

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



Daniela Lubasová

**Vliv rozpouštědel na elektrostatické zvlákňování
polymerních roztoků**

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Název disertační práce: **VLIV ROZPOUŠTĚDEL NA
ELEKTROSTATICKE ZVLÁKŇOVÁNÍ
POLYMERNÍCH ROZTOKŮ**

Autor: **Ing. Daniela Lubasová**

Obor doktorského studia: textilní materiálové inženýrství

Forma studia: prezenční

Školící pracoviště: Katedra netkaných textilií

Školitel: Doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.

Školitel specialista:

Liberec 2010

1. Předmět a cíl práce

Je známa celá řada vlastností polymerního roztoku ovlivňujících elektrostatické zvlákňování a lze mezi ně zařadit reologické chování roztoku, povrchové napětí, vodivost atd. Jedním z významných parametrů, který ovlivňuje reologické chování roztoku je počet zapletenin a hydrodynamický objem polymerních klubek, které se v roztoku vyskytují. Hydrodynamický objem a množství zapletenin polymerních klubek lze určitým způsobem ovlivnit a řídit výběrem rozpouštědla a koncentrací roztoku. Je-li pro rozpouštění polymeru použito termodynamicky dobré rozpouštědlo, pak molekuly rozpouštědla pronikají mezi polymerní řetězce a výsledná makromolekulární klubka expandují. V případě termodynamicky špatného rozpouštědla dochází ke kontrakci klubka. To, zda je rozpouštědlo označováno jako dobré nebo špatné, je dáno množstvím a typem interakcí mezi rozpouštědlem a polymerem. S tím úzce souvisejí parametry rozpustnosti polymeru a rozpouštědla. Výběrem rozpouštědla je následně ovlivněn jednak proces elektrostatického zvlákňování, tak i morfologie vznikajících nanovláken.

Cílem disertační práce je porozumění Hansenovu parametru rozpustnosti (HSP) a jeho uplatnění při elektrostatickém zvlákňování. V první řadě se práce zabývá studiem dostupných metod pro odhad rozpustnosti a nerozpustnosti polymerů v rozpouštědlech nebo jejich směsích. Dále jsou studovány nejvhodnější metody pro predikci složek HSP z hlediska jejich jednoduchosti. Samotná znalost složek HSP může sloužit následně pro konstrukci grafů nebo výpočet veličin, které mají jednoznačně vypovídající hodnotu o tom, zda chemikálie bude polymer rozpouštět (rozpouštědlo) nebo nerozpouštět (srážedlo). Z praktického hlediska je HSP v práci využito při snižování toxicity směsi rozpouštědel při elektrostatickém zvlákňování. Stěžejní část práce se věnuje jednostupňové přípravě porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Tato příprava je založena na principu rozpouštění polymeru ve dvousložkové soustavě obsahující rychle se odpařující dobré rozpouštědlo a pomalu se odpařující špatné rozpouštědlo. Složek HSP bylo využito pro predikci dobrého a špatného rozpouštědla daného typu polymeru. Na základě výsledků této práce byly vyvinuty nové materiály sloužící pro přípravu nosičů buněk ve tkáňovém inženýrství, kde zvětšený specifický povrch porézních vláken zintenzivnil růst buněk ve srovnání s vlákny hladkými. Závěr práce je věnován studiu vlivu HSP na reologické chování polymerních roztoků a následně na průběh elektrostatického zvlákňování spolu s morfologií vznikajících vláken. Je známo, že viskozita polymerních roztoků je kromě dalších faktorů ovlivněna i afinitou polymeru k rozpouštědlu. Pro dobrá rozpouštědla platí, že viskozita zředěných polymerních roztoků dosahuje vyšších hodnot v porovnání se špatnými rozpouštědly. Z toho důvodu jsou v první fázi závěrečného experimentu zjišťována limitní viskozitní čísla zředěných polymerních roztoků v závislosti na typu použitého rozpouštědla. Dále je sledován průběh elektrostatického zvlákňování a morfologie vzniklých vláknitých vrstev. Finální experiment je zaměřen na vyšetřování reologie koncentrovaných polymerních roztoků v absenci a přítomnosti elektrického pole.

Jak vyplývá z výše uvedeného, disertační práce je zaměřena mezioborově a dotýká se více vědních disciplín. Mezi ně lze zařadit jednak elektrostatické zvlákňování spolu s výrobou nanovláknitých vrstev, tak i využití těchto vrstev ve tkáňovém inženýrství jako nosičů buněk. Nemalá část práce je věnována reologii a elektro-reologickým (ER) vlastnostem polymerních roztoků.

Jednotlivé cíle disertační práce jsou následující:

- Experimenty zabývající se chováním čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli
- Studium dostupných metod k odhadu rozpustnosti a nerozpustnosti polymerů případně kopolymerů v rozpouštědlech nebo jejich směsích a výběr nejvhodnější metody z hlediska její jednoduchosti a rychlosti
- Numerické a grafické vyhodnocení rozpustnosti resp. nerozpustnosti polymerů
- Jednostupňová příprava porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Zdůvodnění principu tvorby pórů uvnitř nanovláken na základě teorie rozpustnosti polymeru
- Ovlivňování reologického chování polymerních roztoků použitím různých typů rozpouštědel a následné vyšetřování tohoto vlivu na průběh elektrostatického zvlákňování a na morfologii vzniklých nanovláken
- Studium ER chování polymerních roztoků v přítomnosti elektrického pole

2. Přehled současného stavu problematiky

Parametry rozpustnosti polymeru spolu s jejich vyhodnocením se zabývá celá řada autorů, mezi něž lze jednoznačně zařadit publikace Hansena (2007), Van-Krevelena a Hoftyzera (1976) nebo Burkeho (1984).

Jak uvádí Ramakrishna a kol. (2005), průběh elektrostatického zvlákňování je z velké míry ovlivněn různými vlastnostmi polymerního roztoku, jako jsou viskozita nebo povrchové napětí. Intermolekulární síly mezi řetězci makromolekul a molekulami rozpouštědla ovlivňují vlastnosti polymerního roztoku a jeho následnou způsobilost pro elektrostatické zvlákňování. Kniha stručně popisuje vliv struktury polymeru na jeho rozpustnost pomocí Gibsovy energie míšení. Jen velmi okrajově se autoři zmiňují o Hildebrandově parametru rozpustnosti a o možnostech jeho stanovení. Zajímavou studii s touto problematikou je práce Leea a kol. (2003), kteří hodnotili průběh elektrostatického zvlákňování roztoku poly(ϵ -kaprolaktonu) (PCL). V práci byly brány v úvahu vlastnosti polymerního roztoku, a to viskozita, povrchové napětí a vodivost. Bylo zjištěno, že právě tyto měřené veličiny měly dominantní vliv na morfologii vzniklých nanovláken, především jejich průměr a množství defektů ve vznikající nanovlákněné vrstvě. Další zajímavé informace přinesla studie Sona a kol. (2004), která se věnovala elektrostatickému zvlákňování polyetylenoxidu (PEO) z roztoků v chloroformu, ethanolu, dimethylformamidu (DMF) a vodě. Druh použitého rozpouštědla (dobré resp. špatné) pro rozpouštění PEO ovlivňoval průběh elektrostatického zvlákňování a morfologii vzniklých vláken. Studie Lua a kol. (2006) se zabývá počítačovým modelováním chování kopolymeru ethylen/vinyl alkoholu v různých rozpouštědlech a následné možnosti elektrostatického zvlákňování polymerních roztoků. Bylo zjištěno, že průběh elektrostatického zvlákňování ovlivňuje především tvar makromolekuly v polymerním roztoku a její relaxační doba. Výsledky modelování dané situace naznačily následující: (i) energie molekuly se liší v různých typech rozpouštědel, (ii) ohebnost makromolekulárního řetězce je důležitý faktor ovlivňující formování nanovláken. Pokud je makromolekula ohebná, její orientace je snadná a výsledkem jsou vlákna s nižšími

průměry. Další zajímavou studií je práce Uyara a Besenbachera (2008), ve které autoři došli k závěru, že klíčovou roli při tvorbě hladkých vláken bez defektů hraje vodivost rozpouštědla a polymerního roztoku. Bylo prokázáno, že nepatrné změny ve vodivosti použitého rozpouštědla ovlivňují morfologii výsledných vláken. Při použití rozpouštědla s nejvyšší hodnotou vodivosti vznikala vlákna hladká. Naopak, použitím rozpouštědel o nejnižší vodivosti, docházelo ke sprejování a ve vznikající vrstvě se objevovaly defekty.

Co se týče možnosti výroby porézních nanovláken, ta je popsána v několika studiích zaměřených na různé způsoby jejich přípravy. Ve studii You a kol. (2006) byla porézní nanovlákna připravena metodou vymývání jedné složky z dvousložkového systému. Pro přípravu vláken byla použita směs polymerních roztoků kys. polyglykolové (PGA) a polymléčné (PLA), kde oba polymery byly rozpuštěny v rozpouštědle hexafluoropropanolu. Tato polymerní směs byla následně elektrostatičticky zvlákňována a složka PLA byla z vláken selektivně extrahována pomocí chloroformu. Očekávaným výsledkem celého experimentu byla změna biodegradability PGA vláken v závislosti na jejich porozitě. Další studie Hana a kol. (2004) vychází z přípravy porézních vláken tepelnou degradací jedné ze složek bikomponentního systému. Extrakce pomocí tepelné degradace byla aplikována na bikomponentní vlákna připravená elektrostatičtickým zvlákňováním z polymerní směsi polyeterimidu a poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerátu). V další studii Kim a kol. (2006) byla porézní nanovlákna připravena změnami teplot sběrného kolektoru vláken a pro rozpouštění polymeru byla použita rozpouštědla s vysokou rychlostí odpařování. Bylo prokázáno, že velikosti, tvar pórů a jejich distribuce byla teplotou sběrného kolektoru ovlivňována. Jak z předešlého vyplývá, tak metody přípravy porézních vláken jsou z praktického hlediska značně komplikované a přinášejí řadu problémů, které je nutné dodatečně řešit. Nehledě na to, že ve většině případů se jedná o dvoustupňovou výrobu. Proto bylo hledáno řešení, které by zjednodušilo postup přípravy porézních vláken a to přímou cestou z polymerního roztoku bez požadavku dalších speciálních zařízení nebo dodatečných zásahů do výroby. Prvním impulsem pro řešení tohoto problému byla práce Bakera (1991), kde pro vytvoření pórů uvnitř polymerního filmu bylo využito odpařování rozpouštědla. V nejjednodušším pojetí lze metodu vysvětlit na základě rozpuštění polymeru ve dvousložkové soustavě obsahující rychle se odpařující rozpouštědlo a pomalu se odpařující se srážedlo. Na základě tohoto poznatku vznikla idea s aplikací stejného systému při elektrostatičtém zvlákňování. Úspěšná příprava porézních vláken touto metodou byla následně potvrzena prací Qia a kol. (2009), kde snahou autorů byla nejen příprava, ale i pochopení principu vzniku porézních vláken při elektrostatičtém zvlákňování.

Rozdílné chování polymerního roztoku v přítomnosti elektrického pole bylo zaznamenáno ve studiích Wanga a Huanga (1997) a Sun a Wanga (1999). Z těchto studií vyplynuly velmi zajímavé závěry pro závislost ER efektu na molekulové hmotnosti polymeru, koncentraci polymerního roztoku, povaze rozpouštědla a intenzitě elektrického pole. Další práce publikována Chenem a kol. (2001) se zabývá simulací molekulární dynamiky polymerních roztoků za pomoci vyšetřování pohybu polymerních řetězců v rozpouštědle při aplikaci vnějšího elektrického pole. Simulace ukázala, že pohyb polymerního řetězce je vysoce citlivý na polaritu polymeru a rozpouštědla, intenzitu elektrického pole a koncentraci polymerního roztoku.

3. Použité metody

Elektrostatické zvlákňování a výroba nanovláknenných vrstev probíhala na laboratorním zařízení se speciální plochou elektrodou využívající vysokého elektrického napětí. Následné určování morfologie nanovláknenných vrstev probíhalo na základě snímků pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) VEGA TS 5130 od společnosti TESCAN.

Výběr nejvhodnější metody pro predikci složek HSP polymeru z hlediska její jednoduchosti probíhal pomocí numerických výpočtů na základě návrhu Van-Krevelena a Hoftyzera (1976) a Hoye (1985).

Pro stanovení specifického povrchu a distribuce velikosti pórů některých vláknenných vrstev byl využit přístroj ASAP 2020 od společnosti Micromeritics. Testování vrstev probíhalo ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou (VŠCHT); Ústavem anorganické technologie.

Co se týče reologických vlastností, tak v tomto ohledu byly využity dva přístroje. Jednalo se o viskozimetr Vistec VS 2004 Easy μ pro měření limitních viskozitních čísel zředěných polymerních roztoků (VŠCHT; Ústav polymerů). Dalším využitým přístrojem byl rotační reometr Physica MRC501 (Anton Paar) na půdě Akademie věd české republiky; Ústav pro hydrodynamiku. Pro měření reologických vlastností polymerních roztoků byly na tomto přístroji využity dvě geometrie, a to (i) soustava souosých válců v absenci elektrického pole a (ii) systém souosých válců vybavený pro měření reologie v přítomnosti elektrického pole. Experimenty probíhaly v rámci třítydenní stáže přímo na uvedených pracovištích

Z použitého software lze zmínit Matlab R2006b využitý při napsání skriptu pro vyobrazení Hansenových třírozměrných grafů. Dále pak program ProSim Ternary diagram používaný pro vizualizaci Teasových (trojúhelníkových) grafů. Pro výpočet složek HSP polymerů pomocí návrhu Hoye byl využit program Hoy solubility.

4. Přehled dosažených výsledků

4.1. Chování čistých rozpouštědel v elektrostatickém poli

Protože elektrostaticky zvlákňované polymerní roztoky obsahují velké množství rozpouštědla, je užitečné znát, jakým způsobem se čistá rozpouštědla chovají v elektrostatickém poli. Této problematice nebyla v literatuře věnována větší pozornost. Proto byl tomuto experimentu v disertační práci vymezen určitý prostor. Byla zjištěna klesající závislost doby setrvání rozpouštědel na elektrodě při účinku elektrického pole na tlaku nasycených par nad rozpouštědly. Dále byla zjištěna klesající závislost počtu vznikajících kónusů na okraji povrchu rozpouštědel na jejich povrchovém napětí.

4.2. Numerické vyhodnocení a vizualizace složek HSP polymerů a rozpouštědel

Cílem bylo vyhledat nejvhodnější a nejrychlejší metodu pro stanovení složek HSP polymerů. Z toho důvodu byly porovnávány dvě nejznámější metody založené na znalosti skupinových příspěvků polymeru a to metoda Van Krevelena- Hoftyzera a Hoye. Hodnoty složek HSP polymerů získané pomocí obou metod se od sebe lišily především v polární složce. Z toho důvodu byl proveden kontrolní výpočet složek HSP rozpouštědel, jejichž hodnoty lze nalézt v tabulkách Hansena (2007). Z těchto výsledků vyplynulo, že hodnoty složek HSP

rozpouštědel získané pomocí softwaru Hoy solubility se značně liší od tabelovaných. Z toho důvodu byla v této práci pro stanovení složek HSP polymerů zvolena metoda výpočtu pomocí Van Krevelena- Hoftyzera. Dále bylo nutné vybrat nejvhodnější metodu pro grafické vyjádření složek HSP. Z hlediska nejpřesnější interpretace lze považovat třírozměrný graf. Na druhou stranu je třírozměrný graf nepřehledný, protože není možné jedním grafem znázornit prostorové vnímání bodů. Je tedy nutné znázornit několik úhlů pohledu, které jednoznačně dokáží pozici bodu v prostoru. Dvourozměrný graf je v tomto ohledu přijatelnější. Jeho nevýhodou je ztráta informace o jedné ze složek HSP. Tato ztráta však v případě složky disperzní nezpůsobuje velikou chybu. Způsob vyhodnocování složek HSP pomocí dvourozměrného grafu je velmi přínosný při určování rozpouštědel resp. srážedel pro polymer. Co se týče posledního způsobu grafického vyhodnocení složek HSP - Teasova grafu, jeho vhodnost lze bezesporu uplatnit při náhradě jednoho rozpouštědla za jiné. V grafu lze nalézt přesné umístění složek HSP jednotlivých rozpouštědel a na základě této znalosti predikovat jejich chování.

4.3. Využití HSP při snižování toxicity směsi rozpouštědel použité při elektrostatickém zvlákňování

Zvlákňování kopolyesteru PET/PLA probíhalo nejlépe z roztoků připravených ze směsi rozpouštědel chloroform/fenol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.). Z důvodu použití nanovláknenné vrstvy pro medicínské aplikace bylo cílem toxický fenol nahradit jiným rozpouštědlem. Pro vyloučení fenolu ze směsi bylo nutné vyhledat takové rozpouštědlo, které je situováno v Teasově grafu v podobné pozici fenolu a zároveň není tolik toxické. Náhradením fenolu za isopropanol s využitím Teasova grafu se podařilo takovou směs definovat. Zvlákňování kopolyesteru PET/PLA ze směsi chloroform/isopropanol/1,1,2,2-tetrachlorethan (4/1/3 obj.) probíhalo rovněž úspěšně jako s předešlou směsí. Výsledkem bylo jednoduché nahrazení vysoce toxického rozpouštědla za méně toxické, pouze na základě znalosti složek HSP nahrazovaného rozpouštědla, se kterým elektrostatické zvlákňování probíhalo úspěšně. Dále bylo zjištěno, že existuje určitá korelace mezi průběhem elektrostatického zvlákňování a znalostí složek HSP rozpouštědel (Lubasová, 2008).

4.4. Jednostupňová výroba porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování

Z experimentů zabývajících se jednostupňovou výrobou porézních vláken bylo třeba vysvětlit, na jakém principu póry uvnitř vláken vznikají. Z řady provedených experimentů vyplynuly pro jednostupňovou přípravu porézních vláken pomocí elektrostatického zvlákňování tyto závěry:

- i) pro rozpouštění polymeru je nutné použít směs rozpouštědlo/srážedlo nebo takovou směs, kde jednou ze složek je dobré rozpouštědlo a druhou je špatné rozpouštědlo.
- ii) v rozpouštědlové směsi použít rozpouštědlo resp. dobré rozpouštědlo s vyšší hodnotou tlaků nasycených par nad rozpouštědlem a zároveň srážedlo resp. špatné rozpouštědlo s touto hodnotou nižší.
- iii) zajistit vhodné objemové zastoupení rozpouštědla/srážedla resp. dobrého/špatného rozpouštědla ve směsi.

Bylo zjištěno, že pouze různé hodnoty tlaků par nad rozpouštědly nejsou pro tvorbu pórů postačující. Při použití dvou rozpouštědel, s různými hodnotami této veličiny, k tvorbě

porézních nanovláken nedocházelo. Ani samotná podmínka využití kombinace srážedla a rozpouštědla nebyla postačující.

Četnými experimenty se podařilo připravit nanovláknenné vrstvy obsahující porézní vlákna jednak z biodegradabilního PCL, tak i z polyvinylbutyralu (PVB).

Zjišťování porozity PCL porézních nanovláken přineslo dvě poznání. Z naměřených výsledků bylo patrné, že porozita vláken neovlivnila hodnoty specifického povrchu vláknenných vrstev naměřené metodou Braunauer-Emmett-Tellera (BET). Vysvětlením naměřeného malého rozdílu specifických povrchů může být to, že pro materiály obsahující makropóry je vhodnější spíše metoda rtuťové porozimetrie a namísto zjišťování specifického povrchu je vhodnější zjišťovat hodnotu porozity. Tento experiment byl také proveden, ale vyskytl se problém s přílišnou stlačitelností vláknenné vrstvy, a z toho vyplývající nemožností pozorování správného průběhu tlakové křivky. Úspěšných výsledků bylo dosaženo při měření distribuce pórů uvnitř nanovláken pomocí metody Barret-Joyner-Halenda (BJH). Výsledky ukázaly, že vrstvy s porézními vlákny obsahují určité množství mezopórů (10 nm) narozdíl od vrstev s vlákny hladkými. Zajímavé výsledky přinesly testy zabývající se kultivací hepatocytů na porézních a hladkých vláknech. Testy jednoznačně prokázaly, že změna morfologie vláknenných vrstev ovlivňuje intenzitu růstu buněk. Životaschopnost hepatocytů byla mnohem vyšší na vláknenných vrstvách PCL s porézními vlákny v porovnání s vlákny hladkými. Tuto skutečnost lze subjektivně posoudit ze snímků fluorescenčního mikroskopu. Jednoznačným důkazem životaschopnosti hepatocytů byl test WST-1.

V případě přípravy porézních PVB vláken vedly první experimenty k tvorbě vláken s vysokou střední hodnotou průměrů vláken v řádech jednotek mikrometrů. Následujícími experimenty se střední hodnota průměru vláken podařila snížit z 2546 na 605 nm. Snížení průměrů vláken, zároveň se zachováním porézní struktury, bylo docíleno snížením hmotnostní koncentrace polymerního roztoku. Zvýšením napětí při elektrostatickém procesu zvláknování také docházelo ke snížení průměrů vláken. Negativem však byla částečná redukce porézní struktury. Změna vzdálenosti mezi zvláknovací elektrodou a sběrným kolektorem nepřinesla zřetelný vliv na snížení průměrů vláken, ani nehrála významnou roli při ovlivňování porozity.

Problematikou výroby porézních vláken typu PCL se zabýval příspěvek Lubasové a Martinové (2009), proliferací buněk na PCL vrstvách článek Michálka a kol. (2010) spolu s příspěvkem Lubasové a kol. (2010). Příprava porézních vláken PVB je popsána v příspěvku Lubasové a Martinové (2010).

4.5. Vliv HSP na reologické chování polymerních roztoků připravených z různých typů rozpouštědel

Jak bylo uvedeno výše, dobrá rozpouštědla rozpouští polymer tak účinně, že jednotlivé polymerní řetězce jsou expandovány a jejich segmenty se napřimují, což má za následek mírný nárůst viskozity. Opačný případ nastává při použití špatných rozpouštědel. Tato teorie byla v případě testovaného polymerního roztoku PVB potvrzena. Roztoky PVB v THF, isopropanolu a butanolu vykazovaly nejvyšší hodnoty limitních viskozitních čísel. Naproti tomu roztoky připravené z DMSO a DMF vykazovaly hodnoty limitních viskozitních čísel nejnižší. U roztoků PVB připravených z ethanolu a methanolu byl zaznamenán mírný nárůst hodnot limitních viskozitních čísel oproti roztokům z DMSO a DMF, což může být způsobeno přítomností většího množství vodíkových můstků. Zařazení rozpouštědel do kategorie špatných a dobrých pro PVB proběhlo na základě konstrukce Hansenova dvourozměrného grafu rozpustnosti. Další experiment dokazuje, že volba rozpouštědla

ovlivňuje reologické chování koncentrovaných roztoků. Z předešlého experimentu vyplynulo, že zředěné roztoky PVB připravené z různých rozpouštědel se lišily v hodnotách limitních viskozitních čísel. Cílem bylo zjistit, jaké reologické chování vykazují roztoky s koncentracemi použitými při elektrostatickém zvlákňování. Výsledky reologického měření těchto roztoků byly v souladu s měřením limitních viskozitních čísel. To znamená, že v případě PVB rozpuštěného v THF a isopropanolu vykazovaly polymerní roztoky ne-newtonské chování, což je pravděpodobně způsobené vyšší hodnotou hydrodynamického objemu polymerních klubek a jejich vzájemnými interakcemi. Opačný výsledek nastal při zjišťování reologických vlastností roztoků připravených rozpuštěním PVB v DMSO, DMF, ethanolu a methanolu. V tomto případě roztoky vykazovaly newtonovské chování.

Z pozorování průběhu zvlákňování PVB z THF a butanolu lze tvrdit, že intenzita zvlákňování byla velice nízká nebo žádná. Obě tato rozpouštědla lze považovat za dobrá vůči PVB a výsledky limitních viskozitních čísel vykazovaly jednoznačně nejvyšších hodnot. Tato skutečnost napovídá tomu, že použití nejlepšího rozpouštědla pro polymer není nejvhodnější pro elektrostatické zvlákňování. Důvodem může být vzájemné propojování se polymerních řetězců způsobené jejich maximální expanzí. Takové uspořádání může na povrchu polymerního roztoku vytvořit imaginární blanku bránící tvorbě Taylorových kónusů a následně znesnadňovat elektrostatické zvlákňování. Posun k lepšímu průběhu elektrostatického procesu byl pozorován při zvlákňování PVB z DMF a DMSO. Proces zvlákňování vykazoval vysokou intenzitu. V případě DMF se v nanovlákněné vrstvě vyskytovaly defekty ve formě mikrokapek. Limitní viskozitní čísla u těchto roztoků dosahovala nejnižších hodnot. V tomto případě se předpokládá, že polymerní řetězce dosahují malého hydrodynamického objemu a nemohou tak vytvářet natolik vzájemně propojenou síť s mnoha kontakty. Na druhou stranu, tvorba mikrokapek při elektrostatickém zvlákňování může s kontrakcí polymerních klubek úzce souviset a napomáhat jejich tvorbě. Z methanolu a ethanolu probíhalo elektrostatické zvlákňování nejintenzivněji. Co se týče kvality nanovlákněné vrstvy lze tvrdit, že byla nejvyšší právě v těchto dvou případech. Tyto roztoky dosahovaly přibližně středních hodnot limitních viskozitních čísel ve srovnání s ostatními uvedenými. Okrajově se touto problematikou zabývají kapitoly Lubasové v monografii Lukáš a kol. (2009)

Provedený experiment naznačil, že objem polymerních klubek v roztoku může ovlivnit do jisté míry elektrostatické zvlákňování a morfologii vznikajících vláken. Dále bylo prokázáno, že dobrá rozpouštědla elektrostatické zvlákňování zhoršují. Tato skutečnost platí i v případě dalšího experimentu, kdy elektrostatické zvlákňování PVB z čistého THF (dobré rozpouštědlo pro PVB) neprobíhalo. Naproti tomu, malý přídavek špatného rozpouštědla do této směsi způsobil, že intenzita zvlákňování značně vzrostla spolu s kvalitou vznikajících vláken.

4.6. Reologické chování polymerních roztoků PVB v přítomnosti elektrostatického pole

Z důvodu porovnání ER efektu mezi jednotlivými polymerními roztoky připravenými z různých rozpouštědel byla zvolena hodnota intenzity elektrického pole 10 V/ 0,7 mm. Tato hodnota je oproti intenzitě elektrického pole 210 V/ 0,7 mm při elektrostatickém zvlákňování velmi nízká. Nicméně z důvodu nedostupnosti jiného zdroje napětí pro elektrocelu nebylo možné PVB roztoky při vyšších hodnotách testovat. Jak experimenty naznačily, i při tak nízké hodnotě intenzity elektrického pole lze pozorovat rozdílné chování PVB roztoků. Bylo zjištěno, že v případě methanolu docházelo ke vzrůstu viskozity v maximální míře již při intenzitě 5 V/ 0,7 mm. Menší nárůst viskozity byl také pozorován u PVB rozpuštěného v DMSO. Toto chování lze vysvětlit na základě hodnot permitivit rozpouštědel, neboť obě

tato rozpouštědla dosahují nejvyšších hodnot v porovnání s ostatními testovanými rozpouštědly. Touto problematikou se zabývají tři příspěvky Švrčinové a kol. (2010), kde je spoluautorem autorka disertační práce.

5. Zhodnocení výsledků a nových poznatků

Byly prostudovány dostupné metody pro určování rozpustnosti a nerozpustnosti polymerů případně kopolymerů v rozpouštědlech a jejich směsích. Z hlediska jednoduchosti a rychlosti numerického výpočtu byl vybrán model Van Krevelena- Hoftyзера. Pro vizualizaci rozpustnosti případně nerozpustnosti polymerů pomocí Hansenových trojrozměrných grafů byl napsán skript v programu Matlab.

Z praktického hlediska, během přípravy scaffoldu pro medicínské aplikace, byly složky HSP využity při náhradě toxického rozpouštědla za medicínsky přijatelné rozpouštědlo, ze kterého elektrostatické zvlákňování probíhalo s podobnými výsledky.

Za veliký úspěch lze považovat jednostupňovou přípravu porézních PCL a PVB vláken a zdůvodnění principu tvorby pórů na základě teorie rozpustnosti polymeru a rozdílné rychlosti odpařování rozpouštědel použitých ve směsi dobrého a špatného rozpouštědla. Bylo prokázáno, že pouze různé hodnoty tlaků par nad rozpouštědly nejsou pro tvorbu pórů postačující. Při použití dvou rozpouštědel s různými hodnotami tlaků par nad rozpouštědly k tvorbě porézních nanovláken nedocházelo.

Četné experimenty dokázaly, že různý typ rozpouštědla ovlivňuje reologické chování polymerního roztoku. Při použití různých rozpouštědel a zachování stejné koncentrace polymerního roztoku se tyto roztoky chovaly odlišně, a to newtonovsky nebo ne-newtonovsky. Také hodnoty limitních viskozitních čísel zředěných roztoků dosahovaly různých hodnot, podle typu použitého rozpouštědla. Podle teorie rozpustnosti se viskozita roztoků mění v závislosti na tom, jaké rozpouštědlo je pro daný polymer použito. Tato teorie byla potvrzena a zároveň bylo zjištěno, že sledovaný jev následně ovlivňuje i samotný průběh elektrostatického zvlákňování a morfologii vznikajících nanovláken. Experimenty prokázaly, že složky HSP rozpouštědel umístěné nejbližší středu rozpustnostní sféry polymeru (dobrá rozpouštědla) průběh elektrostatického zvlákňování jednoznačně zhoršují. Naproti tomu, vyšší intenzitu zvlákňování vykazovaly polymerní roztoky připravené z rozpouštědel, jejichž složky HSP jsou umístěny dále od středu rozpustnostní sféry polymeru (špatná rozpouštědla).

Závěrečný experiment dokázal, že reologické chování polymerních roztoků může být ovlivněno přítomností elektrického pole. Ke vzrůstu viskozity při aplikaci vnějšího elektrického pole docházelo i při nízké intenzitě napětí. Toto chování bylo vysvětleno na základě hodnot permitivit rozpouštědel. Hodnota permitivity rozpouštědel bude proto klíčová a zřejmě bude významně ovlivňovat ER chování polymerního roztoku. Tato problematika v současnosti není dostatečně probádána a vysvětlena. Proto si zasluhuje další podrobnější rozpracování.

6. Práce autora se vztahem ke studované problematice

Lubasová, D. and Martinová, L., 2008. Electrospinning - Solvent is key. *JuniorEuromat 2008*. Lausanne, Switzerland 14-18 July 2008.

Lubasová, D., 2008. Solvent effect on electrospinning of copolymer poly-(lactic acid-co-ethylene terephthalate). *Advanced Materials and Technologies*. Palanga, Lithuania 27-31 August 2008.

Lubasova, D. and Martinova, L., 2009. Formation mechanism of porous polycaprolactone nanofibers prepared by electrospinning. *42nd UIPAC congress*. Glasgow, Scotland 2-7 August 2009.

Lubasová, D. a Martinová, L., 2009. Porézní polykaprolaktonová nanovlákná připravená elektrostatickým zvlákňováním. *Nanocon 2009*. Rožnov pod Radhoštěm, Česká Republika 20.-22. října 2009.

Lubasová, D. and Martinová, L., 2010. Non-porous and porous polyvinyl-butyrál nanofibers. *7th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies*. Ouranopolis Halkidiki, Greece 11-14 July 2010.

Lubasova, D., Martinova, L., Marekova, D. and Kostecka, P., 2010. Cell growth on porous and non-porous polycaprolactone nanofibers. *Nanocon 2010*. Olomouc, Czech Republic 12-14 October 2010.

Lukáš, D., Sarkar, A., Martinová, L., Vodsed'álková, K., Lubasová, D., Chaloupek, J., Pokorný, P., Mikeš, P., Chvojka, J. and Komárek, M., 2009. Physical Principles of electrospinning (Electrospinning as a Nano-scale Technology of the 21st Century). *Textile Progress*, **41** (2), pp. 59-140.

Martinová, L. and Lubasová, D., 2008. Electrospun Chitosan Based Nanofibers. *Research Journal of Textile and Apparel*, **12** (2), pp. 72-79.

Martinová, L. and Lubasová, D., 2009. Electrospinning – View of chemist. *9th Autex Conference*. Izmir, Turkey 26-28 May 2009.

Michálek, J., Mareková, D., Martinová, L., Hobzová, R., Kostecká, P., Lubasová, D., Lesný, P., Příkladný, M., Jendelová, P. and Syková, E., 2010. Specific cell cultivation on nanofibrous layer. *Advances in Science and Technology*, **76**, pp. 139-142.

Švrčinová, P., Lubasová, D., Filip, P. and Martinová, L., 2010. Impact of electrorheological behavior of PVB solutions on the process of electrospinning. *12th International Conference ERM*. Philadelphia, USA 16-20 August 2010.

Švrčinová, P., Lubasová, D., Filip, P. and Martinová, L., 2010. Influence of an electric field on polymer solutions in electrospinning. *6th Annual European Rheology Conference*. Göteborg, Sweden 7-9 April 2010.

Svrcinova, P., Filip, P. and Lubasova, D., 2010. On the electrospinning of PVB solution. *Nanocon 2010*. Olomouc, Czech Republic 12-14 October 2010.

7. Literatura

Burke, J., 1984. *Solubility Parameters: Theory and Application*, AIC book and Paper Group Annual 3, pp. 13-58.

Baker, R.W. et al., 1991. *Membrane Separation Systems - Recent Developments and Future Directions*, William Andrew Publishing, New Jersey, USA.

Han, S.O. et al., 2004. Preparation of porous ultra-fine fibres via selective thermal degradation of electrospun polyetherimide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibros. *Polymer degradation and stability*, **83**, pp. 257-262.

Hansen, Ch., 2007. *Hansen Solubility Parameters: A user's handbook*, CRC Press, Taylor and Francis Group, New York.

Hoy, K.L., 1985. *Tables of solubility parameters*, Solvent and Coatings Materials Research and Development Department, Union Carbide Corporation.

Chen, Ch., Hua, Ch. and Wu, Ch., 2001. Computer Simulation of Polymer Diffusion Under External Electric Field. *Macromolecular Theory and Simulations*, **10** (6), pp. 644-650.

Kim, H.Ch., Jung, H.Y., Kim, H.Y. and Lee, D.R., 2006. Effect of Collector Temperature on the Porous structure of Electrospun fibers. *Macromolecular Research*, **14** (1), pp. 59-65.

Lee, K.H. et al., 2003. Characterization of nano-structured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer*, **44** (4), pp. 1287-1294.

Lu, Ch., Chen, P., Li, J. and Zhang, Y., 2006. Computer simulation of electrospinning. Part I. Effect of solvent in electrospinning. *Polymer*, **47** (3), pp. 915-921.

Pouchlý, J., 2001. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, skriptum VŠCHT, Praha.

Qi, Z., Yu, H., Chen, Y. and Zhu, M., 2009. Highly porous fibers prepared by electrospinning a ternary system of nonsolvent/solvent/poly(L-lactic acid). *Materials Letters*, **63**, pp. 415-418.

Ramakrishna, S. et al., 2005. *An Introduction to Electrospinning and nanofibers*, World Scientific Publishing, Singapore.

Son, K.W., Youk, J.H., Lee, T.S. and Park, W.H., 2004. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*, **45** (9), pp. 2959-2966.

Sun, Z. and Wang, C.H., 1999. Dynamics of Polymer Chains in solution Subject to an Electric Field Probed by Quasielastic Light Scattering. *Macromolecules*, **32**, pp. 2605-2609.

Uyar, T. and Besenbacher, F., 2008. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. *Polymer*, **49** (24), pp. 5336-5343.

Van Krevelen, D.W. and Hoftyzer, P.J., 1976. *Properties of polymers: Their estimation and correlation with chemical structure*. Amsterdam, Netherlands, Elsevier.

Wang, C.H. and Huang, Q.R., 1997. Effect of external electric field on semidilute polymer solutions probed by dynamic light scattering. *Journal of Chemical Physics*, **106** (7), pp. 2819-2823.

You, Y. et al., 2006. Preparation of porous ultrafine PGA fibers via selective dissolution of electrospun PGA/PLA blend fibers. *Materials Letters*, **60**, pp. 757-760.

8. Summary

The effect of different properties of solvents significantly influenced both initiation of electrospinning process and morphology of nanofibers. Many experiments have shown that the properties of polymer solution have a dominant effect on electrospinning process.

The structure of the polymer has an impact on its solubility in the solvent. Chain entanglements are one of many parameters that can significantly influence the fibre formation during electrospinning process. The Hansen solubility parameter (HSP) can be used for prediction of polymer solubility and help to optimise a solvent or mixture of solvent. HSP of polymer was estimated using the group contribution method described by Van Krevelen and Hoftyzer (1976) in this study. The solubility of the polymers and quality of the solvents was demonstrated by Hansen's 3-D graph, 2-D graph and Teas's graph.

Practically, the HSP was used during the preparation of the medical scaffold for replacement of the toxic solvent by the solvent friendly for medical applications.

Further, the porous PCL and PVB nanofibers were prepared with the help of HSP. Three necessary conditions for production of porous nanofibers were found: (i) application of good/ poor solvent mixture for spinning solution, (ii) differences of the evaporation rate between good/ poor solvent and (iii) correct ratios of good/ poor solvent (v/v). The Hansen's 2-D graph was used for classification of good and poor solvents for individual polymers. It was found, that PCL nanofibers are suitable for cultivation of rat hepatocytes and their growth could be influenced by the morphology of nanofibers. On the porous PCL fibres, the cells attached well and showed a better growth than the cells grown on non-porous PCL fibers.

The dissertation thesis continues in the study of the solubility parameter's effect on the rheological behavior of the polymer solution, electrospinning process and nanofiber's morphology. PVB was dissolved in a series of solvents and the intrinsic viscosities of PVB solutions were measured. The solubility of PVB was demonstrated by Hansen's 2-D graph. It was found, that the intrinsic viscosity of PVB solutions reached different values. Morphology of prepared nanofibers was changed due to this factor.

Final experiment aims at a determination of dependence of PVB solution's rheology on the intensity of electric field to which PVB solutions are exposed. It was found that the viscosity of a polymer solution in presence of electric field depends on the permittivity of solvent. This pre-determines the possibility of application of the individual solvents for the electrospinning process.

Vydala Textilní fakulta, Technické univerzity v Liberci
jako interní publikaci pod pořadovým číslem
DFT/7/2010 v počtu 20 výtisků