

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval všem, kteří umožnili vznik této práce. V první řadě bych chtěl poděkovat své vedoucí bakalářské práce Ing. Věře Jenčové, Ph.D. za vstřícnost a trpělivost. Dále panu prof. RNDr. Davidu Lukášovi, CSc. a paní doc. Ing. Evě Kuželové Košťákové, Ph.D. za velmi cenné rady. Velké díky patří také Mgr. Kateřině Strnadové za trpělivost a čas, který mi věnovala při konzultacích a práci v laboratoři. V neposlední řadě bych chtěl vyjádřit své díky rodině, která mne při studiu vždy podporovala.

Abstrakt

V dnešní době vznikají neustále nové technologie, či vylepšení pro tvorbu vláken. Tato práce se zabývá metodou pro výrobu vláken, která není moc používaná, a tou je drawing. Technologie je založena na mechanickém vytahování vláken z kapky polymerního roztoku, čímž se vytvoří vlákno o určitých geometrických vlastnostech. Touto metodou lze vyrobit jednotlivá vlákna o přesné délce, či orientované vlákenné struktury.

Tato práce byla zaměřena na přípravu a charakteristiku orientovaných polyesterových vláken metodou drawing. Byly použity roztoky polykaprolaktonu (PCL) a kopolymeru polykaprolaktonu a polymléčné kyseliny - poly(lactide-co- ϵ -caprolactone) (PLCL). U PCL byly změřeny viskozity a povrchová napětí. Dále byly všechny roztoky, PCL a PLCL, za stejných podmínek zvlákněny a vlákna byla ocharakterizována pomocí elektronové mikroskopie. Na závěr byly otestovány mechanické vlastnosti vláken.

Podarilo se zvláknit roztoky PCL a PLCL o koncentracích 6, 8, 12, 16 a 20hm%. Nejtenčí vlákno se vyrobilo z 6hm% PCL a mělo průměr 190nm. U PLCL se nejtenčí vlákno vytvořilo z roztoku 16hm% a jeho průměr byl 490nm. Bylo zjištěno, že průměr vláken je ovlivněn rychlostí a zrychlením. U viskozit byla pozorována exponenciální závislost na koncentraci roztoků. Při mechanickém testování dosahovala PCL vlákna průměrné pevnosti 0,23N a průměrné tažnosti 739%. Průměrná pevnost vláken PLCL byla 0,178N a tažnost 610%.

Klíčová slova

Drawing, polykaprolakton, Poly(lactide-co- ϵ -caprolactone), tkáňové inženýrství, mechanické vlastnosti vláken

Abstract

Currently, new technologies for fiber fabrication constantly emerge, or are improved. This thesis is focused on the method for fiber fabrication called drawing, which is not widely used method for this purpose. The technology is based on the mechanical pulling of fibers from a polymer solution droplet, which creates a fiber of certain geometric properties. With this method we are able to prepare fibers of a given length, or even to create oriented fibrous structures.

This thesis is focused on the preparation and characterization of oriented polyester fibers prepared by drawing. We used solutions of polycaprolactone and a copolymer of polycaprolactone and lactic acid - poly(lactide-co- ϵ -caprolactone). All solutions of PCL and PLCL were drawn into fibers under constant conditions and the fibers were evaluated using electron microscopy. Mechanical properties of the fibers were measured for both polymers (PCL and PLCL), the viscosity and surface tension was measured for all PCL solutions.

We were able to prepare fibers by drawing from the PCL and PLCL solutions of the concentrations of 6, 8, 12, 16 and 20% (w/w). Thinnest fiber is produced from 6hm% PCL and have a diameter of 190 nm. For PLCL thinnest fiber formed from solution 16hm% and its diameter was 490 nm. It has been found that the diameter of the fibers is affected by velocity and acceleration. The exponential dependence on the concentration of the solutions was observed in the viscosities. In mechanical testing, PCL fibers had an average strength of 0.23 N and an average elongation of 739%. The average fiber strength of the PLCL was 0.178 N and the elongation was 610%.

Key words

Drawing, polycaprolactone, Poly(lactide-co- ϵ -caprolactone), tissue engineering, tensile properties of fibers.

Obsah

Seznam zkratk	11
Seznam příloh	12
I. Úvod.....	13
II. Teoretická část	14
1. Technologie výroby nano/mikro vláken	15
1.1. Electrospinning	15
1.2. Force spinning.....	16
1.3 Meltblown.....	16
1.4. Fázová seperace	16
1.5 Drawing	16
2. Základy drawingu	17
3. Historie drawingu	17
4. Tvorba vláken metodou drawing	18
4.1. Výrobní postup	18
4.1.1. Vliv použitého polymerního materiálu	20
4.1.2. Vliv koncentrace a molekulové hmotnosti polymeru	20
4.1.3. Vliv rychlosti a zrychlení na průměr a délku vláken	21
4.1.4. Vliv průměru vlákna dle pauzy po nadávkování	22
5. Úvod do polymerů	23
5.1. Využití polymerů v tkáňovém inženýrství.....	24
5.2. Degradabilní polyestery vhodné pro medicínské účely	25
5.2.1. Polykaprolakton	25
5.2.2. Poly(lactide-co- ϵ -caprolactone).....	25
6. Mechanické vlastnosti.....	26
6.1. Pevnost.....	26
6.2. Tažnost.....	26
6.3 Modul.....	27

6.4 Yongův modul	27
7. Experimentální metody mechanického testování vláken.....	27
8. Faktory ovlivňující mechanické testování	28
8.1 Materiál.....	28
8.2 Délka vzorku.....	28
8.3. Teplota a vlhkost.....	29
8.4. Faktory ovlivňující mechanické vlastnosti při výrobě.....	29
8.5. Tvorba dlouhých řetězců	31
III. Experimentální část.....	32
9. Použité materiály:	32
9.1. Přístroje a programy:	32
10. Postupy	
10.1. Příprava roztoku polymeru	32
10. 2. Měření viskozity	32
10.3. Měření povrchového napětí	33
10.4. Výroba vláken metodou drawing.....	33
10.5. Příprava vzorků k focení na SEM.....	34
10.6. Měření průměrů vláken.....	34
10.7. Mechanické testování	34
IV. Výsledky a diskuse	36
11. Měření povrchového napětí a viskozity.....	36
12. Průběh výroby vláken a vzhled vláken	37
12.1 PCL	37
12.1.1. 4hm% PCL.....	37
12.1.2. 6hm% PCL.....	38
12.1.3. 8hm% PCL.....	38
12.1.4. 12hm% PCL.....	39
12.1.5. 16hm% PCL.....	41
12.1.6. 20hm% PCL.....	42

12.2. PLCL.....	43
12.2.1. 4hm% PLCL	43
12.2.2. 6hm% PLCL	43
12.2.3. 8hm% PLCL	43
12.2.4. 12hm% PLCL	44
12.2.5. 16hm% PLCL	45
12.2.6. 20hm% PLCL	45
13. Měření průměru vláken.....	46
13.1. PCL.....	47
13.2. PLCL.....	50
14. Mechanické testování	53
14.1. Porovnání.....	55
V. Závěr	56
15. Doporučení dalšího postupu	57
VI. Zdroje.....	58
VII. Přílohy.....	66

Seznam zkratek

SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
PCL	Polykaprolakton
PLCL	Kopolymer polymléčné kyseliny - poly(lactide-co- ϵ -caprolactone)
PLA	Polymléčná kyselina
W	Watt
mS	mili Siemens
AC	Střídavý proud
DC	Stejnoseměrný proud
T_m	Teplota tání
PVA	Polyvinylalkohol
HA	Kyselina hyaluronová
FG	Rybí želatina
PEO	Polyethylen oxid
PVB	Polyvinyl butyral
PMMA	Polymethylmethakrylát
M_w	Molekulová hmotnost
Hm%	Hmotnostní procenta
AFM	Mikroskopie atomárních sil
PS	Polystyren
G	Gauge
MMP II.	Mikromanipulátor II.
PN	Povrchové napětí
v/a	Rychlost / zrychlení

Seznam příloh

<u>A Výsledky viskozit PCL</u>	66
<u>B Krabicové grafy; závislost jednotlivých koncentrací PCL na průměru</u>	68
<u>C Krabicové grafy; závislost 1. a 2. testování</u>	70
<u>D Krabicové grafy; závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PCL</u>	73
<u>E Krabicové grafy; závislost jednotlivých koncentrací PLCL na průměru</u>	75
<u>F Krabicové grafy; závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PLCL</u>	78
<u>G Tabulka dat mechanického testování PCL; data, výpočty statistiky</u>	81
<u>H Tabulka dat mechanického testování PCL; data, výpočty statistiky</u>	82
<u>CH Obsah přiloženého CD</u>	83

I. Úvod

Výroba jednotlivých, prostorově uspořádaných vláken, struktur, je relativně komplikovaný proces. To ovšem neplatí pro výrobu vláken pomocí metody drawing. Tato relativně jednoduchá metoda se znovu rozvinula v roce 2016 vyrobením Mikromanipulátoru II, který umožňuje nastavení více proměnných. Tento stroj dokáže vyrobit jednotlivá vlákna, či přesné, uspořádané struktury a v porovnání s jeho předchůdcem, získal značná vylepšení.

Cílem této práce je blíže charakterizovat tvorbu vláken metodou drawing na Mikromanipulátoru II, zjistit mechanické vlastnosti takto vyrobených vláken a blíže je charakterizovat. Dále prozkoumat, jaké podmínky nejvíce ovlivňují morfologii vláken (průměr vláken) a změřit povrchová napětí a viskozity použitých roztoků. Metoda drawing se jeví jako vhodná pro určité aplikace v tkáňovém inženýrství (laboratoř tkáňového inženýrství na TUL používá drawing pro výrobu scaffoldů) a proto jsou pro experimenty zvoleny polymery vhodné pro aplikaci v tomto odvětví.

V teoretické části bude čtenář seznámen se základy drawingu, z jakých odvětví se nechal drawing inspirovat a jak tato metoda funguje. V další části budou zmíněny jednotlivé parametry, které mohou ovlivnit zvlákňovací proces a budou uvedeny další informace týkající se dané problematiky.

Začátek experimentální části bude zaměřen na měření povrchového napětí a viskozit. Poté přijde na řadu průběh zvlákňování, charakterizace vytvořených vláken a zpracování výsledků. Dále budou porovnávány jednotlivé materiály mezi sebou. V druhé části se budu věnovat testování mechanických vlastností vláken, které byly vyrobeny metodou drawing.

II. Teoretická část

Vlákna k výrobě textilu lidstvo používá již 37 tisíc let. Zpočátku se jednalo o přírodní materiály (len, bavlna, hedvábí atd.), které nacházely uplatnění převážně v oděvnictví. S plynutím času se vlákna začala využívat více na technické účely (výroba lan, automobilový průmysl atd.) S pokrokem vědy a průmyslu se začala více a více uplatňovat vlákna umělá. Ty byly a jsou používány na stejné účely jako vlákna přírodní a v porovnání s nimi mají často lepší některé vlastnosti (pevnost, tažnost, nejsou navlhavá). Nano vlákna ze syntetických materiálů nás provází více jak 70 let. S vývojem různých technik (hlavně Electrospinning) na výrobu vláken bylo lidstvo schopno vyrobit vlákna v nano měřítku, která prvně našla využití v letech 1950 jako „Petryanovův filtr“ [1,2].

Mikro a nano vlákna našla svými novými rozměry a vylepšenými materiály, využití ve všech sektorech komerčního využití. Příkladem jsou: paropropustné střešní membrány – Tyvek [3], speciální mikro vláknenné leštící utěrky na bázi bikomponentních vláken [4]., antialergické lůžkoviny [5], membrány do nepromokavých oděvů a bot - Gore-Tex [6]. Nadějným oborem pro využití mikro a nano vláken je například biomedicína – systémy řízeného dávkování léčiv, tkáňové inženýrství [7-9].

Výroba mikro a nano vláken je umožněna vývojem nových technologií. Tyto nové metody společně s materiály mají vliv na výsledné netkané produkty, které vynikají svým velkým specifickým povrchem. To je způsobeno velkou porozitou materiálu, kterou lze například využít k buněčné kultivaci, k výrobě filtrů, nebo membrán [10,11].

Dle cílového využití, lze upravit výběr materiálu a technologie výroby, čímž lze do velké míry ovlivnit výsledné vlastnosti produktu. Například: mechanická pevnost, vnitřní uspořádání, porozita, hydrofobicita, povrchový náboj vlákna. Pokud použitý materiál nedokáže splnit všechny nároky na výsledné vlastnosti, je vhodné použít materiál složený ze dvou či více polymerů s rozdílnými vlastnostmi jednotlivých složek. Praktickou ukázkou nalezneme v tkáňovém inženýrství, kde lze modifikovat vlastnosti scaffoldů kombinací např.: polykaprolakton (PCL)/chitosan, kde PCL slouží pro zlepšení mechanických vlastností a chitosan pro lepší adhezi (zároveň vhodný pro svojí biodegradabilitu) [12,13]. Pro průmyslové aplikace naopak může být zajímavé zlepšení tepelné vodivosti materiálů. Důkazem může být kombinace uhlíkových

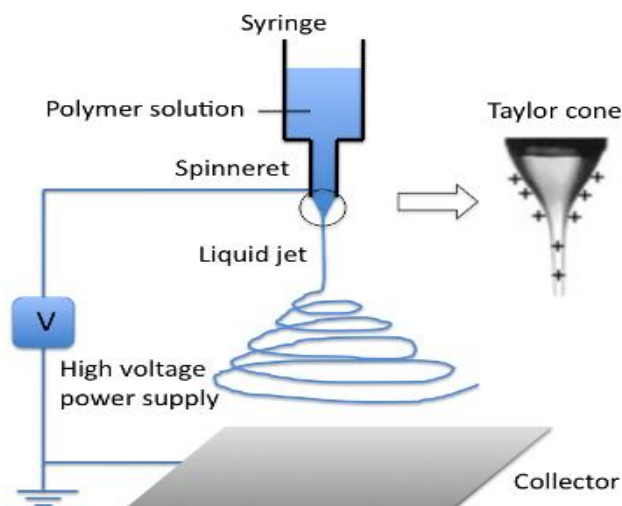
nanovláken/polymlečná kyselina (PLA), kde jsou uhlíková vlákna náhodně dispergována v PLA. Výsledkem přidání 10 hm% vláken je zlepšení tepelné vodivosti kompozitu o 1,2W/mK v porovnání se samostatným PLA. Díky kombinacím těchto fyzikálních a chemických jevů mohou vznikat nové, unikátní (nano/mikro) vlákenné kompozity [14].

1. Technologie výroby nano/mikro vláken

Známe-li tedy cílový problém, který chceme řešit (biodegradibilita, mechanické a povrchové vlastnosti atd.), průzkum vlastností polymerů, nebo aditiv je vždy primární. Aby ovšem takový materiál pro specifickou aplikaci mohl být vyroben, je nutné zvolit správnou technologii výroby, kterých je v dnešní době mnoho [15]. Mezi nejvýznamnější patří:

1.1. Electrospinning

Elektrostatické zvlákňování je způsob přípravy ultra jemných vláken z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny pomocí elektrostatických a kapilárních sil. Touto metodou bylo již zvlákňováno zhruba 100 druhů polymerů, jak přírodních, tak i syntetických. V procesu elektrostatického zvlákňování je využito vysokého napětí k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku nebo taveniny. Zdroj vysokého napětí je spojen přímo s polymerním roztokem a protielektroda nazývaná kolektor je uzemněna.



Obr. 1.1. - Schématické zobrazení electrospinningu [16].

Je to nejvyžívanější výrobní postup pro masovou výrobu nanovláken z různých druhů polymerů. Produktem je izotropní nanovláknenná vrstva. Použitím speciálních zemnicích kolektorů lze orientaci vláken značně ovlivnit. Průměr vyrobených vláken se pohybuje v přibližném rozsahu 100 (v extrémech až 30) - 1000 nm. Tento proces lze dále v závislosti na použitém proudu rozdělit na AC (střídavý) a DC (stejnoseměrný) spinning. [17].

1.2. Force spinning

Někdy také uváděný jako centrifugal spinning. V české literatuře je mu nazýváno odstředivé zvlákňování. Force spinning je založen na principu dloužení vláken pomocí odstředivých sil rotoru. Vyrobena nano vlákna, s průměry vláken od 300 do 700 nm, jsou poté zachycena kolektorem, ze kterého se poté sejmou. Touto metodou lze vyrobit relativně orientovanou (anizotropní) strukturu [18]. V závislosti na principu dávkování se rozlišuje na dva hlavní typy a to jehlové (tryskové) a bezjehlové [19].

1.3 Meltblown

Meltblown je technologie s vysokou produktivitou. Netkaná textilie je vyrobena dloužením vláken z taveniny pomocí proudu vzduchu a ukládáním vláken na porézní kolektor (pás, buben). Typickým výstupem jsou mikroválka o průměru 2-4 mikrony, lze však vyrobit i textilie z mnohem jemnějších vláken cca 0,1 mikronu [20].

1.4. Fázová seperace

Časově náročný princip založen na rozpouštění, srážení a extrakci, kde se využívá různých rozpouštědel, mražení a sušení. Výsledkem je pórovitá pěna o nanorozměrech [21].

1.5 Drawing

Vedle uvedených metod, lze použít pro výrobu vláken i metodu drawing. V literatuře se často pojem drawing objevuje v souvislosti s dloužením vláken. Ovšem v případě výroby vláken metodou tažení, drawing spíše vystihuje jednu část výrobního procesu. Tento postup je založený na mechanickém vytahování a dloužení jednotlivých vláken z polymerních roztoků, nebo tavenin. *Předností této metody je možnost přesné výroby jednotlivých vláken, či přesných struktur* [21], což z ní dělá jednu z „nejjednodušších“ a nejvýznamnějších metod.

2. Základy drawingu

Již v padesátých a šedesátých letech se největší firmy společně s předními vědci začali zajímat o teoretickou problematiku tvorby (formování) syntetických vláken – „Know why“. Nicméně i přes ohromnou snahu se tato problematika zcela jistě fyzikálně doposud neobjasnila [22,23].

První funkční teorie zvláknitelnosti byly popsány na základě zvláknování z taveniny. Došlo zde k více systematickému a teoretickému opodstatnění, jako například: využití prostupu tepla [24-27], kinematiky a dynamiky deformací [28-30], molekulové orientace v závislosti na zvláknování aj. Všechny tyto děje byly následně i experimentálně ověřeny. Právě tímto spojením teorie s experimenty vznikly rovnice, které již vše matematicky popisovaly [30-36].

Vzápětí na to přišel na řadu Dry-spinning. Tento proces je více komplexní kvůli fázovému přechodu – výparu rozpouštědla při zvláknování. První teoretické poznatky o tomto ději byly známi ze začátku již zmíněných 50. a 60. let. Bohužel experimentů, které by teorii potvrdzovaly, bylo pramálo, spíše téměř žádné. První pokusy, které se podařily, patřily těmto vědcům - Ohzawa, Nagano, Matsuo. Díky nim byly vytvořeny první fundamentální rovnice pro tuto problematiku, ze kterých dále vychází (z velké části) i metoda drawing [37-39].

Nejvíce složitý a komplexní proces, který lze zkoumat je zvláknování metodou Wet spinning. Zde dochází díky zahřívání a chlazení k fázovému přechodu a následné změně skupenství, které je doprovázeno chemickými reakcemi. Z počátku tyto děje také nebyly jednoznačně objasněny. K vysvětlení došlo až na konci 60. let, kdy byla lépe popsána teorie difuze a kontrolovaného tuhnutí [40-44].

3. Historie drawingu

Charles Vernon Boys byl pravděpodobně tím prvním, kdo se kdy zmínil ve své práci o tažení vláken. V roce 1887 při zkoumání elektrostatického zvláknování zjistil, že pokud se jeho zkoumaná kapalina dostane k hraně „talíře“, který je připojen k zdroji elektrického napětí, tak z ní je schopný vytáhnout několik vláken. Vyzkoušel hned několik materiálů. Byly to taveniny: šelaku (živice), včelího vosku, pečatního vosku, gutaperči aj. Vlákna měla nicméně špatné mechanické vlastnosti. Nakonec zvolil úplně jiný materiál (křemenné sklo) a jiný postup. Připevnil fragment roztaveného křemene

k šípce z kuše a vystřelil. Výsledné vlákno mělo délku cca 27 metrů a předpokládaný průměr asi 254nm [45].

V roce 1998 se objevují další zmínky o tažení individuálních nanovláken. Autoři popsali technologii ručního tažení vláken z kapky polymerního roztoku pomocí mikropipety a podařilo se jim vytvořit vlákna o průměrech v řádu nanometrů. Na zvlákňování byl použit vodný roztok o složení 0,01 hm% kyseliny chlorozlatité, který byl uveden k varu. Poté byl přidán citronan sodný. Sami autoři tvrdí, že tento proces je svým způsobem dosti podobný suchému zvlákňování (Dry-spinningu). Vědci dále zjišťovali, které další parametry ovlivňují zvlákňovitost roztoků polymerů a co se stane s vlákny, u nichž dojde k překřížení [21,46].

Po přelomu milénia se metoda drawing začala objevovat častěji. Docházelo k testování různých roztoků polymerů, rozpouštědel a také k možnostem orientace vláken do různých směrů a jejich spojování za účelem vzniku mikro senzorů a nových (nano) optických vláken. V roce 2006 byly provedeny první počítačové simulace zvlákňování a stanoveny první závislosti rychlosti a zrychlení, aby mohla být vyrobena co nejtenčí vlákna, přičemž tento trend setrval do současnosti [47-50].

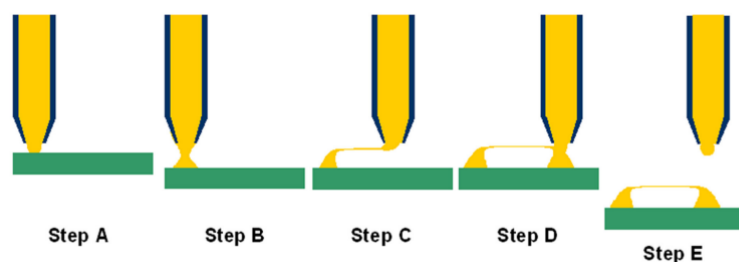
4. Tvorba vláken metodou drawing

Výroba jakýchkoliv vláken musí splňovat určitá pravidla. Ať už se jedná o výrobu příze, elektrostatické zvlákňování, či drawing, všechny výrobní parametry musí být nezávislé na čase – nesmí se v průběhu času měnit. Všechny tyto odchylky z těchto podmínek povedou k nepravdělnostem a k možným chybám. Proto je nutné při každém pokusu, testování, výrobě, zajistit jednotné podmínky (zajištění stejné vzdušné vlhkosti, stejný výrobní postup) [51,52].

4.1. Výrobní postup

Tento proces zahrnuje tyto základní operace:

- Příprava a namíchání roztoku pro zvlákňování (možno použít i polymerní taveninu).
- Zvlákňování
- Stabilizace – dochází k vypaření rozpouštědla, či úplnému ochlazení vlákna.
- Ostatní procesy (zakrucování, zušlechťování, další povrchové úpravy).



Obr. 4.1. Schematický postup tvorby vláken metodou drawing [48]

Detailnější popis operace zvlákňování a stabilizace v několika základních krocích [21,46,48]:

- A. Přiblížení jehly k pevnému podkladu. Následuje nadávkování příslušného polymerního materiálu (roztok polymeru, či tavenina).
- B. Jehla se danou rychlostí začne posouvat směrem určité trajektorie.
- C. Z ústí kapiláry se začne odtahovat polymerní materiál. Dále vznikne mezi kapkou a jehlou vlákno o průměru v řádech mikrometrů až nanometrů. Vlákno se vytvoří díky vypařování rozpouštědla z povrchu kapky a dloužením vlákna.
- D. Jehla doputuje do konce dané trajektorie. Nové nadávkování polymeru. (Zbytek kapky plus nově nadávkovaný polymer, který zůstal na mikropipetě, se dotkne pevného podkladu.)
- E. Oddělení jehly od koncového bodu trajektorie. V průběhu času dojde k vypaření veškerého zbytku rozpouštědla. Vlákno je nyní pevné.

Pokud chceme vyrobit více vláken než jen jedno, tak po kroku D následuje krok B, než vyrobíme požadovaný počet vláken, či prostorové uspořádání vůči ostatním vláknům.

Při této technologii musí být použitý polymer s výrazným viskoelastickým chováním, který odolá silným deformacím a zároveň musí být dostatečně soudržný pro udržení napětí při tažení. Tento proces je vždy doprovázen tuhnutím, které přetváří výchozí kapalný materiál do výsledného pevného vlákna. Zvlákňovat lze taveninu, nebo roztok polymeru. Při použití taveniny se tuhnutí docílí ochlazením pod teplotu tání T_m . V případě použití roztoku polymeru dochází v průběhu dlouhícího procesu k postupnému odpařování rozpouštědla z povrchu vlákna směrem ke středu [53]. Jak již bylo zmíněno výše, tyto komplexní procesy, jako je například rychlost dloužení, zrychlení, čas potřebný k dávkování, druh rozpouštědla, dále také molekulová hmotnost a polymer (každý má

jiné vlastnosti), zásadně ovlivňují finální morfologii vlákna (průřez, průměr, délka, pórovitost) [21,48,52,54].

4.1.1. Vliv použitého polymerního materiálu

Výběr správného polymeru je klíčový. Ne každý materiál může být použit pro tvorbu jednotlivých orientovaných vláken. Tato problematika byla již částečně řešena a charakterizována v práci od Bajákové a kolektivu z roku 2011 [50]. v práci od Bajákové a kolektivu z roku 2011 [50].

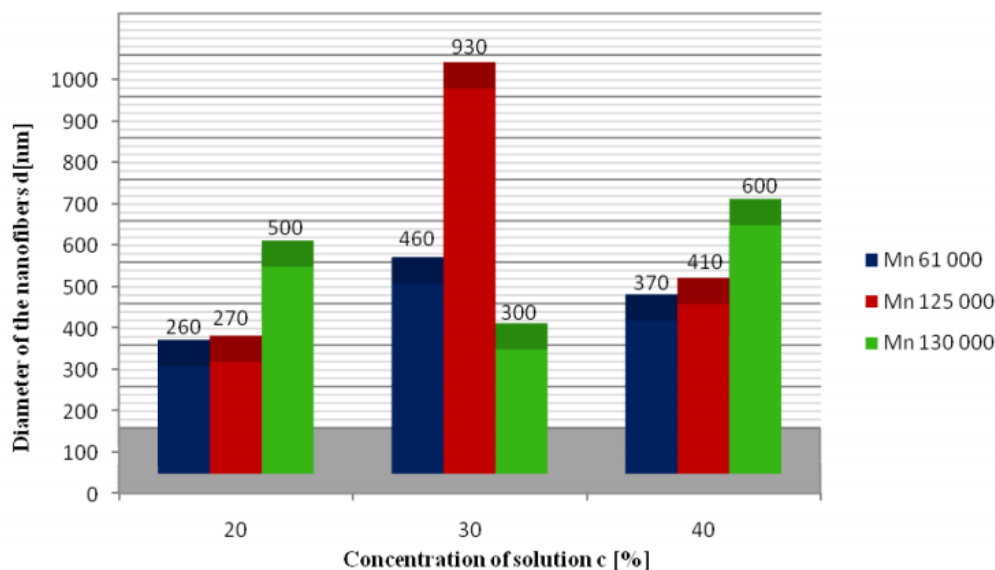
Použitý polymer	Průměr vláken ± odchylka v [nm]
Polycaprolacton (PCL)	270±30
Polyvinylalcohol (PVA)	200±40
Blend kyseliny Hyauluronové (HA) a rybí želatiny (FG)	470±70
Polyethylene oxide (PEO)	530±60
Polyvinyl butyral (PVB)	600±90
Polymethylmethacrylate (PMMA)	560±40

Tab. č. 4.1.1. Zvlákněné polymery metodou drawing a průměry vláken

Tabulka č. 4.1.1. ukazuje hodnoty průměrů jednotlivých vláken, které byly vyrobeny metodou drawing, za použití různých materiálů. Ze všech těchto výše uvedených materiálů bylo možné vytvořit vlákna o průměru menší než jeden mikron. [50].

4.1.2. Vliv koncentrace a molekulové hmotnosti polymeru

Molekulová hmotnost je v případě výroby vláken velmi důležitá. V testování bylo již dříve zjištěno, že se vzrůstající molekulovou hmotností roste průměr vytvořeného vlákna exponenciálně. Ovšem nemusí tomu tak být vždy (může dojít i ke skokovému nárůstu). Koncentrace v tomto případě hraje také významnou roli [50].

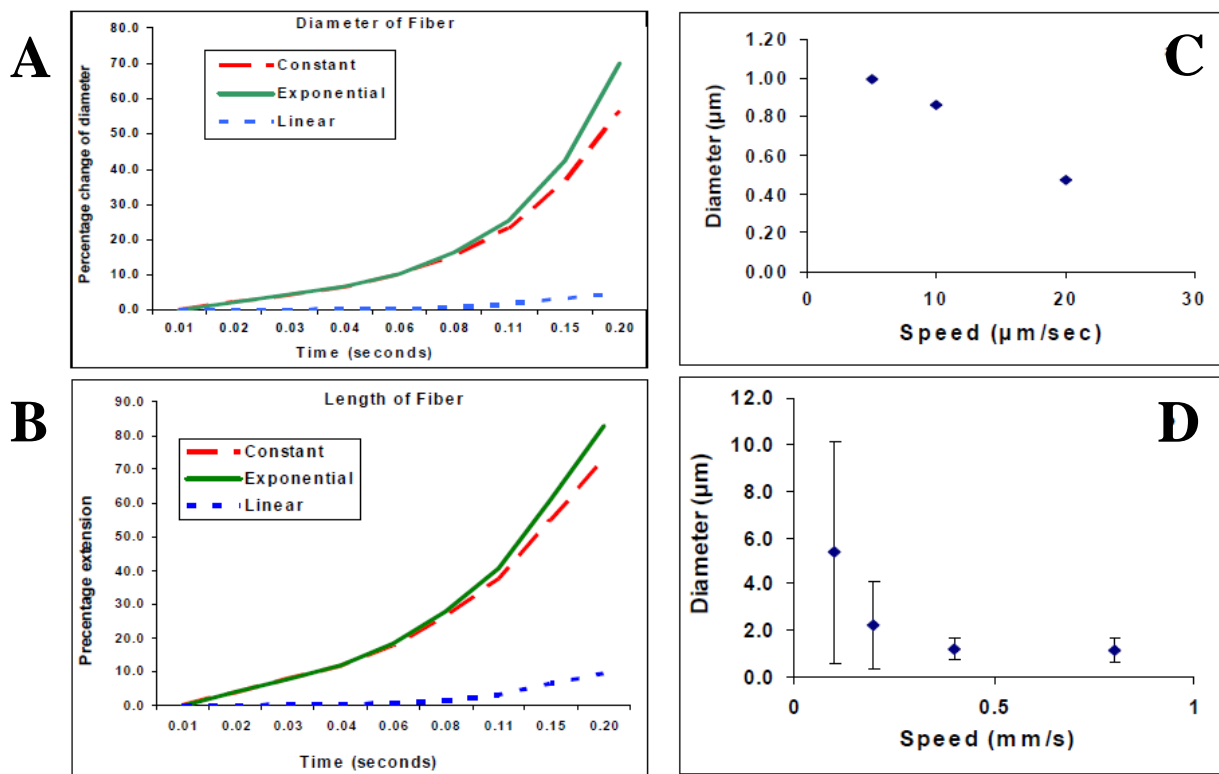


Obr. 4.1.2. Graficky znázorněná závislost molekulové hmotnosti PVA na průměr vláken při koncentracích 20,30 a 40hm.%[50].

Bylo ale také popsáno, že např. u polyesterů v případě snižování molekulové hmotnosti dojde také k rapidnímu poklesu pevnosti vlákna z důvodu menšího podílu krystalické fáze vůči fázi amorfní, která převládá [48].

4.1.3. Vliv rychlosti a zrychlení na průměr a délku vláken

První teoretické výpočty a pokusy, které popisovaly vliv rychlosti, byly provedeny v roce 2006. V těchto pokusech byl použit roztok polymeru o koncentraci 9hm.% PMMA (M_w 950 000 g/mol), rozpuštěn v chlorbenzenu. Dosavadní „novinkou“ bylo použití špičky z mikropipety, díky čemuž se polymer dávkoval v přesném množství. Zjistilo se, že se zvyšující se rychlostí posunu dloužícího aparátu (v daném případě hrot AFM mikroskopu) lze vyrobit vlákna delší a zároveň s menšími průměry vláken. Další zjištěnou vlastností je snižování rozptylu, variability vláken vyrobených většími rychlostmi [47].

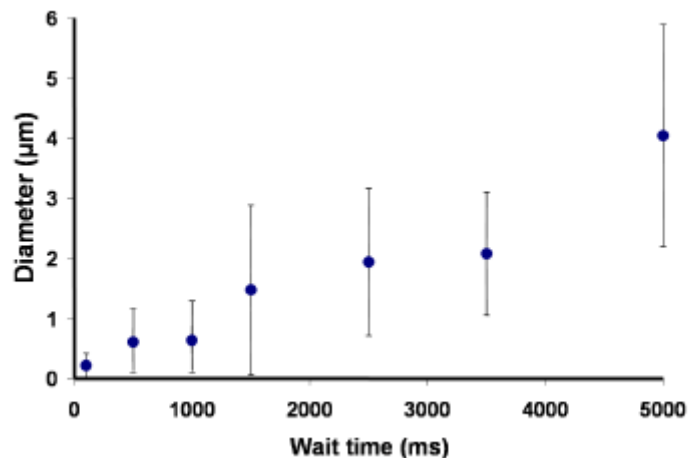


Obr. 4.1.3. Grafické znázornění parametrů ovlivňující zvlákňování

Obr. 4.1.3. Ukazuje výsledky simulací a experimentů - závislosti průměru a délky na rychlosti. A) Teoretická simulace procentuální změny průměru vláken. B) Výsledek experimentu - procentuální prodloužení vláken. V další simulaci C) Závislost průměru na rychlosti tažení, nicméně není zahrnut faktor výparu rozpouštědla, což se i projevilo v experimentálním výsledku D) Průměr vytvořených vláken v závislosti na rychlosti tažení, kde se u velmi malých rychlostí tažení vytvořil na povrchu vlákna suchý povlak (skin efekt), který zamezil dalšímu zúžení, dloužení vlákna [47].

4.1.4. Vliv průměru vlákna dle pauzy po nadávkování

Dalším z klíčovým faktorem, který ovlivňuje výsledný průměr taženého vlákna, je čekací doba po nadávkování kapky polymeru, než špička mikropipety vykoná pohyb z bodu A do bodu B. V pokusu zabývající se touto problematikou byl použit polymerní roztok polystyrenu (PS) o koncentraci 10hm% a Mw 900 000 g/mol, který byl rozpuštěn v xylenu. [48].



Obr. 4.1.4. Graf závislosti čekání po nadávkování na průměr vláken

Obr. Č. 4.1.4. Nám znázorňuje časovou závislost čekání po nadávkování polymeru na výsledný průměr vytvořeného PS vlákna. Čím delší bude čas, který stráví kapka v klidové poloze, tím více času bude mít rozpouštědlo k výparu. Tím pádem se s přibývajícím časem mění viskozita dané kapky, která vede k větším průměrům vytvořených vláken [48].

5. Úvod do polymerů

Polymery jsou přírodní, nebo syntetické látky, v jejichž veliké molekule (makromolekule) se jako článek v řetězu mnohonásobně opakuje základní monomerní jednotka. Představují tedy chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek. Syntetické polymery vyvinuté v první polovině 20. století umožnily rozvoj výroby syntetických vláken. Vývoj jde stále kupředu a díky tomu i dnes vznikají nové polymery pro každodenní potřebu, či speciální aplikace [55].

Anorganické		Organické		
Přírodní	Syntetické	Anorganické/ Organické	Přírodní	Syntetické
Jíly	Vláknité sklo	Siloxany	Bílkoviny	Polyethylen
Cement	Polynitridbóru	Polyfosfazeny	Nukleové kyseliny	Polystyren
Hrnčířská hlína	Polynitridsíry	Polysilany	Ligniny	Nylon
Písek	Karbidy		Polysacharidy	Polyestery
Zircon	křemíku		Melaniny	Polyuretany
Achát			Polyisopreny	Polyvinylchloride
Slída				Polykarbonáty

Azbest Křemen Keramika				Polypropylen Polyvinylalkohol
------------------------------	--	--	--	----------------------------------

Tab. 5. Tabulka rozdělení polymerů [56].

Možných oblastí, kde se dá využít polymerní materiál, je nespočetně mnoho. Z důvodu orientace této práce na charakteristiku materiálu, který může být použit v tkáňovém inženýrství, bude dál zmíněn jen tento směr použití.

5.1. Využití polymerů v tkáňovém inženýrství

Vědní obor s názvem Tkáňové inženýrství vznikl v roce 1988 a byl definován jako aplikace principů, metod inženýrství a přírodních věd. Cílem oboru je porozumění, mezi strukturou a funkcí zdravých a poškozených tkání savců. Tento obor se dále zabývá vývojem biologických náhrad – tzv. scaffoldů (z anglického překladu jako „lešení“), díky kterým lze urychlit regeneraci, obnovení poškozené tkáně, nebo vylepšení stávajících funkcí. Slovo scaffold vyjadřuje v tkáňovém inženýrství tzv. podpůrnou konstrukci pro růst buněk a celých tkání. V dnešní době je tomuto oboru věnována velká pozornost [11,57].

Polymery lze dělit podle mnoha faktorů využití, použití, vlastností. Jedna charakteristika materiálu se týká biodegradability. Jinými slovy, požadavku na materiál, aby degradoval uvnitř lidského těla, ale ne dříve než jsou buňky schopny vytvořit tkáň za podpory scaffoldu. Druhým pojmem je cytocompatibilita. To znamená, že materiál není a nesmí být cytotoxický a jeho přítomnost v organismu nesmí negativně ovlivňovat buňky. Tyto dvě charakteristiky spolu úzce souvisí [11,57].

Materiál	Vstřebatelný	Nevstřebatelný
Přírodní	Catgut	Hedvábí Len
Syntetický	Polydioxanon Kopolymery glykolid-laktidu a trimetylen karbonátu Polyglykol (PGA) Polymléčna kyselina (PLA) Polykaprolakton (PCL)	Polypropylen Polyestery Polyamidy

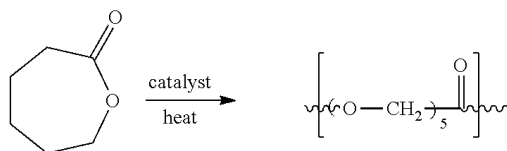
Tab. 5.1. Příklad materiálů pro použití jako lékařské šicí nitě [57].

5.2. Degradabilní polyestery vhodné pro medicínské účely

Do této skupiny patří materiály jako např.: polyhydroxybutyrát (PHB), polymléčná kyselina (PLA), polykaprolakton (PCL), nebo kopolymer Poly(lactide-co- ϵ -kaprolakton) (PLCL). Tato práce se zaměřuje na zvláknování PCL a PLCL, tudíž budou zmíněny pouze tyto dva degradabilní polyestery [58].

5.2.1. Polykaprolakton

Polykaprolakton (PCL) je biologicky degradovatelný semikrystalický polyester s nízkou teplotou tání (T_m : 58~60 °C) i nízkou teplotu skelného přechodu T_g : -72 °C, který se typicky připravuje katalytickou polymerizací s otevřením kruhu (ROP, ring-opening polymerization) - kaprolaktonu (-CL).



Obr. 5.2.1 Schéma syntézy Polykaprolaktonu z ϵ -kaprolaktonu [59].

I když není produktem syntetických zdrojů, je plně biodegradovatelný. Užívá se jako měkká matrice nebo pro potahování konvenčních polyesterových vláken (navrhl Leininger a Bigg, 1986). PCL je využíván zejména při výrobě v termoplastických polyuretanech jako polymer vhodný pro povrchové úpravy (odolává dobře vodě, olejům). Dále slouží pro výrobu chirurgických nití, vláken a kompostovatelných obalů. Nízká teplota tání z polykaprolaktonu činí sloučeninu s obrovským potenciálem v oblasti obalové techniky. Například směs PCL se škrobem se používá k výrobě rychle se rozkládajících odpadkových pytlů. PCL se rozkládá hydrolýzou esterové vazby i při fyziologických podmínkách, proto je možné tento polymer využít mimo jiné i v implantační technice. V některých zemích už bylo použití PCL schváleno pro medicínské účely. Tento polymer může být využit jako nosič léčiv, jako materiál pro vnitřní šití nebo jako materiál pro implantáty (výroby scaffoldů) [11,58,60-63].

5.2.2. Poly(lactide-co- ϵ -caprolactone)

Zkráceně PLCL. Vzniká polymerizací poly(L-lactide) (PLLA) s ϵ -kaprolaktonem (PCL) za vzniku kopolymeru PLCL. Připravuje se nejčastěji, stejně jako PCL, katalytickou polymerizací s otevřením kruhu při teplotě od 120 do 150°C. Díky PLLA získává výsledný materiál lepší mechanické vlastnosti, tvarovou paměť, rychleji

degraduje. To lze například využít pro rychlejší postupné uvolňování léčiv/a. (pokud je na tuto aplikaci využít)[64,65].

Kopolymer může být vyroben v různých poměrech obou monomerů. Nejčastěji o těchto hodnotách: 90 PLLA/10 PCL; 80/20; 75/25. Poměr se odvíjí od typu použitého katalyzátoru. Katalyzátor má zároveň vliv na tepelnou odolnost materiálu. Poměr monomerů také ovlivňuje mechanické vlastnosti [64-67].

6. Mechanické vlastnosti

Každý textilní materiál (vyrobený z polymeru) v jakékoliv podobě, má své základní, mechanické vlastnosti a podle nich je nutné přizpůsobit konečné použití. Z tohoto důvodu se o materiálech získávají tyto charakteristiky: pevnost, tažnost, práce do přetrhu, či různé druhy modulů atd., které nám blíže charakterizují vyrobený materiál [68,69].

6.1. Pevnost

Síla je základní, fyzikální vektorovou veličinou, která se označuje písmenem F^{\rightarrow} a její základní jednotkou je Newton [N]. Pokud vektor síly směřuje mimo náš testovaný objekt, nazýváme tento děj tahovou silou. Směřuje-li síla do směru opačného, jedná se o (směr ke středu) kompresi [68,69].

Každý vlákenný materiál má svou určitou velikost normálové tahové síly, které dokáže určitou dobu odolávat. Tuto hodnotu známe jako pevnost F_{max} [N_{max}] [68,69].

Pokud vztáhneme sílu F^{\rightarrow} na plochu s [mm²], nazýváme veličinu napětí [N/mm²=MPa]. V textilním odvětví se ale spíše užívá napětí vztažené k jemnosti vláken t [tex] – specifické napětí [N/tex]. [69] Využívá se při porovnávání pevností z různých materiálů a je definováno takto:

$$\sigma = \frac{F^{\rightarrow}}{t}$$

Vzorec 6.1. specifického napětí. Převzato z [69].

6.2. Tažnost

Jinými slovy deformace zatěžovaného vlákna, která je způsobena tahovou silou. Základní jednotkou je milimetr [mm]. Dochází zde k přírůstku délky vzorku Δl (prodloužení) z jeho počáteční (upínací) délky l [68,69]. Tažnost je tedy definována takto:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

Vzorec 6.2 tažnosti. Převzato z [69].

6.3 Modul

Jedná se o sklon určité lineární oblasti tahové křivky a označován písmenem E . Jednotky závisí na jednotkách parametrů na x a y ose tahové křivky, ale základní jednotkou je Pascal [$\text{Pa}=\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]. Existuje několik modulů, které je možné, na tahové křivce nalézt. V této práci bude ovšem zmíněn jen jeden z nich [68,69].

6.4 Yongův modul

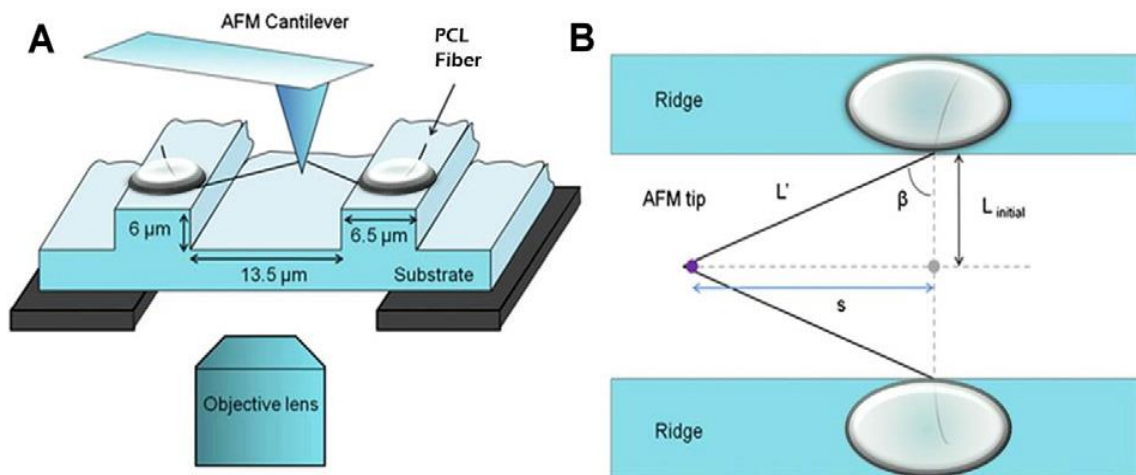
Též znám jako počáteční modul, je měřítkem tuhosti materiálu. Jinými slovy se jedná o odpor vůči prodloužení materiálu. Čím vyšší modul materiálu, tím méně je protažitelný daný materiál danou silou. Získá se pomocí sklonu přímky, pomocí metody nejmenších čtverců v nejstrmější lineární oblasti tahové křivky (obvykle z počátku tahové křivky). Rovnice popisuje poměr specifického napětí a prodloužení. Výsledný modul se udává v $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}\cdot\text{tex}^{-1}$ [68,69].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Vzorec 6.4. Yongova modulu. Převzato z [69].

7. Experimentální metody mechanického testování vláken

Mechanické testování jednotlivých nanovláken je velmi komplikované. Důvodem je, že vlákna jsou často extrémně jemná a i velké množství senzorů, strojů nedovolí tyto malé přírůstky sil potřebných k přetrhu zaznamenávat. Tento aktuální problém byl řešen v práci [70], kde byl navržen postup testování PCL vláken z elektrostatické zvlákňování pomocí hrotu mikroskopu atomárních sil (AFM).



Obr. 7. Schéma testování jednotlivých PCL vláken [70].

A - Vláknem je upevněno pomocí speciálního lepidla, aby nedošlo k posunu během testování. Následuje testování tím, že hrot AFM mikroskopu se začne konstantní rychlostí posouvat v kolmém směru k vláknem. Poté dochází k prodloužení materiálu až do přetrhu. Současne v celém testování zaznamenává hrot přírůstky sil. Tento proces je zespodu sledován pomocí optického mikroskopu, který celé testování invertně zaznamenává. B – Zde je uvedena idea výpočtu tažnosti materiálu. Z počátku je zaznamenána délka testovaného vlákna $L_{initial}$. Tato hodnota je poté podělena napůl – v tomto místě dochází k natahování pomocí hrotu. V momentě přetrhu se zaznamená dráha s , kterou hrot urazil a je změřen úhel β . Poté se výsledná polovina protažení L' dopočítá pomocí Pythagorovi věty. Po další úpravách (vynásobení dvěma) nám vyjde hodnota přírůstku délky Δl [70].

8. Faktory ovlivňující mechanické testování

8.1 Materiál

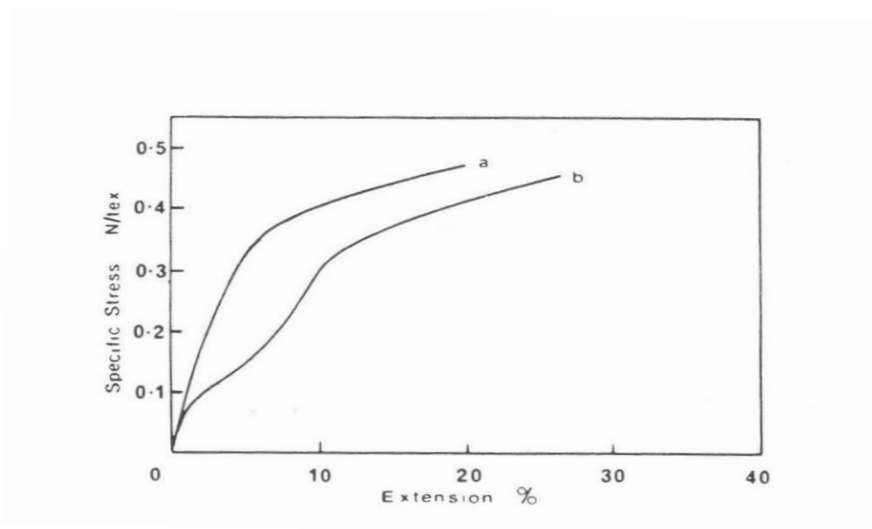
Vlastnosti a chování vláken závisí na jeho vnitřním uspořádání molekul, ze kterých jsou vytvořena. Ty se budou lišit v závislosti jak na materiálu, tak v porovnání s ostatními vlákny téhož testovaného materiálu [68].

8.2 Délka vzorku

U materiálu s velkou délkou je větší pravděpodobnost výskytu slabých míst, než u materiálu, který je krátký. Z tohoto důvodu je vhodnější testovat kratší vlákna, než vlákna dlouhá, aby bylo zamezeno této chybě. Mohlo by totiž z testování vyplynout, že vlákna delší jsou méně pevná, než vlákna krátká. V případě testování svazku je nutné brát v potaz odlišnost jednotlivých vláken. Ne každé vlákno zvládne odolat stejným deformacím [68].

8.3. Teplota a vlhkost

Většina vláken se stává, se zvyšující se vlhkostí, více tažná. Naproti tomu moduly klesají a prodloužení v bodě přetrhu roste. Toto „pravidlo“ ovšem neplatí u bavlny a dalších přírodních vláken na bázi celulózy. U syntetických vláken, která téměř vůbec neabsorbují vodu, by se očekávalo, že mechanické vlastnosti nebudou nijak vlhkostí ovlivněny. Zajímavostí ovšem je, že opak je pravdou [68].



Obr. 8.3. nám ukazuje graf popisující závislost mechanických vlastností polyesterových vláken na vzdušné vlhkosti, kde křivka A znázorňuje materiál nijak neošetřený a materiál B, který byl namočen ve vodě o teplotě 95°C [68].

8.4. Faktory ovlivňující mechanické vlastnosti při výrobě

U vláknenných struktur existuje pár základních požadavků, díky kterým dokážeme zajistit kontinuálnost výroby (délku) a pevnost po celé délce vlákna. (vzhledem k jemnosti vláken, zde pevnost v ohybu nehraje podstatnou roli)

U lineárních polymerních vláken, které se používají v textilním průmyslu, jsou dlouhé řetězce molekul právě tím, kdo zajišťuje tuto kontinuálnost. V tomto případě je vhodné si celou situaci představit ve zvětšeném měřítku na příkladu výroby textilní příze. [68,69]. Tento příklad lze uvést u bavlny. Celkové množství staplových vláken uvnitř jednoho květu se skládá z velkého spektra dlouhých jemných vláken, které jsou náhodně uspořádány a vzájemně promotány, stejně tak tomu je u molekul v gumě. Za předpokladu, že chceme tato vlákna zpracovat do pramene, či příze, musíme vlákna vůči sobě uspořádat pokud možno co nejvíce paralelně a poté jim udělit zákrut. Ten povede k boční kompresi

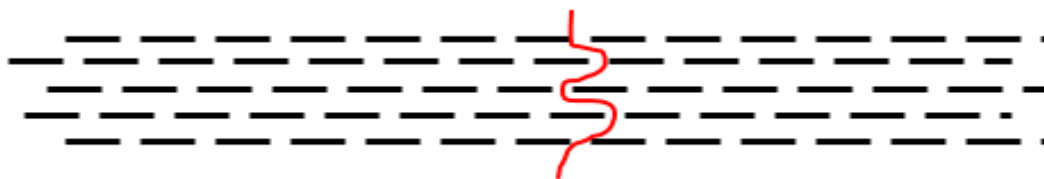
uvnitř příze, což způsobí třecí síly, díky nimž budou vlákna držet pospolu. Zákrut nicméně nesmí být příliš vysoký, aby „nesvazoval“ vlákna příliš k sobě. Došlo by tím ke zničení flexibility a porozity [68].

Z tohoto faktu je zřejmá analogie, ze které plynnou základní požadavky na formování a tvorbu polymerních vláken [68]:

- Dlouhé řetězce molekul – pokud budou molekuly, nebo vlákna moc krátká, nebude zde dosaženo vysoké pevnosti.
- Co nejvíce paralelní uspořádání molekul
- Tření - aby došlo k soudržnosti molekul a mohla vzniknout kohezní struktura
- Určitá míra volnosti molekulárního pohybu. Díky ní bude mít svazek, nebo příze určitou možnost prodloužení (tažnosti) a také prostor pro případnou absorpci vlhkosti, či jiných chemických prostředků (zušlechťování)



Obr. 8.4.1 Převzato od [68]. Vliv dlouhých vláken (molekul) na pevnost – Dlouhá vlákna ukazující kohezi.

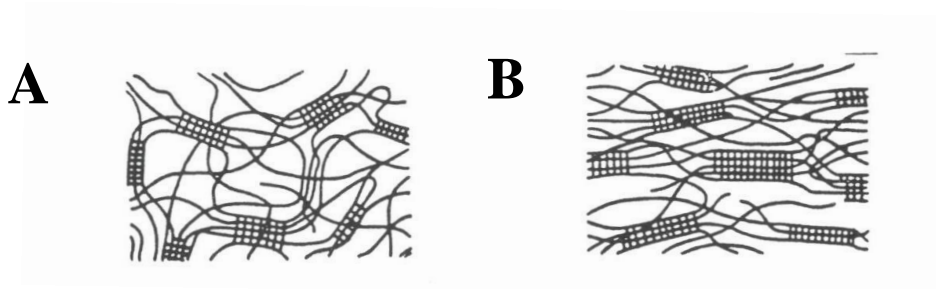


Obr. 8.4.2. Převzato od [68]. Vliv krátkých vláken (molekul) na pevnost – Krátká vlákna ukazující možnost lehkého přetrhu.

Třecí síly ve svislém směru (síla působící z boku na vlákno) plní zároveň druhotnou funkci. Tou je udržování orientace molekul. Bez ní by se příze, či svazek vláken navrátil do klidového stavu s co nejmenším prostorovým uspořádáním z důvodu zachování energie. Požadavky na formování vlákna (výše uvedené) jsou dostačující u běžných textilních vláken. Nicméně se zde může objevit odlišnost v případě zpracování speciálních vláken. Například: v případě vysokomodulových anorganických vláken je kontinuita docílena jinou cestou, nebo u elastomerů, kde není orientace vyžadována [68].

8.5. Tvorba dlouhých řetězců

Orientace a uspořádání molekul uvnitř vláken může být do značné míry ovlivněno již během výroby, či bezprostředně poté. Příkladem je protlačení polymeru zvláknovací tryskou (jehlou), po kterém následuje dlužení [68,69]. Tento základní princip je dosti podobný výrobě vláken metodou tažení – Drawing.



Obr. 8.5. Převzato od [68]. A - znázorněna neuspořádaná struktura krystalického polymeru. B - znázorněna uspořádaná struktura krystalického polymeru.

III. Experimentální část

9. Použité materiály:

Ethanol	Penta
Chloroform (CHCl ₃)	Penta
PCL (M _n =80 000)	Sigma – Aldrich
PLCL (70 L-lactide/30 Caprolactone)	Purasorb

9.1. Přístroje a programy:

Zlatička	Quorum Q150 ES (Quorum)
Elektronový mikroskop	Vega 3 SB – Easy Probe (Tescan)
Software na měření vláken	NIS Elements AR
Viskozimetr	Haake roto visco 1 (Thermo scientific) rotory C35/1 Ti, DG43 Ti
Mikromanipulátor II	FS TUL
Software pro zpracování dat	Statistika 12 (Statsoft)
Měření povrchového napětí	Pocket Dyne (Krüs)
Testování mechanických vlastností	Lab Test 2.010 (Labor Tech) – hlava 1N
Software pro tvorbu grafů, tabulek	Microsoft Office Excel 2015

10. Postupy

10.1. Příprava roztoku polymeru

Pro testování byly použity polymery PCL a PLCL, které byly rozpuštěny ve 100% chloroformu. Takto připravený roztok se míchal 8-12 hodin (do úplného rozpuštění polymeru).

10. 2. Měření viskozity

Tato charakteristika byla změřena u roztoků PCL pomocí přístroje Haake roto visco 1. U velmi nízkých viskozit musel být pro měření použit adaptér DG41 Ti (válec/válec). Připravený polymer byl opatrně nalit do spodního, statického válce pomocí stříkačky a bylo zahájeno měření, které trvalo 1 minutu. Hladina byla vždy přesně

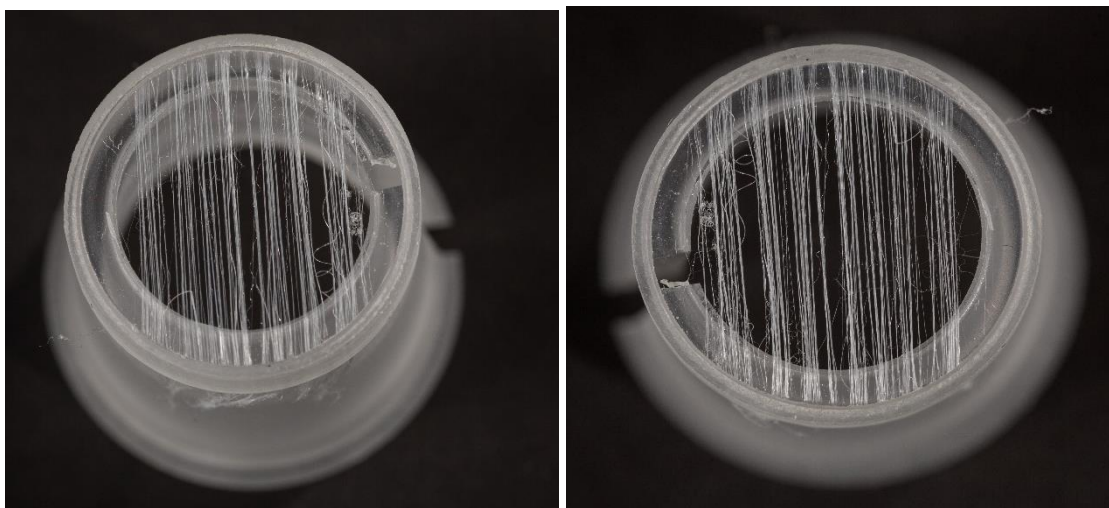
s rýskou. Poté co byla změřena viskozita, byly válce rozebrány, vyčištěny pomocí ethanolu a znovu složeny. Tento proces byl opakován do té doby, než přístroj vyhodnotil alespoň tři křivky, které byly svým průběhem téměř totožné. U ostatních koncentrací byl použit adaptér C35/1 Ti (kužel/deska). Zde došlo k nadávkování polymerní kapky pomocí stříkačky na desku. Poté byl na kužel nasazen plastový kryt, aby se zamezilo nadměrnému výparu rozpouštědla a bylo zahájeno měření. I zde trvalo měření pro každou koncentraci 1 minutu. Po skončení měření byly plochy vždy očištěny ethanolem. Měření byla prováděna do té doby, než přístroj vyhodnotil alespoň tři křivky s podobným průběhem.

10.3. Měření povrchového napětí

Byla připravena série roztoků PCL. Na testování byl použit přístroj Pocket dyne a pro každou koncentraci byla použita nová plastová tyčinka, aby nedošlo k chybám při měření. Roztoky byly do poslední chvíle na magnetickém míchadle. Vždy byl jeden roztok sundán z magnetického míchadla, poté bylo otevřeno víčko vialky a do vialky byl vsunut senzor přístroje, který měřil povrchové napětí. Z měření bylo zaznamenáno prvních 10 hodnot, ze kterých se vypočítal aritmetický průměr. Tím vznikla výsledná hodnota měření. Takto se proces opakoval u všech dalších koncentrací.

10.4. Výroba vláken metodou drawing

Pro výrobu byl použit stroj mikromanipulátor II (MMP II), který se ovládá pomocí počítačového programu. Na plochu pod pojízdné rameno se položí čtvercový hliníkový plech, na který se položí sololitová deska o stejných rozměrech s kruhovými otvory. Do nich se u krajů a uprostřed desky vsadí držáky o tvaru komolých kuželů z polycarbonátu (Obr. 10.4.). V ovládacím PC je možné nastavit parametry stroje jako např.: rychlost, zrychlení, vzdálenost posuvu ramene s jehlou, počet vláken na centimetr. Píst stříkačky je napojen na dávkovací pumpu, na které lze ovládat dobu a tlak dávkování. Pumpa je napojena na kompresor. Připravený, rozmíchaný, homogenní polymerní roztok se nalije do stříkačky. Po tomto kroku je nutné seřízení tlaku [*bar*] a časové délky dávkování pumpy [*s*] (začínat od nejnižších hodnot). Dávkovat lze manuálně pomocí ručního spínače, či pomocí automatického dávkování (nastaveno v ovládacím PC).



Obr. 10.4. Orientovaná vlákna připevněna na držácích

10.5. Příprava vzorků k focení na SEM

Připravené vzorky na komolých kuželech byly připevněny na terčíky pomocí oboustranné lepicí pásky. Následovalo opatrné uvolnění O kroužku a sejmutí kuželu. Terčíky byly postupně umístěny do zlatičky Quorum, kde na ně bylo nanášeno 7 nm zlata. Terčíky byly poté postupně foceny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (Vega Tescan). Veškeré fotky pro měření průměru vláken byly foceny se stejným zvětšením (1000x).

10.6. Měření průměrů vláken

Průměry vláken byly měřeny pomocí programu NIS Elements AR. Po synchronizaci měřítka mohlo dojít k samotnému měření. Měření bylo prováděno pokud možno v jedné linii „řezu“ snímku. Vlákna, která byla zjevně slepena, překryta, nebo lokálně rozostřena nebyla měřena. Snahou bylo z každé sady snímků naměřit soubor dat o velikosti alespoň 100 průměrů vláken.

10.7. Mechanické testování

Testování bylo provedeno na stroji Lab Test 2.010 (Labor Tech), na kterém byla přidělena 1N hlava. Zde byla otestována vlákna z PCL a PLCL. Pro každý materiál bylo provedeno alespoň 40 měření. Zkouška běžela vždy až do přetrhu celého svazku. Upínací délka a rychlost posuvu čelistí se řídila normou pro zjišťování pevnosti a tažnosti jednotlivých vláken při přetrhu – ČSN EN ISO 5079.

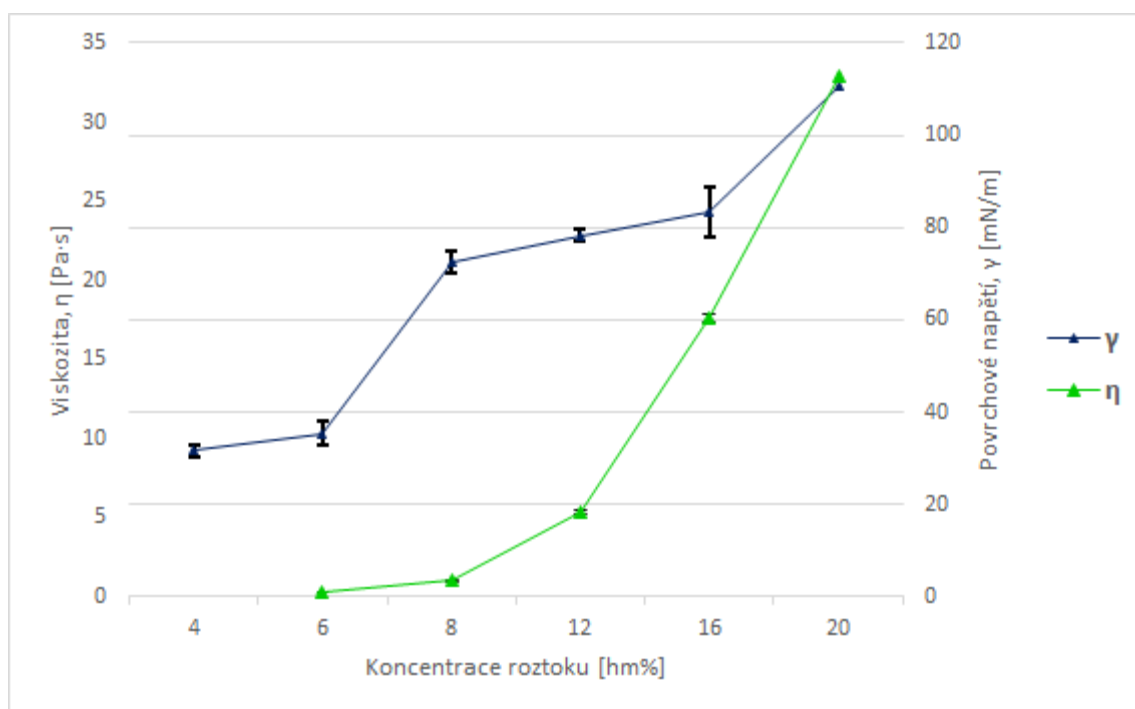
Vrchní čelisti stroje byly vždy sundány ze stroje a pomocí pinzety byl svazek vložen a upevněn do čelistí. Poté bylo ve vzdálenosti cca 3 cm od čelistí na svazek

přípevněno předpětí. Následovalo přestřížení svazku těsně za předpětím a přípevnění vrchních čelistí zpět do trhačícího přístroje. Postup završilo otevření spodních čelistí, opatrné nasunutí svazku do čelistí a jejich zavření. Poté byly hodnoty senzorů vynulovány a bylo možné zahájit zkoušku.

IV. Výsledky a diskuse

11. Měření povrchového napětí a viskozity

Zde se testovala celá koncentrační řada: 4,6,8,12,16,20 hm% PCL. Kvůli velmi nízké viskozitě musel být pro koncentraci 4hm% použit adaptér DG41 Ti (válec/válec).



Graf 11.1: Viskozita a povrchová napětí roztoků PCL

Testování bylo provedeno podle protokolu (číslo viskozity a PN). Z výsledků je viditelné, že povrchové napětí roste v celém svém průběhu. Viskozita má v celém průběhu exponenciální charakter, přičemž největší přírůstky začínají od koncentrace 8%. Výsledky v grafu nezahrnují data viskozity 4% roztoku - měření bylo prováděno pomocí jiného rotoru. Grafy všech zkoušek viskozit jsou k dispozici v příloze A.

12. Průběh výroby vláken a vzhled vláken

Pro experimenty byly použity rychlosti v /zrychlení a : 100/100, 500/500, 1000/1000, 2000/2000 a 3000/3000 [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]. Vzdálenost posuvu ramene s jehlou byla nastavena na 16cm. Dále byl nastaven počet vláken - 100 vláken a počet vláken na jeden centimetr, což bylo v tomto případě také 100 vláken. Pro dávkování byla použita stříkačka se zakončením luer lock a 25G jehla (O. K. International). Hodnoty dávkování se pohybovaly v těchto hodnotách. Tlak: 0,5-3bar, délka dávkování: 0,05-1 s.

Připravené polymerní roztoky PCL a PLCL o koncentracích 4, 6, 8, 12, 16 a 20 hm%, byly postupně zvlákněny na MMP II. Po výše uvedených přípravách došlo k zahájení cyklu tažení. Ve všech případech zvláknování bylo použito manuální dávkování. Po dokončení celého cyklu (vytvoření 100 vláken) se vlákna připevnila ke komolým kuželům pomocí O kroužků z polycarbonátu, díky kterým zůstanou v napnutém stavu. Spojená vlákna mezi jednotlivými kužely byly poté přestřížena. Takto jsou vlákna připravena k dalšímu testování - měření průměru vláken.

V případě výroby vláken k mechanickému testování je postup téměř totožný až na volbu podkladu. Vlákna jsou ukládána na napnuté eurodesky (pro snadnější sundávání vláken z podkladu). Dalším rozdílem byl počet vláken a počet vláken na jeden centimetr. Nebylo připraveno 100, ale 200 vláken (svazek) a na jednom centimetru poté leželo též 200 vláken. S těmito parametry byly zvlákněny roztoky PCL a PLCL o koncentraci 12hm% při rychlosti/zrychlení 3000/3000. Takto připravené svazky byly poté mechanicky testovány.

U polymeru PCL byly provedeny dvě testování. Polymer PLCL byl z časových důvodů otestován pouze jednou. Experimenty byly prováděny v průběhu roku. Výsledky průběhu zvláknování jsou uvedeny pro jednotlivé koncentrace polymerů.

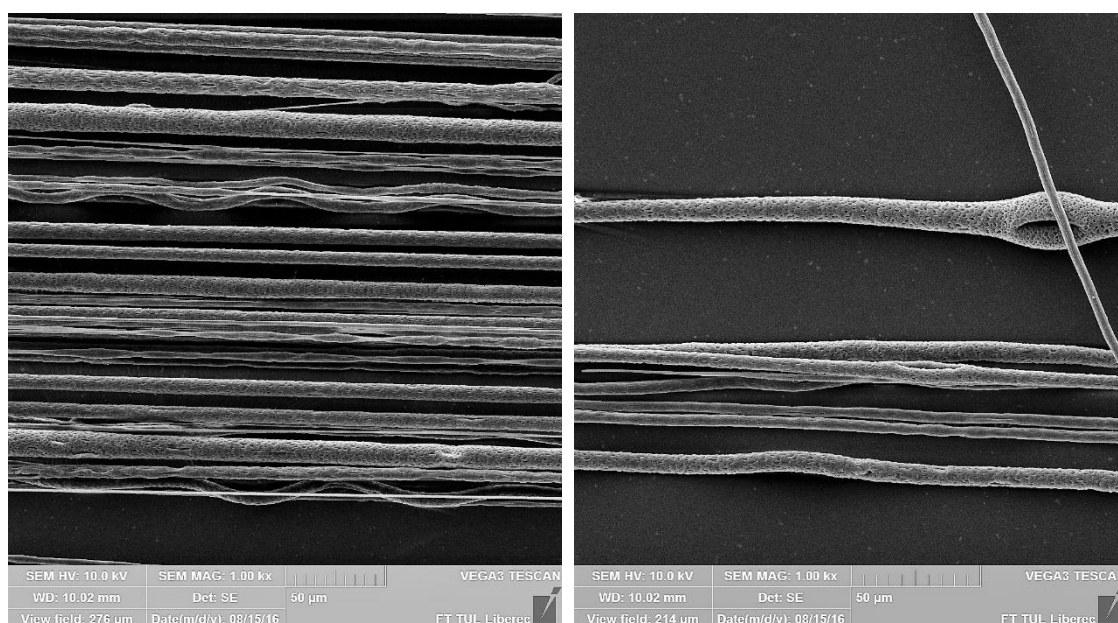
12.1 PCL

12.1.1. 4 hm% PCL

U 4% procentního roztoku PCL při všech rychlostech (v) a zrychleních (a) nedojde k vytvoření vlákna. Dávkovat ani nebylo třeba, protože roztok je tak tekutý, že ze stříkačky vytéká samovolně. Bylo ovšem možné vypořadovat od v/a 1000/1000 náznak tvorby vlákenného krčku.

12.1.2. 6 hm% PCL

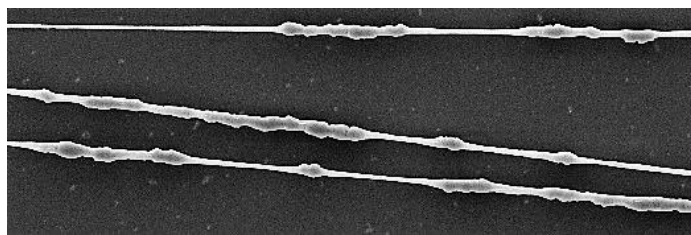
Při této koncentraci nedocházelo k zvláknování při v/a 100/100. Teprve až u v/a 500/500 bylo možné pozorovat tvorbu vláknenného krčku. K zvláknění ovšem došlo až u v/a 1000/1000 (Obr. 12.1.2. vlevo), kde se vytvořila tenká vlákna. Ta měla ovšem již vizuálně řadu defektů (Obr. 12.1.2. vpravo). Pro dosažení minimálního počtu 100 vláken bylo nutné cyklus několikrát opakovat. U v/a 2000/2000 a 3000/3000 byl průběh zvláknování stejný, nicméně vlákna měla vizuálně méně defektů. Dávkování zde bylo jednotně nastaveno na 1bar/0,05s.



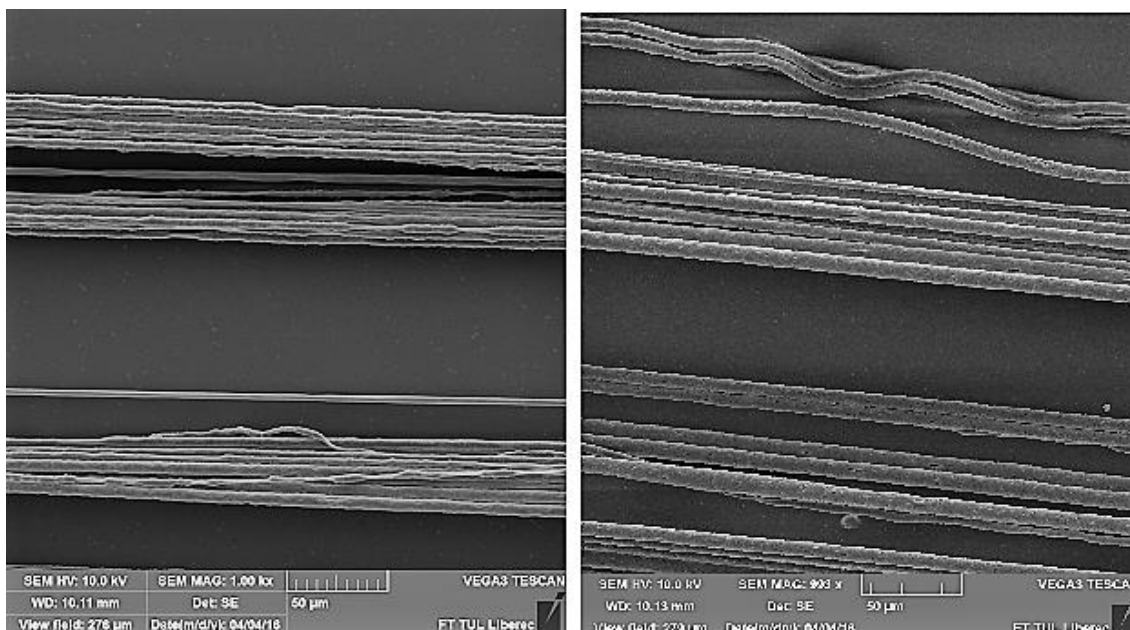
Obr. 12.1.2.: SEM snímky: 6% PCL; v/a 1000/1000; zvětšeno 1000x; měřítko 50 µm; orientovaná vlákna vlevo; defekty vpravo

12.1.3. 8 hm% PCL

U v/a 100/100 a dávkování 0,5bar/0,5s dochází k zvláknování. V počátku nedochází k tažení, ale později vlákna vznikají. Vlákna neadherují k podložce a zůstávají na špičce jehly. Nutno upravit dávkování na 1bar/0,1s. Poté lze roztok zvláknit. Obdobný problém nastává i u v/a 500/500. Při postupném zrychlování se při v/a 1000/1000 (Obr. 12.1.3.2.) vlákna občas poruší a dojde k přetrhu. Jsou ale vizuálně tenčí než 100 a 500. Průběh zvláknování je stejný až do v/a 3000/3000. Při této rychlosti dochází k občasné tvorbě defektů. To se potvrdilo i podle snímku ze SEM (Obr. 12.1.3.1.). Ve všech případech je nutné cyklus alespoň dvakrát opakovat pro dosažení požadovaného počtu vláken.



Obr. 12.1.3.1.: SEM detail snímku: 8% PCL; *v/a* 3000/3000; zvětšeno 1000x



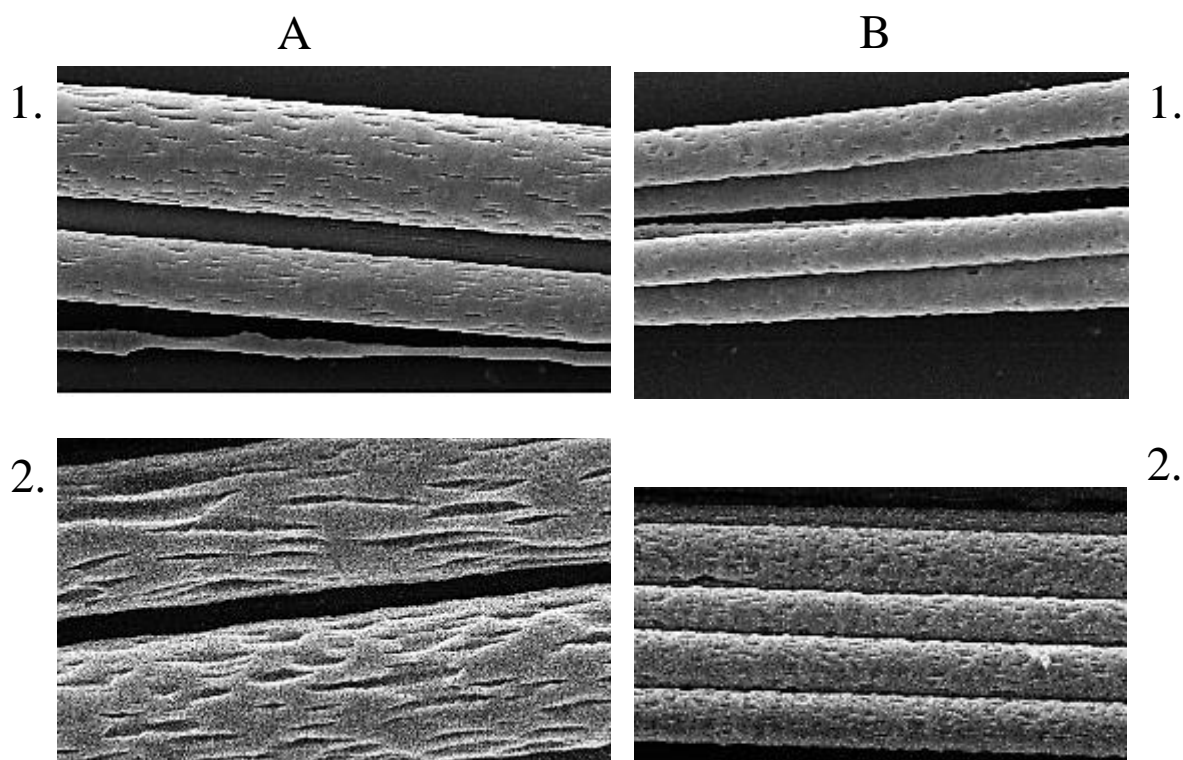
Obr. 12.1.3.2.: SEM snímky: 8% PCL; *v/a* 1000/1000; zvětšeno 1000x; měřítko 50 µm

12.1.4. 12 hm% PCL

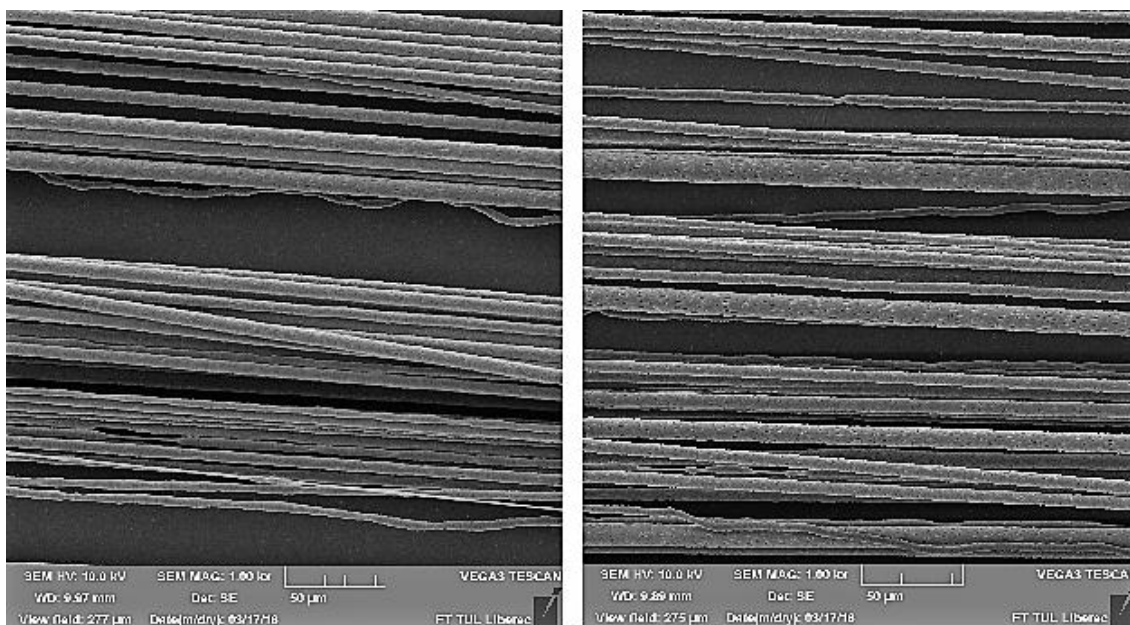
Zvláknování u *v/a* 100/100 začíná ihned s nadávkováním. Z tohoto důvodu je nutné hlídat proces a dávkovat dle potřeby. Občas došlo k přetržení vlákna těsně před koncovou polohou – vhodné snížit vzdálenost z 16cm na 10cm. Již zde není zapotřebí cyklus několikrát opakovat. U následující *v/a* 500/500 se vytváří vlákna již při prvním tahu. U této koncentrace lze opticky jednoznačně pozorovat závislost vzrůstající *v/a* na průměr vytvořeného vlákna. Vlákna se netrhají a opticky jsou homogenní. Tenčí vlákna se tvoří při *v/a* 1000/1000 (Obr. 12.1.4.2.). Mají tenčí a uniformnější charakter, ale občas se vyskytne extrém v podobě silnějšího vlákna (Obr. 12.1.4.2.).

Se zvyšující se koncentrací polymeru v roztoku, se zvyšuje výskyt vláken s prohlubněmi na povrchu. Zároveň pozorujeme, že se zvyšující se v/a se prohlubně zmenšují (hladší přechody). Dále pozorujeme vliv vlhkosti.

(Obr. 12.1.4.1.). V průběhu prvního testování (1.) byla relativní vlhkost vzduchu 25% a v druhém (2.) testování 45%. Teplota vzduchu se pohybovala v rozmezí 19,5-20°C u obou testování. V prvním testování se i při nižších v/a (A1) podařilo vyrobit vlákna s menšími prohlubněmi (A2). Vlákna tažená vyšší v/a v prvním testování (B1) mají méně prohlubní a hladší povrch v porovnání s druhým testováním při stejné v/a (B2).



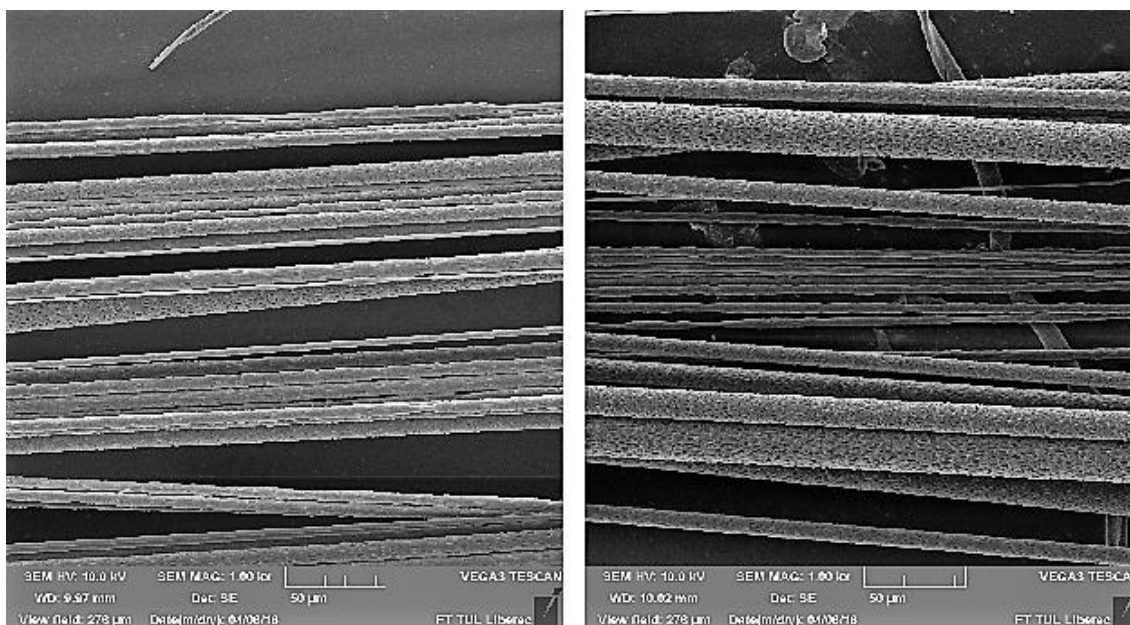
Obr. 12.1.4.1.: SEM – výřez: 12% PCL; detail; Sloupec A= v/a 100/100; Sloupec B= v/a 3000/3000;
Prohlubně na povrchu vláken tažených za různých podmínek (vlhkost, v/a)



Obr. 12.1.4.2.: SEM snímky: 12% PCL; v/a 1000/1000; zvětšeno 1000x; měřítko 50 μm

12.1.5. 16 hm% PCL

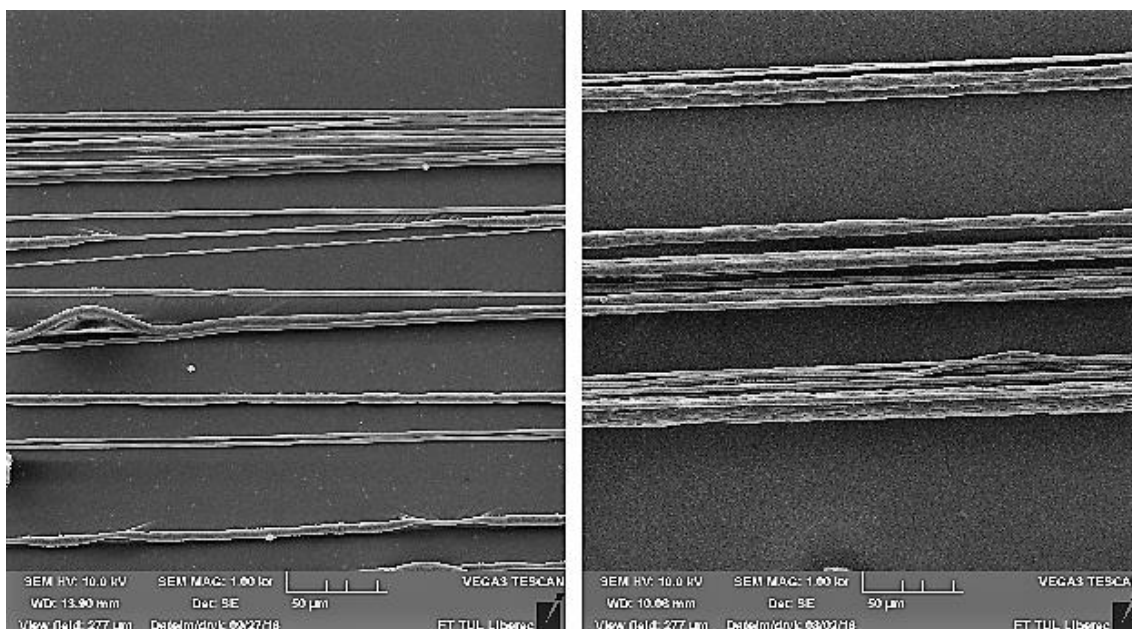
Dávkování začínalo na 0,5bar/0,5s u v/a 100/100, 500/500. Zde se vlákna tvořily již od prvotního tažení. Dávkovat lze při každém pohybu ramene mikromanipulátoru. Nedocházelo zde k přetržení vláken. Opticky výrazně jemnější vlákna se podařilo vyrobit u v/a 1000/1000 (Obr. 12.1.5.), 2000/2000 a 3000/3000. Bylo zde ale nutné změnit dávkování na 1bar/0,5s a dávkovat při každém tahu. Díky tomu vznikla velmi homogenní, opticky velmi souměrná vlákna. Póry se zde tvořily téměř u všech vláken.



Obr. 12.1.5.: SEM snímky: 16% PCL; v/a 1000/1000; zvětšeno 1000x; měřítko 50 μm

12.1.6. 20hm% PCL

U této koncentrace roztoku muselo, již u v/a 100/100, být dávkování nastaveno na 1bar/1s. Též bylo nutné dávkovat při každém pohybu ramene MMP II. Proces byl opticky nejzdařilejší u v/a 500/500. Zvlákňování probíhalo vždy od spuštění cyklu, ale se vzrůstající v/a se zvlákňování zhoršovalo – polymer zasychal na spíčce a dávkování nemělo potřebnou sílu. Proto se postupně zvyšoval dávkovací tlak. Konkrétně u v/a 1000/1000 (Obr. 12.1.6.) byly hodnoty 2bar/0,5, při v/a 2000/2000 2,8bar/0,5s a při v/a 3000/3000 musela být nasazena jiná jehla s širším vývodem (23G) a bylo nutné nastavit dávkování na hodnotu 1,5bar/0,5s. Vzniklá vlákna byla již podle pohledu značně tlustší. Celkově bylo s touto koncentrací nejvíce problémů.



Obr. 12.1.6.: SEM snímky: 20% PCL; v/a 1000/1000; zvětšeno 1000x; měřítko 50 μ m

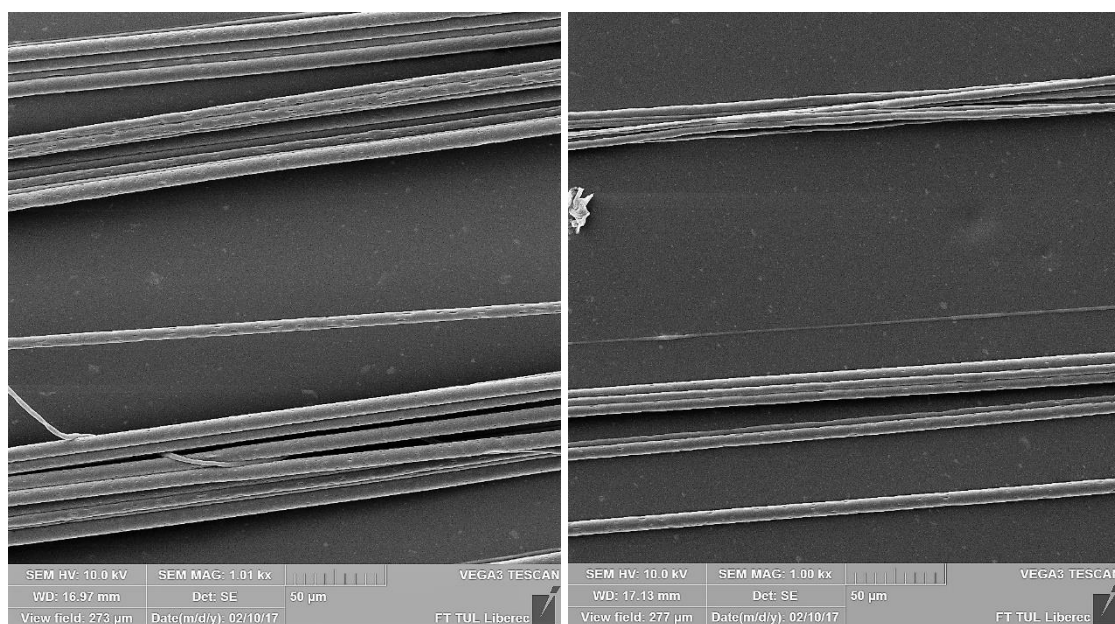
12.2. PLCL

12.2.1. 4hm% PLCL

Stejně jako v případě PCL tuto koncentraci nelze zvláknit.

12.2.2 6hm% PLCL

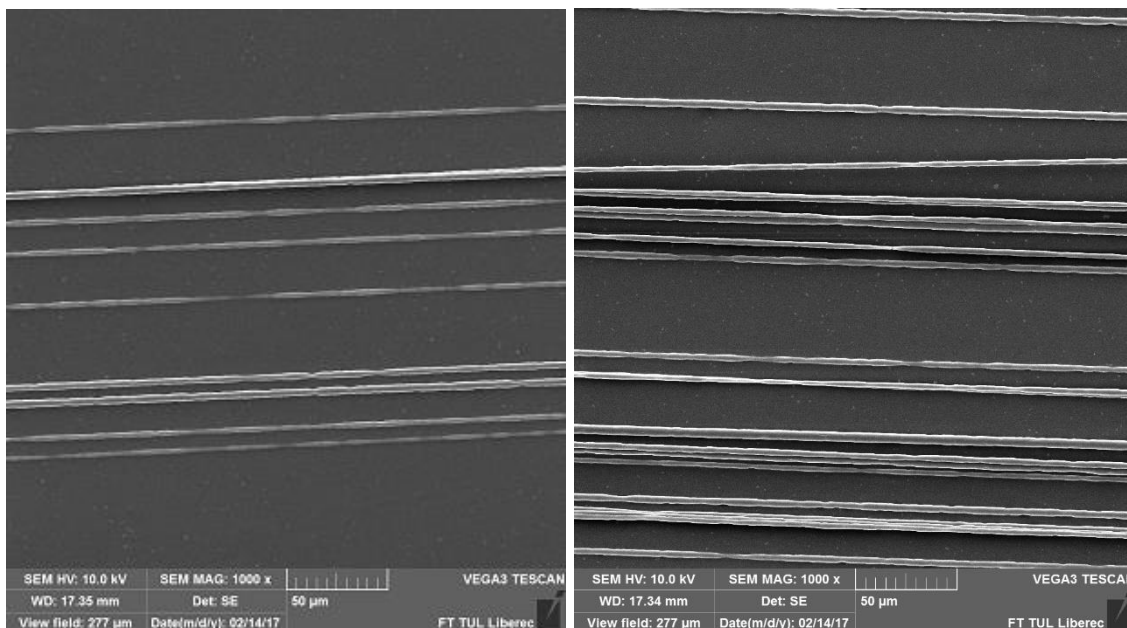
Dávkování zde bylo nastaveno na 1bar/0,05s z důvodu relativně malé viskozity. Polymer se nezvláknuje při každém pohybu ramene. Cyklus je nutné několikrát zopakovat u všech rychlostí, ale i tak vzniká velmi malé množství vláken. V porovnání s PCL o stejné koncentraci probíhalo zvláknování obtížněji. Zvlákněvalo se *v/a* 1000/1000 (Obr. 12.2.2.), 2000/2000, 3000/3000.



Obr. 12.2.2.: SEM snímky: 6% PLCL; *v/a* 1000/1000 vlevo a 2000/2000 vpravo; zvětšeno 1000x; měřítko 50 μ m

12.2.3. 8hm% PLCL

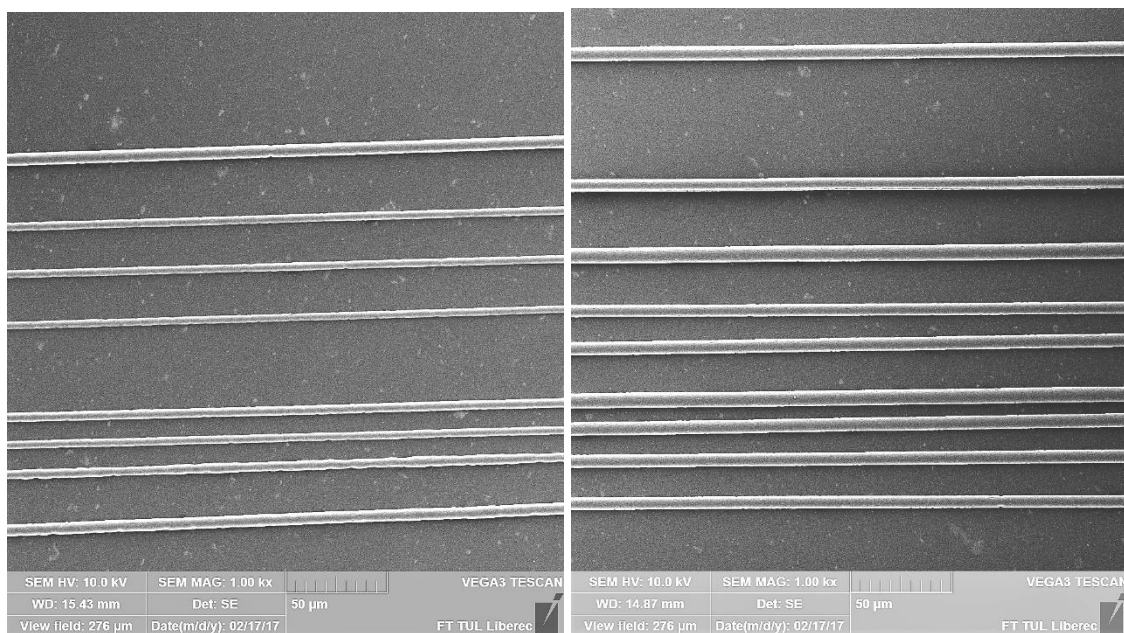
I u této koncentrace bylo nutné cyklus několikrát opakovat. Roztok je obtížné zvláknit. Vláken se vyrobilo v porovnání s předchozími koncentracemi PLCL více. Produktivita se ovšem nepřibližuje polymeru PCL o stejné koncentraci. Dávkování bylo nastaveno na 0,5bar/0,2s a *v/a* zde byly 100/100, 500/500, 1000/1000 (Obr. 12.2.3.), 2000/2000 a 3000/3000.



Obr. 12.2.3.: SEM snímky: 8% PLCL; *v/a* 1000/1000; zvětšeno 1000x; měřítko 50 µm

12.2.4. 12hm% PLCL

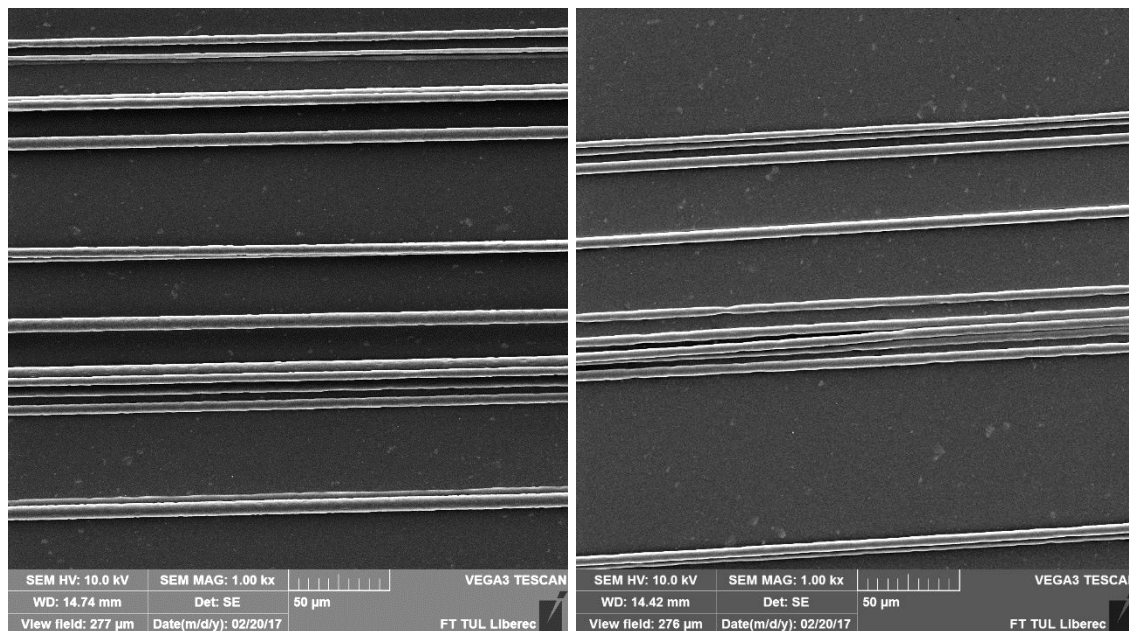
Při *v/a* 100/100 se již od začátku cyklu tvořila vlákna. Občas docházelo k přerušení zvláknování. Vlákna i tak byla na první pohled relativně široká. Od *v/a* 500/500 a výše je nezbytné dávkovat při každém pohybu ramene. Vznikají také viditelně homogenější struktury (Obr. 12.2.4.).



Obr. 12.2.4.: SEM snímky: 12% PLCL; *v/a* 2000/2000 vlevo a 3000/3000 vpravo; zvětšeno 1000x; měřítko 50 µm

12.2.5. 16hm% PLCL

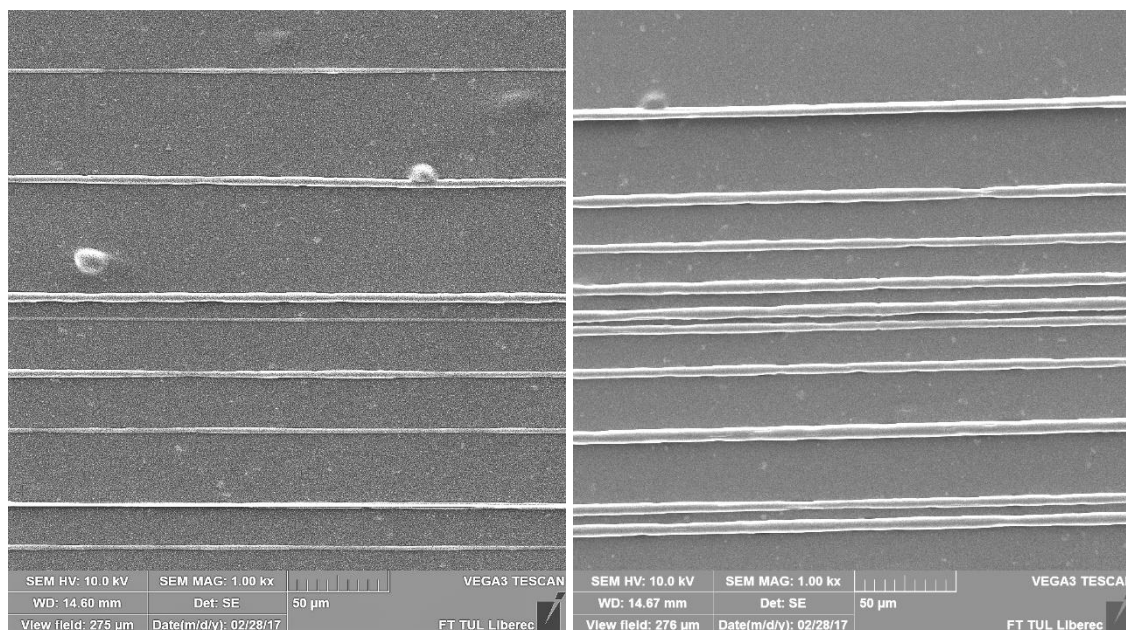
U *v/a* 100/100, 500/500, 1000/1000 bylo dávkování nastaveno na 1bar/1s. Na hodnotu 2bar/1s v případě zbylých dvou *v/a* (Obr. 12.2.5.). Důvodem bylo zasychání polymeru na špičce jehly. Vznikla homogenní struktura. Zvlákňování nastalo již od prvních tahů jehly.



Obr. 12.2.5.: SEM snímky: 16% PLCL; *v/a* 2000/2000 vlevo a 3000/3000 vpravo; zvětšeno 1000x; měřítko 50 µm

12.2.6. 20hm% PLCL

Dávkování bylo u *v/a* 100/100, 500/500, 1000/1000 a 2000/2000 nastaveno na 2bar/0,5s. Při těchto podmínkách probíhalo zvlákňování téměř bez problému (Obr. 12.2.6.) Občas došlo k zaschnutí roztoku na špičce jehly. Se vzrůstající *v/a* docházelo i k zasychání kapky roztoku na podložce! Z tohoto důvodu se muselo u *v/a* 3000/3000 změnit dávkování na 3bar/0,5s.



Obr. 12.2.6.: SEM snímky: 20% PLCL; *v/a* 2000/2000; zvětšeno 1000x; měřítko 50 µm

13. Měření průměru vláken

Nejtenčí vlákno, které se podařilo vyrobit, mělo průměr 190nm. Naopak nejširší vlákna měřila průměrně okolo 15 µm. Vyskytovaly se ale i extémy o šíři 30-55 µm. Příprava vláken pro měření byla provedena podle protokolu (10.5.). Výsledná data byla zpracována v programu MS Office Excell 2015 a Statistika 12.

	4hm%	6hm%	8hm%	12hm%	16hm%	20hm%
PCL [µm]/ [mm*s ⁻¹]	x	0,19 / 2000	0,42 / 3000	0,44 / 3000	0,35 / 3000	0,53 / 3000
PLCL [µm]/ [mm*s ⁻¹]	x	0,57 / 2000	0,63 / 1000	0,81 / 1000	0,49 / 3000	0,53 / 3000

Tab. 13. Nejmenší naměřené průměry v µm PCL a PLCL s příslušnou

Nejtenčí vlákno (190 nm) se u PCL vyrobilo pomocí 6hm% roztoku při *v/a* 2000/2000. U menších *v/a* se pohybovalo minimum cca kolem 1µm, někdy i výš. U PLCL se vyrobilo nejtenčí vlákno (490 nm) pomocí 16hm% roztoku při *v/a* 3000/3000. Je ale zajímavé, že u 8hm% a 12hm% PLCL se podařilo nejtenčí vlákno vytvořit i menší *v/a* 1000/1000. Viz. tab. 13.

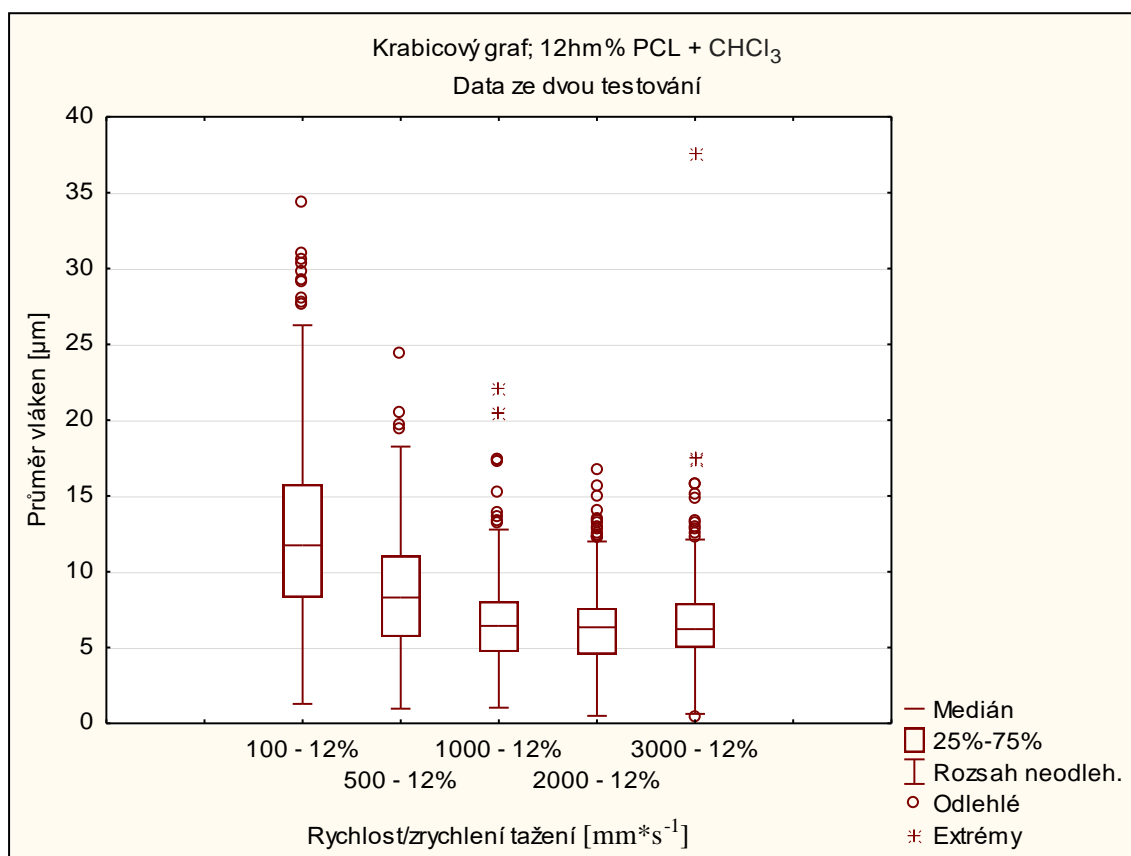
13.1. PCL

Z dat je patrné (Tab.13.1.1.), že se zvyšující rychlostí a zrychlením dochází k zmenšování průměru vyrobeného PCL vlákna u všech koncentrací. Tento trend je dobře vidět na grafu 13.1.2. Průměrně nejtenčí vlákna byla vyrobena z 6% roztoku PCL s parametry v/a 3000/3000. U koncentrace 20hm% a v/a 3000/3000 to kvůli použití jiné jehly nelze jednoznačně říci. Ovšem podle výsledků tento trend má i PLCL kde jiná jehla použita nebyla. Zřejmě právě zde je jakási hranice pro tuto koncentraci.

PCL	100/100	500/500	1000/1000	2000/2000	3000/3000
4hm%	x	x	x	x	x
6hm%	x	x	4,54±2,78	2,88±2,46	2,7±1,98
8hm%	8,98±5,3	6,515±3,6	4,84±2,76	4,505±2,84	3,925±2,38
12hm%	11,02±6,05	7,88±3,73	6,685±2,852	6,275±2,52	5,915±3,12
16hm%	8,05±4,97	7,25±3,97	5,59±3,24	3,745±2,35	2,86±1,86
20hm%	8,13±4,6	5,335±3,14	5,185±3,3	3,75±3,6	4,62±3,8

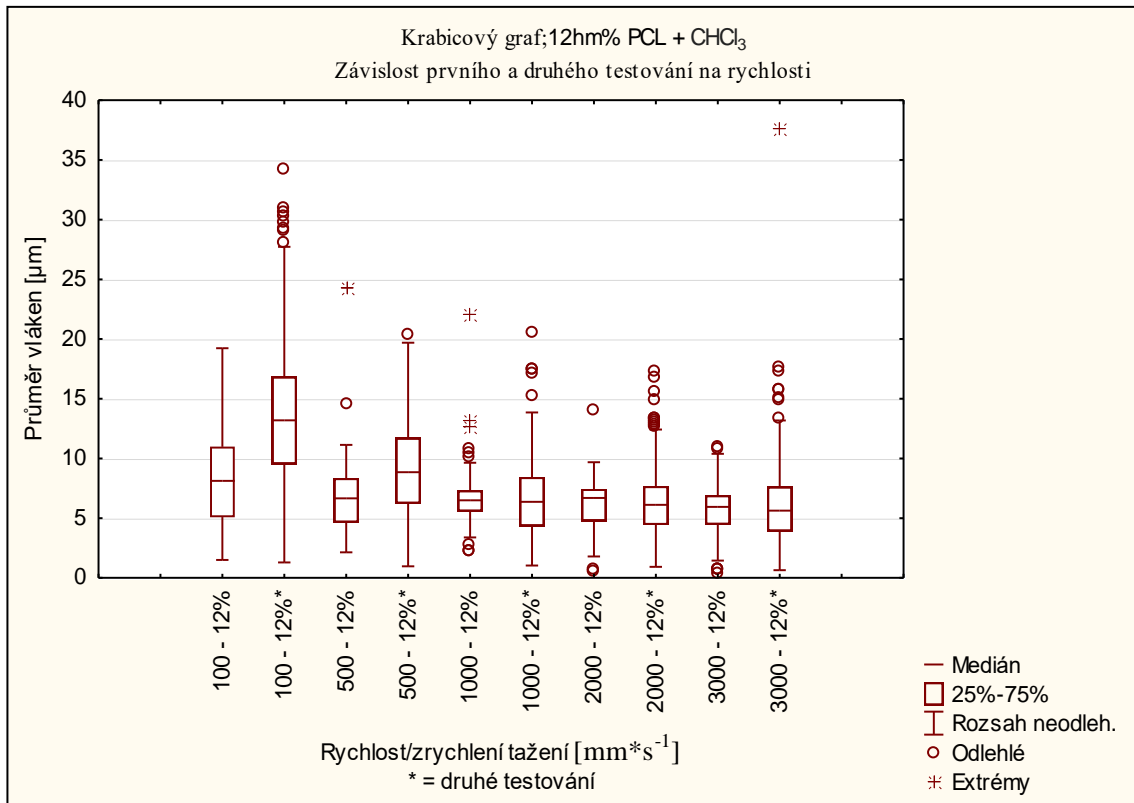
Tab. 13.1.1. Průměrné hodnoty průměrů vláken PCL; Data z 1. a 2. testování.

Z krabicových grafů u koncentrací 6,8,12 a 16hm% PCL, kde jsou použita data ze dvou testování, vychází zřetelná závislost použité rychlosti/zrychlení na průměr vláken. (Názorným příkladem je graf 13.1.2. 12hm% PCL). Grafy jednotlivých koncentrací jsou k dispozici v příloze B). U koncentrace 20hm% se tato závislost též objevuje, ale ne v celém spektru v/a . Lze říci, že se zvyšující se v/a : klesá rozptyl vyrobených vláken – u některých koncentrací velmi markantně, odlehlá měření a extrémní jsou blíže hranici horního interkvartilového rozpětí.



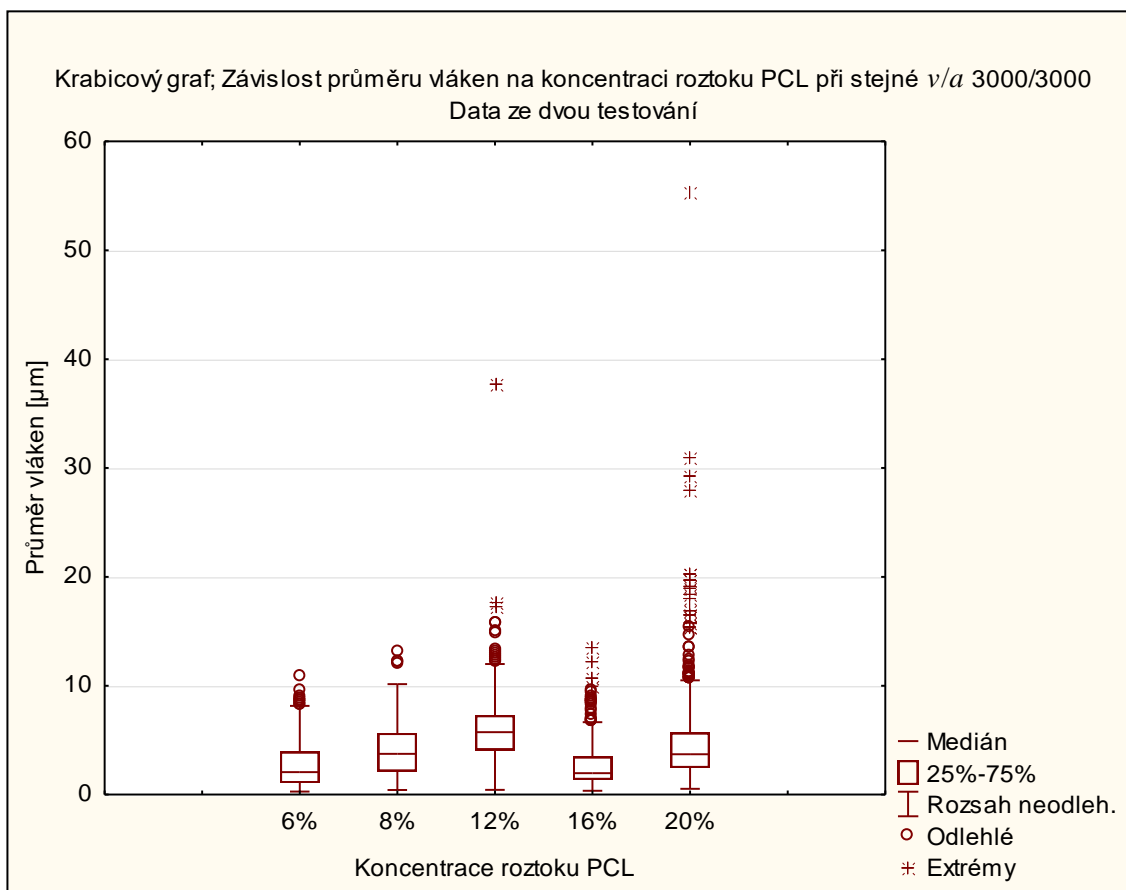
Graf 13.1.2: Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 12hm% PCL

Byla provedena analýza závislosti mezi prvním a druhým testováním PCL pomocí studentova párového t-testu. Ve všech případech vyšly rozdíly jako významné. Může to být způsobeno jinými klimatickými podmínkami. Vlákná byla vyráběna v průběhu roku. Při druhém testování musela být použita kondenzační sušička vzduchu, aby vůbec došlo k tvorbě vláken. Úroveň vzdušné vlhkosti dosahovala v druhém testování někdy až 60%RH. Po tomto kroku došlo ke snížení vzdušné vlhkosti na 35-45%RH, čímž se tato hodnota alespoň přiblížila hodnotám z prvního testování. Porovnání prvního a druhého testování je možné vidět na grafu 13.1.3. Všechny ostatní porovnání prvního a druhého testování jsou k dispozici v příloze C.



Graf 13.1.3.; Krabicový graf – Porovnání prvního a druhého testování 12hm% PCL

Z analýzy dat PCL, jednotlivých rychlostí/ zrychlení, nám vyplývá, že pro v/a 100/100 a 500/500 (maximálně 1000/1000) je u nejlépejší zvláknovat roztok o koncentraci 20hm%. Pokud budeme v/a zvyšovat na 1000/1000, 2000/2000, 3000/3000, je vhodnější použít roztok o koncentraci 16hm% (Graf 13.1.4.). Veškeré další krabicové grafy znázorňující tuto závislost jsou k dispozici v příloze D.



Graf 13.1.4.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PCL při stejné v/a 3000/3000; Data ze dvou testování

13.2. PLCL

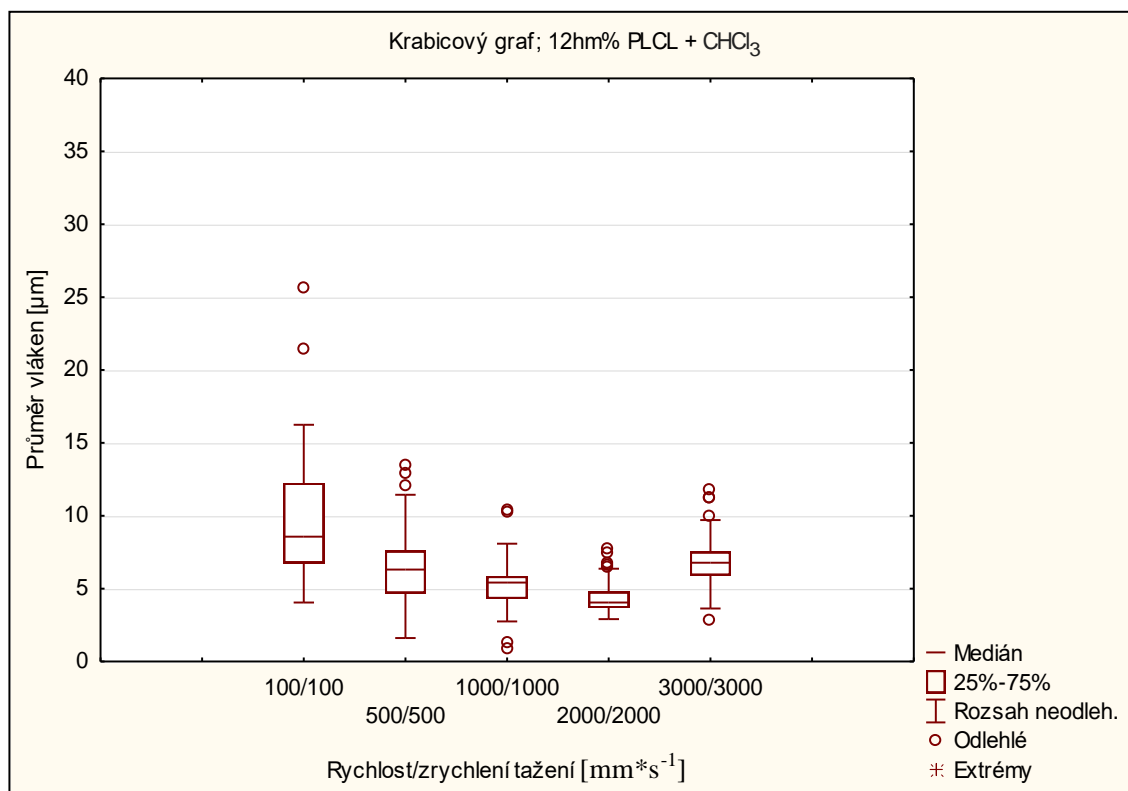
Pokud budeme zvyšovat v/a u PLCL, průměry vláken se zde budou také zmenšovat, ale pouze u koncentrace 6hm%. U ostatních koncentrací se průměr vláken snižuje do rychlosti a zrychlení 2000/2000. Poté nastává zvětšování průměru vláken. Toto tvrzení nelze jednoznačně potvrdit z důvodu provedení pouze jednoho testování.

PLCL	100/100	500/500	1000/1000	2000/2000	3000/3000
4hm%	x	x	x	x	x
6hm%	x	x	6,27	4,83	4,41
8hm%	8,47	5,61	3,2	3,3	3,23
12hm%	9,66	6,24	5,2	4,3	6,8
16hm%	8,45	6,51	4,37	5,72	4,62
20hm%	8,73	6,21	4,08	3,27	3,87

Tab. 13.2.1. Průměrné hodnoty průměrů vláken PLCL; Data z jednoho testování.

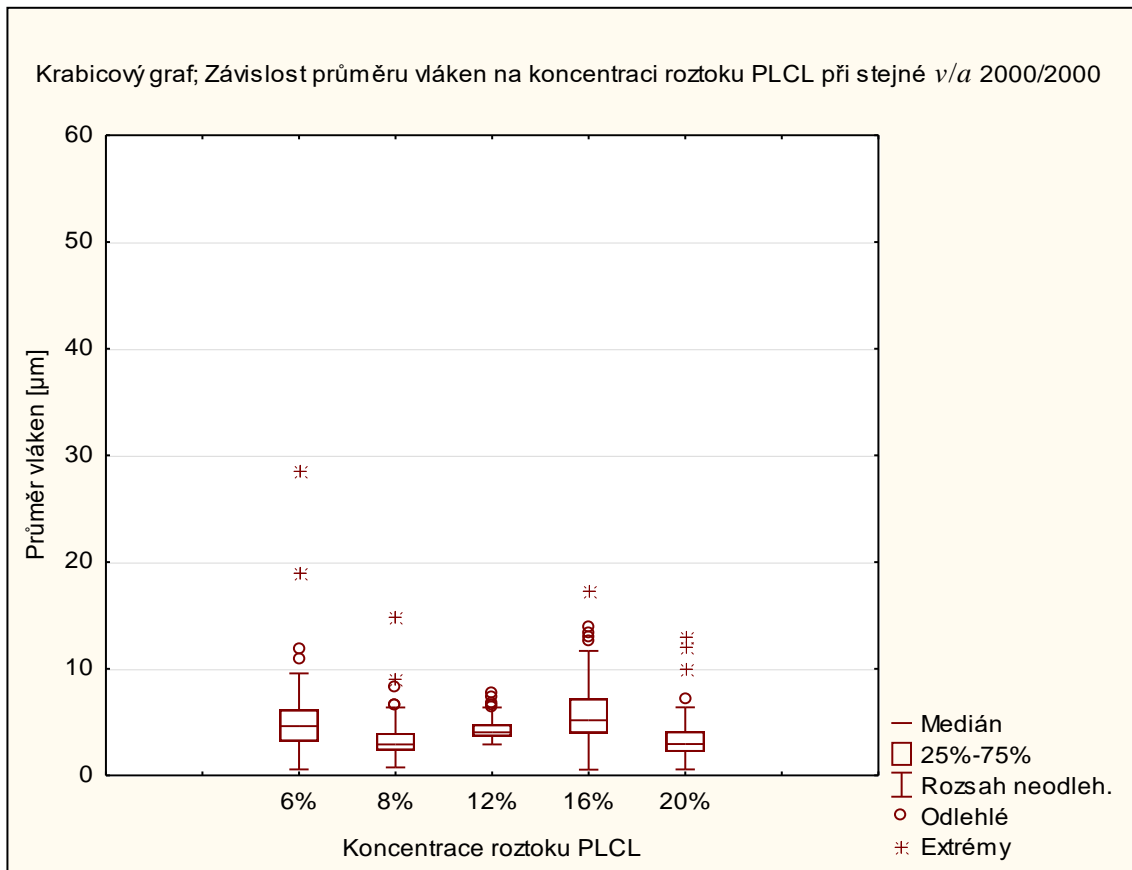
V případě polymeru PLCL vypadají krabicové grafy v porovnání s PCL odlišně. Při koncentraci 6 a 8hm% lze vidět závislost rychlosti a zrychlení na snižující se průměr

vláken. Ovšem od koncentrací 12hm% (Graf 13.2.2.) a výš, je tato tendence přerušena u v/a 3000/3000 (v případě 16hm% již u 2000/2000). U všech boxplotů je rozptyl v porovnání s PCL menší a také se zde nevyskytuje velké množství odlehlých a extrémních hodnot. Vzdušná vlhkost se v tomto testování pohybovala v rozmezí 35-40%RH. Krabicové grafy jsou k dispozici v příloze E.



Graf 13.2.2.: Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u jedné koncentrace

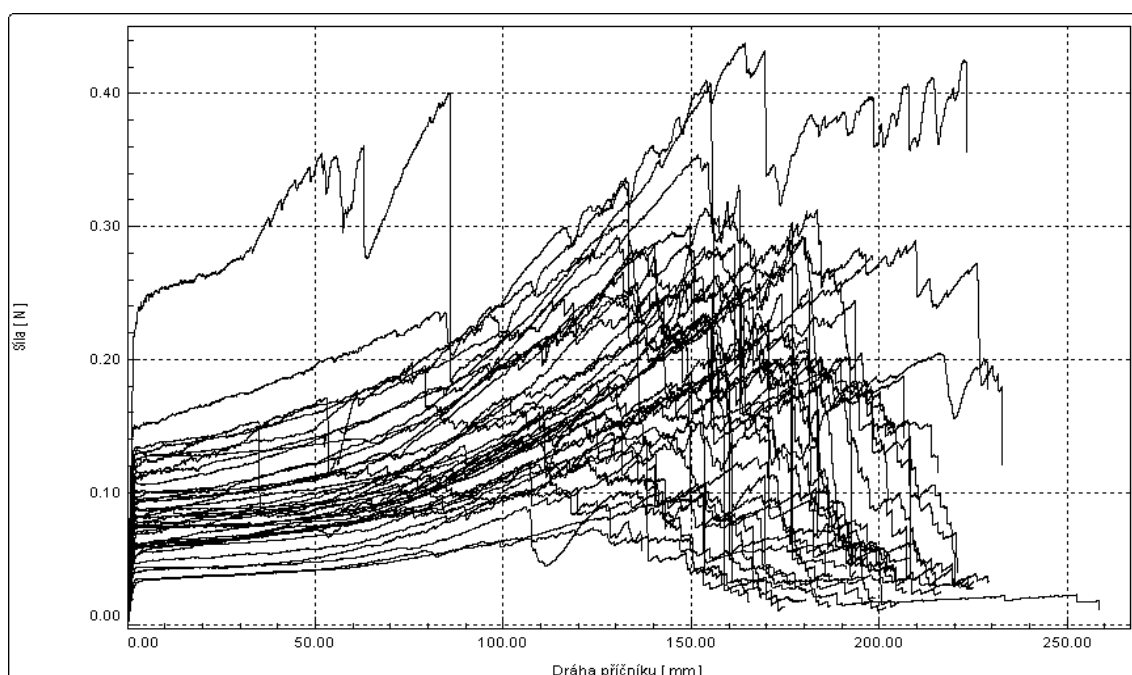
Pro data jednotlivých rychlostí/zrychlení u PLCL nám vyplývá, že nejvhodnější koncentrací pro zvlákňování při v/a 100/100 je 8 a 16hm%. Pro v/a 500/500 je tato odpověď závislá na tom, co od vláken požadujeme. Pokud budeme chtít vlákna s nejnižší průměrnou hodnotou, zvolíme roztok 8hm%. Jestli ovšem chceme velmi homogenní vlákna (malý rozptyl hodnot), je vhodnější zvolit roztok o koncentraci 16hm%. Při v/a 1000/1000 je nejvhodnější volbou znovu roztok 8hm% (homogenita, nejnižší hodnoty průměru vláken). U v/a 2000/2000 je odpověď opět smíšená. Pokud chceme homogenitu, zvolíme 12hm% (viz. Graf 13.2.3.). Pokud požadujeme nejnižší průměry vláken, zvolíme 8hm%. Pro nejvyšší v/a 3000/3000 je nejvhodnější koncentrací opět 8hm% PLCL. Je nutné ale brát v potaz, že bylo provedeno pouze jedno testování. Zbývající krabicové grafy jsou uvedeny v příloze F.



Graf 13.2.3.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PLCL při stejné v/a 2000/2000; Data z jednoho testování

14. Mechanické testování

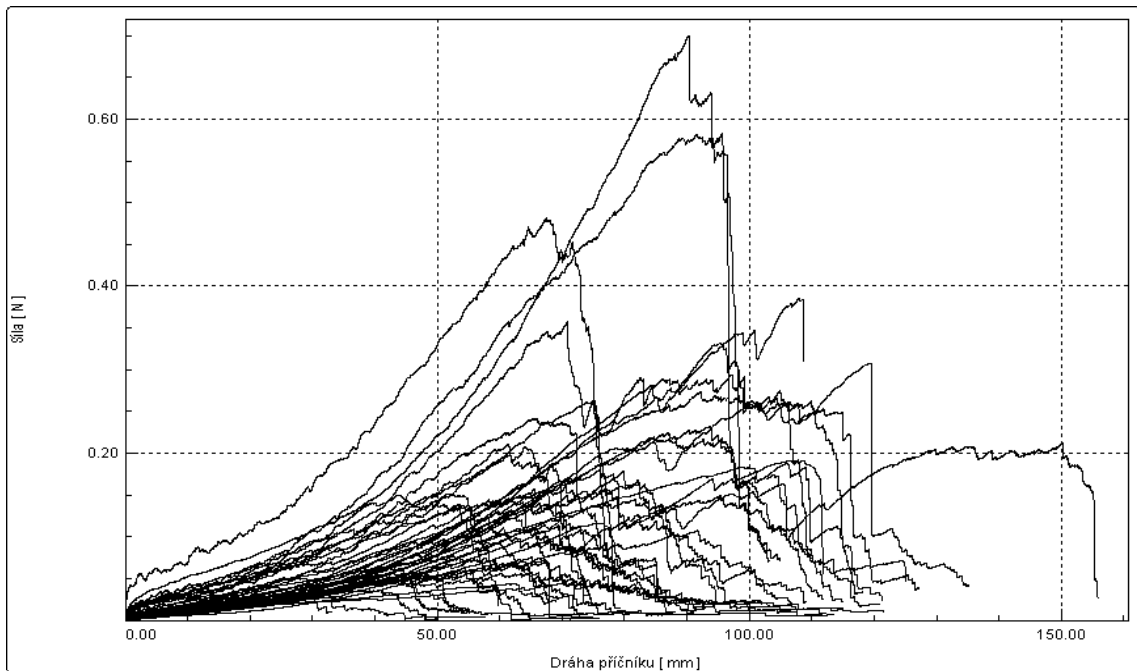
Vlákna byla připravena a otestována podle protokolu č. 10.7. Jeden vyrobený svazek 200 vláken z drawingu o délce 16cm bylo možné (s opatrností) přestříhnout po částech na kratší úseky a ty dále použít na další měření. (1 svazek=cca 3 úseky=3 měření). Přístroj zaznamenal velmi dobře prodloužení materiálu. Nicméně jednotlivé přírůstky sil nedokázal zaznamenat přesně. Z tohoto důvodu zde nebudou uvedeny jednotlivé tahové křivky, ale jen souhrnný graf z přístroje (Graf č. 14.1 a 14.2).



Graf č. 14.1.: Tahové křivky všech 40 zkoušek PCL; Svazek 200 vláken

Průměrná tažnost svazku PCL vláken je 739% a průměrná pevnost svazku PCL vláken je 0,23 N. Hodnoty sil byly dále přepočítány na tahové napětí, které dosahují průměrných hodnot 42 MPa. Pro textilní účely bylo vypočteno i průměrné specifické napětí. Dosahovalo hodnot $0,367 \text{ N} \cdot \text{tex}^{-1}$. Celková tabulka dat mechanického testování PCL je dostupná v příloze G.

Průměrná tažnost u svazku PLCL je 610%. Průměrná pevnost svazku dosahuje hodnot 0,178 N. Pokud se síla přepočte na tahové napětí, bude dosahovat v průměru 24,5 MPa. V tomto případě nebylo vypočítané specifické napětí. Nebyla experimentálně stanovena hustota kopolymeru PLCL. Všechny data z mechanického testování PLCL jsou k dispozici v příloze H.

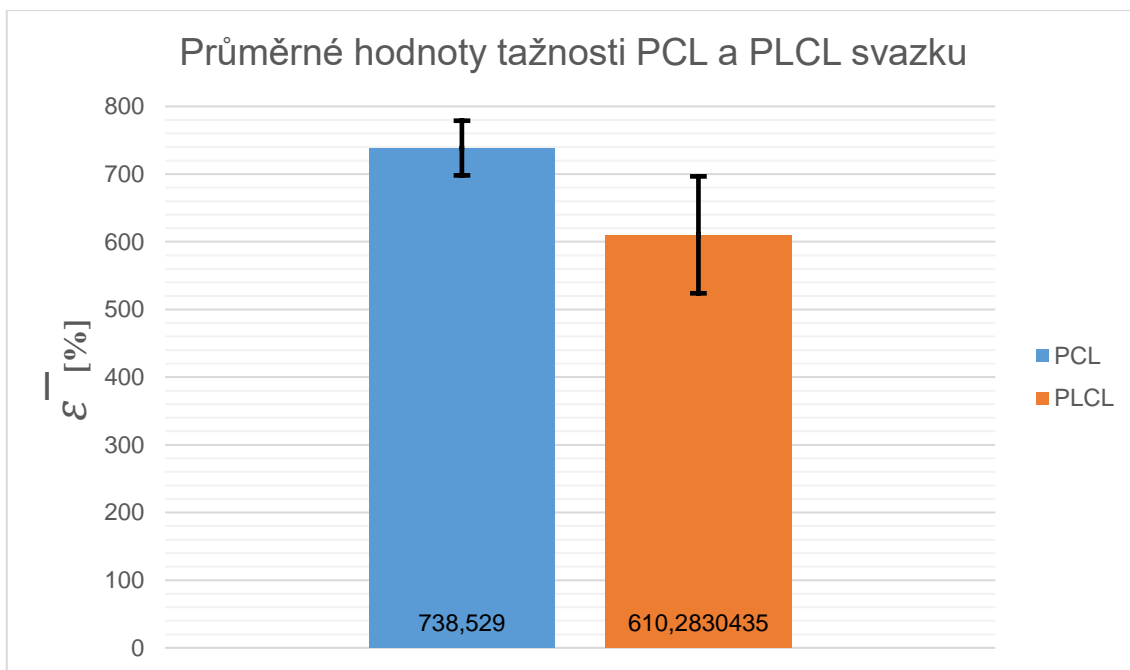


Graf 14.2.: Tahové křivky všech 46 zkoušek PLCL; Svazek 200 vláken

V případě porovnání intervalů spolehlivosti tažnosti (Graf. č. 14.4.) PCL a PLCL vyšla data jako statisticky významná. Toto tvrzení bylo potvrzeno i pomocí Fisherova, Tukeyova a Scheffeho testu (Tab. 14.3.). Materiály se tedy svými mechanickými vlastnostmi liší (hladina významnosti 0,05).

Tažnost			Pevnost		
Fisherův test	Tukeyův test	Scheffeho test	Fisherův test	Tukeyův test	Scheffeho test
0,014963	0,015065	0,014963	0,046118	0,046213	0,046118

Tab. 14.3.: výpočty statistických testů



Graf č. 14.4.: Průměrné hodnoty tažnosti svazků PCL a PLCL; Chybová úsečka znázorňuje 95% IS

14.1. Porovnání

V práci [71] byla mechanicky testována PCL vlákna z melt spinningu. Průměrná hodnota průměrů vláken se pohybovala okolo 700 μm . Vlákna dosahovala tahového napětí o hodnotě 250MPa.

Při mechanickém testování jednotlivých vláken z elektrostatického zvlákňování [72], dosahují PCL vlákna hodnot prodloužení $200\pm 100\%$ a průměrné tahové napětí dosahuje hodnot 40 ± 10 MPa. V dalších experimentech [72,73] byl testován polymer polyamid 6 (PA6). V prvním experimentu [72] dosahovala jednotlivá vlákna, o průměrném průměru 170 nm, tahového napětí o průměrných hodnotách 94 MPa. Druhý experiment [73] dosáhl těchto hodnot: průměrný průměr 200 nm, průměrnou tažnost 35% a průměrné tahové napětí o hodnotě 85,5 MPa.

Závěr

Tato práce byla zaměřena na přípravu a charakteristiku orientovaných vláken metodou drawing.

Podářilo se zvláknit roztoky polymeru PCL a PLCL o koncentracích 6, 8, 12, 16 a 20hm%. Nejtenčí vlákno se vyrobilo z 6hm% PCL a mělo průměr 190nm. U PLCL se nejtenčí vlákno vytvořilo z roztoku 16hm% a jeho průměr byl 490nm. Bylo zjištěno, že průměr vláken je ovlivněn rychlostí a zrychlením.

Se zvyšující se koncentrací polymeru v roztoku, se zvyšoval výskyt vláken s prohlubněmi na povrchu. Zároveň bylo vyzorováno, že se zvyšující se v/a se prohlubně zmenšují (hladší přechody).

Byla provedena analýza závislosti mezi prvním a druhým testováním PCL pomocí studentova párového t-testu. Ve všech případech vyšly rozdíly jako významné. Mohlo to být způsobeno jinými klimatickými podmínkami v průběhu jednotlivých testování.

Z mechanického testování vyšlo pomocí intervalů spolehlivosti najevo, že rozdíly materiálů PCL a PLCL jsou z hlediska tažnosti a pevnosti statisticky významné. Potvrdil to i Fisherův, Tukeyův a Scheffeho test. PCL vlákna dosahovala: průměrné pevnosti 0,23N, průměrné tažnosti 739%, tahového napětí 42MPa a poměrné pevnosti $0,367 \text{ N} \cdot \text{tex}^{-1}$. Vlákna vyrobená z polymeru PLCL dosahovala: tažnosti 610%, pevnosti 0,178N a tahového napětí 24,5 MPa.

Povrchová napětí a viskozity byly změřeny u polymerních roztoků PCL o koncentracích 4, 6, 8, 12, 16, 20hm%. U viskozit byla pozorována exponenciální závislost na koncentraci roztoků. Povrchové napětí má rostoucí tendenci.

15. Doporučení dalšího postupu

Pro dosažení nejlepších výsledků při zvlákňování doporučuji, pro tyto dva polymery použít tyto hodnoty rychlosti a zrychlení:

PCL		PLCL		
20hm%	16hm%	8hm%	12hm%	16hm%
100/100	2000/2000	100/100	2000/2000	100/100
500/500	3000/3000	500/500		500/500
1000/1000		1000/1000		
		2000/2000		
		3000/3000		

Tab. 15.: Doporučené hodnoty pro zvlákňování; koncentrace polymerních roztoků + rychlosti/zrychlení; Nevybarvené=nejnižší průměry; Zelená=nejlepší homogenita

Bylo by vhodné experimenty několikrát zopakovat. Z většího množství dat by se získaly přesnější statistické výsledky. Problémem při zvlákňování je vzdušná vlhkost. Doporučil bych tedy otestování tohoto parametru a zjistit, jak ovlivňuje výslednou morfologii vláken. Dále se pokusit zvláknit roztoky vyššími rychlostmi/ zrychlením.

U mechanického testování se senzor přírůstku pevnosti jeví jako naddymenzovaný. Data z trhačího stroje poté nejsou zcela přesná a nevyužívá se tak jejich celkový potenciál k další analýze. Doporučuji tedy pro příští testování vláken z drawingu použít senzitivnější senzor („hlavu“).

Aby bylo možné v budoucnu u různých kopolymerů (viz. PLCL) vypočítat poměrnou pevnost vláken, bylo by vhodné analyzovat hustotu kopolymeru.

VI. Zdroje

- [1] Textilie: Historie textilu. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Textilie>
- [2] TUCKER, Nick, Jonathan J. STANGER, Mark P. STAIGER, Hussam RAZZAQ a Kathleen HOFMAN. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *JEFF- The Journal of Engineered Fibers and Fabrics* [online]. 2012, **2012**, 63-66 [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <http://www.jeffjournal.org/papers/Volume7/7.2b.10N.Tucker.pdf>
- [3] Řešení difuzních folií TYVEK®: Řešení difuzních folií pro ochranu a energetickou účinnost. *DuPont™* [online]. 2017 [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <http://www.dupont.cz/vyrobky-a-sluzby/construction-materials/tyvek-building-envelope/brands/tyvek-breather-membrane.html>
- [4] Scotch-Brite™: Utěrky z mikrovlákna Essential. *3M Science. Applied to Life™* [online]. 2017 [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: http://www.3mcesko.cz/3M/cs_CZ/company-ctl/all-3m-products/~/Scotch-Brite-2012-Ut%C4%9Brky-z-mikrovl%C3%A1kna-Essential-zelen%C3%A9-360-mm-x-360-mm-10-kus%C5%AF-balen%C3%AD?N=5002385+8709314+8709339+8710653+8710714+8711017+8711730+8718927+3293057991&rt=rud
- [5] Nanovia AntiAllergy, Nanovia Face Mask, Nanovia Clean Air – textilní filtrační média. *Nanovia* [online]. Michal Vostárek, 2016 [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <http://www.nanovia.cz/produkty/>
- [6] GORE-TEX®: Outerwear technologies, Footwear technologies, Gloves technologies. *GORE-TEX* [online]. [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <https://www.gore-tex.com/technology>
- [7] SILL, Travis J. a Horst A. VON RECUM. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering: Biomaterials. *Science direct* [online]. **2008** [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961208000203>
- [8] BRAGHIROLI, Daikelly I, Daniela STEFFENS a Patricia PRANKE. Electrospinning for regenerative medicine: a review of the main topics: Drug Discovery Today. *Science direct* [online]. 2014, **2014**, 743–753 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.drudis.2014.03.024>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359644614001184>
- [9] HU, Xiuli, Guangyuan ZHOU, Yubin HUANG, Zhigang XIE a Xiabin JING. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications: Journal of Controlled Release. *Science direct* [online]. 2014, **2014**, 12-21 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.04.018>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365914002363>

- [10] YANG, F., R. MURUGAN, S. WANG a S. RAMAKRISHNA. Electrospinning of nano/micro scale poly(l-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering: Biomaterials. *Science direct* [online]. 2004, **2005**, 2603–2610 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.06.051>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961204008567>
- [11] WOLFOVÁ, Lucie, Lucy VOJTOVÁ, Lucie JUREČKOVÁ a Lenka KOHUTOVÁ. *Úvod do tkáňového inženýrství* [online]. 1. Česká Republika: MediaBros, 2015 [cit. 2017-04-23]. ISBN 978-80-260-9720-4.
- [12] PRABHAKARAN, Molamma P, Jayarama Reddy VENUGOPAL, Tan Ter CHYAN, Lim Beng HAI, Casey K. CHAN, Aymeric Yutang LIM a Seeram RAMAKRISHNA. Electrospun Biocomposite Nanofibrous Scaffolds for Neural Tissue Engineering. *Liebert pub* [online]. 2008, **2008**, 1787-1797 [cit. 2017-04-23]. DOI: 10.1089/ten.tea.2007.0393. Dostupné z: http://online.liebertpub.com/doi/abs/10.1089/ten.tea.2007.0393?url_ver=Z39.88-2003&rfr_id=ori%3Arid%3Acrossref.org&rfr_dat=cr_pub%3Dpubmed&
- [13] CROISIER, Florence a Christine JÉRÔME. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering: European Polymer Journal. *Science direct* [online]. 2013, **2013**, 780–792 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305712004181>
- [14] RAMALINGAM, Murugam a Seeram RAMAKRISHNA. *Nanofiber Composites for Biomedical Applications: Introduction to nanofiber composites* [online]. 1. Woodhead Publishing, 2017 [cit. 2017-04-23]. ISBN 9780081002087. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081001738000016>
- [15] HAMRANG, Abbas a Devrim BALKÖSE. *Applied Methodologies in Polymer Research and Technology* [online]. 1. Kanada: Apple Academic Press, 2015 [cit. 2017-04-23]. ISBN 978-1771880404 nebo 1771880406. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=vJbaBAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [16] LI, Fengyu, Yong ZHAO a Yanlin SONG. Core-Shell Nanofibers: Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning. *In tech* [online]. 2010 [cit. 2017-04-23]. DOI: 10.5772/8166. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/nanofibers/core-shell-nanofibers-nano-channel-and-capsule-by-coaxial-electrospinning>
- [17] Přednáška termické a chemické technologie. *Nanoed* [online]. [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/2803/mod_resource/content/0/sedm%C3%A11%20p%C5%99edn%C3%A11%C5%A1ka.pdf

- [18] AMALORPAVA MARY, L., T. SENTHILRAM, S. SUGANYA, L. NAGARAJAN, J. VENUGOPAL, S. RAMAKRISHNA a V.R. GIRI DEV. Centrifugal spun ultrafine fibrous web as a potential drug delivery vehicle. *EXPRESS Polymer Letters* [online]. 2013, **2013**(3), 238-248 [cit. 2017-04-23]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.22. Dostupné z: http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0004017_article.pdf
- [19] *Výroba polymerních nanovláken (s výjimkou elektrostatického zvláknování)*, 7. přednáška: verze 2015 [online]. Liberec, 2015 [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <https://nanoed.tul.cz/course/view.php?id=22>
- [20] RUSSELL, S.J. *Handbook of Nonwovens* [online]. Cambridge, Anglie: Woodhead Publishing, 2007 [cit. 2017-04-23]. ISBN 9781845691998 nebo 9781855736030. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=3rxQAwAAQBAJ&pg=PA198&lpg=PA198&dq=Meltblown+Technology+Today,+Miller+Freeman+Publications+Inc,+San+Francisco,+CA+1989&source=bl&ots=2KjvGaUh5O&sig=X5Xp4XzEZmF6ZnXTZr1aytPNMJc&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwj09qby1rrTAhWFPxoKHVXC DggQ6AEIOzAE#v=onepage&q=Meltblown%20Technology&f=false>
- [21] STANISLAV, Lukáš. *PRODUKCE NANOVLÁKEN METODOU TAŽENÍ*. Liberec, 2015. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci, fakulta strojní. Vedoucí práce Prof. Ing. Miroslav Olehla, CSc.
- [22] HERMANS, J.J. Diffusion with discontinuous boundary: *Journal of Colloid Science. Science direct* [online]. 2004, **1947**, 387-398 [cit. 2017-04-23]. DOI: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(47\)90042-1](https://doi.org/10.1016/0095-8522(47)90042-1). Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0095852247900421#>
- [23] STILES, Walter a Gilbert Smithson ADAIR. The penetration of electrolytes into gels: The influence of the concentration of the gel on coefficient of diffusion of sodium chloride. *Biochemical Journal* [online]. 1921, , 620-628 [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1259025/pdf/biochemj01176-0058.pdf>
- [24] ZIABICKI, Andrzej. Faserforschung u. *Textiltech.* **1957**(467), 8.
- [25] ANDREWS, E.H. Cooling of a spinning thread-line. *British Journal of Applied Physics* [online]. 1958, **1959**(39), 10 [cit. 2017-04-23]. DOI: <https://doi.org/10.1088/0508-3443/10/1/310>. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0508-3443/10/1/310/pdf>
- [26] PECHOČ, V. *Faserforschung u. Textiltech.* **1959**(62), 10.
- [27] ZIABICKI, Andrzej a K. KEDZIERSKA. *Chemia Stosowana.* **1960**(151), 3.
- [28] ZIABICKI, Andrzej a K. KEDZIERSKA. *Kolloid Z.* **1960**, 51,111,171. a zároveň ZIABICKI, Andrzej. *Kolloid Z.* **1961**(14), 175.

- [29] HEARLE, J.W.S. a Raymond Harry PETERS. *Fibre structure* [online]. Spottiswoode. Velká Británie: Butterworth & Co., 1963 [cit. 2017-04-23]. ISBN 978-1-4832-0061-3. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781483200613>
- [30] WALCZAK, Zbigniew K. *Processes of Fiber Formation* [online]. 1. Nizozemsko, 2002 [cit. 2017-04-23]. ISBN 978-0-08-044040-8. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=oD7BRb0bfYkC&printsec=frontcover&dq=Processes+of+Fiber+Formation&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwiLia2L6rrTAhWJ1RQKHQB9BPgQ6AEIIzAA#v=onepage&q=Processes%20of%20Fiber%20Formation&f=false>
- [31] ZIABICKI, Andrzej. *Polymer Symposia*. 1967, (1), 6. a zároveň GAKKAISHI, Sen- I. *Polymer Symposia*. 1970, (147), 26.
- [32] ZIABICKI, Andrzej a K. KEDZIERSKA. *Appl polymer science*. **1959**(24), 2-14. a zároveň ZIABICKI, Andrzej a K. KEDZIERSKA. *Appl polymer science*. **1959**(361), 6,111.
- [33] ISHIZUKA, O. *Sen-I Gakkaishi*. **1963**(19), 488.
- [34] NISHIUMI, S. *Sen-I Gakkaishi*. **1965**(18), 174.
- [35] MANABE, T. *Sen-I Gakkaishi*. **1965**(21), 107.
- [36] ZIABICKI, Andrzej, A. CYBULSKI a J. GROMADOWSKI. Institute of general chemistry, Warsaw, 1964.
- [37] SANO, Y. a S. NISHIKAWA. *Kagaku Kogaku*. **1965**(29), 294.
- [38] FOK, S. Y. a R. G. GRISKEY. *Journal appl. polymer science*. **1967**(11), 2417.
- [39] OHZAWA, Y., Y. NAGANO a T. MATSUO. *5th International congress on Rheology*. Kyoto, **1968**.
- [40] PAUL, D. R. *Journal appl. polymer science*. **1968**(12), 383,2273. a zároveň PAUL, D. R. *Journal appl. polymer science*. **1969**(13), 817.
- [41] GRIFFIN, J. R. a D. R. COUGHANOWR. *American institute Chem. Eng. journal*. **1965**(11), 246.
- [42] TAKIZAWA, A. *Sen-I Gakkaishi*. **1960**(16), 950,955.
- [43] TAKIZAWA, A. *Sen-I Gakkaishi*. **1960**(16), 842. a zároveň TAKIZAWA, A. *Sen-I Gakkaishi*. **1961**(17), 36,403.
- [44] BOOTH, J. R. *Appl. polymer symposia*. **1967**(6), 89.
- [45] BOYS, C. V. *On the Production, Properties, and some suggested Uses of the Finest Threads* [online]. London 9,8: Proceedings of the Physical Society of London, 1887 [cit. 2017-04-23]. DOI: <https://doi.org/10.1088/1478-7814/9/1/303>. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1478-7814/9/1/303/meta>

- [46] ONDARÇUHU, T. a C. JOACHIM. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns. *Europhysics letters* [online]. CEMES/CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, B. P. 4347, 31055 Toulouse, cedex 4, France, 1998, **1998**(42), 215-220 [cit. 2017-04-23]. DOI: <https://doi.org/10.1209/epl/i1998-00233-9>. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1209/epl/i1998-00233-9/meta>
- [47] NAIN, A. S., C. AMON a M. SITTI. Proximal Probes Based Nanorobotic Drawing of Polymer Micro/Nanofibers. *IEEE Transactions on Nanotechnology* [online]. IEEE, 2006, **2006**(5), 499 - 510 [cit. 2017-04-23]. DOI: 10.1109/TNANO.2006.880453. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.457.5413&rep=rep1&type=pdf>
- [48] NAIN, Amrinder S., Joanna C. WONG, Cristina AMON a Metin SITTI. Drawing suspended polymer micro-/nanofibers using glass micropipettes. *Applied Physics Letters* [online]. Carnegie Mellon University, 2006, **2006**(89) [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2372694>. Dostupné z: <http://nanolab.me.cmu.edu/publications/papers/Nain-APL2006.pdf>
- [49] XING, Xiaobo, Yuqing WANG a Baojun LI. Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly(trimethylene terephthalate). *OSA publishing* [online]. Optical Society of America, 2008, **2008**(16), 10815-10822 [cit. 2017-04-23]. DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.16.010815>. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-16-14-10815>
- [50] BAJÁKOVÁ, Jana, Jiří CHALOUPEK, David LUKÁŠ a M. LACARIN. DRAWING- THE PRODUCTION OF INDIVIDUAL NANOFIBERS BY EXPERIMENTAL METHOD. 21. – 23. 9. 2011, Brno, Czech Republic, EU [online]. [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: http://nanocon2012.tanger.cz/files/proceedings/nanocon_11/lists/papers/1140.pdf
- [51] NEZARATI, Roya M., Michelle B. EIFERT a Elizabeth Cosgriff HERNANDEZ. Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology. *The National Center for Biotechnology Information* [online]. Department of Biomedical Engineering, Texas A&M University, 2013, **2013**(10), 810-819 [cit. 2017-04-23]. DOI: 10.1089/ten.tec.2012.0671. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3751372/>
- [52] ZIABICKI, Andrzej. *Fundamentals of fibre formation: The science of fibre spinning and drawing*. 1. Velká Británie: Wiley, 1976, 469 s. ISBN 0 471 98220 2.
- [53] LUKÁŠ, David. *Vypařování rozpouštědla z polymerní trysky a difúze*. Liberec.
- [54] POZRIKIDIS, C. a Vikram JUNEJA. Effect of surface viscosity on the capillary instability of an annular layer or viscous thread. *IMA Journal of Applied Mathematics* [online]. University of Massachusetts, University of Cambridge, 2010, **2010**(75), 932-950 [cit. 2017-04-23]. DOI: 10.1093/imamat/hxq002. Dostupné z:

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.921.9397&rep=rep1&type=pdf>

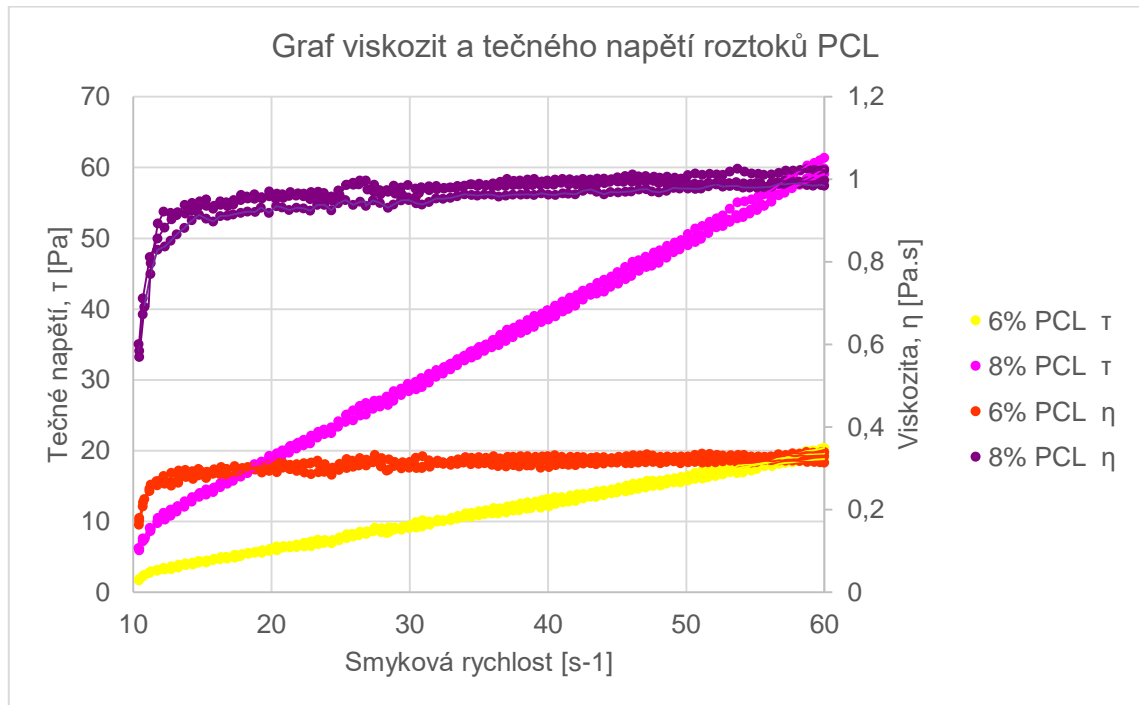
- [55] Struktura a vlastnosti polymerů. ŠVORČÍK, V. *Struktura a vlastnosti polymerů: „některé základní informace“* [online]. s. 2 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne_Svorcik.pdf
- [56] CARRAHER JR., Charles E. *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition* [online]. 6. New York: Marcel Dekker, 2003 [cit. 2017-04-23]. ISBN 0–8247–0806–7 nebo 978-0824708061. Dostupné z: [http://hysz.nju.edu.cn/wangxl/download-polymer/Polymer%20Chemistry%20\(Carraher\).pdf](http://hysz.nju.edu.cn/wangxl/download-polymer/Polymer%20Chemistry%20(Carraher).pdf)
- [57] LUKÁŠ, David, Lenka Martinová, Evžen AMLER, Lukáš ČAPEK, Lucie KOLÁČNÁ, Eva KOŠŤÁKOVÁ, Ondřej NOVÁK a Kateřina VODSEĎÁLKOVÁ. *Lékařské textilie: kolektiv autorů*. 2. díl. Novotného lávka, Praha, 2008, 248 s.
- [58] NOVÁKOVÁ, Jarmila. *Biodegradace polyesterů a kopolyesterů s biodegradabilními plnivy*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně - Fakulta technologická, 2013. Diplomová práce. Vedoucí práce Mgr. Petra Jančová, Ph.D.
- [59] HEDHLI, Lotfi. *Polymerization of fluoropolymers using polycaprolactone*. USA. US 8349954 B2. Dostupné také z: <https://www.google.ch/patents/US8349954>
- [60] ULERY, Bret D., Lakshmi S. NAIR a Cato T. LAURENCIN. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers. *The National Center for Biotechnology Information* [online]. 2011, **2011**(12), 832–864 [cit. 2017-04-23]. DOI: 10.1002/polb.22259. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3136871/>
- [61] PATLOLLA, A., G. COLLINS a T. Livingston ARINZEH. Solvent-dependent properties of electrospun fibrous composites for bone tissue regeneration: Acta Biomaterialia. *Science direct* [online]. 2010, **2010**(1), 90-101 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.07.028>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706109003146>
- [62] GUNATILLAKE, Pathiraja, Roshan MAYADUNNE a Raju ADHIKARI. Recent developments in biodegradable synthetic polymers. *Science direct* [online]. 2006, **2006**(12), 301–347 [cit. 2017-04-23]. DOI: [http://doi.org/10.1016/S1387-2656\(06\)12009-8](http://doi.org/10.1016/S1387-2656(06)12009-8). Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387265606120098>
- [63] AZIMI, Bahareh, Parviz NOURPANAH, Mohammad RABIEE a Shahram ARBAB. Poly (ϵ -caprolactone) Fiber: An Overview. *Journal of engineered fibers and fabrics* [online]. 2014, **2014**(3), 74-90 [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: [http://www.jeffjournal.org/papers/Volume9/V9I3%20\(9\)%20P.%20Nourpanah.pdf](http://www.jeffjournal.org/papers/Volume9/V9I3%20(9)%20P.%20Nourpanah.pdf)

- [64] FERNÁNDEZ, Jorge, Agustin ETXEBERRIA a Jose-Ramon SARASUA. Synthesis, structure and properties of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) statistical copolymers. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2012, **2012**(9), 100–112 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.01.003>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616112000045>
- [65] FERNÁNDEZ, J., E. MEAURIO, A. CHAOS, A. ETXEBERRIA, A. ALONSO-VARONA a J. R. SARASUA. Synthesis and characterization of poly (l-lactide/ ϵ -caprolactone) statistical copolymers with well resolved chain microstructures. *Polymer* [online]. 2013, **May 2013**(54), 2621–2631 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.009>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113002115>
- [66] FERNÁNDEZ, Jorge, Agustin ETXEBERRIA, Jone M. UGARTEMENDIA, Susana PETISCO a Jose-Ramon SARASUA. Effects of chain microstructures on mechanical behavior and aging of a poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) biomedical thermoplastic-elastomer. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2012, **August 2012**(12), 29–38 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.03.008>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616112000884>
- [67] FERNÁNDEZ, Jorge, A. ETXEBERRÍA a J. R. SARASUA. Effects of repeat unit sequence distribution and residual catalyst on thermal degradation of poly(l-lactide/ ϵ -caprolactone) statistical copolymers. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013, **July 2013**(98), 1293–1299 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.003>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013001018>
- [68] MORTON, W. E. a J. W. S. HEARLE. *Physical Properties of Textile Fibres: str. 22-37,265-305* [online]. 4. Cambridge, Anglie: Woodhead Publishing, 2008, 796 s. [cit. 2017-04-23]. ISBN 9781845694425. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/physical-properties-of-textile-fibres/hearle/978-1-84569-220-9>
- [69] NECKÁŘ, Bohuslav a Dipayan DAS. *Theory of Structure and Mechanics of Fibrous Assemblies* [online]. India: Woodhead Publishing India, 2012, 310 s. [cit. 2017-04-23]. ISBN 978-1-84569-791-4. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781845697914>
- [70] BAKER, Stephen R., Soham BANERJEE, Keith BONIN a Martin GUTHOLD. Determining the mechanical properties of electrospun poly- ϵ -caprolactone (PCL) nanofibers using AFM and a novel fiber anchoring technique. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, **2016**(59), 203–212 [cit. 2017-04-23]. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.102>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493115304276>
- [71] CHARUCHINDA, Anodar, Robert MOLLOY, Jintana SIRIPITAYANANON, Montira SRIYAI a Nipapan MOLLOY. Factors influencing the small-scale melt

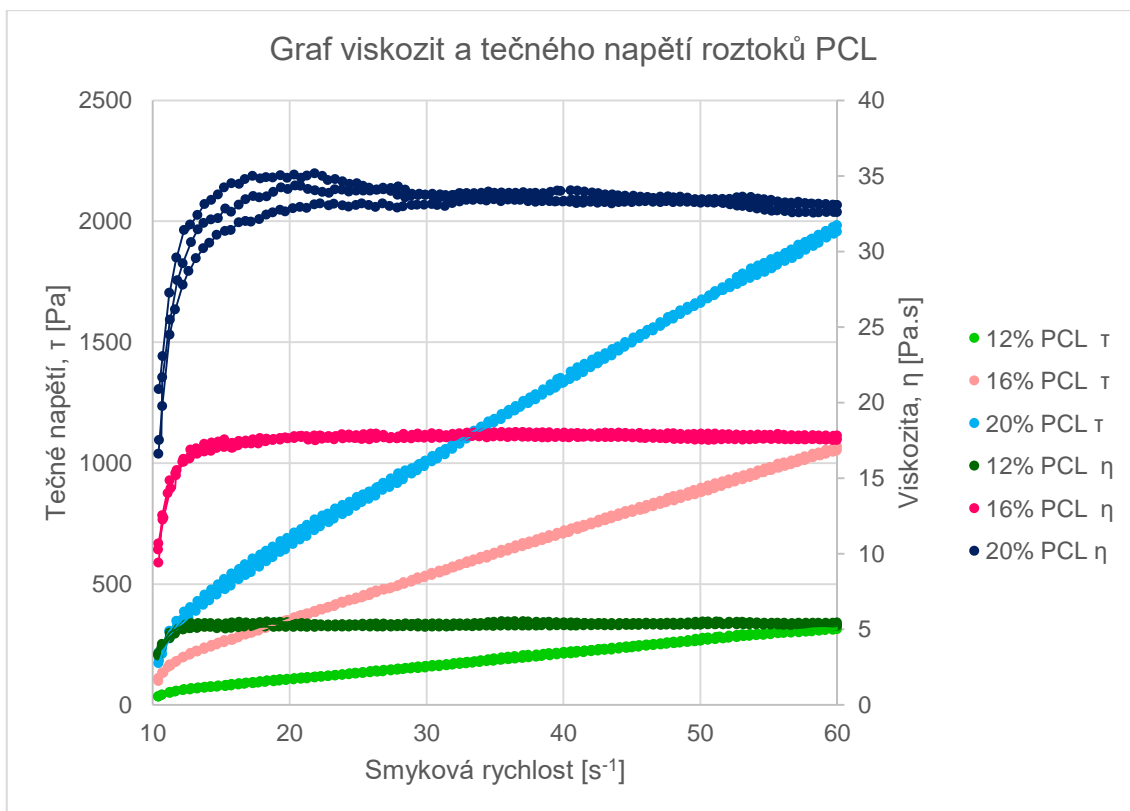
- spinning of poly(ϵ -caprolactone) monofilament fibres. *Polymer International* [online]. 2003, **52**(7), 1175 - 1181 [cit. 2017-05-05]. DOI: 10.1002/pi.1234. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/229912579_Factors_influencing_the_small-scale_melt_spinning_of_poly-caprolactone_monofilament_fibres
- [72] TAN, E. P. S., S.Y. NG a C. T. LIM. Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber. *Biomaterials* [online]. 2005, **13**(26), 1453–1456 [cit. 2017-05-05]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.05.021>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961204004971>
- [73] HWANG, Kenny Yoonki, Sung-Dae KIM, Young-Woon KIM a Woong-Ryeol YU. Mechanical characterization of nanofibers using a nanomanipulator and atomic force microscope cantilever in a scanning electron microscope. *Polymer Testing* [online]. 2010, **29**(3), 375–380 [cit. 2017-05-05]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.01.002>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941810000061>
- [74] MOLNAR, Kolos, Laszlo Mihaly VAS a Tibor CZIGANY. Determination of tensile strength of electrospun single nanofibers through modeling tensile behavior of the nanofibrous mat. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2012, **43**(1), 15-21 [cit. 2017-05-05]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.04.024>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135983681100165X>

VII. Přílohy

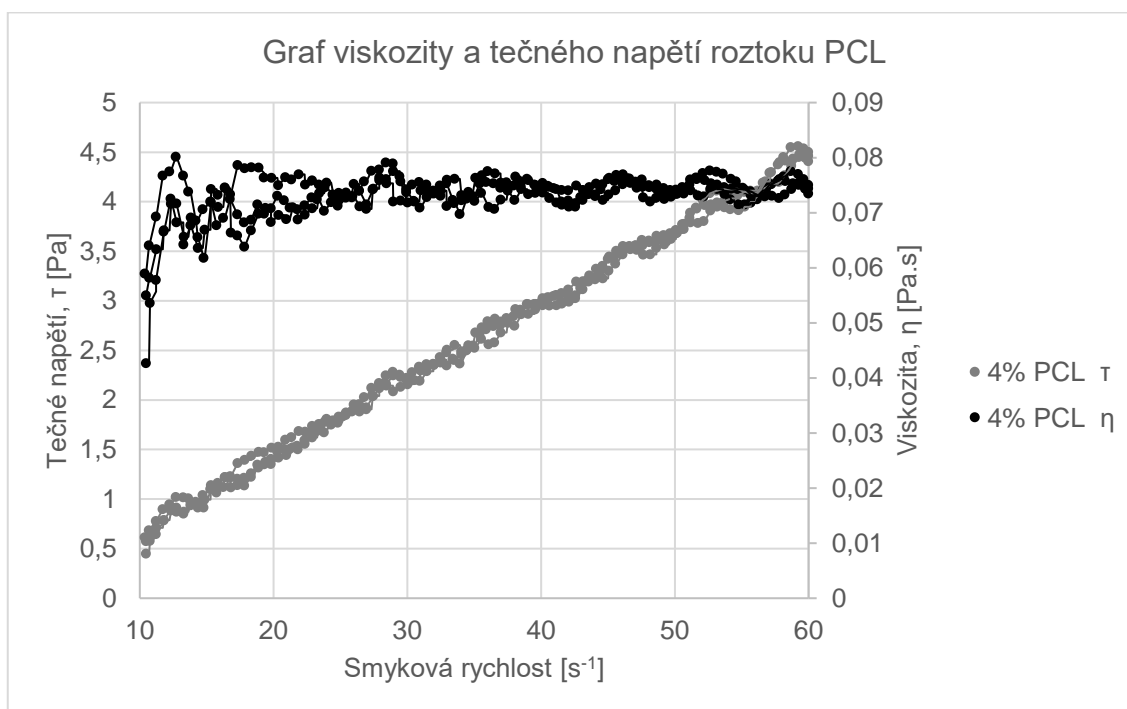
A Výsledky viskozit PCL



Graf A.1.; Graf viskozit a tečného napětí 6 a 8hm% PCL

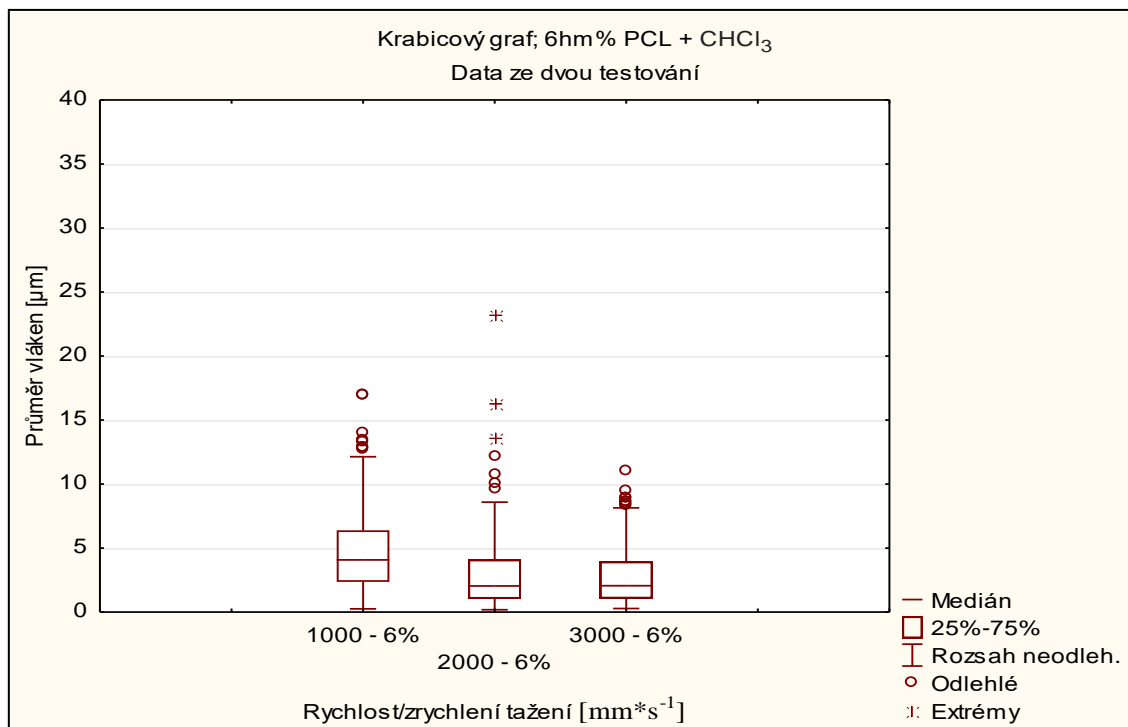


Graf A.2.; Graf viskozit a tečného napětí 12, 16 a 20hm% PCL

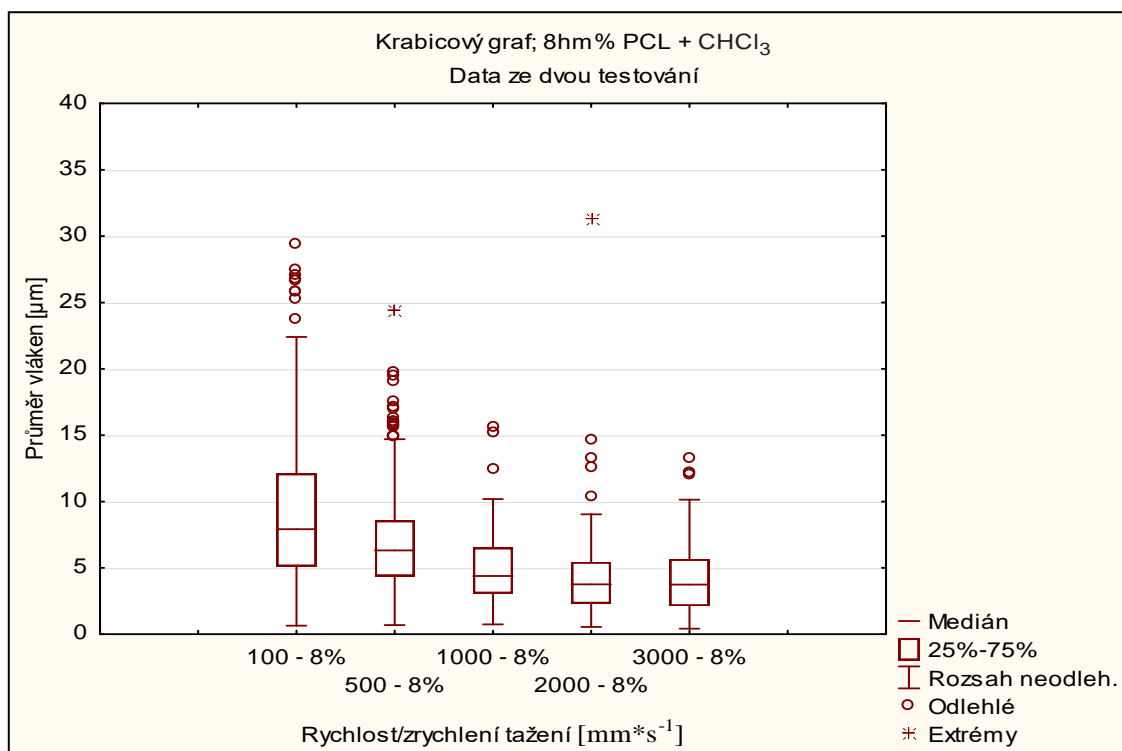


Graf A.3.; Graf viskozit a tečného napětí 4hm% PCL

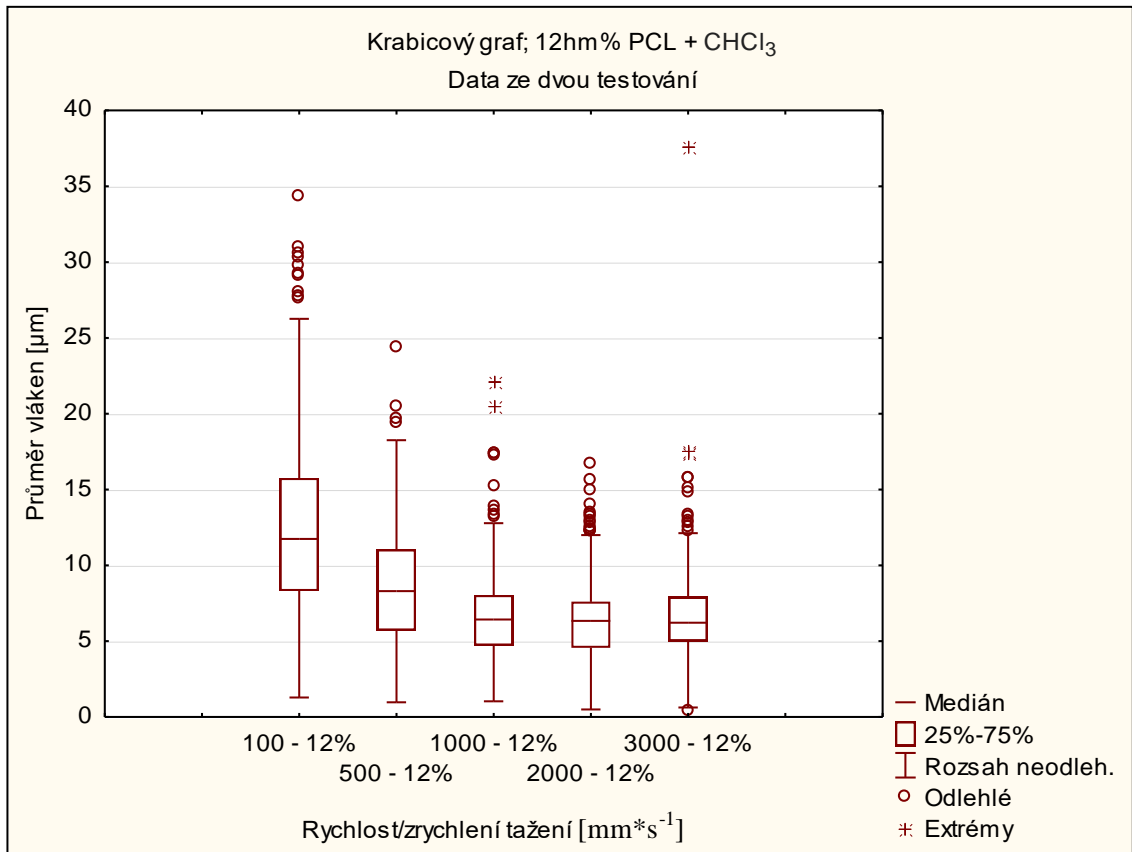
B Krabicové grafy; závislost jednotlivých koncentrací PCL na průměru



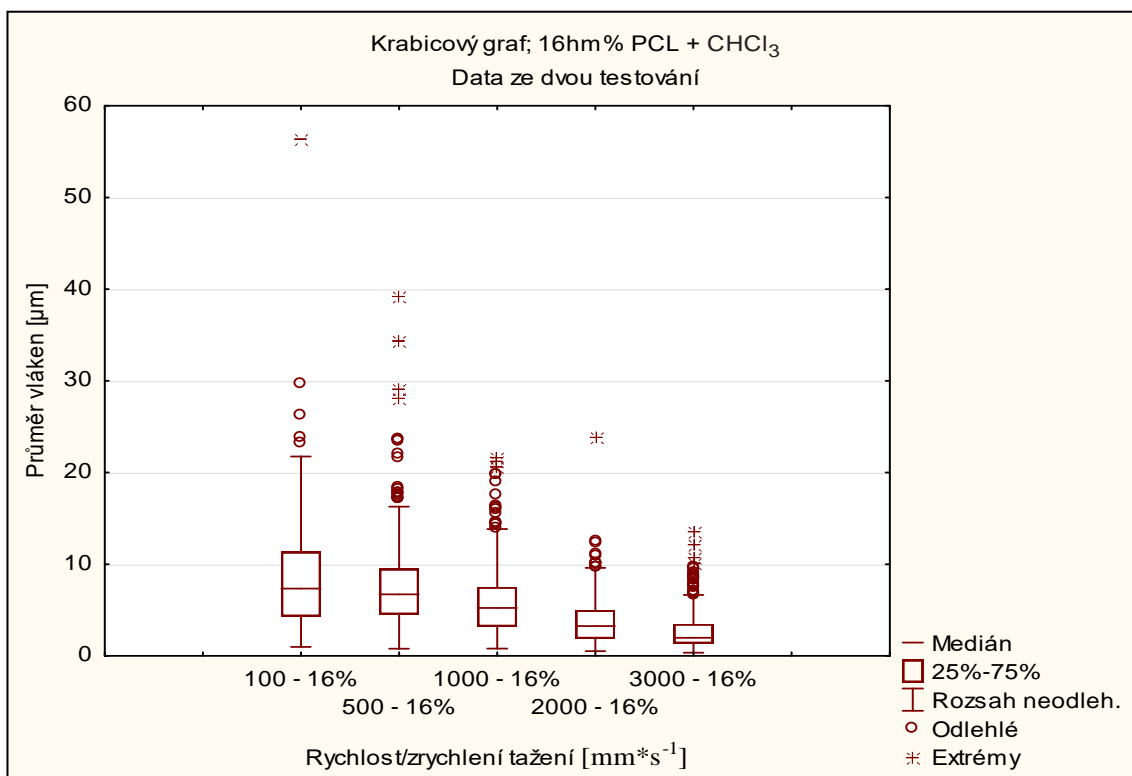
Graf B.1.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 6hm% PCL



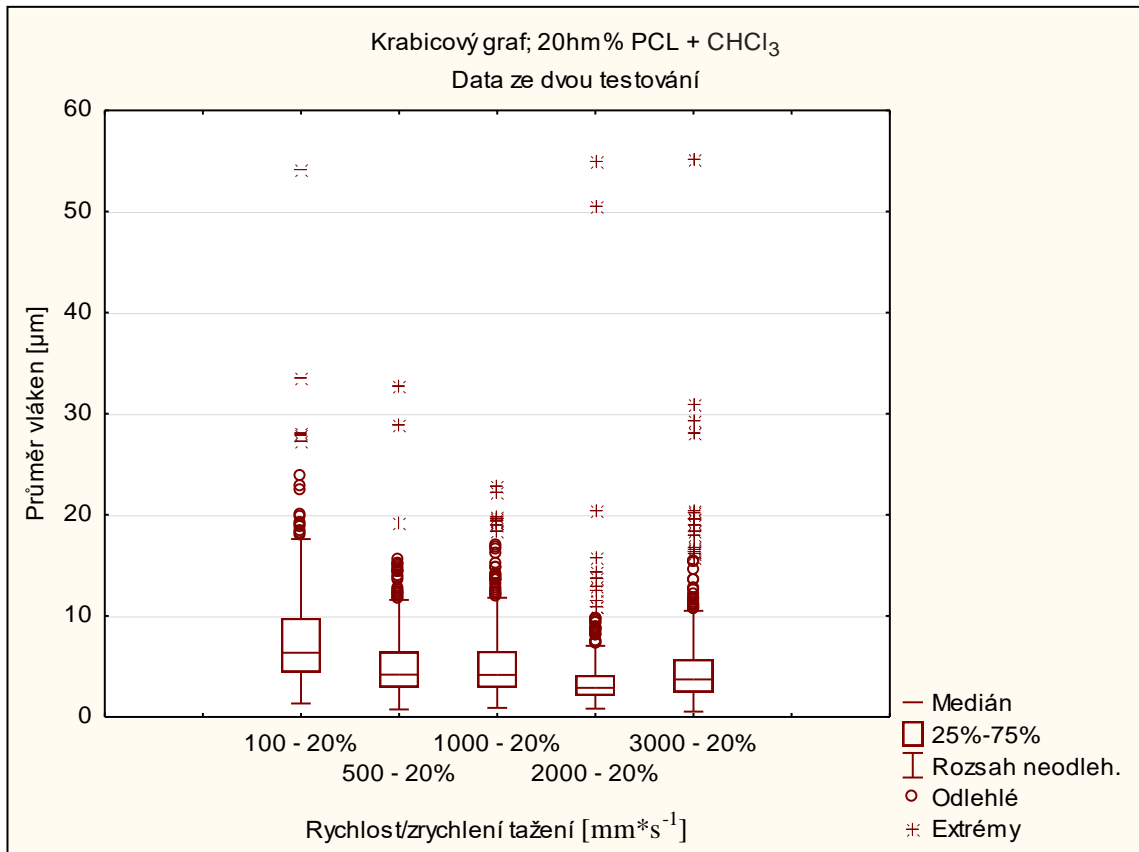
Graf B.2.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 8hm% PCL



Graf B.3.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se *v/a* na průměr vyrobených vláken u koncentrace 12hm% PCL

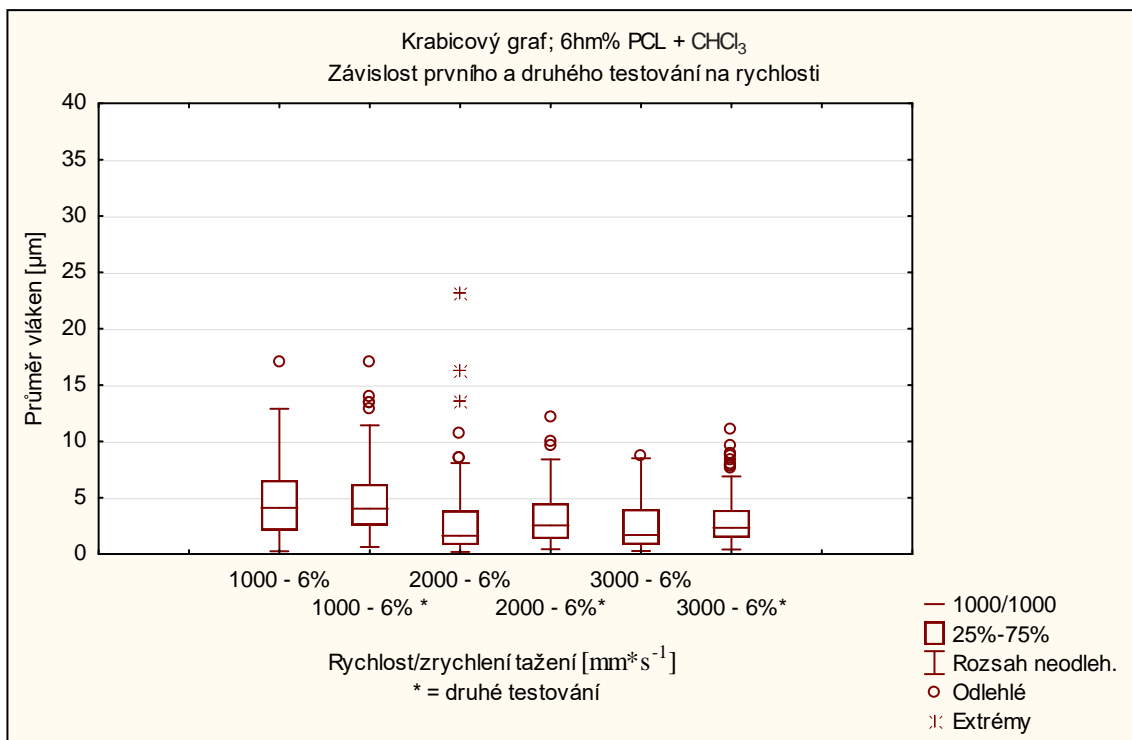


Graf B.4.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se *v/a* na průměr vyrobených vláken u koncentrace 16hm% PCL

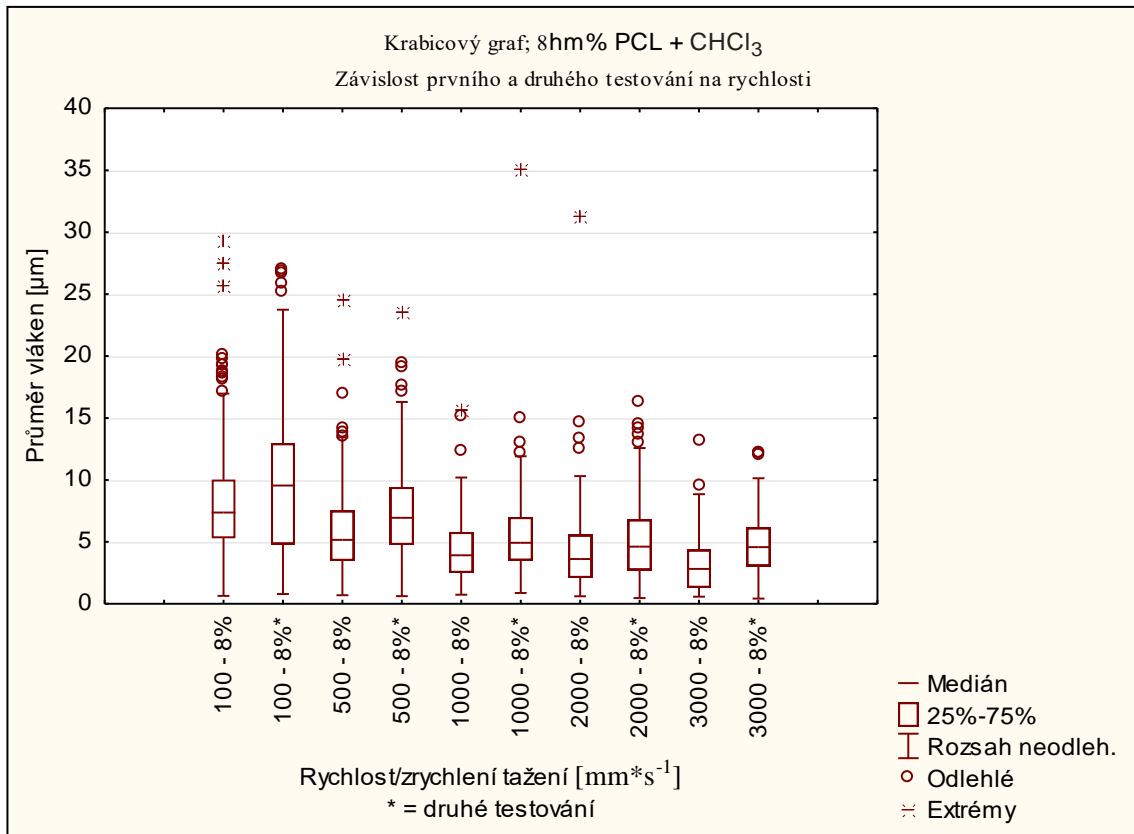


Graf B.5.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 20hm% PCL

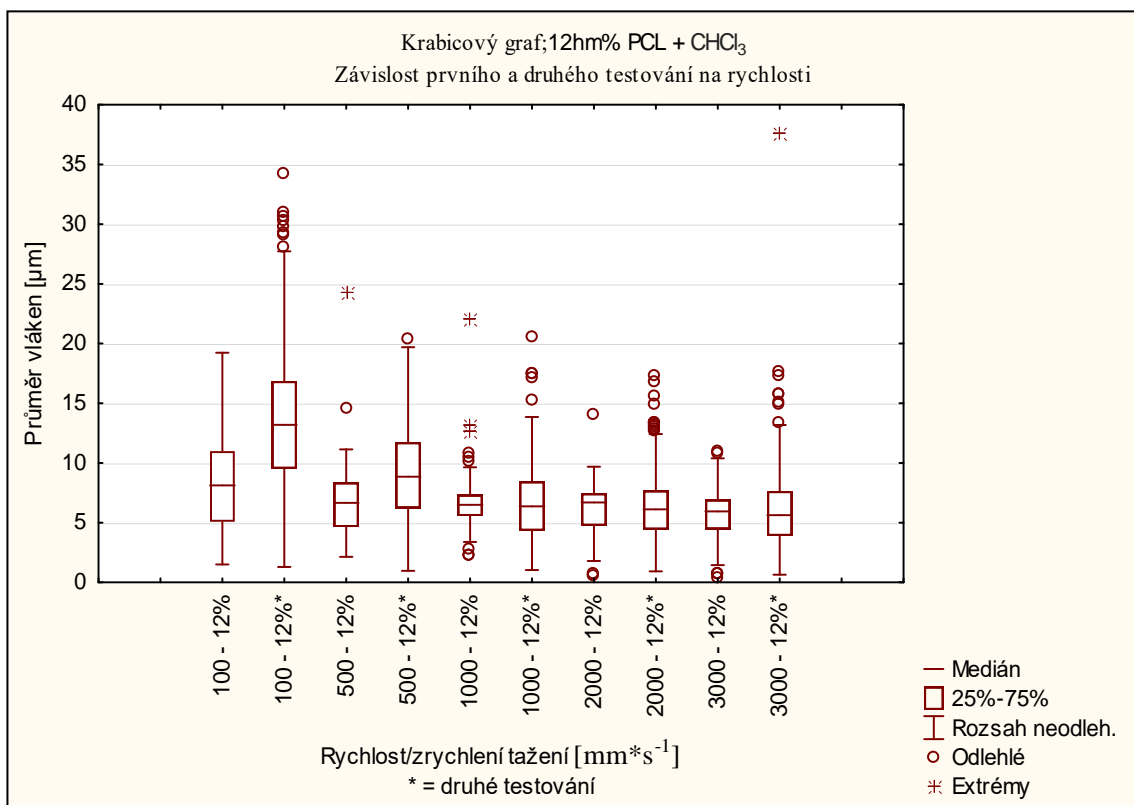
C Krabicové grafy; závislost 1. a 2. testování



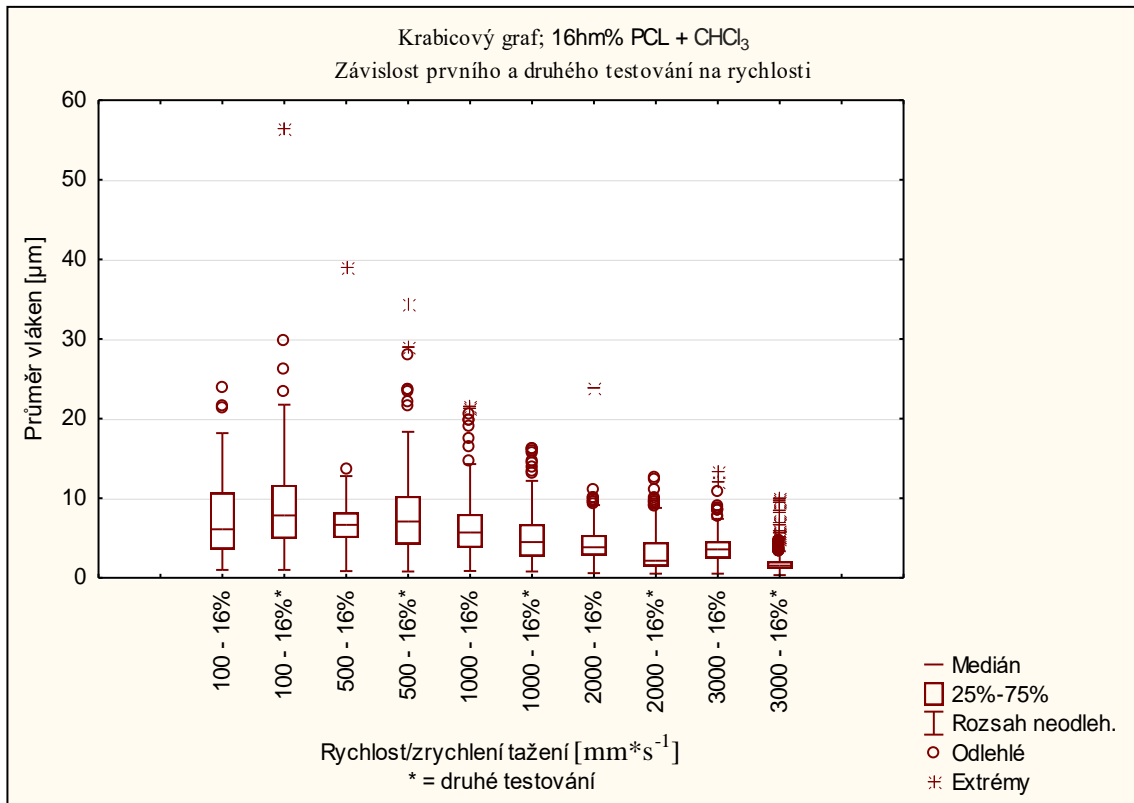
Graf C.1.; Krabicový graf – Porovnání prvního a druhého testování 6hm% PCL



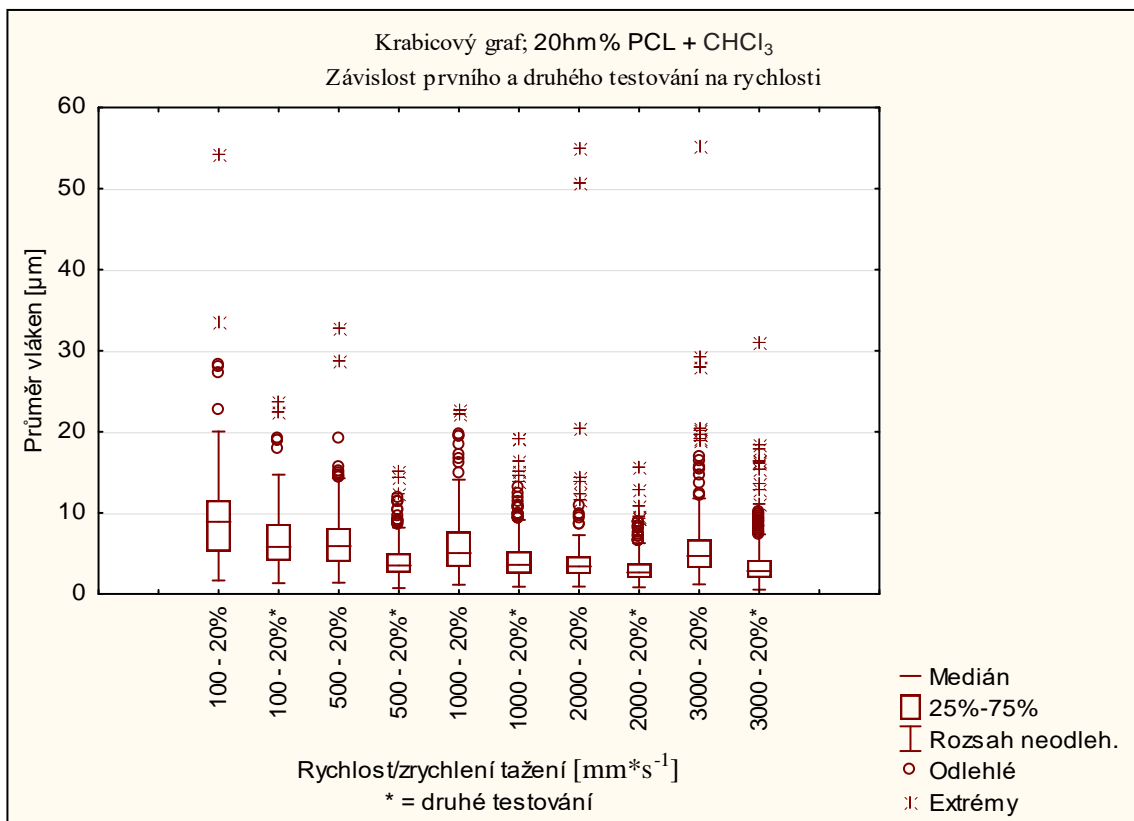
Graf C.2.; Krabicový graf – Porovnání prvního a druhého testování 8hm% PCL



Graf C.3.; Krabicový graf – Porovnání prvního a druhého testování 12hm% PCL

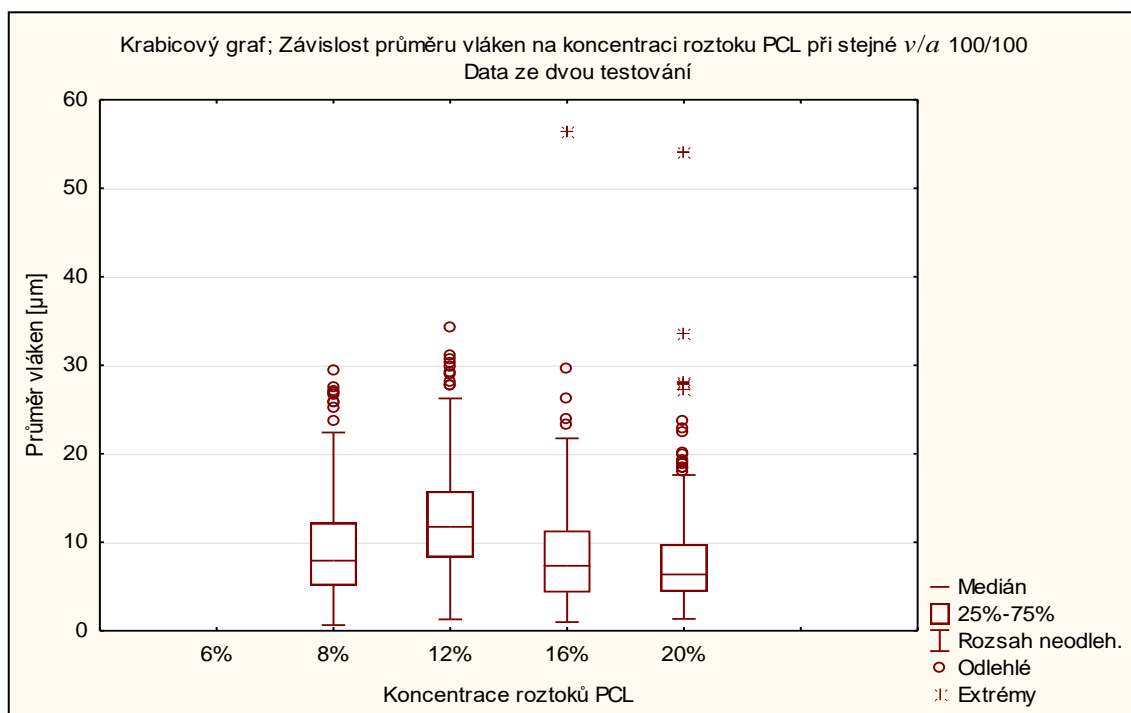


Graf C.4.; Krabicový graf – Porovnání prvního a druhého testování 16hm% PCL

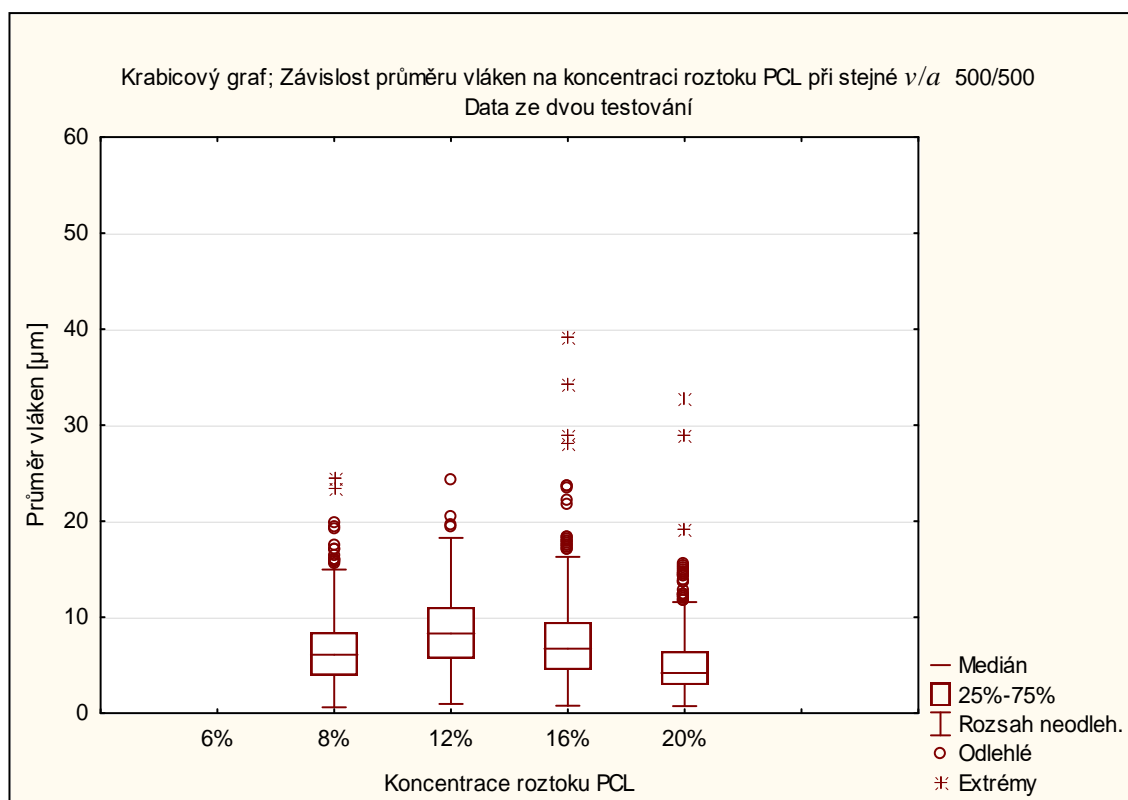


Graf C.5.; Krabicový graf – Porovnání prvního a druhého testování 20hm% PCL

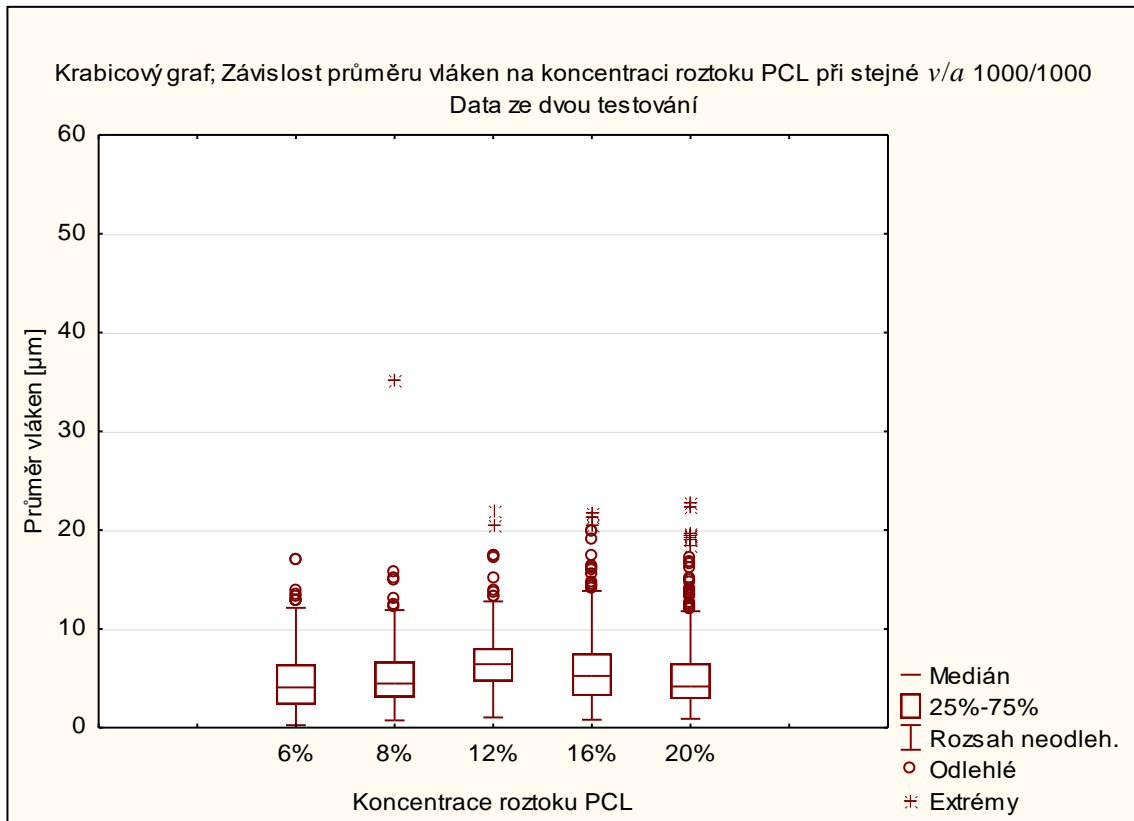
D Krabicové grafy; závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PCL



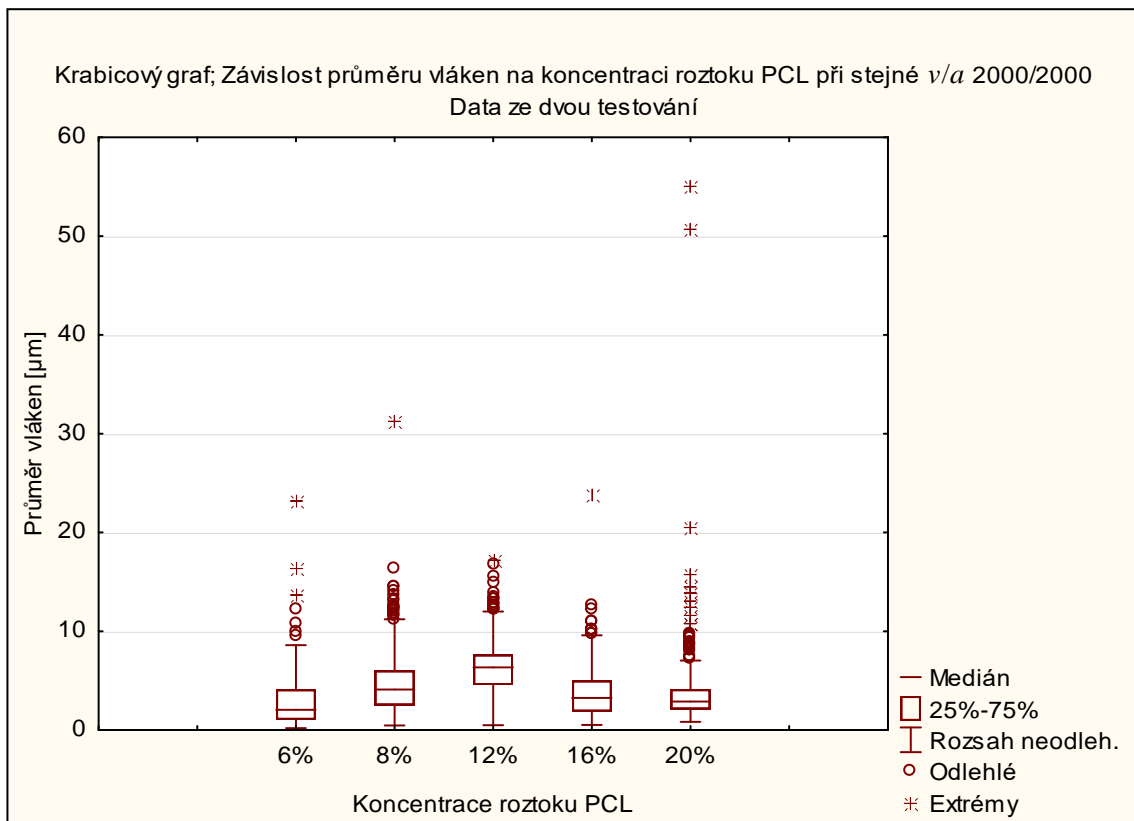
Graf D.1.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PCL při stejné v/a 100/100; Data ze dvou testování



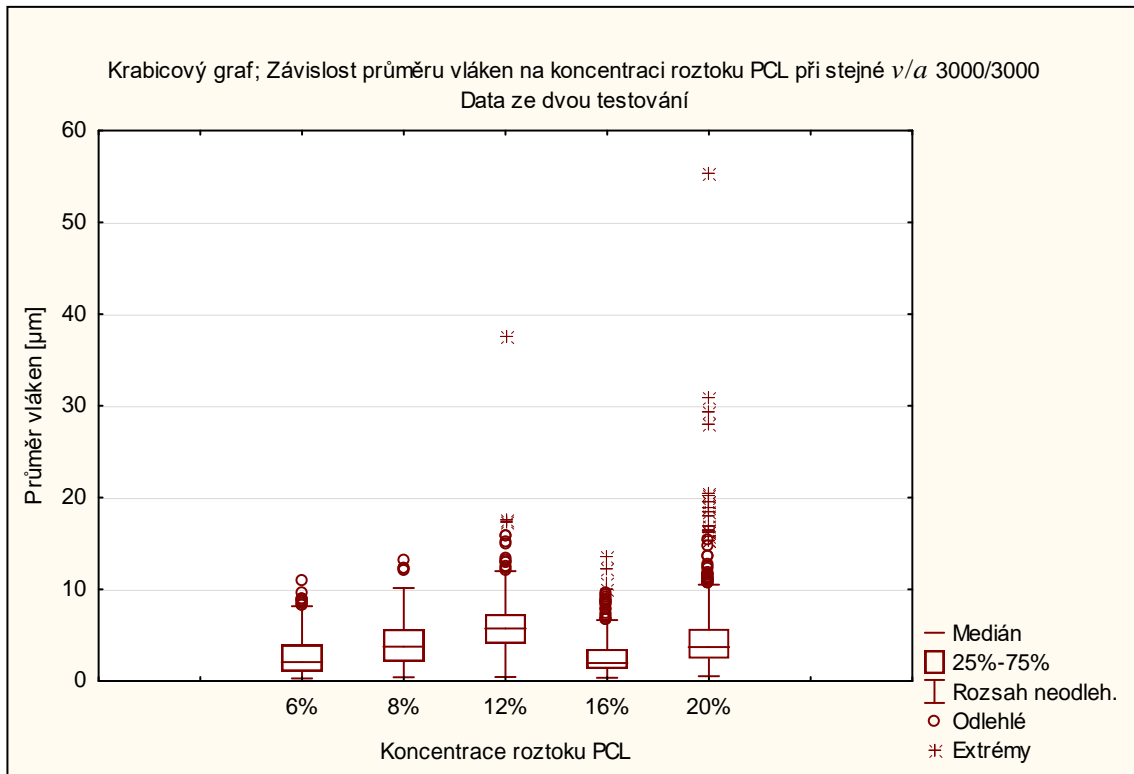
Graf D.2.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PCL při stejné v/a 500/500; Data ze dvou testování



Graf D.3.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PCL při stejné v/a 1000/1000; Data ze dvou testování

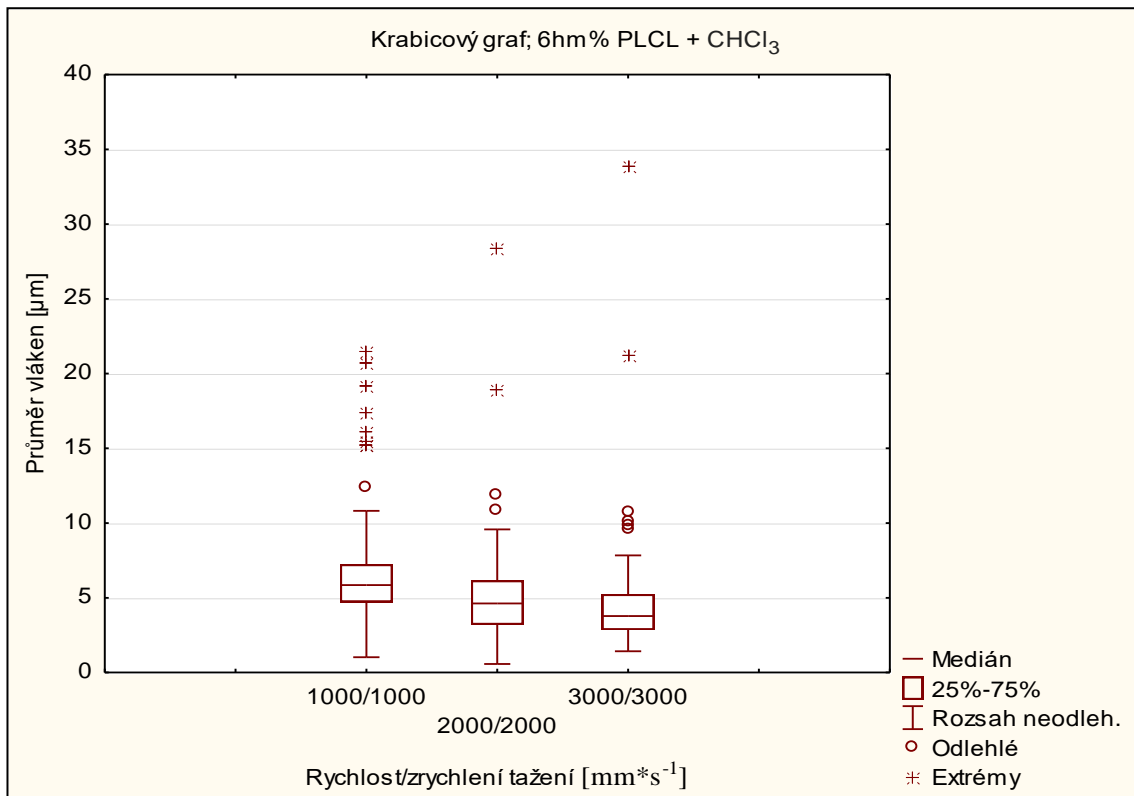


Graf D.4.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PCL při stejné v/a 2000/2000; Data ze dvou testování

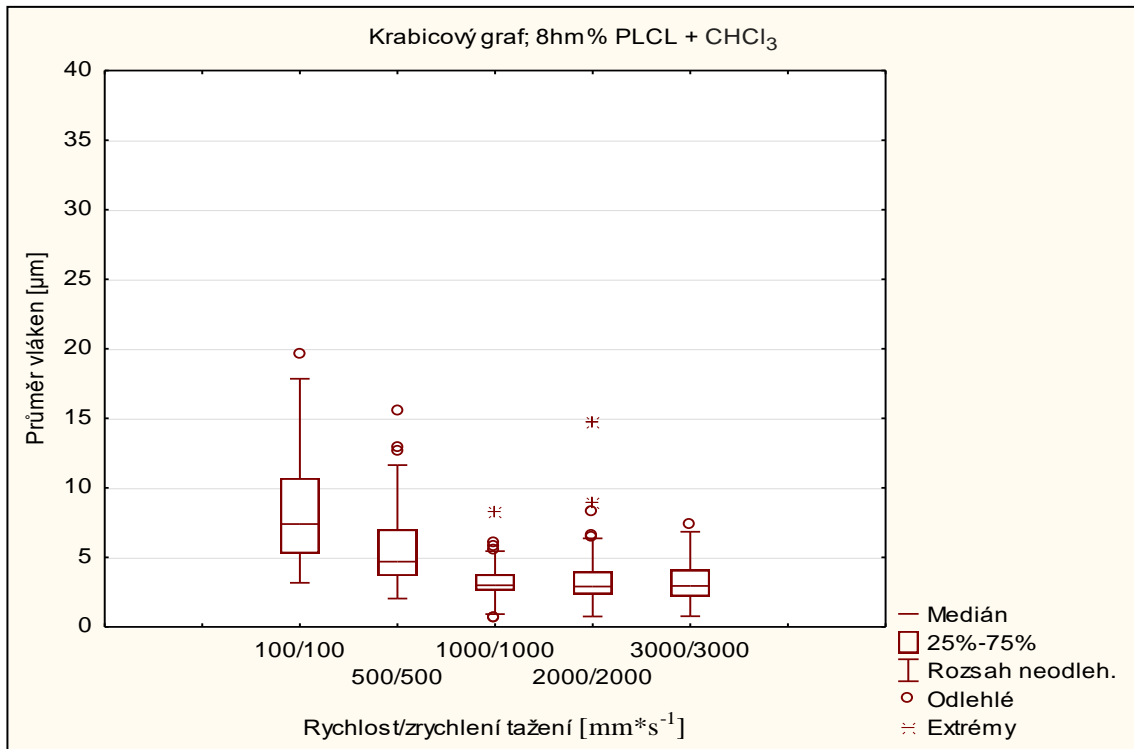


Graf D.5.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PCL při stejné v/a 3000/3000; Data ze dvou testování

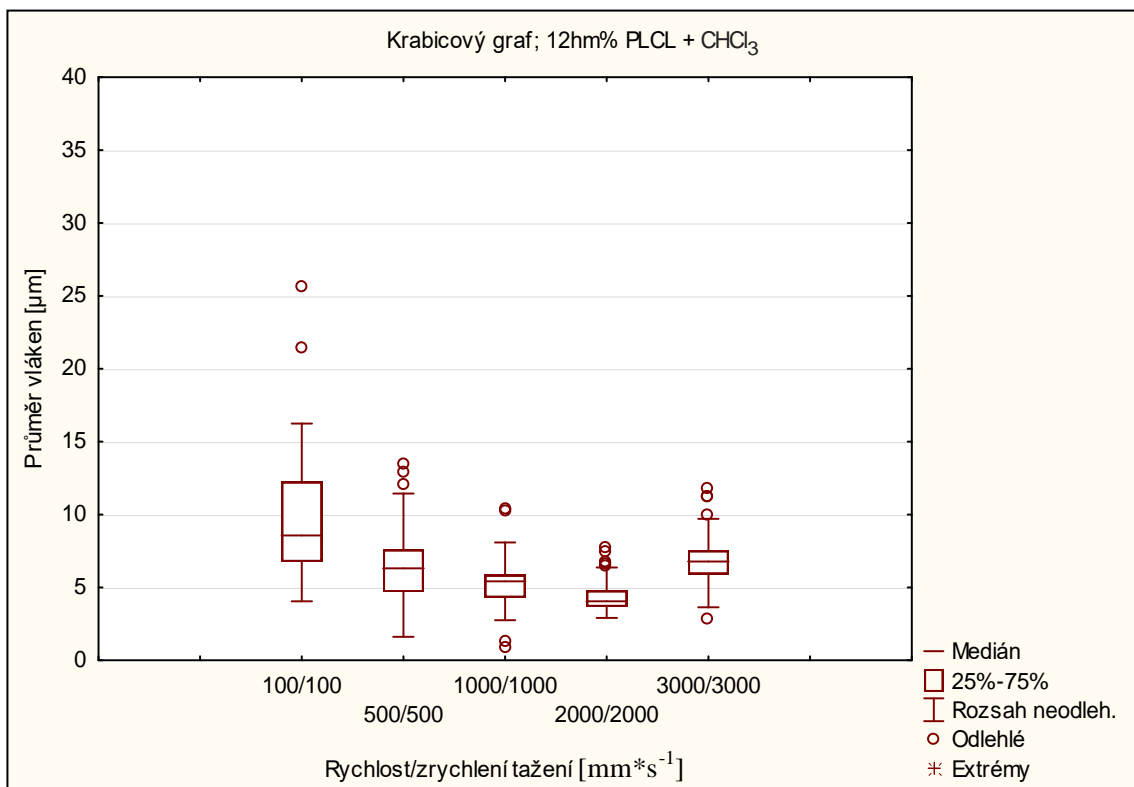
E Krabicové grafy; závislost jednotlivých koncentrací PLCL na průměru vláken



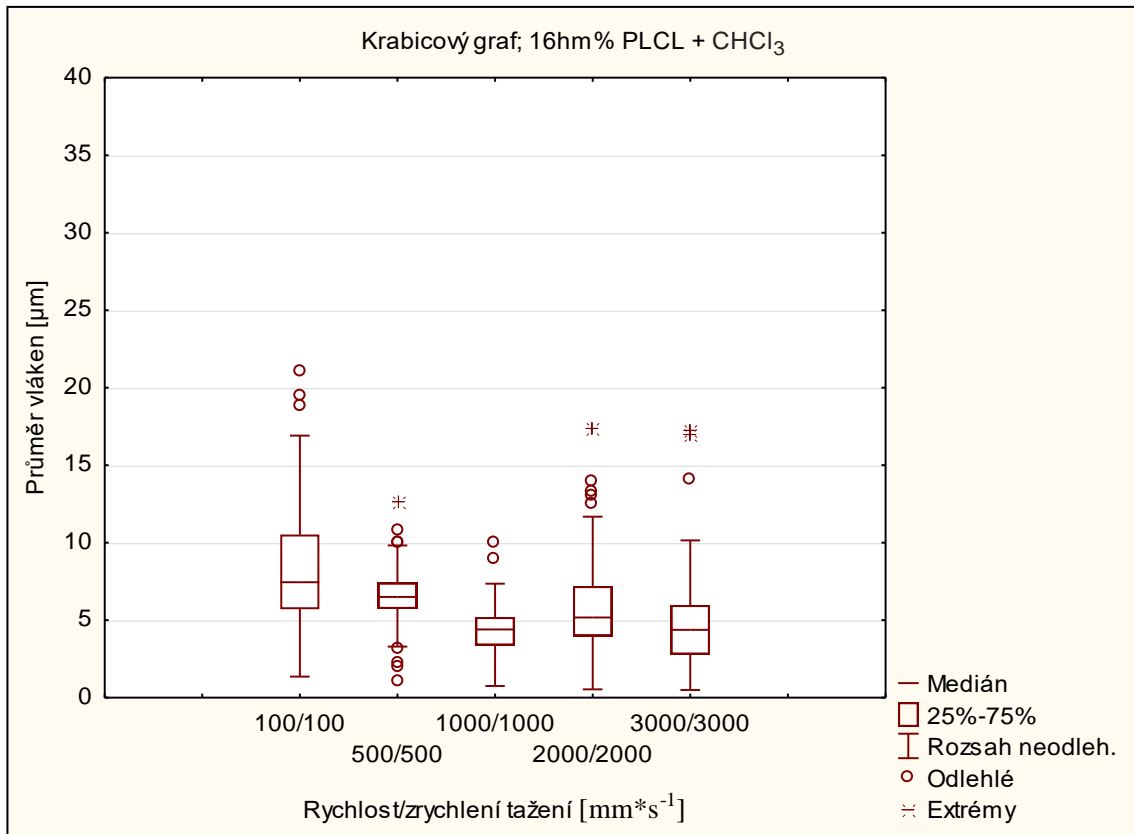
Graf E.1.: Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 6hm% PLCL



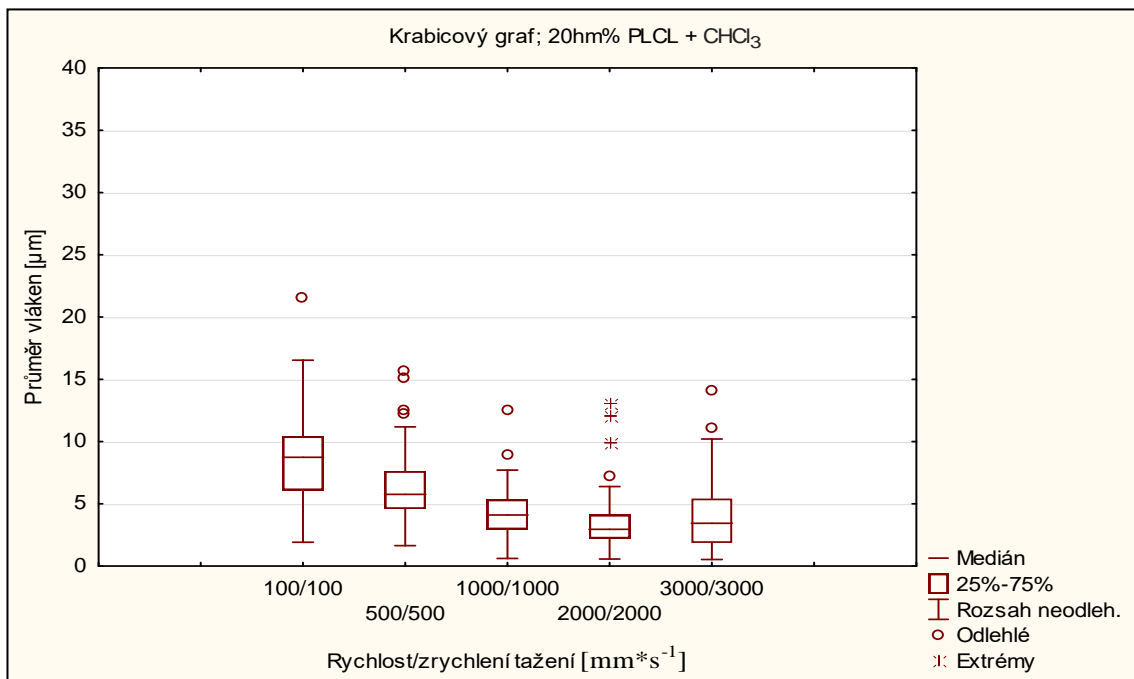
Graf E.2.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 8hm% PLCL



Graf E.3.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 12hm% PLCL

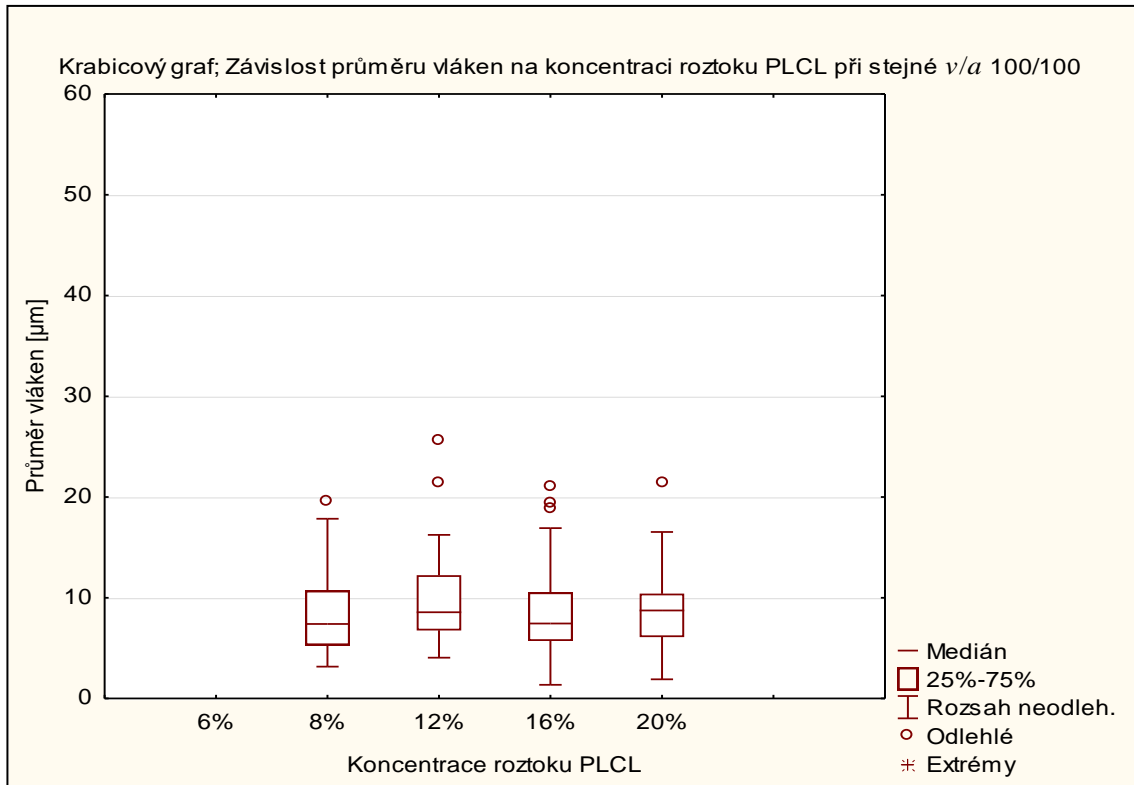


Graf E.4.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 16hm% PLCL

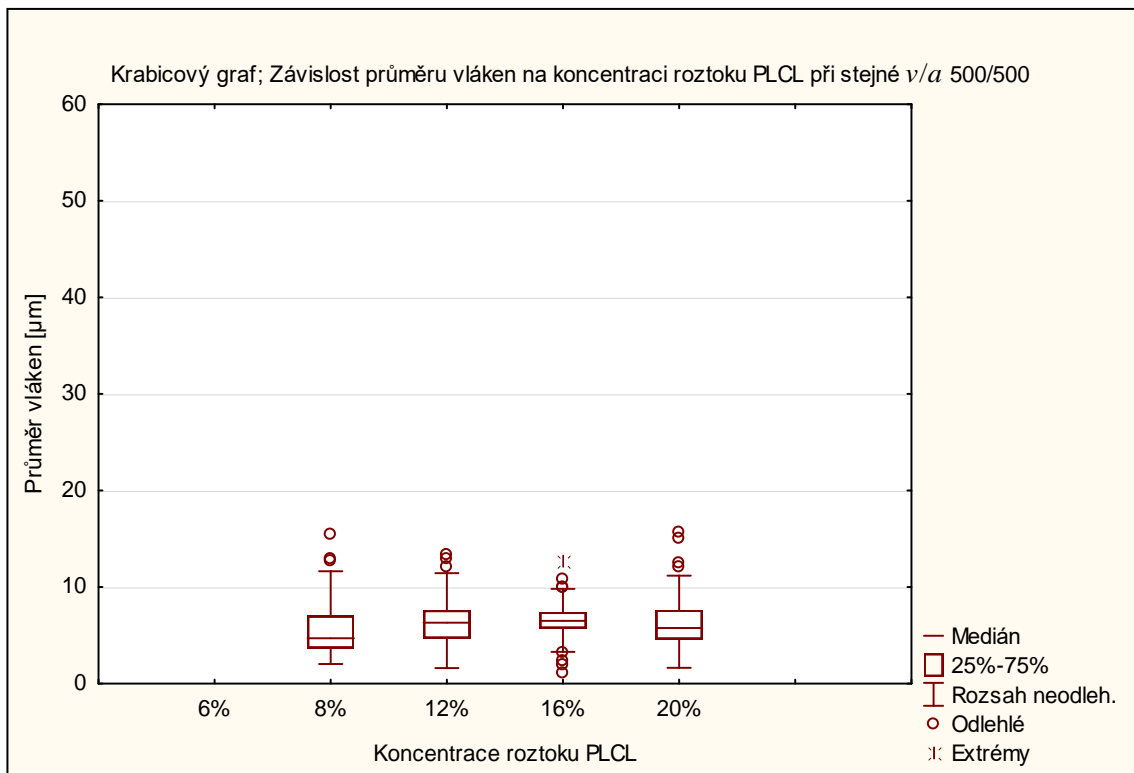


Graf E.5.; Krabicový graf – Vliv zvyšující se v/a na průměr vyrobených vláken u koncentrace 20hm% PLCL

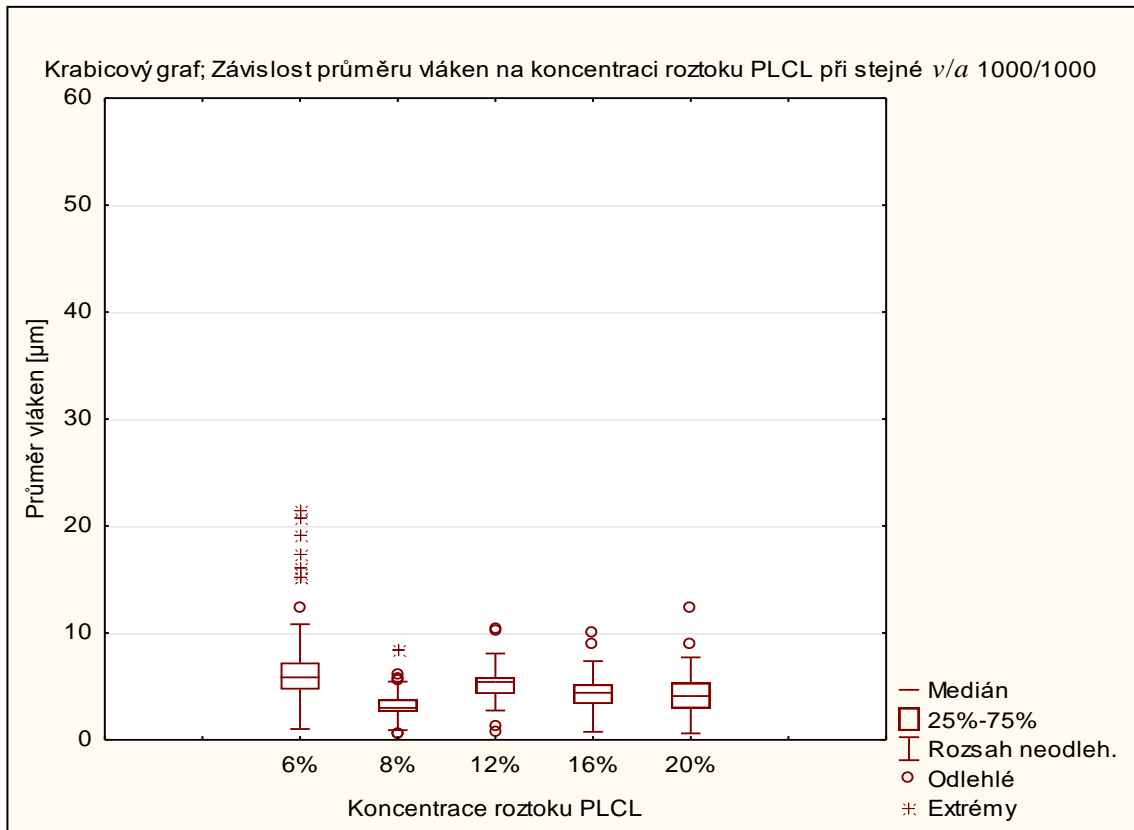
F Krabicové grafy; závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PLCL



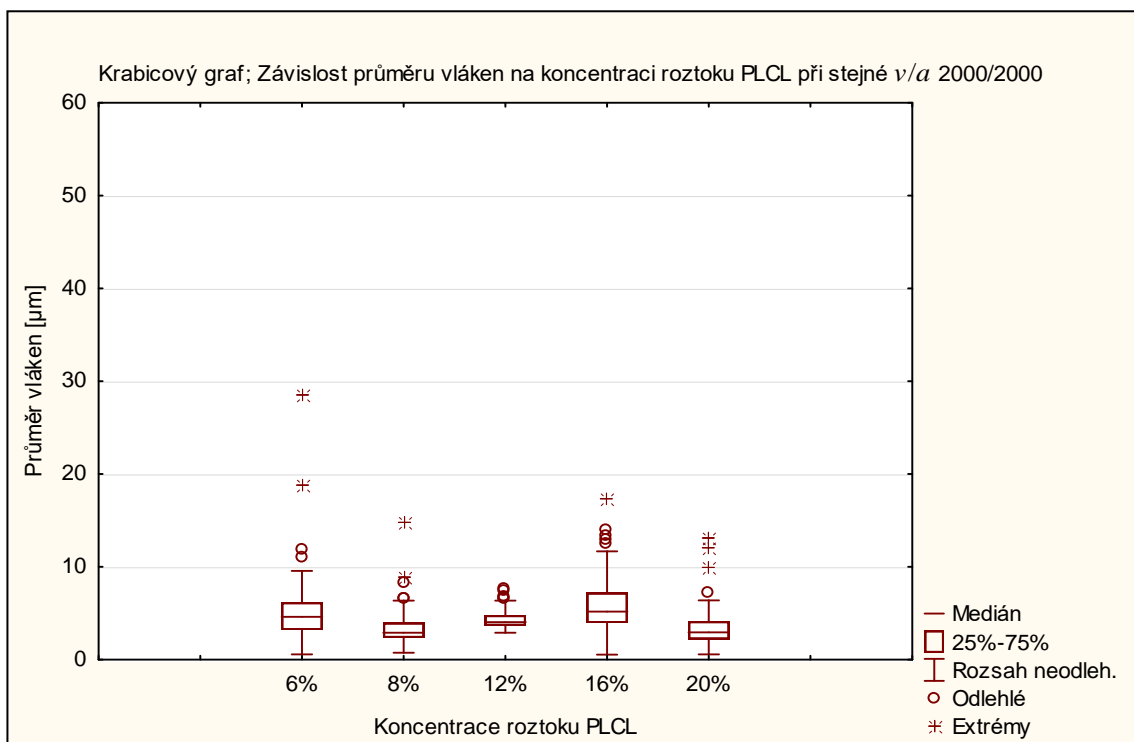
Graf F.1.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PLCL při stejné v/a 100/100; Data ze dvou testování



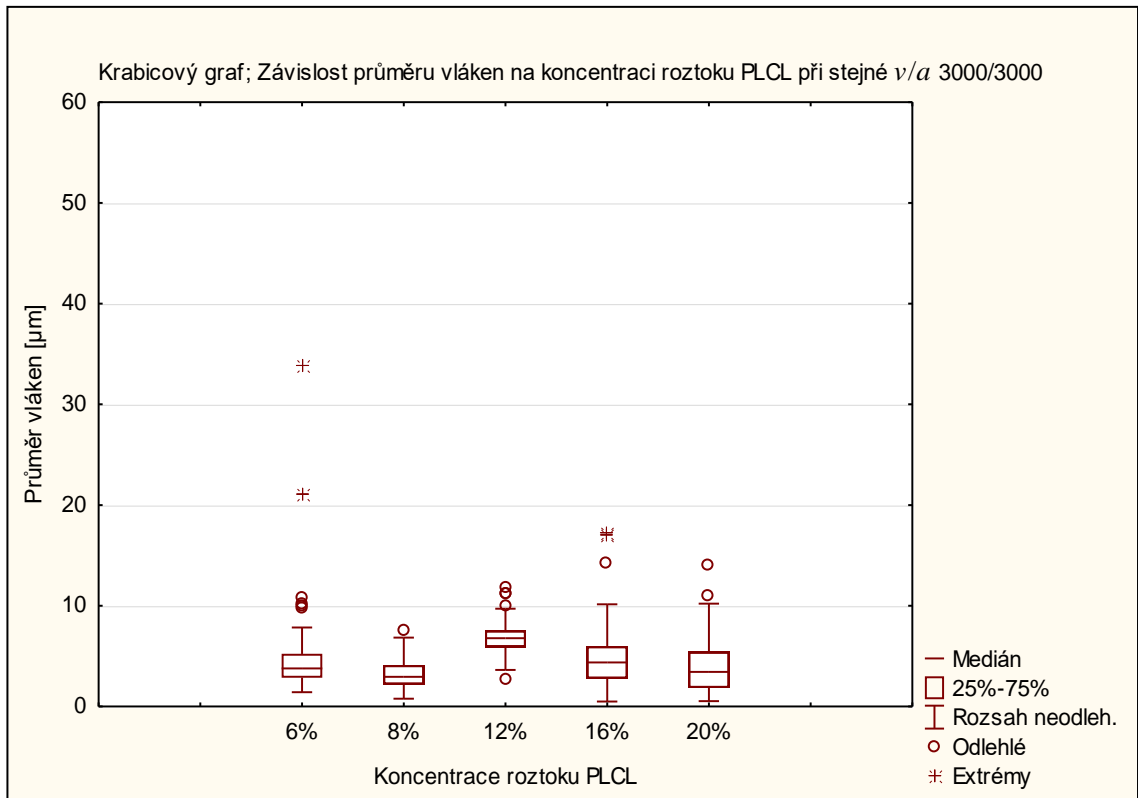
Graf F.2.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PLCL při stejné v/a 500/500; Data ze dvou testování



Graf F.3.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PLCL při stejné v/a 1000/1000; Data ze dvou testování



Graf F.4.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PLCL při stejné v/a 2000/2000; Data ze dvou testování



Graf F.5.: Krabicový graf – Závislost průměru vláken na koncentraci roztoku PLCL při stejné v/a 3000/3000; Data ze dvou testování

G Tabulka dat mechanického testování PCL; data, výpočty statistiky

PCL	Tažnost	Pevnost	Napětí	Specifické napětí
Měření	ε [%]	F [N]	[MPa]	[N*tex ⁻¹]
1	712,32	0,2359	42,90042	0,037563694
2	990,17	0,27821	50,59486	0,044300955
3	659,32	0,26566	48,31253	0,042302548
4	636,98	0,0907	16,49457	0,014442675
5	772,55	0,10077	18,32588	0,016046178
6	576,21	0,10365	18,84963	0,016504777
7	643,62	0,14475	26,32402	0,023049363
8	711,36	0,16419	29,85935	0,026144904
9	561,44	0,10778	19,60071	0,01716242
10	649,43	0,18165	33,0346	0,028925159
11	658,01	0,13197	23,99987	0,021014331
12	619,11	0,07313	13,29931	0,011644904
13	678,34	0,12689	23,07603	0,020205414
14	755,53	0,26864	48,85447	0,04277707
15	660,98	0,25174	45,78106	0,040085987
16	662,77	0,33669	61,22994	0,053613057
17	1080,51	0,20444	37,17915	0,03255414
18	887,72	0,27248	49,55281	0,043388535
19	743,63	0,2873	52,24795	0,045748408
20	758,86	0,35381	64,34336	0,056339172
21	749,19	0,30202	54,92491	0,048092357
22	650,97	0,29293	53,27181	0,046644904
23	500,18	0,17099	31,09599	0,027227707
24	1031,87	0,18704	34,01482	0,029783439
25	869,61	0,2491	45,30095	0,039665605
26	767,62	0,23374	42,50761	0,037219745
27	766,54	0,23476	42,6931	0,037382166
28	784,08	0,28454	51,74602	0,045308917
29	822,42	0,43779	79,61584	0,069711783
30	752,77	0,22607	41,11275	0,035998408
31	428,36	0,40051	72,83615	0,063775478
32	689,62	0,28205	51,29319	0,04491242
33	768,74	0,3139	57,08539	0,049984076
34	775,42	0,40768	74,14008	0,064917197
35	748,51	0,17868	32,49448	0,028452229
36	635,91	0,16058	29,20284	0,025570064
37	905,23	0,20303	36,92273	0,032329618
38	882,45	0,20271	36,86454	0,032278662
39	778,28	0,22787	41,4401	0,036285032
40	814,53	0,25123	45,68831	0,040004777

Průměr	738,529	0,230689	41,9528	0,036733957
Sm. Odchylka	130,319932	0,087269	15,8707	0,013896416
Var. Koef	16983,28469	0,007616	251,8791	0,00019311
95% int. Spolehlivosti	40,38582325	0,027045	4,91829	0,004306465
Spodní hranice intervalu	698,1424347	0,203645	37,03451	0,032427492
Horní hranice intervalu	778,9155653	0,257734	46,87109	0,041040422

Min	428,36	0,07313	13,29931	0,011644904
Max	1080,51	0,43779	79,61584	0,069711783

Tab. G.1.; Data z mechanického testování PCL

H Tabulka dat mechanického testování PCL; data, výpočty statistiky

PLCL	Měření	Tažnost	Pevnost	Napětí
		ε [%]	F [N]	[MPa]
	1	535,03	0,13816	19,02149
	2	244,66	0,03997	5,502961
	3	418,41	0,06306	8,68193
	4	617,21	0,198	27,2601
	5	613,16	0,21024	28,94527
	6	525,21	0,15074	20,75347
	7	674,75	0,48161	66,30676
	8	618,74	0,14452	19,89712
	9	542,94	0,10058	13,84758
	10	659,46	0,24095	33,17334
	11	915,63	0,58085	79,96985
	12	709	0,35727	49,18796
	13	902	0,69928	96,27497
	14	958,12	0,32931	45,33851
	15	1192,9	0,30756	42,34403
	16	1080,05	0,38511	53,0209
	17	937,49	0,23253	32,0141
	18	630,79	0,1096	15,08943
	19	869,56	0,22434	30,88652
	20	525,39	0,0775	10,66999
	21	422,32	0,05548	7,638336
	22	759,65	0,17939	24,69793
	23	1011,86	0,17912	24,66076
	24	671,93	0,07218	9,937547
	25	917,66	0,10756	14,80857
	26	637,95	0,14947	20,57862
	27	661,91	0,05678	7,817316
	28	953,77	0,14948	20,58
	29	921,45	0,27322	37,61619
	30	823,65	0,16301	22,44277
	31	1501,95	0,21178	29,1573
	32	374,61	0,26196	36,06594
	33	204,23	0,05473	7,535078
	34	353,09	0,16135	22,21423
	35	270,56	0,06717	9,247783
	36	204,79	0,03599	4,955006

37	266,97	0,139	19,13714
38	309,15	0,13212	18,18992
39	346,38	0,1164	16,02564
40	533,11	0,19075	26,26194
41	338,33	0,06927	9,536906
42	233,54	0,05671	7,807679
43	377,96	0,11646	16,0339
44	335,53	0,04097	5,640638
45	162,87	0,02756	3,794386
46	307,3	0,04372	6,019251

Průměr	610,283	0,177887	24,49102
Sm. Odchylka	298,8983	0,14128	19,45111
Var. Koef	89340,2	0,01996	378,3455
95% int. Spolehlivosti	86,37591	0,040827	5,620999
Spodní hranice intervalu	523,9071	0,13706	18,87002
Horní hranice intervalu	696,659	0,218715	30,11202
Min	162,87	0,02756	3,794386
Max	1501,95	0,69928	96,27497

Tab. G.2.; Data z mechanického testování PLCL

CH Obsah příloženého CD

Text bakalářské práce:

BP_Sabol_2017.pdf