



Studium smáčení vláknenných struktur pomocí biokompatibilních hydrogelů

Disertační práce

Studijní program:

P3106 Textilní inženýrství

Studijní obor:

Textilní technika a materiálové inženýrství

Autor práce:

Ing. Radek Jirkovec

Školitel práce:

Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů



Prohlášení

Prohlašuji, že svou disertační práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má disertační práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

9. dubna 2021

Ing. Radek Jirkovec

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému školiteli Ing. Jiřímu Chvojkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při psaní disertační práce. Dále bych chtěl poděkovat i celému kolektivu Katedry netkaných textilií a nanovláknenných materiálů za podporu. V poslední řadě bych chtěl poděkovat celé rodinně za vydržení útrap a strastí během mého studia.

ANOTACE

Disertační práce se věnuje smáčení vlákných útvarů pomocí biokompatibilních hydrogelů. Během experimentální části byly připraveny hydrogely a bylo měřeno jejich povrchového napětí v závislosti na jejich teplotě. Z výsledků bylo zjištěno, že připravené hydrogely mají téměř shodné povrchové napětí při aplikační teplotě 37°C. V další fázi experimentální části bylo přistoupeno k výrobě vlákných vrstev, přičemž bylo využito jak stejnosměrné zvlákňování, tak i střídavé zvlákňování. Vyrobene vlákné vrstvy byly podrobeny zkoumání jejich povrchové energie pro výpočet teoretických kontaktních úhlů, které na nich budou svírat připravené hydrogely. Během tohoto zkoumání však byly zjištěny významné rozdíly v hodnotách povrchových energií, a tím i ve smáčení těchto vyrobených vlákných vrstev. Z výsledků vyplynulo, že vlákné vrstvy vyrobené stejnosměrným zvlákňováním pomocí strunové elektrody vykazují hydrofilní chování a vlákné vrstvy ze střídavého zvlákňování naopak vykazují hydrofobní chování. Na základě zjištění těchto rozdílů byla část práce rozšířena o experimenty vedoucí k vysvětlení těchto rozdílů. Z provedených měření bylo zjištěno, že tento rozdíl je způsoben orientací makromolekul, kde v případě vlákných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování je na povrchu vláken vyšší koncentrace kyslíku než v případě vlákných vrstev ze střídavého zvlákňování. V experimentální části byla studována možnost vytvoření objemných smáčivých nanovlákných materiálů, které by byly určeny k tvorbě kompozitního scaffoldů v kombinaci s vytvořenými hydrogely. V důsledku toho bylo přistoupeno ke změně materiálových a následně i procesních podmínek u střídavého zvlákňování. Hydrofilní nanovlákná vrstva ze střídavého zvlákňování byla připravena pomocí zařízení Trek a generátoru funkcí, a to změnou frekvence střídavého napětí.

Klíčová slova:

Smáčení, nanovlákná, polykaprolakton, hydrogely, povrchové napětí, povrchová energie.

ANNOTATION

The dissertation thesis deals with the wetting of fibrous structures using biocompatible hydrogels. During the experimental part, hydrogels were prepared, and their surface tension as a function of their temperature was measured. The results found that the prepared hydrogels have almost the same surface tension at the application temperature of 37 ° C. In the next phase of the experimental part, fiber layers' production was started using direct current spinning and alternating current spinning. The produced fiber layers were subjected to examining their surface energy to calculate the theoretical contact angles that the prepared hydrogels will grip on them. However, during this investigation, significant differences were found in surface energies' values and thus in the wetting of these produced fiber layers. The results showed that the fibrous layers produced by direct current spinning using a string electrode exhibit hydrophilic behavior, and the fibrous layers produced by alternating current spinning, on the contrary, exhibit hydrophobic behavior. Based on the findings of these differences, part of the work was extended by experiments leading to the explanation of these differences. From the performed measurements, it was found that the orientation of macromolecules causes this difference. In the case of fibrous layers from direct current spinning, there is a higher concentration of oxygen on the fibers' surface than in the case of fibrous layers from alternating current spinning. In the experimental part, the possibility of creating bulky wettable nanofibrous materials was studied, which would be designed to form composite scaffolds in combination with the formed hydrogels. As a result, the material and the process conditions for alternating current spinning were changed. The hydrophilic nanofiber layer from alternating current spinning was prepared using a Trek device and a function generator by changing the alternating voltage frequency.

Keywords:

Wetting, nanofibres, polycaprolactone, hydrogels, surface tension, surface energy.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část práce	2
2.1	Tkáňové inženýrství	2
2.2	Hydrogely.....	3
2.2.1	Hydrogely ze syntetických materiálů	5
2.2.2	Hydrogely z přírodních materiálů.....	5
2.3	Výroba vláknenných scaffoldů	6
2.3.1	Stejnoseměrné zvlákňování	6
2.3.2	Střídané zvlákňování.....	8
2.4	Smáčení.....	9
2.5	Povrchové napětí.....	11
2.5.1	Vliv teploty na povrchové napětí.....	12
2.5.2	Vliv materiálového složení na povrchové napětí.....	13
2.6	Povrchová energie.....	15
2.7	Vláknenné vrstvy z polykaprolaktonu	18
3	Experimentální část práce	22
3.1	Příprava a charakterizace hydrogelů	22
3.1.1	Hydrogel ze želatiny	22
3.1.2	Hydrogel z agaru.....	23
3.1.3	Hydrogel z agarózy.....	24
3.1.4	Hydrogel z kyseliny hyaluronové	25
3.2	Výroba a charakterizace vláknenných vrstev.....	28
3.2.1	Stejnoseměrné zvlákňování	30
3.2.2	Střídané zvlákňování.....	33
3.3	Výpočet povrchové energie.....	35
3.3.1	Povrchová energie vrstev ze stejnoseměrného zvlákňování.....	35

3.3.2	Povrchová energie vrstev ze střídavého zvlákňování	37
3.3.3	Povrchová energie fólií	39
3.4	Výpočet teoretického kontaktního úhlu	42
3.5	Smáčení vlákenných vrstev hydrogelem	43
3.6	Rozdíl ve smáčení	45
3.6.1	Lisování vlákenných vrstev	45
3.6.2	Infračervená spektroskopie	48
3.6.3	Charakteristika elementárních částic	49
3.6.4	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	50
3.7	Tvorba fólií v elektrickém poli	52
3.8	Změna procesních podmínek u stejnosměrného zvlákňování	54
3.9	Vliv materiálových podmínek u střídavého zvlákňování	59
3.9.1	Výpočet a ověření teoretického kontaktního úhlu	64
3.10	Vliv procesních podmínek u střídavého zvlákňování	66
3.10.1	Výpočet a ověření teoretického kontaktního úhlu	72
3.11	Výroba kompozitního scaffoldu	74
4	Diskuze	76
5	Závěr	79
6	Literatura	80
7	Práce autora se vztahem ke studované problematice	91
7.1	Články	91
7.2	Konferenční příspěvky	91
7.3	Patenty a užité vzory	92

Seznam symbolů

Symbol	Jednotka	Popis
T	°C	Teplota
l	m	Délka
U	V	Elektrické napětí
F	N	Síla
D	m	Průměr
f	Hz	Frekvence
θ	°	Kontaktní úhel
γ_{lv}	mN/m	Povrchové napětí
γ_{sv}	mJ/m ²	Povrchová energie
γ_{sl}		Mezifázová energie
t	hod	Čas
V	l	Objem
Mn		Číselná molekulová hmotnost
Mw		Hmotnostní molekulová hmotnost
AC		Střídavý proud
CMC		Karboxymethylcelulóza
DC		Stejnoseměrný proud
FTIR		Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HA		Hydroxyapatit
HEC		Hydroxymethylcelulóza
MC		Methylcelulóza
PEG		Polyetylenglykol
PCL		Polykaprolakton
PVA		Polyvinylalkohol
XPS		Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Seznam obrázků

Obrázek 1. Základní charakterizace hydrogelů.	3
Obrázek 2. Schéma jehlového stejnosměrného zvlákňování.	7
Obrázek 3. Používané elektrody u stejnosměrného zvlákňování. [59].....	7
Obrázek 4. Rozdílný průběh mezi stejnosměrným a střídavým napětím. [64].....	8
Obrázek 5. Možný průběh střídavého napětí. [65]	9
Obrázek 6. Kontaktní úhel kapaliny na pevném povrchu. [68]	9
Obrázek 7. Kontaktní úhel pro hydrofobní a hydrofilní povrchy. [68]	10
Obrázek 8. Technika měření kontaktního úhlu pomocí přisedlé kapky. [68].....	11
Obrázek 9. Hodnoty povrchového napětí vody v závislosti na teplotě. [71].....	12
Obrázek 10. Vliv alkoholů na hodnotu (A) povrchového napětí vody a na (B) kontaktní úhel. [73].....	13
Obrázek 11. Vliv solí na povrchové napětí vody. [74].....	14
Obrázek 12. Závislost povrchového napětí na koncentraci polysacharidů. [75]	15
Obrázek 13. Závislost kontaktního úhlu na povrchové energii pro grafenové vrstvy. [83]	16
Obrázek 14. Závislost průměrů vláken a kontaktních úhlu na koncentraci pro rozpouštědlový systém chloroform/etanol. [94]	19
Obrázek 15. Závislost průměrů vláken a kontaktních úhlu na koncentraci pro rozpouštědlový systém chloroform/dimethylformamid. [94].....	19
Obrázek 16. Smáčení vlákenných vrstev po plazmatických úpravách.	21
Obrázek 17. Povrchové napětí hydrogelu z vepřové želatiny v závislosti na teplotě.	23
Obrázek 18. Povrchové napětí hydrogelu z agaru v závislosti na teplotě.	24
Obrázek 19. Povrchové napětí hydrogelu z agarózy v závislosti na teplotě.....	25
Obrázek 20. Povrchové napětí hydrogelu z kyseliny hyaluronové v závislosti na teplotě.	26
Obrázek 21. Povrchové napětí hydrogelu z kyseliny hyaluronové v závislosti na čase.	27
Obrázek 22. Povrchové napětí jednotlivých materiálů při 37 °C.	28
Obrázek 23. Schéma zařízení Nanospider se strunovou elektrodou. 1) Strunová elektroda; 2) cartridge s polymerním roztokem; 3) vznikající vlákna; 4) vlákenná vrstva; 5) strunová protielektroda.	30
Obrázek 24. Graf průměrů vláken vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování.	31
Obrázek 25. SEM snímky vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování.	32

Obrázek 26. Schéma zařízení pro střídavé zvlákňování s přeplavovací elektrodou. 1) Magnetická pumpa; 2) zásobník roztoku; 3) přeplavovací elektroda; 4) vlákenná vlečka; 5) vlákenná vrstva.....	33
Obrázek 27. Graf průměrů vláken vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování.	34
Obrázek 28. SEM snímky vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování.....	35
Obrázek 29. Kontaktní úhly vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování.	36
Obrázek 30. Získané hodnoty povrchové energie pro vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování pomocí Kwok-Neumannova a Li-Neumannova modelu.	37
Obrázek 31. Kontaktní úhly vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování.....	38
Obrázek 32. Získané hodnoty povrchové energie pro vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování pomocí Kwok-Neumannova a Li-Neumannova modelu.	39
Obrázek 33. Kontaktní úhly připravených fólií.	40
Obrázek 34. Získané hodnoty povrchové energie pro fólie pomocí Kwok-Neumannova a Li-Neumannova modelu.	41
Obrázek 35. Rozdíl ve smáčení na: A) fólii, B) vlákenné vrstvě ze stejnosměrného zvlákňování, C) vlákenné vrstvě ze střídavého zvlákňování.....	42
Obrázek 36. Porovnání teoretických a reálných kontaktních úhlů.	44
Obrázek 37. Smáčení vlákenných vrstev želatinovým hydrogelem. Vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování A) 8% 8:2, B) 8% 8:1:1, C) 8% 1:1:1. D) Vlákenná vrstva ze střídavého zvlákňování 8% 1:1:1.	44
Obrázek 38. Vlákenné vrstvy po lisování při pokojové teplotě. A) Stejnosměrné zvlákňování. B) Střídavé zvlákňování. Měřítko 20 μm	46
Obrázek 39. Kontaktní úhly a hodnoty povrchových energií lisovaných vlákenných vrstev při pokojové teplotě.	46
Obrázek 40. Vlákenné vrstvy po lisování při teplotě 60 °C. A) Stejnosměrné zvlákňování. B) Střídavé zvlákňování. Měřítko 100 μm	47
Obrázek 41. Kontaktní úhly a hodnoty povrchových energií lisovaných vlákenných vrstev při teplotě 60 °C.....	48
Obrázek 42. Spektra vlákenných vrstev ze stejnosměrného a ze střídavého zvlákňování.	49
Obrázek 43. Spektra z měření XPS při úhlu 90°. A) Stejnosměrné zvlákňování. B) Střídavé zvlákňování.....	50
Obrázek 44. Spektra z měření XPS při úhlu 14°. A) Stejnosměrné zvlákňování. B) Střídavé zvlákňování.....	51

Obrázek 45. SEM snímky vytvořených fólií v elektrickém poli. A) Stejnoseměrné napětí. B) Střídavé napětí. Měřítka 100 μm .	53
Obrázek 46. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií pro připravené fólie v elektrickém poli.	54
Obrázek 47. SEM snímky vlákných vrstev. A) Jehlová elektroda. B) Strunová elektroda. Měřítka 20 μm .	55
Obrázek 48. Průměr vláken v závislosti na použité elektrodě.	56
Obrázek 49. Kontaktní úhly a hodnoty povrchových energií vyrobených vlákných vrstev.	57
Obrázek 50. Spektra vlákných vrstev z jehlové a ze strunové elektrody.	57
Obrázek 51. Spektra z měření XPS při úhlu 90° . A) Jehlová elektroda. B) Strunová elektroda.	58
Obrázek 52. Spektra z měření XPS při úhlu 14° . A) Jehlová elektroda. B) Strunová elektroda.	58
Obrázek 53. SEM snímky vyrobených vlákných vrstev. Poměr Mn 45,000 a Mn 80,000: A) 3:1. B) 2:1. C) 1:1. D) 1:2. E) 1:3. Měřítka 20 μm .	60
Obrázek 54. Průměr vláken ze směsi molekulových hmotností.	61
Obrázek 55. Parametry vlákných vrstev. A) Kontaktní úhel. B) Povrchové energie.	61
Obrázek 56. SEM snímky vlákných vrstev s různou koncentrací hydroxyapatitu. A) PCL, B) PCL + 5% HA, C) PCL + 10% HA, D) PCL + 15% HA. Měřítka 20 μm .	62
Obrázek 57. Průměr vláken vyrobených vlákných vrstev obohacených o částice hydroxyapatitu.	63
Obrázek 58. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákných vrstev s částicemi hydroxyapatitu.	63
Obrázek 59. Porovnání teoretických a reálných kontaktních úhlů.	65
Obrázek 60. Smáčení vlákných vrstev želatinovým hydrogelem. Vlákné vrstvy: A) PCL, B) PCL + 5% HAP, C) PCL + 10% HAP, D) PCL + 15% HAP.	65
Obrázek 61. Vysílaný signál s posunutým offsetem.	66
Obrázek 62. Vlákné vrstvy vyrobené posunutím offsetu. A) 9,5 V, -5,5 V.	67
Obrázek 63. Průměr vláken vrstev vyrobených při posunutí offsetu.	68
Obrázek 64. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákných vrstev vyrobených posunutím offsetu.	68
Obrázek 65. Vlákné vrstvy ze zařízení Trek zvláknované při frekvencích: A) 20 Hz. B) 30 Hz. C) 40 Hz. D) 50 Hz. Měřítka 20 μm .	69

Obrázek 66. Průměr vláken vyrobených vlákenných vrstev pomocí zařízení Trek.	70
Obrázek 67. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákenných vrstev vyrobených při různých frekvencích.	71
Obrázek 68. Záznam z osciloskopu.	71
Obrázek 69. Porovnání teoretických a reálných kontaktních úhlů.	73
Obrázek 70. Smáčení vlákenných vrstev želatinovým hydrogelem. Vlákenné vrstvy vyrobených při frekvencích: A) 20 Hz, B) 30 Hz, C) 40 Hz, D) 50 Hz.	73
Obrázek 71. Vyrobená objemná vlákenná vrstva. Měřítka 20 μm	74
Obrázek 72. A) Vlákenná vrstva s 1 ml injektovaným hydrogelem. B) CT snímek vlákenné vrstvy s 0,5 ml injektovaným hydrogelem.	75

Seznam tabulek

Tabulka 1. Souhrn připravených roztoků.	29
Tabulka 2. Vypočtené hodnoty teoretických kontaktních úhlů pomocí Kwok-Neumannovy a Li-Neumannovy metody.....	43
Tabulka 3. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů.....	43
Tabulka 4. Hodnoty zastoupení uhlíku a vodíku ve vlákenných vrstvách.	49
Tabulka 5. Teoretický kontaktní úhel želatinového hydrogelu na vrstvách PCL s částicemi hydroxyapatitu.	64
Tabulka 6. Reálný kontaktní úhel želatinového hydrogelu na vrstvách PCL s částicemi hydroxyapatitu.	65
Tabulka 7. Teoretické kontaktní úhly na vlákenných vrstvách vyrobených pomocí zařízení Trek.	72
Tabulka 8. Reálné kontaktní úhly na vlákenných vrstvách vyrobených pomocí zařízení Trek.....	72

1 Úvod

Tkáňové inženýrství je multidisciplinární obor, který si klade za cíl vyměnit, opravit, obnovit, nebo regenerovat poškozené tkáň. [1,2] K těmto cílům jsou využívány podpůrné materiály, scaffoldy, které zajišťují adhezi a proliferaci buněk skrz materiál a zajišťují tvorbu nové tkáň. [3] Jako podpůrné materiály se hojně využívají vlákenné scaffoldy, a také hydrogelové scaffoldy, případně jejich kombinace. [4–6]

Buněčnou adhezi na materiál ovlivňuje mnoho různých vlivů, přičemž jedním z těchto vlivů je i smáčivost materiálu. [7] Smáčení je schopnost kapaliny šířit se po pevném povrchu. [8] Je ovlivněno povrchovým napětím kapaliny, povrchovou energií pevného povrchu a mezifázovou energií mezi kapalinou a pevnou látkou. [9] Povrchové napětí je důležitou vlastností kapalin, jeho změnou lze ovlivnit smáčivost kapalin a dosáhnout tím vyšší nebo naopak nižší smáčivosti. [10] Stejně tomu tak je u povrchové energie pevné látky, kde nižší povrchová energie vede k nesmáčivému, hydrofobnímu povrchu a vyšší povrchová energie vede ke smáčivému, hydrofilnímu povrchu. [11]

Pro zajištění optimální adheze buněk na materiál je zapotřebí, aby testovaný materiál byl mírně hydrofilní. Jedná se tedy o takový materiál, na kterém bude aplikovaná kapalina, např. živné médium, svírat kontaktní úhel kolem 65° . [7] K získání mírně hydrofilního povrchu je tudíž zapotřebí najít soulad mezi povrchovým napětím kapaliny a povrchovou energií pevné látky.

Disertační práce je zaměřena na studium smáčení vlákenných struktur pomocí biokompatibilních hydrogelů. Cílem práce je zjišťování vlastností vlákenných vrstev a hydrogelů a ze získaných poznatků vytvořit scaffold, obsahující nanovláknennou vrstvu a biokompatibilní hydrogel.

Výroba vlákenných vrstev byla provedena pomocí dvou technologií zvláknování, a to stejnosměrným zvláknováním a střídavým zvláknováním. Výroba vlákenných vrstev stejnosměrným zvláknováním byla zvolena jako již zavedená technologie výroby scaffoldů pro tkáňové inženýrství. Technologie střídavého zvláknování byla zvolena jako nová technologie, která má velký potenciál v přípravě vlákenných materiálů.

2 Teoretická část práce

Teoretická část disertační práce přibližuje čtenáři danou problematiku. V teoretické části je nejdříve popisováno tkáňové inženýrství, dále pak materiály, které se v tomto oboru využívají pro tvorbu scaffoldů, a také způsoby výroby vláknenných scaffoldů. Teoretická část práce pak dále vysvětluje základních pojmy ohledně smáčení, povrchového napětí a povrchové energie. V závěrečné fázi uvádí i výrobu vláknenných vrstev z polykaprolaktonu a smáčení těchto vrstev.

2.1 Tkáňové inženýrství

Jak již bylo řečeno, tkáňové inženýrství je obor, který má za cíl obnovit nebo případně nahradit poškozené tkáně a orgány. K tomu ve velké míře využívá nosiče, tzv. scaffoldy, které dokáží zajistit buněčnou adhezi a proliferaci. Jsou to tedy materiály, které buňkám poskytují strukturální podporu při tvorbě nové tkáně. [1–3] Pro zajištění optimální buněčné adheze a proliferace je vhodný takový scaffold, který vyplní strukturu poškozené tkáně. [12]

V současné době se v tkáňovém inženýrství využívají porézní scaffoldy, které mohou být připraveny jak z vláknenných systémů, tak i z hydrogelů, případně z kombinace vláknenného systému a hydrogelu. [13–15]

Pro přípravu vláknenných scaffoldů se využívají jak přírodní polymery, tak i syntetické polymery. Mezi nejvíce využívané přírodní polymery v tkáňovém inženýrství patří kolagen, želatina, chitosan, alginát, nebo třeba kyselina hyaluronová. Mezi syntetické polymery, které se využívají k přípravě scaffoldů se řadí polyvinylalkohol, kyselina polymléčná, kyselina polyglykolová, nebo třeba polykaprolakton. [13–16]

Poslední zmíněný materiál, polykaprolakton, byl v této disertační práci využit k výrobě vláknenných vrstev. Jedná se o semikrystalický hydrofobní polyester. [17,18]

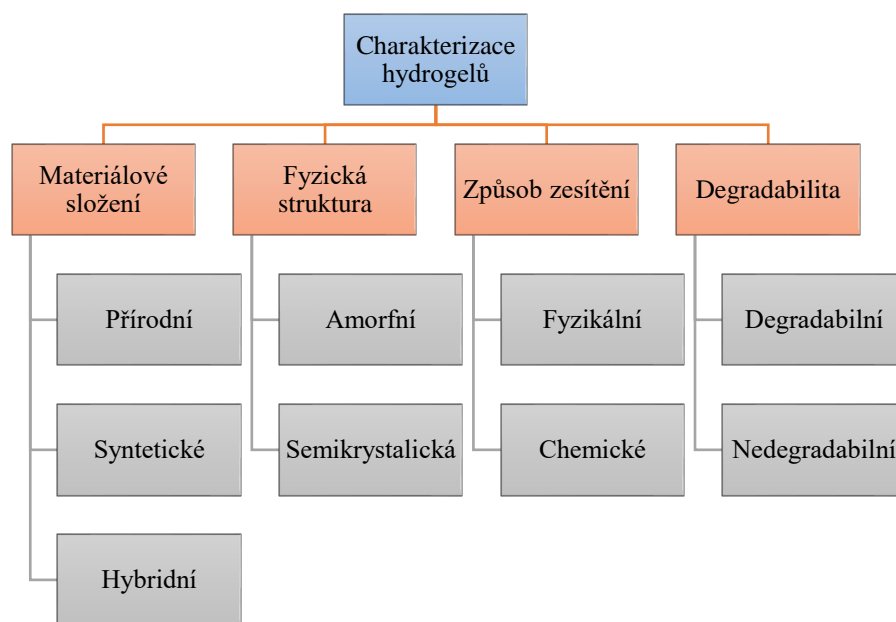
Polykaprolakton, jakožto biokompatibilní a biodegradabilní polymer, je v tkáňovém inženýrství využíván pro tvorbu kožních krytů [19], k formování kostní tkáně [20], nebo třeba k výrobě maloprůměrových cév [21].

Hydrogely se v tkáňovém inženýrství využívají především k dopravě léčiv nebo růstových faktorů, jako štěpy vad nepravidelných tvarů, nebo k vyplnění pórů v trojrozměrné síti, které mohou dostatečně stabilizovat místo opravy. [22]

2.2 Hydrogely

Hydrogely lze definovat jako hydrofilní, trojrozměrné, fyzikálně nebo chemicky zesítené polymerní sítě, které mají schopnost absorbovat velké množství vody nebo biologických tekutin. [23,24] Hydrogely jsou svou kompozicí a mechanickými vlastnostmi podobné extracelulární matici (mezibuněčné hmotě), mohou tedy sloužit jako podpůrný materiál pro buňky během regenerace tkáně a umožnit difuzi živin, metabolitů a růstových faktorů. [22,25] Podporují absorpci vody, a tím vytváří hydratované, ale pevné materiály. [26] Elastické vlastnosti plně nabobtnalých nebo hydratovaných hydrogelů minimalizují podráždění okolních tkání po implantaci. [27]

Hydrogely mohou být charakterizovány několika způsoby, na obrázku 1 je jejich základní rozdělení.



Obrázek 1. Základní charakterizace hydrogelů.

Polymery používané pro tvorbu hydrogelů obsahují hydrofilní skupiny (hydroxylovou, karboxylovou, amidovou a sulfonovou) a mají schopnost absorbovat velké množství vody. Absorpce vody je způsobena jejím vázáním na hydrofilní funkční skupiny polymerního řetězce. Pokud je polymer vložen do vody, tak dochází k jeho bobtnání a vstupuje do hydrogelového systému osmózou. Polymer se uvolňuje a molekuly vody se pomocí vodíkových můstků vážou na funkční skupiny polymerního řetězce. [28,29]

Zesítnění hydrogelu, které zajišťuje jeho trojrozměrnou integritu a nerozpustnost, je dosaženo propojením polymerních řetězců. Nejdříve dochází k tvorbě větších, stále ještě rozpustných rozvětvených polymerů. Vytvářením dalších příčných vazeb mezi řetězci dojde ke zvýšení velikosti rozvětvené molekuly polymeru a dochází ke snížení jeho rozpustnosti. Vlivem dalšího síťování dochází k tvorbě trojrozměrné nerozpustné sítě, tedy hydrogelu. Průběh zesítnění materiálu, které může být buď fyzikální nebo chemické, je závislé na struktuře polymeru, funkčních skupinách, na pH a teplotě. [30]

Hydrogely mohou být síťovány fyzikálně, a to pomocí: iontových interakcí, vodíkových můstků, hydrofobních interakcí a krystalizace. Jedná se o reverzibilní hydrogely, které nevyužívají síťovací prostředky. Naproti tomu chemicky zesítněné hydrogely obsahují kovalentní vazby mezi polymerními řetězci. Jsou proto stabilní a nerozpustné. U fyzikálně zesítněných hydrogelů je obtížné stanovit dobu gelace, velikost pórů a dobu degradace. Oproti tomu chemické síťování vede k hydrogelům s relativně vysokou mechanickou pevností a dlouhou dobou rozkladu. [31,32]

Stupeň zesítnění ovlivňuje strukturu a bobtnavost hydrogelů. Čím je větší stupeň zesíťování, tím je hydrogel méně flexibilní při stlačování a bobtnání. Bobtnání je dále ovlivněno i velikostí pórů, které ovlivňují difuzi. Velikost pórů závisí na průměrné molekulové hmotnosti segmentů, které se nacházejí mezi zesítněnými řetězci. Snížením průměrné molekulové hmotnosti segmentů dojde ke zmenšení pórů, a tím ke snížení bobtnání. Velikost pórů může být dále ovlivněna různými technikami, jako je třeba lyofilizace a může se pohybovat od nanometrů až po mikrometry. [31,32]

Charakterizace hydrogelů na základě jejich materiálového složení je rozdělena na hydrogely ze syntetických a přírodních materiálů.

2.2.1 Hydrogely ze syntetických materiálů

Hydrogely používané v tkáňovém inženýrství mohou být vyrobeny ze syntetických polymerních materiálů, mezi nejčastěji používané patří polyethylenglykol (PEG), polyvinylalkohol (PVA), kyselina polymléčná a její kopolymery. Vlastnosti syntetických polymerů, jako je třeba doba degradace a mechanické vlastnosti, lze upravit pro specifické aplikace. [33–35]

2.2.2 Hydrogely z přírodních materiálů

Hydrogely z přírodních materiálů mohou být syntetizovány z proteinů či z polysacharidů. Mezi hojně vyžívané proteiny k tvorbě hydrogelů se řadí kolagen, želatina, fibroin a elastin. Pro tvorbu hydrogelů z polysacharidů se využívá převážně chitosan, kyselina hyaluronová a alginát. Přírodní polymery jsou biologicky kompatibilní, mají nízkou imunitní odpověď a podporují adhezi, proliferaci buněk a novou regeneraci tkání. [36,37]

Pro tvorbu hydrogelů byly v disertační práci využity přírodní materiály. Byla použita kyselina hyaluronová, agar, agaróza a želatina z vepřové kůže.

Kyselina hyaluronová je glykosaminoglykan složen z opakujících se disacharidových jednotek kyseliny D-glukuronové a N-acetyl-D-glukosaminu. Na rozdíl od jiných glykosaminoglykanů není kyselina hyaluronová kovalentně navázána na proteinové jádro, ale může tvořit agregáty s proteoglykany. [38,39] Hydrogely z kyseliny hyaluronové se využívají při vícečetných ošetřeních, jako je oprava poranění míchy, endodontická regenerace a kraniofaciální regenerace. [40]

Agar je polysacharid, který je získáván z červených a hnědých mořských řas. Agar je tvořen jednotkami agarózy a agaropektinu. [41] Agar je rozpustný ve vařící vodě a gelace nastává při snížení teploty. [42] Využití agaru je především jako živného média pro mikroorganismy nebo třeba pro elektroforézu či chromatografii. V tkáňovém inženýrství ale nachází využití například jako materiál při léčbě kostí, jako materiál pro kožní kryty, nebo také jako materiál pro drug delivery systémy. [43,44]

Agaróza je lineární polysacharid složen z D-galaktózy a 3,6-anhydro-L-glaktózových jednotek. Agaróza se stejně jako agar rozpouští ve vařící vodě, následná gelace nastává pomocí vodíkových můstků při snížení teploty. [45,46] Agarózové hydrogely se v tkáňovém inženýrství využívají jako materiál pro léčbu chrupavek, mozkové tkáně, nebo jako materiál pro biotisk. [47,48]

Želatina je protein, který je připravován denaturací kolagenu. Želatinu dělíme na dva druhy, na typ A a typ B, podle toho, zda je připravena kyselou, respektive alkalickou cestou. Želatina se získává ze šlach, kostí, nebo kůži. [49,50] Hydrogely ze želatiny se využívají jako kryty ran. [51]

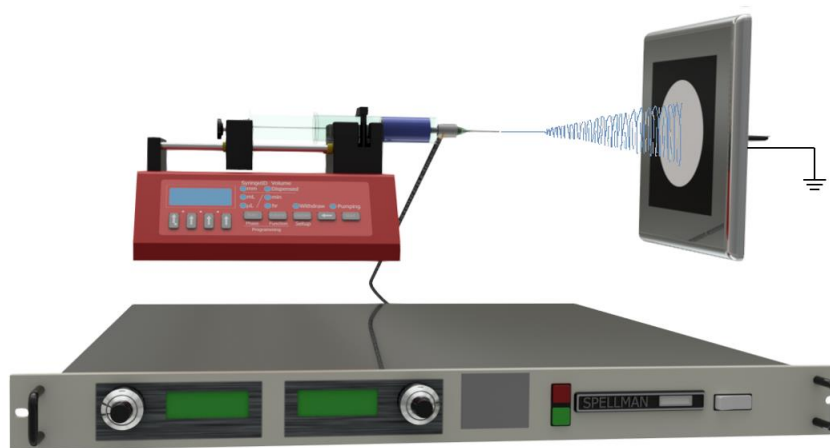
2.3 Výroba vláknenných scaffoldů

Scaffoldy z polykaprolaktonu mohou být vyráběny několika způsoby, například metodou vymývání částic, 3D tiskem, fázovou separací, technologií melt-blown, nebo pomocí elektrického zvlákňování. [52,53] Vláknenné scaffoldy z polykaprolaktonu jsou v současné době vyráběny především pomocí elektrického zvlákňování, konkrétně stejnosměrným zvlákňováním. [54,55]

2.3.1 Stejnosměrné zvlákňování

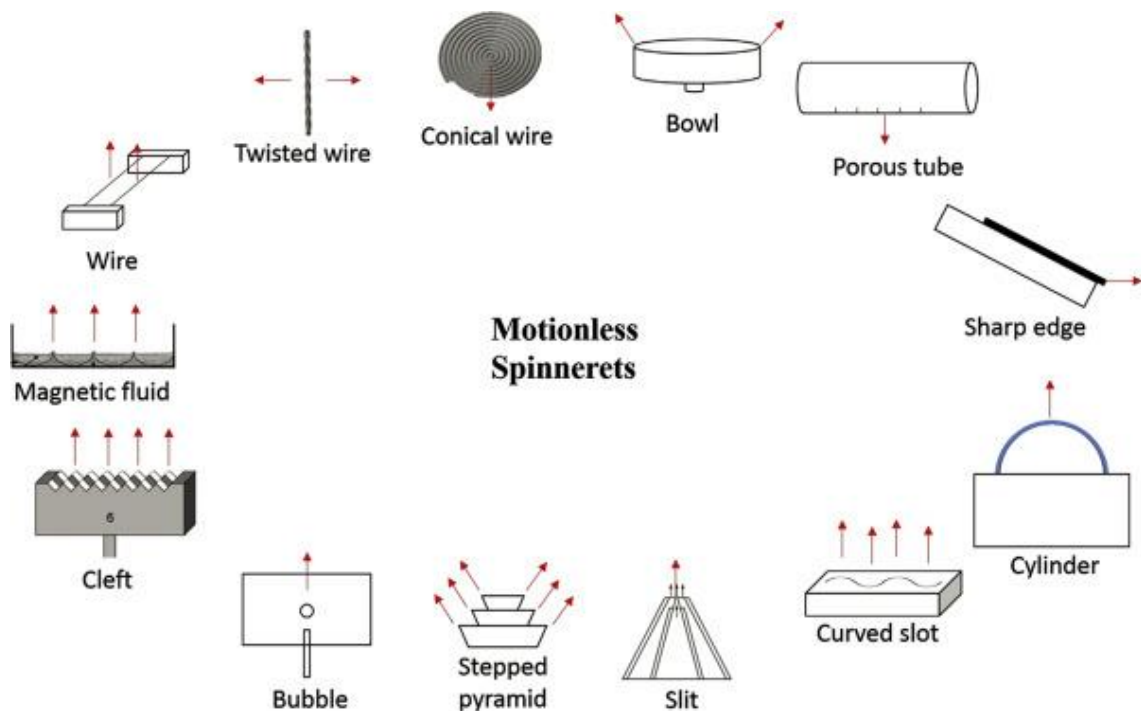
Stejnosměrné zvlákňování je technologie, která produkuje vlákna pomocí vysokonapětového elektrického pole. [56] Jak již název napovídá, tak stejnosměrné zvlákňování využívá stejnosměrný zdroj vysokého napětí. Tedy takový, který v čase nemění svoji polaritu, lze řídit jen hodnotu použitého napětí. [57]

K výrobě vláken je zapotřebí zdroj vysokého napětí, elektroda a proti-elektroda, tzv. kolektor. [58] Jedno z nejčastějších zapojení je znázorněno na obrázku 2. Jedná se o kovovou jehlu, která je připevněna na injekční stříkačku, na kterou je připojen zdroj vysokého napětí a uzemněný kolektor.



Obrázek 2. Schéma jehlového stejnosměrného zvlákňování.

Jako elektroda nemusí sloužit jen jehla, na obrázku 3 jsou zobrazeny různé elektrody používané u stejnosměrného zvlákňování. Může se používat například nakloněná rovina, magnetická hladina, rotující cylindr nebo třeba struna, která je používána u technologie Nanospider. [59]

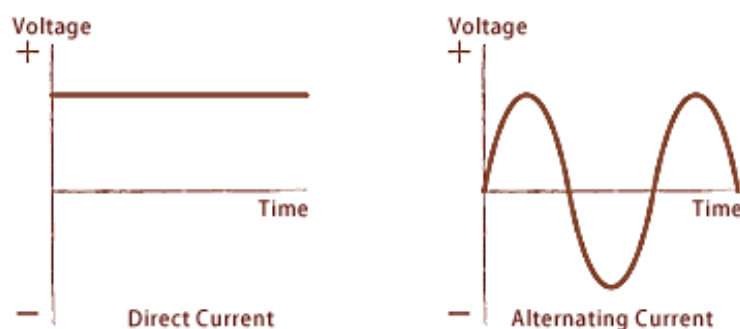


Obrázek 3. Používané elektrody u stejnosměrného zvlákňování. [59]

Technologie stejnosměrného zvlákňování produkuje vlákna z polymerního roztoku nebo taveniny. Průměry vyrobených vláken se pohybují mezi 50 až 1000 nm. [60,61] Tloušťka vrstev ze stejnosměrného zvlákňování se běžně pohybuje od 20 do 600 μm . [62]

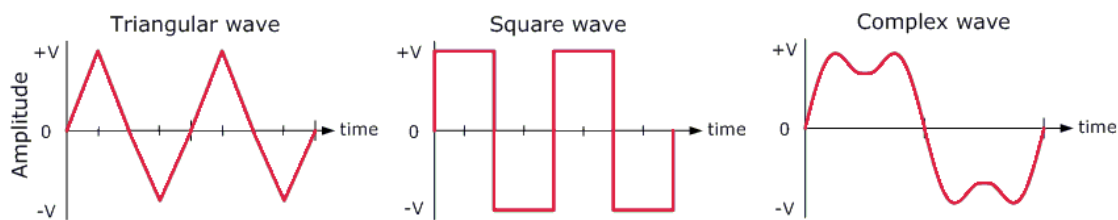
2.3.2 Střídavé zvlákňování

Z výše uvedeného vyplývá, že technologie stejnosměrného zvlákňování není vhodná k tvorbě objemných nanovlákných vrstev. Naproti tomu ale existuje technologie střídavého zvlákňování, která oproti technologii stejnosměrného zvlákňování nepotřebuje uzemněný kolektor, na který by se ukládala vzniklá vlákna. Je to způsobeno tím, že vlákna ze střídavého zvlákňování jsou vlivem změny polarity během procesu zvlákňování nabita jak kladným, tak i záporným nábojem. [63] Rozdílný průběh mezi stejnosměrným a střídavým napětím je znázorněn na obrázku 4.



Obrázek 4. Rozdílný průběh mezi stejnosměrným a střídavým napětím. [64]

Proces střídavého zvlákňování využívá střídavý zdroj vysokého napětí. To znamená, že během procesu dochází ke změně polarity s určitým průběhem. U střídavého napětí ale můžeme měnit samotný průběh použitého napětí, dále můžeme měnit jeho amplitudu, a tím i hodnotu efektivního napětí, rovněž můžeme měnit frekvenci průběhu napětí, a tím i periodu opakování jednoho děje. Nejčastěji se u střídavého napětí setkáme s harmonickým průběhem, pomocí vysokofrekvenčního zdroje však průběh napětí můžeme měnit. Na obrázku 5 jsou zobrazeny možné průběhy střídavého napětí.



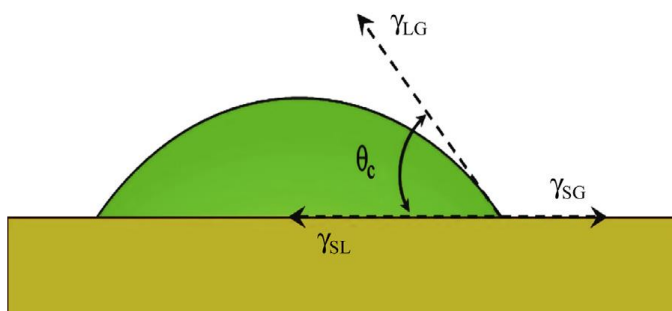
Obrázek 5. Možný průběh střídavého napětí. [65]

U střídavého zvlákňování dochází k tvorbě vláknenné vlečky, která je od elektrody unášena elektrickým větrem dále do prostoru. Vzniklá vlečka je pak vlivem opačného náboje přitažena k již vytvořené vlečce. Nanovláknenná vlečka může být ukládána na statický kolektor, rotující buben, nebo na přízi. Výsledkem v případě zvlákňování na rotující buben je plošná objemná vláknenná vrstva. [66,67]

2.4 Smáčení

Jak již bylo zmíněno v úvodu práce, interakci buněk s materiálem ovlivňuje mnoho různých vlivů, přičemž jedním z těchto vlivů je i samotné smáčení materiálu. [7] Smáčení je definované jako schopnost kapaliny šířit se po pevném povrchu. Stupeň smáčení se nazývá smáčivost a je určen rovnováhou sil mezi soudržnými silami kapaliny a adhezivními silami mezi povrchem a kapalinou. [8]

Jedním ze základních parametrů popisující smáčení materiálu je hodnota kontaktního úhlu, který na daném materiálu svírá zvolená kapalina. Kontaktní úhel je úhel, který je sevřen tečnou od bodu, ve kterém došlo ke kontaktu kapaliny a pevného povrchu, tak jak je zobrazeno na obrázku 6. [68]

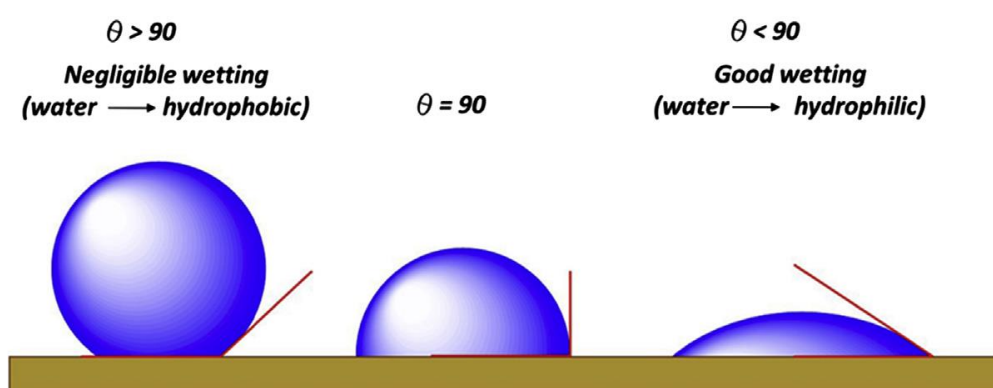


Obrázek 6. Kontaktní úhel kapaliny na pevném povrchu. [68]

Hodnota kontaktního úhlu θ popisuje tvar nanesené kapky, jeho hodnota, jakožto i tvar kapky, nicméně závisí na povrchovém napětí γ_{lv} dané kapaliny, na volné povrchové energii γ_{sv} tuhé látky a na mezifázové energii γ_{sl} mezi kapalinou a tuhou látkou. Vztah mezi těmito veličinami je popsán pomocí Youngovy rovnice (1). [68]

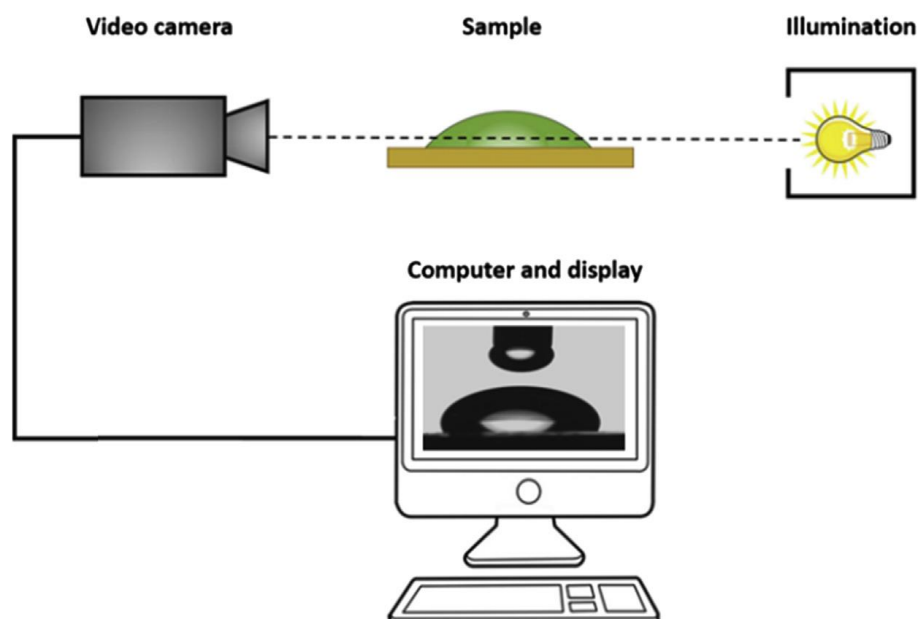
$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} * \cos \theta \quad (1)$$

Hodnota kontaktního úhlu nám označuje povrch jako hydrofobní nebo naopak hydrofilní. Pokud je hodnota kontaktního úhlu nad 90° , jedná se o povrch, který je nesmáčivý, tedy hydrofobní. Smáčivé povrchy jsou povrchy, které mají kontaktní úhel pod 90° . Tyto povrchy jsou označovány jako hydrofilní. [68] Na obrázku 7 jsou zobrazeny rozdíly kontaktního úhlu pro hydrofobní a hydrofilní povrchy.



Obrázek 7. Kontaktní úhel pro hydrofobní a hydrofilní povrchy. [68]

Jednou z nejrozšířenějších metod analýzy kontaktního úhlu je přímé měření úhlu tečny v třífázovém rovnovážném mezifázovém bodě pomocí metody přisedlé kapky. Smáčivost materiálu je stanovena přímým měřením kontaktního úhlu z profilu nanesené kapky. [68] Technika měření kontaktního úhlu pomocí přisedlé kapky je znázorněna na obrázku 8.



Obrázek 8. Technika měření kontaktního úhlu pomocí přisedlé kapky. [68]

2.5 Povrchové napětí

Jedním z parametrů ovlivňujících smáčení materiálu je povrchové napětí kapaliny. Obecně je povrchové napětí popisováno jako efekt, kdy se povrch kapaliny snaží dosáhnout stavu s co nejmenší plochou. Je to z toho důvodu, že povrchové napětí je síla působící na povrchu kapaliny. Mezimolekulární síly, například Van der Waalsovy, přitahují jednotlivé atomy k sobě, tedy do prostoru kapaliny. [69,70]

Povrchové napětí γ je vyjadřováno v N/m, jedná se o podíl síly F k délce l , jak je vyjádřeno:

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (2)$$

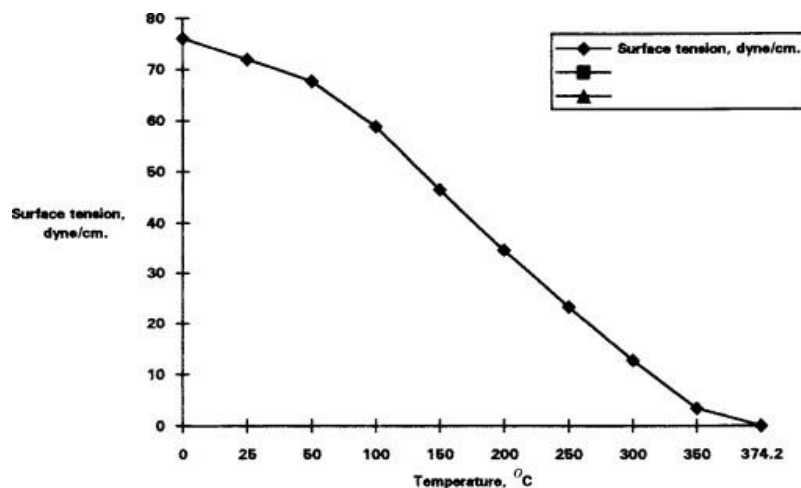
Povrchové napětí je důležitou vlastností kapalin, jeho změnou lze ovlivnit smáčivost kapalin a dosáhnout tím vyšší smáčivosti nebo naopak nižší smáčivosti povrchu. Povrchové napětí kapaliny lze ovlivnit několika způsoby, a to buď dočasně, změnou teploty nebo trvale, změnou materiálového složení. [71]

2.5.1 Vliv teploty na povrchové napětí

Jak již bylo zmíněno výše, na hodnotu povrchového napětí má vliv teplota dané kapaliny. Hodnotu povrchového napětí v závislosti na teplotě, lze vypočítat ze vztahu:

$$\gamma = \gamma_1 \left[\frac{T_c - T}{T_c - T_1} \right]^R \quad (3)$$

Přičemž γ_1 je povrchové napětí kapaliny při teplotě T_1 . Hodnota T_c vyjadřuje kritickou teplotu a hodnota R popisuje korelační parametr. [71] Ze vztahu (3) vyplývá, že povrchové napětí klesá, pokud se zvyšuje teplota. Snížení povrchového napětí zvýšením teploty je způsobeno poklesem kohézních sil vyšším kmitáním molekul. [72] Jako příklad může sloužit povrchové napětí vody, jehož hodnoty v závislosti na teplotě jsou zobrazeny na obrázku 9.



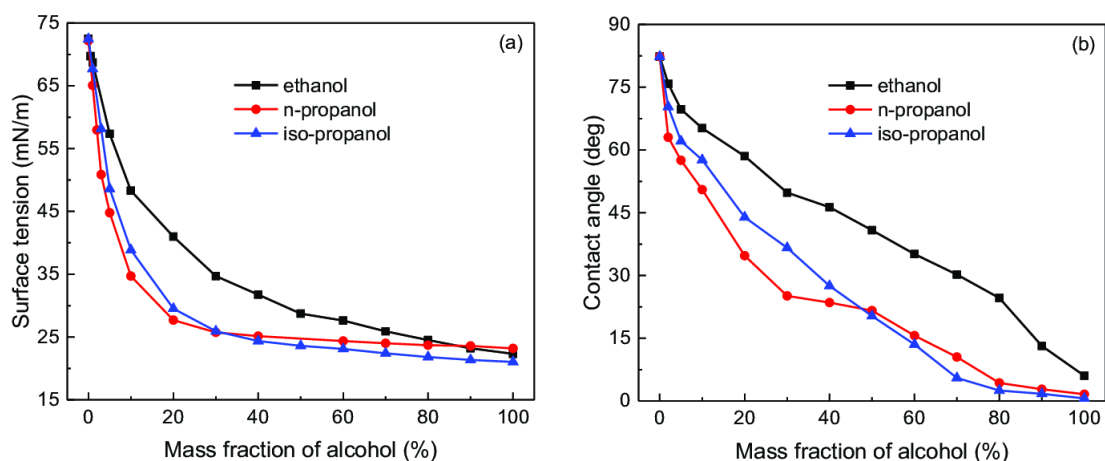
Obrázek 9. Hodnoty povrchového napětí vody v závislosti na teplotě. [71]

2.5.2 Vliv materiálového složení na povrchové napětí

Druhým způsobem, jak změnit hodnotu povrchového napětí kapaliny, je úpravou jejího materiálového složení. K úpravě povrchového napětí je možné využít alkoholy, soli, či polysacharidy. [73–75]

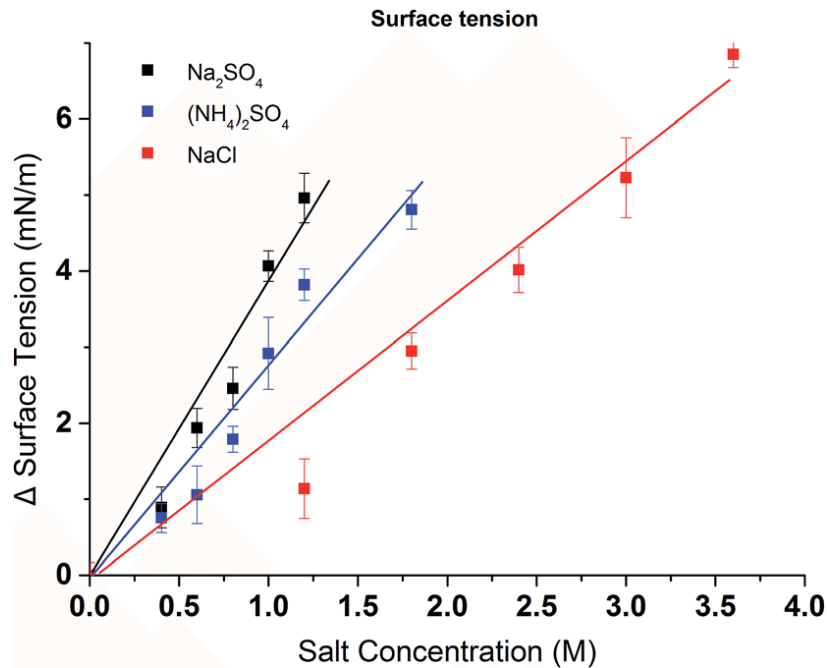
Využití alkoholů při úpravě povrchového napětí má za následek pokles povrchového napětí. Změna povrchového napětí je založena na tom, že alkoholy mají polární skupinu *OH*, která se pomocí vodíkových můstků váže na vodu. Vodíkový můstek vzniká, pokud je u jedné molekuly vodík vázán k silně elektronegativnímu atomu (dusík, fluor nebo kyslík) a u druhé molekuly je atom s volným elektronovým párem (dusík, fluor nebo kyslík). [76,77]

Na obrázku 10 (A) je pro představu znázorněn vliv koncentrace alkoholu ve vodě na povrchovém napětí. Současně je na obrázku 10 (B) znázorněn vliv koncentrace alkoholu na kontaktní úhel. Snížením povrchového napětí kapaliny dochází i ke snížení kontaktního úhlu. [73]



Obrázek 10. Vliv alkoholů na hodnotu (A) povrchového napětí vody a na (B) kontaktní úhel. [73]

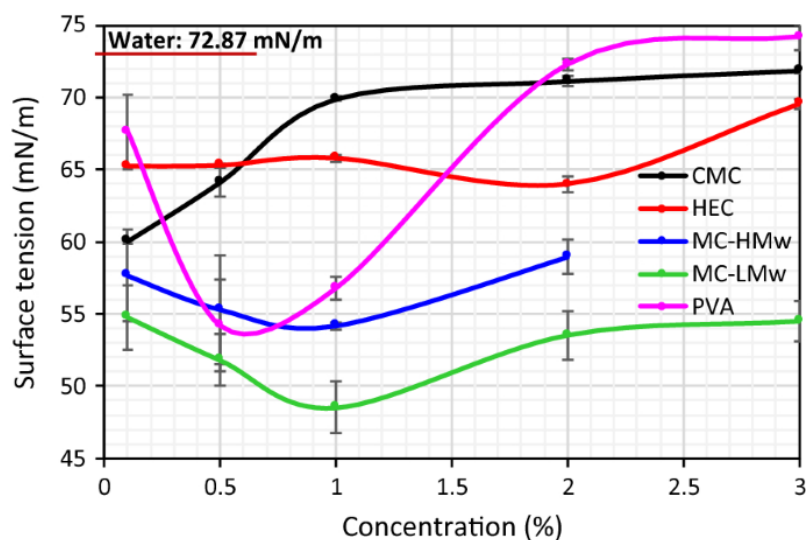
Vliv na povrchové napětí mají také soli, které ale na rozdíl od alkoholů způsobují jeho zvýšení. [74] Na obrázku 11 je znázorněno povrchové napětí vody v závislosti na koncentraci solí.



Obrázek 11. Vliv solí na povrchové napětí vody. [74]

Ke zvýšení povrchového napětí lze využít např. chlorid sodný. Zvýšení povrchového napětí pomocí chloridu sodného lze vysvětlit tím, že voda je složena z molekul, u kterých se uplatňují vodíkové můstky a po přidání chloridu sodného NaCl dochází k jeho disociaci na Na^+ a Cl^- ionty. Tyto ionty jsou silněji přitahovány k molekulám vody prostřednictvím interakce iontového dipólu, iont Na^+ je přitahován kyslíkem vody a Cl^- iont je přitahován vodíkem vody. Se zvyšováním přitažlivých sil mezi hydratovanými skupinami dochází ke zvýšení povrchového napětí. [78,79]

Zvláštním případem při úpravě povrchového napětí jsou polysacharidy. Pokud se zaměříme na deriváty celulózy, konkrétně na karboxymethylcelulózu (CMC), hydroxyethylcelulózu (HEC) a methylcelulózu (MC), tak v závislosti na koncentraci uvedených polysacharidů ve vodném prostředí dochází ke změně povrchového napětí. V případě methylcelulózy dochází do určité koncentrace ke snížení povrchového napětí, po jejím překonání pak dochází ke zvýšení povrchového napětí. V případě využití karboxymethylcelulózy dochází ke zvyšování povrchového napětí. Hydroxyethylcelulóza vede k postupnému zvyšování hodnoty povrchového napětí. [75] Uvedené výsledky jsou zobrazeny na obrázku 12.

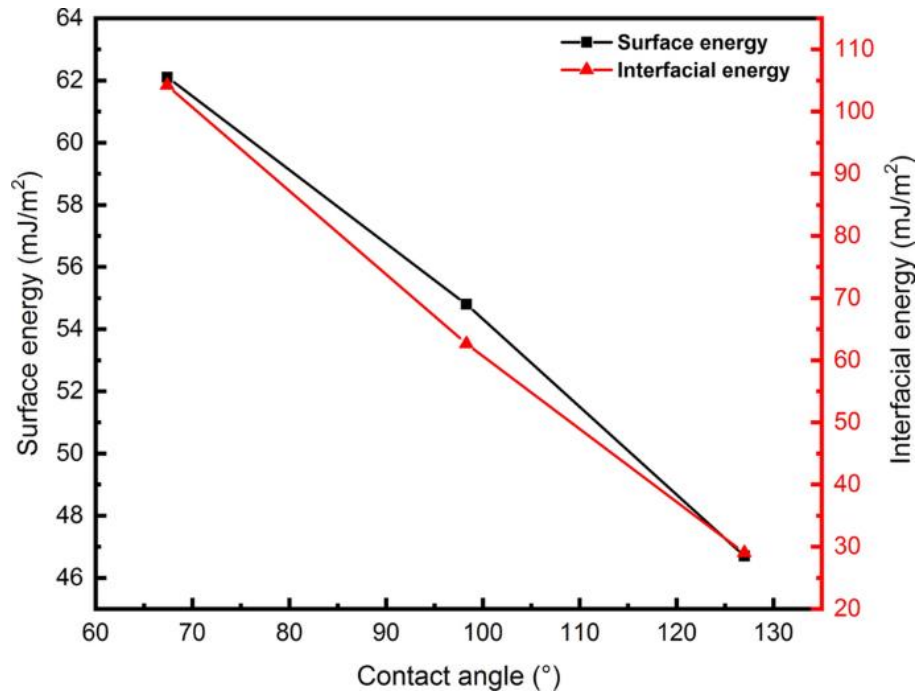


Obrázek 12. Závislost povrchového napětí na koncentraci polysacharidů. [75]

Výše uvedenými způsoby lze upravovat povrchové napětí kapalin. Pro zajištění vyšší smáčivosti můžeme využít např. malé množství karboxymethylcelulózy, která je zároveň vhodná i pro tkáňové inženýrství. [80,81]

2.6 Povrchová energie

Druhým faktorem, který ovlivňuje proces smáčení je povrchová energie pevné látky. Jedná se o podobný případ jako u povrchového napětí. Povrchová energie je fyzikální jev způsobený intermolekulárními interakcemi na rozhraní. Číselně je rovna povrchovému napětí, udává se však v mJ/m^2 . [82] V případě povrchové energie ovšem vyšší hodnota vede ke smáčivému povrchu a nižší hodnota naopak k nesmáčivému povrchu. [83] Na obrázku 13 je pro znázornění uvedena závislost kontaktního úhlu na povrchové energii pro grafenové vrstvy.



Obrázek 13. Závislost kontaktního úhlu na povrchové energii pro grafenové vrstvy. [83]

K měření povrchové energie lze využít několik metod. Nejjednodušší metoda je výpočet povrchové energie pomocí kontaktního úhlu. Metoda spočívá ve využití kapaliny se známým povrchovým napětím. Z hodnot kontaktního úhlu a povrchového napětí kapaliny je následně vypočítána povrchová energie. Výpočet povrchové energie skrz kontaktní úhel a povrchové napětí kapaliny může být proveden pomocí několika metod.

První metodou je Kwok-Neumannova metoda. Kwok a Neumann definovali pro výpočet povrchové energie model (4). [84]

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}(1 - 0,0001057(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2) \quad (4)$$

Druhou metodou je Li-Neumannova metoda. Li a Neumann definovali pro výpočet povrchové energie model (5). [85]

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}e^{-0,0001247(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (5)$$

Při kombinaci Kwok-Neumannova modelu (4) s Youngovou rovnicí (1) a Li-Neumannova modelu (5) s Youngovou rovnicí (1), dostaneme vztahy pro výpočet kontaktního úhlu pomocí Kwok-Neumann (6) a Li-Neumannovým modelem (7).

$$\cos\alpha = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} (1 - 0,0001057(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2) \quad (6)$$

$$\cos\alpha = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-0,0001247(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (7)$$

Pro výpočet povrchové energie byly odvozeny i další modely, například od Foxe a Zismana, Owense a Wendta, Janczuka a Bialopiotrowicze, a dalších. Výhodou modelů Kwok-Neumann a Li-Neumann ovšem je, že k výpočtu povrchové energie potřebují jen jednu kapalinu. Ostatní zmíněné modely k výpočtu povrchové energie využívají dvě nebo více kapalin. [86] Z tohoto důvodu byly pro následné experimenty zvoleny modely Kwok-Neumann a Li-Neumann.

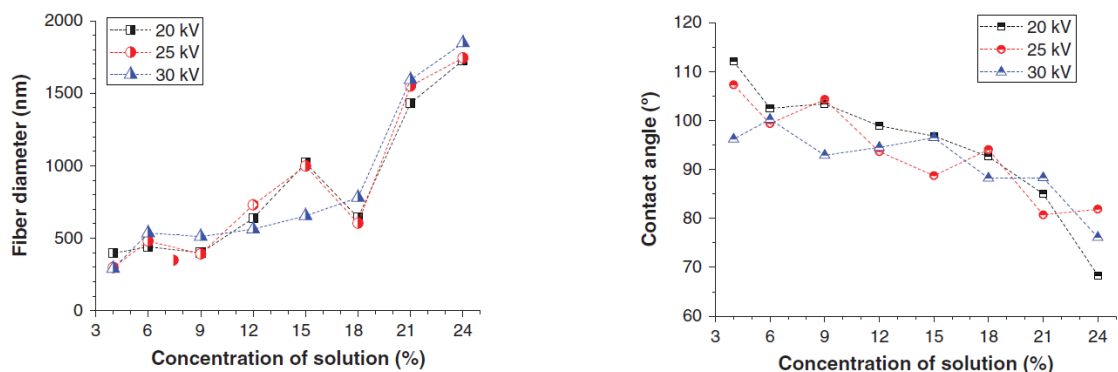
Materiály s malou povrchovou energií jsou tedy nesmáčivé kapalinami, nabízí se možnost je modifikovat pomocí plazmatické úpravy. Plazma je vysokoenergetický stav hmoty, ve kterém je plyn částečně ionizován na nabitě částice, elektrony a neutrální molekuly. K plazmatické úpravě se nejčastěji využívá kyslík, dusík, nebo třeba argon. [87]

2.7 Vláknenné vrstvy z polykaprolaktonu

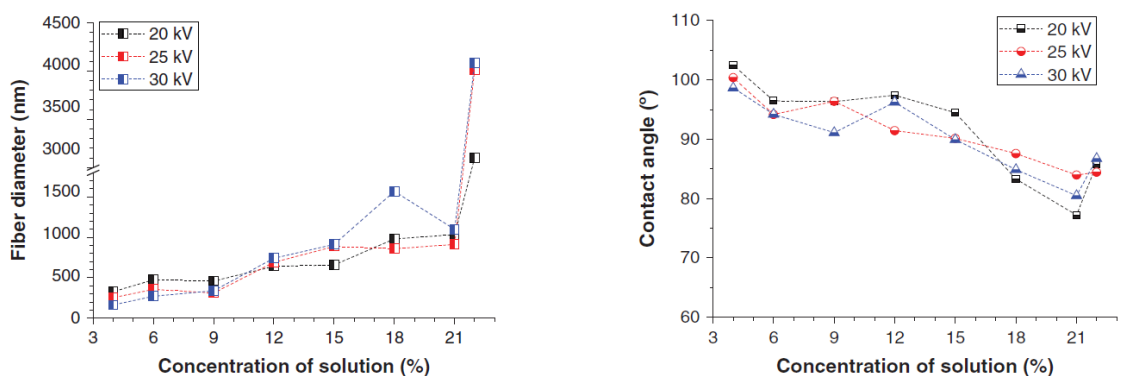
Polykaprolakton jakožto hojně využívaný materiál pro tkáňové inženýrství, je v současné době zvlákněn a zkoumán v řadě studií. Jestliže se zaměříme na elektrické zvláknování polykaprolaktonu, tak je zvlákněn jak stejnosměrným, tak i střídavým zvláknováním. V případě stejnosměrného zvláknování existují studie, které využívají jednak jehlové, ale i bezjehlové zvláknování.

V případě stejnosměrného jehlového zvláknování existuje několik studií, které se věnovaly zvláknování polykaprolaktonu. Kang u nanovláknenných vrstev z polykaprolaktonu dospěl při měření pomocí destilované vody k hodnotě kontaktního úhlu 126° . Pro výrobu nanovláknenných vrstev použil polykaprolakton o molekulové hmotnosti M_n 80,000 a rozpouštědlový systém dichlormetan a dimetylformamid v poměru 3:2 a zvláknoval polymerní roztok o koncentraci 8hm%. [88] Yew také zvláknoval polykaprolakton o molekulové hmotnosti M_n 80,000. Jako rozpouštědlový systém však použil chloroform a dimetylformamid v poměru 9:1. Zvláknován byl roztok o koncentraci 10hm%. Při měření kontaktního úhlu pomocí destilované vody dosáhl hodnoty 112° . [89] Stejně tak i další studie uvádějí kontaktní úhel na nanovláknenných vrstev z polykaprolaktonu v nesmáčivých oblastech. [90–93] Vláknenné vrstvy ze stejnosměrného jehlového zvláknování můžeme tedy označit jako hydrofobní.

Tiyek se ve své studii zaměřil na změnu materiálových a procesních parametrů stejnosměrného jehlového zvláknování. Ve studii byly použity dva rozpouštědlové systémy a zvyšující se koncentrace ke každému rozpouštědlovému systému. Zároveň pro každý zvláknovaný roztok byly použity tři hodnoty vysokého napětí. Stejně jako v předchozích případech, i v této studii byla k měření kontaktního úhlu zvolena destilovaná voda. [94] Na obrázku 14 a obrázku 15 jsou zachyceny závislosti průměrů vláken a kontaktních úhlů na zvláknované koncentraci polymerního roztoku.



Obrázek 14. Závislost průměrů vláken a kontaktních úhlu na koncentraci pro rozpouštědlový systém chloroform/etanol. [94]



Obrázek 15. Závislost průměrů vláken a kontaktních úhlu na koncentraci pro rozpouštědlový systém chloroform/dimethylformamid. [94]

Z výsledků od Tiyeka vyplynulo, že s rostoucí koncentrací polymerního roztoku rostou i průměry vláken. Stejně tak jsou průměry vláken ovlivněny i použitým vysokým napětím. Ze získaných hodnot je ale patrné, že průměry vláken budou mít zanedbatelný vliv na kontaktní úhel. Vliv na kontaktní úhel, ale má použitá koncentrace a vysoké napětí. Rostoucí koncentrace zvláknovaného polymerního roztoku vede k posunutí vlákněné vrstvy do hydrofilní oblasti.

Zvláknováním polykaprolaktonu pomocí stejnosměrného bezjehlového zvláknování se zabývá několik studií, jen pár z nich se však zabývá smáčením výsledných vrstev. Manakhov a Permyakova shodně zvláknovali polykaprolakton o molekulové hmotnosti M_n 80,000 a koncentraci polymerního roztoku 9hm%. V obou případech byl použit rozpouštědlový systém složený z kyseliny octové a kyseliny mravenčí v poměru 2:1.

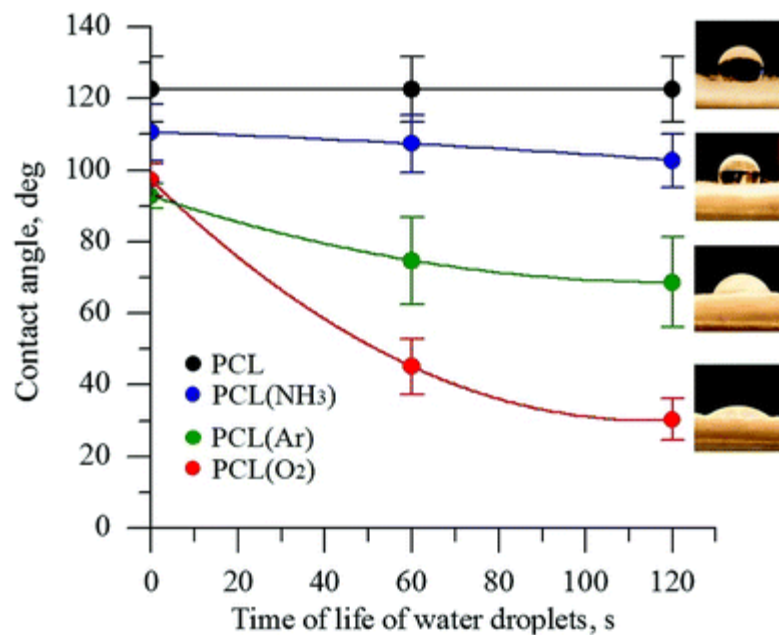
Mahakhov a Permyakova ve svých studiích zvlákňovali pomocí zařízení Nanospider™ NSLAB 500 s nabíjenou elektrodou a uzemněným kolektorem. Vzdálenost kolektoru od elektrody byla v obou případech 100 mm. V prvním případě byl kontaktní úhel 120°, ve druhém případě byl kontaktní úhel 104°, k měření byla v obou případech využita voda. [95,96]

V další studii byl zvlákňován polykaprolakton o molekulové hmotnosti M_w 43,000 v rozpouštědlovém systému chloroform, kyselina octová a etanol v poměru 8:1:1 o koncentraci 16hm%. Zvlákňování proběhlo pomocí zařízení Nanospider™ 1WS500U s nabíjenou elektrodou i kolektorem. Vzdálenost kolektoru od elektrody bylo v tomto případě 174 mm. Zvlákňování v této studii ale proběhlo na předem vyrobené nanovlákněné vrstvy z polyvinylalkoholu o dvou stupních hydrolyzy. Nanovlákněná vrstva polykaprolaktonu na vrstvě nanovláken z polyvinylalkoholu o hydrolyze 88% vykazovala kontaktní úhel 95°. V případě zvlákňování na polyvinylalkohol o hydrolyze 98-98,8% byl kontaktní úhel destilované vody 102°. [19]

Polykaprolakton byl také zvlákňován pomocí střídavého napětí. Sivan ve své studii zvlákňoval 10hm% roztoky polykaprolaktonu o molekulové hmotnosti M_n 80,000. Ve studii použil tři rozpouštědlové systémy. Prvním rozpouštědlovým systémem byla kyselina octová, druhý rozpouštědlový systém byl složen z kyseliny octové a kyseliny mravenčí v poměru 1:1 a třetí rozpouštědlový systém byl složen z kyseliny octové, kyseliny mravenčí a acetonu v poměru 1:1:1. Vlákněné vrstvy z prvního rozpouštědlového systému měli průměr vláken 248 ± 95 nm a kontaktní úhel 135°. Druhý rozpouštědlový systém vedl k výrobě vlákněných vrstev s průměrem vláken 605 ± 347 nm a kontaktním úhlem 132°. Pomocí třetího rozpouštědlového systému byly vyrobeny vlákněné vrstvy s průměrem vláken 354 ± 118 nm a kontaktním úhlem 130°. Měření kontaktního úhlu proběhlo pomocí vody. [97] Z výsledků je patrné, že všechny vyrobené vlákněné vrstvy jsou hydrofobní. Kontaktní úhel není ovlivněn průměry vláken, ale rozpouštědlovým systémem.

Z publikovaných výsledků se naskýtá hypotéza, že kontaktní úhel u vlákněných vrstev z polykaprolaktonu není ovlivněn průměry vláken, ale materiálovými parametry a samotným procesem zvlákňování.

Pro zajištění smáčení vlákných vrstev z polykaprolaktonu je využívána dodatečná modifikace pomocí plazmatické úpravy. Ivanová se ve své studii věnovala studiu smáčení vlákných vrstev po plazmatických úpravách. Ke studii využila vrstvy polykaprolaktonu připravené pomocí stejnosměrného jehlového zvlákňování. Pro přípravu vrstev využila polykaprolakton o molekulové hmotnosti M_n 80,000, který byl rozpuštěn v chloroformu o koncentraci 9%. Vlákněné vrstvy byly upraveny pomocí kyslíku, amoniaku a argonu. [98] Výsledné smáčení pomocí destilované vody je zobrazeno na obrázku 16.



Obrázek 16. Smáčení vlákných vrstev po plazmatických úpravách. [98]

3 Experimentální část práce

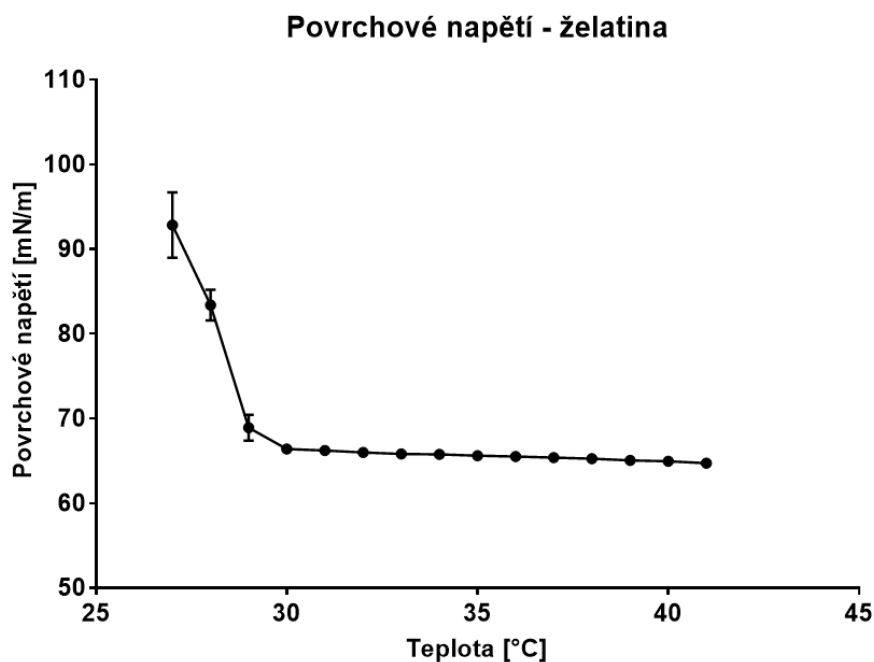
Jak bylo zmíněno v teoretické části práce, tkáňové inženýrství má za cíl obnovit nebo nahradit poškozené tkáně a orgány. K tomu ve velké míře využívá scaffoldy, které mohou být buď z vlákenného systému, z hydrogelů, nebo z jejich kombinace. Experimentální část disertační práce je zaměřena na kombinaci hydrogelů a vlákných vrstev. Cílem experimentální části je vytvoření kompozitního scaffoldu pro tkáňové inženýrství a možnost predikovat kontaktní úhel, který bude svírán hydrogely na vlákných vrstvách. Z toho důvodu se experimentální část práce nejdříve věnuje přípravě a charakterizaci hydrogelů určených ke smáčení vlákných vrstev. Dále se experimentální část práce věnuje výrobě a charakterizaci vlákných vrstev, přičemž dochází k porovnání vlákných vrstev z již zavedené technologie stejnosměrného zvlákňování s vláknými vrstvami ze střídavého zvlákňování. Vlivem zjištění významných rozdílů ve smáčení mezi jednotlivými vrstvami je následně zjišťován a objasňován tento rozdíl. V poslední řadě se experimentální část věnuje úpravě materiálových a procesních podmínek pro získání smáčivého objemného nanovlákného materiálu.

3.1 Příprava a charakterizace hydrogelů

Pro přípravu hydrogelů byly zvoleny materiály popsané v kapitole 2.2.2. Zvolena byla želatina z vepřové kůže (G2500, Sigma-Aldrich), agar (A7921, Sigma-Aldrich), agaróza (A9539, Sigma-Aldrich) a kyselina hyaluronová (HYSHPO20, Sigma-Aldrich). Materiály byly zvoleny s ohledem na jejich dostupnost a jednoduchost přípravy.

3.1.1 Hydrogel ze želatiny

Želatinový hydrogel byl připraven rozpouštěním želatiny v destilované vodě, a to o koncentraci 10hm%. Pro rozpuštění želatiny bylo nutné její zahřátí na 55 °C. U připraveného želatinového hydrogelu bylo měřeno jeho povrchového napětí, a sice v závislosti na teplotě hydrogelu. Povrchové napětí bylo měřeno metodou měření tlaku bublinky (PocketDyne, Krüss). Hodnoty povrchového napětí jsou uvedeny v grafu na obrázku 17.

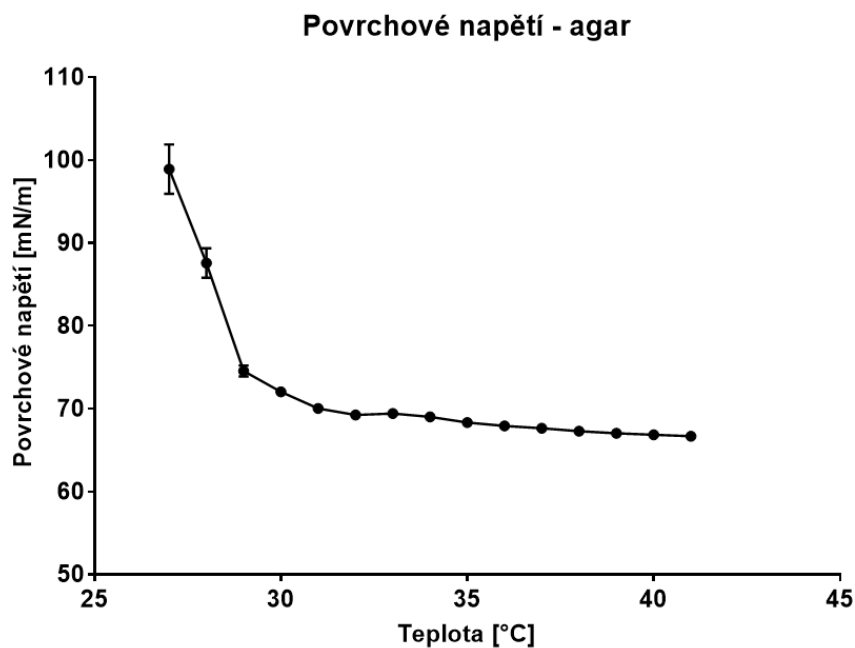


Obrázek 17. Povrchové napětí hydrogelu z vepřové želatiny v závislosti na teplotě.

Z naměřených hodnot je patrné, že povrchové napětí se mění v závislosti na teplotě. Měření proběhlo při snižování teploty od 40 °C do 26 °C, při které proběhla gelace hydrogelu. Povrchové napětí se při snižování teploty mírně zvyšuje, a to do 30 °C, poté nastává gelace želatinového hydrogelů, a tím i zvyšování povrchového napětí.

3.1.2 Hydrogel z agaru

Druhým materiálem pro přípravu hydrogelu byl agar. Hydrogel z agaru byl připravený o koncentraci 0,35hm% v destilované vodě, přičemž pro jeho rozpuštění bylo nutné projítí varem. Stejně jako u želatinového hydrogelu, i zde proběhlo měření povrchového napětí v závislosti na teplotě. Naměřené hodnoty povrchového napětí jsou uvedeny v grafu na obrázku 18.

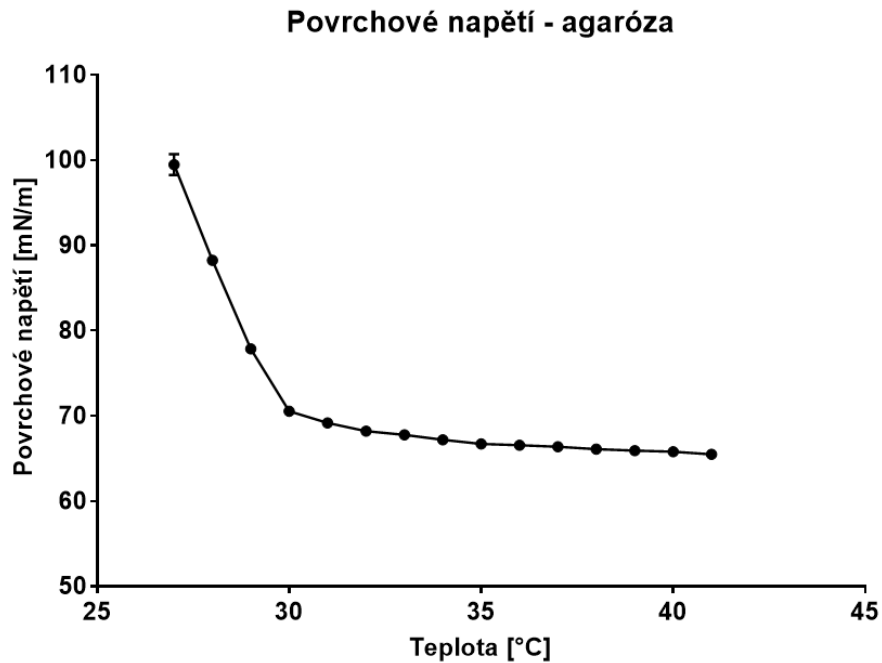


Obrázek 18. Povrchové napětí hydrogelu z agaru v závislosti na teplotě.

Z hodnot povrchového napětí je patrný stejný trend jako v případě želatinového hydrogelu, tedy že vlivem snižování teploty dochází k mírnému zvyšování povrchového napětí a při gelaci agarového hydrogelu dochází k náhlému vzrůstu povrchového napětí.

3.1.3 Hydrogel z agarózy

Dalším materiálem pro přípravu hydrogelu byla agaróza. Hydrogel z agarózy byl připraven shodně jako hydrogel z agaru, tedy o koncentraci 0,35hm% v destilované vodě, a zároveň bylo opět nutné jeho projití varem. Hodnoty povrchového napětí v závislosti na teplotě jsou uvedeny v grafu na obrázku 19.



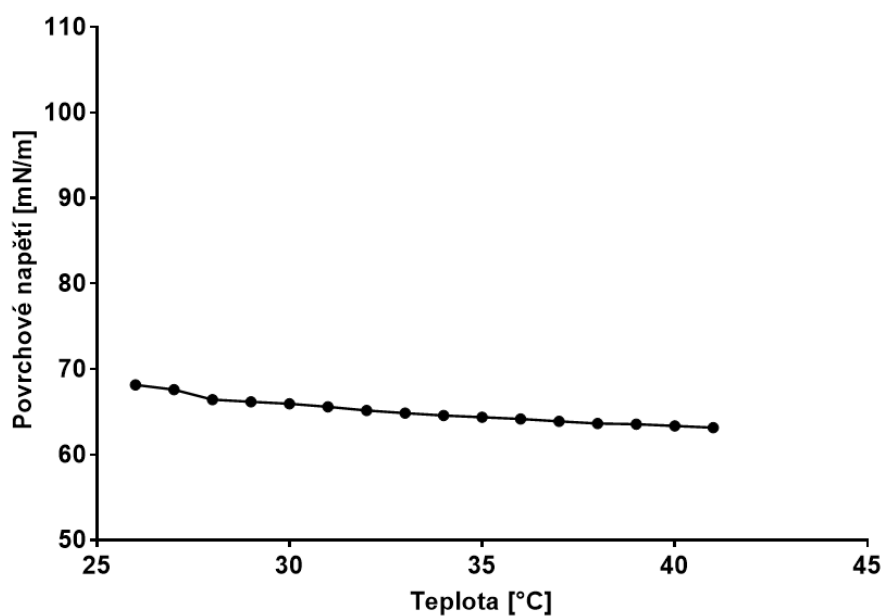
Obrázek 19. Povrchové napětí hydrogelu z agarózy v závislosti na teplotě.

Stejně jako v předchozích případech, i zde došlo během snižování teploty k mírnému růstu povrchového napětí a při dosažení teploty gelace došlo k náhlému růstu povrchového napětí.

3.1.4 Hydrogel z kyseliny hyaluronové

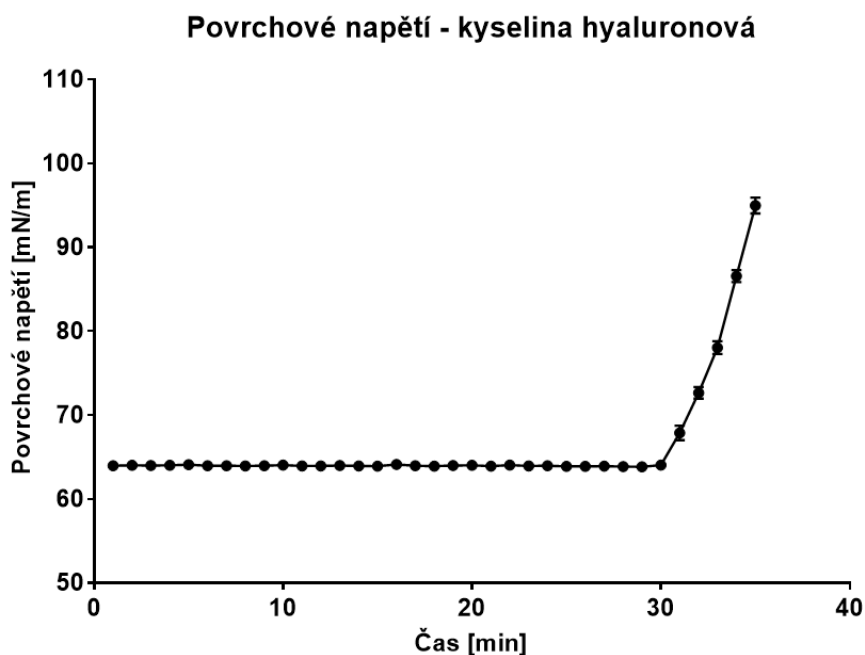
Poslední testovaný hydrogel byl z kyseliny hyaluronové, jednalo se o komerčně dostupný hydrogel Esi Bio. Pro tvorbu hydrogelu bylo nutné rozpuštění kyseliny hyaluronové a želatiny v deionizované vodě a jejich následné smíchání. Měření povrchového napětí bylo nejdříve provedeno při změně teploty, jehož hodnoty jsou uvedeny v grafu na obrázku 20.

Povrchové napětí - kyselina hyaluronová



Obrázek 20. Povrchové napětí hydrogelu z kyseliny hyaluronové v závislosti na teplotě.

Z výsledných hodnot vyplývá, že během snižování teploty dochází k mírnému růstu povrchového napětí. U hydrogelu z kyseliny hyaluronové však ke gelaci nedochází vlivem snížení teploty, ale vlivem síťovacího prostředku. Další měření tedy proběhlo s přidáním síťujícím prostředkem, během kterého byl sledován vliv povrchového napětí v závislosti na čase. Hodnoty povrchového napětí v závislosti na čase jsou uvedeny v grafu na obrázku 21.

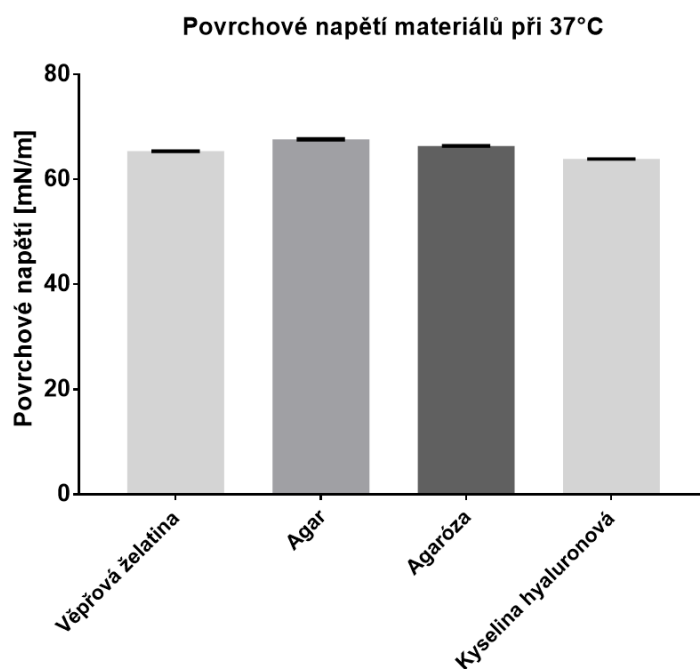


Obrázek 21. Povrchové napětí hydrogelu z kyseliny hyaluronové v závislosti na čase.

Z naměřených hodnot je zřejmé, že povrchové napětí je konstantní po dobu 30 minut, pak ale nastává gelace, a tím dochází i ke zvýšení povrchového napětí připraveného hydrogelu.

Měření povrchového napětí u připravených hydrogelů bylo provedeno pro pozdější výpočet teoretického kontaktního úhlu na vlákněných vrstvách. Pro výpočet teoretického kontaktního úhlu bylo zvoleno povrchové napětí, které bylo naměřeno při 37 °C, a to z toho důvodu, že v tkáňovém inženýrství při práci s buňkami je nutné udržet tuto teplotu pro zajištění jejich životaschopnosti.

Porovnání naměřených hodnot povrchového napětí při 37 °C pro jednotlivé hydrogely jsou uvedeny v grafu na obrázku 22. Ze získaných hodnot je zřejmé, že všechny materiály mají podobné povrchové napětí. Naměřené hodnoty povrchového napětí se pohybují od 63,88 do 67,64 mN/m.



Obrázek 22. Povrchové napětí jednotlivých materiálů při 37 °C.

3.2 Výroba a charakterizace vláknenných vrstev

Příprava polymerních roztoků

Pro přípravu vláknenných vrstev byly využity polymerní roztoky z polykaprolaktonu o dvou molekulových hmotnostech: Mn 45.000 (704105, Sigma-Aldrich) a Mn 80.000 (440744, Sigma-Aldrich). Pro výrobu vláknenných vrstev byly zvoleny tři rozpouštědlové systémy, konkrétně: chloroform (17130-11000, Penta) a etanol (71250-11000, Penta) v poměru 8:2; dále pak chloroform, etanol a kyselina octová (20000-11000, Penta) v poměru 8:1:1. A poslední rozpouštědlový systém byl složen z kyseliny octové, kyseliny mravenčí (19930-11000, Penta) a acetonu (10060-11000, Penta) v poměru 1:1:1. V rámci testování byly připraveny vždy tři koncentrace od každé molekulové hmotnosti a rozpouštědlového systému. Celkem tedy bylo připraveno osmnáct roztoků. Souhrn připravených roztoků a jejich označení, které je používáno dále v práci, je uvedeno v tabulce 1.

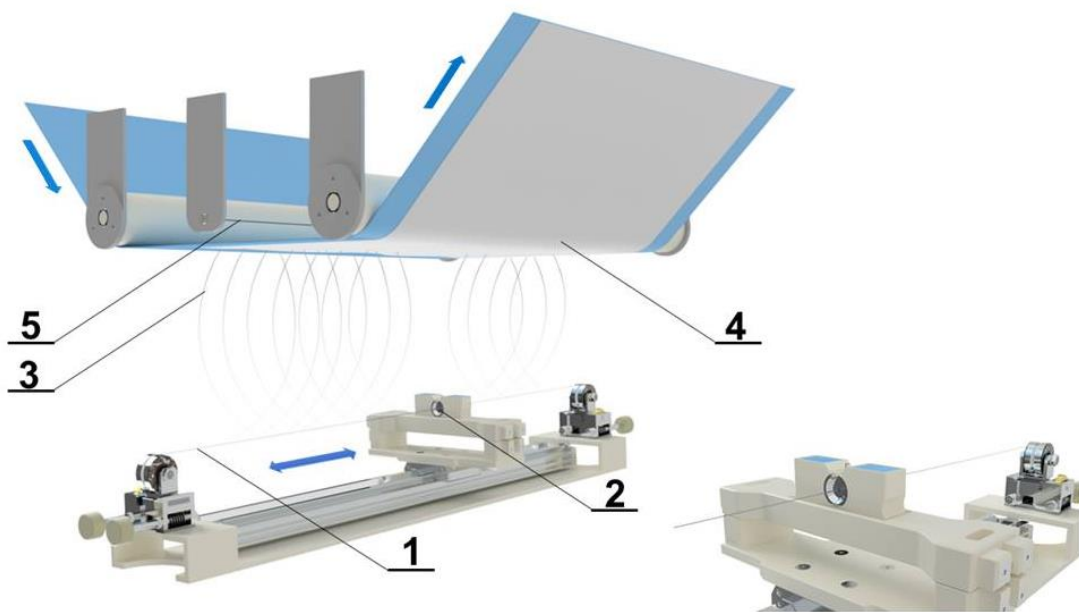
Tabulka 1. Souhrn připravených roztoků.

<i>Molekulová hmotnost</i>	<i>Koncentrace</i>	<i>Rozpouštědlový systém</i>	<i>Označení</i>
<i>Mn 80,000</i>	8 hm%	Chloroform, etanol	8% 8:2
		Chloroform, etanol, kyselina octová	8% 8:1:1
		Kyselina octová, kyselina mravenčí, aceton	8% 1:1:1
	10 hm%	Chloroform, etanol	10% 8:2
		Chloroform, etanol, kyselina octová	10% 8:1:1
		Kyselina octová, kyselina mravenčí, aceton	10% 1:1:1
	12 hm%	Chloroform, etanol	12% 8:2
		Chloroform, etanol, kyselina octová	12% 8:1:1
		Kyselina octová, kyselina mravenčí, aceton	12% 1:1:1
<i>Mn 45,000</i>	14 hm%	Chloroform, etanol	14% 8:2
		Chloroform, etanol, kyselina octová	14% 8:1:1
		Kyselina octová, kyselina mravenčí, aceton	14% 1:1:1
	16 hm%	Chloroform, etanol	16% 8:2
		Chloroform, etanol, kyselina octová	16% 8:1:1
		Kyselina octová, kyselina mravenčí, aceton	16% 1:1:1
	18 hm%	Chloroform, etanol	18% 8:2
		Chloroform, etanol, kyselina octová	18% 8:1:1
		Kyselina octová, kyselina mravenčí, aceton	18% 1:1:1

3.2.1 Stejnoseměrné zvlákňování

Výroba vláknenných vrstev

Připravené polymerní roztoky byly nejdříve zvlákňeny pomocí stejnosměrného zvlákňování na zařízení Nanospider™ NS 1WS500U se strunovou elektrodou, jak je znázorněno na obrázku 23. Zvlákňování probíhalo při napětí elektrody 50 kV a napětí kolektoru -10 kV. Vzdálenost kolektoru od elektrody byla 170 mm. Zvlákňování probíhalo při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 45%. Jako podkladový materiál pro vznikající vláknennou vrstvu byla zvolena polypropylenová spunbond textilie.



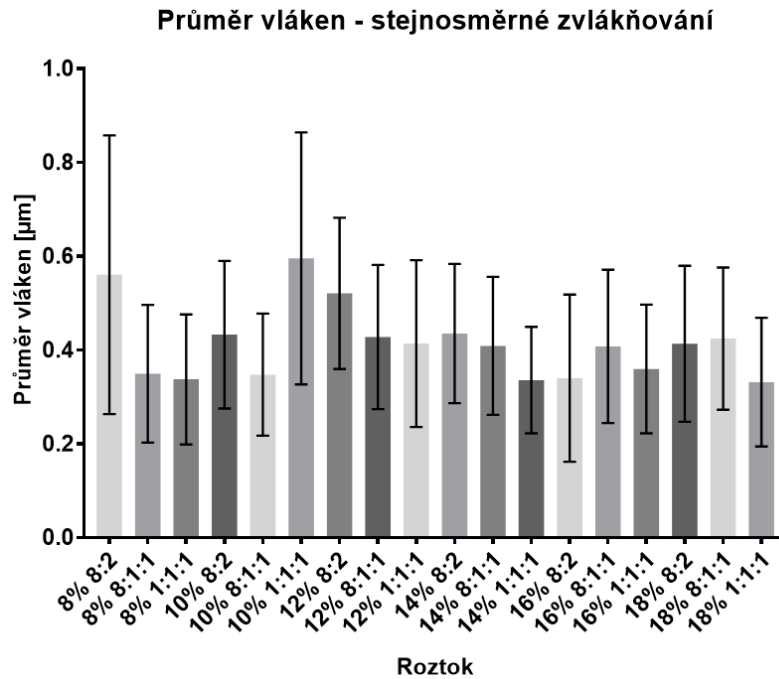
Obrázek 23. Schéma zařízení Nanospider se strunovou elektrodou.

- 1) Strunová elektroda; 2) cartridge s polymerním roztokem; 3) vznikající vlákna;
- 4) vláknenná vrstva; 5) strunová protielektróda.

Analýza vláknenných vrstev

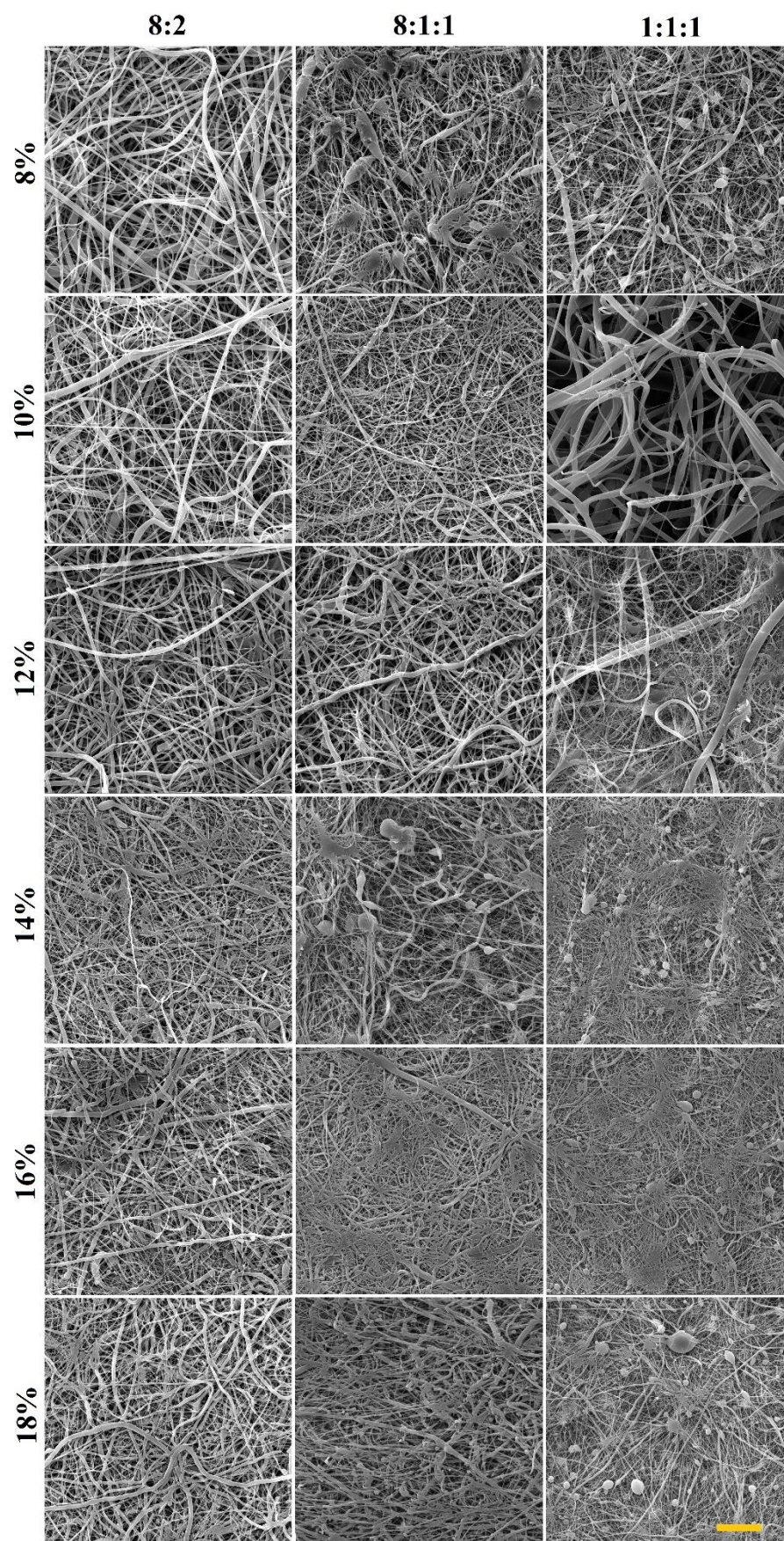
U vyrobených vláknenných vrstev proběhlo měření průměrů vláken. Vyrobené materiály byly pozlacené pomocí zařízení Quorum Q150R ES vrstvou 10 nm zlata. Následně byly pozlacené materiály snímány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM, Tescan Vega3) při urychleném napětí 20 kV. Vyhodnocení snímků proběhlo pomocí softwaru ImageJ (NIH, Bethesda).

Získané průměry vláken jsou uvedeny v grafu na obrázku 24. Z výsledků je zjevné, že průměry vláken jsou ovlivněny molekulovou hmotností, rozpouštědlovým systémem, a rovněž koncentrací polymerního roztoku.



Obrázek 24. Graf průměrů vláken vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování.

Na obrázku 25 jsou zobrazeny SEM snímky jednotlivých vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování. Ze snímků lze pozorovat, že byly vyrobeny jak čistě vlákenné vrstvy, tak také vrstvy s obsahem defektů.



Obrázek 25. SEM snímky vlákněných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování.

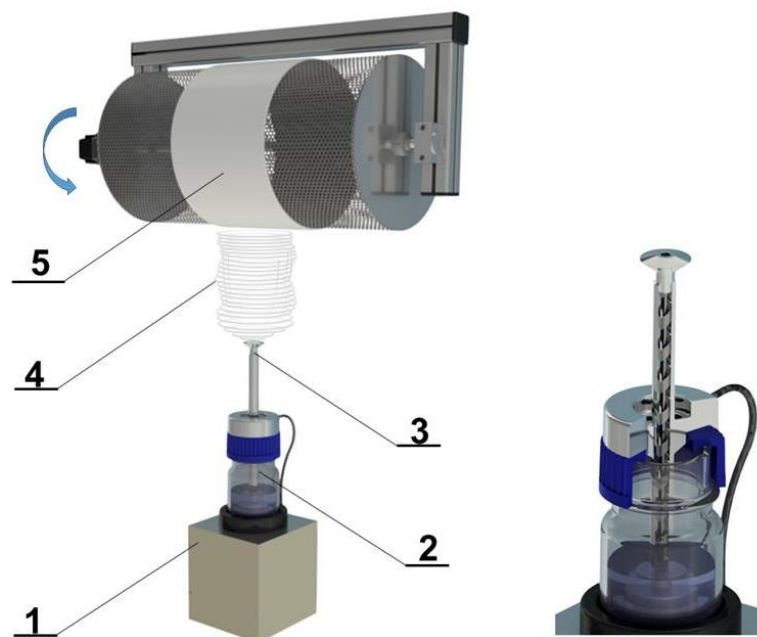
Měřítka 20 μ m.

3.2.2 Střídavé zvlákňování

Výroba vlákných vrstev

Nevýhodou vrstev ze stejnosměrného zvlákňování je však jejich výsledná tloušťka, která omezuje jejich použití u větších, třeba kostních defektů. Z toho důvodu bylo přistoupeno k výrobě vlákných vrstev pomocí střídavého zvlákňování, díky kterému je možné připravit objemné vlákné vrstvy.

Připravené polymerní roztoky byly zvlákňovány na zařízení vzniklém z mezifakultní spolupráce fakulty strojní a fakulty textilní. Schéma zařízení je zachyceno na obrázku 26. Zvlákňování probíhalo při efektivním napětí 37 kV a frekvenci 50 Hz, vzdálenost kolektoru od elektrody byla shodná se stejnosměrným zvlákňováním, tedy 170 mm. Zvlákňování i v tomto případě proběhlo na podkladovou polypropylenovou spunbond textilií.



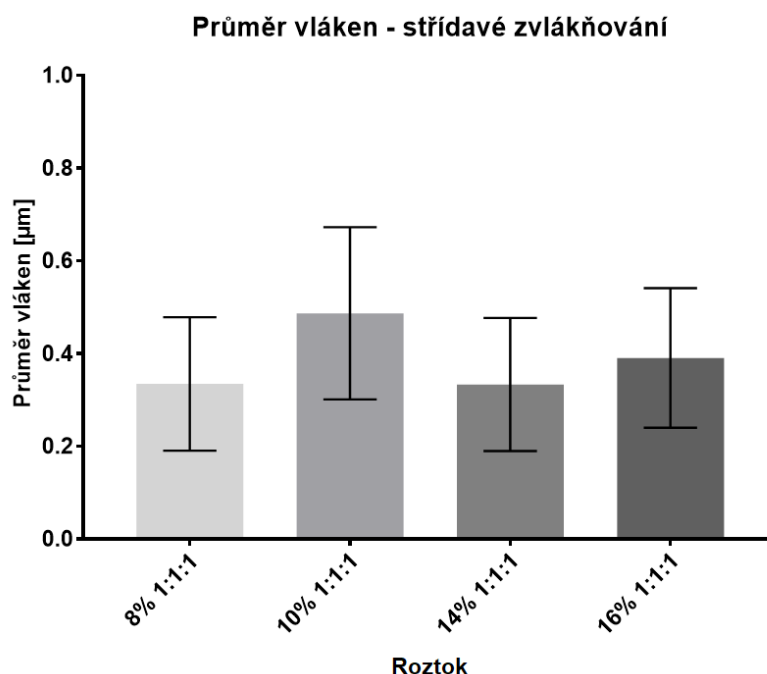
Obrázek 26. Schéma zařízení pro střídavé zvlákňování s přeplavovací elektrodou.

- 1) Magnetická pumpa; 2) zásobník roztoku; 3) přeplavovací elektroda;
- 4) vlákná vlečka; 5) vlákná vrstva.

Střídavým zvlákňováním však byly připraveny vlákenné vrstvy pouze z roztoků obsahující kyselinu octovou, kyselinu mravenčí a aceton v poměru 1:1:1, a jen z roztoků o koncentracích 8%, 10%, 14% a 16%. Z ostatních polymerních roztoků nebylo možné připravit plošnou textilií.

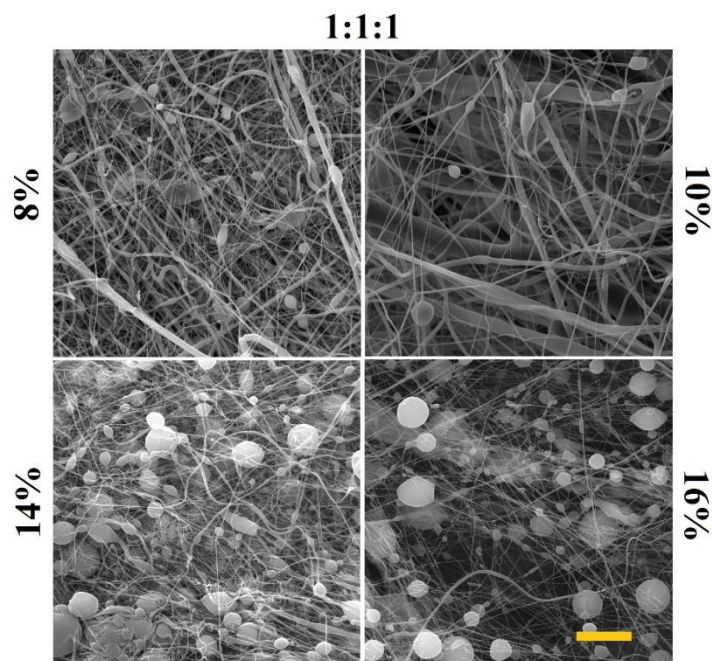
Analýza vlákenných vrstev

Na obrázku 27 je graf znázorňující průměry vláken ze střídavého zvlákňování. Stejně jako v případě stejnosměrného zvlákňování, i v tomto případě jsou průměry vláken ovlivněny použitou koncentrací pro jednotlivé molekulové hmotnosti. S rostoucí koncentrací pro jednotlivé molekulové hmotnosti dochází i ke zvýšení průměrů vláken.



Obrázek 27. Graf průměrů vláken vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování.

Na obrázku 28 jsou zobrazeny SEM snímky vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování. Ze snímků lze pozorovat, že vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování obsahují více defektů, než tomu tak je u stejnosměrného zvlákňování.



Obrázek 28. SEM snímky vlákných vrstev ze střídavého zvlákňování.

Měřítko 20 μm .

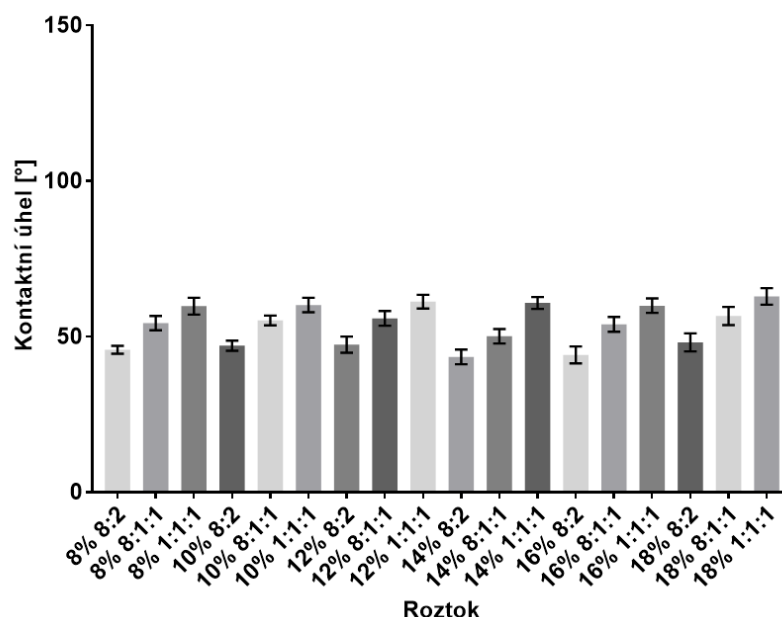
3.3 Výpočet povrchové energie

Povrchová energie byla zjišťována metodou měření kontaktního úhlu. Kontaktní úhel byl měřen pomocí zařízení See System E (Advex Instruments). Kapalinou pro měření kontaktního úhlu byl glycerol, který má povrchové napětí 64mN/m.

3.3.1 Povrchová energie vrstev ze stejnosměrného zvlákňování

Výsledky z měření kontaktního úhlu na vrstvách ze stejnosměrného zvlákňování jsou zaneseny v grafu na obrázku 29. Z naměřených hodnot lze sledovat, že kontaktní úhel není ovlivněn molekulovou hmotností, koncentrací a ani rozdílným průměrem vláken či defekty. Kontaktní úhel vlákných vrstev je ale ovlivňován rozpouštědlovým systémem. Přídavek kyselin v rozpouštědlovém systému vede k vyššímu kontaktnímu úhlu. Vlákněné vrstvy v rozpouštědlovém systému bez přidaných kyselin mají kontaktní úhel $45,9^\circ \pm 1,7^\circ$, při použití kyseliny octové v rozpouštědlovém systému dosáhneme vyššího kontaktního úhlu, a to $54,1^\circ \pm 2,5^\circ$. Při použití rozpouštědlového systému s kyselinou octovou, kyselinou mravenčí a acetonem dosáhneme kontaktního úhlu $60,9^\circ \pm 1,3^\circ$.

Kontaktní úhel - stejnosměrné zvlákňování



Obrázek 29. Kontaktní úhly vlákněných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování.

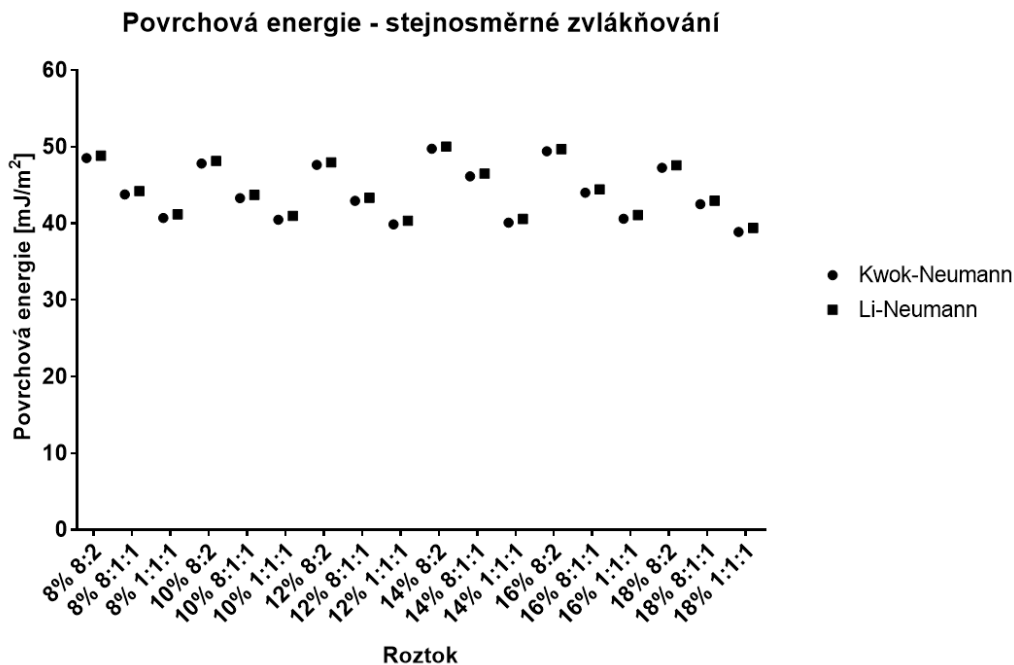
Ze získaných hodnot kontaktních úhlů a povrchového napětí použité kapaliny byla softwarem See System E vypočítána povrchová energie vlákněných vrstev. Použitými modely pro výpočet volné povrchové energie byly Kwok-Neumann (4), a Li-Neumann (5).

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}(1 - 0,0001057(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2) \quad (4)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}e^{-0,0001247(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (5)$$

Výsledné hodnoty povrchové energie z použitých modelů pro vlákněné vrstvy ze stejnosměrné zvlákňování jsou uvedeny v grafu na obrázku 30. Z hodnot je patrné, že povrchová energie vlákněných vrstev se mění v závislosti na použitém rozpouštědlovém systému. Rozpouštědlový systém využívající chloroform a etanol vede k vlákněným vrstvám s povrchovou energií 48,41 mJ/m² podle Kwok-Neumannova modelu a 48,71 mJ/m² podle Li-Neumannova modelu. Rozpouštědlový systém složený z chloroformu, etanolu a kyseliny octové vede k povrchové energii 43,79 mJ/m² dle Kwok-Neumannova modelu a k 44,2 mJ/m² podle Li-Neumannova modelu.

Poslední použitý rozpouštědlový systém složený z kyseliny octové, kyseliny mravenčí a acetonu má za následek snížení povrchové energie na 40,11 mJ/m² podle Kwok-Neumannova modelu a na 40,59 mJ/m² podle Li-Neumannova modelu.

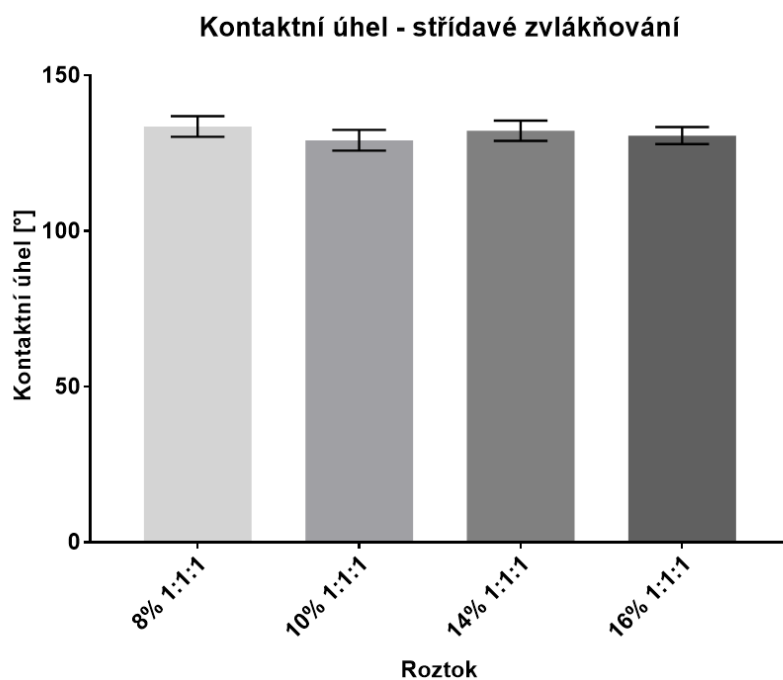


Obrázek 30. Získané hodnoty povrchové energie pro vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování pomocí Kwok-Neumannova a Li-Neumannova modelu.

3.3.2 Povrchová energie vrstev ze střídavého zvlákňování

Povrchová energie byla vypočítána i v případě vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování. Výpočet povrchové energie byl opět proveden pomocí metody měření kontaktního úhlu.

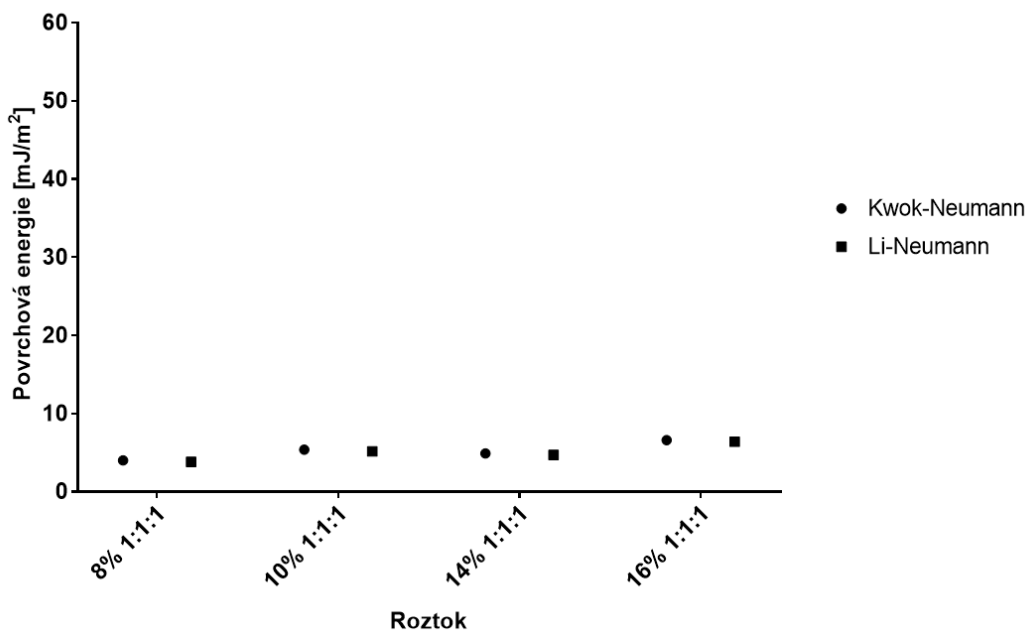
U vrstev ze střídavého zvlákňování byl předpokládán stejný trend, jako v případě vrstev u stejnosměrného zvlákňování, tedy, že vlivem změny průměrů vláken nedojde k výrazné změně kontaktního úhlu. Získané hodnoty jsou uvedeny v grafu na obrázku 31. Je zřejmé, že změnou průměrů vláken nedochází k výrazné změně ve smáčení. Kontaktní úhel u vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování byl stanoven na $131^\circ \pm 2,2^\circ$.



Obrázek 31. Kontaktní úhly vlákných vrstev ze střídavého zvlákňování.

Z hodnot kontaktních úhlů byla opět vypočítána povrchová energie jednotlivých vrstev pomocí obou použitých modelů. Výsledné hodnoty povrchové energie jsou uvedeny v grafu na obrázku 32. Vlákné vrstvy ze střídavého zvlákňování mají v porovnání s vláknými vrstvami ze stejnosměrného zvlákňování malou povrchovou energii. V tomto případě mají podle Kwok-Neumannova modelu povrchovou energii $5,22 \text{ mJ/m}^2$ a podle Li-Neumannova modelu $5,01 \text{ mJ/m}^2$.

Povrchová energie - střídavé zvlákňování

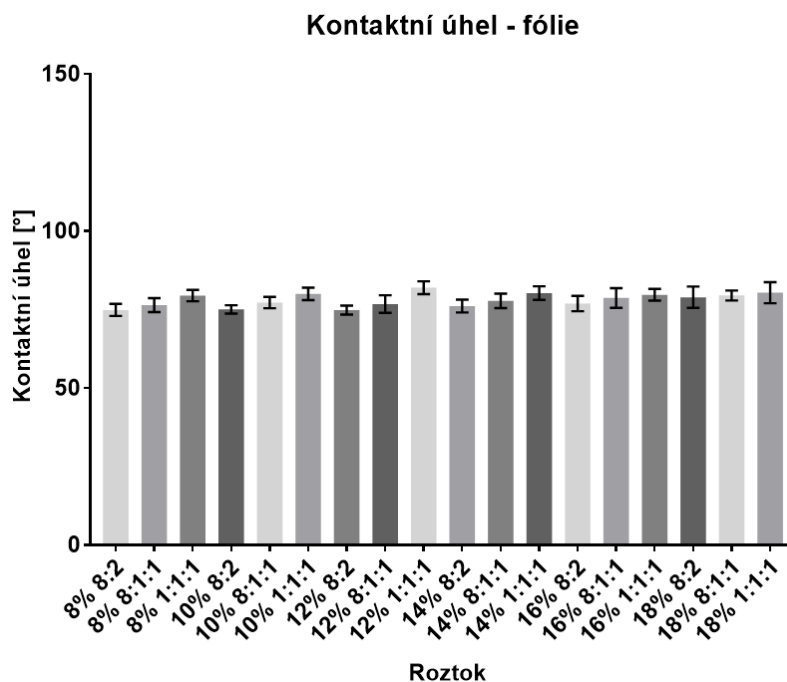


Obrázek 32. Získané hodnoty povrchové energie pro vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování pomocí Kwok-Neumannova a Li-Neumannova modelu.

Ze získaných hodnot povrchových energií pro vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování a ze střídavého zvlákňování lze pozorovat, že vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování mají vysokou povrchovou energii a vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování mají malou povrchovou energii. To značí, že vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování jsou smáčivé pro jednotlivé kapaliny a vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování jsou nesmáčivé.

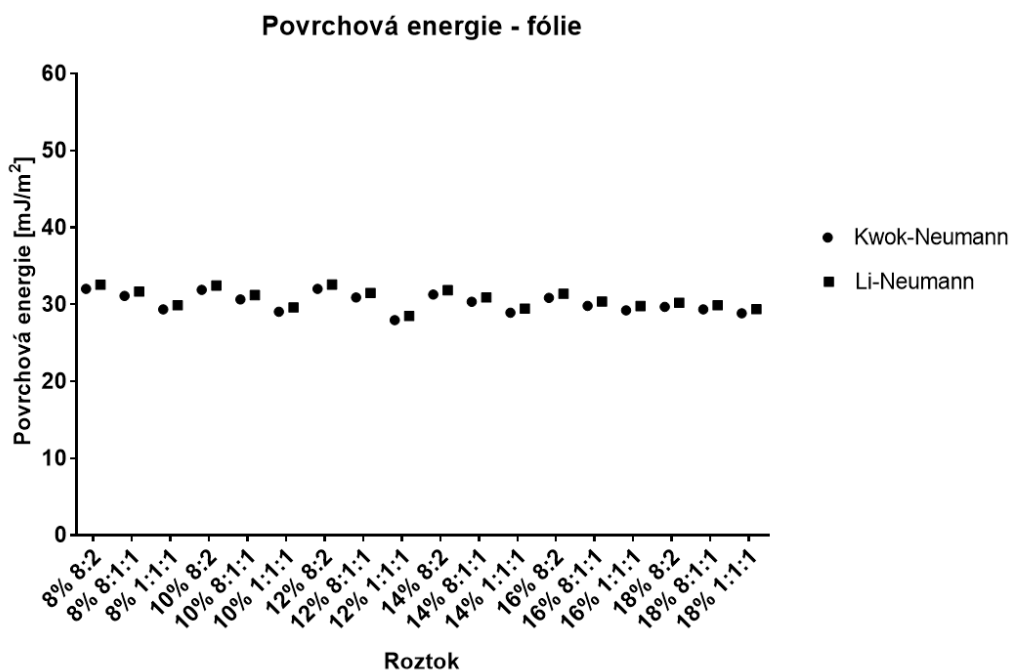
3.3.3 Povrchová energie fólií

Pro zjištění povrchové energie, která by nebyla ovlivněna strukturou vlákenné vrstvy byly z připravených roztoků odlity fólie. Jak je z grafu na obrázku 33 žřetelné, kontaktní úhel se na fóliích nemění vlivem rozdílné molekulové hmotnosti ani vlivem koncentrace. K nepatrné změně kontaktního úhlu ovšem dochází vlivem rozpouštědlového systému. Rozpouštědlový systém chloroform s etanolem vede ke kontaktnímu úhlu 76,1°. Využití rozpouštědlového systému z chloroformu, etanolu a kyseliny octové vede ke kontaktnímu úhlu 77,7°. Poslední rozpouštědlový systém kyselina octová, kyselina mravenčí a aceton vede u fólií ke kontaktnímu úhlu 80,3°.



Obrázek 33. Kontaktní úhly připravených fólií.

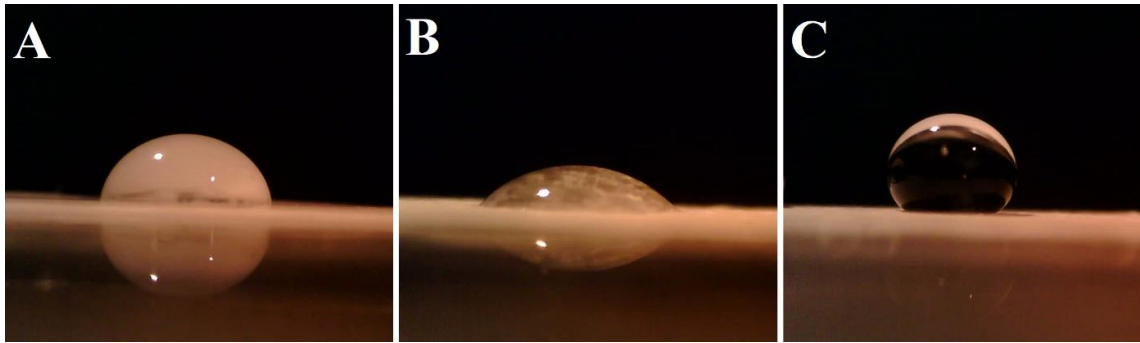
Z hodnot kontaktních úhlů byla i v tomto případě vypočítána povrchová energie jednotlivých fólií. Hodnoty povrchové energie pro jednotlivé fólie jsou uvedeny v grafu na obrázku 34. Fólie připravené v chloroformu a etanolu mají povrchovou energii podle Kwok-Neumannova modelu $31,29 \text{ mJ/m}^2$ a podle Li-Neumannova modelu $31,84 \text{ mJ/m}^2$. Fólie z chloroformu, etanolu a kyseliny octové mají povrchovou energii dle Kwok-Neumannova modelu $30,36 \text{ mJ/m}^2$ a dle Li-Neumannova modelu $30,92 \text{ mJ/m}^2$. Poslední použitý rozpouštědlový systém, tedy ten z kyseliny octové, kyseliny mravenčí a acetonu, vede pomocí Kwok-Neumannova modelu k povrchové energii $28,89 \text{ mJ/m}^2$ a dle Li-Neumannova modelu k povrchové energii $29,43 \text{ mJ/m}^2$.



Obrázek 34. Získané hodnoty povrchové energie pro fólie pomocí Kwok-Neumannova a Li-Neumannova modelu.

Během měření povrchové energie bylo zjištěno, že fólie mají vyšší povrchovou energii než vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování, ale zároveň mají menší povrchovou energii než vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování. Fólie tedy můžeme označit za mírně hydrofilní, vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování za hydrofilní a vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování za hydrofobní.

U fólií i vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování byla prokázána změna povrchové energie vlivem rozpouštědlového systému. U vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování byla prokázána změna povrchové energie vlivem rozdílné technologie výroby. Rozdíl ve smáčivosti fólií, vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování a vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování je zobrazen na obrázku 35.



Obrázek 35. Rozdíl ve smáčení na: A) fólii, B) vlákenné vrstvě ze stejnosměrného zvlákňování, C) vlákenné vrstvě ze střídavého zvlákňování.

3.4 Výpočet teoretického kontaktního úhlu

Teoretický kontaktní úhel, který budou hydrogely svírat na vlákenných vrstvách byl počítán z hodnot povrchových energií jednotlivých vlákenných vrstev a povrchového napětí připraveného hydrogelu.

Při kombinaci Kwok-Neumanova (4) a Li-Neumannova (5) vztahu s Youngovou rovnicí (1), získáme vztahy pro výpočet kontaktních úhlů, Kwok-Neumannovým (6) a Li-Neumannovým modelem (7).

$$\cos\alpha = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} (1 - 0,0001057(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2) \quad (6)$$

$$\cos\alpha = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-0,0001247(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (7)$$

Vzhledem k podobným hodnotám povrchové energie byl teoretický kontaktní úhel vypočítán u vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování pouze u jedné koncentrace, a to 8%, avšak pro všechny tři použité rozpouštědlové systémy. U vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování byl teoretický kontaktní úhel vypočten shodně jen pro koncentraci 8%. Vzhledem k podobným hodnotám povrchového napětí, které bylo naměřeno u připravených hydrogelů bylo pro výpočet teoretického kontaktního úhlu použito povrchové napětí želatinového hydrogelu.

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty teoretických kontaktních úhlů získaných pomocí Kwok-Neumannovy a Li-Neumannovy metody.

Tabulka 2. Vypočtené hodnoty teoretických kontaktních úhlů pomocí Kwok-Neumannovy a Li-Neumannovy metody.

<i>Technologie</i>	<i>Vrstva</i>	<i>Teoretický kontaktní úhel [°]</i>	
		<i>Kwok-Neumann</i>	<i>Li-Neumann</i>
<i>Stejnoseměrné zvlákňování</i>	8% 8:2	48,2	48,2
	8% 8:1:1	56,6	56,6
	8% 1:1:1	61,9	61,9
<i>Střídavé zvlákňování</i>	8% 1:1:1	134,8	134,5

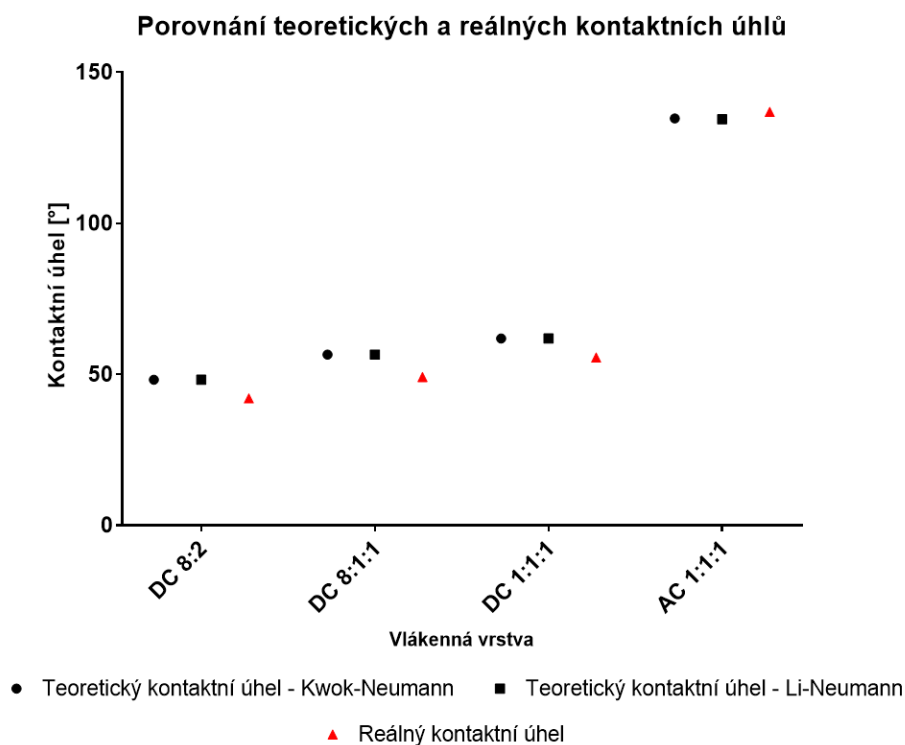
3.5 Smáčení vlákných vrstev hydrogelem

Pro porovnání teoretických kontaktních úhlů byl naměřen reálný kontaktní úhel pomocí připraveného želatinového hydrogelu. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů.

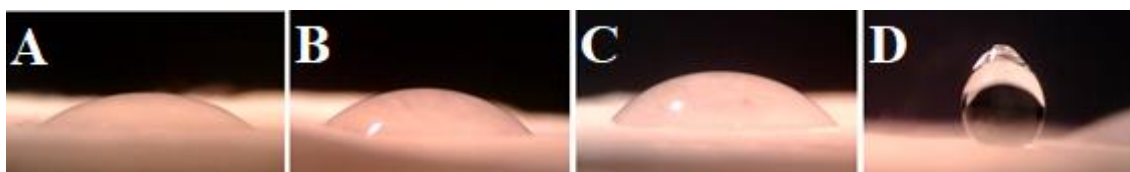
<i>Technologie</i>	<i>Vrstva</i>	<i>Naměřený kontaktní úhel [°]</i>
<i>Stejnoseměrné zvlákňování</i>	8% 8:2	42,1 ± 2,2
	8% 8:1:1	49,1 ± 2,1
	8% 1:1:1	55,6 ± 2,4
<i>Střídavé zvlákňování</i>	8% 1:1:1	136,9 ± 2,8

Pro lepší porovnání teoretických a reálně naměřených kontaktních úhlu jsou v grafu na obrázku 36 vyneseny jejich hodnoty.



Obrázek 36. Porovnání teoretických a reálných kontaktních úhlů.

Ze získaných hodnot je zřejmé, že teoretické kontaktní úhly se blíží reálně naměřeným. Oba použité modely jsou tedy vhodné pro predikci, zda daný materiál bude smáčen, a jaký kontaktní úhel bude svírat zvolená kapalina. Na obrázku 37 jsou poté zachyceny snímky ze smáčení vlákněných vrstev želatinovým hydrogelem.



Obrázek 37. Smáčení vlákněných vrstev želatinovým hydrogelem. Vlákněné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování A) 8% 8:2, B) 8% 8:1:1, C) 8% 1:1:1. D) Vlákněná vrstva ze střídavého zvlákňování 8% 1:1:1.

3.6 Rozdíl ve smáčení

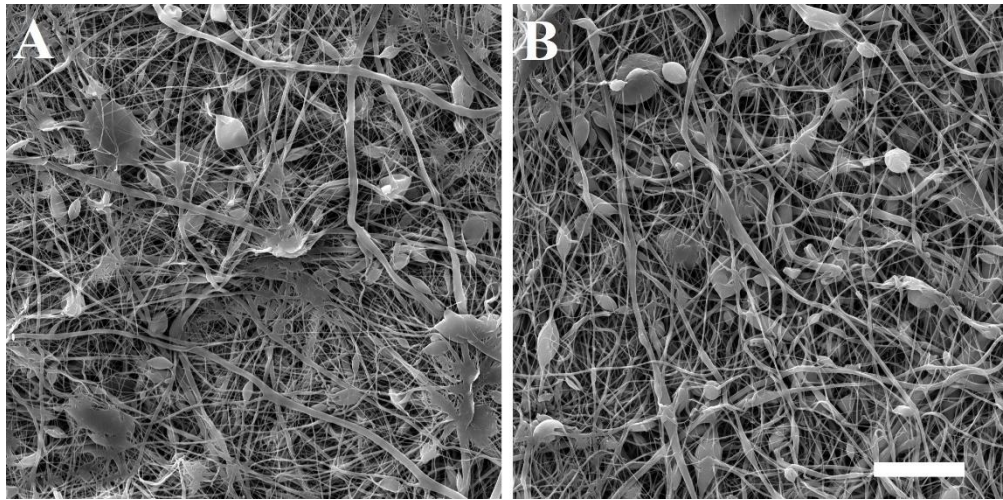
Ke zjištění rozdílů ve smáčení mezi vlákennými vrstvami ze stejnosměrného zvlákňování a ze střídavého zvlákňování byly pro tyto experimenty zvoleny vlákenné vrstvy připravené z roztoku PCL o koncentraci 8 hm% v rozpouštědlovém systému složeného z kyseliny octové, kyseliny mravenčí a acetonu v poměru 1:1:1.

Pro zjištění rozdílného procesu smáčení mezi jednotlivými vlákennými vrstvami bylo provedeno jejich lisování. Dále pak byly provedeny testy zjišťující materiálové složení a struktury vyrobených vlákenných vrstev.

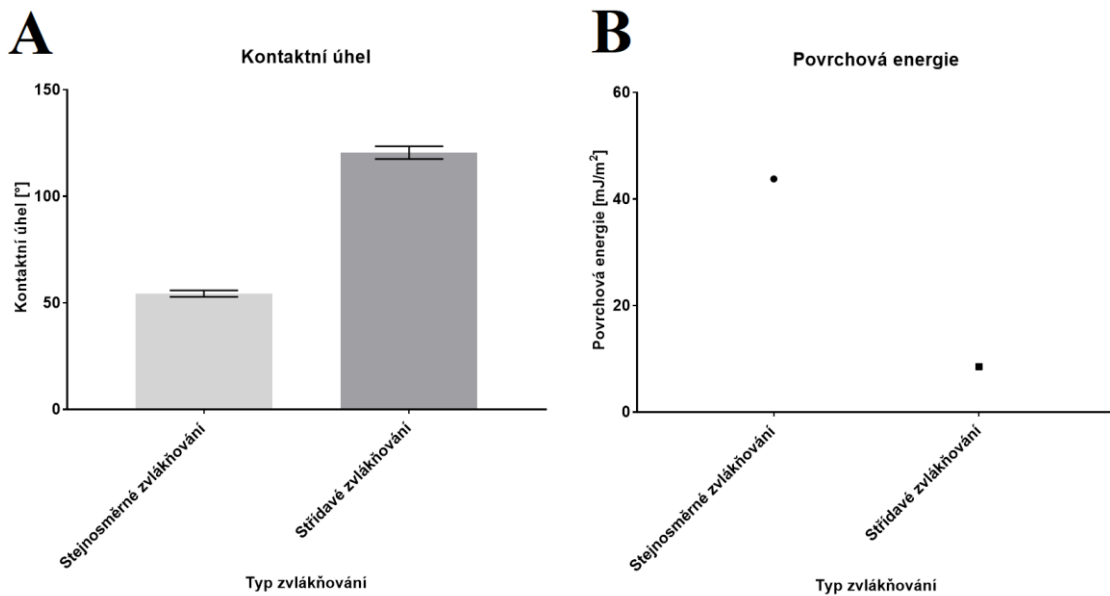
3.6.1 Lisování vlákenných vrstev

Kvůli vyloučení vlivu struktury vlákenných vrstev, která by ovlivnila smáčení, byly vlákenné vrstvy lisovány pomocí hydraulického lisu HVL 15.2 (Pracovní stroje Teplice, s.r.o.). Lisování nanovlákenných vrstev proběhlo nejdříve při pokojové teplotě a následně při teplotě 60 °C. Teplota 60 °C byla zvolena s ohledem na teplotu tání polykaprolaktonu, která se v literatuře udává právě oněch 60 °C. Zvýšená teplota byla zvolena pro docílení vzniku fólií z vlákenných vrstev. Lisování bylo v obou případech provedeno při 20kN.

Vlákenné vrstvy po lisování při pokojové teplotě jsou zobrazeny na obrázku 38. U lisovaných vlákenných vrstev byla opět měřena jejich povrchová energie pomocí měření kontaktního úhlu. Výsledné hodnoty pro lisování vlákenných vrstev při pokojové teplotě jsou uvedeny v grafu na obrázku 39.



Obrázek 38. Vlákenné vrstvy po lisování při pokojové teplotě. A) Stejnoseměrné zvlákňování. B) Střídavé zvlákňování. Měřítko 20 µm.

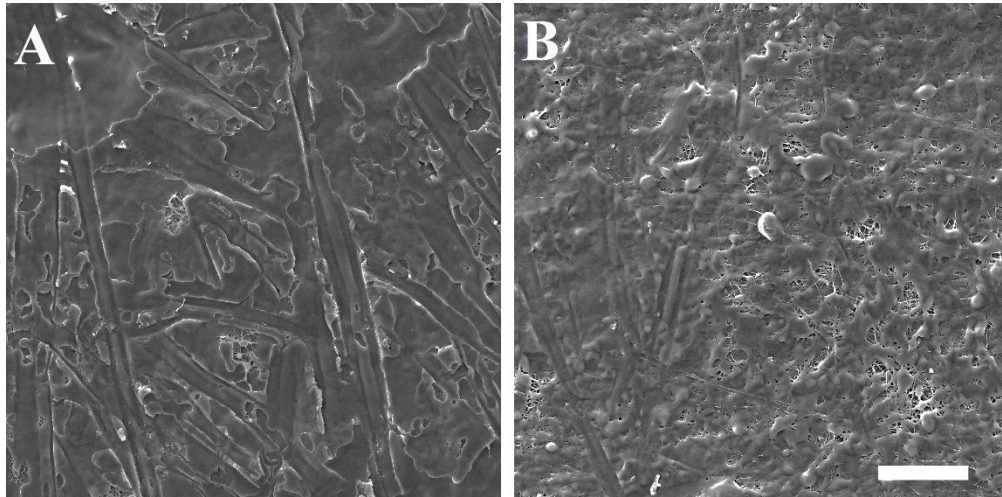


Obrázek 39. Kontaktní úhly a hodnoty povrchových energií lisovaných vlákenných vrstev při pokojové teplotě.

Z výsledků je zřejmé, že vlivem lisování dojde ke změně struktury vlákenných vrstev, a tím i ke změně kontaktního úhlu. Vlivem zmenšení drsnosti dojde ke změně kontaktního úhlu, a tím i ke změně povrchové energie. Kontaktní úhel je u lisovaných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování 54,3°, vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování mají kontaktní úhel 120,5°. Povrchová energie se změnila na 43,78 mJ/m² pro vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování a 8,52 mJ/m² pro vrstvy ze střídavého zvlákňování.

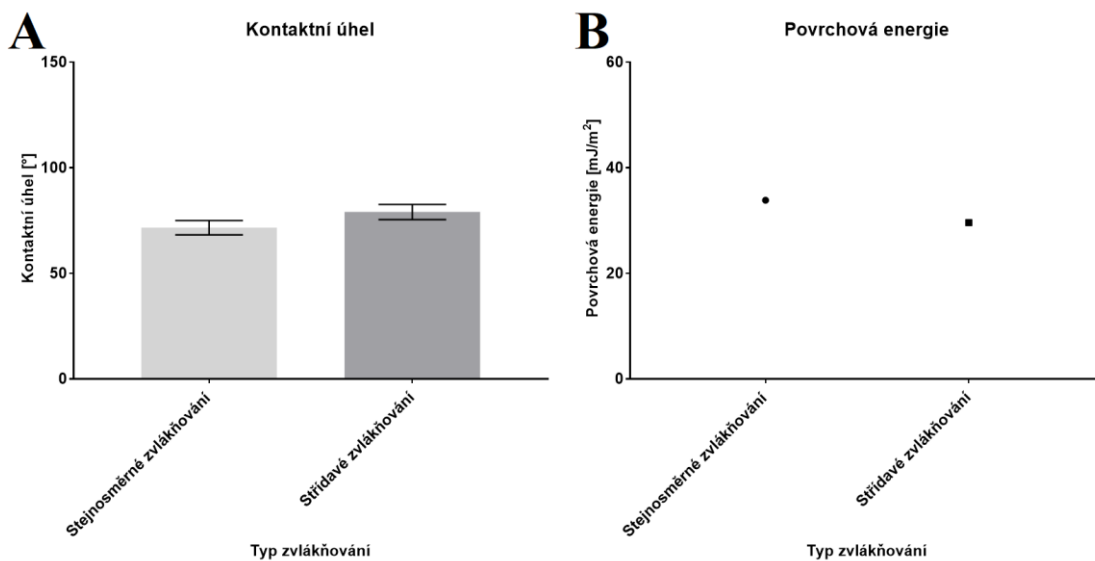
Struktura vlákenných vrstev tedy ovlivňuje smáčení jednotlivých vlákenných vrstev, z výsledků ale lze pozorovat, že samotná struktura vlákenných vrstev nebude způsobovat takové významné rozdíly ve smáčení.

Následně proběhlo měření kontaktních úhlů a povrchových energií pro vlákenné vrstvy, které byly lisovány při teplotě 60 °C a byly tak vytvořeny fólie, které jsou na obrázku 40.



Obrázek 40. Vlákenné vrstvy po lisování při teplotě 60 °C. A) Stejnoseměrné zvlákňování. B) Střídavé zvlákňování. Měřítka 100 μm .

Získané hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákenných vrstev lisovaných při teplotě 60 °C jsou uvedeny v grafu na obrázku 41. Kontaktní úhel se v obou případech výrazně změnil, vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování měly kontaktní úhel 71,7°, vrstvy ze střídavého zvlákňování měly 79,1°. Shodně se změnila i povrchová energie vrstev. Vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování mají povrchovou energii 33,84 mJ/m^2 , vrstvy ze střídavého zvlákňování pak mají povrchovou energii 29,60 mJ/m^2 .



Obrázek 41. Kontaktní úhly a hodnoty povrchových energií lisovaných vlákenných vrstev při teplotě 60 °C.

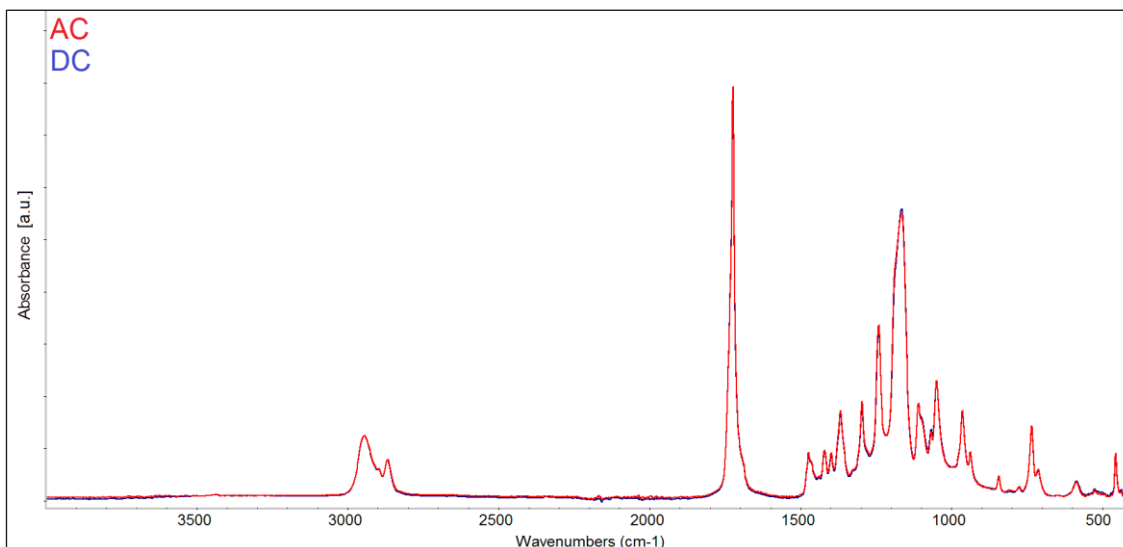
Výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií u vrstev po lisování při teplotě 60 °C ukazují, že došlo ke změně ve smáčení. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií se pohybují ve stejných hodnotách, jako tomu je u připravených fólií v kapitole 3.3.3. Zjištěný rozdíl ve smáčení proto bude způsoben rozdílným chemickým složením, či konformací makromolekul ve vlákenných vrstvách.

3.6.2 Infračervená spektroskopie

Pro zjištění rozdílné povrchové energie vlákenných vrstev, tedy i rozdílného smáčení mezi jednotlivými vrstvami, bylo provedeno měření metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací.

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je technika, která se využívá k získání absorpce infračerveného spektra pevných látek, kapalin a plynů. Výstupem z měření je spektrum závislosti absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. Technika FTIR se používá k detekci různých funkčních skupin. [98]

Měření FTIR proběhlo na zařízení Nicolet iZ10 (Thermo Fisher). Průnik paprsku do vzorku při měření byl 5-7 μm . Na obrázku 42 jsou zachycena spektra vlákenných vrstev ze stejnosměrného (DC) a ze střídavého (AC) zvláknování.



Obrázek 42. Spektra vlákných vrstev ze stejnosměrného a ze střídavého zvlákňování.

Z výsledků měření spektra je patrné, že jednotlivé vrstvy mají identické chemické složení. Charakteristické píky jednotlivých vazeb jsou u obou vrstev stejné. Během procesu zvlákňování tedy nedochází k modifikaci jedné z vyrobených vlákných vrstev, případně obě vrstvy jsou modifikovány stejně.

3.6.3 Charakteristika elementárních částic

Pro ověření výsledků z měření FTIR byla provedena charakteristika elementárních částic u vyrobených vlákných vrstev. Analýza byla provedena na zařízení Elementar vario EL Cube (Elementar). Během měření bylo zkoumáno zastoupení uhlíku a vodíku v jednotlivých vlákných vrstvách. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4. Hodnoty zastoupení uhlíku a vodíku ve vlákných vrstvách.

<i>Vlákná vrstva</i>	<i>% C</i>	<i>% H</i>
<i>Stejnoseměrné zvlákňování</i>	63,11	8,85
<i>Střídavé zvlákňování</i>	62,92	8,99

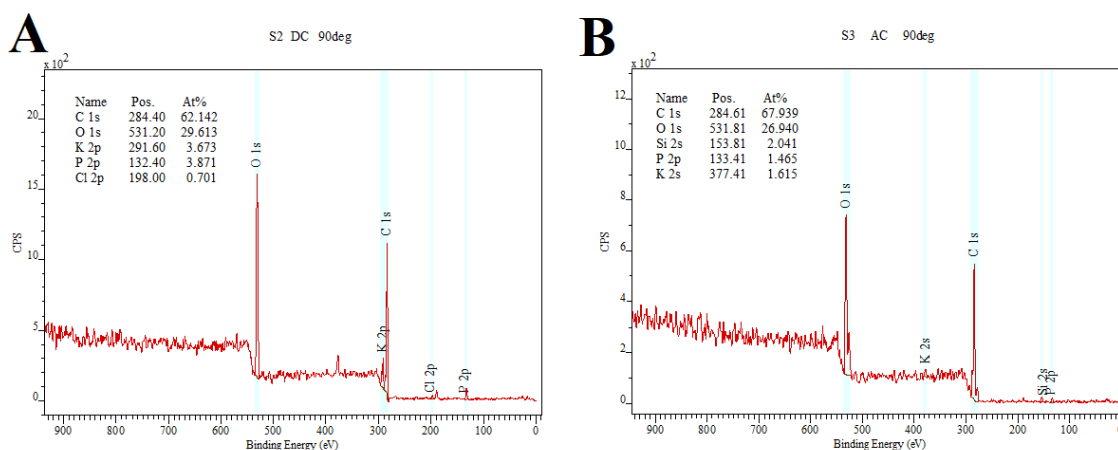
Z výsledných hodnot je zjevné, že zastoupení uhlíku a vodíku je u obou vlákných vrstev téměř identické. Během zvlákňování tedy nedochází k modifikaci vlákných vrstev.

Ze získaných výsledků z FTIR analýzy a charakteristiky elementárních částic se tedy naskýtá hypotéza, že během zvlákňování bude docházet k výrobě vlákných vrstev s rozdílnou konformací makromolekul.

3.6.4 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Z důvodu hypotézy, že vlákné vrstvy se budou lišit rozdílnou konformací makromolekul bylo přistoupeno k rentgenové fotoelektronové spektroskopii.

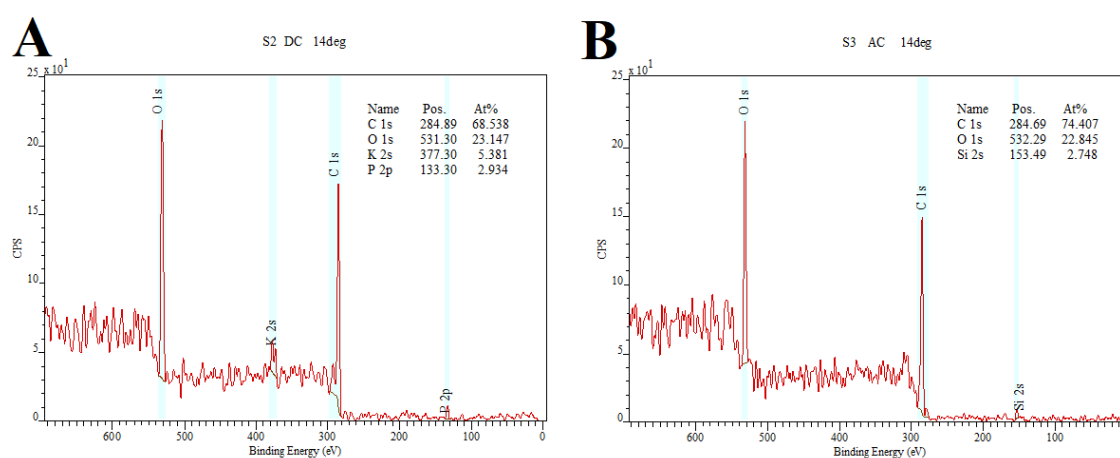
Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) je technika povrchové chemické analýzy. [100] Analýza XPS byla provedena v Centrálních laboratořích na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze na zařízení ESCAProbeP (Omicron Nanotechnology Ltd.). Měření proběhlo pod kolmým a pod ostrým úhlem. Na obrázku 43 jsou zachycena spektra z měření XPS pod kolmým úhlem.



Obrázek 43. Spektra z měření XPS při úhlu 90°. A) Stejnoseměrné zvlákňování.
B) Střídavé zvlákňování.

Při porovnání vlákných vrstev ze stejnosměrného (DC) a ze střídavého (AC) zvláknování je patrné, že vláknenné vrstvy se liší chemickým složením na svém povrchu, to lze vysvětlit rozdílnou konformací makromolekul. Vláknenná vrstva ze stejnosměrného zvláknování, tedy ta smáčivá, obsahuje na svém povrchu méně atomů uhlíku a více atomů kyslíku než vláknenná vrstva ze střídavého zvláknování. Obě vláknenné vrstvy se také liší pozicí atomů uhlíku a kyslíku.

Pro ověření výsledků z měření pod kolmým úhlem bylo provedeno měření pod ostrým úhlem. Spektra z měření XPS pod ostrým úhlem jsou zobrazena na obrázku 44.



Obrázek 44. Spektra z měření XPS při úhlu 14°. A) Stejnosměrné zvláknování.
B) Střídavé zvláknování.

Z měření XPS pod ostrým úhlem je evidentní, že i v tomto případě se vláknenné vrstvy liší chemickým složením a pozicí atomů uhlíku a kyslíku na svém povrchu.

Pomocí provedených měření XPS lze tedy potvrdit hypotézu, že během zvláknování dochází k výrobě vláknenných vrstev s rozdílnou konformací makromolekul.

3.7 Tvorba fólií v elektrickém poli

Pro zjištění, zda na smáčení vlákenných vrstev má vliv elektrické pole nebo proces zvlákňování byly vyrobeny fólie v elektrickém poli.

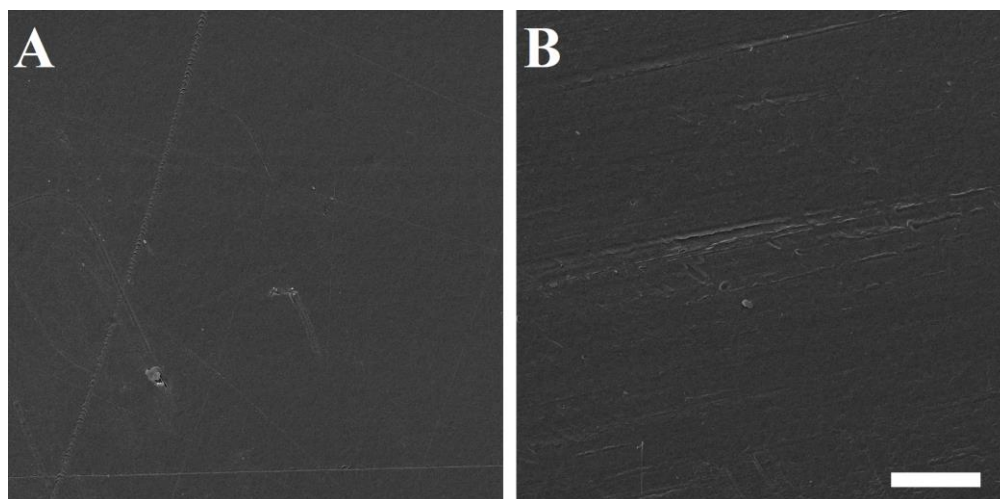
K samotnému experimentu byly upraveny cuprexitové desky, které jsou určeny pro výrobu plošných spojů. Desky byly vyrobeny ze sklolaminátového prekurzoru a z jedné strany byly osazeny měděnou fólií. Pro realizaci experimentu byly využity desky o rozměrech 30 x 20 cm.

U první desky bylo provedeno seřiznutí měděné fólie na rozměry 10 x 10 cm a na tento kus byl připájen vodič určený pro přívod elektrického napětí. Do druhé desky byl vyříznut otvor o rozměrech 10 x 10 cm, dále proběhlo seřiznutí měděné fólie, přičemž kolem vyříznutého otvoru byla ponechána měděná fólie o tloušťce 1 cm. Přes vyříznutý otvor byla následně připájena kovová mřížka a vodič sloužící k uzemnění desky. Před tvorbou fólií byla u první desky vytvořena „vanička“ pomocí oboustranné lepicí pásky a polyetylenové desky.

Tvorba fólií proběhla pomocí roztoku PCL o koncentraci 8 hm% v rozpouštědlovém systému kyselina octová, kyselina mravenčí a aceton v poměru 1:1:1. Fólie byly připraveny jak ve stejnosměrném elektrickém poli, tak také ve střídavém elektrickém poli.

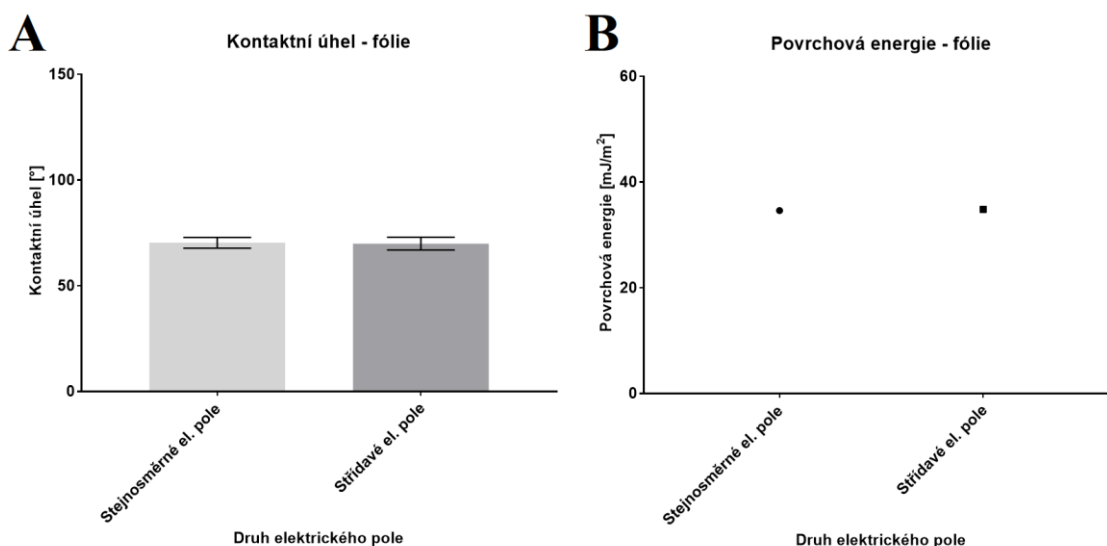
Fólie byly nejdříve připraveny ve stejnosměrném elektrickém poli. Roztok PCL byl odlit do připravené vaničky v první desce, následně došlo k překrytí druhou deskou a zapnutí vysokého napětí. Fólie byly vytvořeny při napětí 4 kV, přičemž k odpaření rozpouštědla došlo během dvou hodin.

Následně proběhla tvorba fólií ve střídavém elektrickém poli. Roztok PCL byl opět odlit do vaničky v první desce a překryt druhou deskou. Fólie byly v tomto případě připraveny při efektivním napětí 4 kV. K odpaření rozpouštědla došlo i v tomto případě během dvou hodin. Vzniklé fólie jsou zobrazeny na obrázku 45.



Obrázek 45. SEM snímky vytvořených fólií v elektrickém poli. A) Stejnoseměrné napětí.
B) Střídavé napětí. Měřítka 100 μm .

U vyrobených fólií ve stejnosměrném elektrickém poli a ve střídavém elektrickém poli byla zkoumána jejich povrchová energie, která byla opět zjišťována pomocí metody měření kontaktního úhlu, ke kterému byl využit glycerol. V grafech na obrázku 46 jsou uvedeny hodnoty kontaktního úhlu glycerolu a hodnoty povrchové energie na připravených fóliích. Kontaktní úhel pro vrstvy ze stejnosměrného elektrického pole mají kontaktní úhel $70,3^\circ$, vrstvy ze střídavého zvláknování mají kontaktní úhel $69,5^\circ$. Povrchové energie mají obě fólie téměř totožné. Fólie ze stejnosměrného elektrického pole mají povrchovou energii $34,60 \text{ mJ/m}^2$ a fólie ze střídavého elektrického pole mají povrchovou energii $34,84 \text{ mJ/m}^2$.



Obrázek 46. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií pro připravené fólie v elektrickém poli.

Během měření povrchové energie bylo zjištěno, že hodnoty jsou pro obě fólie stejné. Naskytá se hypotéza, že pokud na proces smáčení má vliv elektrické pole, je zapotřebí urychlit proces odpaření rozpouštědla. Fólie v elektrickém poli jsou vytvořeny rychleji, než je tomu u fólií při běžných atmosférických podmínkách. Fólie v elektrickém poli jsou ale i tak vytvořeny během několika hodin, během kterých pravděpodobně dochází i přes vliv elektrického pole k urovňování makromolekul do jejich energeticky výhodné pozice, která bude mít za následek vznik mírně smáčivé struktury.

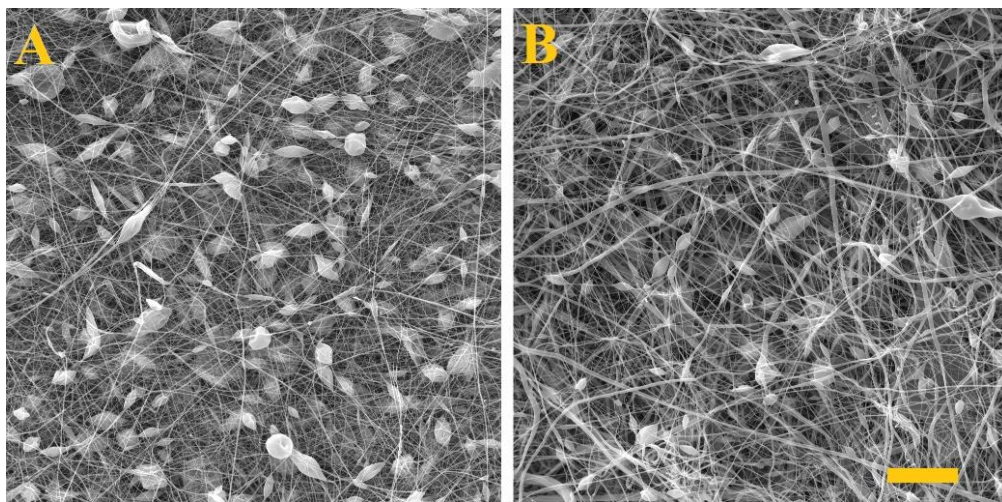
3.8 Vliv procesních podmínek u stejnosměrného zvlákňování

Pro zjištění, zda proces smáčení ovlivňuje proces zvlákňování bylo přistoupeno ke změně procesních podmínek u stejnosměrného zvlákňování, konkrétně pro zvlákňování byla využita jehlová elektroda. Následně vytvořená vlákenná vrstva byla porovnána s vlákennou vrstvou vyrobenou pomocí strunové elektrody v kapitole 3.2.1.

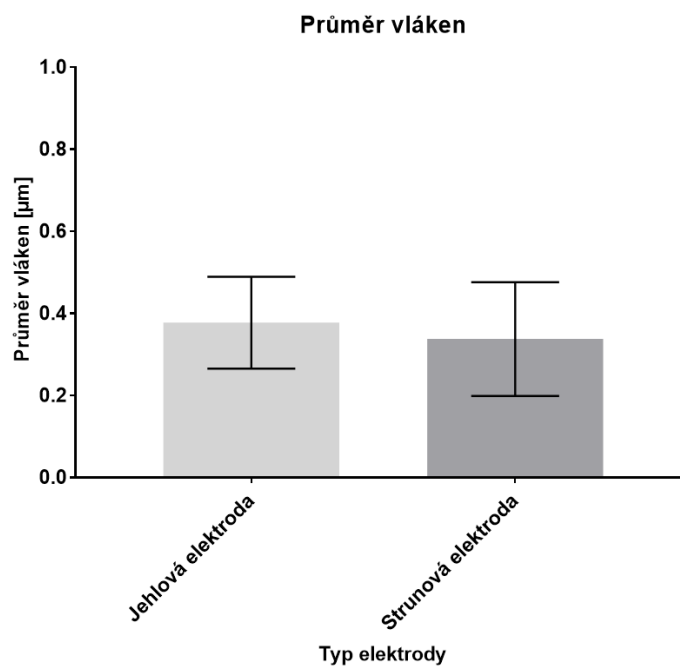
K experimentu byl připraven roztok PCL o koncentraci 8 hm%, přičemž jako rozpouštědlový systém sloužil kyselina octová, kyselina mravenčí a aceton v poměru 1:1:1. Pro zvlákňování byla využita kovová jehla o průměru 1,2 mm. Jehla byla připevněna na 10 ml injekční stříkačku, která byla vložena do dávkovací pumpy. Jako kolektor sloužila kovová deska.

Zvlákňování proběhlo na pokladovou textilií Spunbond. Dávkování roztoku bylo nastaveno na 2 ml/hod. Přivedené elektrické napětí na hrot jehly bylo 15 kV a na kolektor bylo přivedeno elektrické napětí -10 kV. Vzdálenost kolektoru od elektrody bylo 15 cm.

Na obrázku 47 je zachyceno porovnání vlákněných vrstev vyrobených pomocí jehlové a strunové elektrody. Jak lze pozorovat, obě vrstvy obsahují vlákněné struktury s perličkovými defekty. Průměry vláken jsou uvedeny v grafu na obrázku 48. Pro vlákněné vrstvy z jehlového zvlákňování to je $0,377 \pm 0,119 \mu\text{m}$ a z bezjehlového zvlákňování je hodnota průměrů vláken $0,337 \pm 0,138 \mu\text{m}$.

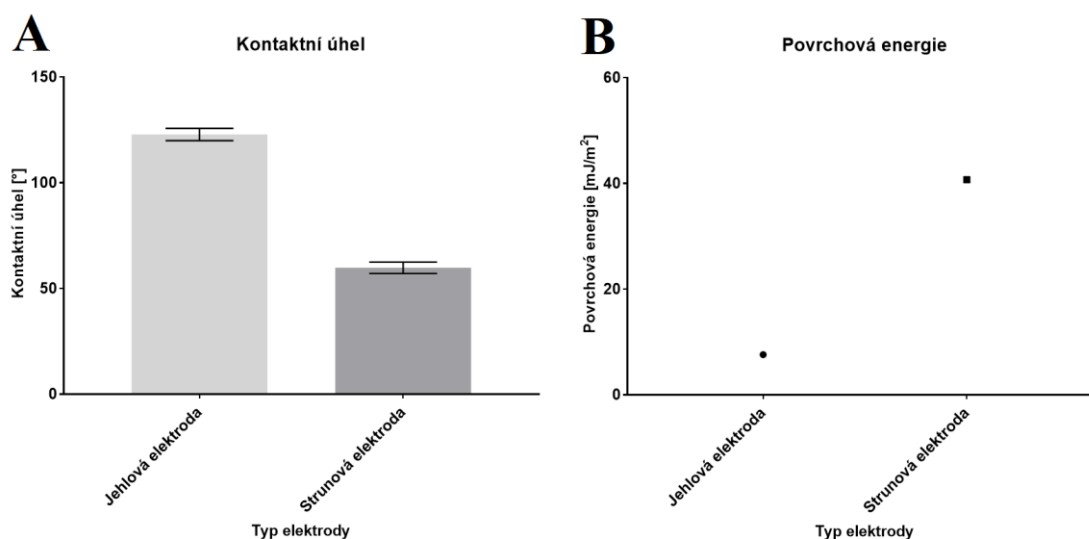


Obrázek 47. SEM snímky vlákněných vrstev. A) Jehlová elektroda. B) Strunová elektroda. Měřítka 20 μm .



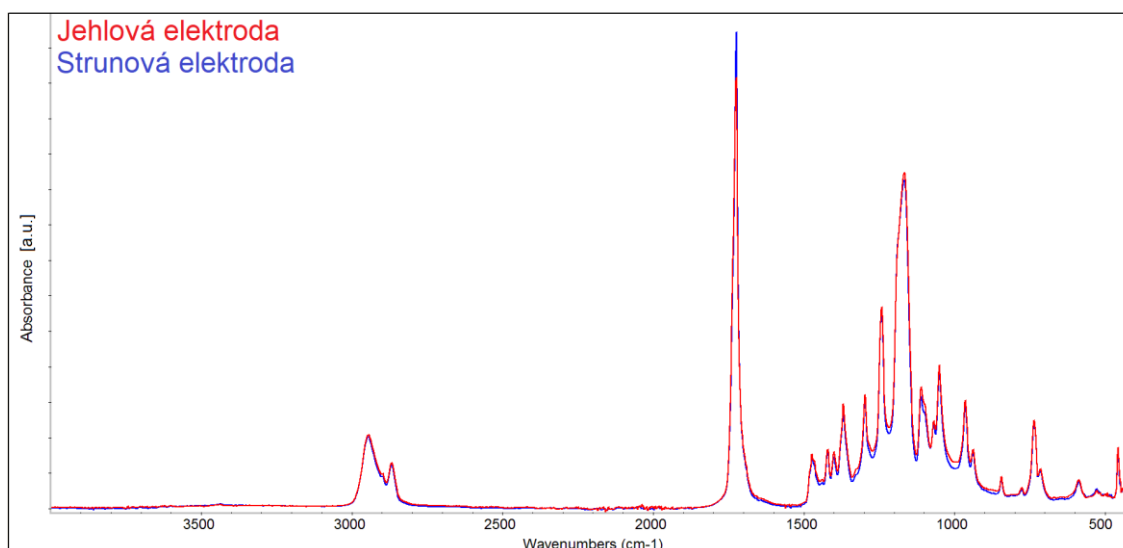
Obrázek 48. Průměr vláken v závislosti na použité elektrodě.

Vyrobená vlákenná vrstva pomocí jehlové elektrody byla porovnána s již vyrobenou vlákennou vrstvou ze strunové elektrody. Porovnání proběhlo měřením kontaktního úhlu a povrchové energie u vlákenné vrstvy z jehlové elektrody. V grafu na obrázku 49 jsou uvedeny hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií pro vlákenné vrstvy z odlišných elektrod. V případě jehlové elektrody dochází k tvorbě nesmáčivých vlákenných vrstev. Při porovnání vlákenných vrstev z jehlové elektrody a ze strunové elektrody, mají vrstvy z jehlové elektrody kontaktní úhel $122,8^\circ$ a povrchovou energii $7,60 \text{ mJ/m}^2$. Vrstvy ze strunové elektrody mají kontaktní úhel $59,8^\circ$ a povrchovou energii $40,71 \text{ mJ/m}^2$.



Obrázek 49. Kontaktní úhly a hodnoty povrchových energií vyrobených vlákenných vrstev.

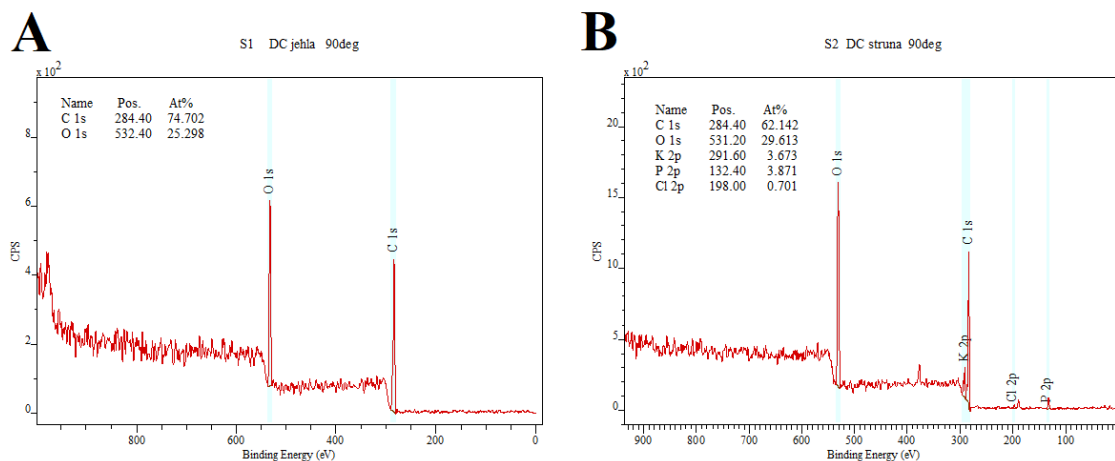
Z naměřených hodnot je patrné, že v případě využití jehlové elektrody dochází k tvorbě vlákenných vrstev, které mají malou povrchovou energii a jsou tedy nesmáčivé. Pro porovnání chemického složení, byla opět provedena FTIR analýza, přičemž výsledky z měření jsou uvedeny na obrázku 50.



Obrázek 50. Spektra vlákenných vrstev z jehlová a ze strunové elektrody.

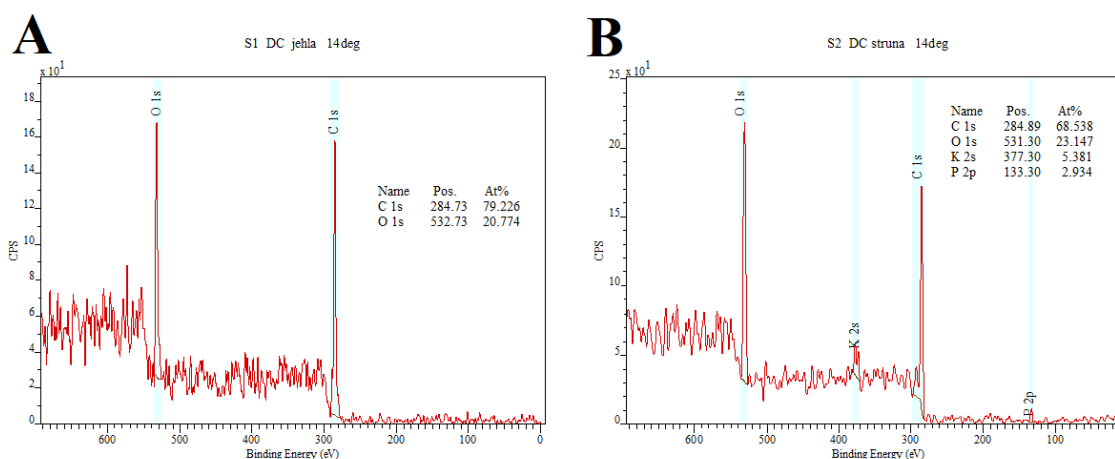
Z výsledků měření FTIR je patrné, že i v tomto případě se vlákenné vrstvy shodují ve svém chemickém složení, což lze pozorovat na charakteristických absorbcích jednotlivých píků.

Pro zjištění, zda při využití jehlové elektrody opět dochází k tvorbě vlákných vrstev s rozdílným chemickým složením na povrchu vláken bylo provedeno měření XPS. Na obrázku 51 jsou zobrazeny spektra z měření XPS pod úhlem 90°.



Obrázek 51. Spektra z měření XPS při úhlu 90°. A) Jehlová elektroda. B) Strunová elektroda.

Z grafů je zřejmé, že i v tomto případě dochází k tvorbě vlákných vrstev s rozdílným chemickým složením na svém povrchu. Vlákné vrstvy vyrobené pomocí jehlové elektrody obsahují na svém povrchu více uhlíku a méně kyslíku, než tomu tak je u vlákných vrstev ze strunové elektrody. Pro porovnání proběhlo také měření XPS při úhlu 14°. Výsledky jsou uvedeny v grafu na obrázku 52.



Obrázek 52. Spektra z měření XPS při úhlu 14°. A) Jehlová elektroda. B) Strunová elektroda.

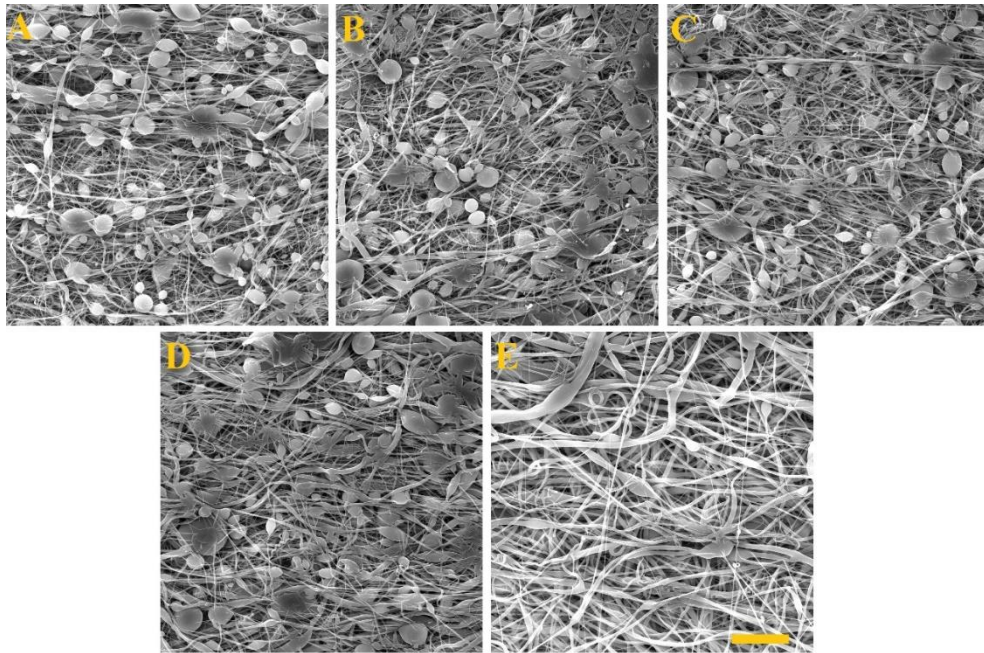
Při ověření XPS pod úhlem 14° je patrný nárůst uhlíku a pokles kyslíku. Z dosažených výsledků lze tedy vyvodit závěr, že použitá elektroda ke zvlákňování ovlivní konformaci makromolekul ve výsledných vlákenných vrstvách.

3.9 Vliv materiálových podmínek u střídavého zvlákňování

Z důvodu snahy vyrobit objemné vlákenné vrstvy, které by byly smáčivé, byl proveden experiment, při kterém došlo ke změně materiálových podmínek zvlákňovaného roztoku. V rámci předchozích experimentů byly vyrobeny vlákenné vrstvy, které obsahovaly různé defekty. Z toho důvodu bylo přistoupeno k úpravě zvlákňovaného roztoku tak, aby byla zajištěna výroba homogenních nedefektních vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování.

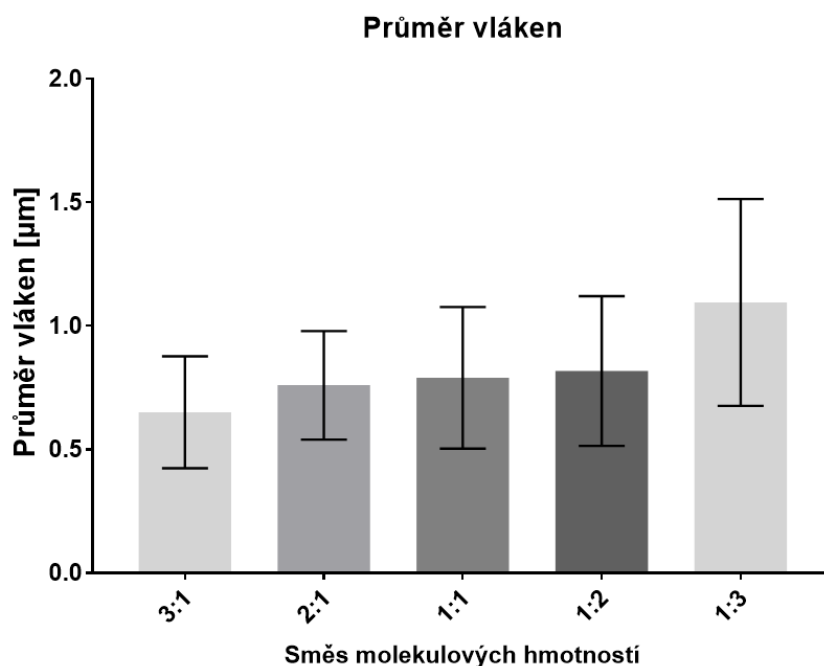
Během experimentu bylo přistoupeno ke kombinaci obou předem použitých PCL o molekulových hmotnostech M_n 45,000 a M_n 80,000. V rámci výroby vlákenných vrstev byl připraven roztok PCL o molekulové hmotnosti M_n 45,000 o koncentraci 16hm% a dále roztok PCL o molekulové hmotnosti M_n 80,000 o koncentraci 10hm% a to opět v rozpouštědlovém systému složeného z kyseliny octové, kyseliny mravenčí a acetonu v poměru 1:1:1. Z připravených roztoků byly následně připraveny směsi, které kombinovaly předem připravené roztoky v poměru 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3.

Připravené roztoky byly následně zvlákněny pomocí střídavého zvlákňování při efektivním napětí 34 kV a frekvenci 50 Hz při teplotě 22°C a relativní vlhkosti vzduchu 40%. Snímky vyrobených vlákenných vrstev z elektronového mikroskopu jsou na obrázku 53.



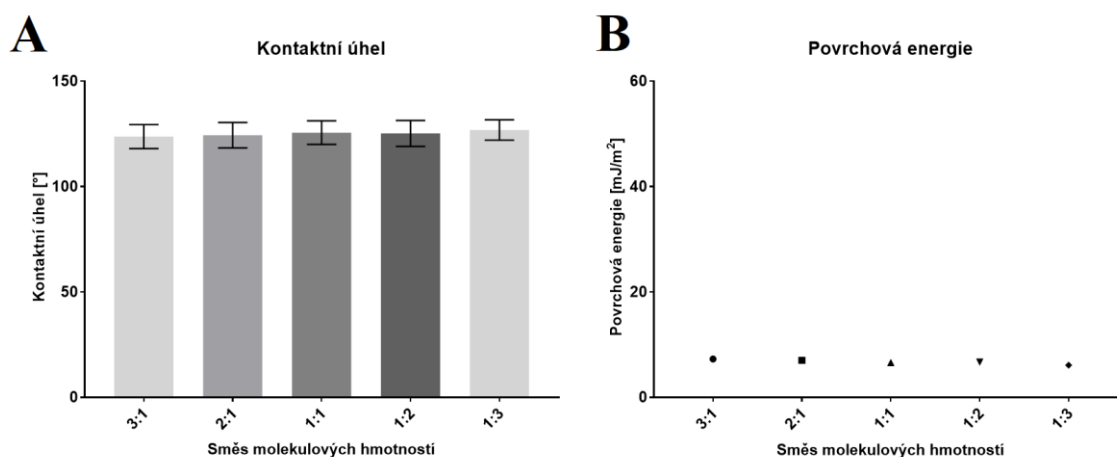
Obrázek 53. SEM snímky vyrobených vlákenných vrstev. Poměr Mn 45,000 a Mn 80,000: A) 3:1. B) 2:1. C) 1:1. D) 1:2. E) 1:3. Měřítko 20 μm .

Průměry vláken vyrobených vlákenných vrstev jsou uvedeny v grafu na obrázku 54. Výsledky ukazují, že molekulová hmotnost ovlivňuje morfologii vyrobených vrstev. Molekulová hmotnost Mn 45,000 vede k vlákenným vrstvám s menším průměrem vláken, zatímco molekulová hmotnost Mn 80,000 vede k větším průměrům vláken a vyšší distribuci průměrů. Homogenní vlákenná vrstva byla vyrobena ze směsi molekulových hmotností Mn 45,000 a Mn 80,000 v poměru 1:3.



Obrázek 54. Průměr vláken ze směsi molekulových hmotností.

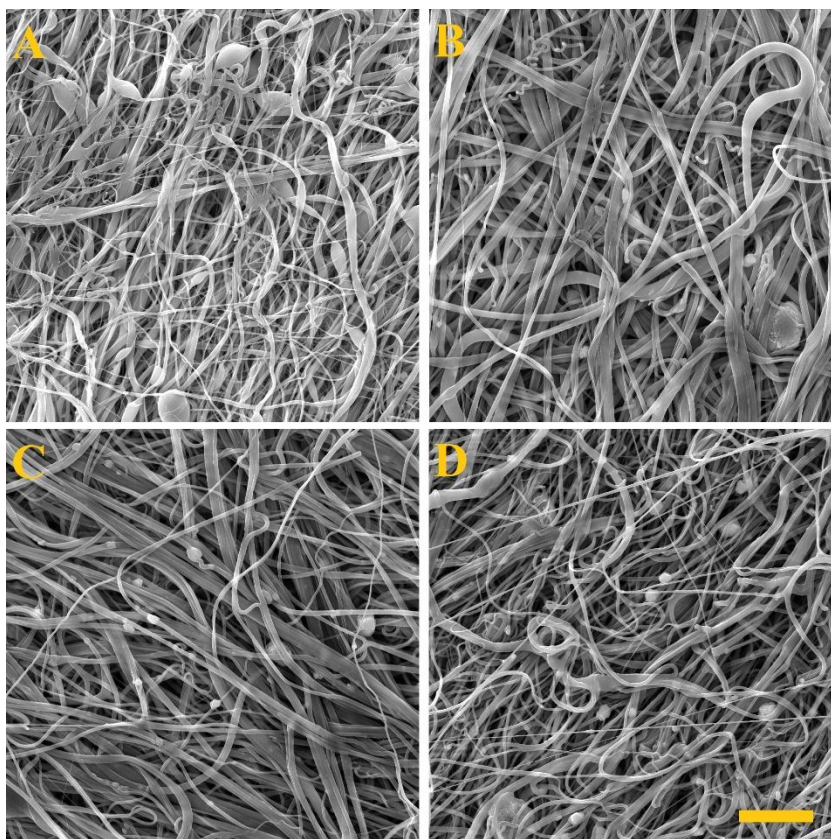
U vyrobených vlákenných vrstev ze směsi molekulových hmotností byly následně naměřeny kontaktní úhly pomocí glycerolu a hodnoty povrchových energií, které jsou uvedeny v grafu na obrázku 55.



Obrázek 55. Parametry vlákenných vrstev. A) Kontaktní úhel. B) Povrchové energie.

Ze získaných výsledků je zřejmé, že proces smáčení a hodnoty povrchových energií nejsou výrazně ovlivněny morfologií vlákenných vrstev.

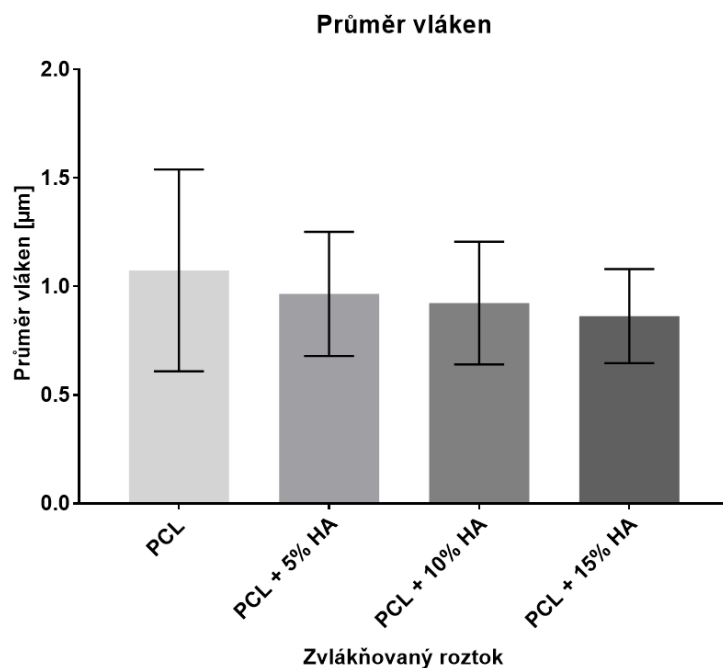
Následně pro další část experimentu došlo k využití roztoku, který kombinoval molekulové hmotnosti v poměru 1:3 ke kombinaci s částicemi hydroxyapatitu (HA). Částice hydroxyapatitu byly přidány do roztoku, a to o koncentraci 5%, 10% a 15% ze sušiny polymeru. Vyrobené vlákenné vrstvy obohacené o částice hydroxyapatitu jsou zobrazeny na obrázku 56.



Obrázek 56. SEM snímky vláknenných vrstev s různou koncentrací hydroxyapatitu. A) PCL, B) PCL + 5% HA, C) PCL + 10% HA, D) PCL + 15% HA. Měřítko 20 μm .

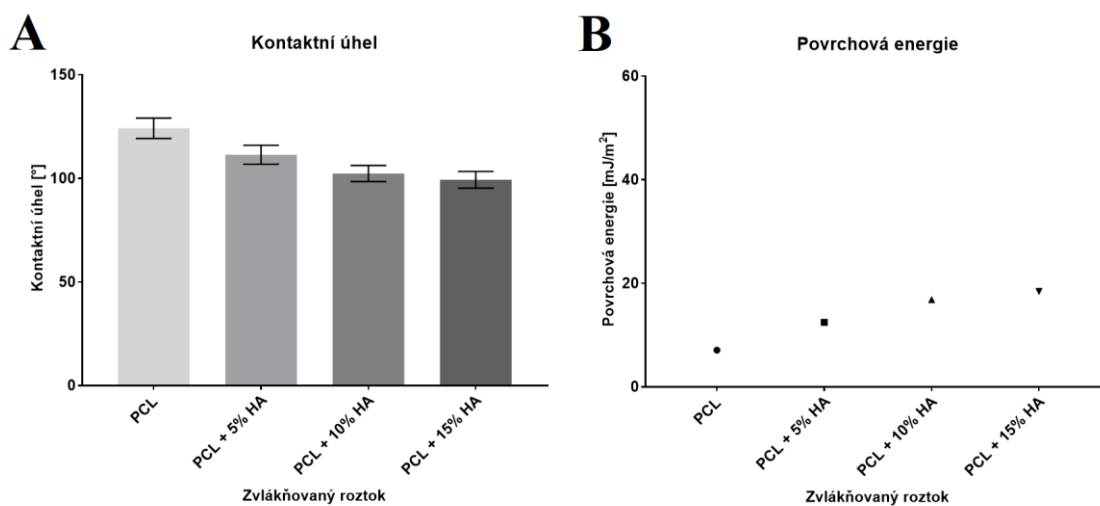
Ze snímků je patrné, že v případě vrstev s nejmenším obsahem částic hydroxyapatitu (obrázek 56 A), jsou částice ve vláknenné struktuře, zatímco roztoky s vyššími koncentracemi (obrázky 56 C, D) mají částice hydroxyapatitu i mimo vláknennou hmotu.

Průměr vláken vyrobených vláknenných vrstev s částicemi hydroxyapatitu jsou uvedeny na obrázku 57. Z hodnot je zřetelné, že vyšší procento hydroxyapatitu v roztoku vede k výrobě vláknenných vrstev s nižším průměrem vláken.



Obrázek 57. Průměr vláken vyrobených vlákenných vrstev obohacených o částice hydroxyapatitu.

Vyrobené vlákenné vrstvy obohacené o částice hydroxyapatitu byly opět podrobeny měření kontaktního úhlu a hodnot povrchové energie. Získané hodnoty jsou uvedeny v grafu na obrázku 58.



Obrázek 58. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákenných vrstev s částicemi hydroxyapatitu.

Získané hodnoty ukazují, že kontaktní úhel významně klesá s vyšším množstvím částic hydroxyapatitu ve vlákenné vrstvě. Z toho důvodu dochází i ke zvýšení povrchové energie vlákenných vrstev s vyšším množstvím částic hydroxyapatitu. To znamená, že vlákenné vrstvy se stávají hydrofilnější a při kontaktu s kapalinami jsou smáčeny ve větší míře.

3.9.1 Výpočet a ověření teoretického kontaktního úhlu

U vyrobených vlákenných vrstev s upravenými materiálovými parametry byl vypočítán teoretický kontaktní úhel, který na nich bude svírat připravený želatinový hydrogel. K nevýznamným rozdílům mezi teoretickými kontaktními úhly mezi modely Kwok-Neumann a Li-Neumann, které byly počítány v kapitole 3.4, byl pro výpočet zvolen model Kwok-Neumann. V tabulce 5 jsou vypočtené hodnoty teoretických kontaktních úhlů pro želatinový hydrogel.

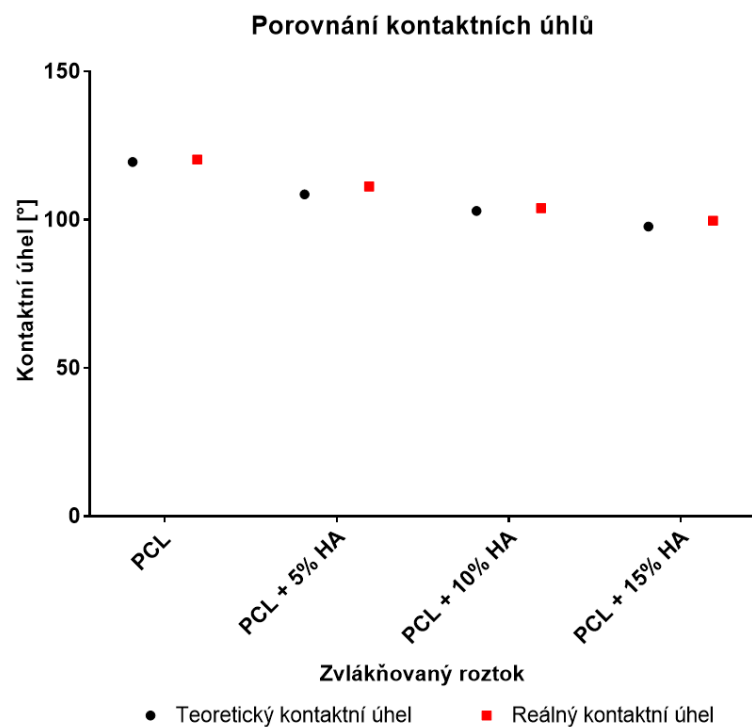
Tabulka 5. Teoretický kontaktní úhel želatinového hydrogelu na vrstvách PCL s částicemi hydroxyapatitu.

<i>Množství hydroxyapatitu [%]</i>	<i>Teoretický kontaktní úhel [°]</i>
0	119,5
5	108,6
10	102,9
15	97,7

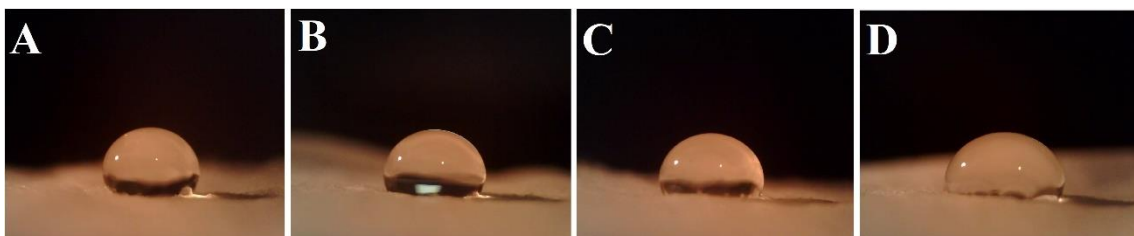
Ověření teoretických kontaktních úhlů proběhlo pomocí želatinového hydrogelu. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6. Z naměřených hodnot je patrné, že i v tomto případě se kontaktní úhly mírně liší od těch teoretických. Na obrázku 59 je uvedeno porovnání teoretických a reálných kontaktních úhlů želatinového hydrogelu na vlákenných vrstvách obsahující částice hydroxyapatitu. Na obrázku 60 je pak zachyceno samotné smáčení vlákenných vrstev pomocí želatinového hydrogelu.

Tabulka 6. Reálný kontaktní úhel želatinového hydrogelu na vrstvách PCL s částicemi hydroxyapatitu.

<i>Množství hydroxyapatitu [%]</i>	<i>Reálný kontaktní úhel [°]</i>
0	120,3 ± 3,4
5	111,2 ± 3,4
10	103,5 ± 4,4
15	99,7 ± 3,7



Obrázek 59. Porovnání teoretických a reálných kontaktních úhlů.

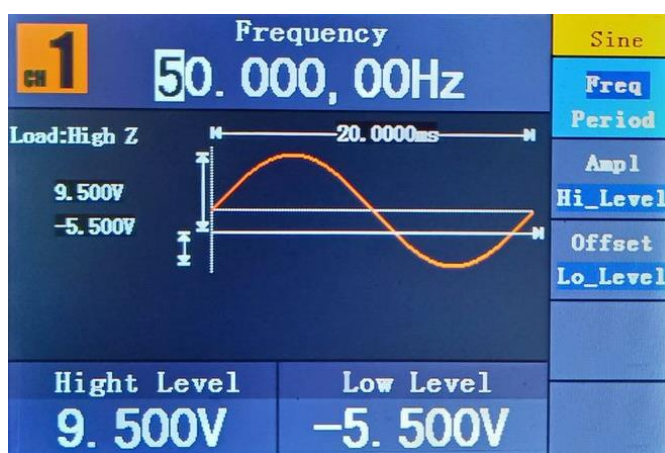


Obrázek 60. Smáčení vlákněných vrstev želatinovým hydrogелеm. Vlákněné vrstvy: A) PCL, B) PCL + 5% HAP, C) PCL + 10% HAP, D) PCL + 15% HAP.

I přesto, že částice hydroxyapatitu vedly k výrobě vláknenných vrstev s vyšší hodnotou povrchové energie, tedy k výrobě smáčivějších vláknenných vrstev, tak vyrobené vláknenné vrstvy jsou stále v hydrofobní oblasti a želatinový hydrogel je plně nesmáčí.

3.10 Vliv procesních podmínek u střídavého zvlákňování

Z důvodu zjištění, že proces zvlákňování ovlivňuje smáčení vláknenných vrstev bylo přistoupeno k dalšímu experimentu. Během tohoto experimentu byla provedena výroba vláknenných vrstev pomocí vysokonapěťového zesilovače Trek 50/12 a generátoru funkcí OWON AG1022. Cílem tohoto experimentu bylo zreplikovat výrobu vláknenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování. Díky použitému generátoru funkcí, který napájel vysokonapěťový zesilovač, bylo možné posouvat pomocí offsetu vstupního signálu výstupní napětíovou úroveň pro zvlákňování směrem k převaze kladných nebo záporných hodnot. Vysílaný signál s posunutým offsetem je zachycen na obrázku 61.



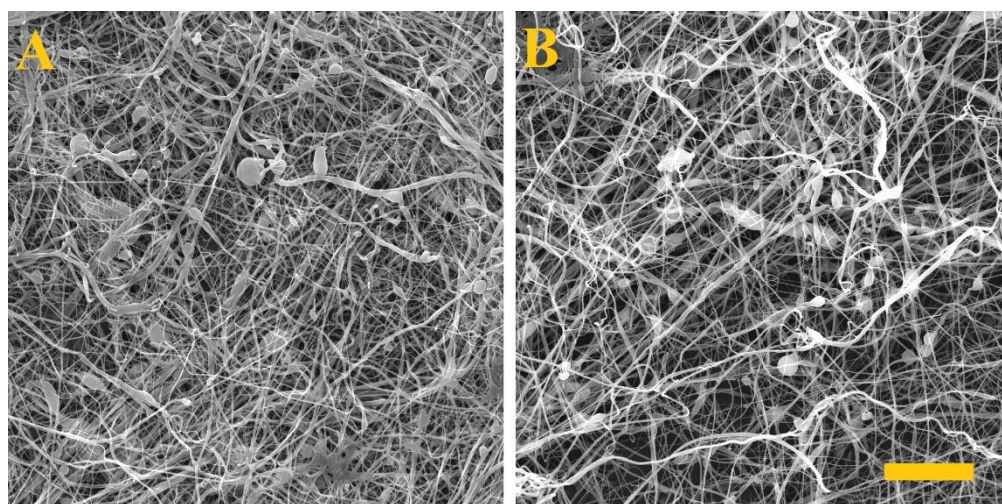
Obrázek 61. Vysílaný signál s posunutým offsetem.

Pro experiment byl připraven stejný roztok, který byl využit i v předchozí kapitole 3.9. Roztok PCL o kombinaci molekulových hmotností Mn 45,000 a Mn 80,000 v poměru 1:3. Zvlákňování proběhlo při frekvenci 50 Hz a dvou offsetech. První offset byl posunut do záporných hodnot a byl nastaven na 9,5 V v kladné vlně a -5,5 V v záporné vlně. Druhý offset byl posunut do kladných hodnot a byl nastaven na 5,5 V v kladné vlně a -9,5 V v záporné vlně.

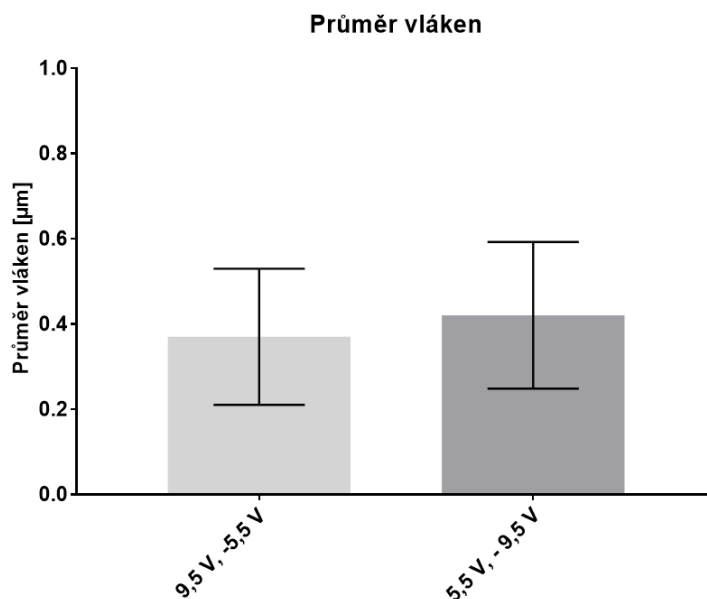
Vysílaný signál z generátoru funkcí byl zesílen v poměru 1:5000 vysokonapěťovým zesilovačem Trek 50/12 na příslušnou napěťovou úroveň v řádu desítek kV.

Nastavené hodnoty offsetů byly maximální možné a to z toho důvodu, že v případě posunutí offsetu na hodnoty 4,5 V, respektive na -4,5 V, již nedošlo k procesu zvlákňování. Proces zvlákňování byl však i při posunutí offsetu na hodnoty 9,5 V, -5,5 V a 5,5 V, -9,5 V velmi nestabilní.

Vyrobené vlákenné vrstvy při různých offsetech jsou zobrazeny na obrázku 62. Jak je patrné, tak obě vyrobené vrstvy obsahují vlákenné struktury s občasnými perličkovými defekty. Průměry vláken jsou uvedeny v grafu na obrázku 63.

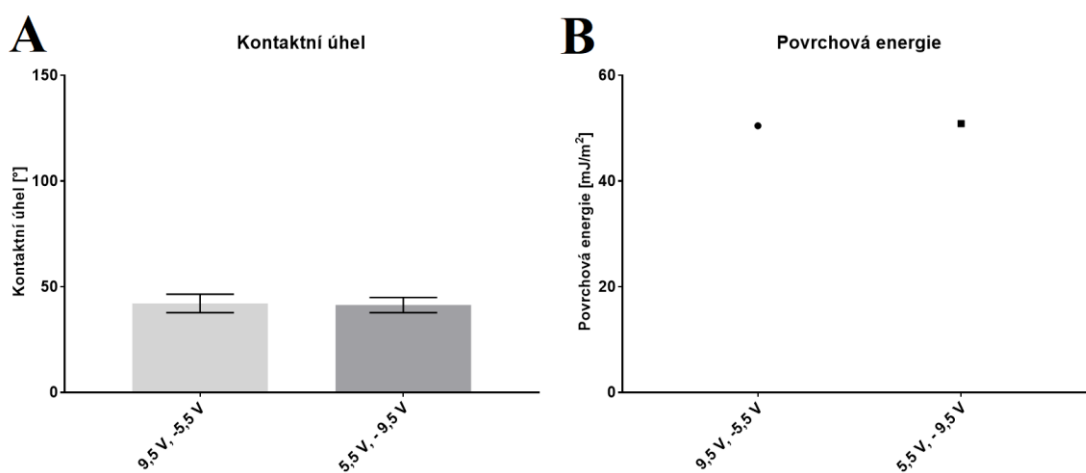


Obrázek 62. Vlákenné vrstvy vyrobené posunutím offsetu. A) 9,5 V, -5,5 V.
B) 5,5 V, -9,5 V. Měřítko 20 μm .



Obrázek 63. Průměr vláken vrstev vyrobených při posunutí offsetu.

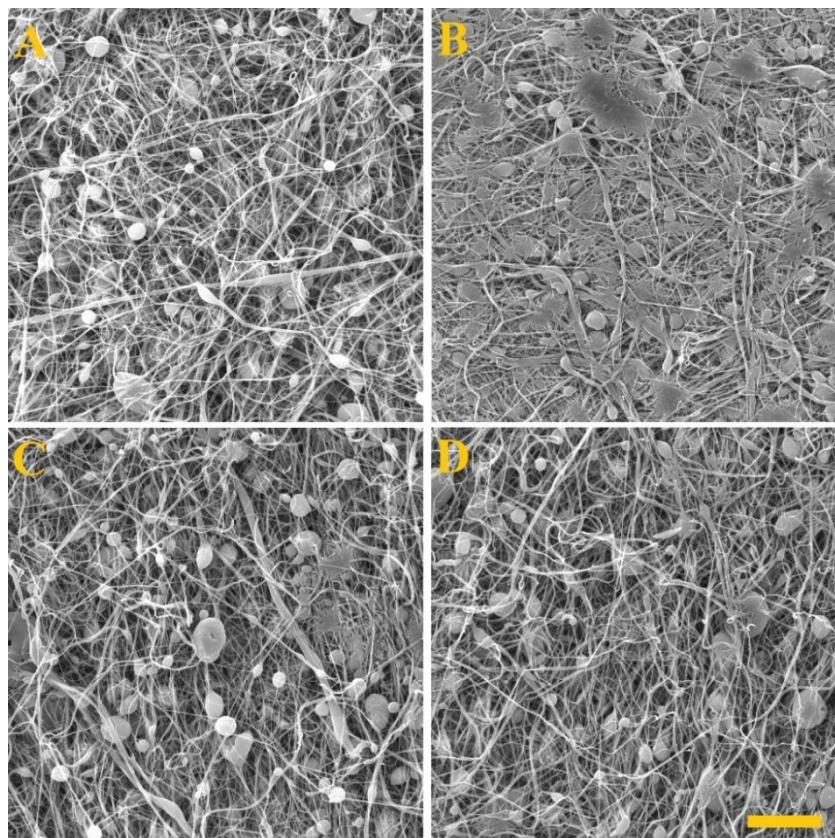
Vyrobené vlákenné vrstvy při různých offsetech byly opět podrobeny měření kontaktního úhlu a hodnot povrchové energie. Získané hodnoty jsou uvedeny v grafu na obrázku 64.



Obrázek 64. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákenných vrstev vyrobených posunutím offsetu.

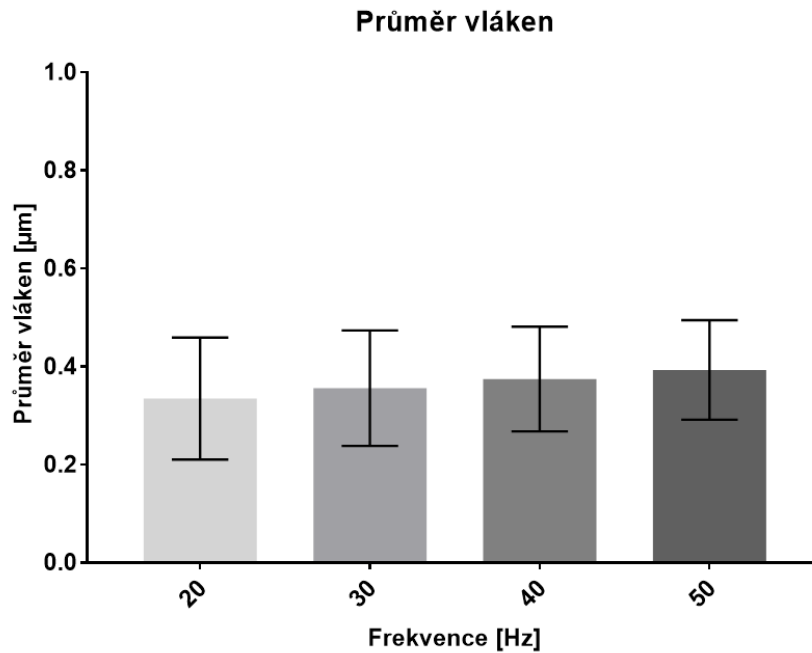
Z výsledných hodnot je patrné, že posunutí offsetu mělo za následek vznik smáčivých vlákněných vrstev. V obou případech byl dosažen velmi podobný kontaktní úhel, a tím i povrchové energie. Ovšem z důvodu nestabilního procesu zvlákňování byl proveden další experiment, u kterého však byl ponechán offset na výchozí hodnotě a byla měněna frekvence vysílaného napětí.

Během tohoto experimentu byly vyrobeny vlákněné vrstvy se snižující se frekvencí střídavého napětí. Zvlákňování proběhlo při frekvenci 20, 30 a 40 Hz a pro porovnání byla vyrobena i vlákněná vrstva při frekvenci 50 Hz. Vlákněné vrstvy vyrobené při uvedených frekvencích jsou zobrazeny na obrázku 65.



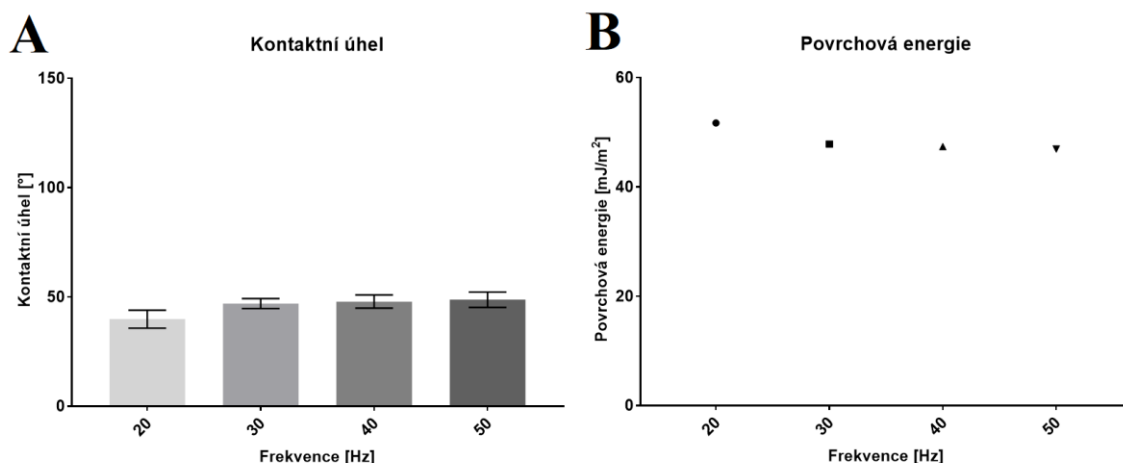
Obrázek 65. Vlákněné vrstvy ze zařízení Trek zvlákňované při frekvencích: A) 20 Hz. B) 30 Hz. C) 40 Hz. D) 50 Hz. Měřítko 20 μm .

Ze snímků je patrné, že i v tomto případě došlo k tvorbě vlákněných vrstev s defektními strukturami, a to i v případě vlákněné vrstvy vyrobené při frekvenci 50 Hz. Průměry vláken vyrobených vrstev při různých frekvencích jsou uvedeny na obrázku 66. Z naměřených hodnot je zřejmé, že průměry vláken mírně rostou s rostoucí frekvencí.



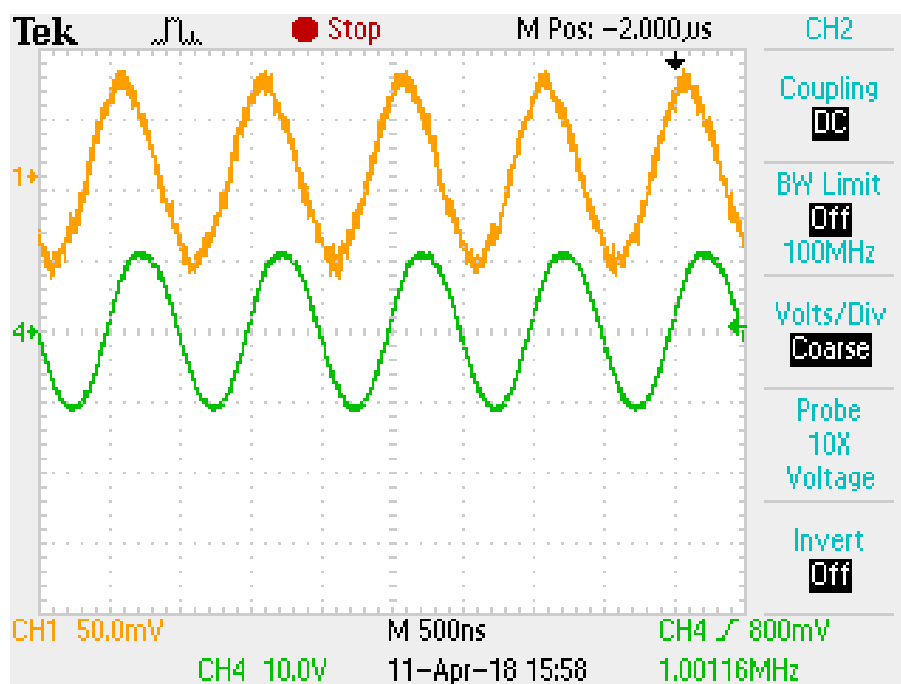
Obrázek 66. Průměr vláken vyrobených vlákenných vrstev pomocí zařízení Trek.

Na vyrobených vlákenných vrstvách při různých frekvencích střídavého napětí proběhlo měření kontaktního úhlu a výpočet povrchové energie vlákenných vrstev. Výsledky jsou uvedeny v grafech na obrázku 67. Vlákenná vrstva vyrobená při frekvenci 20 Hz má kontaktní úhel $39,8^\circ$ a povrchovou energii $51,70 \text{ mJ/m}^2$, vrstva vyrobená při frekvenci 30 Hz má kontaktní úhel $46,9^\circ$ a povrchovou energii $47,85 \text{ mJ/m}^2$. Vrstva vyrobená při frekvenci 40 Hz má kontaktní úhel $47,9^\circ$ a povrchovou energii $47,40 \text{ mJ/m}^2$. Poslední vyrobená vrstva, konkrétně ta při 50 Hz má kontaktní úhel $48,7^\circ$ a povrchovou energii $46,94 \text{ mJ/m}^2$.



Obrázek 67. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákněných vrstev vyrobených při různých frekvencích.

Jak je z měření zjevné, tak vlákněné vrstvy vyrobené při různých frekvencích pomocí zařízení Trek s generátorem funkcí mají vysokou povrchovou energii a jsou tedy smáčivé. Jev je pravděpodobně způsoben fázovým posunutím vysílaného signálu, který bude mít vliv na proces zvlákňování. Posunutí signálu je zachyceno na obrázku 68. Zeleně je označen nastavený signál, který vysílal generátor funkcí. Oranžově pak signál, který byl zaznamenán na zvlákňovací elektrodě.



Obrázek 68. Záznam z osciloskopu.

3.10.1 Výpočet a ověření teoretického kontaktního úhlu

Vyrobené vlákenné vrstvy pomocí zařízení Trek a generátoru funkcí při frekvencích 20, 30, 40 a 50 Hz byly podrobeny zkoumání, jaký teoretický kontaktní úhel na nich bude svírat želatinový hydrogel. Pro výpočet teoretického kontaktního úhlu byl opět zvolen model Kwok-Neumann. V tabulce 7 jsou uvedeny vypočtené hodnoty teoretických kontaktních úhlů želatinového hydrogelu na vlákenných vrstvách.

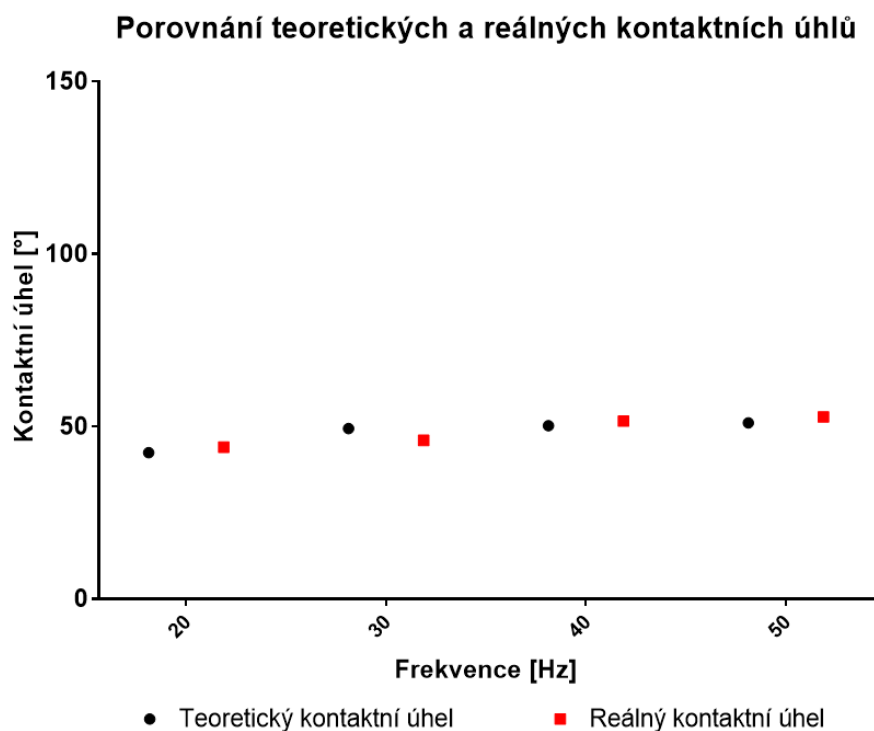
Tabulka 7. Teoretické kontaktní úhly na vlákenných vrstvách vyrobených pomocí zařízení Trek.

<i>Frekvence [Hz]</i>	<i>Teoretický kontaktní úhel [°]</i>
20	42,4
30	49,4
40	50,2
50	51,1

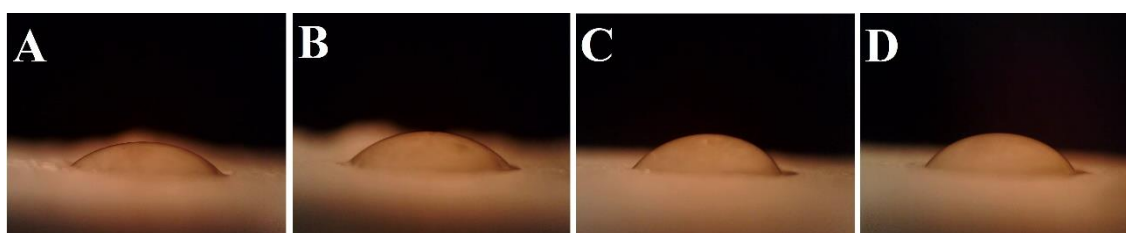
Ověření teoretických kontaktních úhlů proběhlo pomocí želatinového hydrogelu. Hodnoty reálných kontaktních úhlů jsou uvedeny v tabulce 8. Naměření hodnoty reálných kontaktních úhlů se i v tomto případě blíží těm teoretickým. Na obrázku 69 je znázorněno grafické porovnání teoretických a reálných kontaktních úhlů želatinového hydrogelu na vlákenných vrstvách vyrobených při různých frekvencích. Obrázek 70 pak zachycuje smáčení vyrobených vlákenných vrstev želatinovým hydrogelem.

Tabulka 8. Reálné kontaktní úhly na vlákenných vrstvách vyrobených pomocí zařízení Trek.

<i>Frekvence [Hz]</i>	<i>Reálný kontaktní úhel [°]</i>
20	43,9 ± 2,5
30	45,9 ± 3,3
40	51,6 ± 3,6
50	52,7 ± 3,2



Obrázek 69. Porovnání teoretických a reálných kontaktních úhlů.

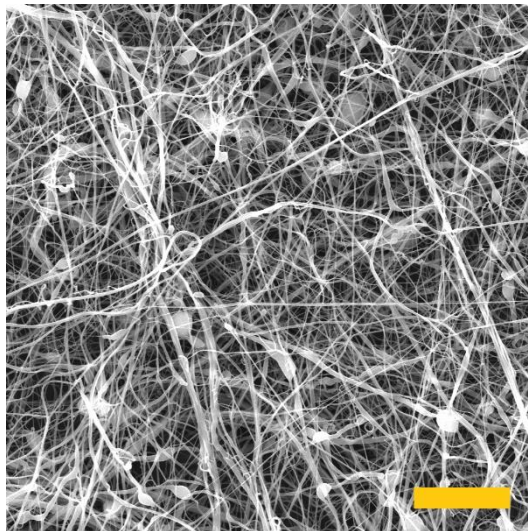


Obrázek 70. Smáčení vlákných vrstev želatinovým hydrogelem. Vlákněné vrstvy vyrobených při frekvencích: A) 20 Hz, B) 30 Hz, C) 40 Hz, D) 50 Hz.

Během experimentů využívající zařízení Trek a generátor funkcí došlo k výrobě vlákných vrstev s vysokou hodnotou povrchové energie. Vlákněné vrstvy jsou tedy smáčivé, přičemž během experimentu bylo zjištěno, že použitá frekvence ovlivňuje hodnotu povrchové energie. Pro výrobu objemných nanovlákných vrstev se tedy naskýtá možnost využití tohoto zařízení.

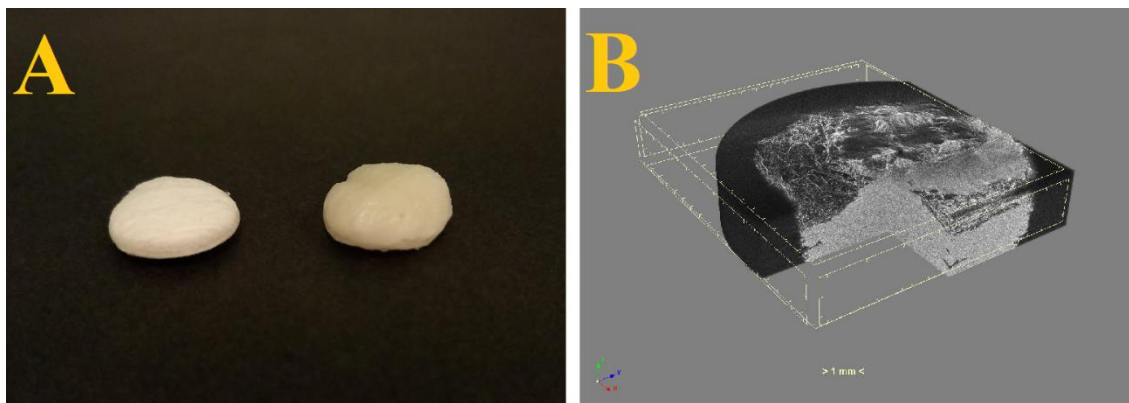
3.11 Výroba kompozitního scaffoldu

Po zjištění, že zařízení Trek s generátorem funkcí produkuje hydrofilní vrstvy, bylo přistoupeno k výrobě objemné vlákenné vrstvy. Vlákenná vrstva byla vyrobena z roztoku PCL, který kombinoval molekulové hmotnosti M_n 45,000 a M_n 80,000 v poměru 1:3. Zvlákňování proběhlo při efektivním napětí 34 kV a frekvenci střídavého napětí 50 Hz. Výsledná objemná vlákenná vrstva je zobrazena na obrázku 71. Průměr vláken vzniklé vrstvy byl $0,695 \pm 0,240 \mu\text{m}$. Tloušťka této vzniklé vrstvy byla $3,96 \pm 0,39 \text{ mm}$.



Obrázek 71. Vyrobená objemná vlákenná vrstva. Měřítko 20 μm .

Pro výrobu kompozitního scaffoldu byl připraven želatinový hydrogel, který je popsán v kapitole 3.1.1. Pro tvorbu scaffoldu byl z vlákenné vrstvy vyseknut vzorek o průměru 16 mm, rozměr byl zvolen z důvodu možného vložení scaffoldu do 24-jamkové kultivační destičky. Do vyseknutého vzorku byl následně injektován připravený hydrogel. Pro maximální zaplnění vyseknutého vzorku bylo dávkováno 1,2 ml roztoku hydrogelu. Porovnání čisté vlákenné vrstvy a kompozitu složeného z vlákenné vrstvy a hydrogelu je zobrazeno na obrázku 72 A. Na obrázku 72 B je snímek z počítačové tomografie (CT), na kterém je vlákenná vrstva s injektovaným hydrogelem, jehož bylo dávkováno pouze 0,5 ml, a to kvůli zachycení jeho rozložení ve vlákenné vrstvě.



Obrázek 72. A) Porovnání čisté vlákenné vrstvy s vlákenné vrstvou s injektovaným hydrogelem. B) CT snímek vlákenné vrstvy s 0,5 ml injektovaným hydrogelem.

V rámci disertační práce byl vyroben kompozitní materiál, který byl složen ze smáčivé objemné nanovlákenné vrstvy a želatinového hydrogelu. Z dosud získaných výsledků se nabízí možnost využití tohoto kompozitního materiálu jako scaffoldu pro tkáňové inženýrství pro podporu regenerace poškozené tkáně.

4 Diskuze

V rámci disertační práce bylo popsáno smáčení nanovláknenných vrstev v závislosti na jejich povrchové energii a povrchovému napětí připravených hydrogelů. Teoretická část disertační práce se věnuje popisu smáčení nanovláknenných vrstev z polykaprolaktonu, které byly připraveny pomocí elektrického zvlákňování. Z dostupných publikací věnující se tomuto tématu je zřejmé, že proces smáčení nanovláknenných vrstev z polykaprolaktonu není dosud plně popsán. Jednotlivé studie se rozcházejí ve výsledném smáčení vláknenných vrstev, z toho důvodu bylo přistoupeno k jeho objasnění.

Smáčení vláknenných vrstev závisí na několika aspektech, přičemž jedním z nich je povrchové napětí nanášené kapaliny. V rámci disertační práce byly ke smáčení zvoleny hydrogely, které by měly vytvořit kompozitní materiál s vláknennými vrstvami, který by bylo možné využít v tkáňovém inženýrství. V rámci měření povrchového napětí bylo prokázáno, že povrchové napětí hydrogelů závisí na jejich teplotě. Během měření nebyl prokázán výrazný vliv jednotlivých materiálů na hodnoty povrchového napětí.

Pro smáčení hydrogely byly připraveny vláknenné vrstvy pomocí elektrického zvlákňování, a to pomocí stejnosměrného a pomocí střídavého zvlákňování. Během experimentů byly zjištěny podstatné rozdíly ve smáčení mezi jednotlivými vláknennými vrstvami. Vláknenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování vyrobené pomocí strunové elektrody mají vysokou povrchovou energii a jsou tedy hydrofilní. Povrchová energie, a tím i smáčení těchto vrstev je také ovlivněna rozpouštědlovým systémem. Pro možnou výrobu objemných nanovláknenných vrstev byla využita technologie střídavého zvlákňování. Během testování byl zjištěn významný rozdíl v hodnotě povrchové energie vláknenných vrstev ze střídavého zvlákňování v porovnání s vrstvami ze stejnosměrného zvlákňování vyrobených pomocí strunové elektrody. Vláknenné vrstvy ze střídavého zvlákňování mají nízkou hodnotu povrchové energie a jsou tedy hydrofobní.

Z důvodu zjištění významného rozdílu ve smáčení mezi jednotlivými vrstvami bylo přistoupeno k jeho objasnění. Bylo zjištěno, že rozdíl v hodnotách povrchové energie, a tím i ve smáčení, je způsoben rozdílným chemickým složením na povrchu vláken, což lze vysvětlit rozdílnou orientací makromolekul. Hydrofilita vláknenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování vyrobených pomocí strunové elektrody je způsobena orientací polárních skupin v povrchové vrstvě vzniklých vláken.

Orientace polárních skupin molekul i makromolekul v elektrickém poli je známým jevem. Například při měření elektrické vodivosti polymerů ve stejnosměrném elektrickém poli dochází vlivem polarizace k časově závislému vzrůstu elektrického odporu materiálu. [101] Měření viskozity polymerních roztoků v elektrickém poli ukazuje závislost viskozity na elektrickém napětí, způsobené změnami mezimolekulových sil. [102] V organické chemii jsou elektrická pole využívána k ovlivnění průběhu syntéz. [103] Proces orientace polárních skupin probíhá v čase a míra orientace tedy musí záviset na viskozitě prostředí a frekvenci elektrického pole. Ve stejnosměrném poli musí být podstatně významnější a ve střídavém poli závisí na frekvenci.

Těmito známými souvislostmi lze vysvětlit i povrchovou energii a hydrofilní/hydrofobní chování nanovláknenných vrstev připravených elektrickým zvlákňováním polymerních roztoků ve stejnosměrném, respektive střídavém elektrickém poli.

Zatímco ve střídavém elektrickém poli polární skupiny polymerů nestačí měnit své polohy podle měnící se polarity pole, ve stejnosměrném poli jsou tyto skupiny polarizovány a vytváří domény s rozloženou polarizací. Tyto domény zachovávají svou strukturu i v průběhu elektrického zvlákňování. Jak ukázalo měření metodou XPS, dochází k jejich přednostní orientaci ve vznikajících nanovlákních tak, že kyslíkové atomy jsou v povrchových vrstvách nanovláken zastoupeny ve vyšší koncentraci než v jejich objemu. Tento překvapivý jev zřejmě souvisí se vzájemným odpuzováním záporně nabitých částí domén, což je vytlačuje k povrchu vznikajících nanovláken. Příbuzný jev popsal ve své disertační práci Dao [104] v souvislostech s pohybem vzájemně se odpuzujících iontů směrem k povrchu vznikajících nanovláken.

Vyšší zastoupení kyslíkových atomů v povrchu nanovláken připravených zvlákňováním ve stejnosměrném elektrickém poli, je evidentně příčinou jejich podstatně vyšší smáčivosti. V případě zvlákňování ve střídavém elektrickém poli může docházet k malé míře orientace polárních skupin při nižších frekvencích pole.

Kalous [105] ve své disertační práci studoval zvlákňování polyamidu 6. Během své studie zjistil, že čistý roztok polyamidu 6 zvlákňuje jen v oblastech amplitudy vysílaného signálu. Zvlákňování započalo až při efektivním napětí 30 kV. Kalous dále ve své práci modifikoval jeden roztok polyamidu 6 pomocí kyseliny sírové a druhý roztok pomocí kyseliny metansulfonové. V případě prvního roztoku došlo k začátku zvlákňování již při 3 kV, ve druhém případě pak došlo k začátku zvlákňování při 5 kV. Oba roztoky zvlákňovali až do poklesu amplitudy.

Nabízí se, že podobný jev bude způsoben i pomocí zařízení Trek a generátoru funkcí. V případě zvlákňování polykaprolaktonu pomocí transformátoru bude docházet ke zvlákňování jen v oblastech amplitudy. Vlivem změny polarity dojde k rozbití domén a následně k postupnému vytahování makromolekul a vzniku struktury s nižší koncentrací kyslíku. V případě využití zařízení Trek došlo k posunutí vysílaného signálu, to pravděpodobně způsobilo, že domény byly během zvlákňování zachovány a vznikla tak vlákna s vyšší koncentrací kyslíku na svém povrchu.

V rámci smáčení vlákných vrstev bylo přistoupeno k výpočtům teoretických kontaktních úhlů, které na vlákných vrstvách budou svírat připravené hydrogely. Výpočet proběhl pomocí hodnot povrchových energií vlákných vrstev a povrchového napětí připraveného hydrogelu. Výsledné reálné hodnoty kontaktního úhlu se mírně liší od těch teoretických, ve většině případů se ale hodnoty teoretických kontaktních úhlů pohybují v rámci naměřené odchylky.

5 Závěr

Během disertační práce bylo zkoumáno smáčení vlákných vrstev pomocí biokompatibilních hydrogelů. Experimentální část disertační práce lze rozdělit na tři podčásti. První část disertační práce byla zaměřena na přípravu a charakterizaci hydrogelů, přičemž byl zkoumán také vliv teploty hydrogelů na jejich povrchové napětí.

Druhá část práce byla věnována přípravě a charakterizaci vlákných vrstev. V rámci druhé části byla zkoumána smáčivost vlákných vrstev ze stejnosměrného zvláknování i ze střídavého zvláknování. U vlákných vrstev ze stejnosměrného zvláknování experiment vedl ke zjištění, že na proces smáčení materiálů má vliv rozpouštědlový systém zvláknovaného roztoku. Během porovnání vlákných vrstev ze stejnosměrného zvláknování a ze střídavého zvláknování bylo zjištěno naprosto rozdílné chování připravených materiálů během procesu smáčení. Druhá část experimentální části se věnovala zjištění tohoto rozdílného smáčení. Během pokusů bylo zjištěno, že toto rozdílné chování ve smáčení není způsobeno vláknou strukturou, byla tedy vyjádřena hypotéza, že toto rozdílné chování ve smáčení je způsobeno rozdílnou konformací makromolekul vzniklou během procesu zvláknování. Předpoklad byl během dalších experimentů potvrzen.

Ve třetí části práce byla zkoumána změna smáčivosti vlákných vrstev metodou střídavého zvláknování, a to úpravou materiálových a procesních podmínek. Při úpravě materiálových podmínek bylo možné pomocí částic hydroxyapatitu docílit vyšší smáčivosti než v případě vlákných vrstev bez částic hydroxyapatitu. Dále byl zkoumán vliv procesních podmínek. Bylo zjištěno, že při využití zařízení Trek a generátoru funkcí dochází k posunutí vysílaného signálu. Toto posunutí signálu mělo za následek výrobu nových smáčivých vlákných vrstev.

Během disertační práce bylo zjištěno, že na proces smáčení vlákných vrstev má výrazný vliv proces jejich výroby. Budoucí práce zabývající se procesem smáčení by tedy měla být zaměřena na samotnou výrobu vlákných vrstev. U stejnosměrného zvláknování bude zkoumán vliv geometrie zvláknovacích elektrod na chování vlákných vrstev během procesu smáčení vlákných. U střídavého zvláknování pak bude zkoumán vliv vysílaného signálu na proces smáčení vlákných vrstev.

6 Literatura

- [1] R. Obregón, J. Ramón-Azcón, S. Ahadian, 19 - Nanofiber composites in blood vessel tissue engineering, in: M. Ramalingam, S. Ramakrishna (Eds.), *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*. B.m.: Woodhead Publishing, 2017, s. 483–506. ISBN 978-0-08-100173-8.
- [2] W.L. Fodor, Tissue engineering and cell based therapies, from the bench to the clinic: The potential to replace, repair and regenerate, *Reproductive biology and endocrinology* : RB&E. 2003, roč. 1, s. 102.
- [3] N.J. Kim, S.J. Lee, A. Atala, 1 - Biomedical nanomaterials in tissue engineering, in: A.K. Gaharwar, S. Sant, M.J. Hancock, S.A. Hacking (Eds.), *Nanomaterials in Tissue Engineering*. B.m.: Woodhead Publishing, 2013, s. 1–25e. ISBN 978-0-85709-596-1.
- [4] A. Baji, Y.W. Mai, 3 - Polymer nanofiber composites, in: M. Ramalingam, S. Ramakrishna (Eds.), *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*. B.m.: Woodhead Publishing, 2017, s. 55–78. ISBN 978-0-08-100173-8.
- [5] A.H. Pandit, N. Mazumdar, S. Ahmad, Periodate oxidized hyaluronic acid-based hydrogel scaffolds for tissue engineering applications, *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, roč. 137, s. 853–869.
- [6] Y. Liu, C. Jiang, S. Li, Q. Hu, Composite vascular scaffold combining electrospun fibers and physically-crosslinked hydrogel with copper wire-induced grooves structure, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2016, roč. 61, s. 12–25.
- [7] D.P. Dowling, I.S. Miller, M. Ardhaoui, W.M. Gallagher, Effect of surface wettability and topography on the adhesion of osteosarcoma cells on plasma-modified polystyrene, *Journal of Biomaterials Applications*. 2011, roč. 26, č. 3, s. 327–347.
- [8] N. Mao, 6 - Methods for characterisation of nonwoven structure, property, and performance, in: G. Kellie (Ed.), *Advances in Technical Nonwovens*. B.m.: Woodhead Publishing, 2016, s. 155–211. ISBN 978-0-08-100575-0.
- [9] J.A. Callow, M.E. Callow, L.K. Ista, G. Lopez, M.K. Chaudhury, The influence of surface energy on the wetting behaviour of the spore adhesive of the marine alga *Ulva linza* (synonym *Enteromorpha linza*), *Journal of The Royal Society Interface*. 2005, roč. 2, č. 4, s. 319–325.

- [10] F.M. Fowkes, Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*. 1962, roč. 66, č. 2, s. 382–382
- [11] P.G. de Gennes, Wetting: statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics*. 1985, roč. 57, č. 3, s. 827–863.
- [12] P.R. Cortez Tornello, F.M. Ballarin, P.C. Caracciolo, G.A. Abraham, Chapter 8 - Micro/nanofiber-based scaffolds for soft tissue engineering applications: Potential and current challenges, in: A.M. Grumezescu (Ed.), *Nanobiomaterials in Soft Tissue Engineering*. B.m.: William Andrew Publishing, 2016, s. 201–229. ISBN 978-0-323-42865-1.
- [13] B. Dhandayuthapani, Y. Yoshida, T. Maekawa, D.S. Kumar, Polymeric Scaffolds in Tissue Engineering Application: A Review, *International Journal of Polymer Science*. 2011.
- [14] S. Pina, V.P. Ribeiro, C.F. Marques, F.R. Maia, T.H. Silva, R.L. Reis, J.M. Oliveira, Scaffolding Strategies for Tissue Engineering and Regenerative Medicine Applications, *Materials*. 2019, roč. 12, č. 11.
- [15] F. Mohabatpour, A. Karkhaneh, A.M. Sharifi, A hydrogel/fiber composite scaffold for chondrocyte encapsulation in cartilage tissue regeneration, *RSC Advances*. 2016, roč. 6, č. 86, s. 83135–83145.
- [16] D. Mondal, M. Griffith, S.S. Venkatraman, Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2016, roč. 65, č. 5, s. 255–265.
- [17] L. McKeen, 12 - Renewable Resource and Biodegradable Polymers, in: L. McKeen (Ed.), *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*. 3. vydání. Boston: William Andrew Publishing, 2012, s. 305–317. ISBN 978-1-4557-2598-4.
- [18] B. Saad, U.W. Suter, Biodegradable Polymeric Materials, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysseyère (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Elsevier, 2001, s. 551–555. ISBN 978-0-08-043152-9.
- [19] M. Klicova, A. Klapstova, J. Chvojka, B. Koprivova, V. Jencova, J. Horakova, Novel double-layered planar scaffold combining electrospun PCL fibers and PVA hydrogels with high shape integrity and water stability, *Materials Letters*. 2020, roč. 263, s. 127281

- [20] M. Rampichová, J. Chvojka, V. Jenčová, T. Kubíková, Z. Tonar, J. Erben, M. Buzgo, J. Daňková, A. Litvinec, K. Vocetková, M. Plencner, E. Prosecká, V. Sovková, V. Lukášová, M. Králíčková, D. Lukáš, E. Amler, The combination of nanofibrous and microfibrinous materials for enhancement of cell infiltration and in vivo bone tissue formation, *Biomedical Materials* (Bristol, England). 2018, roč. 13, č. 2, s. 025004.
- [21] I. Yalcin, J. Horakova, P. Mikes, T.G. Sadikoglu, R. Domin, D. Lukas, Design of Polycaprolactone Vascular Grafts, *Journal of Industrial Textiles*. 2016, roč. 45, č. 5, s. 813–833.
- [22] E. Hesse, T.E. Hefferan, J.E. Tarara, C. Haasper, R. Meller, C. Krettek, L. Lu, M.J. Yaszemski, Collagen type I hydrogel allows migration, proliferation and osteogenic differentiation of rat bone marrow stromal cells, *Journal of biomedical materials research. Part A*. 2010, roč. 94, č. 2, s. 442–449.
- [23] R.A. Batista, C.G. Otoni, P.J.P. Espitia, Chapter 3 - Fundamentals of chitosan-based hydrogels: elaboration and characterization techniques, in: A.M. Holban, A.M. Grumezescu (Eds.), *Materials for Biomedical Engineering*. B.m.: Elsevier, 2019, s. 61–81. ISBN 978-0-12-816901-8.
- [24] E.M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*. 2015, roč. 6, č. 2, s. 105–121.
- [25] M.C. Koetting, J.T. Peters, S.D. Steichen, N.A. Peppas, Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2015, roč. 93, s. 1–49.
- [26] W.E. Hennink, C.F. van Nostrum, Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2002, roč. 54, č. 1, s. 13–36.
- [27] J.K. Tessmar, A.M. Göpferich, Matrices and scaffolds for protein delivery in tissue engineering, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2007, roč. 59, č. 4, s. 274–291.
- [28] S. Zhao, Osmotic Pressure versus Swelling Pressure: Comment on “Bifunctional Polymer Hydrogel Layers As Forward Osmosis Draw Agents for Continuous Production of Fresh Water Using Solar Energy,” *Environmental Science & Technology*. 2014, roč. 48, č. 7, s. 4212–4213.
- [29] A. Bhatnagar, R. Kumar, V. Singh, D.S. Pandey, *Hydrogels: A Boon for Increasing Agricultural Productivity in Water-Stressed Environment*, 2016.

- [30] J. Siepmann, R.A. Siegel, M.J. Rathbone, eds., *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery*, B.m.: Springer US, 2012. ISBN 978-1-4614-0880-2.
- [31] H. Holback, Y. Yeo, K. Park, 1 - Hydrogel swelling behavior and its biomedical applications, in: S. Rimmer (Ed.), *Biomedical Hydrogels*. B.m.: Woodhead Publishing, 2011, s. 3–24. ISBN 978-1-84569-590-3.
- [32] T. Begam, A.K. Nagpal, R. Singhal, A comparative study of swelling properties of hydrogels based on poly(acrylamide-co-methyl methacrylate) containing physical and chemical crosslinks, *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, roč. 89, č. 3, s. 779–786.
- [33] C.C. Lin, K.S. Anseth, PEG Hydrogels for the Controlled Release of Biomolecules in Regenerative Medicine, *Pharmaceutical Research*. 2009, roč. 26, č. 3, s. 631–643.
- [34] M.I. Baker, S.P. Walsh, Z. Schwartz, B.D. Boyan, A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications, *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*. 2012, roč. 100, č. 5, s. 1451–1457.
- [35] S.A. Munim, Z.A. Raza, Poly(lactic acid) based hydrogels: formation, characteristics and biomedical applications, *Journal of Porous Materials*. 2019, roč. 26, č. 3, s. 881–901.
- [36] K. Varaprasad, G.M. Raghavendra, T. Jayaramudu, M.M. Yallapu, R. Sadiku, A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications, *Materials Science and Engineering: C*. 2017, roč. 79, s. 958–971.
- [37] M.C. Catoira, L. Fusaro, D. Di Francesco, M. Ramella, F. Boccafoschi, Overview of natural hydrogels for regenerative medicine applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2019, roč. 30, č. 10, s. 115.
- [38] E. Papakonstantinou, M. Roth, G. Karakiulakis, Hyaluronic acid: A key molecule in skin aging, *Dermato-Endocrinology*. 2012, roč. 4, č. 3, s. 253–258.
- [39] S. Vasvani, P. Kulkarni, D. Rawtani, Hyaluronic acid: A review on its biology, aspects of drug delivery, route of administrations and a special emphasis on its approved marketed products and recent clinical studies, *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020, roč. 151, s. 1012–1029.

- [40] P. Zhai, X. Peng, B. Li, Y. Liu, H. Sun, X. Li, The application of hyaluronic acid in bone regeneration, *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020, roč. 151, s. 1224–1239.
- [41] V.Yu. Baranovskii, V.G. Ganev, V.B. Petkova, Kh.Ch. Voicheva, M.V. Dimitrov, Hydrogels based on polycarboxylic acid-agar-agar complexes, *Colloid Journal*. 2012, roč. 74, č. 6, s. 645–648.
- [42] R. Stringer, ELECTROPHORESIS | Overview, in: P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science*. 2. vydání. Oxford: Elsevier, 2005, s. 356–363. ISBN 978-0-12-369397-6.
- [43] L. Bačáková, K. Novotná, M. Pařízek, Polysaccharides as cell carriers for tissue engineering: the use of cellulose in vascular wall reconstruction, *Physiological Research*. 2014, roč. 63, č. Suppl 1, s. S29-47.
- [44] E.-H. Song, J. Shang, D.M. Ratner, 9.08 - Polysaccharides, in: K. Matyjaszewski, M. Möller (Eds.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier, 2012, s. 137–155. ISBN 978-0-08-087862-1.
- [45] R.B. Arote, D. Jere, H.L. Jiang, Y.K. Kim, Y.J. Choi, M.H. Cho, C.S. Cho, 10 - Injectable polymeric carriers for gene delivery systems, in: B. Vernon (Ed.), *Injectable Biomaterials*. B.m.: Woodhead Publishing, 2011, s. 235–259. ISBN 978-1-84569-588-0.
- [46] P.E. Gustavsson, P.O. Son, Chapter 6 - Monolithic Polysaccharide Materials, in: F. Švec, T.B. Tennikova, Z. Deyl (Eds.), *Journal of Chromatography Library*. B.m.: Elsevier, 2003, *Monolithic Materials*, s. 121–141.
- [47] B.L. Roach, A.B. Nover, G.A. Ateshian, C.T. Hung, Agarose Hydrogel Characterization for Regenerative Medicine Applications: Focus on Engineering Cartilage, in: *Biomaterials from Nature for Advanced Devices and Therapies*. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2016, s. 258–273. ISBN 978-1-119-12621-8.
- [48] G.R. López-Marcial, A.Y. Zeng, C. Osuna, J. Dennis, J.M. García, G.D. O'Connell, Agarose-Based Hydrogels as Suitable Bioprinting Materials for Tissue Engineering, *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2018, roč. 4, č. 10, s. 3610–3616.
- [49] F. Boccafoschi, M. Ramella, L. Fusaro, M.C. Catoira, F. Casella, Biological Grafts: Surgical Use and Vascular Tissue Engineering Options for Peripheral Vascular Implants, in: R. Narayan (Ed.), *Encyclopedia of Biomedical Engineering*. Oxford: Elsevier, 2019, s. 310–321. ISBN 978-0-12-805144-3.

- [50] G. Poologasundarampillai, A. Nommeets-Nomm, 3 - Materials for 3D printing in medicine: Metals, polymers, ceramics, hydrogels, in: D.M. Kalaskar (Ed.), 3D Printing in Medicine. B.m.: Woodhead Publishing, 2017, s. 43–71. ISBN 978-0-08-100717-4.
- [51] P. Jaipan, A. Nguyen, R.J. Narayan, Gelatin-based hydrogels for biomedical applications, *MRS Communications*. 2017, roč. 7, č. 3, s. 416–426.
- [52] R. Dwivedi, S. Kumar, R. Pandey, A. Mahajan, D. Nandana, D.S. Katti, D. Mehrotra, Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature, *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*. 2020, roč. 10, č. 1, s. 381–388.
- [53] J. Erben, V. Jencova, J. Chvojka, L. Blazkova, K. Strnadova, M. Modrak, E.K. Kostakova, The combination of meltblown technology and electrospinning – The influence of the ratio of micro and nanofibers on cell viability, *Materials Letters*. 2016, roč. 173, s. 153–157.
- [54] T. Potrč, S. Baumgartner, R. Roškar, O. Planinšek, Z. Lavrič, J. Kristl, P. Kocbek, Electrospun polycaprolactone nanofibers as a potential oromucosal delivery system for poorly water-soluble drugs, *European Journal of Pharmaceutical Sciences: Official Journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*. 2015, roč. 75, s. 101–113.
- [55] M. Háková, L.C. Havlíková, J. Chvojka, J. Erben, P. Solich, F. Švec, D. Šatínský, A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system, *Analytica Chimica Acta*. 2018, roč. 1023, s. 44–52.
- [56] W. Zhong, 3 - Nanofibres for medical textiles, in: L. van Langenhove (Ed.), *Advances in Smart Medical Textiles*. Oxford: Woodhead Publishing, 2016, Woodhead Publishing Series in Textiles, s. 57–70. ISBN 978-1-78242-379-9.
- [57] A.J.R. (Ph D.), *Clinical Electrophysiology: Electrotherapy and Electrophysiologic Testing*, Lippincott Williams & Wilkins, 2008. ISBN 978-0-7817-4484-3.
- [58] A. Gopanna, K.P. Rajan, S.P. Thomas, M. Chavali, Chapter 6 - Polyethylene and polypropylene matrix composites for biomedical applications, in: V. Grumezescu, A.M. Grumezescu (Eds.), *Materials for Biomedical Engineering*. B.m.: Elsevier, 2019, s. 175–216. ISBN 978-0-12-816874-5.

- [59] G. Yan, H. Niu, T. Lin, Chapter 7 - Needle-less Electrospinning, in: B. Ding, X. Wang, J. Yu (Eds.), *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. B.m.: William Andrew Publishing, 2019, *Micro and Nano Technologies*, s. 219–247. ISBN 978-0-323-51270-1.
- [60] F. RenChun, D. Jun, H. hui, G. Zhong-Cheng, Fabrication and evaluation of polyaniline nanofibers via ethyl cellulose template:, *High Performance Polymers*. 2013.
- [61] V. Beachley, X. Wen, Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length, *Materials Science and Engineering: C*. 2009, roč. 29, č. 3, s. 663–668.
- [62] J.K. Hong, J.Y. Bang, G. Xu, J.H. Lee, Y.J. Kim, H.J. Lee, H.S. Kim, S.M. Kwon, Thickness-controllable electrospun fibers promote tubular structure formation by endothelial progenitor cells, *International Journal of Nanomedicine*. 2015, roč. 10, s. 1189–1200.
- [63] J. Valtera, T. Kalous, P. Pokorny, O. Batka, M. Bilek, J. Chvojka, P. Mikes, E.K. Kostakova, P. Zabka, J. Ornstova, J. Beran, A. Stanishevsky, D. Lukas, Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless and collectorless electrospinning, *Scientific Reports*. 2019, roč. 9, č. 1, s. 1801.
- [64] Electronics/Electrical, Footprintz Inc., LED Supply Shop, Wholesale LED, LED supplier, Diode, Electronic Component parts, Torch, Searchlight, HID Xenon, Ultra Bright LED, Long Life LED, Safety Light, LED light manufacturer, LED supplier, LED bulb, (n.d.). [online] c2013 [cit. 12. října 2020] Dostupné na World Wide Web: <<https://footprintz.in/tutorial/electronicles.html>>.
- [65] A. Carter. The Basic Quantities of AC Waveform [online] c2012 [cit. 13. října 2020] Dostupný na World Wide Web: <<https://www.eeweb.com/the-basic-quantities-of-ac-waveform/>>.
- [66] R. Jirkovec, T. Kalous, W.A. Brayer, A.V. Stanishevky, J. Chvojka, Production of gelatin nanofibrous layers via alternating current electrospinning, *Materials Letters*. 2019, roč. 252, s. 186–190.
- [67] P. Pokorny, E. Kostakova, F. Sanetnik, P. Mikes, J. Chvojka, T. Kalous, M. Bilek, K. Pejchar, J. Valtera, D. Lukas, Effective AC needleless and collectorless electrospinning for yarn production, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, roč. 16, č. 48, s. 26816–26822.

- [68] R.S. Hebbar, A.M. Isloor, A.F. Ismail, Chapter 12 - Contact Angle Measurements, in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe (Eds.), *Membrane Characterization*. B.m.: Elsevier, 2017, s. 219–255. ISBN 978-0-444-63776-5.
- [69] S. Prakash, J. Yeom, Chapter 3 - Interfaces in Microfluidic and Nanofluidic Systems, in: S. Prakash, J. Yeom (Eds.), *Nanofluidics Microfluidics*, William Andrew Publishing, 2014, s. 39–86. ISBN 978-1-4377-4469-9.
- [70] J. Campbell, Chapter 2 - Entrainment, in: J. Campbell (Ed.), *Complete Casting Handbook*. 2. vydání. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015, s. 17–90. ISBN 978-0-444-63509-9.
- [71] A.K. Coker, CHAPTER 2 - Physical Property of Liquids and Gases, in: A.K. Coker (Ed.), *Fortran Programs for Chemical Process Design, Analysis, and Simulation*. Houston: Gulf Professional Publishing, 1995, s. 103–149. ISBN 978-0-88415-280-4.
- [72] R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.F. Herring, J.D. Madura, *General chemistry: principles and modern applications*, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River; New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2007. ISBN 978-0-13-149330-8.
- [73] H. Liu, C. Cai, M. Jia, J. Gao, H. Yin, H. Chen, Experimental investigation on spray cooling with low-alcohol additives, *Applied Thermal Engineering*. 2019, roč. 146, s. 921–930.
- [74] Z. Liu, S.R. Wickramasinghe, X. Qian, Ion-specificity in protein binding and recovery for the responsive hydrophobic poly(vinylcaprolactam) ligand, *RSC Advances*. 2017, roč. 7, č. 58, s. 36351–36360.
- [75] M. Božič, T. Elschner, D. Tkaučič, M. Bračič, S. Hribernik, K. Stana Kleinschek, R. Kargl, Effect of different surface active polysaccharide derivatives on the formation of ethyl cellulose particles by the emulsion-solvent evaporation method, *Cellulose*. 2018, roč. 25, č. 12, s. 6901–6922.
- [76] R.B. Silverman, M.W. Holladay, Chapter 3 - Receptors, in: R.B. Silverman, M.W. Holladay (Eds.), *The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action*. 3. vydání. Boston: Academic Press, 2014, s. 123–163. ISBN 978-0-12-382030-3.
- [77] J.M. MacLeod, F. Rosei, 3.02 - Directed Assembly of Nanostructures, in: D.L. Andrews, G.D. Scholes, G.P. Wiederrecht (Eds.), *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Amsterdam: Academic Press, 2011, s. 13–68. ISBN 978-0-12-374396-1.

- [78] J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides, Understanding the role of ions and water molecules in the NaCl dissolution process, *The Journal of Chemical Physics*. 2013, roč. 139, č. 23, s. 234702
- [79] B. Gu, F.S. Zhang, Z.P. Wang, H.Y. Zhou, The solvation of NaCl in model water with different hydrogen bond strength, *The Journal of Chemical Physics*. 2008, roč. 129, č. 18, s. 184505.
- [80] A. Hasan, G. Waibhaw, V. Saxena, L.M. Pandey, Nano-biocomposite scaffolds of chitosan, carboxymethyl cellulose and silver nanoparticle modified cellulose nanowhiskers for bone tissue engineering applications, *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018, roč. 111, s. 923–934.
- [81] B. Gaihre, A.C. Jayasuriya, Fabrication and characterization of carboxymethyl cellulose novel microparticles for bone tissue engineering, *Materials Science and Engineering: C*. 2016, roč. 69, s. 733–743
- [82] S.J. Park, M.K. Seo, Chapter 2 - Solid-Gas Interaction, in: S.J. Park, M.K. Seo (Eds.), *Interface Science and Composites*, Elsevier, 2011, s. 59–145.
- [83] C.G. Jothi Prakash, R. Prasanth, Approaches to design a surface with tunable wettability: a review on surface properties, *Journal of Materials Science*. 2021, roč. 56, č. 1, s. 108–135.
- [84] D.Y. Kwok, A.W. Neumann, Contact angle interpretation in terms of solid surface tension, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000, roč. 161, č. 1, s. 31–48.
- [85] D. Li, A.W. Neumann, Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems, *Advances in Colloid and Interface Science*. 1992, roč. 39, s. 299–345.
- [86] A. Calvimontes, The measurement of the surface energy of solids using a laboratory drop tower, *NPJ Microgravity*. 2017, roč. 3.
- [87] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2003, roč. 208, s. 281–286.
- [88] J. Kang, L. Chen, S. Okubayashi, S. Sukigara, Preparation of electrospun polycaprolactone nanofibers with water-soluble eggshell membrane and catechin, *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, roč. 124, č. S1, s. E83–E90.

- [89] C.H.T. Yew, P. Azari, J.R. Choi, F. Muhamad, B. Pinguan-Murphy, Electrospun Polycaprolactone Nanofibers as a Reaction Membrane for Lateral Flow Assay, *Polymers*. 2018, roč. 10, č. 12.
- [90] A. Martins, E.D. Pinho, S. Faria, I. Pashkuleva, A.P. Marques, R.L. Reis, N.M. Neves, Surface Modification of Electrospun Polycaprolactone Nanofiber Meshes by Plasma Treatment to Enhance Biological Performance, *Small*. 2009, roč. 5, č. 10, s. 1195–1206.
- [91] J. Dias, P. Bártolo, Morphological Characteristics of Electrospun PCL Meshes – The Influence of Solvent Type and Concentration, *Procedia CIRP*. 2013, roč. 5, s. 216–221.
- [92] M. Srikanth, R. Asmatulu, K. Cluff, L. Yao, Material Characterization and Bioanalysis of Hybrid Scaffolds of Carbon Nanomaterial and Polymer Nanofibers, *ACS Omega*. 2019, roč. 4, č. 3, s. 5044–5051.
- [93] G. Narayanan, J. Shen, R. Boy, B.S. Gupta, A.E. Tonelli, Aliphatic Polyester Nanofibers Functionalized with Cyclodextrins and Cyclodextrin-Guest Inclusion Complexes, *Polymers*. 2018, roč. 10, č. 4, s. 428.
- [94] I. Tiyek, A. Gunduz, F. Yalcinkaya, J. Chaloupek, Influence of Electrospinning Parameters on the Hydrophilicity of Electrospun Polycaprolactone Nanofibres, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019, roč. 19, č. 11, s. 7251–7260.
- [95] E.S. Permyakova, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, K.Y. Gudz, A.S. Konopatsky, J. Polčák, I.Y. Zhitnyak, N.A. Gloushankova, D.V. Shtansky, A.M. Manakhov, Comparison of Different Approaches to Surface Functionalization of Biodegradable Polycaprolactone Scaffolds, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*. 2019, roč. 9, č. 12.
- [96] A. Manakhov, E. Kedroňová, J. Medalová, P. Černochová, A. Obrusník, M. Michlíček, D.V. Shtansky, L. Zajíčková, Carboxyl-anhydride and amine plasma coating of PCL nanofibers to improve their bioactivity, *Materials & Design*. 2017, roč. 132, s. 257–265.
- [97] M. Sivan, D. Madheswaran, M. Asadian, P. Cools, M. Thukkaram, P. Van Der Voort, R. Morent, N. De Geyter, D. Lukas, Plasma treatment effects on bulk properties of polycaprolactone nanofibrous mats fabricated by uncommon AC electrospinning: A comparative study, *Surface and Coatings Technology*. 2020, roč. 399, s. 126203.

- [98] A.A. Ivanova, D.S. Syromotina, S.N. Shkarina, R. Shkarin, A. Cecilia, V. Weinhardt, T. Baumbach, M.S. Saveleva, D.A. Gorin, T.E.L. Douglas, B.V. Parakhonskiy, A.G. Skirtach, P. Cools, N.D. Geyter, R. Morent, C. Oehr, M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, Effect of low-temperature plasma treatment of electrospun polycaprolactone fibrous scaffolds on calcium carbonate mineralisation, *RSC Advances*. 2018, roč. 8, č. 68, s. 39106–39114.
- [99] R. Sindhu, P. Binod, A. Pandey, Chapter 17 - Microbial Poly-3-Hydroxybutyrate and Related Copolymers, in: A. Pandey, R. Höfer, M. Taherzadeh, K.M. Nampoothiri, C. Larroche (Eds.), *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, Amsterdam: Elsevier, 2015: s. 575–605. ISBN 978-0-444-63453-5.
- [100] J. Telegdi, A. Shaban, G. Vastag, Biocorrosion—Steel, in: K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Oxford: Elsevier, 2018: s. 28–42. ISBN 978-0-12-809894-3.
- [101] B.I. Sažin, *Elektroprovodnost polimerov*. Moskva: Chimija, 1964. 115 s.
- [102] J.B. McLaughlin, D. Cowden, S. Arajs, Increased Flow Rate of Polymer Solutions in Electric Fields. *Journal of Colloid and Interface Science*, roč. 65, č. 3, s. 581–582.
- [103] S. Shaik, R. Ramanan, D. Danovich, D. Mandal, Structure and reactivity/selectivity control by oriented-external electric fields, *Chemical Society Reviews*, 2018, roč. 47, č. 14, s. 5125–5145.
- [104] A.T. Dao, *The Role of Rheological Properties of Polymer Solutions in Needleless Electrostatic Spinning*. Disertační práce. Liberec, Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, 2010. 115 s. Školitel disertační práce Oldřich Jirsák.
- [105] T. Kalous, *Studium technických možností střídavého elektrického zvlákňování*. Disertační práce. Liberec, Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, 2020. 90 s. Školitel disertační práce Pavel Pokorný.

7 Práce autora se vztahem ke studované problematice

7.1 Články

- [1] R. Jirkovec, P. Holec, Š. Hauzerová, A. Samková, T. Kalous, J. Chvojka, *The preparation of a composite scaffold from polycaprolactone and hydroxyapatite particles by means of alternating current electrospinning*, ACS Omega, DOI: 10.1021/acsomega.1c00644.
- [2] T. Kalous, P. Holec, R. Jirkovec, D. Lukáš, J. Chvojka, *Improved spinnability of PA 6 solutions using AC electrospinning*, Materials Letters, 2020, DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128761.
- [3] R. Jirkovec, T. Kalous, A. Brayer, A. Stanishevsky, J. Chvojka, *Production of gelatin nanofibrous layers via alternating current electrospinning*, Materials Letters, 2019, DOI: 10.1016/j.matlet.2019.05.132

7.2 Konferenční příspěvky

- [1] R. Jirkovec, T. Kalous, P. Holec, A. Samková, J. Chvojka, *Nanofibrous scaffold for bone tissue engineering via AC electrospinning*, Proceedings of the 5th World Congress on New Technologies, 2019, ISBN: 978-192787762-3.
- [2] R. Jirkovec, *Composite scaffold for bone tissue engineering*, World Congress on Medical Physics & Biomedical Engineering, 2018.
- [3] M. Klíčová, J. Horáková, L. Voleský, A. Klápšťová, R. Jirkovec, V. Liška, J. Rosendorf, R. Pálek, *Plazmatická modifikace hydrofilních nanovlákných povrchů*, Biomateriály a jejich povrchy XI., 2018, ISBN: 978-80-01-06471-9.
- [4] V. Mátová, J. Horáková, P. Mikeš, V. Jenčová, D. Lukáš, J. Lukášek, I. Stibor, A. Klápšťová, R. Jirkovec, M. Ackermann, *Surface Modification of electrospun vascular grafts made of polycaprolactone*, ESB, 2018.
- [5] R. Jirkovec, J. Erben, J. Chvojka, *Characterization and preparation of composite scaffolds for biomedical applications*, Nanofibers, Applications and Related Technologies NART, 2017.

- [6] R. Jirkovec, J. Erben, J. Chvojka, *Preparation of composite scaffolds from micro / nano fibers and biocompatible hydrogels*, Research and Reviews: Journal of Material Sciences, 2017, ISSN: 2321-6212, 2017.
- [7] J. Erben, R. Jirkovec, I. Kovalenko, J. Chvojka, *The Combination of Bioprinting with 3D Fibrous Scaffolds Based on Electrospinning and Meltblown Technology*, AUTEX, 2017.
- [8] J. Erben, R. Jirkovec, P. Novák, M. Pelcl, T. Pavlíková, J. Chvojka, *The Combination of Three - Dimensional Biodegradable Fiber Scaffolds with Bioprinting*, NANOCON, 2016, ISBN: 978-80-87294-68-0.

7.3 Patenty a užité vzory

- [1] Způsob pro výrobu vlákněného nosiče obsahujícího biokompatibilní hydrogel a vlákněný nosič obsahující biokompatibilní hydrogel připravený tímto způsobem. 332994. Uděleno: 13.6.2018
- [2] Kryt akutní nebo chronické rány. 320079. Uděleno: 23.3.2018
- [3] Dressing for acute or chronic wound. 19153215.9 - 1109. Uděleno 23.1.2019