

ROZTOKY LINEÁRNÍCH POLYAMIDŮ V SILNÉM ELEKTRICKÉM POLI

Ing. Pavel Holec

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Název disertační práce: Roztoky lineárních polyamidů v silném elektrickém poli
Autor: Ing. Pavel Holec
Obor doktorského studia: Textilní technika a materiálové inženýrství
Forma studia: Prezenční
Školící pracoviště: Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů
Školitel: doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D.

Složení komise pro obhajobu disertační práce:

předseda:
prof. RNDr. Oldřich Jirsák, CSc. FT TUL, katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

místopředseda:
prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D. FT TUL, katedra materiálového inženýrství
prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.(oponent) UTB Zlín, Fakulta technologická
prof. Ing. Aleš Richter, CSc. FZS TUL
prof. Ing. Petr Sysel, CSc. (oponent) VŠCHT Praha, Ústav polymerů
prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D. FP TUL, katedra chemie
doc. Ing. Martin Bílek, Ph.D. FS TUL, katedra textilních a jednoúčelových strojů

S disertační prací je možno seznámit se na studijním oddělení doktorského studia Fakulty textilní Technické univerzity v Liberci.

Liberec, 2024

Anotace

Zvyšující se poptávku po nanovláknenných materiálech doprovází zájem o optimalizaci příslušných výrobních procesů. Tu představují zejména snahy o zvyšování kvality připravovaných vláken, produktivity a také o modifikace výsledných výrobků. Předpokladem úspěšného splnění těchto úkolů je znalost podstaty daných výrobních procesů. V případě elektrického zvlákňování polymerních roztoků je však řada jeho vnitřních parametrů stále nepříliš dobře prozkoumána a komerční výrobci nanovláken bývají často odkázáni na využívání dříve ověřených zvlákňovacích metod bez toho, aby je byli schopni zásadním způsobem měnit a vylepšovat. Optimalizace zvlákňování se tak nezřídka opírá více o empirii než o teoretické znalosti daného procesu. Fyzikálně-chemické vlastnosti polymerních roztoků, jakými jsou viskozita, povrchové napětí či elektrická vodivost, hrají stěžejní roli při jejich elektrickém zvlákňování a jako takové byly hojně zkoumány. Vzhledem k vysokému počtu a různorodosti známých polymerních materiálů, používaných rozpouštědel a zejména pak jejich směsí však dosud nebylo možné stanovit všeobecně platné zákony vlivu zmiňovaných vlastností na jejich elektrické zvlákňování. Tato práce se proto cíleně zaměřuje pouze na roztoky polyamidů, jejichž chemická příbuznost umožňuje do jisté míry hodnotit vliv změny struktury makromolekul na následnou přípravu nanovláken. V rámci vyšetřování možností optimalizace jejich elektrického zvlákňování střídavým proudem přídavky elektrolytů do zvlákňovaných roztoků byla rozvíjena hypotéza o pseudosít'ovacím efektu polárních částic v roztoku a jeho souvislost s elektrickou vodivostí roztoku. Stanovené předpoklady jsou v práci nejdříve popsány na zvlákňování nejběžnějšího syntetického polyamidu a následně jsou ověřovány na roztocích dalších polyamidů. Kromě vlivu elektrolytů jsou v práci naznačeny také možnosti dalšího studia elektrického zvlákňování polyamidových roztoků s cílem stanovení nových hypotéz ohledně vztahů vlastností užitých roztoků a možností jejich elektrického zvlákňování. Dosažené výsledky jsou kriticky diskutovány s ohledem ke stávajícímu stavu poznání dané problematiky a jako takové jsou využitelné nejenom v rámci teorie přípravy polymerních nanovláken, ale také přímo v praxi. Tato práce tak předkládá nové konkrétní poznatky v oblasti elektrického zvlákňování roztoků polyamidů a z nich vyplývající další technologické a vědecké výzvy.

Klíčová slova: elektrické zvlákňování, stejnosměrný proud, střídavý proud, nanovláknna, polymerní roztok, polyamid, nylon

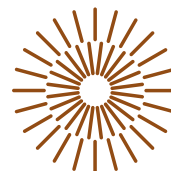
Annotation

There is a growing need for nanofibrous materials, and to meet this demand, there is a desire to optimize the production processes involved. The primary goals of this optimization are to increase the quality of the fibers produced, productivity and to modify the resulting products. To achieve these goals, it is essential to have a good understanding of the production processes involved. However, many of the internal parameters are still poorly understood in the case of electrospinning of polymer solutions. Commercial nanofiber manufacturers, therefore, rely on established spinning methods without being able to change or improve them significantly. The optimization of spinning methods, therefore, relies mainly on empirical knowledge rather than theoretical knowledge of the process. The physicochemical properties of polymer solutions, such as viscosity, surface tension, and electrical conductivity, play a crucial role in electrospinning. These properties have been extensively researched. However, due to the high number and variety of polymer materials, solvents and their mixtures, it has not been possible to establish generally valid laws of influence. This study focuses only on solutions of polyamides, which makes it possible to evaluate the influence of changes in the macromolecule structure on the preparation of nanofibers. The study investigates the possibility of optimizing electrospinning by adding electrolytes to the spun solutions using alternating current. The study hypothesizes a pseudo-crosslinking effect of polar particles in the solution and its connection with the electrical conductivity of the solution. The study first describes the spinning of the most common synthetic polyamide and subsequently verifies the hypothesis on solutions of other polyamides. The study also indicates the possibilities of further research on the electrospinning of polyamide solutions to establish new hypotheses regarding the relationship between the properties of the solutions and the possibilities of their electrospinning. The results are critically discussed with regard to the current state of knowledge of the issue. The findings are applicable within the framework of the theory of the preparation of polymer nanofibers and in practice. This study presents new specific findings in the field of electrospinning of polyamide solutions and the resulting further technological and scientific challenges.

Keywords: electrospinning, direct current, alternating current, nanofibers, polymeric solution, polyamide, nylon

Obsah

1. Přehled o současném stavu problematiky	6
2. Cíle disertační práce	11
3. Popis vlastního řešení.....	12
4. Původní výsledky a jejich uplatnění	13
4.1. Vliv kyselin na zvlákňování PA 6 střídavým proudem	13
4.2. Vliv kyseliny sírové na zvlákňování polyamidů	14
4.2.1. Limitní koncentrace fázových separací	14
4.2.2. Vlastnosti modifikovaných roztoků	15
4.2.3. Vláknenný materiál.....	17
4.2.4. Výrobnost obohacených roztoků	19
5. Zhodnocení výsledků	21
6. Doporučení na pokračování práce.....	23
7. Seznam publikovaných prací studenta	25
8. Seznam použité literatury.....	26
9. Curriculum Vitae.....	28
10. Stručná charakteristika dosavadní činnosti	29
11. Posudek školitele doktoranda.....	30
12. Oponentské posudky disertační práce	31



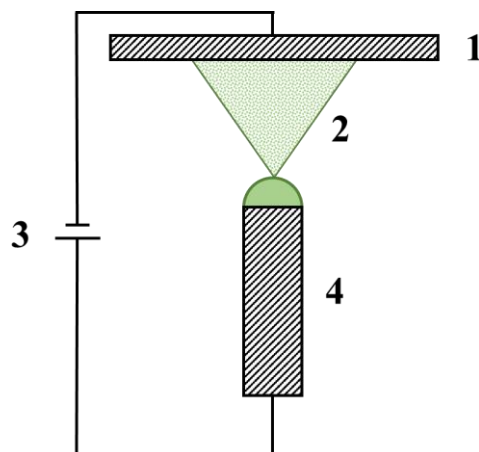
1. Přehled o současném stavu problematiky

Elektrické zvlákňování polymerních roztoků představuje komplikovaný elektrohydrodynamický děj, při němž dochází k deformaci volné hladiny roztoku zapříčiněné spolupůsobením několika fyzikálních sil, vedoucí za vhodných podmínek ke vzniku kapalinových trysek. Z nich následně tryská polymerní roztok a ztrátou jeho přebytečného rozpouštědla potom mikrovlákná a nanovlákná. Celý proces je ovlivněn velkým počtem proměnných. Důležitými parametry elektrického zvlákňování tak je nejenom výběr vhodného polymeru, jeho distribuce molárních hmotností a příslušného rozpouštědla, ale také geometrie elektrod, rychlost tečení roztoku po elektrodách, druh a velikost přivedeného napětí, stejně jako vlivy okolního prostředí – plynná atmosféra, její teplota, tlak i vlhkost. Z uvedeného krátkého výčtu několika proměnných ovlivňujících elektrické zvlákňování je zřejmé, že je velice nesnadné izolovat jednotlivé parametry. V mnoha případech jsou některé proměnné vzájemně provázány tak, že změna jedné působí nutnou změnu ostatních. Za příklad může sloužit distribuce molárních hmotností použitého polymeru – její změnou dochází (mimo jiné) ke změně viskozity, vodivosti nebo povrchového napětí polymerního roztoku. Pro potřeby zevrubného studia chování zvlákňování polymerních roztoků je proto vhodné co nejvíce testovaný systém zjednodušit. Takovým zjednodušením zvlákňovacího systému může být použití chemicky příbuzných polymerů v jednotném rozpouštědle. Vhodnou skupinou těchto polymerů mohou být syntetické polyamidy. Ty tvoří rozšířenou skupinu termoplastických, obvykle semikrystalických polymerů, využívaných v nejrůznějších odvětvích průmyslu. Mezi přednosti polyamidů patří dobré mechanické vlastnosti, chemická i tepelná stálost, ořezuvzdornost a dobrá zpracovatelnost.

Bez ohledu na konkrétní metodu elektrického zvlákňování polymerních roztoků lze tvrdit, že základní schéma jejich pracovního zařízení zůstává neměnné a tvoří je zdroj elektrického napětí, elektroda s polymerním roztokem a elektroda určená k ukládání připraveného materiálu, dále označovaná pouze jako kolektor (viz obrázek 1). Na pracovní elektrodu je přiváděno elektrické napětí a po překročení kritické hodnoty intenzity elektrického pole dochází na hladině polymerního roztoku k tvorbě kapalinových trysek. Z nich proudí roztok směrem ke kolektoru, přičemž po trase dochází ke snižování průměrů trysek, ztrátě rozpouštědla a jeho tuhnutí do podoby vláken. Takto vzniklá vlákna jsou považována za tzv. nekonečná. [1]

Schéma skutečných zvlákňovacích zařízení je většinou složitější a odpovídá nutnosti přípravy specifických nanovláknenných produktů a bezpečnosti jejich obsluhy. Případné modifikace obvykle obnáší úpravu dávkovacího systému polymerního roztoku a způsobů nabíjení elektrody nebo elektrod a kolektoru. Kvůli obtížím se zasycháním roztoků zvlákňovací zařízení většinou pracují s uzavřenými zásobníky polymerního roztoku. Ty pomocí gravitace, pístů, peristaltických pump nebo ideálně šroubů dodávají na pracovní elektrodu takové množství roztoku, aby nedocházelo k jeho zasychání nebo naopak k jeho přenesení ke kolektoru ve formě makroskopických nezaschnutých kapek či masivních vláken. Zdroje napětí pak

obvykle pracují s kladným nábojem na pracovní elektrodě s podstatně menší plochou, než je plocha uzemněného, méně často pak opačně nabíjeného, kolektoru. Za pracovní elektrody bývají často užívány duté trubice či jehly nebo lineární vodiče (drátové elektrody). Druhů a tvarů kolektorů vznikajících vláken byl vymyšlen a zkonstruován značný počet, ovšem v praxi se obvykle uplatnily pouze statický plošný, rotační bubnový a odvinovaný pásový kolektor. [2]



Obrázek 1: Schéma elektrického zvlákňování z tyčkové elektrody: 1 – kolektor, 2 – vznikající vlákna, 3 – zdroj elektrického napětí, 4 – pracovní tyčková elektroda s polymerním roztokem. Běžná zvlákňovací zařízení se od uvedeného schématu obvykle liší tvary elektrod, bezpečnostním zemnáním vybraných vodivých prvků nebo tvarem pracovní elektrody a případným nabíjením kolektoru (nábojem opačným elektrody). V případě AC zvlákňování se kolektorem stávají vlákna vzniklá v předchozí napěťové půlplně, která nesou reziduální náboj a slouží tak sama jako kolektor. Klasický kolektor proto může být v takovém případě ze schématu vyjmut.

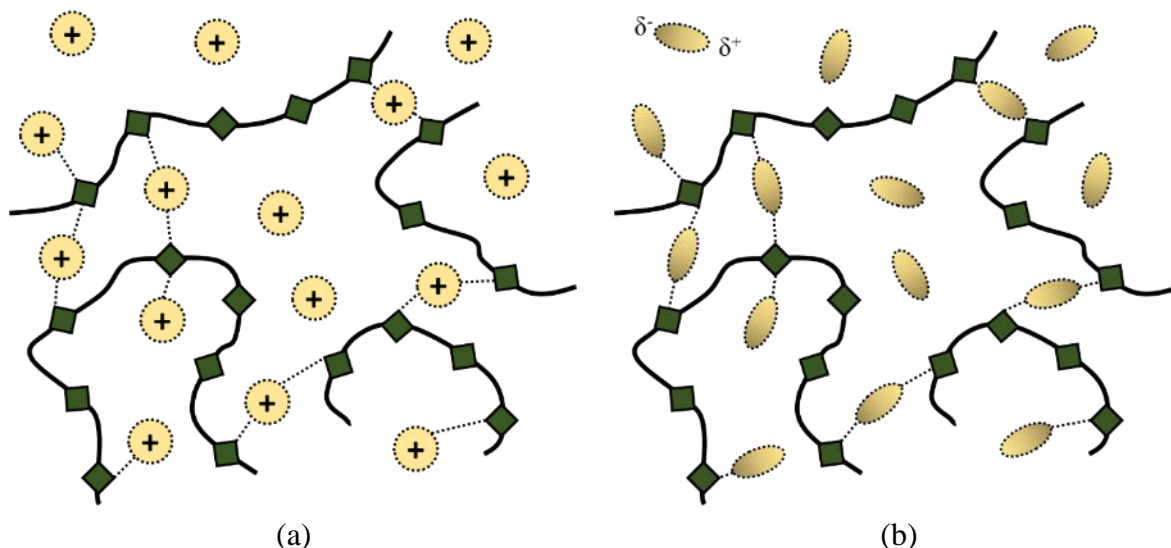
Proces elektrického zvlákňování polymerních roztoků je ovlivňován množstvím vnějších i vnitřních činitelů a podmínek. Lze mezi ně zařadit geometrii zvlákňovacího zařízení, materiálové složení jeho dílčích částí, okolní plynnou atmosféru, její teplotu, tlak i relativní vlhkost, stejně jako druh a velikost přiváděného napětí, případně jeho průběh (pro střídavé napětí). Stejně tak jsou podstatné vlastnosti zvlákňovaného polymeru a použitého rozpouštědlového systému. Mezi ně patří mimo jiné reologické vlastnosti roztoku, jeho těkavost, elektrická vodivost a povrchové napětí, koncentrace polymeru s distribucí molárních hmotností a některé další. Aby mohlo docházet ke kontinuálnímu elektrickému zvlákňování polymerních roztoků, je třeba udržet nepřerušovanou kapalinovou trysku, a to zejména během jejího bičování. Z uvedených materiálových parametrů polymerního roztoku se za nejpodstatnější považují viskozita, vodivost a povrchové napětí. Tuto skutečnost lze pozorovat ve zjednodušeném vztahu mezi průměrem stabilní části polymerní trysky d_t a průměry vznikajících vláken d_v v rovnici 1:

$$d_v \cong m_{\odot}(\eta; \gamma; \kappa) d_t^k \quad \text{Rovnice 1}$$

kde m_{\odot} představuje funkci přiřazenou polymernímu roztoku, která je závislá na jeho dynamické viskozitě η , povrchovém napětí γ a měrné elektrické vodivosti κ a k je potom experimentálně zjištěná konstanta. [3]

Zatímco vliv koncentrací, resp. viskozit roztoků, na jejich elektrické zvlákňování byl popsán jednoznačně, vliv elektrické vodivosti je dosud nejasný. Některé publikace zmiňují, že zvýšení elektrické vodivosti polymerního roztoku umožňuje mimo jiné úspěšně zvlákňovat jeho roztoky nižší koncentrace, které sami o sobě nezvlákňují zvlášť dobře nebo dochází pouze k jejich elektrickému rozprašování. Vysvětlují tento fenomén zvýšením koncentrace náboje na trysce a následným silnějším působením sil způsobujících pomyslné dloužení kapalinové trysky [4, 5]. Pravděpodobnějším zdůvodnění možnosti účinného zvlákňování roztoků nižších koncentrací však mohou být ve významném počtu objevivší se sekundární vazby mezi makromolekulami a přidanými nízkomolekulárními částicemi. K systému pak lze přistupovat jako k polymernímu roztoku shodné hmotnostní koncentrace (uvažujeme-li dostatečně nízké koncentrace přidaných elektrolytů), avšak efektivně vyšší molární hmotnosti dané pseudosít'ováním sekundárními vazbami.

Aby mohly molekuly aditiva sloužit jako pseudosít'ovací činidlo, musí být schopny v dostatečné míře interagovat s makromolekulami polymeru. Toho lze dosáhnout dostatečnou koncentrací a distribucí aditiva v roztoku společně s jeho vhodnou chemickou strukturou. Pro polární polymery jsou vhodné ionty nebo silně polární látky, ovšem i nepolární polymery mohou být teoreticky pseudosít'ovány, např. π - π vazbami aromátů. Zjednodušený příklad pseudosít'ování polárními látkami lze vidět na obrázku 2. V něm uvedené dipóly nemusí nutně interagovat s řetězci oběma parciálními náboji. Pakliže pseudosít'ovací molekula obsahuje více dipólů, může interagovat pouze kladným (např. 4,4-bifenol) nebo pouze záporným parciálním dipólem. Naznačený supramolekulární přístup vysvětluje možnost zvlákňování polymerních roztoků příliš nízkých koncentrací. Popsané pseudosít'ování efektivně navyšuje molární hmotnost řetězců polymeru a slouží tak k překročení kritické koncentrace zapletení. Takový jev by měl být doprovázen zvýšením viskozity roztoku, k čemuž obvykle v menší míře skutečně dochází. V poslední řadě je nutné zmínit skutečnost, že pseudosít'ování není nutně fixováno pouze na aditiva vícefunkčních molekul. [6, 7]



Obrázek 2: Schématické znázornění pseudosíťování ne vazebnými interakcemi v polymerním roztoku s ionty elektrolytů (a) nebo dipóly (b), byť existuje více možností interakcí i pseudosíťovacích molekul. Plnou černou čarou znázorněné polymerní řetězce nesou funkční skupiny značené zelenými kosočtverci a sekundárními vazbami interagují buď se žlutými ionty (zde kationty) nebo s částicemi obsahujícími dipóly. Přerušované úsečky značí sekundární vazby. Obrázek byl volně přejat z [7].

Zatímco většinový názor, často vyjadřovaný i v rozsáhlých souhrnných publikacích, zastává tvrzení, že zvýšení elektrické vodivosti polymerních roztoků vede ke snižování průměrů vznikajících nanovláken (např. [8–12]), pro roztoky polyamidů byl takřka vždy pozorován jev opačný. Nabývá-li elektrická vodivost polyamidových roztoků založených na kyselině mravenčí hodnot uvedených výše, jejím dalším zvyšováním (např. přidavkem elektrolytů ve formě anorganických solí) dochází také ke zvyšování průměrů polyamidových nanovláken, jak dokládá tabulka 1. Lithné kationty, jakožto nejmenší ze tří uvedených jsou v roztoku nejmobilnější, a tedy jsou schopny při shodné koncentraci zajistit vyšší vodivost systému. Kationty hořečnaté, byť menší než sodné, jsou díky svému dvojnásobnému náboji více fixovány v rozpouštědle vlivem vyšší míry solvatace, což snižuje jejich mobilitu natolik, že odpovídající vliv na elektrickou vodivost roztoku je v konečném důsledku takřka o polovinu nižší, než u kationtů Li^+ nebo Na^+ . Z tohoto důvodu bývají v rámci elektrického zvláknování užívány převážně ionty anorganických solí náboje jedna.

Tabulka 1: Vliv elektrické vodivosti roztoků polyamidů na průměry vláken pro tři různé anorganické sole – NaCl, LiCl a MgCl₂ s uvedenými hodnotami jejich hmotnostních zlomků (*w*) a vodivosti (*G*) příslušných roztoků PA 6. Hodnoty průměrů vláken (*r_v*) jsou doplněny o (±) směrodatné odchylky. [13]

elektrolyt	NaCl		LiCl		MgCl ₂		
	<i>w</i> [%]	<i>G</i> [μS·cm ⁻¹]	<i>r_v</i> [nm]	<i>G</i> [μS·cm ⁻¹]	<i>r_v</i> [nm]	<i>G</i> [μS·cm ⁻¹]	<i>r_v</i> [nm]
1		6200	98,6 ± 7,4	6300	105,4 ± 9,0	5000	99,4 ± 9,1
2		8000	101,5 ± 6,0	8500	138,2 ± 11,6	5800	102,7 ± 7,8
3		9600	114,3 ± 7,1	10300	147,8 ± 16,5	6500	118,8 ± 9,9
4		11100	124,8 ± 7,3	11900	168,7 ± 15,0	7200	127,7 ± 11,6
5		12200	134,2 ± 13,3	13100	168,3 ± 15,1	8300	131,7 ± 12,3

Přídavek elektrolytů do polyamidového roztoku se neprojeví pouze změnou jeho elektrické vodivosti, ale také změnou viskozity či povrchového napětí. Zatímco zvyšování viskozit roztoků s elektrolyty může v závislosti na jejich koncentracích dosahovat nízkých desítek procent, navyšování povrchového napětí je natolik malé, že ho lze prakticky zanedbat. Většina relevantních publikovaných prací se tak shoduje na skutečnosti, že hodnoty viskozit se s přidávkou elektrolytů nemění nebo mírně rostou a hodnoty povrchových napětí zůstávají takřka beze změny (viz tabulku 2). Z toho plyne, že hlavní vliv na změnu průměrů vláken připravovaných elektrickým zvlákněním diskutovaných roztoků spočívá v elektrické vodivosti roztoku, případně ve výše zmíněném fyzikálním síťování.

Tabulka 2: Vliv elektrolytů v roztocích polyamidů na viskozitu a povrchové napětí výsledného systému pro tři různé anorganické sole – NaCl, LiCl a MgCl₂ s uvedenými hodnotami jejich hmotnostních koncentrací (*w*), viskozit (*η*) a povrchových napětí (*γ*). [13]

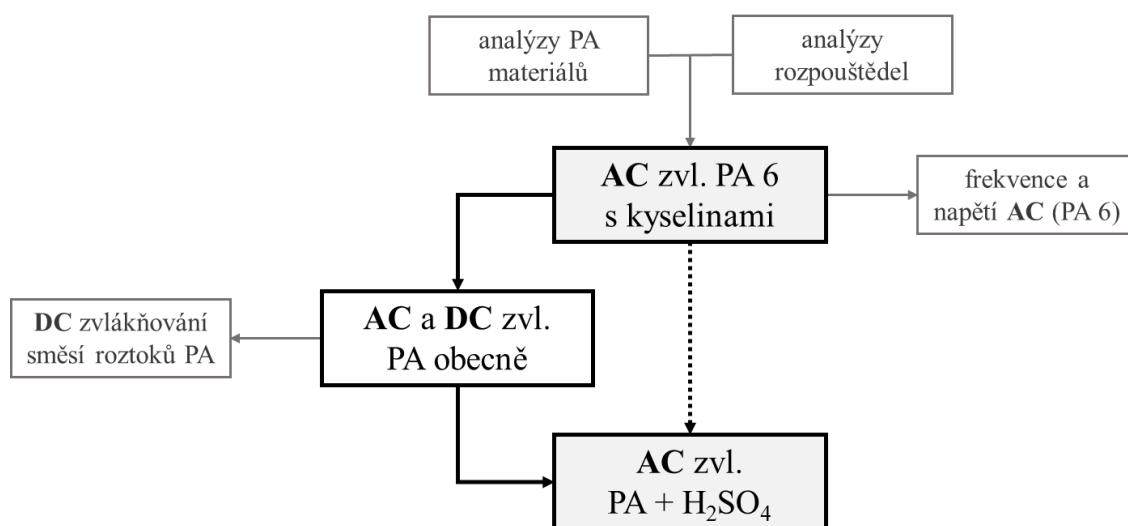
elektrolyt	NaCl		LiCl		MgCl ₂		
	<i>w</i> [%]	<i>η</i> [mPa·s]	<i>γ</i> [mN·m ⁻¹]	<i>η</i> [mPa·s]	<i>γ</i> [mN·m ⁻¹]	<i>η</i> [mPa·s]	<i>γ</i> [mN·m ⁻¹]
1		558	43,5	614	43,8	639	43,8
2		576	43,9	683	43,9	644	43,9
3		599	44,0	708	43,8	604	44,1
4		556	44,9	783	44,3	618	44,1
5		694	44,9	871	45,0	634	44,2

2. Cíle disertační práce

Cílem této disertační práce bylo obecněji prozkoumat možnosti elektrického zvlákňování vybraných syntetických lineárních homopolyamidů a heteropolyamidů pomocí stejnosměrného a zejména pak střídavého proudu. Mezi hlavní sledované parametry patřily viskozita a elektrická vodivost polyamidových roztoků a dále jejich zvlákňovitost, zvlákňovací projev a kvalita připraveného materiálu. Motivací k řešení této problematiky byla snaha o optimalizaci stávajících výrobních metod a dále vyvinutí robustního technologického zvlákňovacího systému, s jehož pomocí by bylo možné hlouběji zkoumat, základní procesy probíhající během elektrického zvlákňování polyamidových roztoků s přihlédnutím k jejich chemické struktuře. K tomu sloužily přídavky elektrolytů do zvlákňovaných roztoků a vztahování příslušných změn zvlákňování ke změnám vlastností těchto roztoků. Dílčí výsledky disertace lze aplikovat nejenom v rovině teorie elektrického zvlákňování, ale také samostatně v příslušných oblastech laboratorní a průmyslové výroby polyamidových nanovláknenných materiálů.

3. Popis vlastního řešení

Jednotlivým pokusům předcházely chemické a fyzikální analýzy použitých polyamidových materiálů a rozpouštědlových systémů. Následně byl proveden výchozí experiment, při němž byl studován vliv vybraných anorganických a organických kyselin na zvlákňování roztoku PA 6 střídavým elektrickým proudem jakožto možnost optimalizace zvlákňovacího procesu. Aby bylo možné toto měření zopakovat pro širší škálu roztoků polyamidů při zachování co nejnižšího počtu proměnných, bylo nejprve nutné vyšetřit možnosti jejich zvlákňování ze společného rozpouštědlového systému. Toto bylo provedeno nejenom pro zvlákňování střídavé, ale také stejnosměrné z důvodu jeho častějšího užívání. Zkoumání také stejnosměrné metody zvlákňování umožnilo tento experiment dále rozvést v podobě poloprovozní produkce polyamidových nanovláknenných membrán, poskytující prostor pro jejich samostatné aplikace. Po zvládnutí zvlákňování různých polyamidů bylo možné zopakovat výchozí optimalizační experiment se střídavým zvlákňováním roztoku PA 6 také na dalších polyamidech, což umožnilo hlouběji rozpracovat vliv použitého elektrolytu na samotný zvlákňovací proces. Práce byla následně doplněna dvěma vedlejšími experimenty představujícími možnosti další optimalizace elektrického zvlákňování (nejenom) roztoků polyamidů. První představoval vliv průběhu napěťové vlny a frekvence na zvlákňování roztoků PA 6 popsaných ve výchozím experimentu. Druhý potom popisoval technologický pokus o náhradu obtížně dostupných druhů polyamidů zvlákňováním směsných polyamidových roztoků. Zjednodušené logické schéma experimentů je uvedeno na obrázku 3.

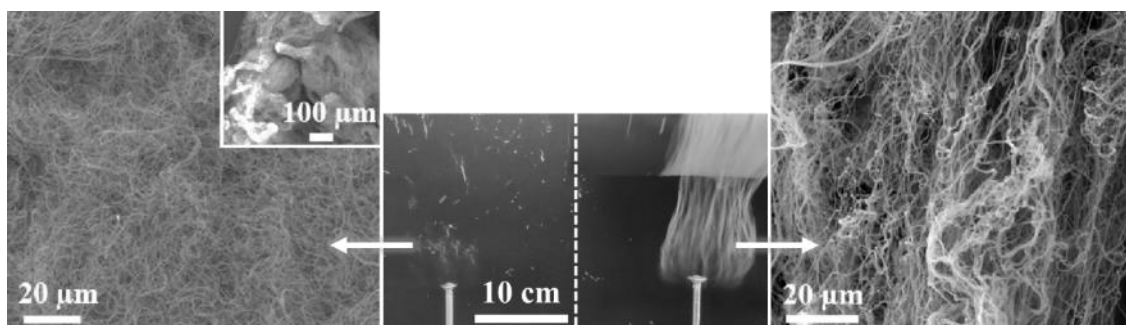


Obrázek 3: Logické schéma provedených experimentů. Tučnými čarami byly zvýrazněny výchozí a cílový experiment. Přerušovaná čára naznačovala zamýšlený cíl práce, kterého však nebylo možné dosáhnout přímou cestou, neboť neexistoval známý a ucelený způsob zvlákňování polyamidových roztoků z jediného.

4. Původní výsledky a jejich uplatnění

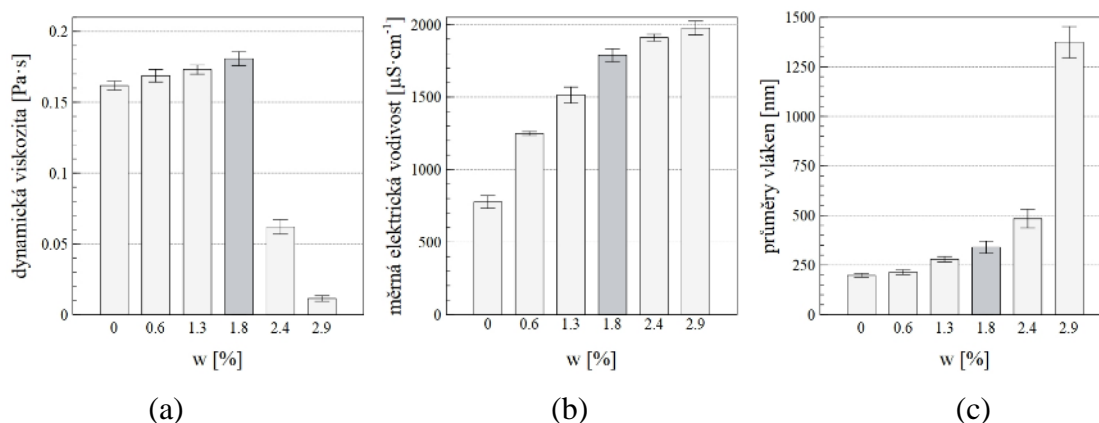
4.1. Vliv kyselin na zvlákňování PA 6 střídavým proudem

Běžným rozpouštědlovým systémem používaným pro stejnosměrné elektrické zvlákňování roztoků polyamidů je směs kyseliny mravenčí a octové. Polyamidy rozpuštěné v tomto rozpouštědle jsou dobře zvlákňitelné stejnosměrným proudem, ovšem po jejich vystavení střídavému elektrickému poli se objevil problém s výsledným produktem. Standardní střídavé zvlákňování vede k tvorbě soudržné vlákně vlečky, unášené elektrickým větrem směrem od vrcholu (hrotu) elektrody. V případě diskutovaných roztoků polyamidů však docházelo pouze k tvorbě nesoudržných vlákněných vloček, jejichž rozměry se pohybovaly nejvýše v řádu jednotek milimetrů. Takový produkt nebylo možné účinně odebrat ani nijak zpracovávat. Řešení tohoto problému spočívalo v přidavku vhodného aditiva, kterými byly anorganické nebo organické kyseliny. Rozdíl mezi zvlákňováním roztoků neobohacených a obohacených o tato aditiva lze vidět na obrázku 4.



Obrázek 4: Vliv aditiva na střídavé elektrické zvlákňování PA 6 rozpuštěného ve směsi kyseliny mravenčí a octové (hm. 1 : 1). Snímek uprostřed představuje dvě přepřelavovací elektrody, na kterých v témže okamžiku dochází ke střídavému elektrickému zvlákňování polymerních roztoků – vlevo neobohaceného, vpravo obohaceného o kyselinu sírovou. Na levé elektrodě dochází pouze ke vzniku nesoudržných vloček, na pravé ke vzniku soudržné vlákně vlečky. Šipky míří k odpovídajícím snímkům mikroskopické struktury vláken. Snímek vláken připravených z neobohaceného roztoku obsahuje navíc výřez s menším zvětšením produktu. [14]

Nejefektivnějším aditivem se ukázala být kyselina sírová. Proto byl u roztoků obohacených touto kyselinou dále zjišťován vliv na jejich dynamickou viskozitu a měrnou elektrickou vodivost. Zvyšující se koncentrace kyseliny sírové v roztocích způsobovala růst jejich viskozit, a to až do okamžiku srážení přítomného polyamidu, který byl doprovázen naopak významným poklesem viskozity, kdy svinuté polymerní řetězce zásadně omezily vzájemné interakce (viz obrázek 5a). Další zvýšení koncentrace přítomné kyseliny sírové způsobilo pouze další snížení viskozity. Měrná elektrická vodivost roztoků rostla se zvyšující se koncentrací kyseliny sírové v roztoku v celém zkoumaném koncentračním rozsahu (obrázek 5b).



Obrázek 5: Vliv kyseliny sírové na roztok PA 6: dynamická viskozita (a), měrná elektrická vodivost (b) a průměry připravených vláken (c). Tmavší šedou barvou byly označeny sloupce představující z hlediska střídavého elektrického zvlákňování nejvhodnější testovanou koncentraci přidávané kyseliny sírové. Oproti citovanému zdroji [14] byly molární koncentrace přepočteny na koncentrace hmotnostní.

Hlavním závěrem tohoto experimentu bylo zjištění, že silně polární částice ve zvlákňovaném roztoku PA 6 mohou pozitivně ovlivnit proces střídavého elektrického zvlákňování, a to pravděpodobně vlivem pseudosíťování ionty, převážně H_3O^+ a SO_4^{2-} . Umožnění vzniku soudržné a zpracovatelné vláknenné vlečky však bylo doprovázeno zvýšením průměrů produkovaných vláken.

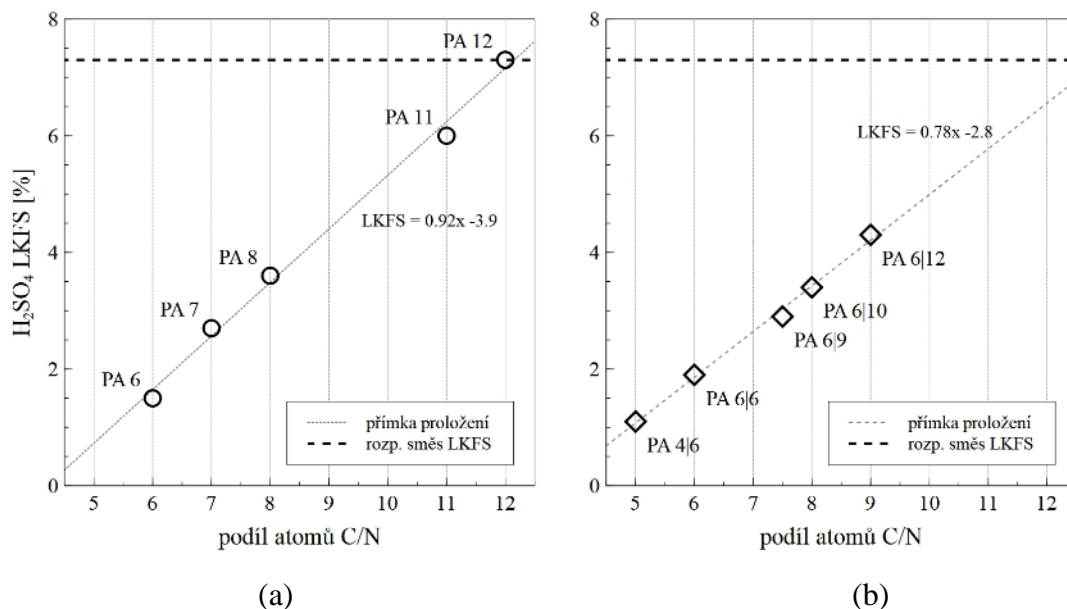
4.2. Vliv kyseliny sírové na zvlákňování polyamidů

4.2.1. Limitní koncentrace fázových separací

Výše uvedený experiment byl následně opakován pro roztoky dalších polyamidů. Přidávání kapek kyseliny sírové do rozpouštědlového systému a roztoků polyamidů bylo provázeno jejich částečným zčeřením vyvolaným lokálně zvýšenou koncentrací anorganické kyseliny. Mícháním roztoků tento zákal během jednotek sekund mizel. Čím polárnější byl testovaný polyamid v roztoku, tím pomaleji k vyčeřování docházelo a bylo tak nutné mezi jednotlivými přídávky kyseliny sírové čekat delší dobu. Zároveň platilo, že čím více se koncentrace anorganické kyseliny blížila její limitní koncentraci při fázové separaci roztoku (LKFS), tím pomaleji k vyčeřování docházelo a tím objemnější zákal každá další kapka vyvolávala. Konečné překročení LKFS se projevilo trvalým zakalením testovaných polyamidových roztoků. Ke změně docházelo skokově a v celém objemu roztoku. Pakliže nebyly zakalené roztoky dále míchány, vydělovaly se na dvě fáze. Když došlo k odpaření části rozpouštědla zakaleného roztoku, přecházel tento zpět do čiré podoby.

Získané hodnoty LKFS jsou uvedeny na obrázku 6. Z dat vyplynulo, že LKFS byly přímo úměrné podílu atomů uhlíku vůči atomům dusíku v opakujících se konstitučních jednotkách daných polyamidů, přičemž směrnice příslušné prokládací funkce homopolyamidů byla mírně vyšší než směrnice heteropolyamidů. Tento rozdíl však nebyl zásadní, přičemž ověření správnosti prokládacích funkcí u heteropolyamidů by vyžadovalo testování dalších

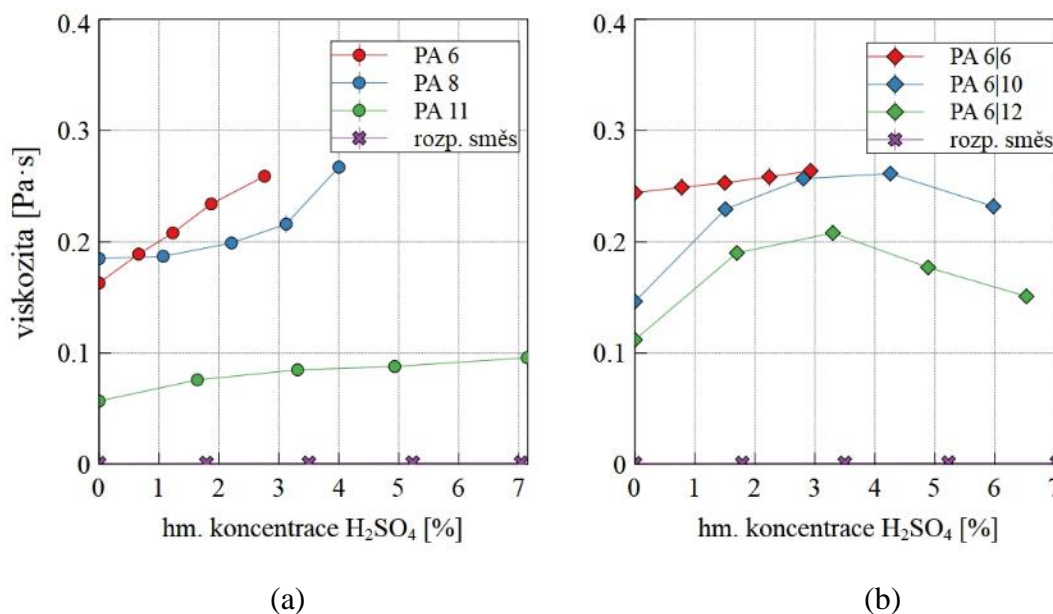
méně polárních polyamidů, např. PA 10|10, PA 10|12, PA 11|11 nebo PA 12|12. LKFS PA 12 byla prakticky shodná s hodnotou rozpouštědlového systému a odpovídala asi 7,3 hm. % kyseliny sírové v roztoku. Z testovaných polyamidů byly vybrány tři homopolyamidy (PA 6, PA 8 a PA 11) a tři heteropolyamidy (PA 6|6, PA 6|10 a PA 6|12), jež byly následně dále zkoumány z pohledu závislosti jejich zvláknitelnosti vztažené k poměrnému obsahu kyseliny sírové.



Obrázek 6: Zjištěné hodnoty limitních koncentrací fázových separací homopolyamidů (a) a heteropolyamidů (b), vztažené k početnímu zastoupení atomů uhlíku vůči atomům dusíku v opakující se konstituční jednotce daného polyamidu. Hodnoty byly proloženy přímkou s odpovídající rovnicí dané funkce. Vodorovná přerušovaná čára představovala LKFS rozpouštědlového systému (kyselina mravenčí + dichlormethan). [15]

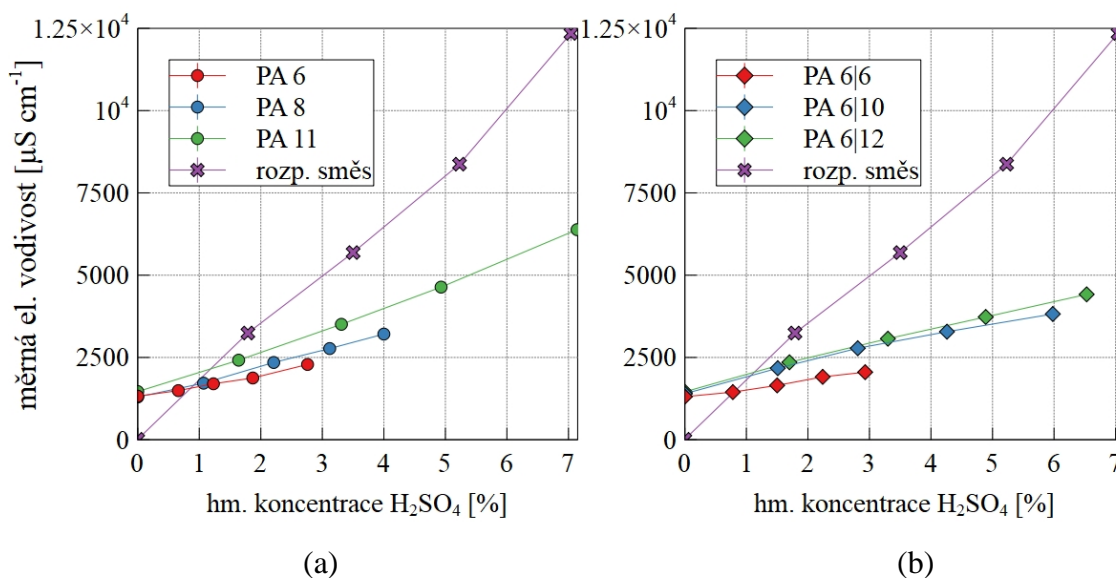
4.2.2. Vlastnosti modifikovaných roztoků

Výsledky měření dynamické viskozity zvláknovaných roztoků polyamidů obohacených o kyselinu sírovou jsou uvedeny na obrázku 7. Jednotlivé hodnoty představovaly dynamickou viskozitu při gradientu smykové deformace 1000 s^{-1} . Viskozity všech testovaných roztoků se pohybovaly přibližně mezi 0,05 a 0,3 Pa·s, přičemž pro homopolyamidy platilo, že s rostoucím množstvím kyseliny sírové v roztoku se viskozita zvyšovala v celém sledovaném intervalu. Čím vyšší byla polarita zkoumaného polyamidu, tím vyšší byla odezva na přidavek kyseliny sírové. Podobný trend byl pozorován u roztoku PA 6|6, avšak růst viskozity zde nebyl příliš významný. Naproti tomu u roztoků heteropolyamidů PA 6|10 a PA 6|12 byl pozorován počáteční růst viskozit, který byl přibližně od poloviny příslušného intervalu LKFS následován poklesem viskozit. U heteropolyamidů platilo, že vyšší polarita polyamidu se projevila nižší odezvou na kyselinu sírovou.



Obrázek 7: Dynamická viskozita zvláknovacích obohacených roztoků homopolyamidů (a) a heteropolyamidů (b) při gradientu smykové deformace 1000 s^{-1} v závislosti na koncentraci kyseliny sírové v roztoku. Směrodatné odchylky nabývaly obvykle hodnot asi $0,03 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a v předkládaných grafech se tak neprojeví. Dynamická viskozita rozpouštědlového směsi (kyseliny mravenčí a dichlormethanu) obohaceného o kyselinu sírovou podle odpovídajících hodnot LKFS se pohybovala v intervalu $0,001$ a $0,016 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. V porovnání se zvyšováním viskozit roztoků polyamidů proto byl její vliv zanedbatelný [15]

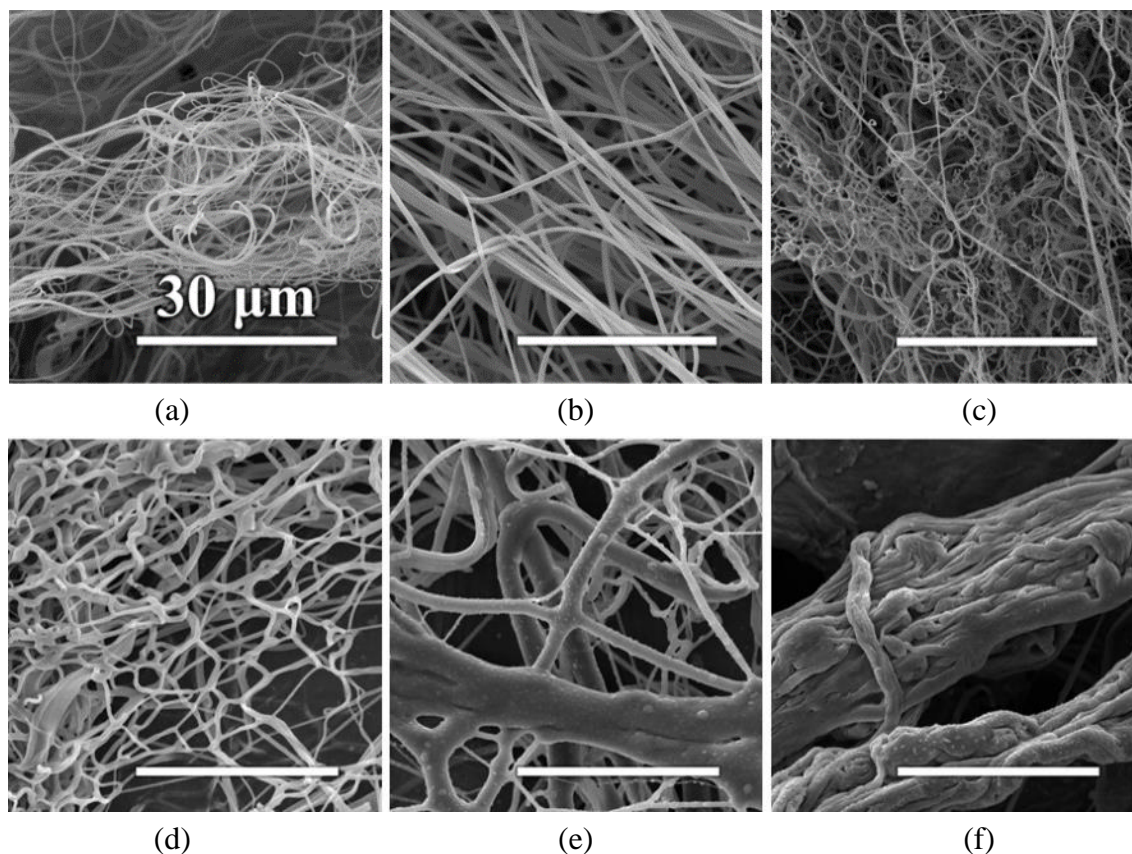
Testování měrných elektrických vodivostí neprokázalo zásadní rozdíl mezi roztoky homopolyamidů a heteropolyamidů jako tomu bylo v případě měření jejich dynamických viskozit. Pro oba testované druhy polyamidů platilo, že se zvýšením množství kyseliny sírové rostla vodivost roztoků (viz obrázek 8). Směrnice růstu vodivostí rostla s klesající polaritou řetězců toho kterého polyamidu a u homopolyamidů byla obecně mírně vyšší než u heteropolyamidů s podobnou délkou uhlovodíkových řetězců. Pravděpodobně to bylo způsobeno menším množstvím ne vazebných interakcí mezi ionty aditiva – disociované kyseliny sírové, mravenčí i protonovaných molekul vody z dodané 96% kyseliny sírové – a polárními amidovými vazbami, a tedy jejich větší pohyblivostí v rámci polymerního roztoku. Celkové navýšení vodivostí roztoků při dosažení LKFS odpovídalo přibližně dvojnásobku až čtyřnásobku hodnoty původních neobohacených roztoků. Polyamidy v roztocích navíc fungovaly do jisté míry jako pufrы vodivosti. Zatímco vodivost rozpouštědlové směsi obohacené o kyselinu sírovou strmě stoupala, přídavek PA do této směsi působil její snížení. Důvodem tohoto chování byla opět vratná fixace vodivých částic sekundárními vazbami na řetězce polyamidů, resp. jejich amidové skupiny.



Obrázek 8: Měrná elektrická vodivosti obohacených roztoků homopolyamidů (a) a heteropolyamidů (b) v závislosti na hmotnostní koncentraci přidané kyseliny sírové. Směrodatné odchylky se pohybovaly od 0,1 % do 1 % korespondujících hodnot a v grafech se proto neprojevíly. [15]

4.2.3. Vlákenný materiál

Mikroskopické snímky na obrázku 9 představují příklady připravených materiálů a případných defektů. Vlákna bez defektů (9a) bylo možné připravit ze všech šesti testovaných polyamidových roztoků bez kyseliny sírové. Přídavek kyseliny sírové měl vždy za následek zvýšení průměrů připravených vláken (9b). Při malých přídavicích kyseliny sírové často vznikala spirálovitá vlákna (9c). Další zvyšování její koncentrace se projevilo vznikem lokálně spojených vláken. Tento jev byl pozorován jak u vláken standardních, tak u vláken spirálovitých (9d). Při koncentracích 75 % a 100 % LKFS docházelo k natolik zásadní degradaci vláken, že tyto projevy nebylo možné považovat za kvalitní zvlákňování. Hlavními pozorovanými defekty byla vlákna spojená do větších celků, někdy téměř zcela slitá dohromady (9e), polokulové výstupky nebo vznik shluků defektních vláken vysokých průměrů (9f), případně u vzorku PA 6|12 úplné zastavení zvlákňování vlivem příliš rychlého tuhnutí roztoku. Výjimkou byl PA 6, který i po přidavku 100 % H_2SO_4 tvořil materiál vlákenného charakteru, byť nízké kvality.



Obrázek 9: Vliv přidavky kyseliny sírové na kvalitu vláknenného materiálu: nanovláknna bez defektů – PA 11 + 0 % LKFS H_2SO_4 (a), nanovláknna bez defektů o větších průměrech – PA 11 + 25 % LKFS H_2SO_4 (b), spirálovitá nanovláknna – PA 6 + 50 % LKFS H_2SO_4 (c), spojená či slitá vlákna – PA 6/10 + 25 % LKFS H_2SO_4 (d), vlákna velkých průměrů s polokulovými výstupky – PA 6/10 + 75 % LKFS H_2SO_4 (e) a shluky defektních vláken velkých průměrů – PA 11 + 100 % LKFS H_2SO_4 (f). [15]

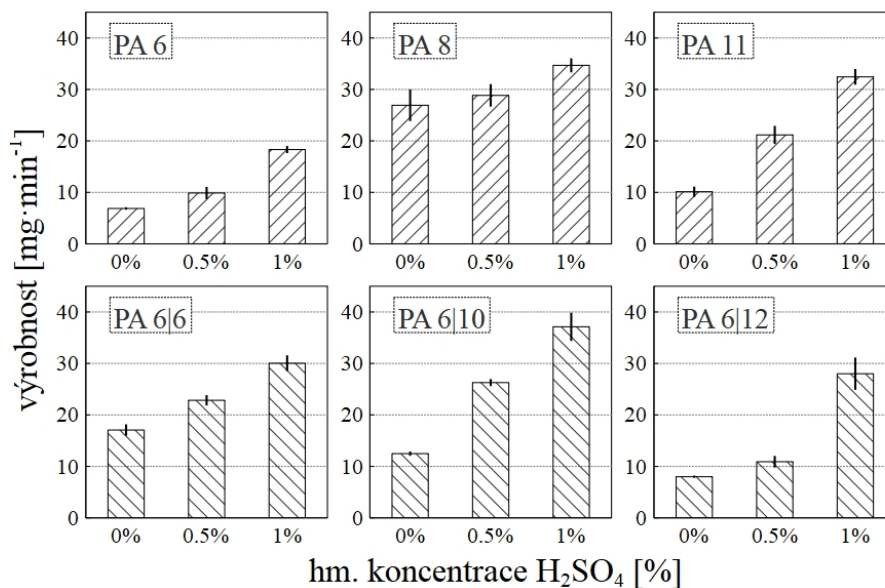
Tabulka 3 shrnuje pozorované mikroskopické struktury všech šesti zvláknovaných polyamidů v závislosti na relativním obsahu přidané kyseliny sírové. Z dat plyne, že ze všech základních roztoků bylo možné připravit vlákna standardní kvality, přičemž přídavek kyseliny sírové způsobil vždy zvýšení průměrů připravených vláken. Naměřené hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v téže tabulce a taktéž rostly s rostoucím množstvím H_2SO_4 v roztocích. Tato měření však byla provedena pouze pro vzorky se strukturou naznačenou na snímcích 3a, 3b nebo 3c, kde bylo jednotlivá vlákna ještě možné jednoznačně rozlišit. Pouze z nejpolarnějších testovaných polyamidů (PA 6 a PA 6/6) bylo možné připravovat vlákna přijatelné kvality i při vyšších přídavcích H_2SO_4 . Ostatní polyamidy vykazovaly po přidání přibližně 50 % LKFS natolik podstatné snížení kvality produkovaného materiálu, že je nebylo možné využít pro praktické účely. Zároveň platilo, že čím méně polární polyamid byl testován, tím znatelnější byla degradace vláknenných útvarů po přidavku kyseliny sírové. V tomto ohledu však bylo nutné zohlednit skutečnost, že její přídavky byly založeny na podílech LKFS.

Tabulka 3: Přehled kvality připravených polyamidových materiálů s příslušnými průměry vláken (\pm směrodatná odchylka). Jednotlivá písmena odpovídala snímkům obrázku 9. Vzorek materiálu PA 6/12 se 100 % LKFS kyseliny sírové nebylo možné odebrat. Průměry vláken byly měřeny pouze v případech a, b a c, kde bylo možné jednoznačně rozlišit jednotlivá vlákna. [15]

LKFS	PA 6 [nm]	PA 8 [nm]	PA 11 [nm]	PA 6 6 [nm]	PA 6 10 [nm]	PA 6 12 [nm]
0 %	a 199 ± 79	a 400 ± 163	a 385 ± 172	a 224 ± 58	a 279 ± 120	a 310 ± 126
25 %	b 231 ± 95	c+d 521 ± 175	b 700 ± 183	b 275 ± 65	c+d 496 ± 225	b 389 ± 109
50 %	c 317 ± 105	d 548 ± 225	e	c 352 ± 107	c+d 687 ± 243	c+d 593 ± 270
75 %	c+d 393 ± 169	d 706 ± 363	e+f	c+d 428 ± 175	e	f
100 %	c+d 607 ± 321	e+f	e+f	c+d+e	e+f	–

4.2.4. Výrobnost obohacených roztoků

Vzhledem k významnému snížení kvality nanovláken produkovaných roztoky o vyšších LKFS doprovázených zároveň horším zvlákňovacím projevem, byly připraveny roztoky tří testovaných homopolyamidů a heteropolyamidů o nízkých dávkách kyseliny sírové, konkrétně 0,5 hm. % a 1,0 hm. %. Tyto roztoky byly společně s neokyselenými roztoky zvlákněny na rotující kolektor a vážením odvětraných vrstev byla stanovena jejich výrobnost. Každý roztok byl zvlákněn třikrát, a to diskontinuálně po dobu 60 s. Výsledky měření výrobností jsou uvedeny na obrázku 10. Přídavek kyseliny sírové vždy způsobil růst výrobnosti. Výjimkou z tohoto byl roztok PA 8, u kterého v rámci směrodatné odchylky nebylo možné jednoznačně potvrdit nárůst výrobnosti po přidavku 0,5 % H₂SO₄. Po přidavku 1 % kyseliny sírové byla výrobnost asi dvakrát až třikrát vyšší než u neobohacených roztoků. Zároveň však nebylo možné vysledovat jednoznačnou souvislost mezi nárůstem výrobností a chemickou strukturou testovaných polyamidů ani rozdíl v chování homopolyamidů a heteropolyamidů.



Obrázek 10: Výrobnost testovaných polyamidových roztoků v závislosti na přídavku kyseliny sírové. Nelineární průběh vzorku PA 6/12 lze vysvětlit odebíráním vláknenného materiálu včetně svazků tuhnučích na elektrodě, které v rámci krátkých zvláknovacích časů nebyly u zbylých vzorků pozorovány. Výrobnosti jednotlivých vzorků mezi sebou nebyly vzhledem k různým molárním hmotnostem a koncentracím výchozích roztoků porovnatelné. [15]

Měření limitních koncentrací kyseliny sírové při fázových separacích zředěných roztoků ukázalo, že polyamidy nižší polaritavy vykazovaly vyšší LKFS, přičemž nebyl pozorován zásadní rozdíl mezi řadou homopolyamidů a heteropolyamidů. Přídavek kyseliny sírové do zvláknovacích roztoků polyamidů způsobil u většiny polyamidových roztoků růst jejich viskozity. Opačný jev byl pozorován u hodnot vodivosti obohacených roztoků, které rostly s klesající polaritou polyamidů.

Střídané elektrické zvláknování obohacených roztoků odhalilo, že zvyšující se množství kyseliny sírové způsobovalo zhoršování zvláknovacího procesu, které se projevvalo postupnou ztrátou válcového charakteru vláknenné vlečky, případně zastavením zvláknování. Také mikroskopická struktura připravovaných vláken vykazovala s postupujícími přídavky H₂SO₄ vyšší míru defektů, přičemž u méně polárních polyamidů docházelo k rychlejšímu zhoršování zvláknování i kvality vláken. To se projevvalo nejenom zvyšováním průměrů připravovaných vláken, ale také předčasným tuhnutím vláken na povrchu zvláknovací elektrody. Přídavek kyseliny sírové způsoboval zvyšování výrobností, ovšem tento růst byl zároveň doprovázen růstem průměrů a snižováním kvality vláken.

5. Zhodnocení výsledků

Tato disertační práce se zabývala studiem možností elektrického zvlákňování roztoků syntetických lineárních polyamidů a vlivu použitého aditiva na optimalizaci zvlákňovacího procesu. Součástí většiny provedených experimentů byla stanovování základních vlastností zkoumaných roztoků a struktury připravovaných vláknenných materiálů, která následně sloužila jako podklady pro stanovené hypotézy o vlivech aditiva na zvlákňované roztoky. Strukturně byly výsledky práce rozděleny podle publikovaných prací na výchozí experiment, ve kterém byl představen vliv různých aditiv na roztok polyamidu 6 s důrazem na v práci dále rozebírané působení kyseliny sírové. Dále byl vyvinut a ověřen jednotný systém pro zvlákňování širší škály polyamidů, na jehož základě byl následně testován vliv kyseliny sírové na roztoky jednotlivých polyamidů. Experimenty byly uzavřeny testováním vlivu napětí na zvlákňování polyamidu 6 a zkoumáním možností zvlákňování směsných roztoků polyamidů. Hlavní výsledky této práce lze shrnout v následujících bodech:

- Kyselina sírová zvyšovala zejména elektrickou vodivost polyamidových roztoků. Po vystavení takových roztoků silnému elektrickému poli docházelo vlivem sekundárních vazeb v kapalinových tryskách a jejich okolí k pseudosít'ovacím efektu mezi řetězci makromolekul, konkrétně jejich amidovými skupinami. To se projevovalo tvorbou kapalinových trysek vyšších průměrů a zákonitě také produkovaním vláken vyšších průměrů. Výhodou přídavku aditiva do zvlákňovaných roztoků byla možnost tvorby soudržné vláknenné vlečky, kterou bylo možné dále zpracovávat.
- Přídavek kyseliny sírové do zkoumaných roztoků pravděpodobně nezpůsobil zvýšení počtu kapalinových trysek během zvlákňovacího procesu. Výsledná zvýšení hodnot výrobnosti po přídavku zmíněné kyseliny byla proto způsobena produkcí vláken vyšších průměrů a nikoli větším počtem připravených vláken.
- Průměry produkovaných vláken byly řízeny zejména elektrickou vodivostí polyamidových roztoků a nikoli jejich povrchovými napětími či viskozitami, byť vliv obou zmíněných vlastností nebyl zcela zanedbatelný. Čím polárnější byl daný polyamid, tím více byl schopen interagovat s vodivými částicemi v roztoku a tím více omezoval zvyšování elektrických vodivostí polyamidů. Proto reagovaly málo polární polyamidy na přídavky kyseliny sírové více než ty polárnější.

Mezi další výsledky patřila následující zjištění:

- Byl prezentován zvlákňovací systém vhodný pro elektrické zvlákňování PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 11, PA 4|6, PA 6|6, PA 6|9, PA 6|10, PA 6|12 a PA 6(3)T, a to jak metodou stejnosměrného, tak metodou střídavého zvlákňování z jediného rozpouštědlového systému.
- Zvlákňování polyamidových roztoků neprobíhalo v rámci napěťových vln po celou dobu stejně intenzivně. Doby, kdy docházelo k vyvlákňování většiny materiálu byly málo ovlivňovány přídavky aditiva nebo frekvencí přiváděného napětí.
- Sinový průběh napětí vykazoval nižší výrobnost zvlákňovacího procesu než průběh obdélníkový. Zároveň byl pozorován rozdíl mezi chováním polymerního roztoku během kladných a záporných napěťových půlvln.

- Zvýšením frekvence napětí bylo možné významně zvýšit výrobnost zvlákňovacího procesu. Zvýšení produktivity tentokrát nebylo primárně způsobeno zvýšením průměrů připravovaných vláken, ale snížením doby, kdy roztok zvlákňoval málo nebo vůbec. Toto navyšování frekvence bylo však limitováno postupnou degradací kvality vlákenných produktů (při vyšších frekvencích).
- Zvlákňování směsných polyamidových roztoků bylo vzhledem k jejich malé mísitelnosti omezené, avšak uskutečnitelné. Výrobnost takového zvlákňování však byla malá.

6. Doporučení na pokračování práce

Nová zjištění v oblasti elektrického zvláknování roztoků polyamidů přinesla množství směrů, na něž by bylo možné navázat a dále rozvíjet ať už v konkrétní technologické aplikaci, či jako zobecnění prezentovaných výsledků na další polymerní roztoky. Pro další studium diskutovaného tématu tak byly navrženy následující možné experimenty:

- **Snižování těkavosti univerzálního rozpouštědla polyamidů záměnou dichlormethanu za jeho méně těkavou alternativu:** Touto cestou by bylo možné řešit převážně technologické problémy vyplývající z rychlého tuhnutí roztoků polyamidů nižších polárností, což by mělo mimo jiné za následek také snížení průměrů výsledných vláken. Výchozím řešením by mohlo být nahrazení příliš těkavého dichlormethanu příbuznou látkou s nižší tenzí par (např. dichlorethanu).
- **Zkoumání vlivu dalších silných elektrolytů na zvláknování polyamidových roztoků s preferováním látek omezujících výskyt jejich reziduí v produkovaných vláknech:** Protože kyselina sírová je málo těkavá, lze předpokládat, že po zvláknění jí obohacených polyamidových roztoků zůstávají její rezidua dále ve vláknech, což může negativně ovlivnit jejich využitelnost v konkrétních aplikacích (např. v medicíně či biotechnologiích) či stabilitu nanovláken (vlivem kyselého hydrolyzy). Cílem experimentu by proto mělo být nahradit kyselinu sírovou za alternativní elektrolyt, který je buďto těkavější či je tvořen látkami, které nejsou pro daná využití nevhodné (např. HCl, NaCl, KCl aj.).
- **Snižování průměrů polyamidových vláken snižováním vodivosti jejich roztoků:** V disertační práci bylo prokázáno, že rostoucí elektrická vodivost polyamidových roztoků vede ke zvyšování průměrů připravovaných vláken. Tuto hypotézu by bylo vhodné dále ověřit (v rámci elektrického zvláknování málo běžným) snižováním vodivosti zvláknovaných roztoků. Ačkoli by tato metoda nemusela být využitelná technologicky, jednalo by se o hodnotný teoretický experiment.
- **Ovlivňování procesu elektrického zvláknování alternativními napěťovými průběhy:** Vliv sinového a obdélníkového průběhu napětí byl v této práci naznačen pouze okrajově a bylo by vhodné dále testovat další tvary napěťových křivek na proces elektrického zvláknování. Kromě dalších standardních tvarů (trojúhelníkovitý či pilovitý) by mohlo být cenné zkoumat také netriviální průběhy s větším množstvím lokálních maxim či využít posunu průniku os napětí a času (tzv. offset) k tvorbě částečně nabitých vlákenných vleček.
- **Vyšetřování frekvenčních závislostí zvláknování na dalších druzích polyamidů nebo obecněji polymerů a stanovení teorie pro limitní frekvence napětí pro účinné zvláknování:** Limitace frekvence napětí pro roztok PA 6 předpokládala, že v okamžiku nepřerušování zvláknování mezi jednotlivými půlvlnami dochází k podstatnému snížení kvality vlákenných produktů, byť nutně nevede k zastavení tvorby vláken. Aby bylo možné tento předpoklad ověřit a zobecnit, bylo by vhodné ho otestovat také na dalších polymerních roztocích či na shodných polymerech v různých rozpouštědlech.
- **Zvláknování stabilních směsných polymerních emulzí pro tvorbu kombinovaných vlákenných materiálů:** Přestože zvláknování směsných polyamidových roztoků

nebylo z technologického hlediska využitelné, kvalitativně bylo proveditelné. Zefektivněním přípravy směsných vlákenných vrstev by bylo možné docílit volitelnosti hodnot některých jejich vlastností (např. smáčivosti nebo stability v daném prostředí), což by mohlo být výhodné pro jejich aplikace např. ve filtracích či při výrobě kompozitů.

7. Seznam publikovaných prací studenta

Níže uvedený seznam představuje chronologický soupis veškerých publikovaných vědeckých článků předkladatele autoreferátu v recenzovaných periodících.

- [1] **Holec, P.**, Kalous, T., Vinter, J., Erben, J., Pokorný, P., Samková, A., Brožek, J., Chvojka, J., 2023. The alternating current electrospinning of aliphatic polyamides solutions enhanced with sulfuric acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.12.039>
- [2] **Holec, P.**, Jirkovec, R., Kalous, T., Benešová, V., Brožek, J., Chvojka, J., 2023. The electrospinning of less common polyamides via direct and alternating current. *Express Polymer Letters*. Dostupné z: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.52>
- [3] Kalous, T., **Holec, P.**, Jirkovec, R., Batka, O., Zabka, P., Pokorny, P., Stepanova, P., Chvojka, J., 2023. The effect of frequency change on the alternating current electrospinning of polyamide 6 and its productivity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109543>
- [4] Skrivanek, J., Jirkovec, R., Batka, O., **Holec, P.**, Kalous, T., Zabka, P., Bilek, M., Pokorny, P., 2022. Production of Modified Composite Nanofiber Yarns with Functional Particles. *ACS Omega*. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06468>
- [5] Skrivanek, J., **Holec, P.**, Ondrej, B., Bilek, M., Pokorny, P., 2022. Optimization of the Spinneret Rotation Speed and Airflow Parameters for the Nozzleless Forcespinning of a Polymer Solution. *Polymers*. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14051042>
- [6] **Holec, P.**, Jirkovec, R., Kalous, T., Bařka, O., Brožek, J., Chvojka, J., 2022. The Potential for the Direct and Alternating Current-Driven Electrospinning of Polyamides. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/nano12040665>
- [7] Kalous, T., **Holec, P.**, Erben, J., Bilek, M., Bařka, O., Pokorný, P., Chaloupek, J., Chvojka, J., 2021. The Optimization of Alternating Current Electrospun PA 6 Solutions Using a Visual Analysis System. *Polymers*. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13132098>
- [8] Jirkovec, R., **Holec, P.**, Hauzerová, S., Samkova, A., Kalous, T., Chvojka, J., 2021. Preparation of a Composite Scaffold from Polycaprolactone and Hydroxyapatite Particles by Means of Alternating Current Electrospinning. *ACS Omega*. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00644>.
- [9] Kalous, T., **Holec, P.**, Jirkovec, R., Lukas, D., Chvojka, J., 2020. Improved spinnability of PA 6 solutions using AC electrospinning. *Materials Letters*. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128761>
- [10] Jirsak, J., Pokorny, P., **Holec, P.**, Dedicova, S., 2020. A Molecular-Level Picture of Electrospinning. *Water*. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/w12092577>

8. Seznam použité literatury

- [1] BERA, Binoy. Literature Review on Electrospinning Process (A Fascinating Fiber Fabrication Technique). *Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR)*. 2016, **2**, 972–984.
- [2] TEO, W E a S RAMAKRISHNA. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* [online]. 2006, **17**(14), R89–R106. ISSN 0957-4484, 1361-6528. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/17/14/R01
- [3] WANG, Chi, Chia-Hung HSU a Jian-Hua LIN. Scaling Laws in Electrospinning of Polystyrene Solutions. *Macromolecules* [online]. 2006, **39**(22), 7662–7672. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Dostupné z: doi:10.1021/ma060866a
- [4] SON, Won Keun, Ji Ho YOUK, Taek Seung LEE a Won Ho PARK. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* [online]. 2004, **45**(9), 2959–2966. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2004.03.006
- [5] RYU, Su-Yeol a Seung-Yeop KWAK. Role of Electrical Conductivity of Spinning Solution on Enhancement of Electrospinnability of Polyamide 6,6 Nanofibers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2013, **13**(6), 4193–4202. ISSN 1533-4880. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2013.5863
- [6] TOPUZ, Fuat, Bekir SATILMIS a Tamer UYAR. Electrospinning of uniform nanofibers of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1): The influence of solution conductivity and relative humidity. *Polymer* [online]. 2019, **178**, 121610. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2019.121610
- [7] WANG, Xiaoxiao, Christian PELLERIN a C. Geraldine BAZUIN. Enhancing the Electrospinnability of Low Molecular Weight Polymers Using Small Effective Cross-Linkers. *Macromolecules* [online]. 2016, **49**(3), 891–899. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.5b02670
- [8] BHATTACHARJEE, P. K., T. M. SCHNEIDER, M. P. BRENNER, G. H. MCKINLEY a G. C. RUTLEDGE. On the measured current in electrospinning. *Journal of Applied Physics* [online]. 2010, **107**(4), 044306. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.3277018
- [9] ANGAMMANA, C J a S H JAYARAM. Analysis of the Effects of Solution Conductivity on Electrospinning Process and Fiber Morphology. *IEEE Transactions on Industry Applications* [online]. 2011, **47**(3), 1109–1117. ISSN 0093-9994, 1939-9367. Dostupné z: doi:10.1109/TIA.2011.2127431
- [10] NARTETAMRONGSUTT, Kitchaporn a George G. CHASE. The influence of salt and solvent concentrations on electrospun polyvinylpyrrolidone fiber diameters and bead formation. *Polymer* [online]. 2013, **54**(8), 2166–2173. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2013.02.028
- [11] DING, Wei, Suying WEI, Jiahua ZHU, Xuelong CHEN, Dan RUTMAN a Zhanhu GUO. Manipulated Electrospun PVA Nanofibers with Inexpensive Salts. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2010, **295**(10), 958–965. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201000188
- [12] YALCINKAYA, Fatma, Baturalp YALCINKAYA a Oldrich JIRSAK. Influence of Salts on Electrospinning of Aqueous and Nonaqueous Polymer Solutions. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2015, **2015**, 1–12. ISSN 1687-4110, 1687-4129. Dostupné z: doi:10.1155/2015/134251
- [13] MIT-UPPATHAM, Chidchanok, Manit NITHITANAKUL a Pitt SUPAPHOL. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on

- Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2004, **205**(17), 2327–2338. ISSN 1521-3935. Dostupné z: doi:10.1002/macp.200400225
- [14] KALOUS, Tomáš, Pavel HOLEC, Radek JIRKOVEC, David LUKAS a Jiri CHVOJKA. Improved spinnability of PA 6 solutions using AC electrospinning. *Materials Letters* [online]. 2021, **283**, 128761. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2020.128761
- [15] HOLEC, Pavel, Tomáš KALOUS, Jan VINTER, Jakub ERBEN, Pavel POKORNÝ, Alžbeta SAMKOVÁ, Jiří BROŽEK a Jiří CHVOJKA. The alternating current electrospinning of aliphatic polyamides solutions enhanced with sulfuric acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2023 [vid. 2024-02-12]. ISSN 1226-086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2023.12.039

9. Curriculum Vitae

Kontaktní údaje

Jméno a příjmení: Pavel Holec
Adresa: V Úvoze 1064
Frýdlant 464 01
Česká republika
Telefonní číslo: +420 602 864 551
Emailová adresa: pavel.holec@proton.me

Vzdělání

2018 – dosud TU Liberec –studium doktorského oboru Textilní inženýrství
2016 – 2018 VŠCHT Praha – magisterský obor Technologie konzervování a restaurování
2013 – 2016 VŠCHT Praha – bakalářský obor Technologie konzervování a restaurování
2005 – 2013 Gymnázium Frýdlant – osmileté gymnázium

Pracovní zkušenosti

2021 – dosud Nanopharma, a.s. (vývoj nanovlákných materiálů s aktivními látkami, analýzy na HPLC, zpracovávání dílčích a závěrečných zpráv projektů)
2019 – dosud KNT/TUL (výuka a cvičení předmětu Polymery + cvičeníh Textilní nanomateriály, konzultant a vedoucí BP a DP)
2019 – dosud Vývoj technologie AC zvlákňování polymerních roztoků (obsluha a úprava zvlákňovacích strojů, příprava zvlákňovaných materiálů a vyhodnocování kvality připravených nanovlákných vrstev)
2018 Restaurační práce na Libeňském zámku (dokumentační a zednické práce)
2018 – 2022 Nanoprogress, a.s. (elektrické zvlákňování, obsluha a úprava zařízení, materiállové analýzy, zpracovávání dat a jejich prezentace)
2018 – 2021 Projekt Inteligentní textilie proti CBRN látkám – Ministerstvo vnitra (vývoj nanovlákného kompozitního materiálu, materiállové analýzy)
2016 – 2018 Národní technické muzeum – Odbor hlavního konzervátora (konzervování papírových dokumentů, fotografií, kovových a dřevěných památek)
2015, 2017 Grant projektu Sochy a města (vkládání a úprava záznamů děl do souhrnné databáze)
2015 Státní hrad a zámek Frýdlant (průzkumné, dokumentační, zednické a malířské práce v prostorách zámecké lednice)
2014 Nemocnice Frýdlant s.r.o. (pomocný IT pracovník)

Jazykové znalosti

Anglický jazyk – slovem a písmem

10. Stručná charakteristika dosavadní činnosti

Doktorské studium

Seznam zkoušek	Makromolekulární chemie, 4. 6. 2019 Vybrané numerické metody, 1. 6. 2020 Elektromagnetické pole a jeho interakce s vnějším prostředím, 21. 7. 2021 Technologie výroby nanovláken, 7. 7. 2022 Experimentální technika oboru, 27. 1. 2023
SDZ	vykonána dne 21. 6. 2023 s celkovým hodnocením prospěl

Pedagogická činnost

Výuka	Polymery (KNT), 2019 – dosud Textilní nanomateriály (KNT/TNA), 2020 – dosud
Vedení DP	Jan Vinter, <i>Obrazová analýza elektrického zvlákňovacího procesu roztoku PVB pomocí vysokorychlostních kamerových záznamů</i> , DP, 2022

Výzkumné projekty

Analýza možností stejnosměrného a střídavého elektrického zvlákňování roztoků alifatických polyamidů (SGS-2023-6338, hlavní řešitel), 2023
Výzkum a vývoj zařízení na výrobu nanovláknenných materiálů (SGS-2021-5029, spolurešitel), 2021-2023
Linka na výrobu plošných kompozitních nanovláknenných materiálů s využitím AC elektrospinningu (TN01000015 NCK, spolureditel), 2019 a 2020
Inteligentní textilie proti CBRN látkám (SMV02017BV002, spolurešitel), 2019-2022

Ostatní projekty

Nanoprogres III: Výzkum zpracování lineárních nanovláknenných materiálů pro 2-D a 3-D textilní materiály (spolurešitel), 2019
Nanoprogres IV: Výzkum zpracování lineárních nanovláknenných materiálů pro 2-D a 3-D textilní materiály (spolurešitel), 2019

11. Posudek školitele doktoranda

Hodnocení školitele

Název práce Roztoky lineárních polyamidů v silném elektrickém poli

Autor Ing. Pavel Holec

Předložená práce se zabývá studiem chování roztoků lineárních polyamidů v silném elektrickém poli z různých hledisek. Pro průmyslovou technologii elektrického zvlákňování nanovláken jsou lineární polyamidy velmi vhodnými polymery se širokým využitím v praxi. Receptury roztoků a technologické postupy jsou dosud tvořeny zejména na základě zkušeností a kusých informací z literatury.

Předložená práce metodicky a podrobně probírá a osvětluje různé (často protichůdné) vlivy molekulární struktury polyamidů na proces elektrického zvlákňování a na morfologii zhotovených vláken. Tato monografie je do značné míry pionýrskou prací a je možno ji zařadit mezi základní literaturu elektrického zvlákňování.

Doktorand během svého studia vykazoval velmi aktivní zapojení do práce Katedry netkaných textilií a nanovláknenných materiálů, do různých projektových výzev. Je nutné vyzdvihnout jeho značný pedagogický talent při výuce polymerů na naší katedře. Jeho studia na VŠCHT umocnila jeho přirozenou zvědavost, nápaditost a zručnost, kteréžto vlastnosti v maximální míře využívá při výzkumu a je velmi platným členem naší katedry.

Jeho publikační činnost je příkladná, vykazuje 14 publikací ve WoS a h-index 5, což je na doktoranda velmi dobrý výkon.

Kontrola plagiátorství proběhla 19.3.2024 s nejvyšší mírou podobnosti 0%, což potvrzuje průkopnický charakter předložené dizertační práce. Tato práce splňuje všechny požadavky pro udělení titulu Ph.D.

Navrhuji, aby práce Ing. Pavla Holce byla přijata k obhajobě.

doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D.

V Liberci 27.8.2024

12. Oponentské posudky disertační práce

Oponentský posudek disertační práce Ing. Pavla Holce „Roztoky lineárních polyamidů v silném elektrickém poli“

Disertační práce Ing. Pavla Holce „Roztoky lineárních polyamidů v silném elektrickém poli“ reprezentuje aktuální odbornou tematiku. Elektrické zvlákňování (často označované též jako elektrostatické zvlákňování) umožňuje přípravu řady materiálů v podobě nano- či submikronových vláken a tyto pak již nacházejí nebo potenciálně mohou nacházet uplatnění i v progresivních aplikacích. Polyamidy s ohledem na své hojně vyhledávané příznivé vlastnosti zauímají významné místo mezi prakticky využitelnými polymery. Kvalitu práce dále posilují skutečnosti, že jednak je v ní věnována pozornost poměrně širokému zastoupení polyamidů lišících se svým chemickým složením a tudíž i vlastnostmi a jednak je provedena konfrontace zvlákňování působením stejnosměrného nebo střídavého proudu. Pro oba uvedené aspekty byly nalezeny zobecnitelné závěry.

Práce je sepsána tradičním způsobem, nikoliv tedy jako komentovaný soubor odborných prací, kterých je disertant autorem či spoluautorem (byť v případě disertanta kvalitních a v dostatečném počtu s ohledem na jeho status). Teoretická část (61 stran) je zaměřena především na rozbor dále v práci rozvíjených aspektů. Je tak učiněno poměrně velmi podrobně a srozumitelně. Text je podpořen příslušnými aktuálními odkazy na literaturu, přičemž převážná část z celkových 181 citací je uplatněna právě v této části, v dalších částech práce se jedná zejména o odkazy na práce disertanta. Experimentální část (10 stran) obsahuje výčet studovaných polyamidů spolu s jejich základní charakterizací, avšak bez uvedení jejich chemických struktur. Zařízení použítá pro zvlákňování jsou popsána dostatečně detailně, přičemž k co nejúplnější představě jistě přispívají i doprovodné obrázky. Některé instrumentální techniky (např. diferenciální skenovací kalorimetrie a gelová permeační chromatografie) spolu s experimentálními podmínkami jsou specifikovány až ve výsledkové části. Části „Výsledky“ a „Diskuse“ (dohromady 86 stran) zahrnují kvalitní popis získaných poznatků se snahou o jejich interpretaci převážně z pohledu disertanta. Přínosné je jistě i to, že se disertant neomezil pouze na problematiku elektrického zvlákňování, ale snažil se v únosné míře postihnout i faktory, které zvlákňování mohou ovlivnit. K přehlednosti přispívá četné uvádění dat ve formě tabulek či jejich zpracování do podoby grafů, včetně jejich reprodukovatelnosti. Disertant upozorňuje i na omezení, která bylo nutné v práci respektovat a z nichž některá by se mohla stát námětem na navazující odborné aktivity v této oblasti. Zařazení stati o toxicitě některých v práci využívaných chemikálií a doporučeném zacházení s nimi svědčí o tom, že disertant je schopen uvažovat o své práci i v širších souvislostech. V části „Závěr“ (3 strany) jsou pak přehledně shrnuta v kondenzované podobě nejdůležitější zjištění v rámci vypracování disertační práce. Z kontextu vyplývá, že cíle práce, které jsou formulovány na počátku práce, lze považovat za prakticky naplněné. K přehlednosti díla přispívá i zařazení částí „Seznam obrázků“, „Seznam tabulek“ a „Seznam zkratk a symbolů“.

Práce je sepsána čtivým jazykem s minimem hovorových výrazů, formulací s přebývajícimi nebo nedostávajícimi se slovy nebo překlipy. Názvy chemických sloučenin by měly být uváděny správně (úplně) a v celé práci konzistentně (např. v textu N,N-dimethylformamid, ale v seznamu zkratk pouze dimethylformamid). Celková úprava práce, včetně grafických výstupů, je plně na úrovni odpovídající charakteru díla.

Závěrem konstatuji, že předložená disertační práce Ing. Pavla Holce „Roztoky lineárních polyamidů v silném elektrickém poli“ dle mého názoru splňuje kritéria pro tento typ odborné aktivity a proto ji doporučuji k obhajobě.

Je nasnadě, že seznamování se s obsahem takovéto odborné práce evokuje i řadu oponentových otázek či komentářů. Žádám disertanta, aby se v průběhu řízení vyjádřil alespoň k následujícím:

- 1) V textu je uvedeno, že polyamidové materiály byly analyzovány metodou diferenciální skenovací kalorimetrie ve formě granulátu, prášku, ... Forma materiálu bude mít do jisté míry vliv na získané záznamy (parametry). Bylo toto bráno v potaz?
- 2) Molekulární parametry studovaných polyamidů získaných metodou gelové permeační chromatografie byly korigovány využitím poskytnutých dat dodavatelem jednoho z použitých polyamidů. Je známo, za jakých experimentálních podmínek bylo k těmto datům dospěno?
- 3) Lze předpokládat jisté zastoupení přísad anebo k přípravě použitých médií v konečných produktech, jak je to ostatně též v textu práce uvedeno. Upřesněte, prosím, váš názor na to, o jaká množství látek by se mohlo jednat, dále pak na jejich stanovitelnost a vliv na vlastnosti produktů.
- 4) V textu práce je několikrát zmíněna možnost vlivu fyzikálních vazeb mezi složkami daných systémů (pseudosíťování) na některé vlastnosti konečných produktů. Prosím o hlubší rozbor uvedeného názoru s podporou v práci získaných dat anebo literárních poznatků.
- 5) V práci je používán termín „nanovláknenné membrány“. Má podle vašeho názoru větší vypovídací schopnost o charakteru produktů než termín „nanovláknenné vrstvy“? Je vámi zamýšlena nějaká potenciální aplikace právě v oblasti separačních technologií s využitím v práci studovaných nanovláknenných membrán?

V Praze dne 25. dubna 2024

prof. Ing. Petr Sysel, CSc.

Petr Sysel, Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 16628 Praha 6; Petr.Sysel@vscht.cz

Oponentní posudek disertační práce

Předkladatel: **Ing. Pavel Holec**

Oponent: **prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**

Název: **Roztoky lineárních polyamidů v silném elektrickém poli**

Polyamidy představují širokou skupinu syntetických polymerních materiálů, které si našly uplatnění v mnoha aplikacích, a to zejména pro své velmi dobré fyzikálně-mechanické vlastnosti. Tyto vlastnosti se obecně odvíjejí od četnosti výskytu amidových vazeb v jejich molekulární struktuře, z čehož pramení možnost přizpůsobovat chování polyamidů na základě jejich molekulární struktury. Standardně jsou polyamidy zpracovávány na výrobky prakticky všemi dostupnými plastikářskými technologiemi ve formě taveniny. Tyto postupy však nevedou k uspokojivé přípravě produktů, které by mohly být zařazeny mezi tzv. nanomateriály. Předložená disertační práce se proto zabývá roztoky polyamidů se zřetelem přípravy submikronových vláknenných útvarů v elektrickém poli. Pracoviště doktoranda má v řešení této problematiky dlouholetou zkušenost a přineslo celou řadu světově unikátních výsledků. Předložená disertační práce tak napomáhá dalšímu rozvoji této zajímavé oblasti vědy a technologií.

Student zvolil jako formu svojí disertační práce monografii napsanou v jazyce českém a obsahující všechny části dle čl. 23 odst. 3 Studijního a zkušebního řádu Technické univerzity v Liberci.

Úvodní kapitola v rozsahu tří stran slouží jako velmi dobrá motivace k dalšímu čtení, přičemž nezapomíná jednoznačně definovat cíle disertační práce a strukturu dalšího textu.

Teoretická část nejprve překvapí svým rozsahem – je napsána na jednašedesáti stranách. Nicméně, během jejího čtení člověk získá pevný pocit, že neobsahuje parazitní informace a výborně shrnuje a vysvětluje současný stav vědeckého poznání v oblasti polyamidů, elektrického zvláknování a využití nanovláknenných struktur v rozličných aplikacích. Troufám si tvrdit, že díky vysoké kvalitě,

erudici a přitom srozumitelnosti tento text aspiruje na to stát se učebním textem pro zájemce o studium této problematiky.

Experimentální část má rozsah 86 stran. Úvodem jednoznačně definuje použité chemikálie, metody a zařízení, přičemž je důsledně dbáno na vhodnou míru detailu, aby bylo možné experimentální postupy v budoucnu jednoznačně zopakovat, či na ně navázat. Výsledky experimentů jsou popisovány odděleně od diskuse, ale způsobem, který je uvádí do kontextu s předchozí teoretickou kapitolou. Taktéž je tato část prostá strojového popisu dat a trendů naměřených křivek. Namísto toho se úspěšně snaží soustředit čtenářovu pozornost na všechny důležité informace plynoucí z provedených experimentů a dílčí závěry, které z nich mohou plynout. V následné diskusi jsou dosažené výsledky diskutovány s cílem jednak přiřadit jednotlivým studovaným parametrům jejich důležitost v rámci provedených experimentů, ale taktéž upozornit na limity celé práce.

V závěru práce se čtenář dočká vynikajícího shrnutí dosažených výsledků a zároveň jednoznačného návrhu, jak dále ve studované problematice pokračovat, aby bylo možné dosáhnout dalšího zobecnění pravidel pro elektrické zvlákňování roztoků polyamidů.

Obecně mohu konstatovat, že předložená disertační práce představuje vynikající a experimentem rozsáhlé dílo, které je popsáno čtivým textem respektujícím všechna pravidla a pravopis jazyka českého.

V rámci obhajoby disertační práce navrhuji věnovat se, mimo jiné, těmto dvěma dotazům:

- U polymerních materiálů a jejich reologického chování hraje klíčovou roli relaxační čas. Může se tento parametr projevit při AC zvlákňování, zejména na limitní frekvenci diskutované na str 162 - 163?
- Všechny polyamidy použité v experimentech byly charakterizovány nejen z pohledu středních molárních hmotností, ale taktéž stupněm polydisperzity. U reologického chování polymerů se ovšem projevuje i samotný tvar distribuční křivky molárních hmotností. Lze očekávat, že bude hrát klíčovou roli i v procesu zvlákňování?

Domnívám se, že Ing. Pavel Holec je vyžralou vědeckou a inženýrskou osobností schopnou definovat problémy, jejichž řešení je zajímavé pro

vědu užitečné pro společnost. Disertační práci proto doporučuji k obhajobě.

Ve Zlíně, 26. 5. 2024

✓

Roman Čermák ✓