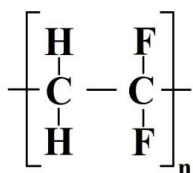
Hlavním cílem této práce je pokusit se vyrobit co nejkvalitnější nanovláknennou membránu z PVDF za pomoci poloprovozního zařízení, tzv. Nanospider, metodou elektrostatického zvlákňování.

Diplomová práce má několik důležitých částí. První částí je nalézt optimální recepturu pro výrobu nanovláknenné membrány metodou EZ na bázi PVDF, případně jeho vhodných kopolymerů. Druhou částí je se pokusit o optimalizaci rozpouštědla pro PVDF na základě výpočtu Hansenových parametrů. Poslední důležitou částí je příprava série nanovláknenných vrstev a jejich charakterizace. Na závěr celé práce jsou získané výsledky diskutovány.

## Teoretická část

### 1 Polyvinylidenfluorid (PVDF)

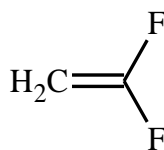
Fluorované polymery (FP) jsou polymerní materiály, které obsahují ve své chemické struktuře atomy fluoru. Jsou to poměrně všestranné a zajímavé materiály a jejich zástupce najdeme jak mezi termoplasty, tak mezi elastomery. Mezi FP najdeme jak semikrystalické polymery, tak zcela amorfní polymery [1]. FP se dělí na dvě skupiny: perfluoropolymery a částečně fluorované polymery. V případě perfluoropolymerů jsou všechny atomy vodíku ve struktuře polymeru nahrazeny fluorem (př. polytetrafluoroethylen (PTFE)). U částečně fluorovaných polymerů se ve struktuře nacházejí jak atomy vodíku, tak atomy fluoru. Zástupcem částečně fluorovaný polymerů je PVDF [2].



Obr. 1: Struktura PVDF

#### 1.1 Syntéza PVDF

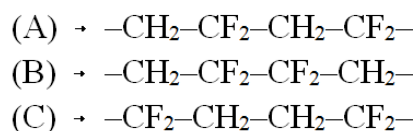
Monomerem pro syntézu PVDF je vinylidenfluorid (VDF). VDF je bezbarvý, vysoce hořlavý plyn [1]. Jelikož má VDF velmi nízkou teplotu varu (-84 °C) je nutné, aby polymerizace probíhala za vysokého tlaku a to radikálově suspenzně, nebo emulzně [3].



Obr. 2: Struktura VDF

Pro emulzní polymerizaci se jako iniciátor používá fluorovaný surfaktant [4]. V případě suspenzní polymerizace se jako iniciátory používají speciální organické peroxidy např. diisopropylperoxydikarbonát. Jako stabilizátory suspenze, které zabraňují shlukování částic polymeru, se používají ve vodě rozpustné polymery např. polyvinylalkohol. V průběhu propagace vzniká jak normální řetězec head-to-tail, tak vznikají defekty řetězce head-to-head a tail-to-tail (viz obr. 3). Komerční PVDF většinou obsahuje 3–7 % defektů [5].

Suspenní polymerizace produkuje PVDF s vysokým obsahem head-to-tail struktury v polymerních řetězcích, což má za následek vyšší krystalinitu, vyšší teplotou tání, a lepší mechanické vlastnosti při vyšších teplotách [2]. Způsob polymerizace, teplota, tlak, ingredience, zpracování polymeru po polymerizace, to vše hraje důležitou roli při výrobě a ovlivňuje vlastnosti a kvalitu konečného produktu. PVDF vyrobený suspenní polymerizací vykazuje odlišné chování v roztoku než PVDF z emulzní polymerizace [5].



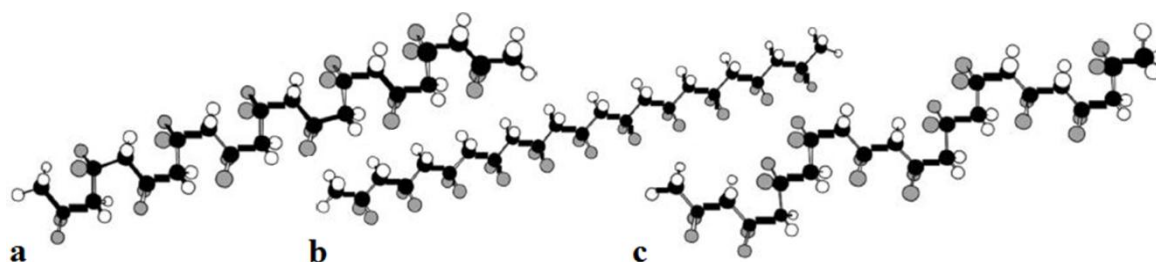
Obr. 3: Schéma struktury PVDF: (A) head-to-tail, (B) head-to-head, (C) tail-to-tail

## 1.2 Struktura PVDF

Homopolymer PVDF je semikrystalický s dlouhými řetězci makromolekul, které obsahují 59,4 hm. % fluoru a 3 hm. % vodíku. Obvykle je krystalinita PVDF v rozmezí 35–70 %, v závislosti na přípravě a tepelně-mechanickém zpracování [6].

### 1.2.1 Krystalické formy PVDF

PVDF se vyskytuje nejčastěji ve třech krystalových modifikacích, které jsou  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -fáze [7]. Ve většině případů obsahuje zpracované PVDF  $\alpha$ -fázi spolu s amorfni fází [8]. Tato  $\alpha$ -fáze, která je zároveň kineticky nejvýhodnější, má monoklinickou krystalovou mřížku s konformací polymerních řetězců trans-gauche-trans-gauche' (TGTG'), které jsou nepolární [6].



Obr. 4: Tři krystalové struktury PVDF: černá, bílá a šedá barva představují atomy uhlíku, vodíku a fluoru. (a)  $\alpha$ -fáze, (b)  $\beta$ -fáze, (c)  $\gamma$ -fáze (převzato z [6])

Další  $\beta$ -fáze je nejvíce termodynamicky stabilní strukturou, která má ortorombickou krystalovou mřížku s konformací polymerních řetězců TTT. Tato orientace je silně polární a dává fluoropolymeru jeho piezoelektrické vlastnosti [6, 7]. Poslední  $\gamma$ -fáze má jako  $\alpha$ -fáze také monoklinickou krystalovou mřížku, ale



s konformací polymerních řetězců TTTGTTTG', které jsou polární. Tato fáze je také elektricky aktivní, ale přítomnost G konformace tento efekt oslabuje [7].

### 1.3 Vlastnosti PVDF

Vlastnosti PVDF jsou závislé na krystalové modifikaci. PVDF sdílí mnoho vlastností s jinými fluorovanými polymery jako je např. tepelná stabilita, odolnost proti oxidaci apod. PVDF má podstatně větší pevnost, odolnost proti opotřebení a tečení než PTFE [2]. PVDF je hydrofobní termoplast, který má velmi zajímavé piezoelektrické vlastnosti [1]. Navíc se vyznačuje nízkou propustností pro plyny a kapaliny [6]. PVDF je mimořádně odolný vůči mnoha chemikáliím např. anorganickým kyselinám a jejich solím, organickým kyselinám, alifatickým a aromatickým uhlovodíkům, alkoholům, etherům a halogenům s výjimkou fluoru. Při pokojové teplotě se rozpouští v silně polárních rozpouštědlech jako je např. dimethylformamid (DMF) [8].

Teplota skelného přechodu je přibližně  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , přičemž teplota tání se pohybuje od  $158\text{--}197\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1]. Amorfni PVDF má hustotu  $1,68\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Krystalové modifikace  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -fáze mají hustoty  $1,92$ ,  $1,97$  a  $1,93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Typická hodnota hustoty komerčních produktů se pohybuje v rozmezí  $1,75\text{--}1,78\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [6], což odráží stupeň krystalinity (více než 50 %) [8]. PVDF síťuje při vystavení ionizujícímu záření, což vede k modifikaci jeho mechanických vlastností [2].

### 1.4 Vazba fluor-uhlík

Můžeme si položit otázku, co způsobuje tak unikátní vlastnosti fluorovaných polymerů. Odpověď má původ na molekulární úrovni. Unikátní chování fluorovaných materiálů majících vazbu C-F může být spojeno s distribucí elektronů. Fluor má nejvyšší elektronegativitu, a proto jakýkoliv atom vázaný k fluoru se musí vzdát podstatné části své elektronové hustoty. Vazba má silně iontový charakter a je příčinou tepelné a chemické inertnosti. Ion  $\text{F}^-$  má elektronovou konfiguraci vzácného plynu, což znamená, že elektrony jsou kolem atomu fluoru velmi pevně drženy. Jinými slovy je obtížné elektrony kolem fluoru polarizovat (tzn. indukovat dipólový moment) působením vnějšího elektrického pole [9].

Vazba C-F je o něco delší než analogická vazba C-H (např. C-F v  $\text{CH}_3\text{F}$  je  $1,381\text{ \AA}$  a C-H v metanu je  $1,091\text{ \AA}$ ). To znamená, že účinnosti sbalení (molekuly/jednotku plochy nebo molekuly/jednotku objemu) je ve fluoroalkylech a

fluoropolymerech menší než v odpovídajících uhlovodících a polymerech. Nízká polarizovatelnost C-F vazby, bude ovlivňovat molekulární interakce.

Pro jednoduchost se zbývající část textu zabývá pouze zcela fluorovanými látkami např. PTFE. Přitažlivá energie mezi dvěma molekulami silně klesá se snižující se polarizovatelností. V případě jednoduchých párových interakcí mezi dvěma molekulami nebo polymerními řetězci s vazbami C-F působí velmi slabé mezimolekulární síly, obvykle se jedná o disperzní síly [9]. C-F vazba má také neobvyklé elektrooptické vlastnosti. Fluorované polymery jsou často používány pro své výhodné elektrické vlastnosti, jako je nízká dielektrická konstanta. Nízká dielektrická konstanta je dalším důsledkem relativně nízké polarizovatelnosti C-F vazby. Navíc polarizovatelnost souvisí s indexem lomu [9].

Na závěr shrnutí, že jedinečné vlastnosti C-F vazby a chování materiálu se souborem C-F vazeb vede k řadě atributů [9]:

1. Vysoká elektronegativita F → iontový charakter C-F
2. Malý iontový poloměr  $F^-$  → nízká polarizovatelnost C-F
3. Nízká polarizovatelnost C-F → velmi slabé mezimolekulární interakce
4. Velmi slabé mezimolekulární interakce → nízké povrchové napětí
5. Nízká polarizovatelnost C-F → nízký index lomu
6. Nízký index lomu → malá dielektrická konstanta

## 1.5 Aplikace PVDF

PVDF díky svým vynikajícím vlastnostem, jako jsou např. odolnost proti teplotě, tlaku a chemickým látkám a výborným mechanickým vlastnostem, nachází uplatnění v různých aplikacích. Jednou z aplikací je opláštění kabelů, které se využívají: v telekomunikačních a zabezpečovacích systémech, automobilovém průmyslu, letectví apod. PVDF se používá v drsných podmínkách těžby ropy, kde se využívá ve vícevrstevném flexibilním potrubí, které přivádí ropu z vrtů na povrch [8].

PVDF má vysokou čistotu, a proto je ideálním materiálem pro aplikace úpravy vody a instalatérství. V porovnání s kovovými součástkami v instalatérských pracích má několik výhod: nekoroduje, umožňuje snadnou a levnou instalaci, je bez potenciální kontaminace těžkými kovy a má špatnou přilnavost biofilmu na svůj povrch [8].

PVDF je materiál vhodný pro výrobu porézních membrán [8], které mají široké využití v membránové destilaci, mikrofiltraci, separaci plynů a mnoha dalších

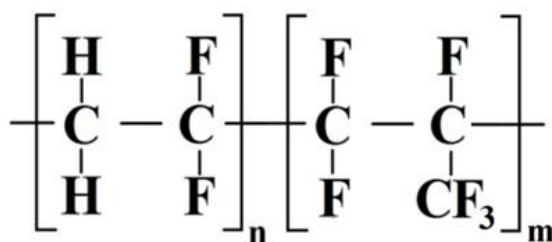
procesech. Membrány z PVDF nachází využití i v energetických aplikacích jako jsou membrány v palivových článkách a separační membrány v Li-Ion bateriích [6].

Z PVDF lze vytvořit film, který je možné použít jako ochranu plastových substrátů v automobilovém a stavebním průmyslu atd. Filmy mají piezoelektrické vlastnosti, díky čemuž mohou být použity jako senzory v mnoha aplikacích např. v lékařství [8].

### 1.6 Kopolymery PVDF

I když PVDF našel zajímavé aplikace, má určité nevýhody: (i) vysoké teploty tání vytvářející energetické náklady na zpracování tohoto polymeru, (ii) špatná rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech a (iii) těžko se vytvrzuje, a proto je velký zájem o kopolymery na bázi VDF [1]. Vlastnosti, jako jsou krystalinita, teplota tání, teplota skelného přechodu, stabilita, pružnost, propustnost a chemická reaktivita mohou být modifikovány díky kopolymerizaci [6].

Zajímavým kopolymerem je např. poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen) (P(VDF-co-HFP)) (viz obr. 5), který může najít uplatnění v mnoha aplikacích. Vlastnosti homopolymeru jsou modifikovány začleněním amorfní fáze HFP [6]. Podle obsahu HFP lze získat různé produkty. Pod 15 mol. % HFP výsledný kopolymer vykazuje termoplastické vlastnosti, zatímco ty, které obsahují 30 až 40 mol. % HFP se chovají jako elastomery [1]. Zvýšení obsahu fluoru díky HFP vede k více hydrofobní látce než je PVDF [6].



Obr. 5: Struktura P(VDF-co-HFP)

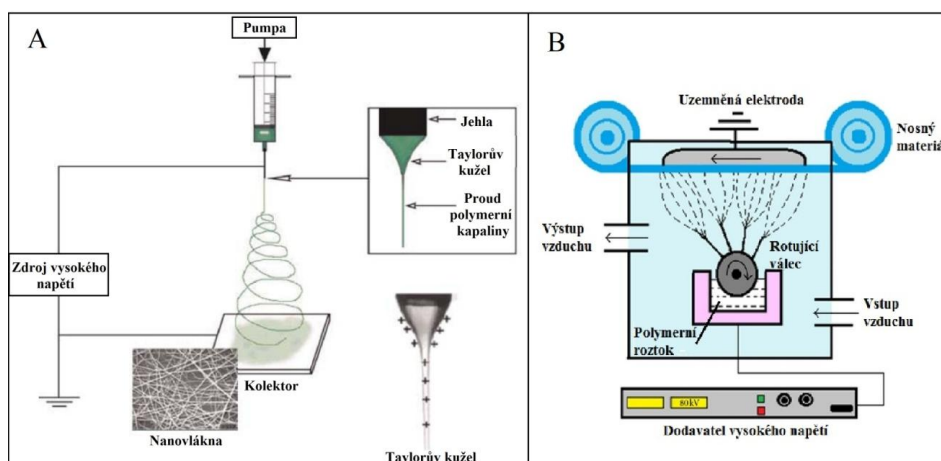
## 2 Nanovláknenné membrány

Všechny formy života vyžadují membrány k nejdůležitějším biologickým funkcím. Biologické membrány slouží zároveň jako ochranné vrstvy pro genetický a metabolický materiál. Syntetické membrány hrají dnes významnou roli v chemické technologii a mají široké spektrum aplikací [10]. Klíčovou vlastností syntetické membrány, které se využívá, je její schopnost řídit propustnost chemických látek skrz membránu. V separačních aplikacích je cílem, aby jedna složka směsi prostupovala volně, zatímco membrána brání pronikání dalších složek [11].

Nejoblíbenější technologií pro přípravu polymerních nanovláken je elektrostatické zvlákňování (EZ). Jde o poměrně starou technologii, protože první patent týkající se EZ podal Morton v roce 1900 [12]. EZ využívá elektrostatických sil k výrobě jemných vláken z polymerních roztoků nebo tavenin. Takto vyrobená vlákna mají tenčí průměr, od několika nanometrů do mikrometru a tím větší specifický povrch než ty, které jsou získané konvenčními metodami zvlákňování [13].

### 2.1 Elektrostatické zvlákňování

Základní princip EZ zahrnuje vytvoření vysokého rozdílu potenciálu v řádu desítek kV mezi zvlákňovací elektrodou (př. jehla (viz obr. 6A)), na jejímž konci se nachází kapka polymerní kapaliny, a uzemněným kolektorem. Polymerní kapalina držena povrchovým napětím na konci jehly je vystavena elektrickému poli. Se zvyšující se intenzitou elektrického pole (EP) se vytvoří tzv. Taylorův kužel. Když intenzita aplikovaného EP dosáhne kritické hodnoty, elektrostatické síly překonají povrchové síly a ze špičky Taylorova kužele se vymrští nabitý proud polymerní kapaliny [13, 14]. Proud polymerní kapaliny nejprve prochází stabilní oblastí, kde se kapalina pohybuje po přímce směrem ke kolektoru. Poté se dostává do nestabilní oblasti, kde dochází k tzv. bičování (whipping) a probíhá prodlužování a tuhnutí kapaliny vlivem odpařování rozpouštědla nebo ochlazením. Vzniklá vlákna jsou ukládána na nosný materiál uchycený na uzemněném kolektoru [14].



Obr. 6: Schéma EZ: A) základní sestava EZ (převzato z [14]),  
B) Nanospider (převzato z [15])

Významná průmyslová modifikace EZ byla vynalezena Jirsákem a kol. [16] na Technické univerzitě v Liberci. Jedná se o zařízení s názvem Nanospider (viz. obr. 6B), kde je zvlákňovací elektrodou rotující válec částečně ponořený do polymerního roztoku. Na povrchu válce se vytváří tenká vrstva polymerního roztoku. Aplikací vysokého napětí se na povrchu válce tvoří velké množství Taylorových kuželů a vzniká tak obrovské množství míst, ze kterých se vytvoří proud polymerní kapaliny k protější elektrodě [17]. Průmyslová zařízení tohoto typu dnes nabízí firma Elmarco s. r. o. [18].

Existuje mnoho parametrů, které mají vliv na morfologii výsledných nanovláken. Většinou se zvlákňuje z polymerního roztoku. V případě zvlákňování z roztoku lze parametry ovlivňující proces EZ a výsledná nanovlákná rozdělit na vlastnosti roztoku, procesní podmínky a okolní podmínky. V některých případech mohou mít největší vliv na EZ vlastnosti roztoku polymeru. Parametry roztoku jsou: molární hmotnost polymeru, viskozita, povrchové napětí, vodivost roztoku a dielektrický efekt rozpouštědla. Například povrchové napětí hraje roli při tvorbě tzv. korálků na vlákne, viskozita roztoku a jeho elektrické vlastnosti zase určují rozsah prodloužení roztoku, což má vliv na výsledný průměr vláken atd. [19].

## 2.2 Aplikace nanovláknenných membrán

Speciální potřeby vojenských, lékařských, filtračních aplikací vyvolaly v posledních letech nový zájem o EZ. Řada polymerů byla elektrostatičticky zvlákňována, včetně mnoha běžně používaných membránových materiálů jako je PVDF, polysulfon, polyamid, acetát celulózy atd. [20].

Nanovláknenné membrány (NM) mají nízkou plošnou hmotnost, vysokou permeabilitu a malou velikost pórů, díky čemuž se hodí pro širokou škálu filtračních aplikací. Kromě toho, nabízí NM vysoký specifický povrch, dobré propojení pórů a možnost navázání funkčních skupin. Navázáním antibakteriálních látek na NM lze zabránit růstu mikroorganismů na povrchu filtru [21]. Připojením specifických ligandů (př. aminokyseliny, antigeny, iontoměniče atd.) na nanovláknenný povrch lze vytvořit tzv. nanovláknenné afinitní membrány (NAM), které slouží k cílenému oddělení biologických molekul. NAM nachází uplatnění v membránové chromatografii např. pro čištění proteinů nebo jiných biomolekul z biologických tekutin [19].

Dalším uplatněním NM mohou být speciální kryty ran. Obvaz na rány z NM má vyšší propustnost pro plyny a zároveň chrání ránu před infekcí a dehydratací [19]. NM je lehký a prodyšný materiál, který je propustný pro vzduch a vodní páru, může najít uplatnění v ochranných oděvech. Takový ochranný oděv by mohl zachytit a při vhodné modifikaci povrchu neutralizovat škodlivé chemické a biologické bojové látky [19, 21].

Velký potenciál mají polymerní baterie sestavené z NM vyrobených z PVDF. Pórovitá struktura vede k vysokému příjmu elektrolytu, zatímco velká plocha přispívá k vynikající iontové vodivosti. Takovéto polymerní baterie mohou být složeny z několika různých typů elektrod a NM, které obsahují elektrolyt [19, 22].

Dalším potenciálním využitím NM z PVDF je v procesu membránové destilace (MD), který je poháněn tlakovým rozdílem par skrz membránu v důsledku teplotního gradientu mezi teplou surovinou a studeným permeátem. MD má vysoký potenciál pro výrobu vysoce kvalitní vody. Vhodná membrána pro MD by měla splňovat několik požadavků. (1) Alespoň jedna vrstva membrány by měla být porézní s vhodnou velikostí pórů a, úzkou distribucí velikosti pórů a hydrofobní, aby se zabránilo smáčení pórů. (2) Pórovitost hydrofobní selektivní vrstvy, která je volně průchozí pro vodní páru, by měla být co možná nejvyšší. Membrána s vyšší porózitou může generovat vyšší tok permeátu. (3) Převod hmoty a teploty skrz membránu jsou ovlivněny tloušťkou membrány. U jednovrstvých hydrofobních membrán MD by tloušťka měla být přiměřená, aby nedocházelo k velkým ztrátám tepla ze strany suroviny a byl dosažen dostatečný tok hmoty membránou. (4) Membrána by měla mít vynikající tepelnou stabilitu a chemickou odolnost, a také by měla udržet dlouhodobě stabilní výkon [23]. Všechny tyto požadavky by mohla splňovat kvalitní NM vyrobená z PVDF.

### 3 Rozpouštěcí parametry

Rozpustnost daného polymeru v různých rozpouštědlech je z velké části určena jeho chemickou strukturou. Obecným pravidlem je, že strukturní podobnost podporuje rozpustnost, což znamená, že rozpustnost daného polymeru v daném rozpouštědle je výhodná v případě, že parametry rozpustnosti polymeru a rozpouštědla jsou si rovny [24]. Parametry rozpustnosti se někdy nazývají parametry kohezní energie, protože jsou odvozeny z energie potřebné k přeměně kapaliny na plyn. Energie odpařování je přímým měřítkem celkové (kohezní) energie držící molekuly kapaliny pohromadě [25]. Parametr rozpustnosti poprvé představili Hildebrand a Scott v roce 1950. Hildebrandův parametr rozpustnosti,  $\delta$ , je definován jako odmocnina hustoty kohezní energie (ced) [24–26].

$$\delta = (\text{ced})^{1/2} = (\Delta E/V)^{1/2} \quad [\text{MPa}^{1/2}] \quad (3)$$

$$\Delta E = \Delta H - RT \quad (4)$$

$\delta$  se obvykle nalezne vypočtením odmocniny z čísla, které vznikne vydělením energie vypařování,  $\Delta E$ , molárním objemem,  $V$ , účastníci se kapaliny. Energie vypařování se vypočte pomocí rovnice č. (4), kde  $\Delta H$  je skupenské teplo vypařování,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je absolutní teplota [26].

Vazby držící molekuly kapaliny pohromadě jsou rozděleny při vypaření, což znamená, že nepolární vazby, dipól-dipól vazby a vodíkové vazby jsou přerušeny při procesu vypařování, a to vše musí být obsaženo ve výparné energii. To vedlo k rozdělení Hildebrandova parametru rozpustnosti do tří tzv. Hansenových parametrů rozpustnosti (HSP)  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  a  $\delta_H$  pro kvantitativní popis nepolárních interakcí (D), polárních interakcí (P) a vodíkových můstků (H) [25, 26].

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (5)$$

Stanovení HSP je velmi zdlouhavá a obtížná práce. Klasická metoda pro stanovení HSP spočívá v testování rozpustnosti polymeru v různých rozpouštědlech se známými HSP [27]. Novější metodou než je klasická [27], je metoda založena na zjišťování limitního viskozitního čísla v různých rozpouštědlech. Limitní viskozitní číslo bude vyšší v lepších rozpouštědlech, kvůli větší interakci a rozvinutějšímu řetězci polymeru [25]. HSP je možné odhadnout. Mezi jednodušší postupy odhadu HSP se dají zařadit dvě metody, které jsou založeny na příspěvcích jednotlivých strukturních skupin: (i) metoda Hoftyзера a Van Krevelena a (ii) metoda podle Hoye [24].

### 3.1 Metoda podle Hoye

Jednotlivé výpočty pro metodu podle Hoye jsou shrnuty v tab. 1. Tato metoda obsahuje čtyři aditivní funkce, několik pomocných rovnic, konečný výraz pro parametr  $\delta$  a výpočty pro HSP.  $F_t$  je molární funkcí přitažlivosti,  $F_p$  je její polární složka,  $V$  je molární objem.  $\Delta_T$  je Lydersenova korekce použitá v pomocných rovnicích. Odpovídající hodnoty této korekce pro polymery se trochu liší od hodnot pro nízkomolekulární kapaliny a byly odvozeny Hoyem ( $\Delta_T^{(P)}$ ). Význam dalších veličin v pomocných rovnicích je následující:  $\alpha$  je molekulární číslo agregace popisující asociaci molekul,  $n$  je počet opakujících monomerních jednotek a  $B$  je základní konstanta [24]. Hodnoty  $F_{t,i}$ ,  $F_{p,i}$ ,  $V_i$ ,  $\Delta_T$  a  $\Delta_T^{(P)}$  pro řadu skupin lze najít v knize [24].

Tab. 1: Rovnice pro odhad parametru rozpustnosti a HSP podle Hoye [24]

	Rozpouštědla (nízkomolekulární kapaliny)	Polymery
Aditivní molární funkce	$F_t = \sum N_i F_{t,i}$	
	$F_p = \sum N_i F_{p,i}$	
	$V = \sum N_i V_i$	
	$\Delta_T = \sum N_i \Delta_{T,i}$	$\Delta_T^{(P)} = \sum N_i \Delta_{T,i}^P$
Pomocné rovnice	$\log \alpha = 3,39 \log(T_b/T_{cr}) = 0,1585 - \log V$	$\alpha^{(P)} = 777 \Delta_T^{(P)} / V$
	$T_b = \text{bod varu}$	$n = 0,5 / \Delta_T^{(P)}$
	$T_{cr} = \text{kritická teplota}$	
	$T_b/T_{cr} = 0,567 + \Delta_T - (\Delta_T)^2$	
Rovnice pro výpočet parametru $\delta$ a HSP	$\delta = (F_t + B)/V$	$\delta = (F_t + B/n)/V$
	$B = 277$	
	$\delta_p = \delta \left( \frac{F_p}{\alpha(F_t + B)} \right)^{1/2}$	$\delta_p = \delta \left( \frac{F_p}{\alpha(F_t + B/n)} \right)^{1/2}$
	$\delta_H = \delta [(\alpha - 1)/\alpha]^{1/2}$	$\delta_H = \delta [(\alpha^{(P)} - 1)/\alpha^{(P)}]^{1/2}$
	$\delta_D = (\delta^2 - \delta_p^2 - \delta_H^2)^{1/2}$	

### 3.2 Metoda Hoftyzera a Van Krevelena

Snadnější metodou než je ta podle Hoye je metoda Hoftyzera a Van Krevelena. HSP lze odhadnout z příspěvků skupin, za použití následujících vztahů [24]:

$$\delta_D = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (6)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (7)$$

$$\delta_H = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad (8)$$



kde  $E_{hi}$  jsou příspěvky vodíkových můstků,  $F_{di}$  jsou příspěvky disperzních sil a  $F_{pi}$  jsou příspěvky polárních sil. Jednotlivé příspěvky pro řadu skupin lze najít v knize [24].

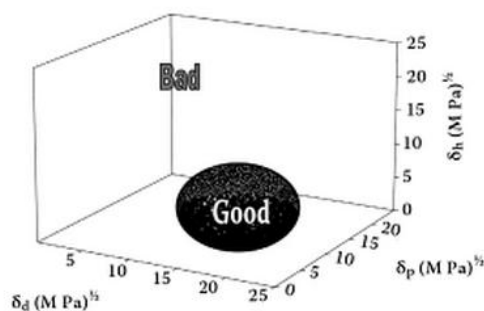
Výsledky těchto dvou zmiňovaných algoritmičeských metod pro odhad HSP (Hofyzer-Van Krevelen a Hoy) mají přibližně stejnou přesnost, a proto nejbezpečnější způsob odhadu parametrů je používat obě metody a následně hodnoty zprůměrovat [24].

### 3.3 Vizualizace, počítání a přínos HSP

Nízkomolekulární látky (rozpuštědla) popisují tři hodnoty HSP  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  a  $\delta_H$ . Pokud máme směs rozpuštědel, používá se pro výpočet HSP rovnice č. (9), kde  $v_i$  jsou objemové podíly složek  $i$  a  $\delta_{Di}$ ,  $\delta_{Pi}$  a  $\delta_{Hi}$  jsou jednotlivé HSP pro složky.

$$\delta_{směs}^2 = \left( \sum \delta_{Di} v_i \right)^2 + \left( \sum \delta_{Pi} v_i \right)^2 + \left( \sum \delta_{Hi} v_i \right)^2 \quad (9)$$

Pro polymery je nutné použít čtyři hodnoty  $\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$  a  $R_o$ , kde  $R_o$  je tzv. interakční poloměr. Nejnázornější vizualizací HSP je vykreslení 3D grafu v prostoru  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  a  $\delta_H$ , kde HSP hodnoty polymeru jsou ve středu koule o poloměru  $R_o$  (viz obr. 7).



Obr. 7: 3D graf HSP (převzato z [25])

Makromolekuly lineárních polymerů (např. PVDF) se v roztocích vyskytují v podobě tzv. makromolekulárních klubek [28]. Stupeň svinutí makromolekulárního klubka v roztoku závisí na ohebnosti řetězců makromolekul a afinitě polymeru k rozpuštědлу. Toto klubko se chová jako částečně propustná koule [29]. V dobrých rozpuštědlech, která se nachází uvnitř koule [25], se makromolekula snaží vystavit působení rozpuštědla co nejvíce a objem klubka se zvětšuje tím, že do něj proniká více rozpuštědla [29]. Ve špatných rozpuštědlech, která se nachází mimo kouli [25], je klubko více svinuté, což je způsobeno tím, že dochází spíše k vytváření kontaktů mezi jednotlivými segmenty makromolekuly než k jejich styku s molekulami rozpuštědla [29].

Pro zjištění „vzdálenosti“ mezi materiály ( $Ra$ ) slouží rovnice č. (10) [25].

$$(Ra)^2 = 4 * (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (10)$$

Dalším užitečným parametrem je  $RED$  číslo (Relative Energy Difference) počítané podle rovnice č. (11).  $RED$  číslo rovno nule ukazuje na nulový energetický rozdíl mezi látkami.  $RED$  menší než 1 naznačuje vysokou afinitu látek.  $RED$  číslo blíží se 1 je okrajová podmínka. Se zvyšující se hodnotou  $RED$  čísla se afinita látek snižuje [25].

$$RED = Ra/Ro \quad (11)$$

Pomocí HSP lze navrhnout dobré rozpouštědlo a v některých směsích rozpouštědel je možné nahradit toxické rozpouštědlo za méně toxické, ale to zda půjde roztok zvláknit metodou EZ, závisí na mnoha dalších vlastnostech rozpouštědla, jako je např. permitivita, viskozita a teplota varu.

## Experimentální část

### 4 Plán experimentu

Experiment je rozdělen do několika důležitých kroků:

- Seznámit se s danými polymery a vybrat nejvhodnější pro elektrostatické zvlákňování
- Pokusit se navrhnout rozpouštědla pomocí Hansenových parametrů rozpustnosti
- Na základě neúspěšnějších experimentů se pokusit převést dané roztoky na Nanospider
- Charakterizace připravených vrstev z PVDF, případně jeho kopolymeru

## 5 Použité chemikálie, zařízení a software

### 5.1 Chemikálie

#### 5.1.1 Polymery

V rámci této DP byly použity polymery od firmy Solvay Solexis řady Solef, které jsou vyrobeny suspenzní polymerizací. Použité polymery a vlastnosti shrnuje tab. 2.

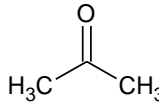
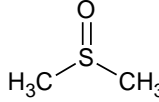
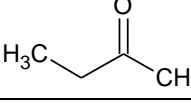
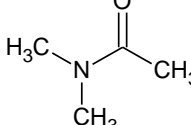
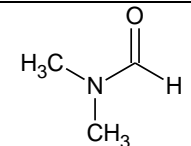

Tab. 2: Vybrané vlastnosti použitých polymerů [8, 30–34]

Označení	1006	1015	6010	21216
Typ	Homopolymer	Homopolymer	Homopolymer	Kopolymer P(VDF-co-HFP)
Forma	Bílé pelety	Bílí prášek	Bílí prášek	Bílí prášek
MH [ $10^3$ g/mol]	-	573	300–320	570–600
Index toku taveniny (230°C)				
21,6 kg [g/ 10 min]	-	2,8–4,6	-	1,3
10 kg [g/ 10 min]	-	0,7	-	-
5 kg [g/ 10 min]	-	0,2	6	-
2,16 kg [g/ 10 min]	40	-	2	-
Hustota [ $\text{g/cm}^3$ ]	1,78	1,78	1,78	1,78
Teplota tání [°C]	170–175	171–175	170–175	130–136

#### 5.1.2 Rozpouštědla

Všechna použitá rozpouštědla jsou bezbarvá s čistotou p. a. a byla zakoupena od firmy Penta. Jejich vlastnosti, vzorce a zkratky shrnuje tab. 3.

Tab. 3: Rozpouštědla

Rozpouštědlo	Zkratka	Vzorec	MH [g/mol]	Hustota při 20°C [ $\text{g/cm}^3$ ]	Bod varu [°C]
Aceton	Ac		58,08	0,791	56
Dimethylsulfoxid	DMSO		78,13	1,100	189
Methylethylketon	MEK		72,11	0,804	79
N,N-Dimethylacetamid	DMAc		87,12	0,937	160–166
N,N-Dimethylformamid	DMF		73,1	0,948	152–154
Tetrahydrofuran	THF		72,11	0,887	65–67

### 5.1.3 Soli

#### Chlorid lithný p. a. (LiCl)

Pro zvýšení vodivosti polymerního roztoku byl použit chlorid lithný od firmy Sigma-Aldrich. Jedná se o bílou krystalickou látku s MH 42,39 g/mol a relativní hustotou 2,07 g/cm<sup>3</sup>. Vzhledem k tomu, že je LiCl hygroskopický, byl uchováván v pevně uzavřené nádobě v exsikátoru.

### 5.2 Zařízení a software

V rámci DP byl použit software *MATLAB verze R2010*, pomocí něhož byl napsán skript, který slouží k vyobrazení třírozměrného Hansenova grafu. Na *vedlejšímu modulu infračerveného mikroskopu iN10 MX* (IČ) byla provedena spektrální analýza polymerů za využití techniky  *zeslabené úplné reflektance (ATR)* s germaniovým krystalem.

Roztoky byly připraveny za využití běžného laboratorního vybavení v laboratoři na oddělení Nanotechnologie a informatiky na Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace v Liberci. Zvlákňování z tyčky probíhalo na *laboratorním zvlákňovacím zařízení* (obr. 8A) s uzemněným kolektorem a tyčkou připojenou ke zdroji vysokého napětím, na kterou je jedna dávka přibližně 0,5 ml roztoku.

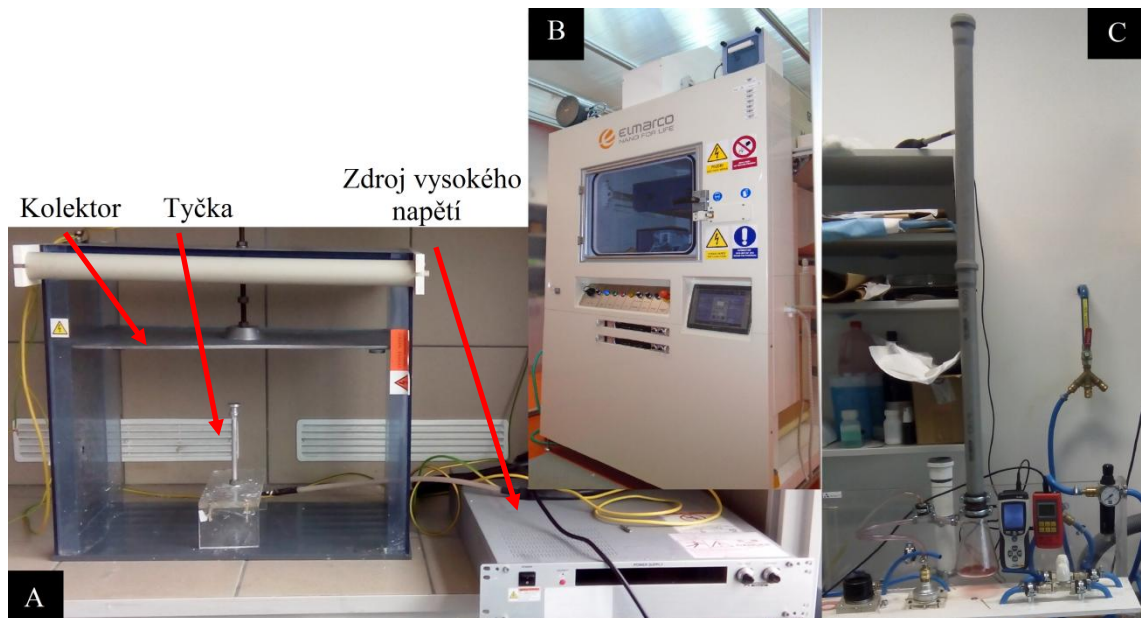
Viskozita roztoků, které byly převáděny na Nanospider byla měřena na digitálním rotačním viskozimetru *Fungilab EXPERT-L* za pomoci buď vřetene TL7 (pro viskozity nad 200 mPas), nebo TL6 (viskozity kolem 100 mPas). Vodivost těchto roztoků byla měřena na konduktometru *FiveEasy FE30* se skleněnou vodivostní sondou *InLAB 710*.

Nanovlákněné vrstvy byly připravovány na zařízení *Nanospider NS IWS500U* (obr. 8B), kde jako zvlákňovací elektroda byla použita statická struna, na kterou byl pomocí nanášecího zařízení s volitelným průvlakem (s průměrem od 0,5 mm do 1,2 mm) nanášen roztok polymeru.

Připravené vrstvy jak z laboratorního zvlákňovacího zařízení tak z Nanospideru byly pozorovány ve většině případů pod elektronovým mikroskopem (EM) *TESCAN Vega3 SB*. Průměry vláken byly měřeny za pomoci softwaru tohoto EM *VegaTC*.

Kontaktní úhel byl měřen za pomoci zařízení *Drop Shape Analyzer – DSA30*, ke kterému náleží ovládací a vyhodnocovací software *DSA4*. Výška vodního sloupce byla

měřena na přístroji *SDL M018* podle normy ČSN EN 20811 [35] v Laboratoři fyziologického komfortu na Technické univerzitě v Liberci. Pro měření velikosti maximálního a průměrného póru byla použita tzv. *Bublíková metoda* měřena na vyrobeném přístroji *Macropulos55* (obr. 8C) podle normy ASTM F316 – A3 [36] za použití minerálního oleje s povrchovým napětím 49 mN/m.



Obr. 8: Některé použité přístroje: A) Laboratorní zvláknovací zařízení; B) Nanospider; C) Macropulos55

## 6 Zvlákňování z tyčky

První experimenty elektrostatického zvlákňování PVDF probíhaly z tyčky. Bylo zjištěno, že je nutné před zvlákňování zvýšit vodivost roztoku PVDF. Inspirovala jsem se Liaoem a kol. [23] a použila jsem pro zvýšení vodivosti sůl LiCl. Ve všech případech, pokud není uvedeno jinak, je přidáno k roztoku PVDF 0,004 hm. % LiCl, vztaženo na celou hmotnost roztoku. Pro lepší manipulaci s LiCl byl připraven roztok 0,9 hm. % v Ac, jehož vypočtená hustota byla  $0,795 \text{ g/cm}^3$ . Zvoleným rozpouštědlem je Ac, protože se objevuje ve směsích rozpouštědel pro zvlákňování a mohl by např. mít pozitivní vliv na zvlákňování. Tento roztok byl následně přidán k připravenému a vychlazenému roztoku PVDF na pokojovou teplotu a celý roztok i s přidaným roztokem LiCl byl rozmíchán.

Rozpouštění PVDF probíhalo za tepla ve vodní lázni. V čistém rozpouštědle jako je DMF a DMAc byla zvolena teplota  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ve směsích rozpouštědel byla teplota zvolena  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ve většině případů, při malém množství roztoku (5–10 g) byla doba rozpouštění 2,5 h a nastavené otáčky na magnetické míchače byly 500 ot./min.

Vzdálenost mezi tyčkou a kolektorem byla nastavena na 10 cm. Zvlákňování probíhalo ve všech případech při napětí přibližně mezi 32 a 35 kV. Při vyšším napětí roztok stříkal na podklad a na vrstvě byly viditelné kapky. Při nižším napětí zvlákňování probíhalo velice pomalu, nebo vůbec. Zvlákňovalo se obvykle do 2h po přidání LiCl. Okolní podmínky (relativní vlhkost a teplota) nešly při tomto způsobu zvlákňování ovlivnit. Pokud byl proces a vytvořená vrstva označena dvěma plusy (++), tak byla dále hodnocena na EM, ve výjimečných případech byla pozorována označená vrstva jedním plusem (+).

## 6.1 Srovnání homopolymerů PVDF

### 6.1.1 PVDF 1006

U toho polymeru nebyla známa MH, ale při srovnání indexu toku s dalšími dvěma homopolymery, bylo odhadnuto, že má PVDF 1006 ze všech tří homopolymerů nejnižší MH. Výsledky zvláknování shrnuje tab. 4.

Tab. 4: Výsledky zvláknování PVDF 1006

Označení	Rozpouštědlo	c [hm. %]	Průběh EZ	Podmínky: RH [%]; t [°C]
1006A1	DMF/THF (3/2 hm.)	16	-	23,6; 18,7
1006A2		18	++	29,7; 19,6
1006A3		20	++	29,7; 19,6
1006A4		23	N	X
1006B1	DMF/Ac (3/2 hm.)	10	-	42,2; 20
1006B2		15	-	45,7; 19,7
1006B3		18	N	X
1006C1	DMF	10	-	42,2; 20
1006C2		17	+	38,5; 24,4
1006C3		20	+	33,4; 23,7
1006C4		25	++	46,5; 23,1
1006C5		28	+	45,3; 23,1
1006D	DMSO	20	-	36,5; 19,8
1006E1	DMF/THF (2/3 hm.)	15	++	33,4; 23,7
1006E2		17	N	X
1006F	DMSO/Ac (1/1 hm.)	15	-	45,7; 19,7
1006G	DMAc	17	-	38,5; 24,4

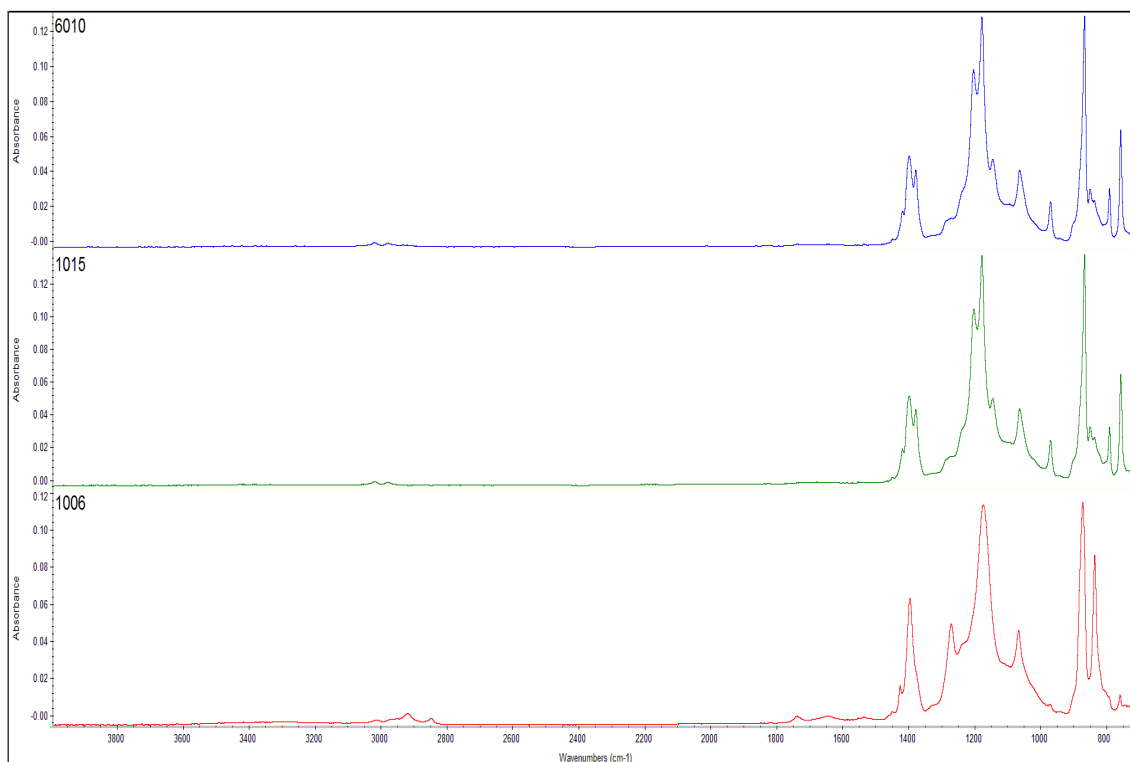
N – nerozpuštěno do 24 h, - – nezvláknuje, + – zvláknuje, ale na podkladu jsou viditelné defekty, ++ – vyhovující proces i vrstva

V případě roztoku 1006A2 a 1006A3 bylo nutné nechat polymer rozpouštět za tepla do druhého dne. V případě roztoků 1006A4, 1006B3 a 1006E2 se polymer za stálého míchání nerozpustil do 24 h. Při delší době míchání a ohřívání přibližně 32 h byly v roztoku patrně stále velké části peletek, které se s delším časem rozpouštěním nezmenšovaly.

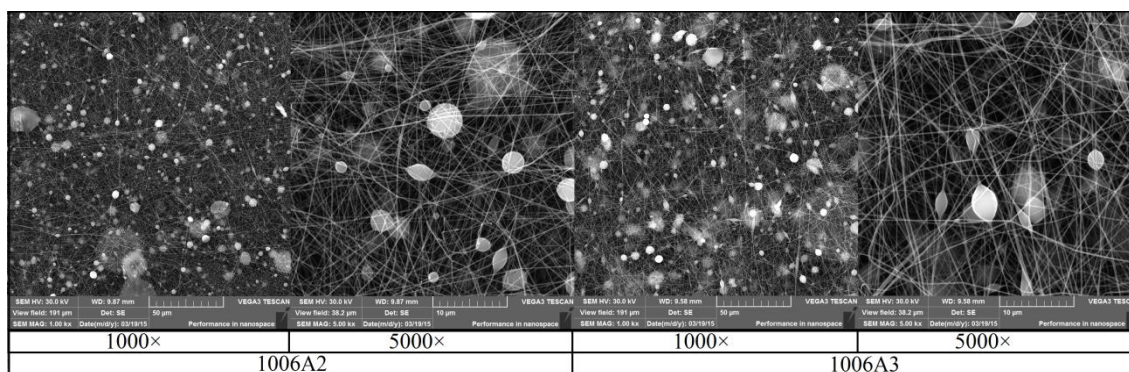
Polymer byl označen jako nejhůře rozpustným. Při srovnání technických dat s dalšími dvěma homopolymery, nebyl nalezen žádný rozdíl. Na spektrech z IČ (viz graf 1, detaily viz příloha A str. 63) byl viditelný rozdíl mezi PVDF 1006 a dalšími dvěma homopolymery. Tyto rozdíly mohou hrát určitou roli v rozpustnosti. Výraznější



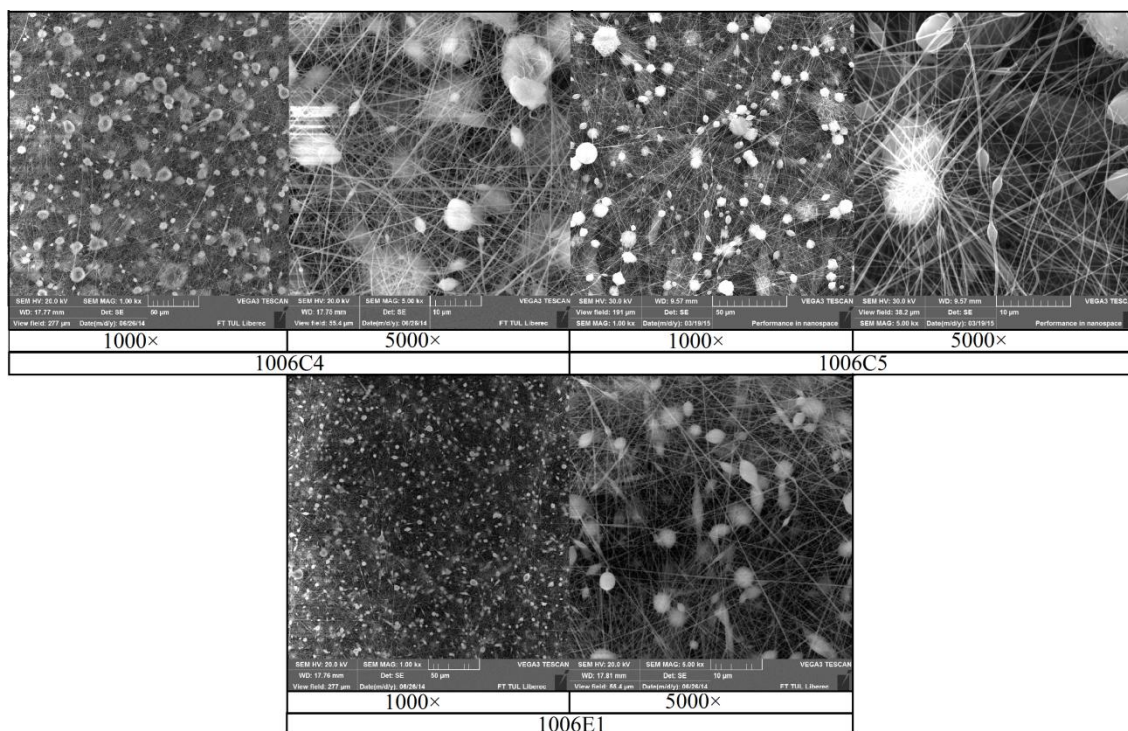
pík u PVDF 1006 je v hodnotě  $2\,923\text{ cm}^{-1}$ , která odpovídá valenční vibraci C-H z  $\text{CH}_2$  a může mít vliv na nižší rozpustnost. Další zajímavou hodnotou u PVDF 1006 je  $1\,745\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá C=O. Protože je PVDF 1006 ze všech polymerů nejstarší (cca 10 let), může se jednat o oxidační poruchu polymeru. V oblasti od  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  do  $1\,400\text{ cm}^{-1}$  se vyskytují valenční vibrace C-F vazeb a v závislosti na typu, okolí apod. se posouvají. PVDF 1006 se v této oblasti liší od dalších dvou homopolymerů a i tento rozdíl může mít vliv na nižší rozpustnost.



*Graf 1: FTIR spektra homopolymerů PVDF*



*Obr. 9: PVDF 1006: První série snímků z EM*



*Obr. 10: PVDF 1006: Druhá série snímků z EM*

Snímky vrstev polymeru PVDF 1006 s nejlepším vzhledem jsou zobrazeny na obr. 9 a obr. 10, pro lepší detail, jsou větší snímky přiloženy v příloze B (str. 66). Při hodnocení vrstev EM bylo vidět mnoho defektů v podobě tzv. korálků. Tyto defekty mohly být způsobeny jak okolními podmínkami, tak vlastnostmi roztoku např. nízkou koncentrací. Při zvyšování koncentrace došlo v případě směsi rozpouštědel ke zhoršení rozpustnosti (viz výše). V případě roztoku 1006C5 došlo s vyšší koncentrací ke zhoršení procesu zvláknování oproti roztoku 1006C4, který měl nižší koncentraci. Tento polymer byl na základě získaných výsledků vyhodnocen jako nevhodný pro převod na zařízení Nanospider a poloprovozní zvláknování.

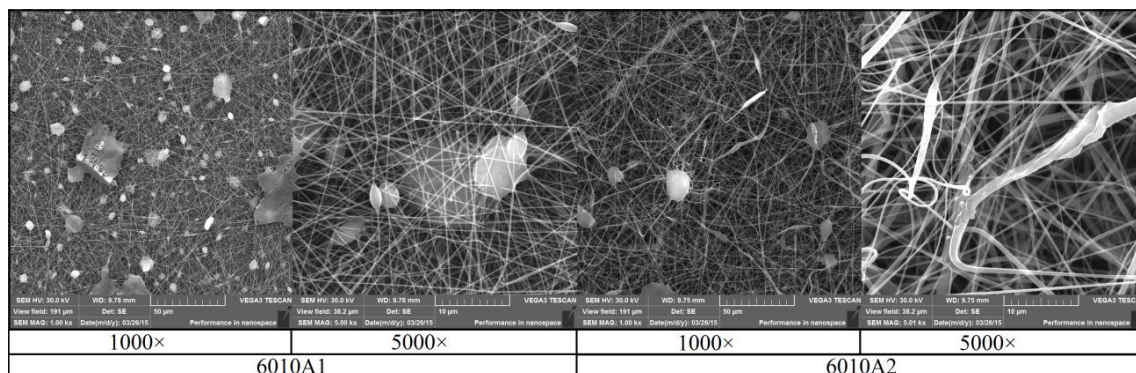
### 6.1.2 PVDF 6010

U tohoto homopolymeru se nevyskytly problémy s rozpouštěním jako u PVDF 1006. Výsledky zvlákňování jsou shrnuty v tab. 5.

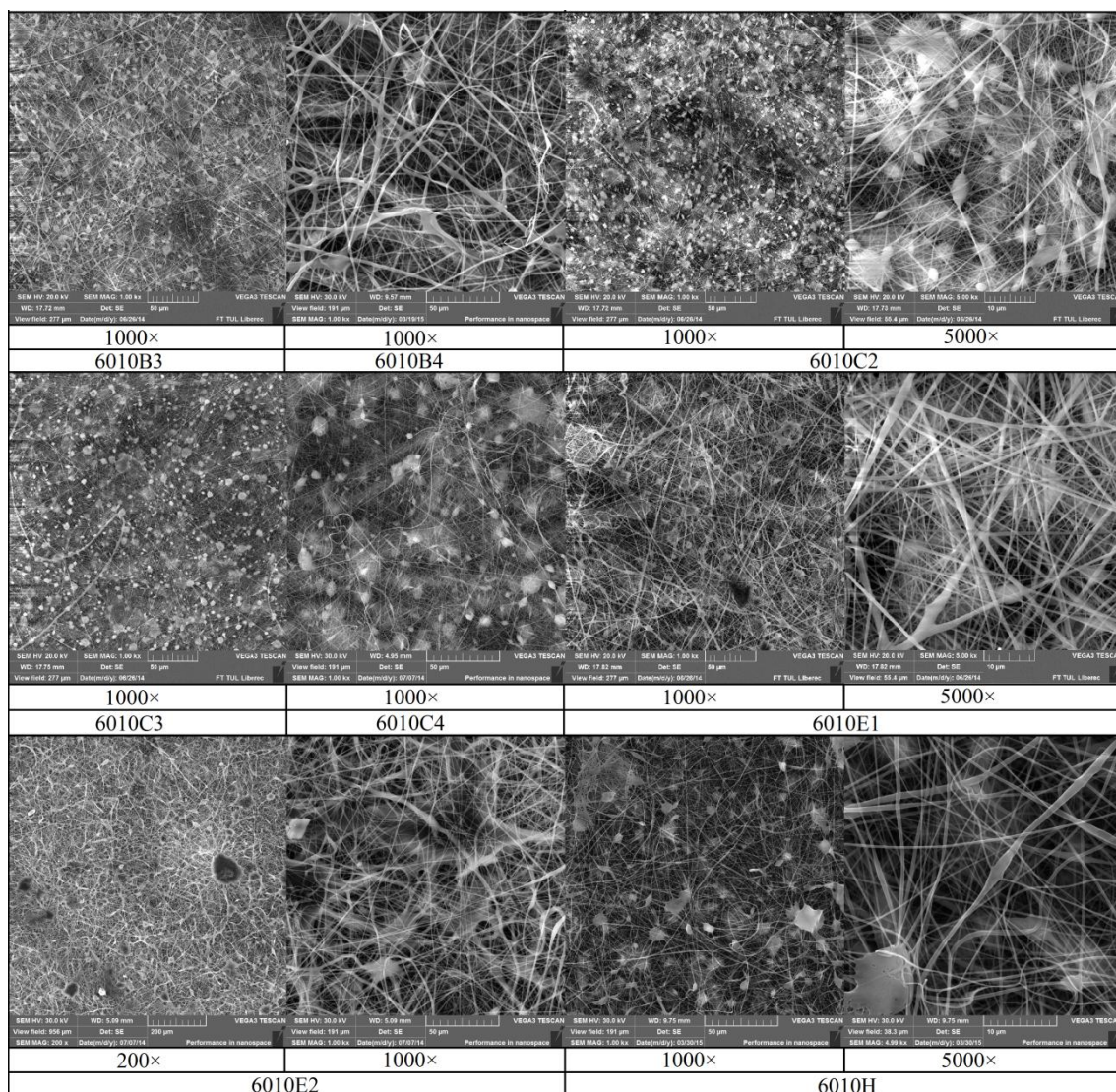
Tab. 5: Výsledky zvlákňování PVDF 6010

Označení	Rozpouštědlo	c [hm. %]	Průběh EZ	Podmínky: RH [%]; t [°C]
6010A1	DMF/THF (3/2 hm.)	15	++	32,2; 22
6010A2		18	+	32,2; 22
6010B1	DMF/Ac (3/2 hm.)	10	+	42,2; 20
6010B2		12	+	45,7; 19,7
6010B3		15	++	33,4; 23,7
6010B4		18	++	45,3; 23,1
6010C1	DMF	10	-	42,2; 20
6010C2		15	++	38,5; 24,4
6010C3		17	++	33,4; 23,7
6010C4		20	++	45,3; 23,1
6010D	DMSO	15	-	36,5; 19,8
6010E1	DMF/THF (2/3 hm.)	13	++	33,4; 23,7
6010E2		15	++	45,3; 23,1
6010F	DMSO/Ac (1/1 hm.)	12	-	45,7; 19,7
6010G	DMAc	15	-	38,5; 24,4
6010H	DMF/THF (4/1 hm.)	20	++	37,4; 19,2

- - nezvlákňuje, + - zvlákňuje, ale na podkladu jsou viditelné defekty, ++ - vyhovující proces i vrstva



Obr. 11: PVDF 6010: První série snímků z EM



Obr. 12: PVDF 6010: Druhá série snímků z EM

Vrstvy PVDF 6010 hodnocené EM (viz obr. 11 a obr. 12, větší obrázky viz příloha C str. 68) obsahovaly mnoho defektů. Tyto defekty v podobě korálků, větších defektů a silných vláken mohou být způsobeny řadou okolních vlivů, ale i vlastnostmi roztoku. Z používaných homopolymerů měl PVDF 6010 výhodu lepší rozpustnosti oproti PVDF 1006. Ve stejné době probíhalo zvláknění i PVDF 1015, kde se ukázalo, že dané vrstvy vypadají o trochu lépe (viz níže) než v případě PVDF 6010, a proto se od tohoto polymeru upustilo.

### 6.1.3 PVDF 1015

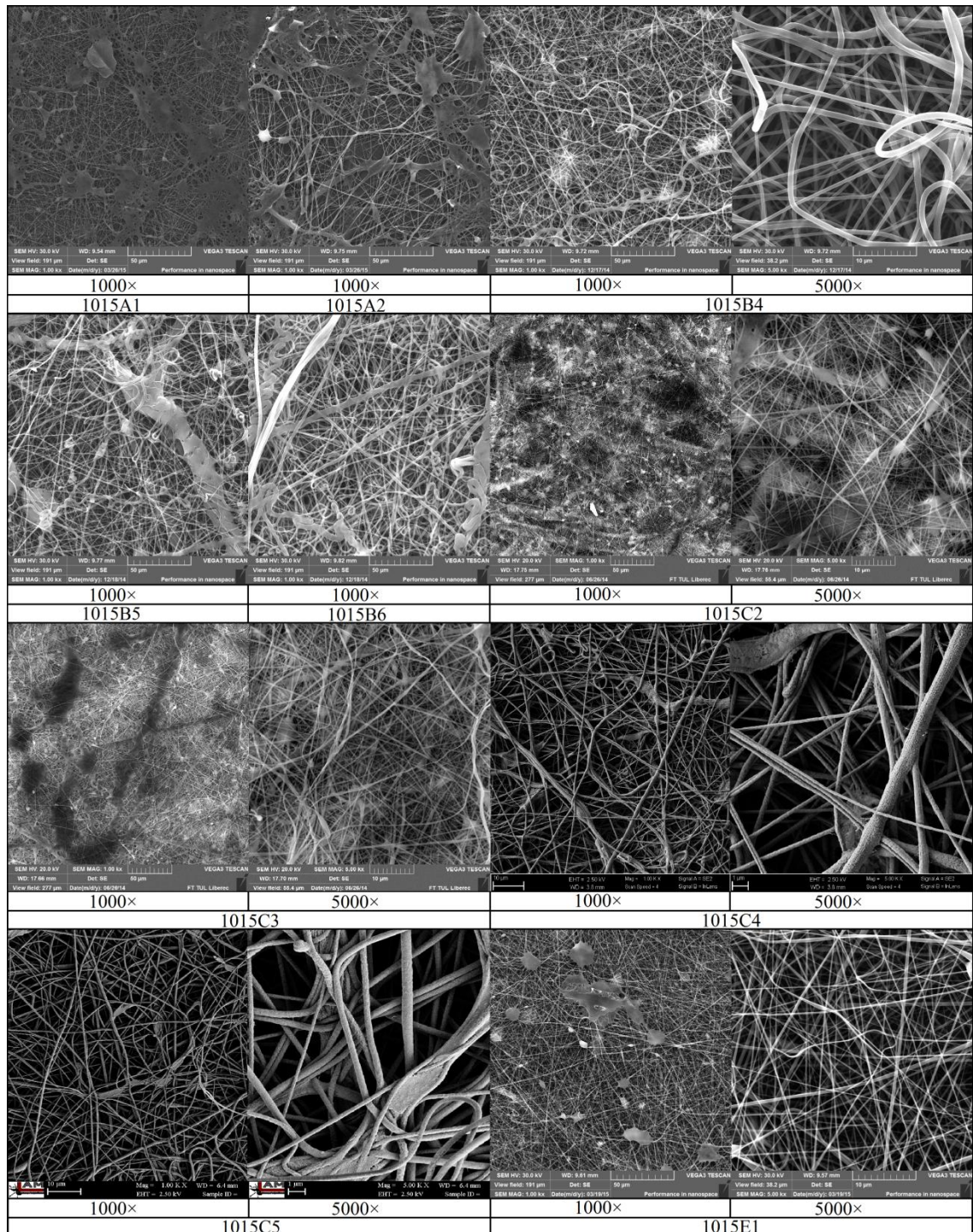
Stejně jako u PVDF 6010 se ani u tohoto homopolymeru nevyskytly problémy s rozpouštěním jako u PVDF 1006. Výsledky zvlákňování jsou shrnuty tab. 6.

Tab. 6: Výsledky zvlákňování PVDF 1015

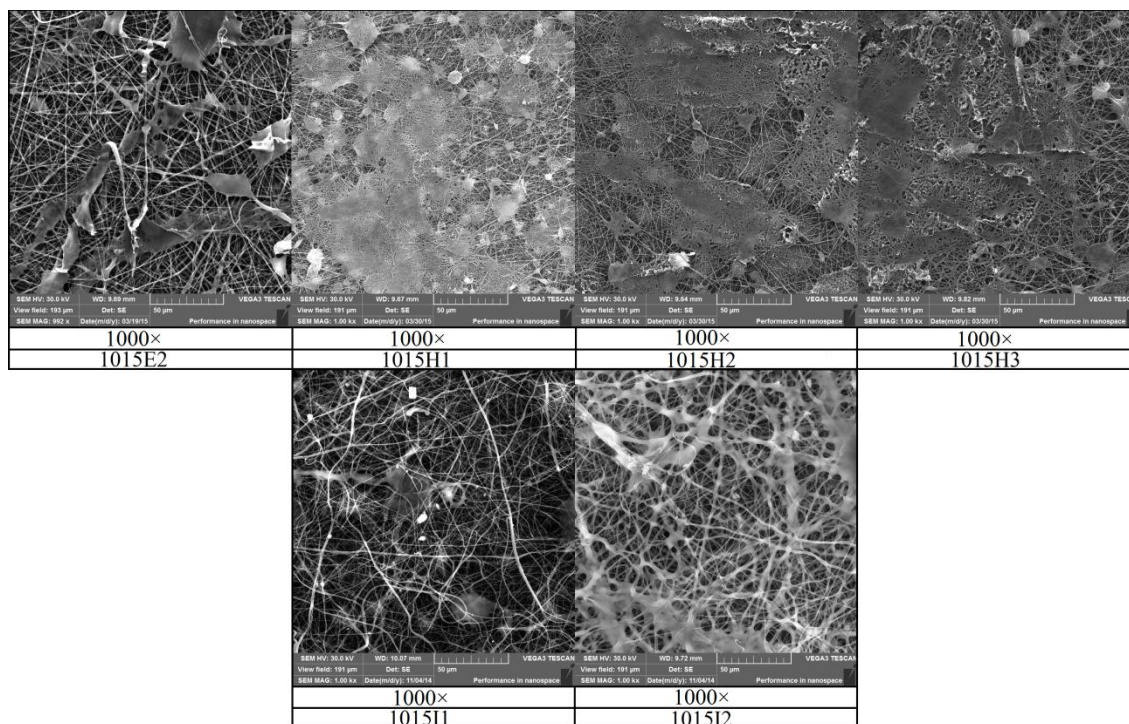
Označení	Rozpouštědlo	c [hm. %]	Průběh EZ	Podmínky: RH [%]; t [°C]
1015A1	DMF/THF (3/2 hm.)	10	++	32,2; 22
1015A2		12	+	32,2; 23
1015A3		13	-	32,2; 24
1015B1	DMF/Ac (3/2 hm.)	5	+	42,2; 20
1015B2		8	+	45,7; 19,7
1015B3		9	+	33,7; 24
1015B4		10	++	52; 18,5
1015B5		11	++	52; 18,6
1015B6		12	++	52; 18,7
1015B7		14	-	52; 18,5
1015C1	DMF	5	-	42,2; 20
1015C2		10	++	38,5; 24,4
1015C3		12	++	33,4; 23,7
1015C4		13	++	47,5; 22,8
1015C5		14	++	45,3; 24
1015D	DMSO	10	-	36,5; 19,8
1015E1	DMF/THF (2/3 hm.)	8	++	23,6; 18,7
1015E2		10	+	23,6; 18,8
1015F	DMSO/Ac (1/1 hm.)	8	-	45,7; 19,7
1015G1	DMAc	8	-	23,6; 18,7
1015G2		10	-	23,6; 18,8
1015G3		12	-	38,5; 24,4
1015H1	DMF/THF (4/1 hm.)	10	++	37,4; 19,2
1015H2		12	++	37,4; 19,2
1015H3		13	++	37,4; 19,2
1015I1	DMF/MEK (21/29 hm.)	10	++(G)	34,5; 20
1015I2		11	++(G)	34,5; 21
1015I3		12	-	34,5; 22
1015I4		13	-	34,5; 23
1015I5		14	G	X

- - nezvlákňuje, + - zvlákňuje, ale na podkladu jsou viditelné defekty, ++ - vyhovující proces i vrstva, G - při přípravě roztok zgelovatěl, (G) - roztok zgelovatěl do 24 h

Problém při přípravě roztoku se objevil u směsi DMF/MEK. Roztok v této směsi při nižší koncentraci (10 a 11 %) zgelovatěl do 24h. Při koncentraci 14 % roztok zgelovatěl už při samotné přípravě.



Obr. 13: PVDF 1015: První série snímků z EM



Obr. 14: PVDF 1015: Druhá série snímků z EM

Snímky vrstev z EM, které byly vyhodnoceny jako nejlepší, jsou zobrazeny na obr. 13 a obr. 14, větší obrázky jsou přiloženy v příloze D na str. 71. Navýšení koncentrace a tím odstranění defektů v podobě korálků se osvědčilo u roztoků 1015C2-1015C4. V případě roztoků 1015C4 a 1015C5 není výrazný rozdíl mezi vrstvami. Navýšení koncentrace a zhoršení vzhledu vrstev je nejvíce patrné u 1015B4-1015B6 a 1015E1 a 1015E2. Je vidět, že vrstvy obsahovaly také mnoho defektů, ale oproti PVDF 1006 a 6010 jsou některé více vláknité. Z toho důvodu byl PVDF 1015 zvolen jako polymer vhodný pro převod na zařízení Nanospider.

## 6.2 Hansenovy parametry

### 6.2.1 HSP rozpouštědel a PVDF

V dnešní době je velkou výhodou, že řada HSP jak polymerů, tak rozpouštědel je tabelovaných. Všechny hodnoty HSP v celé práci jsou z knihy [25]. Tabulkové hodnoty HSP lze snadno ověřit pomocí metod odhadu založených na příspěvcích jednotlivých skupin (viz kap. 3.1 str. 23 a kap. 3.2 str. 23), ale tyto metody nelze použít pro odhad všech rozpouštědel a polymerů. Problém těchto odhadů nastává např. u PVDF, protože se ve strukturní jednotce nachází příspěvková skupina -F. Metoda podle Hoya dává nesmyslné hodnoty. U metody Hoftyzera a Van Krevelena nejsou známy hodnoty pro  $E_{hi}$  a  $F_{pi}$  pro -F.

Tabulkové hodnoty HSP pro PVDF jsou zobrazeny v tab. 7. Tabulkové hodnoty HSP rozpouštědel a směsí rozpouštědel, které se objevují v literatuře [37–39] jako rozpouštědla pro zvlákňování PVDF jsou v tab. 8. V této tabulce jsou tučně vyznačena tzv. špatná rozpouštědla, tato rozpouštědla byla s výjimkou DMSO použita pouze ve směsích, nikoliv jako čistá rozpouštědla pro zvlákňování. HSP pro směsi rozpouštědel byly spočítány podle vzorce (9) na str. 24, a proto jsou v tabulce uvedeny jak poměry hmotnostní, tak objemové, ze kterých se počítají HSP pro směsi.

Tab. 7: HSP pro PVDF

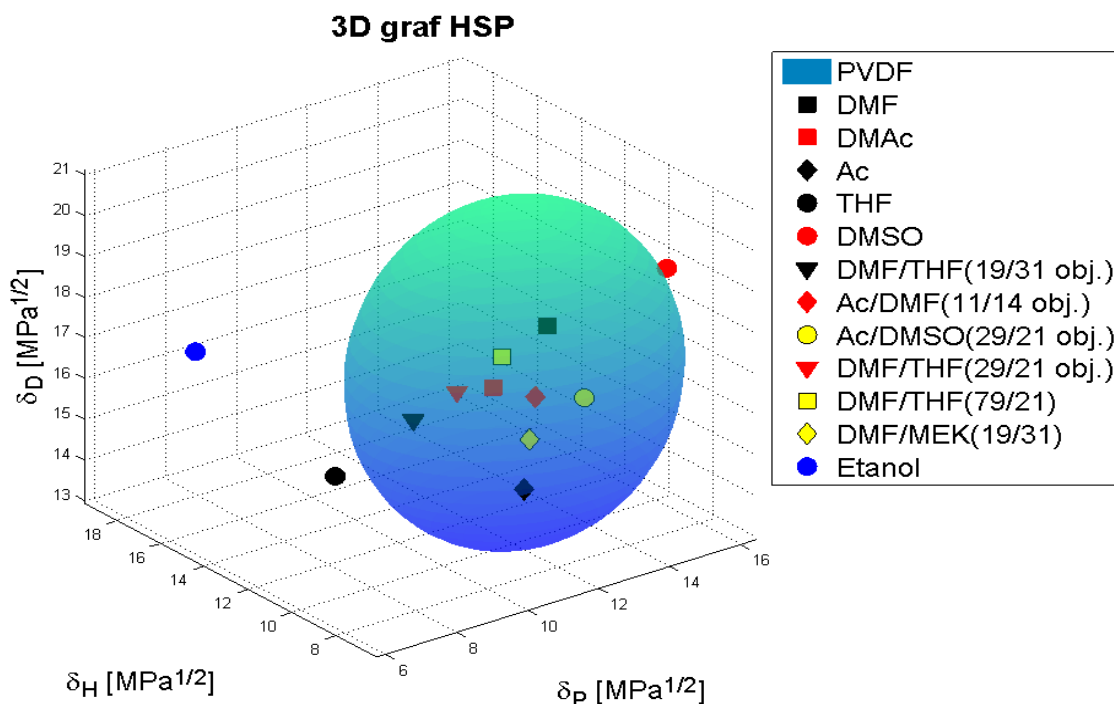
	$\delta_D$ [ $MPa^{1/2}$ ]	$\delta_P$ [ $MPa^{1/2}$ ]	$\delta_H$ [ $MPa^{1/2}$ ]	$R_o$ [ $MPa^{1/2}$ ]
PVDF	17	12,1	10,2	4,1

Tab. 8: HSP pro rozpouštědla

	$\delta_D$ [ $MPa^{1/2}$ ]	$\delta_P$ [ $MPa^{1/2}$ ]	$\delta_H$ [ $MPa^{1/2}$ ]	$R_a$ [ $MPa^{1/2}$ ]	$RED$
DMF	17,4	13,7	11,3	2,10	0,51
DMAc	16,8	11,5	10,2	0,72	0,18
<b>Ac</b>	<b>15,5</b>	<b>10,4</b>	<b>7,0</b>	<b>4,70</b>	<b>1,15</b>
<b>THF</b>	<b>16,8</b>	<b>5,7</b>	<b>8,0</b>	<b>6,78</b>	<b>1,65</b>
<b>DMSO</b>	<b>18,4</b>	<b>16,4</b>	<b>10,2</b>	<b>5,13</b>	<b>1,25</b>
DMF/THF (2/3 hm.=19/31 obj.)	17,0	8,7	9,3	3,49	0,85
Ac/DMF (2/3 hm.=11/14 obj.)	16,6	12,2	9,4	1,19	0,29
Ac/DMSO (1/1 hm.=29/21 obj.)	16,7	12,9	8,3	2,11	0,51
DMF/THF (3/2 hm.=29/21 obj.)	17,1	10,3	9,9	1,81	0,44
DMF/THF (4/1 hm.=79/21 obj.)	17,3	12,0	10,6	0,69	0,17
DMF/MEK (21/29 hm.=19/31 obj.)	16,5	10,8	7,4	3,24	0,79

Jednotlivé hodnoty HSP jak pro PVDF, tak pro rozpouštědla jsou vynesena v grafu (viz graf 2). V popisku jsou v grafu uvedeny pouze objemové poměry rozpouštědel, protože z těch se počítaly HSP pro směsi rozpouštědel. Pro názornost jsou v grafu zobrazeny hodnoty pro etanol ( $\delta_D=15,8 MPa^{1/2}$ ;  $\delta_P=8,8 MPa^{1/2}$ ;  $\delta_H=19,4 MPa^{1/2}$ ), ve kterém se PVDF nerozpouští.





*Graf 2: 3D graf HSP PVDF a rozpouštědla z literatury*

Pokud bych chtěla nějakým způsobem srovnat rozpouštědla z literatury, tak mohu srovnávat DMF a DMAc. Tato dvě rozpouštědla mají podobné vlastnosti, např. permitivitu, viskozitu a teplotu varu, ale v HSP se liší a při srovnání RED čísla má DMF 0,51 a DMAc má 0,18 (je blíže ke středu koule). Z DMAc se zvláknování nepodařilo a co se týče viskozity roztoku PVDF v DMAc, tak byla větší než v DMF (při stejné koncentraci jednoho homopolymeru). Při srovnání směsi Ac/DMSO a DMF, které mají RED číslo rovno 0,51, bylo zvláknování proveditelné jen z DMF. V tomto případě je porovnání už poměrně složité, v jednom případě máme čisté rozpouštědlo a v druhém případě máme směs dvou rozpouštědel, která se od sebe poměrně dost liší. Směs Ac/DMF, ze které bylo zvláknování úspěšné, má RED číslo má 0,29, což se blíží k RED číslu DMAc, u kterého se zvláknování nepodařilo. Ze získaných výsledků EZ z rozpouštědel a jejich směsí získaných z literatury nelze dělat jednoznačné závěry na základě hodnot HSP, protože celý proces EZ je ovlivněn mnoha faktory.

### 6.2.2 Návrh rozpouštědel pomocí HSP

V literatuře se objevuje řada rozpouštědel a směsí pro PVDF a mnoho z nich bylo odzkoušeno při zvláknování z tyčky, ale z některých z nich se touto metodou nepodařilo PVDF zvláknit, protože v literatuře obvykle zvláknují z jehly. Díky této řadě rozpouštědel pro PVDF je těžké hledat něco nového ve směsích dvou rozpouštědel na

základě HSP, a proto vznikla idea navrhnout trojkombinaci rozpouštědel pro zvlákňování z tyčky a případně se jí pokusit převést na zařízení Nanospider.

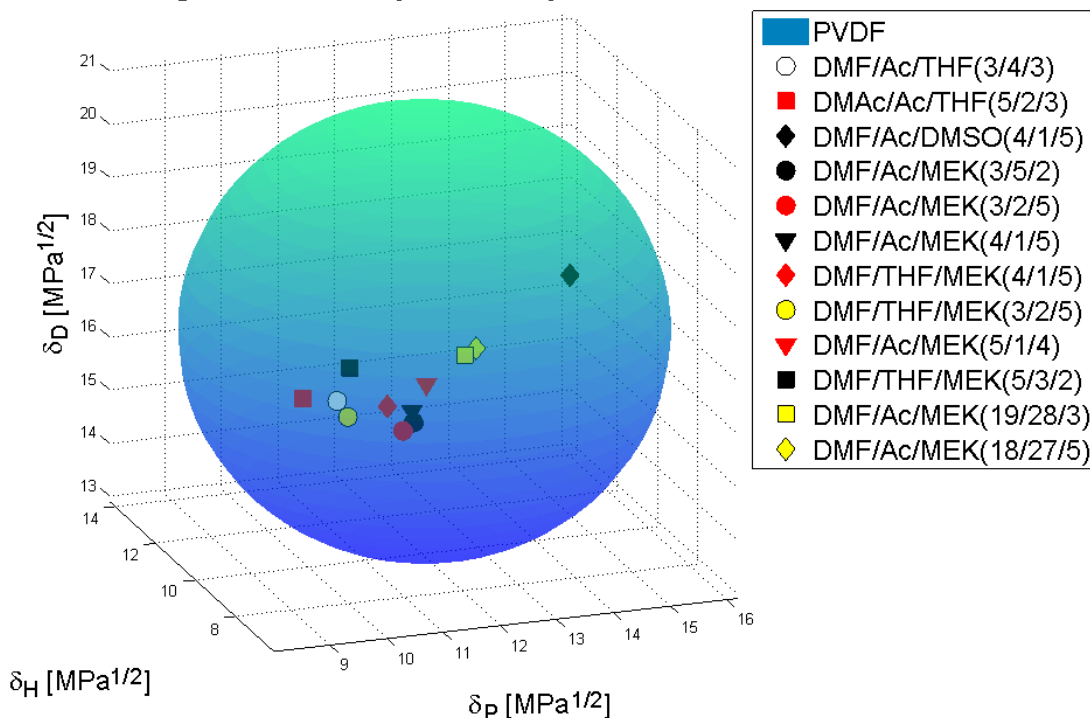
Protože experimenty při zvlákňování z tyčky ukázaly, že PVDF 1015 obsahuje nejméně defektů, byl PVDF 1015 volen jako polymer pro práci s HSP. Rozpouštění polymeru probíhalo při 50 °C a 500 ot./min. Zvlákňování neprobíhalo bez zvýšení vodivosti. Pro zvýšení vodivosti bylo přidáno 0,004 hm. % LiCl. Návrhy rozpouštědel pomocí HSP jsou spolu s výsledky v tab. 9. Vizualizaci navržených rozpouštědel zobrazuje graf 3.

Tab. 9: Návrhy rozpouštědel pomocí HSP

Značení	Rozpouštědlo	Poměr obj.	c	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	Ra	RED	Průběh EZ	Podm. RH [%]; t [°C]
HSP1	DMF/Ac/THF	3/4/3	12	16,5	10,0	8,6	2,9	0,70	+ (G)	34,4; 20
HSP2			10						++	32,8; 20,7
HSP3			9						++	36,2; 21,4
HSP4			8						++	36,2; 21,4
HSP5	DMAc/Ac/THF	5/2/3	12	16,5	9,5	8,9	3,01	0,74	+	34,4; 20
HSP6			10						+	32,8; 20,7
HSP7	DMF/Ac/DMSO	4/1/5	12	17,7	14,7	10,3	2,98	0,73	-	34,4; 20
HSP8			10						-	32,8; 20,7
HSP9	DMF/Ac/MEK	3/5/2	12	16,2	11,1	7,9	3,01	0,73	+ (G)	34,4; 20
HSP10			10						++ (G)	32,8; 20,7
HSP11	DMF/Ac/MEK	3/2/5	12	16,3	10,7	7,3	3,51	0,86	G (++)	33; 20,1
HSP12	DMF/Ac/MEK	4/1/5	12	16,5	11,0	7,7	2,88	0,70	++ (G)	34,4; 20
HSP13			10						+ (G)	32,8; 20,7
HSP14	DMF/THF/MEK	4/1/5	12	16,6	10,6	7,8	2,93	0,71	++ (G)	34,4; 20
HSP15			10						+	32,8; 20,7
HSP16	DMF/THF/MEK	3/2/5	12	16,6	9,8	7,5	3,68	0,90	+ (G)	33; 20,1
HSP17			10						++ (G)	32,8; 20,7
HSP18	DMF/Ac/MEK	5/1/4	12	16,7	11,5	8,4	2,07	0,50	++ (G)	33; 20,1
HSP19			10						++	32,8; 20,7
HSP20	DMF/THF/MEK	5/3/2	12	16,9	10,4	9,1	2,09	0,51	++ (G)	33; 20,1
HSP21			10						++	32,8; 20,7
HSP22	DMF/Ac/DMSO	19/28/3	14	16,7	12,6	9,6	0,94	0,23	+	38; 20,2
HSP23			12						++	38; 20,2
HSP24			10						++	38; 20,2
HSP25	DMF/Ac/DMSO	18/27/5	14	16,8	12,8	9,6	0,95	0,23	+	38; 20,2
HSP26			12						++	38; 20,2
HSP27			10						++	38; 20,2

$\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$ , Ra [ $MPa^{1/2}$ ], c [hm. %], - - mokré, + - zvlákňuje, ale na podkladu jsou viditelné defekty, ++ - vyhovující proces i vrstva, G - při přípravě roztok zgelovatěl, (G) - roztok zgelovatěl do 24 h

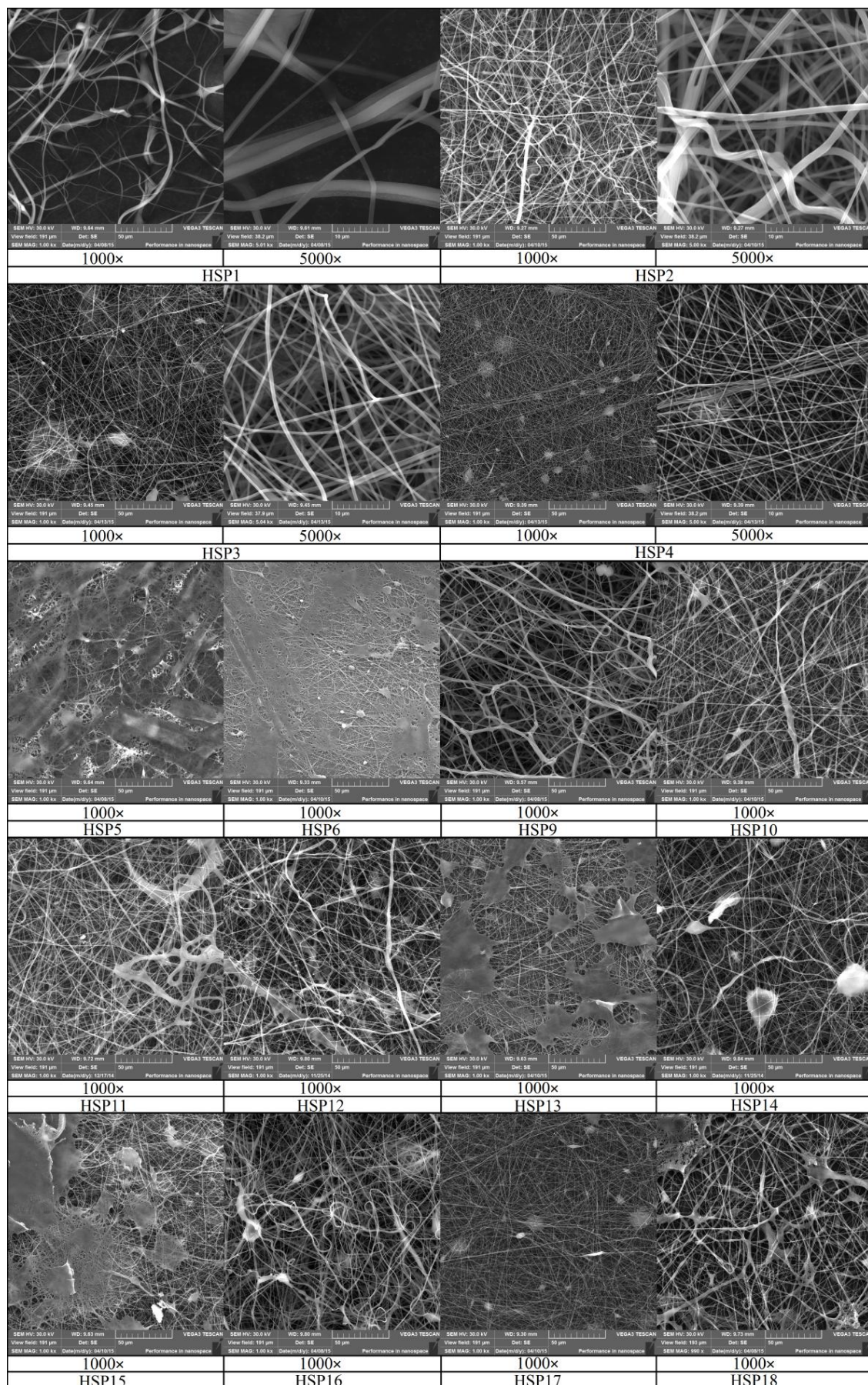
### 3D graf návrhů rozpouštědel pomocí HSP



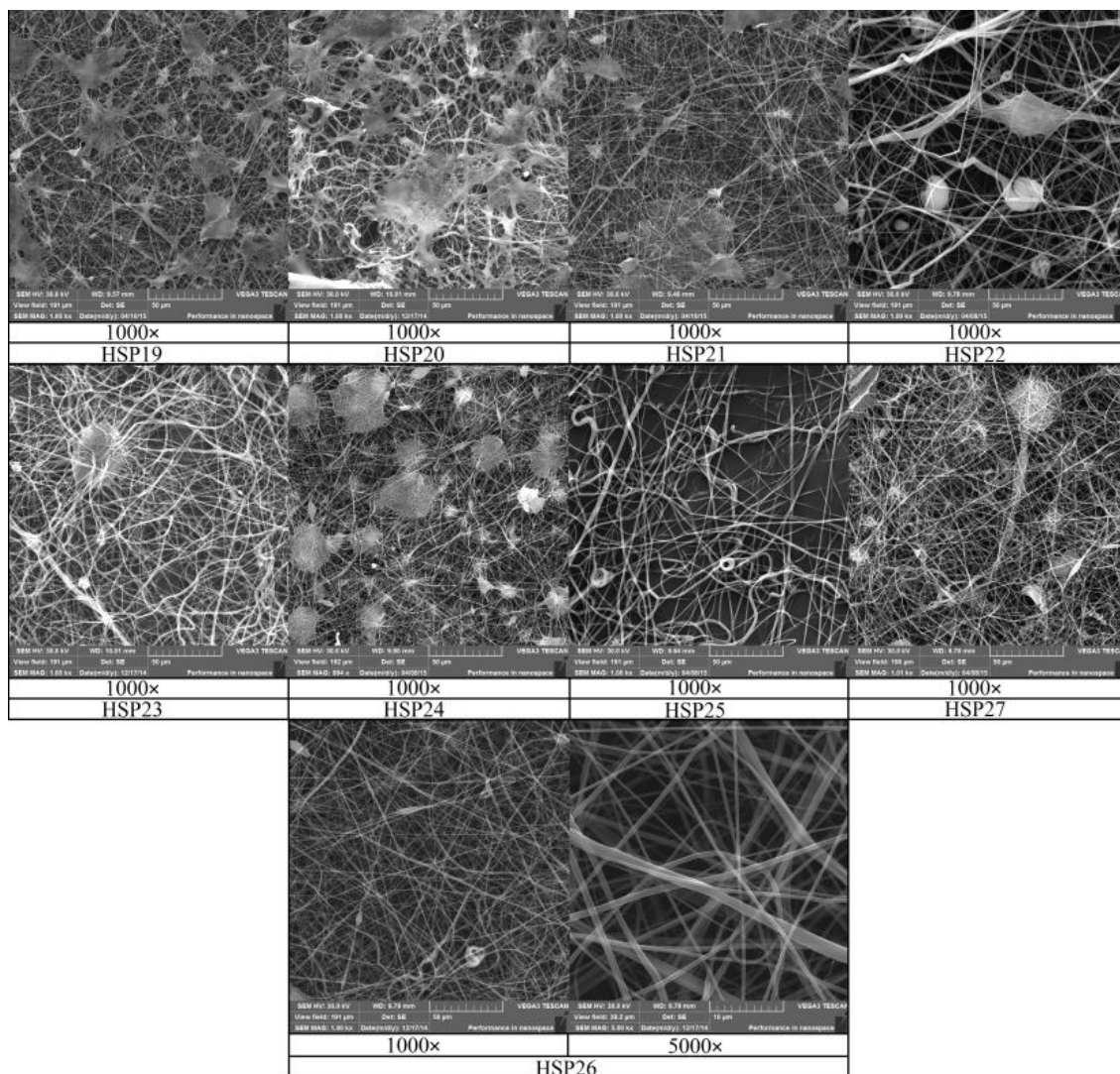
Graf 3: Zobrazení návrhů rozpouštědel pomocí HSP

Ve všech případech, kromě HSP22–HSP27, byla první koncentrace roztoku volena na 12 hm. % a až poté byla snižována. Z velké části jsou návrhy směsí rozpouštědel blízko k okraji rozpouštěcí sféry (HSP1–HSP17). V těchto případech došlo poměrně často k tomu, že roztok do 24 h zgelovatěl. V některých případech byl tento nežádoucí jev potlačen snížením koncentrace. Vzniklý gel lze převést zvýšením teploty zpět do podoby roztoku. Toto ohřátí a znovu převedení do podoby roztoku změni parametry roztoku jako je např. viskozita, která má vliv na zvlákňování, a při jakémkoli takovémto zásahu se zhoršuje reprodukovatelnost celého postupu. Např. u HSP13 roztok zgelovatěl po ochlazení a přidání soli do 3 h, při ohřátí a převedení zpět do podoby roztoku, bylo možné tento roztok zvláknit, ale roztok poté zgelovatěl rychleji (cca 1h). To zda byla přidána sůl či nebyla, nemělo vliv na zgelovatění.

Snímky z EM jsou zobrazeny na obr. 15 a obr. 16 (větší obrázky viz příloha E str. 75). Na základě těchto snímků a výsledků z tab. 9 byly za nejúspěšnější experimenty označeny HSP2, HSP3 a HSP26.



Obr. 15: HSP: První série snímků



Obr. 16: HSP: Druhá série snímků

### 6.3 Kopolymer P(VDF-co-HFP)

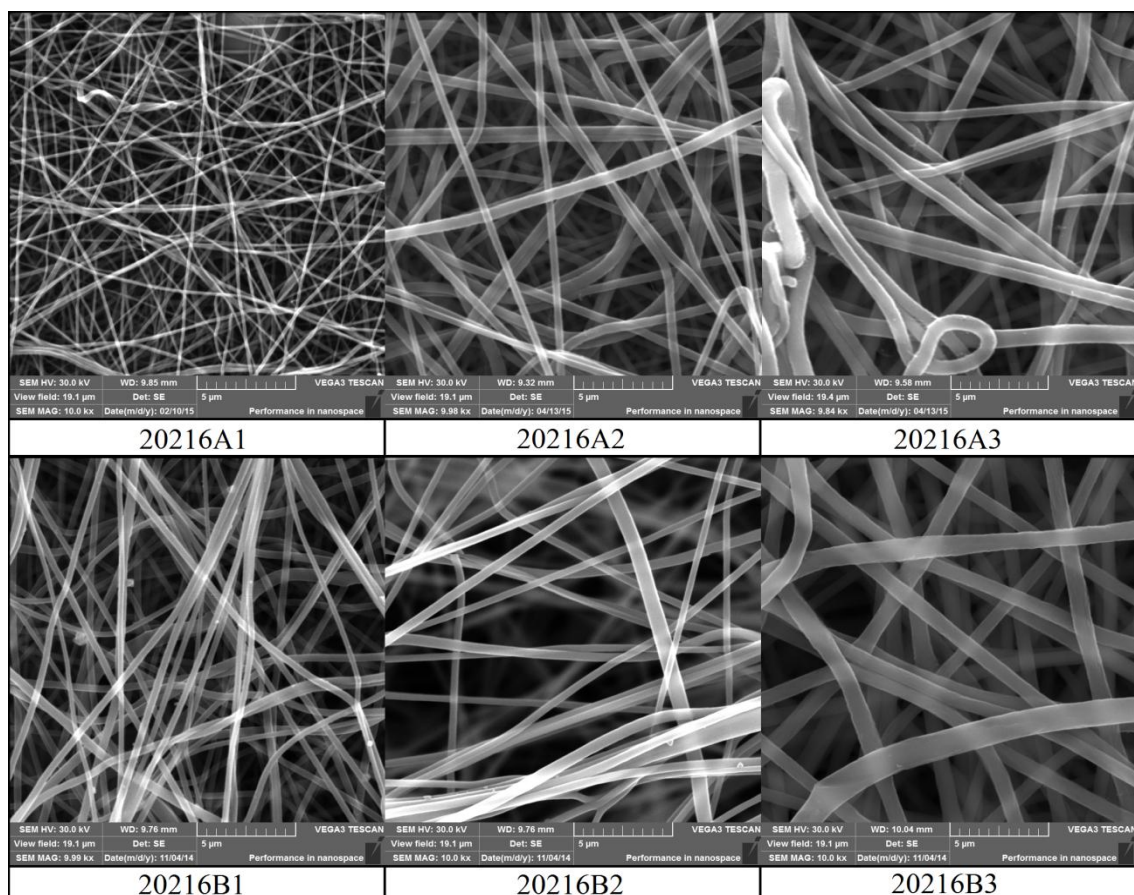
V případě kopolymeru nebylo testováno tolik rozpouštědel jako u homopolymerů. Kopolymer byl volen k porovnání s PVDF 1015, který se při zvlákňování z tyčky jevil jako nejvhodnější pro převod na Nanospider. Jako výchozí rozpouštědlo byl zvolen DMF. Rozpouštění v DMF probíhalo stejně jako u homopolymerů (60 °C, 2,5 h, 500 ot./min.). Směs rozpouštědel byla zvolena DMF/MEK (19/31 obj.). Rozpouštění ve směsi probíhalo také stejně jako u homopolymerů (2,5 h, 50 °C). Výsledky zvlákňování jsou shrnuty tab. 10.

Tab. 10: Výsledky zvlákňování kopolymeru

Označení	Rozpouštědlo	c [hm. %]	Průběh EZ	Podmínky: RH [%]; t[°C]
20216A1	DMF	10	++	30,5; 20,8
20216A2		12	++	54; 21
20216A3		13	++	54; 21
20216B1	DMF/MEK (21/29 hm. = 19/31 obj.)	10	++	34,5; 20
20216B2		11	++	34,5; 20
20216B3		12	++	54; 21

++ – vyhovující proces i vrstva

Při rozpouštění kopolymeru se nevyskytly problémy s tím, že by roztok gelovatěl v čase. V případě 10% roztoku P(VDF-co-HFP) v DMF, bylo nutné pro zlepšení procesu zvlákňování přidat dvojnásobné množství LiCl (0,008 hm. %) oproti ostatním roztokům, kde bylo přidáno 0,004 hm. % LiCl. Všechny vrstvy vypadaly na první pohled velmi dobře a na EM nebyly viditelné defekty v podobě korálek a větších defektů jako u PVDF. Z toho důvodu je zvětšení 10 000× u obr. 17, aby byl vidět rozdíl v tloušťce vláken, která se zvyšuje s vyšší koncentrací roztoku.



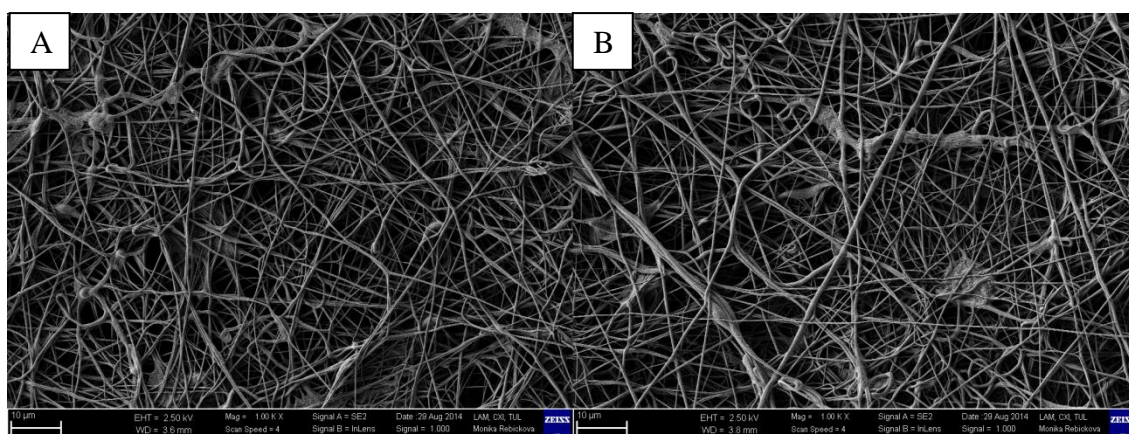
Obr. 17: P(VDF-co-HFP), zvětšení 10 000×

#### 6.4 Rozpouštění PVDF 1015 v DMF při různé teplotě

Při rozpouštění PVDF v DMF, ale i např. v DMAc docházelo k barevné změně. Vzhledem k tomu, že nejlépe hodnoceným polymerem pro zvláknování byl PVDF 1015 byla tato krátká podkapitola blíže zaměřena pouze na PVDF 1015, i když k barevné změně docházelo u všech homopolymerů.

Bylo zjištěno, že pokud se polymer rozpustí při 60 °C, má roztoku mírně nažloutlou barvu. Pokud byl roztok rozpuštěn při 95 °C, měl roztok oranžovohnědou barvu. Při zahřívání čistého DMF na 95 °C nedochází k barevné změně a ani čistý polymer neměnil barvu při zahřívání na 95 °C. S předpokladem, že PVDF při rozpouštění při 95 °C v DMF by mohl degradovat, byla provedena spektrální analýza na IČ, která nepotvrdila, zda nějakým způsobem polymer degraduje či ne. Změna mezi 95 °C a 60 °C je a oproti původnímu polymeru se také oba liší, ale na otázku co se v roztoku děje je těžké najít jasnou odpověď.

Při procesu zvláknování z tyčky nebyl zjištěn rozdíl mezi roztoky. Na obou nanovlákněných vrstvách byly pod EM viditelné defekty, ale příliš se od sebe nelišily (obr. 18). Při zvláknování na Nanospideru bylo patrné u vrstvy připravené z roztoku DMF při 95 °C, že se více smršťuje než vrstva z roztoku DMF při 60 °C. Smršťování vrstvy je nepříznivý efekt, protože vrstva má tendenci se při vyšší plošné hmotnosti trhat.



Obr. 18: Různé teploty rozpouštění v DMF: zvětšení 1 000× A) při 95 °C, B) při 60°C

## 7 Převod na Nanospider

Pro výrobu NM z PVDF 1015 byla na základě výsledků z EZ z tyčky vybrána rozpouštědla: DMF, DMF/Ac (14/11 obj.). Z navržených rozpouštědel definovaných pomocí HSP byly vybrány: DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj. (HSP26)) a DMF/Ac/THF (3/4/3 obj. (HSP3 a HSP4)). V případě kopolymeru P(VDF-co-HFP) byla pro výrobu NM použita obě testovaná rozpouštědla: DMF a DMF/MEK (19/31 obj.). Čas rozpouštění polymeru byl oproti přípravě menšího množství roztoku prodloužen z 2,5 h na 3 h, otáčky byly ponechány na 500 ot./min. Jako podkladový materiál byl použit hnědý pečicí papír se silikonem.

### 7.1 PVDF 1015

Parametry zvlákňování jednotlivých experimentů jsou vypsány v tab. 11.

Tab. 11: Zvlákňování PVDF 1015 na Nanospideru

Značení	Rozpouštědlo (teplota rozpouštění)	c [hm. %]	Viskozita [mPa.s] (teplota)	Vodivost [μS/cm]	RPP [mm/min] RPH [mm/min] na délku [mm]	p [mm]	l [mm]	RH [%] t [°C]	GSM [g/m <sup>2</sup> ]
LAB1	DMF (60 °C)	13	972,4 (21,1 °C)	116,7	50 380-430 na 500	0,8	175	31,1 24,3	6,44
LAB2							220	30,7 24,7	4,2
LAB3							175	24,6 25,3	5,36
LAB4							220	24 24,5	3,34
LAB5							175	19,5 25,3	4,83
LAB6							220	19,2 25,3	3,09
LAB7					50 350-450 na 500	0,8	175	32,7 23,8	7,7
LAB8	DMF (95 °C)	13	1184,6 (21,1 °C)	131,7	50 350-450 na 500	0,8	175	33,4 24,1	11,73
LAB9	DMF/Ac (14/11 obj.) (50 °C)	10	232,3 (23,8 °C)	140,2	50 400-450 na 500	0,7	175	28 24,3	x
LAB10		8,5	112,3 (23 °C)	371	50 350-450 na 500	0,8	175	29,7 23,6	5,49
LAB11		7	66,7 (22,2 °C)	172,1	50 380-430 na 500	0,6	175	18,1 27,8	2,99
LAB12		7			50 380-430 na 500	0,6	175	20,3 26,6	3,17
LAB13	DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.) (50 °C)	12	503,8 (23,6 °C)	162,2	50 550 na 500	0,7	175	18,7 27	x
LAB14		12			50 550 na 500	0,7	175	24,9 26,5	x
LAB15	DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.) (50 °C)	9	91,2 (21,5 °C)	109,5	50 350-450 na 500	0,5 0,6	175	30,4 24,5	- -
LAB16		8	47,8 (21,5 °C)	115,6	50 350-450 na 500	0,6	175	31,4 24,5	-

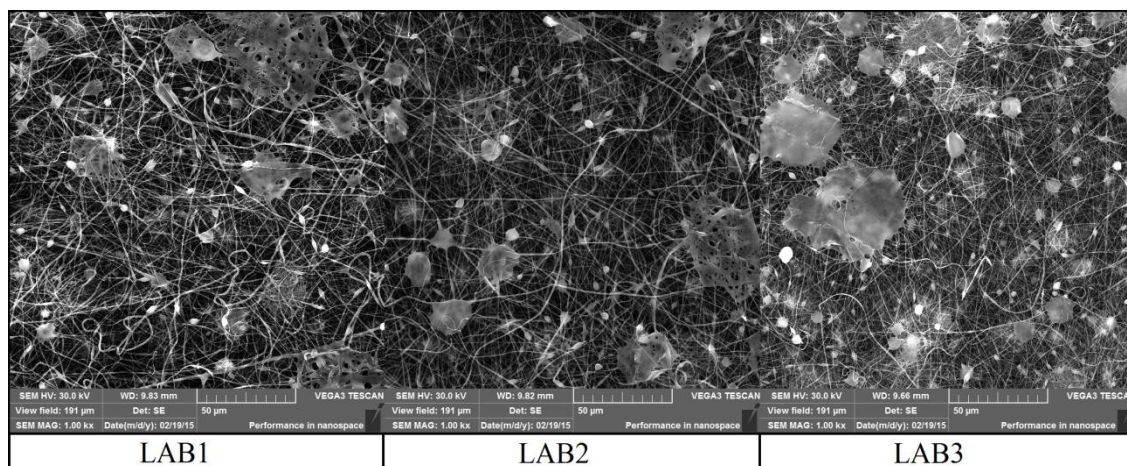
Rychlost posuvu podkladu (RPP); rychlost posuvu hlavy (RPH); průměr průvlastku (p); vzdálenost elektrod (l); plošná hmotnost (GSM); x – roztok zasychá na struně, ucpává se průvlastkem, nebylo možné vytvořit homogenní vrstvu; - proces se vůbec nerozeběhl



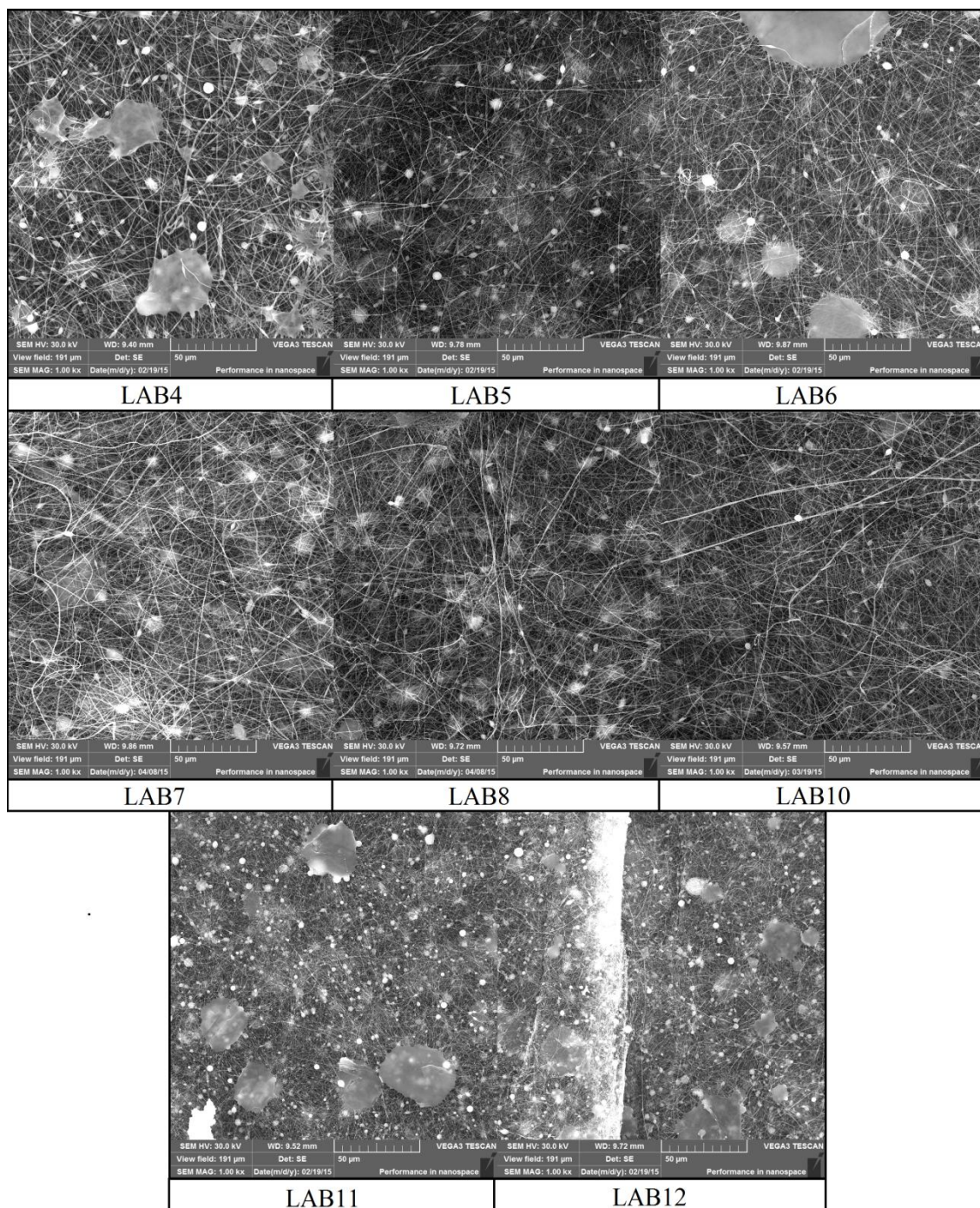
Při zvlákňování PVDF 1015 na Nanospideru bylo ve všech případech nastavené napětí na kolektoru -10 kV a na zvlákňovací elektrodě 60 kV. Ve všech případech bylo pro zvýšení vodivosti roztoku použito 0,004 hm. % LiCl, kromě roztoku s označením LAB10, kde bylo na zkoušku přidáno dvojnásobné množství LiCl (0,008 hm.%).

V případě roztoku PVDF 1015 ve směsi DMF/Ac byl nejprve proveden experiment s 10% koncentrací, kde bylo zjištěno, že roztok zasychá na struně a ucpává se tak průvlak. Vzhledem k nízké teplotě varu Ac byla koncentrace snížena na 7 % (LAB11 a LAB12) a v tomto případě se už nestalo, že roztok zasychal na struně. Následně byla koncentrace zvýšena na 8,5 % (LAB10), která zlepšila vzhled vrstvy (viz obr. 20). S velkou pravděpodobností by snižování koncentrace vedlo k podobnému výsledku i v případě roztoku ve směsi DMF/Ac/DMSO. Toto snižování není možné u roztoku ve směsi DMF/Ac/THF, protože 8% roztok měl viskozitu poměrně nízkou a s dalším snižování koncentrace by se dále viskozita snižovala a došlo by s velkou pravděpodobností k velkým ztrátám roztoku při nanášení na strunu. Z toho důvodu byly roztoky ve směsi DMF/Ac/THF označeny jako nevhodné pro tuto technologii EZ.

Vrstva LAB8 měla oproti vrstvám LAB1–LAB7 větší tendenci se smršťovat a trhat, a proto GSM této vrstvy je spíše orientační. Vzhledy jednotlivých připravených vrstev pod EM jsou zobrazeny na obr. 19 a obr. 20. Při srovnání pod EM byla nejlépe ohodnocena vrstva označena LAB10. Za další velice dobře hodnocené vrstvy na základě EM byly označeny LAB5, LAB7 a LAB8.



Obr. 19: PVDF 1015 z Nanospideru. První série snímků z EM, zvětšení 1 000×



Obr. 20: PVDF 1015 z Nanospideru: Druhá série snímků z EM, zvětšení 1 000×

## 7.2 Kopolymer P(VDF-co-HFP)

Při zvláknování kopolymeru P(VDF-co-HFP) na Nanospideru bylo ve všech případech pro rozpouštědlo DMF nastavené napětí na kolektoru -10 kV a na zvláknovací elektrodě 60 kV. Pro zvýšení vodivosti roztoku v DMF bylo přidáno 0,008 hm. % LiCl. Pro rozpouštědlo DMF/MEK bylo na kolektoru nastaveno -10 kV a zvláknovací elektrodě 45 kV, při vyšším napětí roztok příliš „stříkal“ na podklad. Pro

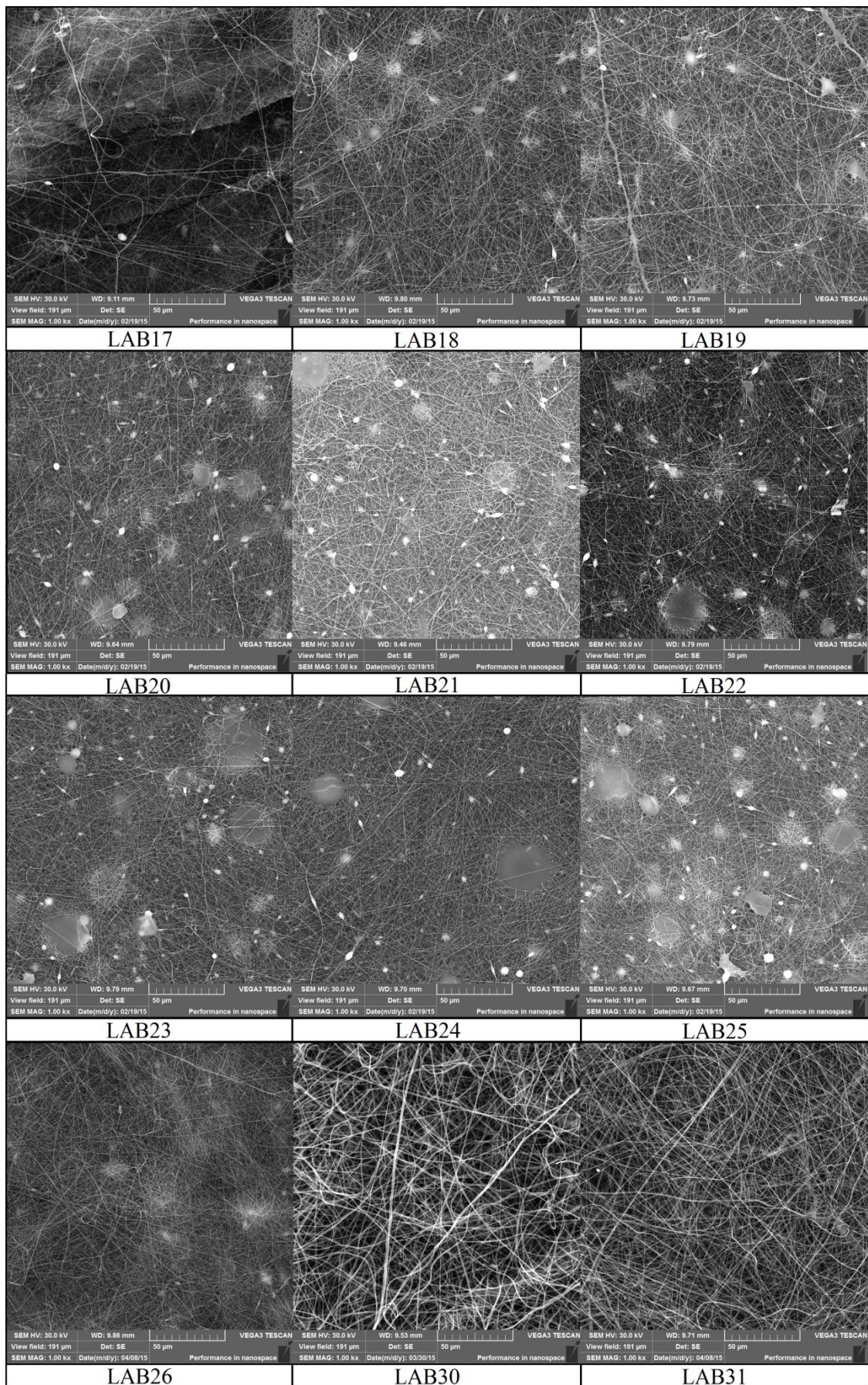
zvýšení vodivosti roztoku ve směsi DMF/MEK bylo použito 0,004 hm. % LiCl. Parametry zvlákňování jednotlivých experimentů jsou vypsány v tab. 12.

Tab. 12: Zvlákňování kopolymeru P(VDF-co-HFP) na Nanospideru

Značení	Rozpouštědlo (teplota rozpouštění)	c [hm. %]	Viskozita [mPas] (teplota)	Vodivost [μS/m]	RPP [mm/min] RPH [mm/min] na délku [mm]	p [mm]	l [mm]	RH [%] t [°C]	GSM [g/m <sup>2</sup> ]
LAB17	DMF (60 °C)	10	920,7 (21,1 °C)	287	50	0,8	175	29,8 24,9	2,76
LAB18					380-430 na 500		220	30,9 24,2	1,63
LAB19					30		175	29,3 25	4,48
LAB20					50		175	23,3 25,7	2,18
LAB21					380-430 na 501		220	24,3 24,9	1,23
LAB22					30		175	23,5 24,8	3,54
LAB23					50		175	14,9 26	1,96
LAB24					380-430 na 504		220	16,6 24,8	1,03
LAB25					30		175	16,6 24,8	3,56
LAB26					50		175	32,1 23,5	2,93
LAB27	DMF/MEK (19/31 obj.) (50 °C)	10,5	544 (22,5 °C)	120,5	50	0,8	175	29,8 23,2	x
LAB28					15	1		29,7 23,3	x
LAB29					30	1,2		22,2 23,8	x
LAB30					30	1,2		40 23,7	8,27
LAB31					50	1,2		34,7 23,2	4,11

x – roztok gelovatěl na struně a nebylo možné vytvořit homogenní vrstvu

Vrstvy kopolymeru připravované z DMF měly při stejných podmínkách přípravy ve většině případů nižší GSM než PVDF 1015 (viz tab. 11 str. 47), což nasvědčuje tomu, že s velkou pravděpodobností obsahovaly méně defektů než PVDF a navíc neměly tendenci se smršťovat. Při zvlákňování ze směsi DMF/MEK byl problém, pokud byla RH nižší jak 30 %, tak roztok zasychal a gelovatěl na struně a nevytvářela se tak homogenní vrstva. Při vyšší vlhkosti tento problém nenastal. Vzhled jednotlivých připravených vrstev zobrazených EM je ukázán na obr. 21. Při srovnání snímků z EM byly lépe hodnoceny vrstvy připravené ze směsi DMF/MEK, i když oproti DMF mají vrstvy viditelně větší průměr vláken. Nejlépe hodnocenou vrstvou z DMF byla označena LAB26.



Obr. 21: Snímky z EM kopolymer P(VDF-co-HFP) z Nanospider, zvětšení 1 000×

## 8 Charakterizace vybraných vrstev

Pro PVDF 1015 byly vybrány pro bližší charakterizaci vrstvy: LAB5, LAB7, LAB8 a LAB10 (označeny kurzívou v tab. 13). U kopolymeru byly vybrány: LAB19, LAB26, LAB30 a LAB31. Naměřené vlastnosti na daných vrstvách byly: výška vodního sloupce, kontaktní úhel pro vodu, střední průměr vláken, průměr největšího a průměrného póru. Hodnoty pro jednotlivé vrstvy jsou shrnuty v tab. 13.

Tab. 13: Naměřené vlastnosti vybraných vrstev

Vzorek	GSM [g/m <sup>2</sup> ]	Střední průměr vláken [nm]	Průměr největšího póru [μm]	Průměr průměrného póru [μm]	Výška vodního sloupce [m]	Kontaktní úhel [°]
<i>LAB5</i>	4,83	229±82	4,08±0,82	1,58±0,00	0,89	128,3±0,3
<i>LAB7</i>	7,70	260±64	3,97±0,92	1,66±0,03	0,90	119,7±0,2
<i>LAB8</i>	11,73	241±51	3,73±1,43	1,64±0,05	1,27	117,3±0,1
<i>LAB10</i>	5,49	256±80	8,94±1,94	1,35±0,05	0,91	120,6±0,1
LAB19	4,48	220±58	4,90±0,00	0,83±0,01	0,90	130,2±0,2
LAB26	2,93	233±38	5,78±0,34	1,05±0,04	0,87	123,8±0,4
LAB30	8,27	720±118	6,81±1,36	4,45±0,00	0,91	130,6±0,2
LAB31	4,11	528±85	7,95±0,95	3,56±0,06	0,92	128,1±0,1

Pro získání středního průměru vláken bylo náhodně vybráno dvacet vláken na snímku z EM a pomocí softwaru VegaTC byly naměřeny jejich průměry (viz příloha F str. 80). Průměr největšího a průměrného póru byl naměřen tzv. Bublínkovou metodou vždy pro dva vzorky ze stejné vrstvy. Bylo potvrzeno, že pokud je vyšší průměr vláken, tak je i vyšší průměr průměrného póru (LAB30 a LAB31).

V případě kontaktního úhlu pro destilovanou vodu byly měřeny tři kapky v různých místech a u každé bylo během 10 s naměřeno 20 hodnot, kdy každou 0,5 s byla měřena jedna hodnota, z těchto hodnot software DSA4 spočetl průměr a směrodatnou odchylku. Jednotlivé hodnoty pro každou kapku jsou uvedeny v příloze G str. 84. Na základě hodnot kontaktního úhlu se ukázalo, že vrstva homopolymeru i kopolymeru je hydrofobní, ale vzhledem k velkému průměru největšího póru mají vrstvy nízkou výšku vodního sloupce. Z výsledků v tab. 13 je patrné, že pokud byla vyšší GSM vrstvy, došlo k mírnému zmenšení pórů. Toto platí pro vrstvy připravené ze stejných rozpouštědel a se stejnými průměry vláken (LAB7 a LAB5; LAB19 a LAB26). Vrstva LAB30 má vyšší GSM než LAB31, ale póry má větší vrstva LAB30, protože v tomto případě došlo vlivem vyšší vlhkosti k nárůstu průměru vláken.

## 9 Shrnutí a diskuze

Velkým problémem při EZ z tyčky bylo to, že nebylo možné řídit okolní podmínky zvlákňování, tedy nešlo libovolně měnit relativní vlhkost a teplotu. Neřízené okolní podmínky mohly s velkou pravděpodobností za řadu defektů na připravených vrstvách, a také se díky tomu mohlo stát, že za daných okolních podmínek z určitého rozpouštědla nešlo zvlákňovat.

První experimenty probíhaly zvlákňováním z tyčky a důležitým úkolem těchto experimentů bylo vybrat nejvhodnější PVDF pro další experimenty z použitých homopolymerů (kap. 6.1 str. 31). Při rozpouštění jednotlivých polymerů bylo zjištěno, že nejhůře se rozpouští PVDF 1006 a s velkou pravděpodobností to není dáno pouze tím, že měl podobu bílých peletek. Při provedení analýzy jednotlivých homopolymerů na IČ byl u PVDF 1006 zjištěn rozdíl ve spektru oproti dalším dvěma polymerům. Hlavní rozdíly, které mohou mít vliv nižší rozpustnosti u PVDF 1006, jsou: (i) pík v  $2\,923\text{ cm}^{-1}$ , což je asymetrická valenční vibrace vazby C-H ze skupiny  $\text{CH}_2$ ; (ii) pík  $2\,853\text{ cm}^{-1}$ , což je symetrická valenční vibrace vazby C-H ze skupiny  $\text{CH}_2$  a (iii) rozdíl v oblasti od  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  do  $1\,400\text{ cm}^{-1}$ , kde se vyskytují valenční vibrace C-F vazeb (viz příloha A str. 63). Díky horší rozpustnosti, ale i díky tomu, že připravené vrstvy obsahovaly hodně defektů, byl PVDF 1006 označen jako nevhodný pro další experimenty. V případě dalšího homopolymeru, PVDF 6010, se nevyskytl problém s rozpouštěním, ale oproti PVDF 1015 byly připravené vrstvy více defektní, a proto se s tímto polymerem dál nepracovalo. Nedá se s určitostí tvrdit, že by se PVDF 6010 nedal převést na Nanospider. Ke zjištění toho, zda je či není vhodný, by bylo potřeba provést další experimenty a pokusit se případně navýšit v některých případech ještě koncentraci např. v rozpouštědlech DMF/Ac (14/11 obj.) a DMF. Nejméně defektní vrstvy byly připraveny z PVDF 1015, a proto byl tento polymer zvolen pro další experimenty.

Při těchto prvních experimentech se ukázalo, že z některých rozpouštědel uváděných např. v literatuře [38, 40] se nepodařilo PVDF zvláknit. Vysvětlením může být to, že obvykle se v člancích zvlákňuje z jehly a v této DP bylo pro první experimenty použito zvlákňování z tyčky. Tyto dvě techniky mají určité rozdíly: (I) Napětí pro zvlákňování z jehly je nižší (cca 15 kV) než napětí zvlákňování z tyčky (cca 30 kV). (II) Koncentrace roztoku, ze kterého lze polymer zvláknit z jehly, se může na tyčce lišit. V [38] autoři zmiňují, že z jehly lze zvláknit roztok PVDF

(MH 534 000 g/mol) o koncentraci 20 hm. % ze směsi rozpouštědel DMF/Ac (14/11 obj.). Srovnajme tento údaj s PVDF 1015 (MH 573 000 g/mol), kde při koncentraci 14 hm. % nešlo PVDF z tyčky zvláknit, protože byla viskozita pro tuto technologii příliš vysoká. (III) Pokud bychom provedli srovnání zvláknění z tyčky a z jehly, tak obvykle jde snadněji polymer zvláknit z jehly, a proto je možné, že i když bylo uvedeno, že PVDF jde zvláknit z jehly z daného rozpouštědla (např. DMAc v [40]), nemusí jít zvláknit z tyčky.

Dalším úkolem při zvláknění z tyčky bylo navrhnout rozpouštědlo pomocí Hansenových parametrů. Vzhledem k tomu, že v kap. 6.1 str. 31 byl vybrán PVDF 1015 pro další experimenty, probíhaly experimenty na základě vypočtených HSP pouze s tímto polymerem. V literatuře se objevuje řada směsí dvou rozpouštědel pro zvláknění, a proto byly navrhovány směsi tří rozpouštědel pro zvláknění (kap. 6.2.2 str. 40). U navrhovaných směsí došlo ke zgelování roztoku, pokud se směs rozpouštědel nacházela mezi polovinou a okrajem rozpouštěcí sféry v 3D HSP prostoru. Snížením koncentrace roztoků došlo v některých případech k potlačení tohoto jevu. Pokud se navrhovaná směs nacházela blíže ke středu rozpouštěcí sféry, nedošlo ke zgelování roztoku. Pokud se navrhované rozpouštědlo nacházelo za polovinou rozpouštěcí sféry, tak byla ve většině případů vhodnější spíše nižší koncentrace než v případech, že se rozpouštědlo nacházelo blíže ke středu rozpouštěcí sféry. Nejúspěšnějšími experimenty na základě vypočtených HSP byly: 10% a 12% roztok PVDF 1015 ve směsi DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.; HSP2 a HSP3) a 12% roztok ve směsi DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.; HSP26).

Jako srovnání k PVDF 1015 byl použit kopolymer P(VDF-co-HFP), u kterého nebylo prováděno tolik experimentů, protože u něho probíhalo zvláknění z tyčky snadněji než u homopolymeru a připravené vrstvy neobsahovaly defekty jako vrstvy homopolymeru. Na rozdíl od PVDF 1015 bylo nutné do roztoku v DMF přidat dvojnásobné množství LiCl pro zvýšení vodivosti roztoku.

Při přípravě roztoků byla zvolena teplota 60 °C pro rozpouštědla DMF a DMAc a 50 °C pro směsi rozpouštědel. Pokud se ve směsi rozpouštědel nacházel Ac, byla teplota rozpouštění hodně na hranici, a i když byly roztoky připravované v uzavřené nádobě, mohlo docházet k unikání Ac, a proto bych navrhovala snížení teploty např. na 40 °C. Jak se ukázalo při rozpouštění v DMF při 60 °C a 95 °C, má teplota rozpouštění s velkou pravděpodobností vliv na konečný vzhled připravené vrstvy. Jedním

z možných vysvětlení proč roztok vzniklý rozpouštěním PVDF 1015 v DMF při 95 °C mění barvu do oranžova, by mohlo být to, že velikost polymerního klubka se při vyšší teplotě zvětší a pojme více rozpouštědla, čímž začne pohlcovat jinak vlnovou délku spektra. Navíc se připravená vrstva více smršťuje než ta, která je připravena z roztoku rozpuštěného PVDF 1015 v DMF při 60 °C, což naznačuje, že po zvláknění se ještě stále odpařuje rozpouštědlo, kterého mohlo být uvnitř klubka PVDF rozpuštěného při 95 °C více, a proto docházelo k většímu smrštění.

V kap. 7 str. 47 bylo nejdůležitějším úkolem pokusit se převést nejúspěšnější experimenty zvláknování z tyčky na poloprovozní zařízení Nanospider. Při převodu experimentů z tyčky na Nanospider došlo díky rozdílným technologiím zvláknování k tomu, že v některých případech bylo nutné upravit vlastnosti roztoku např. snížit koncentraci PVDF 1015 v DMF/Ac (14/11 obj.). U navržených rozpouštědel pomocí HSP se nepodařily tyto systémy převést na Nanospider. S velkou pravděpodobností, pokud by se snížila koncentrace PVDF 1015 v DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.; HSP26), by se proces zvláknování zlepšil, jako při snížení koncentrace v DMF/Ac (14/11 obj.) (viz tab. 11 str. 47 a obr. 20 str. 49). Druhý roztok v DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.) navrhovaný pomocí výpočtů HSP je nepřeveditelný na Nanospider, kde je zvláknovací elektrodou drát, na který se nanáší roztok. Kvůli vysokému obsahu Ac a THF, které mají nízký bod varu a díky velké ploše drátu se rychle odpaří a roztok se zahustí na struně a ucpe průvlak. Otázkou zůstává, jak by ovlivnila proces elektrostatického zvláknování výměna struny za hladký brodicí se váleček. Na Nanospideru bylo možné řídit alespoň částečně relativní vlhkost, avšak za současného zvýšení teploty. Tato vyšší teplota mohla být příčinou defektů na vrstvách. Teplotu zvyšoval jak proces, tak použitá klimatizace. Pokud bychom chtěli nalézt optimální podmínky pro zvláknování a s velkou pravděpodobností i odstranění velké části defektů, bylo by nutné mít přesně řízené podmínky, to znamená teplotu i relativní vlhkost.

Z připravených nanovláknenných vrstev byly otestovány čtyři vrstvy z PVDF 1015 a čtyři z P(VDF-co-HFP). Pokud byl PVDF a kopolymer zvláknován z DMF, tak se střední průměr vláken pohyboval 220–260 nm. Pokud byl PVDF zvláknován ze směsi DMF/Ac, tak byl střední průměr vláken 256±80 nm, což lze považovat za téměř stejný průměr, jako když se zvláknovalo z DMF. Pokud to srovnáme s průměry v literatuře [41], kde zvláknováním z jehly bylo dosaženo jak nižších průměrů, ale hodně defektních vrstev, tak vrstev bez defektů s vyššími průměry vláken. Vyhovující vrstva



dle autorů tohoto článku měla střední hodnotu průměru vláken  $248,3 \pm 126,4$  nm, což je totožné s hodnotami připravených vrstev z PVDF pomocí Nanospideru. Z toho vyplývá, že mnou dosažené průměry vláken jsou velice dobré. Při zvláknování kopolymeru ze směsi DMF/MEK je v tab. 13 str. 52 vidět, že nárůst přibližně o 5 % RH vedl ke zvětšení průměru vláken o 200 nm, z čehož plyne, že i okolní podmínky mají velký vliv na průměr vláken.

Zajímavou naměřenou hodnotou je kontaktní úhel pro vodu, který se pro PVDF uvádí  $89^\circ$  [42], což je oproti naměřeným hodnotám  $117^\circ$ – $128^\circ$  nižší. Vyšší naměřená hodnota je dána členitým povrchem. Vzhledem k tomu, že kopolymer P(VDF-co-HFP) je více hydrofobní než PVDF, byly ve většině případů naměřené hodnoty kontaktního úhlu o něco vyšší než u PVDF.

Naměřené hodnoty výšky vodního sloupce byly nízké, blízko 1 m. Pokud by se plánovalo technické využití nanovláknenné membrány, bylo by nutné dosáhnout vyšších hodnot vodního sloupce. Nízká hodnota vodního sloupce úzce souvisí s příliš velkými průměry pórů, které byly u vrstev naměřeny. V případě vrstev s vyššími průměry vláken byly průměry pórů větší než u vrstev s menšími průměry vláken. Velikost pórů souvisí průměry vláken, ale je možné je mírně snížit pomocí vyšší GSM vrstvy. Vyšší průměry pórů mohou souviset i s defekty na vrstvě, kolem kterých se mohly vytvořit větší póry. Pokud srovnám velikost pórů např. s článkem [43], kde autoři udávají průměr průměrného póru ve většině případů menší než  $0,5 \mu\text{m}$ , což je méně než 50 % velikosti pórů v mnou připravených vrstvách, kde je pór ve většině případů nad  $1 \mu\text{m}$ . Pokud srovnáme průměr pórů s komerčními produkty, kde se nachází membrána z PVDF, která není nanovláknenná, tak v těchto produktech se dosahuje velikosti průměrného póru  $0,22 \mu\text{m}$  [44].

## Závěr

Hlavním cílem diplomové práce bylo připravit co nejkvalitnější NM z PVDF za pomoci poloprovozního zařízení Nanospider. NM z PVDF se vytvořit podařilo, avšak obsahovala řadu defektů. Než bylo přistoupeno ke zvlákňování na Nanospideru, probíhaly experimenty v malém měřítku zvlákňováním z tyčky. Pro zvlákňování PVDF bylo nutné zvýšit vodivost roztoku. Pro zvýšení vodivosti byla zvolena sůl LiCl, která se do polymerních roztoků přidávala v podobě roztoku v Ac. Do budoucna by mohl být nahrazen Ac za DMF, protože v Ac je LiCl špatně rozpustný a 0,9 hm. % v Ac je maximální koncentrace pro teplotu 25 °C. Nahrazením Ac za DMF by se mohl připravovat koncentrovanější roztok LiCl v DMF. Roztok LiCl v Ac byl připravován vždy čerstvě, protože mohlo docházet při skladování k odpařování Ac a vypadávání LiCl z roztoku. DMF se nevypařuje tak snadno jako Ac a v případě roztoku LiCl v DMF by s velkou pravděpodobností mohl být použit roztok opakovaně. Ac byl volen s ideou, že může mít pozitivní vliv na zvlákňování. Při nahrazení Ac za DMF by se prokázalo, zda tento nápad byl správný. Dále by bylo nutné provést experiment, zda použité množství soli je optimální a zda by nebylo vhodné použítou sůl nahradit např. tetraethylamoniumbromidem (TEAB).

Při malých experimentech zvlákňování z tyčky byl nalezen vhodný polymer pro zvlákňování, byl jím PVDF 1015. Jako vhodná rozpouštědla pro zvlákňování se jevila: DMF a směs DMF/Ac (14/11 obj.). Vzhledem k tomu, že při zvlákňování z tyčky nebylo možné řídit teplotu a relativní vlhkost, je možné, že některá další testovaná rozpouštědla by byla také vhodná pro zvlákňování, ale při jiných podmínkách. S PVDF 1015 probíhalo úspěšně zvlákňování z tyčky z navržených rozpouštědel na základě výpočtů HSP: DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.) a DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.).

Po provedených experimentech byla snaha převést nejúspěšnější experimenty na Nanospider. Problém při tomto převodu byl rozdíl technologií zvlákňování. Pro dosažení kvalitnějších vrstev by bylo nutné provést další experimenty na Nanospideru při různých vlastnostech roztoku např. jiné koncentraci a vodivosti. Další parametry, které by mohly ovlivnit kvalitu vrstvy, jsou např. vzdálenost elektrod a napětí, které jsou dány nastavením Nanospideru při zvlákňování. S velkou pravděpodobností by došlo k odstranění části defektů, pokud by bylo možné řídit přesně teplotu a relativní vlhkost. Dále by bylo vhodné vyšetřit vliv teploty rozpouštění polymeru na proces zvlákňování.

PVDF 1015 se úspěšně podařilo převést z rozpouštědla DMF a DMF/Ac (14/11 obj.), kde bylo nutné upravit koncentraci roztoku a byla upravena koncentrace LiCl na Nanospider. Převod zvlákňování na Nanospider nebyl úspěšný z rozpouštědel navržených pomocí HSP. V případě směsného rozpouštědla DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.), by došlo s velkou pravděpodobností ke zlepšení zvlákňovacího procesu, pokud by se snížila koncentrace polymerního roztoku. Pro druhé navržené rozpouštědlo DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.) není možné dále snižovat koncentraci polymerního roztoku při současném využití stávající technologie. Doporučovala bych testovat zvlákňování z tohoto rozpouštědla pro jiný typ zvlákňovací elektrody, např. hladký váleček. Pro porovnání procesu zvlákňování a vlastností nanovlákněné vrstvy z PVDF 1015 byl použit kopolymer P(VDF-co-HFP), pro který byla testována pouze dvě rozpouštědla DMF a směs DMF/MEK (19/31 obj.). Převod na Nanospider byl úspěšný v obou případech, i když při zvlákňování z DMF obsahovala vrstva více defektů, což mohlo být dáno vyšším použitým napětím. Pro lepší srovnání kopolymeru a PVDF by bylo nutné provést experimenty v rozpouštědle DMF/Ac (14/11 obj.).

V závěru byla část připravených vrstev charakterizována. Střední hodnota průměru vláken, v případě zvlákňování z DMF a ze směsi DMF/Ac (14/11 obj.) pro polymer i kopolymer, se pohybovala okolo 250 nm, což považuji za velice uspokojivou hodnotu. Při zvlákňování kopolymeru ze směsi DMF/MEK (19/31 obj.) by pravděpodobně se snížením koncentrace roztoku, došlo ke snížení průměru vláken. Další hodnocenou vlastností vrstev byl kontaktní úhel pro vodu, který byl vyšší než 117°, což je více než se udává pro PVDF (89°). Důvodem je strukturovaný povrch vlákněné vrstvy. Nevyhovujícími naměřenými hodnotami byly výška vodního sloupce a průměry pórů. Tyto dvě hodnoty spolu souvisí. Při velkých pórech nebude vysoký ani vodní sloupec. Výška vodního sloupce byla ve většině případů pod 1 m. Vyšší průměry vláken zapříčinily i vyšší velikost průměrného póru 3,56  $\mu\text{m}$  a 4,45  $\mu\text{m}$  u vrstev kopolymeru zvlákňovaných z DMF/MEK (19/31 obj.). U ostatních vrstev s nižšími průměry vláken, okolo 250 nm, byla velikost průměrného póru mezi 0,83 a 1,66  $\mu\text{m}$ . Snížení velikosti pórů by se pravděpodobně dalo dosáhnout zvýšením GSM, otázkou zůstává, jak vysoké GSM je možné dosáhnout a o kolik by se snížily průměry pórů. Vyšší GSM zvyšuje také výskyt defektů, což povede i k velkým pórům.

## Literatura

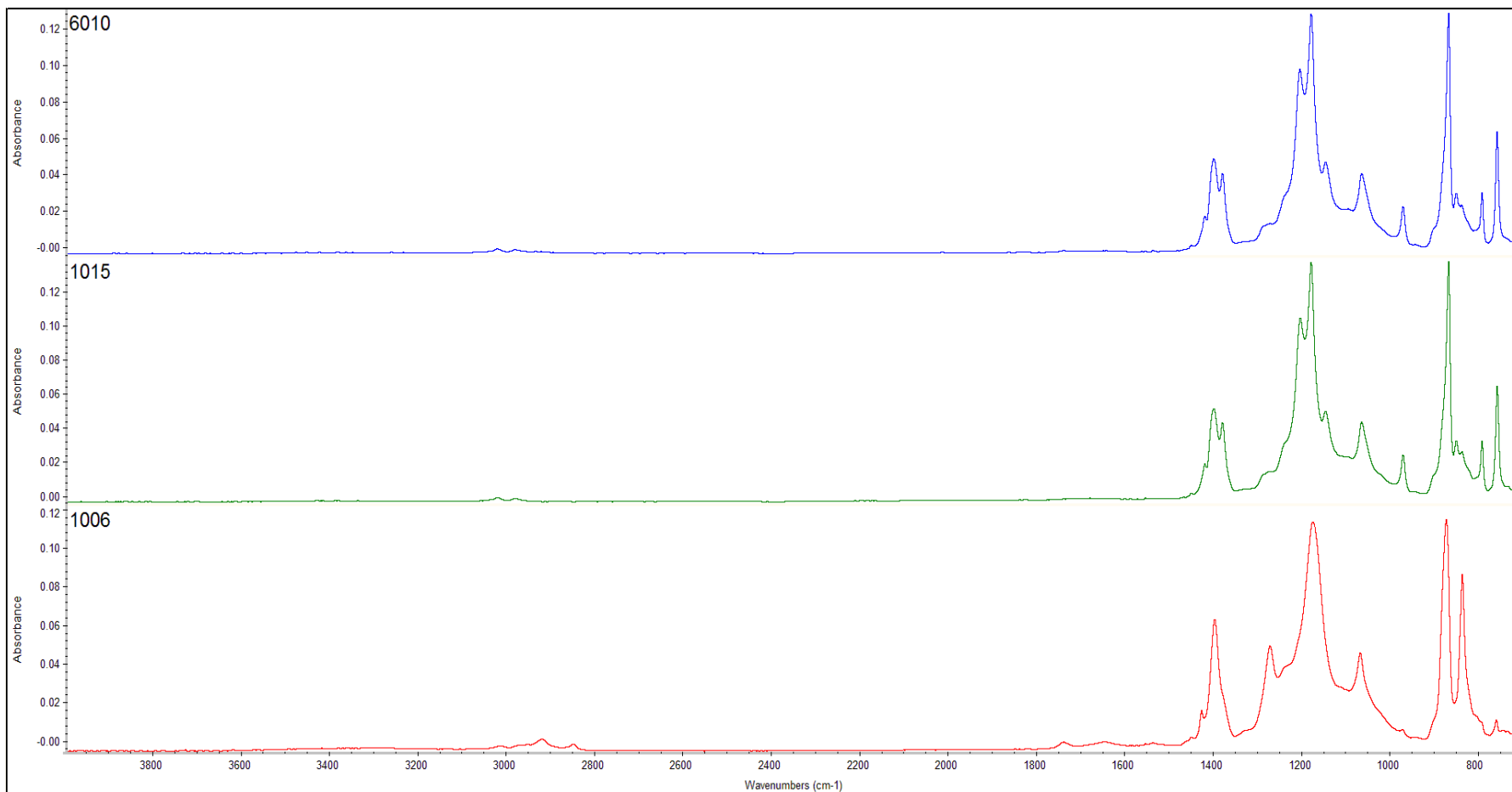
- [1] AMÉDURI, B., B. BOUTEVIN a G. KOSTOV. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2001, **26**(1): 105-187 [cit. 2014-02-08]. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00044-7. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967000000447>
- [2] TENG, Hongxiang. Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry. *Applied Sciences* [online]. 2012, **2**(4): 496-512 [cit. 2014-02-08]. DOI: 10.3390/app2020496. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2076-3417/2/2/496/>
- [3] ELIAS, Hans-Georg. *Macromolecules*. Weinheim: WILEY-VCH, 2007, xxviii, 635 s. ISBN 978-3-527-31173-6.
- [4] MARK, James E. *Polymer data handbook*. New York: Oxford University Press, 1999, xi, 1018 p. ISBN 01-951-0789-6.
- [5] AMEDURI, Bruno. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends †. *Chemical Reviews* [online]. 2009, **109**(12): 6632-6686 [cit. 2014-02-23]. DOI: 10.1021/cr800187m. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr800187m>
- [6] CUI, Zhaoliang, Enrico DRIOLI a Young Moo LEE. Recent progress in fluoropolymers for membranes. *Progress in Polymer Science* [online]. 2014, **39**(1): 164-198 [cit. 2014-02-25]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013000889>
- [7] NEPPALLI, Ramesh, Santosh WANJALE, Mallinath BIRAJDAR a Valerio CAUSIN. The effect of clay and of electrospinning on the polymorphism, structure and morphology of poly(vinylidene fluoride). *European Polymer Journal* [online]. 2013, **49**(1): 90-99 [cit. 2014-02-25]. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2012.09.023. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305712003187>
- [8] *solef\_hylar\_2009.pdf* [online]. [vid. 25. únor 2014]. Dostupné z: [http://www.equflow.com/sites/default/files/bijlagen/bestanden/solef\\_hylar\\_2009.pdf](http://www.equflow.com/sites/default/files/bijlagen/bestanden/solef_hylar_2009.pdf)
- [9] AL, G. G. Hougham et. *Fluoropolymers 2* [online]. Dordrecht: Springer, 1999 [cit. 2015-02-07]. ISBN 03-064-6919-7. Dostupné také z: <http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=196863>
- [10] VRIJEN HOEK, Eric Michael a Volodymyr V TARABARA. *Encyclopedia of membrane science and technology*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2013, 3 volumes (xviii, 2347 pages). ISBN 978-047-0906-873.
- [11] BAKER, Richard W. *Membrane technology and applications*. 3rd ed. Hoboken: John Wiley, 2012, xiv, 575 p. ISBN 978-047-0743-720.
- [12] LUKÁŠ, D., A. SARKAR, L. MARTINOVÁ, K. VODSED'ÁLKOVÁ, D. LUBASOVÁ, J. CHALOUPEK, P. POKORNÝ, P. MIKEŠ, J. CHVOJKA, et al. Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century). *Textile Progress* [online]. 2009, **41**(2): 59-140 [cit. 2015-12-28]. DOI: 10.1080/00405160902904641. ISSN 0040-5167. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00405160902904641>

- [13] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. 2010, **28**(3): 325-347 [cit. 2015-08-18]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004. ISSN 07349750. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975010000066>
- [14] QIN, Yi. *Micro-manufacturing engineering and technology* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2010 [cit. 2015-08-21]. ISBN 978-008-0947-402. Dostupné z: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=344951>
- [15] YENER, F. a O. JIRSAK. Comparison between the Needle and Roller Electrospinning of Polyvinylbutyral. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2012, **2012**: 1-6 [cit. 2015-09-20]. DOI: 10.1155/2012/839317. ISSN 1687-4110. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/839317/>
- [16] JIRSAK, Oldřich, Filip SANETRŇÍK, David LUKÁŠ, Václav KOTEK, Lenka MARTINOVÁ a Jiří CHALOUPEK. Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním a zařízení k provádění způsobu. 294274. 11. říjen 2004.
- [17] NIU, Haitao, Xungai WANG a Tong LI. Needleless Electrospinning: Developments and Performances. *Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications* [online]. InTech, 2011 [cit. 2015-08-22]. DOI: 10.5772/24999. ISBN 978-953-307-420-7. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/nanofibers-production-properties-and-functional-applications/needleless-electrospinning-developments-and-performances>
- [18] *Portfolio* [online]. [vid. 28. říjen 2014]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/produkty/produkty/>
- [19] RAMAKRISHNA, Seeram. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Hackensack, NJ: World Scientific, 2005, xi, 382 p. ISBN 98-125-6454-3.
- [20] RAMAKRISHNA, Seeram, Zuwei MA a Takeshi MATSUURA. *Polymer membranes in biotechnology: preparation, functionalization and application*. London: Imperial College Press, 2011, xii, 287 p. ISBN 18-481-6380-0.
- [21] BARHATE, R a S RAMAKRISHNA. Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials. *Journal of Membrane Science* [online]. 2007, **296**(1-2): 1-8 [cit. 2015-01-31]. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.03.038. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738807002049>
- [22] CHOI, S.W., S.M. JO, W.S. LEE a Y.-R. KIM. An Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Nanofibrous Membrane and Its Battery Applications. *Advanced Materials* [online]. 2003, **15**(23): 2027-2032 [cit. 2015-01-31]. DOI: 10.1002/adma.200304617. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200304617>
- [23] LIAO, Yuan, Rong WANG, Miao TIAN, Changquan QIU a Anthony G. FANE. Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* [online]. 2013, **425-426**: 30-39 [cit. 2015-02-01]. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.09.023. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738812006941>
- [24] KREVELEN, D a K NIJENHUIS. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure :their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4th, completely rev. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009, xxvi, 1004 p. ISBN 0849315255

- [25] HANSEN, Charles M. *Hansen solubility parameters a user's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 978-142-0006-834.
- [26] HANSEN, Charles M. 50 Years with solubility parameters—past and future. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2004, **51**(1): 77-84 [cit. 2015-01-26]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.05.004. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944004001298>
- [27] SEGARCEANU, Ovidiu a Minodora LECA. Improved method to calculate Hansen solubility parameters of a polymer. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1997, **31**(4): 307-310 [cit. 2015-01-29]. DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00088-X. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030094409700088X>
- [28] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 205 s. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [29] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [30] *SOLEF21216-1 - 13875209970.pdf* [online]. [vid. 3. březem 2015]. Dostupné z: <http://www.samchem.cn/upfiles/file/13875209970.pdf>
- [31] *Solef-PVDF-Flexible-Separators-for-Batteries\_EN.pdf* [online]. [vid. 3. březem 2015]. Dostupné z: [http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/Solvay%20Plastics%20Literature/Solef-PVDF-Flexible-Separators-for-Batteries\\_EN.pdf](http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/Solvay%20Plastics%20Literature/Solef-PVDF-Flexible-Separators-for-Batteries_EN.pdf)
- [32] *Data Sheet - Datasheet.aspx* [online]. [vid. 3. březem 2015]. Dostupné z: <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?I=92041&FMT=PDF&U=0&CULTURE=en-US&E=158569>
- [33] *Data Sheet - Datasheet.aspx* [online]. [vid. 3. březem 2015]. Dostupné z: <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?I=92041&FMT=PDF&U=0&CULTURE=en-US&E=111428>
- [34] *Data Sheet - Datasheet.aspx* [online]. [vid. 3. březem 2015]. Dostupné z: <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?I=92041&FMT=PDF&U=0&CULTURE=en-US&E=111432>
- [35] ČSN EN 20811. *Textilie. Stanovení odolnosti proti pronikání vody - zkouška tlakem vody*. 9. leden 1994
- [36] ASTM F316-03. *Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test*. ASTM International, West Conshohocken, PA 2003
- [37] NA, Haining, Xiwang LIU, Hua SUN, Yunhui ZHAO, Ci ZHAO a Xiaoyan YUAN. Electrospinning of ultrafine PVDF/PC fibers from their dispersed solutions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2010, **48**(3): 372-380 [cit. 2015-03-31]. DOI: 10.1002/polb.21899. ISSN 08876266. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.21899>
- [38] CHANG, Jiyong, Michael DOMMER, Chieh CHANG a Liwei LIN. Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications. *Nano Energy* [online]. 2012, **1**(3): 356-371 [cit. 2015-03-31]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.02.003. ISSN 22112855. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285512000675>

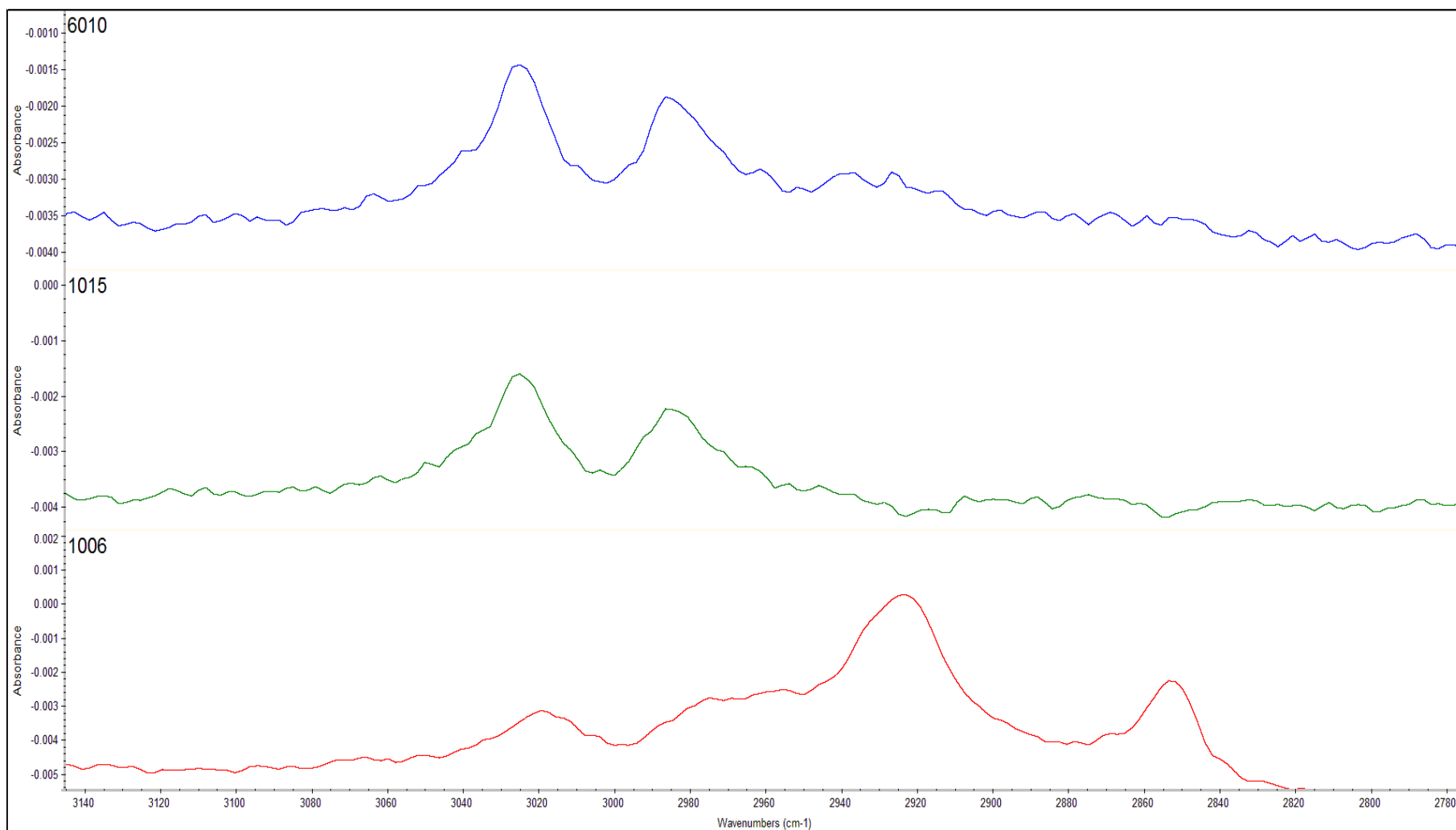
- [39] TIJING, Leonard D., June-Seok CHOI, Sangho LEE, Seung-Hyun KIM a Ho Kyong SHON. Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane. *Journal of Membrane Science* [online]. 2014, **453**: 435-462 [cit. 2015-03-31]. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.11.022. ISSN 03767388.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738813009150>
- [40] CHOI, Sung-Seen, Young Soo LEE, Chang Whan JOO, Seung Goo LEE, Jong Kyoo PARK a Kyoo-Seung HAN. Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator. *Electrochimica Acta* [online]. 2004, **50**(2-3): 339-343 [cit. 2015-04-30]. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.057. ISSN 00134686.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468604006759>
- [41] ESSALHI, M. a M. KHAYET. Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nano-fibers: Effects of polymer concentration and desalination by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* [online]. 2014, **454**: 133-143 [cit. 2015-05-07]. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.11.056. ISSN 03767388.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673881300954X>
- [42] *Critical Surface Tension and Contact Angle with Water for Various Polymers* [online]. [vid. 7. květen 2015]. Dostupné z: [http://www.accudynetest.com/polytable\\_03.html](http://www.accudynetest.com/polytable_03.html)
- [43] HWANG, Kyungho, Byeongmin KWON a Hongsik BYUN. Preparation of PVdF nanofiber membranes by electrospinning and their use as secondary battery separators. *Journal of Membrane Science* [online]. 2011, **378**(1-2): 111-116 [cit. 2015-05-07]. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.06.005. ISSN 03767388.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738811004431>
- [44] *Filtrační systém | MILLIPORE | P-LAB a.s.* [online]. [vid. 7. květen 2015]. Dostupné z: <https://www.p-lab.cz/katalog.pl?akce=polozka&id=3796&sekce=217&from=obsah>

## A. Příloha – spektra z FTIR

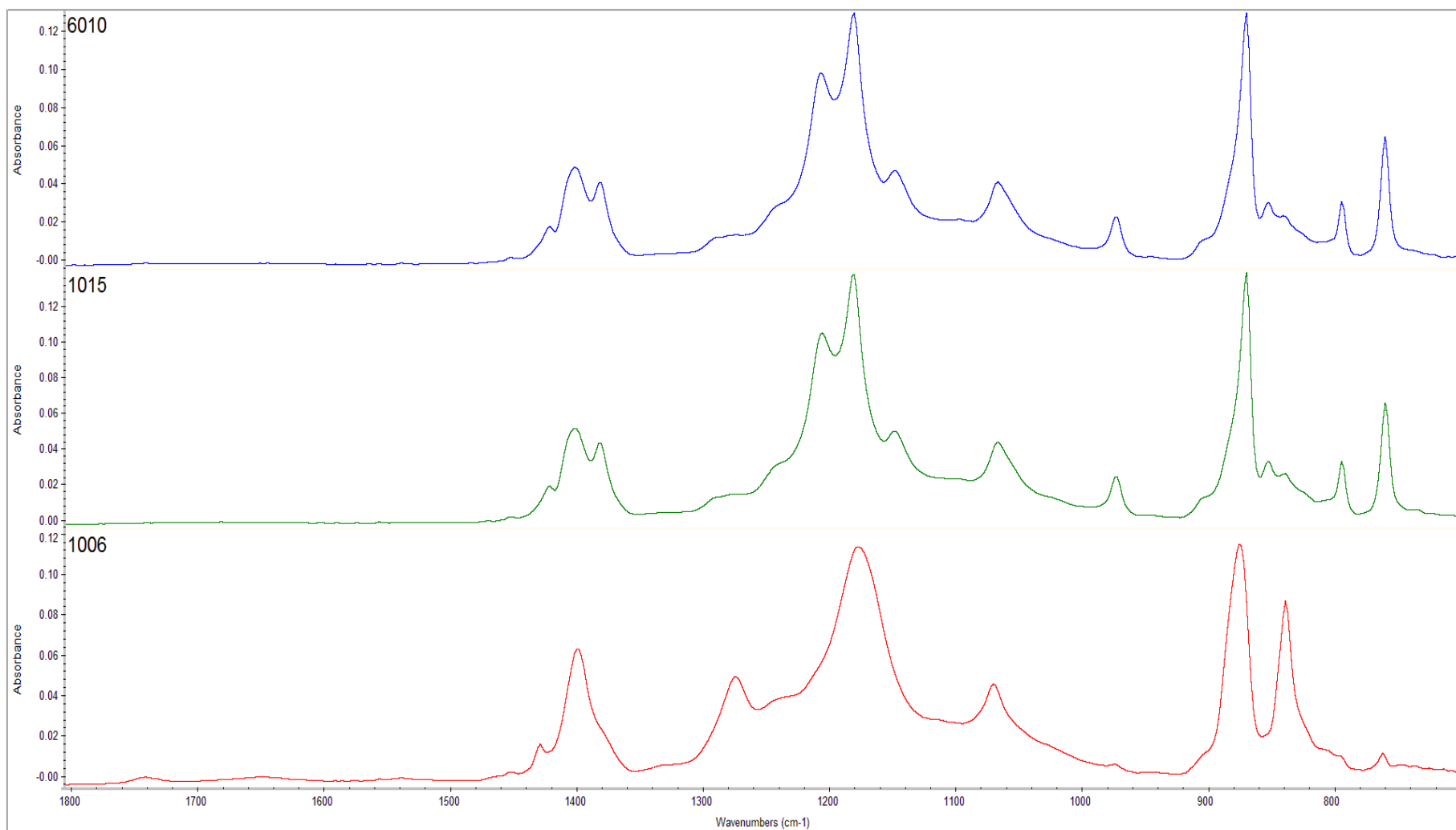


Graf č. 1: FTIR spektra homopolymerů PVDF



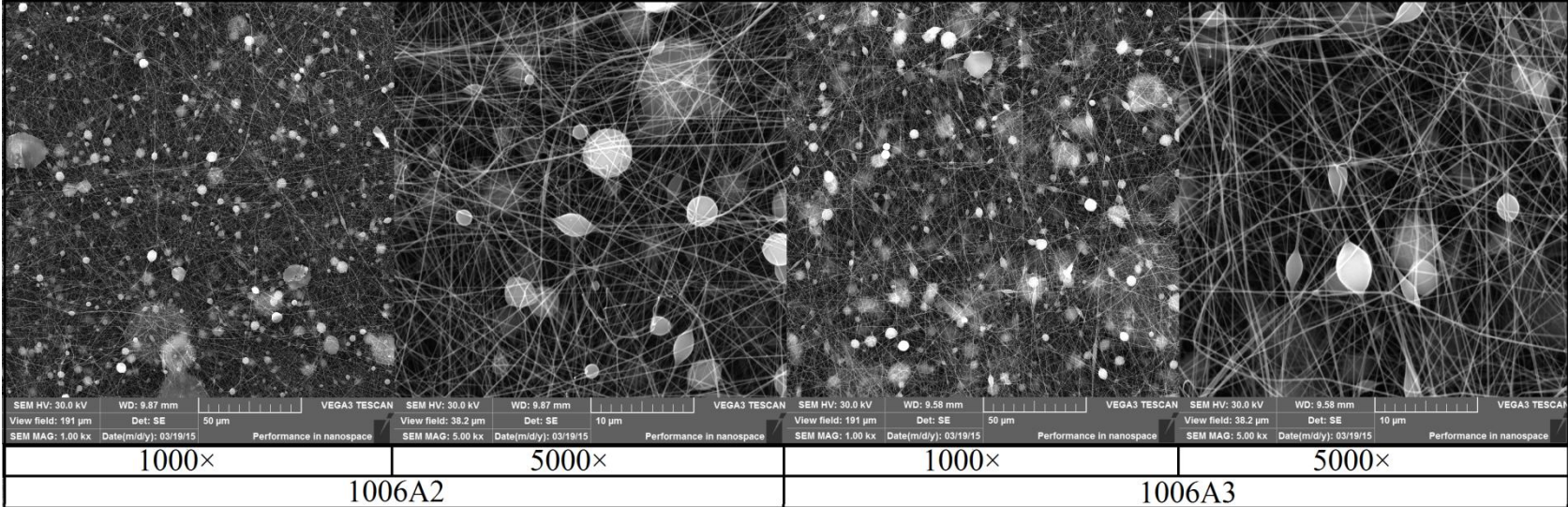


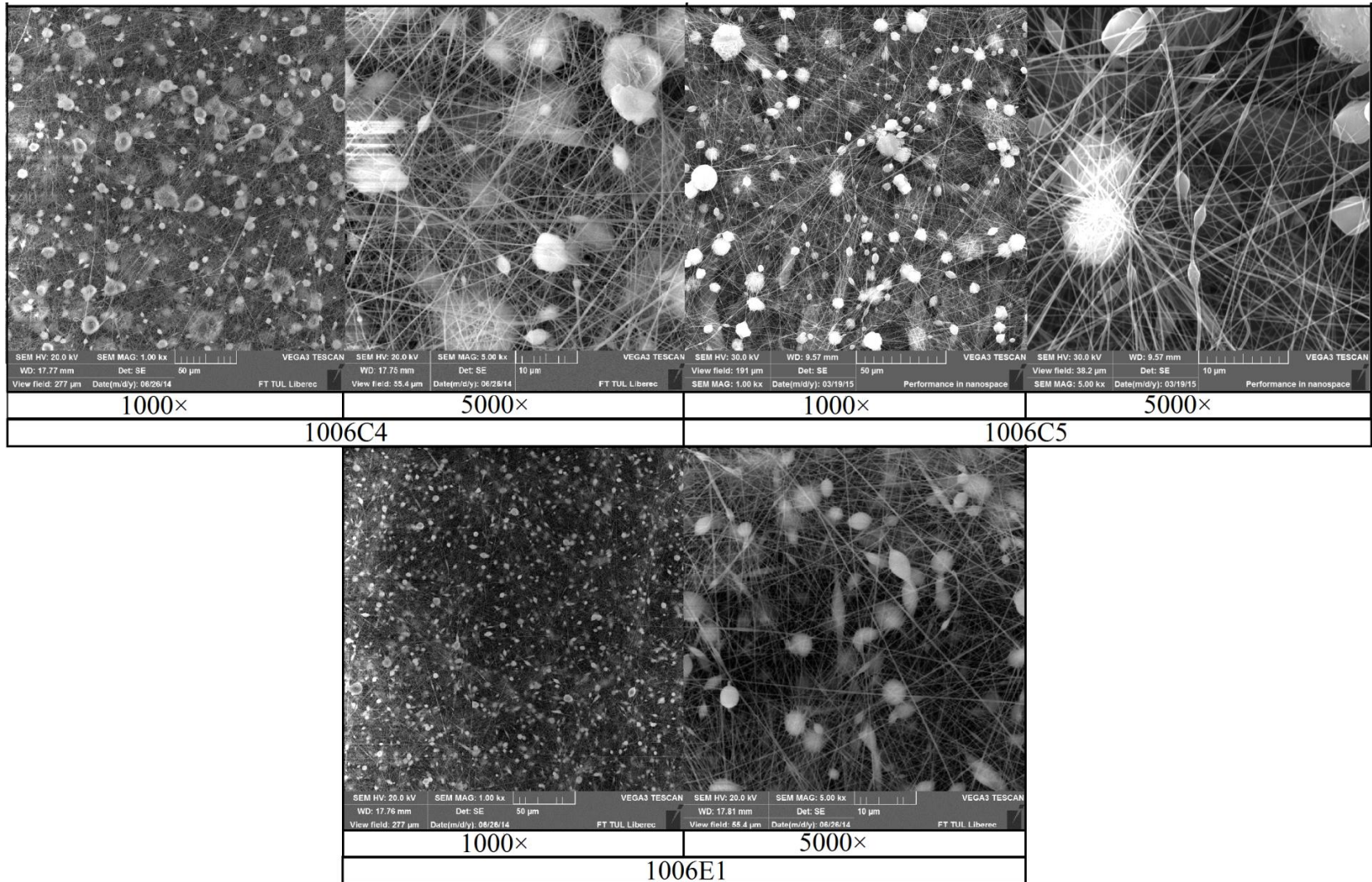
*Graf č. 2: FTIR spektra homopolymerů PVDF: Detail A*



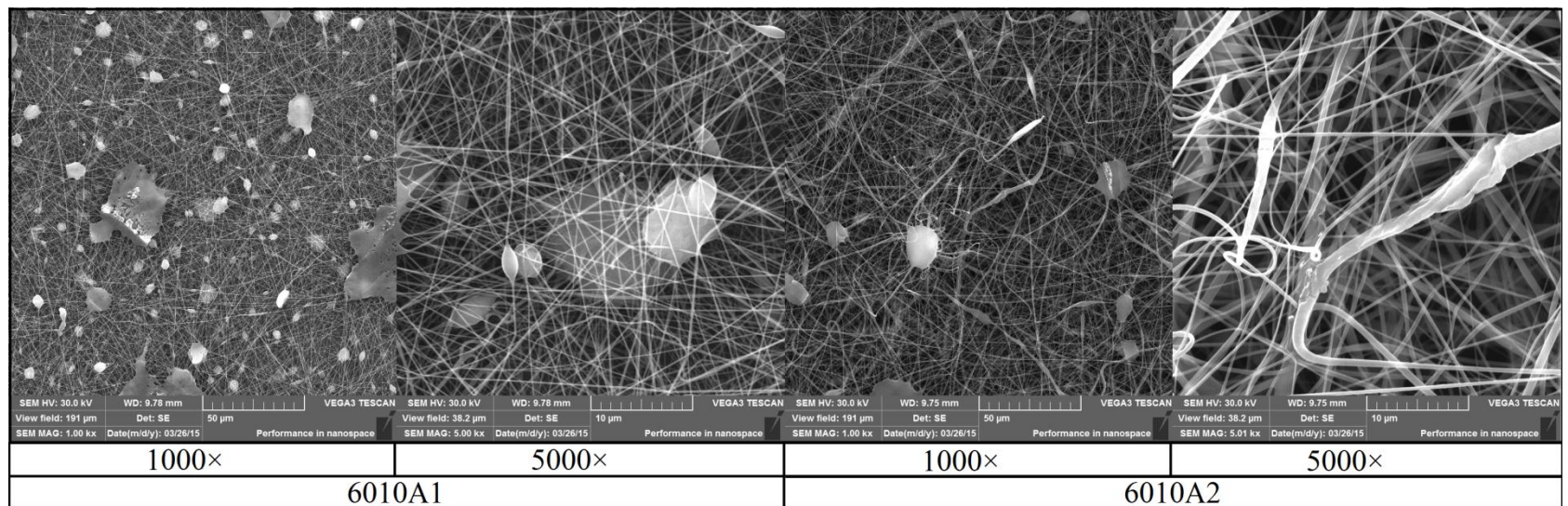
*Graf č. 3: FTIR spektra homopolymerů PVDF: Detail B*

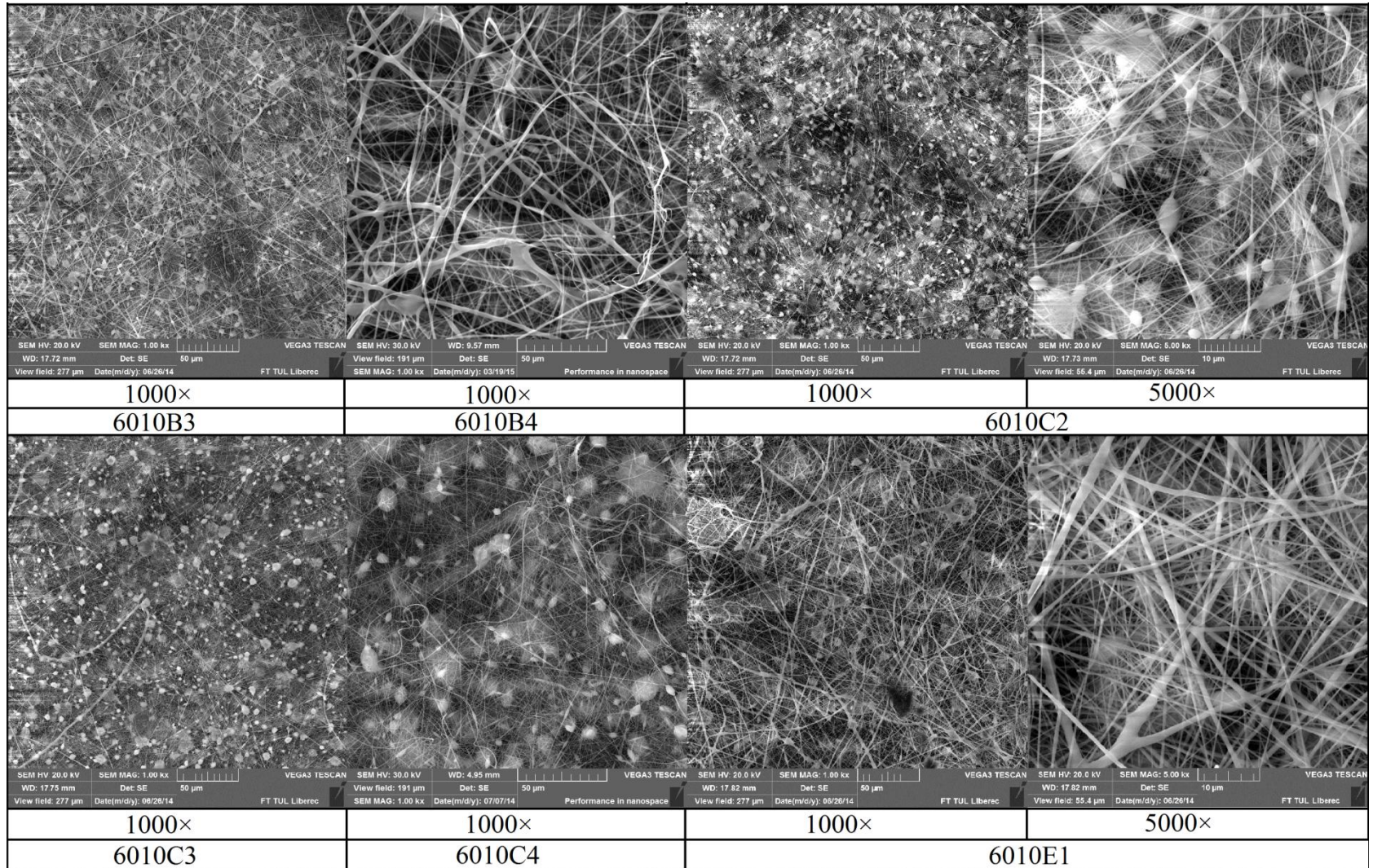
**B. Příloha – snímky z EM PVDF 1006**

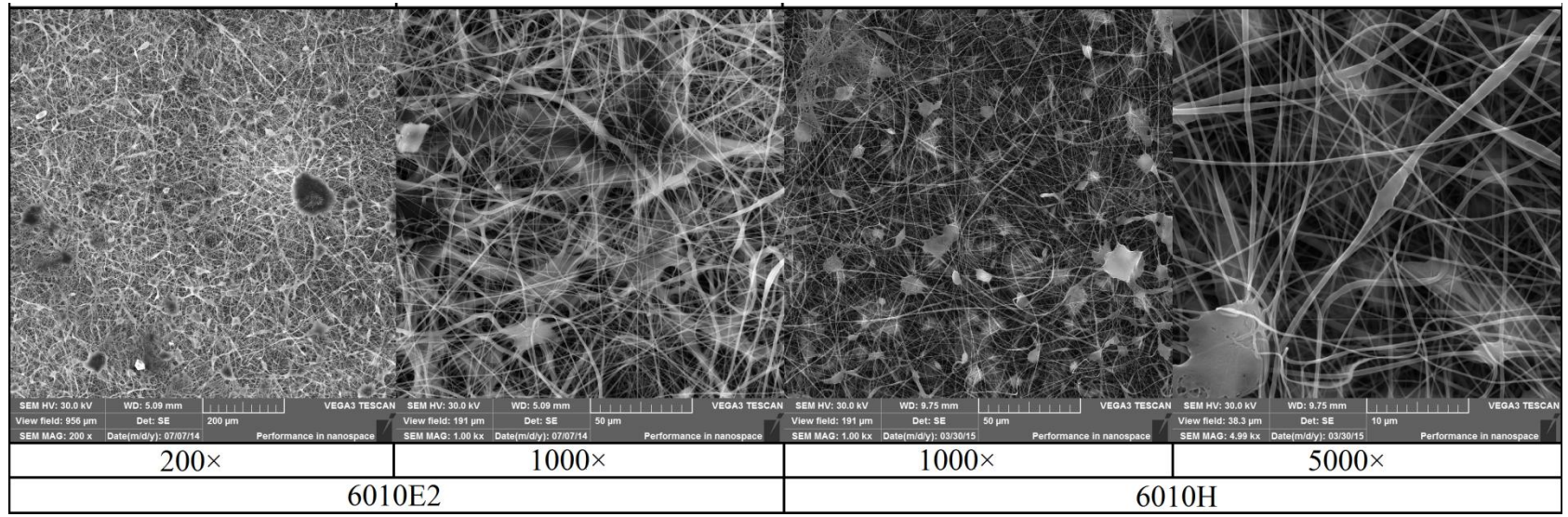




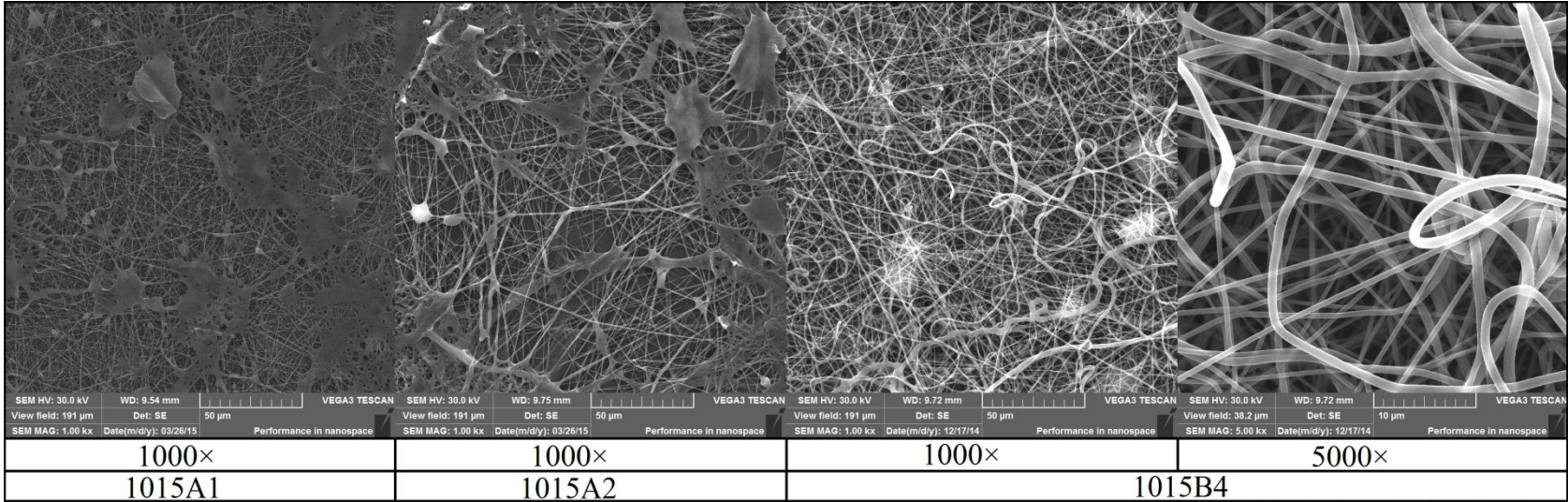
### C. Příloha – snímky z EM PVDF 6010



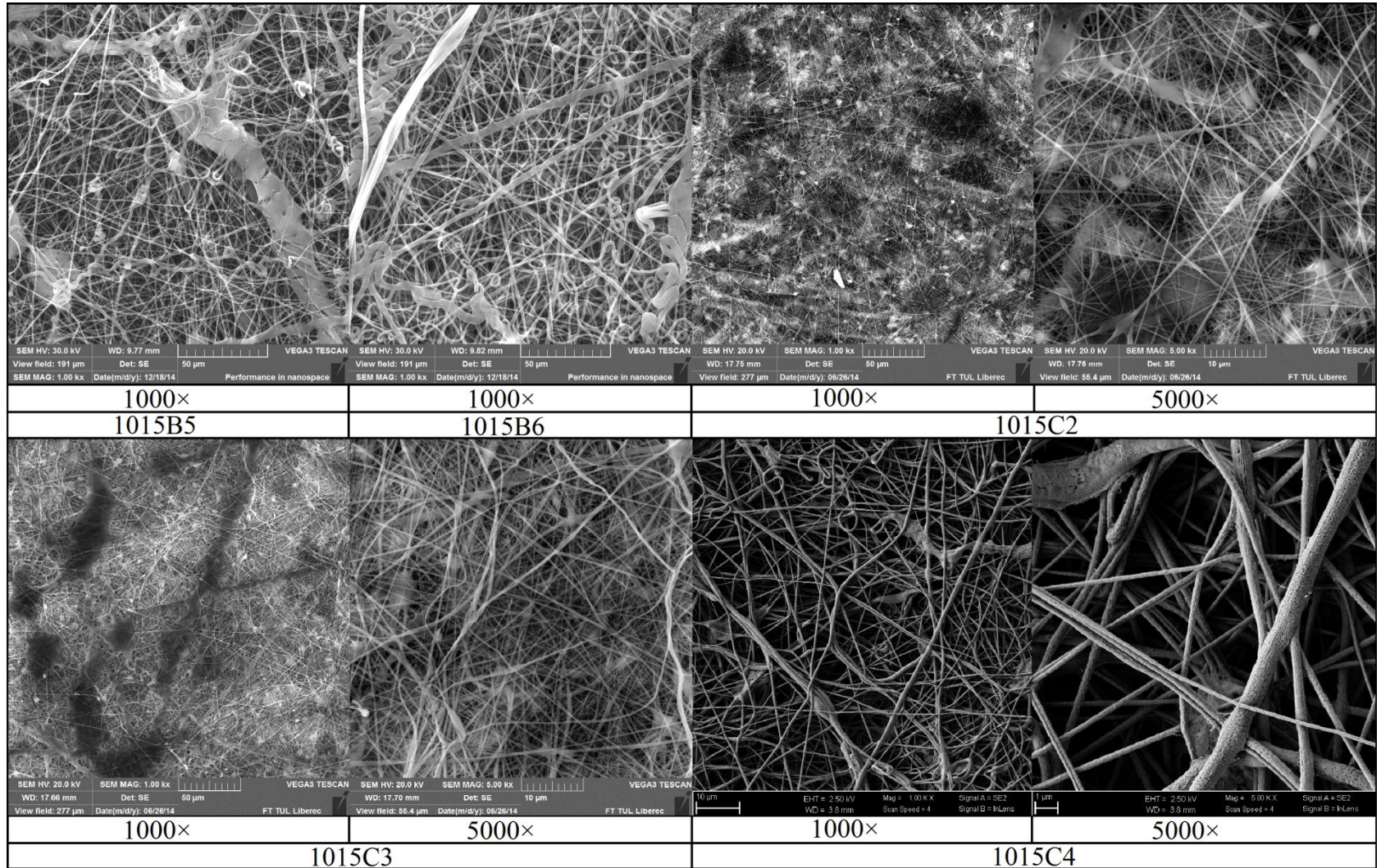


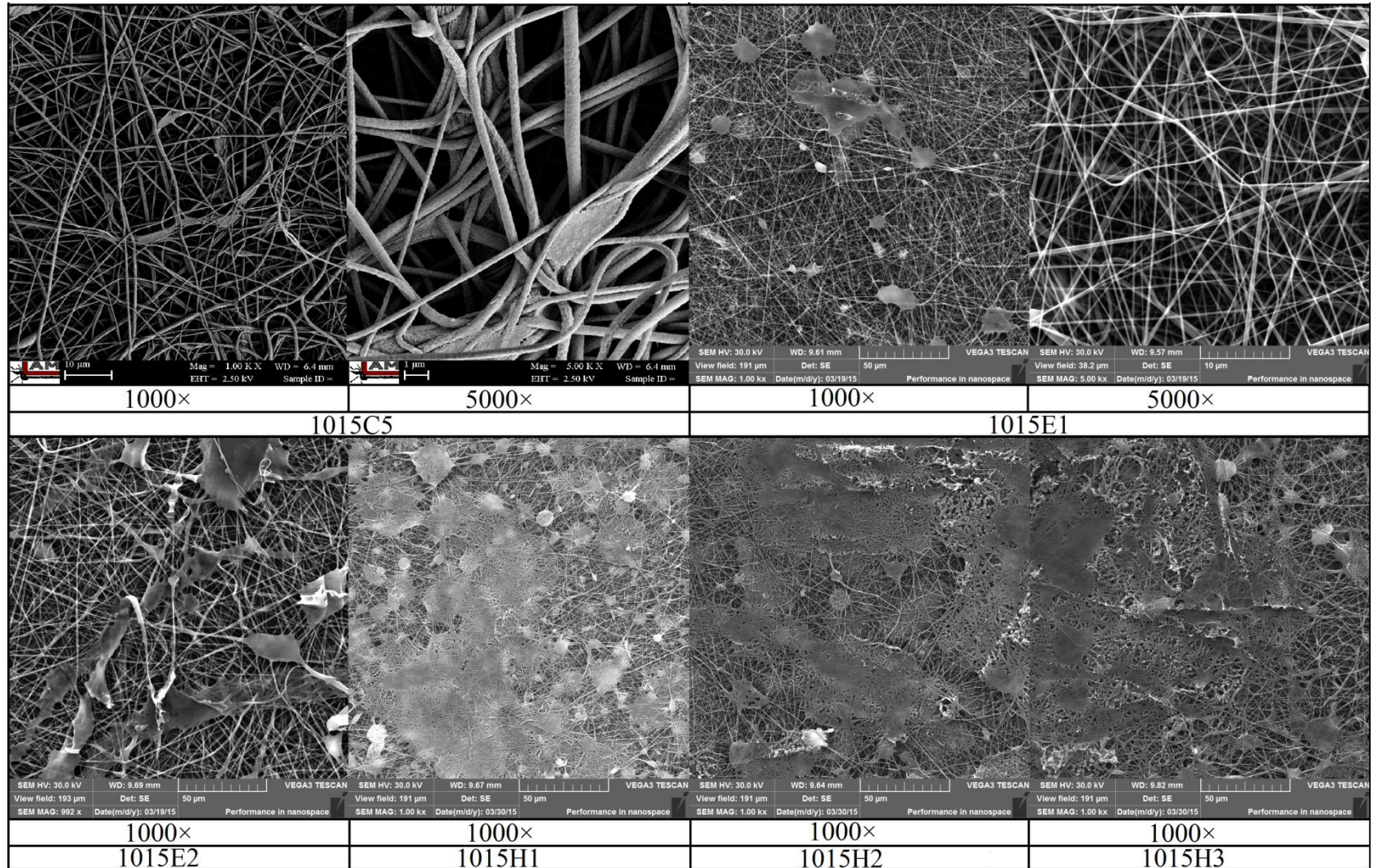


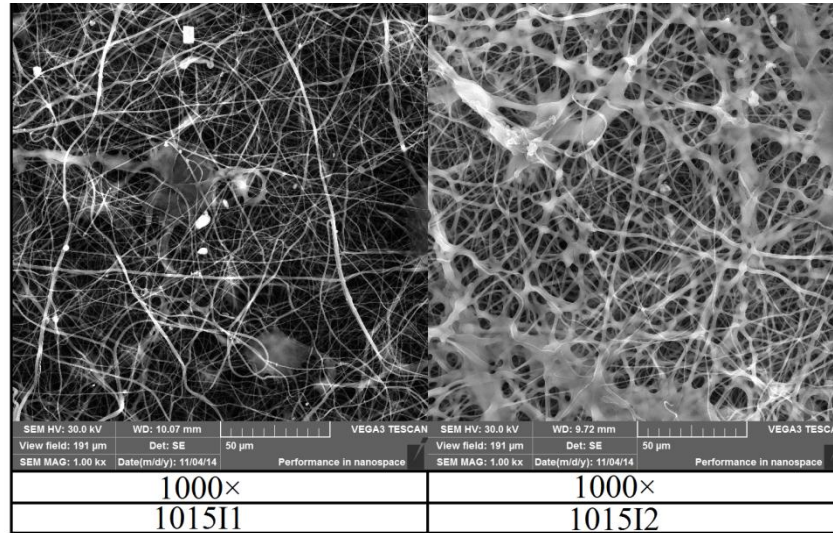
**D. Příloha – snímky z EM PVDF 1015**



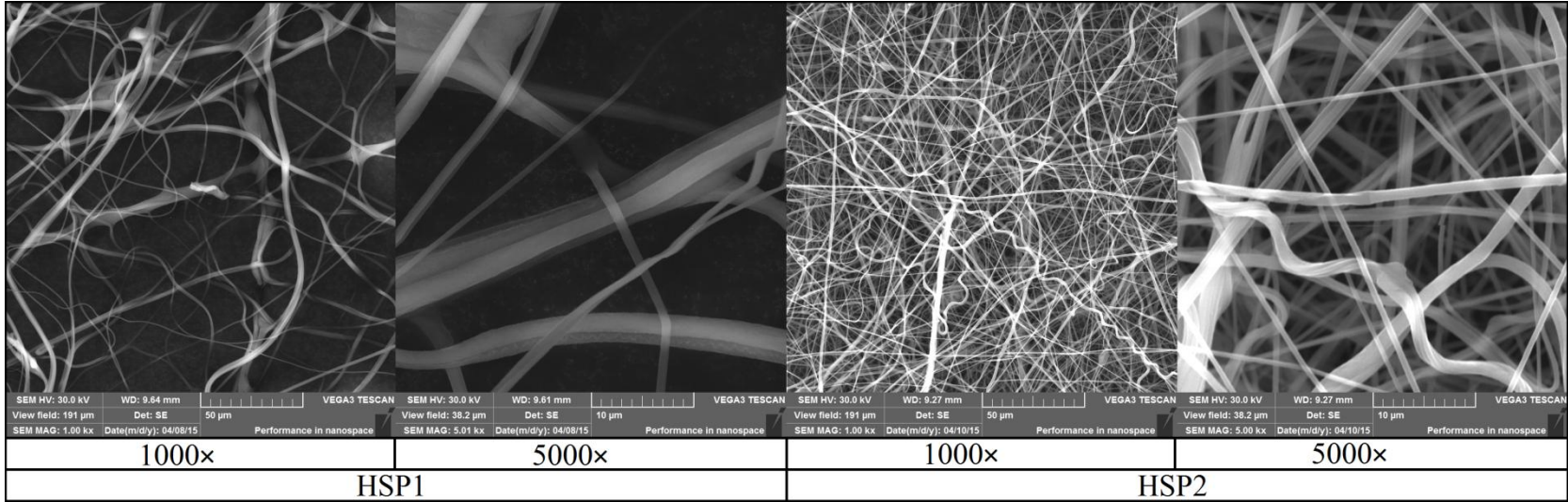


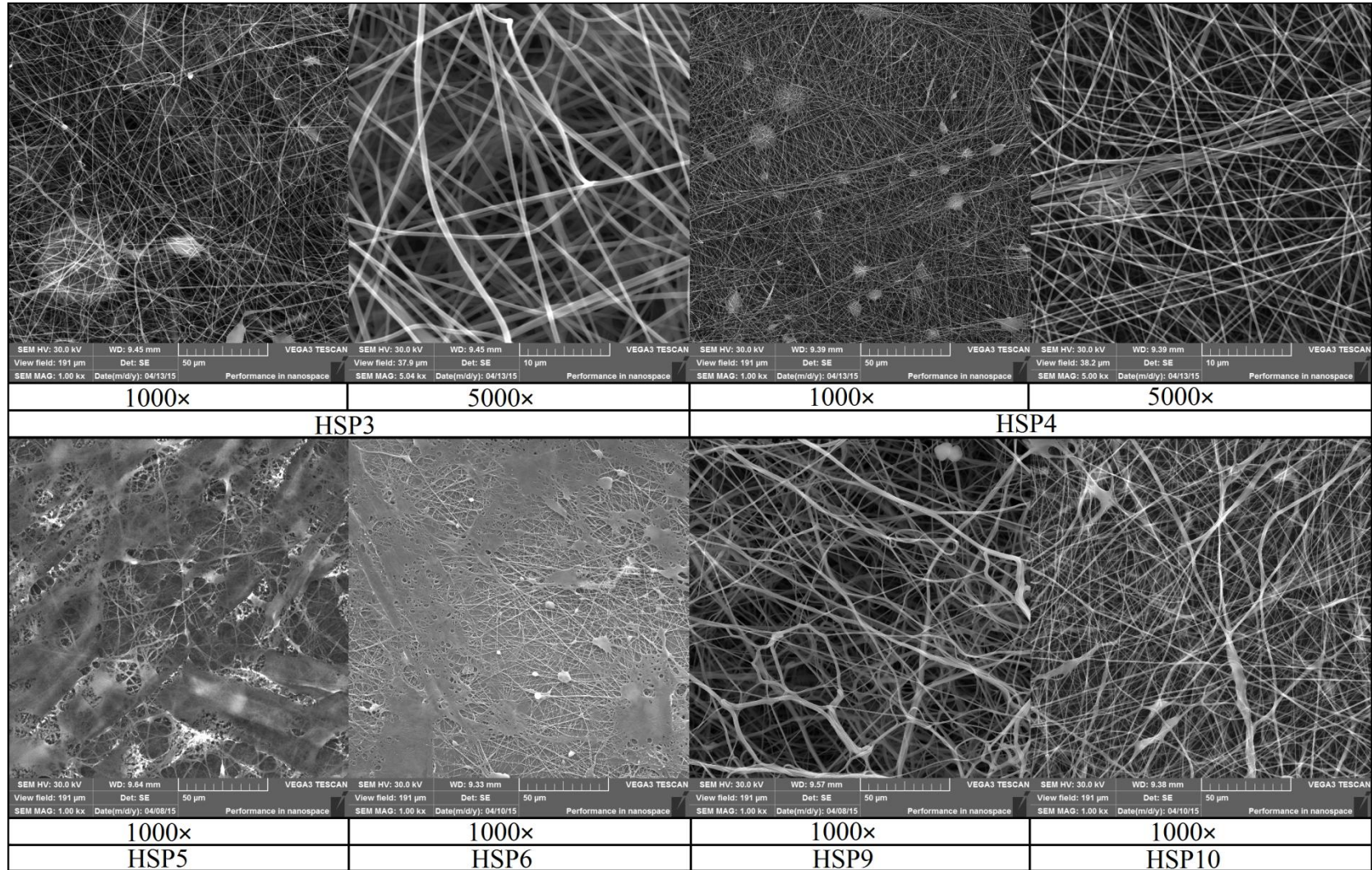


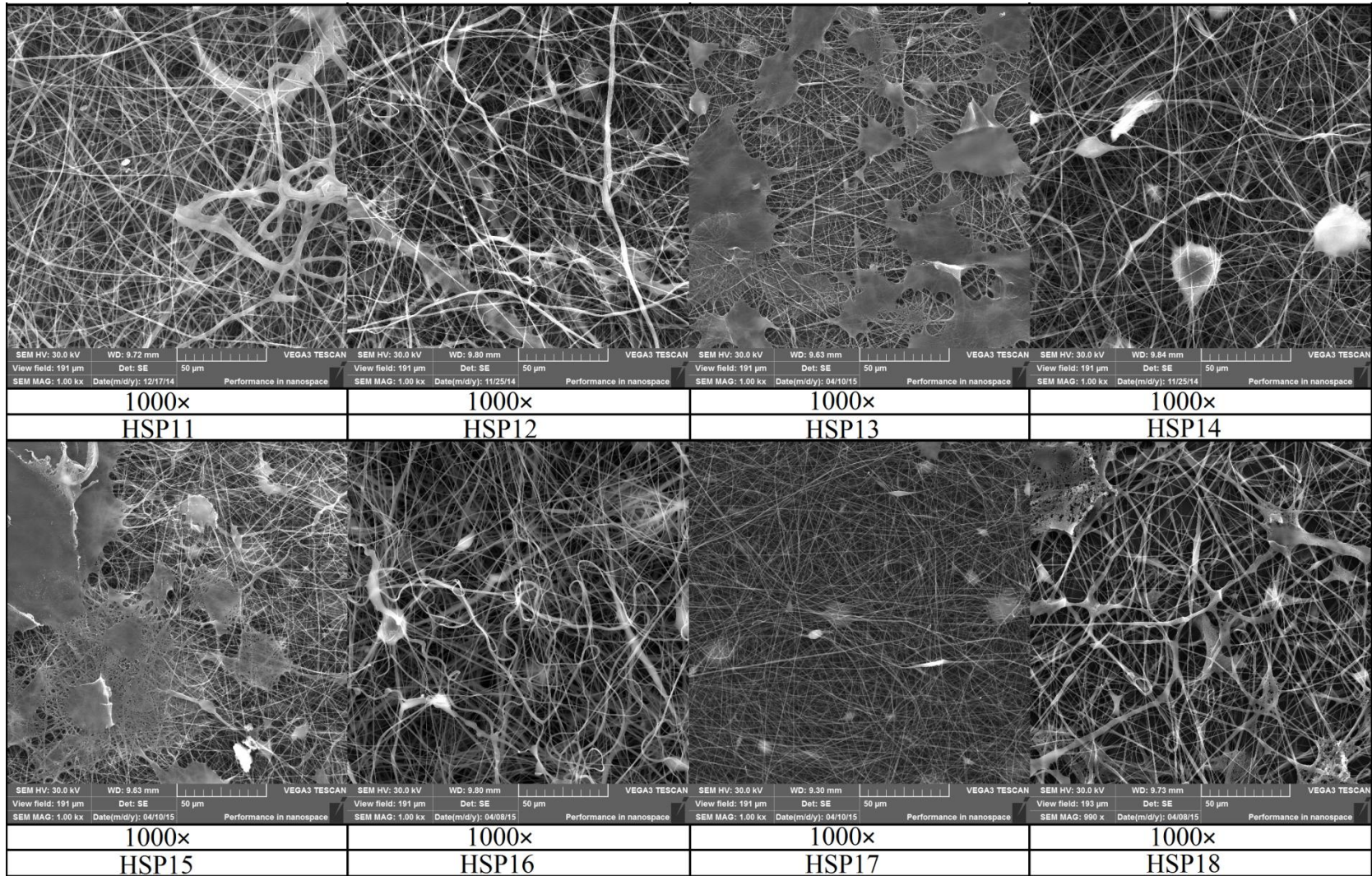


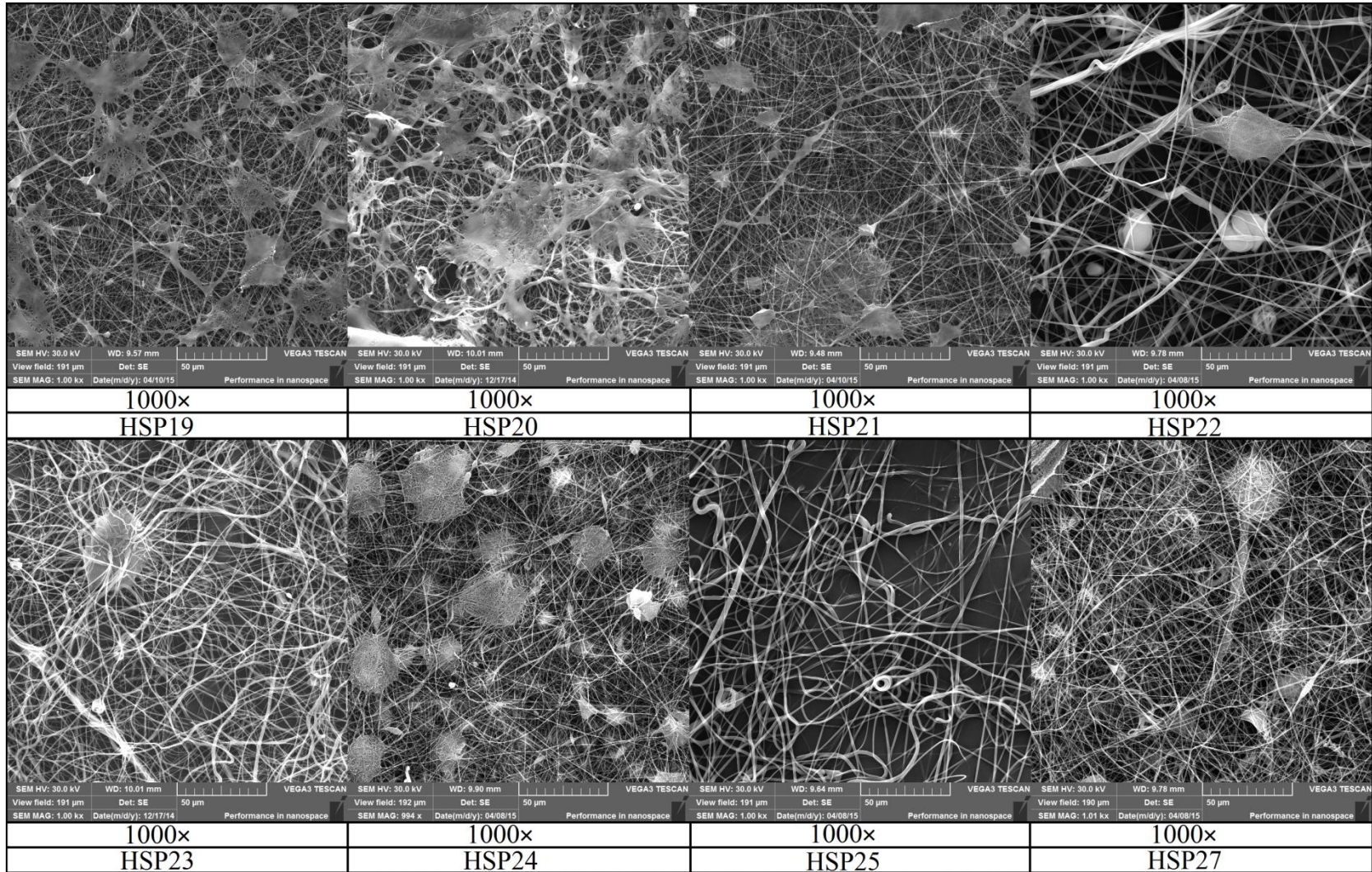


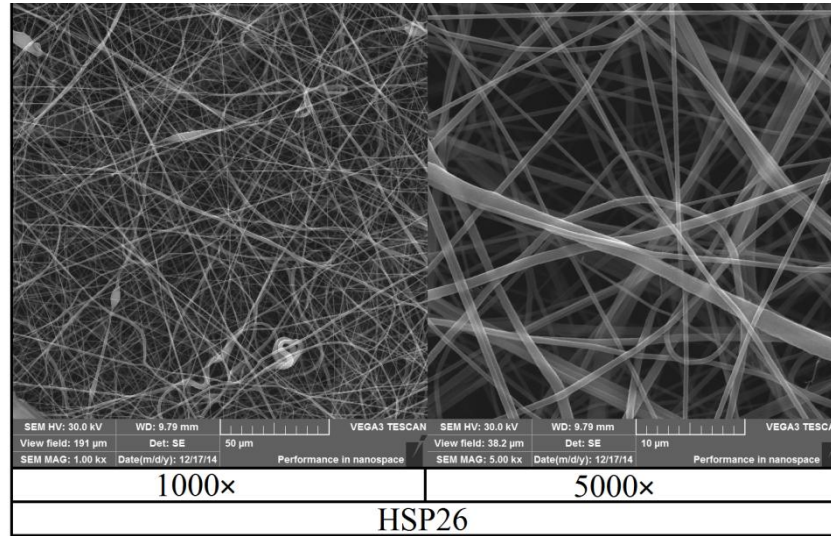
**E. Příloha – HSP**







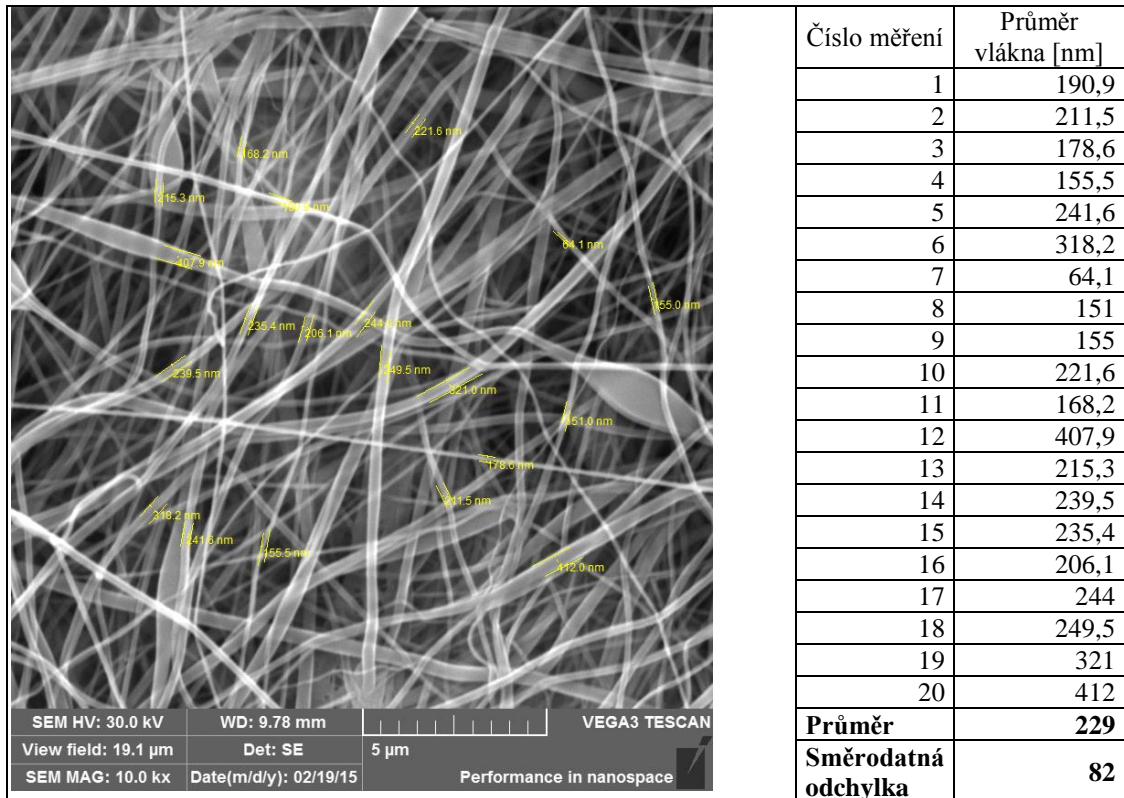




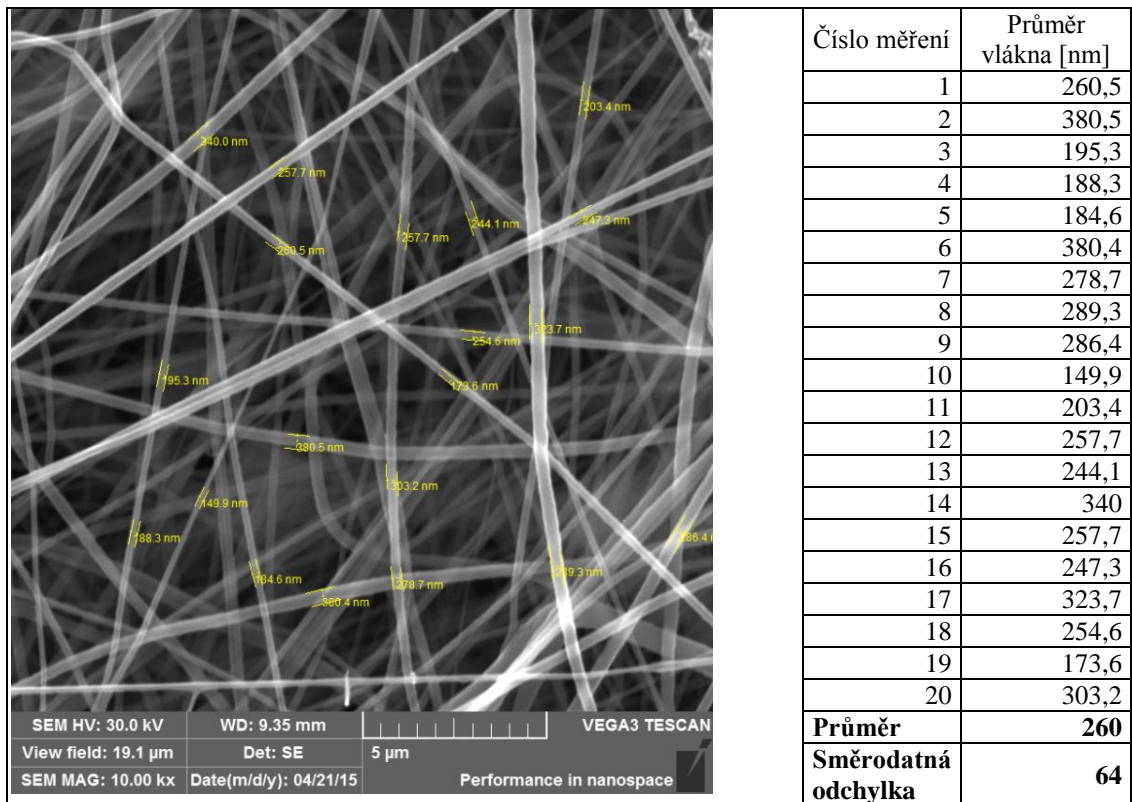


## F. Příloha – průměry vláken

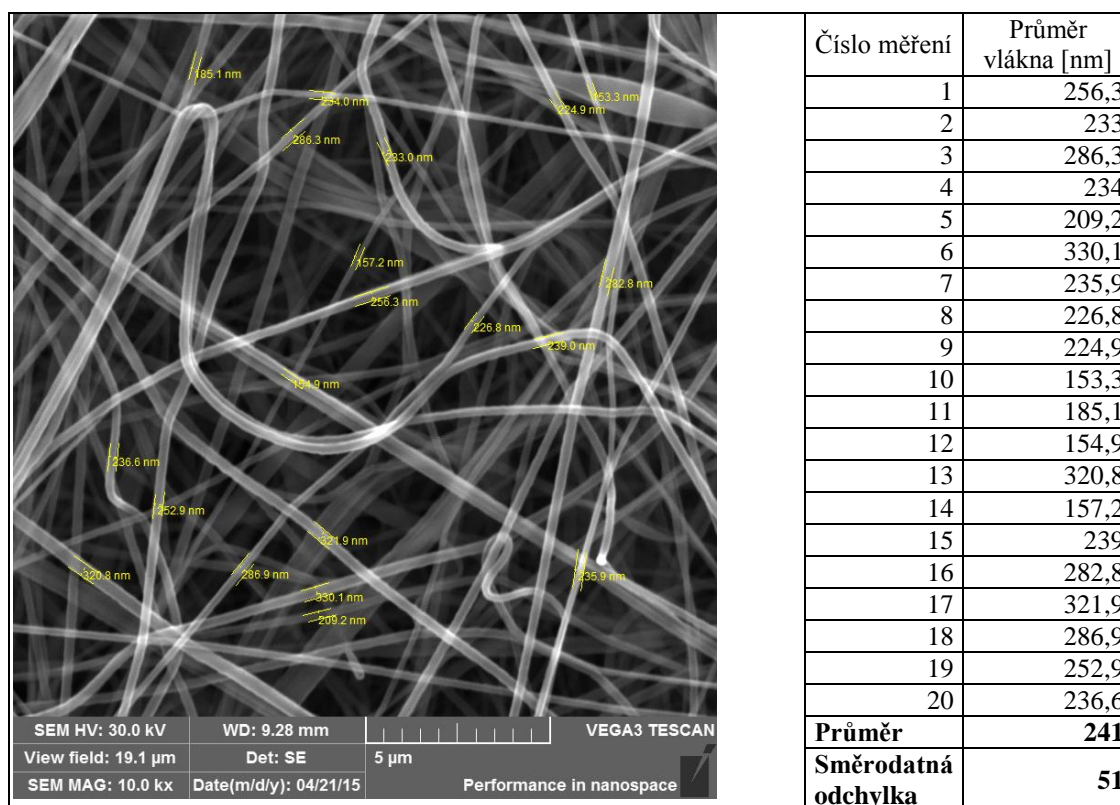
Tabulka 1: LAB5, průměry vláken



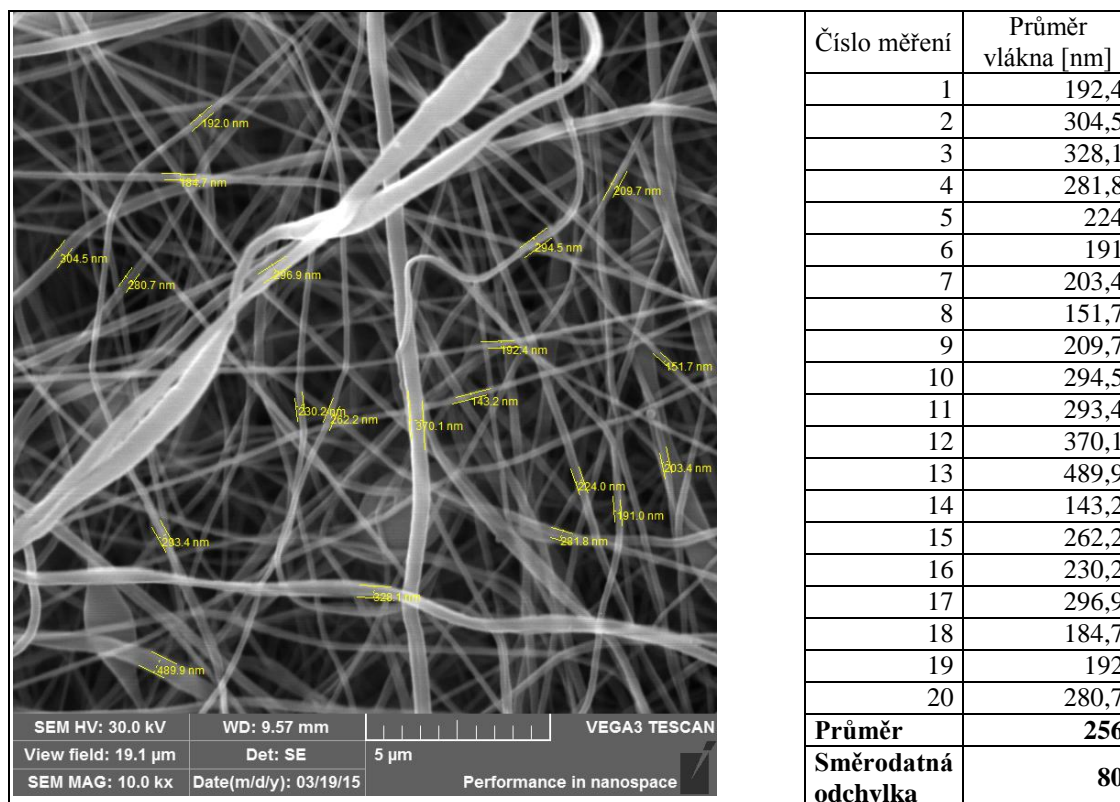
Tabulka 2: LAB7, průměry vláken



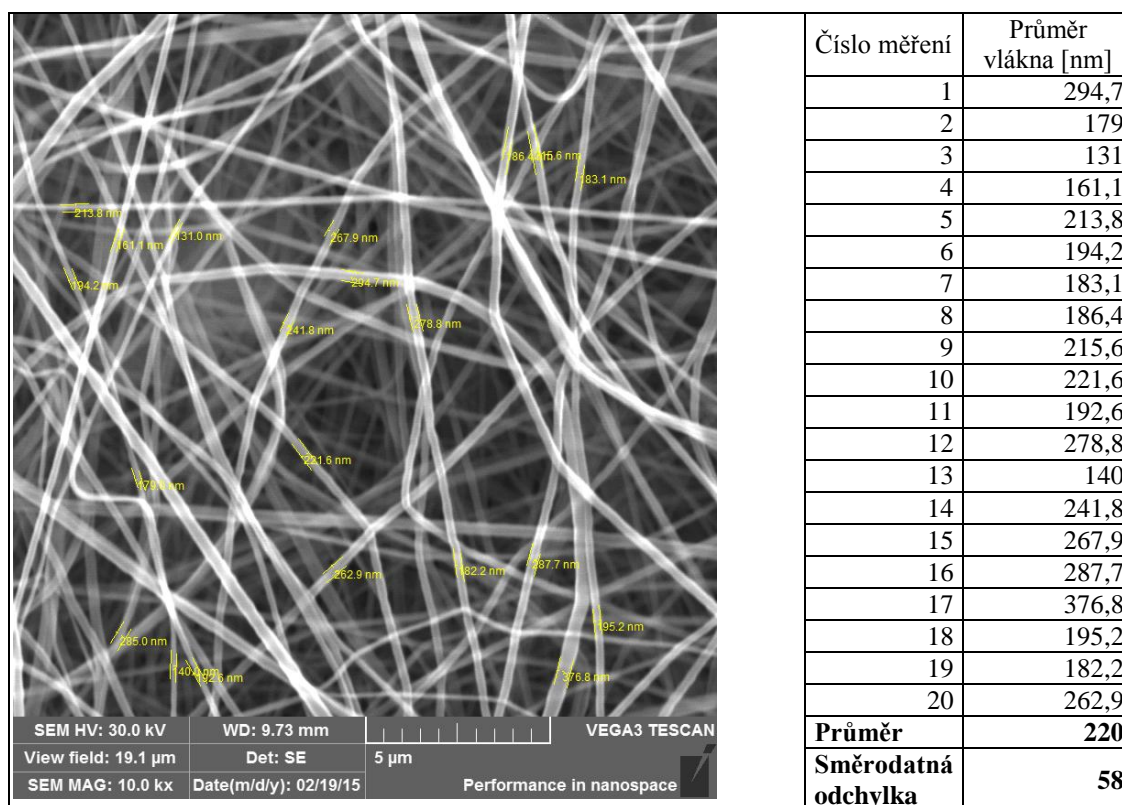
Tabulka 3: LAB8, průměry vláken



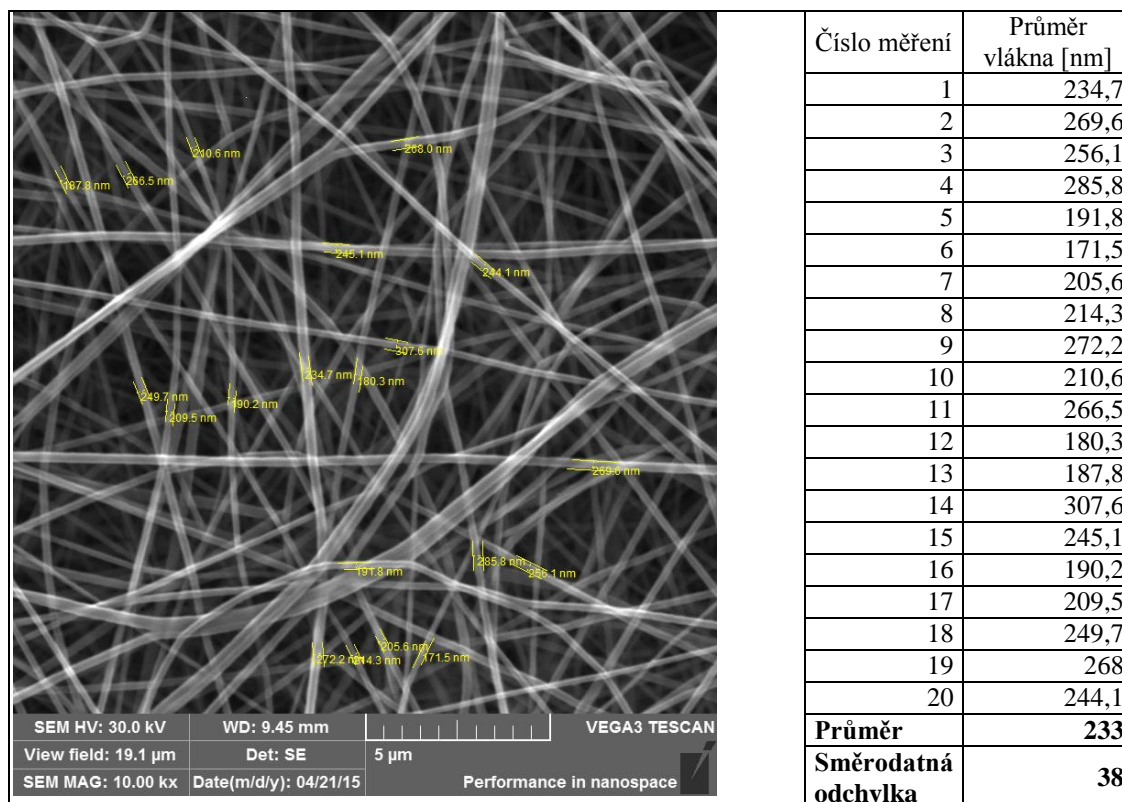
Tabulka 4: LAB10, průměry vláken



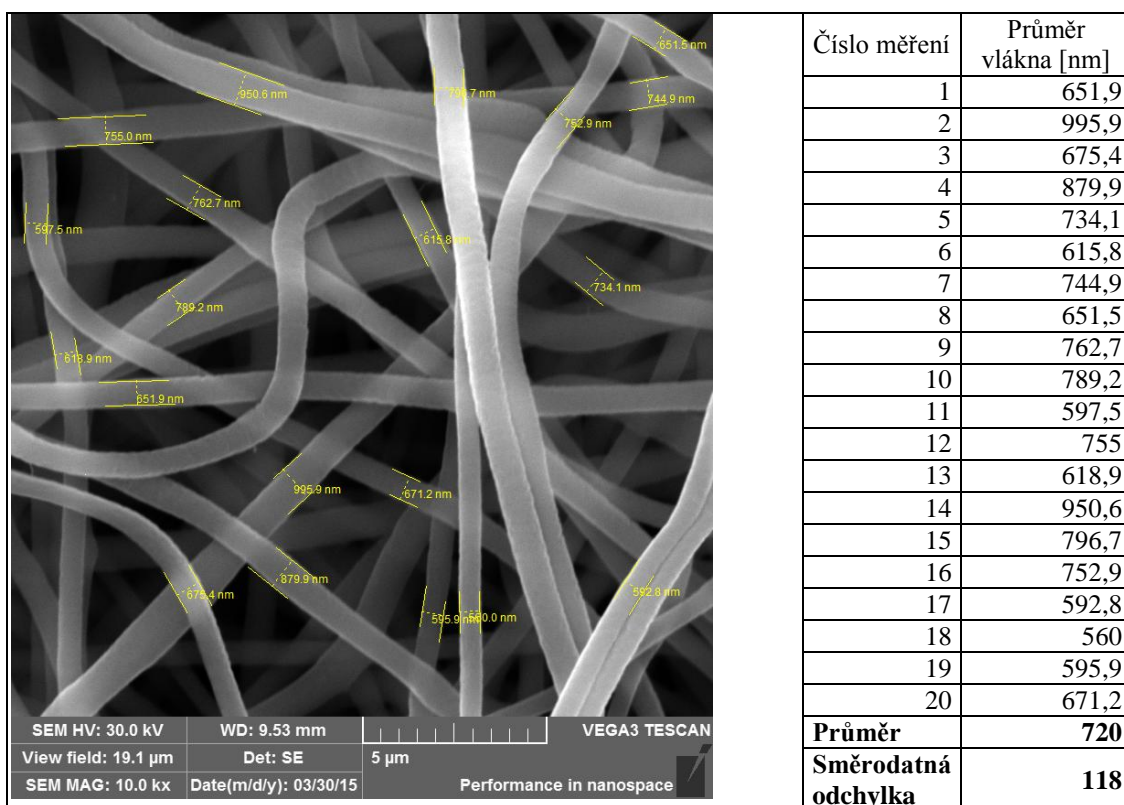
Tabulka 5: LAB19, průměry vláken



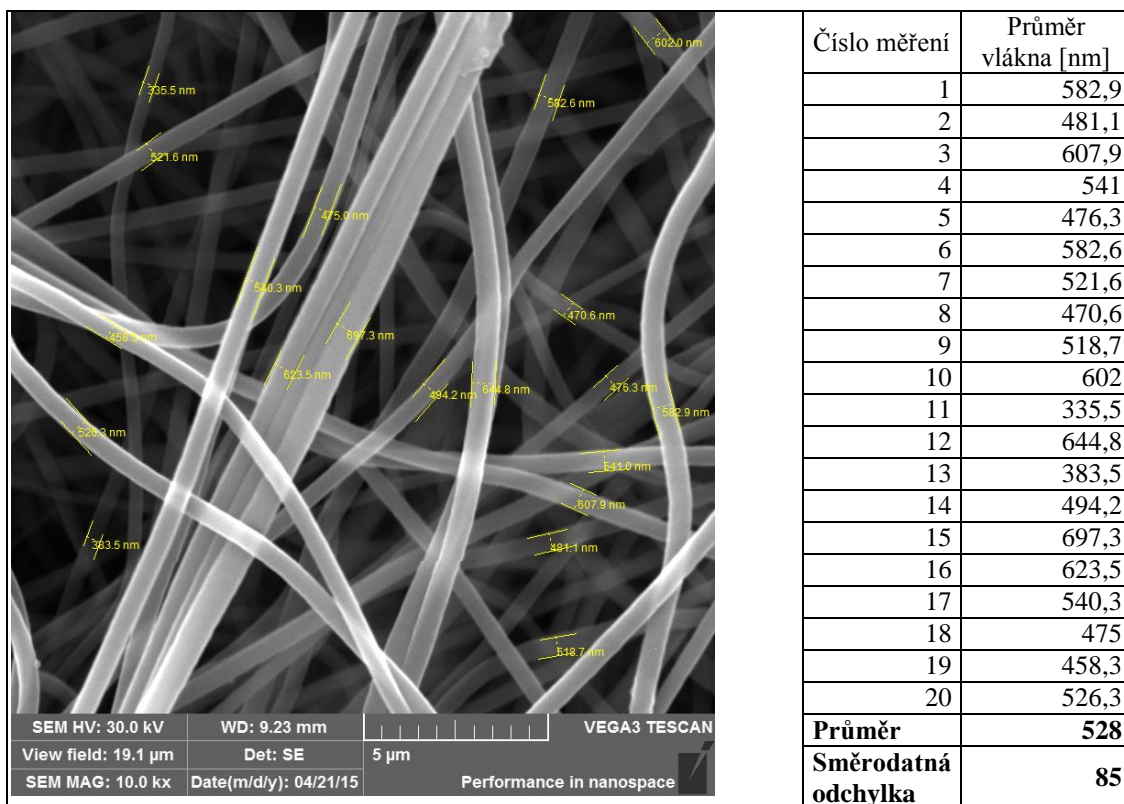
Tabulka 6: LAB26, průměry vláken



Tabulka 7: LAB30, průměry vláken



Tabulka 8: LAB26, průměry vláken



## G. Příloha – kontaktní úhel

*Hodnoty kontaktního úhlu pro jednotlivé kapky*

	Průměr [°]	Směrodatné odchylna [°]
LAB5	124,4	0,18
	133,3	0,07
	127,2	0,63
<b>Výsledné hodnoty</b>	<b>128,3</b>	<b>0,30</b>
LAB7	116,0	0,22
	123,2	0,15
	119,8	0,22
<b>Výsledné hodnoty</b>	<b>119,7</b>	<b>0,20</b>
LAB8	117,9	0,10
	116,5	0,14
	117,5	0,01
<b>Výsledné hodnoty</b>	<b>117,3</b>	<b>0,10</b>
LAB10	120,5	0,15
	121,2	0,10
	120,0	0,14
<b>Výsledné hodnoty</b>	<b>120,6</b>	<b>0,10</b>
LAB19	130,5	0,20
	130,3	0,32
	129,8	0,17
<b>Výsledné hodnoty</b>	<b>130,2</b>	<b>0,20</b>
LAB26	122,8	0,26
	125,1	0,33
	123,4	0,50
<b>Výsledné hodnoty</b>	<b>123,8</b>	<b>0,40</b>
LAB30	131,6	0,16
	131,0	0,50
	129,2	0,05
<b>Výsledné hodnoty</b>	<b>130,6</b>	<b>0,20</b>
LAB31	127,1	0,09
	132,2	0,22
	125,2	0,12
<b>Výsledné hodnoty</b>	<b>128,1</b>	<b>0,10</b>