

# **Modifikace organických polymerních materiálů**

Mgr. Radka Bačovská



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Mgr. Bc. Radka Bačovská**  
Osobní číslo: **T12519**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Modifikace organických polymerních materiálů**

Zásady pro vypracování:

**Teoretická část:**

- a) literární rešerše na téma zvláknování polymerů
- b) praktické využití organických polymerů
- c) stručná charakteristika fosfazenových aditiv

**Praktická část:**

- a) syntéza aditiva
- b) modifikace organických polymerů připraveným aditivem
- c) zvláknování modifikované směsi
- d) charakteristiky aditiva a modifikovaných polymerů fyzikálně-chemickými metodami



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Zdrojem aktuálních informací k této problematice jsou chemické databáze (Web of Science, SciFinder, Reaxys a pod.).

H. Neilson, Robert Patty Wisian-Neilson. Polyphosphazene compounds and method of preparation.

Allcock Harry R.. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems. Academic Press, New York, 1972

STUHLÍK Petr. Polymery jako konstrukční materiály. Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Zlín, 2011, Vedoucí práce: doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc

Baji A. et al.: Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. Composites Science and Technology, 2010

Jirsák O a kol.: Způsob výroby nanovláken z roztoku polymeru elektrostatickým zvlákněním a zařízení k provádění způsobu. Pat CZ 294274 (2004), WO 2005/024101

Allcock HR, Ritchie RJ, Harris PJ: Macromolecules 13, 1980

Vedoucí diplomové práce:

**RNDr. Lenka Dastychová, Ph.D.**

Ústav chemie

Datum zadání diplomové práce:

**15. ledna 2016**

Termín odevzdání diplomové práce:

**16. května 2016**

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně .....

.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## ABSTRAKT

Většina komerčně syntetizovaných polymerů je tvořena organickými řetězci. Jejich vlastnosti je však možné modifikovat použitím řady různých anorganických látek a takto upravené materiály pak nacházejí v praxi široké uplatnění. V rámci literární rešerše je věnována pozornost metodice zvlákňování, jsou zde shrnuty základní informace o využitých komerčních polymerech při elektrostatickém zvlákňování a stručně popsán charakter fosfazenového aditiva. Experimentální část je zaměřena na modifikaci běžných komerčních polymerů vybraným syntetizovaným organicko-anorganickým fosfazenem. Ze směsi komerčních polymerů a syntetizovaného derivátu jsou tvořena vlákna pomocí metody elektrostatického zvlákňování. U připravených nanovláknenných vrstev je zkoumáno jejich hydrofobní chování.

**Klíčová slova:** fosfazen, polymer, elektrostatické zvlákňování, kontaktní úhel, hydrofobita

## ABSTRACT

Most widely used commercial polymeric structures are designed from organic carbon backbones. Their properties can be modified using a wide range of both organic and inorganic additives, such as phosphazene derivatives. These materials can find broader applications. The literature review focuses on the methodology of spinning, polymers used for electrospinning process and phosphazene as an additive into chosen commercial polymers. Experimental part is focused on the modification of common commercial polymers. The synthesis of organic-inorganic phosphazene derivative and its application as the additive into chosen polymers are discussed. From the resulting polymer mixtures the nanofibres were created using electrospinning technology. These nanofibres were later tested for their hydrophobicity.

**Keywords:** phosphazene derivatives, polymer, nanofibres, electrospinning, contact angle measurement, hydrophobicity

**„Chemik je člověk, který dokáže přeměnit cokoli v něco úplně jiného.“**

*Jiří Roubal*

Ráda bych na tomto místě poděkovala RNDr. Lence Dastykové, Ph.D. za cenné připomínky při zpracování této práce. Děkuji také RNDr. Milanu Albertimu, CSc. z MU v Brně za podnětné návrhy a konzultace při zpracování diplomové práce.

Poděkování rovněž patří všem pedagogům z FT UTB, kteří významnou měrou obohatili mé znalosti. V neposlední řadě patří velký dík mé rodině a přátelům za podporu při celém studiu.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>2</b>
<b>1. CHEMIE FOSFAZENŮ</b> .....	<b>3</b>
1.1. OBECNÁ CHARAKTERISTIKA FOSFAZENŮ.....	3
1.2. OBECNÉ METODY SYNTÉZY OLIGOFOSFAZENŮ A POLYFOSFAZENŮ.....	4
1.2.1 Reakce se zachováním počtu atomů v cyklu fosfazenů.....	4
1.2.2 Reakce se změnou počtu atomů v PN řetězci .....	5
1.2.2.1 Reakce s postupným růstem řetězce kondenzační metodou.....	5
1.2.2.2 Reakce s destrukcí kruhu (ROP) a růstem PN řetězce.....	6
<b>2. SPECIFIKACE ZVLÁKŇOVANÝCH POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ</b> .....	<b>7</b>
2.1. POLYAMID 6 (PA6) .....	7
2.2. STYRENOVÉ POLYMERY .....	8
2.2.1. Polystyren (PS).....	9
2.2.2. Akrylonitril-styren-akrylát (ASA).....	9
2.2.3. Styren-akrylonitril (SAN).....	10
<b>3. NANOTECHNOLOGIE</b> .....	<b>11</b>
3.1. VÝVOJ NANOTECHNOLOGIE A ELEKTROSPINNINGU .....	11
3.2. METODY PŘÍPRAVY NANOVLÁKEN .....	12
3.3. NANOSPIDER <sup>TM</sup> A SPOLEČNOST ELMARCO.....	13
3.3.1 Parametry zvlákňování.....	15
3.3.1.1. Vlastnosti zvlákňovaného roztoku.....	15
3.3.1.2. Provozní parametry přístroje .....	16
3.4. VYUŽITÍ TECHNOLOGIE ELEKTROSPINNING PRO PRAXI.....	17
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>18</b>
<b>1. CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ</b> .....	<b>19</b>
<b>2. TECHNIKY PŘÍPRAVY A METODY STUDIA NANOVLÁKEN S FOSFAZENOVÝM ADITIVEM</b> .....	<b>20</b>
2.1. TECHNIKA SCHLENKOVÝCH NÁDOB .....	20
2.2. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE S ENERGOVĚ DISPERZNÍM ANALYZÁTOREM (SEM-EDX) .....	21
2.3. INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE – ATR-FTIR.....	21
2.4. <sup>31</sup> P NMR SPEKTROSKOPIE .....	22
2.5. KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ VODNÍ KAPKOU .....	22
<b>3. SYNTÉZA POLY-DIMETHYL FOSFAZENU</b> .....	<b>25</b>
<b>4 ZVLÁKŇOVÁNÍ P(ME<sub>2</sub>)N</b> .....	<b>33</b>
<b>5 ZVLÁKŇOVÁNÍ SMĚSI KOMERČNÍ POLYMER – P(ME<sub>2</sub>)N</b> .....	<b>34</b>
5.1. PŘÍPRAVA ZVLÁKŇOVANÉ SMĚSI KOMERČNÍ POLYMER – P(ME <sub>2</sub> )N.....	34
5.2. ZVLÁKŇOVÁNÍ SMĚSI KOMERČNÍ POLYMER – P(ME <sub>2</sub> )N .....	35
<b>III VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>36</b>
<b>1 ANALÝZA VLÁKEN</b> .....	<b>38</b>



1.2	ATR-FTIR ANALÝZA .....	38
1.3	<sup>31</sup> P NMR SPEKTROSKOPIE .....	41
1.4	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM) S EDX ANALYZÁTOREM.....	42
1.5	SEE SYSTÉM ANALÝZA KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ VODNÍ KAPKOU.....	47
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>50</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>		<b>51</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>		<b>55</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>56</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>		<b>57</b>
<b>PŘÍLOHY.....</b>		<b>58</b>
<b>CD S DIPLOMOVOU PRACÍ .....</b>		<b>59</b>

## ÚVOD

Chemie polymerních materiálů je v současné době jednou z nejvíce se rozvíjejících oblastí chemie. Většina běžně užívaných polymerních materiálů je tvořena výhradně uhlíkatým řetězcem, což ovlivňuje jejich vlastnosti, jako např. hydrofobicitu nebo schopnost vzplanutí. Vlastnosti polymerních hmot lze však upravit řadou aditiv či metodami zpracování. Potenciálně vhodnými aditivami se jeví i sloučeniny fosforu a dusíku s pravidelně se opakujícím uskupením –P=N– nazývané fosfazen. Existuje celá řada těchto –P=N– sloučenin lišících se jak strukturním uspořádáním jednotek –P=N– (lineární, cyklické, polymerní), tak substitucí různých prvků nebo skupin na fosfazenovém skeletu, což vede k různým chemickým vlastnostem těchto sloučenin a tedy i celého modifikovaného polymerního materiálu. Zpracováním fosfazenem modifikovaných polymerních materiálů do podoby „inteligentního“ nanovlákného povrchu by pak bylo možné připravit hydrofobní vrstvy s vyšší tepelnou odolností.

# **I. TEORETICKÁ ČÁST**

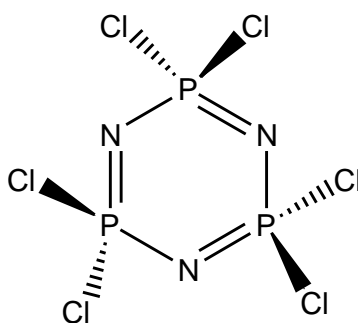
# 1. CHEMIE FOSFAZENŮ

## 1.1. Obecná charakteristika fosfazenů

Chemie dusíkofosforečných látek tzv. fosfazenů tvoří rozsáhlou oblast oligomerních i polymerních heterosloučenin s pravidelně se opakujícím uskupením  $-P=N-$  o obecném vzorci  $(NPX_2)_n$ . Atomem X, vázaným jako funkční substituent k fosforovému atomu v PN řetězci, mohou být halogeny, organické skupiny alkylů (R) nebo arylů (Ar), skupiny  $-OR$  či  $-OAr$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$  či  $-NAr$ . Charakter a typ funkční skupiny pak významně ovlivňuje chemickou reaktivitu a fyzikálně chemické vlastnosti jednotlivých fosfazenových derivátů.

Fosfazenové řetězce lze podle počtu  $-P=N-$  jednotek přítomných v molekule charakterizovat jako monofosfazeny s jednou jednotkou  $-P=N-$  (např.  $X_3P=NR$ ), difosfazeny / trifosfazeny / tetrafosfazeny až polyfosfazeny se dvěma / třemi / čtyřmi a více jednotkami  $-P=N-$  v řetězci. Stupeň polymerace je vyjádřen násobící předponou **di**, **tri-**, **tetra-**, **penta-**, atd. Fosfazenové řetězce tvoří jak lineární tak cyklické formy, kdy cyklické systémy mají v názvu předponu **cyklo-** a rozlišujeme u nich geometrické izomery *cis-* a *trans-*.<sup>1, 2, 3</sup>

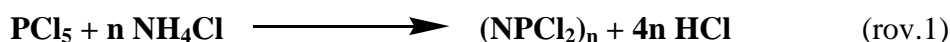
Řada fosfazenových sloučenin tvoří převážně bílé krystalické či viskózní nažloutlé medovité látky dobře rozpustné v běžných nepolárních a nízko polárních rozpouštědlech. Za základní cyklické fosfazeny je považován především **hexachloro-cyklo-trifosfazen**,  $P_3N_3Cl_6$  (Obr.1), který je využíván jako výchozí látka k přípravě řady oligomerních i polymerních fosfazenových derivátů s technicky využitelnými vlastnostmi.



Obr.1: hexachloro-cyklo-trifosfazen,  $P_3N_3Cl_6$

## 1.2. Obecné metody syntézy oligofosfazenů a polyfosfazenů

Mechanismus syntézy nejběžnějšího cyklického chlorofosfazenu ( $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ ) byl navržena M. Goehringovou a W. Lehrem jako sled několika postupných reakcí, kdy chlorid fosforečný rozpuštěný v 1,1,2,2-tetrachloroethenu reaguje s chloridem amonným za vzniku směsi jak cyklických tak lineárních chlorofosfazenů a uvolnění chlorovodíku (rov.1).<sup>1,2,3,4</sup>



Celý mechanismus lze rozdělit do tří postupných etap jedné reakce - vznik monofosfazenu prostřednictvím nukleofilního ataku volného elektronového páru atomu dusíku z  $\text{NH}_4\text{Cl}$  na atom fosforu z  $\text{PCl}_5$ . V dalších krocích pak jde o lineární polymeraci a konečnou cyklizaci, kdy konečný výtěžek a složení směsi produktů lze ovlivnit přítomností katalyzátorů ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , chinolin), reakčním poměrem výchozích látek, koncentrací výchozích látek nebo teplotou.<sup>5</sup> Mezi-produkty daných reakčních kroků nebyly dosud izolovány.<sup>6</sup>

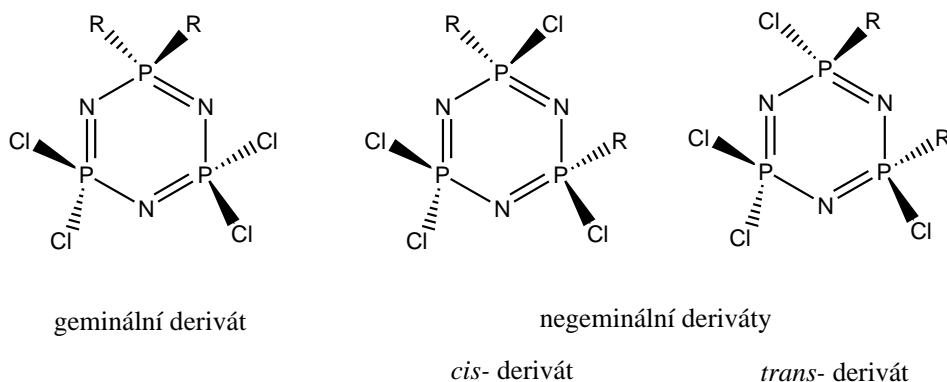
Vzniklý produkt cyklického  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  je častým prekurzorem pro tvorbu různě substituovaných fosfazenových derivátů. Chemické reakce tohoto chlorofosfazenu lze obecně rozdělit na 2 základní typy:

- I. Reakce, kdy se původní počet atomů v cyklu nemění (především substituce nukleofilní  $\text{S}_{\text{N}}2$ , patří sem však i reakce adiční a tvorba komplexů).
- II. Reakce, kdy dochází ke změně počtu atomů v PN řetězci a to buď postupným růstem řetězce pomocí kondenzační metody nebo destrukcí či zvětšením kruhu (především hydrolyzou, polymerační a kondenzační reakcí).

### 1.2.1 Reakce se zachováním počtu atomů v cyklu fosfazenů

Velká část polyfosfazenových derivátů  $(\text{NPCl}_2)_n$  byla připravena **nukleofilní substitucí**, kdy na skupině  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{}$  (resp.  $-(\text{Cl}_2)\text{P}=\text{}$ ) probíhá nukleofilní substituce  $\text{S}_{\text{N}}2$ , kde nukleofil ( $\text{Nu}^-$ ) napadá atom fosforu, který je díky možnosti rezonance násobné vazby a přítomnosti atomu halogenu s  $-I$  efektem v určitém okamžiku elektronově deficitní, za současné substituce atomu halogenu. Další substituce v již substituovaném fosfazenovém řetězci může proběhnout na stejném atomu fosforu (geminální substituce) nebo na jiném atomu fosforu (negeminální substituce *cis*- i *trans*-) (Obr. 2). Při reakcích může docházet k různým kombinacím substitučních variant, a to jak geometrických, tak polohových, což komplikuje identifikaci a separaci produktů.

Kromě indukčního efektu se může při substituci uplatnit i +M efekt, pokud substituent obsahuje volný elektronový pár, který se může zapojit do rezonance v hlavním řetězci. Oba efekty působí zpravidla současně a ovlivňují polohu substituentů – geminální / negeminální derivát.



Obr.2: Izomerie  $P_3N_3Cl_6$

## 1.2.2 Reakce se změnou počtu atomů v PN řetězci

### 1.2.2.1 Reakce s postupným růstem řetězce kondenzační metodou

Polykondenzační reakce je jeden z typů stupňovité polymerace umožňující ovlivnění délky vznikajícího řetězce, a kdy kromě hlavního produktu je odštěpena ještě nízkomolekulární látka. První známý proces kondenzační polymerace na bázi PN řetězce byl studován u iminofosforanu ( $R_3P=N-R$ ) E. P. Flindtem a H. Rosem v roce 1977, kdy byl připraven tris(trifluorethoxy)-*N*-(trimethylsilyl)fosforan imin.<sup>7</sup> O několik let později (1980) R. H. Neilson a P. Wisian-Neilson publikovali přípravu alky, aryl a alkyl / aryl fosfazenových polymerů a kopolymerů.<sup>8,9</sup> Metodou přípravy polychlorofosfazenů kondenzačním mechanismem se v 90. letech zabýval také R. De. Jaeger a I. Mannes společně s H. R. Allcockem (rov. 2, 3).<sup>3</sup>

(rov. 2)

(rov. 3)

Tento typ polymerace zařazujeme do kategorie tzv. živých polymerací vzhledem ke skupině – $\text{PCl}_3^+$ , která zůstává reaktivním centrem i po spotřebování veškerého fosforaniminu. Tato skutečnost má významný vliv na zvýšení molekulové hmotnosti finálního materiálu. Tyto typy kondenzačních reakcí nacházejí využití při výrobě fosfazenových blokových kopolymerů s dobře definovanou strukturou. Častými terminálními produkty jsou rovněž různě substituované cyklotrifosfazeny, především s vazbou P-C mezi fosfazenovým cyklem a substituentem.

### **1.2.2.2 Reakce s destrukcí kruhu (ROP) a růstem PN řetězce**

ROP (= ring opening polymerization) zcela nebo částečně substituovaných cyklofosfazenů umožňuje elegantně připravit polyfosfazeny s požadovanou chemickou strukturou. Výhoda metody ROP spočívá v dostupnosti výchozí látky a její finanční nenáročnosti.

V roce 1960 H. R. Allcock objevil, že cyklus  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  je možné otevřít jako anorganický prsteneček pomocí zahřívání reakční směsi za definovaných podmínek (250°C, vakuum  $10^{-2}$  torr, reakční doba 8-12h).<sup>3</sup> Při teplotě pod 200°C polymerizace prakticky neprobíhá, naopak při teplotě nad 350°C dochází k depolymerizaci. Reakci je nutné ukončit při 50-75% konverzi trimeru na polymer, protože při vyšších stupních konverze začíná polymer síťovat. Reakční časy i stupeň polymerace se v řadě případů velmi liší. Tento efekt je způsoben čistotou výchozí látky a reakční nádoby. Získaný polymer vykazuje velmi variabilní střední molekulovou hmotnost s tendencí vytvářet síťovou strukturu. Řada chemiků se zabývala studiem kontroly experimentálních parametrů ROP pomocí regulování teploty, fotochemie, rentgenového záření, plazmatu nebo provedení reakce v ionizační komoře hmotnostního spektrometru.<sup>3</sup>

Použití různých katalyzátorů a rozpouštědel také výrazně ovlivňuje průběh ROP. Bylo ověřeno, že použití Lewisovy kyseliny nebo sloučenin síry jako katalyzátoru vede ke zlepšení účinnosti reakce. Jako vhodná rozpouštědla byla prezentována např. o-dichlorobenzén nebo 1,2,4-trichlorbenzen.<sup>10</sup>

Termická polymerizace  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  byla první publikovanou metodou přípravy fosfazenového polymeru a stále hraje při jeho výrobě zásadní význam. Připravený  $(\text{NPCl}_2)_n$  je dále modifikován nukleofilními substitucemi a tvoří nepřehlednou řadu derivátů s rozličnými vlastnostmi.

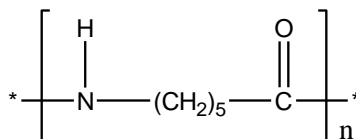
## 2. SPECIFIKACE ZVLÁKŇOVANÝCH POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Polymerními látkami nazýváme makromolekulární přírodní i syntetické látky, jejichž molekulová hmotnost přesahuje hodnotu  $10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Základním prvkem většiny polymerních řetězců jsou atomy uhlíku, které mají schopnost vzájemně se vázat kovalentními vazbami a vytvářet tak dlouhé řetězce, jejichž vlastnosti jsou odvozeny od molekulové struktury a celkového chemického složení materiálu, které ovlivňuje navlhavost, polaritu, stárnutí, chemickou odolnost, velikost sil působících mezi makromolekulami a jejich prostřednictvím (společně s molekulovou strukturou) hustotu, pevnost, houževnatost a další vlastnosti polymerů. V současnosti existuje několik tisíc druhů polymerních látek, z nichž ovšem praktickou využitelnost nachází jen několik desítek. Momentální vývoj se v oblasti polymerních materiálů dělí do dvou oblastí - výroba nových polymerů, a modifikace již známých polymerů. V přehledu zvláknovaných polymerních materiálů jsou uvedeny v experimentální části prakticky použité polymerní látky s jejich vybranými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Pro elektrostatické zvláknování a bližší popis byly využity termoplasty - polyamid 6 (PA6), polystyren (PS) a kopolymery – akrylonitril-styren-akrylát (ASA), styren-akrylonitril (SAN). Bližší charakteristiku využitých polymerů uvádí tabulka 1.

Tab.1: Charakteristika zvláknovaných polymerních materiálů

Polymer	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Teplota tání (°C)	Teplota skelného přechodu (°C)
PA6	1,10-1,14	210-225	70
PS	1,05	240	95
SAN	1,08	185 - 285	100 - 120
ASA	1,06	210 - 270	85 - 115

### 2.1. Polyamid 6 (PA6)



Polyamidy jsou lineární semi-krystalické termoplasty s pravidelně se střídajícími methylenovými a amidovými skupinami v řetězci vzájemně propojenými vodíkovými můstky. Počet vodíkových můstků ovlivňuje řadu vlastností jako krystalickou strukturu, bod tání, teplotu skelného přechodu nebo nasákavost.



Vzhledem k chemickému složení polyamidů (polární atomy kyslíku a dusíku) přijímá PA6 snadno vodu. Obecně lze tedy říci, že nasákavost polyamidů je dána koncentrací amidových skupin, tedy čím vyšší je poměr skupin -CONH- a -CH<sub>2</sub>-, tím vyšší je nasákavost a polarita polyamidu.<sup>11</sup> Se stoupajícím obsahem vody pak klesá pevnost, tuhost a tvrdost materiálu a naopak stoupá jeho houževnatost a tažnost.<sup>16, 17</sup>

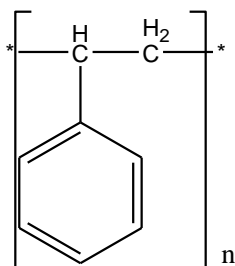
PA6 je tvrdý, matný světle nažloutlý plast, není rozpustný v běžných rozpouštědlech, ale rozpouští se ve fenolech, kyselině mravenčí, bezvodé kyselině octové a kyselině trifluoroctové. Má dobré mechanické vlastnosti, nízký koeficient tření, mimořádnou odolnost vůči otěru a dobrou rázovou houževnatost. PA6 vzniká polyadici kyseliny sebakové a hexamethylendiaminu. Nejvýznamnějšími technologiemi jeho zpracování je vstřikování a vytlačování. PA6 je rovněž poměrně s úspěchem zvláknován protlačováním taveniny přes trysku. Vlákná PA6 mají velkou pevnost v tahu, výbornou odolnost proti otěru, i proti mikroorganismům, ale jsou málo odolná povětrnostním vlivům a vyšším teplotám.<sup>11</sup>

PA6 je využíván na výrobu ozubených kol, kluzných ložisek, kladek, řemenic, filtrů, vláken atd. Vlákná z PA6 se používají jako hedvábná vlákna, stříž, kordy do pneumatik, kobercová vlákna, žíně, vlasce či síta.

## 2.2. Styrenové polymery

Polymerní materiály na bázi styrenu jsou za polyolefiny a polyvinylchloridem celosvětově nejvyužívanějšími polymerními materiály. Styrenové polymerní materiály jsou především amorfní termoplasty, mezi něž zahrnujeme homopolymery (př. klasické, zpěňované, houževnaté) a kopolymery styrenu s akrylonitrilem (tepelně, chemicky i mechanicky stabilnější) nebo styrenu s butadienem (tzv. butadien-styrenové kaučuky).

### 2.2.1. Polystyren (PS)

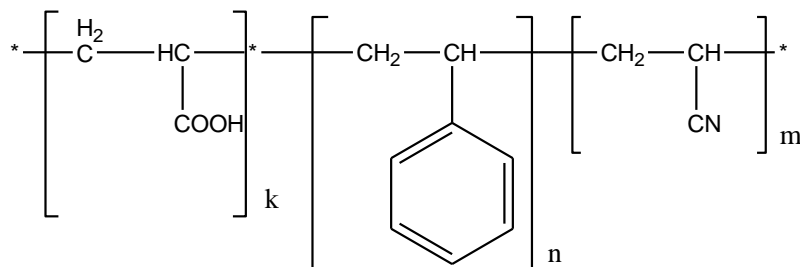


Polystyreny patří mezi nejstarší známé syntetické polymerní materiály. Surovinou pro výrobu polystyrenu jsou ethylen a benzen. Do skupiny polystyrenových hmot patří standardní (krystalový, čirý) polystyren, houževnatý PS (HIPS), zpěňovatelný PS (EPS), vytlačovaný pěnový PS (XPS) a kopolymery.

Polystyren je tvrdý, křehký, nenavlhavý, relativně stálý polymer s vynikajícími elektroizolačními vlastnostmi, vysokým leskem a jasností. Hoří čadivým plamenem. Za běžných podmínek je PS dostatečně odolný vůči tepelné degradaci (použitelnost pouze do 75°C) i oxidaci. Aplikace PS však není vhodná na přímé sluneční světlo, kde podléhá fotooxidaci, žloutne a křehne. Rovněž jeho použití na mechanicky namáhané výrobky, které přicházejí do styku s povrchově aktivními látkami (uhlovodíky, freony, alkoholy, tuky) je nevhodné, z důvodu vzniku trhlin koroze při jeho napětí. PS se ochotně rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících či esterech, odolává působení alkoholů, minerálních olejů a zásad.

PS nachází uplatnění převážně ve spotřebním průmyslu, obalovém, potravinářském a hračkářském průmyslu, ve stavebnictví, obalové technice a výrobě vybavení domácností.<sup>11,12</sup>

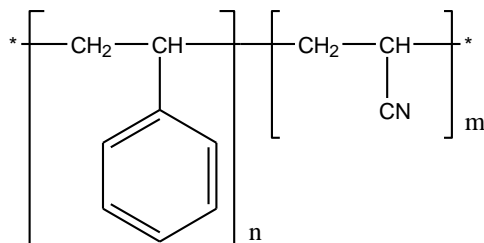
### 2.2.2. Akrylonitril-styren-akrylát (ASA)



Kopolymer ASA má poměrně vysokou tepelnou a chemickou stálost, odolnost proti ultrafialovému záření a povětrnostním vlivům.

ASA se používá pro svoji odolnost proti žloutnutí a povětrnosti na výrobu řady užitečných předmětů (př. kryty přístrojů, dopravní signální svítidla, zahradní nábytek, schránky na dopisy).<sup>11,12</sup>

### 2.2.3. Styren-akrylonitril (SAN)



SAN je amorfním houževnatým kopolymerem chemicky nejodolnějším ze všech styrenových plastů. V porovnání se standardním PS vyniká SAN vlivem přítomných akrylonitrilových skupin polárnějším charakterem, výrazně menší křehkostí, o 30 – 40% vyšší rázovou houževnatostí, vyšší tvrdostí v tahu i ohybu a vzhledem k vyšší teplotě zeskelnatění ( $T_g = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) je rovněž více teplotně odolný (dlouhodobě do  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , krátkodobě do  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ ). SAN má však cca o 0,3% vyšší nasákavost, horší elektroizolační vlastnosti a sklon ke žloutnutí.<sup>11,12</sup>

SAN nachází využití především u předmětů s nároky na průhledné zbarvení a rázovou odolnost (př. nádoby mixérů, víka kuchyňských přístrojů, koncová světla automobilů atd.).<sup>11,12</sup>

### 3. NANOTECHNOLOGIE

#### 3.1. Vývoj nanotechnologie a elektrospinningu

Nanotechnologií se označuje vědní obor výzkumu a vývoje, který se zabývá cíleným vytvářením a využíváním struktur materiálů v měřítku několika nanometrů.

Za zakladatele nanotechnologie je považován fyzik Richard Phillips Feynman (1918-1988), který v roce 1959 v příspěvku „Tam dole je spousta místa“ (*There's Plenty of Room at the Bottom*) na kongresu Americké společnosti fyziků (*American Physical Society*) nastínil principy nanotechnologie. Pojem nanotechnologie byl však poprvé použit až americkým vědcem Ericem Drexlerem (\*1955). První záznamy o nanovlákních jsou známy již z roku 1902 z patentu (autor J. Cooley), který se zabýval sprayováním v elektrickém poli.<sup>13</sup>

První úspěšné pokusy o výrobu nanovláken, struktur s průměrem v rozmezí desítek až stovek nanometrů ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), prostřednictvím tzv. elektrospinningu byly realizovány až v letech 1934 - 1944 společností Formhalas v čele s Antonem Formhalasem, přestože první experimenty byly provedeny v již roku 1929 v Německu.<sup>14,15,16</sup> Formhalas publikoval řadu patentů popisujících elektrostatické zvlákňování acetonového roztoku acetátu celulózy a jeho experimentální instalaci pro výrobu polymerových vláken při použití elektrostatické síly.<sup>15</sup> Nedostatkem této metody však byla díky krátkým vzdálenostem mezi zvlákňovací a sběrnou elektrodou neschopnost připravit vlákna bez zbytků rozpouštědla. V dalších patentech byla řešena eliminace tohoto technického problému zvětšením vzdálenosti mezi oběma elektrodami,<sup>16</sup> čímž byla prodloužena doba potřebná pro sušení vznikajících vláken. V roce 1966 patentoval Simons aparaturu pro přípravu netkaných textilií s využitím elektrostatického stejnosměrného pole o vysoké intenzitě<sup>17</sup>, kdy kladná elektroda byla ponořena do roztoku polymeru a záporná elektroda připojena k pásu, na němž docházelo ke sběru netkané textilie. V roce 1971 Baumgarten vytvořil aparaturu vhodnou pro zvlákňování akrylových vláken s průměry v rozsahu  $0,05 - 1,1 \mu\text{m}$ .<sup>18</sup> Zvlákňovaná kapka se uvolňovala z kapilárové trubky z nerezové oceli a byla zachycována na uzemněné kovové cloně. Stálá velikost kapky byla udržována úpravou rychlosti infuzní pumpy. Roku 1987 práce Hayatiho a kolektivu studovala efekt elektrického pole, experimentální podmínky a faktory ovlivňující stabilitu vláken. Výsledkem bylo zjištění, že hlavní roli v elektrostatickém zvlákňování hraje vodivost zvlákňované kapaliny, kterou lze modifikovat přidávkou např. různých solí či jiných aditiv.<sup>19</sup>

Na tyto a další badatele navázal výzkumnou činností tým profesora Oldřicha Jirsáka na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci, který požádal o patent na technologii prů-

myslové výroby nanovlákných materiálů US Patent 7,585,437 B2, <sup>20</sup> kterou nazval Nanospider<sup>TM</sup>. Tento patent popisuje metodu tvorby nanovláken z roztoku polymeru použitím elektrostatického zvlákňování a také příslušné zařízení pro zvlákňování. Dnešní výzkum a vývoj této technologie v průmyslové sféře zajišťuje společnost Elmarco s.r.o., která vlastní licenci na výrobu průmyslových zařízení Nanospider<sup>TM</sup>.<sup>21</sup>

V současné době se vědci zaměřují na studie strukturní morfologie nanovláken pomocí rentgenové difrakce, skenovacího elektronového mikroskopu, transmisního elektronového mikroskopu či diferenční skenovací kalorimetrie a snaží se charakterizovat a optimalizovat proces zvlákňování s cílem najít nejvýhodnější zvlákňovací parametry a rozšířit škálu potenciálně zvlákňovaných materiálů.<sup>22</sup>

### **3.2. Metody přípravy nanovláken**

Metod přípravy nanovláken je celá řada, které se liší nejen ve způsobech provedení, ale i fyzikálně chemických principech. Mezi laboratorní způsob přípravy lze zařadit např. tažení vláken z kapek roztoků či protlačování zvlákňovacími tryskami (syntéza šablonou). Mezi komerční metody řadíme rozfukování taveniny (melt blowing) a elektrostatické zvlákňování (elektrospinning).

Metodou tažení pomocí mikropipety a mikromanipulátoru vytáhneme z okraje kapky nanovláknou. Při tažení je vlákno prodlužováno na dlouhícím stroji při zvýšené teplotě do délky značně větší, než byla délka původní.

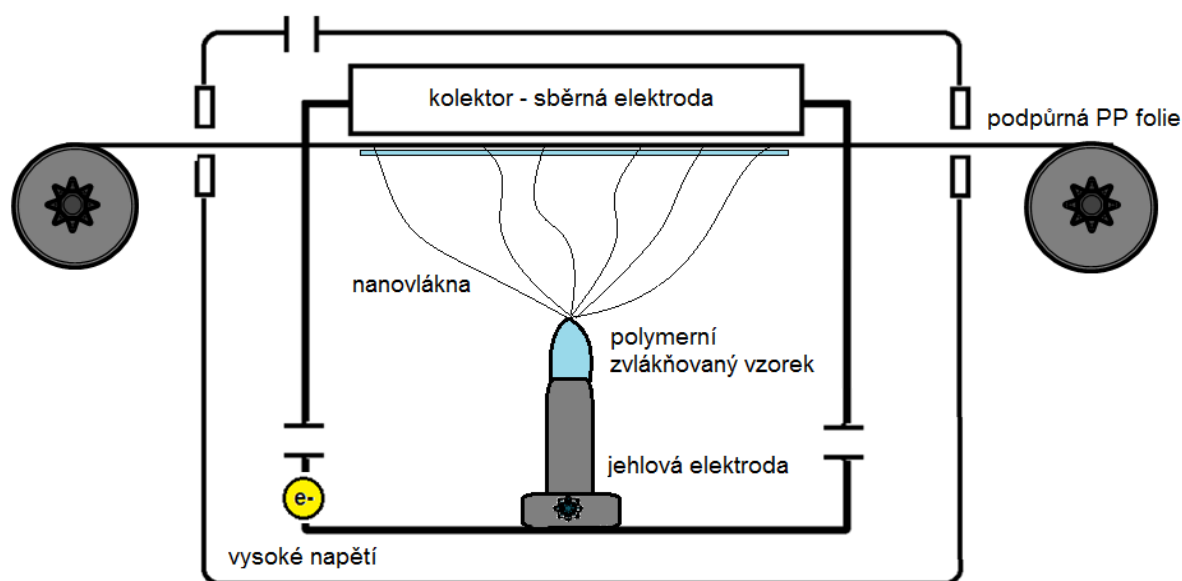
Syntéza šablonou užívá formy (šablony) za účelem získání potřebné nanostruktury. Šablona má pórovitou membránu, průměr pórů je v nanometrech. Díky tlaku vody je polymer protlačen šablonou. Vznikají tedy nanovlákná, která mají průměr odpovídající průměru póru na formě.

Foukání taveniny (Melt-blowing) je velmi rozšířená metoda přípravy nanovláken z taveniny. Při tomto postupu je tavenina polymeru přiváděna do trysky s mnoha otvory, ke kterým je současně veden stlačený vzduch. Po vytlačení z otvorů je tavenina tímto vzduchem zachycena, dále unášena a prodlužována. Výhodou této metody je možnost efektivně zpracovávat polymery z taveniny.

### 3.3. Nanospider™ a společnost Elmarco

Technologie Nanospider™ je patentovaná technologie tvorby organických i anorganických nanovláken z volné hladiny vodou rozpustných polymerů, polymerů ředitelných vybranými rozpouštědly či z tavenin polymerů v silném stejnosměrném elektrostatickém poli bez použití trysky. V procesu elektrostatického zvlákňování, tzv. elektrospinningu, se využívá vysokého napětí mezi dvěma elektrodami k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku (taveniny).

Vlivem elektrostatického pole mezi dvěma elektrodami, z nichž jedna je tvořena neustále rotujícím válcem či trnem (kladná elektroda), na jehož povrch je přiváděn zvlákňovaný polymerní roztok, a druhou tvoří tzv. kolektorová elektroda (záporná elektroda), dochází k vytvoření mnohačetných ohnisek tzv. Taylorových kuželů, z jejichž vrcholů vystupují vlákna ve směru od kladné k záporné elektrodě.<sup>22,23</sup> Obr. 3 ukazuje schema zvlákňování pomocí Nanospideru™. V místě vzniku Taylorova kužele, tedy místa, kde elektrická síla mezi kolektorem a zvlákňovaným roztokem překoná povrchovou sílu působící na kapce zvlákňovaného polymeru, začnou vznikat vlákna.



Obr. 3: Schema přístroje Nanospider™

Kapka roztoku polymeru je na kladné elektrodě držena pohromadě pomocí povrchového napětí. Pod vlivem silného elektrického pole přiváděného elektrodou je v roztoku indukován náboj. Na povrchu kapaliny dochází k vzájemnému odpuzování souhlasně nabitých molekul a vytváření napětí. Jakmile elektrické pole dosáhne tzv. kritické hodnoty, ve které odpudivé elektrické síly převýší velikost povrchového napětí, jsou nabitá vlákna vymrštěna z kladné elektrody směrem

k protější sběrné elektrodě (kolektoru).<sup>24</sup> Vytažené vlákno se cestou ke kolektoru prodlužuje a štěpí, dochází k velkému nárůstu povrchů, který je spojen s odpařováním rozpouštědla. Při správné volbě parametrů (uspořádání trysky a kolektoru, vhodném rozpouštědle) dopadají na kolektor pouze suchá vlákna submikronových průměrů. Náboj přítomný ve vláknech urychluje pohyb vlákna ve směru elektrického pole, čímž dochází k uzavření elektrického obvodu.

Výhodou Nanospideru<sup>TM</sup> a jím produkováných nanovláken je vysoká plošná hmotnost nanovláken ( $0,05 - 5 \text{ g m}^{-2}$ ), produkce vysokého množství nanovláken ( $1 - 5 \text{ g min}^{-1} \text{ m}^{-1}$  pracovní šíře), průměr vláken ( $100 - 300 \text{ nm}$ ), velký specifický měrný povrch a malá velikost pórů netkané nanovláčkové textilie.<sup>25</sup>

### 3.3.1 Parametry zvlákňování

Elektrospinning je ovlivněn řadou parametrů. Tyto faktory můžeme rozdělit do čtyř základních skupin - na vlastnosti zvlákňovaného roztoku, provozní parametry přístroje, vlastnosti okolního prostředí a vlastnosti zvlákňovaného polymeru.<sup>26,27</sup> Konfigurování optimálních parametrů zvlákňování je komplikované, protože jejich jednotlivé hodnoty se vzájemně ovlivňují a vylučují.

#### 3.3.1.1. *Vlastnosti zvlákňovaného roztoku*

##### Viskozita roztoku

Viskozita ( $\eta$ , [N s m<sup>-2</sup>]) je přímo úměrná koncentraci roztoku polymeru a závisí na typu rozpouštědla, aditivech a všech intramolekulárních interakcích v roztoku. Vyšší viskozita vede k tvorbě vláken většího průměru.<sup>28</sup> Lee a kolektiv považují viskozitu společně s povrchovým napětím a vodivostí roztoku polymeru za jeden z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících morfologii vlákna, především průměr a množství defektů v nanovrstvě.<sup>29</sup>

##### Rozpouštědlo a koncentrace roztoku

Výběr rozpouštědla a koncentrace zvlákňovaného materiálu ovlivňuje jak samotný proces zvlákňování, tak morfologii vznikajících vláken.<sup>30</sup> Použité rozpouštědlo musí umožnit vznik minimální kritické koncentrace, která ovlivňuje tvorbu vlákna. Bude-li koncentrace roztoku nižší, dochází k jevu tzv. elektrospayingu (= tvorbě kapiček místo vláken), vyšší hodnoty koncentrace naopak zvyšují průměr vláken. Významnou roli při výběru vhodného rozpouštědla hraje také těkavost rozpouštědla. Při použití těkavých rozpouštědel dochází k rychlému vypařování rozpouštědla, což vede k tvorbě nanopórů na povrchu vláken.<sup>31</sup> Při zvlákňování z méně těkavých rozpouštědel zůstává část rozpouštědla uvnitř vlákna a mění tedy morfologii celé nanovrstvy.<sup>24</sup>

##### Vodivost, vliv iontové soli a jiných aditiv

Látky přítomné ve zvlákňovaném polymeru mohou pozitivně i negativně ovlivňovat roztok polymeru a jeho schopnost tvorby nanovláken. Přítomnost aditiv či různých iontových solí (např. NaCl, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), což bylo popsáno Zongem a kolektivem, umožňuje zvýšit vodivost roztoku polymeru či ovlivnit vlastnosti samotných vlákenných struktur (např. šířka, uložení, povrch vláken), které poté mohou najít zajímavé praktické využití (např. jako filtrační materiály).<sup>32</sup>



### 3.3.1.2. Provozní parametry přístroje

#### Povrchové napětí roztoku polymeru a aplikované napětí

Velikost napětí a vzdálenost elektrod ovlivňuje strukturu a morfologii vznikajících vláken.<sup>27</sup> Během procesu elektrostatického zvlákňování musí být aplikováno takové elektrické napětí, které překoná povrchové napětí přítomné na povrchu zvlákňovaného materiálu.<sup>29</sup> Povrchové napětí je tedy ovlivněno nejen typem polymeru a rozpouštědla ale i vzdáleností mezi elektrodami.<sup>27</sup> Použití nevhodného napětí vede ke vzniku nestabilit ve struktuře vytvořených vláknech.

První nestabilita, nazývaná Rayleighova nestabilita, je osově symetrická a vzniká při nízké síle elektrického pole. Rayleighovu nestabilitu můžeme potlačit použitím vysokého elektrického pole nebo zvýšením koncentrace roztoku polymeru.

Použitím naopak příliš vysokého napětí vznikají nestability, jako je bending (tzv. nestabilita ohýbání), která je osově symetrická, a whipping (nestabilita obtáčení), která je osově nesymetrická. Tyto nestability ovlivňují zužování a prodlužování vláken.

#### Vliv okolního prostředí

Proces zvlákňování je ovlivněn jak teplotou a vlhkostí vzduchu, tak rychlostí proudění vzduchu v komoře spinneru. Uvnitř spinneru v okolí elektricky nabitých elektrod dochází k ionizaci vzduchu a k silnému pohybu iontů – k tzv. elektrickému větru. Ke zvlákňování dochází většinou za teploty okolí a za atmosferického tlaku.

#### Typ polymeru

Výběr vhodných polymerů, které lze použít při zvlákňovacím procesu, je poměrně složitý a je ovlivněn jak polymeračním stupněm, strukturou, vlastnostmi i typem polymeru. Mezi materiály využitelné společností Elmarco s.r.o. při elektrostatickém zvlákňování metodou Nanospider<sup>TM</sup> patří řada organických polymerů, biopolymerů i ryze anorganických látek (Tab.2).<sup>33</sup>

Tab.2: Zvlákňované materiály společnosti Elmarco s.r.o.

Organické polymery	PA6, polyaramid, PVA, PAN
Anorganické materiály	TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Biopolymery	želatina, chitosan, kolagen

### **3.4. Využití technologie elektrospinning pro praxi**

Netkané nanovláknenné technologie nacházejí uplatnění v celé řadě oblastí. Nanovláknna lze využít například ve vodohospodářství pro čištění odpadních vod, odstraňování toxických látek z vod či čištění vod průmyslových. Využití nanovláken ve stavebnictví se orientuje především na oblasti tepelné či zvukové izolace nebo jako aditivum do střešních, resp. fasádních solárních kolektorů. V automobilovém průmyslu se nanovláknna používají do zvukoabsorpčních filtrů či u moderních technologiích jako součást baterie pro hybridní a elektrické automobily. Dosud největšího významu však pravděpodobně dosáhly nanotechnologie ve zdravotnictví a tkáňovém inženýrství, kde slouží k podpoře léčby ran či distribuci léčiv v těle. Rovněž respirátory či vybrané ochranné oděvy mohou obsahovat nanovláknna různých typů.<sup>33</sup>

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

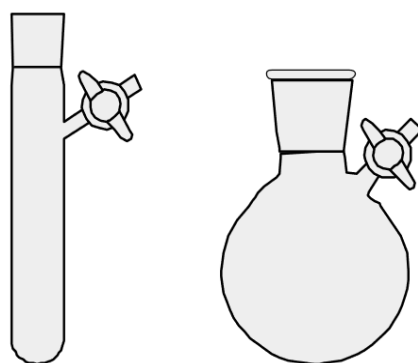
## 1. CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ

chemická látka	čistota	informace k použití
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$	99,9%	$n_{20}/D$ 1,407, bp.125 °C, před použitím uloženo v uzavřené lahvi v lednici, dodáno Sigma Aldrich
$\text{PCl}_3$	99%	dodáno Sigma Aldrich, před použitím destilováno z uzavřené Schlenkovy nádoby $T_v=75,3$ °C
n-BuLi	1,6M v $\text{C}_6\text{H}_{14}$	před použitím uloženo v uzavřené lahvi omotané Parafilmem v lednici, dodáno Sigma Aldrich
$\text{CH}_3\text{MgBr}$	3.0 M v $\text{Et}_2\text{O}$	před použitím uloženo v uzavřené lahvi omotané Parafilmem v lednici, dodáno Sigma Aldrich
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\geq 99\%$	uloženo nad aktivovaným molekulovým sítem A3, před použitím čištěno destilací $T_v = 77-80$ °C, $n_{20}/D$ 1,3, dodáno Sigma Aldrich
$\text{Et}_2\text{O}$	dodáno Sigma Aldrich, uloženo nad kovovým sodíkem, čištěno destilací $T_v = 35$ °C	
$\text{Et}_3\text{N}$	$\geq 99\%$ ( $\text{H}_2\text{O} \leq 0.5\%$ ) (Karl Fischer)	dodáno Sigma Aldrich, před použitím čištěno destilací $T_v = 88,8$ °C, uschováno nad kovovým sodíkem v zábrusové Schlenkově nádobě bez přístupu vzdušné vlhkosti, $n_{20}/D$ 1.401
$\text{C}_6\text{H}_6$	$\geq 99.9\%$	dodáno Sigma Aldrich, před použitím čištěno destilací $T_v = 80,1$ °C
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	dodáno Sigma Aldrich, předsušeno nad aktivovaným molekulovým sítem A3, před použitím čištěno destilací $T_v = 39,6$ °C	
$\text{CHCl}_3$	dodáno Sigma Aldrich, předsušeno nad aktivovaným molekulovým sítem A3, před použitím čištěno destilací $T_v = 61,2$ °C	
DMF	dodáno Sigma Aldrich, předsušeno nad aktivovaným molekulovým sítem A3, před použitím čištěno destilací $T_v = 153$ °C	
TFA	kyselina trifluoroctová, dodána Sigma Aldrich a dále nebyla nijak upravována	

## 2. TECHNIKY PŘÍPRAVY A METODY STUDIA NANOVLÁKEN S FOSFAZENOVÝM ADITIVEM

### 2.1. Technika Schlenkových nádob

Protože významná část využívaných chemikálií použitých k syntéze fosfazenového řetězce je na vzduchu nestálá a podléhá hydrolyze, probíhaly veškeré reakce v kontrolované dusíkové atmosféře za využití techniky Schlenkových nádob (Obr. 4).<sup>34</sup>



*Obr.4: Schlenkovy nádoby*

Při této technice se využívá kombinace proudu inertního vzduchu a vakua ve speciálně upraveném typu chemického skla, ve Schlenkových nádobách opatřených kohoutem pro přívod inertního plynu a dvěma či více vstupy, kterými je možné přidávat rozpouštědla či reagentie a zároveň uchovat látky v inertní atmosféře. Zábrusové spoje jsou pro lepší těsnost mazány silikonovým tukem.

V průběhu manipulace s reakční soustavou se využívá rovněž systém sušících trubic, nejčastěji naplněných chloridem vápenatým či hydroxidem sodným, které zamezí vniknutí vzdušné vlhkosti do soustavy a rovněž vyrovnají přetlak způsobený parami rozpouštědla z reakční směsi.

## **2.2. Elektronová mikroskopie s energiově disperzním analyzátozem (SEM-EDX)**

K ověření struktury, velikosti vzniklých vláken a orientačnímu zjištění prvkového složení vzorku byla použita elektronová mikroskopie spojená s energiově disperzním analyzátozem. Elektronová mikroskopie je v současné době jednou z nejdůležitějších technik využívaných při sledování struktury povrchu.

Snímky z elektronového skenovacího mikroskopu byly pořízeny na přístroji typu Tescan MIRA3 na PřF MU Brno – Ústavu fyzikální elektroniky.<sup>35</sup> Vzorky byly měřeny v režimu sekundární emise (15kV), s pracovní vzdáleností 10 mm a se zvětšením 20 000. Velikost vlákna byla stanovena za použití softwaru ImageJ.<sup>36</sup> Hranice vláken byly manuálně značeny.

Elektronový mikroskop byl doplněn o zařízení umožňující elementární analýzu pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDX - Oxford Instruments).<sup>35</sup> Analyzovaný vzorek bylo nutné před samotným stanovením obsažených prvků elektronovým mikroskopem s analyzátozem EDX pokovit (pomocí Au, lze využít i nekovovou vrstvu uhlíku), aby byl odveden povrchový náboj generovaný měřícím elektronovým paprskem. Pro pokovení našeho vzorku byl použit zlatý prach v tloušťce naprašované vrstvy 10 nm, která byla na vzorek nanášena pomocí centrifugy v evakuované naprašovací komoře. Nanovrstva byla analyzována na třech vybraných bodech, konečné šířky vláken byly zprůměrovány a prvkové složení vzorku bylo vyhodnoceno pomocí softwaru Aztec 2.1.<sup>37</sup>

## **2.3. Infračervená spektroskopie – ATR-FTIR**

IČ ATR (ATR- Attenuated Total Reflectance) spektra řešená Fourierovou transformací byla měřena pomocí Bruker Vertex 80V spektrometru s diamantovým krystalem. Spektrální rozsah byl nastaven na 4000 až 600  $\text{cm}^{-1}$ . Každé spektrum bylo skenováno 100x. Pro vyhodnocení spekter byl použit software Bruker OPUS 7.0.<sup>38</sup>

Charakteristická vibrace skupiny P=N-fosfazenového řetězce byla sledována především u 1210 $\text{cm}^{-1}$ , která je pro fosfazenový cyklus typická.<sup>3</sup> Dále byly u IČ-ATR spekter čistého fosfazenu pozorovány další vibrační pásy (př. 2990(m), 2920(m), 1420(mw)),

1300(s), 1275(s), 970(mw), 950(mw), 930(ms), 890(s), 870(s), 770(m), 735(ms), 700(m), 580(mw) a 500(m)  $\text{cm}^{-1}$ ), které však byly ve spektrech měřených z nanovlákné vrstvy překryty vibracemi majoritně zastoupeného komerčního organického polymeru ve vzorku a proto jim není v diplomové práci věnována větší pozornost.

## 2.4. $^{31}\text{P}$ NMR spektroskopie

Nejčastěji měřenými jádry pomocí NMR bývají v případě fosfazenových řetězců jádra  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$ . V předložené diplomové práci byla  $^{31}\text{P}$  NMR spektra měřena na spektrometru firmy BRUKER typu AVANCE DRX 300 s pracovní frekvencí 300 Hz.<sup>39</sup> Vzorky byly uzavírány pomocí gumové zátky přetažené Parafilmem 50mm do NMR kyvet o vnějším průměru 4,0 mm a při vlastním měření vkládány do tenkostěnných kyvet o vnějším průměru 5,0 mm. Prostor mezi kyvetami byl vyplněn  $\text{D}_2\text{O}$  pro interní stabilizaci magnetického pole. Chemické posuny jsou uváděny v ppm vůči poloze standardu 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Pracovní frekvence při měření  $^{31}\text{P}$  NMR spekter na spektrometru ADVANCE DRX 300 byla 121,48 MHz.

## 2.5. Kontaktní úhel smáčení vodní kapkou

Úhel smáčení (kontaktní úhel) je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka – kapalina – plyn, v našem případě podpurná PP folie s nanosenými nanovláknami – voda – vzduch.

Vodní kapka nanosená na zkoušený vzorek nanotextilie svírá s pevným povrchem kontaktní úhel, který je určen tečnou povrhu kapky s pevným rozhraním v bodě smáčení.

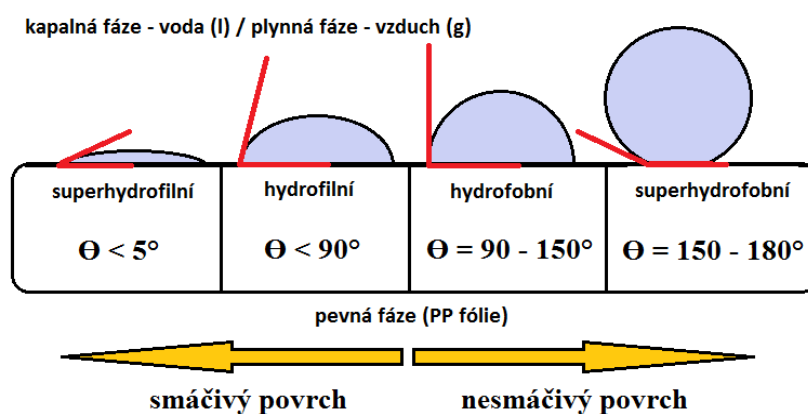
Velikost kontaktního úhlu je vyjádřena **Youngovou rovnicí** (rov.4).<sup>40, 41</sup>

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (\text{rov. 4})$$

kde  $\gamma_{SG}$  je povrchová energie na rozhraní nanovlákná - vzduch,  $\gamma_{LG}$  je povrchová energie na rozhraní voda – vzduch,  $\gamma_{LS}$  je mezifázová energie na rozhraní voda - nanovláka a  $\theta$  je rovnovážný kontaktní úhel.

S ohledem na velikost kontaktního úhlu smáčení lze povrchy dělit na smáčivé ( $\theta < 90^\circ$ ) a nesmáčivé ( $\theta > 90^\circ$ ). Povrchy dobře smáčivé vodou se nazývají hydrofilní, povrchy nesmáčivé vodou jsou označovány jako hydrofobní.

Podle velikosti kontaktního úhlu lze hydrofilní a hydrofobní povrchy dále dělit na superhydrofilní, hydrofilní, hydrofobní a superhydrofobní. Rozdělení je blíže ilustrováno na Obr. 5.



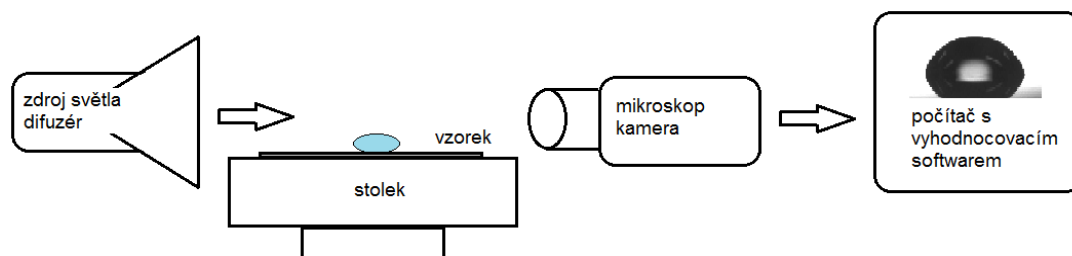
Obr.5: Schema kapky na smáčivém a nesmáčivém povrchu

Smáčivost nanovláken byla stanovena statickou metodou puštění kapky (static sessile drop method) pomocí zařízení SEE systém (Surface Energy Evaluation System) (Obr. 6),<sup>40</sup> které se skládá z podložního mikroskopického stolku, barevné kamery spojené přes USB port s počítačem s příslušným softwarem. Na vzorek nanovláken upevněných na podložní stolek byla pomocí mikropipety nanášena kapka vody (resp. zvoleného rozpouštědla) o definovaném objemu. Kapka byla zaznamenána kamerou tak, aby pořízený snímek dosahoval dostatečného kontrastu a ostrosti obrazu.

Snímaný obraz byl převeden do PC, na obrázku byly manuálně vyznačeny tři body na povrchu vytvořené kapky a pomocí Softwaru SEE system 7.0<sup>41</sup> byla jednoznačně vykreslena kružnice opisující nanášenou kapku.

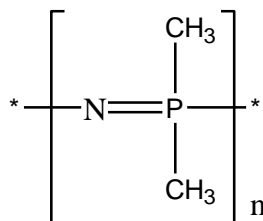


V bodě styku vodní kapky s nanotextilií pak byla určena tečna opsané kružnice a pomocí funkce tangent byl stanoven kontaktní úhel smáčení vodní kapkou



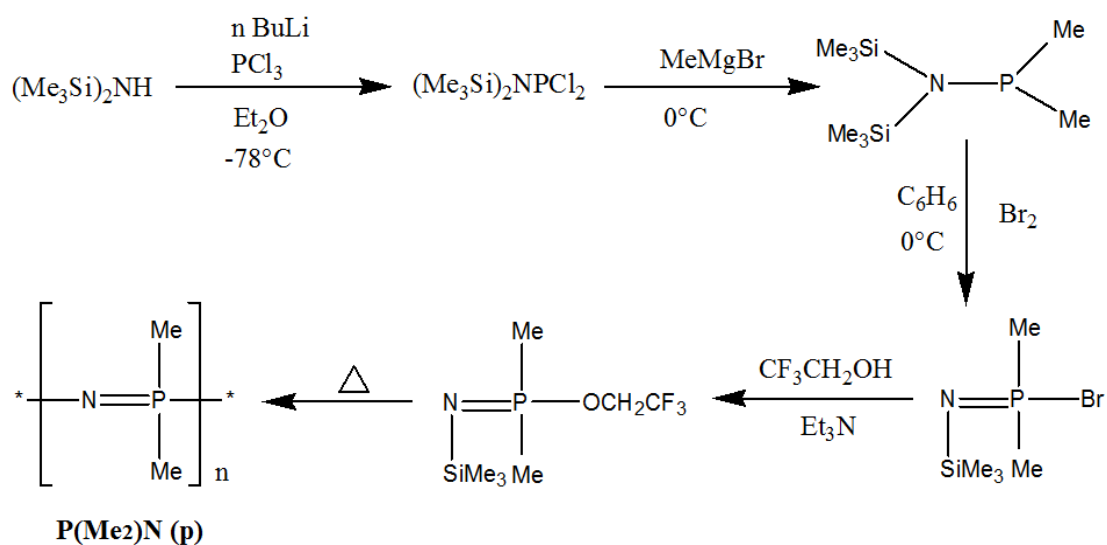
*Obr.6: Schema měření kontaktního úhlu metodou SEE system*

### 3. SYNTÉZA POLY-DIMETHYL FOSFAZENU



Poly-dimethyl fosfazen (dále označován jako **P(Me<sub>2</sub>)N**) byl připraven vícekrokovou syntézou.<sup>42,43</sup> Veškeré reakční kroky byly prováděny v bezvodém prostředí v inertní atmosféře dusíku. Chemické sklo bylo před použitím čištěno ponořením do horkého olea, následnou neutralizací slabým roztokem NaOH a důkladným oplachem destilovanou vodou již bez jakéhokoliv organického rozpouštědla jako je ethanol či aceton.

Uvedené reakční schema přípravy (Obr. 7) uvádí jednotlivé kroky syntézy. Hexamethyldisilazan byl v prvním kroku deprotonován pomocí n-buthyllithia, což umožnilo reakci s chloridem fosforečným za vzniku NP uskupení. Atomy chloru, přítomné na atomu fosforu z původního PCl<sub>3</sub>, byly pomocí Grignardova činidla (MeMgBr) alkylační reakcí substituovány methylovými skupinami. V následujícím kroku byl pomocí bromace převeden stále ještě formálně třívazný atom fosforu na pětivazný, čímž vznikl základ pro charakteristický fosfazenový řetězec obsahující skupinu –N=P–. Atom bromu byl v dalším kroku pomocí nukleofilní substituce vyměněn za skupinu –OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> a vzniklý derivát byl termickou dekompozicí polymerizován na **P(Me<sub>2</sub>)N**.

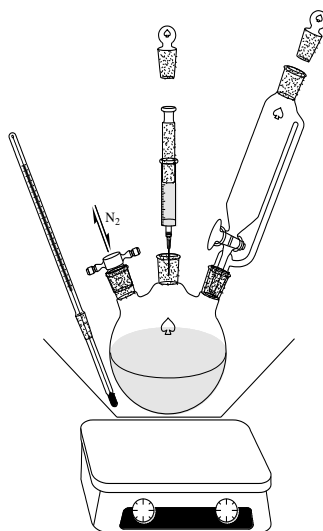
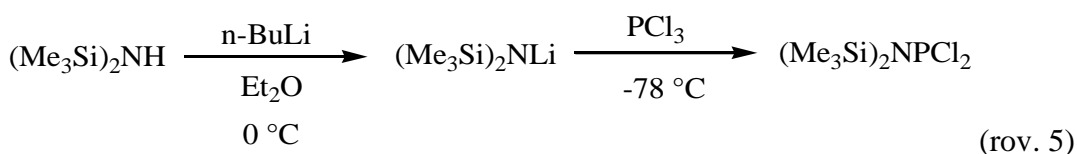


Obr. 7: Schema přípravy  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$

Syntéza  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  byla uskutečněna v rámci zahraniční stáže na SMU Dallas, TX a v současné době jsou další výsledky získané v rámci syntézy součástí připravované publikace. Jednotlivé vzniklé meziproducty nejsou stabilní, nebyly tedy v řadě případů charakterizovány, což značně komplikovalo celý víceetapový proces, který je velice náchylný na přítomnost vody. Bylo tedy věnováno značné úsilí zvládnutí provedení jednotlivých kroků syntézy. V dalším textu budou následující kroky blíže popsány i s uvedením množstvím použitých látek.

## Tvorba P-N vazby

Deprotonace hexamethyldisilazanu následovaná reakcí s chloridem fosforečným (rov. 5) byla provedena v 500 ml trojhrdlé Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem, gumovými septy, sušicí trubicí s CaCl<sub>2</sub> pro odvod inertního plynu (N<sub>2</sub>) a příkápávací nálevkou (Obr.8).



Obr.8: Schema aparatury pro syntézu P(Me<sub>2</sub>)N

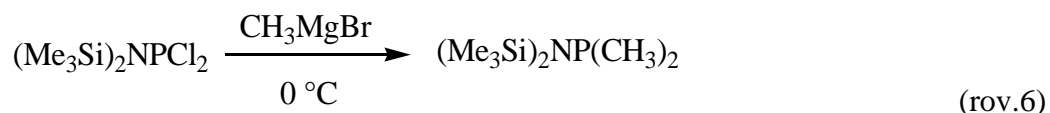
(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH (1,00 mol; 208,5 ml) byl rozpuštěn v Et<sub>2</sub>O (1,0 l) za stálého míchání na magnetické míchačce, vzniklá reakční směs byla chlazená v etanolové lázni s ledem k 0 °C. *n*-BuLi (1,0 ml; 1,6M roztok v hexanu) bylo pomocí injekční stříkačky přes gumové septum pomalu příkápáváno do ochlazené reakční směsi (rychlost příkápávání 1 ml/ 5 min.). Po přidání veškerého deprotonačního činidla (*n*-BuLi) byla směs míchána cca po dobu 1 hodiny až k teplotě laboratoře. Vzniklý produkt (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi nebyl dále nijak analyzován.

Příkápávací nálevka byla dále naplněna PCl<sub>3</sub> (0,99 mol; 87,2 ml) v Et<sub>2</sub>O (30 ml). Reakční směs byla opět ochlazená pomocí chladicí směsi tvořené suchým ledem a isobuta-

nolem na teplotu  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  a roztok  $\text{PCl}_3$  byl velmi pozvolna přikapáván do reakční směsi po dobu cca 1 hodiny. Po přidání veškerého  $\text{PCl}_3$  byla reakční směs ještě po dobu 30 minut chlazena při teplotě  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  za použití ledové lázně a posléze po dobu 1 hodiny míchána za laboratorní teploty. Vzniklý produkt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ , jemně nažloutlé barvy opět nebyl nijak analyzován.

### Methylace pomocí Grignardova činidla

Atomy chloru vázané na meziprojektu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$  byly dále reakcí s Grignardovým činidlem  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  nahrazeny methylovými skupinami (rov.6) následujícím způsobem



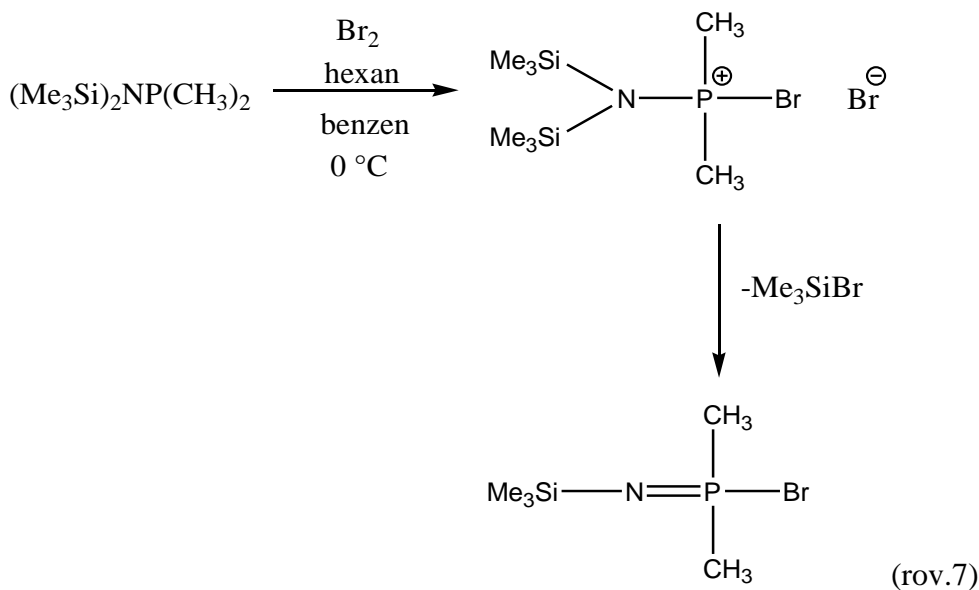
Reakční směs (vycházející z podkapitoly Tvorba PN vazby) obsahující meziprojekt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$  byla chlazena k  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  v ledové lázni a pomocí injekční stříkačky přes gumové septum bylo velmi pomalu přidáno Grignardovo činidlo  $\text{MeMgBr}$  (3M, 2 ml) v roztoku s  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 ml) (po dobu 2 hod.). Po přidání veškerého  $\text{MeMgBr}$  byla reakční směs ještě 3 hodiny míchána za laboratorní teploty.<sup>42</sup> Během této doby se barva reakční směsi změnila z jemně nažloutlé kapaliny na sytě hnědožlutou viskózní kapalinu.

Dále byla reakční směs dekantována a viskózní zbytek byl následně 2x promyt 250 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , v němž se rozpustil pouze produkt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{CH}_3)_2$ . Z již téměř čirého roztoku po promytí bylo za použití olejové vývěvy za sníženého tlaku ( $0.2\text{ mmHg}$ ) a teplotě  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  vydestilován do vymrazovací nádoby  $\text{Et}_2\text{O}$ . V reakční baňce zůstal tedy pouze žádaný produkt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{Me})_2$  v podobě mírně žluté viskózní kapaliny.

Čistota produktu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{Me})_2$  byla potvrzena  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopii, kde se ve spektru objevil pouze jediný signál s chemickým posunem  $22,9\text{ ppm}$ . U připraveného produktu byla rovněž experimentálně pomocí destilace stanovena teplota varu ( $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), která koresponduje s literární hodnotou.<sup>42</sup>

## Tvorba -P=N- vazby

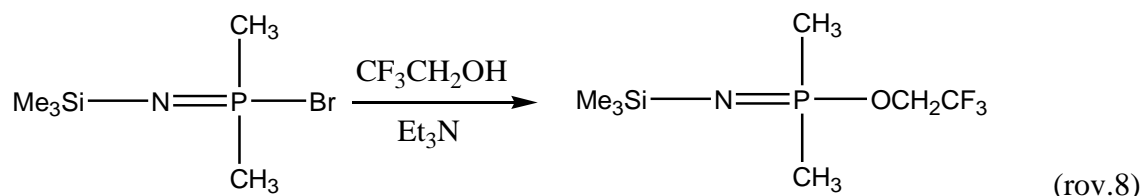
V dosud izolovaném produktu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{Me})_2$  se stále ještě vyskytuje formálně třívazný atom fosforu namísto pro fosfazený typického fosforu pětivazného. Odštěpení skupiny  $\text{Me}_3\text{Si}$ - za pomoci reakce s kapalným bromem došlo k vytvoření násobné vazby mezi zbylými prvky N a P. Schema reakce je uvedeno na rov.7.



Výše izolovaný produkt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPMe}_2$  (50 mmol, 11,1g) byl převeden do dvouhrdlé baňky opatřené magnetickým míchadlem, přívodem inertního dusíku, gumovým septem a přikapávací nálevkou s ekvimolárním množstvím  $\text{Br}_2$  rozpuštěným v benzenu.  $\text{Br}_2$  (2,6 ml) s benzenem (75ml) byl za stálého míchání přikapáván k reakční směsi chlazené k  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí 100ml/1h. Reakční směs byla dále míchána k laboratorní teplotě a dále ještě po dobu 1 h. za teploty laboratoře. Benzen a vedlejší produkt  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  byl z reakční směsi následně odstraněn destilací za sníženého tlaku. Atom bromu přítomný v produktu  $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{Br})\text{Me}_2$  byl dále pomocí substituční reakce převeden na skupinu  $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ .

## Nukleofilní substituce atomů bromu za skupinu $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$

Nukleofilní substituce atomu bromu za skupinu  $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$  je schematicky znázorněna v rov. 8.

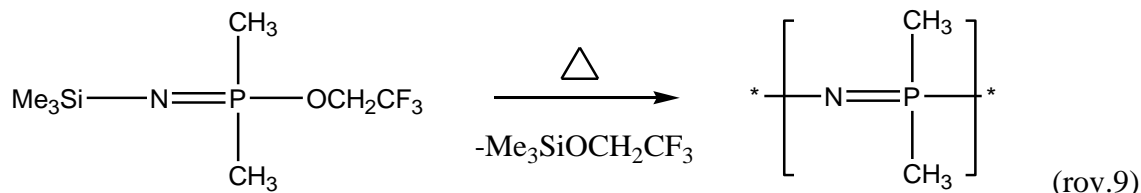


Žlutočervený viskózní  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NP}(\text{Br})\text{Me}_2$  (59,6 g; 262 mmol) připravený v předchozí kapitole byl za minimálního přístupu vzdušné vlhkosti pomocí systému skleněných spojek přemístěn do trojhrdlé baňky s magnetickým míchadlem, gumovým septem a přívodem inertního plynu. Do baňky byl za stálého míchání přilít benzen (400 ml) s  $\text{Et}_3\text{N}$  (42 ml; 300 mmol) a reakční směs byla chlazená k  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Pomocí injekční stříkačky byl přes gumové septum do reakční směsi pomalu vpraven čistý 2,2,2-trifluoroethanol (20,4 ml; 626 mmol) (rychlost přikapávání 20 ml/10 min.). Celá reakční směs byla dále míchána po dobu následujících 24 hodin za laboratorní teploty.

Vedlejší produkt  $\text{Et}_3\text{NHBr}$  vzniklý reakcí  $\text{Et}_3\text{N}$  s uvolněným atomem bromu byl ze směsi odstraněn pomocí filtrace přes křemičitý jíl nasycený do Schlenkovy frity pod dusíkovou atmosférou a přebytečné rozpouštědlo bylo z filtrátu vakuově oddestilováno. Produkt  $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{Me}_2$  byl získán v podobě jemně nažloutlé viskózní kapaliny (36,2 g), jejíž teplota varu byla stanovena na  $49,8\text{ }^\circ\text{C}$ , což koresponduje s literárně uvedenou hodnotou.<sup>42</sup> Získaný produkt byl použit jako monomer pro termickou polymeraci a přípravu  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$ .

## Polymerace

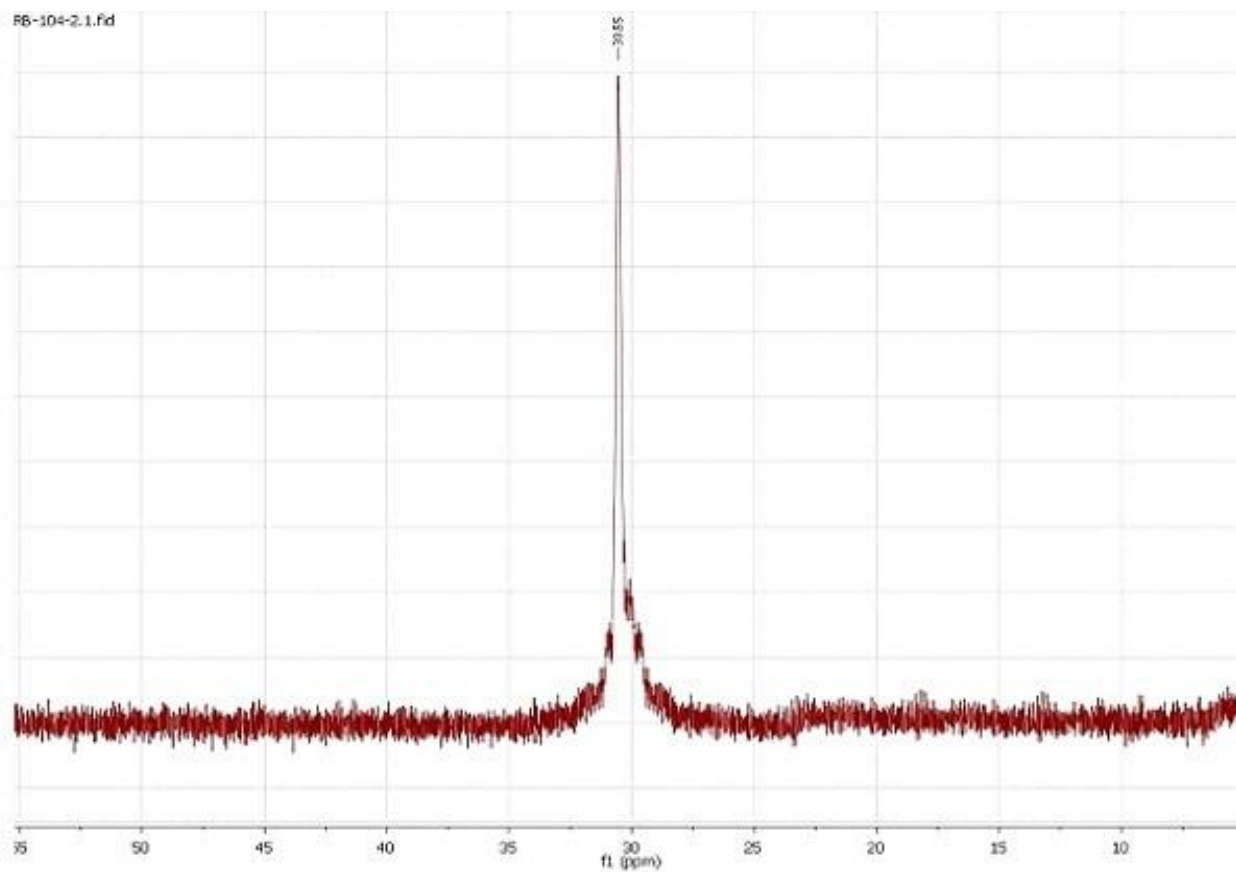
Schema rov. 9 ilustruje poslední krok přípravy  $P(\text{Me}_2)\text{N}$  čímž je termická polymerace  $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{Me}_2$ .



Výše izolovaný  $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{Me}_2$  byl dále zahříván v elektromagnetickém hnízdě v řádně vyčištěné ventilem uzavřené křemenné ampuli (baňce) vyplněné atmosférou dusíku po dobu 42 hodin při teplotě 200 °C. Po vytažení ampule z hnízda byla při chladnutí na stěnách pozorována pevná bílá látka. Vedlejší produkt  $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CF}_3$  byl z ampule odstraněn destilací za použití olejové vývěvy. Vzniklý polymerní produkt byl rozpuštěn v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a vysrážen ve směsi hexan: heptan (2:1). Vysrážený téměř bílý produkt byl ze srážecí směsi oddělen filtrací na Büchnerově nálevce a v podobě bílých shluků byl nejprve sušen proudem procházejícího vzduchu, dále byly vzniklé již poměrně pevné kousky přemístěny do Schlenkovy nádoby a dosušeny za použití olejové vývěvy.

Struktura produktu byla potvrzena stanovením teploty tání (148,31 – 149,52 °C) a pomocí  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie, kde byl přítomen pouze jeden široký signál s chemickým posunem 30,6 ppm (Obr. 9), což jednoznačně charakterizuje polymerní  $(\text{NPMe}_2)_n$  (námi označovaný  $\mathbf{P}(\text{Me}_2)\mathbf{N}$ ).<sup>42</sup>





Obr.9:  $^{31}\text{P}$  NMR spektrum  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$

## 4 ZVLÁKŇOVÁNÍ $P(\text{Me}_2)\text{N}$

Syntetizovaný  $P(\text{Me}_2)\text{N}$  byl použit jako materiál k potenciální tvorbě nanovláken metodou elektrospinning z hrotové elektrody.  $P(\text{Me}_2)\text{N}$  byl rozpuštěn postupně ve všech zvolených rozpouštědlech, současně běžně užívaných při elektrostatickém zvlákňování. Jako vhodná rozpouštědla jak pro zvolené komerční polymery tak pro  $P(\text{Me}_2)\text{N}$  byly vybrány dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), trichlormethan ( $\text{CHCl}_3$ ) a nakonec dále experimentálně využitá rozpouštědla - N,N-dimethylformamid (DMF) a kyselina trifluoroctová (TFA). Připravený zvlákňovaný roztok o konc. 25%, která byla vybrána na základě obdobných experimentů,<sup>44</sup> byl nanesen na vrchol kladné hrotové elektrody v komoře Nanospideru<sup>TM</sup>.

Parametry nastavení Nanospideru<sup>TM</sup> byly nastaveny pro všechny experimenty stejně. Vzdálenost elektrod byla nastavena na 170 mm, napětí mezi elektrodami bylo 40 kV a proud 0,003 mA. Nanovlákná však při těchto parametrech ani z jednoho zvlákňovaného roztoku nevznikala. V případě použití rozpouštědla DMF a TFA byly sice na povrchu kapky nanesené na elektrodu pozorovány Taylorovy kužele, ale k vytažení vlákna směrem ke kolektoru nedošlo. Při zvýšení hodnoty napětí až k 65 kV došlo k náhlému rozstříknutí nanesené kapky všemi směry. Lze tedy konstatovat, že k žádnému elektrospinningu v případě zvlákňování samotného  $P(\text{Me}_2)\text{N}$  nedošlo. Při kontrolovaném velmi pomalém zvyšování napětí by mohlo dojít ke směrovanému elektrosprey, což však nebylo cílem našeho výzkumu, protože pomocí elektrospreyngy se dosud nepodařilo připravit homogenní nanovláknennou vrstvu.

$P(\text{Me}_2)\text{N}$  byl proto využit jako polymerní aditivum k běžně zvlákňovaným komerčním polymerům s cílem ovlivnit hydrofobní vlastnosti připravených nanovláken.

## 5 ZVLÁKŇOVÁNÍ SMĚSI KOMERČNÍ POLYMER – P(Me<sub>2</sub>)N

Vzhledem k faktu, že P(Me<sub>2</sub>)N se nepodařilo samostatně zvláknit (Kap. EXP. 4), byl P(Me<sub>2</sub>)N využit jako polymerní aditivum k běžně zvláknovaným komerčním polymerům (PA6, PS, ASA, SAN) s cílem vytvořit kompozitní nanovláknna a porovnat smáčivost nanovláken tvořených pouze z komerčních polymerů s nanovláknny tvořenými P(Me<sub>2</sub>)N v kombinaci s komerčními polymery.

### 5.1. Příprava zvláknované směsi komerční polymer – P(Me<sub>2</sub>)N

Komerčně dostupný granulát polymeru – PS, PA6 – nebo kopolymeru – ASA nebo SAN byl rozpuštěn v kyselině trifluoroctové (TFA) nebo v dimethylformamidu (DMF) (Tab. 3).

Z polymerního granulátu dodaného Polymer Institutem Brno byl připraven v uvedených rozpouštědlech viskózní roztok o příslušné koncentraci. Navážky jednotlivých granulátů a objemy použitých rozpouštědel jsou uvedeny v Tab. 3. Viskózní roztok byl dále před samotným použitím homogenizován na elektromagnetické míchačce po dobu 10 min.

Připravený roztok byl rozdělen na dvě části, kdy každá z nich byla zvláknována samostatně. První část byla tvořena pouze rozpuštěným granulátem, k druhé části byl přidán P(Me<sub>2</sub>)N. Na základě výsledků obdobného výzkumu<sup>44</sup> byl zvolen přírůstek P(Me<sub>2</sub>)N deset hmotnostních procent vůči čistému polymernímu granulátu (Tab 3). Celá směs byla opět míchána po dobu 10 min. na elektromagnetické míchačce.

Tab.3: Složení zvláknovaných směsí komerční polymer s P(Me<sub>2</sub>)N

Granulát	(g)	Rozpouštědlo	(g)	Koncentrace <sub>(granulát + rozpouštědlo)</sub> (wt %)	P(Me <sub>2</sub> )N (g)
PA6	5	TFA	36,6	12	0,5
PS		DMF		25	
ASA		DMF		25	
SAN		DMF		25	

## 5.2 Zvlákňování směsi komerční polymer – P(Me<sub>2</sub>)N

Připravený homogenní směsný roztok byl nanesen na zvlákňovací trnovou elektrodu (Obr.3) a zvlákňován v elektrostatickém poli se stejnými parametry nastavení Nanospideru<sup>TM</sup> pro všechny zvlákňované polymerní směsi. Vzdálenost elektrod byla nastavena na 170 mm, napětí mezi elektrodami bylo 45 kV a proud 0,001 mA.<sup>44</sup>

Postupně 20 kapek zvlákňované směsi o přibližně stejných objemech bylo pomocí duté skleněné trubičky naneseo na vrchol trnové elektrody a každá kapka byla po dobu 5 min. zvlákňována na nosnou PP fólii pokrývající kolektor Nanospideru<sup>TM</sup>. Mezi jednotlivým nanesením nové vrstvy z další nanesené kapky byly dodržovány nejméně pětiminutové pauzy, které umožnily odpaření zbytků rozpouštědla z již nanesených vláken a nedocházelo tak k narušení vlákněné struktury opětovným rozpouštěním. Vytvořená nanovláknina byla společně s nosnou PP fólií vystřížena z PP role a ponechána po dobu 60 min. při 25 °C na vzduchu, aby došlo k úplnému odpaření použitého rozpouštědla. Připravené vzorky nanovlákněné vrstvy byly dále umístěny do PE sáčků a použity ke stanovení smáčivosti nanovlákněné vrstvy.

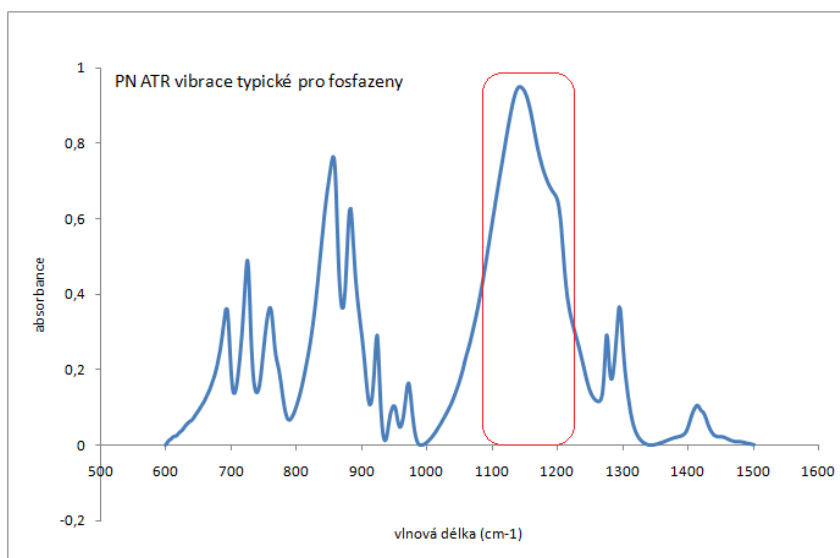
### **III. VÝSLEDKY A DISKUSE**

Vzhledem k faktu, že pokusy o zvláknění čistého **P(Me<sub>2</sub>)N** metodou elektrospinning nebyly úspěšné, byla připravena směsná vlákna tvořená komerčním polymerem/ kopolymerem (PA6, PS, ASA, SAN) dopovaným deseti hmotnostními procenty **P(Me<sub>2</sub>)N**. Složení těchto vláken bylo potvrzeno IČ-ATR spektroskopii a <sup>31</sup>P NMR spektroskopii. U vláken byl dále pomocí SEM sledován vliv přítomnosti **P(Me<sub>2</sub>)N** na celkovou makroskopickou stavbu nanovlákněné vrstvy a na šířku jednotlivých vláken, dále byl pomocí SEE systému studován vliv **P(Me<sub>2</sub>)N** na smáčivost nanovláken vodní kapkou.

# 1 ANALÝZA VLÁKEN

## 1.2 ATR-FTIR analýza

ATR-FTIR analýza byla použita k potvrzení přítomnosti  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  v nanovlákněch. Sledovaný vibrační pás PN skupiny přítomné v  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  je vyznačen v ATR-FTIR spektru měřeném přímo z práškového vzorku  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  červeným obdélníkem (Obr. 10). U  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  byly sledovány vibrace u  $1210\text{ cm}^{-1}$ . Tyto vibrace jsou poté hledány i u ATR spekter měřených se vzorků komerčního polymer s  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$ .



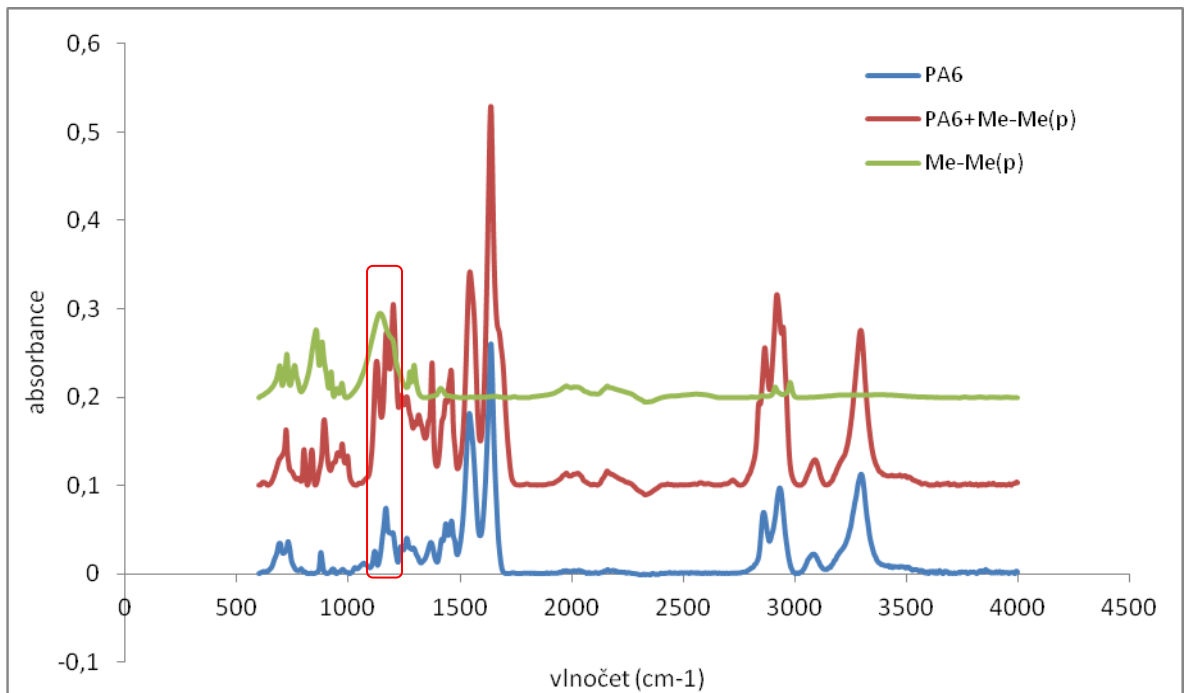
Obr. 10: ATR-FTIR spektrum  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$

Během zvláknování směsi komerčního polymeru s  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  mohlo totiž dojít pouze k zvláknění složky komerčního polymeru a nepatrný zbytek nezvlákněného  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  nemusel být na povrchu trnové elektrody pouhým okem pozorován.

Obrázky 11-14 ukazují ATR spektra jednotlivých měřených systémů. ATR spektrum naměřené z izolovaného  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  (zelená linie) bylo vždy srovnáno s ATR spektry naměřenými z nanovláken tvořených z čistého komerčního polymeru bez přítomnosti  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  (modrá linie) a nanovláken tvořených z kombinace komerčního polymer- $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  (červená linie). Charakteristické vibrace skupiny PN u vzorků obsahující  $\mathbf{P}(\mathbf{Me}_2)\mathbf{N}$  se nacházejí v oblasti  $1210\text{ cm}^{-1}$  a jsou v grafech vyznačeny rámečkem. Ostatním vibracím nebyl příklá-

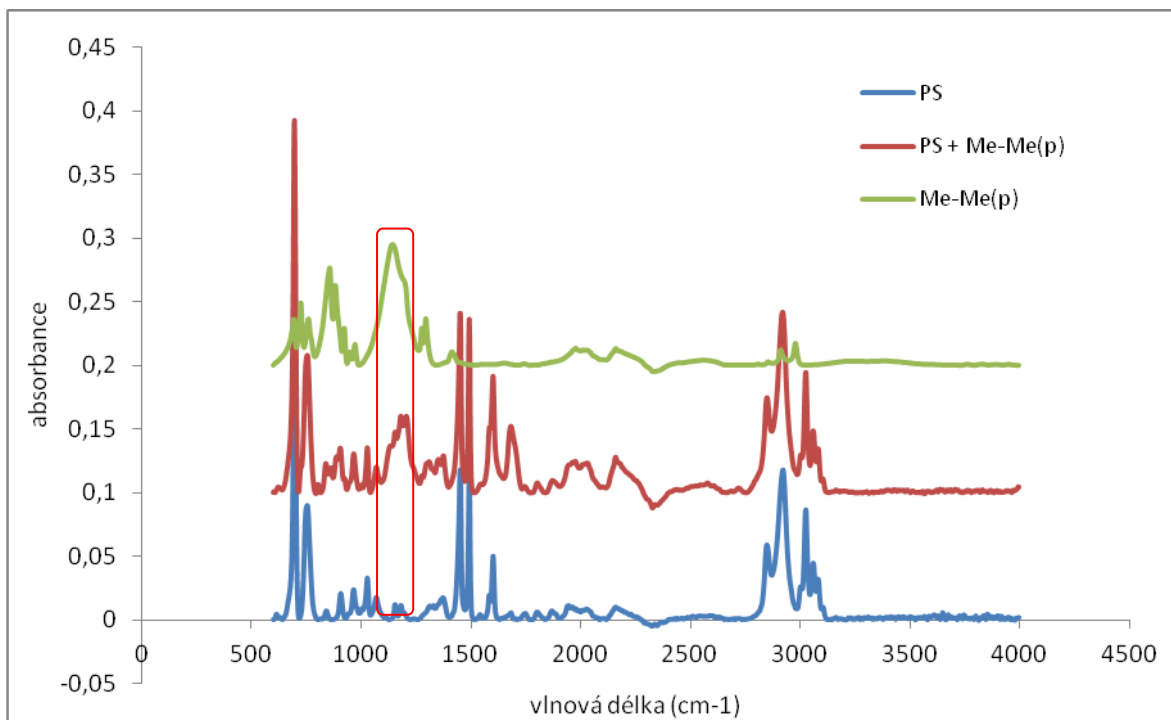
dán větší význam (už z důvodu překryvu jednotlivých vibrací u ATR spekter měřených ze vzorku o složení komerční polymer -  $P(\text{Me}_2\text{N})$ ) a nebyly proto přiřazeny.

Nanovláknenné vzorky byly měřeny přímo z vrstvy sloupnutých nanovláken pomocí pinzety a špachtle stlačených do hromádky, vzorek čistého  $P(\text{Me}_2\text{N})$  byl naměřen přímo z vrstvy nasypného derivátu na měřící desku ATR spektrometru

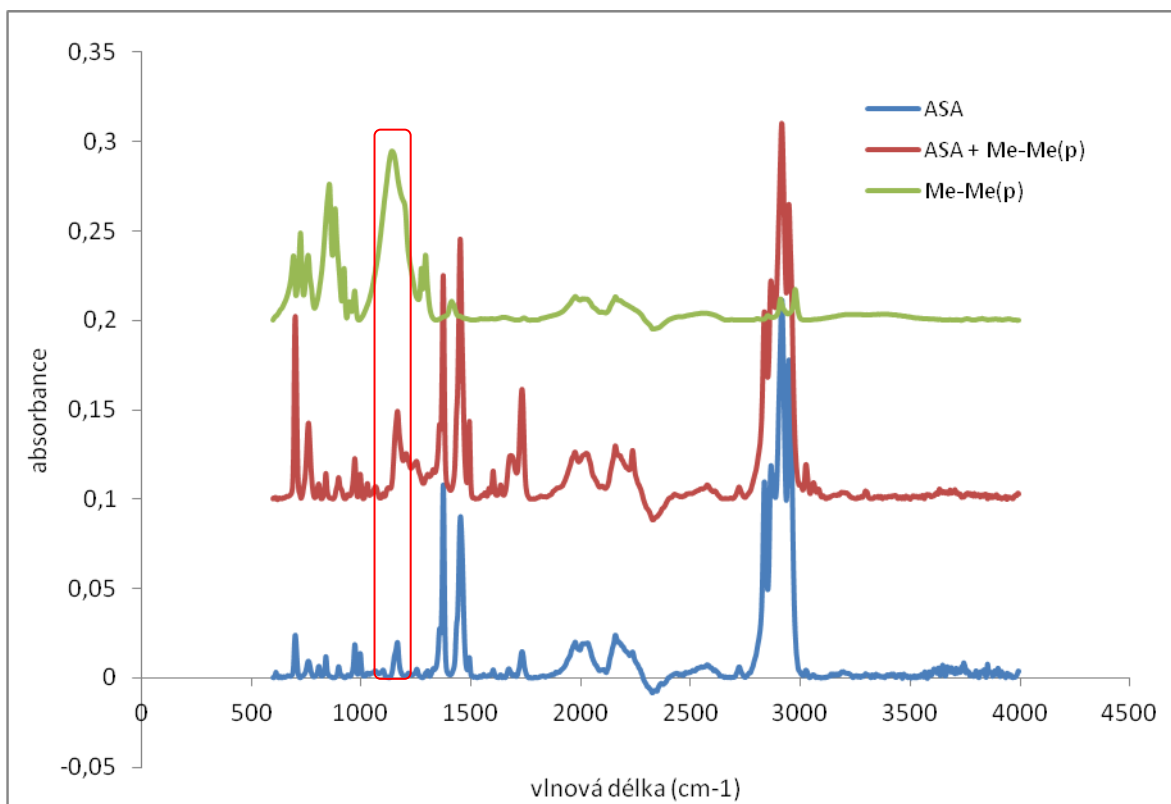


Obr.11: ATR spektra srovnání vzorků s obsahem PA6 a  $P(\text{Me}_2\text{N})$

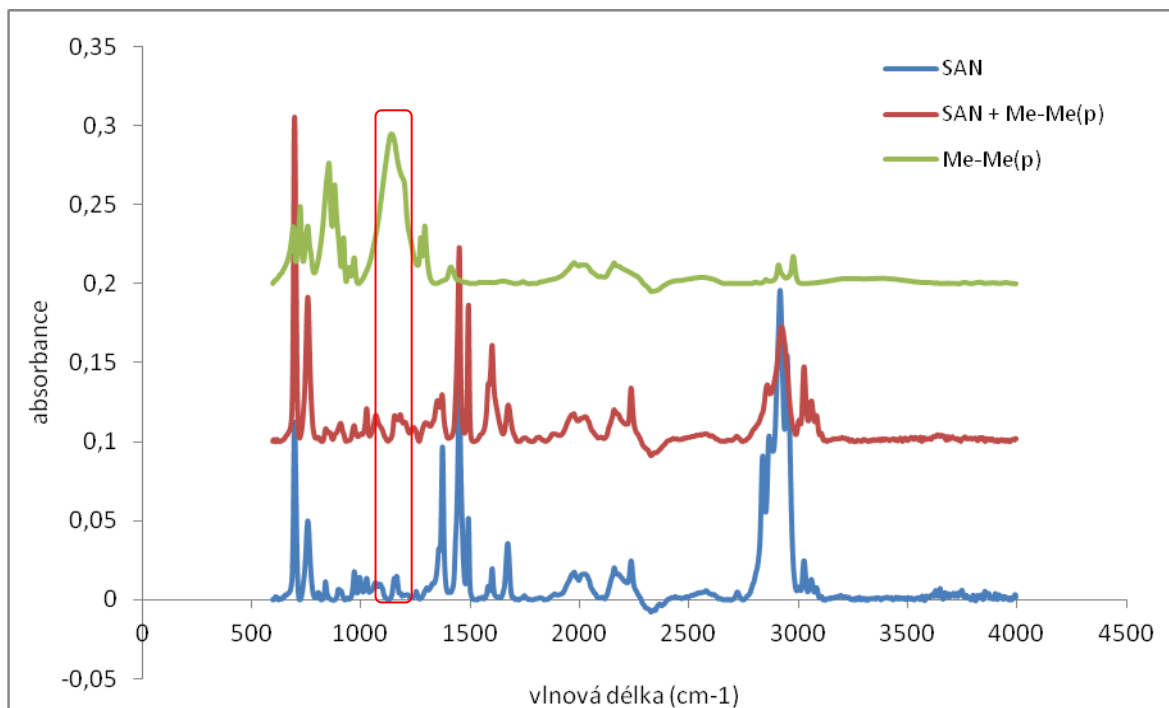




Obr.12: ATR spektra srovnání vzorků s obsahem PS a  $P(\text{Me}_2)\text{N}$



Obr.13: ATR spektra srovnání vzorků s obsahem ASA a  $P(\text{Me}_2)\text{N}$



Obr.14: ATR spektra srovnání vzorků s obsahem SAN a  $P(\text{Me}_2)\text{N}$

Na Obr. 12-14 prezentující ATR spektra vzorků s obsahem PS, ASA a SAN jsou jednoznačně patrné vibrace skupiny PN (vyznačeny obdélníkem), u spektra (Obr 11) naměřeného z vláken s obsahem PA6 nebylo možné jednoznačně určit přítomnost  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$ , protože v oblasti kolem  $1210\text{cm}^{-1}$  jsou přítomny jak vibrace PN skupin z  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$ , tak vibrace polymeru PA6 a tyto vibrační pásy jsou v obrázku překryty.

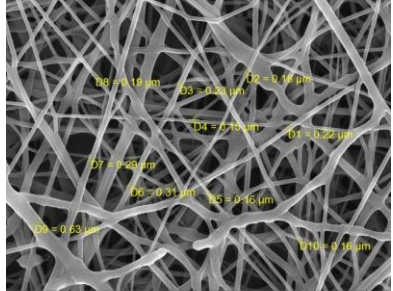
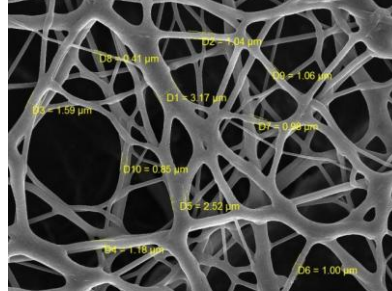
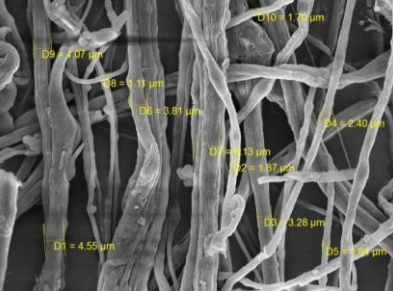
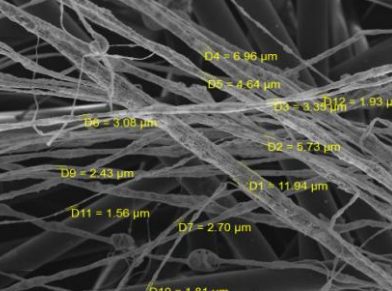
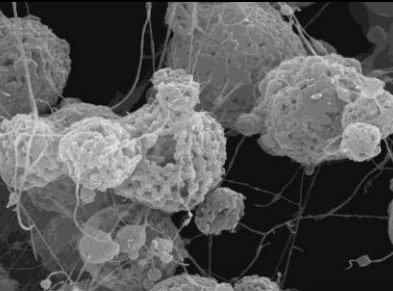
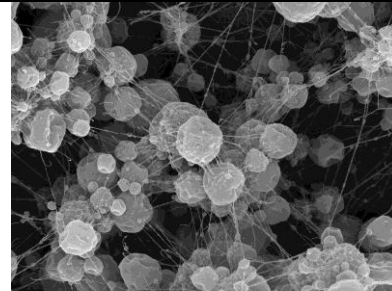
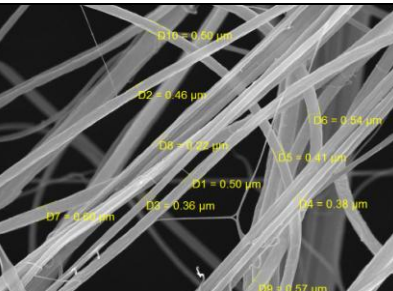
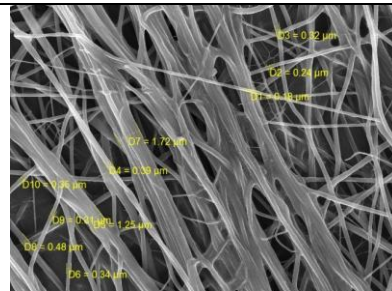
### 1.3 $^{31}\text{P}$ NMR spektroskopie

K potvrzení přítomnosti  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  ve všech typech připravených nanovláken bylo využito rovněž  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie. Vzorek nanovláken byl manuálně seškrábán do NMR kyvety a opětovně rozpuštěn v DMF resp. TFA.  $^{31}\text{P}$  NMR spektra získaná z měření vzorků obsahující komerční polymer s  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  byla vzájemně srovnána s  $^{31}\text{P}$  NMR spektry naměřenými z roztoku čistého  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  v DMF (TFA).  $^{31}\text{P}$  NMR spektra naměřená z rozpuštěných nanovláken byla charakteristická vysokým podílem signál-šum, což však bylo možné očekávat vzhledem ke kvalitě měřených roztoků (tj. nízké koncentraci  $^{31}\text{P}$

atomových jader). Ve všech měřených vzorcích byl pozorován alespoň náznakově široký signál s chemickým posunem 30,5 ppm, který potvrzuje přítomnost **P(Me<sub>2</sub>)N**.

#### **1.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s EDX analyzátozem**

Mikroskopická struktura nanovlákněné vrstvy byla studována metodou SEM (Obr.15). Celková homogenita a průměrná šířka vláken tvořených pouze z organických polymerů (PA6, PS, ASA, SAN) byla srovnávána s vlákny obsahující **P(Me<sub>2</sub>)N** a příslušný organický polymer. Obrázek 15 ukazuje SEM snímky nanovlákněných vrstev (vždy čistý polymer a polymer s **P(Me<sub>2</sub>)N**) i s vyznačenou šířkou vláken (vždy pro 10 vybraných vláken), která byla pro následující srovnání zprůměrována (Tab. 4).

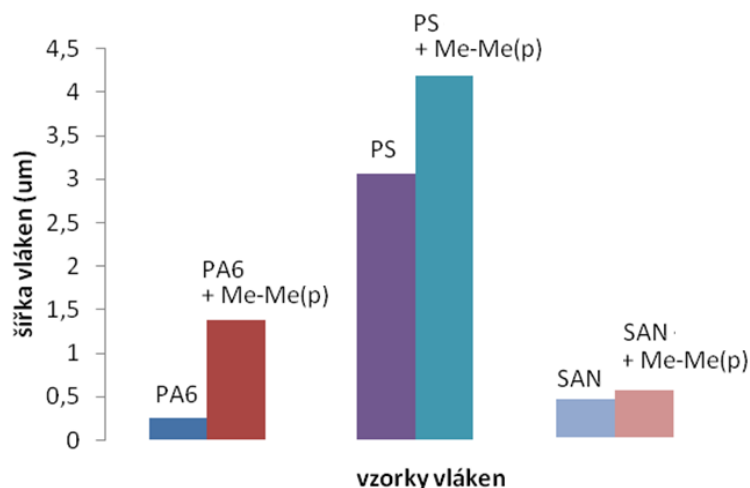
polymer PA6	polymer + P(Me <sub>2</sub> )N PA6 + P(Me <sub>2</sub> )N
 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 4.83 mm MIRA3 TESCAN View field: 18.5 µm Det: InBeam 5 µm SEM MAG: 15.0 kx Date(m/d/y): 09/11/14 Department of Physical Electronics, CEPLANT</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 5.15 mm MIRA3 TESCAN View field: 55.4 µm Det: InBeam 10 µm SEM MAG: 5.00 kx Date(m/d/y): 11/07/14 Department of Physical Electronics, CEPLANT</p>
PS	PS + P(Me <sub>2</sub> )N
 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 4.87 mm MIRA3 TESCAN View field: 92.3 µm Det: InBeam 20 µm SEM MAG: 3.00 kx Date(m/d/y): 11/07/14 Department of Physical Electronics, CEPLANT</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 4.34 mm MIRA3 TESCAN View field: 277 µm Det: InBeam 50 µm SEM MAG: 1.00 kx Date(m/d/y): 09/11/14 Department of Physical Electronics, CEPLANT</p>
ASA	ASA + P(Me <sub>2</sub> )N
 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 4.76 mm MIRA3 TESCAN View field: 5.54 µm Det: InBeam 1 µm SEM MAG: 50.0 kx Date(m/d/y): 09/11/14 Department of Physical Electronics, CEPLANT</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 5.05 mm MIRA3 TESCAN View field: 13.8 µm Det: InBeam 2 µm SEM MAG: 20.0 kx Date(m/d/y): 11/07/14 Department of Physical Electronics, CEPLANT</p>
SAN	SAN + P(Me <sub>2</sub> )N
 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 4.66 mm MIRA3 TESCAN View field: 18.5 µm Det: InBeam 5 µm SEM MAG: 15.0 kx Date(m/d/y): 09/11/14 Department of Physical Electronics, CEPLANT</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 4.87 mm MIRA3 TESCAN View field: 27.7 µm Det: InBeam 5 µm SEM MAG: 10.0 kx Date(m/d/y): 11/07/14 Department of Physical Electronics, CEPLANT</p>

Obr.15: SEM snímky nanotextilií jednotlivých vzorků

Tab.4: Šířka nanovláken a porovnání šířky vláken s a bez P(Me<sub>2</sub>)N

Složení nanovláken	Průměrná šířka vlákna (μ m)	Δ (μ m)
PA6	0,25	+1,13
PA6 + P(Me <sub>2</sub> )N	1,38	
PS	3,06	+1,13
PS + P(Me <sub>2</sub> )N	4,19	
ASA	Elektrosprey (šířka vláken nelze určit)	
ASA + P(Me <sub>2</sub> )N		
SAN	0,45	+0,09
SAN + P(Me <sub>2</sub> )N	0,54	
$\Delta = \text{rozdíl šířky vláken } (\mu\text{m}) = [(\text{šířka vláken z čistého komerčního polymer}) - (\text{šířka vláken z komerčního polymer s P(Me}_2\text{)N})] - \text{vzrůst (+) / pokles (-)}$		

### Srovnání šířky vláken



Obr. 16: Srovnání šířky vláken u jednotlivých vzorků

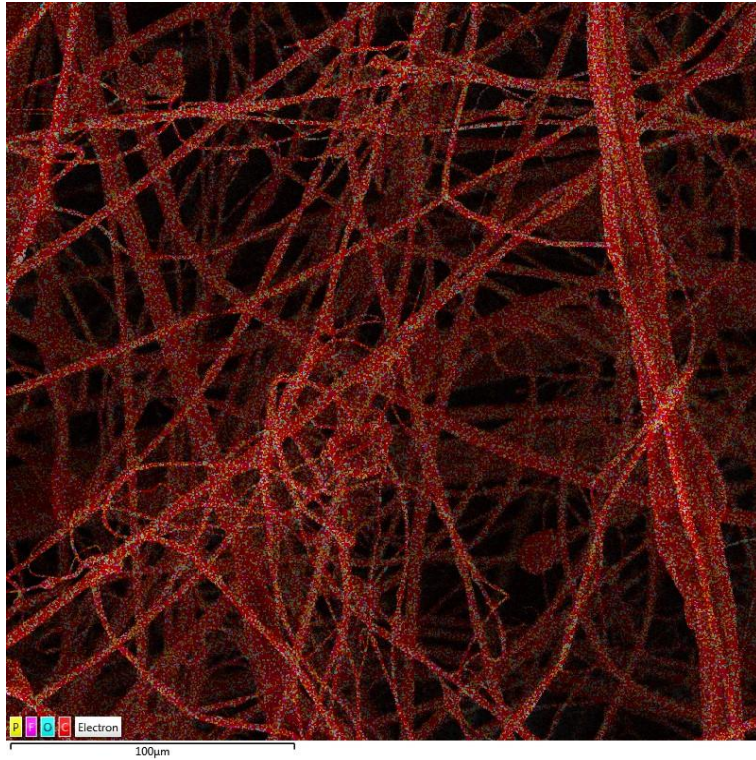
Nanovrstva na bázi PA6, PS, SAN byla tvořena sítí nanovláken, na rozdíl od nanovrstvy na bázi ASA, kdy proces elektrospinningu byl potlačen ve prospěch elektro-sprayingu a namísto vláken byly na SEM snímcích patrné velké kutaté shluky (kapky) polymeru. Tento efekt byl pravděpodobně způsoben chybně zvolenou koncentrací zvlákněvaných směsí a doposud se nepodařilo najít ideální koncentraci (v rámci hledání vhodné koncentrace byly dále zkoušeny koncentrace 20%, 30%). Nanovlákná na bázi PA6 a SAN se z vybraných polymerů jevila jako nejhomogennější. U nanovláken vytvořených z PS (PS + P(Me<sub>2</sub>)N) byla pozorovatelná strukturovanost vláken a nanovlákná se po procesu zvláknění smotávala do silnějších provazců.

Přídavek  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  ovlivňoval rovněž šířku vláken. Vlákná obsahující  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  byla průměrně širší než vlákna tvořená pouze z čistého polymeru (PA6, PS, ASA, SAN) (Tab.4). Šířka vláken vzrosta u vláken obsahujících PA6 či PS o 1,13  $\mu\text{m}$  a u vláken obsahujících SAN o 0,09  $\mu\text{m}$ . U vláken tvořených z ASA nebylo díky nehomogenitě vláken a vysokému obsahu kapek z elektropraye možné rozdíly šířky vláken určit. Nárůst šířky vlákná si lze vysvětlit procesem vzniku vláken, kdy majoritní polymer strhává s sebou další složky směsi, které se poté projeví v nárůstu šířky vlákna. Srovnání šířky vláken je graficky znázorněno na Obr. 16.

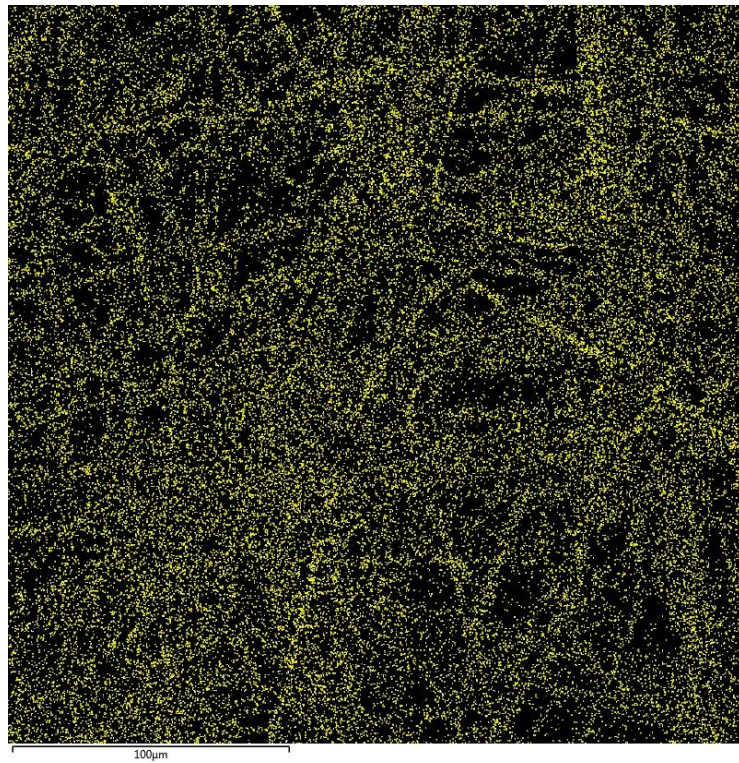
U nanovláken s obsahem  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  byla rovněž ověřena přítomnost atomů fosforu metodou XPS. Tab. 5 prezentuje hmotnostní zastoupení vybraných prvků ve vzorcích (prezentovány jsou výsledky vláken s obsahem  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$ ). Přesto, že metoda EDX je při analýze prvků s nižší atomovou hmotností (např. fosforové atomy z  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$ ) zatížena významnou chybou a tedy hmotnostní procenta zastoupení fosforu ve vzorku přímo neodpovídají složení původně zvlákňované směsi, lze na základě výsledků jednoznačně potvrdit přítomnost fosforu pocházejícího z  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  aditiva ve vláknech. Obr. 17, 18 prezentují výsledek z EDX analýzy provedené na vláknech o složení PA6 +  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$ , kdy každému prvku byla manuálně přiřazena barva (fosfor – žlutá, fluor – fialová, kyslík – modrá, uhlík – červená) a u vybraného SEM snímku byla provedena mapová EDX analýza. Obr. 17 prezentuje výsledek mapové analýzy všech majoritně zastoupených prvků (P, C, O, F) a na Obr. 18 je prezentováno pouze hmotnostní zastoupení atomů fosforu (žlutá barva). Z Obr. 18 je rovněž patrné, že signály fosforu relativně homogenně kopírují strukturu nanovlákněné textilie, což znamená, že  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  aditivum je relativně homogenně dispergováno v polymerních vláknech vzniklých elektrostatickým zvlákňováním. Obdobné výsledky byly získány i u zbylých vzorků nanovláken o složení PS +  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$ , ASA +  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  a SAN +  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$ .

Tab.5: EDX analýza - hmotnostní zastoupení vybraných prvků ve vláknech

prvek hm%	Hmotnostní zastoupení vybraných prvků ve vláknech			
	PA6 + $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$	PS + $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$	ASA + $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$	SAN + $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$
C	88,8	91,8	89,1	91,3
O	7,43	4,9	6,31	3,65
P	1,5	0,91	1,27	1,39
F	2,26	1,98	1,73	2,19



*Obr.17: EDX - PA6 + P(Me<sub>2</sub>)N - P, C, F, O*



*Obr.18: EDX - PA6 + P(Me<sub>2</sub>)N - P*

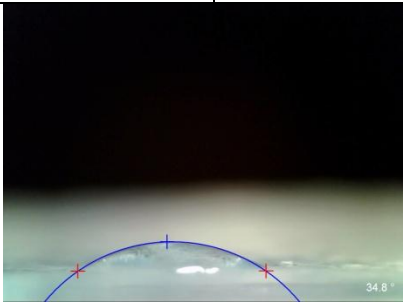
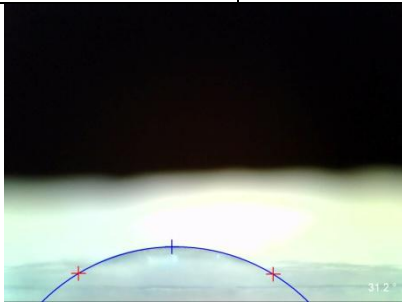
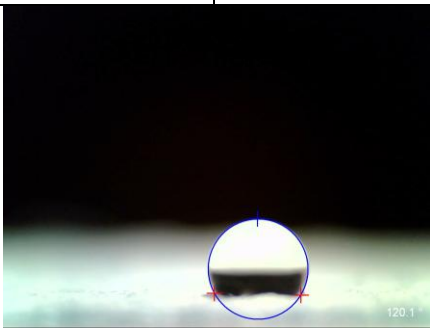

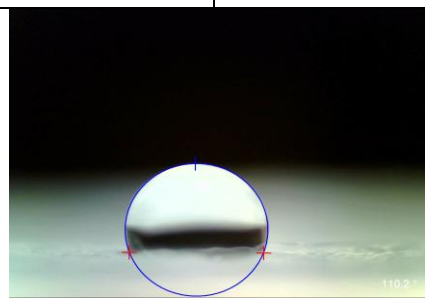
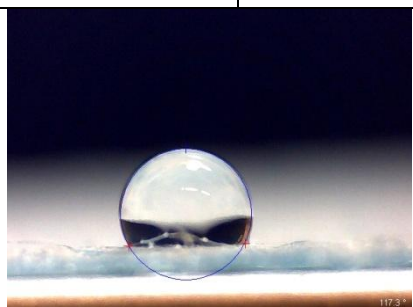
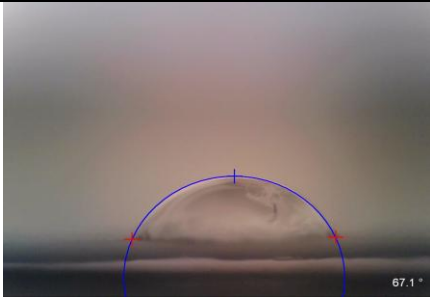

## 1.5 SEE systém analýza kontaktního úhlu smáčení vodní kapkou

Chování nanovlákněné vrstvy při styku s vodní kapkou byla sledována pomocí kontaktního úhlu smáčení měřeného pomocí SEE systému na základě normy “Adhesives – Wettability – Determination by measurement of contact angle and surface free energy of solid),<sup>45</sup> která sice není určena přímo ke sledování smáčivosti nanomateriálů, ale vzhledem k absenci normy vztahující se na nanovlákněné materiály tohoto typu, byla tato norma položena za standard pro tento výzkum.

U vytvořených nanovlákněných vrstev byly sledovány kontaktní úhly smáčivosti vodní kapkou, vzájemně byly srovnány kontaktní úhly smáčivosti nanotextilií tvořených ze stejných komerčních polymerů (PA6, PS, ASA resp. SAN) a to vždy bez a s přídavkem **P(Me<sub>2</sub>)N**.

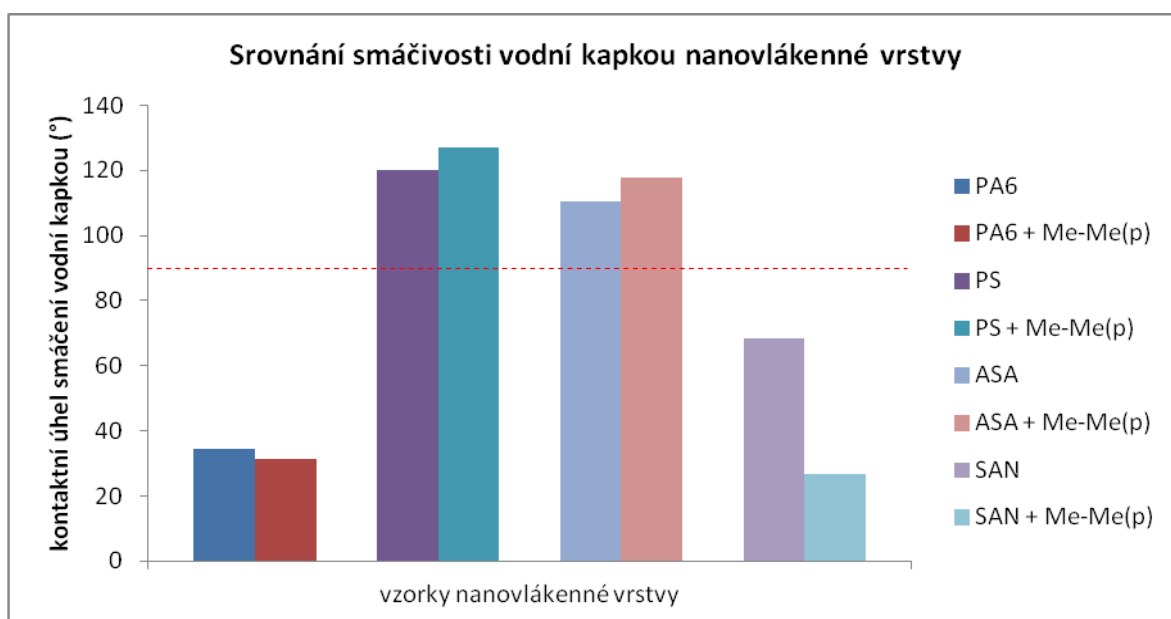
Na podložní posuvný stolek před čočku CCD kamery, připojené pomocí USB portu k počítači, byla umístěna nanovrstva nanosená na podpůrné PP folii. Pomocí mikropipety byly manuálně kapány kapky destilované vody o objemu 2  $\mu$ l na povrch nanotextilie (Obr. 6). V bodě styku vodní kapky s nanotextilií byla určena tečna opsané kružnice kápnuté kapky a pomocí funkce tangent byl stanoven kontaktní úhel smáčení vodní kapkou (Obr. 5). Z jednotlivých deseti měření provedených na jednom typu vzorku byl stanoven aritmetický průměr hodnot kontaktního úhlu, výsledky průměrných hodnot kontaktních úhlů i ukázkové snímky z jednotlivých měření jsou uvedeny v Obr. 19.



polymer	průměr CA	polymer	průměr CA
PA6	34,5°	PA6 + P(Me2)N	31,3°
			
PS	119,9°	PS + P(Me2)N	126,9°
			
ASA	110,3°	ASA + P(Me2)N	117,8°
			
SAN	68,3°	SAN + P(Me2)N	26,6°
			

Obr.19: Kontaktní úhly smáčivosti vodní kapkou jednotlivých vzorků

Z hodnot kontaktních úhlů lze uvažovat na vliv přítomnosti  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  v nanovláčkách. Z grafu na Obr. 20 je patrné, že přidavek  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  do materiálů PA6 a SAN, které se jeví jako hydrofobní (= kontaktní úhly smáčivosti vodní kapkou jsou menší než  $90^\circ$ ) snižuje hydrofilitu materiálu. Přídavek  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  do původně hydrofobních polymerů PS, ASA (tj. polymerů jejichž kontaktní úhly smáčivosti vodní kapkou jsou vyšší než  $90^\circ$ ) zvyšuje jejich hydrofobicitu.



Obr.20: Srovnání kontaktních úhlů smáčivosti vodní kapkou u jednotlivých vzorků

Rovněž je vhodné zde zmínit vliv samotné nano struktury na hydrofobní chování celého povrchu, kdy nanovláčka vykazuje samy o sobě hydrofobnější chování než hladký povrch ze stejného materiálu. Budeme-li však uvažovat pouze vliv  $\text{P}(\text{Me}_2)\text{N}$  v rámci dvou nanovláčkových vrstev, můžeme vyšší hydrofobicitu nanovláčkové vrstvy vůči hladké vrstvě opomenout a tato práce se tomuto problému nevěnuje.

## ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byla vypracována teoretická část zabývající se chemií fosfazenů, elektrostatickým zvlákňováním a metodami analýz připravených nanovrstev. V rámci experimentální části této práce byl připraven polymerní **P(Me<sub>2</sub>)N**. Byly učiněny pokusy o přípravu nanovláken čistě na bázi fosfazenového **P(Me<sub>2</sub>)N** derivátu. Vzhledem k opakovaným neúspěšným pokusům byl zvolený **P(Me<sub>2</sub>)N** využit jako aditivum do běžných komerčních polymerů (PA6, PS) a kopolymerů (ASA, SAN) s cílem zjistit, zda toto aditivum dokáže ovlivnit vlastnosti celé nanotextilie. V rámci experimentální části bylo připraveno celkem 8 vzorků nanovlákných textilií. U všech připravených nanotextilií byla sledována homogenita vlákně vrstvy, šířka vláken a smáčivost vodní kapkou.

Bylo zjištěno, že **P(Me<sub>2</sub>)N** je schopen ovlivnit hydrofobní chování nanovrstvy, ale majoritní roli pro konečnou povahu polymerní nanotextilie hraje nosný komerční polymer. V případě původně hydrofilního komerčního polymeru/kopolymeru (PS, ASA) celková hydrofobicita nanovrstvy s **P(Me<sub>2</sub>)N** aditivem ještě klesá a nanovrstva se stává hydrofilnější. V případě původně hydrofobního komerčního polymeru (PA6, SAN) však přídavek **P(Me<sub>2</sub>)N** způsobuje nárůst hydrofobicity.

Z výše zmíněných vlastností lze jen těžko usuzovat na konkrétní praktické využití připravených nanovrstev. Samotný fakt, že lze tvořit nanovlákně textilie z běžných komerčních polymerů a modifikovat jejich vlastnosti pomocí vmíchaného aditiva, lze považovat za přínosný. Tohoto faktu lze využít i při přípravě jiných fosfazenových derivátů s rozličnými funkčními skupinami, které by dle svých funkčních skupin mohly ovlivnit různé vlastnosti nanovlákných vrstev.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. GALAMBOŠOVÁ, Ilona. *Studium syntézy  $PCl_5 + NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4$  v závislosti na poměru reakčních komponent, použitých rozpouštědlech a reakční době*. Brno, 1992. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce RNDr. A. Mareček, CSc.
2. KOČÍ VOZNICOVÁ, Radka. *Syntéza a charakterizace nových fosfazenových derivátů*. Brno, 2009. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie. Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
3. ALBERTI, Milan. *K chemii amidohalogeno-cyklo-trifosfazenů*. Brno, 1983. Diplomová práce. Univerzita J. E. Purkyně (Masarykova univerzita), Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. K. Dostál, CSc.
4. LIEBIG, J a F WÖHLER. Nachtrag der Redaction. *Annalen der Pharmacie*. 1834, **11**(2), 139-150. DOI: 10.1002/jlac.18340110203. ISSN 03655490. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jlac.18340110203>
5. FINCHAM, John K., Michael B. HURSTHOUSE, Rodney KEAT, Harold G. PARKES, David S. RYCROFT, Leyl[acaron] S. SHAW a Robert A. SHAW. SYNTHETIC NMR SPECTROSCOPIC AND X-RAY CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES ON PHOSPHAZENYL CYCLOPHOSPHAZENES. *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements*. 1986, **28**(1-2), 175-183. DOI: 10.1080/03086648608072807. ISSN 0308-664x. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03086648608072807>
6. FINCHAM, John K., Michael B. HURSTHOUSE, Harold G. PARKES, Leylâ S. SHAW (NÉE GÖZEN) a Robert A. SHAW. Synthesis, n.m.r. spectra, and X-ray crystal structure of 2-trans-4-diamino-2,4,6,6-tetra-n-propoxycyclotriphosphazatriene. The first example of a geminal to trans-nongeminal amino-group migration in phosphazene chemistry. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, (5), 252-254. DOI: 10.1039/C39850000252. ISSN 0022-4936. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C39850000252>
7. ALLCOCK, Harry R., Robert J. RITCHIE a Paul J. HARRIS. Synthesis of Alkylphosphazene High Polymers via the Polymerization of Monoalkylpentachlorocyclotriphosphazenes. *Macromolecules*. 1980, **13**(6), 1332-1338. DOI: 10.1021/ma60078a002. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma60078a002>
8. WISIAN-NEILSON, Patty, Guo-Feng XU a Tao WANG. Fluorinated Polyphosphazenes Derived from Poly(methylphenylphosphazene) and Fluorinated Aldehydes and Ketones. *Macromolecules*. 1995, **28**(25), 8657-8661. DOI: 10.1021/ma00129a026. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00129a026>
9. WISIAN-NEILSON, Patty, H. R. ALLCOCK a Kenneth J. WYNNE. *Inorganic and organometallic polymers II: advanced materials and intermediates : developed from a symposium sponsored by the Division of Polymer Chemistry, Inc., at the 205th National Meeting of the American Chemical Society, Denver, Colorado, March 28-April 2, 1993*. 1. Washington, DC: ACS, 1994. ISBN 0841230366.
10. DE JAEGER, R. Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 1998, **23**(2), 179-276. DOI: 10.1016/S0079-6700(97)00027-0. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670097000270>
11. STUHLÍK, Petr. *Polymery jako konstrukční materiály*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce Doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.
12. GABRHELÍKOVÁ, Kateřina. *Využití kompatibilizátorů pro styrenové kompozity*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Zuzana Dujková.
13. COOLEY, JOHN F. CHARLES S FARQUHAR; AMBROSE EASTMAN . *Apparatus for electrically dispersing fluids*. US. 692631. Uděleno 4. 2.1902. Zapsáno 4. 2.1902. Dostupné také z:

- <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=692631A&KC=A&FT=D>
14. RENEKER, Darrell H a Iksoo CHUN. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*. 1996, **7**(3), 216-223. DOI: 10.1088/0957-4484/7/3/009. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/7/i=3/a=009?key=crossref.b62a3c509c723c5a2561f1e345fc1706>
  15. RAMAKRISHNA, Seeram. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Hackensack, NJ: World Scientific, c2005. ISBN 9812564543.
  16. FORMHALS, Anton a Richard SCHREIBER GASTELL. *Process and apparatus for preparing artificial threads*. US. 1975504. Přihlášeno 5.12.1930. Uděleno 2.9.1934. Zapsáno 2.9.1934. Dostupné také z: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US34882148&recNum=1&maxRec=&office=&prevFilter=&sortOption=&queryString=&tab=NationalBiblio>
  17. SIMONS, HAROLD L. KENDALL & CO. *Process and apparatus for producing patterned non-woven fabrics*. US. 3280229. Uděleno 18.10.1966. Zapsáno 18.10.1966. Dostupné také z: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=3280229A&KC=A&FT=D>
  18. BAUMGARTEN, Peter K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1971, **36**(1), 71-79. DOI: 10.1016/0021-9797(71)90241-4. ISSN 00219797. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979771902414>
  19. HAYATI, I, A BAILEY a Th.F TADROS. Investigations into the mechanism of electrohydrodynamic spraying of liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987, **117**(1), 222-230. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90186-X. ISSN 00219797. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002197978790186X>
  20. JIRSÁK, Oldřich, Filip SANETRŇÍK, David LUKÁŠ, Václav KOTEK, Lenka MARTINOVÁ a Jiří CHALOUPEK. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI, LIBEREC. *Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákněním a zařízení k provádění způsobu*. CZ. 294274. Uděleno 10.11.2004. Zapsáno 10.11.2004. Dostupné také z: [https://isdv.upv.cz/webapp/webapp.pts.det?xprim=464826&lan=cs&s\\_majs=&s\\_puvo=&s\\_naze=&s\\_annot=](https://isdv.upv.cz/webapp/webapp.pts.det?xprim=464826&lan=cs&s_majs=&s_puvo=&s_naze=&s_annot=)
  21. REIL, Jakub. *Návrh marketingové strategie nanotextilií*. Liberec, 2010. Bakalářská práce. Technická universita v Liberci, Fakulta textilní. Vedoucí práce Doc. Ing. Eliška Chrpová, CSc.
  22. VARABHAS, J.S., G.G. CHASE a D.H. RENEKER. Electrospun nanofibers from a porous hollow tube. *Polymer*. 2008, **49**(19), 4226-4229. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.07.043. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108006484>
  23. EL-NEWEHY, Mohamed H., Salem S. AL-DEYAB, El-Refai KENAWY a Ahmed ABDEL-MEGEED. Nanospider Technology for the Production of Nylon-6 Nanofibers for Biomedical Applications. *Journal of Nanomaterials*. 2011, **2011**, 1-8. DOI: 10.1155/2011/626589. ISSN 1687-4110. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2011/626589/>
  24. BAJI, Avinash, Yiu-Wing MAI, Shing-Chung WONG, Mojtaba ABTAHI a Pei CHEN. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*. 2010, **70**(5), 703-718. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.01.010. ISSN 02663538. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353810000229>
  25. NECHANSKÁ, Gabriela. *Vzduchové filtry vysavačů*. Liberec, 2010. Diplomová práce. Technická universita v Liberci, Fakulta textilní. Vedoucí práce Ing. Jiří Chvojka.
  26. DOSHI, Jayesh a Darrell H. RENEKER. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*. 1995, **35**(2-3), 151-160. DOI: 10.1016/0304-3886(95)00041-8. ISSN 03043886. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304388695000418>
  27. LUO, C.J., M. NANGREJO a M. EDIRISINGHE. A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning. *Polymer*. 2010, **51**(7), 1654-1662. DOI:

- 10.1016/j.polymer.2010.01.031. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386110000601>
28. SUBBIAH, Thandavamoorthy, G. S. BHAT, R. W. TOCK, S. PARAMESWARAN a S. S. RAMKUMAR. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005, **96**(2), 557-569. DOI: 10.1002/app.21481. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.21481>
29. HEIKKILÄ, Pirjo a Ali HARLIN. Parameter study of electrospinning of polyamide-6. *European Polymer Journal* [online]. 2008, **44**(10), 3067-3079 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.032. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305708003005>
30. LEE, K.H., H.Y. KIM, M.S. KHIL, Y.M. RA a D.R. LEE. Characterization of nano-structured poly( $\epsilon$ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer*. 2003, **44**(4), 1287-1294. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00820-0. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386102008200>
31. MCKEE, Matthew G., Casey L. ELKINS a Timothy E. LONG. Influence of self-complementary hydrogen bonding on solution rheology/electrospinning relationships. *Polymer*. 2004, **45**(26), 8705-8715. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.049. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104010316>
32. ZONG, Xinhua, Kwangsok KIM, Dufei FANG, Shaofeng RAN, Benjamin S HSIAO a Benjamin CHU. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*. 2002, **43**(16), 4403-4412. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00275-6. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386102002756>
33. Oblasti aplikací. *Elmarco* [online]. Elmarco.cz © 2004- 2014 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/aplikace/aplikace/>
34. POKROČILÉ PRAKTIKUM Z LABORATORNÍ TECHNIKY – MC240C25. *Schlenkovské techniky – I.* [online]. Univerzita Karlova [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/anorchem/LabTech/2/2.pdf>
35. Mira 3 ML. *Tescan* [online]. TESCAN ORSAY HOLDING, a.s., 2016 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.tescan.com/cz/produkty/mira-feg-sem/mira3-lm>
36. *ImageJ* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://imagej.nih.gov/ij/>
37. Free Software-Aztec2.1G. *Joasoftwareservices* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: [http://joasoftwareservices.com/aztec\\_2\\_1g/](http://joasoftwareservices.com/aztec_2_1g/)
38. BRUNKER CORPORATION. *Infrared and Raman Spectroscopy Software* [online]. 2016 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/service/support-upgrades/software-downloads/infrared-and-raman-spectroscopy-software-download.html>
39. *Nuclear Magnetic Resonance (NMR)* [online]. Bruker corporation, 2016 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/mr/nmr.html>
40. *Advex Instruments - See system* [online]. Advex Instruments, s. r. o., 2008 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.advex-instruments.cz>
41. ŻENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. International OCSCO World Press, 2007, **2007**(Vol. 24, nr 1), 137-145.
42. NEILSON, Robert H. a Patty J. WISIAN-NEILSON. *Polyphosphazene compounds and method of preparation*. US. 4523009. Uděleno 11. 6. 1985. Zapsáno 11.6. 1985. Dostupné také z: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4523009A&KC=A&FT=D>
43. GALLAZZI, M. C., E. MONTONERI, P. SAVARINO, F. BIANCHI a L. DI LANDRO. Polydimethyl phosphazene as a material for new organo-inorganic separation membranes. *Journal of Materials Science Letters* [online]. 1993, **12**(6), 436-438 [cit. 2016-04-23]. DOI: 10.1007/BF00609177. ISSN 02618028. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00609177>

44. BAČOVSKÁ, Radka, Patty WISIAN-NEILSON, Milan ALBERTI, Jiří PŘÍHODA, Lucie ZÁRYBNICKÁ a Zbyněk VORÁČ. *Phenyl-methyl phosphazene derivatives for preparation and modification of hydrophobic properties of polymeric nonwoven textiles*. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.12.013. ISBN 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.12.013. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514815300857>
45. ČSN EN 828. *ČSN EN 828: Adhesives – Wettability – Determination by measurement of contact angle and surface free energy of solid surface*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA6	Polyamid 6
PS	Polystyren.
ASA	Akrylo-styren-akrylát
SAN	Styren-akrylonitril
Et <sub>3</sub> N	Ethylen triamin
DMF	Dimethylformamid
TFA	Kyselina trifluoroctová
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
SEE systém	Přístroj k měření kontaktního úhlu
ATR-FTIR	Fourierovou transformací upravené infračervené spektrum
IČ	Infračervená spektroskopie
<sup>31</sup> P NMR	Nukleární magnetická rezonance atomů fosforu
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
EDX	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie



## SEZNAM OBRÁZKŮ

*Obr.1: hexachloro-cyklo-trifosfazen,  $P_3N_3Cl_6$*

*Obr.2: Izomerie  $P_3N_3Cl_6$*

*Obr. 3: Schema přístroje Nanospider™*

*Obr.4: Schlenkovy nádoby*

*Obr.5: Schema kapky na smáčivém a nesmáčivém povrchu*

*Obr.6: Schema měření kontaktního úhlu metodou SEE system*

*Obr. 7: Schema přípravy  $P(Me_2)N$*

*Obr.8: Schema aparatury pro syntézu  $P(Me_2)N$*

*Obr.9:  $^{31}P$  NMR spektrum  $P(Me_2)N$*

*Obr. 10: ATR-FTIR spektrum  $P(Me_2)N$*

*Obr.11: ATR spektra srovnání vzorků s obsahem PA6 a  $P(Me_2)N$*

*Obr.12: ATR spektra srovnání vzorků s obsahem PS a  $P(Me_2)N$*

*Obr.13: ATR spektra srovnání vzorků s obsahem ASA a  $P(Me_2)N$*

*Obr.14: ATR spektra srovnání vzorků s obsahem SAN a  $P(Me_2)N$*

*Obr.15: SEM snímky nanotextilií jednotlivých vzorků*

*Obr.16: Srovnání šířky vláken u jednotlivých vzorků*

*Obr.17: EDX - PA6 +  $P(Me_2)N$  – P, C, F, O*

*Obr.18: EDX - PA6 +  $P(Me_2)N$  - P*

*Obr.19: Kontaktní úhly smáčivosti vodní kapkou jednotlivých vzorků*

*Obr.20: Srovnání kontaktních úhlů smáčivosti vodní kapkou u jednotlivých vzorků*

*Obr.21: Ukázka aparatury k syntéze  $P(Me_2)N$*

*Obr.22: Nanovlákna na PP fólii*

## **SEZNAM TABULEK**

*Tab.1: Charakteristika zvlákňovaných polymerních materiálů*

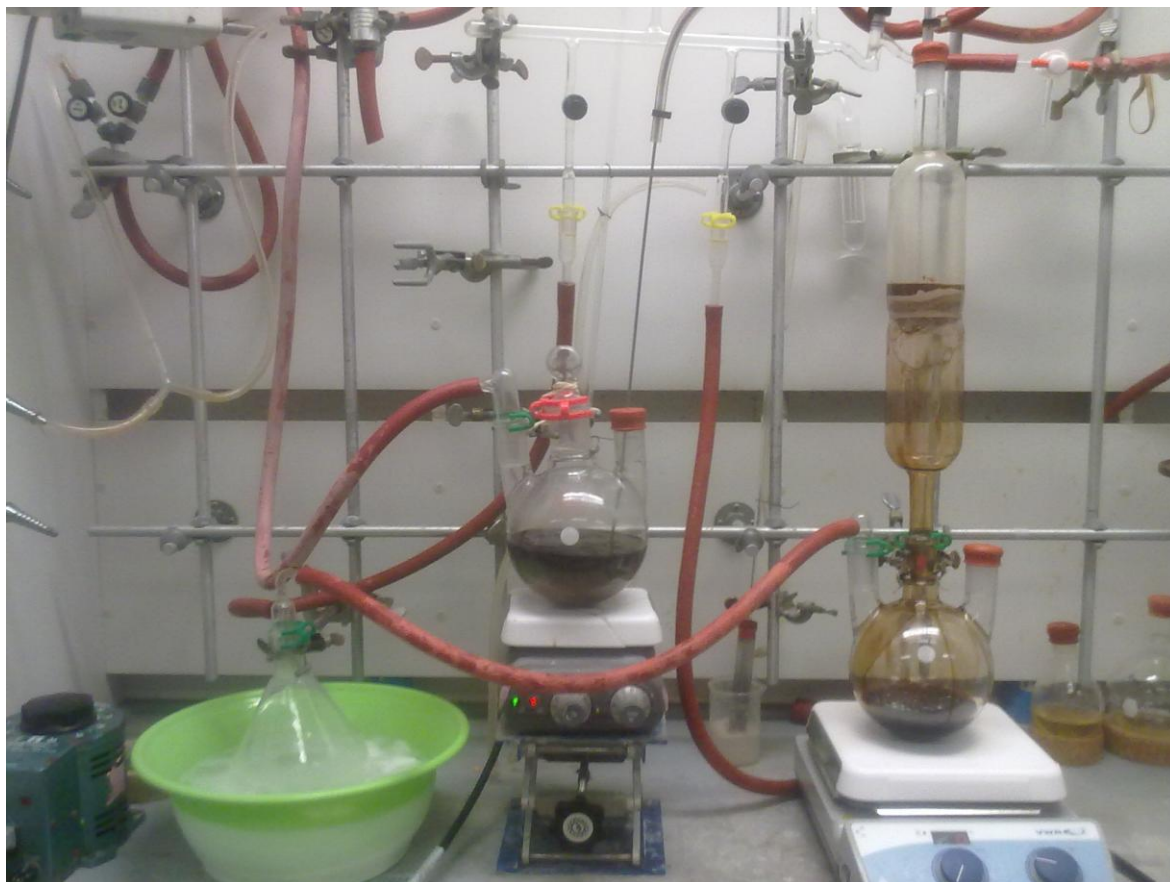
*Tab.2: Zvlákňované materiály společnosti Elmarco s.r.o.*

*Tab.3: Složení zvlákňovaných směsí komerční polymer s  $P(\text{Me}_2)\text{N}$*

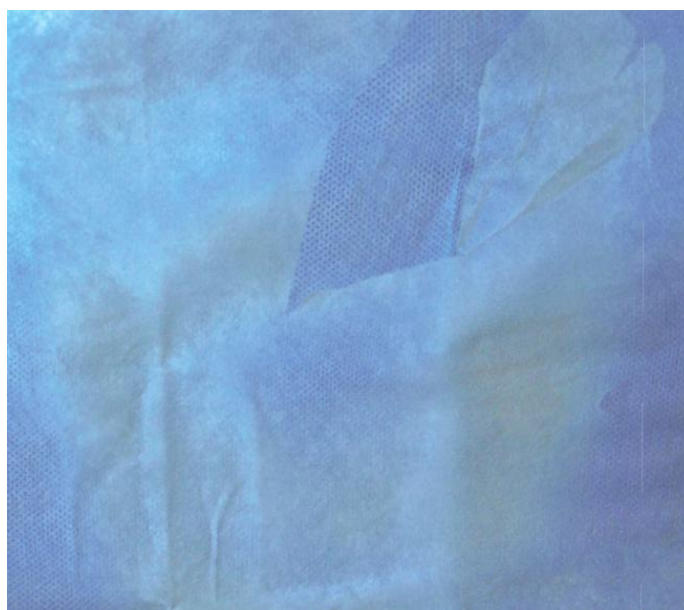
*Tab.4: Šířka nanovláken a porovnání šířky vláken s a bez  $P(\text{Me}_2)\text{N}$*

*Tab.5: EDX analýza - hmotnostní zastoupení vybraných prvků ve vláknech*

## PŘÍLOHY



*Obr.21: Ukázka aparatury k syntéze  $P(\text{Me}_2)\text{N}$*



*Obr.22: Nanovlákná na PP fólii*

## **CD S DIPLOMOVOU PRACÍ**