



Odstředivé zvlákňování z tavenin

Diplomová práce

Studijní program: N3106 – Textilní inženýrství
Studijní obor: 3106T018 – Netkané a nanovláknenné materiály
Autor práce: **Bc. Ivana Puchalová**
Vedoucí práce: Ing. Lenka Blažková





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering ■

Centrifugal melt spinning

Diploma thesis

Study programme: N3106 – Textile Engineering
Study branch: 3106T018 – Nonwoven and Nanomaterials

Author: **Bc. Ivana Puchalová**
Supervisor: Ing. Lenka Blažková



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ivana Puchalová**

Osobní číslo: **T14000495**

Studijní program: **N3106 Textilní inženýrství**

Studijní obor: **Netkané a nanovláknenné materiály**

Název tématu: **Odstředivé zvlákňování z tavenin**

Zadávací katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

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

1. Seznamte se s problematikou odstředivého zvlákňování.
2. Vypracujte literární rešerši týkající se odstředivého zvlákňování jak tavenin, tak roztoků s přihlédnutím na procesní a materiálové podmínky, strukturní charakteristiky a využití.
3. Navrhněte postup výroby a vhodný polymerní materiál pro experimentální část.
4. Proveďte sérii experimentů s ohledem na vybrané změny procesních či materiálových parametrů.
5. Diskutujte výsledky a vyvoďte závěry.



Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

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

Seznam odborné literatury:

1. Zander, N., E.: Formation of Melt and Solution Spun Polycaprolactone Fibers by Centrifugal spinning, Journal of Applied Polymer Science, 2015, DOI: 10.1002/APP.41269
2. Sarkar, K., Gomez, C., Zambrano, S., Ramirez, M., de Hoyos, E., Vasquez, H., Lozano, K.: Electrospinning to Forc spinning™, Materials Today, Vol.13, Issue 11, 2010, pg.12-14

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Lenka Blažková

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání diplomové práce: **26. března 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2016**



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 26. března 2015

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

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

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

Datum:

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Lence Blažkové, vedoucí mé diplomové práce, za vedení, zájem, připomínky, čas a strpení, které mi věnovala. Mé poděkování patří také Doc. Ing. Evě Kuželové Košťákové, Ph.D. za věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích.

Děkuji.

Abstrakt

V diplomové práci jsou popsány dvě metody pro tvorbu polymerních vláken či nanovláken, a to elektrostatické zvlákňování a odstředivé zvlákňování. Největší pozornost je soustředěna na technologii odstředivého zvlákňování. Princip technologie odstředivého zvlákňování je popsán v teoretické části práce, jsou zde také popsány parametry ovlivňující výslednou morfologii vlákenné vrstvy. Experimentální část práce se zabývá odstředivým zvlákňováním biokompatibilních a biodegradabilních polymerních materiálů (polykaprolakton, polydioxanon, kopolymer kyseliny polymléčné a kaprolaktonu). Během odstředivého zvlákňování taveniny je sledován vliv základních parametrů (viskozita taveniny, teplota při zvlákňování, obvodová rychlost atd.) na průběh tvorby vláken a jejich výslednou morfologii. Studovaná nanovláknina by měla v budoucnosti najít uplatnění v tkáňovém inženýrství pro výrobu scaffoldů, proto bylo také provedeno úvodní in - vitro testování.

Klíčová slova

Odstředivé zvlákňování, polymerní tavenina, teplota, viskozita

Abstract

This diploma thesis describes two methods of production of polymer fibers or nanofibers, electrospinning and centrifugal spinning. The greatest attention is focused on technology of centrifugal spinning. The principle of centrifugal spinning is described in theoretical part of the thesis, also the parameters influencing final morphology of fibrous layer. Experimental part is focused on centrifugal spinning of biocompatible and biodegradable polymer materials (polycaprolactone, polydioxanone, copolymer of polylactic acid and caprolactone). During the process of centrifugal melt spinning the influence of basic parameters (viscosity of melt, temperature during spinning, peripheral speed) on the process of creating fibers and their final morphology is observed. In the future the studied nanofibers should find their application in tissue engineering for creation of scaffolds. For this reason an initial in vitro testing has been carried out.

Key words

Centrifugal spinning, polymer melt, temperature, viscosity

Obsah

Úvod	14
1. Výroba polymerních nanovláken	15
1.1 Elektrostatické zvlákňování	15
1.1.1 Elektrostatické zvlákňování z taveniny.....	17
1.1.2 Elektrostatické zvlákňování polykaprolaktonu	19
1.2 Odstředivé zvlákňování.....	24
1.2.1 Princip technologie odstředivého zvlákňování.....	24
1.2.2 Shrnutí poznatků o odstředivém zvlákňování.....	49
2. Experiment.....	51
2.1 Použité materiály.....	51
2.2 Odstředivé zvlákňování z taveniny.....	53
2.3 Analýza polymerních materiálů	57
2.3.1 Stanovení teplot tání.....	57
2.3.2 Teplotní degradace polymerních materiálů	58
2.3.3 Stanovení indexu toku.....	58
2.3.4 Stanovení viskozity taveniny.....	59
2.3.5 Stanovení krystalinity	60
2.3.6 Stanovení molekulové hmotnosti	60
2.3.7 Biodegradace	61
2.3.8 In-vitro testování	61
2.3.9 Fluorescenční mikroskopie.....	62
2.3.10 Skenovací elektronová mikroskopie	62
3. Výsledky a diskuze	64
3.1 Stanovení teploty tání a tepelné degradace vybraných polymerních materiálů.....	64
3.2 Stanovení indexu toku	65
3.3 Stanovení viskozity taveniny.....	66
3.4 Stanovení krystalinity	67
3.5 Stanovení molekulové hmotnosti.....	70
3.6 Biodegradace PCL vláknenných materiálů	70
3.7 Odstředivé zvlákňování.....	74
3.8 In-vitro testování	81
4. Závěr.....	85
Seznam použité literatury.....	87

Seznam zkratek

cm	centimetr
d	průměr
dl	decilitr
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
F	odstředivá síla
FLM	fluorescenční mikroskopie
g	gram
h	hodina
hm	hmotnostní
Hz	hertz
IS	interval spolehlivosti
kg	kilogram
kV	kilovolt
m	metr
Mn	početně střední molární hmotnost
Mw	hmotnostně střední molární hmotnost
Max	maximum
MFI	index toku
MFR	hmotnostní index toku taveniny
Min	minimum
ml	mililitr
mm	milimetr
MVR	objemový index toku taveniny
nm	nanometr
ot	otáčky
Pa	pascal
PBS	pufrovaný fyziologický roztok
PCL	polykaprolakton
PDO	polydioxanon
PLA	kyselina polymléčná
PLCL	kopolymer kyseliny polymléčné a kaprolaktonu
PLGA	kopolymer kyseliny polymléčné a kyseliny polyglykolové
PMMA	polymethylmethakrylát
R	poloměr křivosti
RJS	rotary jet spinning
s	sekunda
SEM	skenovací elektronový mikroskop
Ts	teplota skelného přechodu
Tt	teplota tání
°C	stupeň Celsia
μl	mikrolitr
μm	mikrometr
ρ	hustota
ω	úhlová rychlost

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování.....	16
Obrázek 2: Průběh vzniku Taylorova kužele při elektrostatickém zvlákňování.....	17
Obrázek 3: Zařízení pro elektrostatické zvlákňování s jednoduchým šnekovým extrudérem a čtyřmi vyhřívacími zónami	18
Obrázek 4: Zařízení pro elektrostatické zvlákňování s dvoušnekovým extrudérem a třemi vyhřívacími zónami.....	19
Obrázek 5: Bezjehlové zařízení pro elektrostatické zvlákňování s elektrodou ve formě válečku	19
Obrázek 6: Fotografie PCL vláken vytvořených elektrostaticky z taveniny.....	21
Obrázek 7: Vlákenná vrstva vytvořená metodou přímého psaní.....	22
Obrázek 8: Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování se záporně nabitým kolektorem.....	23
Obrázek 9: Maximální výška vrstev při různých rozdílech napětí.....	23
Obrázek 10: Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování.....	25
Obrázek 11: Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování C - spin.....	26
Obrázek 12: SEM snímky vlákenné vrstvy vytvořené na zařízení C-spin	27
Obrázek 13: Schématický náčrt zařízení pro odstředivé zvlákňování CJS.....	28
Obrázek 14: Změna průměru PLLA-PVP vláken v závislosti na hmotnostní koncentraci a obvodové rychlosti.....	29
Obrázek 15: Schématické zobrazení zvlákňování na Rotary Jet-Spinning (RJS) zařízení.....	30
Obrázek 16: Schématické zobrazení mechanismu odstředivého zvlákňování na zařízení RJS	31
Obrázek 17: SEM snímky.....	32
Obrázek 18: Výrobník cukrové vaty	33
Obrázek 19: Snímky polymerního materiálu po zvlákňování na zařízení pro výrobu cukrové vaty pořízené optickým mikroskopem.	34
Obrázek 20: Schéma laboratorního zařízení pro odstředivé zvlákňování Fiberlab L - 1000	35
Obrázek 21: Detail zvlákňovací hlavy laboratorního zařízení Fiberlab L - 1000.....	36
Obrázek 22: Detail na spinneretu v průběhu zvlákňování	36
Obrázek 23: Detail působení odstředivých sil ve spinneretě v průběhu odstředivého zvlákňování. Převzato z [29].....	36
Obrázek 24: SEM snímky TFP zvlákňovány na zařízení Cyclone L- 1000M.....	38
Obrázek 25: SEM polykaprolaktonových vláken odstředivě zvlákňovaných z taveniny na zařízení Fiberlab L - 1000.....	40
Obrázek 26: SEM polykaprolaktonových vláken odstředivě zvlákňovaných z taveniny na zařízení Cyclone L-1000M	41
Obrázek 27: SEM polykaprolaktonových vláken odstředivě zvlákňovaných z taveniny na zařízení Cyclone L-1000M	41
Obrázek 28: Schéma přetlakového rotačního zařízení.....	42
Obrázek 29: Změna průměrů vláken v závislosti na změně pracovního tlaku	43
Obrázek 30: Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování doplněné o proud horkého vzduchu	44
Obrázek 31: Schéma zařízení Air flow Rotary-Jet Spinning	45
Obrázek 32: Typy zvlákňovacích hlav.....	45

Obrázek 33: Schéma zařízení pro elektro - odstředivé zvlákňování.....	46
Obrázek 34: Schéma zařízení pro elektro-odstředivé zvlákňování.....	47
Obrázek 35: Schématický diagram vztahu mezi aplikovaným napětím, rychlostí polymerního paprsku a rychlosti otáčení.....	48
Obrázek 36: Schéma zařízení pro elektro - odstředivé zvlákňování.....	49
Obrázek 37: Schéma vzniku polykaprolaktonu.....	52
Obrázek 38: Schéma vzniku polydioxanonu.....	52
Obrázek 39: Schéma vzniku poly(laktid-kaprolaktonu).....	53
Obrázek 40: Výrobník cukrové vaty The breeze 3030EX (Gold Medal Funfood Equipment, USA).	54
Obrázek 41: Detail ovládacího zařízení.....	54
Obrázek 42: A) sestavení zvlákňovací jednotky, B) detail topného tělesa uvnitř zvlákňovací jednotky	56
Obrázek 43: Závislost teploty zvlákňovací jednotky na její rychlosti. Stanovena experimentálně pomocí kontaktního a bezkontaktního teploměru.	56
Obrázek 44: Schéma plastometru pro stanovení indexu toku.	59
Obrázek 45: Vzorky připravené v hliníkové kapsli pro diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC).....	60
Obrázek 46: Tepelná degradace polymerní taveniny při 310 °C.....	65
Obrázek 47: Záznam hodnot viskozit v průběhu měření taveniny PCL při stoupající teplotě.....	67
Obrázek 48: Termogram DSC pro různé typy vláken PCL	68
Obrázek 49: Graf znázorňující krystalinitu jednotlivých vzorků PCL.....	69
Obrázek 50: Váhový úbytek vzorků PCL.....	71
Obrázek 51: SEM snímky odstředivě zvlákňovaného PCL.....	74
Obrázek 52: Střední hodnoty průměru vláken a 95% IS střední hodnoty průměru vláken pro různé teploty při odstředivém zvlákňování PCL.....	75
Obrázek 53: SEM snímky PCL.....	75
Obrázek 54: SEM snímky PCL.....	78
Obrázek 55: Střední hodnoty průměru vláken a 95% IS střední hodnoty průměru vláken při odstředivém zvlákňování PDO	80
Obrázek 56: SEM snímky PDO (Sigma Aldrich), PCL (Polysciences) a PLCL (Purasorb) odstředivě zvlákňovaných na výrobníku cukrové vaty	81
Obrázek 57: SEM snímky vlákenných vrstev z PCL vyrobených pomocí odstředivého zvlákňování.....	82
Obrázek 58: Fluorescenční mikroskopie během tří testovacích dnů	83
Obrázek 59: Detailní záběr fluorescenční mikroskopie na PCL materiál vyrobený na zařízení Fiber Engine z roztoku.....	84
Obrázek 60: SEM snímky adherovaných buněk na povrchu vlákenných vrstev z PCL vyrobených pomocí odstředivého zvlákňování	84

Seznam tabulek

Tabulka 1: Elektrické napětí při elektrostatickém zvlákňování z taveniny se záporně nabitým kolektorem.....	23
Tabulka 2: Poměry použitých polymerů a střední průměry vláken získaných z těchto směsí na zařízení C- spin.....	27
Tabulka 3: Inherentní viskozita polymeru před a po procesu zvlákňování.....	34
Tabulka 4: Průměry vláken. TFP odstředivě zvlákněné.....	38
Tabulka 5: Průměry PCL vláken odstředivě zvlákňovaných z taveniny.....	39
Tabulka 6: Průměry PCL vláken odstředivě zvlákňovaných z taveniny.....	40
Tabulka 7: Přepočty frekvencí, otáček a obvodových rychlostí.....	57
Tabulka 8: Výsledky měření teplot tání polymerních materiálů.....	64
Tabulka 9: Indexy toků PCL a PLCL při teplotách 120 °C a 190 °C.....	65
Tabulka 10: Index toků PCL a PLCL.....	66
Tabulka 11: Hodnoty viskozit tavenin PCL.....	67
Tabulka 12: Naměřené hodnoty entalpie ΔH_m	69
Tabulka 13: Průměry vláken PCL.....	72
Tabulka 14: Průměry vláken PCL.....	76
Tabulka 15: Průměry vláken PCL.....	77
Tabulka 16: Průměry vláken PCL.....	79
Tabulka 17: Průměry vláken PDO.....	80
Tabulka 18: Průměry vláken PCL (Polysciences), PDO (Sigma Aldrich) a PLCL (Purasorb).....	81
Tabulka 19: Průměry vláken PCL.....	82

Úvod

Tématem diplomové práce navazuji na bakalářskou práci, ve které jsem se věnovala odstředivému zvlákňování biodegradabilních vláknenných materiálů. Jelikož problematika tvorby nanovláken z polymerních materiálů je stále více aktuální. Technologie odstředivého zvlákňování využívá odstředivých sil k tvorbě vláken řádově o rozměrech nanometrů až mikrometrů. Díky narůstající pozornosti odborníků existuje v současné době několik laboratorních i průmyslových zařízení pro odstředivé zvlákňování. Se zvyšujícím zájmem roste také snaha o vylepšení této technologie, a proto v současné době existují zařízení, která odstředivé síly kombinují se silami elektrostatickými anebo proudem vzduchu.

O těchto i dalších zařízeních, umožňujících odstředivé zvlákňování, o parametrech ovlivňujících odstředivé zvlákňování a některých polymerních materiálech, které se již podařilo zvláknit, pojednává tato diplomová práce v kapitolách teoretické části.

Cílem diplomové práce bylo vytipování polymerních materiálů, které jsou vhodné pro odstředivé zvlákňování z taveniny a pro výrobu scaffoldů pro účely tkáňového inženýrství. V rámci experimentu byly také provedeny analýzy vybraných biodegradabilních a biokompatibilních polymerních materiálů. U vybraných polymerních materiálů byla stanovena teplota tání, tepelná degradace, index toku, viskozita taveniny, krystalinita, molekulová hmotnost a biodegradace vyrobených vláknenných vzorků. V rámci experimentu byl také pozorován vliv parametrů zařízení, jako je obvodová rychlost či vzdálenost kolektoru na morfologii výsledné vláknenné vrstvy. U vybraného polymerního materiálu bylo také provedeno úvodní in vitro testování.

1. Výroba polymerních nanovláken

V praxi se setkáváme z rozličnými názory na definici nanovláken, ale obecně lze za nanovláčna označovat taková vlákna, jejichž alespoň jeden rozměr se nachází v intervalu velikostí 1–100 nm [1]. U vláken uvedených rozměrů můžeme pozorovat vlastnosti, jako jsou velký měrný povrch, vysoká porozita a také výborné mechanické vlastnosti. Tyto vlastnosti dělají z polymerních nanovláken vhodné kandidáty pro mnoho aplikací například ve zdravotnictví, automobilovém průmyslu, potravinářském průmyslu a řadě dalších.

Mezi nejznámější způsoby tvorby polymerních nanovláken řadíme elektrostatické zvlákňování (elektrospinning), tažení z taveniny nebo polymerního roztoku (drawing), zvlákňování z taveniny (meltblown) a odstředivé zvlákňování (forc spinning/ centrifugal spinning). V následujících kapitolách jsou stručně popsány vybrané technologie výroby nanovláken se zaměřením na zvlákňování z taveniny.

1.1 Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování (electrospinning) je nejznámější metoda k výrobě nanovláken využívající elektrostatických sil. Dochází při ní k tvorbě vláken o rozměrech v rozmezí mikrometrů až nanometrů. Nejběžnější průměry vláken se pohybují v řádech stovek nanometrů, čímž si tato technologie získala pozornost. Touto technologií je možné zvláknit široké spektrum polymerů, a to také díky její možnosti zvláknovat jak polymerní roztok, tak polymerní taveninu, o čemž bude více zmíněno v kapitole Elektrostatické zvlákňování z taveniny [2].

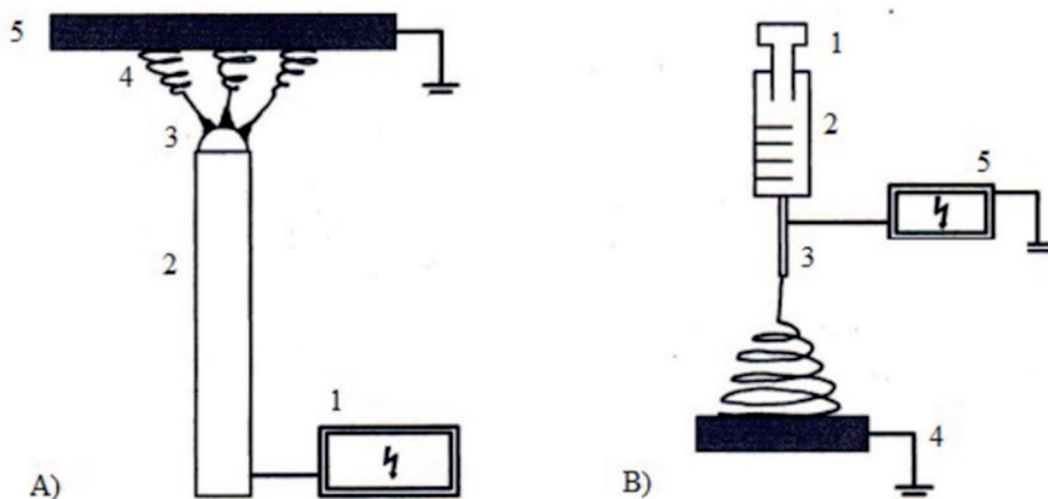
Pro elektrostatické zvlákňování se používá v principu jednoduché zařízení složené ze tří hlavních částí, a to zdroje vysokého napětí, napájenou a zemnicí elektrodou a sběrným zařízením, viz obrázek 1. V závislosti na použité elektrodě se jedná o zvlákňování jehlové a bezjehlové [3].

Jak už název napovídá, u jehlového zvlákňování je jakožto elektroda použita injekční jehla. Polymerní roztok je vytlačován jehlou, na jejímž hrotu se tvoří kapička polymerního roztoku, která díky povrchovému napětí i při nízkých hodnotách elektrického pole nekapává. Při zvyšování elektrického pole dochází k indukovaní náboje na povrch kapaliny, k vzájemnému odpuzování a vytvoření smykového

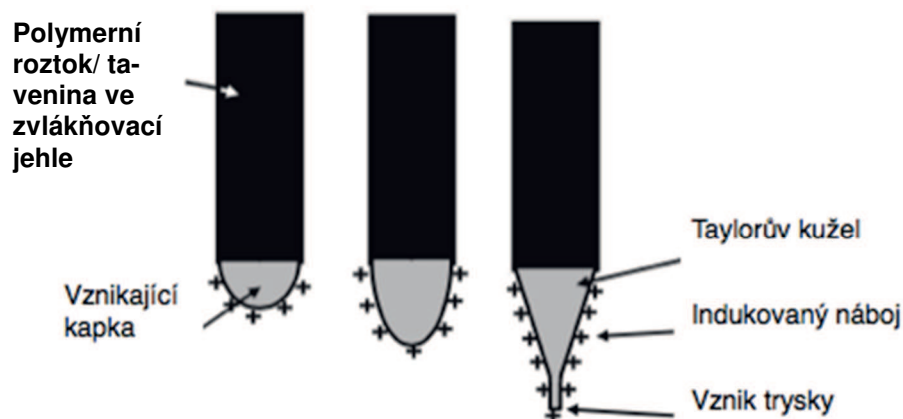
napětí [4]. Tyto síly působí v opačném směru než povrchové napětí, což má za následek prodlužování kapky do tvaru Taylorova kužele, což vidíme na obrázku 2 [4].

U bezjehlového zvlákňování se využívá jako jedna z elektrod rotující válec. Díky rotaci válce v polymerním roztoku se na povrch nanáší tenká vrstva polymeru. Tímto postupem je dosaženo vzniku většího počtu Taylorových kuželů, což vede k větší efektivitě procesu vhodného pro průmyslovou výrobu [5].

Strukturu a vlastnosti nanovláken získaných elektrostatickým zvlákňováním ovlivňuje řada parametrů, jako jsou vlastnosti roztoku (viskozita, typ použitého polymeru, typ použitého rozpouštědla, povrchové napětí, vodivost a další), provozní parametry (vzdálenost elektrod, rychlost dodávání polymerního roztoku, elektrické napětí) a také okolní podmínky (teplota a vlhkost vzduchu) [6]. Pro tvorbu nanovláken pomocí technologie elektrospinning je proto důležité citlivé nastavení těchto parametrů, jelikož jejich hodnoty se vzájemně ovlivňují. Elektrostatickému zvlákňování je v současné době věnovaná velká pozornost, proto jsou faktory ovlivňující zvlákňování daleko více probádány, než je tomu u odstředivého zvlákňování. Ovšem díky podobnosti principů obou typů zvlákňování můžeme při zkoumání odstředivého zvlákňování vycházet ze znalostí o elektrostatickém zvlákňování.



Obrázek 1: Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování A) schéma bezjehlového zařízení: 1 - zdroj vysokého napětí, 2 - kovová tyčinka, 3 - kapka polymerního roztoku či taveniny, 4 - vznikající vlákna, 5 - uzemněný kolektor B) schéma jehlového zařízení: 1 - dávkovací zařízení, 2 - injekční stříkačka, 3 - kovová jehla, 4 - uzemněný kolektor, 5 - zdroj vysokého napětí



Obrázek 2: Průběh vzniku Taylorova kužele při elektrostatickém zvlákňování [4]

1.1.1 Elektrostatické zvlákňování z taveniny

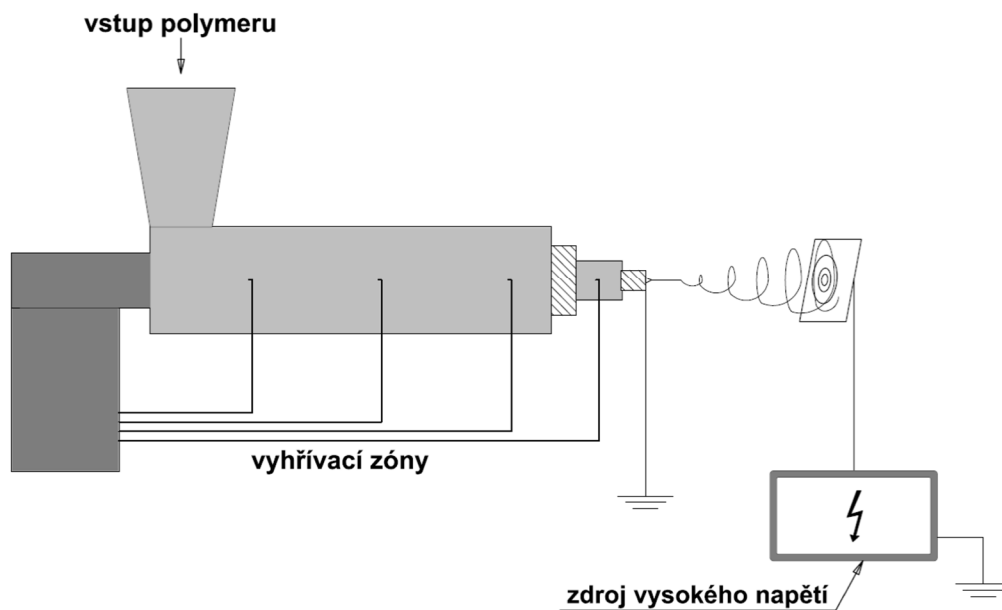
Princip elektrostatického zvlákňování byl blíže popsán v předchozí kapitole, nyní se zaměřím na elektrostatické zvlákňování z polymerní taveniny. Představím si konkrétní publikace a zařízení týkající se této problematiky. Přestože bylo elektrostatické zvlákňování z taveniny popsáno již v roce 1981, byl zájem o tuto metodu velmi malý. Hlavní nevýhodou této metody je udržování teploty taveniny a samotné chlazení taveniny [7]. Vzhledem k vysoké viskozitě a nízké vodivosti polymerních tavenin je spektrum zvláknitelných polymerů menší než u běžného zvlákňování z roztoku [8]. Avšak v posledních letech se stává stále více atraktivní díky vynechání organických rozpouštědel z procesu výroby, čímž zaniká potenciální nebezpečí v podobě správného odpaření rozpouštědla a také zbytků rozpouštědla uchyceného v nanovlákněch [8]. Mezi další výhody elektrostatického zvlákňování z taveniny patří možnost výroby vláknenné vrstvy s větší velikostí pórů, které jsou vhodnější pro infiltraci buněk [8].

Zpočátku byly snahy o využití laserového paprsku k tavení polymeru při elektrostatickém zvlákňování z taveniny. Zařízení navržené Ogatou a kol. [9], bylo schopno vyrábět vlákna o rozměrech 1 mm, ale vzhledem k vysoké energetické spotřebě a rizikům spojeným s touto metodou se většího úspěchu nedočkala.

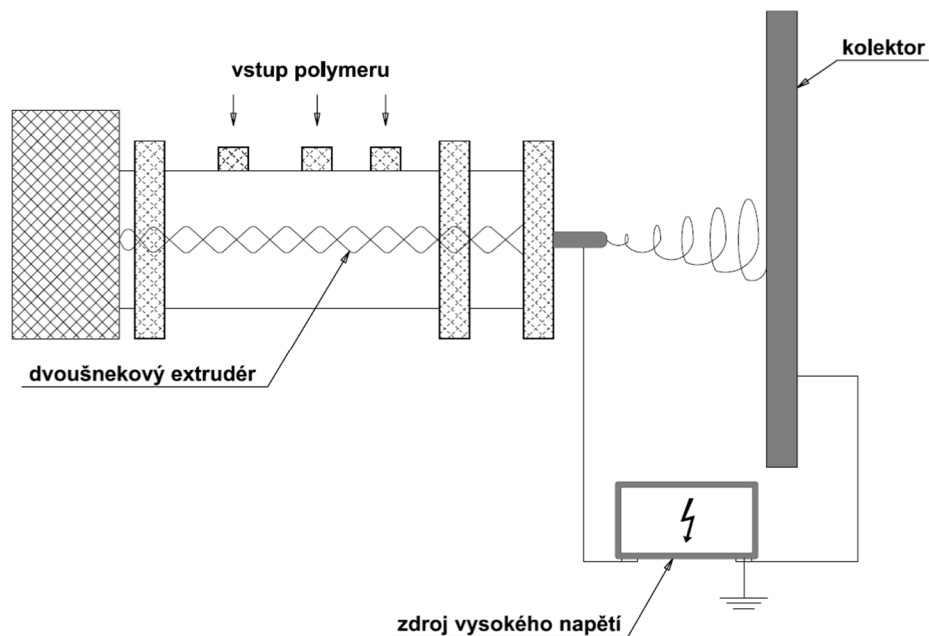
S odlišným způsobem elektrostatického zvlákňování přišel J. Lyons a kol. [10], později na ně navázal C. Eriskem se svým kolektivem [11]. Ti použili pro natažení polymeru šnekový extrudér. V případě Lyonsena se jednalo o jednoduchý extrudér se čtyřmi ohřívacími zónami (obrázek 3) [10]. Eriskem pro své zařízení využil

dvoušnekový extrudér se třemi zónami ohřevu, schémata těchto zařízení můžeme vidět na obrázku 4 [11].

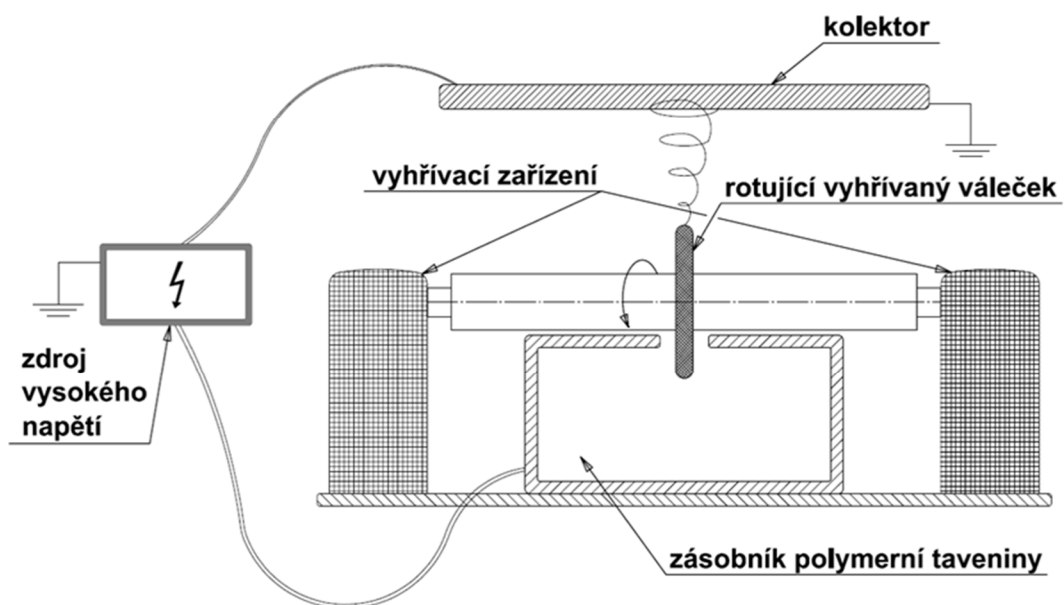
Autoři článku [12] využili pro výrobu nanovláken z taveniny polymeru bez-jehlové zařízení, viz obrázek 5. Jako elektrodu použili váleček procházející taveninou. Kvůli vysoké viskozitě taveniny bylo potřeba vysokých teplot pro kontinuální zvlákňování, při kterých již docházelo k částečné degradaci polymeru.



Obrázek 3: Zařízení pro elektrostatické zvlákňování s jednoduchým šnekovým extrudérem a čtyřmi vyhřívacími zónami



Obrázek 4: Zařízení pro elektrostatické zvlákňování s dvoušnekovým extrudérem a třemi vyhřívacími zónami

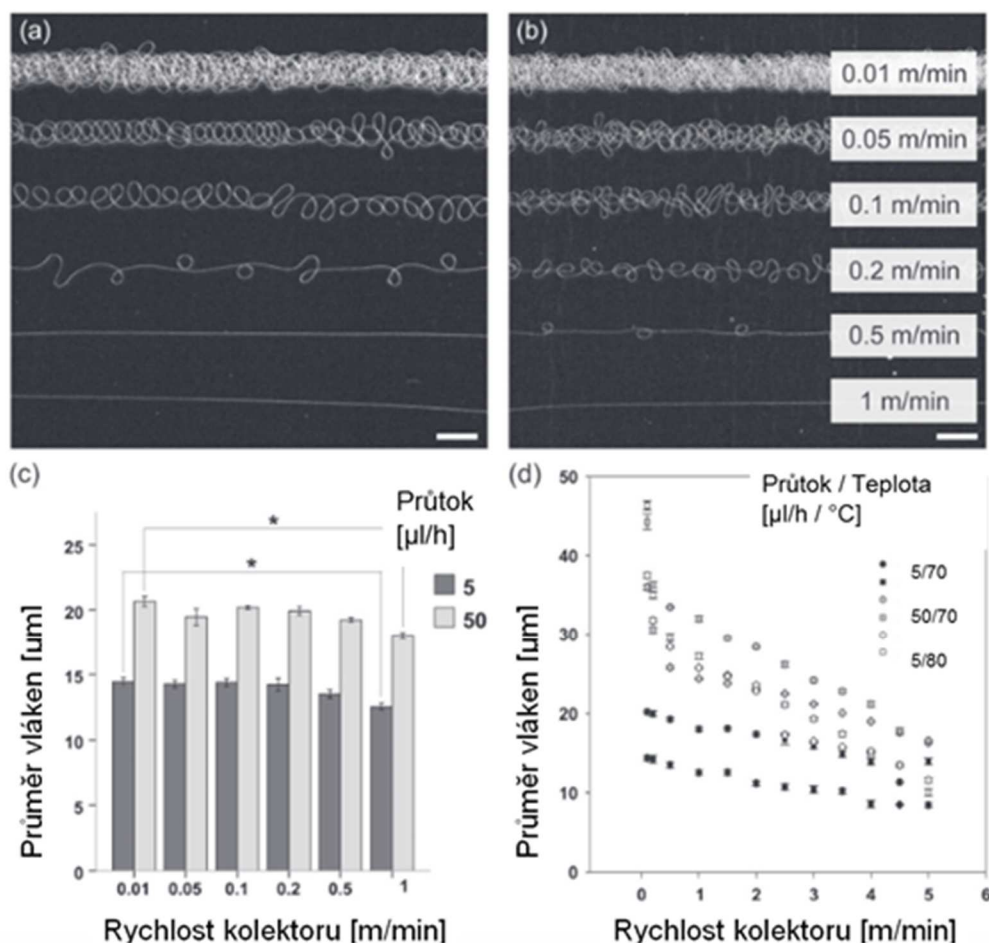


Obrázek 5: Bezjehlové zařízení pro elektrostatické zvlákňování s elektrodou ve formě válečku

1.1.2 Elektrostatické zvlákňování polykaprolaktonu

Nyní bude představeno několik článků zaměřených na elektrostatické zvlákňování taveniny polykaprolaktonu a faktory ovlivňující výslednou strukturu

vláken. Důležitými parametry ovlivňujícími proces zvlákňování jsou molekulová hmotnost, takticita polymeru, teplota tání polymeru, intenzita elektrického pole, vzdálenost kolektoru od trysky, průtokové rychlosti taveniny a také procesní teploty [13]. Vliv rychlosti kolektoru, průtokové rychlosti a teploty taveniny nám ukazují autoři článku [14]. K tomuto účelu použili polykaprolakton o molekulové hmotnosti 80 000 g/mol, který byl z důvodu zajištění homogenity taveniny zahříván po dobu jedné hodiny na danou teplotu. Polykaprolakton byl zvlákňován při konstantní teplotě 70 °C, a dvou průtocích, viz obrázek 6, kde a) odpovídá 50 $\mu\text{l/h}$ a b) odpovídá 5 $\mu\text{l/h}$. Podařilo se prokázat jasný vliv rychlosti kolektoru, viz obrázek 6 a) a b). Měření také prokázalo, že střední průměr vláken se při snížení průtoku taveniny na 5 $\mu\text{l/h}$ snížil až o třetinu (obrázek 6 c). Značný vliv na střední průměr vláken měla také teplota zvlákňování. Proto byly pro experiment zvoleny tři různé teploty 70 °C, 80 °C a 90 °C, přičemž při teplotě nad 90 °C viskozita taveniny dále klesala, avšak vlákna při dopadu na kolektor vzdálený 30 mm nestihla dostatečně ztuhnout [14]. Nejmenších průměrů bylo dosaženo při nejnižší testované teplotě 70°C, nejmenším průtoku 5 $\mu\text{l/h}$ a nejvyšší rychlosti kolektoru 5 m/min, jak můžeme vidět na obrázku 6 d).



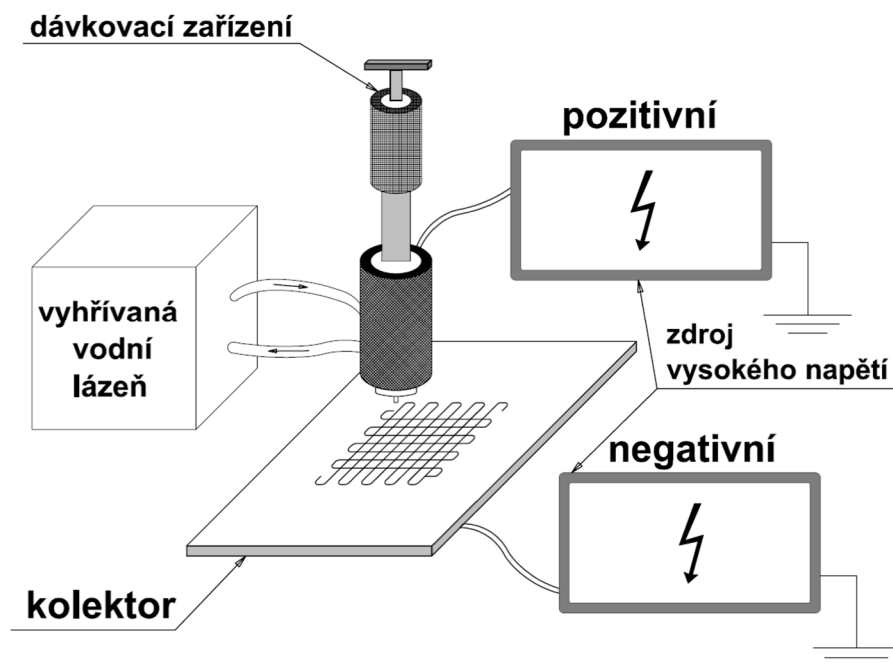
Obrázek 6: Fotografie PCL vláken vytvořených elektrostaticky z taveniny při 12 kV, vzdálenosti kolektoru 30 cm a dvou různých průtocích dávkovacího zařízení a) odpovídá 50 µl/h a b) odpovídá 5 µl/h. Experiment byl prováděn pro šest různých rychlosti kolektoru, jak je znázorněno na obrázku. c) vliv rychlosti kolektoru na průměr vláken pro oba průtoky. d) porovnání průměrů vláken při obou průtocích a teplotách 70 °C, 80 °C a 90 °C. Všechny měřítka odpovídají 1 mm. Převzato z [14].

Dalton a kol. také poukazují na velký potenciál pro použití elektrostatického zvlákňování taveniny v tkáňovém inženýrství. Díky vyšší viskozitě a nižší elektrické vodivosti taveniny oproti polymernímu roztoku nedochází při samotném zvlákňování k tak velkému dynamickému “bičování” [14]. Těchto vlastností využili autoři článku při metodě takzvaného přímého psaní. Jedná se o metodu, při které jsou vzniklá polymerní vlákna systematicky ukládána na kolektor, viz obrázek 7 [14]. Vlákna ve vzniklé vlákněné vrstvě dosahovala průměru $7,5 \pm 1,6 \mu\text{m}$ s porozitou vlákněné vrstvy 87 %. Vzniklé vlákněné vrstvy byly testovány také na proliferaci buněk. Testy prokázaly ochotu buněk proliferovat, čímž se podařilo potvrdit teoretické předpoklady vhodnosti materiálu. Nicméně technologie přímého tisku je ovlivněna maximálním počtem vrstev, které lze uložit na sebe, než dojde ke ztrátě kontroly nad ukládáním a tvorbě neuspořádané struktury. Zdrojem toho problému je náboj uložený na povrchu vláken. Na tuto problematiku se zaměřili v Ústavu zdravotnických

a biomedicínských inovací v Austrálii. Zde díky zápornému nabití kolektoru docílili lepší distribuci napětí mezi kolektorem a emitorem, a tak došlo ke snížení náboje ukládaného na vlákenný materiál. Schéma tohoto zařízení můžeme vidět na obrázku 8. Na tomto zařízení byla zvlákňována tavenina polykaprolaktonu od firmy Perstorp Capa 6430®. Polymer byl nejdříve umístěn po dobu 30 minut ve vakuové sušárně při 90 °C pro odstranění vzduchových bublin. Po dobu zvlákňování se udržovaly konstantní tyto vlastnosti: teplota 73 °C pomocí vodní lázně, rychlost vytlačování 40 $\mu\text{l/h}$ a vzdálenost jehly od kolektoru 10 mm. Zvlákňování probíhalo při čtyřech různých rozdílech elektrického napětí a také jeden kontrolní vzorek s uzemněným kolektorem viz tabulka 1. Obrázek 9 znázorňuje výšku vrstev při rozdílech elektrického napětí A–D a kontrolní skupiny. Je zřejmé, že negativní nabití kolektoru mělo výrazný vliv na zvýšení počtu uložených vrstev [15].



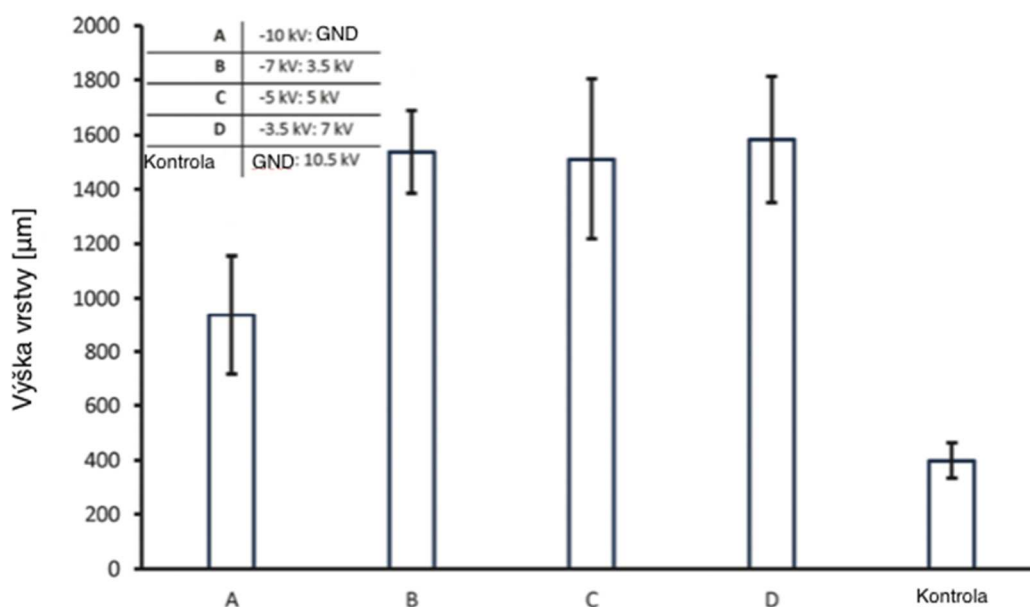
Obrázek 7: Vlákenná vrstva vytvořená metodou přímého psaní. Měřítka odpovídá 1 mm. Převzato z [14].



Obrázek 8: Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování se záporně nabitým kolektorem.

Tabulka 1: Elektrické napětí při elektrostatickém zvlákňování z taveniny se záporně nabitým kolektorem. Převzato z [15].

Skupina	A	B	C	D	Kontrolní
Napětí trysky [kV]	uzemnění	3,5	5	7	10,5
Napětí kolektoru [kV]	-10,5	-7	-5	-3,5	uzemnění



Obrázek 9: Maximální výška vrstev při různých rozdílech napětí trysky a kolektoru. Převzato z [15].

1.2 Odstředivé zvlákňování

V současné době je nejčastěji používanou metodou pro tvorbu nanovláken elektrostatické zvlákňování. Nicméně rozšíření této metody je limitováno nízkou rychlostí výroby, vysokým napětím a také elektrickou vodivostí polymerního roztoku [16]. Odstředivé zvlákňování se řadí mezi alternativní metody pro tvorbu nanovláken. Elektrická síla potřebná k vytvoření nanovláknů při elektrospinningu je zde nahrazena silou odstředivou. Princip tohoto zařízení pochází už z roku 1904, kdy byl vynalezen stroj na výrobu cukrové vaty [17]. V posledních letech si opět získává svou pozornost, a to zejména díky vyšší produktivitě a možnosti tvorby nadýchané 3D struktury. Pro zvlákňování lze použít jak polymerní roztok, tak taveninu, což umožňuje široké spektrum použitelných materiálů [18].

Technologie odstředivého zvlákňování je podrobně popsána dále v textu. Také jsou zde blíže specifikována jednotlivá zařízení pro odstředivé zvlákňování.

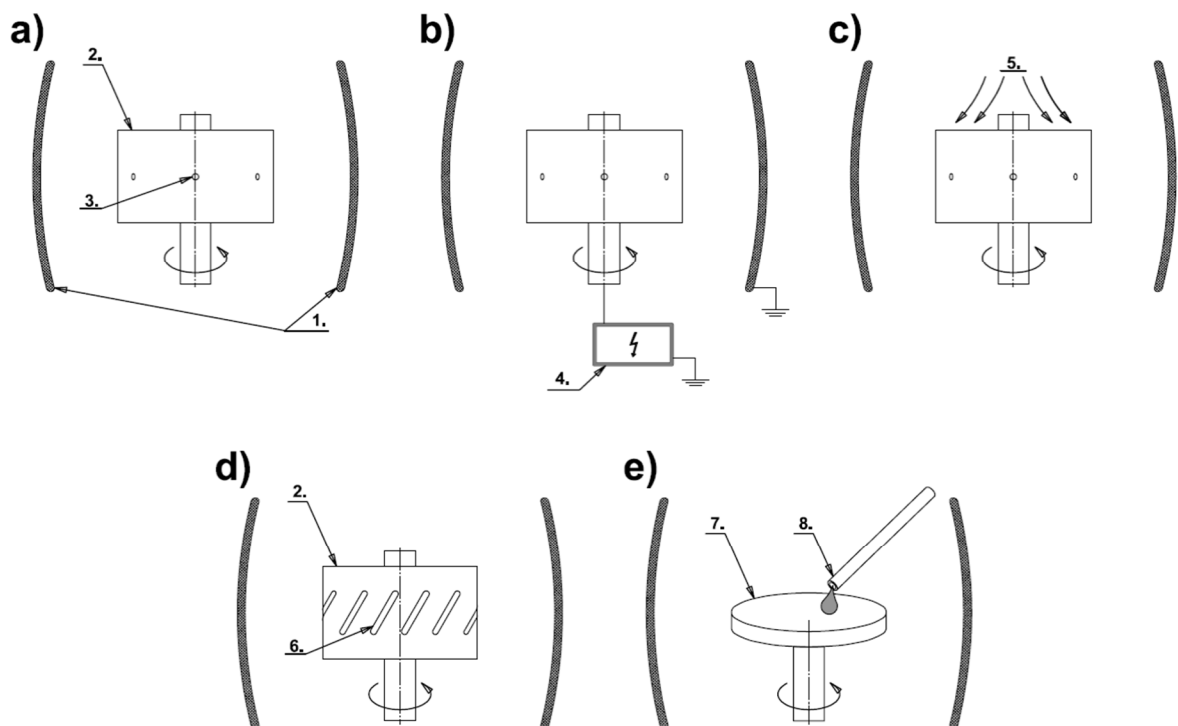
1.2.1 Princip technologie odstředivého zvlákňování

Při technologii odstředivého zvlákňování je polymer, ve formě roztoku nebo taveniny, dávkován do rotující zvlákňovací jednotky (spinnerety). Při dosažení kritické hodnoty rychlosti otáčení překonává odstředivá síla povrchové napětí zvlákňovaného roztoku či taveniny za vzniku trysky. Ta je dále dlužena do formy vlákna, které je zachytáváno na kolektor.

Zařízení pro odstředivé zvlákňování je v základu tvořeno zvlákňovací jednotkou připojenou k motoru, která se otáčí kolem své osy, a kolektorem. V závislosti na použité spinneretě a vzdálenosti kolektorů od ní můžeme měnit rozměry a strukturu vznikajících vláken [16]. Dalšími faktory ovlivňujícími výslednou podobu vláken může být rychlost otáčení spinnerety, průměr zvlákňovací trysky, vzdálenost kolektoru, teplota polymerní taveniny, případně koncentrace polymerního roztoku, molekulová hmotnost použitého polymeru, jeho typ, typ použitého rozpouštědla, okolní podmínky atd. [18].

Technologii odstředivého zvlákňování lze rozdělit do několika kategorií. Odstředivé zvlákňování tryskové (obrázek 10 a) - zařízení tohoto typu využívají ke tvorbě vláken zvlákňovací trysky umístěny na zvlákňovací hlavě. Odstředivé

zvlákňování tryskové je možno také kombinovat s proudem vzduchu anebo elektrostatickými silami (obrázek 10 b) a c). Dále je pro odstředivé zvlákňování využíváno zařízení pro výrobu cukrové vaty, které využívá pro tvorbu vláken trysek ve tvaru štěrbin (obrázek 10 d). Odstředivé zvlákňování beztryskové (obrázek 10 e) - jedná se o velmi jednoduchou technologii, při níž je na rotující disk dávkován polymerní roztok či tavenina, vlivem rotace vznikne na povrchu tenký film a z něj následně vlákna. Tyto technologie budou blíže představeny v následujících podkapitolách.



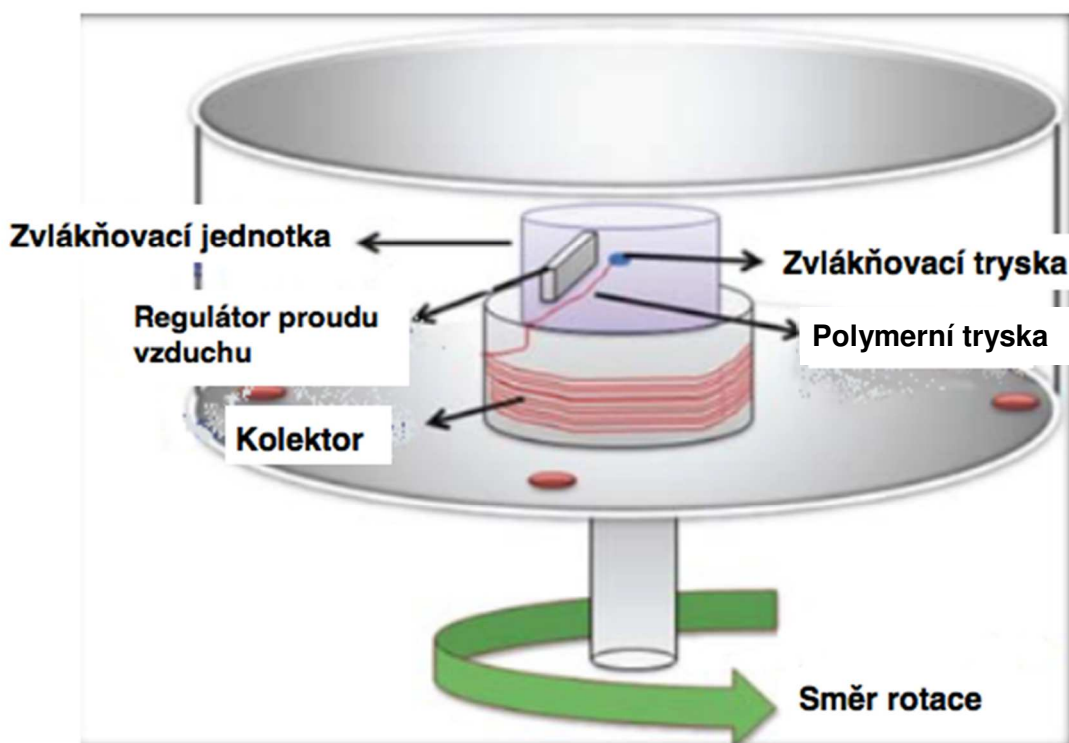
Obrázek 10: Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování: a) tryskové, b) tryskové v kombinaci s elektrostatickými silami, c) tryskové v kombinaci s proudícím vzduchem, d) výrobce cukrové vaty, e) beztryskové: 1 - kolektor, 2 - zvlákňovací hlava, 3 - zvlákňovací tryska, 4 - zdroj vysokého napětí, 5 - proud vzduchu, 6 - zvlákňovací štěrba, 7 - rotující disk, 8 - dávkování polymerního roztoku či taveniny.

1.2.1.1 Odstředivé zvlákňování tryskové

Tato kapitola je zaměřena na představení jednotlivých konkrétních zařízení a publikací týkajících se odstředivého zvlákňování tryskového. V úvodu je představeno zařízení nazývané C - spin, dále zařízení centrifugal jet spinning (CJS) a rotary jet spinning (RJS). Popsán je také výrobce cukrové vaty a zařízení FiberLab od společnosti Fiberio.

C - spin

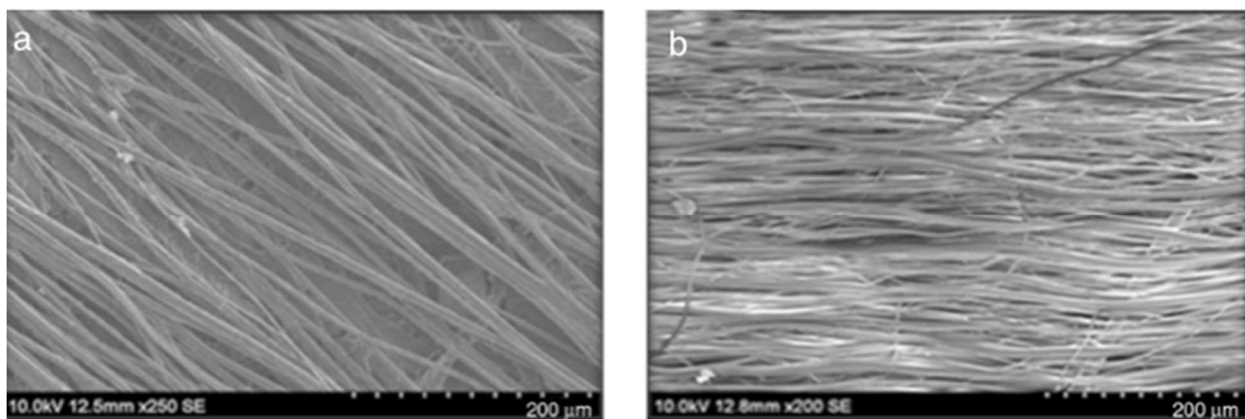
Zařízení pro odstředivé zvlákňování vyvinuté Amalorpava Mary a kol. (nazývané C - spin), jehož schéma je zobrazeno na obrázku 11, využívá ke zvlákňování perforovaný zásobník. Do zásobníku je dodáván polymerní materiál ve formě polymerní taveniny nebo polymerního roztoku. V průběhu rotování spinnerety je polymerní materiál v kapalném stavu, a tak dochází vlivem odstředivých a hydrostatických sil k prostupu tryskou. V blízkosti zvlákňovací trysky je umístěn regulátor proudu vzduchu, díky čemuž jsou vlákna tlačena dolů na kolektor [20]. Regulátor proudu vzduchu má také za následek, že výsledná vlákenná vrstva vykazuje vysoký stupeň urovnání. Kolektor je umístěn netradičně pod zvlákňovací hlavou a je zde udržován podtlak k lepšímu odstraňování zbytků rozpouštědel [19].



Obrázek 11: Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování C - spin. Převzato z [20].

V článku [20] autoři tohoto zařízení vytvořili vlákennou vrstvu ze směsi polykaprolaktonu (PCL $M_n = 70\,000 - 90\,000$ g/mol) a polyvinyl pyrrolidonu (PVP $M_w 1\,300\,000$ g/mol) od firmy Sigma Aldrich India. Tato směs byla připravena v pěti různých poměrech, a to 100:0, 70:30, 50:50, 30:70, 0:100, a rozpuštěna v chloroformu jako 12 hm% roztoku. Roztoky byly zvlákňovány při konstantní rychlosti 2000 ot/min. Detail vzniklé vlákenné vrstvy vidíme na obrázku 12.

Průměry vláken produkovaných technologií C- spin se pohybovaly v rozmezí 300–927 nm. Z tabulky 2 lze vyčíst, že v závislosti na poměru PCL a PVP se měnil průměr vláken. Konkrétně se zvyšováním podílu PVP docházelo k růstu průměru vláken, což je možné přisuzovat hydrofilní povaze PVP [20].



Obrázek 12: SEM snímky vlákně vrstvy vytvořené na zařízení C- spin a) 100% PCL, b) 100% PVP. Převzato z [20].

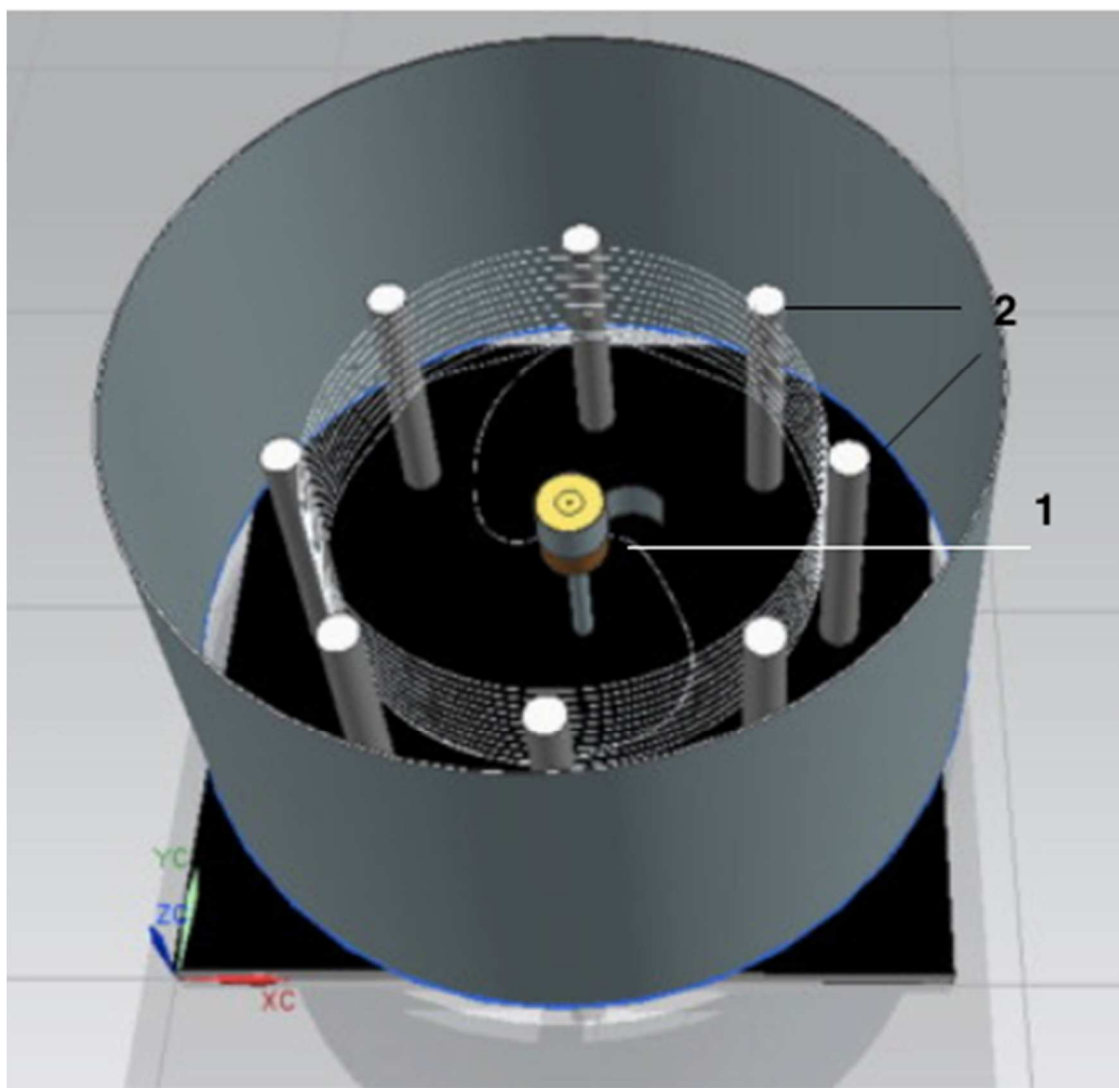
Tabulka 2: Poměry použitých polymerů a střední průměry vláken získaných z těchto směsí na zařízení C- spin. Převzato z [20].

PCL/PVP [%]	Průměr vláken [nm]
100/0	311
70/30	352
50/50	619
30/70	726
0/100	823

Centrifugal jet spinning (CJS)

Centrifugal jet spinning (CJS) - konfigurace systému je schematicky znázorněna na obrázku 13. Zařízení CJS se skládá ze stejnosměrného (DC) motoru, který pohání zvlákňovací jednotku se dvěma tryskami o průměru 400 µm. Zvlákňovací jednotku tvoří teflonová trubka o vnějším průměru 15 cm a vnitřním průměru 10 cm. Polymerní roztok se přivádí kontinuální rychlostí 1 ml/min [21]. Pro zahájení zvlákňování je nutné, aby odstředivá síla působící na roztok dosáhla vyšších hodnot než samotné kapilární síly roztoku. Odstředivá síla působící na proudící roztok se zvyšuje se zvyšující se úhlovou rychlostí, která v tomto případě odpovídá rychlosti otáček komory. Vlivem smykového tření způsobeného kombinací odstředivých sil,

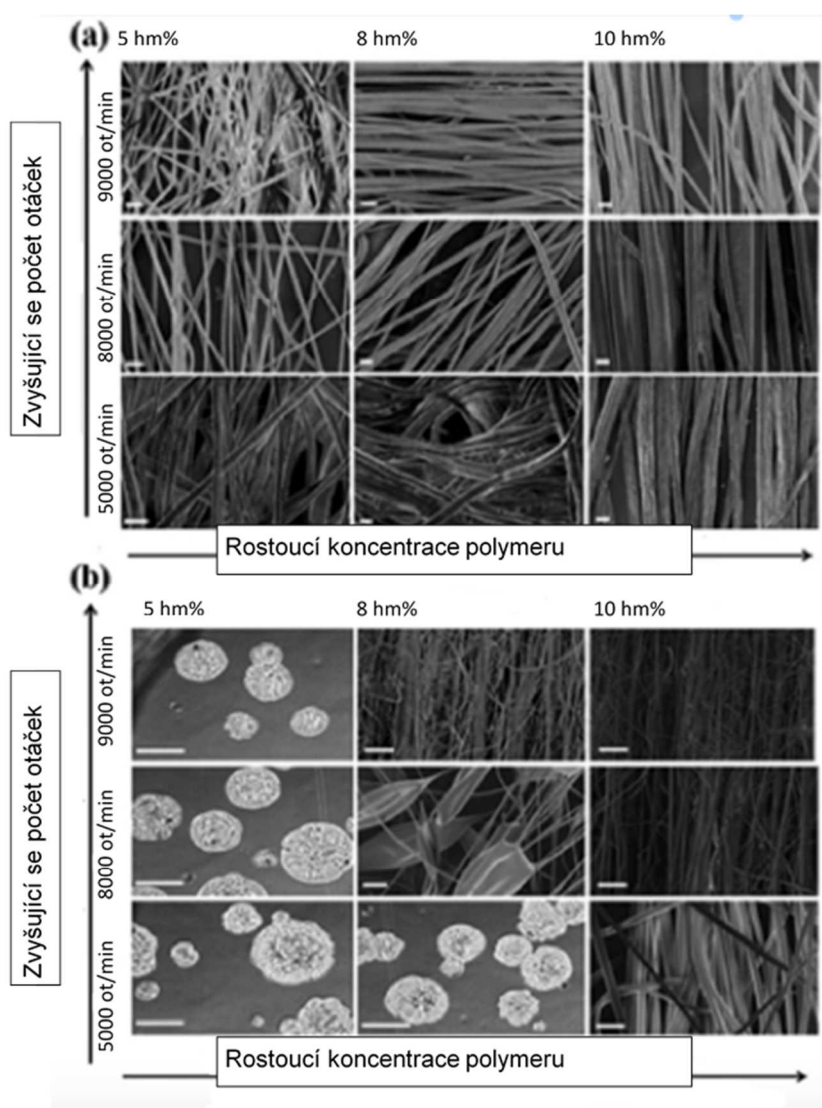
odporu vzduchu a odpařování rozpouštědla dochází k dlužení vlákna [21]. Při odpařování rozpouštědla dochází k tunutí vláken, která jsou ukládána na sběrných tyčích kolektoru vzdálených 15 cm od zvlákňovací jednotky. Pro usnadnění ukládání vláken byla na komoru aplikovaná flexibilní vzduchová vlaječka [21].



Obrázek 13: Schématický náčrt zařízení pro odstředivé zvlákňování CJS: 1 – zvlákňovací jednotka, 2 – tyče sloužící jako kolektor. Převzato z [21].

Liyun Ren a kol. se ve svém článku také zaměřili na vliv obvodové rychlosti zvlákňovací jednotky a koncentraci polymerního roztoku na výsledné morfologii vláken. Pro pokus použili směs kyseliny polymléčné PLLA a polyvinyl pyrrolidonu PVP ve dvou poměrech, a to 9:1 a 1:9. Jako rozpouštědlo byl použit dichlormethan. Reologické vlastnosti polymerního roztoku a odstředivé síly působící na proud polymerního roztoku určují výslednou morfologii produktu, tedy zda vzniknou kuličky, vlákna s korálovými defekty anebo vlákna [23]. Kritická odstředivá síla potřebná k iniciaci proudu polymerního roztoku je závislá na viskozitě polymerního

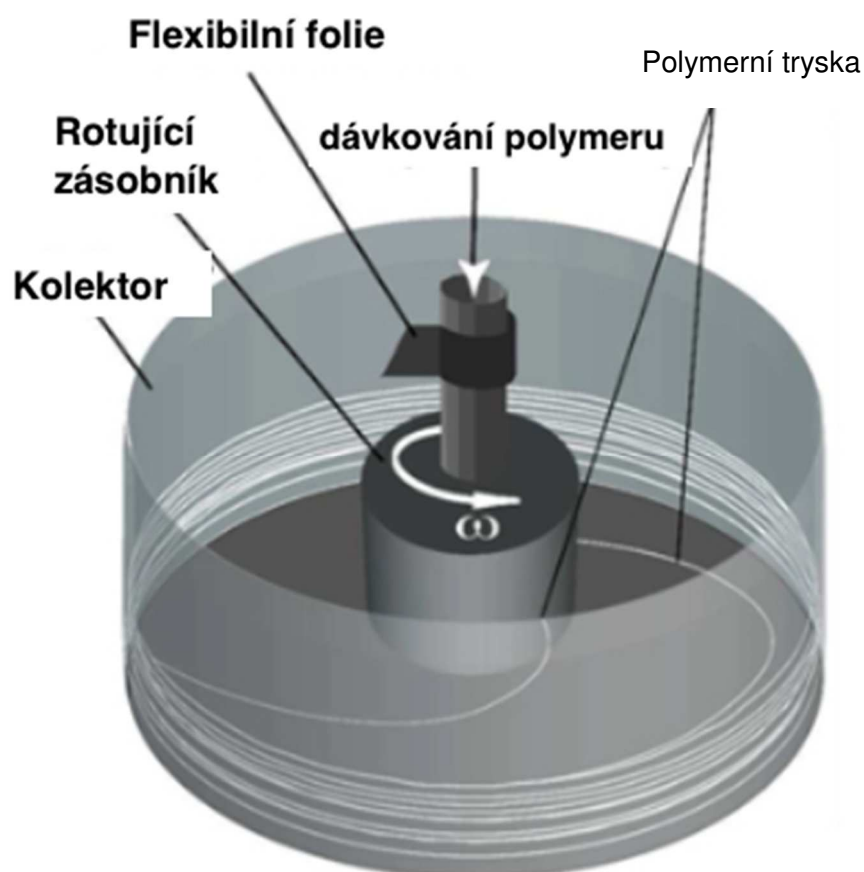
roztoku, která roste se zvyšujícím se stupněm polymerního řetězce. Je-li délka polymerního řetězce nedostačující, dochází díky Plateau - Rayleighliho nestabilitě k rozpadu polymerního proudu na kapičky [24]. Obrázek 14 nám ukazuje, že při stejných rychlostech a zvyšující se koncentraci dochází také ke zvýšení průměru vláken. Ke snižování průměru vláken dochází, při zachování koncentrace, s rostoucí obvodovou rychlostí. Vhodná kombinace koncentrace a obvodové rychlosti vedla ke sníženému počtu defektů v podobě korálek [23]. Výrobnost při této konfiguraci zařízení byla přibližně 0,5 g/min, což je téměř 500 krát více, než u běžného elektrostatického zvlákňování [23].



Obrázek 14: Změna průměru PLLA-PVP vláken v závislosti na hmotnostní koncentraci a obvodové rychlosti. a) 9:1 b) 1:9. Měřítka 10 μ m. Převzato z [23].

Rotary Jet-Spinning (RJS)

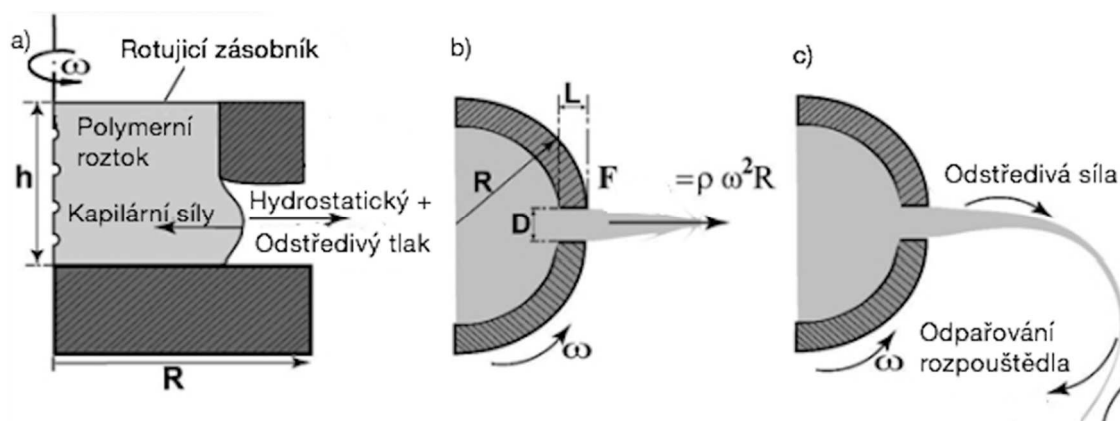
Rotary Jet-Spinning (RJS) - toto zařízení bylo vytvořeno v roce 2010 Badrossamay a kol., kteří vycházeli z předpokladu, že je možné vyrobit nanovláknna využitím odstředivých sil při vysokých obvodových rychlostech. Jak je vidět na obrázku 15, je RJS svou konstrukcí podobné zařízení CJS. RJS zařízení sestává ze zvlákňovací jednotky tvořené perforovanou nádrží o vnitřním objemu 700 μl a vnějším průměrem 12,5 mm. Na bočních stěnách nádrže jsou umístěny otvory (sloužící jako trysky) o průměru 340 μm . Zvlákňovací jednotka je připevněná k hřídeli motoru, který je regulovatelný od 4 000 až po 12 000 ot/min kolem své svislé osy ve středu kolektoru [24]. Pro usnadnění sběru vláken jsou nad nádrží umístěny vzduchové flexibilní folie, viz obrázek 15.



Obrázek 15: Schématické zobrazení zvlákňování na Rotary Jet-Spinning (RJS) zařízení. Převzato z [25].

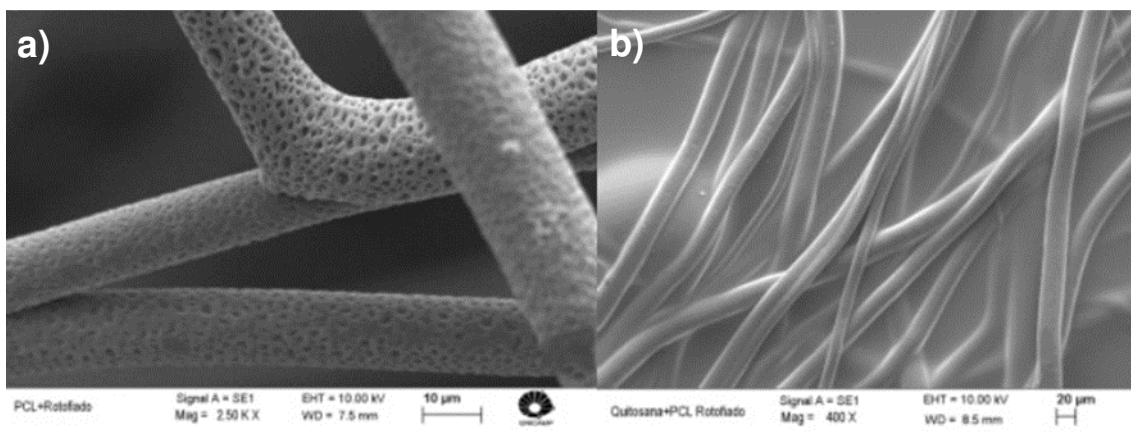
Celý proces výroby vláken lze popsat ve třech krocích. V prvním kroku dochází kombinací hydrostatického a odstředivého tlaku k překonání kapilárních sil a polymerní roztok je tvarován do formy polymerního proudu, který prochází

zvlákňovací tryskou [25]. Odstředivá síla táhne polymerní proud směrem ke kolektoru, ale díky otáčení je jeho trajektorie strhávána ve směru toho otáčení, viz obrázek 16 [25]. Současně dochází k odpařování rozpouštědla z polymerního proudu a následné tvorbě vláken. Rychlost odpařování rozpouštědla závisí na jeho nestálosti. V případě, že je rozpouštědlo vysoce nestálé, potom polymerní proudy tvoří vlákna o větším průměru [25].



Obrázek 16: Schématické zobrazení mechanismu odstředivého zvlákňování na zařízení RJS: a) iniciace trysky, b) dloužení trysky, c) odpařování rozpouštědla. Kde F = odstředivá síla, ω = úhlová rychlost, ρ = hustota, R = poloměr křivosti, D = průměr zvlákňovací trysky, h = výška. Převzato z [25].

Cardoso a kol. se v článku [26] pokusili na obdobném zařízení vytvořit vláknennou vrstvu z polykaprolaktonu pro použití v 3D chitosan - polykaprolaktonové membráně. Zařízení, které použili, mělo několik obměn od výše popsaného zařízení. Perforovaná rotační jednotka připevněna na hřídeli motoru s jednotnou rychlostí otáčení 3500 otáček za minutu, měla čtyři zvlákňovací trysky o průměru 5 mm. Zvlákňován byl polykaprolakton od společnosti Sigma Aldrich, rozpuštěný v chloroformu od Merck a kyselině octové od Synth. Roztok o hmotnostní koncentraci 10 hm% byl pro zajištění homogenity mechanicky míchán po dobu 6 hodin. Výslednou strukturu, jak vzniklých vláken, tak samotné hybridní membrány, můžeme vidět na obrázku 17. Průměry vláken se pohybovaly v rozmezí 11.39 až 19.59 μm , což jsou poněkud vyšší hodnoty, při srovnání se zařízením C-spin, které bylo popsáno výše a dosahovalo středního průměru vláken 311 nm.

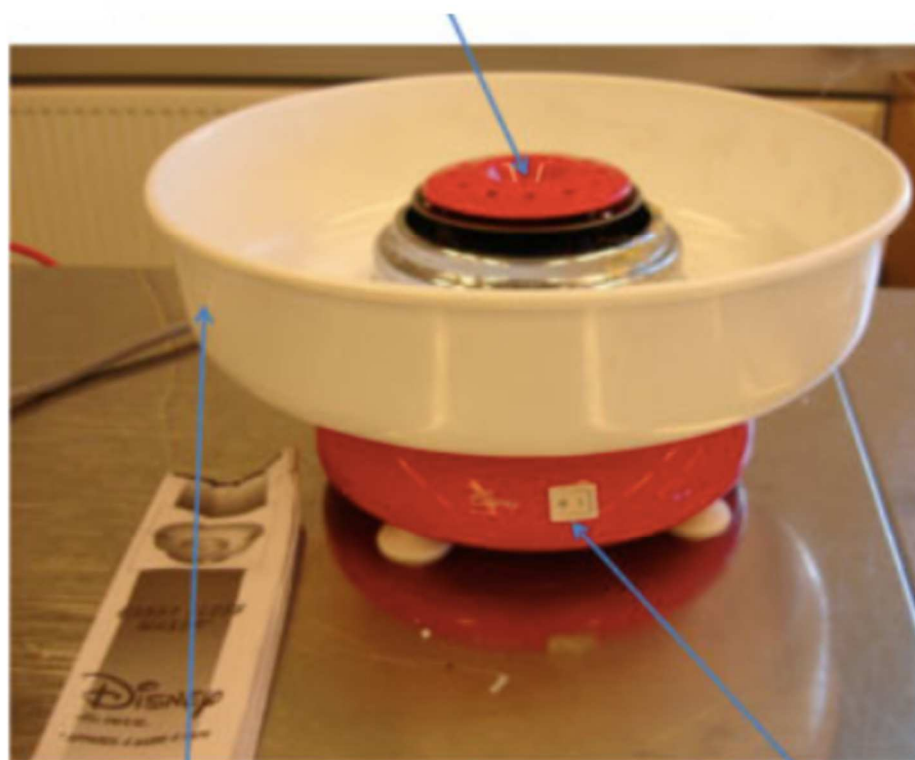


Obrázek 17: SEM snímky a) polykaprolaktonu zvlákněného na RJS při obvodové rychlosti 3500 ot/min, hmotnostní koncentraci 10 % b) chitosan/polykaprolaktonová hybridní membrána. Převzato z [26].

Výroba vláken pomocí výrobce cukrové vaty

U doposud představených metod pro výrobu submikronových vláken se dospělo k názoru, že při zvýšení hmotnostní koncentrace nad 10 hm% dochází k nárůstu viskozity, a tím ke zvyšování průměrů vláken [27]. Vědci z Technické univerzity Tampere ve Finsku se zaměřili na odstředivé zvláknování s využitím tepla, spíše než rozpouštědla, k převedení polymerního materiálu do tekutého stavu. Metoda, kterou představili, je vhodná pro termoplastické polymery, kde dochází ke zvláknování při 100% hmotnostní koncentraci bez použití rozpouštědel [27]. K tomuto účelu použili klasický výrobce cukrové vaty, viz obrázek 18. Polymer je zde dávkován ve formě granulí nebo prášku. V rotujícím zásobníku je polymerní materiál zahříván, jakmile se roztaví a dosáhne viskozity nutné k samotnému zvláknování, dojde k tomu, že polymerní tavenina prochází pomocí odstředivých sil zvláknovacími tryskami rotující zvláknovací hlavy za vzniku vláken [27].

Rotující zásobník na polymerní granule



Kolektor

Tlačítko vynutí/zapnutí

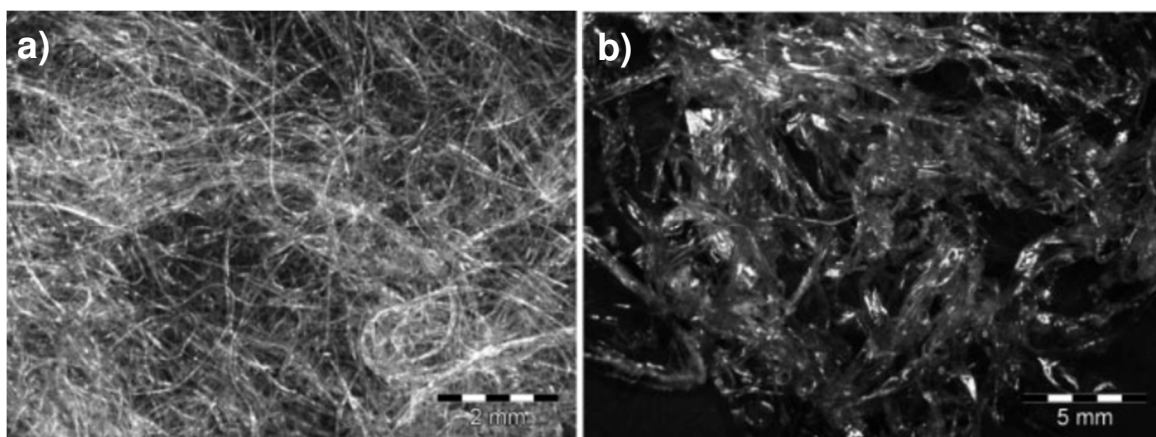
Obrázek 18: Výrobník cukrové vaty. Převzato z [27].

Huttunen a kol. pozorovali vliv počáteční molekulové hmotnosti polymeru na výsledný vláknenný materiál. Pro testování účinku počáteční molekulové hmotnosti polymeru na jeho zpracovatelnosti byly vybrány dva polymery s rozdílnou molekulovou hmotností, nízkomolekulární 50L/50D kyselinu polymléčnou (Resomer R207, Boehringer Inelheim) a vysokomolekulární 96L/4D kyselinu polymléčnou (Purasorb® PLD 96/04, Purac Biochem bv). Využit byl poznatek o korelaci mezi inherentní viskozitou a molekulovou hmotností pro polymery [27]. Naměřené hodnoty viskozity vidíme v tabulce 3. Ukázalo se, že během zvláknění došlo k výraznému poklesu viskozity a molekulové hmotnosti. Oba polymery byly zpracovatelné, ale struktura výsledného materiálu byla diametrálně odlišná, viz obrázek 19 [27]. U kyseliny mléčné s nízkou počáteční viskozitou docházelo k tvorbě vláken, u kyseliny mléčné s vysokou počáteční viskozitou byly tvořeny pouze vločky. Kyselina polymléčná s nižší molekulovou hmotností a viskozitou 1,6 dl/g nebyla ideální pro tvorbu vláken v nano měřítku. Trvalo přibližně 3-5 minut, než došlo k zahájení zvláknění, což značí, že po natavení polymeru docházelo k dalšímu rozpadání molekulového řetězce, než se molekulová hmotnost a s ní i viskozita snížila na hodnotu

vhodnou pro zvlákňování [27]. Autoři článku došli k závěru, že optimální viskozita polymerů pro zvlákňování na tomto zařízení se pohybuje kolem 0,8-1,2 dl/g [27].

Tabulka 3: Inherentní viskozita polymeru před a po procesu zvlákňování. Převzato z [27].

Polymer	počáteční viskozita [dl/g]	viskozita po zvlákňování [dl/g]
50L/50D kyselina polymléčná	1,6	0,85
96L/4D kyselina polymléčná	5,16	0,98

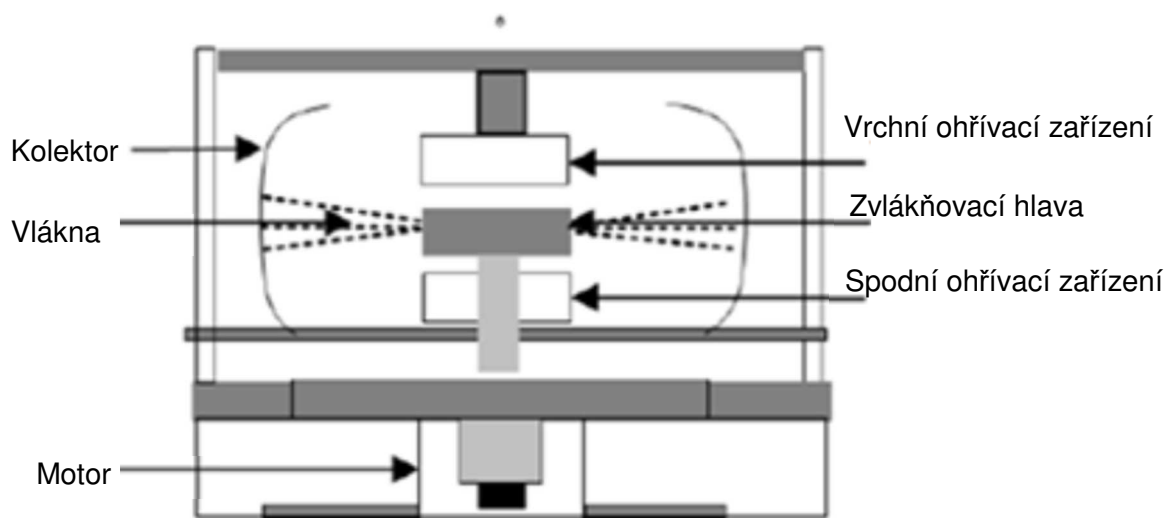


Obrázek 19: Snímky polymerního materiálu po zvlákňovaného na zařízení pro výrobu cukrové vaty pořízené optickým mikroskopem: a) nízkomolekulární 50L/50D kyselina polymléčná, b) vysokomolekulární 96L/4D kyselina polymléčná. Měřítko prvního obrázku 2 mm a druhého 5 mm. Převzato z [27].

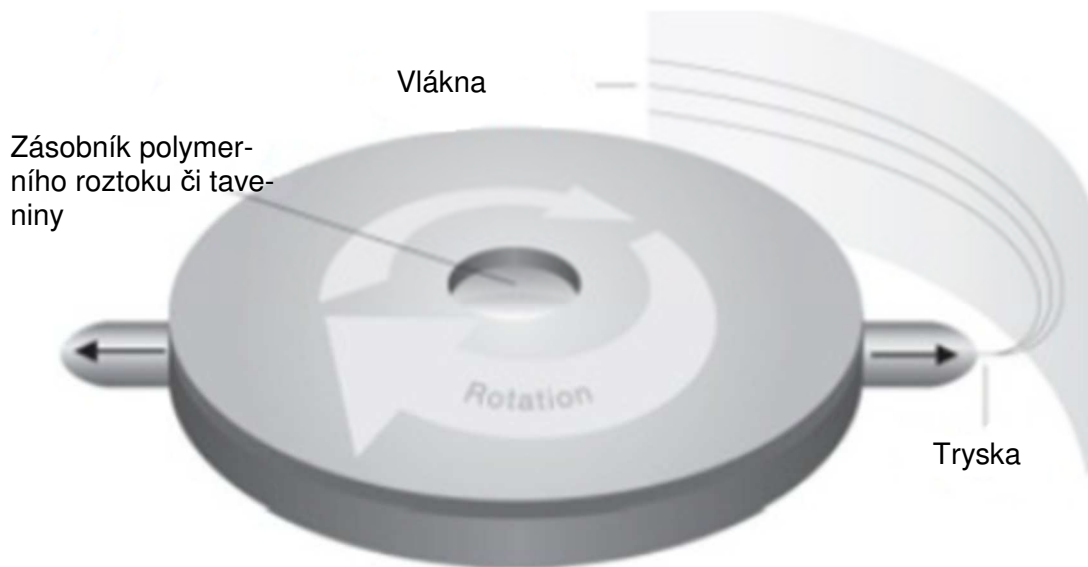
FiberLab od společnosti Fiberio

Forcespinning® TM touto ochrannou známkou označuje americká společnost Fiberio technologii odstředivého zvlákňování, pro kterou se používá v anglicky psané literatuře označení “centrifugal spinning”. Společnost Fiberio se svým laboratorním zařízením Fiberlab L - 1000 (obrázek 20) a průmyslovými zařízeními Fiber Engines FS 1100 M/S a Fiber Engine FX, patří v současné době mezi největší producenty zařízení pro tvorbu polymerních nanovláken metodou odstředivého zvlákňování. Velkou výhodou jejich zařízení je variabilita v možnosti zvlákňovat jak polymerní roztok, tak polymerní taveninu [28]. Jedná se o tryskové zařízení, sestávající ze zvlákňovací hlavy (spinerety), ohřívacího zařízení, kolektoru, motoru a brzdy [28]. Z detailního pohledu na zvlákňovací hlavu (obrázek 21) je patrné, že

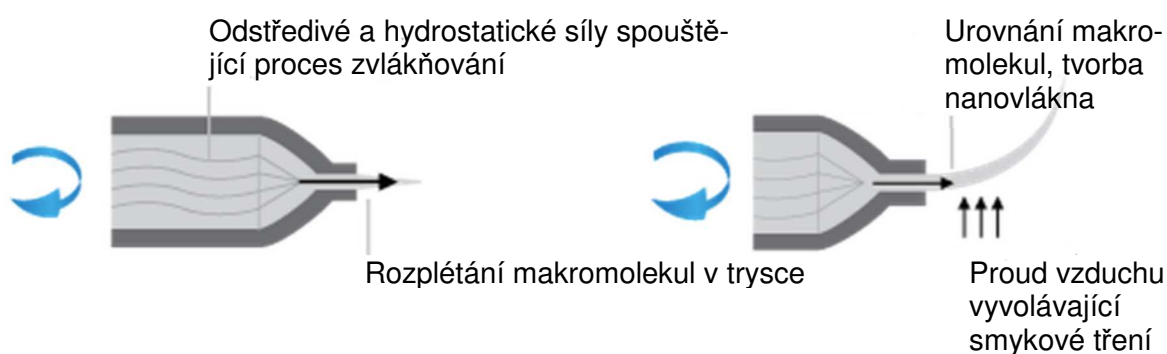
zásobník na polymerní roztok či taveninu je umístěn uprostřed této hlavy. Polymerní roztok nebo tavenina, procházející tímto zásobníkem o maximálním objemu 2 ml, jsou nuceny působením odstředivých sil k průchodu zvlákňovací tryskou (obrázek 23) [28]. Díky tomu dochází skrze trysky k tvorbě kontinuálního polymerního proudu a urovnání makromolekul viz obrázek 22 [29]. Na proud vycházející z ústí trysky působí smykové síly, při čemž dochází k ochlazení taveniny či případnému odpařování rozpouštědla a za ideálních provozních podmínek k tvorbě nanovláken, která jsou zachytávána na kolektoru [28].



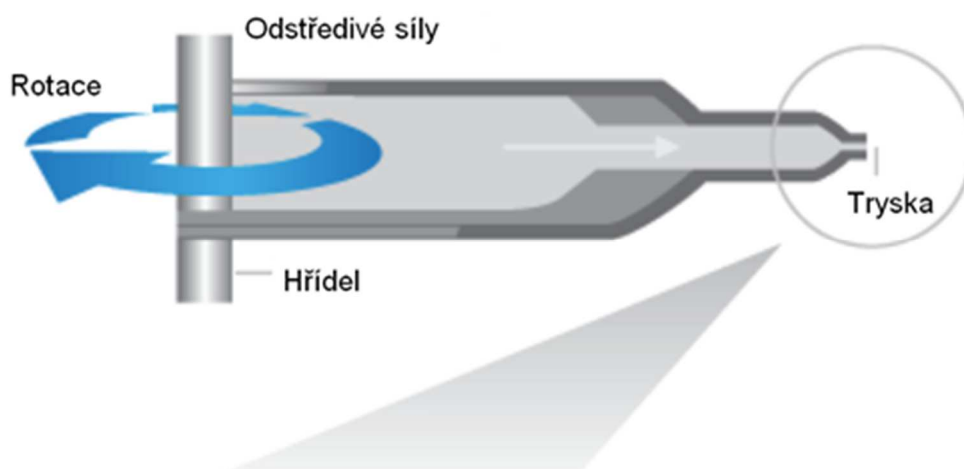
Obrázek 20: Schéma laboratorního zařízení pro odstředivé zvlákňování Fiberlab L - 1000. Převzato z [28].



Obrázek 21: Detail zvlákňovací hlavy laboratorního zařízení Fiberlab L - 1000. Převzato z [28].

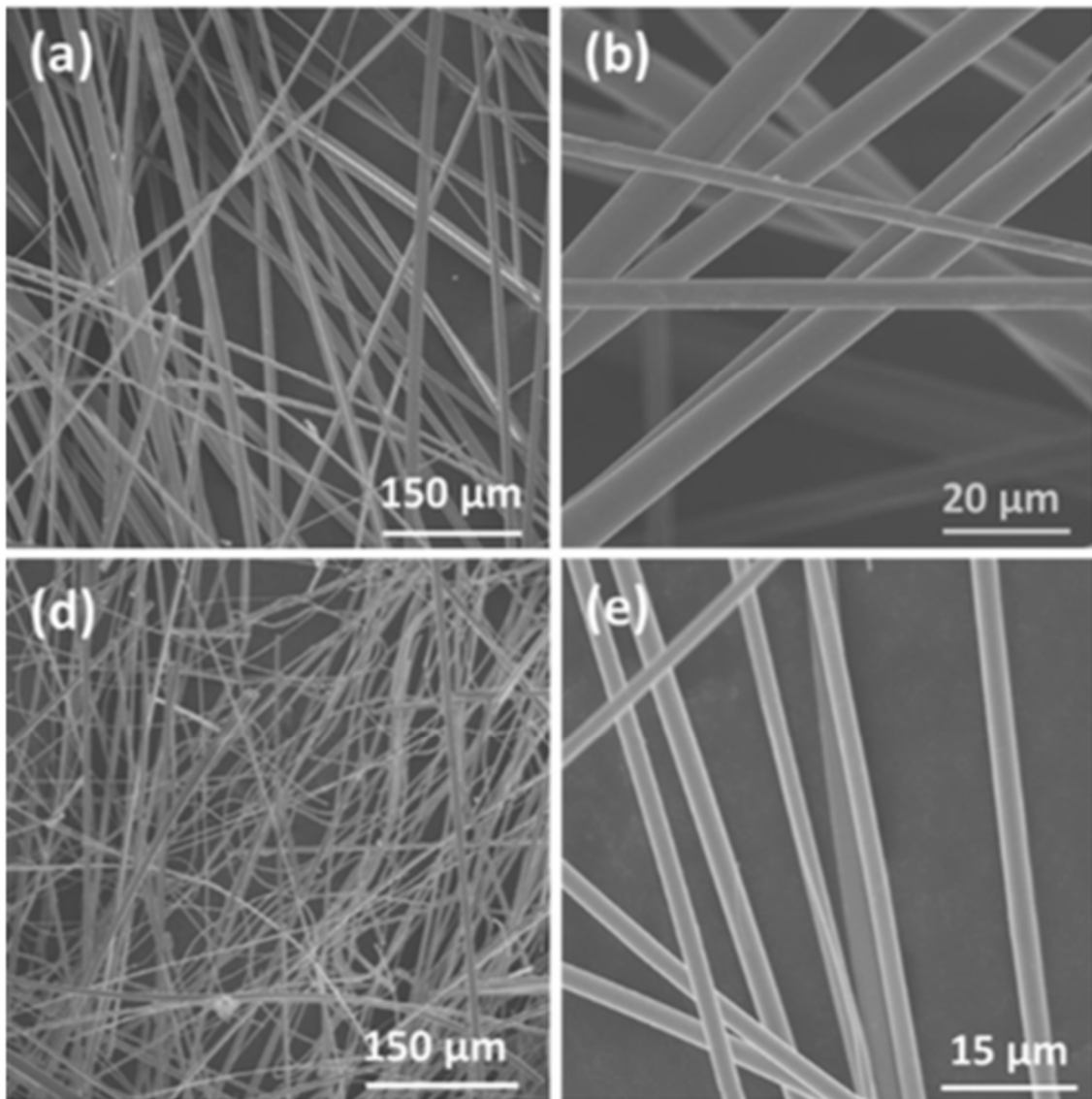


Obrázek 22: Detail na spinneretu v průběhu zvlákňování. Kde dochází pomocí odstředivých a hydrostatických sil k tvorbě polymerního proudu. A následné tvorbě nanovláken. Převzato z [29].



Obrázek 23: Detail působení odstředivých sil ve spinneretě v průběhu odstředivého zvlákňování. Převzato z [29].

Jak už bylo výše zmíněno, na průběh odstředivého zvlákňování a morfologii výsledných vláken mají významný vliv provozní parametry, jako jsou koncentrace v případě roztoku, viskozita, rychlost otáčení, velikost zvlákňovacích trysek, vzdálenost kolektoru a v případě taveniny také teplota při zvlákňování [18]. Závislost průměru vláken na vnitřním průměru zvlákňovací trysky u zařízení Fiberlab L - 1000 byla také pozorována v článku [30] při zvlákňování taveniny TFP (inorganic tin fluorophosphate). Zvlákňování probíhalo za teploty 270 °C a konstantní rychlosti 10 000 ot/min. Byly použity dva druhy spinneret s vnitřním průměrem 159 μm a 603 μm. Lze očekávat, že při použití spinnerety s menším vnitřním průměrem, bude docházet ke snižování průměrů polymerních vláken. Na obrázku 24 jsou zobrazeny SEM snímky TFP vláken, při nízkém a vysokém zvětšení. Jak můžeme vidět v tabulce 4, podařilo se potvrdit předpoklad, že při snížení vnitřního průměru spinnerety dojde ke snížení průměrů vláken, viz obrázek 24 d) a e) [30].



Obrázek 24: SEM snímky TFP zvlákněné na zařízení Cyclone L- 1000M. a) a b) zachycuje vlákna vzniklá při použití spinnerety o vnitřním průměru 603 μm a obrázek d) a e) vlákna vzniklá při použití spinnerety o vnitřním průměru 159 μm . Převzato z [30].

Tabulka 4: Průměry vláken. TFP odstředivě zvlákněné na zařízení Cyclone L- 1000M při teplotě 270 $^{\circ}\text{C}$ a rychlosti 10 000 ot/min. Převzato z [30]

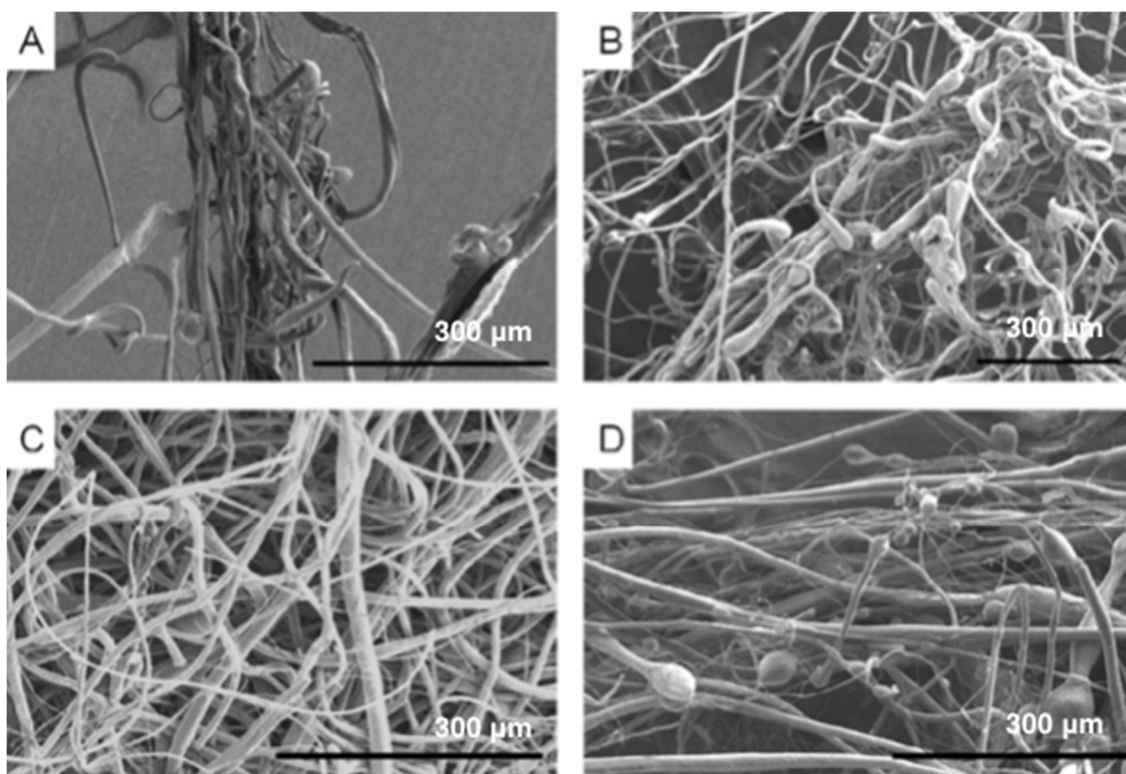
Vnitřní průměr spinnerety [μm]	Minimální průměr vláken [μm]	Maximální průměr vláken [μm]	Průměr vláken \pm směrodatná odchylka [μm]
603	0,77	11,57	4,43 \pm 2,24
159	0,50	6,26	2,43 \pm 1,16

Tabulka 5: Průměry PCL vláken odstředivě zvlákňovaných z taveniny na zařízení Fiberlab L-1000. Při konstantní obvodové rychlosti 14 000 ot/ min, průměru trysky 603 μm a vzdálenosti kolektoru 14 cm. Převzato z [31]

Teplota [°C]	Viskozita [Pa*s]	Průměr vláken \pm směrodatná odchylka [μm]
120	158,1	9,67 \pm 4,9
140	130,4	8,80 \pm 3,1
200	43,3	7,05 \pm 1,1
250	17,8	12,82 \pm 8,4

Polymerní tavenina byla také předmětem zkoumání v článku [31], kde se jednalo o polymerní taveninu polykaprolaktonu od společnosti Polysciences o molekulové hmotnosti 40 000 g/mol. Vliv teploty na tvorbu a kvalitu vláken byl sledován při teplotách v rozmezí 100 °C až 250 °C. Ačkoli je teplota tání PCL použitého pro experiment 60 °C, při teplotách nižších než 200 °C docházelo k minimální tvorbě vláken. To bylo způsobeno vysokou viskozitou polymerní taveniny [31]. Tvorba malého množství vláken byla pozorována již při teplotě 120 °C, ale při velmi vysokých rychlostech otáčení [31]. Vlákna byla zkroucená a měla velkou distribuci průměrů vláken, jak je znázorněno na obrázek 25. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5. Daleko lepších výsledků bylo dosaženo při zvýšení teploty na 200 °C, čímž se optimalizovala viskozita polymerní taveniny a vlákna měla rovnoměrnější rozložení průměrů a menší počet defektů [31]. Další zvyšování teploty až na 250 °C nemělo za následek zlepšení výsledné struktury vláken, spíše vedlo ke zvyšování průměrů vláken a vzniku defektů. Také docházelo ke zhoršení mechanických vlastností získané vrstvy, zřejmě v důsledku degradace polymeru [31]. Dále byl zkoumán vliv vzdálenosti kolektoru na výsledné vlákenné strukturu. Vlákna byla vytvořena při konstantní teplotě 200 °C, rychlosti 14 000 ot/min a vzdálenost kolektoru byla měněna v rozmezí od 10 do 14 cm. Nebyl zaznamenán žádný zásadní rozdíl v průměrech vláken, viz tabulka 6, nicméně byl pozorován vliv na uspořádání vláken. (obrázek 26). Distribuce velikosti průměrů vláken klesala s rostoucí vzdáleností kolektoru. Zároveň ubývalo defektů v podobě zkroucených vláken a korálků. Další pozorovanou proměnnou byla také obvodová rychlost (obrázek 27). Zvlákňování polymerní taveniny probíhalo při čtyřech různých obvodových rychlostech, a to 8000 ot/min, 10 000 ot/min, 14 000 ot/min a 18 000 ot/min. Rychlost nižší než

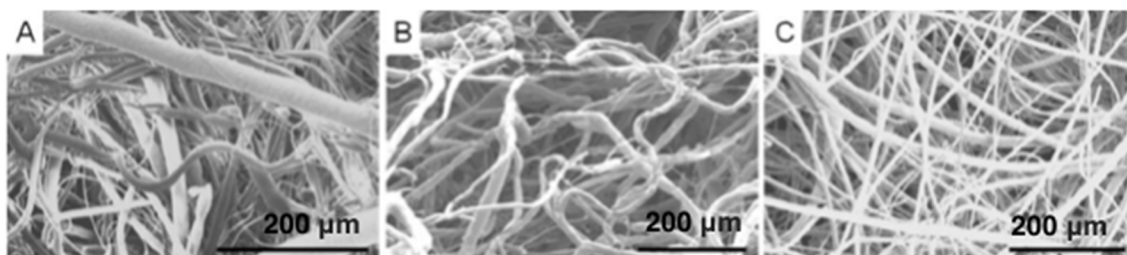
8000 ot/min byla nedostačující pro tvorbu vláken, při dosažení 8000 ot/min docházelo k diskontinuální tvorbě vláken. Na druhé straně nejvyšší použitá rychlost 18 000 ot/min nebyla vhodná, protože výsledná struktura vlákenné vrstvy obsahovala defekty ve formě korálek. S největší pravděpodobností to bylo zapříčiněno extrémně krátkou dobou mezi vytvořením polymerní trysky a dopadem na kolektor. Jako ideální rychlost pro zvláknění polymerní taveniny PCL o dané molekulové hmotnosti se jevila rychlost 14 000 ot/min, při které docházelo ke kontinuální tvorbě vláken s minimem defektů [31].



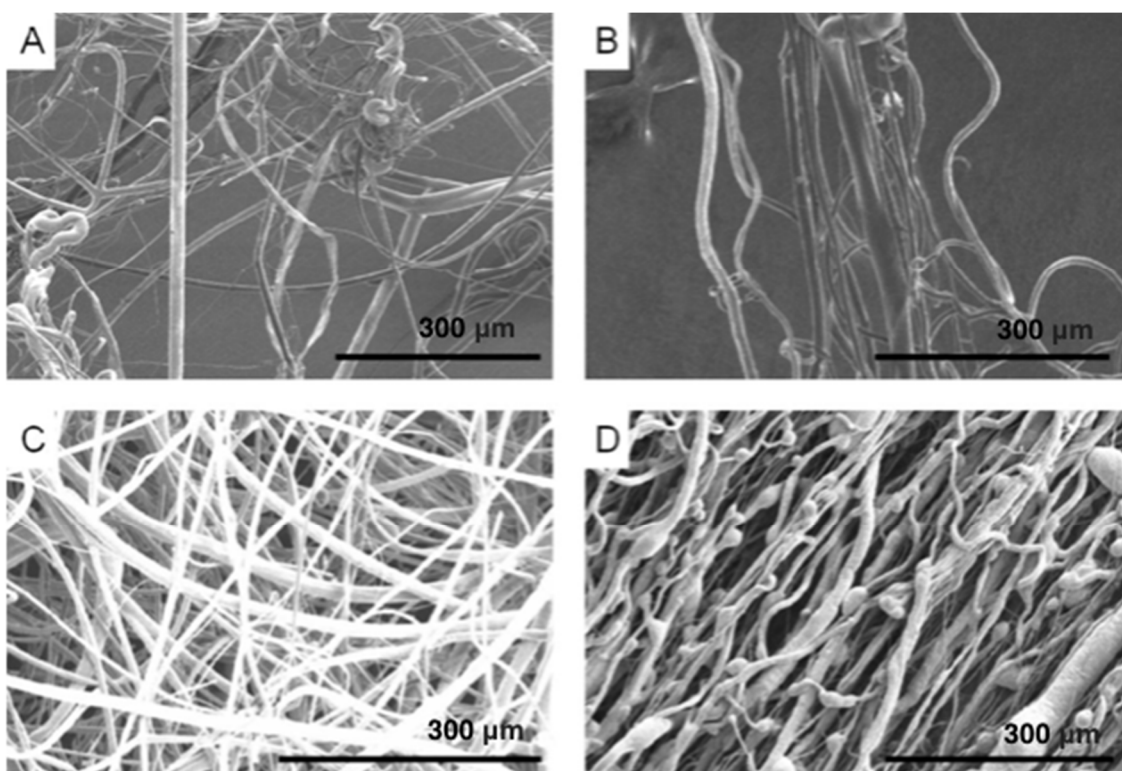
Obrázek 25: SEM polykaprolaktonových vláken odstředivě zvlákněných z taveniny na zařízení Fiberlab L - 1000. Při teplotách A) 120 °C, B) 140 °C, C) 200 °C a D) 250 °C, konstantní obvodové rychlosti 14 000 ot/min, průměru trysky 603 μm a vzdálenosti kolektoru 14 cm. Převzato z [31].

Tabulka 6: Průměry PCL vláken odstředivě zvlákněvaných z taveniny na zařízení Cyclone L-1000M. Při konstantní obvodové rychlosti 14 000 ot/min a teplotě 200 °C. Převzato z [31]

Vzdálenost kolektoru [cm]	Průměr vláken ± směrodatná odchylka [μm]
10	8,2 ± 5,8
12	8,33 ± 4,4
14	7,05 ± 1,1



Obrázek 26: SEM polykaprolaktonových vláken odstředivě zvlákňovaných z taveniny na zařízení Cyclone L-1000M. Při vzdálenosti kolektoru A) 10 cm, B) 12 cm, C) 14 cm a konstantní rychlosti 14 000 ot/min, průměru trysky 603 μm a teplotě 200 °C. Převzato z [31]



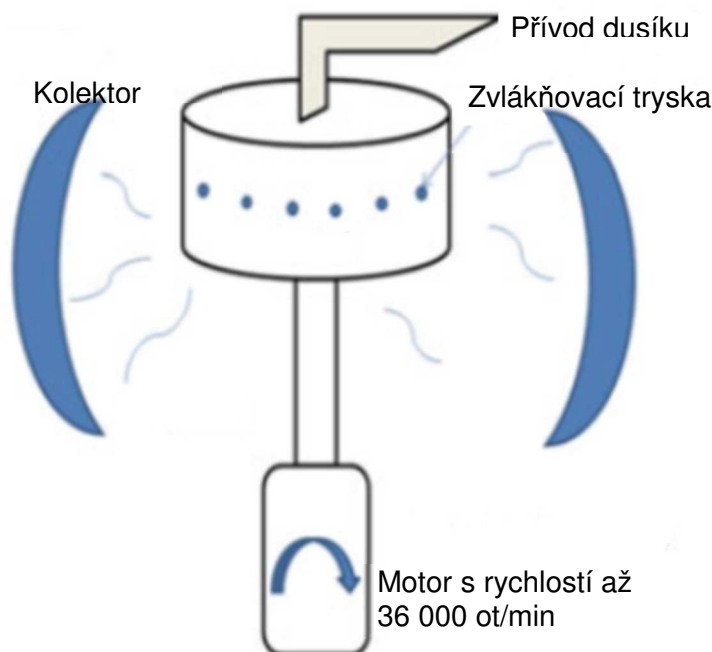
Obrázek 27: SEM polykaprolaktonových vláken odstředivě zvlákňovaných z taveniny na zařízení Cyclone L-1000M. Při rychlosti otáčení A) 8000 ot/min, B) 10 000 ot/min, C) 14 000 ot/min, D) 18 000 ot/min a konstantní teplotě 200 °C a vzdálenosti kolektoru 14 cm. Převzato z [31]

1.2.1.2 Odstředivé zvlákňování tryskové v kombinaci s proudícím vzduchem

Přetlakové rotační zařízení

Jedná se o zařízení pro odstředivé zvlákňování, které kombinuje odstředivé síly a tlak působící na polymerní trysku. Jeho schéma vidíme na obrázku 28 B. Zařízení se skládá z rotační hliníkové válcové nádoby o průměru přibližně 60 mm a výšce 35 mm. Tato nádoba zde slouží jako spinnereta, po jejím obvodu je umístěno 20 otvorů o průměrech 0,5 mm. Celá nádoba je variabilní, je možné měnit její velikost, počet otvorů i průměr jednotlivých otvorů. Jak vidíme na obrázku 28, jeden

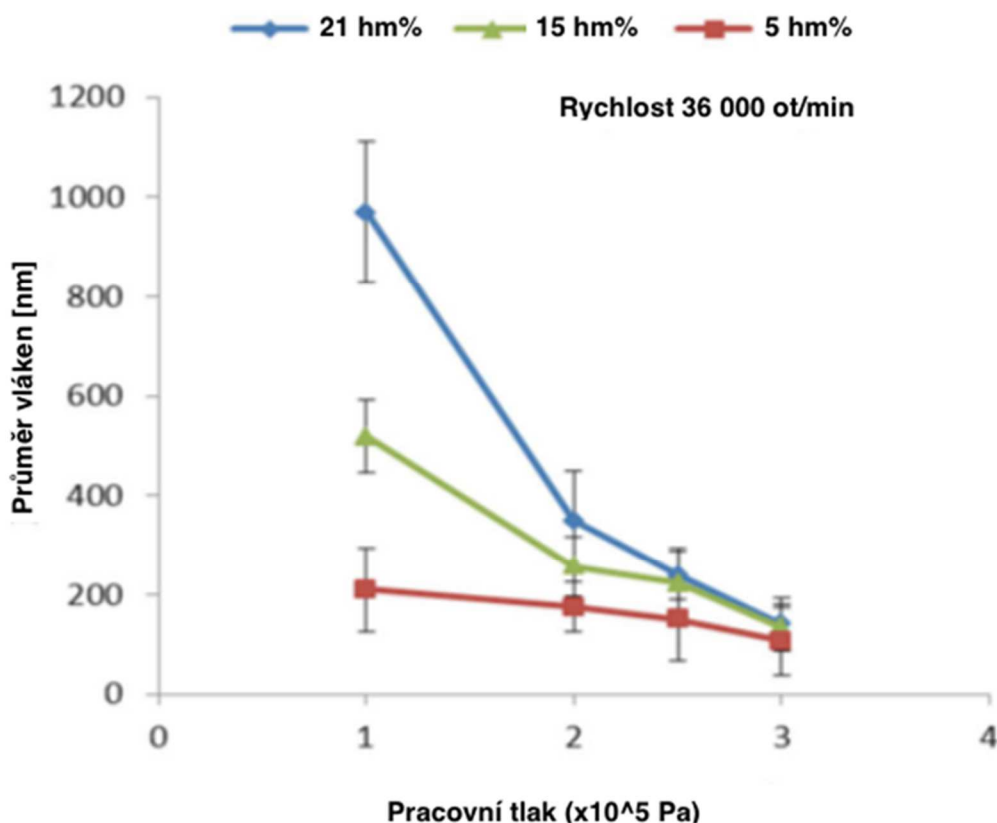
konec nádoby je připojen k vysokorychlostnímu motoru, který dosahuje rychlosti až 36 000 otáček za minutu. Na druhém konci spinnerety je umístěno zařízení pro generování proudu plynu, v tomto případě dusíku. Tlak vzduchu může být nastaven až na velikost $3 \cdot 10^5$ Pa [32].



Obrázek 28: Schéma přetlakového rotačního zařízení. Převzato z [32].

Pro posouzení vlivu zvýšeného tlaku při odstředivém zvlákňování byl na tomto zařízení zvlákňován polyethylen oxid PEO od společnosti Sigma Aldrich o třech hmotnostních koncentracích, a to 5 hm%, 15 hm% a 21 hm%. Polymerní roztoky byly namíchány magnetickým míchadlem po dobu 24 hodin v deionizované vodě, při okolní teplotě. Koncentrace PEO zvolené pro tuto práci byly založeny na visko-elastické povaze tohoto polymeru. Takto připravené roztoky byly odstředivě zvlákňeny při konstantní rychlosti 36 000 ot/min a při nastavení třech pracovních tlaků $1 \cdot 10^5$ Pa, $2 \cdot 10^5$ Pa a $3 \cdot 10^5$ Pa. Produkovaná vlákna byla v rozmezí 60 až 1 000 nm.

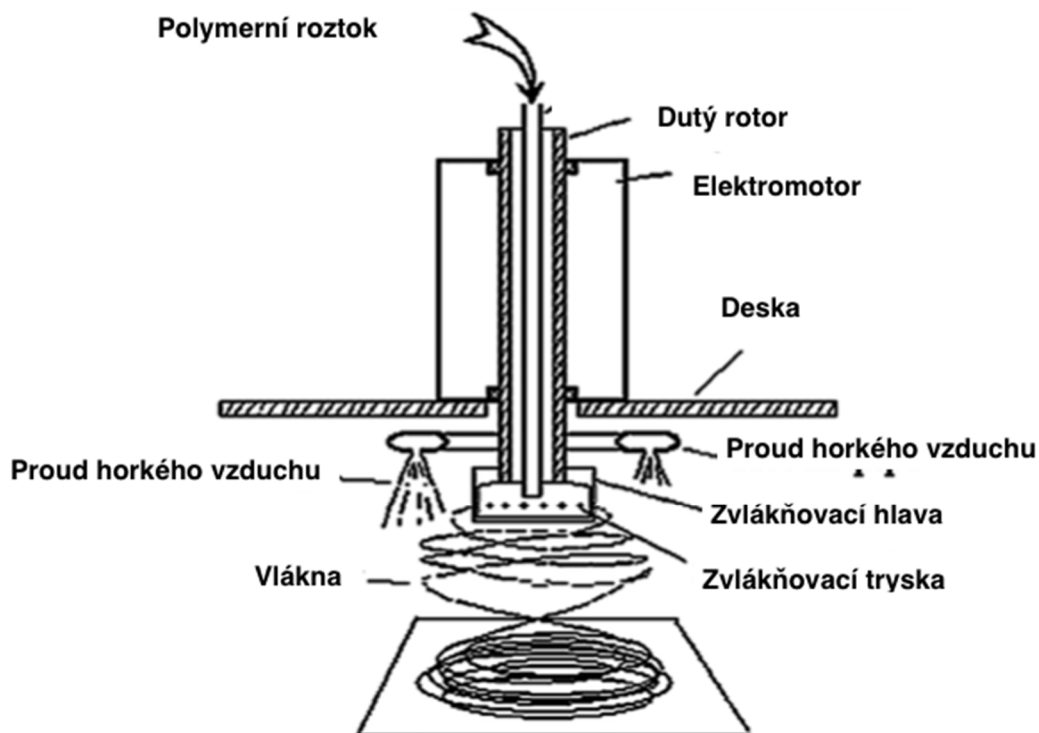
Jak ukazuje graf na obrázku 29, změna pracovního tlaku měla dramatický vliv na průměr vláken. Například u 21 hm% polyethylen oxidu došlo při zvýšení pracovního tlaku z $1 \cdot 10^5$ Pa na $3 \cdot 10^5$ Pa k poklesu průměru vláken v řádech stovek nanometrů, a to konkrétně z 970 nm na 141 nm. Pokles průměrů byl také zaznamenán při ostatních koncentracích, díky čemuž lze označit tuto úpravu zařízení pro odstředivé zvlákňování za pokrokovou [32].



Obrázek 29: Změna průměrů vláken v závislosti na změně pracovního tlaku. Vlákná PEO o koncentracích 5 hm%, 15 hm% a 21 hm% zvlákněná při konstantní rychlosti 36 000 ot/min. Převzato z [32]

Zařízení pro odstředivé zvláknování doplněné o proud horkého vzduchu

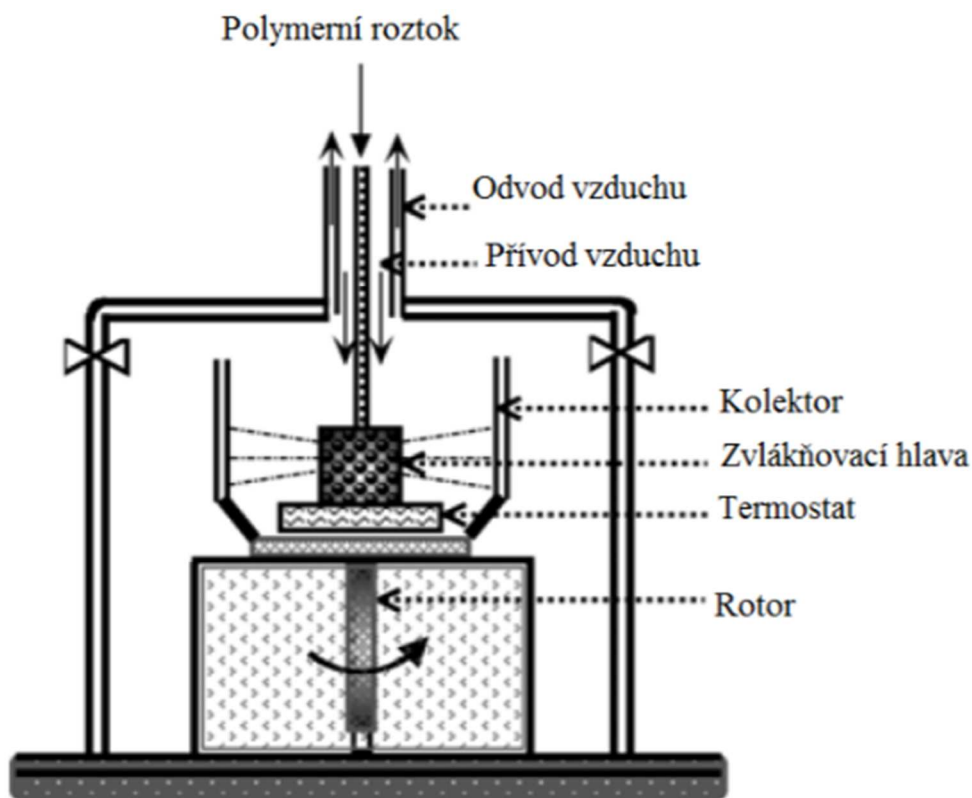
Dalším typem zařízení pro odstředivé zvláknování v této skupině je přístroj, který byl vyvinut a je používán na Univerzitě vědy a techniky v Číně (Nanjing University of Science and Technology). Toto zařízení zobrazené na obrázku 30 využívá pro výrobu nanovláken kombinaci dvou metod, a to odstředivé zvláknování a technologii meltblown. Součástí zařízení je rotující dutý kotouč s nastavitelným průměrem 40 mm anebo 50 mm, upevněný na dutém rotoru elektromotoru s maximálním výkonem 30 000 ot/min [33]. Polymerní roztok je skrze dutý rotor kontinuálně přiváděn do rotujícího disku, kde dochází působením odstředivých sil k vytlačování polymerního roztoku skrze zvláknovací otvory. Velikost zvláknovacího otvoru je závislá na velikosti zvláknovací hlavy, kde pro hlavu s průměrem 50 mm je to 0,5 mm a pro hlavu s průměrem 40 mm, je to 0,3 mm. Rotující disk obklopuje proud horkého vzduchu o teplotě 80–120 °C. V této části dochází k vysoušení, odpařování rozpouštědla a dloužení vláken, která jsou ukládána na kolektor umístěny pod zařízením [34].



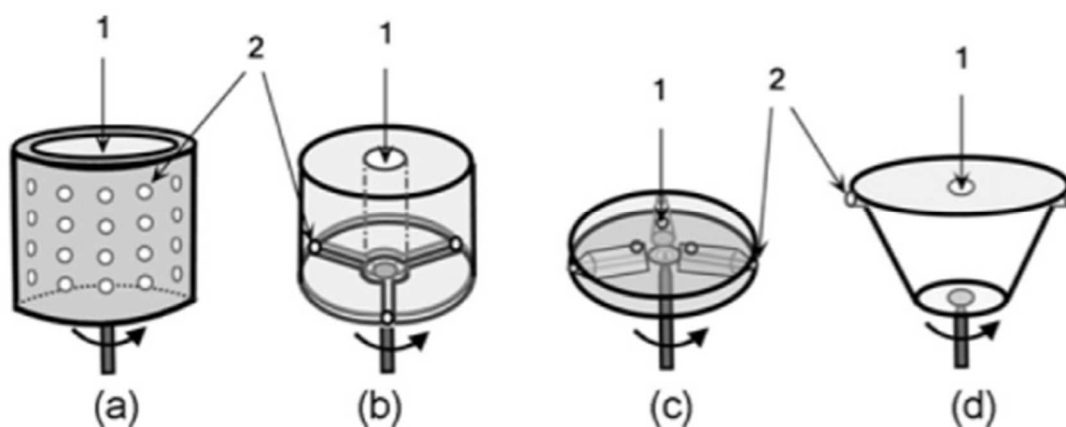
Obrázek 30: Schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování doplněné o proud horkého vzduchu. Převzato z [33].

Air flow Rotary-Jet Spinning

Modifikované zařízení pro odstředivé zvlákňování z Petru Poniho institutu makromolekulární chemie v Rusku využívá mimo sil odstředivých také proud vzduchu, který může být dle potřeby ohříván nebo ochlazován. Konstantní průtok vzduchu až 30 l/s, byl zajištěn pomocí kompresoru (Fini-AMico 25). Cirkulace vzduchu uprostřed zvlákňovací komory byla do jisté míry ovlivněna také odstředivými silami. Jedná se o velmi jednoduché zařízení (obrázek 31), s variabilní volbou zvlákňovací hlavy. Díky tomu lze na tomto zařízení zvlákňovat, s volbou vhodné zvlákňovací hlavy, více polymerních roztoků najednou. Dalším nastavitelným parametrem tohoto zařízení byl průměr zvlákňovací trysky (200-300 μm). Druhy zvlákňovacích hlav pro toto zařízení jsou uvedeny na obrázku 32 [35].



Obrázek 31: Schéma zařízení Air flow Rotary-Jet Spinning. Převzato z [35].



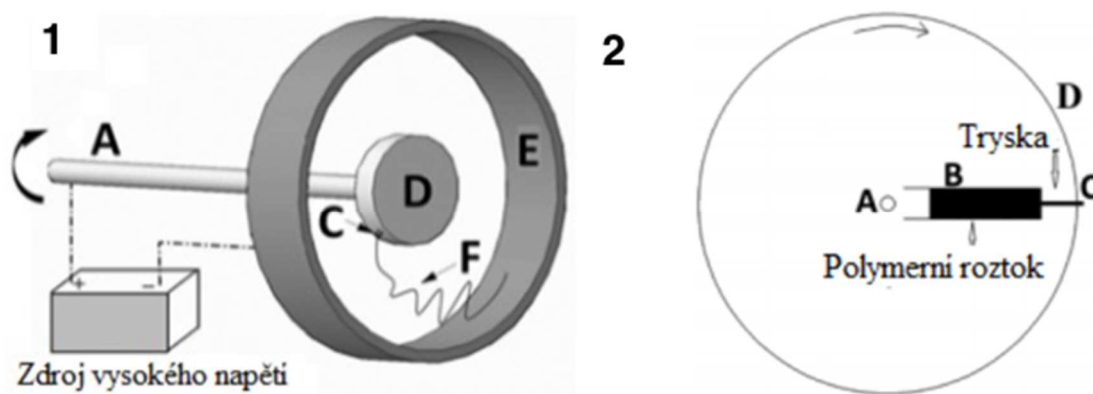
Obrázek 32: Typy zvlákňovacích hlav. 1 - přívod polymer, 2 - zvlákňovací otvor. (a) válcová hlava s více tryskami, (b) válcová hlava s propojenými tryskami, (c) válcová hlava s dvěma samostatnými tryskami pro dva různé polymerní roztoky, (d) kuželová hlava s radiálními tryskami. Převzato z [35].

1.2.1.3 Odstředivé zvlákňování v kombinaci s elektrostatickými silami

Isfahan University of Technology

Zařízení pro elektro - odstředivé zvlákňování je založeno na již známých metodách pro výrobu nanovláken, a to elektrostatického zvlákňování a odstředivého

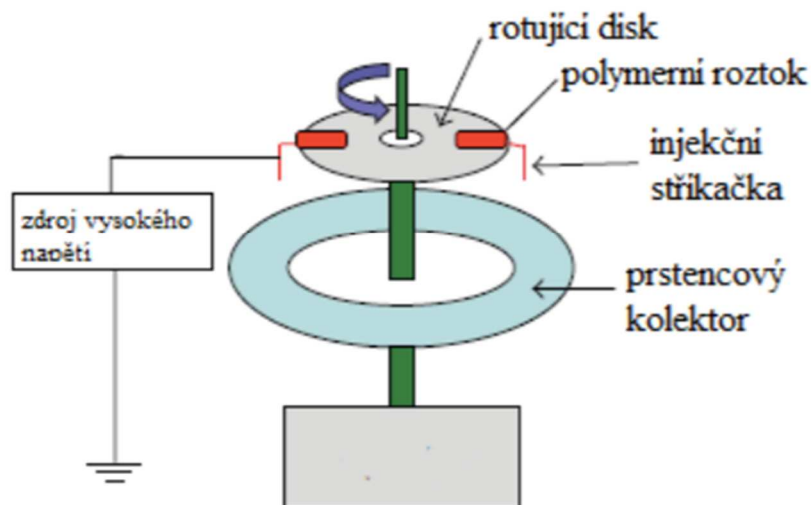
zvlákňování. Jak je znázorněno na obrázku 33, jedná se o jednoduché zařízení složené z polymerní trysky tvořené jehlou, rotujícím zásobníkem polymerního roztoku či taveniny, kolektoru a zdroje vysokého napětí. Zvlákňovací tryska spolu se zásobníkem polymerního roztoku či taveniny mají kladný náboj, oproti tomu kolektor je nabíjen záporně. Vhodnou kombinací odstředivých a elektrostatických sil můžeme touto metodou dosáhnout mnohem uspořádanější vrstvy než při klasickém elektrostatickém zvlákňování, a také větší rovnoměrnosti průměrů vláken ve vlákenné vrstvě než je tomu u samotného odstředivého zvlákňování. Zařízení je konstruováno tak, že jej lze použít pro tvorbu nanovláken samostatně buď odstředivě, elektrostaticky anebo kombinací těchto sil [36].



Obrázek 33: Schéma zařízení pro elektro - odstředivé zvlákňování A) osa otáčení polymerního zásobníku, C) zvlákňovací tryska, D) rotující zásobník polymerního roztoku či taveniny, E) kolektor, F) vznikající vlákno, 2. Detail rotujícího zásobníku A) osa otáčení B) zásobník polymerního roztoku či taveniny C) zvlákňovací tryska. Převzato z [36].

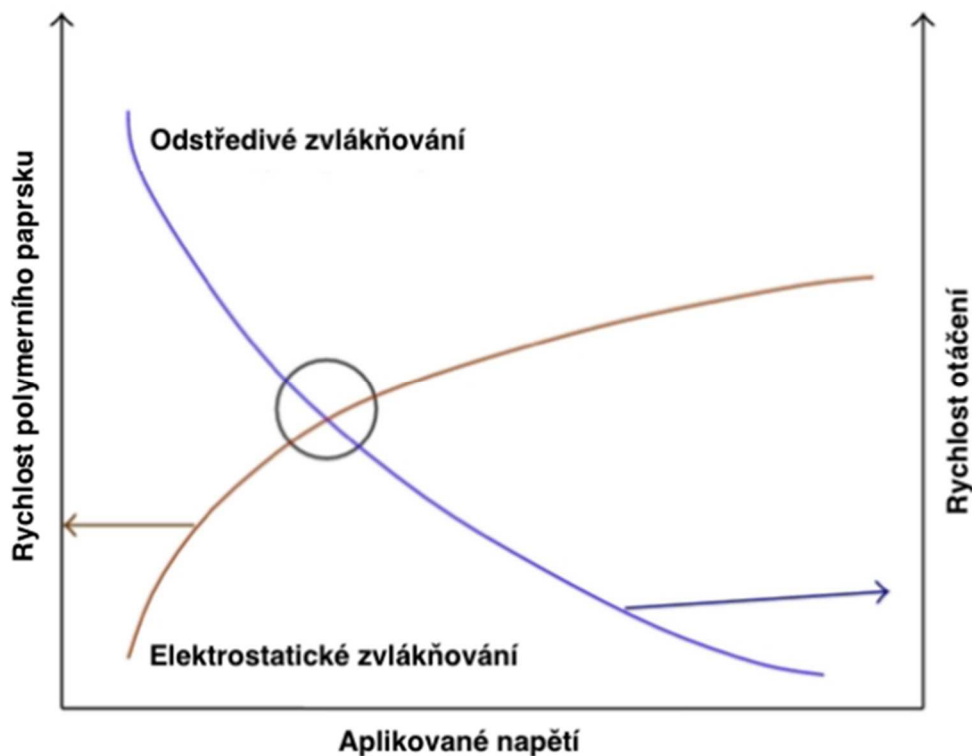
Qingdao University

Jedná se také o zařízení využívající kombinaci elektrostatických a odstředivých sil pro tvorbu nanovláknenné vrstvy. Na obrázku 34 je schématicky znázorněno toto zařízení. Vlivem působení odstředivých sil dochází k tvorbě vláken, která jsou působením elektrostatických sil usměrňována na prstencový kolektor.



Obrázek 34: Schéma zařízení pro elektro-odstředivé zvlákňování. Převzato z [37].

Obrázek 35 popisuje vztah mezi pracovním napětím a počtem otáček, čili obvodovou rychlostí zvlákňovací hlavy. Při zvýšení počtu otáček se zvyšuje také odstředivá síla působící na polymerní paprsek a částečně nahrazuje elektrostatickou sílu potřebnou k překonání povrchového napětí, díky čemuž dochází k poklesu aplikovaného napětí. Když aplikované napětí klesne na nulu, mluvíme o odstředivém zvlákňování, při kterém je obtížné vytvořit mikrovlákna s jednotnou morfologií. V černém kruhu je vyznačeno místo s optimálním urovnáním a jednotnou morfologií vláken. Experimentálně bylo zjištěno, že rychlost 300 až 600 otáček za minutu je plně dostačující. Se zvyšující se rychlostí již nedocházelo k většímu uspořádání vlákně vrstvy [37].



Obrázek 35: Schématický diagram vztahu mezi aplikovaným napětím, rychlostí polymerního paprsku a rychlostí otáčení. Převzato z [37]

IVF Swerea

Stejně kombinace sil, a to elektrostatické a odstředivé síly, bylo použito u zařízení v článku [38]. Polymerní roztok je přiváděn na rotující zvlákňovací disk, jehož průměr je 100 mm, kde v důsledku působení odstředivých sil dochází k rozložení polymerního roztoku až po kraj rotujícího disku. Při překonání povrchového napětí a za stálého působení odstředivých sil vzniká velké množství proudů polymeru. Díky elektrickému poli, působícímu mezi diskem a kolektorem, jsou kapalné proudy směřovány na kolektor. Také zde dochází k dloužení polymerních proudů a vypařování rozpouštědla.



Obrázek 36: Schéma zařízení pro elektro - odstředivé zvlákňování. Převzato z [38].

1.2.2 Shrnutí poznatků o odstředivém zvlákňování

Z přečtených článků vyplývá, že vznik vláken při odstředivém zvlákňování závisí na různých parametrech zařízení a různých parametrech materiálu. Kromě klasických zařízení pro odstředivé zvlákňování byly také zkoumány zařízení, které kombinovala odstředivé síly se silami elektrostatickými a zařízení využívající proud vzduchu pro zlepšení struktury výsledné vlákně vrstvy.

Mezi parametry zařízení lze obecně zařadit rychlost otáčení zvlákňovací hlavy, vzdálenost kolektoru, teplotu při zvlákňování, průměr trysky pro tryskové zvlákňování a průměr zvlákňovacího disku pro beztryskové zvlákňování. Na vliv obvodové rychlosti se zaměřili v člancích [22] a [31], z kterých je zřejmé, že kritická odstředivá síla, potřebná k vytvoření proudu polymerního roztoku, je závislá na viskozitě polymerního roztoku či taveniny. Pokud je obvodová rychlost nedostačující, dochází díky Plateau - Rayleighliho nestabilitě k rozpadu polymerního proudu na kapičky. Na druhé straně při příliš vysokých rychlostech dochází taktéž k tvorbě defektů ve formě korálků, což je způsobeno extrémně krátkou dobou od vzniku polymerní trysky po její dopad na kolektor. Proto je při odstředivém zvlákňování důležité vhodně zvolit obvodovou rychlost s přihlédnutím na ostatní faktory jako je viskozita roztoku, molekulová hmotnost polymeru atd. Dalším parametrem byla

vzdálenost kolektoru. S rostoucí vzdáleností kolektoru byla pozorována lepší distribuce velikosti průměrů vláken a také snížení četnosti defektů [31]. Průměr vláken lze také ovlivnit volbou zvlákňovací trysky, jak uvádí článek [30] snížením vnitřního průměru trysky došlo ke snížení průměrů vláken. Na průměr vláken při odstředivém zvlákňování z taveniny měla také zásadní vliv teplota. Je nutné, aby teplota byla dostatečně vysoká pro natavení a ideální viskozitu polymerního materiálu, ale taky by neměla přesáhnout teplotu degradace daného materiálu, čímž by došlo ke zhoršení mechanických vlastností výsledného vlákenného materiálu. [31]

Odstředivé zvlákňování je také ve velké míře ovlivněno volbou vstupního polymeru a v případě zvlákňování z roztoku v neposlední řadě volbou rozpouštědla. Autoři článku [27] poukazují na závislost molekulové hmotnosti polymeru na viskozitě taveniny a tím zvláknitelnosti zvoleného polymerního materiálu. Také se jim podařilo prokázat, že v průběhu odstředivého zvlákňování z taveniny došlo ke snížení molekulové hmotnosti polymerních materiálů. U polymerních roztoků má na průměr vláken vliv také koncentrace polymerního materiálu v roztoku [23].

Pozornost byla současně zaměřena na modifikovaná zařízení pro odstředivé zvlákňování. Tato zařízení pro zlepšení struktury výsledné vlákenné vrstvy využívala proudy vzduchu anebo elektrostatických sil. V obou případech měla úprava zařízení pozitivní vliv na průměr vláken [32] a [33]. V případě použití elektrostatických sil [33] došlo také ke zvýšení urovnání výsledné vlákenné vrstvy.

2. Experiment

V experimentální části práce byla provedena analýza vlastností vybraných polymerních materiálů vhodných pro odstředivé zvlákňování z taveniny s využitím v oblasti tkáňového inženýrství. Za tímto účelem byly vybrány různé biokompatibilní a biodegradabilní polymerní materiály běžně užívané v tkáňovém inženýrství. Dále je zde popsáno odstředivé zvlákňování taveniny na laboratorním zařízení - výrobníku cukrové vaty. Zvlákňovací zařízení bylo upraveno tak, aby bylo možné sledovat a dále analyzovat různé procesní parametry během odstředivého zvlákňování různých polymerních materiálů a pozorovat jejich vliv na kvalitu vláken. U výrobních vláknenných vrstev byla sledována zejména jejich morfologie (pomocí skenovací elektronové mikroskopie) a u některých z nich byly sledovány další charakteristiky (viskozita, krystalinita, biodegradace a další).

2.1 Použité materiály

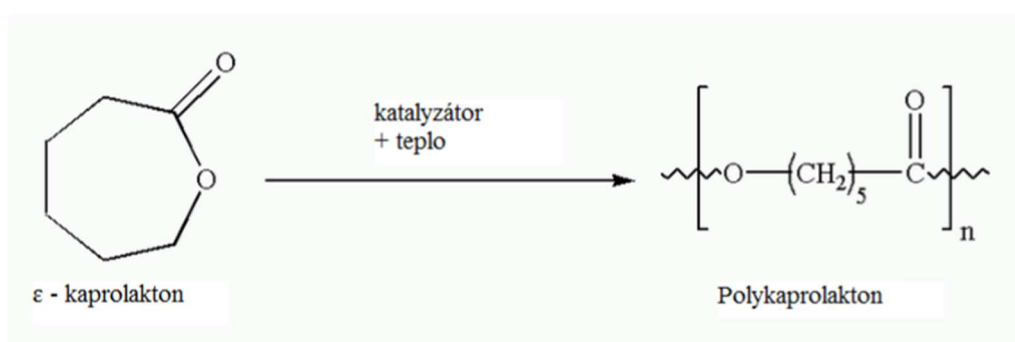
Byly použity různé biokompatibilní a biodegradabilní polymerní materiály, u nichž byla zjištěna teplota tání. Pro další experimenty byly vybrány materiály s nízkou teplotou tání, a to polykaprolakton, polydioxanon a kopolymer kyseliny mléčné a kaprolaktonu. U těchto polymerů byla změřena teplota tání a u vybraných polymerů byl měřen index toku, viskozita taveniny při různých teplotách, krystalinita, molekulová hmotnost a také biodegradace. Tyto polymerní materiály byly odstředivě zvlákňovány na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování a polykaprolakton byl také využit k testování tohoto zařízení.

Polykaprolakton (PCL)

Chemickou strukturu PCL ukazuje obrázek 37. Tento semikrystalický polyester je běžně připravován katalytickou polymerizací s otevřením kruhu ϵ -kaprolaktonu, jak je patrné z obrázku 37 [39]. PCL se vyznačuje nízkými teplotami tání i skelným přechodem v důsledku nízké interakce mezi molekulami a snadným pohybem segmentů v řetězci. Teplota tání je $T_t \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota skelného přechodu odpovídá $T_g \sim -60 \text{ }^\circ\text{C}$ [40]. Tento hydrofobní, biodegradabilní polymer se rozkládá za fyziologických podmínek, jako první započne hydrolytická degradace alifatických

esterových vazeb a následně enzymatická degradace [41]. Pro své výborné vlastnosti je polykaprolakton vhodným materiálem k přípravě scaffoldů, nosičů léčiv, ale také jako materiál pro sešívání vnitřních orgánů [42][43][44].

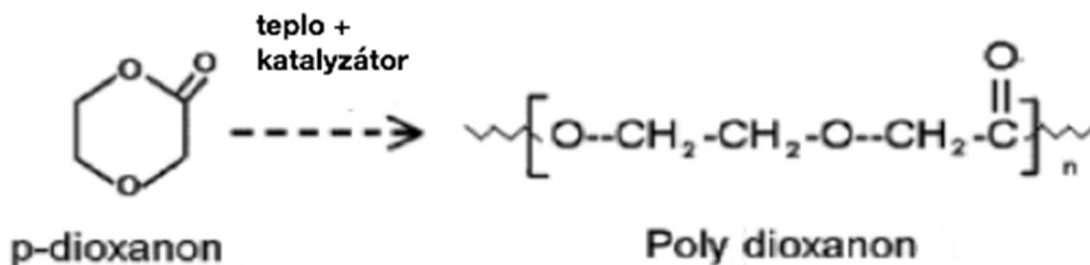
Pro experimenty odstředivého zvlákňování z taveniny byly použity různé typy PCL od společností Sigma Aldrich a Polysciences. A to konkrétně $M_n = 45\,000$ g/mol, $M_n = 80\,000$ g/mol (Sigma Aldrich) a $M_w = 43\,000 - 50\,000$ g/mol (Polysciences).



Obrázek 37: Schéma vzniku polykaprolaktonu. Převzato z [36].

Polydioxanon (PDO)

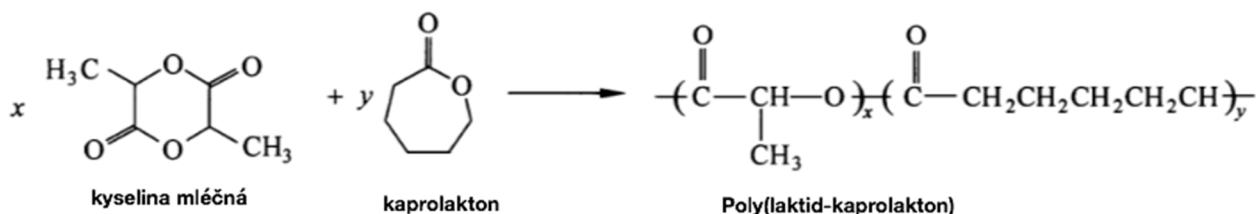
Jedná se o bezbarvý, krystalický, biodegradabilní polymer, který byl speciálně vyvinut pro výrobu biomedicínských nití [45]. Díky své biokompatibilitě, rychlosti degradace a také svým mechanickým vlastnostem (především tvarové paměti) se těší vzrůstající oblibě v oboru tkáňového inženýrství pro výrobu scaffoldů [45]. Mezi základní vlastnosti PDO patří biokompatibilita, biodegradace, krystalinita kolem 55 % a teplota skelného přechodu $T_s \sim -10 - 0$ °C [46]. Běžně je připravován katalytickou polymerací s otevřením kruhu monomeru p-dioxanonu, viz obrázek 38 [47][48]. PDO použitý v našem experimentu byl od firmy Sigma Aldrich.



Obrázek 38: Schéma vzniku polydioxanonu. Převzato z [44].

Kopolymer kyseliny mléčné a kaprolaktonu (PLCL)

PLCL je syntetizován otevřením kruhu dvou monomerů kyseliny mléčné a ϵ -kaprolaktonu, viz obrázek 39 [49]. Samotná PLA má vysokou teplotu skelného přechodu ($T_s \sim 62^\circ\text{C}$), při pokojové teplotě vysoký modul pružnosti ($E = 3\text{--}4\text{ GPa}$) a nízkou tažnost [50]. Díky své křehkosti není vhodná pro mnohé klinické využití, kde je požadována flexibilita materiálu [51]. To lze do jisté míry ovlivnit kopolymerací s polymerem o nižší teplotě skelného přechodu jako například PCL ($T_s \sim -60^\circ\text{C}$) [52]. Přítomnost kaprolaktonu v PLCL má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti kopolymeru jako je tažnost, modul pružnosti a jiné [53]. V závislosti na poměru kyseliny mléčné a kaprolaktonu při polymeraci mohou být získány různé formy PLCL [54], [55]. Jednotky kyseliny mléčné a kaprolaktonu mají také různé rychlosti odbourávání, čímž se dá do jisté míry ovlivnit rychlost degradace výsledného kopolymeru [54]. Pro naše účely byl použit kopolymer 70% kyseliny mléčné a 30% kaprolaktonu od společnosti Purasorb.



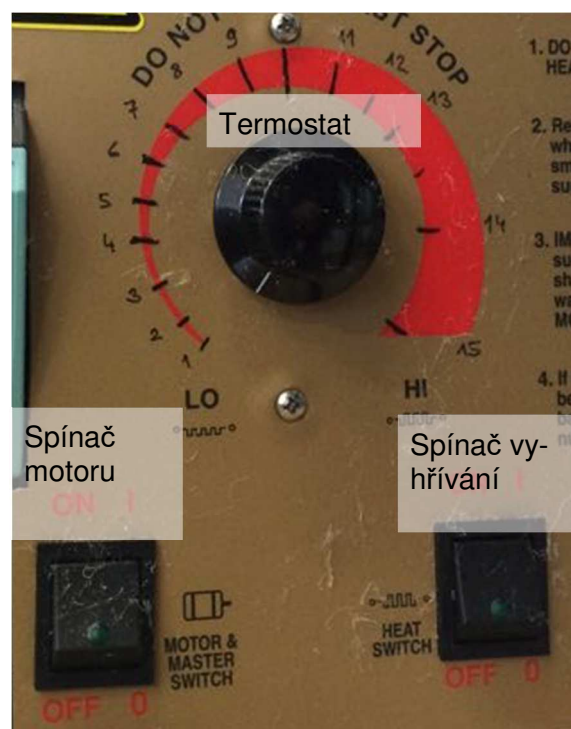
Obrázek 39: Schéma vzniku poly(laktid-kaprolaktonu). Převzato z [46]

2.2 Odstředivé zvlákňování z taveniny

Na obrázku 40 je zobrazeno laboratorní zařízení pro odstředivé zvlákňování z taveniny. Jedná se o výrobek cukrové vaty The Breeze 3030EX (Gold Medal Funfood Equipment, USA). Zařízení se skládá z motoru, vyhřívané zvlákňovací jednotky a odnímatelného kolektoru. Zařízení je poháněno jednofázovým asynchronním motorem. Zvlákňovací jednotka se otáčí konstantní rychlostí 3000 ot/min po sepnutí spínače motoru. Na krytu motoru jsou umístěny všechny ovládací prvky zařízení (obrázek 41), a to spínač pro sepnutí motoru, spínač pro vyhřívání zvlákňovací jednotky a termostat pro ovládání teploty zvlákňovací jednotky. Termostat lze nastavit v rozmezí $0^\circ\text{C} - 310^\circ\text{C}$.



Obrázek 40: Výrobník cukrové vaty The breeze 3030EX (Gold Medal Funfood Equipment, USA).

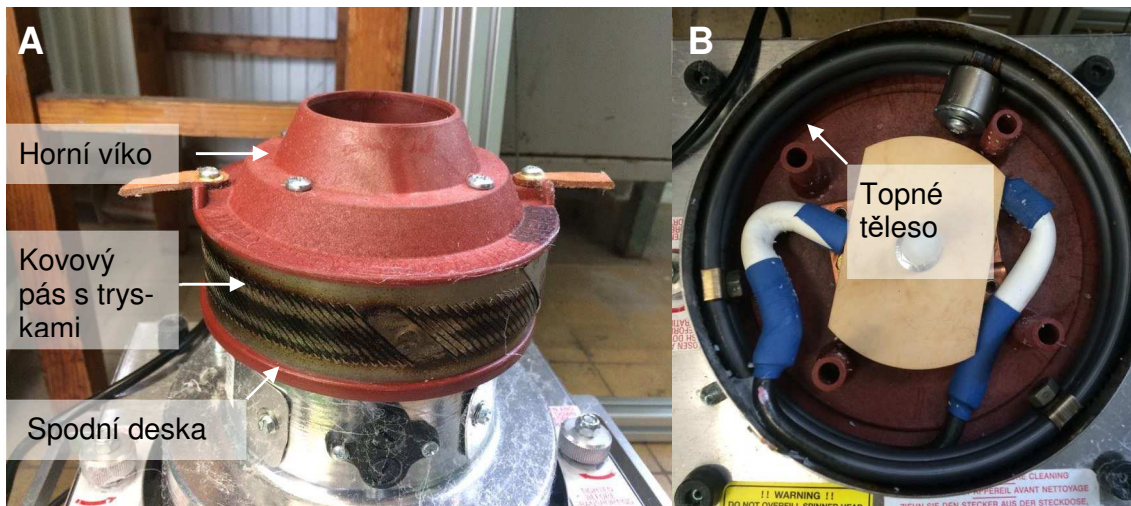


Obrázek 41: Detail ovládacího zařízení. Spínač motoru, spínač vyhřívání a termostat.

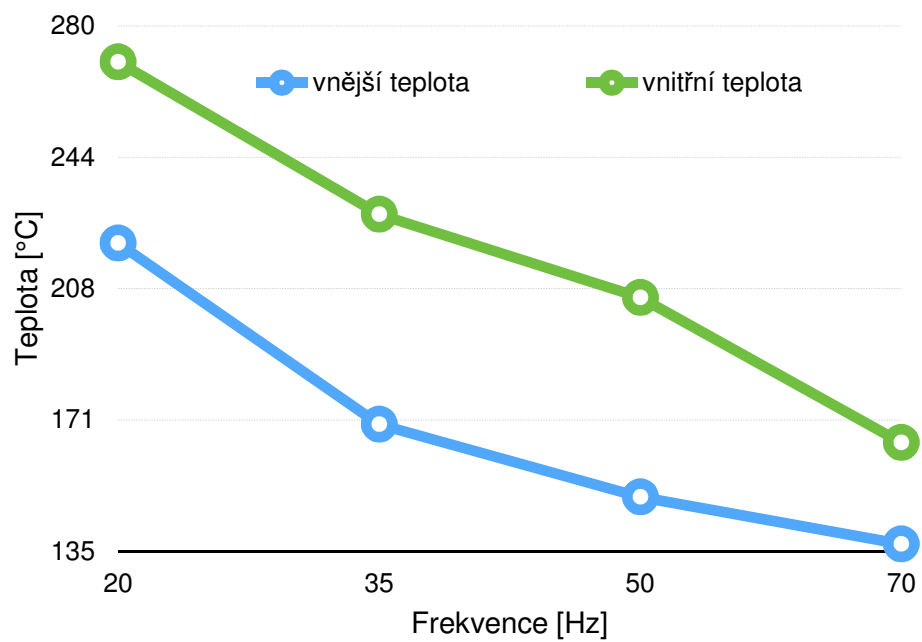
Teploty zvlákňovací jednotky byly určeny experimentálně za použití kontaktního i bezkontaktního teploměru. Byly vybrány následující teploty 85 °C, 120 °C, 140 °C, 190 °C, 260 °C a 310 °C, při kterých probíhalo odstředivé zvlákňování z ta veniny.

Zvlákňovací jednotka sestává ze spodní desky, horního víka a kovového pásu s otvory (tryskami), který je umístěn mezi nimi. Sestavení zvlákňovací jednotky je znázorněno na obrázku 42 A. Vnitřní průměr zvlákňovací jednotky je 16 cm. Uvnitř jednotky je topné těleso ve tvaru spirály (obrázek 42 B). Elektrická energie pro topné těleso je přiváděna pomocí kartáčků a sběrných kroužků. Sběrné kroužky jsou umístěny na vnitřní části rotující zvlákňovací jednotky a uhlíky jsou na stacionární části. K uzavření elektrického obvodu dochází pouze při rotaci zvlákňovací jednotky díky relé, které je integrováno v motoru a sepne po dosažení potřebných otáček (536 ot/min). Vnitřní průměr odnímatelného kolektoru je 60 cm.

Výrobník cukrové vaty byl svépomocí modifikován, pro dosažení možnosti volby otáček v průběhu odstředivého zvlákňování a také zvýšení jejich rozmezí až na 6000 ot/min. K tomu byl použit tří-fázový asynchronní motor (ATAS Náchod, typ FT4C52R), který nahradil stávající jednofázový asynchronní motor (Marathon Electric, typ CV-OPE LQE). Také byl přidán frekvenční měnič (Siemens G101), pro snadnou regulaci otáček. Otáčky byly stanoveny experimentálně pomocí otáčkoměru, výsledná hodnota uvedená v tabulce 7 je průměrem ze čtyř měření. Při prvotních experimentech se ukázalo, že při rychlosti nad 4000 ot/min dochází k silným vibracím zařízení. Vibrace byly pravděpodobně způsobeny nedokonalým vysoustružením průchodové tyče, při úpravě zařízení. Pro následující experimenty proto byla volena rychlost v rozmezí 0–4000 ot/min. Se zvyšující se rychlostí byla předpokládána změna teploty zvlákňovací hlavy. Tento předpoklad se podařilo potvrdit, jak vidíme na obrázku 43. Při zvýšené rychlosti docházelo proudem vzduchu k ochlazení zvlákňovací jednotky a jejího okolí. Měřena byla teplota na vnější straně i na vnitřní straně zvlákňovací jednotky. Dále byl vyroben nový kolektor s nastavitelnou vzdáleností v rozmezí 70 cm, 80 cm, 90 cm a 100 cm, na němž byl pozorován vliv vzdálenosti stěny kolektoru od zvlákňovací jednotky.



Obrázek 42: A) sestavení zvlákňovací jednotky, B) detail topného tělesa uvnitř zvlákňovací jednotky.



Obrázek 43: Závislost teploty zvlákňovací jednotky na její rychlosti. Stanovena experimentálně pomocí kontaktního a bezkontaktního teploměru.

Tabulka 7: Přepočet frekvencí, otáček a obvodových rychlostí po výměně motoru. Otáčky byly určeny experimentálně pomocí otáčkoměru. Výsledná hodnota je průměrná hodnota ze čtyř měření.

Frekvence [Hz]	Otáčky [ot/min]	Obvodová rychlost [m/s]
10	536	3,93
15	850	6,23
20	1205	8,83
25	1450	10,63
30	1768	12,96
35	2071	15,18
40	2430	17,81
45	2658	19,48
50	2970	21,77
55	3241	23,76
60	3553	26,04
65	3843	28,17
70	4125	30,24
75	4427	32,45
80	4768	34,95
85	5011	36,73
90	5331	39,08
95	5617	41,17
100	5968	43,75

2.3 Analýza polymerních materiálů

2.3.1 Stanovení teplot tání

Teplota tání je jednou ze základních veličin sloužících k charakterizaci polymerních materiálů. Při teplotě tání dosáhnou tepelné vibrace krystalové mřížky takových hodnot, že se krystaly začnou rozpadat - probíhá jejich tání [56]. Teplota tání se zvyšuje se zvětšováním velikosti a dokonalosti krystalů. Každé tepelné a mechanické namáhání mění krystalickou strukturu polymerů, takže naměřená teplota je závislá i na jeho tepelné a mechanické historii. Nad teplotou tání leží oblast zpracovatelnosti polymerů, a proto byla zohledněna při výběru materiálů vhodných pro

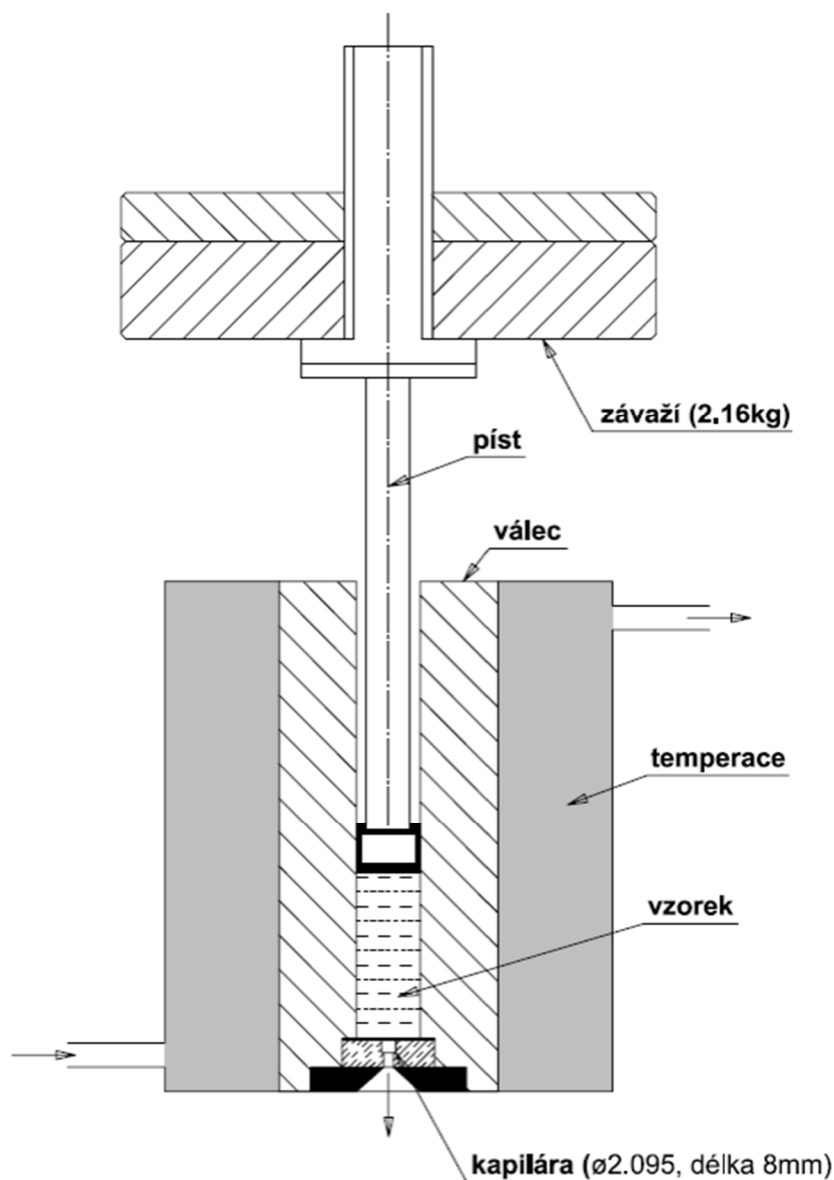
odstředivé zvlákňování z taveniny. Měření bylo provedeno pomocí optického mikroskopu (Nikon) se speciálním příslušenstvím pro měření teplot tání - tavný stolek (Linkam) a softwaru pro obrazovou analýzu (NIS Elements). Teploty tání byly měřeny u různých biokompatibilních a biodegradabilních polymerních materiálů (PLA, PCL, PLGA, PDO, PLCL).

2.3.2 Teplotní degradace polymerních materiálů

Při zvyšování teploty nad teplotu tání polymeru dochází ke změně struktury polymeru, nastává jeho rozklad (degradace). Tento proces je nevratný. Teplotní degradace byla zkoumána pro různé teploty, které byly nastaveny na laboratorním zařízení při odstředivém zvlákňování (85 °C, 120 °C, 140 °C, 190 °C, 260 °C a 310 °C). K tomuto účelu byl použit tavný stolek (Linkam). Každé teplotě byl vystaven polymerní materiál po dobu 20 minut, při níž byla sledována mikroskopem (Nikon) barevná změna, která by značila degradaci polymerního materiálu.

2.3.3 Stanovení indexu toku

Index toku taveniny, hmotnostní MFR (g) nebo objemový MVR (cm³), udává množství extrudované taveniny, která proteče tryskou vytlačovacího plastometru za deset minut [57]. Měření probíhalo za spolupráce katedry strojírenské technologie na plastometru CEAST (obrázek 44), přičemž průměr trysky byl 2,095 mm, délka trysky 8 mm a zatížení o velikosti 2,16 kg. Indexy toků byly změřeny u různých typů polykaprolaktonu (PCL) a u kopolymeru kyseliny mléčné a kaprolaktonu (PLCL).



Obrázek 44: Schéma plastometru pro stanovení indexu toku.

2.3.4 Stanovení viskozity taveniny

Viskozita charakterizuje vnitřní tření a závisí především na přitažlivých silách mezi částicemi. Měření viskozity polymerního materiálu bylo provedeno na reometru AR-G2 TA Instruments na Ústavu polymerů VŠCHT v Praze. Hlavní pracovní část reometru tvoří dvě části geometrie, pohyblivá a statická. Pro naše měření byla zvolena konfigurace deska – deska [57]. Průměr desky 25 mm, vzdálenost mezi deskami 0,7 mm, rychlost ohřevu 5 °C/min, rychlost smykové deformace 0,1 s⁻¹.

2.3.5 Stanovení krystalinity

Polymery mohou být podle pravidelnosti uspořádání amorfní, semikrystalické a krystalické. Krystalinita polymeru má výrazný vliv na jeho fyzikální vlastnosti jako je tuhost, hustota, bod tání apod. K jejímu stanovení jsme použili diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC). Vzorky pro měření byly uloženy do hliníkové kapsle (viz obrázek 45) o průměru 5 mm, která byla hermeticky uzavřena pomocí ručního lisu. Samotné měření probíhalo ve třech krocích pro všechny vzorky. Prvním krokem bylo ustalování, kdy byly vzorky při teplotě 25 °C po dobu 1 minuty ustalovány. Poté následoval druhý krok, při němž docházelo k ohřevu vzorků rychlostí 10 °C/min na 90 °C. V posledním kroku byly vzorky stejnou rychlostí ochlazovány na teplotu 25 °C. Naměřená data byla vyhodnocena softwarem PE Pyris Series, určeným k vyhodnocování termické analýzy. Měření bylo provedeno na dvou typech PCL $M_n = 45\,000$ g/mol (Sigma Aldrich) a PCL $M_w = 43\,000 - 50\,000$ g/mol (Polysciences). Proměřen byl polymerní granulát i samotná vlákna, vyrobená odstředivým zvlákňováním při různých teplotách.



Obrázek 45: Vzorky připravené v hliníkové kapsli pro diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC).

2.3.6 Stanovení molekulové hmotnosti

Molekulová hmotnost ovlivňuje viskozitu taveniny a tím její zpracovatelské vlastnosti. Využili jsme viskozimetrického stanovení molární hmotnosti pomocí Ubbelohdeho kapilárního viskozimetru. Nejdříve jsme si stanovili průtokové časy čistého rozpouštědla, v našem případě tetrahydrofuranu, a poté všech roztoků. Měření

bylo provedeno pro polykaprolakton $M_w = 43\,000 - 50\,000$ g/mol (Polysciences), který byl, jak ve formě granulí, tak ve formě vláken, u nichž se měnila rychlost zvláknování (2000 ot/min, 3000 ot/min, 4000 ot/min). Z literatury byly zjištěny hodnoty Mark-Houwinkových konstant pro polykaprolakton rozpouštěný v tetrahydrofuranu při teplotě 25°C ($K=1.4 \cdot 10^{-4}$ ml/g, $a=0,78$), tato teplota odpovídala teplotě při měření [58][59][60].

2.3.7 Biodegradace

Jedná se o rozklad materiálu na netoxické produkty, které jsou z těla vyloučeny a nevyvolávají nežádoucí reakce organismu. Enzymatický test biodegradace je založen na přidání vhodného enzymu, v našem případě lipázy rozpuštěné ve fosfátovém pufru PBS (koncentrace 4 jednotky/ml PBS, pH 7,4), jako katalyzátoru hydrolytické reakce. Testování probíhalo 5 dní při konstantní teplotě 37 °C v biologickém termostatu (BT 120, Laboratorní přístroje Praha). U vzorků byl každý den měněn pufr s enzymem, také byly každý den odebrány tři vzorky. Ty se následně propláchly, vysušily a zvážíly pro výpočet procentuálního úbytku hmotnosti pro každý testovací den. Pro testování byly vybrány vzorky vláken PCL $M_n = 45\,000$ g/mol (Sigma Aldrich) zvlákněné při různých teplotách (85 °C, 120 °C, 140 °C, 190 °C, 260 °C, 310 °C), aby bylo zjištěno, zda teplota zvláknování může ovlivnit biodegradaci vlákenného materiálu.

2.3.8 In-vitro testování

Pro in vitro testování scaffoldů byly použity dva typy scaffoldů z polykaprolaktonu. Obě vlákenné vrstvy byly vytvořeny odstředivým zvláknováním. V prvním případě se jednalo o taveninu PCL zvláknovanou za optimálních podmínek, v případě druhém byla vlákenná vrstva z polymerního roztoku PCL a sloužila jako referenční vzorek. Obě vlákenné vrstvy se lišily svou morfologií, a tím i práce s nimi byla rozdílná, proto byl pro testování zvolen odlišný způsob přípravy vzorků. Testovaný vlákenný materiál z taveniny byl vyřezán do kruhového tvaru s průměrem 1,5 mm, což odpovídá velikost jedné jamky, použité 24 - jamkové kultivační destičky. V případě jemnějšího materiálu zvlákněného z roztoku byly výřezy umístěny do držáčku z PMMA (polymethylmethakrylát), který svým tvarem připomínal náprstek. Před samotným nasazením buněk byly všechny vzorky sterilizovány po dobu 30 minut

70% ethanolem. Takto připravené vzorky byly umístěny do sterilní kultivační desičky, kde následoval oplach vzorků pomocí pufovaného fyziologického roztoku (PBS). K testování byly použity lidské osteoblasty MG-63 (ATCC) a médium MEM (Minimum essential medium Eagle, Biosera). Ke každému vzorku bylo nasazeno 5×10^3 buněk v objemu 1000 μl média MEM. Dále byly připraveny negativní kontroly, kde bylo dávkováno pouze 750 μl média. Pro pozitivní kontroly, které byly testovány pomocí spektrofotometrie, byla použita pouze buněčná suspenze s médiem o koncentraci 5×10^3 buněk. Testování probíhalo ve třech testovacích dnech 1., 4. a 7. den po započetí experimentu. Po celou dobu experimentu byly vzorky umístěny v inkubátoru při 37 °C a 5 % CO₂ [61].

2.3.9 Fluorescenční mikroskopie

Fluorescenční mikroskopie (FLM) umožňuje zviditelnit určitou látku či strukturu v buňce pomocí fluorescenčního značení, které se na ni naváže. Při ozáření takto značené buňky dochází k absorpci fotonu o určité vlnové délce, čímž dojde k excitaci elektronů z valenčních vrstev atomu do vyšší energetické hladiny. Elektrony při návratu do své původní valenční vrstvy emitují záření o jiné vlnové délce, které pozorujeme. FLM byla v experimentu použita pro hodnocení buněčné adheze a proliferace buněk na vyrobených PCL scaffoldech. Jako fluorescenční barvivo byl vybrán propidium jodid (PI), který barví jádra buněk s excitačním maximem 535 nm a emisním minimem 617 nm. Před aplikací barviva byly vzorky nejdříve přemístěny do nových jamek a 2 x propláchnuty PBS a poté fixovány vymrazeným metanolem (-20 °C) 15 min při 4 °C. Po fixaci byly vzorky opětovně 2x propláchnuty PBS. Následovalo samotné barvení propidium jodidem po dobu 10 min při pokojové teplotě. Jádra buněk, které obsahují PI, při pozorování mikroskopem (Nikon Ti Eclipse) se softwarem NIS Elements září červeným světlem na tmavém pozadí [62].

2.3.10 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM) využívá elektrickým polem urychlený proud elektronů, který dopadá na povrch vzorku, odtud je následně odrazen a snímán detektorem. Aby došlo k odrazu elektronů, musí být vzorek opatřen nánosem kovu, v našem případě byly vlákenné vzorky nazlacené vrstvou 7 nm, která byla nanášena na zlatičce (Q 150R ES, Quorum). Pomocí SEM (Tescan

Vega3 EasyProbe) byla hodnocena především morfologie vyrobených vlákenných vrstev s ohledem na výskyt defektů. Tyto snímky se dále analyzovaly pomocí softwaru pro obrazovou analýzu (NIS Elements), byly proměřovány průměry vláken a zjišťována jejich variabilita.

Pro in vitro testy probíhala příprava vzorků stejně, jako tomu bylo u přípravy vzorků pro FLM. Vzorky byly přemístěny do nových jamek, 2x propláchnuty PBS a fixovány 2,5% roztokem glutaraldehydu po dobu 15 min při 4 °C. Následně byly vzorky v 5 minutových intervalech proplachovány vzrůstající etanolovou řadou (60, 70, 80, 90, 96, 100) a vysušeny na parafilmu. Takto připravené pozlacené vzorky byly pozorovány na skenovacím elektronovém mikroskopu (Tescan Vega3 EasyProbe).

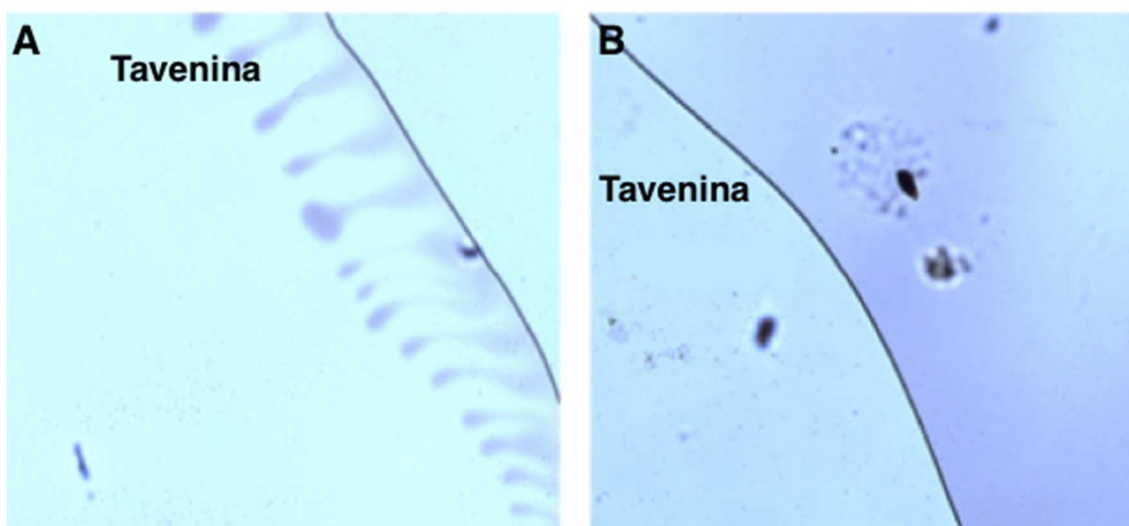
3. Výsledky a diskuze

3.1 Stanovení teploty tání a tepelné degradace vybraných polymerních materiálů

Pomocí optického mikroskopu (Nikon) a tavného stolku (Linkam) byly pro měřeny teploty tání vybraných biokompatibilních a biodegradabilních polymerních materiálů. V tabulce 8 jsou zobrazeny výsledky měření teplot tání polymerních materiálů. Stanovení teplotní degradace polymerních materiálů bylo provedeno pro v experimentu nejčastěji používané polymery PCL $M_w = 43\ 000 - 50\ 000\ \text{g/mol}$, PCL $M_n = 45\ 000\ \text{g/mol}$, PCL $M_n = 80\ 000\ \text{g/mol}$, PLCL a PDO. Testování probíhalo při teplotách odpovídajících teplotám při procesu odstředivého zvlákňování (85 °C, 120 °C, 140 °C, 190 °C, 260 °C, 310 °C). Při teplotách nižších než 310 °C nedocházelo u žádného z testovaných polymerů k viditelným změnám. Ovšem při teplotě 310 °C u všech typů PCL docházelo k degradaci. Po několika minutách působení této teploty docházelo k "hnědnutí" okrajů polymerní taveniny a také tvorbě "bublinek" (obrázek 46). Extrémně se projevil vzorek PCL $M_w = 43\ 000 - 50\ 000\ \text{g/mol}$ (Polysciences), který se po několika minutách působení teploty 310 °C zcela odpařil. Opakem tomu byl kopolymer PLCL, u něhož nedošlo k viditelným změnám polymerní taveniny ani po 20 minutách působení teploty 310 °C. S ohledem na tento experiment lze říci, že teplota 310 °C byla nedostačující pro degradaci kopolymeru PLCL.

Tabulka 8: Výsledky měření teplot tání polymerních materiálů

Polymerní materiál	Teplota tání [°C]
PCL 43-50 000 g/mol (Polyscience)	59,4
PCL 45 000 g/mol (Sigma Aldrich)	58,2
PCL 80 000 g/mol (Sigma Aldrich)	61,4
Kyselina polymléčná 60 000 g/mol	181,2
PLCL (Purasorb)	130,0
Polydioxanon (Sigma Aldrich)	129,5



Obrázek 46: Tepelná degradace polymerní taveniny při 310 °C. A) PCL Mn = 80 000 g/mol (Sigma Aldrich) po 7 minutách při teplotě 310 °C. B) PLCL (Purasorb) po 20 minutách při teplotě 310 °C

3.2 Stanovení indexu toku

Na základě poznatků z článku [62], kde byl sledován pozitivní vliv vyšší hodnoty indexu toku na odstředivé zvlákňování z taveniny, byly proměřeny indexy toků různých typů polykaprolaktonu (PCL) a kopolymeru kyseliny mléčné a kaprolaktonu (PLCL). Měření probíhalo při dvou teplotách, a to 120 °C a 190 °C, naměřené hodnoty ukazuje tabulka 9.

Tabulka 9: Indexy toků PCL a PLCL při teplotách 120 °C a 190 °C

Teplota měření [°C]	MVR [cm ³ /10 min]			
	PCL 43-50 000 g/mol (Polysciences)	PCL 45 000 g/mol (Sigma Aldrich)	PCL 80 000 g/mol (Sigma Aldrich)	PLCL (Purasorb)
120°C	48,6± 0,2	93,0± 2,0	46,4± 0,4	teplota pod Tt PLCL
190°C	201,3± 1,0	364,6± 2,9	179,6± 2,6	8,1± 0,2

Je zřejmé, že nejvyšší index toku dosahoval PCL Mn = 45 000 g/mol (Sigma Aldrich). Tento polymerní materiál byl velmi těžce dostupný, proto byl pro další, především zvlákňovací experimenty vybrán PCL Mw = 43 000–50 000 g/mol (Polysciences). Další experimenty tedy byly zaměřeny na PCL (Polysciences) a PLCL (Purasorb) a byly stanoveny jejich indexy toku pro větší rozptyl teplot. Teploty měření byly zvoleny v rozmezí 85 °C - 310 °C (viz tabulka 10), tak, aby odpovídaly teplotám při odstředivém zvlákňování na laboratorním zařízení. U kopolymeru kyseliny mléčné a kaprolaktonu byly teploty 85°C a 120°C příliš nízké pro měření indexu

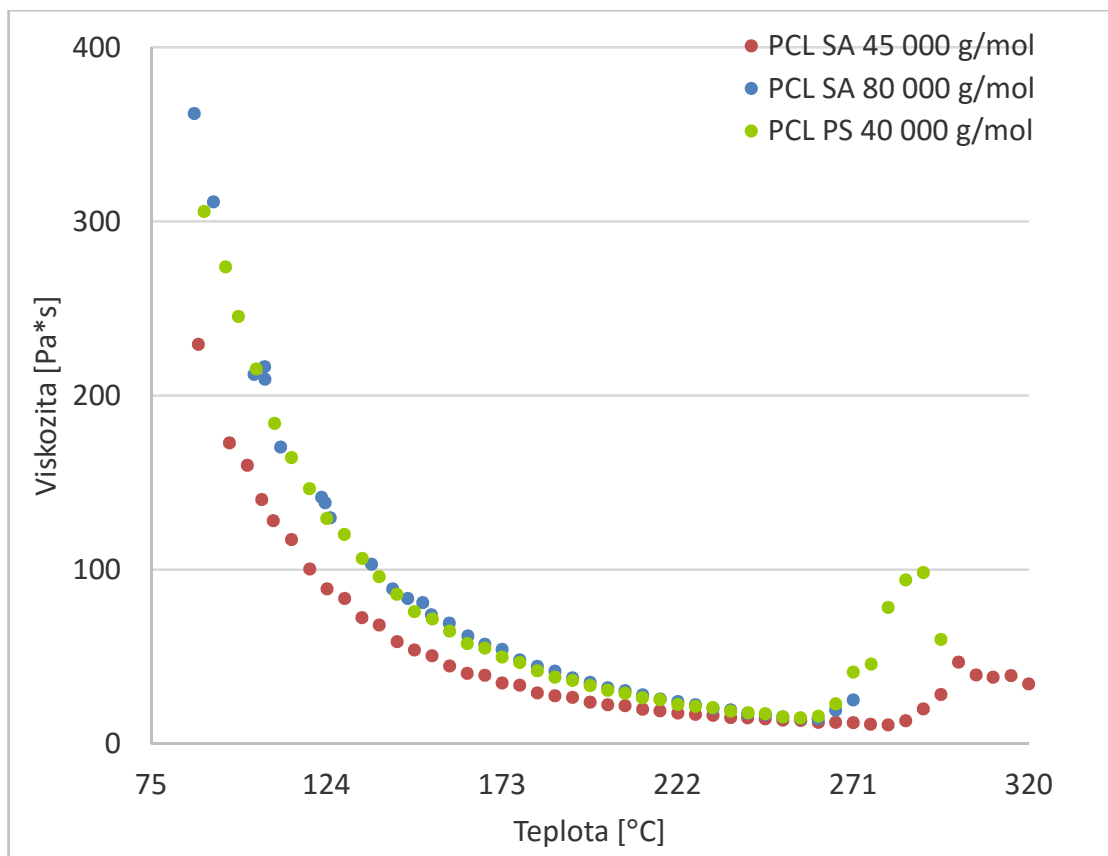
toků. Tyto teploty leží pod jeho teplotou tání. Naopak teplota 310 °C byla pro oba polymery příliš vysoká. Polymery byly při dané teplotě extrémně tekuté a výsledky by z hlediska přesnosti pozbývaly platnosti. Z výsledků měření indexů toků polymerních materiálu PCL a PLCL uvedených v tabulce 10 a znalostí o degradaci polymerů (kapitola 3.3 Stanovení viskozity taveniny) je možné usuzovat, že PCL (Polysciences) je vhodné zvláknovat při teplotách do 260 °C, naopak PLCL (Purasorb) až při teplotách vyšších než 260 °C.

Tabulka 10: Index toků PCL a PLCL při teplotách 85 °C, 120 °C, 140 °C, 190 °C, 260 °C

Teplota [°C]	PLCL (Purasorb)	PCL (Polysciences)
85	teplota pod Tt PLCL	21,7± 0,1
120	teplota pod Tt PLCL	48,6± 0,2
140	0,98± 0,01	93,8 ± 0,9
190	8,1± 0,2	201,3± 1,0
260	151,5± 1,7	768,2 ± 22,9
310	neměřitelné	neměřitelné

3.3 Stanovení viskozity taveniny

Viskozita taveniny byla měřena pro všechny typy polykaprolaktonu použitého v experimentu. Na obrázku 47 vidíme průběh hodnot viskozit taveniny PCL při teplotách 85 °C až 320 °C, přičemž rychlost ohřevu byla 5 °C za minutu. Z obrázku 47 vyplývá, že hodnoty viskozit klesají až po teplotu kolem 260 °C, kde také všechny materiály mají přibližně stejnou hodnotu viskozity. Při teplotách nad 260 °C naopak dochází ke zvyšování viskozity, což pravděpodobně značí degradaci polymerního materiálu. Dále byly do tabulky 11 zaznamenány hodnoty viskozit při teplotách odpovídajících teplotám při odstředivém zvláknování na výrobníku cukrové vaty. Lze říci, že se zvyšující se teplotou se snižuje rozdíl viskozit. Tento trend je pozorován zejména u tavenin PCL $M_n = 80\ 000\ \text{g/mol}$ (Sigma Aldrich) a $M_w = 43\ 000\text{--}50\ 000\ \text{g/mol}$ (Polysciences), u nichž jsou při vyšší teplotách hodnoty viskozit velmi podobné.



Obrázek 47: Záznam hodnot viskozit v průběhu měření taveniny PCL při stoupající teplotě. Změna klesajícího trendu při teplotě 260 °C značí degradaci PCL. Měření probíhalo při teplotách 85 °C–320 °C

Tabulka 11: Hodnoty viskozit tavenin PCL, zaznamenané při teplotách odpovídajících teplotám při odstředivém zvlákňování na laboratorním zařízení.

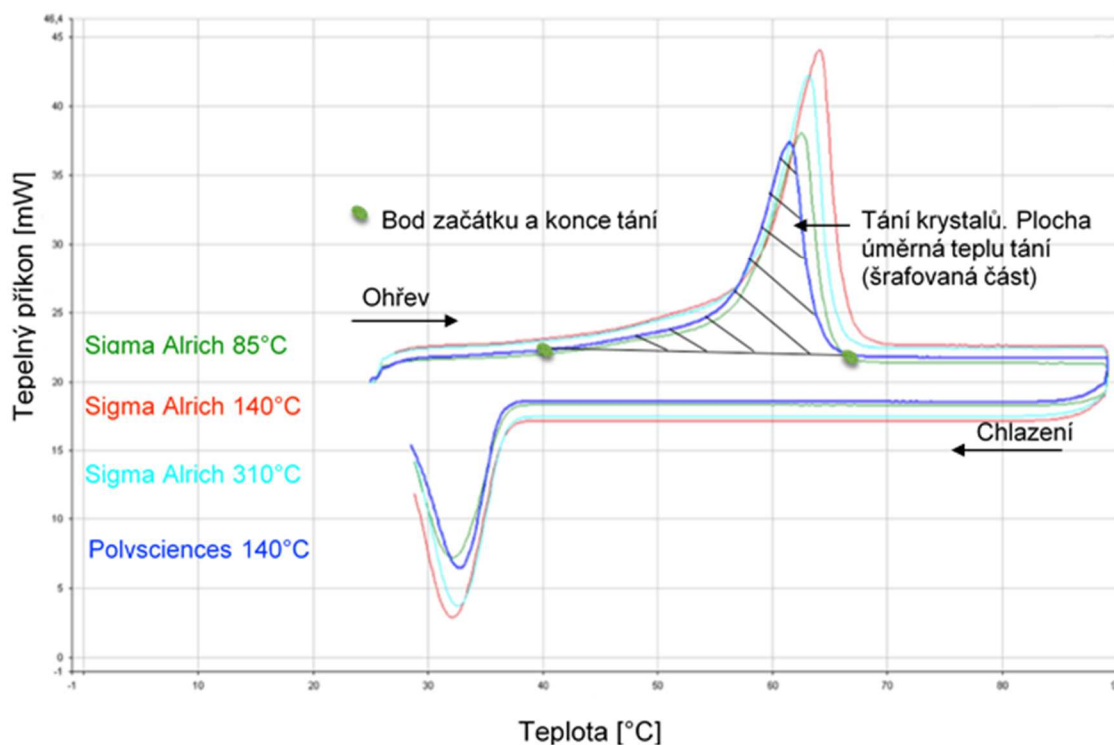
Teplota [°C]	Viskozita [Pa*s]		
	PCL Sigma Aldrich 45 000 g/mol	PCL Sigma Aldrich 80 000 g/mol	PCL Polysciences 43 000 g/mol
85	229,30	362,00	305,60
120	100,20	141,50	146,40
140	67,95	88,8	95,77
190	27,43	37,73	36,17
260	13,21	14,14	14,66
310	37,99	-	-

3.4 Stanovení krystalinity

Při znalosti teoretické entalpie tání plně krystalického PCL ΔH_{m0} je možné, s pomocí entalpie tání vzorků ΔH_m , určit podíl krystalické části ve vzorku podle

vztahu $\kappa_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m0}) \cdot 100$ [%]. Velikost konstanty ΔH_{m0} byla podle literatury [63] určena na 139,5 J/g. Obrázek 48 popisuje termogram DSC s jednotlivými přechody. Tání se na termogramu projevilo zřetelným píkem. Hodnota entalpie tání ΔH_m se získá z plochy úměrné teplu tání (šrafovaná část) měřeného vzorku. Je tedy důležité přesné vymezení této plochy. Na obrázku 48 je vyznačen zeleným bodem začátek a konec tohoto děje.

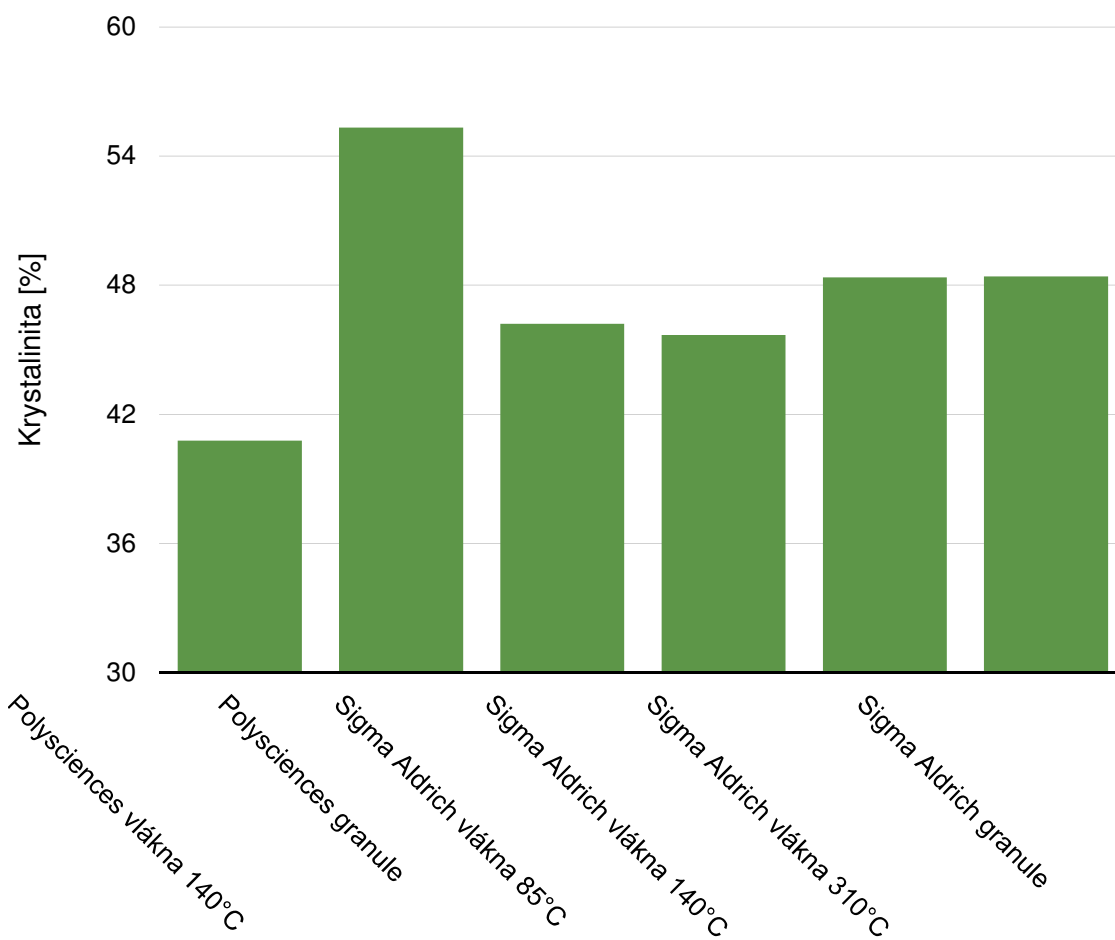
Stanovení krystalinity bylo provedeno u vybraných vzorků polykaprolaktonu, jak ve formě polymerních granulí, tak ve formě vláken zvlákněných při různých teplotách. Od společnosti Sigma Aldrich byly proměřeny čtyři vzorky, všechny o $M_n = 45\,000$ g/mol, jednalo se o tři vzorky vláken zvlákněných při teplotě 85 °C, 140 °C, 310 °C a jeden vzorek polymerních granulí. Od společnosti Polysciences byly proměřeny celkem dva vzorky oba o $M_w = 43\,000$ – $50\,000$ g/mol, jeden vzorek polymerních vláken zvlákněných při teplotě 140 °C a druhý vzorek polymerních granulí. Každý vzorek měl hmotnost přibližně 10 mg. V tabulce 12 jsou uvedeny naměřené hodnoty entalpie ΔH_m a vypočtené hodnoty krystalické části κ_c těchto vzorků. Na obrázku 49 jsou zobrazeny krystalinity jednotlivých vzorků polymerního granulátu PCL a vlákněných vzorků PCL.



Obrázek 48: Termogram DSC pro různé typy vláken PCL. Vláknka jsou označena názvy společností (Sigma Aldrich $M_n = 45\,000$ g/mol, Polysciences $M_w = 43\,000$ - $50\,000$ g/mol) a teplota značí teplotu při procesu odstředivého zvláknění.

Tabulka 12: Naměřené hodnoty entalpie ΔH_m a vypočtené hodnoty krystalické části χ_c pro PCL granulát i vlákenný materiál vyrobený pomocí odstředivého zvláknování na laboratorním zařízení při různých teplotách.

Polymerní materiál	ΔH_m [J/kg]	$\chi_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m0})$
Polysciences vlákna 140°C	56,88	40,78
Polysciences granulace	64,6	55,32
Sigma Aldrich vlákna 85°C	64,47	46,21
Sigma Aldrich vlákna 140°C	63,74	45,69
Sigma Aldrich vlákna 310°C	67,48	48,37
Sigma Aldrich granulace	67,51	48,40



Obrázek 49: Graf znázorňující krystalinitu jednotlivých vzorků PCL.

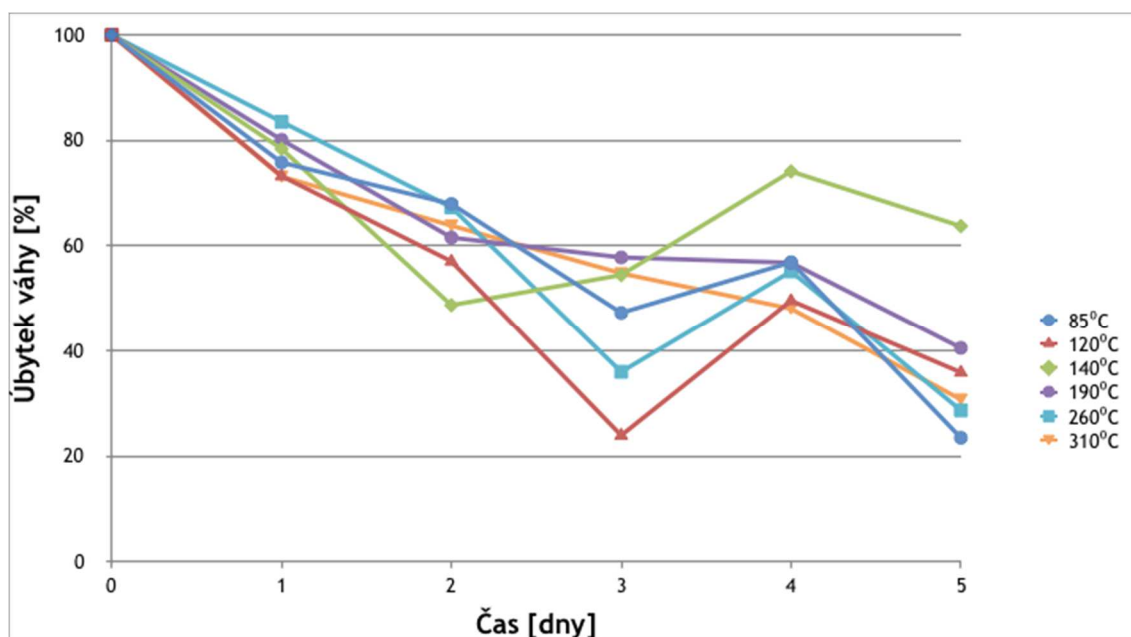
Z měření krystalinity PCL byl zjištěn pokles krystalinity u vlákenných materiálů vůči krystalinitě polymerních granulí. Dále byly také pozorovány značné rozdíly v chování polymerů od jednotlivých výrobců. Zatím co polymerní materiály od společnosti Sigma Aldrich se lišily jen minimálně, u polymerních materiálů od společnosti Polysciences byl zaznamenán velký pokles krystalinity vlákenného materiálu oproti polymernímu granulátu, viz obrázek 49.

3.5 Stanovení molekulové hmotnosti

Molekulová hmotnost byla měřena pro PCL $M_w = 43\,000\text{--}50\,000$ g/mol (Polysciences) jak ve formě polymerních granulí, tak ve formě vláken. Nepodařila se prokázat žádná závislost mezi zvlákňovacím procesem, obvodovou rychlostí zvlákňovací jednotky a molekulovou hmotností polykaprolaktonu. Naměřené hodnoty molekulových hmotností byly příliš málo odlišné pro stanovování jakýchkoli závěrů.

3.6 Biodegradace PCL vlákenných materiálů

Při testování biodegradace byl použit PCL $M_n = 45\,000$ g/mol (Sigma Aldrich), odstředivě zvlákněných při šesti různých teplotách a to 85°C, 120°C, 140°C, 190°C, 260°C a 310°C. Celkem bylo připraveno 18 vzorků pro každou zvlákňovací teplotu (3 vzorky pro každý testovací den + 3 vzorky pro negativní kontrolu). Počáteční váha všech vzorků byla přibližně 50 mg, na obrázku 50 vidíme váhové úbytky testovaných vzorků v průběhu všech testovacích dnů.

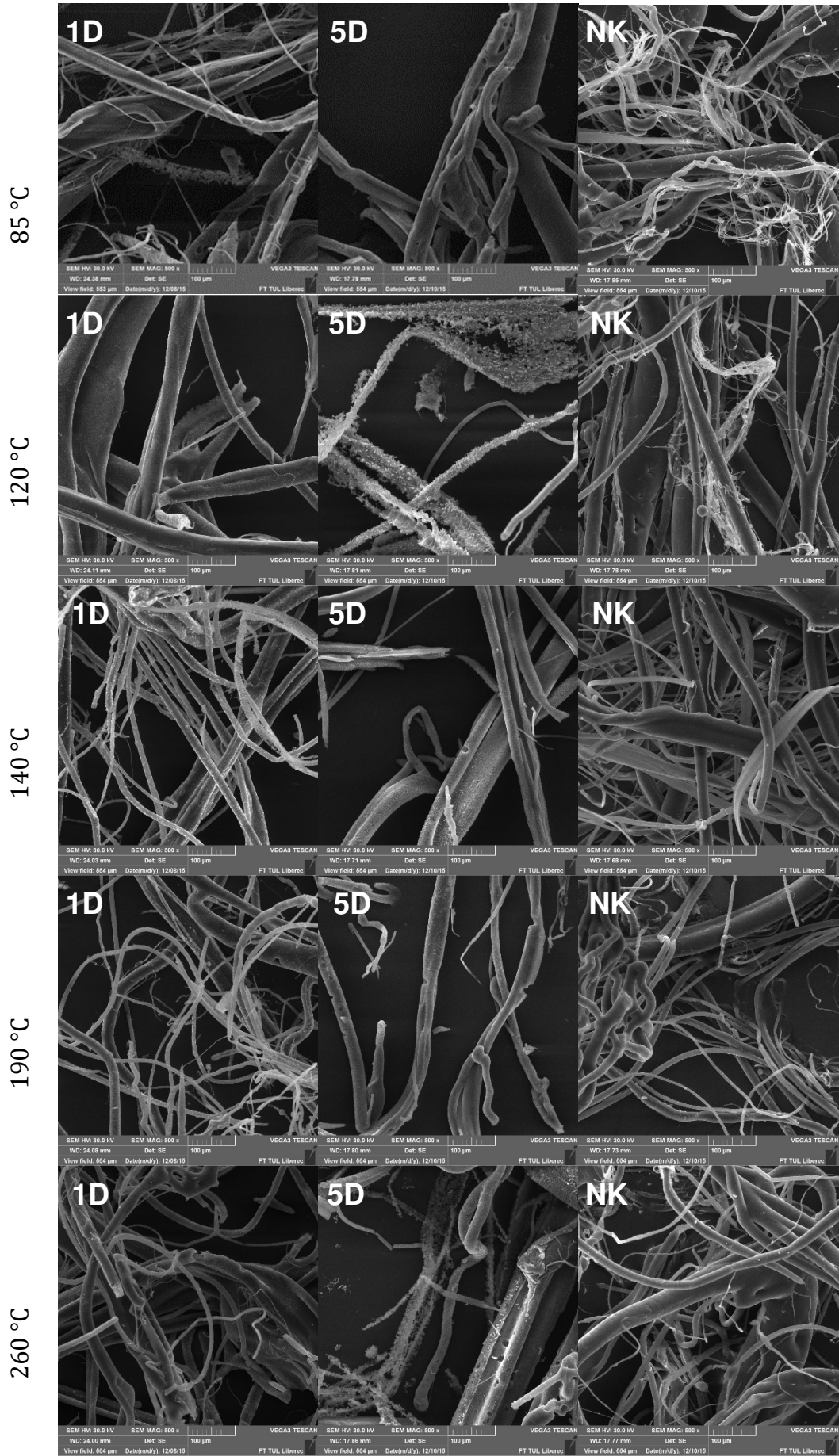


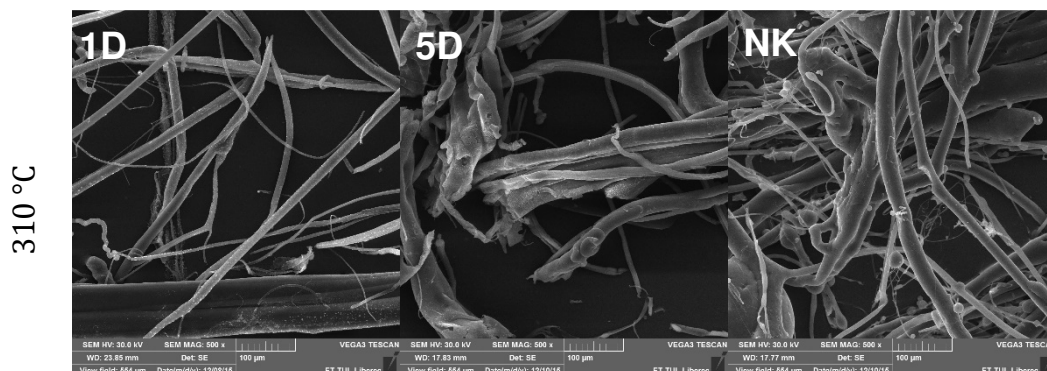
Obrázek 50: Váhový úbytek vzorků PCL $M_n = 45\,000$ g/mol (Sigma Aldrich), odstředivě zvlákněných při teplotách 85°C, 120°C, 140°C, 190°C, 260°C a 310°C.

Z obrázku 50 je zřejmé, že největší váhové úbytky byly u vzorků zvlákněných při teplotách 85°C, 260°C a 310°C. Vzorky zvlákněné při těchto teplotách měly velký podíl vlákněných defektů ve formě kapiček a také obsahovaly vlákna s větším průměrem, viz tabulka 13. Naopak k nejpomalejšímu úbytku docházelo u vzorku zvlákněného při teplotě 190°C. U všech vzorků bylo pozorováno postupné snižování hmotnosti, výjimku tvořil čtvrtý den, kdy se váha většiny vzorků trochu zvýšila. S největší pravděpodobností to bylo způsobeno degradací krystalické fáze v prvních třech dnech, která je obecně rychlejší, a zbylé dny probíhala degradace amorfní části, která je obecně pomalejší. Testované vzorky byly také podrobeny analýze pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Na obrázku 51 vidíme snímky prvního testovacího dne, pátého (posledního) testovacího dne a snímky negativních kontrol. Žádný z testovaných vzorků se během testovacího období pěti dnů zcela nerozpadl.

Tabulka 13: Průměry vláken PCL Mn 45 000 g/mol (Sigma Aldrich) odstředivě zvlákněných

Teplota při zvláknování	Průměr [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Minimum [μm]	Maximum [μm]	95% Interval spolehlivosti dolní [μm]	95% Interval spolehlivosti horní [μm]
85°C	25,52	13,17	3,44	57,69	21,868	29,173
120°C	11,24	8,66	1,54	47,68	8,839	13,637
140°C	5,58	3,58	0,75	20,02	4,579	6,565
190°C	5,81	4,23	0,53	16,82	4,635	6,978
260°C	19,41	17,96	3,19	114,97	14,432	24,387
310°C	28,86	23,92	6,47	112,29	22,232	35,494





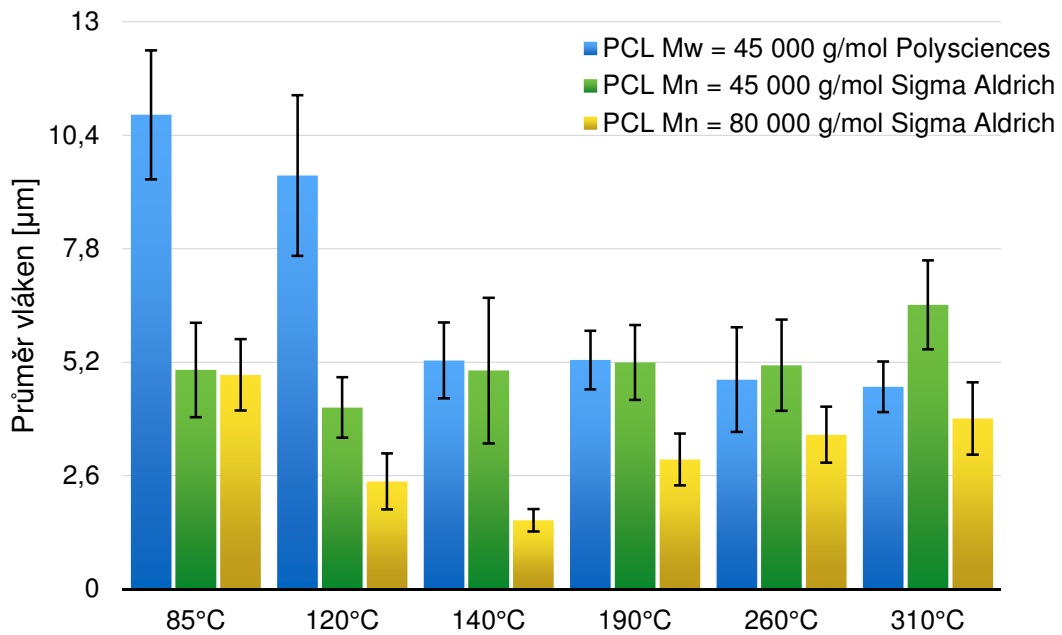
Obrázek 51: SEM snímky odstředivě zvlákněného PCL $M_n = 45\,000$ g/mol (Sigma Aldrich) při teplotách 85°C, 120°C, 140°C, 190°C, 260°C a 310°C během prvního testovacího dne (1 D), pátého testovacího dne (5 D) a negativní kontroly. Měřítka 100 μm .

3.7 Odstředivé zvláknování

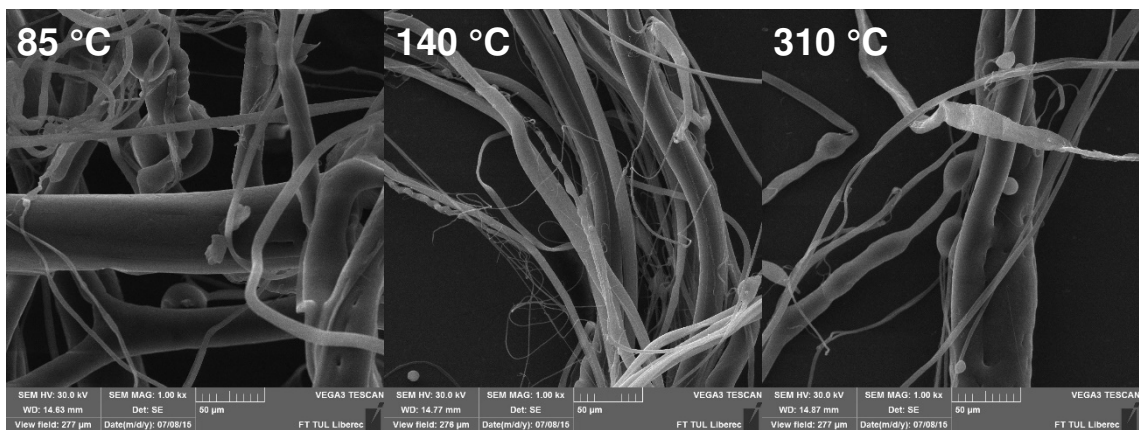
V experimentu byly na laboratorním zařízení pro odstředivé zvláknování zvlákněny taveniny různých polymerních vzorků při různém nastavení zařízení. Jak již bylo zmíněno výše, jednalo se zejména o změnu teplot při zvláknování, změnu vzdálenosti kolektoru a také změnu rychlosti otáčení zvláknovací hlavy. V následující kapitole bude popsán vliv těchto parametrů na průměr vláken.

Prvotní testování probíhalo na originálním výrobníku cukrové vaty, který měl konstantní rychlost zvláknovací hlavy 3000 ot/min. Zvláknovány byly tři typy PCL, a to $M_w = 43\,000 - 50\,000$ g/mol (Polysciences), $M_n = 45\,000$ g/mol (Sigma Aldrich) a $M_n = 80\,000$ g/mol (Sigma Aldrich). U těchto polymerů byl sledován vliv teploty při zvláknování na morfologii vláken. V experimentu byly odstředivě zvláknovány polymerní taveniny při různých teplotách (85°C, 120°C, 140°C, 190°C, 260°C, 310°C). Teplota ovlivňovala nejen samotný proces zvláknování, ale i výslednou morfologii vláken. Obecně lze konstatovat, že při extrémně nízkých a extrémně vysokých teplotách došlo u většiny polymerních vzorků ke zvýšení průměrů vláken, viz obrázek 52. Při těchto teplotách zároveň docházelo k větší tvorbě defektů ve formě polymerních kapiček. Pro ukázkou byl vybrán vzorek PCL $M_n = 80\,000$ g/mol (obrázek 53), kde byl tento jev pozorován nejvíce. Naměřené hodnoty průměrů jsou uvedeny v tabulce 14, mimo průměrných hodnot průměrů vláken jsou zde také uvedeny některé statistické ukazatele, jako jsou směrodatná odchylka, minimum, maximum a 95% interval spolehlivosti pro střední hodnotu průměru vláken. Z morfologie vláken (SEM) a analýzy průměrů vláken lze usuzovat, že při

teplotě 140°C docházelo k nejmenší tvorbě defektů (polymerní kapky, silné vláknenné útvary). Z tohoto důvodu byly při této teplotě realizovány další zvláknovací experimenty. Vůbec nejmenší průměry vláken byly naměřeny u PCL Mn = 80 000 g/mol (Sigma Aldrich). Tyto vláknenné vrstvy avšak obsahovaly velké množství defektů ve struktuře vláken. Pro zvláknování z taveniny se jeví jako vhodnější oba dva typy PCL s nižší molekulovou hmotností.



Obrázek 52: Střední hodnoty průměru vláken a 95% IS střední hodnoty průměru vláken pro různé teploty při odstředivém zvláknování PCL.



Obrázek 53: SEM snímky PCL Mn = 80 000 g/mol (Sigma Aldrich), zvlákněném při 3000 ot/min a teplotách 85 °C, 140 °C a 310°C. Měřtko 50 μm.

Tabulka 14: Průměry vláken PCL zvlákněných pomocí výrobce cukrové vaty při konstantních otáčkách zvlákňovací hlavy 3000 ot/min

	Tep- lota	Průměr vláken [μm]	Směro- datná od- chylka [μm]	Mi- nimum [μm]	Ma- ximum [μm]	95% IS dolní mez [μm]	95% IS horní mez [μm]
PCL Mw = 43 000 - 50 000 g/mol (Poly- sciences)	85°C	10,87	11,58	1,439	49,03	9,39	12,35
	120°C	9,48	9,37	1,064	52,49	7,64	11,32
	140°C	5,24	4,44	0,55	28,64	4,37	6,11
	190°C	5,25	3,44	0,734	21,55	4,58	5,92
	260°C	4,80	6,12	0,65	45,38	3,60	6,01
	310°C	4,64	2,96	0,893	17,43	4,06	5,22
PCL Mn = 45 000 g/mol (Sigma Aldrich)	85°C	5,02	5,51	0,76	35,93	3,94	6,10
	120°C	4,16	3,54	0,05	21,80	3,47	4,86
	140°C	5,01	4,34	0,56	33,73	3,34	6,68
	190°C	5,20	4,39	0,40	22,59	4,34	6,06
	260°C	5,13	5,33	0,82	32,13	4,09	6,17
	310°C	6,51	5,19	0,60	32,16	5,50	7,53
PCL Mn = 80 000 g/mol (Sigma Aldrich)	85°C	4,91	4,17	0,81	25,41	4,09	5,73
	120°C	2,47	3,28	0,26	28,19	1,82	3,11
	140°C	1,58	1,30	0,26	8,36	1,32	1,83
	190°C	2,97	3,04	0,53	22,07	2,38	3,57
	260°C	3,54	3,27	0,53	18,17	2,90	4,18
	310°C	3,91	4,23	0,27	26,90	3,08	4,74

S ohledem na dostupnost a výsledky provedených měření (teplota tání, teplotná degradace, index toku a další) polymerních materiálů, byly pro další experimenty použity zejména PCL Mw = 43 000 - 50 000 g/mol (Polysciences), a dále také PLCL (Purasorb) a PDO (Sigma Aldrich). Tyto experimenty byly již prováděny na modifikovaném výrobce cukrové vaty, tj. při různých obvodových rychlostech, mohl tak být sledován vliv těchto zejména procesních parametrů na výsledné strukturu vláken.

Při pozorování závislosti vzdálenosti kolektoru na morfologii vláken. Byl výrobce cukrové vaty umístěn uprostřed kolektoru se čtvercovým půdorysem s nastavitelnou délkou strany. Měření bylo prováděno při délkách strany 60 a 100 cm.

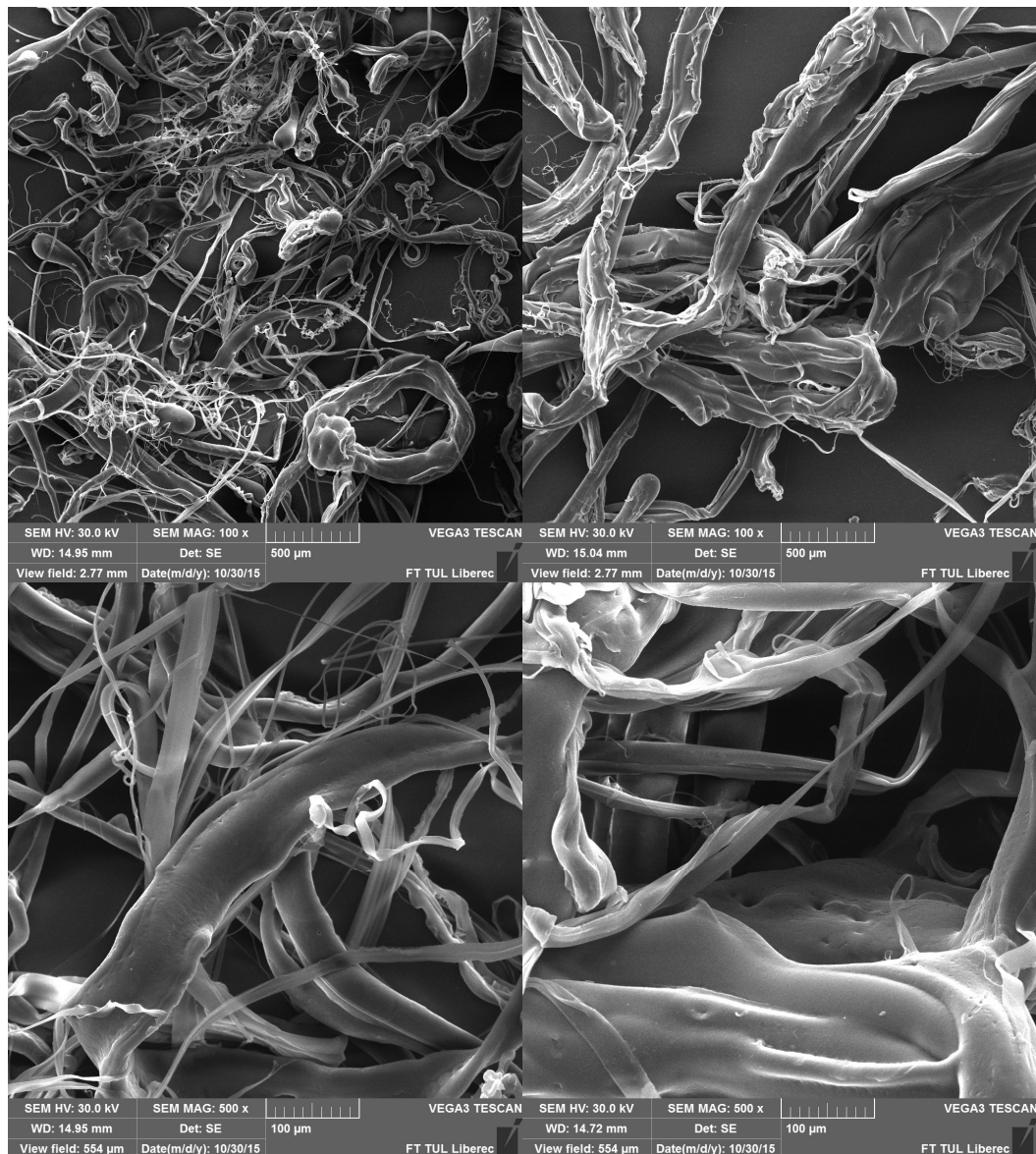
Jako polymer byl použit PCL $M_w = 43\,000 - 50\,000$ g/mol (Polysciences), nastavení rychlosti otáčení (2000 ot/min) a teploty (140°C) bylo konstantní. Z obrázku 54 a tabulky 15, ve které jsou zaznamenány naměřené hodnoty, je zřejmé, že lepších výsledků bylo dosaženo s větší vzdáleností kolektoru. Pro další experimenty tedy byla nastavena vzdálenost kolektoru na 100 cm.

Tabulka 15: Průměry vláken PCL zvlákňovaných pomocí modifikovaného výrobce cukrové vaty při konstantních otáčkách zvlákňovací hlavy 2000 ot/min

Délka stěny kolektoru	Průměr vláken [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Min [μm]	Max [μm]	95% IS dolní mez [μm]	95% IS horní mez [μm]
100 cm	8,23	10,27	0,32	54,40	6,21	10,24
60 cm	12,03	12,99	0,47	66,90	9,48	14,57

Dlouhá vzdálenost kolektoru 100 cm

Krátká vzdálenost kolektoru 60 cm



Obrázek 54: SEM snímky PCL $M_w = 43\ 000 - 50\ 000\ \text{g/mol}$ (Polysciences) odstředivě zvlákněvaného na modifikovaném výrobníku cukrové vaty při 2000 ot/min a vzdálenosti kolektoru 100 cm a 60 cm. Měřítko 500 μm .

Pozorován byl také vliv obvodové rychlosti na průměr vláken. Při tomto experimentu byly ostatní proměnné konstantní, a to vzdálenost kolektoru 100 cm a teplota 140°C. V tabulce 16 jsou uvedeny některé statistické ukazatele, jako střední hodnota vlákněných průměrů, směrodatné odchylky a také 95% interval spolehlivosti střední hodnoty pro PCL zvlákněném při různých obvodových rychlostech. Pokud bychom sledovali závislost obvodové rychlosti na průměrech vláken, je možné z tabulky vysledovat, že při vyšších obvodových rychlostech se zvyšují jednak průměry vláken, dále pak variabilita a díky tomu i 95% IS. Mimo této závislosti byl také

pozorován vliv formy předkládaného polymeru. Experiment byl proveden pro dvě formy polymerního materiálu a to ve formě pevných granulí a ve formě “předtavené” taveniny PCL. Předpokládali jsme, že “předtavený” PCL by mohl mít pozitivní vliv na průměr vláken. Bohužel se tento předpoklad nepodařilo potvrdit, ba naopak průměr vláken se zvýšil, viz tabulka 16. Při experimentu se ukázalo, že je problematické dávkování “předtaveného” PCL do zvlákňovací jednotky během její rotace. Polymerní tavenina se zachytávala za vnější část zvlákňovací jednotky, odkud docházelo k “odtrhávání” polymerní taveniny a jejímu ukládání na kolektor. Z těchto důvodů byla tavenina PCL dávkována do zvlákňovací jednotky při jejím zastavení. Bohužel se, ale tavenina natavila ke středové části zvlákňovací jednotky, která není vyhřívaná a ke zvlákňování téměř nedocházelo.

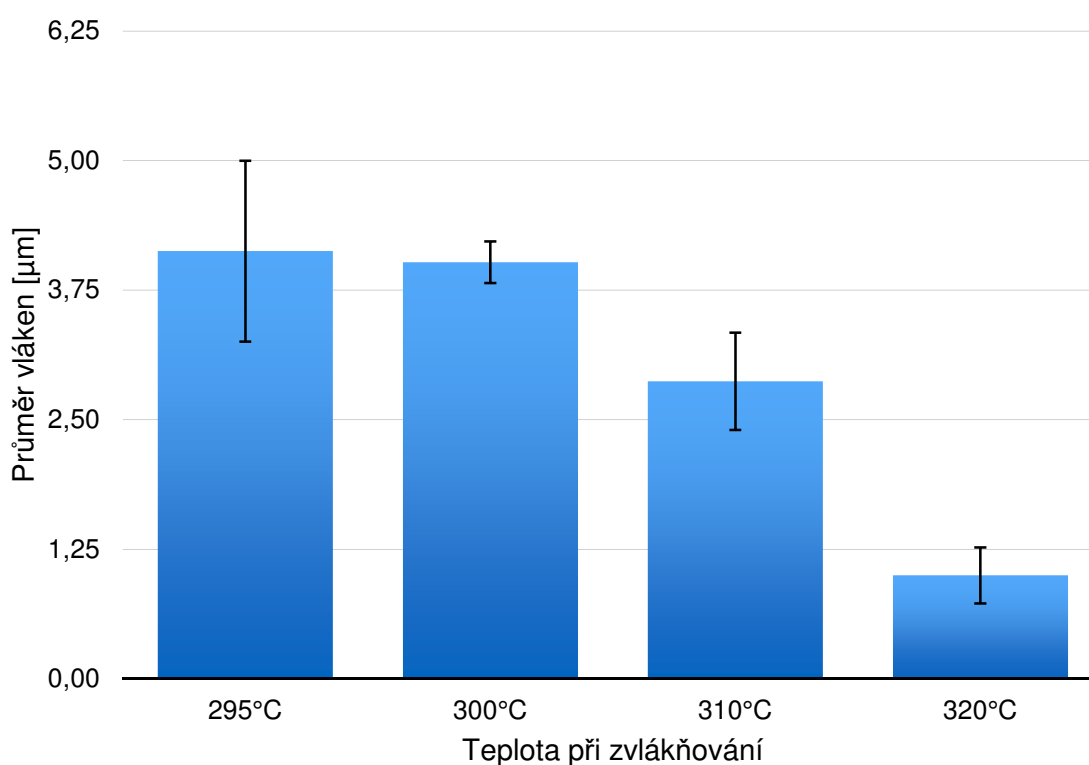
Tabulka 16: Průměry vláken PCL zvlákňováním pomocí modifikovaného výrobce cukrové vaty. Vzdálenost kolektoru 100 cm, teplota 140°C a dvou obvodových rychlostech 2000 ot/min a 3000 ot/min

	Průměr vláken [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Minimum [μm]	Maximum [μm]	95% IS dolní mez [μm]	95% IS horní mez [μm]
PCL granulát 2000 ot/min	6,00	7,12	0,40	41,47	4,60	7,39
PCL granulát 3000 ot/min	6,76	9,30	0,26	41,54	4,93	8,58
PCL tavenina 2000 ot/min	7,35	8,88	0,47	39,99	5,61	9,09
PCL tavenina 3000 ot/min	10,40	12,78	0,30	82,14	7,90	12,91

Bylo zkoušeno zvlákňování PLCL a PDO, které mají teplotu tání přibližně 130°C. Ze znalosti teplot tání obou polymerů a viskozity kopolymeru bylo zkoušeno zvlákňování při teplotách nad 260°C. Kopolymer byl obtížně zvlákňitelný, za to PDO se dařilo zvlákňovat relativně dobře. Proto byla pozornost soustředěna na dopad zvýšení teploty při odstředivém zvlákňování PDO. Zvlákňování bylo provedeno při konstantní obvodové rychlosti 2000 ot/min a vzdálenosti kolektoru 100 cm. Teplota byla zvyšována v rozmezí 295°C - 320°C. Jak ukazuje tabulka 17, zvýšení teploty mělo pozitivní vliv na strukturu vláken, docházelo ke snižování průměrů a také variability vláken. Pro lepší názornost jsou naměřená data zobrazena také v grafu na obrázku 55.

Tabulka 17: Průměry vláken PDO zvlákněvaném pomocí modifikovaného výrobce cukru vaty. Vzdálenost kolektoru 100 cm, obvodová rychlost 2000 ot/min a teplotách 295°C, 300°C, 310°C a 320°C

	Průměr vláken [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Minimum [μm]	Maximum [μm]	95% IS dolní mez [μm]	95% IS horní mez [μm]
295°C	4,13	4,46	0,43	26,42	3,25	5,00
300°C	4,02	4,13	0,30	26,69	3,82	4,22
310°C	2,87	2,38	0,25	13,69	2,40	3,34
320°C	1,00	1,38	0,21	11,04	0,73	1,27

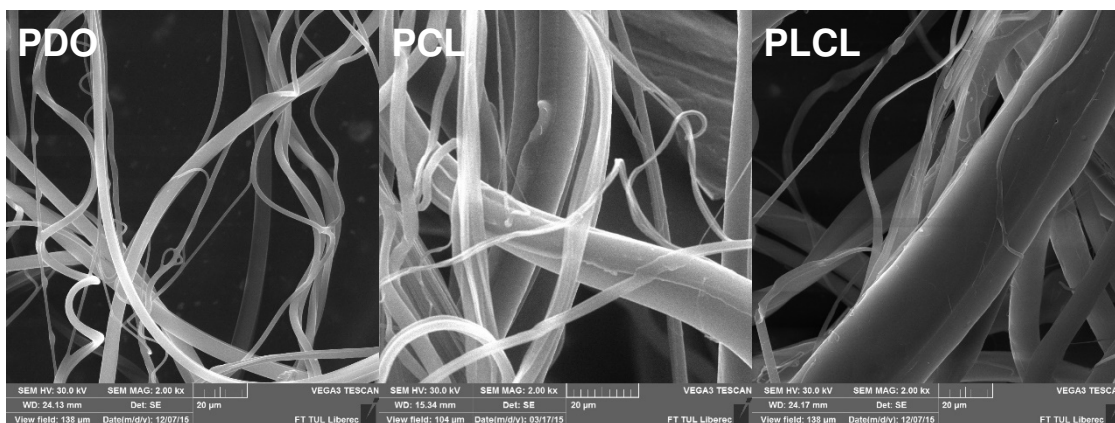


Obrázek 55: Střední hodnoty průměru vláken a 95% IS střední hodnoty průměru vláken při odstředivém zvláknění PDO. Vzdálenost kolektoru 100 cm, obvodová rychlost 2000 ot/min a teplotách 295°C, 300°C, 310°C a 320°C.

V tabulce 18 jsou uvedeny základní statistické proměnné pro tři typy polymerů a to PCL (Polysciences), PDO (Sigma Aldrich) a PLCL (Purasorb). Tyto polymery byly zvlákněny na výrobce cukru vaty při teplotě 310°C a vzdálenosti kolektoru 100 cm. Obvodová rychlost byla nastavena na 2000 ot/min pro PDO a PLCL a 3000 ot/min pro PCL.

Tabulka 18: Průměry vláken PCL (Polysciences), PDO (Sigma Aldrich) a PLCL (Purasorb) odstředivě zvlákněných na výrobníku cukrové vaty při teplotě 310°C, vzdálenosti kolektoru 100 cm a obvodové rychlosti 3000 ot/min pro PCL a 2000 ot/min pro PDO a PLCL.

	Průměr vláken [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Minimum [μm]	Maximum [μm]	95% IS dolní mez [μm]	95% IS horní mez [μm]
PDO	2,87	2,38	0,25	13,69	2,40	3,34
PCL	4,64	2,96	0,89	17,43	4,06	5,22
PLCL	11,65	11,92	0,76	96,55	9,31	13,98

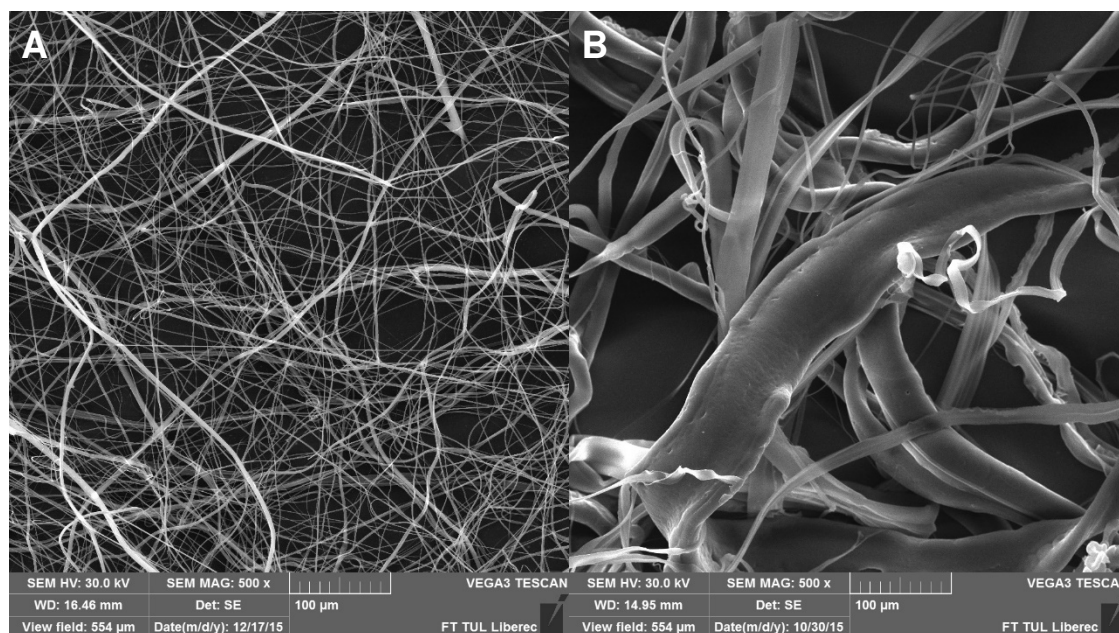


Obrázek 56: SEM snímky PDO (Sigma Aldrich), PCL (Polysciences) a PLCL (Purasorb) odstředivě zvlákněných na výrobníku cukrové vaty při teplotě 310°C, vzdálenosti kolektoru 100 cm a obvodové rychlosti 3000 ot/min pro PCL a 2000 ot/min pro PDO a PLCL. Měřítko 200 μm

3.8 In-vitro testování

Pro in-vitro testování byly použity dva materiály vyrobeny odstředivým zvlákněním polykaprolaktonu, které se lišily svojí morfologií. V prvním případě se jednalo o načechraný (3 D) materiál vyrobený odstředivým zvlákněním taveniny PCL $M_w = 43\ 000\text{--}50\ 000\ \text{g/mol}$ (Polysciences). Zvláknění probíhalo na laboratorním zařízení (The breeze 3030EX Gold Medal Funfood Equipment, USA), při teplotě 140°C a obvodové rychlosti 2000 ot/min. Jako referenční vzorek byl použit (2 D) vlákněný materiál vyrobený odstředivým zvlákněním z roztoku, pro které byl použit PCL $M_n = 80\ 000\ \text{g/mol}$ (Sigma Aldrich) o koncentraci 12 hm % v rozpouštědlovém systému chloroform:ethanol (9:1). Tento roztok byl zvlákněný na zařízení Fiber Engine (Fiberio, USA) ve spolupráci se společností Pardam s.r.o. (Roudnice nad Labem). Obě vlákněné vrstvy se tedy lišily svým materiálovým složením. Odlišná technologie výroby a také odlišné materiálové složení mělo vliv na výslednou morfologii vlákněné vrstvy. Na obrázku 57, jsou zobrazeny snímky ze

SEM testovaných vláknenných vrstev, je zřejmý značný rozdíl průměrů vláken, což je patrné z tabulky 19. Průměr vláken byl změřen a zprůměrován ze 100 měření.



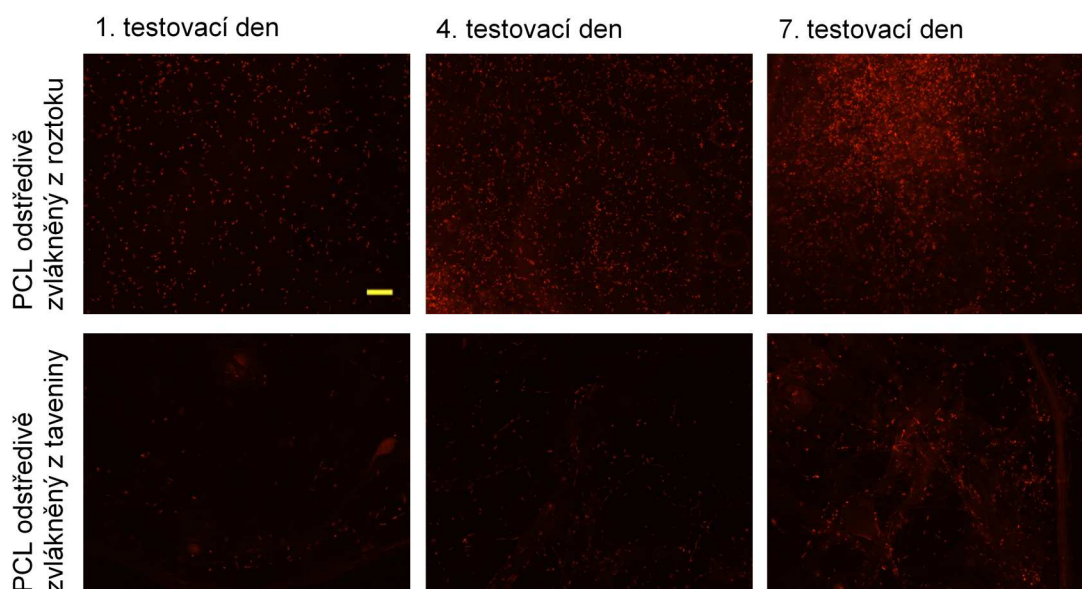
Obrázek 57: SEM snímky vláknenných vrstev z PCL vyrobených pomocí odstředivého zvlákňování A) z roztoku na zařízení Fiber Engine (PCL Mn = 80 000 g/mol Sigma Aldrich) B) z taveniny na výrobníku cukrové vaty The breeze 3030EX (PCL Mw = 43 000 - 50 000 g/mol). Měřítka 100 μm.

Tabulka 19: Průměry vláken PCL odstředivě zvlákňovaného z roztoku na zařízení Fiber Engine (PCL Mn = 80 000 g/mol Sigma Aldrich) a z taveniny na výrobníku cukrové vaty The breeze 3030EX (PCL Mw = 43 000 - 50 000 g/mol)

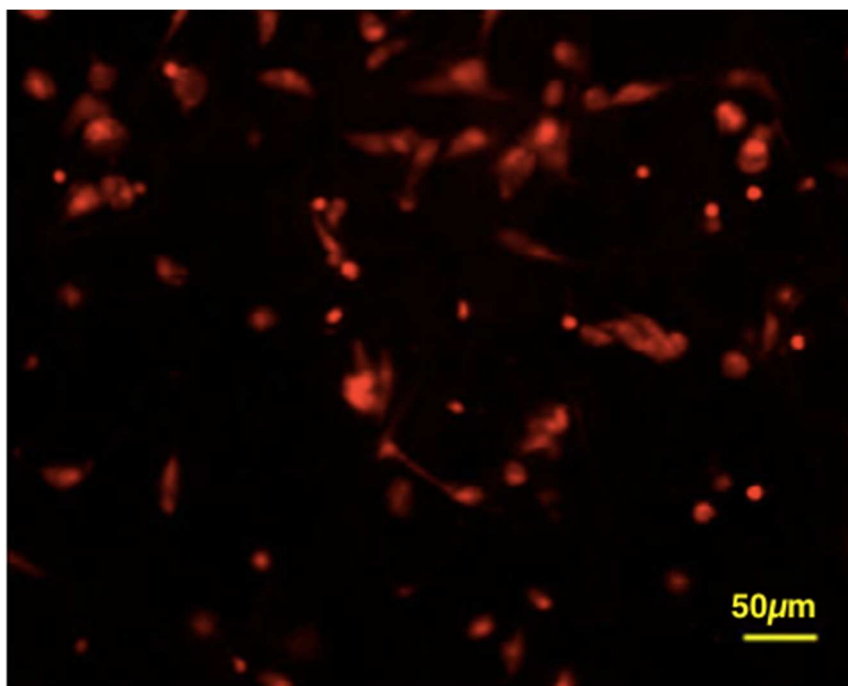
	Průměr vláken [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Minimum [μm]	Maximum [μm]	95% Interval spolehlivosti dolní [μm]	95% Interval spolehlivosti horní [μm]
Roztok	1,556	0,82	0,27	5,15	1,056	2,056
Tavenina	10,26	5,92	2,47	33,94	8,96	11,56

Vláknenný materiál vyrobený odstředivým zvlákňováním z roztoku PCL byl spíše plošný, velmi jemný s nízkou porozitou. Díky svým vlastnostem byl pro testování pevně uchycen ve fixačním kroužku. Naopak vláknenný materiál vyrobený odstředivým zvlákňováním taveniny měl velkou variabilitu průměrů vláken. Vláknena byla o poznání “hrubší”, kvůli defektům (kapky) a celá vrstva byla více porézní. Díky poréznosti materiálu docházelo při testování k propadu buněk přes tuto vrstvu na dno kultivační jamky. Z tohoto důvodu jen malé procento buněk adherovalo na vláknenný materiál. Oproti tomu u vláknenného materiálu z polymerního roztoku byla

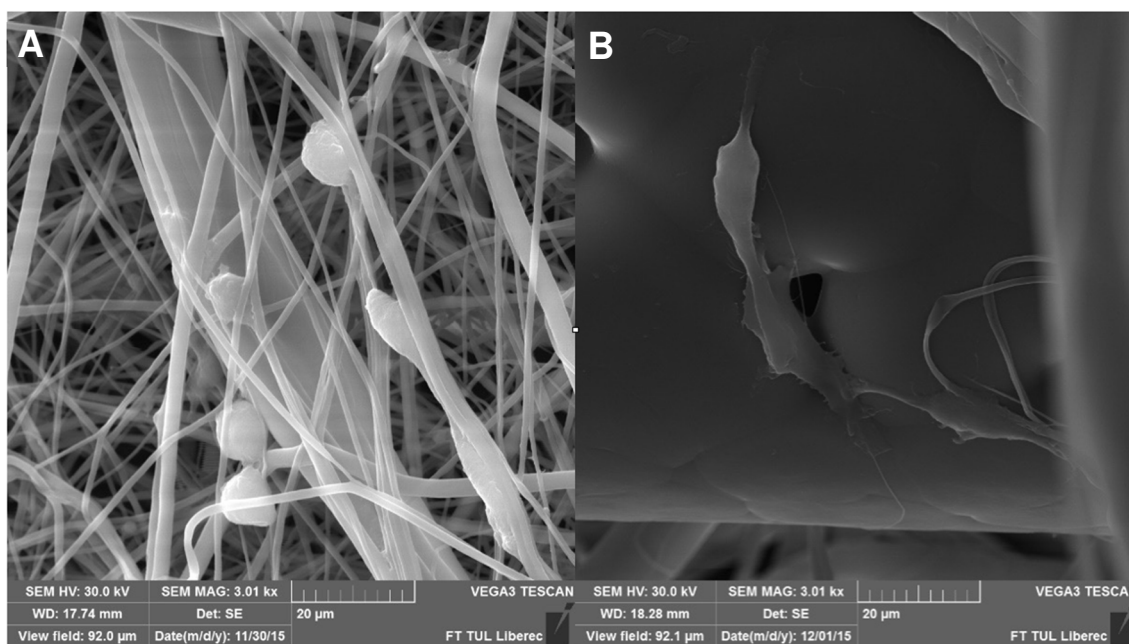
díky fixačnímu kroužku, který působil jako bariéra pro buňky (ty se přes něj nedostaly na dno kultivační jamky), adheze buněk soustředěna na jedné straně. I přesto, že vlákenný materiál z taveniny měl “těžší” (složitější) výchozí pozici, buňky byly schopné v následujících testovacích dnech proliferovat (obrázek 58). Naopak u materiálu z roztoku při pozorování snímku z fluorescenční mikroskopie můžeme pozorovat červené kuličky, které značí deformovaná jádra (obrázek 59). Díky tomu můžeme usuzovat, že buňky na tomto materiálu jsou ve fázi odumírání. Také na snímcích z elektronové mikroskopie (obrázek 60) můžeme pozorovat zakulacený tvar buněk, což pravděpodobně poukazuje na to, že materiál je pro buňky nevhodný a že se buňky blíží buněčné smrti (apoptóze). Do budoucna by bylo vhodné testování doplnit o MTT test (test buněčné viability).



Obrázek 58: Fluorescenční mikroskopie během tří testovacích dnů, barvení propidium jodidem, foceno při zvětšení 100 x. Měřítka 100 μm .



Obrázek 59.: Detailní záběr fluorescenční mikroskopie na PCL materiál vyrobený na zařízení Fiber Engine z roztoku. 4. testovací den, barvení propidium jodid, foceno při zvětšení 200 x.



Obrázek 60: SEM snímky adherovaných buněk na povrchu vlákněných vrstev z PCL vyrobených pomocí odstředivého zvlákňování A) z roztoku na zařízení Fiber Engine B) z taveniny na výrobníku cukrové vaty The breeze 3030EX. Měřítko 20 μm.

4. Závěr

V teoretické části byly představeny dvě metody výroby polymerních vláken a nanovláken, a to elektrostatické zvlákňování a odstředivé zvlákňování. Hlavní pozornost byla zaměřena na představení odstředivého zvlákňování a jeho modifikací. Díky podobnosti principů obou technologií můžeme při zkoumání odstředivého zvlákňování vycházet ze znalostí o elektrostatickém zvlákňování, které je v současné době více probádáno.

V druhé, experimentální části, byla pozornost věnována odstředivému zvlákňování polymerní taveniny biokompatibilních a biodegradabilních polymerních materiálů. Pro vytipování vhodných materiálů pro odstředivé zvlákňování byla proměřena teplota tání několika polymerních materiálů (PLLA, PDLA, PCL, PLGA, PDO, PLCL). Na základě výsledků měření byly pro další zvlákňovací experimenty vybrány polymerní materiály s nejnižší teplotou tání, a to PCL, PDO a PLCL. Vybrané polymerní materiály byly dále analyzovány, byla u nich stanovena teplota degradace, index toku, viskozita taveniny a krystalinita.

Pro odstředivé zvlákňování z taveniny byl použit výrobek cukrové vaty. Vzhledem k dostupnosti a výsledkům předchozích analýz byl pro pozorování vlivu parametrů zařízení na výsledný vlákenný materiál vybrán PCL $M_w = 43\,000 - 50\,000$ g/mol (Polysciences). PCL se podařilo zvláknit při různých teplotách, obvodových rychlostech zvlákňovací jednotky i různé vzdálenosti kolektoru. Analýzou SEM snímků, na kterých byla pozorována morfologie vláken, byla potvrzena závislost teploty na průměru vláken a na výskytu defektů. Při extrémních hodnotách teploty docházelo ke zvyšování průměru vláken a také četnosti defektů. Také byla patrná závislost vzdálenosti kolektoru na výsledné morfologii vlákenné vrstvy. U krátké vzdálenosti kolektoru byla větší četnost defektů a vyšší průměr vláken. Podařilo se také prokázat, že zvyšující se obvodová rychlost měla negativní vliv na průměr vláken. Z hlediska ochoty ke zvlákňování, množství a struktury vzniklých vláken je možné za nejlepší podmínky pro odstředivé zvlákňování z taveniny na výrobníku cukrové vaty považovat teplotu 140 °C, otáčky zvlákňovací jednotky 2000 ot/min a vzdálenosti kolektoru 100 cm. Takto připravený vzorek byl použit i pro in - vitro testování. Buňky byly schopné na zvlákněný materiál adherovat a proliferovat. Do

budoucna doporučuji prodloužit dobu testování a doplnit o test buněčné viability (MTT test).

Dále bylo zkoušeno odstředivé zvlákňování z taveniny PLCL a PDO. Na základě znalostí o teplotě tání, teplotě degradace, atd. těchto polymerů byla pro odstředivé zvlákňování zvolena teplota 310 °C. U PDO byl také při zvyšování teploty pozorován pozitivní vliv na morfologii vláken. Oba polymerní materiály se podařilo zvláknit, avšak vznikající vlákna byla jemná a spíše vířila v prostoru, na kolektoru bylo zachyceno jen malé množství.

Seznam použité literatury

- [1] HOŠEK, Jan. Úvod do nanotechnologie. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [2] Ren J., Blackwood KA, Doustgani A., Poh P.P., Steck R., Stevens M.M., Woodruff MA. 2014. Melt-electro-spun polycaprolactone strontium-substituted bio-active glass scaffolds for bone regeneration. *J. Biomed Mater Res Part A* 2014;102A:3140–3153.
- [3] EDITED BY YUBING XIE. The nanobiotechnology handbook. Boca Raton, Fla: CRC, 2012. ISBN 978-143-9838-709.
- [4] BAJI, Avinash, Yiu-Wing MAI, Shing-Chung WONG, Mojtaba ABTAHI a Pei CHEN. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*. 2010, 70(5): 703-718. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.01.010. ISSN 02663538. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353810000229>
- [5] EL-NEWEHY, Mohamed H., Salem S. AL-DEYAB, El-Refaie KENAWY a Ahmed ABDEL-MEGEED. Nanospider Technology for the Production of Nylon-6 Nanofibers for Biomedical Applications. DOI: 10.1155/2011/626589. ISBN 10.1155/2011/626589. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2011/626589/>
- [6] LUO, C.J., M. NANGREJO a M. EDIRISINGHE. A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning: note II. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.01.031. ISBN 10.1016/j.polymer.2010.01.031. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386110000601>
- [7] SILL, Travis J. a Horst A. VON RECUM. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.01.011. ISBN 10.1016/j.biomaterials.2008.01.011. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961208000203>
- [8] EDITED BY YUBING XIE. The nanobiotechnology handbook. Boca Raton, Fla: CRC, 2012. ISBN 978-143-9838-709.
- [9] OGATA, Nobuo, Shinji YAMAGUCHI, Naoki SHIMADA, Gang LU, Toshiharu IWATA, Koji NAKANE a Takashi OGIHARA. Poly(lactide) nanofibers produced by a melt-electrospinning system with a laser melting device. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 104(3): 1640-1645. DOI: 10.1002/app.25782. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.25782>
- [10] LYONS, Jason, Christopher LI a Frank KO. Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.071. ISBN 10.1016/j.polymer.2004.08.071. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104008596>

- [11] ERISKEN, Cevat, Dilhan M KALYON a Hongjun WANG. A hybrid twin screw extrusion/electrospinning method to process nanoparticle-incorporated electrospun nanofibres: processing parameters and geometric properties. DOI: 10.1088/0957-4484/19/16/165302. ISBN 10.1088/0957-4484/19/16/165302. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=16/a=165302?key=crossref.42137a54f628d0a3a227dd629049d7f1>
- [12] FANG, Jian, Li ZHANG, David SUTTON, Xungai WANG a Tong LIN. Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres. DOI: 10.1155/2012/382639. ISBN 10.1155/2012/382639. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/382639/>
- [13] YOON, Young Il, Ko Eun PARK, Seung Jin LEE a Won Ho PARK. Fabrication of Microfibrous and Nano-/Microfibrous Scaffolds: Melt and Hybrid Electrospinning and Surface Modification of Poly(L-lactic acid) with Plasticizer. DOI: 10.1155/2013/309048. ISBN 10.1155/2013/309048. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/bmri/2013/309048/>
- [14] BROWN, Toby D., Paul D. DALTON a Dietmar W. HUTMACHER. Direct Writing By Way of Melt Electrospinning. DOI: 10.1002/adma.201103482. ISBN 10.1002/adma.201103482. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201103482>
- [15] RISTOVSKI, Nikola, Nathalie BOCK, Sam LIAO, Sean K. POWELL, Jiongyu REN, Giles T. S. KIRBY, Keith A. BLACKWOOD a Maria A. WOODRUFF. Improved fabrication of melt electrospun tissue engineering scaffolds using direct writing and advanced electric field control. DOI: 10.1116/1.4914380. ISBN 10.1116/1.4914380. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/bip/10/1/10.1116/1.4914380>
- [16] BADROSSAMAY, Mohammad Reza, Holly Alice MCILWEE, Josue A. GOSS a Kevin Kit PARKER. Nanofiber Assembly by Rotary Jet-Spinning. DOI: 10.1021/nl101355x. ISBN 10.1021/nl101355x. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl101355x>
- [17] ZOELLER, Theodore J. Centrifugal melting device. Electric candy machine company. USA. Přihlášeno 11.10.1904.
- [18] WEITZ, R. T., L. HARNAU, S. RAUSCHENBACH, M. BURGHARD a K. KERN. Polymer Nanofibers via Nozzle-Free Centrifugal Spinning. DOI: 10.1021/nl080124q. ISBN 10.1021/nl080124q. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl080124q>
- [19] LOORDHUSWAMY, Amalorpava Mary, Venkat Raghavan KRISHNASWAMY, Purna Sai KORRAPATI, Senthilram THINAKARAN a Giri Dev Venkateshwara-puram RENGASWAMI. Fabrication of highly aligned fibrous scaffolds for tissue regeneration by centrifugal spinning technology. DOI: 10.1016/J.MSEC.2014.06.011. ISBN 10.1016/j.msec.2014.06.011. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493114003737>

- [20] AMALORPAVA MARY, L., Venkat Raghavan KRISHNASWAMY, Purna Sai KORRAPATI, Senthilram THINAKARAN a Giri Dev Venkateshwarapuram RENGASWAMI. Centrifugal spun ultrafine fibrous web as a potential drug delivery vehicle. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.22. ISBN 10.3144/expresspolymlett.2013.22. Dostupné také z: <http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0004017>
- [21] LIYUN REN a SHIVA P. KOTHA. Centrifugal jet spinning for highly efficient and large-scale fabrication of barium titanate nanofibers. *Materials Letters* [online]. 2014, 117: 153-157 [cit. 2015-11-07]. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.11.103.
- [22] Přednášky Fyzikální principy tvorby nanovláken 2015
- [23] LIYUN REN, VAIBHAV PANDIT, JOSHUA ELKIN, TYLER DENMAN, JAMES A. COOPER a SHIVA P. KOTHA. Large-scale and highly efficient synthesis of micro- and nano-fibers with controlled fiber morphology by centrifugal jet spinning for tissue regeneration. *Nanoscale* [online]. 2013, 5(6) [cit. 2015-11-07]. DOI: 10.1039/c3nr33423f.
- [24] MELLADO, Paula, Holly A. MCILWEE, Mohammad R. BADROSSAMAY, Josue A. GOSS, L. MAHADEVAN a Kevin KIT PARKER. A simple model for nanofiber formation by rotary jet-spinning. *Applied Physics Letters*. 2011, 99(20): 203107. DOI: 10.1063/1.3662015. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/99/20/10.1063/1.3662015>
- [25] BADROSSAMAY, Mohammad Reza, Holly Alice MCILWEE, Josue A. GOSS a Kevin Kit PARKER. Nanofiber Assembly by Rotary Jet-Spinning. *Nano Letters*. 2010, 10(6): 2257-2261. DOI: 10.1021/nl101355x. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl101355x>
- [26] CARDOSO, Guinea BC, Amália B MACHADO-SILVA, Marco SABINO, Arnaldo R SANTOS JR, Cecília AC ZAVAGLIA a Kevin KIT PARKER. Novel hybrid membrane of chitosan/poly (ϵ -caprolactone) for tissue engineering. *Biomatter*. 2014, 4(1): e29508-. DOI: 10.4161/biom.29508. ISSN 2159-2535. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.4161/biom.29508>
- [27] HUTTUNEN, Mikko a Minna KELLOMÄKI. A simple and high production rate manufacturing method for submicron polymer fibres. DOI: 10.1002/term.421. ISBN 10.1002/term.421. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/term.421>
- [28] Forcespinning: An important advancement in Nanofibers Production. In: www.tapi.org [online]. 2011. Dostupné z: <http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2011/2011-Innovation-Nonwovens-Conference/11NET05.aspx>
- [29] How It Works. *Fiberio* [online]. © 2011 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://fiberiotech.com/technology/how-it-works/>

- [30] FANG, Yichen, Matthew HERBERT, David A. SCHIRALDI a Christopher J. ELLISON. Tin fluorophosphate nonwovens by melt state centrifugal For-cespinning. DOI: 10.1007/s10853-014-8534-3. ISBN 10.1007/s10853-014-8534-3. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8534-3>
- [31] ZANDER, Nicole E. Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning. DOI: 10.1002/app.41269. ISBN 10.1002/app.41269. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.41269>
- [32] MAHALINGAM, Suntharavathanan a Mohan EDIRISINGHE. Forming of Polymer Nanofibers by a Pressurised Gyration Process. DOI: 10.1002/marc.201300339. ISBN 10.1002/marc.201300339. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/marc.201300339>
- [33] LIU, Heyi, Yan CHEN, Shiguang PEI, Guishuang LIU a Jinqiang LIU. Preparation of nanocrystalline titanium dioxide fibers using sol-gel method and centrifugal spinning. DOI: 10.1007/s10971-012-2956-7. ISBN 10.1007/s10971-012-2956-7. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-012-2956-7>
- [34] LIU, He-Yi, Yan CHEN, Gui-Shuang LIU, Shi-Guang PEI, Jin-Qiang LIU, Hua Ji a Rui-Dong WANG. Preparation of High-Quality Zirconia Fibers by Super-High Rotational Centrifugal Spinning of Inorganic Sol. DOI: 10.1080/10426914.2012.746786. ISBN 10.1080/10426914.2012.746786. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426914.2012.746786>
- [35] MÎNDRU, Tudorel Bălău, Leonard IGNAT, Iulia Bălău MÎNDRU a Mariana PINTEALA. Morphological aspects of polymer fiber mats obtained by air flow rotary-jet spinning. DOI: 10.1007/s12221-013-1526-0. ISBN 10.1007/s12221-013-1526-0. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s12221-013-1526-0>
- [36] DABIRIAN, F., S.A. HOSSEINI RAVANDI, A.R. PISHEVAR a R.A. ABUZADE. A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems. *Journal of Electrostatics*. 2011, 69(6): 540-546. DOI: 10.1016/j.elstat.2011.07.006. ISSN 03043886. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304388611001380>
- [37] LIU, Shu-Liang, Yun-Ze LONG, Zhi-Hua ZHANG, Hong-Di ZHANG, Bin SUN, Jun-Cheng ZHANG a Wen-Peng HAN. Assembly of Oriented Ultrafine Polymer Fibers by Centrifugal Electrospinning. *Journal of Electrostatics*. 2011, 69(6): 540-546. DOI: 10.1155/2013/713275. ISBN 10.1155/2013/713275. ISSN 03043886. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/713275/>
- [38] Centrifugal spinning of nanofiber webs - A parameter study of a novel spinning process [online]. ISSN 1404-2487. Dostupné z: <http://bada.hb.se/bitstream/2320/5861/1/CTF09a5.pdf>

- [39] OKADA, Masahiko. Chemical syntheses of biodegradable polymers. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00039-9. ISBN 10.1016/S0079-6700(01)00039-9. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670001000399>
- [40] NAIR, Lakshmi S. a Cato T. LAURENCIN. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science* [online]. 2007, 32(8-9), 762-798 [cit. 2016-02-12]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670007000664>
- [41] SHU Q. LIU. *Bioregenerative engineering principles and applications*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007. ISBN 0470116854.
- [42] DOMB, A a Jay Prakash JAIN. *Biodegradable polymers in clinical use and clinical development*. Hoboken, NJ: Wiley, 2011, xv, 734 p
- [43] WOODRUFF, Maria Ann a Dietmar Werner HUTMACHER. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002. ISBN 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010000419>
- [44] ENDRES, Hans-Josef a Andrea SIEBERT-RATHS. *Engineering biopolymers: markets, manufacturing, properties, and applications*. Cincinnati: Hanser Publishers, 2011, xvi, 674 p. ISBN 9783446424036.
- [45] BOLAND, Eugene D., Branch D. COLEMAN, Catherine P. BARNES, David G. SIMPSON, Gary E. WNEK a Gary L. BOWLIN. Electrospinning polydioxanone for biomedical applications. DOI: 10.1016/j.actbio.2004.09.003. ISBN 10.1016/j.actbio.2004.09.003. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706104000078>
- [46] SZYCHER, M. *High performance biomaterials: a comprehensive guide to medical and pharmaceutical applications*. Lancaster: Technomic Pub. Co., 1991, xi, 812 p. ISBN 0877627754.
- [47] DUMITRIU, Severian a Valentin POPA (eds.). *Polymeric biomaterials*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2013, xviii, 902 s. ISBN 978-1-4200-9470-1.
- [48] Kricheldorf, H. R. and Damrau, D.-O. (1998), Polylactones, 42. Zn L-lactate-catalyzed polymerizations of 1,4-dioxan-2-one. *Macromol. Chem. Phys.*, 199: 1089–1097. doi: 10.1002/(SICI)1521-3935(19980601)199:6<1089::AID-MACP1089>3.0.CO;2-S
- [49] LEE TIN SIN, Abdul Razak Rahmat. *Polylactic acid PLA biopolymer technology and applications*. 1st ed. Oxford: William Archer, 2012. ISBN 1437744605.
- [50] LÓPEZ-RODRÍGUEZ, N., A. LÓPEZ-ARRAIZA, E. MEAURIO a J.R. SARASUA. Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends. DOI: 10.1002/pen.20609. ISBN 10.1002/pen.20609. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20609>
- [51] Cui, J., Kratz, K., Heuchel, M., Hiebl, B. and Lendlein, A. (2011), Mechanically active scaffolds from radio-opaque shape-memory polymer-based composites. *Polym. Adv. Technol.*, 22: 180–189. doi:10.1002/pat.1733

- [52] NAIR, Lakshmi S. a Cato T. LAURENCIN. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science* [online]. 2007, 32(8-9), 762-798 [cit. 2016-02-12]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670007000664>
- [53] GUPTA, Bhuvanesh, GEETA a Alok R. RAY. Preparation of poly(ϵ -caprolactone)/poly(ϵ -caprolactone-co-lactide) (PCL/PLCL) blend filament by melt spinning. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, 123(4), 1944-1950 [cit. 2016-02-12]. DOI: 10.1002/app.34728. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.34728>
- [54] FERNÁNDEZ, Jorge, Agustin ETXEBERRIA, Jose-Ramon SARASUA a J.R. SARASUA. Synthesis, structure and properties of poly(L-lactide-co-caprolactone) statistical copolymers. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.01.003. ISBN 10.1016/j.jmbbm.2012.01.003. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616112000045>
- [55] JIE REN. *Biodegradable poly (lactic acid) synthesis, modification, processing and applications*. Beijing: Tsinghua University Press, 2010. ISBN 9783642175961.
- [56] Přednášky Polymery 2014
- [57] *Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů - Část 1: Standardní metoda*. ICS 83.080.20 Nahrazuje EN ISO 1133:2005. Zlín: CEN Evropský výbor pro normalizaci, 2011. FERRY, John D. *Viscoelastic properties of polymers*. 3d ed. New York: Wiley, 1980, xxiv, 641 p. ISBN 0471048941.
- [58] https://books.google.cz/books?id=Xsr-BAAAQBAJ&dq=polycaprolacton+tetrahydrofuranu+mark&hl=cs&source=gbs_navlinks_s1483290409
- [59] EDITED BY ABRAHAM J. DOMB, edited by Abraham J. Joseph Kost. *Handbook of biodegradable polymers*. Boca Raton, Fla: CRC/Taylor & Francis, 1997. ISBN 1420049364.
- [60] TORTOSA, K. Synthesis of Low Molecular Weight-Hydroxy Polycaprolactone Macromonomers by Coordinated Anionic Polymerization in Protic Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, 1997(65): 16.
- [61] Přednášku z předmětu Tkáňové inženýrství 2015.
- [62] RAGHAVAN, Bharath. Fabrication of Melt Spun Polypropylene Nanofibers by Forcespinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2013, 2013(8): 9.
- [63] ZANDER, Nicole E. Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning. DOI: 10.1002/app.41269. ISBN 10.1002/app.41269. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.41269>