



Elektrostatické zvlákňování do kapaliny

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil

Studijní obor: 3106R016 – Textilní technologie, materiály a nanomateriály

Autor práce: **Jan Sovina**

Vedoucí práce: doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering ■

Wet electrospinning

Bachelor thesis

Study programme: B3107 – Textil

Study branch: 3106R016 – Textile Technologies, Materials and Nanomaterials

Author: **Jan Sovina**

Supervisor: doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D.



Technická univerzita v Liberci

Fakulta textilní

Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Sovina**

Osobní číslo: **T15000242**

Studijní program: **B3107 Textil**

Studijní obor: **Textilní technologie, materiály a nanomateriály**

Název tématu: **Elektrostatické zvlákňování do kapaliny**

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

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

1. Seznamte se s literaturou související s problematikou elektrostatického zvlákňování.
2. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na elektrostatické zvlákňování do kapaliny.
3. Navrhněte experiment související s elektrostatickým zvlákňováním biodegradabilního polymerního materiálu do kapalinového kolektoru a proveďte ho.
4. Zhodnoťte výsledky a diskutujte je.
5. Vyvodte závěry.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby dokumentace**

Rozsah pracovní zprávy: **40-60 dle potřeby**

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

Seznam odborné literatury:

1. Mitchell, G., R.: **Electrospinning, Principles, Practice and Possibilities**, RSC Polymer Chemistry Series No.14, Royal Society of Chemistry, 2015, ISBN: 978-1-84973-556-8
2. Yokoyama, Y., Hattori, S., Yoshikawa, Ch., Yasuda, Y., Koyama, H., Takato, T., Kobayashi, H.: **Novel wet electrospinning system for fabrication of spongiform nanofiber 3-dimensional fabric**, Materials Letters, 63 (2009) 754-756

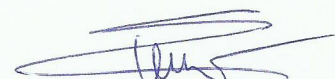
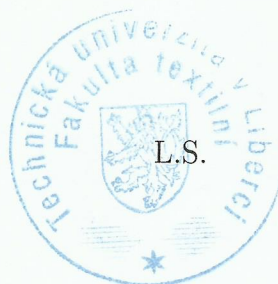
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D.**
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **13. října 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. května 2018**



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 13. října 2017

Prohlášení

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

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

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

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

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

Datum:

Podpis:

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval mé vedoucí doc. Ing. Evě Kuželové Košťákové, Ph.D., hlavně za to, že nade mnou nezlomila hůl. Dále za odborné vedení, spoustu užitečných rad, a spoustu strávených hodin u SEM mikroskopu. Další poděkování míří Ing. Bc. Janě Hlavaté za ochotu při přípravě SEM snímků a za užitečné rady. Poslední poděkování patří Ing. Denise Zálešákové, a to za ochotu a pomoc v chemických laboratořích. V neposlední řadě musím poděkovat svým milujícím rodičům, kteří mě v mém studiu bezmezně podporují, a bez kterých bych se nikdy takto daleko nedostal.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem elektrostatického zvlákňování do kapaliny a vlivem fyzikálních vlastností těchto kolektorových kapalin na výsledné vlákenné struktury. Práce popisuje teorii elektrostatického zvlákňování do kapaliny a kromě použitého polymerního roztoku polykaprolaktonu také různé další materiály připravované touto metodou. Experimentální část obsahuje přípravy vlákenných struktur z polymerního roztoku polykaprolaktonu. Dále popisuje sestavenou aparaturu použitou přímo pro tuto bakalářskou práci. Následně byla vyrobena série vzorků do různých kapalin, které byly použity jako kolektor, díky kterým mohlo následně dojít ke studiu závislosti kolektorové kapaliny na výsledné vlákenné struktuře. Výsledky prokázaly, že materiály připravené metodou elektrostatického zvlákňování do kapaliny mají rozdílné průměry vláken a obecně celkovou morfologii, než materiály připravené standardní metodou elektrostatického zvlákňování na pevný kolektor.

Klíčová slova

Polykaprolakton, vlákna, elektrostatické zvlákňování do kapaliny

Abstract

This bachelor work focuses on studying wet electrospinning of polycaprolactone. The bachelor work describes some types of wet electrospun fibrous materials and also introductory basics of electro spinning generally. The experimental part focuses on preparing fibrous structures from the polycaprolactone solution. The laboratory apparatus for wet electrospinning was especially designed and built for this bachelor work. Series of comparisons between given structures under different experimental conditions were conducted. A major influence on the reservoir composition and fibrous structure result was found out. The results have demonstrated that the material made by wet electrospinning has different diameter structure and generally morphology of these samples is different than fibrous materials made by standard direct current electrospinning.

Keywords

Polycaprolactone, fibers, wet electrospinning

Obsah

Poděkování	5
Abstrakt.....	6
Klíčová slova.....	6
Abstract.....	7
Keywords.....	7
Seznam použitých symbolů, zkratek, a termínů	10
Úvod	11
1. Teoretická část	12
1.1. Princip elektrického zvlákňování.....	12
1.2. Princip elektrického zvlákňování do kapaliny	15
1.3. Konstrukční uspořádání zařízení používaných pro elektrostatické zvlákňování do kapaliny	20
1.4. Příklady vlákných materiálů vyráběných pomocí elektrostatického zvlákňování do kapaliny	22
1.4.1. Materiály pro medicínu	22
1.4.2. Ostatní materiály.....	25
2. Experimentální část.....	27
2.1. Použité materiály.....	27
2.2. Použité metody.....	28
2.2.1. Měření povrchového napětí.....	28
2.2.2. Elektrostatické zvlákňování do kapaliny.....	28
2.2.3. Hodnocení morfologie výsledných vzorků	33
3. Výsledky měření a diskuse	36
3.1. Vliv seříznutí zvlákňovací jehly.....	36
3.2. Vliv elektrické vodivosti kolektorové kapaliny.....	39
3.3. Vliv povrchového napětí kolektorové kapaliny	41

3.4. Vliv dávkovací rychlosti a vzdálenosti elektrod	45
3.5. Vliv velikosti rezervoáru.....	47
3.6. Porovnání s klasickým elektrostatickým zvlákňováním.....	50
3.7. Řez výslednou vláknennou vrstvou	52
3.8. Modifikace aparatury.....	53
Závěr.....	56
Seznam literatury.....	58
Příloha A – grafy distribuce průměrů vláken	61
Příloha B – SEM snímky	69

Seznam použitých symbolů, zkratek, a termínů

PCL	polykaprolakton
PTFE	polytetrafluorethylen
PVA	polyvinylalkohol
PHB	polyhydroxybutyrát
PVDF	polyvinylidenfluorid
PAN	polyakrilonitril
PAL	povrchově aktivní látka
PLLA	polymer kyseliny polymléčné
PE	polyester
PP	polypropylen
PS	polystyren
PET	polyethylentereftalát
PLGA	kopolymer kyseliny mléčné a glykolové
PGA	polymer kyseliny glykolové
THF	tetrahydrofuran
FDA	úřad pro kontrolu potravin a léčiv (USA)
RNA	ribonukleová kyselina
DNA	kyselina deoxyribonukleová
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
HEPA	zachytávání mikročástic s vysokou účinností

Úvod

Elektrostatickému zvlákňování do kapaliny se v posledních letech dostává značné pozornosti. Zajímavé je zejména pro medicínu, kde jsou takto připravené materiály velmi žádané pro tkáňové nosiče, které profitují ze všech výhod, které tato metoda zvlákňování přináší. Jedná se zejména o řadu možností, díky kterým je možné ovlivňovat morfologické vlastnosti výsledných vrstev, jako jsou zejména průměry vláken, pórovitost celé vrstvy, tloušťka vrstev (vytváření objemných trojrozměrných struktur), apod..

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou vlákenných materiálů z polykaprolaktonu, který byl vybrán díky jeho vlastnostem, které ho předurčují k využití v medicíně. Vzhledem právě k použití výsledných mikro či nanovlákných vrstev v tomto odvětví, bylo při jejich přípravě voleno takových materiálů, které nemají negativní vliv na zdraví člověka, tedy nejsou například toxické.

Cílem této bakalářské práce je v teoretické části seznámení se s problematikou elektrostatického zvlákňování s důrazem právě na elektrostatické zvlákňování do kapaliny. Experimentální část pojednává o sestavení aparátu pro laboratorní elektrostatické zvlákňování do kapaliny, a o následných sériích experimentů, v kterých jsou studovány vlivy fyzikálních změn kolektorových kapalin na výsledné morfologie vlákenných vrstev.

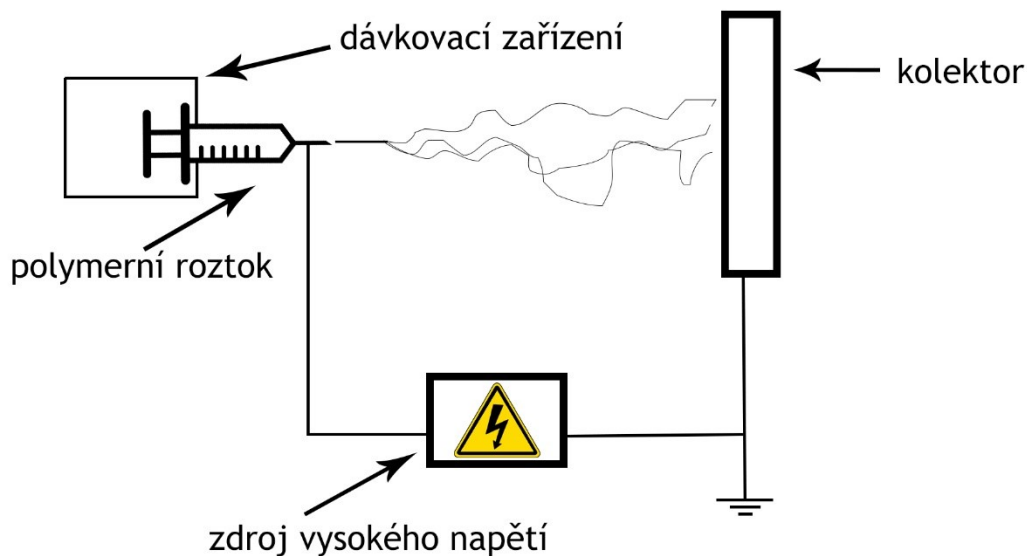
1. Teoretická část

1.1. Princip elektrického zvlákňování

Zvlákňování začíná přípravou polymerního roztoku, kdy dojde k rozpuštění vhodného polymeru ve vhodném rozpouštědle. Tento roztok je dále přemístěn do stříkačky, která bývá umístěna v pumpě v regulovatelnou rychlostí podávání. K vlastnímu elektrostatickému zvlákňování je zapotřebí vysokého napětí stejnosměrného proudu. To je nutné aplikovat přímo do polymerního roztoku, většinou přes jehlu, kde dochází k nárůstu elektrostatického náboje. Jakmile je dosaženo kritického náboje v roztoku, kapka, která byla vytvořena na špičce jehly, je přeměněna na Taylorův kužel. Ten poté cestuje k místu s nižším potenciálem, kterým ve většině případů bývá uzemněný kolektor. Právě mezi jehlou a kolektorem se nachází oblast Plateau-Rayleighovy nestability. Zde dochází k vlnivému pohybu, tzv. bičování. Díky tomu je z polymerního vlákénka odpařováno rozpouštědlo, dochází k napínání a dloužení vlákna. Poté již „narazí“ na kolektor, kde vytvoří nahodile orientovanou vlákennou pavučinu. Většinou dochází k aplikaci kladného elektrického napětí v rozmezí 2–100 kV, avšak je možné použít i záporné elektrického napětí se stejným rozsahem s minimálními rozdíly. [1], [2]

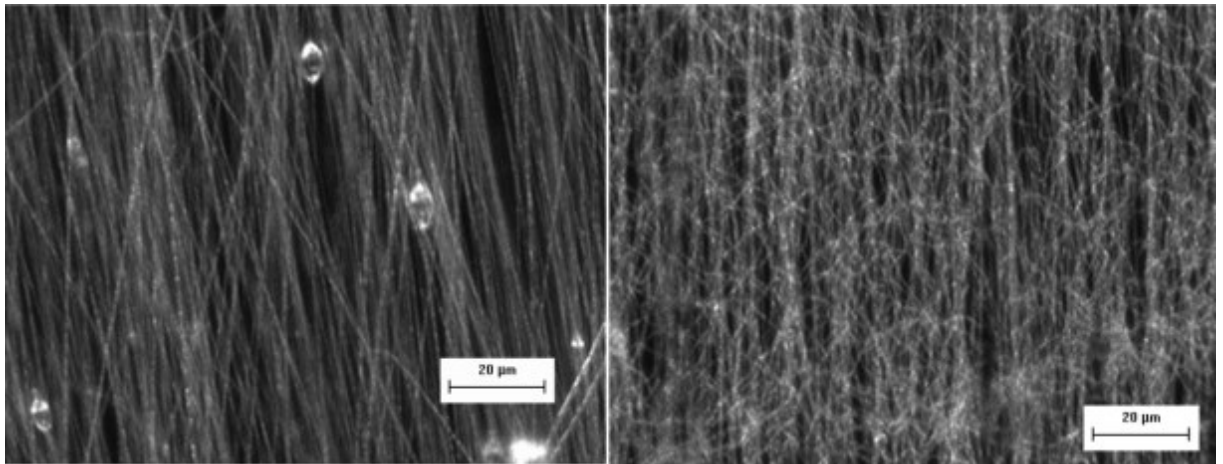
Největším problémem při elektrostatickém zvlákňování je viskozita polymerního roztoku – pokud roztok není dostatečně viskózní, nedochází k tvorbě Taylorových kuželů, ale k atomizaci na drobné částičky, čehož je využíváno při elektrosprayingu. Jestliže bude roztok příliš viskózní, kapka se nedokáže přeměnit na souvislý proud, tím pádem dojde ke tvorbě dlouhého polymerního vlákna, které ovšem díky vysoké viskozitě není schopné tvorby Taylorova kuželu. [3] Další rozhodující aspekty jsou rozděleny do následujících tří skupin:

- vlastnosti roztoku – viskozita, koncentrace polymeru, elasticita, konduktivita, molekulární hmotnost polymeru, a povrchové napětí
- aplikační podmínky – průměr jehly, rychlost podávání polymerního roztoku, velikost přiváděného elektrického napětí, vzdálenost jehly od kolektoru
- okolní podmínky – teplota, vlhkost, tlak [4]



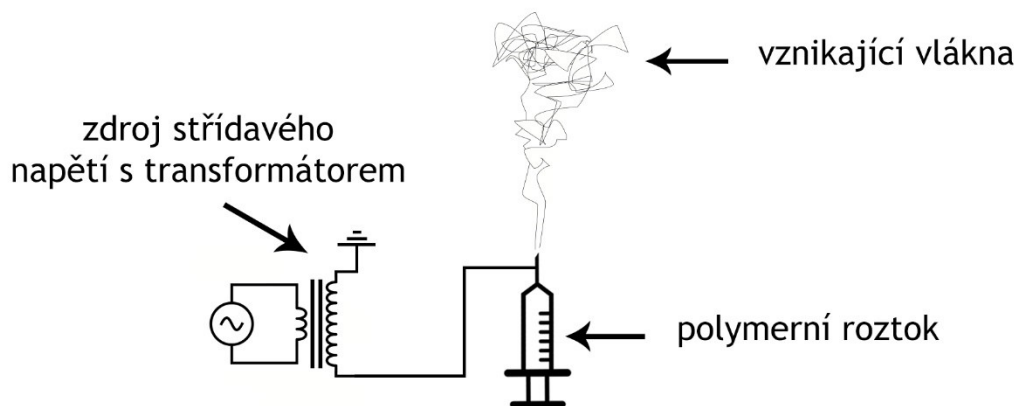
Obrázek 1 Základní náčrt elektrostatického zvlákňování

V poslední době se také experimentuje se střídavým proudem. Ten, na rozdíl od stejnosměrného, nepotřebuje ke zvlákňování uzemněný kolektor. Bylo prokázáno, že při použití střídavého proudu nedochází ke tvorbě Taylorova kuželu, ale polymer je zformován a cestuje přímo ke kolektoru. Experiment byl proveden na polyethylenoxidu, který byl za stejných podmínek zvlákňován nejprve střídavým, a poté stejnosměrným proudem, viz obrázek 2. Zvlákněný materiál pomocí střídavého proudu vykazoval, oproti stejnosměrnému, velký stupeň urovnání vláken. Dále obsahoval nezvlákněný roztok, což by mohlo potvrzovat částečnou evaporaci roztoku oscilací vláken při zvlákňování stejnosměrným proudem. V neposlední řadě mají vlákna zvlákněvaná stejnosměrným proudem mnohem menší průměr. Tento jev je připisován bičování vláken při užití stejnosměrného proudu. [5]



Obrázek 2 Porovnání výsledků zvlákňování střídavým (vlevo) a stejnosměrným (vpravo) proudem
převzato z [5]

Největší proměnná u zvlákňování pomocí střídavého proudu, zůstává frekvence. Pokud je frekvence příliš vysoká, nemusí docházet k nárůstu potenciálu v roztoku, tedy nedojde ke zvlákňování. Na druhé straně, pokud je frekvence příliš nízká, polymerní proud se bude skládat vždy buď z kladného nebo záporného náboje místo toho, aby se během bičování polarita střídala. [6]



Obrázek 3 Schéma bezkolektorového zvlákňování pomocí střídavého proudu

Díky omezené možnosti masové výroby, jsou elektrostaticky zvlákňované materiály používány převážně v medicíně. Uplatnění našly v podobě obvazů, jako implantáty, a v neposlední řadě jako tkáňové scaffolds. Největším přínosem používání nanomateriálů ve spojení s obvazovými materiály je možnost aplikace

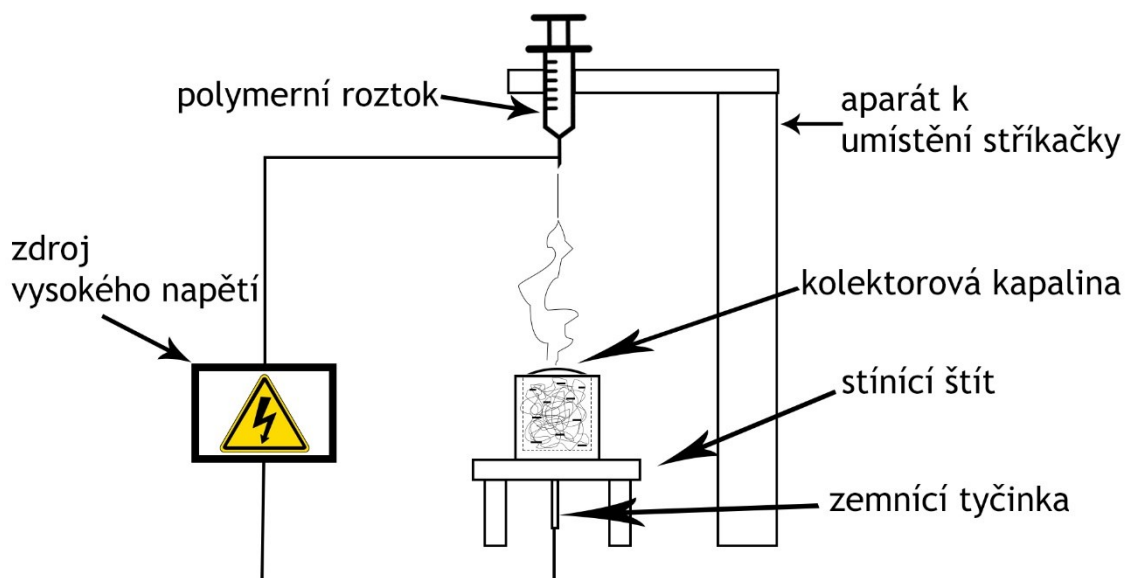
léků přímo do vrstvy nanomateriálu, z které je následně pomalu uvolňována do rány, a může tím pádem přispět k rychlejšímu hojení či působit antimikrobiálně a protizánětlivě. Největší výhodou zmíněných scaffoldů je schopnost velmi věrně napodobit mezibuněčnou hmotu v přirozené tkáni. Pro všechny tyto účely se používají hlavně biodegradabilní polymery, jako je PCL, PVA, chitosan, PHB a jeho kopolymery. Oblíbenost v jejich používání spočívá ve skutečnosti, že není potřeba provádět žádné pooperační zákroky, jelikož nedochází k žádným negativním reakcím ze strany organismu, do kterého je následný produkt voperován. Dále je možnost tyto materiály používat v oblasti filtrace díky nanopórům, jejichž velikost jsme pomocí úpravy zvláknovacích procesů schopni ovlivňovat podle použití filtru. Největší výhodou je jejich vysoký specifický povrch a velká porozita, díky které jsou schopny zachytit submikronové částice ze vzdušného i kapalného média. Bohužel mají tyto materiály velmi nízkou mechanickou odolnost, je tedy nutné je kombinovat s pevnějšími materiály, například povrstvením. V této formě se poté využívají jako HEPA filtry pro nemocnice a laboratoře, nebo pro automotive jako olejové nebo palivové filtry. [7]

1.2. Princip elektrického zvláknování do kapaliny

Vzhledem k chybějící možnosti ovládní prostorových struktur pomocí elektrostatického napětí, byla vyvinuta metoda zvláknování do kapaliny. Tato metoda umožňuje ovlivňovat tloušťku vyrobené nanovláknenné vrstvy. V aparátech užívaných pro výroby vláken touto metodou, je použita, místo uzemněné desky, kapalina. Ta je též uzemněna, a to povětšinou kovovou tyčkou provlečenou otvorem o stejném průměru v kolektorové misce. Výsledné zvlákněné vrstvy mají houbovitý charakter s velmi nízkou objemovou hustotou. Srovnáme-li získané nanovláknenné struktury pomocí elektrostatického zvláknování do kapaliny s klasickým elektrostatickým zvláknováním, zjistíme nižší zdánlivou hustotu a výrazně vyšší porozitu. [8]

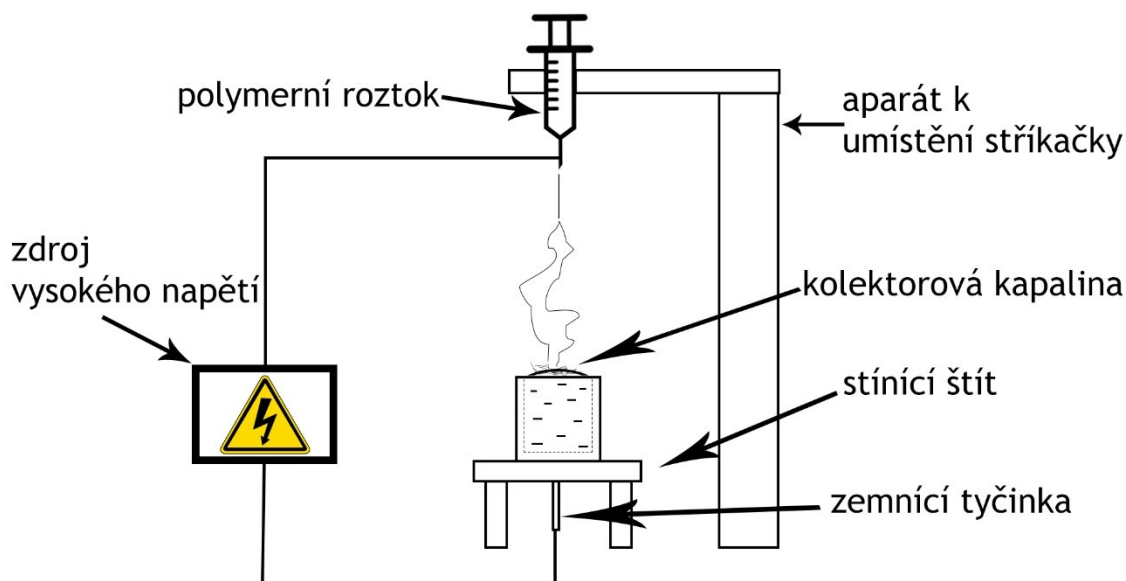
Při tomto způsobu zvláknování hraje velikou roli zvolená kolektorová kapalina, díky které je možné velmi dobře ovlivňovat velikost hustoty a pórovitost výsledného materiálu. Pokud budeme uvažovat jako kolektorovou kapalinu vodu, výsledná vrstva se bude, vzhledem k vysokému povrchovému napětí, ukládat na

hladině. Zároveň ale díky působení vody jako „polštářku“ mezi dopadajícími vlákny, se bude oproti klasickému elektrostatickému zvlákňování snižovat hustota vláken ve směru tloušťky materiálu. Oproti tomu pokud použijeme jako kolektor například ethanol nebo jinou kapalinu s nižším povrchovým napětím, výsledná vrstva bude klesat ke dnu. [9]



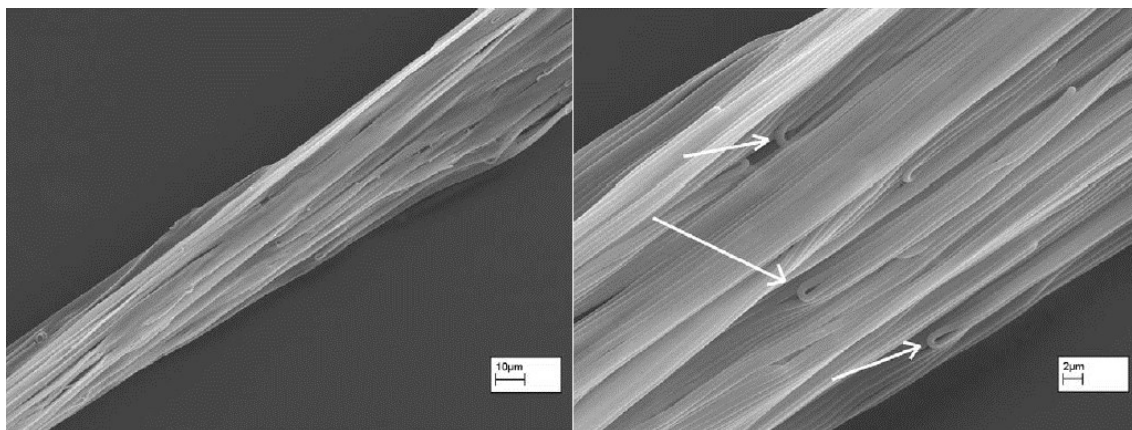
Obrázek 4 Schéma zvlákňování do kapaliny

Modifikací tohoto zvlákňování, je zvlákňování na hladinu kapaliny. Tak jako elektrostatické zvlákňování do kapaliny bylo vytvořeno kvůli chybějícím možnostem prostorového řízení, tato metoda vznikla pro chybějící možnost řízení orientace vláken a jejich uspořádání. Bylo vyvinuto a zkoumáno několik technik, jak požadovaných vlastností materiálů dosáhnout. Mezi různé metody patří například zvlákňování na rotující válec, zvlákňování na ostrou hranu tenkého rotujícího disku, použití kovového rámečku místo kolektoru, použití pomocných elektrod nebo elektrických polí, a v neposlední řadě použití vibrující desky jako kolektoru. Díky těmto metodám je možné vytvořit různé stupně uspořádání vláken, avšak největším problémem zůstává skutečnost, že jsme schopni vyrobit pouze relativně krátká vlákna. [10]



Obrázek 5 Schéma zvlákňování na hladinu kapaliny

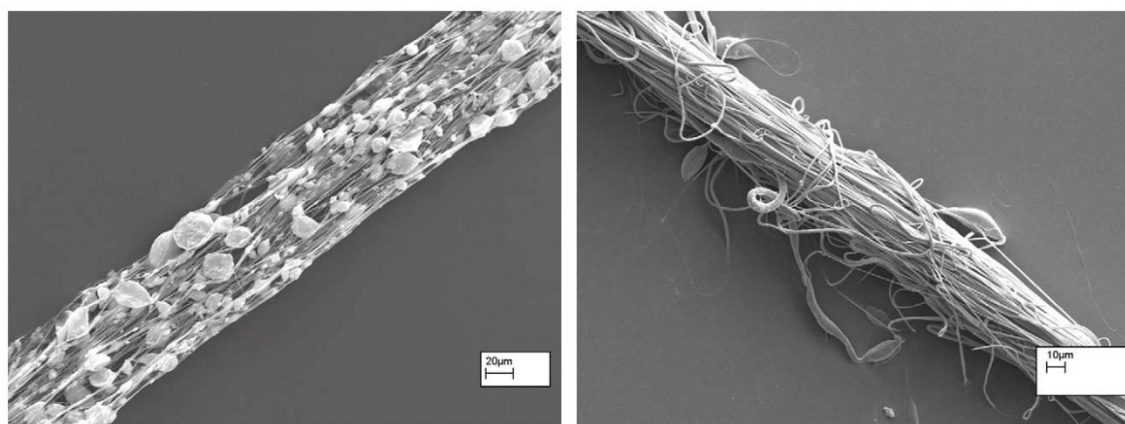
Aby bylo možné vyrábět vlákna víceméně nekonečného charakteru, musela být vymyšlena další metoda, kterou je právě elektrostatické zvlákňování na hladinu kapaliny. Při tomto způsobu zvlákňování je nutno použít takovou kombinaci polymerního roztoku a kapaliny, aby nedocházelo k noření vzniklých vláken do kapaliny. Princip opět spočívá ve zvlákňování z nabíjené jehly na uzemněnou kapalinu. Vzniklá vlákna se usazují na vodní hladině, odkud je nutné je ručně přemístit na pomalu se otáčející válec, který je navíjí. Díky navíjení se z nahodile orientované vrstvy na hladině pomalu stává urovnanější vlákenná vrstva, až dospějeme k vysoce orientovaným vláknům „nekonečných“ délek. Vzhledem k tažení vláken z nahodile orientované vrstvy na hladině, dochází ke „skládání“ vláken, což je následně důsledkem obloučků ve výsledných tažených vláknech, viz



Obrázek 6 PVA vlákna zvlákňována na hladinu při různých zvětšeních; převzato z [11]

obrázek 6 vpravo. Celý proces formování vláken do „příze“, se dá rozdělit do tří částí, z nichž první dvě probíhají ve dvou rozměrech, a poslední probíhá v rozměrech třech. V první fázi dochází ke tvorbě nahodile formovaných a zkroucených vláken právě na hladině kapaliny. V té druhé již dochází k tažení vzniklých vláken po hladině, kde dochází k jejich dlužení a urovnání. V poslední fázi dochází k vytažení vláken z hladiny do vzduchu. V této fázi dojde, díky povrchovému napětí zbývající kapaliny ve vláknech, ke zformování vláken do třírozměrné kulaté příze. [12]

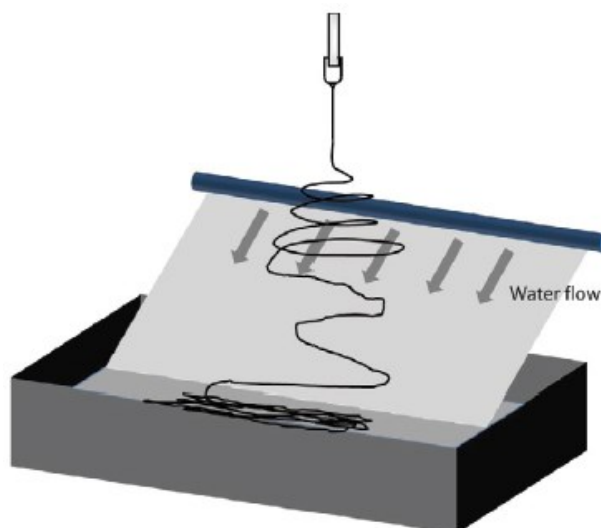
Byl proveden experiment s PVDF o koncentracích 15 a 20 %, PVA o koncentraci 18 %, a PAN o koncentraci 5 %, kde byl kromě stupně urovnání vláken, sledován i vliv koncentrace na výslednou strukturu. Bylo zjištěno, že tak jako u klasického elektrostatického zvlákňování, i zde s klesající koncentrací klesá průměr vláken. Zároveň se u PVDF prokázal snižující se počet nezvlákňovaných míst, pokud byla zvýšena koncentrace roztoku, viz obrázek 7. Dále bylo provedeno sledování závislosti změny vodivosti a povrchového napětí kolektoru, na výslednou vrstvu vláken. Do destilované vody, která byla použita jako kolektor, byl přidán NaCl v prvním, a PAL v druhém případě. V obou případech však docházelo k noření vláken do kapaliny, což mělo za následek potřebu vyšší tažné síly, díky které je mnohem těžší získat nekonečná vlákna. [11]



*Obrázek 7 Příze z PVDF s koncentrací 15% (vlevo) a 20% (vpravo)
převzato z [11]*

Vzájemnými kombinacemi zvlákňování do a na kapalinu je možno docílit ještě lepších výsledných struktur s výhodami obou metod. Možným příkladem je zvlákňování na hladinu nakloněného vodního toku. Vlákna dopadají na nakloněnou

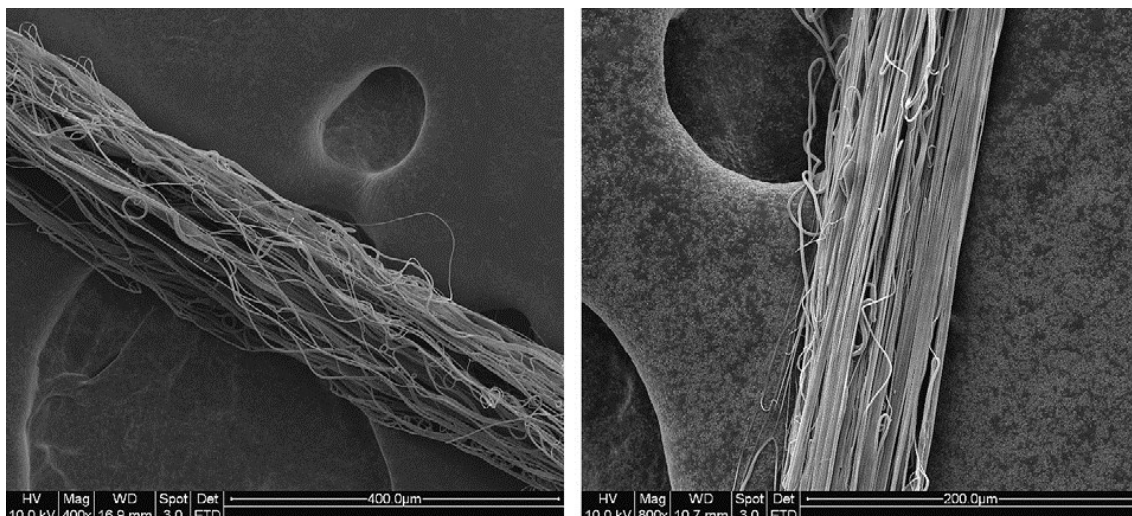
hladinu, po které díky toku kapaliny „sklouznou“ na hladinu rezervoáru. Takto vytvořená vrstva nanovláken se při sbírání z hladiny zformuje do trojrozměrné struktury. Výslednou strukturu můžeme ovlivnit použitím přídatných vodních toků, které usměrňují a plaví plovoucí vlákna. Největší výhodou je bezpochyby skutečnost urovnaných vláken, tedy skloubení právě zvlákňování do a na kapalinu. [10]



Obrázek 8 Znárodnění zvlákňování na nakloněnou hladinu
převzato z [10]

Dalším z kombinací je zvlákňování do vodního víru. To probíhá jako zvlákňování do kapaliny, oproti tomu je při této metodě však užíván rezervoár s odtokem trychtýřovitého tvaru. Do tohoto rezervoáru je vháněna voda po hladině tak, aby vytvářela vodní vír, do kterého pak probíhá elektrostatické zvlákňování. Nad hladinou je ve vzdálenosti mezi 10-20 cm umístěna nabíjená zvlákňovací jehla, kapalina tvořící vír je uzemněna. Právě díky víru je vytvářena vláknenná struktura unášena trychtýřem, kde dochází k částečnému urovnání vláken, které jsou následně navinuty na navíjecí válec. Ten je možné otáčet rychlostí až 60 m/min. Pod trychtýřovitým rezervoárem je umístěn další rezervoár, do kterého se z trychtýře propadne už jen kapalina, která je následně filtrována a přes vodní pumpu vháněna zpět do rezervoáru trychtýřovitého. V tomto experimentu bylo zároveň provedeno porovnání nekonečných vláken dlužených samospádem a vláken natahovaných na válec, viz obrázek 9. Vlákna, která nebyla natahována na válec, vykazovala vysokou míru zvlněných jednotlivých vláken v šíři celé „příze“, ačkoliv v celé délce byly velmi uspořádané. Vlákna, která byla naopak navinuta na válec, prokazovala pouze mírný stupeň „kadeření“ vláken. Výsledná „příze“ vykazovala velmi výraznou míru

uspořádání vláken, a to díky dloužení a ukládání výsledné vlákenné vrstvy, kterou rotující válec poskytuje. [12]

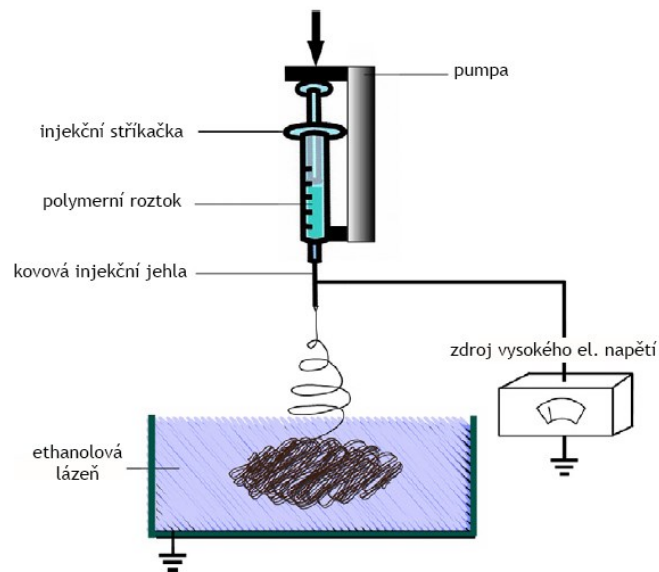


Obrázek 9 SEM snímky vláken tvořených samospádem (vlevo) a navíjením na válec (vpravo) převzato z [12]

1.3. Konstrukční uspořádání zařízení používaných pro elektrostatické zvlákňování do kapaliny

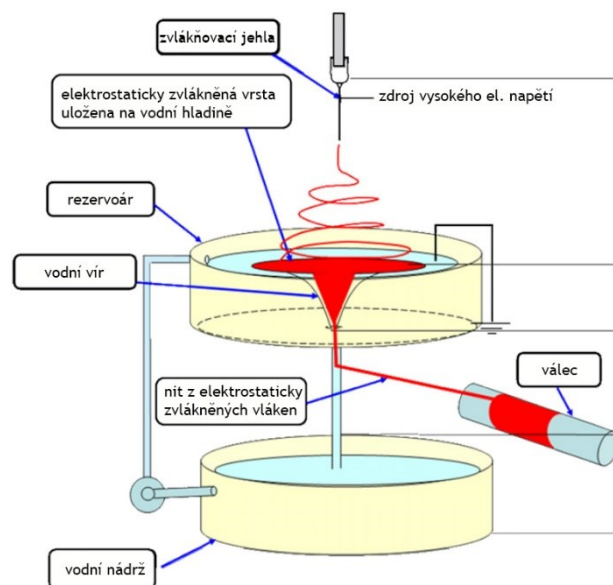
K elektrostatickému zvlákňování do kapaliny se většinou používají aparáty, které jsou si velice podobné, viz obrázek 10. Vždy v nich nalezneme injekční stříkačku s jehlou, která může nebo nemusí být nabíjena vysokým elektrickým napětím, a která může mít plochý nebo seříznutý hrot. Dále každý aparát nutně musí obsahovat uzemněný rezervoár s kapalinou, do kterého celé elektrostatické zvlákňování probíhá. Ty mohou být různě hluboké, mohou mít různé průměry, a mohou být z různých materiálů, avšak většinou je snaha nalézt takový materiál, který by byl co nejméně vodivý, aby negativně neovlivňoval tvorbu výsledných vlákenných vrstev. V neposlední řadě nalezneme ve většině aparátů nějaké dávkovací zařízení, případně může docházet ke zvlákňování pouze gravitační silou.

Používaná elektrická napětí jsou v rozmezí mezi 5 a 25 kV, vzdálenosti jehly od hladiny kapaliny se pohybují mezi 10 a 20 cm. [12], [13]



Obrázek 10 Nejčastější schéma uspořádání zvláknujícího aparátu převzato z [13], upraveno

Různé modifikace mohou obsahovat například podpůrné vodní víry, které mohou vlákna usměrňovat v požadovaném směru, nebo různé navíjecí válce, o kterých je zmínka v předchozí kapitole. Aby bylo možné si vytvořit představu o tom, jak takováto modifikace vypadá, je zde přiložen obrázek 11.



Obrázek 11 Schéma modifikovaného aparátu pro tvorbu příze převzato z [12]

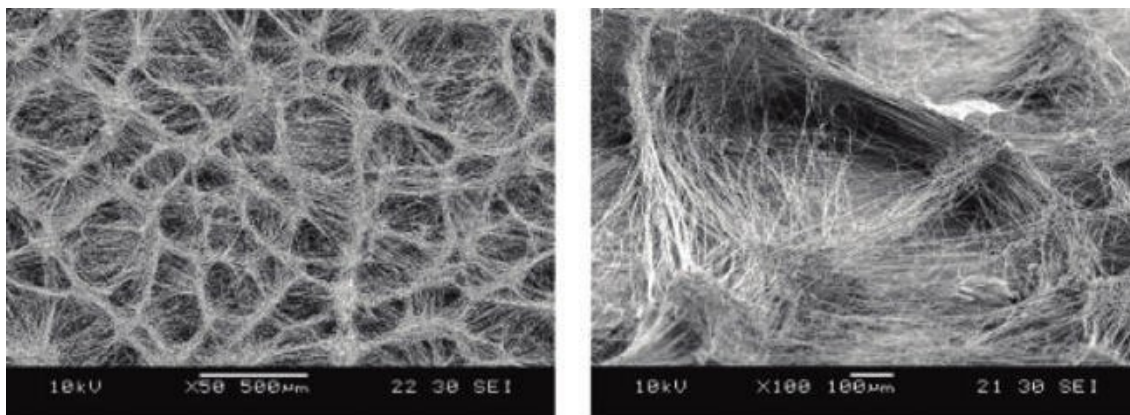
1.4. Příklady vlákných materiálů vyráběných pomocí elektrostatického zvlákňování do kapaliny

1.4.1. Materiály pro medicínu

PCL (polykaprolakton) je alifatický polymer, který je v poslední době hojně používán právě pro elektrostatické zvlákňování do kapaliny, kdy se poté dá použít pro tkáňové inženýrství. Vyrábí se otevíráním cyklu ϵ -kaprolaktonu. Jedná se o silně hydrofobní, semikrystalický polymer ze skupiny polyesterů. Je lehce rozpustný za normálních teplotních podmínek, a velmi dobře zpracovatelný díky jeho nízkému bodu tání – 50-60 °C – a jeho výjimečné slučitelnosti s mnoha ostatními polymery. Mechanické vlastnosti tohoto polymeru velmi závisí na jeho molekulární hmotnosti a stupni krystalinity. Tyto dva faktory ovlivňují též jeho degradabilitu v organismu. Díky jeho přirozené biokompatibilitě a biodegradaci, nalézá největší uplatnění právě v medicíně. Zde je používán pro výrobu tkáňových scaffoldů (právě elektrostatickým zvlákňováním do kapaliny), které jsou schopny vytvořit prostředí velmi podobné extracelulární matici, což je velmi přínosné pro kultivaci buněk. Dalším využitím tohoto polymeru se stalo dlouhodobé řízené uvolňování léčiv, které může probíhat až několik měsíců, a to právě jeho pomalejší degradabilitou. Také je možné ho naléznout v podobě obvazů na rány, v antikoncepci, a v dentálním lékařství. Má americkou certifikaci FDA a evropskou certifikaci CE, navzdory tomu se zatím nedočkal větší komercializace. [14]

PLLA (kyselina polymléčná) je opět alifatický polyester. Oproti PCL je ovšem možné ho získávat ze škrobů či z cukrové třtiny. Tím se stává velmi atraktivním v poli ekologie, jelikož je možné ušetřit až 50 % nákladů na výrobu, oproti výrobě z ropy. Díky této skutečnosti, může být PLLA velmi dobrou alternativou pro většinu termoplastických polymerů, jako třeba PE, PP, PS, a PET. Má velmi dobré mechanické vlastnosti, avšak díky vysokému modulu pružnosti má limitovanou plastickou pružnost, díky čemuž je velmi křehký. Během degradace dochází k urovnání polymerních řetězců, což má sice za následek zvýšení krystalinity, s tím ovšem souvisí snížení amorfnní části polymeru, což má za následek sníženou absorpenci vlhkosti, která zvýší obtížnost hydrolytického štěpení. Tato skutečnost má dále za následek velmi pomalou degradaci v organismu, která je ovlivněna nízkou smáčivostí materiálu, respektive jeho vysokou hydrofobitou. Ta je příčinou

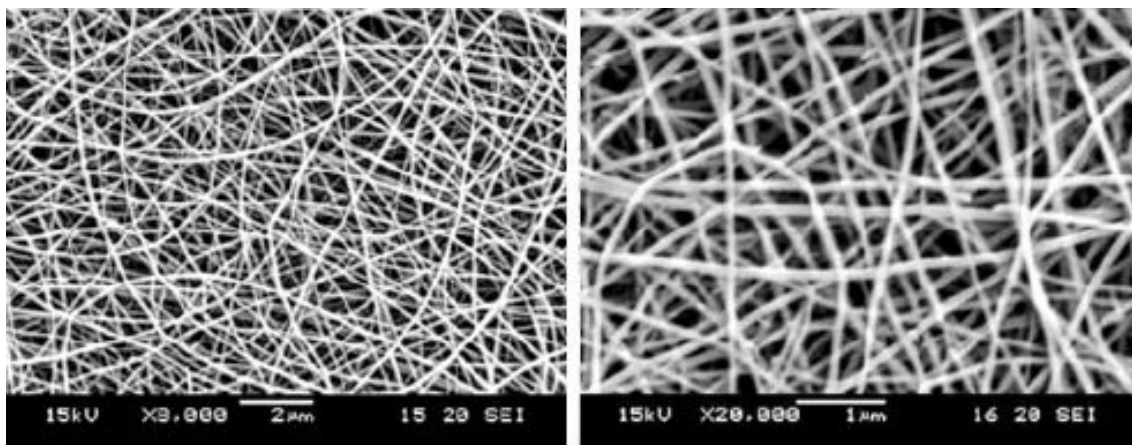
nízké interakce tělních tekutin s materiálem, díky čemuž dochází k velmi slabé afinitě implantovaných materiálů do těla. Naštěstí se dá velmi lehce modifikovat kopolymerizací nebo směsováním s velkým množstvím monomerů, polymerů, a ostatních látek. Vzniklé nanovláknenné materiály mohou mít poté velmi porézní charakter, viz obrázek 12, jsou tedy vhodné pro tkáňové scaffolds a jako podpůrný materiál při rekonvalescenci poškozených kostí. Další využití má podobné jako PCL. [15]



Obrázek 12 SEM snímky vrstev z PLLA zvlákněných kryogenním zvlákněním při různých zvětšeních převzato z [9]

PLGA (polymlečná-co-glykolová kyselina) je kopolymer mléčné a glykolové kyseliny. Nejvíce se používá v dávkování léčivých látek a jako scaffolds ve tkáňovém inženýrství. Je rozpustný ve většině obvyklých rozpouštědel, včetně THF, acetonu, ethylacetátu, a chlorovaných rozpouštědel. Vzhledem k hydrolytické biodegradabilitě ve vodě degraduje díky svým esterovým vazbám. Oproti ostatním biodegradabilním polymerům je méně hydrofilní, absorbuje méně vody a tím pádem degraduje pomaleji. Jeho teplota skelnatění se pohybuje okolo 40 °C, avšak snižuje se se snižujícím se obsahem kyseliny mléčné v kopolymeru. Stejně jako PCL má certifikát FDA. Má velmi dobré mechanické vlastnosti a je vysoce biokompatibilní. Je velmi vhodným nosičem léků, proteinů, a dalších možných makromolekul, kterými může být dokonce i RNA, DNA, a peptidy. Dá se do těla vimplantovat bez chirurgických procedur, má velmi lehce ovlivnitelné parametry, které lze upravovat molekulární hmotností a poměrem mléčné kyseliny ku glykolové. Tyto parametry mohou spolu se zvoleným lékem, jeho množstvím a koncentrací ovlivňovat

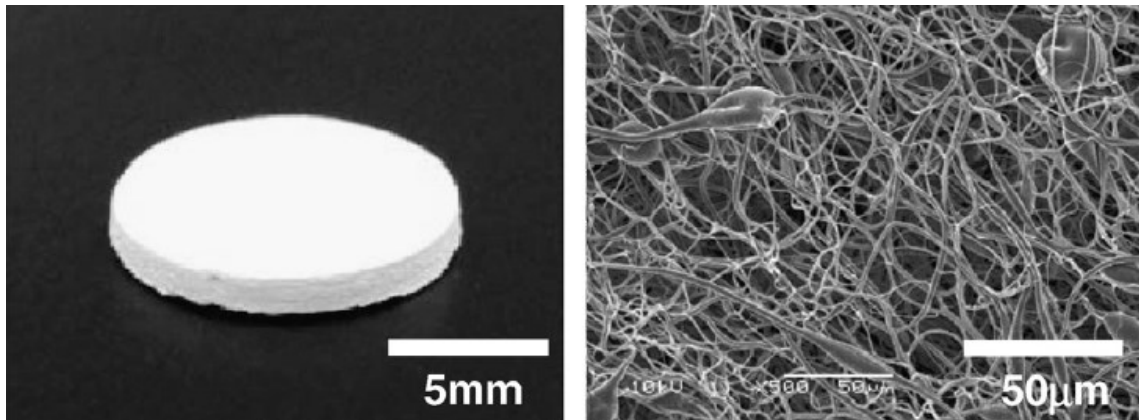
výslednou dobu uvolňování léku. [16] Výsledné nanovláknenné vrstvy vzniklé pomocí elektrostatického zvlákňování do kapaliny jsou k vidění na obrázku 13.



*Obrázek 13 SEM snímky vrstev z PLGA při různých zvětšeních
převzato z [17]*

PGA (polymer kyseliny polyglykolové) je nejnižším členem hydroxy mastných kyselin. Dá se vyrábět syntetizací pomocí otevírání cyklu glykolidu, v těle je poté produkován při normální funkci lidského metabolismu, zde je ovšem znám jako kyselina glykolová. Může mít jak nízkou molární hmotnost, tak vysokou molární hmotnost. Polyglykolid s vysokou molekulární hmotností je pevný, tuhý, krystalický polymer, který taje mezi 224-228 °C. Jeho teplota skelného přechodu je 36 °C. Může být zvlákňován při molekulární hmotnosti 20 000-145 000 g/mol, zároveň díky zvlákňování vzrostou jeho pevnostní vlastnosti, proto se nejčastěji používá ve formě vláken. Pokud budeme chtít tento polymer syntetizovat, můžeme ovlivňovat jeho výslednou molární hmotnost pomocí teploty, času syntetizace, a koncentrací katalyzátoru. Dříve se používal pro implantáty, které byly samozpevňované pomocí lepení jednotlivých polymerních vrstev dohromady. Takto připravený polymer se dále používal pro implantáty ve tvaru kolíků nebo intramedulárních tyčí pro vnitřní fixaci zlomenin kostí. Jelikož se opět jedná o biodegradabilní polymer, má tato metoda nespornou výhodu v počtu operací. Ta je totiž nutná pouze při zavedení těchto implantátů, ty následně za nějaký časový úsek degradují, tím pádem tedy není nutná další operace, při které by docházelo k odstranění, jako je tomu třeba u standardního sešroubování kostních zlomenin. Dále díky dobré absorpenci polymeru nedochází k permanentnímu obsahu cizích látek v organismu. [18] Kromě této metody se samozřejmě z polymeru dají vyrábět nanovláknenné vrstvy pomocí

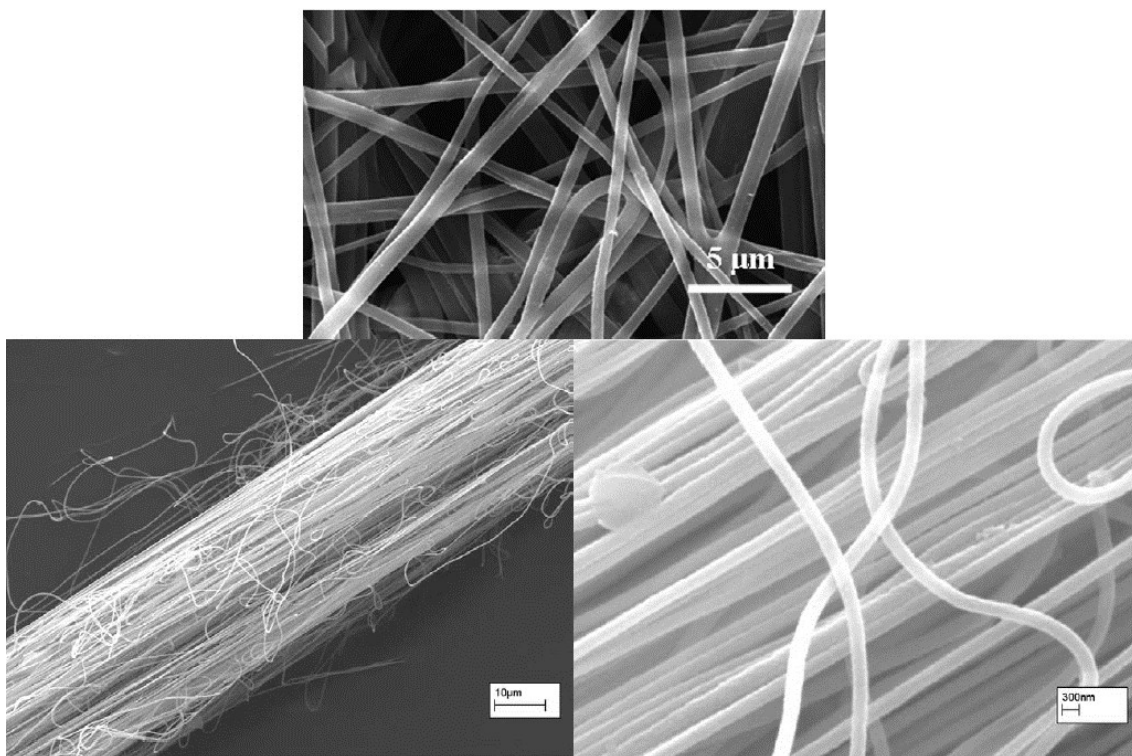
elektrostatického zvlákňování, viz obrázek 14. Takto vyrobené vrstvy opět nalézají své uplatnění jako tkáňové scaffolds.



Obrázek 14 Fotografie a SEM snímek z vrstvy PGA vytvořené elektrostatickým zvlákňováním na hladinu
převzato z [8]

1.4.2. Ostatní materiály

Elektrostaticky zvlákňované materiály do kapaliny nemusejí nalézat své uplatnění nutně v medicíně, což je mimo jiné uvedeno i výše. Mezi spíše technické materiály tedy můžeme uvést například PAN (polyakrylonitril) [11], [19], PEI (polyethylenimine) [20], PVA (polyvinylacetát) [11], [20], a neposlední řadě zástupce jak širokého použití v medicíně, tak i v technických aplikacích PVDF (polyvinylidenfluorid) [11], [21]. SEM snímky pro PVA a PVDF byly uvedeny jako obrázky 6 a 7. Vybrané ukázky SEM snímků ostatních výsledných nanovlákněných struktur jsou uvedeny na obrázku 15.



*Obrázek 15 SEM snímky pro PEI (nahore) a PAN (dole) vlákna
převzato z [11], [22]*

2. Experimentální část

Experimentální část této bakalářské práce je zaměřena na zvlákňování vybraného biodegradabilního materiálu do kapaliny. Kapalinový kolektor byl měněn s cílem vysledovat jeho vliv na finální vlákennou strukturu. Následovalo hodnocení průměrů vláken z obou stran výsledné vlákenné vrstvy, tedy shora i od kapaliny, neboť ihned z prvních vzorků bylo zřejmé, že při elektrostatickém zvlákňování do kapaliny jsou tyto strany z hlediska morfologie rozdílné.

2.1. Použité materiály

Tato kapitola obsahuje seznam materiálů, které byly během experimentu použity. Dále popisuje přípravu používaného polymerního roztoku, a kapaliny, jež byly zvoleny jako kapaliny kolektoru.

- Polykaprolakton, M_w 48,000-90,000 g/mol, CAS: 24980-41-4, Sigma Aldrich
- Chloroform, CAS: 67-66-3, Penta
- Ethanol, CAS: 64-17-5, Penta
- Triton™ X-100, CAS: 9002-93-1, Sigma Aldrich
- Chlorid sodný, CAS: 7647-14-5, Penta
- Glycerin, $\geq 98\%$, CAS: 56-81-5, Carl Roth
- Destilovaná voda, TUL

Používaným polymerním roztokem pro zvlákňování byl 16hm% PCL v rozpouštědlovém systému chloroform: ethanol, v hmotnostním poměru 8:2. K navážení bylo použito laboratorních vah KB 2000-2N (Kern, Balingen, Německo). Po navážení byl do roztoku vloženo magnetické míchadlo a polymerní roztok byl míchán po dobu 24 hodin, za normální laboratorní teploty, při otáčkách 300 ot/min.

Nejvíce používanou kolektorovou kapalinou byla v tomto experimentu destilovaná voda. Pověětšinou dále obsahovala buď povrchově aktivní látku, nebo látku pro zvýšení elektrické vodivosti, v tomto případě chlorid sodný. Destilovaná voda byla sledována zejména pro potencionální použití těchto materiálů pro medicínské aplikace, kde je vhodnou kapalnou fází. Také svou cenou umožňuje větší opakovatelnost experimentů a zejména pro své vysoké povrchové napětí představuje dobrou modelovou kapalinu pro sledování vlivu právě povrchového

napětí na tento proces zvlákňování. Dalšími použitými kapalinami byly ethanol a glycerol. Tato trojice byla zvolena tak, aby se vždy výrazněji lišila jejich viskozita nebo povrchové napětí. Nejrozdílnějším aspektem byla několikanásobně vyšší viskozita glycerolu oproti destilované vodě. Všechny tyto hodnoty základních charakteristik kapalin získaných z literatury, jsou zaznamenány v tabulce 1 v kapitole 3.

2.2. Použité metody

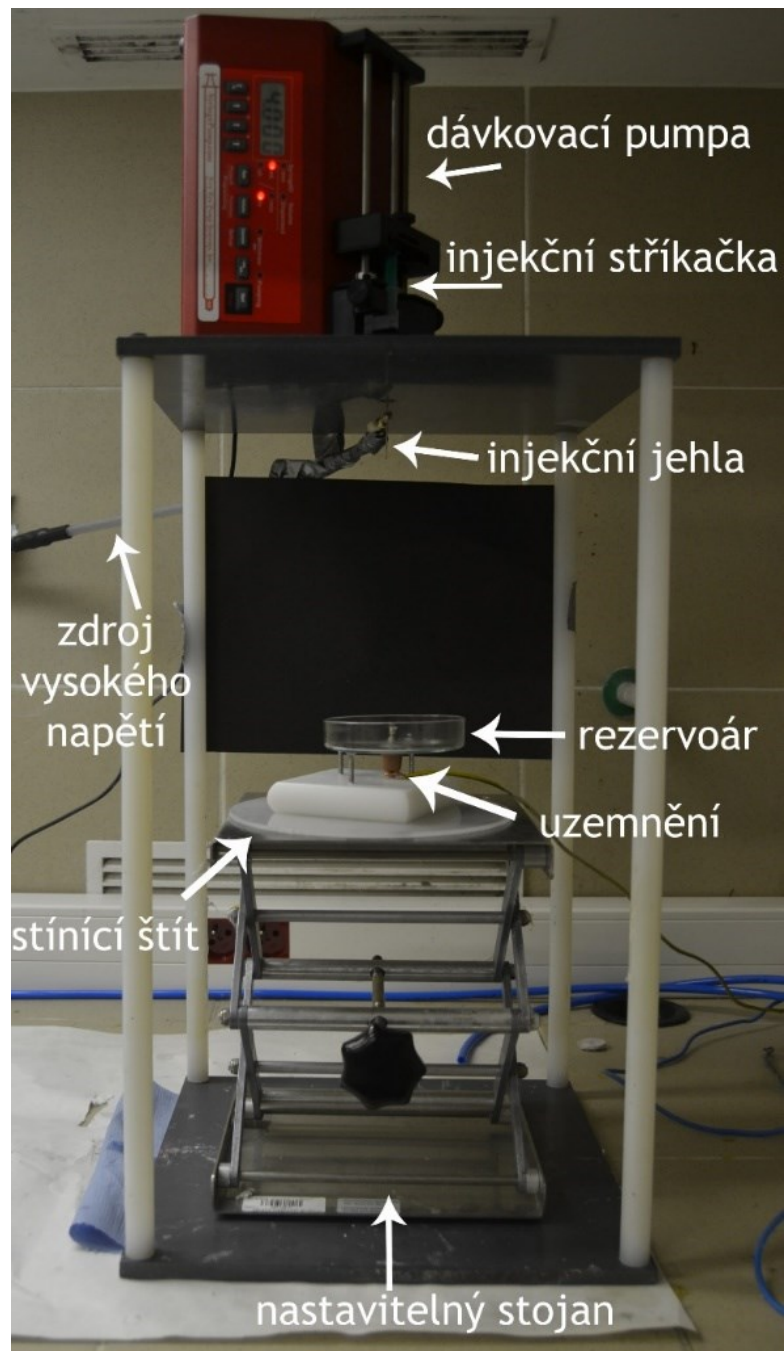
2.2.1. Měření povrchového napětí

Jelikož byl zkoumán vliv povrchového napětí kolektorové kapaliny na výslednou morfologii vlákných vrstev, bylo nutné tuto veličinu změřit. Samotné měření probíhalo bublinkovou metodou (metoda měření maximálního tlaku v bublince) přenosným tenziometrem PocketDyne (Krüss, Hamburg, Německo). Každá zkoumaná kolektorová kapalina byla měřena za normálního tlaku a laboratorní teploty. Měření bylo vždy provedeno pouze v jednom vzorku kapaliny, ale bylo průměrnou hodnotu, která byla přístrojem ustanovena z deseti nezávislých měření (10 bublinek) jdoucích po sobě.

2.2.2. Elektrostatické zvlákňování do kapaliny

Tato kapitola kompletně popisuje průběh celého experimentu, od přípravy polymerního roztoku až po výsledné vlákně vrstvy. Na základě předchozích zkušeností vedoucí práce, byla zvolena aparatura uvedena na obrázku 16. Ta je tvořena základnami ze dvou plastových desek o rozměrech 300×300 mm, kdy horní základna obsahuje vystředěný soustružený otvor o průměru 10 mm. Výška celého aparátu je 520 mm, tu zajišťují plastové tyče mající průměr 16 mm. Jako dávkovací zařízení je použita pumpa NE-1000 (New Era Pump Systems Inc., New York, USA). Ta byla postavena do vertikální polohy tak, aby injekční jehla mohla projít zmíněným $\varnothing 10$ mm otvorem. Dávkovací puma byla po většinu experimentu nastavena na dávkování 4 ml/hod, mimo dvou měření, při kterých byla tato hodnota nastavena na 2 ml/hod. Do této dávkovací pumpy byla vkládána injekční stříkačka Injekt Luer Solo (Braun, Maria Enzersdorf, Rakousko) o objemu 5 ml. Tato stříkačka byla opatřena nejprve neupravenou injekční jehlou Sterican (Braun, Maria Enzersdorf, Rakousko) o průměru 0,6mm, poté upravenou injekční jehlou Sterican

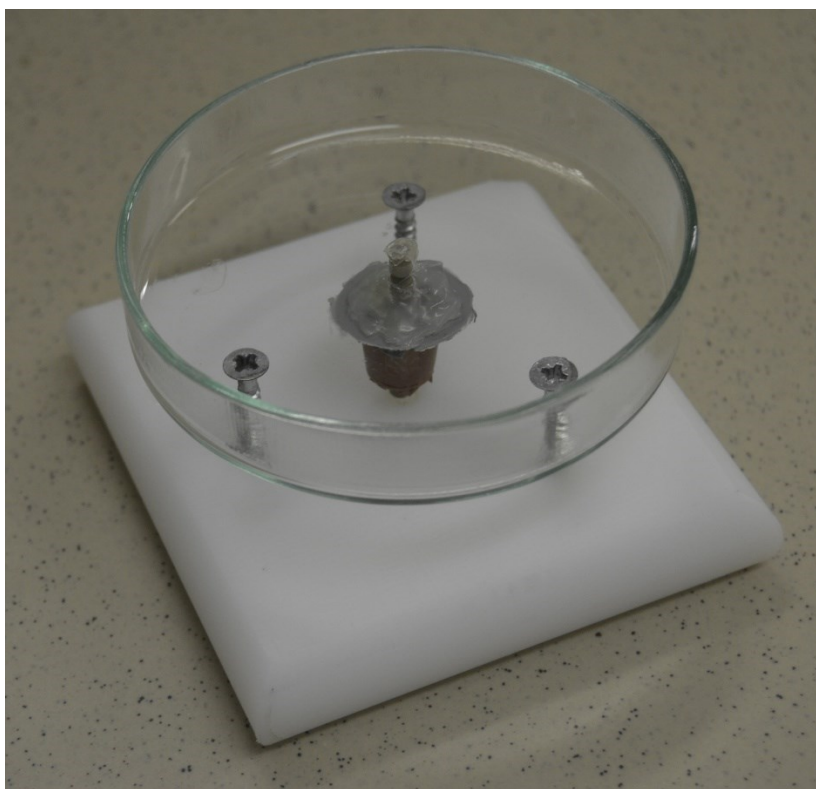
(Braun, Maria Enzersdorf, Rakousko) o průměru 1,2 mm. Úprava této injekční jehly spočívala v odstranění její špičky, tedy zbroušení na plochou hranu. Na injekční jehlu bylo pomocí krokodýlové svorky přiváděno vysoké elektrické napětí o velikost +20,5 kV, které bylo produkováno vysokonapěťovým zdrojem Spellman SL 150 (Spellman Highvoltage, New York, USA). Na základně celého aparátu byl umístěn nastavitelný stojan, na kterém spočíval stínící štít. Ten měl za úkol odstínit právě kovový nastavitelný stojan, aby nedocházelo k jeho nabíjení, což by vedlo k orientaci vláken na jeho povrch. Nad stínícím štítem byl umístěn již samotný rezervoár. Nejvíce používaný byl vyroben z PTFE, výška jeho bazénku byla 6,6 mm, průměr bazénku poté 30 mm. Proběhlo též pět měření do většího rezervoáru, který byl vyroben ze skla, výšku bazénku měl 17,7 mm, a jeho průměr činil 90 mm. Oba uvedené rezervoáry měly uprostřed díru, kterou byla provlečena vodivá tyčka, přes níž byla kolektorová kapalina uzemněna. U skleněného rezervoáru vodivá tyčka znemožňovala umístění bazénku samostatně do zvlákňovacího prostoru, byl tedy umístěn na základnu z PTFE (původně pro menší bazének), která byla horizontálně otočena o 180°. Volba materiálu rezervoáru, jejich průměry nebo řešení připojení uzemnění či zdroje vysokého napětí byla vlastní experimentální práce autora. Pro představu jsou oba rezervoáry uvedeny na obrázku 17 a 18.



Obrázek 16 Foto sestavení použité aparatury s popisky



Obrázek 17 PTFE rezervoár s průměrem bazénku 30mm a hloubkou 6,6mm

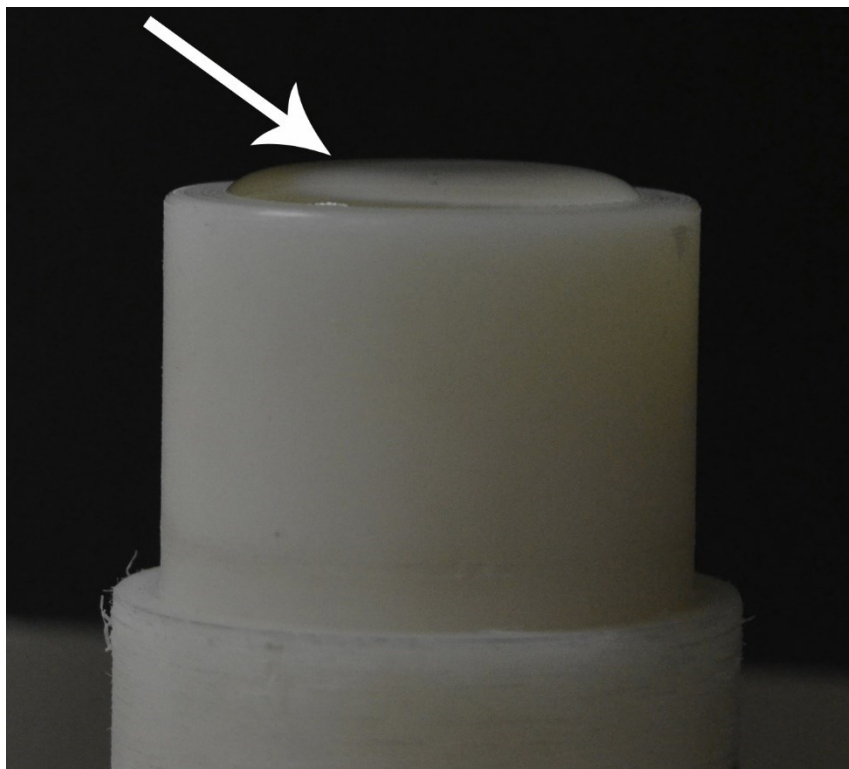


Obrázek 18 Skleněný rezervoár s průměrem bazénku 90mm a hloubkou 17,7mm

Polymerní roztok byl z injekční stříkačky dávkován v drtivé většině experimentů rychlostí 4 ml/hod, jedinou výjimku tvoří dvě měření, kde se zkoumala závislost rychlosti dávkování na výsledné struktuře. Při tomto experimentu byla poté rychlost dávkování nastavena na 2 ml/hod, viz tabulka 8 a 9.

Vzdálenost mezi ústím jehly a hladinou kolektorové kapaliny byla nastavena na 17 cm. Opět pouze ve dvou případech činila tato vzdálenost 20 cm, a to při pokusu, který zkoumal vliv právě vzdálenosti zvlákňovací katody od kolektoru, na výslednou morfologii vlákněných vrstev. Tyto hodnoty jsou též zaznamenány v tabulce 8 a 9. Nastavení průtoku a vzdálenosti mezi zvlákňovací jehlou a hladinou kolektorové kapaliny bylo provedeno již při úvodním nastavování celé aparatury.

K plnění rezervoárů docházelo až po vytvoření tzv. „čepice“, tedy do bodu, kdy ještě povrchové napětí kapaliny dokázalo udržet kapalinu soudržnou, viz obrázek 19. Tato čepice se velmi dobře tvořila u pokusů s čistou destilovanou vodou, jakmile se začalo snižovat povrchové napětí díky povrchově aktivní látce, nebylo již možné tohoto efektu dosáhnout, protože se snižuje dosah působení kapilárních sil. Též ethanol díky svému nízkému povrchovému napětí nedokázal tento jev vytvořit, byl tedy plně až po okraj rezervoáru.



Obrázek 19 Tzv. čepice při použití vody jako kolektorové kapaliny v PTFE rezervoáru

Jehla byla ve všech případech nabíjena kladným elektrickým napětím ve výši 20,5 kV, tedy rozdíl potenciálů mezi nabitou jehlou a uzemněnou kapalinou byl právě oněch 20,5 kV. Byl proveden jeden experiment, při kterém byl na zemnicí tyčku většího rezervoáru připevněn druhý zdroj vysokého elektrického napětí, který byl nastaven na záporných 10 kV. Při tomto experimentu bylo elektrické napětí na jehle nastaveno na 10,5 kV, aby bylo opět dosaženo onoho rozdílu potenciálů 20,5 kV. Ke změně připojených zdrojů vysokého elektrického napětí vedla snaha k usměrňování polymerní trysky od jehly přímo do kapalinového kolektoru.

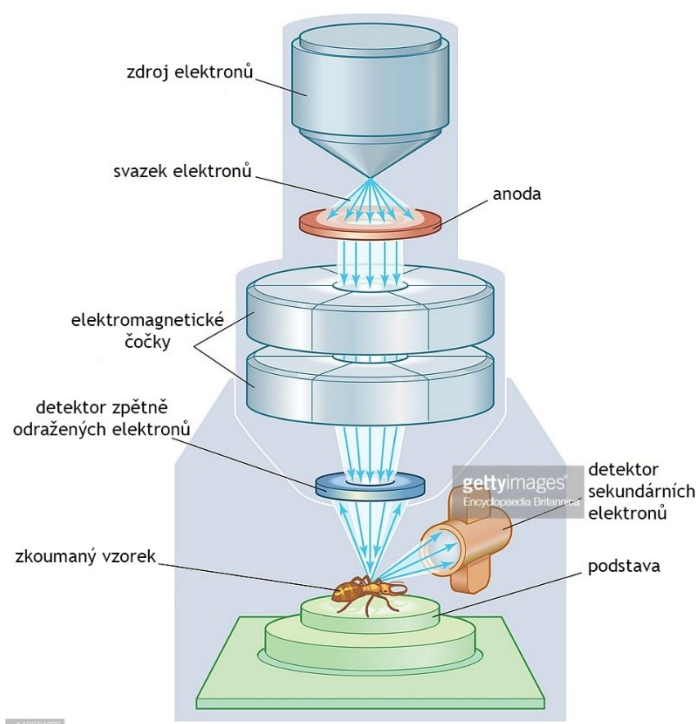
Jelikož byla aparatura umístěna v digestoři bez možnosti klimatizace, probíhaly všechny skupiny experimentů za různých podmínek. Sledována byla vždy vlhkost vzduchu a teplota v blízkosti zvláknovací aparatury. Tyto hodnoty jsou vždy u jednotlivých skupin prováděných experimentů uvedeny.

Výsledná vláknenná vrstva byla z rezervoáru vždy opatrně sejmuta, což samozřejmě mohlo zapříčinit porušení některých vláknenných rozložení. Existují i jiná řešení, která by musela být použita v případě medicínského použití, například se jedná o metodu zmrazování a sušení mrazem (freeze drying). Tato metoda ovšem v experimentu použita nebyla, vzorky byly pro vysušení pouze ponechány v laboratorních podmínkách.

2.2.3. Hodnocení morfologie výsledných vzorků

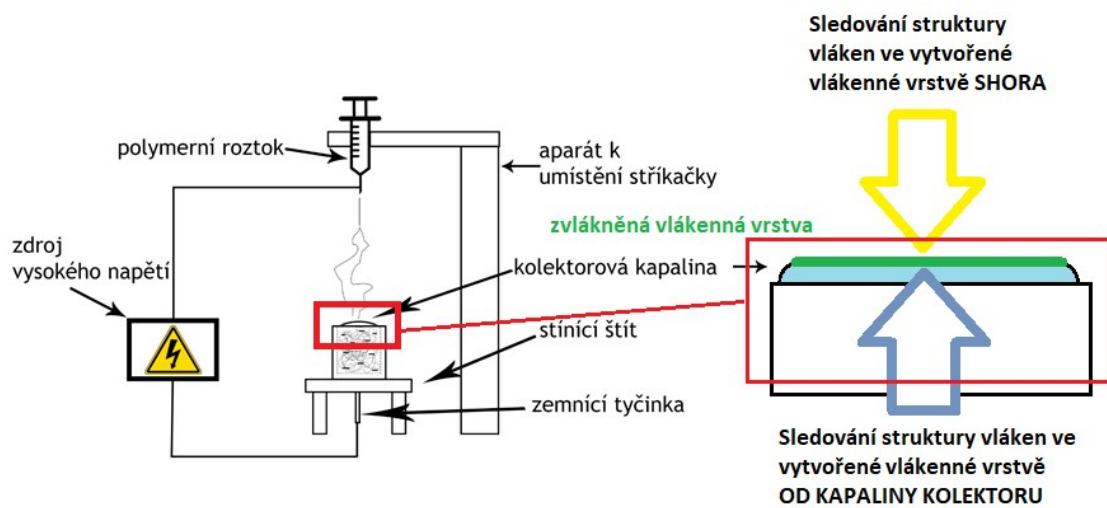
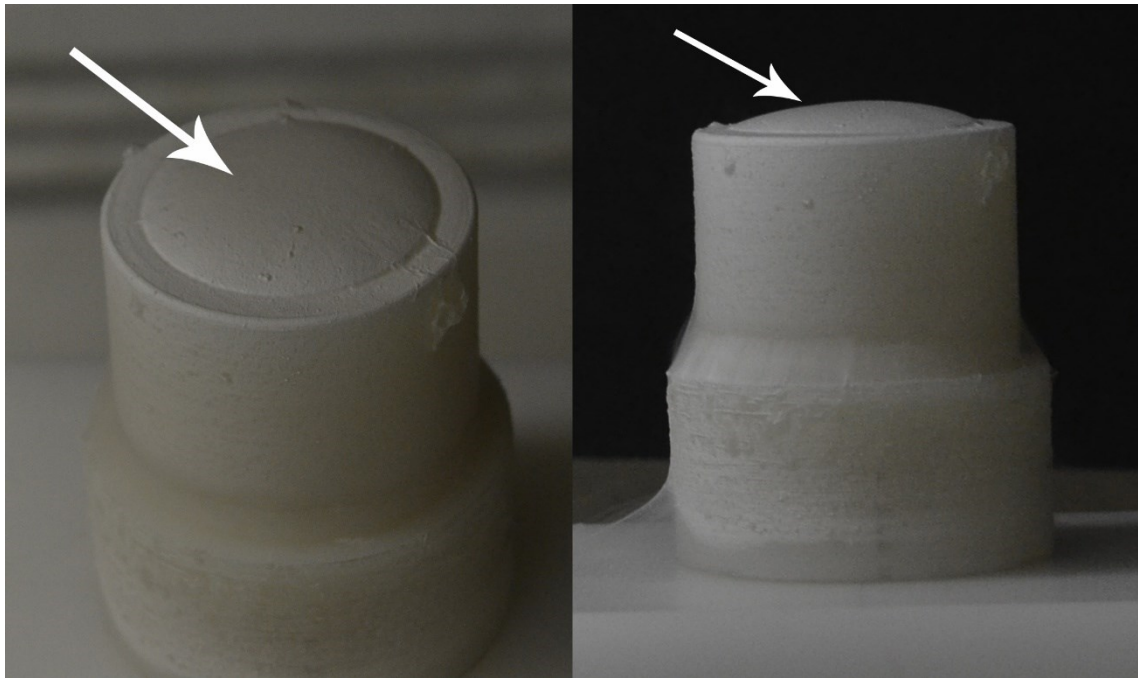
Ke snímání výsledných vláknenných struktur bylo použito skenovacího elektronového mikroskopu Vega3 (TESCAN Brno, Brno, Česká republika). Skenovací elektronový mikroskop, viz obrázek 20, slouží ke studování povrchů vybraných vzorků. Princip tohoto mikroskopu spočívá v užití paprsku elektronů, který prochází přes elektromagnetické čočky, které tento paprsek usměrňují do zkoumané části vzorku. Poté dochází k nárazům elektronů do zkoumaného materiálu, následně jsou zpětně odražené elektrony zobrazovány pomocí připojeného monitoru. Zkoumané vzorky není třeba nijak upravovat, mohou být velké a objemné, musí se ovšem vejít do komory mikroskopu. V další řadě je ovšem nutné, aby byly vzorky elektricky vodivé. Pokud již z podstaty elektricky vodivé nejsou, je nutné nechat je povrstvit

tenkou vrstvou (například 7 nm) elektricky vodivého materiálu, kterým velmi často bývá zlato. [23]



Obrázek 20 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu převzato z [23], upraveno

Připravit bylo nutné planární vzorky pro všechny vyrobené vlákenné vrstvy. Příprava planárního vzorku spočívá v opatření hliníkového terčíku oboustrannou lepicí páskou, na kterou byl nalepen zkoumaný vzorek velikosti zhruba 5×5 mm. Pro každou vyrobenou vrstvu byl vzorek sledován jak ze strany jejího kontaktu s kolektorovou kapalinou, tak shora, tedy z pohledu od zvlákňovací jehly, viz obrázek 21. Byl připraven a zkoumán i jeden vzorek z řezu. Tento vzorek byl prudce zmrazen pomocí tekutého dusíku, aby mohlo následně dojít ke zlomení či přeříznutí celé vlákenné vrstvy. Takto připravený vzorek mohl být přilepen do terčíku s čelistí tak, aby přesahoval o zhruba 1 mm, a byl na povrch terčíku kolmý. Připravené terčíky s nalepenými vzorky byly následně vloženy do přístroje na povrstvení kovem Quorum Q150 (Quorum, East Sussex, Velká Británie). Všechny vzorky byly převrstveny zlatem o tloušťce 7 nm.



Obrázek 21 Fotografie výsledné vlákenné vrstvy na kapalinovém kolektoru tvořeném destilovanou vodou z různých pohledů (nahore); schéma vysvětlující snímání vytvořených vlákenných struktur ze dvou stran – shora a od kapaliny kolektoru

3. Výsledky měření a diskuse

V této kapitole jsou uvedeny a popsány veškeré zkoumané vlivy na výsledné vlákenné struktury, spolu se statistickými údaji a vybranými SEM snímky. Histogramy pro jednotlivá měření průměrů vláken jsou uvedeny v příloze A. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu reprezentující všechny vyrobené a studované vzorky je možné nalézt v příloze B. Zároveň je přiložena tabulka 1 s hodnotami hustoty, povrchového napětí, a viskozity zvolených kapalin pro použití jako kolektoru.



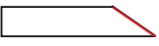
*Tabulka 1 Tabulkové hodnoty pro vybrané kolektorové kapaliny
převzato z [24]*

	H ₂ O	ethanol	glycerol
viskozita [mPa/s]	1,0019	1,2	1490
povrchové napětí [mN/m]	72,58	22,32	63,4
hustota [g/cm ³]	0,9982	0,7894	1,2613

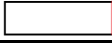
3.1. Vliv seříznutí zvlákňovací jehly

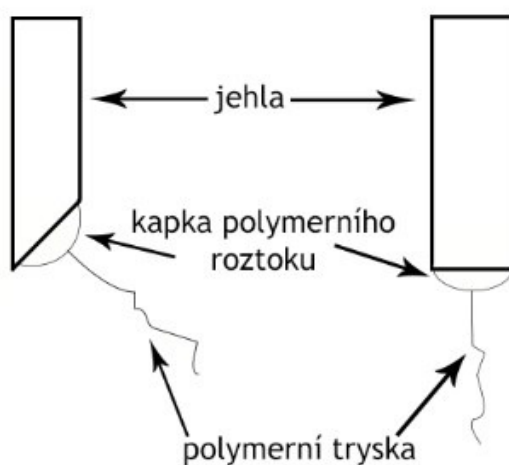
Tento experiment byl zaměřen na zkoumání výsledných vlákenných vrstev při různém tvaru zakončení zvlákňovací jehly. V prvním případě byla použita nemodifikovaná injekční jehla, tedy se seříznutou špičkou. V druhém případě byla tato jehla nahrazena injekční jehlou s kolmo seříznutou špičkou. Výsledné statistické údaje jsou v tabulkách 2 a 3. Rozdíl byl patrný již při samostatném experimentu, kdy se na nemodifikované jehle tvořil Taylorův kužel kolmo na ústí jehly, tedy pod úhlem přibližně 25°, viz obrázek 22. To mělo za následek směřování vláken velkým obloukem zpět do kolektorové kapaliny. Oproti tomu se na modifikované jehle tvořil Taylorův kužel rovnoběžně ke zvlákňovací hladině, tím pádem celý proces zvlákňování probíhal mnohem více přímočaře od kladně nabíjené zvlákňovací jehly přímo k uzemněné kolektorové kapalině. Experimentální podmínky: teplota 20 °C, vlhkost 18± 2 % pro nemodifikovanou jehlu; teplota 23,5 °C, vlhkost 22± 3 % pro modifikovanou jehlu.

Tabulka 2 Statistické výsledky pro vláknennou vrstvu z vybraných kolektorových kapalin pro nemodifikovanou jehlu

	od kapaliny			shora		
						
	H ₂ O	H ₂ O + NaCl	ethanol	H ₂ O	H ₂ O + NaCl	ethanol
průměr [μm]	1,4388	1,5632	1,5699	1,3996	1,1045	1,3381
minimum [μm]	0,1079	0,1268	0,1363	0,1146	0,1372	0,1838
maximum [μm]	19,4351	10,8459	7,0114	7,9148	12,2671	9,6081
směrodatná odchylka [μm]	2,7955	2,0506	1,9516	1,6193	1,7627	1,7061
95% interval spolehlivosti [μm]	(0,8853; 1,9923)	(1,1572; 1,9692)	(1,1834; 1,9563)	(1,0790; 1,7202)	(0,7555; 1,4535)	(1,0003; 1,6760)

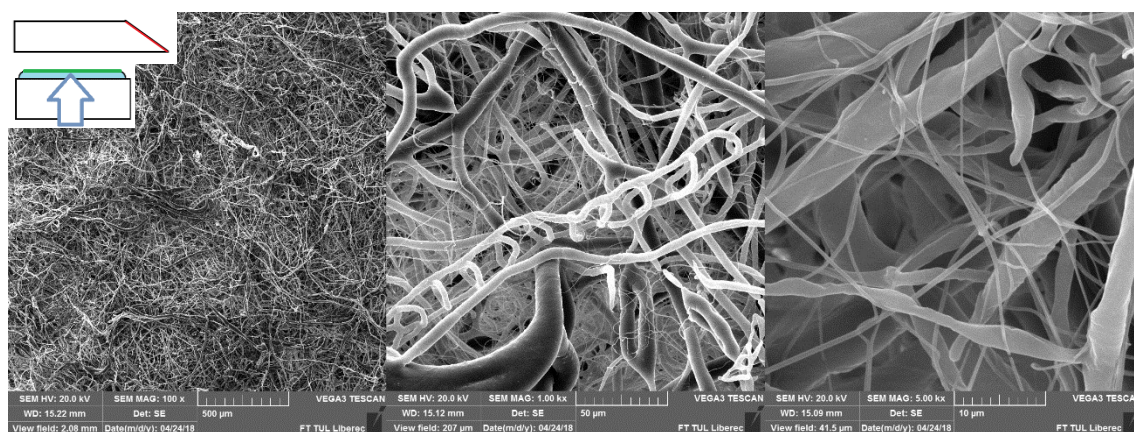
Tabulka 3 Statistické výsledky pro vláknennou vrstvu z vybraných kolektorových kapalin pro modifikovanou jehlu

	od kapaliny			shora		
	H ₂ O	H ₂ O + NaCl	ethanol	H ₂ O	H ₂ O + NaCl	ethanol
						
průměr [μm]	1,1336	1,1550	1,4119	0,8397	1,0050	0,7689
minimum [μm]	0,0956	0,1162	0,2492	0,0822	0,0811	0,1209
maximum [μm]	5,6219	10,1023	6,3047	4,1957	4,4787	5,7617
směrodatná odchylka [μm]	1,1942	1,7278	1,2020	0,9758	1,1813	0,9441
95% interval spolehlivosti [μm]	(0,8971; 1,3700)	(0,8129; 1,4971)	(1,1739; 1,6499)	(0,6465; 1,0330)	(0,7711; 1,2389)	(0,5820; 0,9559)

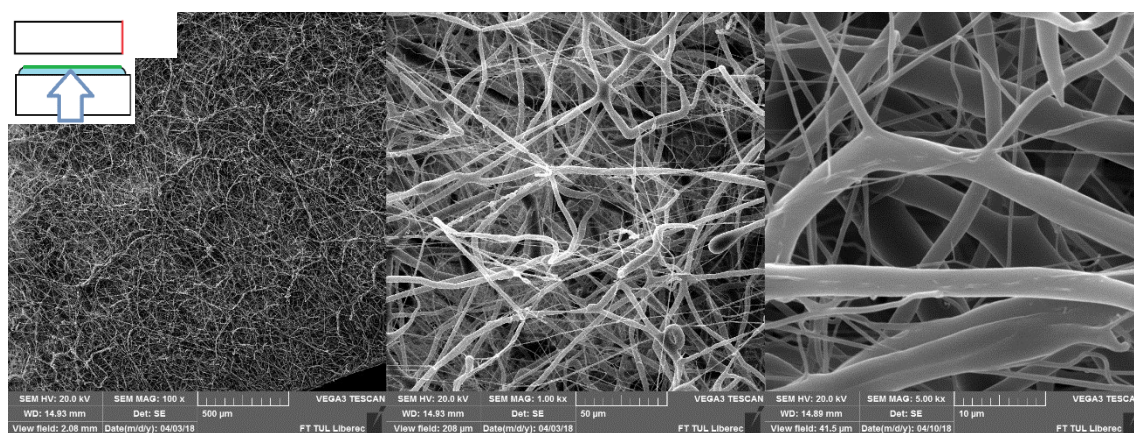


Obrázek 22 Schematické porovnání vznikajících zvláknovacích trysek na nemodifikované (vlevo) a modifikované injekční jehle (vpravo)

Jak je již z předchozích tabulek patrné, modifikovaná jehla produkovala mnohem uniformnější vlákna, než nedomodifikovaná. Zároveň maximální naměřené průměry vláken z modifikované jehly byly mnohdy i o polovinu menší, než u vláken z jehly nedomodifikované. Obojí bych připisoval právě onomu popisovanému průběhu zvláknování. Je možné se domnívat, že vlákna z nedomodifikované jehly dopadala na hladinu pod mnohem ostřejším úhlem než z jehly nedomodifikované, proto měla větší tendenci se rozšiřovat. Díky těmto zjištěným faktům byl zbytek experimentu prováděn s modifikovanou jehlou. Vybrané snímky vláknenných vrstev z ethanolu viz obrázek 23 a 24. Ačkoliv se 95% IS u obou měření překrývají, a není tedy možné je považovat za statisticky významné, je patrné, ať statisticky či pozorováním SEM snímků, že volba modifikované jehly je na vznikající vláknenné vrstvy výhodnější.



Obrázek 23 SEM snímky vláknenné vrstvy z nedomodifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina ethanol; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



Obrázek 24 SEM snímky vláknenné vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina ethanol; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm

3.2. Vliv elektrické vodivosti kolektorové kapaliny

Dalším zkoumaným aspektem, byla právě elektrická vodivost kolektorové kapaliny. Jelikož byla celou dobu experimentu používána voda destilovaná, měla pouze zanedbatelnou elektrickou vodivost. Ta byla zvýšena přidávkem 1,5 g chloridu sodného. Experimentální podmínky byly shodné s předchozí kapitolou. Statistické výsledky jsou v tabulce 4, tabulka 5 obsahuje statistické výsledky pouze pro vodu, pro porovnání, SEM snímky poté na obrázku 25 a 26.

Tabulka 4 Statistické výsledky pro vlákenné vrstvy se zvýšenou vodivostí

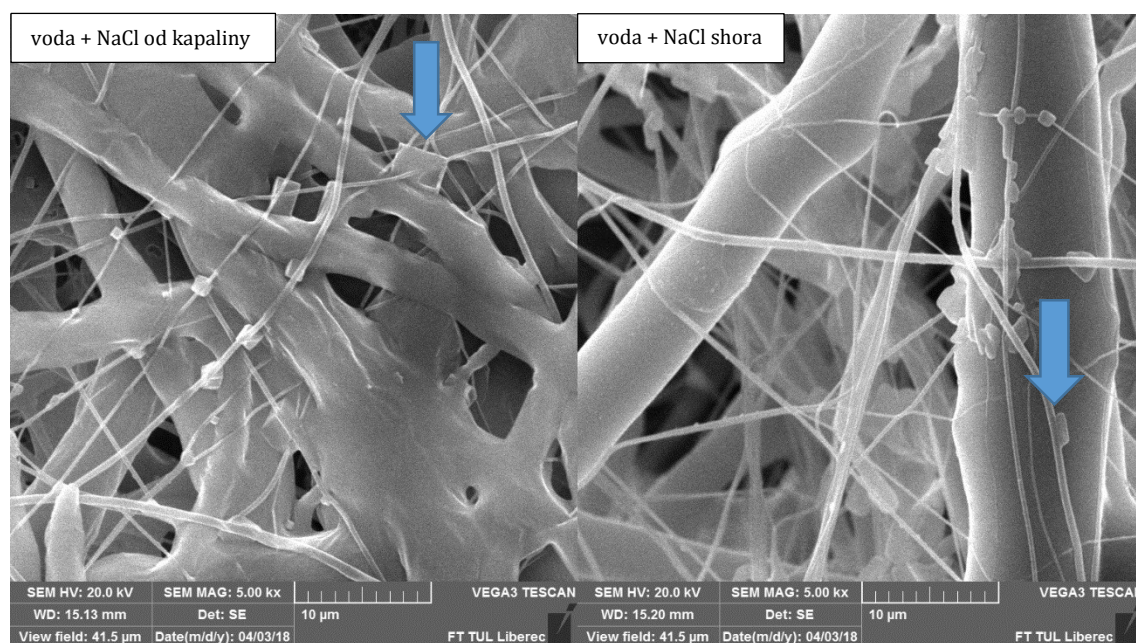
	nemodifikovaná od kapaliny	modifikovaná od kapaliny	nemodifikovaná shora	modifikovaná shora
	H ₂ O + NaCl	H ₂ O + NaCl	H ₂ O + NaCl	H ₂ O + NaCl
průměr [μm]	1,5632	1,1550	1,1045	1,0050
minimum [μm]	0,1268	0,1162	0,1372	0,0811
maximum [μm]	10,8459	10,1023	12,2671	4,4787
směrodatná odchylka [μm]	2,0506	1,7278	1,7627	1,1813
95% interval spolehlivosti [μm]	(1,1572;1,9692)	(0,8129;1,4971)	(0,7555;1,4535)	(0,7711;1,2389)

Tabulka 5 Statistické výsledky pro vlákenné vrstvy se zanedbatelnou vodivostí

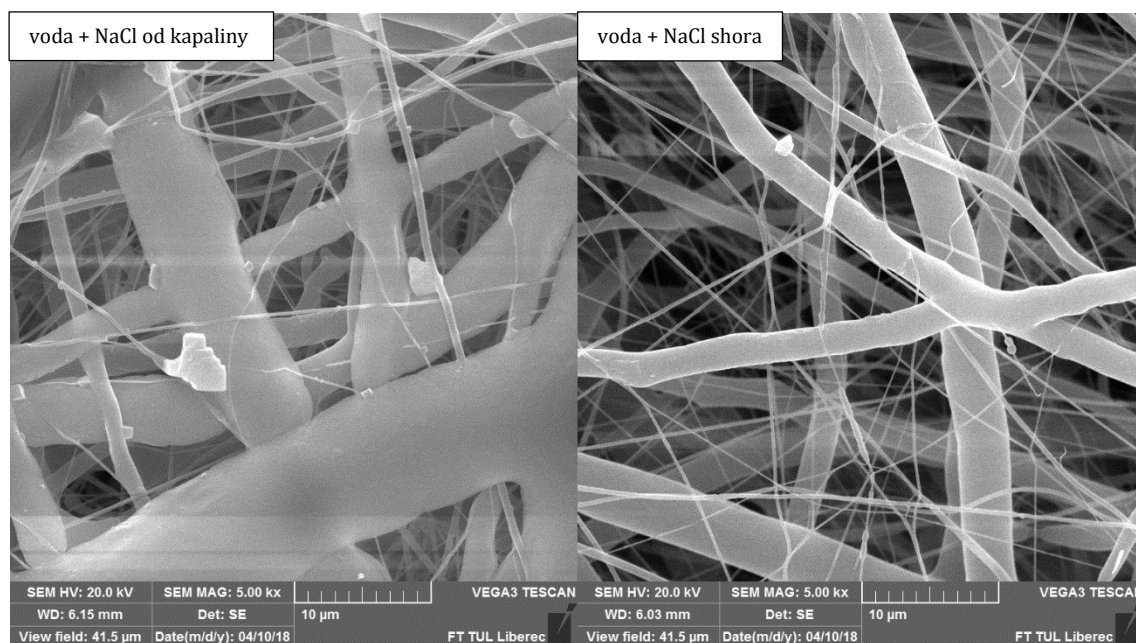
	nemodifikovaná od kapaliny	modifikovaná od kapaliny	nemodifikovaná shora	modifikovaná shora
	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
průměr [μm]	1,4388	1,1336	1,3996	0,8397
minimum [μm]	0,1079	0,0956	0,1146	0,0822
maximum [μm]	19,4351	5,6219	7,9148	4,1957
směrodatná odchylka [μm]	2,7955	1,1942	1,6193	0,9758
95% interval spolehlivosti [μm]	(0,8853;1,9923)	(0,8971;1,3700)	(1,0790;1,7202)	(0,6465;1,0330)

Ze statistických výsledků je patrné, že zvýšená vodivost nijak zásadně výsledky neovlivňuje. Chlorid sodný nemusí být vhodný pro významné zvyšování elektrické vodivosti destilované vody, bylo by tedy nutné provést tento experiment i s jinými solemi, například hydroxidem lithným, který by elektrickou vodivost mohl zvyšovat výrazněji. S těmito experimenty zvyšování elektrické vodivosti pomocí

solí, avšak přichází velké nebezpečí v tom, že jejich zbytky zůstávají na povrchu výsledných vláken. Chlorid sodný v těchto experimentech zůstává v krystalickém stavu na výsledných vláknech, jak je patrné hlavně na obrázku 25. To by mělo fatální následky, pokud by se výsledná vlákenná vrstva měla ihned použít pro medicínské účely. I kdyby výsledná vlákenná vrstva neměla být použita ihned, stále tyto zbytky přinášejí komplikace v následném odstraňování.



Obrázek 25 SEM snímky vlákenné vrstvy z nemodifikované jehly s naznačenými zbytky chloridu sodného; kolektorová kapalina se zvýšenou elektrickou vodivostí, vlevo od kapaliny, vpravo shora; měřítka 10 µm



Obrázek 26 SEM snímky vlákenné vrstvy z modifikované jehly; kolektorová kapalina se zvýšenou elektrickou vodivostí, vlevo od kapaliny, vpravo shora; měřítka 10 µm

3.3. Vliv povrchového napětí kolektorové kapaliny

Pro tento experiment byla zvolena neionogenní povrchově aktivní látka, tedy Triton™ X-100. Jedna jeho kapka byla zvážena jako přibližně 0,042 g. Tabulka 6 obsahuje naměřené hodnoty povrchové napětí pro různé přídatky PAL do objemu 28 ml destilované vody. Užito bylo modifikované zvlákňovací jehly. Statistické údaje výsledných vlákných vrstev jsou k vidění v tabulce 7 a 8. Pro destilovanou vodu s 3 kapkami PAL vlákna připravena nebyla, jelikož rozdíl povrchového napětí nebyl tak velký. Ve studené vodě se PAL rozpouštěl nedokonale, což nevedlo k získání čirého roztoku, ale v kádince i po intenzivním míchání byly v destilované vodě viditelné podlouhlé kapky. Byl tedy proveden experiment s destilovanou vodou teploty 45 °C. Teplota byla volena tak, aby nedošlo k tání PCL (ta je 60 °C). V tomto experimentu se PAL rozpustil dokonale, bez zbytků a bez pěny na povrchu kapaliny. Zároveň měl dle úsudku autora nejlepší výslednou vláknennou strukturu, která vykazovala dokonalý kruhový profil vláken a jejich vysokou uniformitu, viz obrázek 29. Ostatní SEM snímky pro porovnání na obrázku 27 a 28. Experimentální podmínky pro tento pokus byly: teplota 23,5 °C, vlhkost 28± 3 %.

Tabulka 6 Tabulka naměřených hodnot povrchového napětí pro různý obsah PAL

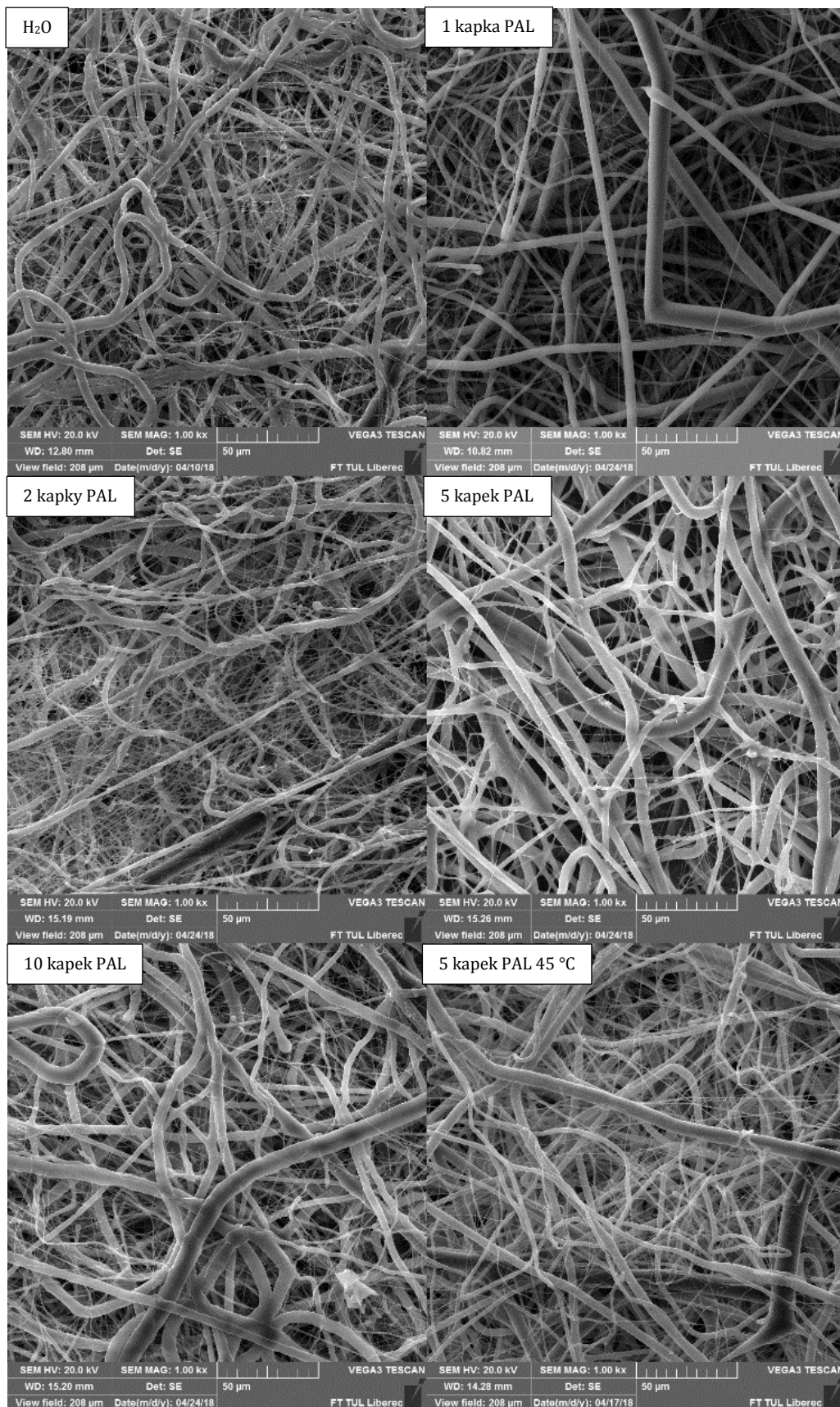
	povrchové napětí [mN/m]
H ₂ O	84,50
+1 kapka PAL	54,90
+2 kapky PAL	47,30
+3 kapky PAL	45,50
+5 kapek PAL	42,00
+10 kapek PAL	41,20
+5 kapek PAL teplá	38,00

Tabulka 7 Statistické údaje výsledné vlákenné vrstvy od kapaliny

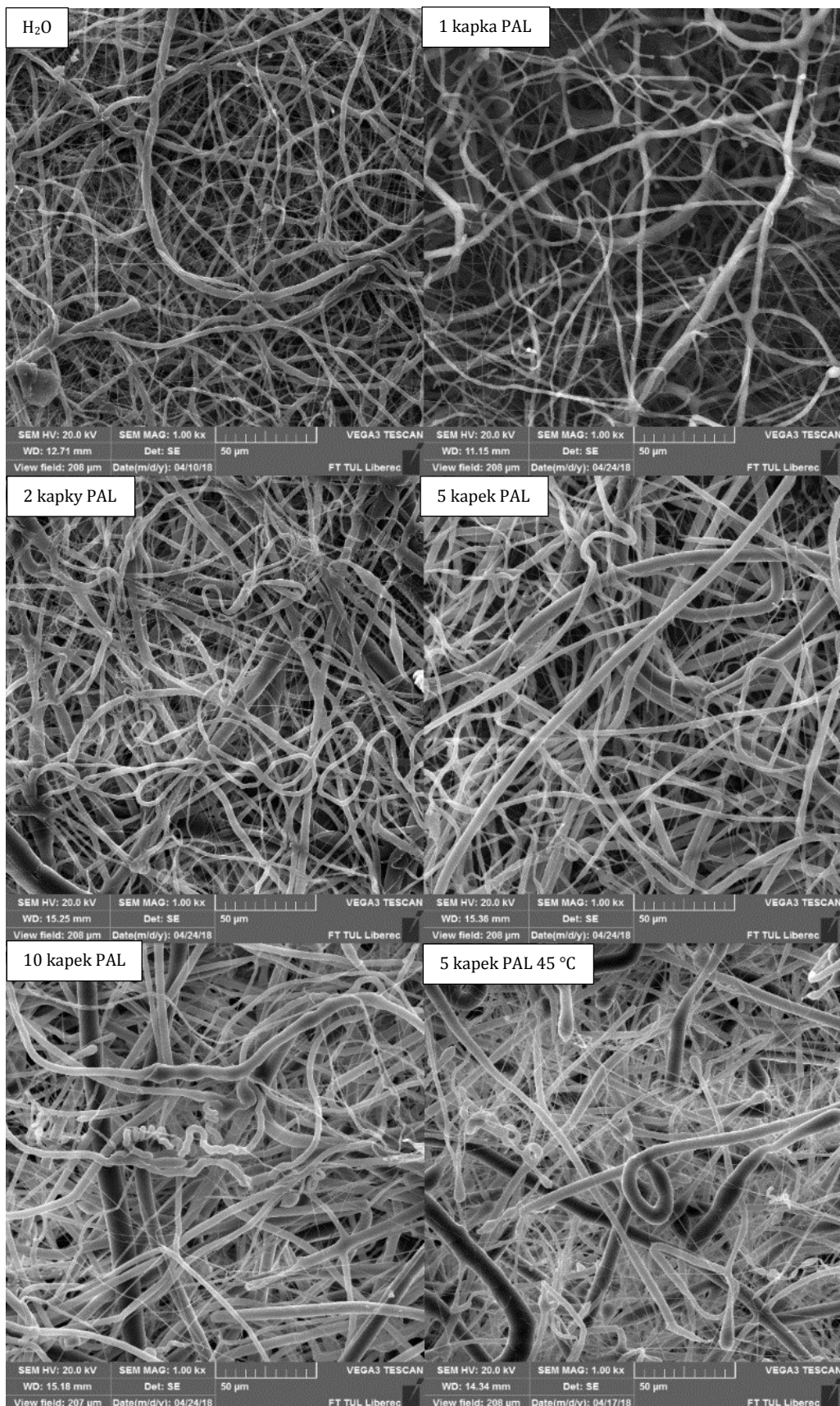
	H ₂ O	1 kapka PAL	2 kapky PAL	5 kapek PAL	5 kapek PAL 45°C	10 kapek PAL
průměr [μm]	1,1336	1,0579	1,2847	1,6215	1,1469	1,3427
minimum [μm]	0,0956	0,0788	0,0970	0,0901	0,1351	0,0974
maximum [μm]	5,6219	8,5953	5,6022	9,2875	7,8565	12,9145
směrodatná odchylka [μm]	1,1942	1,5050	1,5531	2,0073	1,5585	2,0109
95% interval spolehlivosti [μm]	(0,8971; 1,3700)	(0,7599; 1,3559)	(0,9772; 1,5922)	(1,2241; 2,0190)	(0,8383; 1,4555)	(0,9445; 1,7408)

Tabulka 8 Statistické údaje výsledné vlákenné vrstvy shora

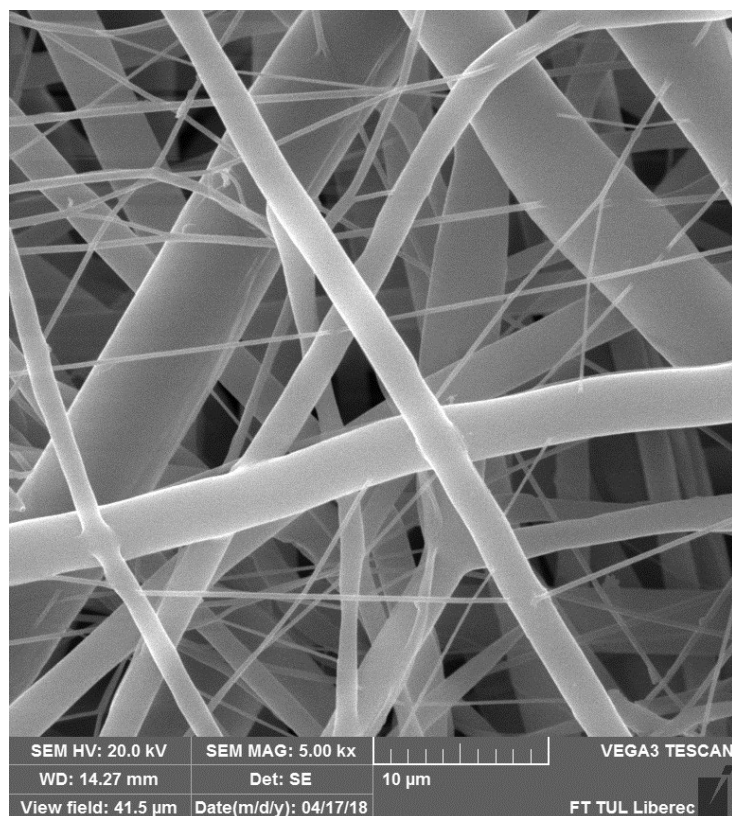
	H ₂ O	1 kapka PAL	2 kapky PAL	5 kapek PAL	5 kapek PAL 45°C	10 kapek PAL
průměr [μm]	0,8397	0,8034	1,4117	1,1687	1,2955	1,8195
minimum [μm]	0,0822	0,0907	0,1274	0,1261	0,1051	0,0764
maximum [μm]	4,1957	4,6769	9,1404	7,4290	6,4901	16,0321
směrodatná odchylka [μm]	0,9758	0,9773	1,7867	1,5823	1,5430	2,7577
95% interval spolehlivosti [μm]	(0,6465; 1,0330)	(0,6099; 0,9969)	(1,0579; 1,7655)	(0,8554; 1,4820)	(0,9900; 1,6011)	(1,2735; 2,3655)



Obrázek 27 SEM snímky výsledných vlákněných vrstev od kapaliny v různých obsazích PAL; odshora zleva voda, 1 kapka PAL, 2 kapky PAL, 5 kapek PAL, 10 kapek PAL, 5 kapek PAL 45 °C; měřítka 50 μm



Obrázek 28 SEM snímky výsledných vlákných vrstev shora v různých obsazích PAL; odshora zleva voda, 1 kapka PAL, 2 kapky PAL, 5 kapek PAL, 10 kapek PAL, 5 kapek PAL 45 °C; měřítka 50 μm



Obrázek 29 SEM snímek výsledné vlákenné vrstvy PCL shora pro 5 kapek PAL 45 °C; měřítko 10 μm

Ze statistických údajů a SEM snímků je zřejmé, že se snižujícím se povrchovým napětím, klesá i podíl vláken větších průměrů. Ovšem jen do určité hranice, která by z tohoto experimentu mohla být stanovena na 45 až 42 mN/m. To by ovšem nemuselo platit obecně pro všechny teploty kolektorových kapalin, jak je možné si všimnout u vzorku, který byl zahřát na 45 °C.

3.4. Vliv dávkovací rychlosti a vzdálenosti elektrod

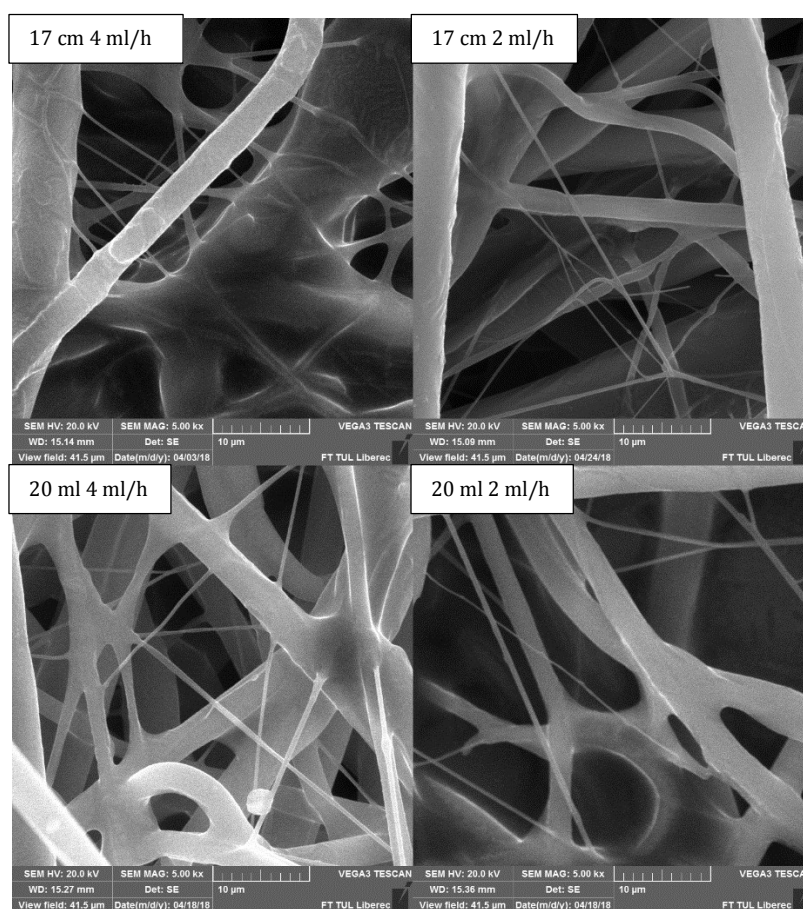
Během tohoto experimentu byla měněna jak vzdálenost elektricky nabíjené zvlákňovací jehly a uzemněné kolektorové kapaliny, ale i dávkovací rychlost. Z obvyklé vzdálenosti elektrod, která činila po celou dobu experimentu 17 cm, bylo navýšeno na vzdálenost 20 cm. U dávkovací rychlosti byla zkoumána rychlost 4 ml/h, což je dávkovací rychlost používaná během celého experimentu, a rychlost 2 ml/h. Souhrnné statistické výsledky jsou v tabulce 9 a 10. Porovnání SEM snímků na obrázku 30 a 31. Kolektorovou kapalinou byla destilovaná voda s 10 kapkami PAL, experimentální podmínky poté: teplota 24 °C, vlhkost $31 \pm 2 \%$.

Tabulka 9 Statistické údaje výsledných vlákněných vrstev od kapaliny pro různé vzdálenosti elektrod a dávkovací rychlosti

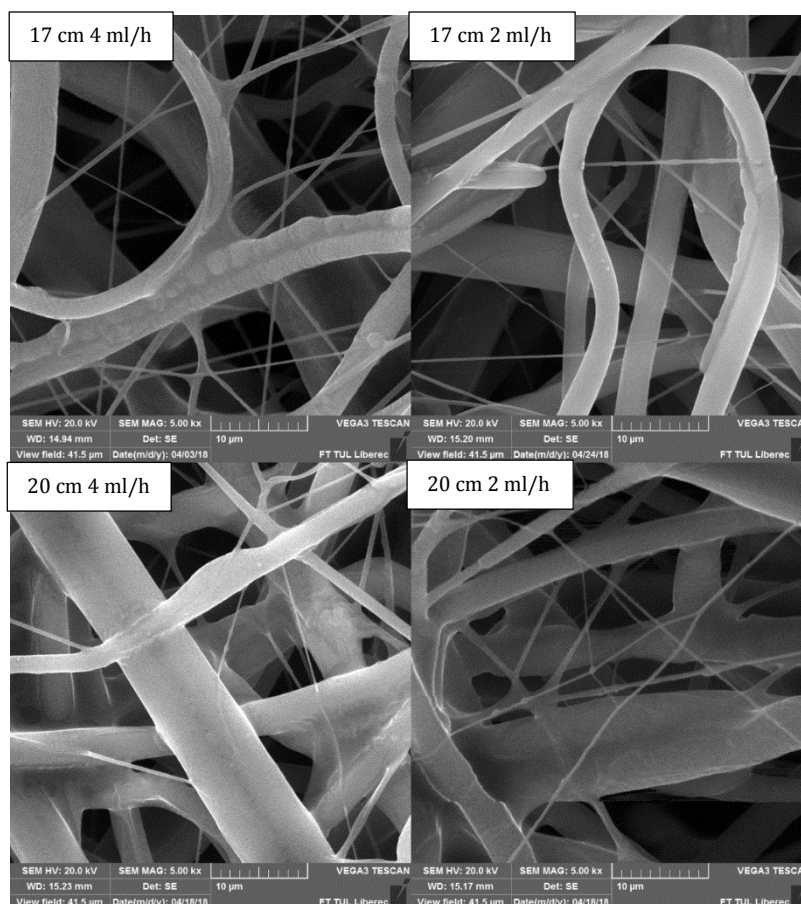
	17 cm 4 ml/h	17 cm 2 ml/h	20 cm 4 ml/h	20 cm 2 ml/h
průměr [μm]	1,4987	2,3873	1,6125	1,7689
minimum [μm]	0,2293	0,1802	0,1147	0,2325
maximum [μm]	6,9737	10,0865	11,1038	7,5762
směrodatná odchylka [μm]	1,4552	2,3372	2,2892	1,8735
95% interval spolehlivosti [μm]	(1,2106;1,7868)	(1,9246;2,8501)	(1,1592;2,0658)	(1,3980;2,1399)

Tabulka 10 Statistické údaje výsledných vlákněných vrstev shora pro různé vzdálenosti elektrod a dávkovací rychlosti

	17 cm 4 ml/h	17 cm 2 ml/h	20 cm 4 ml/h	20 cm 2 ml/h
průměr [μm]	1,9979	1,7200	1,9625	1,5918
minimum [μm]	0,1358	0,1968	0,1081	0,1246
maximum [μm]	9,5301	10,7029	13,1453	9,5073
směrodatná odchylka [μm]	2,0636	2,2997	2,5977	1,8238
95% interval spolehlivosti [μm]	(1,5893;2,4065)	(1,2646;2,1753)	(1,4482;2,4769)	(1,2307;1,9529)



Obrázek 30 SEM snímky výsledných vlákněných vrstev od kapaliny pro různé vzdálenosti elektrod a dávkovací rychlosti; shora zleva 17 cm 4 ml/h, 17 cm 2 ml/h, 20 cm 4 ml/h, 20 cm 2 ml/h; měřítka 10 μm



Obrázek 31 SEM snímky výsledných vlákenných vrstev shora pro různé vzdálenosti elektrod a dávkovací rychlosti; shora zleva 17 cm 4 ml/h, 17 cm 2 ml/h, 20 cm 4 ml/h, 20 cm 2 ml/h; měřítko 10 µm

3.5. Vliv velikosti rezervoáru

Během celého experimentu byl používán rezervoár z PTFE o hloubce 6,6 mm a průměru 30 mm. Na tento konkrétní případ byl ale vyměněn za skleněný rezervoár o hloubce 17,7 mm a průměrem 90 mm. Výsledné vlákenné vrstvy byly opět sebrány z hladiny, vysušeny, a připraveny pro skenovací elektronový mikroskop. Porovnání výsledných průměrů vláken společně s dalšími statistickými výsledky v tabulce 11 a 12. Pro možnost porovnání s menším rezervoárem je přiložena následující tabulka 13. Experimentální podmínky: teplota 22 °C, vlhkost $30 \pm 3 \%$.

Tabulka 11 Statistické údaje vlákných vrstev od kapaliny pro větší rezervoár

	H ₂ O	3 kapky PAL	ethanol	glycerin
průměr [μm]	1,0978	0,6006	0,6801	0,6251
minimum [μm]	0,0764	0,1155	0,0604	0,0806
maximum [μm]	12,6964	4,3815	3,8073	3,7469
směrodatná odchylka [μm]	1,6698	0,9110	0,8830	0,8030
95% interval spolehlivosti [μm]	(0,7672; 1,4284)	(0,4203; 0,7810)	(0,5052; 0,8549)	(0,4661; 0,7841)

Tabulka 12 Statistické údaje vlákných vrstev shora pro větší rezervoár

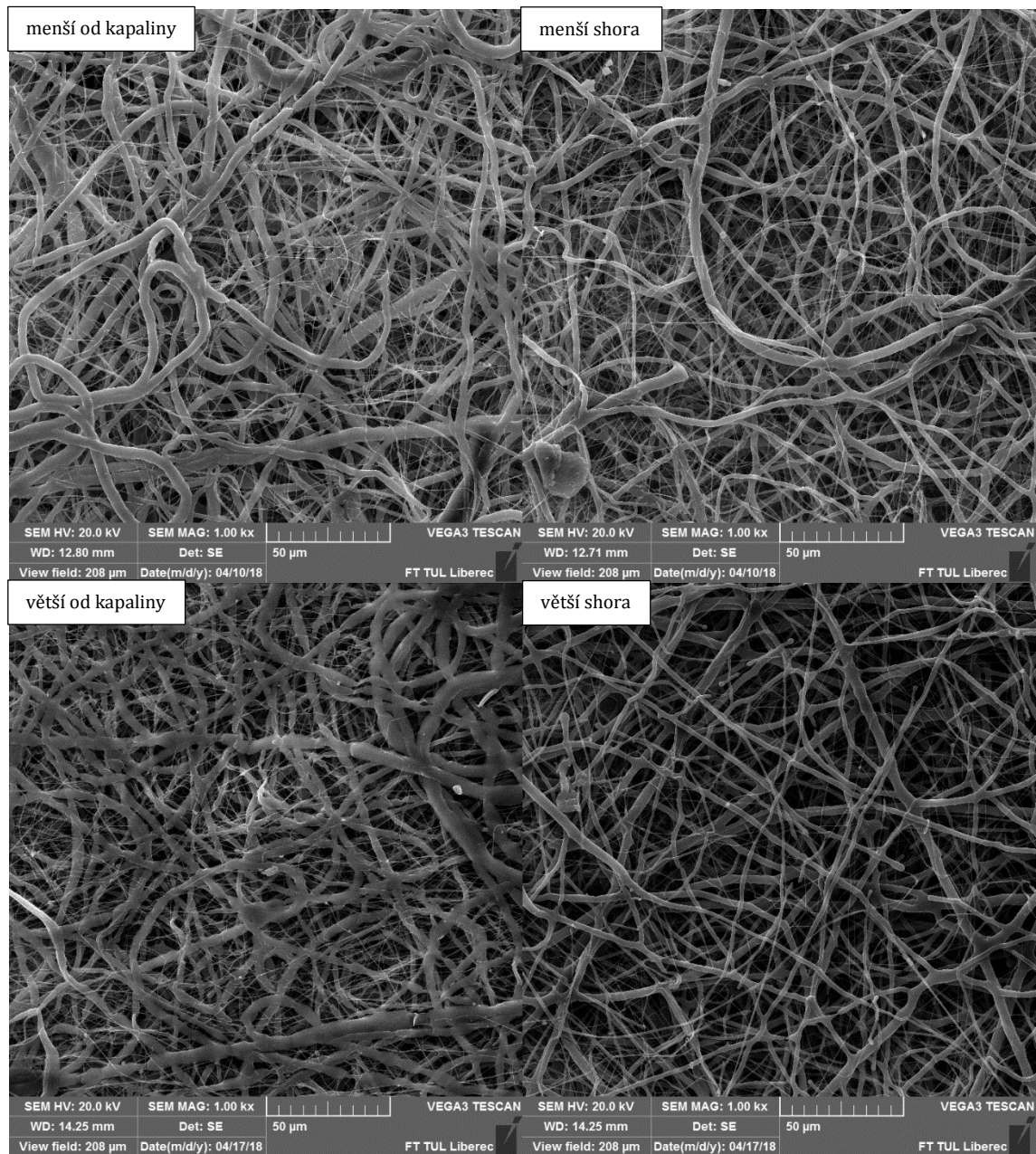
	H ₂ O	3 kapky PAL	ethanol	glycerin
průměr [μm]	0,5883	0,6198	0,5625	0,4764
minimum [μm]	0,1246	0,0970	0,0901	0,0901
maximum [μm]	5,0454	3,6128	3,5566	3,0824
směrodatná odchylka [μm]	0,7078	0,6540	0,5858	0,5980
95% interval spolehlivosti [μm]	(0,4481; 0,7284)	(0,4903; 0,7493)	(0,4465; 0,6785)	(0,3580; 0,5948)

Tabulka 13 Porovnání statistických údajů vlákných vrstev pro obě velikosti rezervoárů

	menší rezervoár		větší rezervoár	
	od kapaliny	shora	od kapaliny	shora
	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
průměr [μm]	1,1336	0,8397	0,8926	0,7798
minimum [μm]	0,0956	0,0822	0,0676	0,0984
maximum [μm]	5,6219	4,1957	5,1903	3,2617
směrodatná odchylka [μm]	1,1942	0,9758	1,0955	0,8416
95% interval spolehlivosti [μm]	(0,8971; 1,3700)	(0,6465; 1,0330)	(0,6757; 1,1095)	(0,6131; 0,9464)

Z tabulky 13 je patrné, že změna velikosti rezervoáru jistě vliv na výsledné vlákné struktury má, a to hlavně ve vrstvě směrem od kapaliny. Menší rezervoár způsoboval zachytávání vláken na okraje, tím pádem docházelo ke tvorbě makroskopicky nerovnoměrné vrstvy. Při vlastním zvláknování bylo pozorováno, že větší bazének způsoboval větší rozptyl bičování (ohybové nestability) polymerní trysky v její nestabilní části. To následně mohlo vést k většímu prodloužení vláken a tím

i ke snížení jejich průměrů. Porovnání SEM snímků pro větší představu rozdílu výsledných vlákenných vrstev na obrázku 32.



Obrázek 32 SEM snímky pro vlákenné vrstvy z menšího a většího rezervoáru; shora zleva menší od kapaliny, menší shora, větší od kapaliny, větší shora; jako kolektorová kapalina destilovaná voda; měřítka 50 µm

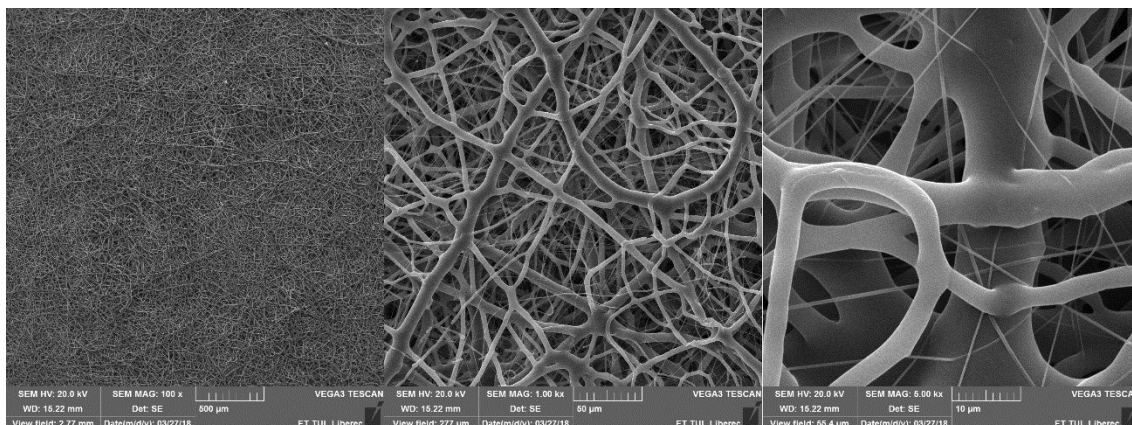
3.6. Porovnání s klasickým elektrostatickým zvlákňováním

Pro každý zkoumaný vzorek byl vždy připraven i slepý vzorek, který byl zvlákněn na stejný kolektor, jenž byl ovšem obalen uzemněnou hliníkovou folií. Takto připravený vzorek byl též zkoumán skenovacím elektronovým mikroskopem a dále porovnáván se vzorky zvlákněnými do kapaliny. Ze své podstaty však mohla být zkoumána pouze vláknenná vrstva shora, jelikož nebylo možné odstranit hliníkovou folii, aniž by došlo k poškození výsledné vláknenné vrstvy. Statistické porovnání je uvedeno v tabulce 14, SEM snímky na obrázku 33, 34 a 35.

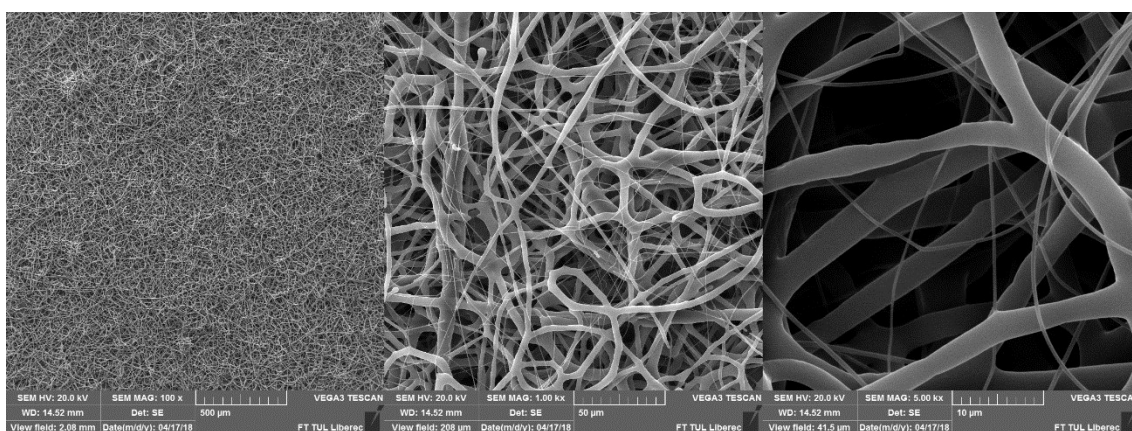
Tabulka 14 Porovnání statistických údajů vláknenných vrstev shora pro nemodifikovanou a modifikovanou jehlu

	nemodifikovaná jehla		modifikovaná jehla	
	slepý	H ₂ O	slepý	H ₂ O
průměr [μm]	1,4750	1,3996	1,7448	0,8397
minimum [μm]	0,1356	0,1146	0,1892	0,0822
maximum [μm]	8,7077	7,9148	5,3441	4,1957
směrodatná odchylka [μm]	1,8715	1,6193	1,4930	0,9758
95% interval spolehlivosti [μm]	(1,1045; 1,8456)	(1,0790; 1,7202)	(1,4492; 2,0404)	(0,6465; 1,0330)

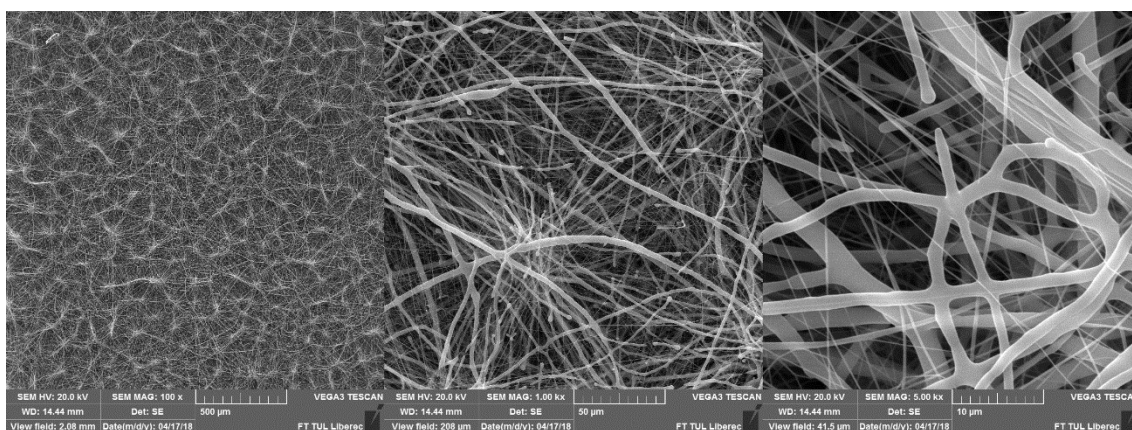
Ze statistických výsledků je možné vyčíst ztenčení průměrů vláken, pokud použijeme elektrostatické zvlákňování do kapaliny, namísto elektrostatického zvlákňování klasického. Největší rozdíl je vidět u modifikované jehly, kdy došlo ke snížení průměrů vláken o polovinu. Tento jev by mohl být způsoben tlumením elektrického pole destilovanou vodou. Díky tomuto tlumení by poté elektrostatické zvlákňování probíhalo s menší intenzitou, tedy vznikající vlákna by se pohybovala ke kolektoru pomaleji, měly by tím pádem před dopadem do kapaliny lépe vyschnout. Tento tlumící jev však pro hliníkovou folii neplatí, vlákna jsou tedy přitahována mnohem intenzivnějším elektrickým polem na kolektor, dopadají tedy ještě ne úplně suchá. Tím pádem dopadají vlákna často ještě vlhká a jejich nárazem na kolektor dojde k přeměně kruhového průřezu na podélný, který tedy poté na SEM snímku vypadá výrazně větší.



Obrázek 33 SEM snímky pro vlákennou vrstvu zvlákněnou na hliníkovou folii z nemodifikované jehly; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



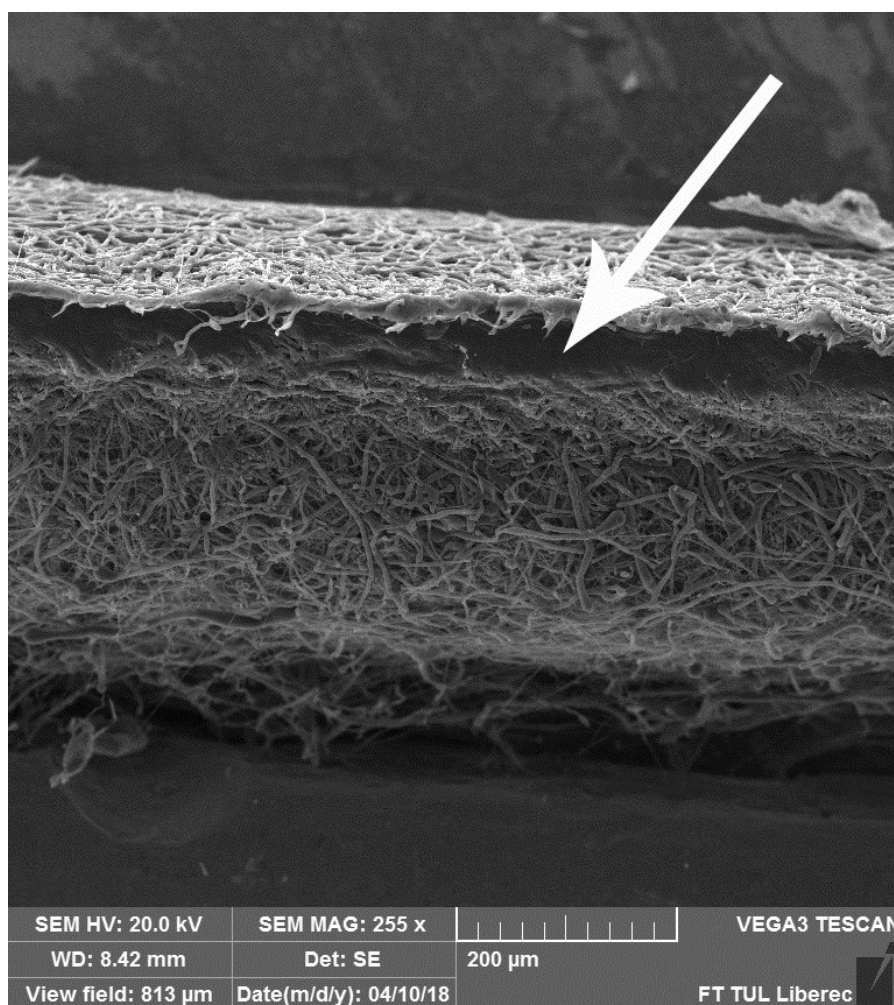
Obrázek 34 SEM snímky pro vlákennou strukturu zvlákněnou na hliníkovou folii z modifikované jehly; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



Obrázek 35 SEM snímky pro vlákennou strukturu zvlákněnou na alobal z modifikované jehly na větší rezervuár; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm

3.7. Řez výslednou vláknennou vrstvou

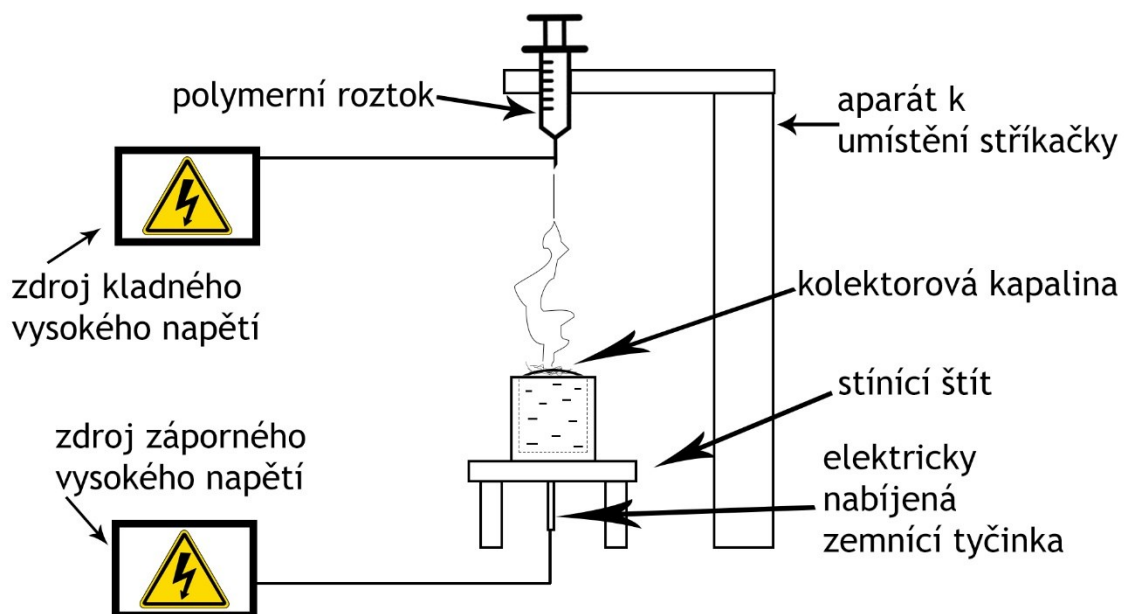
Pro řez byl připraven speciální vzorek, který byl zvlákněn po dobu 4 minut, spotřeba polymerního roztoku tedy byla zhruba 0,3 ml. Jako kolektorové kapaliny byly zvoleny ethanol a destilovaná voda s 5 kapkami PAL při teplotě 45 °C. Oba vzorky byly zvlákněny za experimentálních podmínek: teplota 24 °C, vlhkost 33 ± 2 %. Výsledný vláknenný materiál zvlákněný do upravené destilované vody byl avšak tak jemný, že nebylo možné ho po zmražení tekutým dusíkem ani zlomit, ani rozříznout skalpelem. Musel být tedy zkoumán pouze vláknenný materiál zvlákněný do ethanolu. Ten se též nepodařilo zlomit, ale skalpelem se rozdělit podařilo. Jak se později zjistilo, ani to nebylo příliš úspěšné, jelikož došlo ke zmáčknutí části vzorku. Tloušťka vzorku tedy musela být ze SEM snímku pouze odhadnuta. Výsledná tloušťka byla stanovena přibližně na 0,5 mm. SEM snímek provedeného řezu je na obrázku 36.



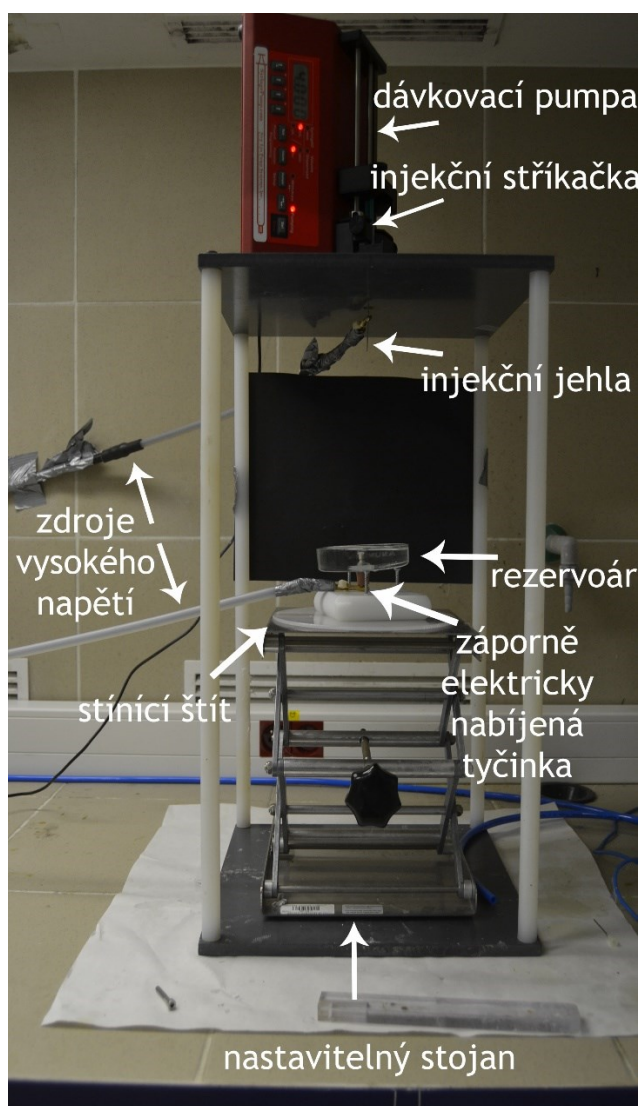
Obrázek 36 SEM snímek řezu vláknennou vrstvou zvlákněnou do ethanolu s naznačeným zmáčknutím vzorku; měřítko 200 μm

3.8. Modifikace aparatury

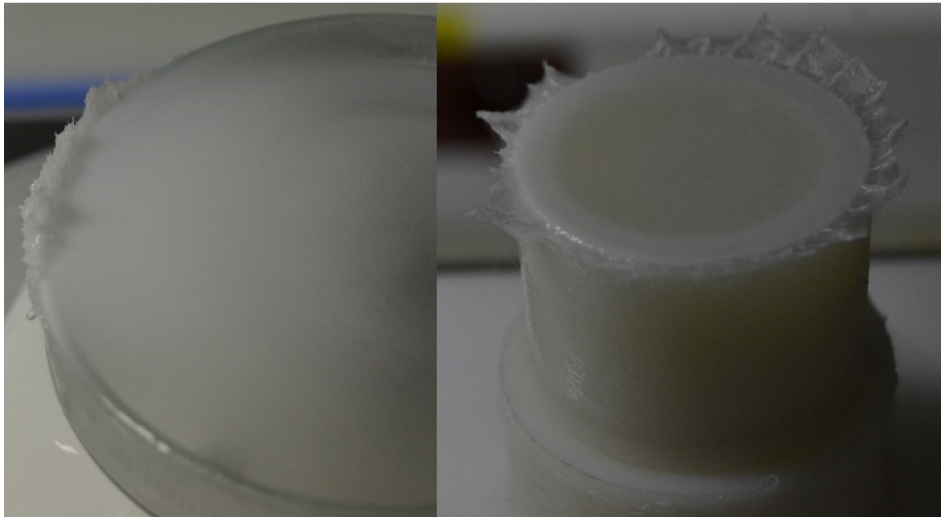
Jelikož se po celý experiment vlákna při elektrostatickém zvlákňování zachytávala i na okraje rezervoárů, byla vyzkoušena modifikace aparatury. Ta spočívala v nabíjení kolektorové kapaliny záporným elektrickým napětím namísto pouze uzemnění. Velikost přiváděného elektrického napětí byla zvolena tak, aby nedošlo ke změně rozdílů potenciálů mezi elektrodami, tedy jehla byla nabíjena +10,5 kV a kolektorová kapalina -10 kV. Tím byl zachován používaný rozdíl potenciálů 20,5 kV. Obrázek 37 a 38 ukazuje, jak takto modifikovaná aparatura vypadala. Jak je poté vidět na obrázku 39 a 40, tato modifikace má určitě smysl vzhledem k ovládní místa, kam vznikající vlákna dopadají, neboť bylo zřejmé, že díky této modifikaci došlo ještě k výraznější stabilizaci a směřování polymerní trysky přímo do kapaliny rezervoáru. Hluběji se tato práce tomuto uspořádání nevěnuje, ale autor doporučuje právě tento vliv nabíjení kapalinového kolektoru na morfologii výsledné vlákenné vrstvy prozkoumat v případných navazujících studiích, jelikož se z procesního hlediska zdá výhodnější, než jen pouhé uzemnění kolektoru.



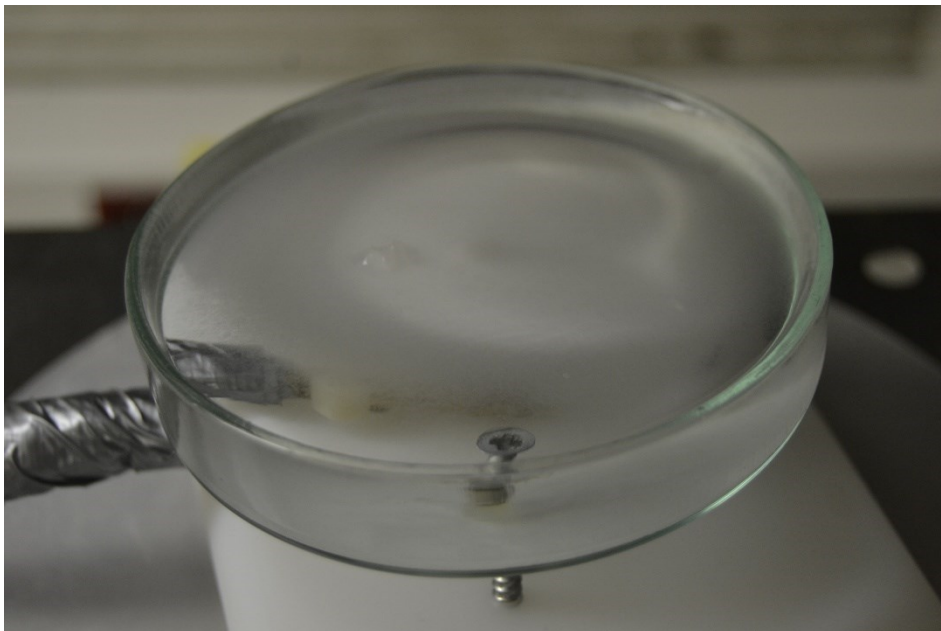
Obrázek 37 Schématický náčrt modifikované aparatury



Obrázek 38 Fotografie modifikované aparatury s popisky



Obrázek 39 Názorná ukázka umístování vláken na okraje rezervoárů bez nabíjené zemní tyčky



Obrázek 40 Fotografie vlákně vrstvy do záporně elektricky nabíjené kolektorové kapaliny

Závěr

Předkládaná bakalářská práce se zabývá studiem elektrostatického zvlákňování do kapaliny. V práci jsou shrnuty informace, které napomáhají pochopit, jak příprava nanovláknenných struktur touto metodou probíhá.

Pro samotný experiment byla sestavena aparatura, která může být dále lehce modifikována. Na této aparatuře byly postupně prováděny série měření, ať se jednalo o vliv použití tvaru zakončení zvlákňovací jehly, nebo fyzikálních vlastností kolektorové kapaliny (povrchové napětí, elektrická vodivost). Užitým polymerním roztokem byl roztok polykaprolaktonu ze směsi rozpouštědel chloroform/ethanol. Pro polykaprolakton je z obou zmíněných rozpouštědlem pouze chloroform, což by mohlo vysvětlovat vznik vláknenných struktur s dvojitými průměry vláken – mikrovláknna v kombinaci s nanovláknny. To je velmi významný fakt, který by jistě měl být lépe a podrobněji statisticky hodnocen. Porovnání materiálů s bimodálním rozdělením, tak jak je patrné z měření průměrů vláken, vyžaduje skutečně specializovanou statistickou analýzu, která by v navazujících studiích jistě neměla chybět a je třeba ji důrazně doporučit. Takto specializovaná analýza by zřejmě vedla k detailnějšímu popisu změn jak procesních, tak materiálových podmínek elektrostatického zvlákňování do kapaliny. Použitým hodnotícím nástrojem byl skenovací elektronový mikroskop, následovaný měřením průměrů vláken v programu ImageJ, díky kterému mohly být vyvozeny výsledky, které jsou uvedeny v předchozí kapitole. Všechny získané SEM snímky jsou uvedeny v příloze.

Obecně se podařilo prozkoumat vliv všech stanovených fyzikálních rozdílů kolektorových kapalin na vznikající vláknenné struktury a vyvodit, jaké by fyzikální vlastnosti měly optimálně být. Jako optimální povrchové napětí kolektorové kapaliny se zdá teplá lázeň s 38 mN/m, při které jsou vlákna uniformní, a mají velmi pěkný kruhový charakter. Viskozita kolektorové kapaliny hraje velikou roli na vzhledu výsledných vláken, zde platí čím vyšší viskozita, tím méně kruhová vlákna jsou. Vliv elektrické vodivosti kolektorové kapaliny se při daném uspořádání experimentu prokázat nepodařilo.

Předmětem dalších pokusů by mohlo být sledování výsledných vláknenných struktur zvlákňovaných na modifikované aparatuře, kdy byla kolektorová kapalina záporně nabíjena vysokým elektrickým napětím. Dalším experimentem by mohl být

pokus zjistit optimální hodnoty pro jiné polymerní materiály používané v medicíně. Dále by bylo dobré výsledné vlákenné struktury podrobit biologickým testům, zda jsou opravdu vhodné pro užití v medicíně.

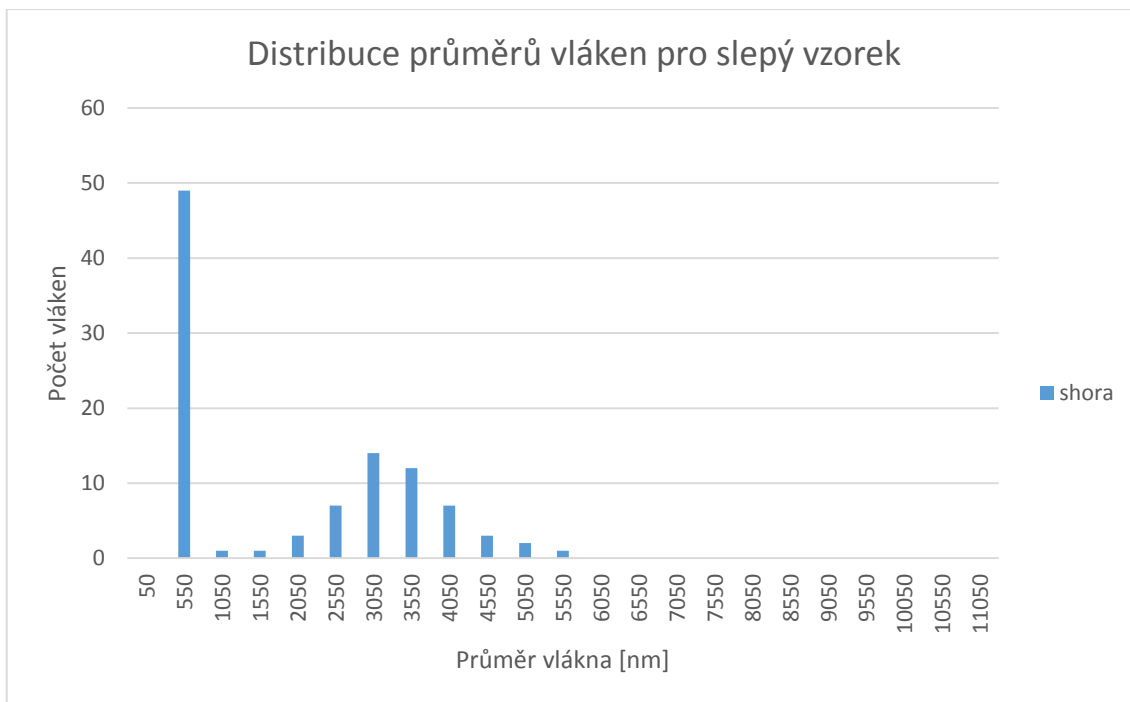
Seznam literatury

- [1] D. Pisignano, *Polymer Nanofibers*. The Royal Society of Chemistry, 2013.
- [2] R. S, F. K, T. W. E., T.-C. Lim, a M. Z, *An Introduction To Electrospinning And Nanofibers*, roč. 3. 2005.
- [3] G. R. Mitchell, Ed., *Electrospinning*. The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [4] A. Haghi, *Electrospinning of Nanofibers in Textiles*. 2011.
- [5] R. Kessick, J. Fenn, a G. Tepper, „The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning processes“, *Polymer (Guildf)*., roč. 45, č. 9, s. 2981–2984, 2004.
- [6] S. Sarkar, S. Deevi, a G. Tepper, „Biased AC Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers“, *Macromol. Rapid Commun.*, roč. 28, č. 9, s. 1034–1039, kvě. 2007.
- [7] R. R. Mather a R. H. Wardman, *The Chemistry of Textile Fibres*. The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [8] Y. Yokoyama *et al.*, „Novel wet electrospinning system for fabrication of spongiform nanofiber 3-dimensional fabric“, *Mater. Lett.*, roč. 63, č. 9–10, s. 754–756, 2009.
- [9] S. Zhong, Y. Zhang, a C. T. Lim, „Fabrication of Large Pores in Electrospun Nanofibrous Scaffolds for Cellular Infiltration: A Review“, *Tissue Eng. Part B Rev.*, roč. 18, č. 2, s. 77–87, 2012.
- [10] W. E. Teo, R. Inai, a S. Ramakrishna, „Technological advances in electrospinning of nanofibers“, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, roč. 12, č. 1, 2011.
- [11] E. Smit, U. Buttner, a R. D. Sanderson, „Continuous yarns from electrospun fibers“, *Polymer (Guildf)*., roč. 46, č. 8, s. 2419–2423, 2005.
- [12] W. E. Teo, R. Gopal, R. Ramaseshan, K. Fujihara, a S. Ramakrishna, „A dynamic liquid support system for continuous electrospun yarn fabrication“, *Polymer (Guildf)*., roč. 48, č. 12, s. 3400–3405, 2007.

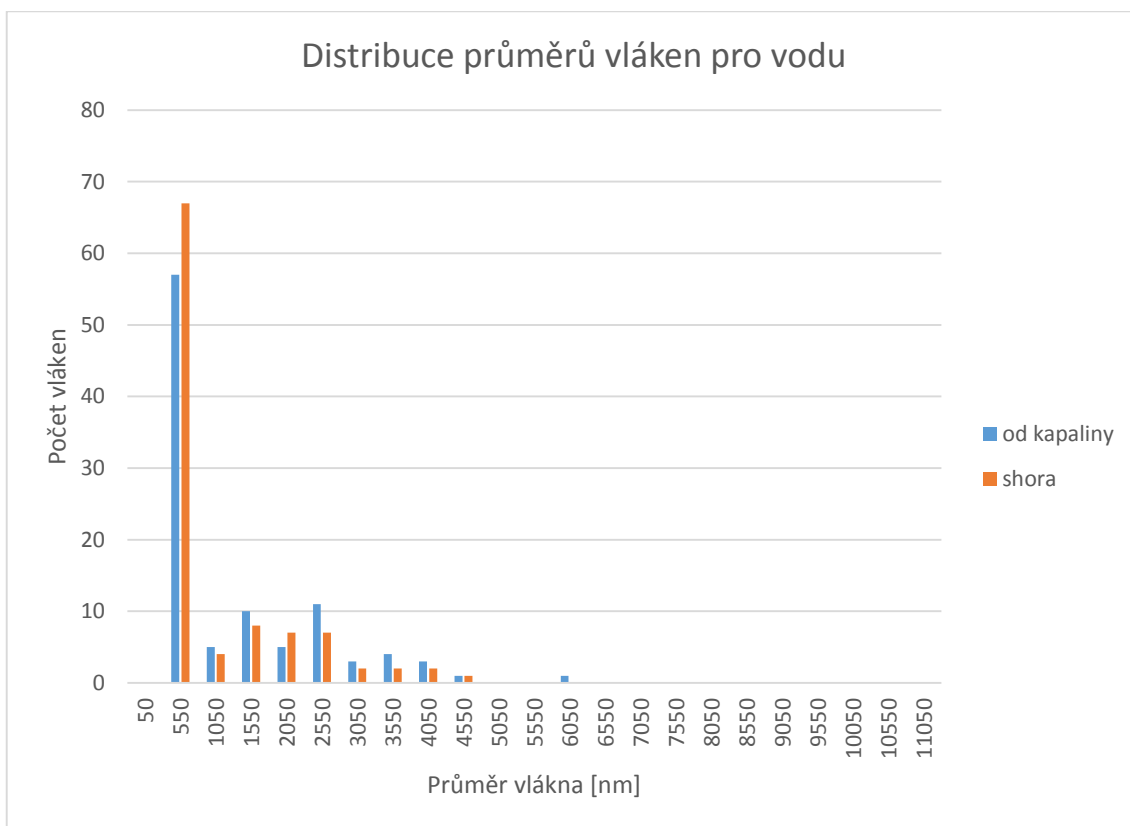
- [13] W. Yang, F. Yang, Y. Wang, S. K. Both, a J. A. Jansen, „In vivo bone generation via the endochondral pathway on three-dimensional electrospun fibers", *Acta Biomater.*, roč. 9, č. 1, s. 4505–4512, 2013.
- [14] V. Guarino, G. Gentile, L. Sorrentino, a L. Ambrosio, „Polycaprolactone: Synthesis, Properties, and Applications", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2017, s. 1–36.
- [15] I. A. Neumann, T. H. S. Flores-Sahagun, a A. M. Ribeiro, „Biodegradable poly (l-lactic acid) (PLLA) and PLLA-3-arm blend membranes: The use of PLLA-3-arm as a plasticizer", *Polym. Test.*, roč. 60, s. 84–93, čvc. 2017.
- [16] H. K. Makadia a S. J. Siegel, „Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier", *Polymers (Basel)*, roč. 3, č. 3, s. 1377–1397, srp. 2011.
- [17] J. Xie a C.-H. Wang, „Electrospun Micro- and Nanofibers for Sustained Delivery of Paclitaxel to Treat C6 Glioma in Vitro", *Pharm. Res.*, roč. 23, č. 8, s. 1817–1826, srp. 2006.
- [18] N. Ashammakhi a P. Rokkanen, „Absorbable polyglycolide devices in trauma and bone surgery", *Biomaterials*, roč. 18, č. 1, s. 3–9, led. 1997.
- [19] L. M. Shepherd, M. W. Frey, a Y. L. Joo, „Immersion Electrospinning as a New Method to Direct Fiber Deposition", *Macromol. Mater. Eng.*, roč. 302, č. 10, s. 1–5, 2017.
- [20] X. Wang *et al.*, „Poly(ethyleneimine) nanofibrous affinity membrane fabricated via one step wet-electrospinning from poly(vinyl alcohol)-doped poly(ethyleneimine) solution system and its application", *J. Memb. Sci.*, roč. 379, č. 1–2, s. 191–199, zář. 2011.
- [21] M. Gu, J. Zhang, X. Wang, H. Tao, a L. Ge, „Formation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation", *Desalination*, roč. 192, č. 1–3, s. 160–167, kvě. 2006.

- [22] X. Wang *et al.*, „Poly(ethyleneimine) nanofibrous affinity membrane fabricated via one step wet-electrospinning from poly(vinyl alcohol)-doped poly(ethyleneimine) solution system and its application", *J. Memb. Sci.*, roč. 379, č. 1-2, s. 191-199, 2011.
- [23] D. C. Joy a B. J. Ford, „Scanning electron microscope", *Encyclopædia Britannica, inc.*, 2018. [Online]. Dostupné z:
<https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>.
[Viděno: 04-dub-2018].
- [24] J. Vohlídal, A. Julák, a K. Štulík, *Chemické a analytické tabulky*. Grada, 1999.

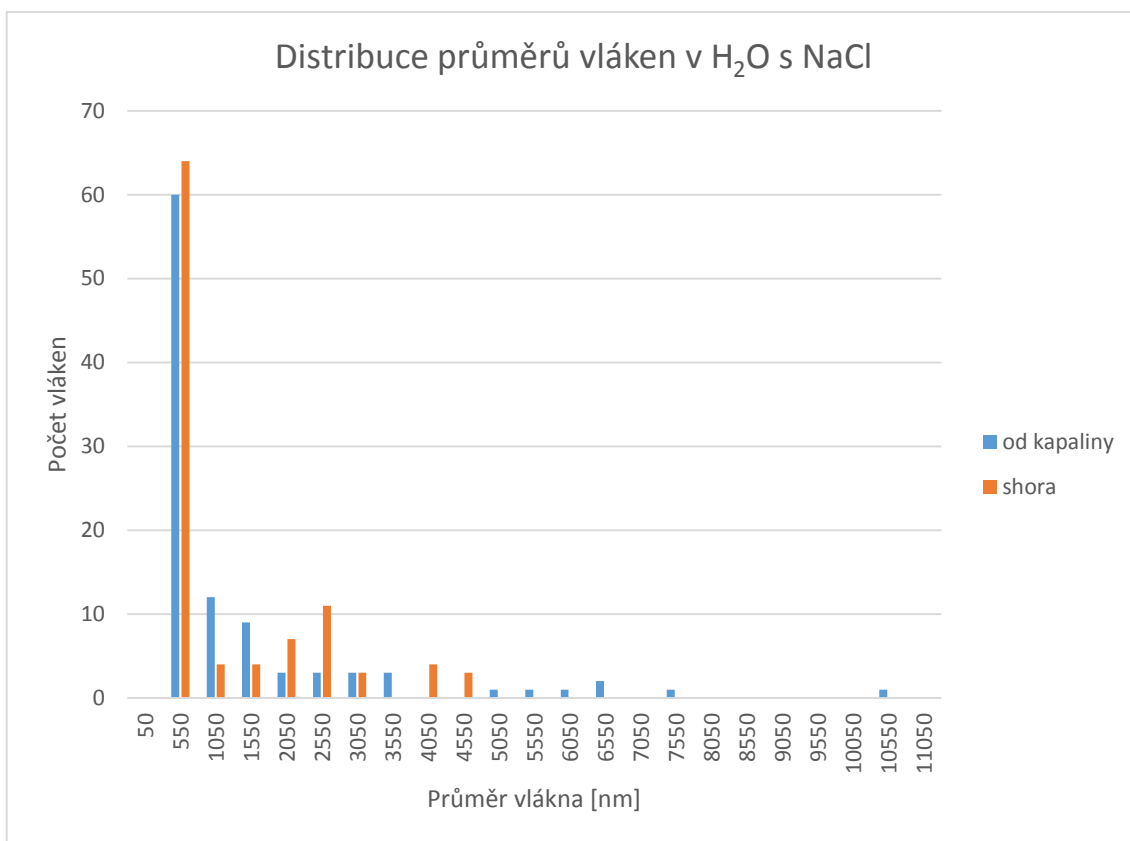
Příloha A – grafy distribuce průměrů vláken



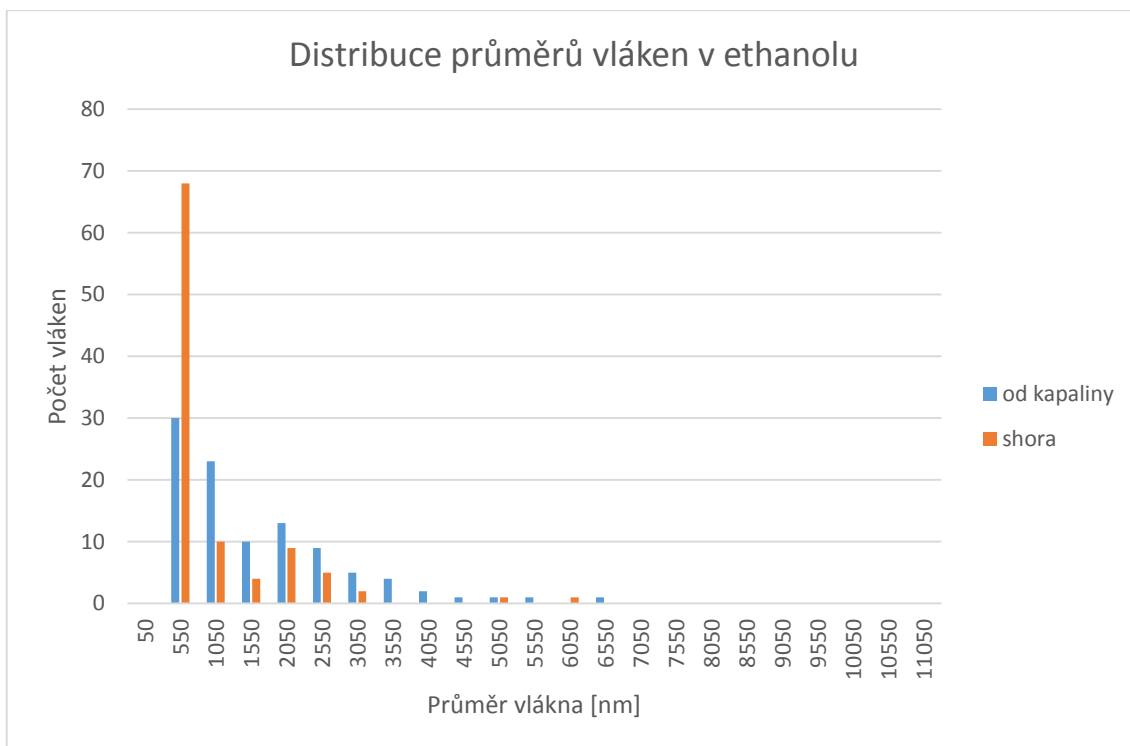
Graf 1 Graf distribuce průměrů vláken pro slepý vzorek



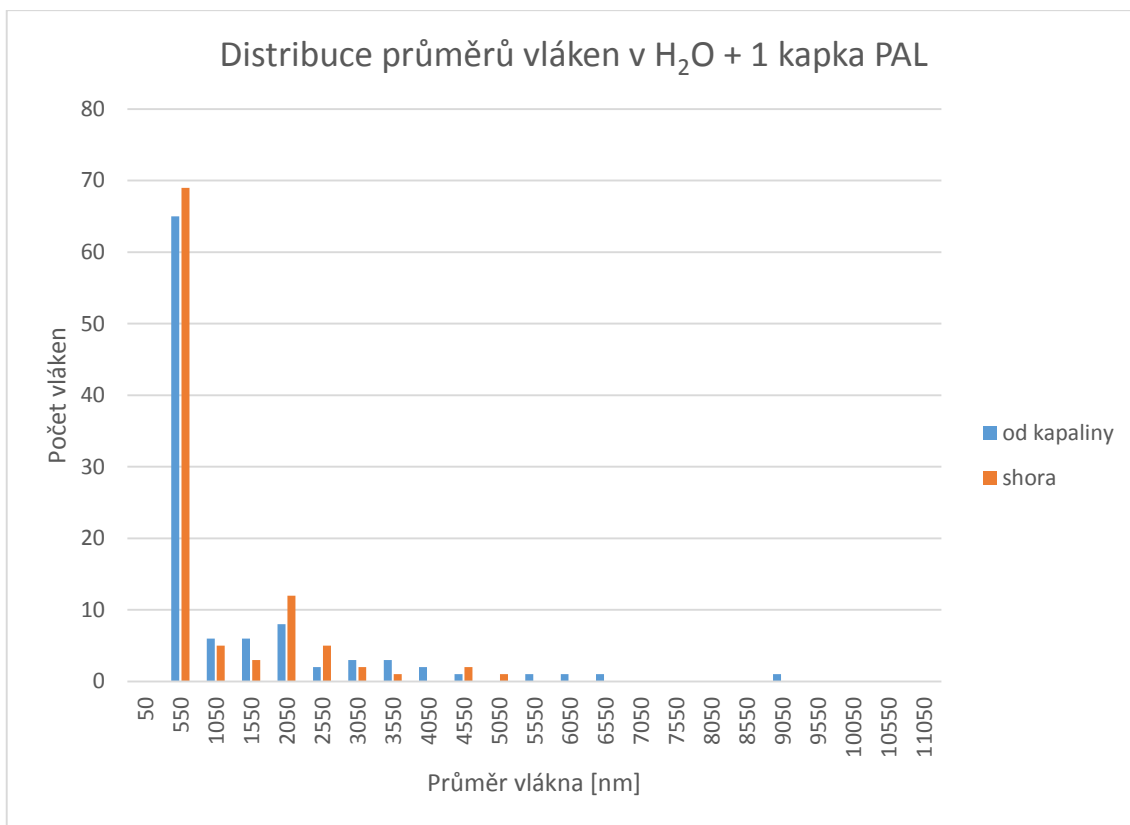
Graf 2 Graf distribuce průměrů vláken pro vodu



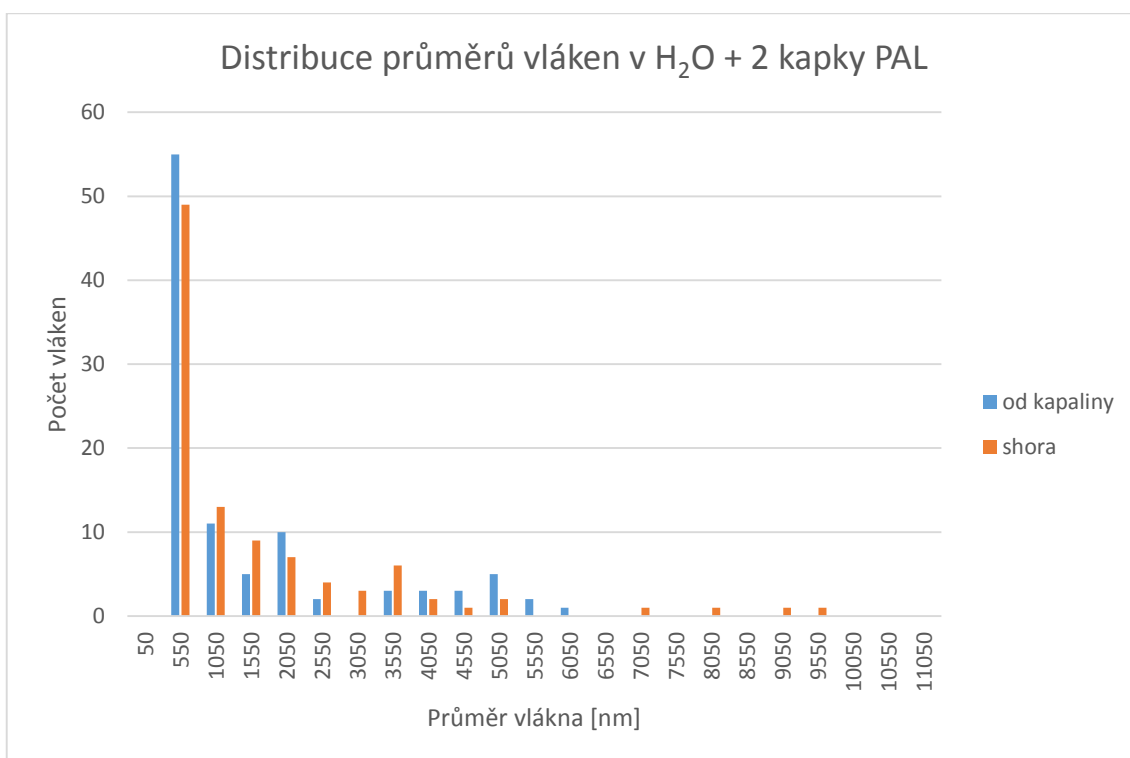
Graf 3 Graf distribuce průměrů vláken v H₂O s NaCl



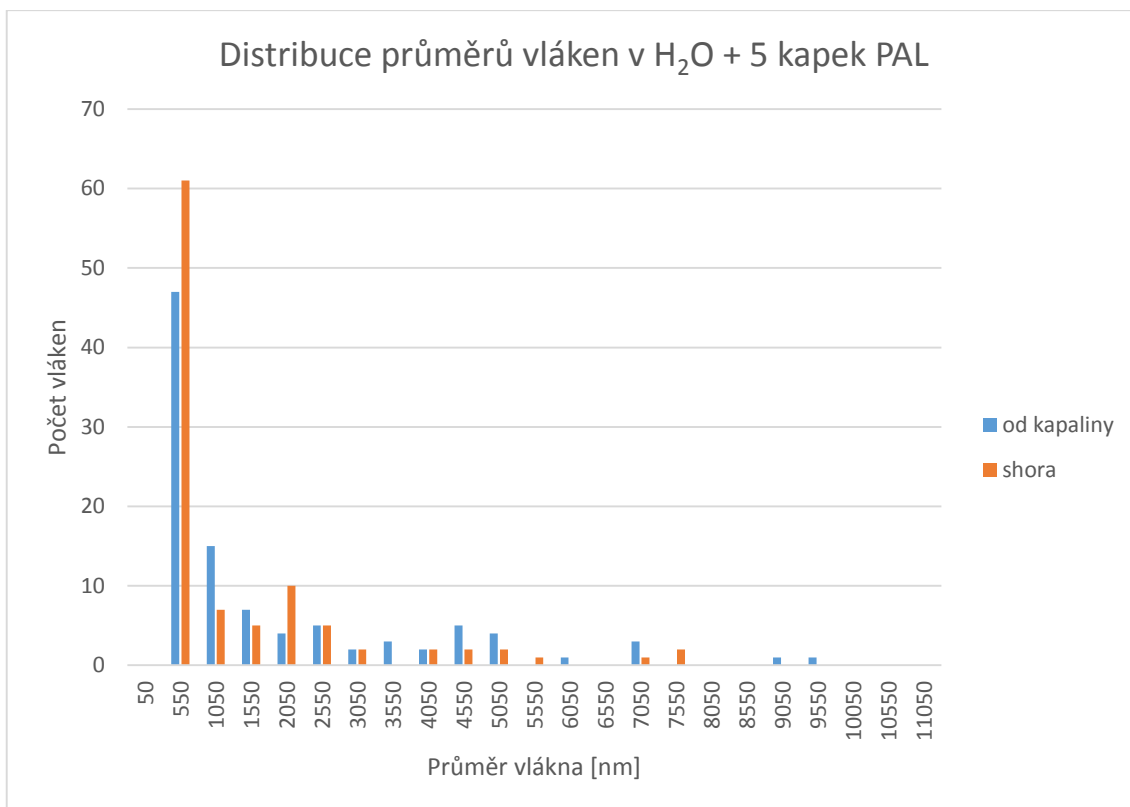
Graf 4 Graf distribuce průměrů vláken v ethanolu



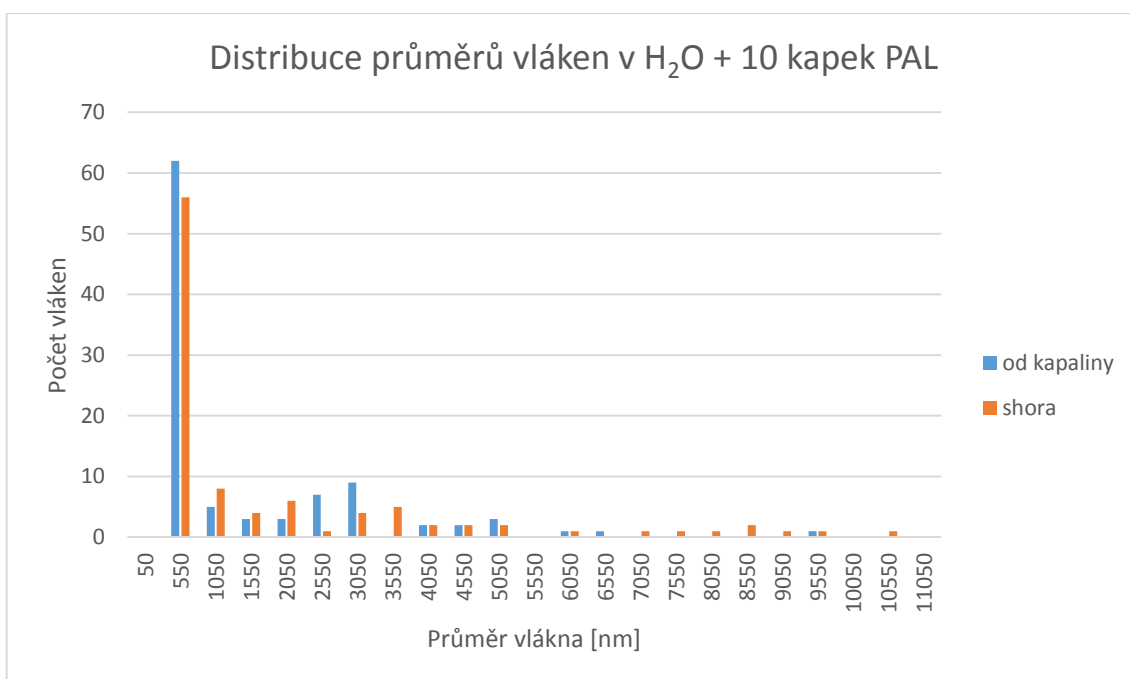
Graf 5 Graf distribuce průměrů vláken v H₂O + 1 kapka PAL



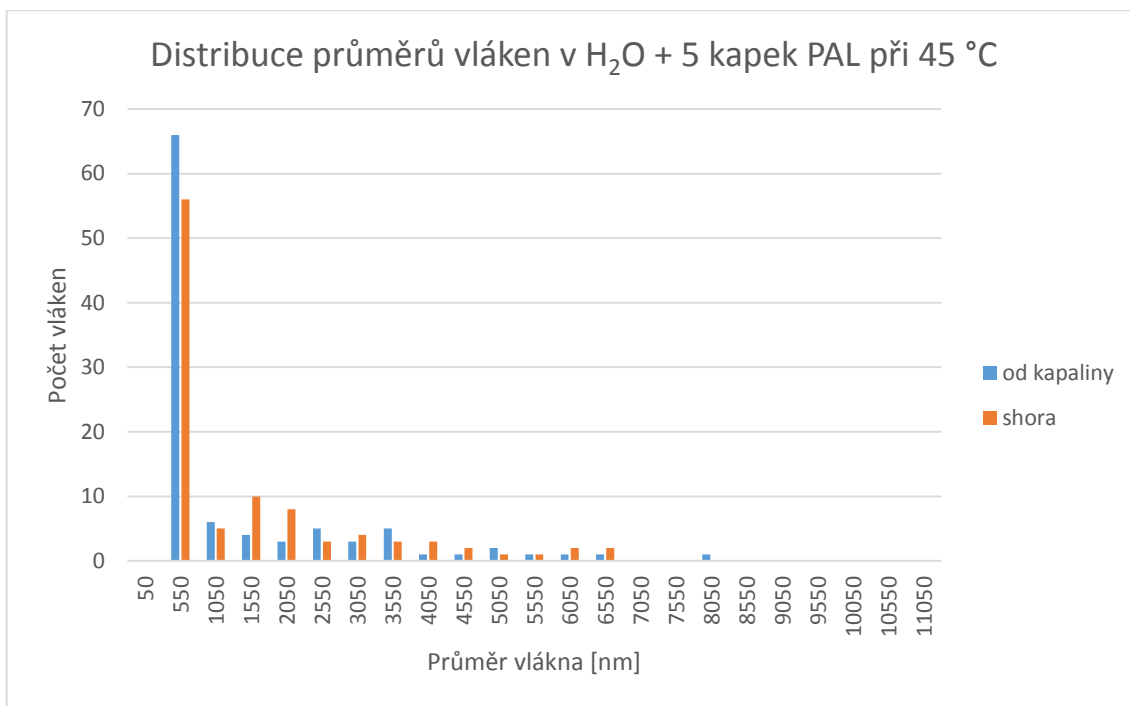
Graf 6 Graf distribuce průměrů vláken v H₂O + 2 kapky PAL



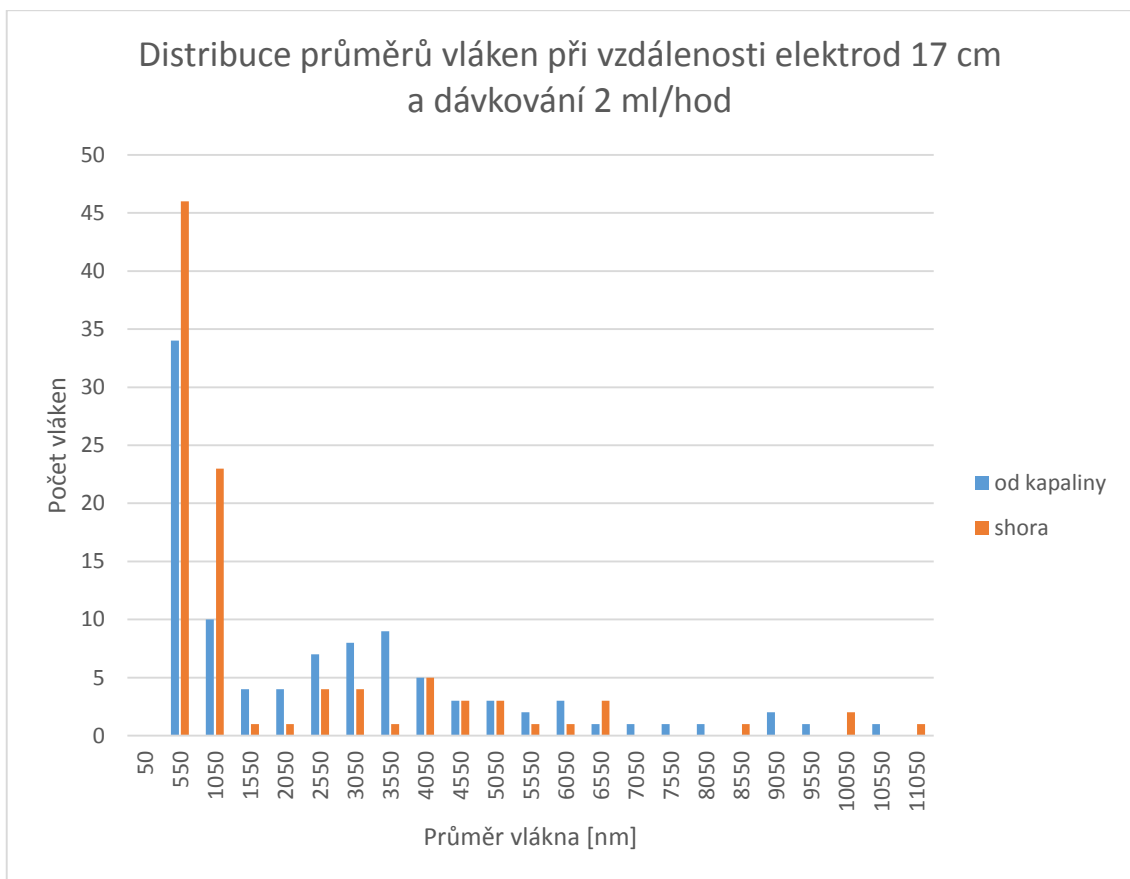
Graf 7 Graf distribuce průměrů vláken v H₂O + 5 kapek PAL



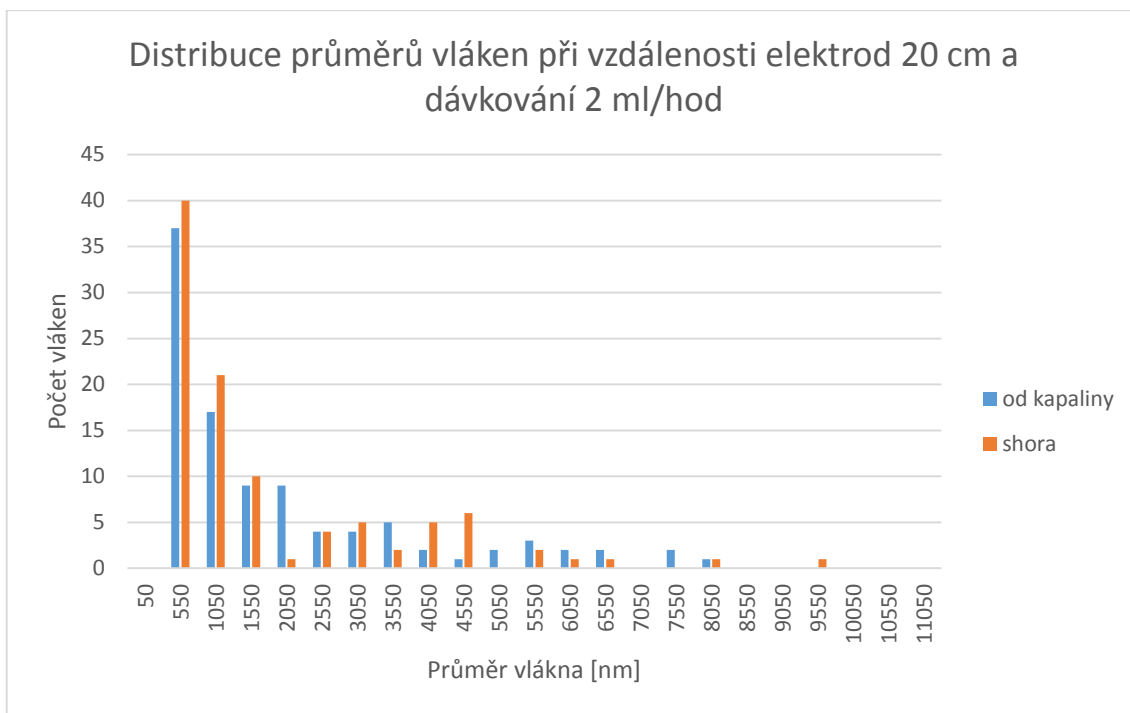
Graf 8 Graf distribuce průměrů vláken v H₂O + 10 kapek PAL



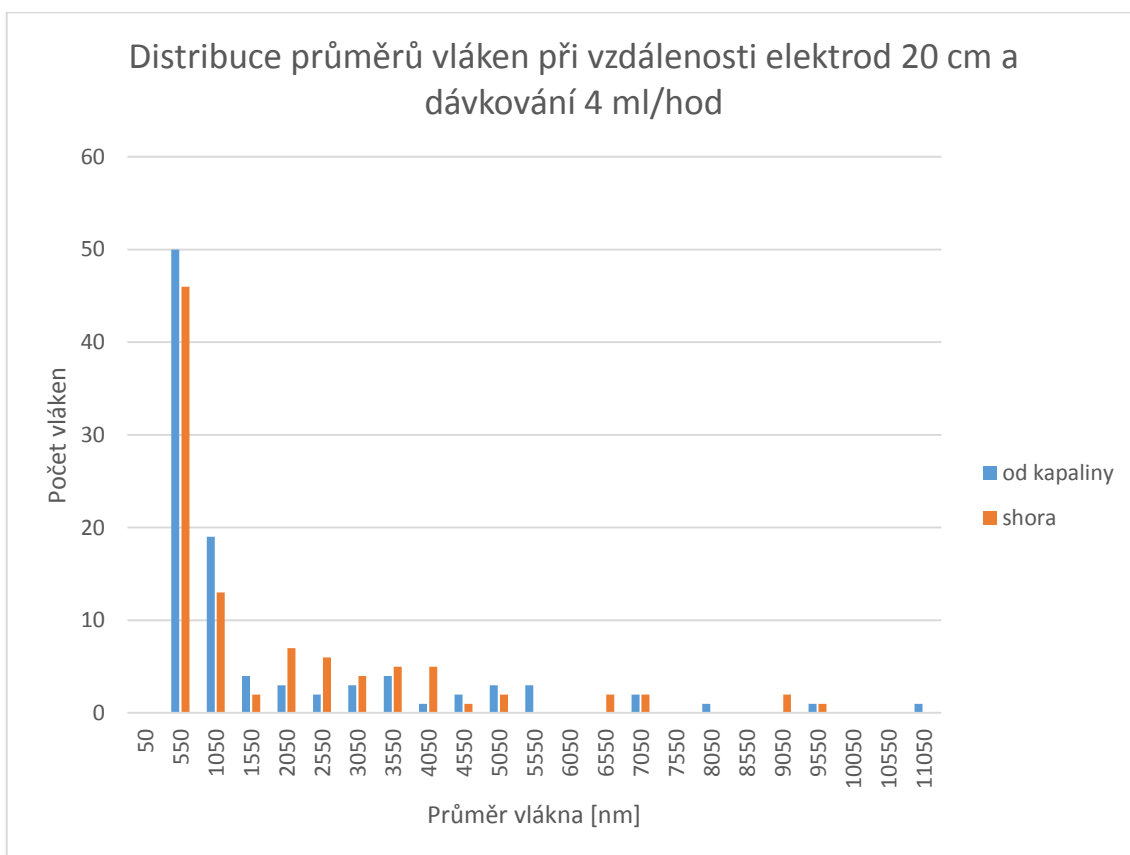
Graf 9 Graf distribuce průměrů vláken v H₂O + 5 kapek PAL při 45 °C



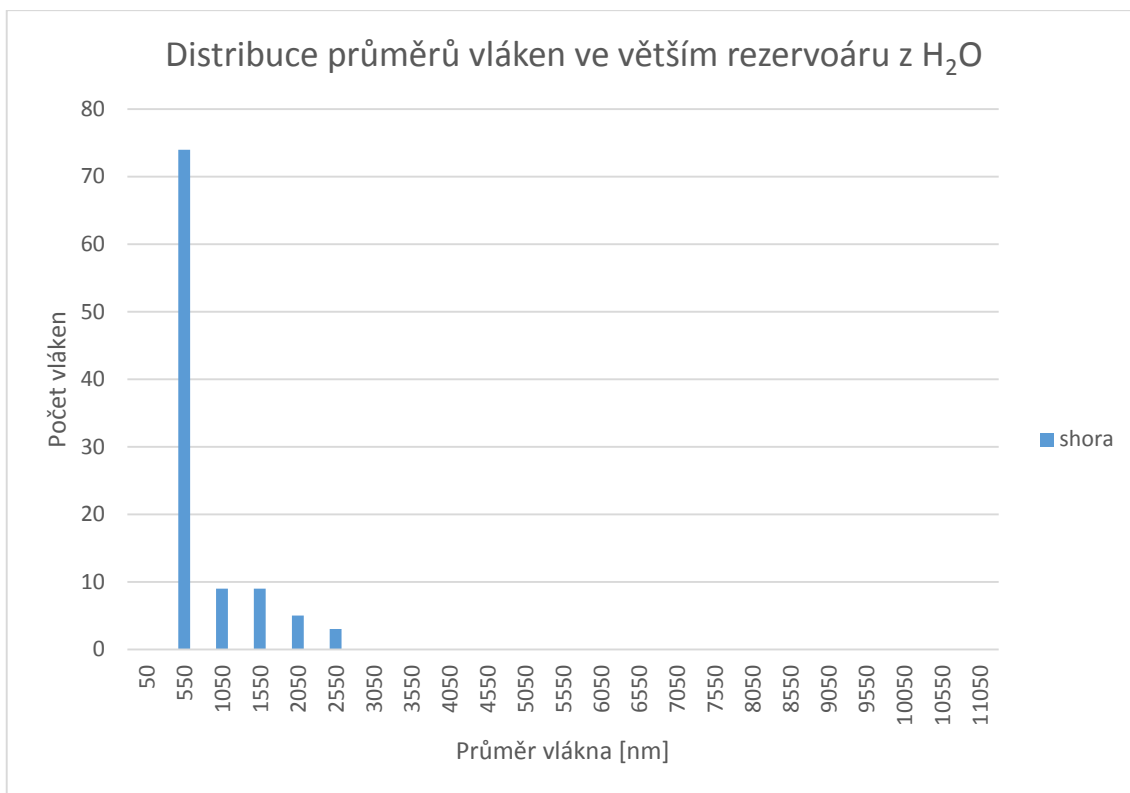
Graf 10 Graf distribuce průměrů vláken při vzdálenosti elektrod 17 cm a dávkování 2 ml/hod



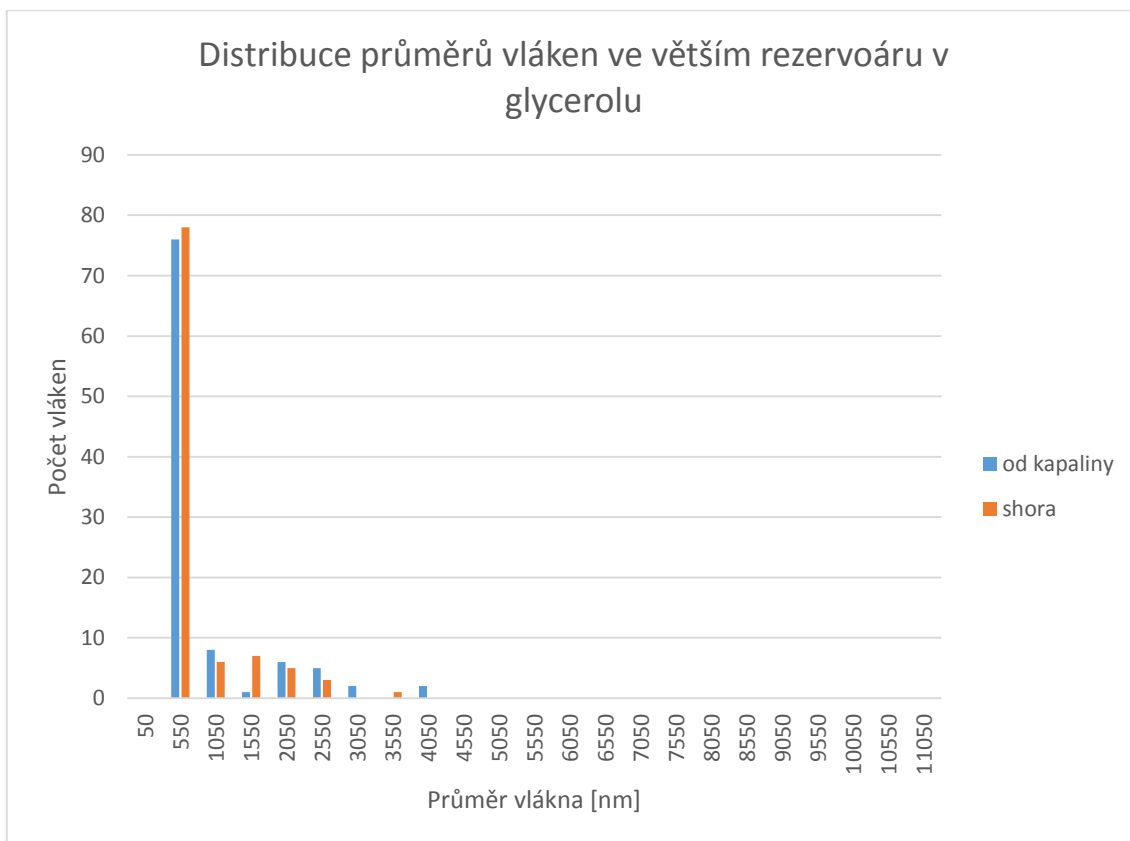
Graf 11 Graf distribuce průměrů vláken při vzdálenosti elektrod 20 cm a dávkování 2 ml/hod



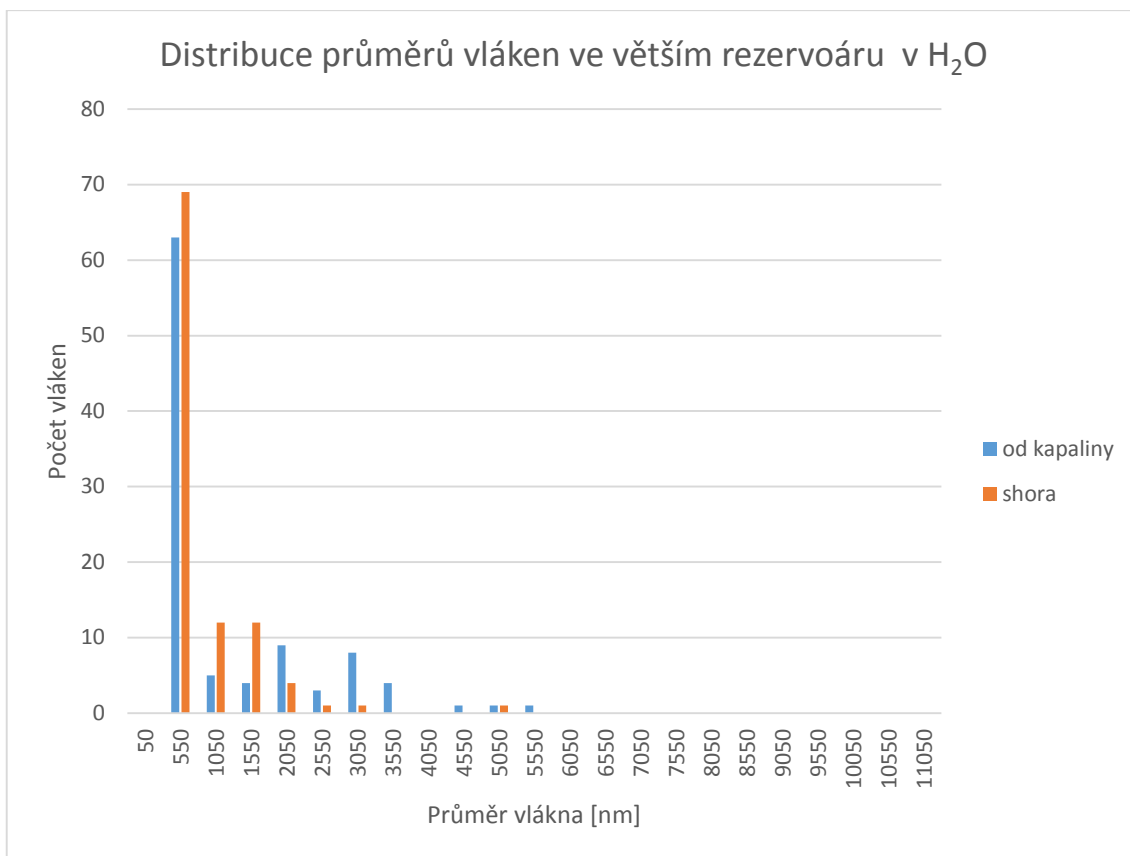
Graf 12 Graf distribuce průměrů vláken při vzdálenosti elektrod 20 cm a dávkování 4 ml/hod



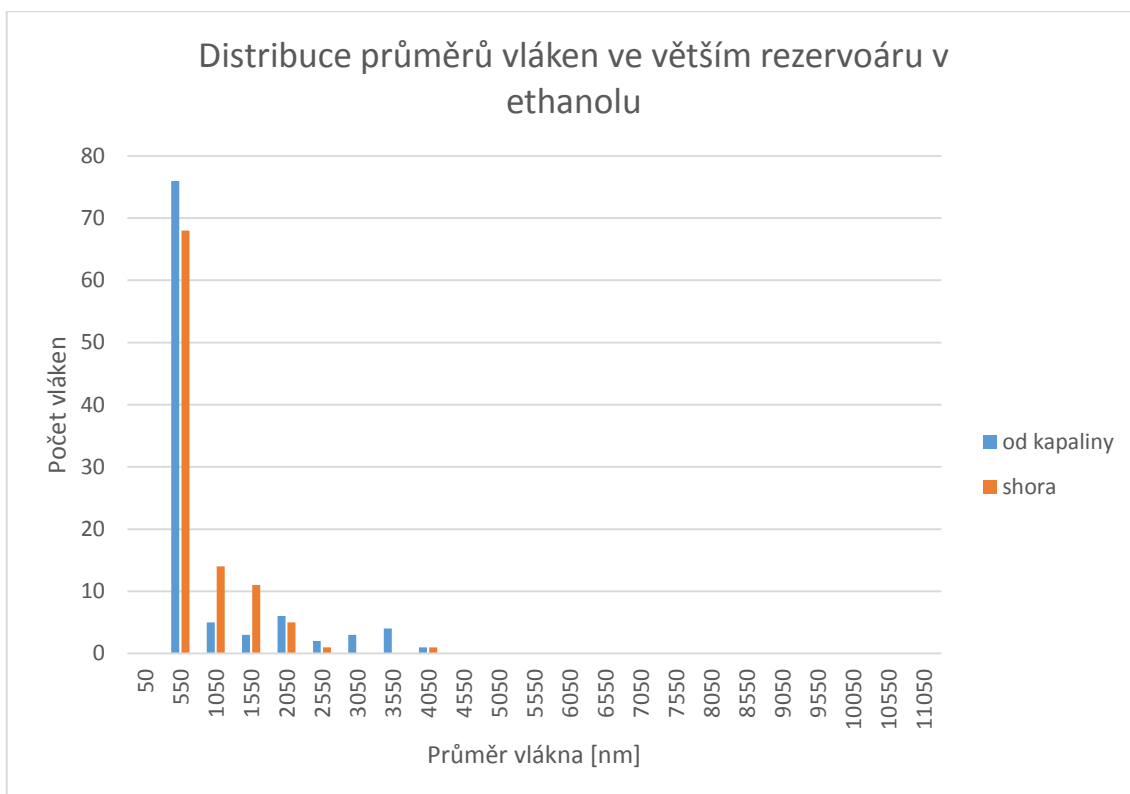
Graf 13 Graf distribuce průměrů vláken ve větším rezervoáru z H₂O



Graf 14 Graf distribuce průměrů vláken ve větším rezervoáru v glycerolu

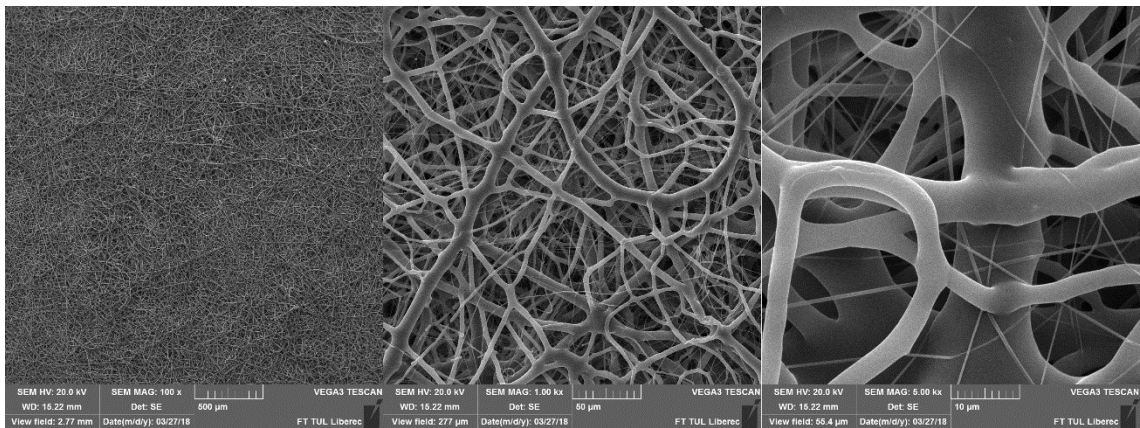


Graf 15 Graf distribuce průměrů vláken ve větším rezervoáru v H₂O

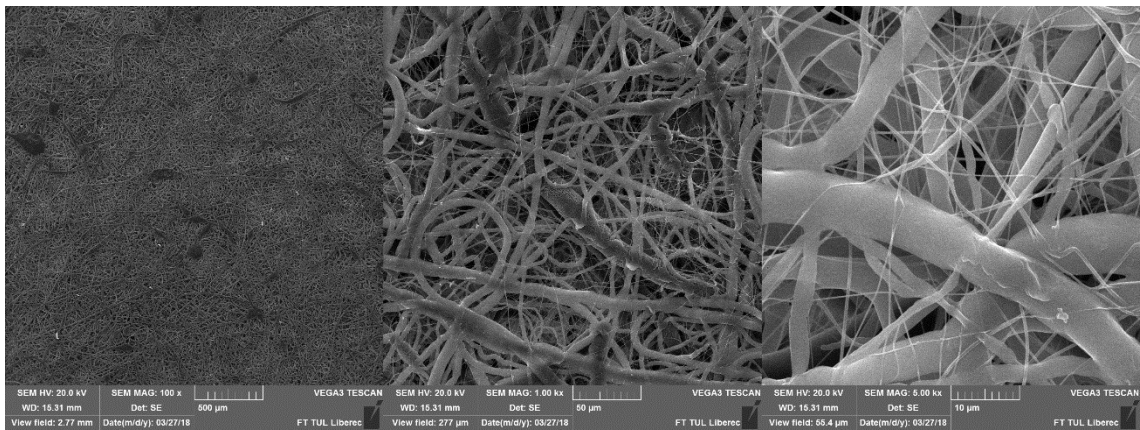


Graf 16 Graf distribuce průměrů vláken ve větším rezervoáru v ethanolu

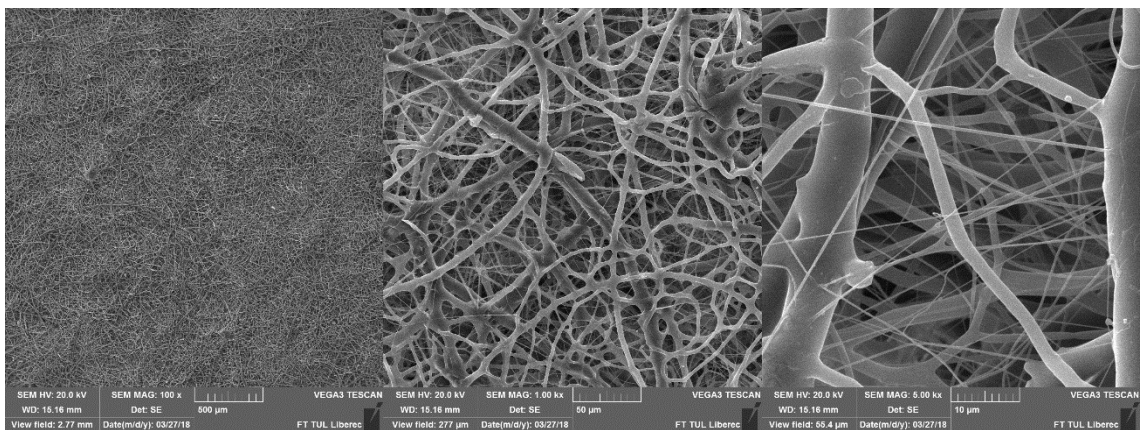
Příloha B – SEM snímky



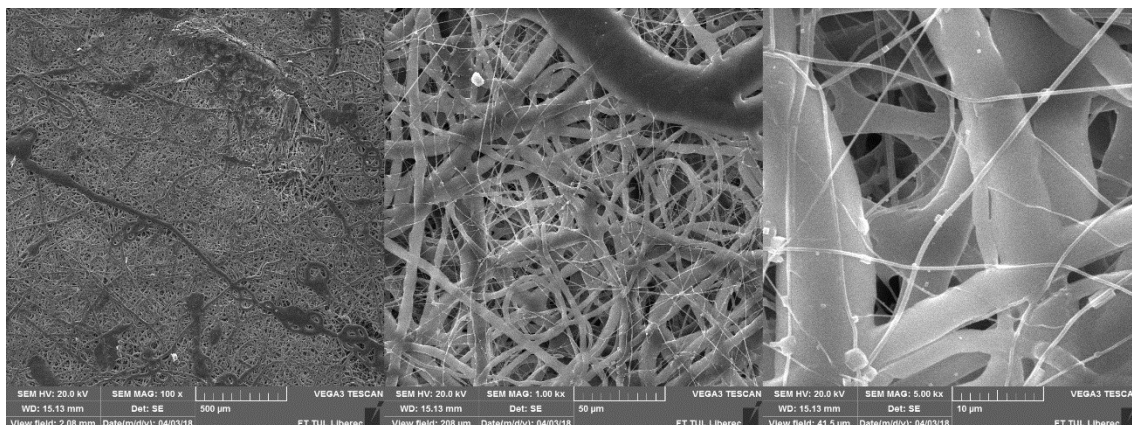
Obrázek 41 SEM snímky pro vlákennou strukturu zvlákněnou na hliníkovou folii z nemodifikované jehly; měřítka 500 μm, 50 μm, a 10 μm



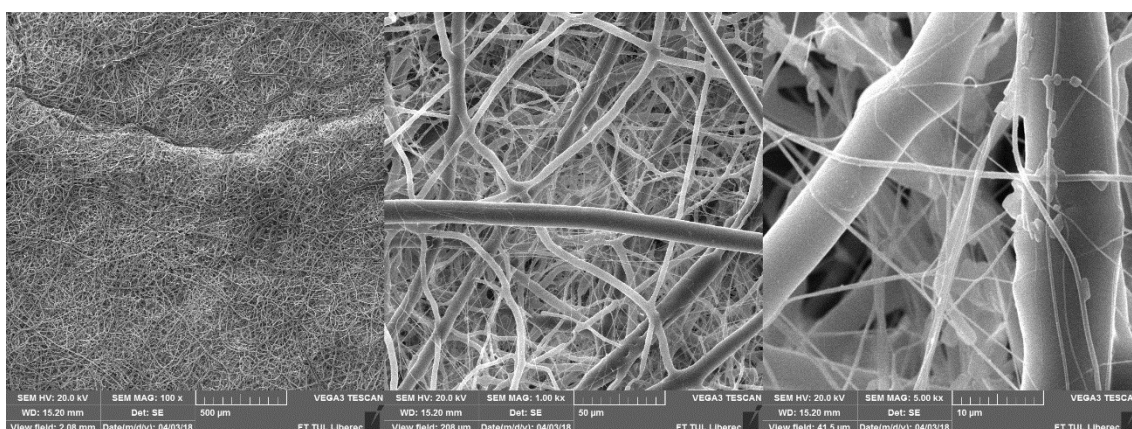
Obrázek 42 SEM snímky vlákenné vrstvy z nemodifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina H₂O; měřítka 500 μm, 50 μm, a 10 μm



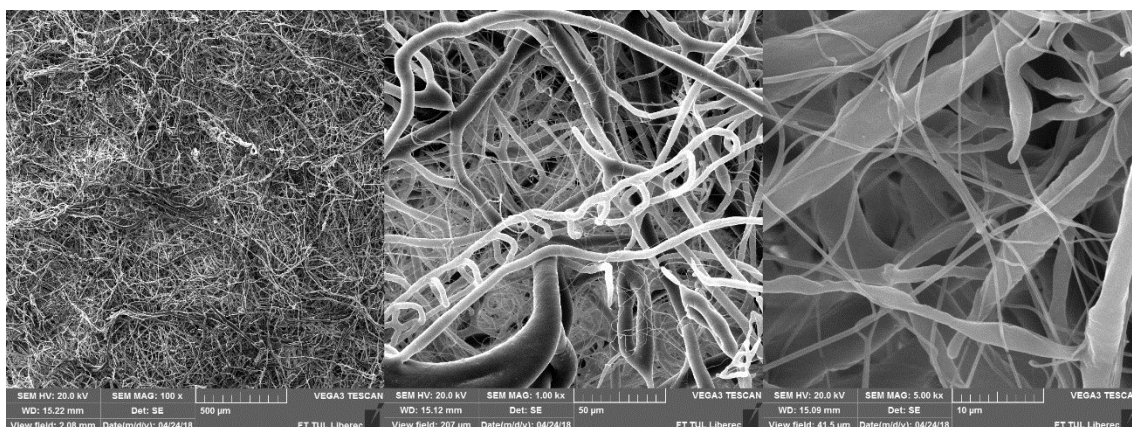
Obrázek 43 SEM snímky vlákenné vrstvy z nemodifikované jehly shora; kolektorová kapalina H₂O; měřítka 500 μm, 50 μm, a 10 μm



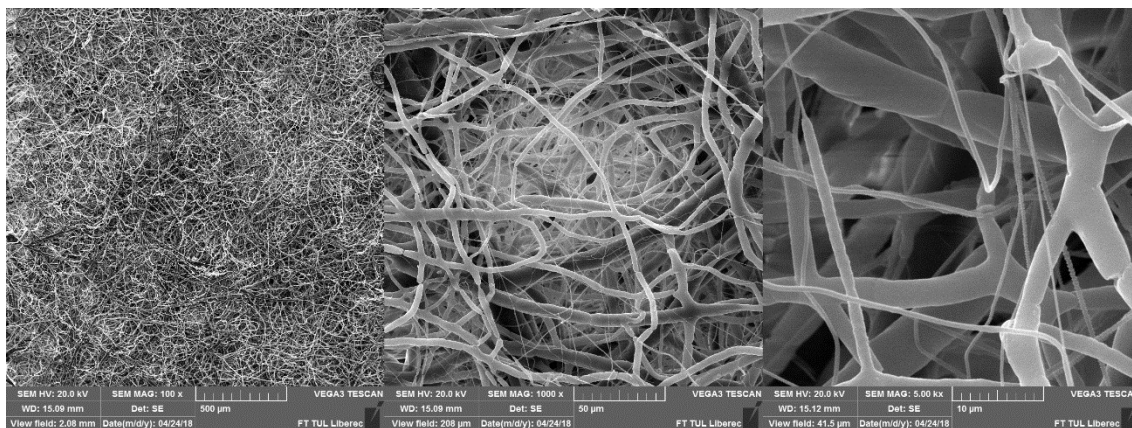
Obrázek 44 SEM snímky vlákně vrstvy z nemodifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina $H_2O + NaCl$; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



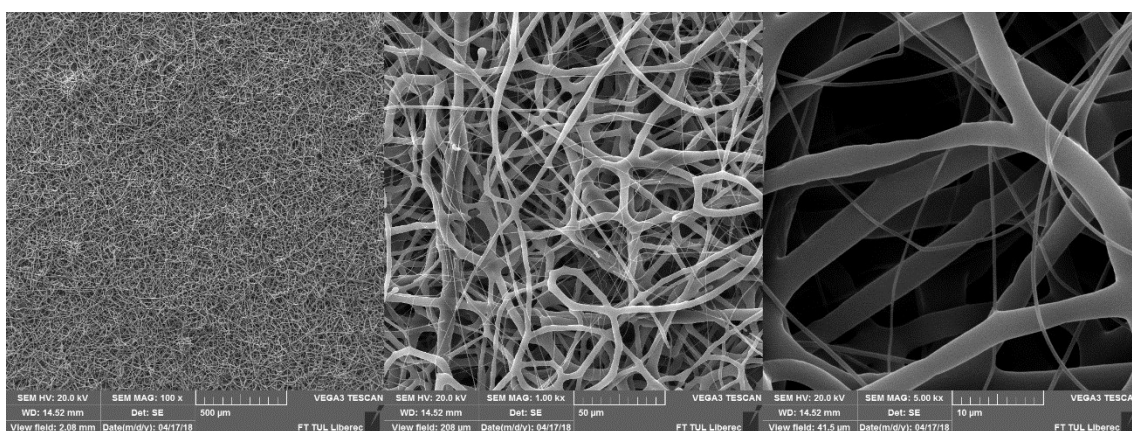
Obrázek 45 SEM snímky vlákně vrstvy z nemodifikované jehly shora; kolektorová kapalina $H_2O + NaCl$; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



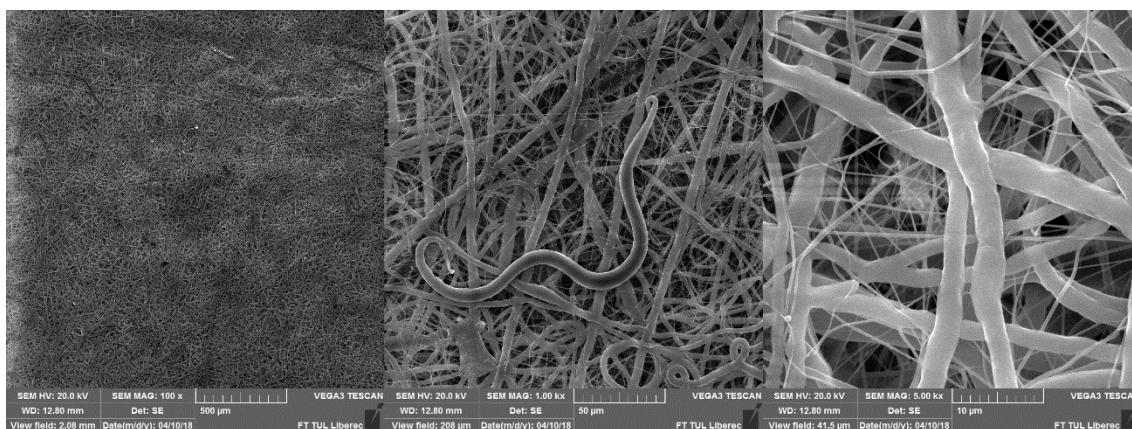
Obrázek 46 SEM snímky vlákně vrstvy z nemodifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina ethanol; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



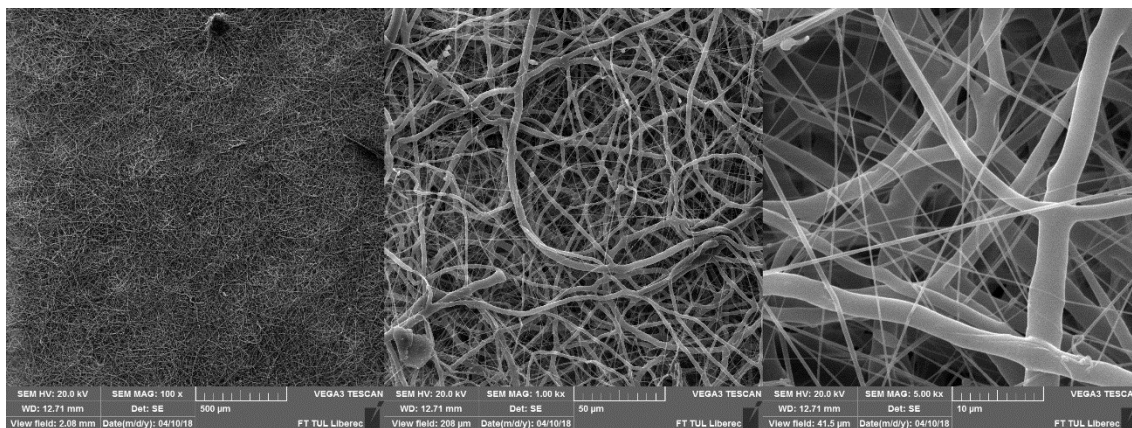
Obrázek 47 SEM snímky vlákněné vrstvy z nemodifikované jehly shora; kolektorová kapalina ethanol; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



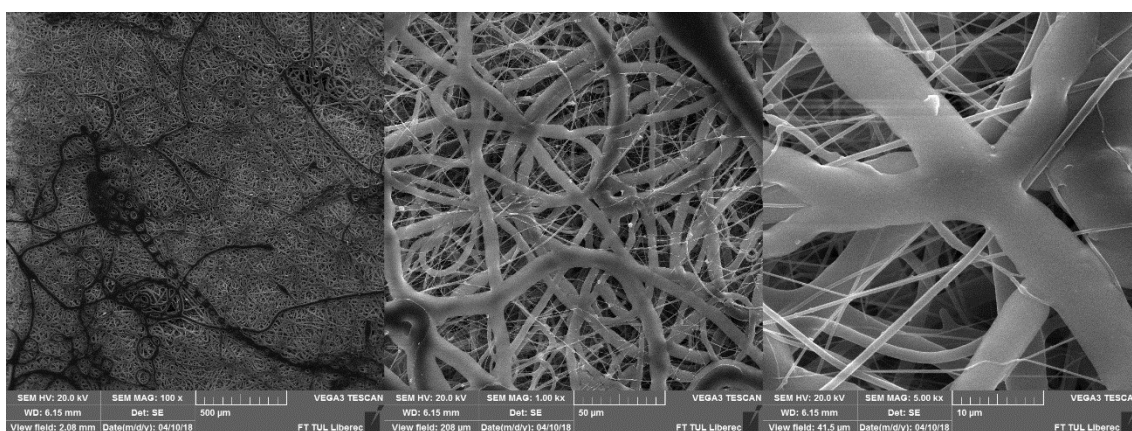
Obrázek 48 SEM snímky pro vláknennou strukturu zvlákněnou na hliníkovou folii z modifikované jehly; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



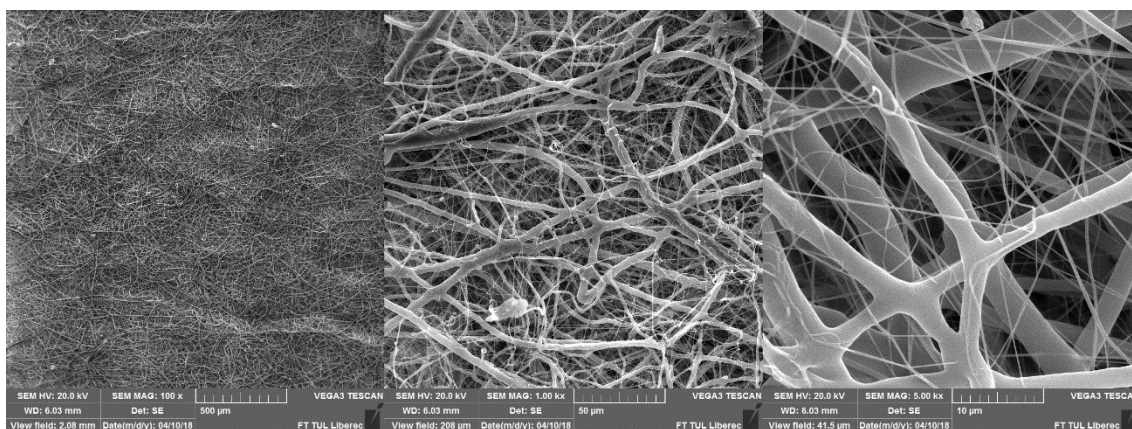
Obrázek 49 SEM snímky vlákněné vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina H_2O ; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



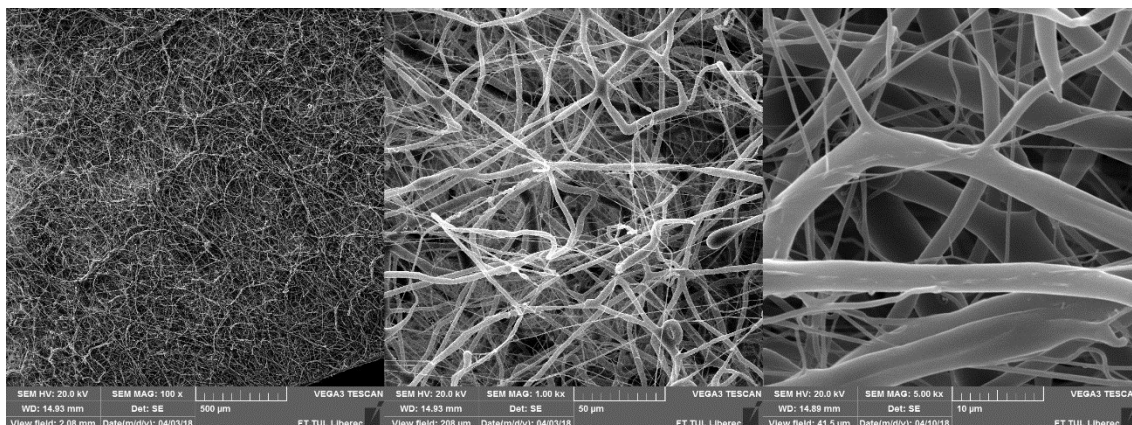
Obrázek 50 SEM snímky vlákenné vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina H_2O ; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



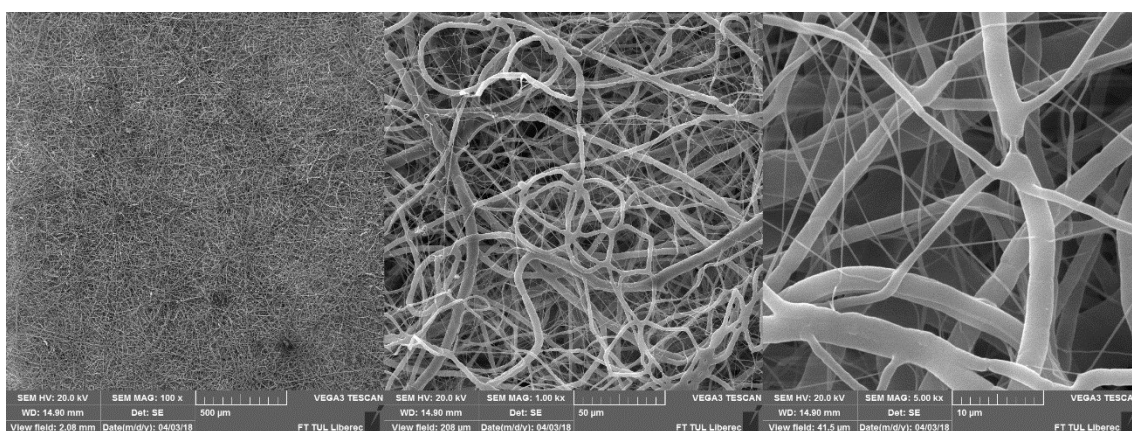
Obrázek 51 SEM snímky vlákenné vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina $H_2O + NaCl$; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



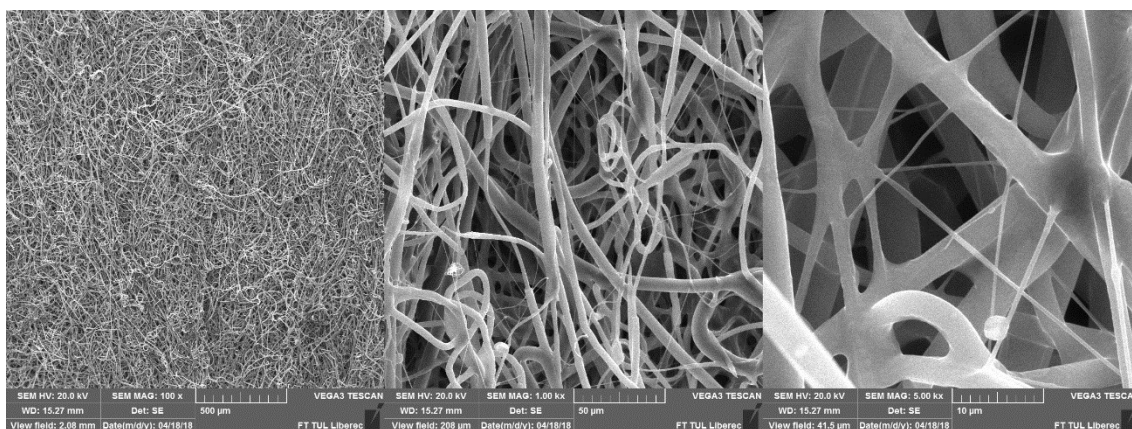
Obrázek 52 SEM snímky vlákenné vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina $H_2O + NaCl$; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



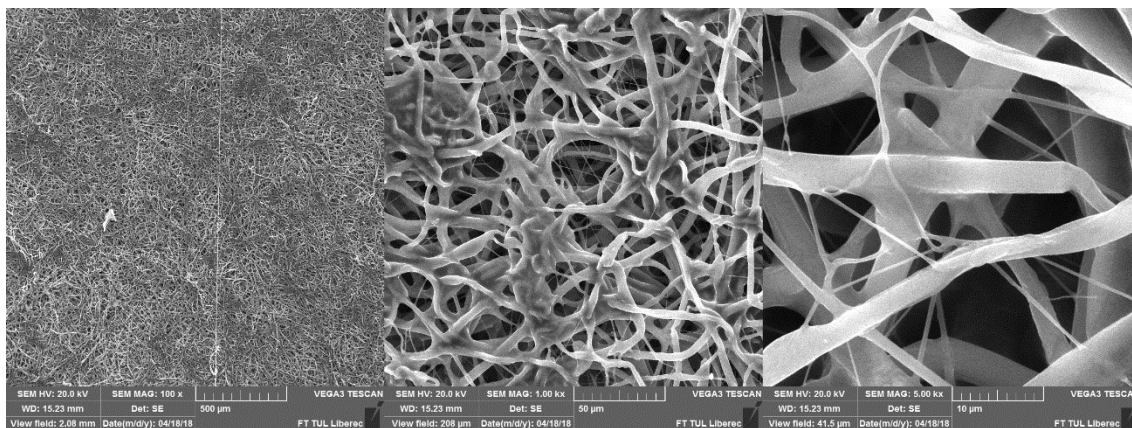
Obrázek 53 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina ethanol; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



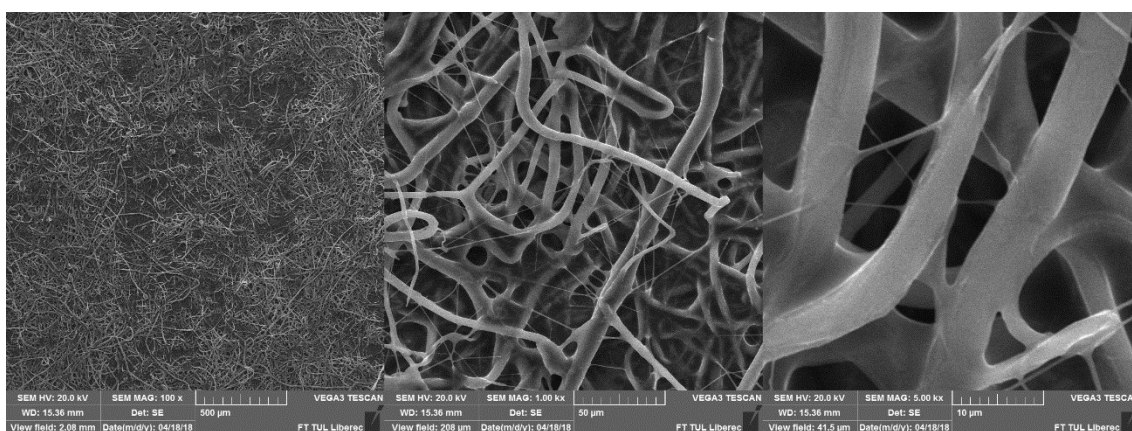
Obrázek 54 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina ethanol; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



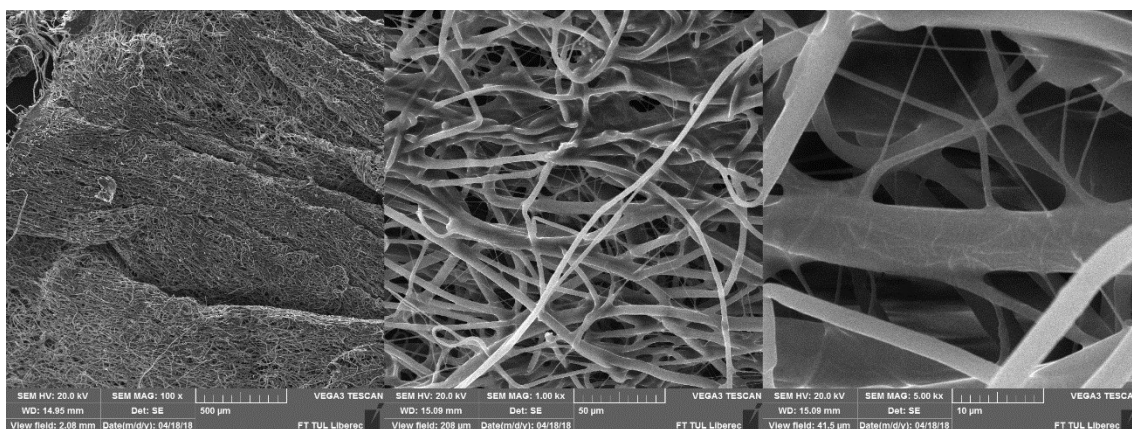
Obrázek 55 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina H_2O + 10 kapek PAL; vzdálenost elektrod 17 cm, dávkovací rychlost 2 ml/h; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



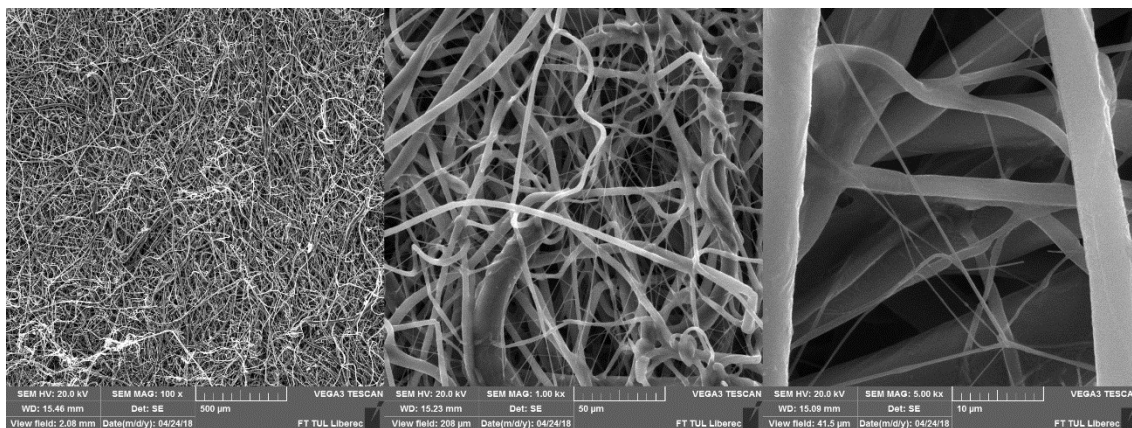
Obrázek 56 SEM snímky vláknenné vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina H_2O + 10 kapek PAL; vzdálenost elektrod 17 cm, dávkovací rychlost 2 ml/h; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



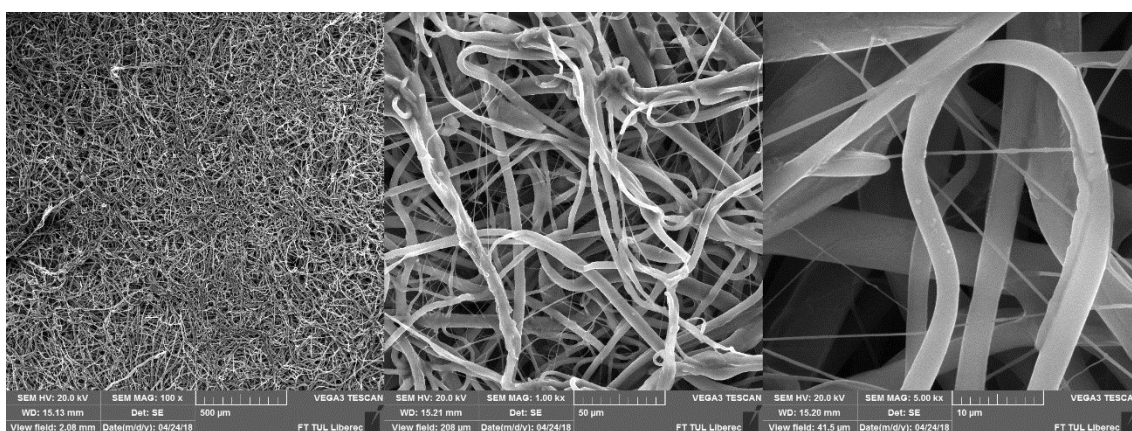
Obrázek 57 SEM snímky vláknenné vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina H_2O + 10 kapek PAL; vzdálenost elektrod 20 cm, dávkovací rychlost 2 ml/h; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



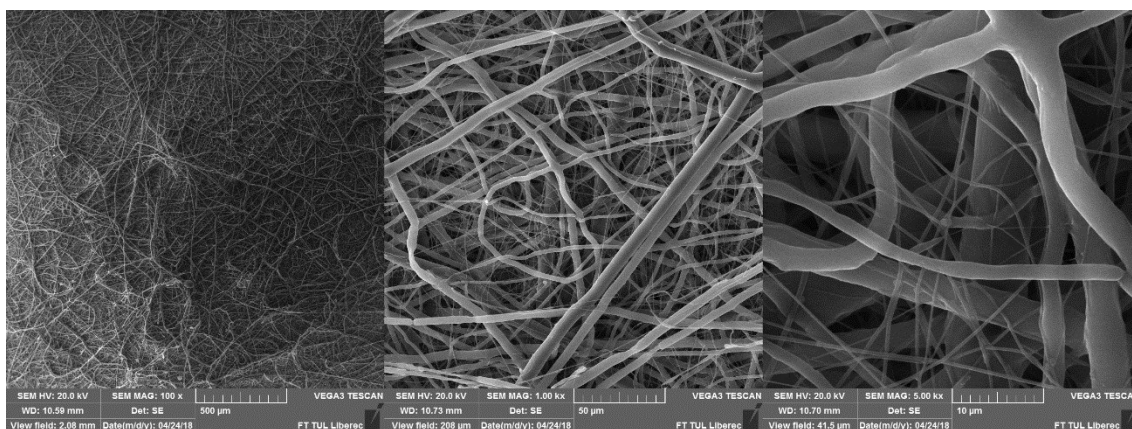
Obrázek 58 SEM snímky vláknenné vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina H_2O + 10 kapek PAL; vzdálenost elektrod 20 cm, dávkovací rychlost 2 ml/h; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



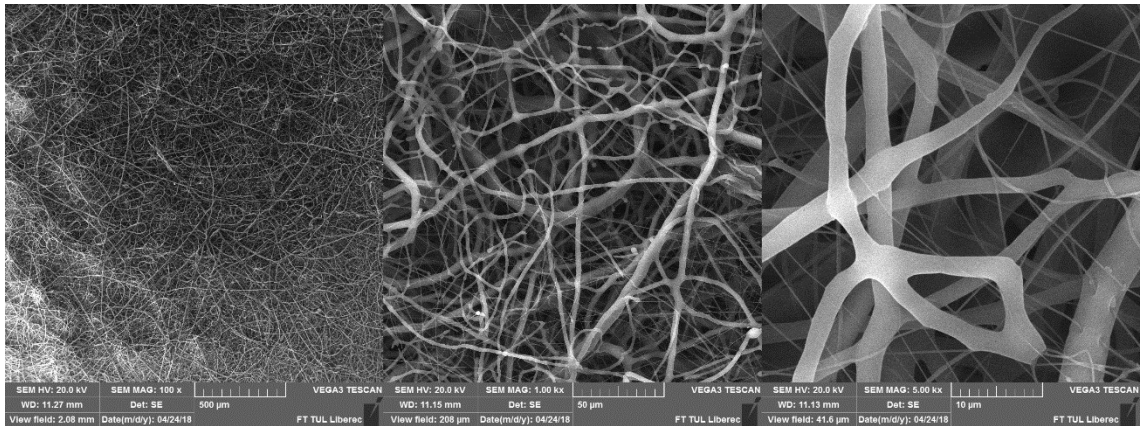
Obrázek 59 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina H_2O + 10 kapek PAL; vzdálenost elektrod 20 cm, dávkovací rychlost 4 ml/h; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



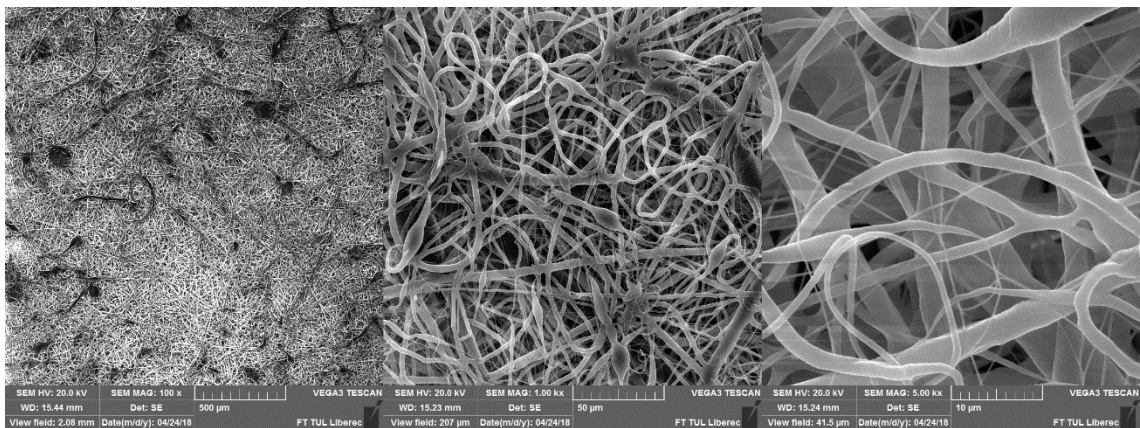
Obrázek 60 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina H_2O + 10 kapek PAL; vzdálenost elektrod 20 cm, dávkovací rychlost 4 ml/h; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



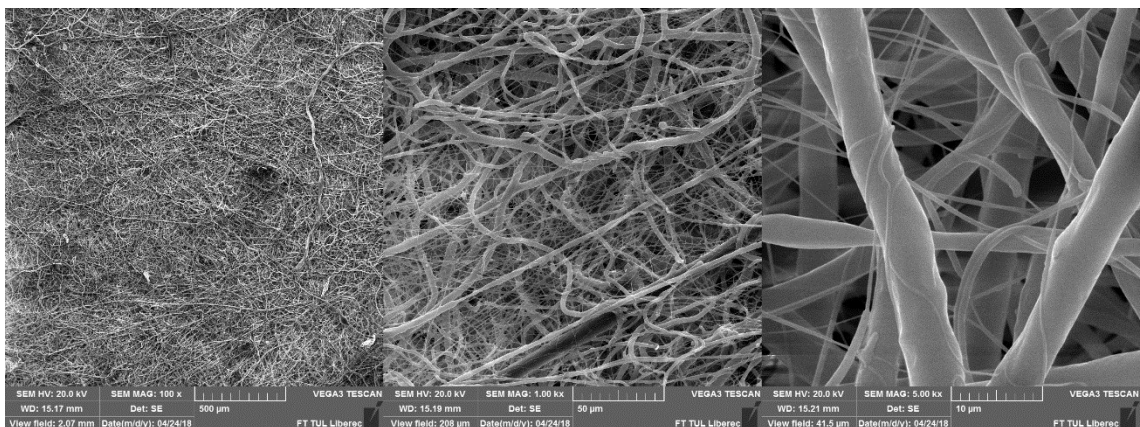
Obrázek 61 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina H_2O + 1 kapka PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



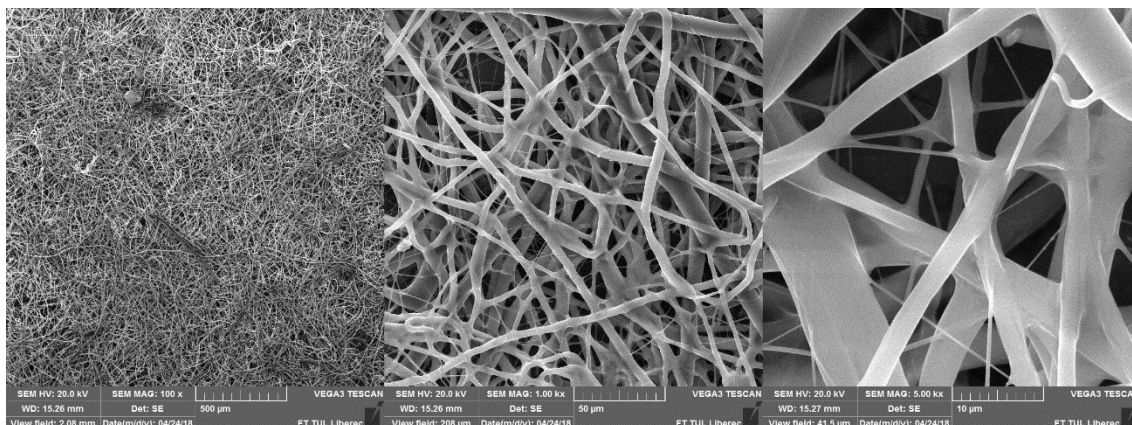
Obrázek 62 SEM snímky vlákněné vrstvy z modifikované jehly shora kolektorová kapalina $H_2O + 1$ kapka PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



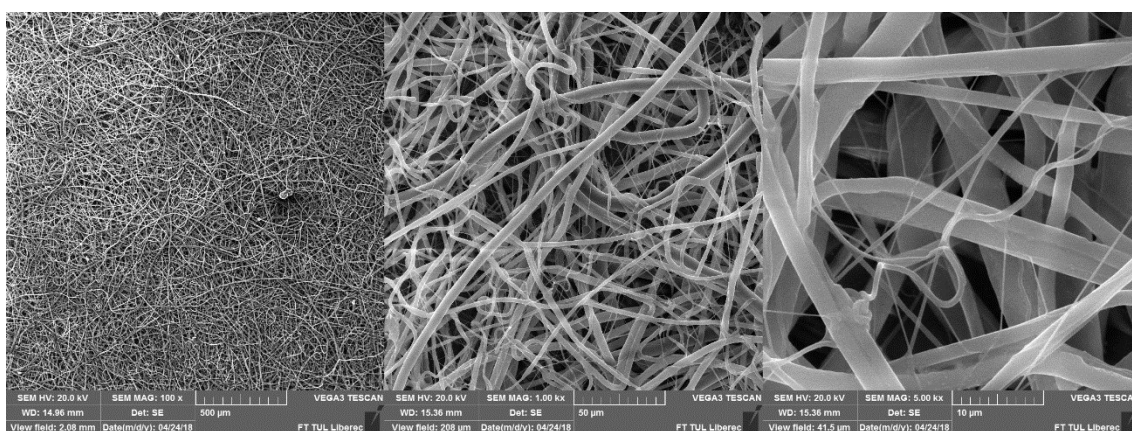
Obrázek 63 SEM snímky vlákněné vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina $H_2O + 2$ kapky PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



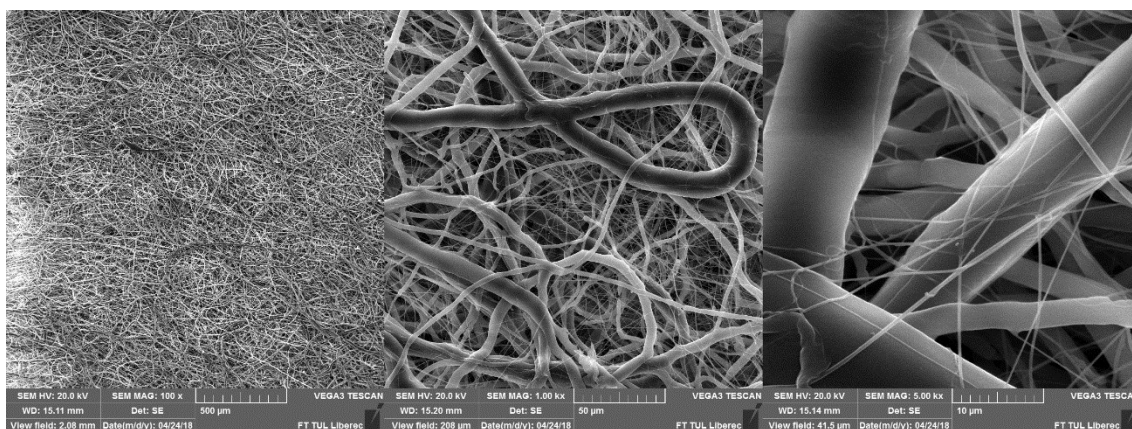
Obrázek 64 SEM snímky vlákněné vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina $H_2O + 2$ kapky PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



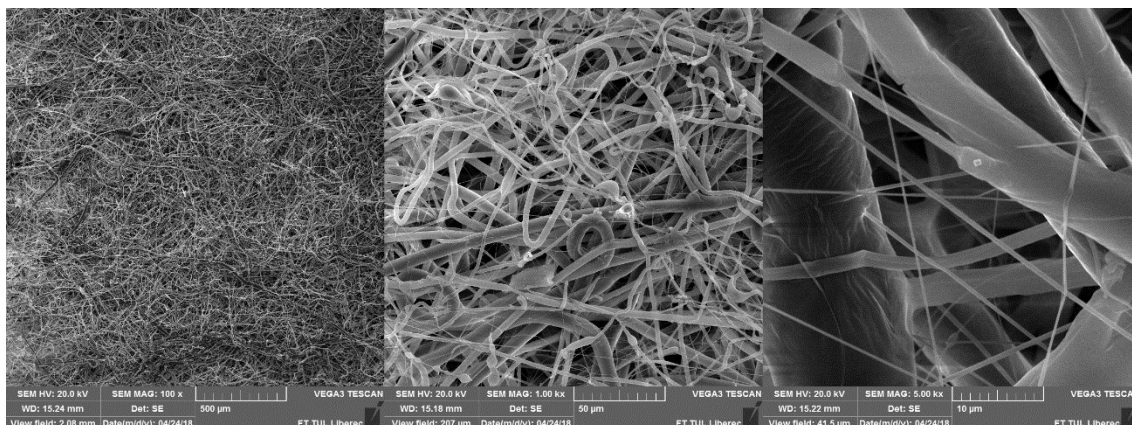
Obrázek 65 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina H_2O + 5 kapek PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



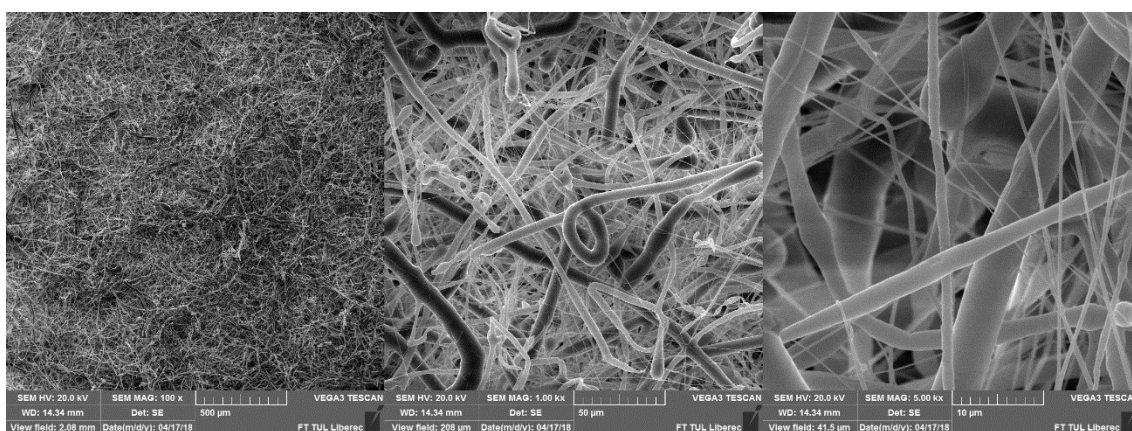
Obrázek 66 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina H_2O + 5 kapek PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



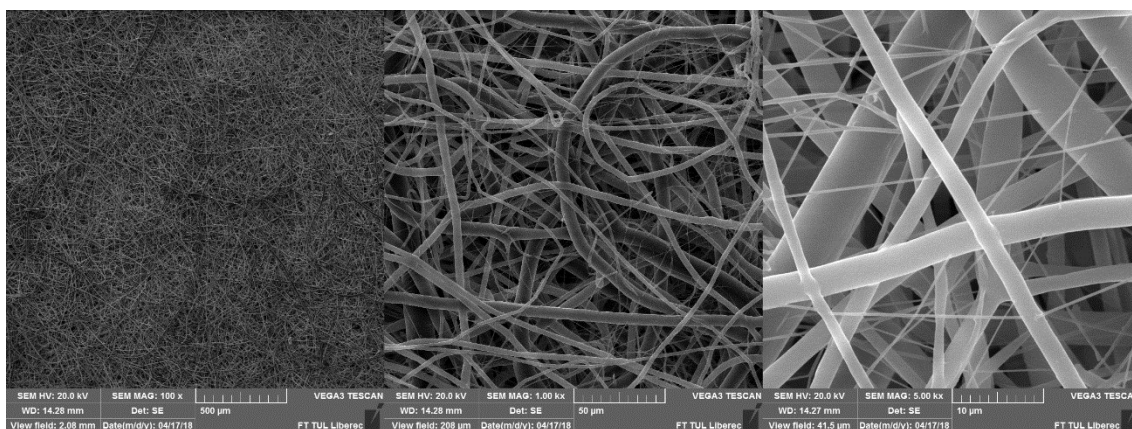
Obrázek 67 SEM snímky vlákně vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina H_2O + 10 kapek PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



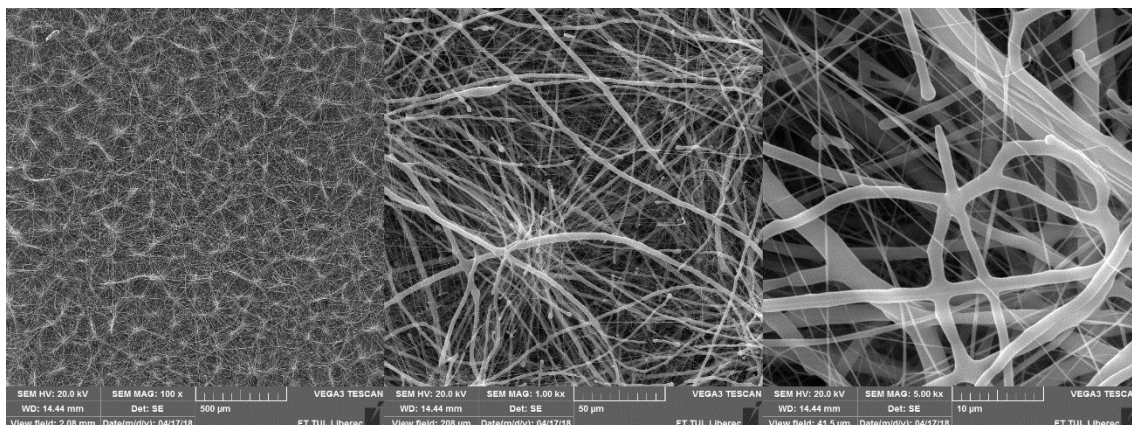
Obrázek 68 SEM snímky vlákněné vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina H_2O + 10 kapek PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



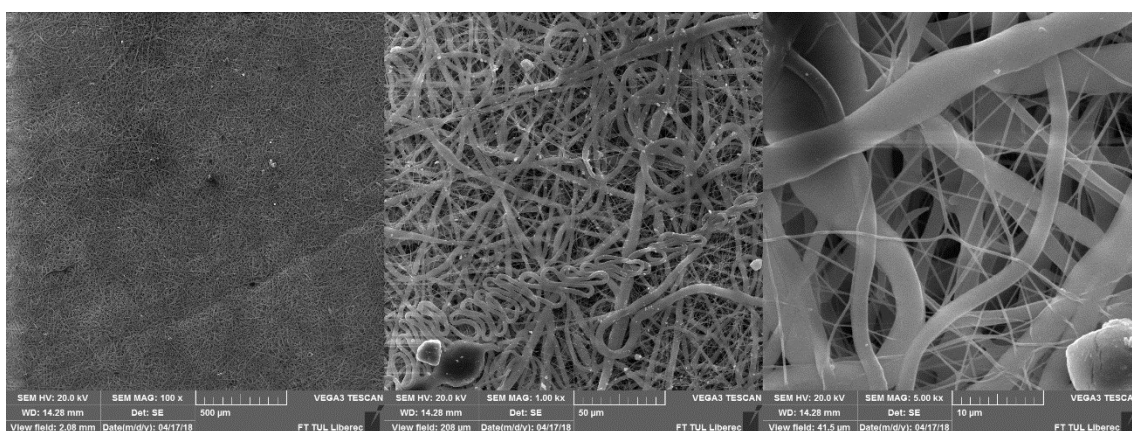
Obrázek 69 SEM snímky vlákněné vrstvy z modifikované jehly od kapaliny; kolektorová kapalina 45 °C H_2O + 5 kapek PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



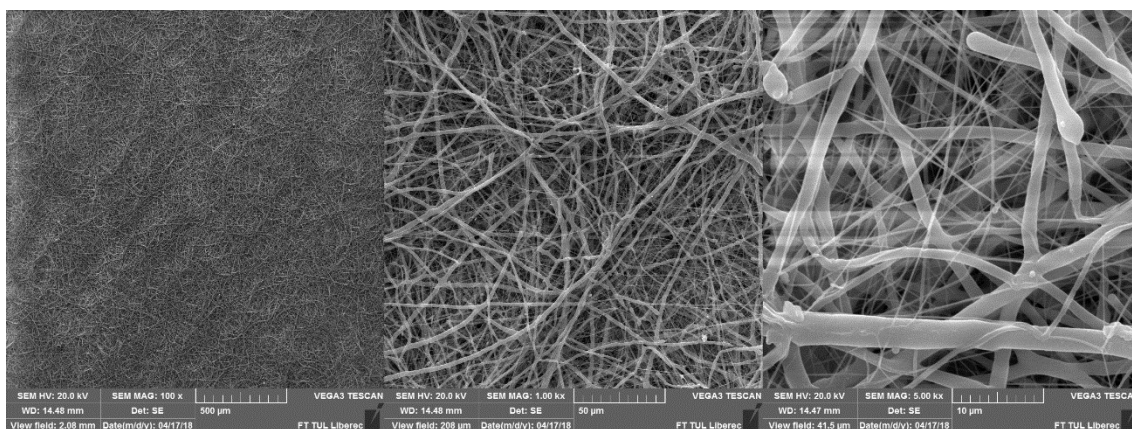
Obrázek 70 SEM snímky vlákněné vrstvy z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina 45 °C H_2O + 5 kapek PAL; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



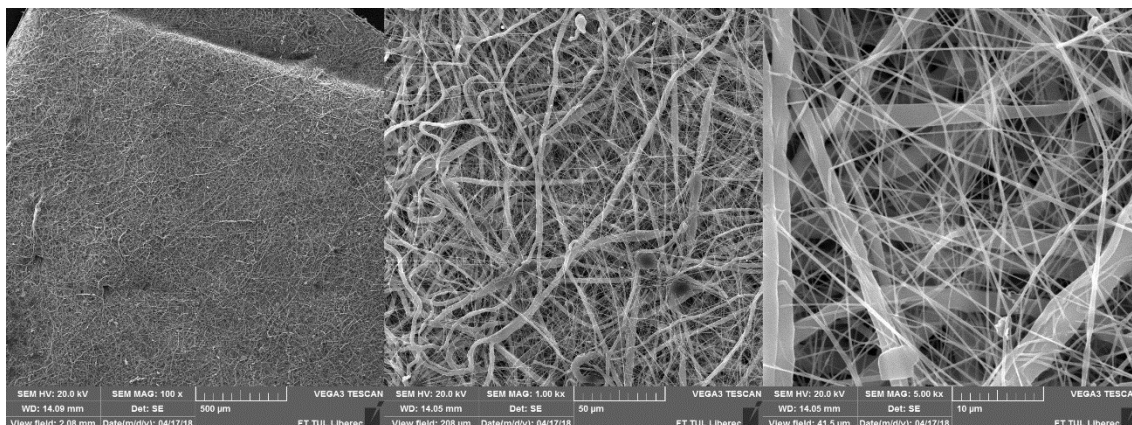
Obrázek 71 SEM snímky pro vláknennou strukturu zvlákněnou na hliníkové folii z modifikované jehly do většího rezervoáru; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



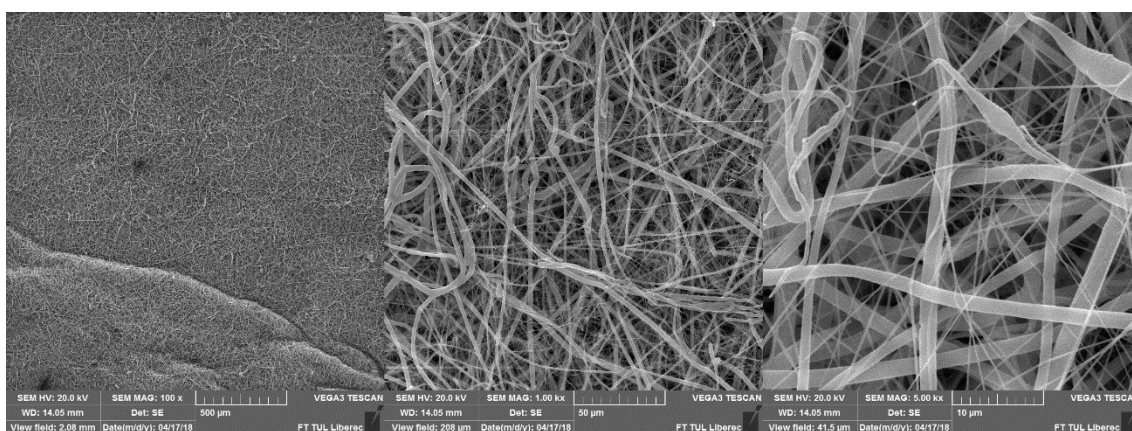
Obrázek 72 SEM snímky pro vláknennou strukturu z modifikované jehly do většího rezervoáru od kapaliny; kolektorová kapalina H_2O ; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



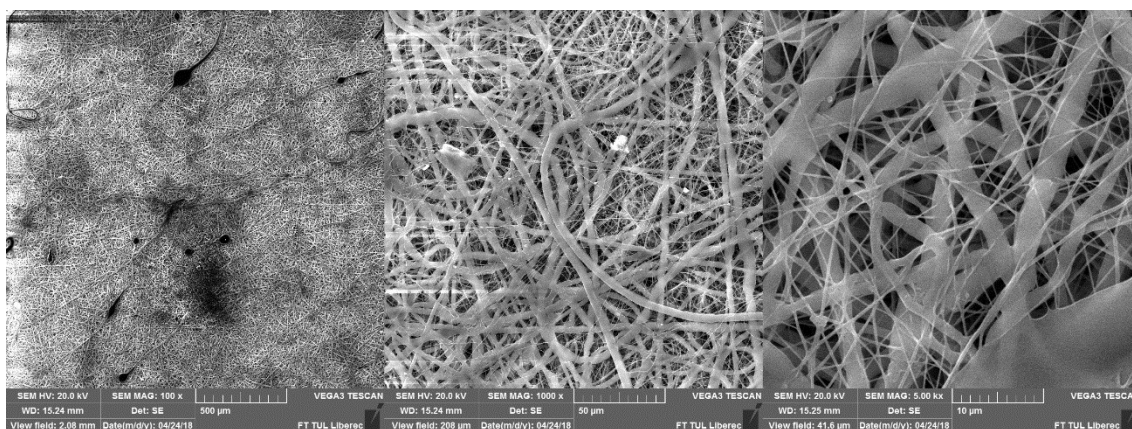
Obrázek 73 SEM snímky pro vláknennou strukturu z modifikované jehly do většího rezervoáru shora; kolektorová kapalina H_2O ; měřítka 500 μm , 50 μm , a 10 μm



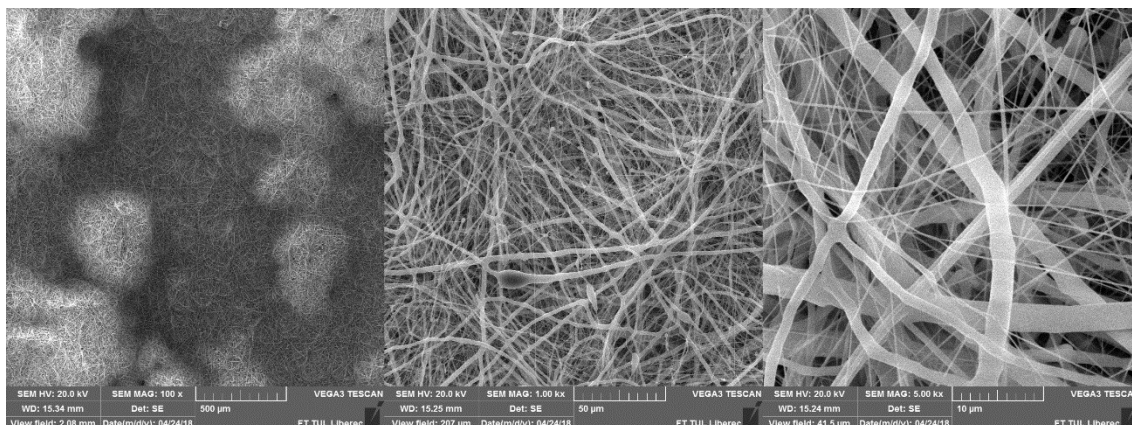
Obrázek 74 SEM snímky pro vláknennou strukturu z modifikované jehly do většího rezervoáru od kapaliny; kolektorová kapalina H₂O + PAL; měřítka 500 μm, 50 μm, a 10 μm



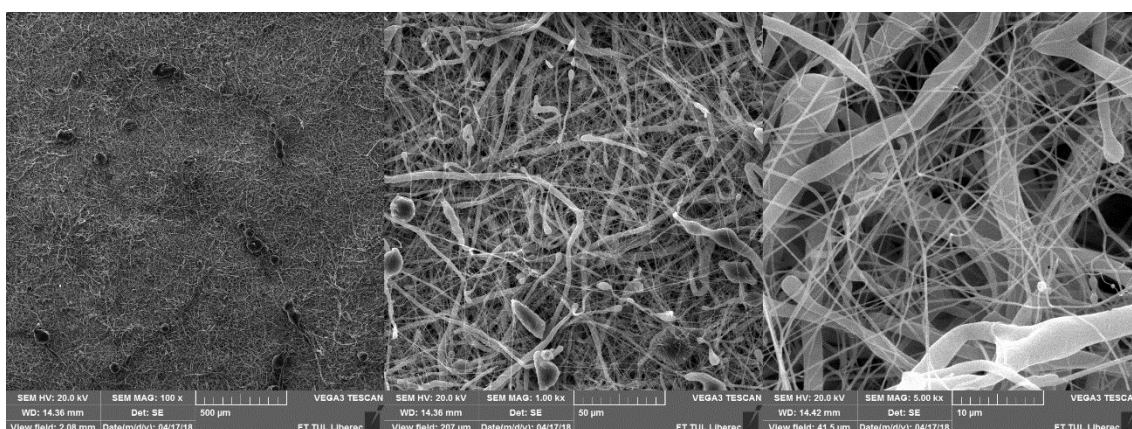
Obrázek 75 SEM snímky pro vláknennou strukturu z modifikované jehly do většího rezervoáru shora; kolektorová kapalina H₂O + PAL; měřítka 500 μm, 50 μm, a 10 μm



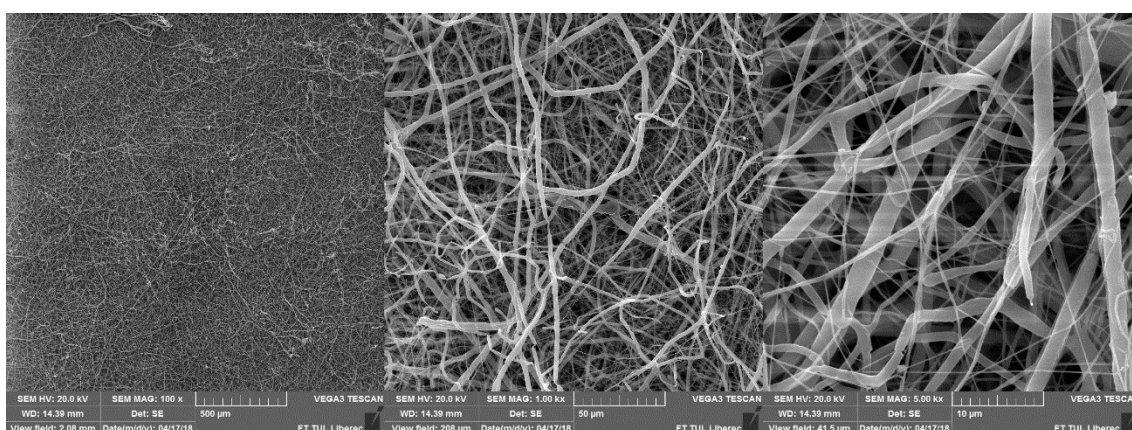
Obrázek 76 SEM snímky pro vláknennou strukturu z modifikované jehly do většího od kapaliny; kolektorová kapalina glycerol; měřítka 500 μm, 50 μm, a 10 μm



Obrázek 77 SEM snímky pro vláknennou strukturu z modifikované jehly do většího rezervoáru shora; kolektorová kapalina glycerol; měřítka 500 µm, 50 µm, a 10 µm



Obrázek 78 SEM snímky pro vláknennou strukturu z modifikované jehly do většího rezervoáru od kapaliny; kolektorová kapalina ethanol; měřítka 500 µm, 50 µm, a 10 µm



Obrázek 79 SEM snímky pro vláknennou strukturu z modifikované jehly do většího rezervoáru shora; kolektorová kapalina ethanol; měřítka 500 µm, 50 µm, a 10 µm



Obrázek 80 SEM snímek pro déle zvlákněvanou vlákennou strukturu z modifikované jehly shora; kolektorová kapalina ethanol; měřítko 10 μ m; shish-kebab struktura