



Bakalářská práce

Dynamické povrchové napětí polymerních roztoků

Studijní program:

B0719A130001 Nanotechnologie

Autor práce:

Andrea Hejdová

Vedoucí práce:

prof. RNDr. David Lukáš, CSc.

Katedra chemie

Liberec 2023



Zadání bakalářské práce

Dynamické povrchové napětí polymerních roztoků

<i>Jméno a příjmení:</i>	Andrea Hejdová
<i>Osobní číslo:</i>	M19000115
<i>Studijní program:</i>	B0719A130001 Nanotechnologie
<i>Zadávající katedra:</i>	Katedra chemie
<i>Akademický rok:</i>	2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s dostupnou odbornou literaturou na téma povrchové napětí polymerních roztoků.
2. Proveďte literární rešerši k tématu dynamické povrchového napětí polymerních materiálů.
3. Navrhněte a proveďte experiment pro studium dynamiky povrchového napětí polymerních roztoků.
4. Okomentujte získané experimentální výsledky v souvislosti s metodou elektrického zvláknování, při které dochází k rychlé tvorbě nového povrchu polymerního roztoku.
5. Získané experimentální výsledky vyhodnoťte a diskutujte.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 30-40 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

1. DAVID LUKÁŠ. *Fyzika polymerů*. 3. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2018. ISBN 978-80-7494-464-2.
2. ARTHUR W. ADAMSON a ALICE P. GAST. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6. Edition. New York: Wiley, 1997. ISBN 978-0-471-14873-9.
3. HASEGAWA, Tomiichi, Masahiro KARASAWA, Akiomi USHIDA a Takatsune NARUMI. A Simple Model for the Dynamic Surface Tension of Polymer Solutions. *Nihon Reoroji Gakkaishi* [online]. 2010, **37**, 253–258. Dostupné z: doi:10.1678/rheology.37.253
4. BHATTACHARYA, Amit a P. RAY. Studies on surface tension of poly(vinyl alcohol): Effect of concentration, temperature, and addition of chaotropic agents. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2004, **93**, 122–130. Dostupné z: doi:10.1002/app.20436
5. CRUZ, A. a Milton EDUARDO. *Surface Tension Measurement by Maximum Bubble Pressure Method*. Stavanger, 2018. Universitetet i Stavanger.

Vedoucí práce: prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
Katedra chemie

Datum zadání práce: 10. října 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 20. května 2023

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 20. října 2022

Prohlášení

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

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

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

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma 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 bakalářská 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 vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Poděkování

Ráda bych touto cestou vyjádřila poděkování panu prof. RNDr. Davidu Lukášovi, CSc. za cenné a velmi podnětné rady, vstřícnost a trpělivost při vedení mé bakalářské práce. Taktéž bych chtěla poděkovat Ing. Maximu Lisnenkovi za pomoc při přípravě roztoků polyvinylalkoholu a Ing. Jaroslavovi Mikule za umožnění elektrického zvláknění z jehly polymerních roztoků. Rovněž bych své poděkování chtěla věnovat Ing. Juanovi Pablu Perezovi Aguilere za poskytnutí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu a panu doc. Ing. Petrovi Mikešovi, Ph.D. za inspirativní postřehy a konstruktivní kritiku, kterou mi při psaní práce poskytl.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům, kteří mi byli podporou po celou dobu mého studia.

Dynamika povrchového napětí polymerních roztoků

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce se zabývá studií dynamického povrchového napětí (DST) polymerních roztoků, kdy za účelem porozumění a měření DST byly charakterizovány polymerní roztoky polyvinylalkoholu (PVA), které mohou být použity pro přípravu biomateriálů. DST bylo proměřováno bublinkovým tenziometerem BPT Mobile od společnosti Krüss, jenž využívá k měření metodu maximálního tlaku bublinky. Na základě naměřených hodnot povrchového napětí byla formulována hypotéza, která se opírá o modelování polymerních řetězců, vliv zapletenin na DST a proměnné konformace makromolekul při procesu adsorpce. Hypotéza poskytuje objasnění hlavního výsledku práce, kterým je nemonotónní časová závislost povrchového napětí. Je předpokládáno, že měření DST by mohlo poskytnout předběžné informace jak na technologické úrovni, tak na úrovni teorie zvláknitelnosti. Doplnující informace práce jsou zaměřeny na oblast tkáňového inženýrství (TI), kde se předpokládá uplatnění studovaného biokompatibilního polymeru PVA zejména v léčbě a regeneraci poškozených tkání a orgánů.

Klíčová slova: adsorpce, bublinkový tenziometr, dynamické povrchové napětí, elektrické zvláknování, kinetika makromolekul, metoda maximálního tlaku bublinky, polymerní roztoky, polymery, polyvinylalkohol, rozhraní, tkáňové inženýrství

Dynamic Surface Tension of Polymer Solutions

Abstract

The present bachelor thesis deals with the study of dynamic surface tension (DST) of polymer solutions, where polymer solutions of polyvinyl alcohol (PVA), which can be used for the preparation of biomaterials, were characterized in order to understand and measure DST. The DST was measured with a Krüss BPT Mobile bubble tensiometer, which uses the maximum bubble pressure method for measurement. Based on the measured surface tension values, a hypothesis was formulated based on the modelling of polymer chains, the effect of entanglements on DST and the variable conformation of macromolecules during the adsorption process. The hypothesis provides a clarification of the main result of the work, which is the non-monotonic time dependence of the surface tension. It is hypothesized that the DST measurements could provide preliminary information at both the technological and wettability theory levels. Additional information of the thesis is focused on the field of tissue engineering (TE), where the studied biocompatible polymer PVA is expected to be applied especially in the treatment and regeneration of damaged tissues and organs.

Keywords: adsorption, bubble tensiometer, dynamic surface tension, electrospinning, interface, macromolecule kinetics, maximum bubble pressure method, polymer solutions, polymers, polyvinyl alcohol, tissue engineering

Obsah

Seznam zkratek	12
Seznam obrázků	13
Seznam tabulek	17
Úvod	18
Teoretická část	20
1 Tkáňové inženýrství	21
1.1 Biomateriály pro tkáňové inženýrství	22
1.1.1 Vlastnosti biomateriálů	22
1.2 Polymerní biomateriály pro tkáňové inženýrství	23
1.2.1 Přírodní polymery	23
1.2.2 Syntetické polymery	24
1.2.3 Vodorozpustné polymery	24
2 Struktura polymerů	27
2.1 Modelování polymerních řetězců	28
2.1.1 Gaussův řetězec	30
2.2 Polymerní roztoky	31
2.2.1 Vliv koncentrace roztoku na polymerní zapleteniny	32

3	Proces adsorpce makromolekul	34
3.1	Modelování chování molekul při adsorpci	34
3.2	Konformace adsorbovaných molekul	36
3.3	Časová evoluce adsorpce	37
3.4	Ustanovení povrchové rovnováhy	38
4	Elektrické zvlákňování	40
4.1	Elektrické zvlákňování z jehly	41
4.1.1	Vliv parametrů na morfologii nanovláken	42
4.2	Dynamika polymeru při elektrickém zvlákňování	44
4.2.1	Dynamický model proudění polymerní trysky	44
4.2.2	Vliv osmotického tlaku na proudění polymerního roztoku	45
4.2.3	Rayleighova nestabilita	46
5	Povrchové napětí	48
5.1	Smáčivost	51
5.1.1	Youngova rovnice	51
5.1.2	Kapilární jevy	52
5.2	Parametry ovlivňující povrchové napětí	52
5.2.1	Složení okolní fáze	52
5.2.2	Teplota	52
5.2.3	Povrchově aktivní látky	53
5.3	Vliv povrchového napětí na vlastnosti povrchu	53
6	Dynamické povrchové napětí	55
6.1	Závislost adsorpce molekul na dynamickém povrchovém napětí	56
6.1.1	Rotace difundujících a adsorbujících molekul	57

6.2	Měření povrchového napětí	58
6.2.1	Statické metody	58
6.2.2	Dynamické metody	58
Experimentální část		60
7	Materiály a metody	61
7.1	Použité chemikálie a roztoky	61
7.2	Použité přístroje a programy	62
7.3	Použité metody a postupy	63
7.3.1	Příprava roztoků	63
7.3.2	Výběr vhodné metody k měření dynamického povrchového napětí	64
7.3.3	Měření dynamického povrchového napětí	64
7.3.4	Elektrické zvlákňování z jehly	65
7.3.5	Analýza zhotovených nanovláken pomocí skenovací elektronové mikroskopie	65
8	Výsledky a diskuze	66
8.1	Měření dynamického povrchového napětí	66
8.1.1	Měření DST dH ₂ O	66
8.1.2	Měření DST Tritonu™ X-100	67
8.1.3	Měření DST roztoků PVA _{125k,98%}	68
8.1.4	Měření DST PVA _{130k,88%}	69
8.1.5	Měření DST PVA _{61k,98%}	70
8.2	Formulace hypotézy průběhu dynamického povrchového napětí roztoků PVA	72
8.3	Analýza morfologie nanovláken	74

9 Závěr	78
Literatura	80

Seznam zkratk

2D	Dvojměrný prostor
3D	Trojměrný prostor
CCC	Kritická koncentrace kondenzace
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DST	Dynamické povrchové napětí
ECM	Přírodní extracelulární matrix
EHEC	Ethyl(hydroxyethyl)celulosa
FM	Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií Technické univerzity v Liberci
PE	Polyethylen
PEG nebo PEO	Polyethylenglykol
PLGA	Kopolymer kyseliny mléčné a glykolové
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetát
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TI	Tkáňové inženýrství
TUL	Technická univerzita v Liberci

Seznam obrázků

1.1	Přehled nanomateriálů pro vývoj biomateriálů a aplikace v tkáňovém inženýrství za pomoci nanotechnologií, kde $NČ$ je zkratka pro nanočástici. Vytvořeno podle [6] pomocí BioRender.com	21
1.2	Výchozí látky pro syntézu PVA: a) vinylalkohol, který se tautomerizuje na acetaldehyd a b) vinylacetát. Vytvořeno podle [15] pomocí BioRender.com	25
1.3	Zásaditá methanolýza PVAc za vzniku částečně hydrolyzovaného PVA, kdy m a n značí počet jednotek monomeru v polymeru. Vytvořeno podle [16] pomocí BioRender.com	25
1.4	Strukturní vzorec a) zcela a b) částečně hydrolyzovaného PVA, kdy m a n značí počet jednotek monomeru v polymeru. Vytvořeno podle [15] pomocí BioRender.com	25
1.5	Schéma vlivu molekulové hmotnosti a stupně konverze na vlastnosti PVA, upraveno podle [21] pomocí BioRender.com	26
2.1	Schematické znázornění polymerního řetězce. V závorkách jsou uvedeny indexy monomerů, přičemž b_i je délka vazby, θ_i je úhel ohybu a ϕ_i je dihedralní úhel. P značí projekci monomeru $i + 1$ do roviny $(X_i Y_i)$ a umožňuje vizualizaci dihedralního úhlu ϕ_i , převzato z [23] .	28
2.2	Znázornění lineárního polymeru s N segmenty, který je charakterizován vektorem konců řetězce \vec{R} a gyračním poloměrem R_G , převzato z [23]	29
2.3	Gaussův řetězec (model korálek a pružin), kde jsou znázorněny a) zobecněné segmenty a b) zobezněné vazby o konstantní délce l , převzato z [22] a upraveno pomocí BioRender.com	30
2.4	Vliv a) nízké a b) vysoké koncentrace na vzájemné překrývání a proplétání řetězců, upraveno pomocí BioRender.com podle [22] . . .	32

2.5	Grafické znázornění a) zero-shear viskozity jako závislosti dynamické viskozity η při nízkých hodnotách smykových rychlostí $\dot{\gamma}$ a b) dynamické viskozity v okolí kritické koncentrace, převzato z [22]	33
3.1	Schématické znázornění povrchové a podpovrchové vrstvy polymerního roztoku. Vytvořeno pomocí BioRender.com a inspirováno [29]	35
3.2	Konformace makromolekul polymeru na rozhraní voda/vzduch, upraveno podle [29] pomocí BioRender.com	36
3.3	Hypotetická molekulární konformace vztahující se ke kritickým časovým bodům proměnného dynamického povrchového napětí. Upraveno podle [29] pomocí BioRender.com	37
3.4	Schématické znázornění adsorpce makromolekul na povrchu kapaliny. Konformace nesbalených řetězců je ilustrována na b),d),e), zatímco molekuly s kompaktní sbalenou strukturou jsou vyobrazeny na obrázku a) a c). Adsorpci při nízké koncentraci roztoku znázorňují obrázky a) a b). Naopak vyšší koncentraci roztok reprezentují obrázky c),d) a e). Upraveno podle [31] pomocí BioRender.com	39
4.1	Schématické znázornění jevu a) elektrické zvlákňování a b) elektrické sprejování. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [35]	40
4.2	Schéma elektrického zvlákňování z jehly	41
4.3	Vliv koncentrace polyimidu na mikrostrukturu nanovláken: (a) 5 hm. %, (b) 10 hm. %, (c) 15 hm. % a (d) 20 hm. %, převzato z [48]	43
4.4	Schématické znázornění použití nanovláken jako a) nanovláčkové vrstvy pro léčbu akutních ran, b) chirurgické nitě obsahující nanovláčka, c) scaffoldy pro léčbu nervové tkáně a d) objemné 3D vrstvy nahrazující kostní tkáň. Vytvořeno pomocí BioRender.com a inspirováno [49]	43
4.5	Znázornění toku trysky na modelu korálek a pružin v axiálním a radiálním směru, kdy r je poloměr Taylorova kužele a v je vektor rychlosti ve směru proudu polymerního roztoku. Upraveno pomocí BioRender.com podle [50, 28]	44

4.6	Schématické znázornění rozdílných koncentrací vně a uvnitř polymerní trysky během procesu elektrické zvlákňování, kde \vec{v}_p symbolizuje rychlost proudění polymerních makromolekul, která je výrazně menší než rychlost proudění molekul rozpouštědla \vec{v}_s . Vytvořeno pomocí BioRender.com a inspirováno [51]	45
4.7	Proudění molekul rozpouštědla z místa nižší koncentrace polymeru do místa vyšší koncentrace polymeru během Rayleighovy nestability, kde \vec{v}_s je vektor rychlosti proudění molekul rozpouštědla. Vytvořeno pomocí BioRender.com a inspirováno [51]	46
4.8	Fyzikální mechanismus vedoucí ke stabilizaci trysky v důsledku osmotického tlaku polymerní sítě, kde \vec{F}_c je kapilární síla, \vec{F}_e síla elastická a \vec{v}_s je vektor rychlosti proudění molekul rozpouštědla. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [51].	47
5.1	Působení povrchového napětí $F_{\gamma,1,2}$ jako vyrovnávající síly na nohu hmyzu o hmotnosti m . Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [52] .	48
5.2	Působení mezimolekulárních sil v objemu roztoku a na povrchu. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [52]	49
5.3	Drátěný aparát ve tvaru písmene U, držící membránu kapaliny pro měření povrchového napětí. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [52]	50
5.4	Smáčení pevné látky kapalinou. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [54]	51
5.5	Strukturní vzorec Tritonu™ X-100. Vytvořeno podle [55] pomocí BioRender.com	53
5.6	Srovnání proměnlivé poréznosti scaffoldů	54
6.1	Schematický průběh difuze a adsorpce povrchově aktivní látky. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [56]	55
6.2	Evoluce povrchového napětí roztoku během stárí povrchu, upraveno pomocí BioRender.com podle [60]	56

6.3	Model dynamického chování polymerů na povrchu a) Skupiny tří krátkých polymerů, z nichž každý se skládá ze dvou jednotek při a-1) nízké koncentraci Γ a při a-2) vysoké koncentraci Γ . Příklad (b) znázorňuje dlouhý polymer složený ze šesti jednotek při b-1) nízké koncentraci Γ a při b-2) vysoké koncentraci Γ . Upraveno pomocí BioRender.com podle [60]	57
6.4	Schématické znázornění metody objemu kapky. Upraveno pomocí BioRender.com podle [56]	59
6.5	Schématické znázornění metody oscilující kapky. Upraveno pomocí BioRender.com	59
6.6	Časový vývoj růstu bublinky v průběhu měření jejího maximálního tlaku. Upraveno podle [56] pomocí BioRender.com.	60
7.1	Analogie tvorby bublinky při elektrickém zvlákňování z jehly k tvorbě bublinky při měření bublinkovým tenziometrem BPT Mobile od společnosti Krüss [56]	64
8.1	Graf znázorňující časovou závislost DST destilované vody pro HPLC	66
8.2	Graf znázorňující a) časovou závislost b) časovou závislost v logaritmickém měřítku DST 0,25 hm.% roztoku Tritonu™ X-100	67
8.3	Graf znázorňující časovou závislost DST v rozsahu 10-30 000 ms roztoků PVA _{125k,98%} , kde je modře reprezentována koncentrace 1 hm.%, červeně 3,75 hm.% a oranžově 5 hm.%	68
8.4	Graf znázorňující časovou závislost DST v rozsahu 10-5 000 ms roztoků PVA _{130k,88%} , kde je modře reprezentována koncentrace 1 hm.%, červeně 2,75 hm.% a oranžově 5 hm.%	70
8.5	Graf znázorňující časovou závislost DST v rozsahu 10-5 000 ms roztoků PVA _{61k,98%} , kde je modře reprezentována koncentrace 1 hm.% a oranžově 5 hm.%	71
8.6	Graf znázorňující modelovou časovou závislost povrchového napětí roztoků PVA v logaritmickém měřítku	72
8.7	Snímek nanovláken z 5% PVA _{125k,98%} ze skenovacího elektronového mikroskopu s příslušnými histogramy distribuce průměru d a) nanovláken a b) korálků, kde P značí relativní četnost	75

8.8	Snímek nanovláken z 5% $PVA_{130k,88\%}$ ze skenovacího elektronového mikroskopu s příslušnými histogramy distribuce průměru d a) nanovláken a b) korálků, kde P značí relativní četnost	76
8.9	Snímek nanovláken z 5% $PVA_{61k,98\%}$ ze skenovacího elektronového mikroskopu s příslušnými histogramy distribuce průměru d a) nanovláken a b) korálků, kde P značí relativní četnost	77
9.1	Graf znázorňující časovou závislost DST roztoků $PVA_{125k,98\%}$ v nezredukované formě	86
9.2	Graf znázorňující časovou závislost DST roztoků $PVA_{61k,98\%}$ v nezredukované formě	87
9.3	Graf znázorňující časovou závislost DST roztoků $PVA_{130k,88\%}$ v nezredukované formě	88

Seznam tabulek

7.1	Seznam použitých chemikálií	61
7.3	Seznam použitých roztoků Triton™ X-100	62
7.2	Seznam použitých roztoků PVA	62
7.4	Seznam použitých přístrojů	62
7.5	Seznam použitých programů	63
7.6	Specifikace měření DST pomocí bublinkového tenziometru BPT Mobile od společnosti Krüss	65
7.7	Procesní parametry a podmínky elektrického zvlákňování z jehly	65
8.1	Procesní parametry a podmínky měření DST roztoků PVA _{125k,98%}	68
8.2	Procesní parametry a podmínky měření DST roztoků PVA _{130k,88%}	69
8.3	Procesní parametry a podmínky měření DST roztoků PVA _{61k,98%}	71
8.4	Střední průměry vláken a korálek na nich utvořených z roztoků PVA	74

Úvod

V posledních letech se tkáňové inženýrství stalo inovativním multidisciplinárním oborem, který se zaměřuje na vývoj nových biologických materiálů a technologií pro regeneraci a náhradu poškozených nebo chybějících tkání a orgánů. Do popředí zájmů se dostaly zejména nanotechnologie, které díky schopnosti optimalizace vlastností na molekulární úrovni umožňují vývoj biomateriálů se zcela unikátními vlastnostmi. Velké potenciální využití v léčbě poškozených nebo chybějících tkání v lidském těle mají nanovlákná připravená elektrickým zvlákňováním.

Elektrické zvlákňování je jedním z významných a široce používaných procesů, který umožňuje tvorbu nanovláken z polymerních roztoků, jež vynikají vysokou specifickou plochou a možnostmi modifikace jejich povrchových vlastností [1]. Takto připravené nanovlákná morfologicky připomínají přírodní extracelulární matrix (ECM) tkání [2], díky čemuž jsou perspektivním materiálem pro výrobu tkáňových nosičů (scaffoldů), které poskytují možnost inkorporace růstových faktorů nebo signálních molekul do jejich struktury ke zlepšení adheze, proliferace a diferenciace buněk [3]. Řízené použití polymerů jako povrchově aktivních látek, které díky adsorpci na povrchu mohou výrazně ovlivňovat vlastnosti povrchů, zvyšuje účinnost procesu elektrického zvlákňování.

Předmětem zkoumání této práce je dynamické povrchové napětí polymerních roztoků, jakožto jeden ze zcela klíčových parametrů pro porozumění tvorby polymerních trysek při elektrickém zvlákňování, při kterém se také velkou rychlostí vytváří nové rozhraní mezi polymerním roztokem a okolním prostředím, tj. vzduchem.

V první, teoretické části práce je definována charakteristika polymerů a jejich současné využití v tkáňovém inženýrství. Následně je představena problematika povrchového napětí a různé metody pro jeho měření. Je zvážena volba metody maximálního tlaku bublinky a diskutovány její výhody a omezení. Dále jsou prezentovány dosavadní poznatky týkající se dynamického povrchového napětí v kontextu chování makromolekul polymeru při procesu elektrickém zvlákňování. Kapitola pojednávající o elektrickém zvlákňování je zařazena jako doplňková a to proto, že rychlá tvorba povrchu metodou maximálního tlaku bublinky bublinkovým tenziometrem je podobná jako rychlá tvorba čerstvého povrchu při elektrickém zvlákňování. Na základě doposud stanovených modelů charakterizujících chování polymerních řetězců je kvalitativně popsáno chování makromolekul v polymerních roztocích,

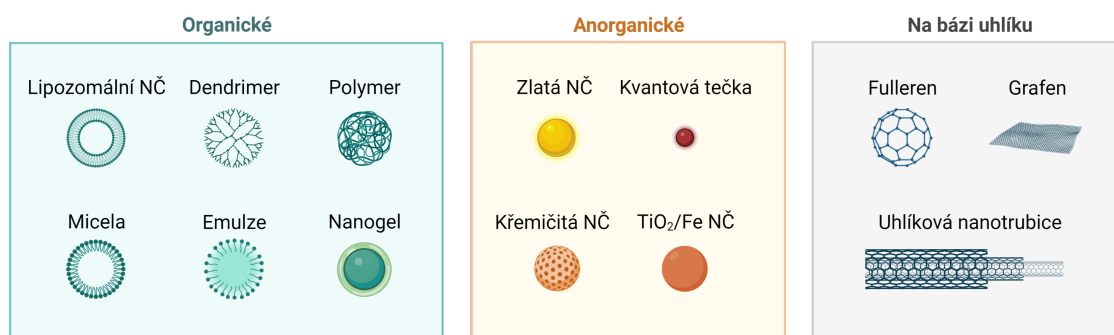
příčemž modelu Gaussova řetězce je využito při vyhodnocování měření zpracovaného v experimentální části práce, jejíž výsledky jsou shrnuty v poslední, osmé kapitole spolu s diskusí a návrhem postupů pro budoucí výzkum.

1 Tkáňové inženýrství

Napříč lidskou historií bylo vytváření umělých tkání a orgánů předmětem mýtů a fantazie. Tato vize byla zavedena do klinické medicíny poté, co se v posledních několika desetiletích stala dosažitelnou. S růstem populace se zvyšuje i počet lidí, kteří potřebují transplantaci tkání a orgánů. Bohužel nedostatek vhodných orgánů k transplantaci je stále větším problémem, který se dnes již řadí mezi nejnákladnější a nejčastější [4] a představuje výzvu pro zdravotnické systémy po celém světě. Za tímto účelem vzbudilo zájem a pozornost právě tkáňové inženýrství (TI), jakožto dynamická oblast, která se neustále vyvíjí a posouvá hranice moderní medicíny.

Poprvé byl tento termín společně s definicí zmíněn v roce 1993, kdy Langer a Vacanti [5] shrnuli počáteční vývoj v této oblasti a definovali TI jako „interdisciplinární obor, který uplatňuje principy inženýrských a přírodních věd při vývoji biologických náhrad, které obnovují, udržují nebo zlepšují funkci tkáně nebo celého orgánu“. TI, jak ho známe dnes si klade za cíl využít poznatků z biologie, chemie, fyziky, materiálových věd a technologií k vývoji biokompatibilních materiálů pro tvorbu umělých tkání a orgánů s léčebnými a diagnostickými účely.

Do popředí zájmů se dostaly zejména nanotechnologie, které díky schopnosti optimalizace vlastností nanomateriálů na atomární úrovni, jejichž přehled je znázorněn na obrázku 1.1, umožňují vývoj biomateriálů se zcela unikátními vlastnostmi.



Obrázek 1.1: Přehled nanomateriálů pro vývoj biomateriálů a aplikace v tkáňovém inženýrství za pomoci nanotechnologií, kde NČ je zkratka pro nanočástici. Vytvořeno podle [6] pomocí BioRender.com

1.1 Biomateriály pro tkáňové inženýrství

Látky vytvořené za účelem interakce s biologickými systémy s cílem diagnostikovat, léčit, zlepšit nebo nahradit jakoukoliv tkáň, orgán nebo tělesnou funkci, označujeme jako biomateriály [7]. Za účelem vývoje těchto materiálů bylo studováno jejich velké množství, včetně všech tradičních, jako jsou kovy, keramika, skla a polymery.

Zájem a pozornost se dostává zejména polymerům díky svým fyzikálním, mechanickým a chemickým vlastnostem, které mohou být přizpůsobeny konkrétním aplikacím v oblasti TI. Při splnění žádoucích vlastností popsanych v následujícím oddílu 1.1.1, které bývají kritériem pro použití polymeru jako biomateriálu, lze tyto materiály dále modifikovat na molekulární úrovni za účelem dosažení specifických požadovaných vlastností.

1.1.1 Vlastnosti biomateriálů

Biokompatibilita je klíčová vlastnost materiálu, která zaručuje snášenlivost materiálu v biologickém prostředí. Materiál s biokompatibilními vlastnostmi podporuje zdravý růst, adhezi a funkci buněk bez vylučování toxických látek, které by mohly poškodit okolní tkáň. Aby se docílilo minimální imunologické reakce, musí být materiál po zavedení do těla schopen integrace s cílovou tkání [8, 9].

Biodegradabilita, neboli schopnost biomateriálu rozkládat se v biologickém prostředí na jednodušší složky za pomoci enzymů a mikroorganismů, umožňuje materiálu degradovat na neškodné produkty, které jsou následně vyloučeny z organismu, čímž se minimalizují potenciální rizika spojená s přítomností materiálu v organismu.

Fyzikálně-chemické vlastnosti ovlivňují biokompatibilitu a biodegradabilitu a určují schopnost vázat biologicky aktivní látky. Vazba na povrch materiálu může být přímá za přítomnosti vhodných funkčních skupin nebo pomocí nespecifické absorpce. Možnost chemických modifikací ovlivňuje interakce mezi buňkou a materiálem [10, 11].

Mechanické vlastnosti zahrnující např. mechanickou odolnost, elasticitu nebo přilnavost k dané poškozené tkáni jsou stěžejní pro určení stability a účinnosti biomateriálů. Je žádoucí, aby mechanické vlastnosti aplikovaného biomateriálu byly co nejvíce podobné vlastnostem tkáňe nebo cílové anatomické oblasti.

Struktura je rovněž důležitým parametrem biomateriálu, přičemž obzvláště významnou roli hraje jeho hustota pórů, tzv. pórovitost. Četné propojené póry zajišťují difúzi živin do biomateriálu a čerstvě vytvořené tkáňe. Díky pórovitosti může ve vyvíjející se tkáni docházet k vaskularizaci. Kromě pórovitosti je

významným faktorem velikost a vzájemná propojenost těchto pórů [9], aby materiál neztratil požadovanou pevnost [8].

1.2 Polymerní biomateriály pro tkáňové inženýrství

V současnosti se polymery řadí mezi jednu z nejvýznamnějších tříd biomateriálů aplikovaných v medicíně a biotechnologiích, kdy jsou široce používány pro léčbu různých onemocnění a regeneraci kostí, chrupavek, svalů a kůže. Současně se tyto materiály jeví jako řešení celosvětového problému s nedostatkem dárcovských tkání a orgánů.

Charakteristické vlastnosti polymerních biomateriálů zahrnují jejich chemickou a fyzikální povahu, jako jsou např. molekulární hmotnost, struktura, hydrofilnost a mechanické vlastnosti. Zmíněné vlastnosti polymeru závisí na struktuře, složení a uspořádání makromolekul, které je tvoří. Velká škála typů polymerů zajišťuje jejich velkou rozmanitost, kdy jejich vlastnosti mohou být dále modifikovány, ať už změnou složení nebo úpravou výrobních parametrů.

Polymerní nanovlákná, vytvořená elektrickým zvlákňováním, nacházejí velké uplatnění v TI díky své podobnosti s vláknitou strukturou ECM a značnému potenciálu pro adhezi, proliferaci a diferenciaci buněk. Velký poměr povrchu k objemu nanovláken umožňuje modifikaci povrchu aktivními látkami. Průměr nanovláken ovlivňuje vlastnosti výsledného materiálu, což umožňuje regulaci chování buněk pomocí vhodných mechanických vlastností scaffoldu [12, 13]. Jednotlivé typy polymerů používaných pro přípravu nanovláknenných scaffoldů jsou charakterizovány v následujících oddílech.

1.2.1 Přírodní polymery

Přírodní polymery jsou materiály syntetizované biologickými zdroji, jako jsou rostliny, živočichové a bakterie. Ze své podstaty jsou hojně dostupné a biokompatibilní. Charakteristickým rysem je jejich biodegradabilita, která je činí vhodnými pro aplikace s účelem dočasné existence.

Rozsáhlá škála polymerů rostlinného původu zahrnuje materiály mezi něž řadíme např. celulózu a šelak. Mezi materiály živočišného původu pak patří např. kolagen, keratin a kyselina hyaluronová, které tvoří hlavní složky tkání v těle.

Nevýhody přírodních polymerů zahrnují riziko infekcí, antigenicitu a variabilitu mezi jednotlivými šaržemi, což může omezovat jejich použití v medicíně. Přírodní polymery navíc rychle degradují a jejich rychlost degradace je obtížné řídit. Vlastnosti těchto polymerů a z nich připravená nanovlákná jsou tak hůře reprodukovatelná [7].

1.2.2 Syntetické polymery

Syntetické polymery vykazují větší uniformitu svých vlastností a vynikající reprodukovatelnost, ale mohou postrádat biodegradabilní vlastnosti, které jsou požadované pro některé biomedicínské aplikace. Avšak pomocí změny jejich struktury je možné jemně regulovat rychlost jejich degradace.

Syntetické polymerní materiály sahají od hydrofóbních, vodu neabsorbujících materiálů jako je polyethylen (PE) k poněkud polárnějším materiálům, jako je kopolymer kyseliny mléčné a glykolové (PLGA) a dále k materiálům rozpustným ve vodě, jako je polyethylenglykol (PEG nebo PEO) a polyvinylalkohol (PVA). Některé z nich jsou hydrolyticky nestabilní a v těle se rozkládají, zatímco jiné mohou zůstat v podstatě nezměněny po celý život pacienta.

V porovnání s přírodními polymery je nevýhodou syntetických polymerů absence míst vhodných ke specifické adhezi buněk ve struktuře, kvůli čemuž vyžadují více chemických modifikací ke zlepšení biologických vlastností [7].

1.2.3 Vodorozpustné polymery

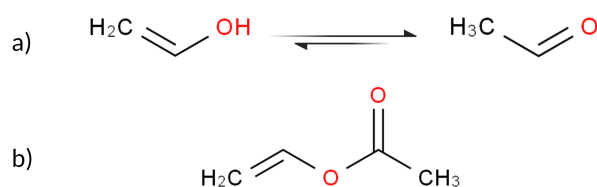
Polymery rozpustné ve vodě, též známé jako vodorozpustné polymery, mohou být jak přírodního (kyselina hyaluronová, želatina), tak syntetického původu (PEG, PVA). Hojně se využívají ve formě hydrogelů a k přípravě nanovláknenných materiálů.

Ke zvláknování může docházet z vodného roztoku polymeru díky jejich rozpustnosti ve vodě. Hydrofilita vyrobených materiálů však způsobuje rychlé uvolňování obsažených chemických látek. V důsledku toho jsou tyto materiály často stabilizovány, což snižuje jejich rozpustnost [14]. Vzhledem k použití vodorozpustného polymeru PVA v experimentální části je PVA podrobněji popsán v následujícím pododdíle.

Polyvinylalkohol

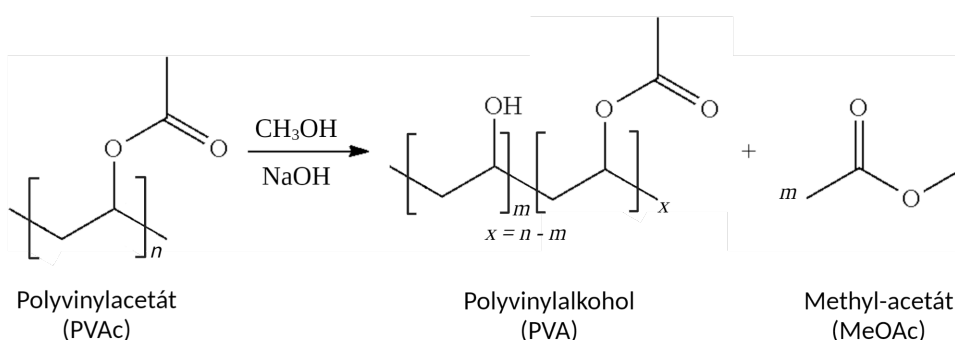
Polyvinylalkohol (PVA) je syntetický biokompatibilní polymer, který se díky řadě svých jedinečných vlastností uplatňuje v široké škále průmyslových odvětvích, přičemž obzvláště perspektivní využití nachází v TI. Právě pro své rozmanité uplatnění v TI byl PVA vybrán jako testovací polymer při experimentálním měření dynamického povrchového napětí.

Monomer vinylalkohol je nestabilní a v relativně krátkém čase se tautomerizuje na acetaldehyd, což je velmi stabilní rezonanční struktura (viz. 1.2).



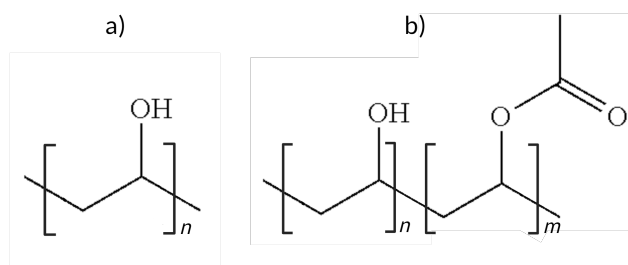
Obrázek 1.2: Výchozí látky pro syntézu PVA: a) vinylalkohol, který se tautomerizuje na acetaldehyd a b) vinylacetát. Vytvořeno podle [15] pomocí BioRender.com

Syntéza PVA spočívá v polymeraci vinylacetátu za vzniku polyvinylacetátu (PVAc), kterou následuje proces alkoholýzy znázorněný na obrázku 1.3 za přítomnosti methanolu (CH_3OH) a zásaditého katalyzátoru hydroxidu sodného (NaOH) [16].



Obrázek 1.3: Zásaditá methanolýza PVAc za vzniku částečně hydrolyzovaného PVA, kdy m a n značí počet jednotek monomeru v polymeru. Vytvořeno podle [16] pomocí BioRender.com

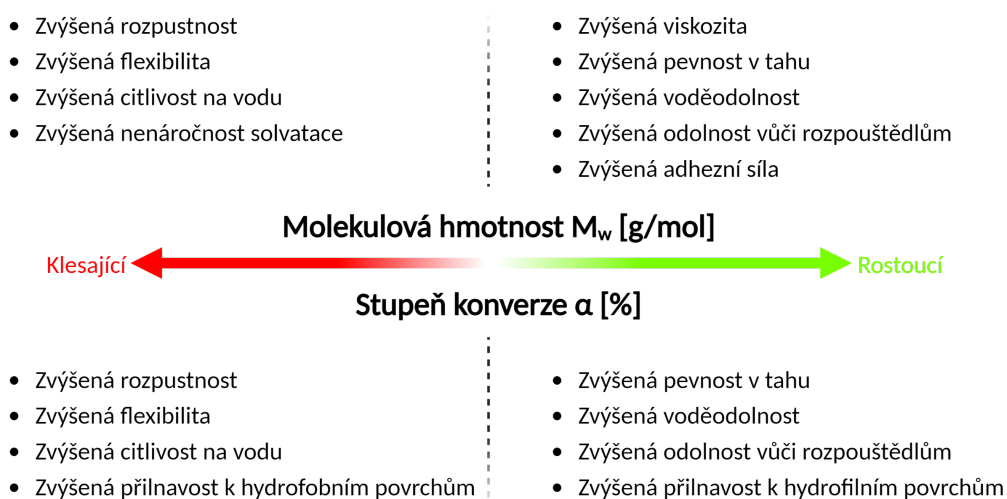
Proces alkoholýzy způsobí přeměnu acetátových skupin na hydroxylové, kdy míru vyjadřující procentuální poměr přeměněných acetátových skupin určuje tzv. stupeň konverze α . Podle stupně konverze je PVA děleno na částečně (80, 0–98, 5 %), vysoce (> 98, 5 %) a zcela (100 %) hydrolyzované (viz. 1.4) [16, 17].



Obrázek 1.4: Strukturální vzorec a) zcela a b) částečně hydrolyzovaného PVA, kdy m a n značí počet jednotek monomeru v polymeru. Vytvořeno podle [15] pomocí BioRender.com

Různých stupňů konverze a tím i rozdílných molekulových hmotností, lze dosáhnout úpravou parametrů methanolýzy [18]. V průběhu methanolýzy dochází ke štěpení řetězců, čímž se zhoršuje mechanická pevnost a snižuje se molekulová hmotnost polymeru. Napříč tomu je alifatická páteř PVA poměrně pevná, což podmiňuje přítomnost mikrobů k biodegradaci PVA [19].

Komerční PVA je bezbarvý (bílý) polymer krystalického charakteru a bez zápachu. Vlastnosti jsou zcela významně ovlivněny molekulovou hmotností a dosaženým stupněm konverze, přičemž jsou schématicky znázorněny na obrázku 1.5. V závislosti na konečné aplikaci je PVA síťován za účelem snížení rozpustnosti a zvýšení stability. Takto síťované PVA lze v kombinaci s např. biodegradabilními nanovláknky použít k výrobě tkáňových nosičů, tzv. scaffoldů. Oproti tomu nezesíťované PVA lze opakovaným zmrazováním a rozmrazováním želírovat, čímž vznikají vysoce pevné a ultračisté hydrogely [20], které nachází své uplatnění v různých aplikacích, jako jsou cévní stenty, chrupavky nebo kontaktní čočky [20].



Obrázek 1.5: Schéma vlivu molekulové hmotnosti a stupně konverze na vlastnosti PVA, upraveno podle [21] pomocí BioRender.com

2 Struktura polymerů

Polymery jsou makromolekulární sloučeniny jak přírodní, tak synteticky vyráběné polymerací, jejichž strukturu tvoří velké množství vzájemně pospojovaných stavebních jednotek, tzv. monomerů (segmentů), do makromolekulárních řetězců. Vznikají-li polymery z jednoho druhu monomeru, výsledný produkt pak nazýváme homopolymer. Pokud se polymerace účastní více druhů monomerů, hovoříme o heteropolymeru (kopolymeru). Na základě tvaru makromolekul lze polymery klasifikovat jako lineární, hvězdicovité, hřebenovité, náhodně větvené a mnoho dalších. Z hlediska postavení jednotlivých částí makromolekul vůči sobě mohou pak polymery nabývat různého prostorového uspořádání, tzv. konformací [22].

Mezi zcela unikátní vlastnosti polymerů patří jejich lineární a topologická paměť. Lineární paměť dominuje zejména v heteropolymerech, kde zprostředkovává individuální uspořádání monomerů. Následně zachovávají si strukturní vlastnosti makromolekul, jako je počet větví, cyklů nebo typ propletení, umožňuje paměť topologická. Rovněž k mimořádným vlastnostem makromolekul přispívá jejich topologická délka, která v jednom směru vykazuje makroskopický rozměr, zatímco v jiném si zachovává rozměr atomární. Důsledkem takto charakteristické délky je propojení atomárních a makroskopických vlastností [22].

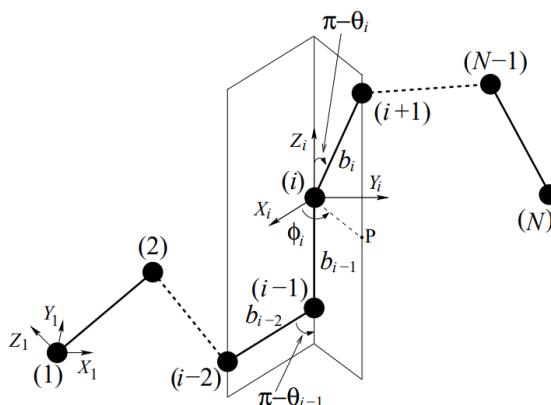
Vzájemnou interakcí makromolekulárních řetězců dochází k tvorbě polymerních sítí pomocí tzv. zapletenin. Tvorba polymerních sítí je předpokladem pro proces elektrického zvlákňování, kdy je síť v důsledku působících elektrických sil orientovaná a podrobená prodloužení, které má značný vliv na dynamické povrchové napětí polymerního roztoku, jež je předmětem pozorování v experimentální části. Takto vytvořené povrchové napětí je mimo jiného klíčovým faktorem, který udává, zda-li dojde k vytvoření polymerní trysky při elektrickém zvlákňování či nikoliv. Za účelem porozumění chování polymerních řetězců a jejich sítí jsou jednotlivé řetězce modelovány pomocí univerzálních vlastností plynoucích z jejich konektivity a flexibility, přičemž jsou zanedbána konkrétní chemická složení. Díky pozorování, ve kterém polymery s velmi odlišnou chemickou strukturou vykazovaly podobné vlastnosti a jevy, se tento fyzikálně-chemický popis jeví jako kvalitativně správný [23].

2.1 Modelování polymerních řetězců

Modely polymerních řetězců jsou teoretické nástroje používané k predikci fyzikálně-chemických vlastností polymerů na základě vlastností jejich makromolekulárních řetězců. Existuje mnoho různých typů modelů polymerních řetězců, které se liší v závislosti na předpokladech a zjednodušeních, jenž jsou použity k popisu chování polymerů. V důsledku studia dynamického chování polymerních roztoků při elektrickém zvlákňování je podrobněji popsán mřížkový model.

V mřížkovém modelu je polymerní řetězec reprezentován posloupností vzájemně pospojovaných stavebních jednotek, tzv. segmentů, přičemž každý segment se nachází na mřížce. Látka je považována za polymer právě tehdy když počet těchto segmentů, tzv. polymerační stupeň N , nabývá hodnot větších než 10^2 [22]. Jednotlivé segmenty jsou pak mezi sebou spojeny $N - 1$ vazbami do tzv. řetězců.

Konformaci polymerního řetězce lze charakterizovat kartézským popisem pomocí délky vazby b_i mezi segmenty i a $i + 1$, ohybového úhlu θ_i , jenž svírá b_i s b_{i+1} a dihedrálního úhlu ϕ_i , který svírají roviny $(b_i b_{i+1})$ a $(b_{i-1} b_i)$, jak je tomu znázorněno na 2.1. Tento popis nám umožňuje získat informace o zcela jednoznačné poloze segmentu $(i + 1)$ v prostoru.



Obrázek 2.1: Schematické znázornění polymerního řetězce. V závorkách jsou uvedeny indexy monomerů, přičemž b_i je délka vazby, θ_i je úhel ohybu a ϕ_i je dihedrální úhel. P značí projekci monomeru $i + 1$ do roviny $(X_i Y_i)$ a umožňuje vizualizaci dihedrálního úhlu ϕ_i , převzato z [23]

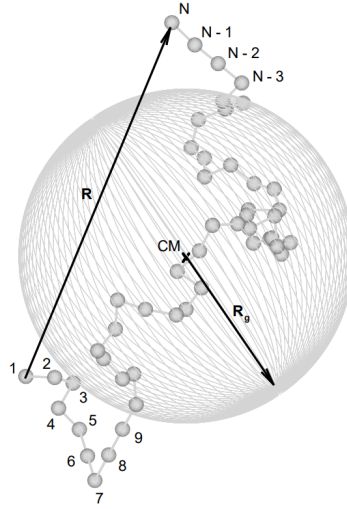
Pro vizualizaci je popis poměrně složitý a ačkoliv je přesnější, mnohdy se používá popisu konformace pomocí vektoru konců řetězce $\vec{R}(N)$, též známého jako koncový vektor, který spojuje první a poslední segment řetězce a je dán vztahem:

$$\vec{R}(N) = \vec{r}_1 - \vec{r}_N, \quad (2.1)$$

kde r_1 a r_N jsou polohové vektory prvního a N -tého segmentu. Exaktnější charakteristikou, která poskytuje informaci o rozprostření řetězce kolem svého těžiště a lze ji jednoduše změřit pomocí experimentálních technik, je gyrační poloměr R_G definovaný jako:

$$\langle R_G^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{CM})^2 \right\rangle, \quad (2.2)$$

kde \vec{r}_i je polohový vektor segmentu i v řetězci a \vec{r}_{CM} je polohový vektor těžiště polymerního řetězce. Pomocí vektoru konců řetězce a gyračního poloměru je konformace segmentu mnohem snadněji interpretovatelná a vizualizovatelná (viz. obrázek 2.2) [22].



Obrázek 2.2: Znárodnění lineárního polymeru s N segmenty, který je charakterizován vektorem konců řetězce \vec{R} a gyračním poloměrem R_G , převzato z [23]

Dalekodosahové interakce řetězců způsobují flukтуаční efekty, jejichž důsledkem je náhodný pohyb jednotlivých segmentů v řetězci polymeru. Pohyby segmentů vedou ke změně energetického stavu a tedy i ke konformační změně polymeru, která má značný vliv na dynamické povrchové napětí a je blíže popsána v podkapitole 3.2. Vyjádření energie U potřebné k vyvolání těchto konformačních změn, je uvedeno v rovnici 2.3, přičemž odpovídá tepelným kvantům energie.

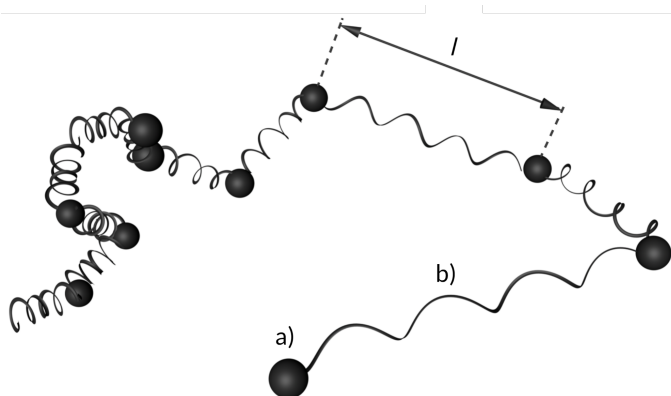
$$U = k_B \cdot T \quad (2.3)$$

S ohledem na měření dynamického povrchového napětí v experimentální části práce byl pro podrobnější popis vybrán model korálek a pružin, též známý jako Gaussův řetězec. Tento model poskytuje přibližný popis deformace a protažení polymerního řetězce v roztoku, který je vystaven elektrickému poli během zvlákňování.

2.1.1 Gaussův řetězec

Gaussův řetězec polymerů, neboli model korálek a pružin, je teoretický mechanický model popisující chování makromolekulárních řetězců za předpokladu zanedbání veškerých mezimolekulárních interakcí mezi nimi. Model uvažuje zobecněné segmenty v podobě korálek a vazby mezi nimi reprezentované pružinami spojenými volně otáčivými klouby o konstantní délce l , které mohou volně rotovat.

Model znázorněný na obrázku 2.3 byl zaveden při simulacích molekulární dynamiky polymerního roztoku za účelem studie tuhosti jednotlivých řetězců a polymeru jako celku vyvolané vyloučeným objemem [24]. Takto vyloučený objem reprezentuje oblast, která není prostupná pro okolní molekuly v důsledku obsazení polymerem. Je zřejmé, že se zmenšujícím se vyloučeným objemem polymeru roste flexibilita v důsledku většího prostoru pro pohyb makromolekul [25, 26].



Obrázek 2.3: Gaussův řetězec (model korálek a pružin), kde jsou znázorněny a) zobecněné segmenty a b) zobecněné vazby o konstantní délce l , převzato z [22] a upraveno pomocí BioRender.com

S rostoucí entropií klesá tuhost k řetězce, díky čemuž se k popisu elastických vlastností zavádí energie entropické pružiny, která je realizovaná řetězcem o koncovém vektoru $\vec{R}(N)$ pomocí následujícího vztahu:

$$U(\vec{R}) = \frac{1}{2}kR^2, \quad (2.4)$$

kde konstanta k představuje tuhost pružiny, která je definovaná podílem síly působící na pružinu a rozdílu délek pružiny po a před deformací $F/\Delta l$.

Jak uvádí Lukáš a kol. [22], nejpravděpodobnější vzdálenost koncových segmentů ideálního řetězce je nulová a lze tak Δl považovat za ekvivalent R . Z pravděpodobností vyplývajících z centrální limity a Boltzmannova rozdělení dostáváme vztah pro tuhost pružin k ideálního řetězce:

$$k = \frac{3k_B T}{N b^2}, \quad (2.5)$$

kde b je tzv. Kuhnova délka segmentu ideálního řetězce o přibližné délce 1 nm a N počet Kuhnových segmentů. Hodnota $N b^2$ je proto rovna střední kvadratické vzdálenosti koncového vektoru R . Dosazením vztahu pro tuhost pružiny do vzorce pro elastickou energii 2.4 získáme vztah pro elastickou energii $U(\vec{R})$ vyjádřený jako:

$$U(\vec{R}) = \frac{1}{2} \frac{3k_B T}{N b^2} R^2 \quad (2.6)$$

Během elektrického zvlákňování dochází k natažení řetězce při tvorbě trysky vlivem vnějších elektrických sil. Během natažení řetězce o tuhosti k silou f dochází ke snížení entropie, jelikož je k dispozici méně konformací. Velikost síly dostaneme z rovnice 2.6 pomocí parciální derivace elastické energie uvedené v následujícím vztahu 2.7.

$$f = \frac{\partial U(\vec{R})}{\partial R} = \frac{3k_B T R}{N b^2} = k R \quad (2.7)$$

Je-li řetězec (klubko) natažen o vzdálenost rovnou jeho velikosti, má energii rovnu řádově $k_B T$, tj. „kvantu tepelné energie“. Dosažené konformace polymerního řetězce, který považujeme za ideální (nedochází ke vzájemným interakcím), odpovídají Brownovu pohybu, kdy vlivem tepelného pohybu okolních molekul dochází k pohybu korálek a pružin.

Získané výsledky o mechanických vlastnostech Gaussova řetězce kvalitativně správně předpovídají teplotní závislost elastických vlastností individuálních řetězců a polymerních sítí. Tuhost pružiny polymeru je v těchto případech přímo uměrná teplotě a nepřímo úměrná polymeračnímu stupni N [22]. Na základě kvalitativně správné analýzy bude modelu korálek a pružin, tj. Gaussova řetězce využito v experimentální části za účelem formulace hypotézy vysvětlující průběhy naměřených hodnot dynamického povrchového napětí.

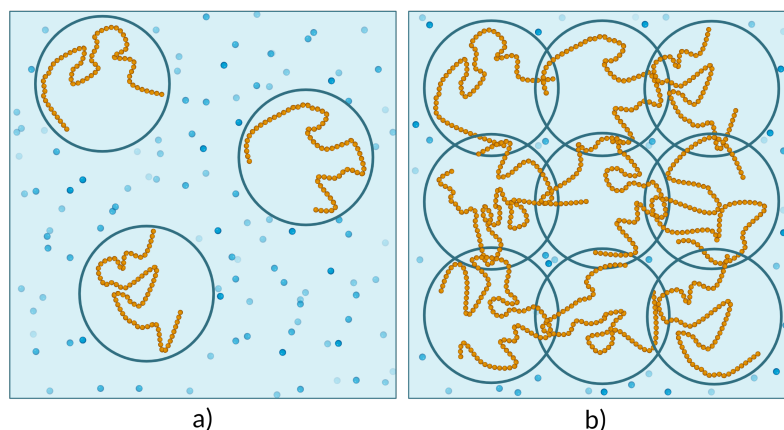
2.2 Polymerní roztoky

Proměnlivé konformace makromolekulárního řetězce jsou závislé na čase, přičemž stupeň rozvolněnosti polymerního klubka v roztoku je dán afinitou dílčích segmentů k rozpouštědлу, která je výsledkem tří interakcí: polymer-polymer, polymer-rozpouštědlo a interakcí mezi molekulami samotného rozpouštědla [27]. Jednotlivé interakce jsou primárně ovlivněny kvalitou rozpouštědla, která je závislá na teplotě.

Při tzv. θ -teplotě jsou jednotlivé interakce vyrovnané, díky čemuž řetězce polymeru a molekuly rozpouštědla neinteragují ani si jinak nepřekáží. Takové rozpouštědlo nazýváme jako indiferentní neboli θ -rozpouštědlo. Při teplotách vyšších než je θ -teplota dochází k rozvinutí klubka za účelem velmi ochotné reakce polymeru s molekulami rozpouštědla, které označujeme jako dobré rozpouštědlo. Rozpouštědlo do klubka polymeru proniká, což způsobuje zvětšení střední vzdálenosti konců řetězce a nabývání objemu klubka, tzv. botnání. Naopak ve špatných rozpouštědlech, které se vyskytují pod θ -teplotou, dochází spíše k vazbám mezi jednotlivými segmenty makromolekul než s molekulami okolního rozpouštědla, což má za následek větší tendenci svinutí klubka, a tím i zmenšení jeho objemu.

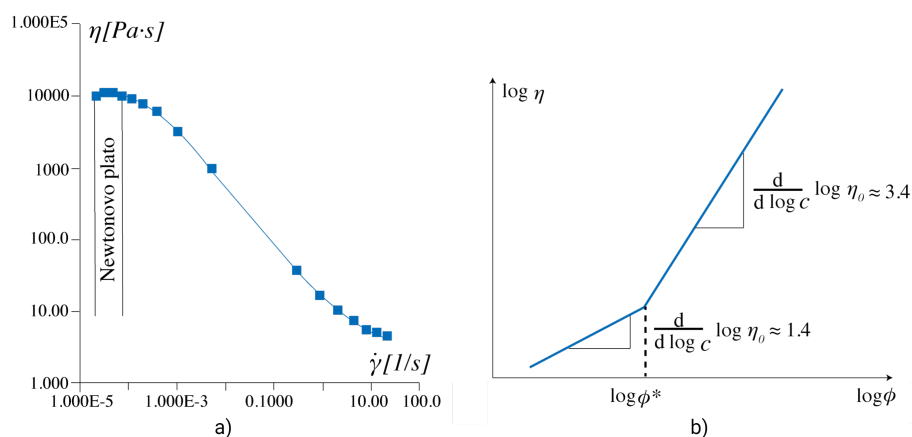
2.2.1 Vliv koncentrace roztoku na polymerní zapleteniny

Ve zředěných polymerních roztocích jsou jednotlivé řetězce polymerů od sebe dostatečně vzdálené, díky čemuž je makromolekulární klubko obklopeno primárně molekulami rozpouštědla. Vlivem zvyšování koncentrace dochází při dosažení kritické koncentrace ϕ^* k vzájemnému překrývání a zaplétání řetězců, jak je tomu znázorněno na obrázku 2.4. Tvorba takové polymerní sítě je předpokladem pro spřádání při elektrickém zvlákňování.



Obrázek 2.4: Vliv a) nízké a b) vysoké koncentrace na vzájemné překrývání a proplétání řetězců, upraveno pomocí BioRender.com podle [22]

Počet interakcí mezi segmenty různých řetězců roste s koncentrací, kdy v dobrém nebo θ -rozpouštědle jsou pouze dočasné a vlivem tepelného pohybu dochází k jejich přerušení a znovu-vytvoření na jiných místech. Graficky lze kritickou koncentraci ϕ^* polymerního roztoku vyjádřit jako bod zlomu po částech lineární lomené křivky logaritmu koncentrace, který je závislý na logaritmu dynamické zero-shear viskozity, jak je tomu na obrázku 2.5. Zero-shear viskozitu lze chápat jako hodnoty dynamické viskozity vynesené v logaritmickém měřítku, které nabývají téměř konstantních hodnot v oblasti malých smykových rychlostí. Taková oblast se označuje jako Newtonovo plato.



Obrázek 2.5: Grafické znázornění a) zero-shear viskozity jako závislosti dynamické viskozity η při nízkých hodnotách smykových rychlostí $\dot{\gamma}$ a b) dynamické viskozity v okolí kritické koncentrace, převzato z [22]

Koncentrace polymerního roztoku výrazně nepřímo úměrně ovlivňuje velikost ok polymerní sítě. Podle Lauricella a kol. [28] je velikost ok sítě ξ_0 (tj., průměrná délka dílčího řetězce mezi dvěma po sobě jdoucími zapleteninami) pro ideální řetězce dána vztahem:

$$\xi_0 \approx b\phi^{-1} \approx bN_s^{\frac{1}{2}}, \quad (2.8)$$

Velikost ok polymerní sítě hraje důležitou roli při elektrickém zvlákňování, protože určuje schopnost polymeru se deformovat a kontrahovat při tvorbě trysky v elektrickém poli. Jednotlivé vazby mezi segmenty reprezentovanými pružinami pomocí Gaussova řetězce jsou pak vyjádřeny pomocí lineární entropické pružnosti $k = T/\xi_0^2$, kde T je teplota v jednotkách Boltzmannovy konstanty k_B . Takto definovaná entropická pružnost je důležitým parametrem při transformaci sítě z rovnovážného stavu do stavu plně potaženého vlivem elektrického pole. V podkapitole 4.2 se nachází detailní popis tohoto jevu formulovaný [28]. Transformace sítě je velmi rychlý proces, který v případě měření dynamického povrchového napětí metodou maximálního tlaku bublinky v experimentální části probíhá po obvodu rozpínající se bublinky. V důsledku rychlého rozpínání pružin je vytvořen dodatečný tlak, který je registrovaný jako povrchové napětí popsané ve formulované hypotéze v experimentální části.

3 Proces adsorpce makromolekul

Charakteristické vlastnosti makromolekul polymeru, jako je molekulová hmotnost, takticita a flexibilita, odlišují adsorpci makromolekul od adsorpce nízkomolekulárních látek, a to především z hlediska povrchové aktivity a konformace adsorbovaných molekul. Dynamické procesy polymerního roztoku lze analyzovat pomocí dynamických veličin, přičemž nejčastěji sledovanou veličinou je dynamické povrchové napětí, které reflektuje chování makromolekul v roztoku.

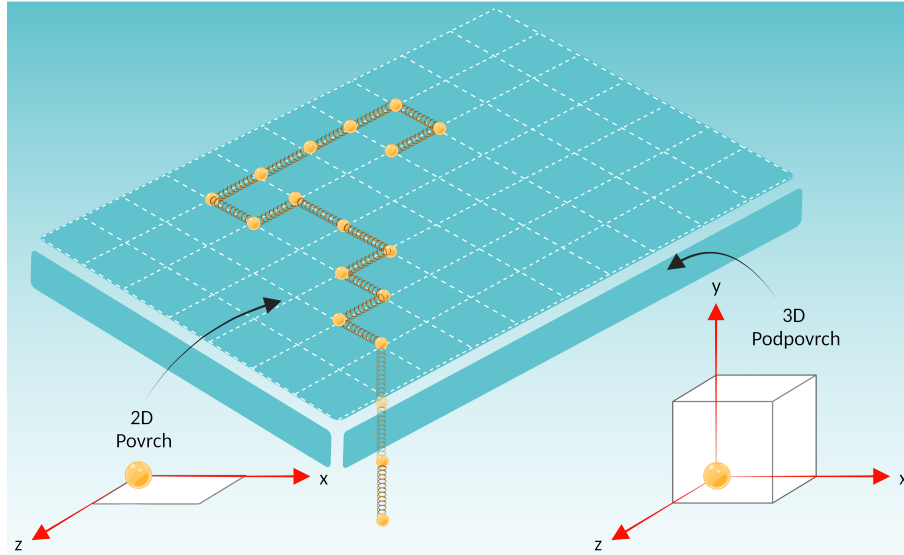
3.1 Modelování chování molekul při adsorpci

Difúzně-kinetickou teorií, kde kinetika adsorpce závisí na podílu celkového pokrytí povrchu, se zabývala Inger Nahrungbauer [29], přičemž v její studii byla analyzována časová závislost povrchového napětí roztoků ethyl(hydroxyethyl)celulosity (EHEC).

Studie Nahrungbauer spočívala v neiontové polymerní povaze EHEC, kdy v důsledku přítomnosti krystalických a amorfních oblastí ve struktuře existují sekvence segmentů s hydrofobní a hydrofilní povahou, které mají tendenci se kumulovat v podpovrchu a podléhat strukturním změnám [29], čímž dochází k proměnným konformacím polymerního řetězce. Podpovrch v její teorii představuje velmi tenkou oblast objemového roztoku, která se nachází bezprostředně vedle povrchu. Dynamika polymerního řetězce byla v důsledku snížení povrchového napětí popsána pomocí několika po sobě jdoucích nebo souběžných procesů:

1. Transport makromolekul z objemu roztoku do podpovrchové vrstvy difúzí.
2. Šíření nebo rozkládání makromolekul v podpovrchu.
3. Adsorpce makromolekul, tj. připojování makromolekul/polymerních segmentů z podpovrchu na povrch.
4. Přeskupení adsorbovaných makromolekul/polymerních segmentů mezi povrchem a podpovrchem.

Řetězce v přímém kontaktu s povrchem mají zcela odlišnou entropii S oproti řetězcům v podpovrchu. Pomocí modelu Gaussova řetězce si lze pohyb difundujícího polymerního řetězce představit jako náhodnou procházku, která symbolizuje dosaženou konformaci řetězce. Náhodná procházka má charakter Brownova pohybu v mřížovém modelu, přičemž v objemové fázi polymerního roztoku a podpovrchu může tato náhodná procházka nabývat trojrozměrné (3D) podoby. Oproti tomu povrch je reprezentován pouze dvojrozměrnou (2D) náhodnou procházkou, jak je tomu schématicky znázorněno na obrázku 6.2.



Obrázek 3.1: Schématické znázornění povrchové a podpovrchové vrstvy polymerního roztoku. Vytvořeno pomocí BioRender.com a inspirováno [29]

Počet možných dosažitelných konformací pomocí náhodné procházky je vyjádřen následujícím vztahem:

$$g = z^N, \quad (3.1)$$

kde N je délka řetězce a z je koordinační číslo polymerní mříže popisující počet směrů, kterými se řetězec může orientovat. Polymerní mříž nám umožňuje modelovat polymerní síť, kdy pro 3D prostor z odpovídá hodnotě 6 ($-x, +x, -y, +y, -z, +z$) a pro 2D prostor nabývá hodnoty 4 (např.: $-x, +x, -y, +y$). Pomocí 3.1 lze entropii vyjádřit jako:

$$S = k_B \ln g = k_B \ln z^N \quad (3.2)$$

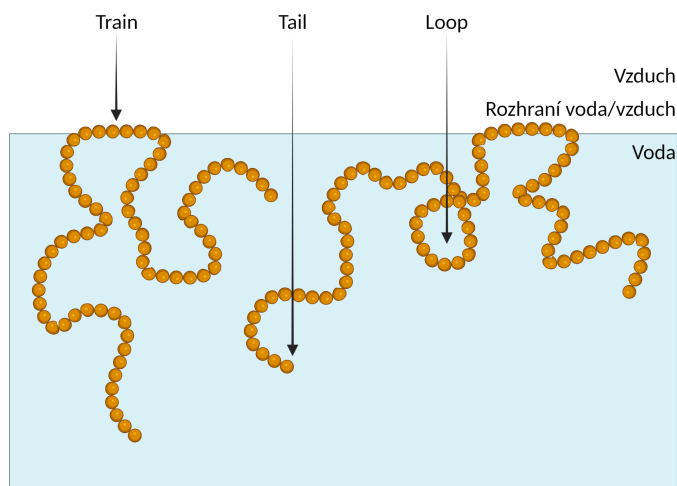
Rozdíl entropií pro 3D mříž, pomocí níž je konstruovaná objemová fáze a podpovrch a 2D mříž povrchu je dán následujícím vztahem.

$$\Delta S = k_B \ln 6^N - k_B \ln 4^N \approx 0,406 \cdot k_B N \quad (3.3)$$

Takto definovaný rozdíl entropií má významný vliv na naměřené hodnoty dynamického povrchového napětí a je částečně pomocí něj formulovaná hypotéza vysvětlující průběh těchto hodnot.

3.2 Konformace adsorbovaných molekul

Strukturní změny molekul polymerů adsorbovaných na povrchu vzduch/voda probíhají v tzv. mezofázi. Mezofází rozumíme fázi roztoku mezi povrchem a roztokem, ve které dochází k shlukování makromolekul v blízkosti povrchu za účelem dosažení optimální konformace pro adsorpci na povrchu, které se jeví podle [29] jako tzv. trains, loops a tails, jak je tomu znázorněno na obrázku 3.2. Termínem *train* rozumíme částečný řetězec, který je upoután na povrchu a je tak v jeho přímém kontaktu, zatímco konformace *loop* představuje řetězec tvarovaný do smyčky, která má oba konce připojené k train konformacím. *Tail* konformací pak rozumíme jeden nebo oba konce řetězce.



Obrázek 3.2: Konformace makromolekul polymeru na rozhraní voda/vzduch, upraveno podle [29] pomocí BioRender.com

Podle Lankvelda a Lyklema [30] musí závislost snížení povrchového napětí molekulou polymeru na čase zahrnovat zvýšení počtu adsorbovaných segmentů na jednotku plochu s časem. Z této úvahy vyplývá, že povrchové vlastnosti polymerního roztoku závisí na délce a rozložení konformací tail, loop a tail. Změna těchto konformací adsorbovaných molekul může mít drastický vliv jak na podíl segmentů, které jsou přímo v kontaktu s povrchem, tj. na povrchové napětí, tak na tloušťku adsorbované polymerní vrstvy.

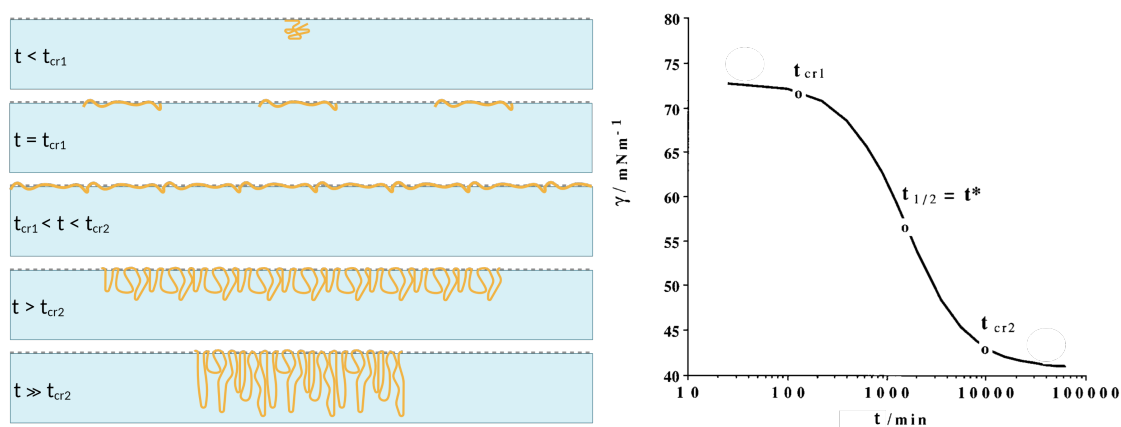
Závislost dynamického povrchového napětí na proměnlivých konformacích řetězců je diskutována v experimentální části za účelem formulování hypotézy umožňující

blíží porozumění tvorby polymerní trysky při elektrickém zvlákňování. Pro podrobnější popis proměnných konformací je v následující podkapitole popsána jejich časová závislost.

3.3 Časová evoluce adsorpce

Pro studium adsorpce molekul byly definovány některé kritické časové body, kdy t_{cr1} je čas na konci indukční doby, při kterém byly pozorovány první změny povrchového napětí [29]. Předpokládá se, že náhlý nárůst počtu polymerních segmentů, které jsou v přímém kontaktu s povrchem, je způsoben rozvinutím a rozpínáním polymerního řetězce. Celý proces je kineticky řízený a závislý na koncentraci polymerního roztoku.

V časovém období $t_{cr1} < t < t_{cr2}$ je adsorpce molekul řízena difúzí. Ve chvíli $t_{1/2} = t^*$ dosahuje povrchový tlak $\Pi(t)$ poloviny své hodnoty v mezofázi. Počátek tvorby mezofáze lze označit jako t_{cr2} . Při úplném pokrytí povrchu v čase $t > t_{cr2}$ probíhá postupná rekonstrukce monovrstvy až do ustálení adsorpční rovnováhy. Mnohdy může dojít k určitému kontinuálnímu zvětšování polymerní vrstvy, což následně vede k postupnému přechodu do kondenzovanější fáze v povrchové oblasti při $t \gg t_{cr2}$. V důsledku toho dochází k poklesu povrchového napětí se zvyšující se koncentrací, kdy bod zlomu, při kterém se tento jev začíná projevovat, označujeme jako kritická koncentrace kondenzace (CCC - critical concentration of condensation). Hypotetická molekulární konformace vztahující se ke kritickým časovým bodům je znázorněna spolu s grafem časové závislosti generalizovaného dynamického povrchového napětí na obrázku 3.3.



Obrázek 3.3: Hypotetická molekulární konformace vztahující se ke kritickým časovým bodům proměnného dynamického povrchového napětí. Upraveno podle [29] pomocí BioRender.com

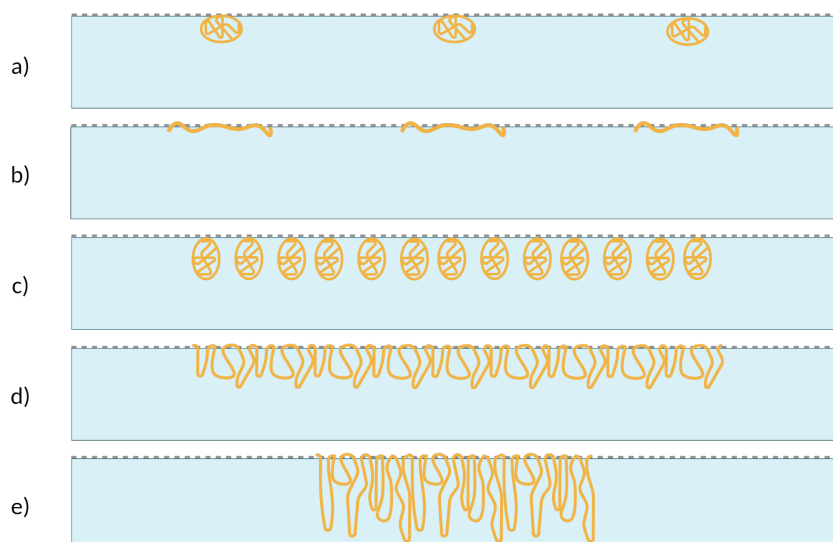
Z obrázku 3.3 je patrný nelineární charakter adsorpční kinetiky, jelikož izotermy znázorňující časovou závislost dynamického povrchového napětí vykazují sigmoidální tvar. Tento nelineární charakter lze pozorovat i na skutečnosti, kdy se v blízkosti povrchu hustota adsorbovaných segmentů s rostoucí vzdáleností od povrchu zhruba exponenciálně snižuje [29]. Množství adsorbovaného polymeru je tedy kromě počtu segmentů pokrývajících povrch určeno i tloušťkou polymerní povrchové vrstvy.

3.4 Ustanovení povrchové rovnováhy

Předpokládá se, že je rychlost difúze z objemového roztoku do podpovrchové vrstvy menší než rychlost přenosu z podpovrchové vrstvy na povrch. V případě nízkomolekulárních látek by se rovnováha mezi podpovrchem a povrchem ustanovila téměř okamžitě, protože zpočátku je povrch prakticky prázdný a každá molekula přicházející na povrch dorazí na prázdné místo povrchu, kde se adsorbuje. Avšak v případě makromolekul to neplatí a rovnováha mezi podpovrchem a povrchem se ustanoví až tehdy, když je velký počet segmentů polymeru skutečně v kontaktu s povrchem. Aby bylo dosaženo co největšího kontaktu polymerních segmentů s povrchem, musí se konformace molekul při adsorpci změnit, díky čemuž se molekuly na povrchu rozprostrou.

Předpokladem pro adsorpci polymeru na povrch je dostatečně velká aktivační energie E_A makromolekuly k překonání aktivační adsorpční bariéry v roztoku [29]. Během procesu difúze a adsorpce na povrch dochází ke konformačním změnám, které jsou reflektovány dynamickým povrchovým napětím, jenž je podrobněji popsáno v kapitole 6. Ve chvíli, kdy makromolekuly dosáhnou konformace, která jim umožňuje maximální možné pokrytí povrchu segmenty, dojde k poklesu povrchového napětí. Takové povrchové napětí je neměnné a mnohdy označované jako statické (viz. kapitola 5), přičemž je důsledkem rovnovážného stavu povrchu, kdy nedochází k dalším konformačním změnám makromolekul.

Takto konvenční teorii adsorpce makromolekul doplnil Hasegawa hypotézou, ve které makromolekuly během difúze a adsorpce rotují, čímž dosahují konformačních změn, které jsou výrazně ovlivněny hmotnostní koncentrací adsorbujících makromolekul [31]. Jeho teorie byla aplikována pouze na lineární tuhé polymery, kdy jejich konečný rovnovážný stav byl předpokládán jako rovnoběžný nebo normálový vzhledem k povrchu, jak je tomu znázorněno na obrázku 3.4.

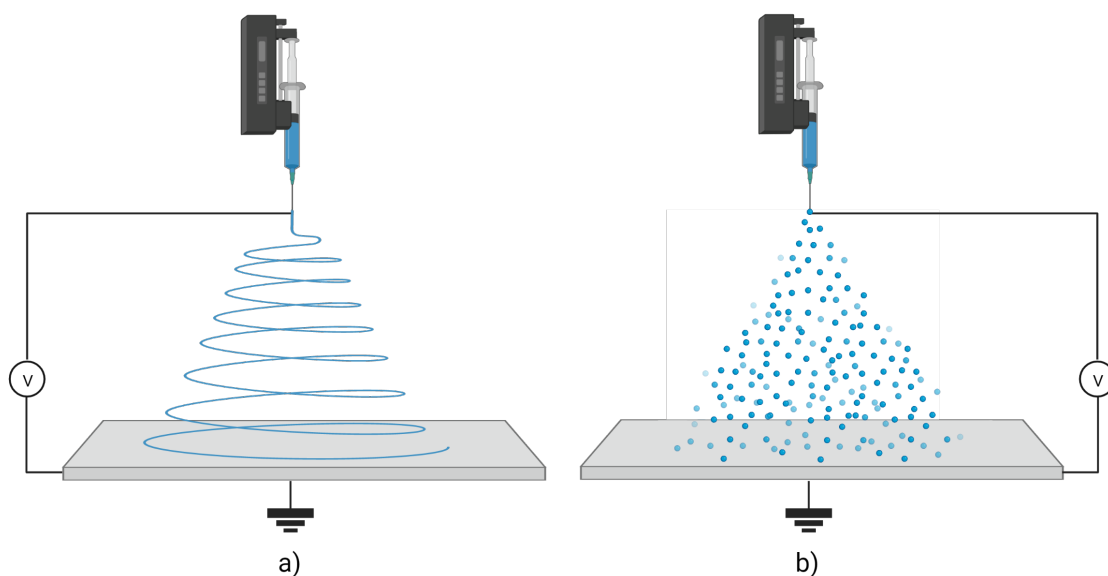


Obrázek 3.4: Schématické znázornění adsorpce makromolekul na povrchu kapaliny. Konformace nesbalených řetězců je ilustrována na b), d), e), zatímco molekuly s kompaktní sbalenou strukturou jsou vyobrazeny na obrázku a) a c). Adsorpci při nízké koncentraci roztoku znázorňují obrázky a) a b). Naopak vyšší koncentraci roztok reprezentují obrázky c), d) a e). Upraveno podle [31] pomocí BioRender.com

Hasegawa modelováním chování makromolekul ve své studii pozoruje skutečnost, kdy s klesající hodnotou Z , kterou lze vnímat jako míru času, jenž je potřebná k dosažení rovnovážného stavu povrchu roztoku, roste rychlost rotace molekuly, a tím pádem i hodnota dynamického povrchového napětí.

4 Elektrické zvlákňování

Proces elektrického zvlákňování vyvinul Charles Vernon Boys v roce 1887, nicméně zájem o tuto techniku vzrostl až v 90. letech s rozvojem nanotechnologií [32]. Podstatou této techniky je čerpání roztoku polymeru, buď přírodního, nebo syntetického, konstantní rychlostí přes zdroj vysokého střídavého (AC) nebo stejnosměrného (DC) napětí za účelem tvorby ultratenkých vláken v rozmezí od několika nanometrů (nm) do méně než jednoho mikrometru (μm) [33]. Tvoří bezprostřední rozšíření jevu elektrosprejování, které je založeno na fyzikálních a elektrických mechanismech [34] a znázorněno na obrázku 4.1.



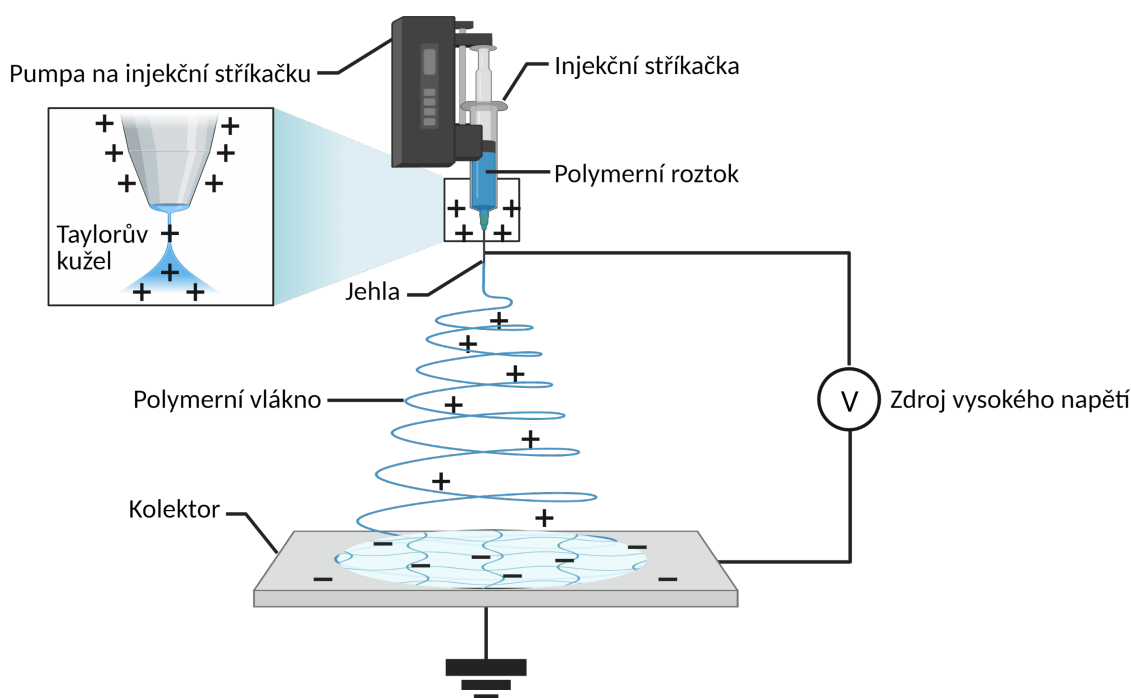
Obrázek 4.1: Schématické znázornění jevu a) elektrické zvlákňování a b) elektrické sprejování. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [35]

Metoda umožňuje kromě jiného vytvářet vlákna s velkou délkou, obrovským povrchem na jednotku objemu [36, 37, 38], vynikajícími mechanickými vlastnostmi a poskytuje možnost funkcionalizace vláken pro různé účely [39]. Díky svým unikátním vlastnostem jsou polymerní nanovláknenné materiály ideální pro aplikace v biomedicíně jako biomateriály pro tkáňové inženýrství, náhrady tkání a nosiče léčiv (scaffolds).

4.1 Elektrické zvlákňování z jehly

Elektrické zvlákňování z jehly je elektrohydrodynamický proces výroby nanovláken z polymerů nebo jiných materiálů, který využívá jednojehlového spinneretu. Pumpa, ve které je vložen injektor, dodává polymerní roztok v přesně daném množství k jehle s tupým hrotem. Pro dosažení konzistentního a kvalitního zvlákňování udržuje pumpa konstantní průtok kapaliny k jehle.

Obrázek 4.2 schématicky znázorňuje proces, kdy zvlákňovací prostor s elektrickým potenciálem je vymezen dvěma naproti sobě postavenými elektrodami, na které je připojen zdroj stejnosměrného vysokého napětí. Takzvanou zvlákňovací elektrodu tvoří dutá jehla injektoru, do níž je přiváděn polymerní roztok. V důsledku kapilárního efektu vznikne na hrotu jehly kapka, na jejímž povrchu dojde k indukci náboje vlivem elektrostatičeského pole. Odpuzováním indukovaných nábojů vznikají elektrické síly působící proti soudržným silám povrchového napětí polymerního roztoku, což způsobí deformaci kapky do tvaru Taylorova kužele. Vlivem zvyšování elektrického potenciálu elektrické síly při dosažení kritické hodnoty překonají působení povrchového napětí a elektrostatičeské pole způsobí, že se kapalina rozpadající na drobné kapky formuje do trysky. Během tohoto procesu dochází k rychlé tvorbě čerstvého rozhraní polymerního roztoku a okolního plynu. Stejný jev takto rychlé tvorby rozhraní lze pozorovat v experimentální části při měření dynamického povrchového napětí.



Obrázek 4.2: Schéma elektrického zvlákňování z jehly

Polymerní tryska se zpočátku táhne po přímce a poté se v důsledku ohybových nestabilit podrobuje prudkým šlehavým pohybům, kdy je urychlena ke kolektoru [40]. Během pohybu trysky ve zvlákňovacím prostoru dochází k odpařování rozpouštědla a následnému formování nanovláken.

Hlavními výhodami procesu je možnost výroby velmi jemných vláken s vysokou specifickou plochou povrchu a značnou homogenitou. Takto připravené materiály mají širokou škálu použití, včetně možnosti inkorporace biologicky aktivních látek do nanovláknenných struktur v oblasti TI. Avšak mezi nevýhody patří obtížnost řízení tloušťky vlákna, vysoké náklady na zařízení, velká časová náročnost procesu, což omezuje potenciální široké spektrum využití výsledných produktů a vysoká citlivost na změny v parametrech, které výrazně ovlivňují průběh zvlákňovacího procesu a výslednou strukturu materiálu. Jednotlivé parametry lze kategorizovat do tří skupin [41, 42, 43]:

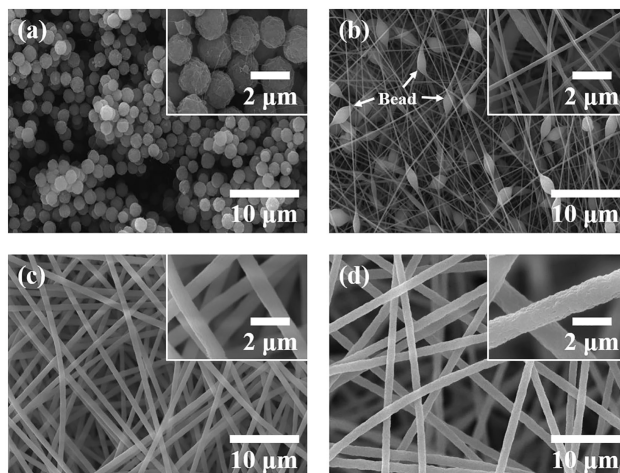
- **Parametry materiálové**, neboli parametry zvlákňovacího roztoku, mezi něž řadíme viskozitu, elektrickou vodivost, těkavost použitého rozpouštědla nebo povrchové napětí.
- **Parametry procesní**, kdy se zejména jedná o parametry použitého zařízení, jako jsou např. napětí, vzdálenost elektrod nebo tvar a typ kolektoru.
- **Parametry prostředí** rozumíme teplotu, vlhkost vzduchu, atmosféru a další.

4.1.1 Vliv parametrů na morfologii nanovláken

Tradiční velkoplošné metody zvlákňování jsou obvykle ovlivněny pouze velkými změnami vlastností fluidů [44]. Avšak ultrajemné metody, jako je elektrické zvlákňování, vykazují významné změny tvorby vláken v reakci na malé změny vlastností tekutiny, jako je viskozita, vodivost, elasticita a povrchové napětí [45, 46, 47, 44].

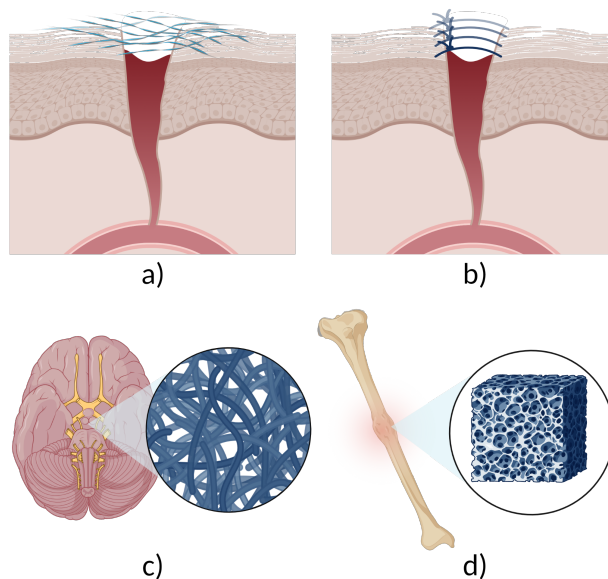
Podle Ewaldz a kol. [44] jsou povrchové napětí a viskoelastická stěžejními parametry, které určují výslednou morfologii nanovláken. Viskoelastické chování polymerních roztoků můžeme pozorovat v důsledku tvorby polymerních sítí, přičemž samotná tvorba zapletenin je dána koncentrací roztoku. Při koncentraci nižší než je kritická koncentrace zapletenin ϕ^* , lze pozorovat tvorbu polymerních kapiček, kdy je tento jev známý jako proces elektrosprejování. K tomuto jevu dochází zejména ve chvíli, kdy je viskoelastická příliš malá v důsledku nízké koncentrace roztoku, a roztok tak není schopen odolat deformaci způsobené povrchovým napětím. Koncentrace roztoku, která je vyšší než ϕ^* , dává vzniku morfologie nanovláken s tzv. korálky. Vlivem rostoucí koncentrace se projevuje zvětšování průměru vláken a snížení frekvence tvorby korálků, přičemž při dosažení přibližně $2 - 3 \cdot \phi^*$ dochází k potlačení

nestabilit a vznikají hladká uniformní vlákna [44]. Pozorované odlišné morfologie jsou znázorněny na obrázku 4.3.



Obrázek 4.3: Vliv koncentrace polyimidu na mikrostrukturu nanovláken: (a) 5 hm. %, (b) 10 hm. %, (c) 15 hm. % a (d) 20 hm. %, převzato z [48]

Výsledkem vhodně zvoleného procesu zvlákňování spolu s výběrem polymeru, rozpouštědla, podmínek zvlákňování atd., jsou mikro a nanovlákněné vrstvy s požadovanou strukturou pro nahrazovanou tkáň (viz. 4.4).



Obrázek 4.4: Schématické znázornění použití nanovláken jako a) nanovlákněné vrstvy pro léčbu akutních ran, b) chirurgické nitě obsahující nanovlákněná, c) scaffoldy pro léčbu nervové tkáně a d) objemné 3D vrstvy nahrazující kostní tkáň. Vytvořeno pomocí BioRender.com a inspirováno [49]

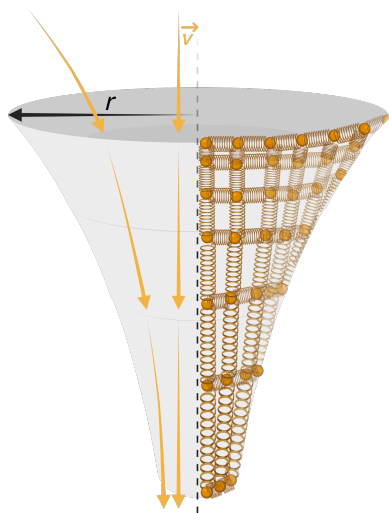
4.2 Dynamika polymeru při elektrickém zvlákňování

Vlivem elektrického pole dochází k transformaci polymerních řetězců do plně protaženého stavu, tj. mění se jejich konformace, díky čemuž získávají vytvořená nanovláčna nové a unikátní vlastnosti. Za účelem porozumění transformace makromolekul a tvorby nanovláken se Lauricella a kol. zabýval modelováním dynamického vývoje zapletené polymerní sítě, kdy pomocí modelu Gaussova řetězce předpověděl její podstatné podélné protažení a radiální kontrakci [28]. Tato předpověď byla ověřena rentgenovým fázově kontrastním zobrazením trysek, které odhalilo znatelné zvýšení koncentrace makromolekul v centru trysky a rozdílné koncentrace v krátké vzdálenosti od místa iniciace trysky.

Hypotéza formulovaná v experimentální části byla inspirována tímto modelem, kdy především transformace dílčích makromolekul reprezentovaných Gaussovým řetězcem byla podnětem pro objasnění chování makromolekul polymeru při rychlé tvorbě čerstvého povrchu, které bylo analyzováno měřením dynamického povrchového napětí.

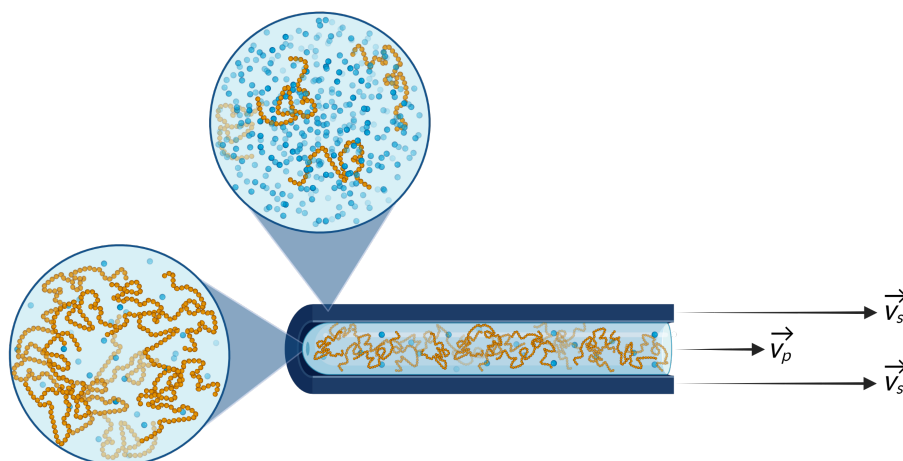
4.2.1 Dynamický model proudění polymerní trysky

Pro objasnění rozdílných koncentrací v trysce byl formulován dynamický model, který tkví v rozdělení rychlostí proudění trysky na axiální (podél osy proudění trysky) a radiální složky (viz. obrázek 4.5). Analýza elektricky poháněné trysky ukázala, že axiální rychlost proudu dosáhne asymptotického režimu v dostatečné vzdálenosti od jehly.



Obrázek 4.5: Znárodnění toku trysky na modelu korálek a pružin v axiálním a radiálním směru, kdy r je poloměr Taylorova kužele a v je vektor rychlosti ve směru proudu polymerního roztoku. Upraveno pomocí BioRender.com podle [50, 28]

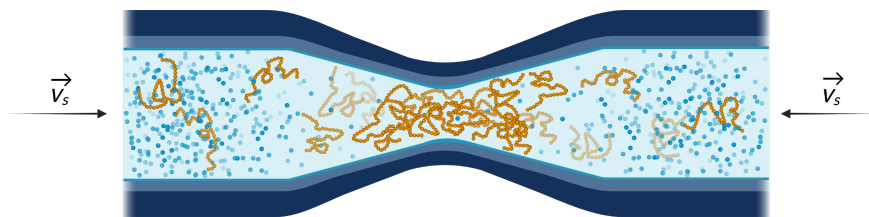
Důsledkem elektrického pole je rozdílná rychlost proudění molekul rozpouštědla a makromolekul polymeru, jejichž rychlost je značně ovlivněna tuhostí pružiny reprezentující zobecněné vazby mezi segmenty. V závislosti na rozdílné rychlosti lze pozorovat odlišné koncentrace polymerního roztoku uvnitř a vně trysky, které jsou znázorněny na obrázku 4.6. Místo mísení koncentrací označují Lauricella a kol. [28] jako *crossover bod*, přičemž poukazují na skutečnost, kdy transformace makromolekulárních řetězců z rovnovážného stavu do stavu plně protaženého probíhá tzv. *kontinuálním crossoverem*, při němž nejsou pozorovány odlišné fáze roztoku.



Obrázek 4.6: Schématické znázornění rozdílných koncentrací vně a uvnitř polymerní trysky během procesu elektrické zvlákňování, kde \vec{v}_p symbolizuje rychlost proudění polymerních makromolekul, která je výrazně menší než rychlost proudění molekul rozpouštědla \vec{v}_s . Vytvořeno pomocí BioRender.com a inspirováno [51]

4.2.2 Vliv osmotického tlaku na proudění polymerního roztoku

Během osmózy se molekuly rozpouštědla pohybují z místa nižší koncentrace polymeru (vnější část trysky) do místa o vyšší koncentraci (vnitřní část trysky) za účelem dosažení rovnováhy, a způsobí tím vznik osmotického tlaku směřujícího z vnitřku trysky ven. Mnohdy je osmotický tlak příčinou zpomalování proudění polymerní trysky, přičemž samotná Rayleighova nestabilita, znázorněná na obrázku 4.7, je důsledkem povrchového napětí a blíže popsána v oddíle 4.2.3.



Obrázek 4.7: Proudění molekul rozpouštědla z místa nižší koncentrace polymeru do místa vyšší koncentrace polymeru během Rayleighovy nestability, kde \vec{v}_s je vektor rychlosti proudění molekul rozpouštědla. Vytvořeno pomocí BioRender.com a inspirováno [51]

Podle van't Hoffova zákona, vyjádřeného v rovnici 4.1, je pro malé koncentrace polymeru a roztoky v blízkosti θ -teploty osmotický tlak Π úměrný číselné hustotě n_p/n polymerních molekul v roztoku.

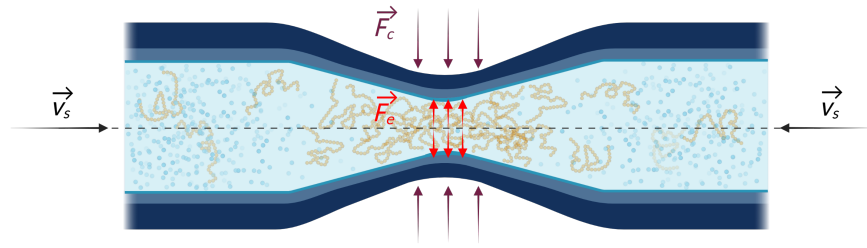
$$\Pi = \frac{k_B T}{N \nu_c} \phi, \quad (4.1)$$

kde ϕ je koncentrace polymeru $n_p N/n$, n_p a n je počet molekul polymeru a celkový počet molekul (polymeru a rozpouštědla) v roztoku a ν_c značí objem základní oblasti mříže, tj pro mřížový model s délkou b mezi korálky (uzly mříže), je $\nu_c = b^3$ [22].

4.2.3 Rayleighova nestabilita

Rayleighova nestabilita je hydrodynamický jev, který popisuje deformaci polymerní trysky vlivem elektrického pole. Elektrické síly způsobí pohyb o rozdílné rychlosti makromolekul polymeru a molekul rozpouštědla. V důsledku rozdílných koncentrací vzniká tlakový gradient působící směrem ven z trysky. Tlakový gradient, mnohdy v literatuře reprezentovaný elastickými silami [51], způsobí převahu kapilárních sil v jejichž důsledku vznikne zúžení průměru trysky. Vlivem kapilárních sil jsou molekuly rozpouštědla vytlačeny z oblasti ztenčení, což má za následek nahuštění polymeru a vzrůstu osmotického tlaku. Při určité kritické hodnotě se tryska začne deformovat a vytvářet vlny, které se postupně zvětšují, dokud nedojde k úplnému zlomu trysky a k tvorbě kapek.

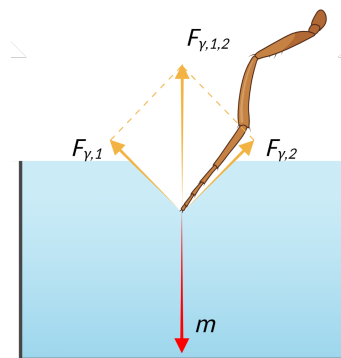
Podle Arinsteina a kol. [51] se může fluktuace rozptýlit za vzniku stabilní trysky ve chvíli, kdy je změna osmotického tlaku větší v porovnání s rozdílem kapilárního tlaku, který je způsoben povrchovým napětím roztoku. Stabilizace trysky je schématicky znázorněna na obrázku 4.8.



Obrázek 4.8: Fyzikální mechanismus vedoucí ke stabilizaci trysky v důsledku osmotického tlaku polymerní sítě, kde \vec{F}_c je kapilární síla, \vec{F}_e síla elastická a \vec{v}_s je vektor rychlosti proudění molekul rozpouštědla. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [51].

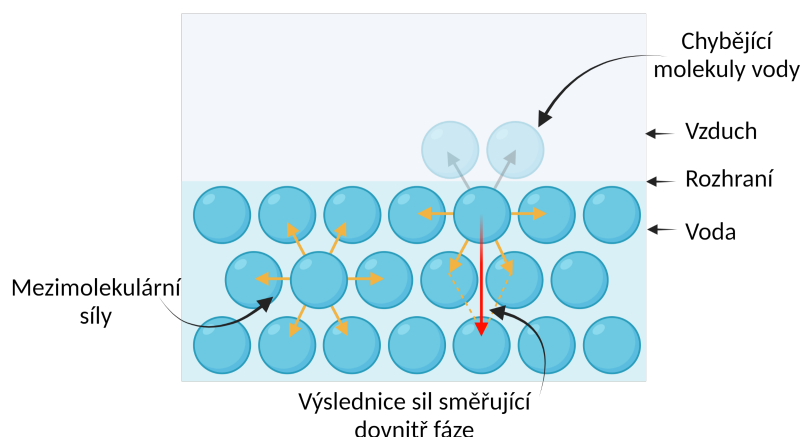
5 Povrchové napětí

Povrchové napětí γ je jednou ze základních charakteristických veličin kapalin a je výsledkem mezimolekulárních sil v kapalině. V přírodě lze tento jev pozorovat na skutečnosti, kdy je např. hmyz schopen chodit po vodě, aniž by v ní plaval. Povrch vody se v danou chvíli jeví jako pružná membrána a pod hmyzem se "promáčkne", jak je tomu znázorněno na obrázku 5.1.



Obrázek 5.1: Působení povrchového napětí $F_{\gamma,1,2}$ jako vyrovnávající síly na nohu hmyzu o hmotnosti m . Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [52]

Působení molekul zprostředkované molekulárními interakcemi krátkého dosahu v objemu kapaliny (vody) znázorňuje obrázek 5.2. Molekuly v objemu kapaliny jsou vlivem stejně působících kohezních sil v rovnovážném stavu. Avšak molekuly nacházející se na povrchu jsou v kontaktu s molekulami jiné fáze (vzduchu) a jsou zpravidla více přitahovány molekulami stejné povahy, což způsobí, že výslednice působících sil vtahuje povrchové molekuly směrem do objemu kapaliny. V důsledku toho kapalina minimalizuje svůj povrch na nejmenší možnou plochu, čímž vzniká jev známý jako povrchové napětí.

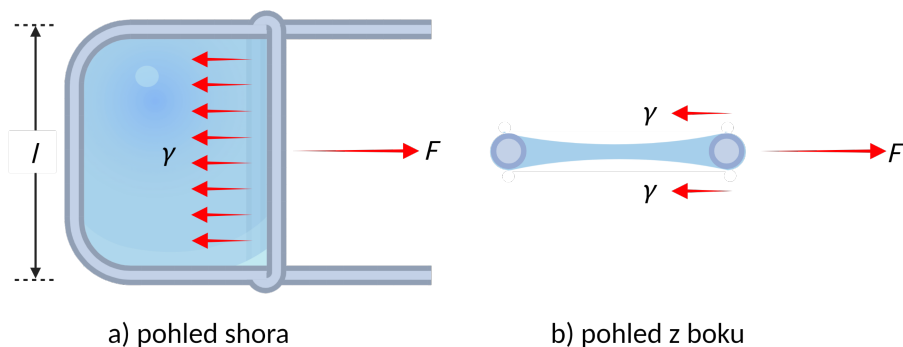


Obrázek 5.2: Působení mezimolekulárních sil v objemu roztoku a na povrchu. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [52]

Experimentálně lze povrchové napětí pozorovat na mýdlové bublině natažené na drátěném obdélníkovém rámu, jehož jeden konec je pohyblivý, jak je tomu znázorněno na obrázku 5.3. Tvorba nové plochy A obdélníkového rozhraní o šířce l vyžaduje určitou sílu F působící na stranu délky l ve směru opačném než je působení síly povrchového napětí γ . Práce W vykonaná posunutím strany l o vzdálenost x je $W = F \cdot x$. Tato práce se musí rovnat povrchové energii W_A elementární plochy rozhraní o ploše $A = l \cdot x$. Povrchová energie W_A se podle výše uvedené definice rovná

$$W_A \equiv \frac{W}{A} = \frac{F}{l} \equiv \gamma, \quad (5.1)$$

kdy rovněž definuje povrchové napětí γ jako sílu působící na jednotkovou délku. V důsledku toho můžeme povrchové napětí vyjádřit buď jako sílu působící na jednotku délky, tzn. v jednotkách dyn na centimetr (dyn/cm) či Newton na metr (N/m) nebo jako množství energie potřebné k vytvoření jednotkové plochy uváděné v Joulech na metr čtvereční (J/m^2), popřípadě v jednotkách ergy na centimetr čtvereční (ergs/cm^2) [53]. V závislosti na tom, zda-li popisujeme povrchové napětí před nebo po ustálení rovnováhy systému, lze jej rozlišovat na statické, tj. neměnné a vztažené k ustálenému stavu kapaliny a dynamické vztažené k pohybujícím se fázím.



Obrázek 5.3: Drátěný aparát ve tvaru písmene U, držící membránu kapaliny pro měření povrchového napětí. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [52]

Systém má přirozeně tendenci minimalizovat jeho celkovou/volnou energii, což lze pozorovat na jevu, kdy při dosažení nulové teploty dochází k úplnému oddělení dvou fází. V důsledku této tendence se při absenci gravitačního nebo jiného pole kapalina jeví jako kulovitá. Díky tomu lze fyzikálně demonstrovat jev minimalizace energie na ideálně kulové kapce kapaliny. Rozdělíme-li ideálně kulovou kapku kapaliny o poloměru r na dvě zrcadlové části a rozřízneme-li ji podél jejího rovníku, působí lineární síla γ povrchového napětí po obvodu daném $o = 2 \cdot \pi \cdot r$, což vytváří celkovou kapilární sílu $F_c = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma$, která je přitažlivá a má tendenci spojit polokoule k sobě. Tato síla způsobuje kapilární/Laplaceův tlak P_c vyjádřený jako:

$$P_c = \frac{F}{\pi r^2} = \frac{2\gamma}{r} \quad (5.2)$$

Pro zakřivený povrch, který není kulový, ale elipsoidní, Young a Laplace formulovali teorii, která zohledňuje kapilární tlak na základě dvou hlavních poloměrů křivosti R_1 a R_2 .

$$P_c = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.3)$$

Termíny povrchové napětí a povrchová energie jsou fyzikálně ekvivalentní, kdy povrchové napětí určuje chování kapalin v řadě procesů a jevů, jako je velikost kapek, disperze nebo smáčení.

5.1 Smáčivost

Smáčivost se jeví jako obzvláště důležitý faktor při tvorbě scaffoldů, který určuje ochotu přilnavosti inkorporovaných buněk a molekul k jeho struktuře. Míra této přilnavosti následně ovlivňuje efektivitu scaffoldu pro regeneraci tkáně.

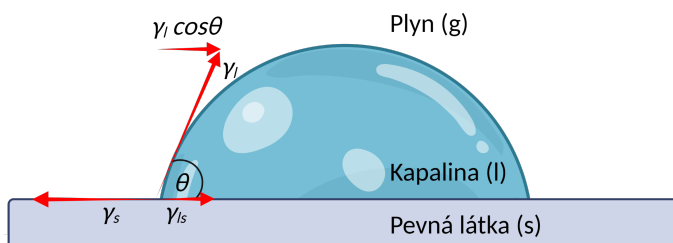
Pevná tělesa, jako jsou právě struktury tvořící scaffold, nemohou svůj povrch minimalizovat deformací do kulového tvaru, ale mohou vytvořit rozhraní s kapalinou, aby snížily volnou energii, tj. mohou být smáčeny. Jednou z měř smáčivosti konkrétní kapalinou je kontaktní (smáčecí) úhel [54].

5.1.1 Youngova rovnice

Youngova rovnice popisuje třífázové systémy v termodynamické rovnováze pro ideální (hladké a chemicky homogenní) pevné látky a čisté kapaliny pomocí kontaktního úhlu, který je definován třemi veličinami: povrchové napětí kapaliny γ_l , povrchové napětí pevné fáze γ_s a povrchové napětí mezifáze kapaliny a pevné látky γ_{ls} , které jsou znázorněny na obrázku 5.4. Vztah těchto veličin je uveden v následující rovnici

$$\gamma_s = \gamma_{ls} + \gamma_l \cos \theta, \quad (5.4)$$

kde θ představuje kontaktní úhel mezi kapalinou a pevnou látkou.



Obrázek 5.4: Smáčení pevné látky kapalinou. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [54]

Aby docházelo ke smáčení pevné látky kapalinou, musí kontaktní úhel θ nabývat hodnot od 0° do 90° . Pokud mezi fázemi dochází k interakcím, což je v praxi vždy, sníží se mezifázové povrchové napětí o příspěvek energie vyplývající z interakcí:

$$\gamma_{ls} = \gamma_l + \gamma_s - (\text{interakce mezi fázemi}) \quad (5.5)$$

5.1.2 Kapilární jevy

Kapilární jevy jsou způsobeny adhezí, kohezí a z nich plynoucím povrchovým napětím. Kohezí rozumíme přitažlivé síly mezi molekulami stejného typu, které zapříčiňují smršťování povrchu kapaliny na co nejmenší možnou plochu. Oproti tomu adheze zahrnuje přitažlivé síly molekul různé povahy, kdy v jejich důsledku kapky kapaliny ulpívají na molekulách jiné látky, např. na okenních tabulích.

Je zřejmé, že jsou kapilární jevy způsobené povrchovým napětím, tedy vzájemnými mezimolekulárními silami mezi molekulami kapaliny a silami mezi molekulami kapaliny a pevného tělesa, plynu či jiné kapaliny. Projevují se zakřivením hladiny kapaliny a změnou polohy hladiny v kapilárách, kdy můžeme pozorovat kapilární elevaci nebo kapilární depresi vzhledem k její rovnovážné hladině.

5.2 Parametry ovlivňující povrchové napětí

5.2.1 Složení okolní fáze

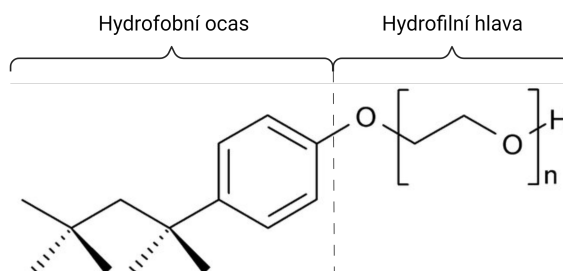
Povrchové napětí může být výrazně ovlivněno okolní fází, je-li svým složením odlišná od kapaliny. Snížení povrchového napětí lze pozorovat např. při přidavku hydrofilní látky (alkoholu) do vody. Tento jev je způsoben porušením vodíkových můstků mezi molekulami vody. Na druhé straně, když se do vody přidá hydrofobní látka, jako je např. olej, povrchové napětí se zvyšuje, protože olejové molekuly se usazují na hladině vody a vytvářejí ochranný film, který brání vzniku vodíkových můstků.

5.2.2 Teplota

Se vzrůstající teplotou dochází k nárůstu energie a rychlejšímu tepelnému pohybu molekul, což snižuje schopnost kapaliny vytvářet vodíkové můstky mezi molekulami na povrchu. Nicméně, tato závislost povrchového napětí na teplotě není lineární a může se lišit v závislosti na konkrétní kapalině. Při dosažení kritického bodu, tj. teploty a tlaku, kdy se kapalina a pára nad ní jeví jako homogenní fáze s vlastnostmi ideálního plynu, se povrchové napětí kapaliny blíží k nule. Kinetická energie molekul je dostatečně vysoká, aby se od sebe odrazily a přestaly interagovat.

5.2.3 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky, tzv. surfaktanty, snižují hodnotu povrchového napětí dvoufázových systémů v důsledku adsorpce na povrchu, resp. na rozhraní. Společným strukturním rysem většiny povrchově aktivních látek je přítomnost alespoň jedné (nepolární) hydrofobní oblasti, tzv. „ocasů“ a alespoň jedné (polární) hydrofilní oblasti, tzv. „hlavě“. Příkladem takto povrchově aktivní látky je Triton™ X-100, kdy je za účelem studie dynamického povrchového napětí proměřován v experimentální části a jehož struktura je znázorněna na obrázku 5.5.



Obrázek 5.5: *Strukturní vzorec Tritonu™ X-100. Vytvořeno podle [55] pomocí BioRender.com*

Mezi molekulami rozpuštěné povrchově aktivní látky a rozpouštědla se tvoří slabší přitažlivé síly, než mezi molekulami samotného rozpouštědla, díky čemuž dochází k adsorpci na rozhraní. Oblast s menší afinitou k objemové fázi vystupuje z rozhraní, zatímco oblast s větší afinitou se vyrovnává směrem k objemové fázi.

Některé polymery vykazují určité povrchově aktivní vlastnosti, kdy mohou snižovat povrchové napětí mezi kapalinou a pevnou fází a zlepšovat adhezi na různých površích. Tento účinek je však obvykle mnohem slabší než u konvenčních povrchově aktivních látek, jako jsou tenzidy nebo emulgátory. S použitím polymerů namísto konvenčních povrchově aktivních látek se můžeme setkat v některých specifických aplikacích v TI.

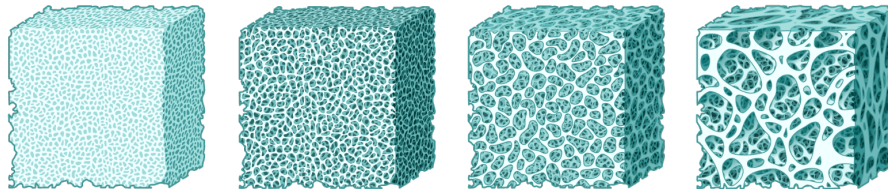
5.3 Vliv povrchového napětí na vlastnosti povrchu

Tvorba nanovláken při elektrickém zvlákňování

Při procesu elektrického zvlákňování je povrchové napětí jedním z klíčových parametrů, kdy ovlivňuje velikost přiloženého elektrického napětí pro správnou tvorbu požadovaných vláken. Rovněž povrchové napětí ovlivňuje přechod od elektrosprejování k elektrickému zvlákňování.

Morfologie scaffoldů

Shromažďováním nanovláken na kolektoru vznikají nanovlákněné vrstvy, které slouží k tvorbě tkáňových nosičů, tzv. scaffoldů. Povrchové napětí roztoku má zcela významný vliv na výslednou morfologii, velikost, povrchovou plochu a poréznost scaffoldů, viz obrázek 5.6, což umožňuje přizpůsobení scaffoldů pro různé aplikace.



Obrázek 5.6: Srovnání proměnlivé poréznosti scaffoldů

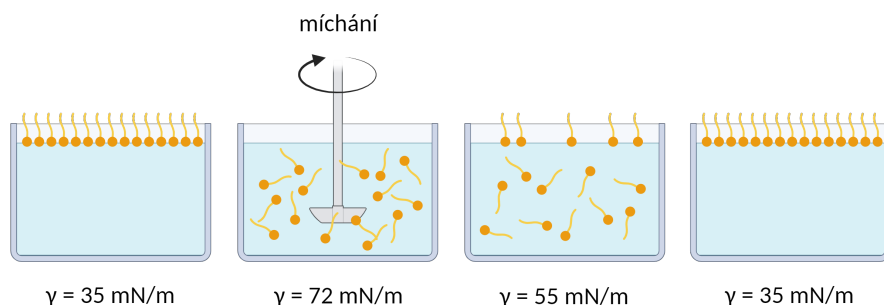
Inkorporace buněčných struktur do scaffoldů

Proces inkorporace buněk do scaffoldů, adheze, jejich rozložení a následnou tvorbu nové tkáně, je řízen interakcemi mezi buňkami a povrchem scaffoldu, které jsou reflektovány povrchovým napětím. Pokud je povrch scaffoldu hydrofobní a má vysoké povrchové napětí, může být pro buňky obtížnější připojit se k povrchu a kolonizovat scaffold. Na druhé straně, pokud je povrch scaffoldu hydrofilní a má nižší povrchové napětí, může to usnadnit adhezi buněk a jejich růst na povrchu.

6 Dynamické povrchové napětí

Dynamické povrchové nebo mezifázové napětí (DST) je hodnota vztažená k určitému stáří povrchu nebo rozhraní. Bezprostředně po vytvoření povrchu má DST stejnou hodnotu jako čistá kapalina (kapaliny). V takto vzniklém novém povrchu, tzv. povrchu nulového stáří, je povrchové napětí vysoké a jeví se jako čistě dynamické. Poté dochází k tzv. přechodnému DST, kdy se hodnota snižuje, dokud není dosaženo rovnovážné hodnoty, kterou označujeme jako statické povrchové napětí. Obrázek 6.1 graficky znázorňuje časový vývoj DST.

Doba, která je zapotřebí k ustálení rovnováhy, závisí na rychlosti difúze a adsorpce povrchově aktivní látky, kdy difundující molekuly putují z objemové fáze do podpovrchu, kde dochází k vlastní adsorpci molekul, tj. výměně molekul mezi podpovrchovou vrstvou a samotným povrchem. Nerovnováha interakcí mezi molekulami v různých vrstvách kapaliny způsobí proměnlivé povrchové napětí, které označujeme jako dynamické.



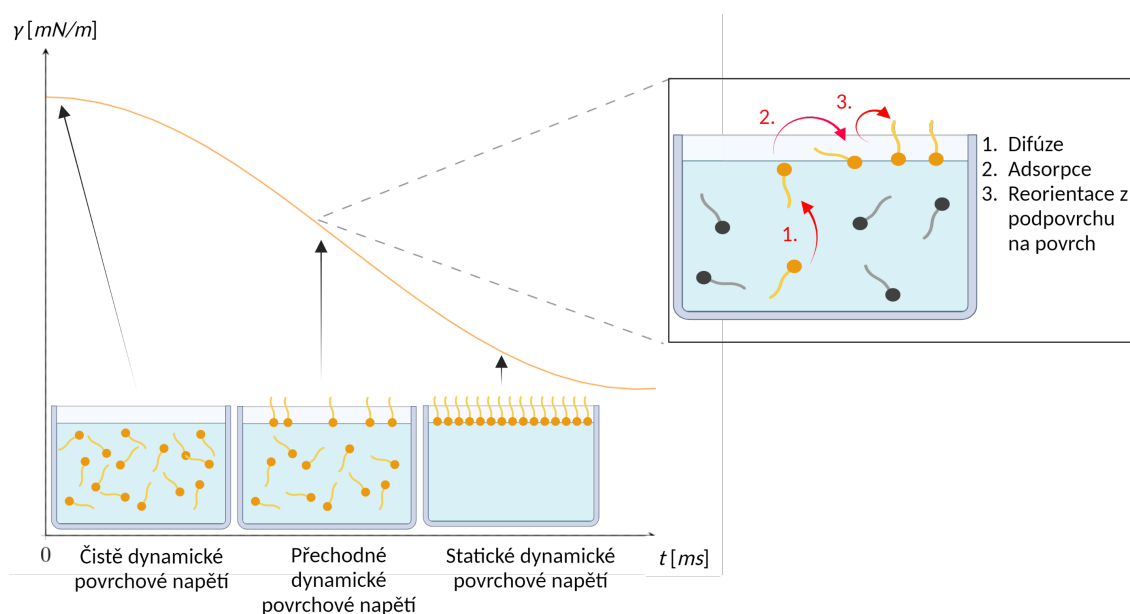
Obrázek 6.1: Schematický průběh difúze a adsorpce povrchově aktivní látky. Vytvořeno pomocí BioRender.com podle [56]

DST je zcela stěžejním faktorem v mnoha oblastech, kdy zejména při procesu elektrického zvlákňování ovlivňuje tvorbu vláken a jejich vlastností. Vysoké DST může vést ke tvorbě hrubších vláken s nižší kvalitou, zatímco nízké napětí umožňuje tvorbu jemnějších a vysoce kvalitních vláken [53, 57, 58, 59]. Na nanovlákněch dochází při elektrickém zvlákňování k extrémně rychlé tvorbě čerstvého povrchu. Porozumění vlastností takového povrchu spočívá ve studiu molekulární pohyblivosti

použitých povrchově aktivních látek, která se jeví jako klíčový parametr ovlivňující dynamické povrchové napětí.

6.1 Závislost adsorpce molekul na dynamickém povrchovém napětí

Molekulární pohyblivost se snažila objasnit ve své studii Nahringbauer pozorováním snížené rychlosti difúze molekul z objemové fáze do podpovrchové vrstvy oproti rychlosti přenosu z podpovrchové vrstvy na povrch [29]. Tento jev je podle jejího předpokladu způsoben přítomností aktivační adsorpční bariéry, která reflektuje charakteristické vlastnosti polymeru a řídí samotnou adsorpci molekul na povrch. Přítomnost této bariéry lze pozorovat na zřetelném indukčním období grafu časové závislosti DST 6.2, kdy zprvu k žádnému poklesu povrchového napětí nedochází. Až ve chvíli, kdy molekuly tuto energetickou bariéru překonají a začínají se adsorbovat na povrch můžeme pozorovat snížení povrchového napětí, které je dle Nahringbauer [29] přímým důsledkem proměnlivých konformací molekul (viz. kapitola 3.2).



Obrázek 6.2: *Evoluce povrchového napětí roztoku během stáří povrchu, upraveno pomocí BioRender.com podle [60]*

6.1.1 Rotace difundujících a adsorbujících molekul

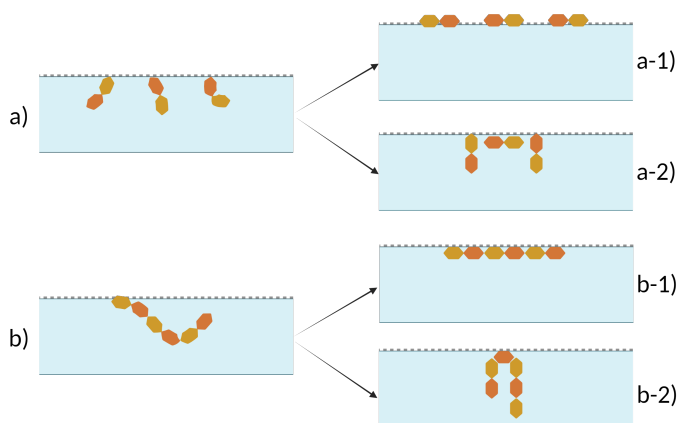
Kromě proměnlivých konformací může být podle Hasegawa [31] důsledkem DST různá rychlost rotace difundujících molekul na povrch. Jeho difúzně-kinetický model je založen na pozorování pohyblivosti tuhého lineárního polymeru, reprezentovaného tyčí, kdy v závislosti na hmotnostní koncentraci polymerního roztoku se polymer nachází v normálové nebo rovnoběžné poloze vzhledem k povrchu. Z takto předpovězené konečné polohy polymeru je zřejmé, že se k zaujmutí této polohy musí v průběhu difúze otočit (rotovat), přičemž samotná rotace je způsobena vzestupnou tendencí síly rozpouštědla působící na makromolekuly.

Za účelem popisu rotace difundujících a adsorbujících molekul s úhlem θ byla formulována nová bezrozměrná veličina dynamického povrchového napětí γ_θ polymerních roztoků, kdy je rozpouštědlem voda, jako:

$$\gamma_\theta = \frac{\gamma - \gamma_s}{\gamma_w - \gamma_s}, \quad (6.1)$$

kde γ_w je povrchová energie rozpouštědla (vody), γ_s je povrchová energie roztoku ve statickém stavu a γ je povrchová energie téhož roztoku v dynamickém stavu.

Při aplikování modelu na experimentální pozorování chování molekul bylo zjištěno, že γ_θ koreluje s hmotnostní koncentrací roztoku, kterou lze objasnit na příkladu dvou polymerních roztoků, kdy jeden polymer má kratší makromolekuly než druhý, ale mají stejnou hmotnostní koncentraci, tj. počet N obou polymerů je rovno 6 (viz. 6.3). Z modelování je zřejmé, že oba polymery budou rotovat stejným způsobem.



Obrázek 6.3: Model dynamického chování polymerů na povrchu a) Skupiny tři krátkých polymerů, z nichž každý se skládá ze dvou jednotek při a-1) nízké koncentraci Γ a při a-2) vysoké koncentraci Γ . Příklad (b) znázorňuje dlouhý polymer složený ze šesti jednotek při b-1) nízké koncentraci Γ a při b-2) vysoké koncentraci Γ . Upraveno pomocí BioRender.com podle [60]

Nedostatkem tohoto teoretického modelu je pozorované zpoždění rotace makromolekul, způsobené pravděpodobně zanedbáním mezimolekulárních interakcí a reorientace makromolekul z podpovrchu na povrch.

6.2 Měření povrchového napětí

Za účelem navržení vhodného experimentu pro studium dynamického povrchového napětí čerstvě vytvořeného povrchu při elektrickém zvlákňování jsou v následující kapitole shrnuty metody měření.

6.2.1 Statické metody

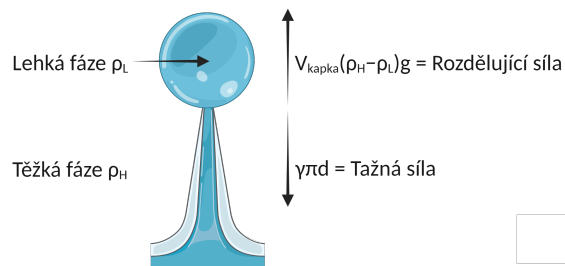
Statické metody jsou založené na měření ustáleného rovnovážného stavu roztoků. Mezi nejznámější metody řadíme Wilhelmovu destičku (Wilhelmy plate), Du Noüyův kroužek (Du Noüy ring) a kapilární výstup (Capillary rise) [56].

6.2.2 Dynamické metody

Dynamické metody slouží k porozumění nerovnovázných dějů během procesů difúze a adsorpce a k pozorování časové závislosti ustanovení rovnováhy systému. S ohledem na experimentální část, pro kterou je nutno zvolit vhodnou metodu měření dynamického povrchového napětí, jsou dále jednotlivé metody podrobněji popsány.

Objem kapky (Drop volume)

Měření spočívá ve stanovení počtu kapek, na které se dělí daný celkový objem, nebo v měření hmotnosti zachycených kapek (stalagmometr). Kapky kapaliny se tvoří na svislé kapiláře, kdy v okamžiku jejího odtržení se snaží pohybovat vzhůru v důsledku vztlaku (viz. 6.4). Avšak je možné i opačné uspořádání, kdy kapky těžké fáze kapou ze špičky kapiláry. K oddělení dojde ve chvíli vyrovnání vztlakové síly nebo hmotnosti se silou vyplývající z mezifázového napětí na smáčené délce kapiláry, tj. obvodu [61].

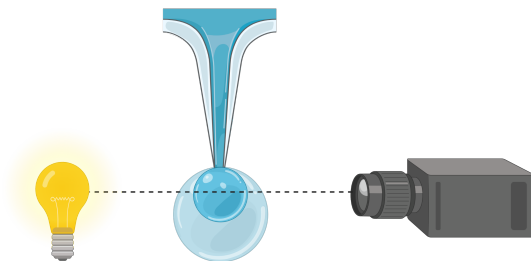


Obrázek 6.4: Schématické znázornění metody objemu kapky. Upraveno pomocí BioRender.com podle [56]

Oscilující kapka (Oscillating drop)

Během měření se vytváří přívěsná kapka, jejíž velikost se periodicky mění s přesně řízenou amplitudou a frekvencí, kdy piezoelektrická jednotka vytváří přesné sinusové oscilace. Kamera přístroje pak zaznamenává video oscilující kapky s velmi vysokou kvalitou obrazu. Tento videozáznam je automaticky vyhodnocován snímek po snímku, aby bylo možné přesně vypočítat modul pružnosti a viskozity ze změn povrchového napětí. Změny povrchového napětí mohou být zaznamenávány po relativně dlouhou dobu díky časově neomezené oscilaci kapky [56].

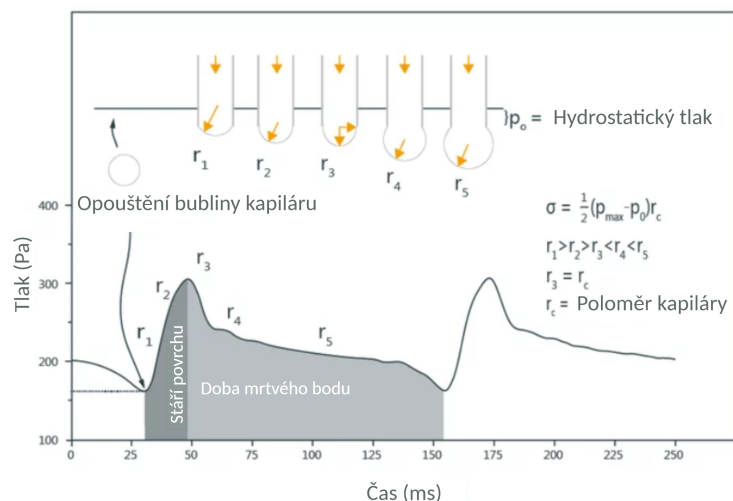
Nevýhodou této metody může být nutnost znát velké množství proměnných pro vyhodnocení povrchového napětí, jako je např. frekvence oscilace, velikost kapky, hustota a viskozita kapaliny.



Obrázek 6.5: Schématické znázornění metody oscilující kapky. Upraveno pomocí BioRender.com

Maximální tlak bubliny (Maximum bubble pressure)

Princip metody spočívá v měření přetlaku rostoucí bubliny, která vzniká na ponořené kapiláře v pozorované kapalině. Plyn (obvykle vzduch) je vypuzován kapilárou o známém poloměru R , kdy vývoj vznikajících bublinek je znázorněn na obrázku 6.6.



Obrázek 6.6: Časový vývoj růstu bublinky v průběhu měření jejího maximálního tlaku. Upraveno podle [56] pomocí BioRender.com.

Bublínkový tenziometr, tj. přístroj využívající metody maximálního tlaku bubliny k měření dynamického povrchového napětí, zavádí do kapaliny společně s kapilárou teplotní čidlo, které snímá změny teploty. Pomocí kapilárního tlakoměru se měří maximální tlak bubliny, který odpovídá polokulovitému tvaru, jehož poloměr r je shodný s poloměrem kapiláry R . Maximální tlak p_{max} bubliny lze odvodit součtem kapilárního tlaku P_c způsobeného povrchovým napětím a hydrostatického tlaku $p_0 = (\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot h$, kde ρ_l a ρ_g jsou hustoty kapaliny (liquid) a plynu (gas), g je tíhové zrychlení a h hloubka zanoření kapiláry. Doba po dosažení p_{max} , tzv. doba mrtvého bodu vede k oddělení bubliny postupným zvětšováním jejího poloměru a snižováním tlaku. Pro určení povrchového napětí toto období nemá význam [56].

Povrchové napětí je přepočítáno systémem pomocí Laplaceova tlaku P_c z rovnice 5.2 jako:

$$\gamma = \frac{P_c \cdot r}{2} \quad (6.2)$$

Generace bublin probíhá mimořádnou rychlostí, která postupně klesá, čímž nám tato metoda umožňuje zaznamenat postupnou relaxaci povrchového napětí až k jeho statické hodnotě [56].

7 Materiály a metody

Na základě dosavadních poznatků použití polymerních materiálů v TI byl vybrán PVA jako testovací polymer pro měření dynamického povrchového napětí (DST) polymerních roztoků. Níže uvedené kapitoly popisují veškeré použité materiály a metody, kdy pro zjednodušení jsou veškerá hmotnostní procenta v následujícím textu uvedena pouze jako procentuální vyjádření bez hmotnostní specifikace ($hm.\% = \%$) a jednotlivé typy PVA jsou vyjádřeny jako $PVA_{M_w, \alpha}$, kdy řád tisíců je pro přehlednost vyjádřen jako k .

7.1 Použité chemikálie a roztoky

V následujících tabulkách jsou uvedeny veškeré použité chemikálie (viz. tabulka 7.1) a z nich připravené roztoky pro studium DST. Roztoky PVA, které jsou předmětem zájmu, jsou uvedené v tabulce 7.2. Pro porozumění a porovnání naměřených hodnot DST byl připraven 0,25% roztok TritonuTM X-100 v destilované vodě pro HPLC (dH₂O), kdy jednotlivé gramáže látek pro jeho přípravu jsou shrnuté v tabulce 7.3.

Tabulka 7.1: *Seznam použitých chemikálií*

Chemikálie	Firma
PVA Mowiol [®] 20-98 o M_w 125 000 g/mol a α 98%, SN: 11773	Sigma-Aldrich s.r.o.
PVA Mowiol [®] 18-88 o M_w 130 000 g/mol a α 88%, SN: 81365	Sigma-Aldrich s.r.o.
PVA Mowiol [®] 10-98 o M_w 61 000 g/mol a α 98%, SN: 10852	Sigma-Aldrich s.r.o.
Destilovaná voda pro HPLC (dH ₂ O)	VWR International
Triton TM X-100, SN: T8787	Sigma-Aldrich s.r.o.

Tabulka 7.3: *Seznam použitých roztoků Triton™ X-100*

Roztok	Složení	
[hm. %]	5% Triton™ X-100 [g]	dH ₂ O [g]
0,25	0,1071	39,9219

Tabulka 7.2: *Seznam použitých roztoků PVA*

Roztok PVA [hm. %]	Složení					
	10 % PVA _{125k,98%} [g]	dH ₂ O [g]	12 % PVA _{130k,88%} [g]	dH ₂ O [g]	10 % PVA _{61k,98%} [g]	dH ₂ O [g]
0,25	0,6126	23,4322	0,5377	23,5105	0,7075	27,3301
0,5	1,2233	22,8153	1,0149	23,1325	1,4051	26,6070
0,75	1,827	22,2081	1,5058	22,5394	2,1145	25,9041
1	2,5339	22,5164	2,0848	22,0779	2,6287	23,4046
1,25	3,1314	21,7008	2,5057	21,5385	3,2331	22,4002
1,5	3,6083	20,4073	3,0383	21,021	3,9424	22,1176
1,75	4,2331	19,8287	3,5568	20,8331	4,9319	23,1182
2	5,0602	20,0941	4,1436	20,8619	5,3096	21,2354
2,25	5,4154	18,7693	4,5231	19,5196	6,3448	21,7086
2,5	6,0125	18,0369	5,0063	19,0119	6,5354	19,5298
2,75	6,5986	17,4432	5,5591	18,5326	7,1440	18,8537
3	7,2401	16,8929	6,0438	18,0289	8,2393	19,2860
3,25	7,8319	16,2201	6,5095	17,5332	8,9243	18,5819
3,5	8,4307	15,6082	7,0998	17,0154	9,1487	17,0204
3,75	9,0376	15,0102	7,5084	16,5064	9,2946	15,5272
4	9,8899	14,8328	8,0064	16,0029	9,5952	14,4292
4,25	10,2057	13,2092	8,5303	15,5151	10,2716	13,8567
4,5	10,7979	13,2092	9,0307	15,0452	10,8364	13,2622
4,75	11,4202	12,6108	9,5558	14,5138	11,5248	12,7127
5	12,0126	12,0333	9,9930	14,0395	12,0106	12,0170

7.2 Použité přístroje a programy

Níže uvedené tabulky zahrnují výčet přístrojů (viz. tabulka 7.4) a programů (viz. tabulka 7.5), které byly využity k měření a analýze DST a k elektrickému zvláknování z jehly.

Tabulka 7.4: *Seznam použitých přístrojů*

Přístroj	Model	Výrobce
Laboratorní váhy	PA224C	OHAUS Corporation
Laboratorní sušárna	TCF 120 Plus	Chromservis
Vlhkoměr s externí sondou na kabelu	C4141	Comet
Magnetické míchadlo s ohřevem	Guardian™ 5000	OHAUS Corporation
Bublínkový tenziometr	BPT Mobile	Krüss
Elektrické zvláknování	Jednojehlové	Technická univerzita v Liberci
Skenovací elektronový mikroskop	Vega 3	TESCAN

Tabulka 7.5: Seznam použitých programů

Program	Model	Výrobce
Software pro tvorbu obrázků	BioRender 2023	BioRender
Software pro tvorbu chemických vzorců	ChemDraw JS	PerkinElmer
Software pro analýzu obrazů	ImageJ	Fiji Contributors
Software pro tvorbu grafů	MATLAB	MathWorks

7.3 Použité metody a postupy

Následující podkapitoly obsahují podrobný popis metod a postupů použitých pro studium DST a následnou analýzu závislosti DST na stáří povrchu roztoků PVA.

7.3.1 Příprava roztoků

Pro měření DST byly připraveny tři sady roztoků PVA, každá o dvaceti roztocích v rozmezí 0,25 – 5% , jenž jsou shrnuty v tabulce 7.1, kdy jako rozpouštědlo byla použita dH_2O . Za účelem studie vlivů parametrů molekulové hmotnosti M_w a stupně konverze α na DST byly zvoleny tři druhy PVA: $\text{PVA}_{125\text{k},98\%}$, $\text{PVA}_{130\text{k},88\%}$ a $\text{PVA}_{61\text{k},98\%}$.

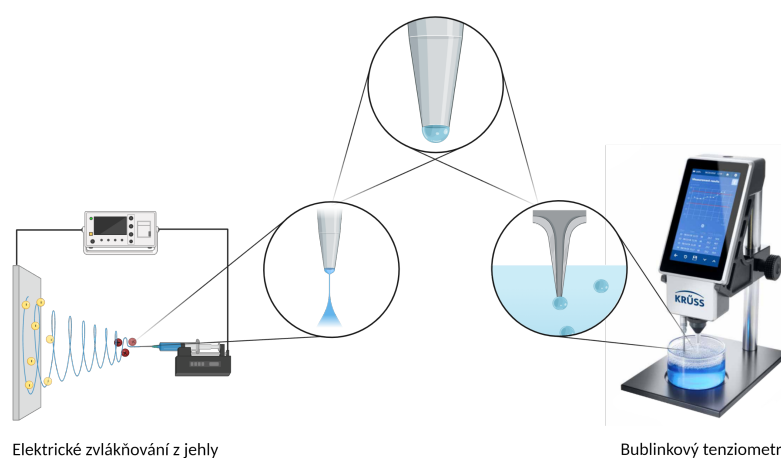
K přípravě jednotlivých roztoků byly nejprve přichystány zásobní 10% roztoky $\text{PVA}_{125\text{k},98\%}$ a $\text{PVA}_{61\text{k},98\%}$ smícháním 270 g dH_2O (odpovídá 270 g) a 30 g $\text{PVA}_{125\text{k},98\%}$ (odpovídá 30,0142 g) nebo 30 g $\text{PVA}_{61\text{k},98\%}$ (odpovídá 30,0308 g) . Zásobní roztok pro $\text{PVA}_{130\text{k},88\%}$ byl připraven jako 12% smícháním 264 g dH_2O (odpovídá 264 g) a 36 g $\text{PVA}_{125\text{k},98\%}$ (odpovídá 36,0564 g) . Daná potřebná množství látek byla odměřena na digitálních laboratorních vahách. Takto připravené zásobní roztoky byly za účelem homogenizace ponechány po dobu 7 hodin v sušárně a na dalších 5 dní míchány na magnetickém míchadlu za současného ohřevu na 100°C .

Zásobní roztoky byly použity k ředění dílčích roztoků o koncentracích 0,25 – 5% podle tabulky 7.2. Jednotlivé roztoky byly opět zahřívány na 100°C a míchány po dobu 24 hodin. Po rozpuštění polymeru a docílení homogenizace byly roztoky skladovány při pokojové teplotě ve tmě až do použití k měření DST.

Za účelem porovnání výsledků naměřených hodnot DST napětí PVA byl připraven 0,25% roztok TritonuTM X-100, kdy jako rozpouštědlo byla použita dH_2O . Jednotlivé gramáže k přípravě roztoku jsou shrnuty v tabulce 7.3.

7.3.2 Výběr vhodné metody k měření dynamického povrchového napětí

Z dostupných metod pro měření DST bylo na základě znalosti procesu elektrické zvlákňování zvoleno optimálního přístroje a metody. Při elektrickém zvlákňování dochází k tvorbě kapky na hrotu jehly ze zvlákňovacího polymerního roztoku, která strukturálně odpovídá tvořeným bublinkám při metodě měření maximálního tlaku bublinky. Této metody využívá bublinkový tenziometr BPT Mobile od společnosti Krüss. Navzdory faktu, že bublinka vzniká odlišným mechanismem, tj. při elektrickém zvlákňování je formována přiloženým napětím a bublinkovým tlakovým tenziometrem vzniká vyfukováním vzduchu do roztoku, byla tato metoda shledána jako nejvíce analogická, a tudíž i vhodná k popisu DST. Obrázek 7.1 schématicky znázorňuje analogii formování bublinky tenziometrem a elektrickým zvlákňováním.



Obrázek 7.1: *Analogie tvorby bublinky při elektrickém zvlákňování z jehly k tvorbě bublinky při měření bublinkovým tenziometrem BPT Mobile od společnosti Krüss [56]*

7.3.3 Měření dynamického povrchového napětí

Před zahájením samotného měření DST roztoků PVA byla nejprve proměřena dH_2O , což současně sloužilo jako kalibrace přístroje. Následně byly provedeny vždy tři měření každé koncentrace, ze kterých byl následně zhotoven průměr. Po dobu měření byla zaznamenávána teplota a vlhkost vzduchu. Vlivem těchto proměnlivých faktorů byl vždy daný druh PVA proměřován v co nejkratším časovém úseku, tj. v rozmezí jednoho dne. Při měření hrála sterilita prostředí a měněné kapiláry klíčovou roli, kdy po každé výměně vzorku byla kapilára mnohonásobně proplachována pomocí dH_2O . Technické údaje pro měření DST jsou shrnuty v následující tabulce 7.6 [56].

Tabulka 7.6: *Specifikace měření DST pomocí bublinkového tenziometru BPT Mobile od společnosti Krüss*

Parametr	Hodnota
Maximální tlak [kPa]	1,25
Přesnost maximálního tlaku [%]	2
Rozsah povrchového napětí [mN/m]	10-100
Rozlišení povrchového napětí [mN/m]	0,1
Přesnost povrchového napětí [mN/m]	0,5
Rozsah stáří povrchu [ms]	10-30 000
Rozlišení stáří povrchu [ms]	1
Přesnost stáří povrchu [%]	max. 7,5

7.3.4 Elektrické zvlákňování z jehly

Připravené a proměřené roztoky o specifických koncentracích byly zvlákňovány za pomoci Ing. Jaroslava Mikule z Katedry chemie TUL stejnosměrným elektrickým zvlákňováním z jehly. Použité procesní parametry a podmínky jsou uvedeny v tabulce 7.7.

Tabulka 7.7: *Procesní parametry a podmínky elektrického zvlákňování z jehly*

Parametr	Hodnota
Elektrické napětí elektrod [kV]	41,7
Vzdálenost elektrod [mm]	100
Rychlost dávkování roztoku [ml/hod]	0,05
Teplota [° C]	22,4-22,7
Relativní vlhkost [%]	32,2-32,6

7.3.5 Analýza zhotovených nanovláken pomocí skenovací elektronové mikroskopie

Vyrobená nanovlákna elektrickým zvlákňováním z jehly byla zobrazena Ing. Juanem Pablem Perezem Aguilerou z Katedry chemie TUL pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Takto připravené SEM snímky byly následně analyzovány pomocí programu ImageJ.

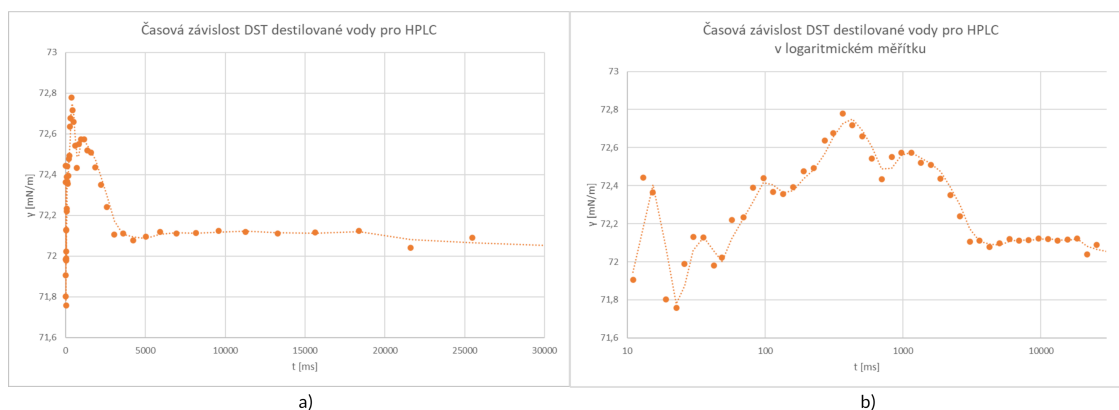
8 Výsledky a diskuze

8.1 Měření dynamického povrchového napětí

K měření DST byla zvolena metoda maximálního tlaku bublinky, které využívá bublinkový tenziometr BPT Mobile od společnosti Krüss. Níže popsaná měření pro jednotlivé roztoky připravené dle tabulky 7.2 byla vždy třikrát opakována a následně z nich zhotoven průměr, který byl vyneseno do grafu. Za účelem přehlednosti grafů znázorňujících časovou závislost vývoje DST jednotlivých druhů PVA byly koncentrace zredukovány. Kompletní grafy příslušných druhů PVA lze nalézt v přílohách v kapitole 9. V průběhu měření byl brán zřetel zejména na sterilitu prostředí a měněné kapiláry, které byla mnohonásobně proplachována pomocí dH₂O. Současně byly po celou dobu měření zaznamenávány hodnoty teploty a relativní vlhkosti prostředí.

8.1.1 Měření DST dH₂O

Za účelem kalibrace bublinkového tenziometru bylo třikrát proměřeno DST vzorku dH₂O před každou sérií měření jednotlivých roztoků příslušného PVA a z takto naměřených hodnot následně zhotoven průměr, který je vyneseno jako časová závislost DST v grafu na obrázku 8.1.

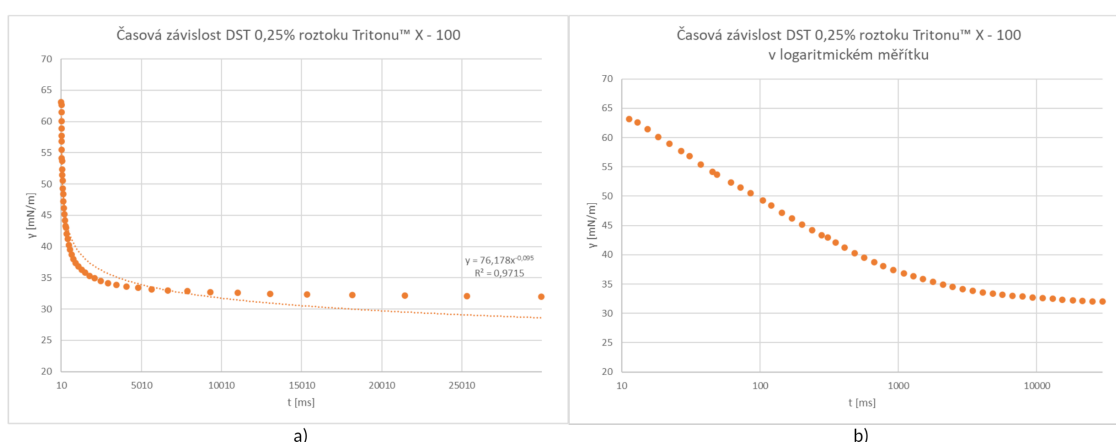


Obrázek 8.1: Graf znázorňující časovou závislost DST destilované vody pro HPLC

Pro nejnižší hodnoty času t nabývá měřené povrchové napětí γ proměnlivých hodnot, které jsou způsobeny procesy difúze a adsorpce molekul na povrch. V relativně krátké době se tyto procesy ustálí a závislost se poté jeví jako lineární.

8.1.2 Měření DST Tritonu™ X-100

Měření dynamického chování pomocí povrchového napětí γ vodného roztoku povrchově aktivní látky, tj. Tritonu™ X-100, sloužilo k porovnání s dynamickým chováním polymerních roztoků, kdy pro tuto práci byly zvoleny vodné roztoky různých druhů PVA. S ohledem na nejnižší koncentrace připravených roztoků PVA byl zvolen a připraven 0,25% roztok Tritonu™ X-100 podle tabulky 7.3. Naměřené hodnoty časové závislosti povrchového napětí jsou zobrazené v grafu na obrázku 8.2.



Obrázek 8.2: Graf znázorňující a) časovou závislost b) časovou závislost v logaritmickém měřítku DST 0,25 hm. % roztoku Tritonu™ X-100

Časová závislost povrchového napětí se v logaritmickém měřítku jeví jako monotónně klesající funkce. V oblasti stáří povrchu okolo 10 000 ms se tato tendence minimalizuje a křivka udávající časovou závislost povrchového napětí vykazuje spíše lineární průběh, který odpovídá časové závislosti povrchového napětí dH_2O graficky znázorněného na obrázku 8.1.

Molekulární pohyblivost povrchově aktivních látek, jako je Triton™ X-100, je objasněna v podkapitole 6.1. Pomocí takto definované molekulární pohyblivosti lze objasnit časovou závislost povrchového napětí PVA a formulovat hypotézu vysvětlující charakteristický průběh křivky DST PVA_{125k,98%} a PVA_{130k,88%}.

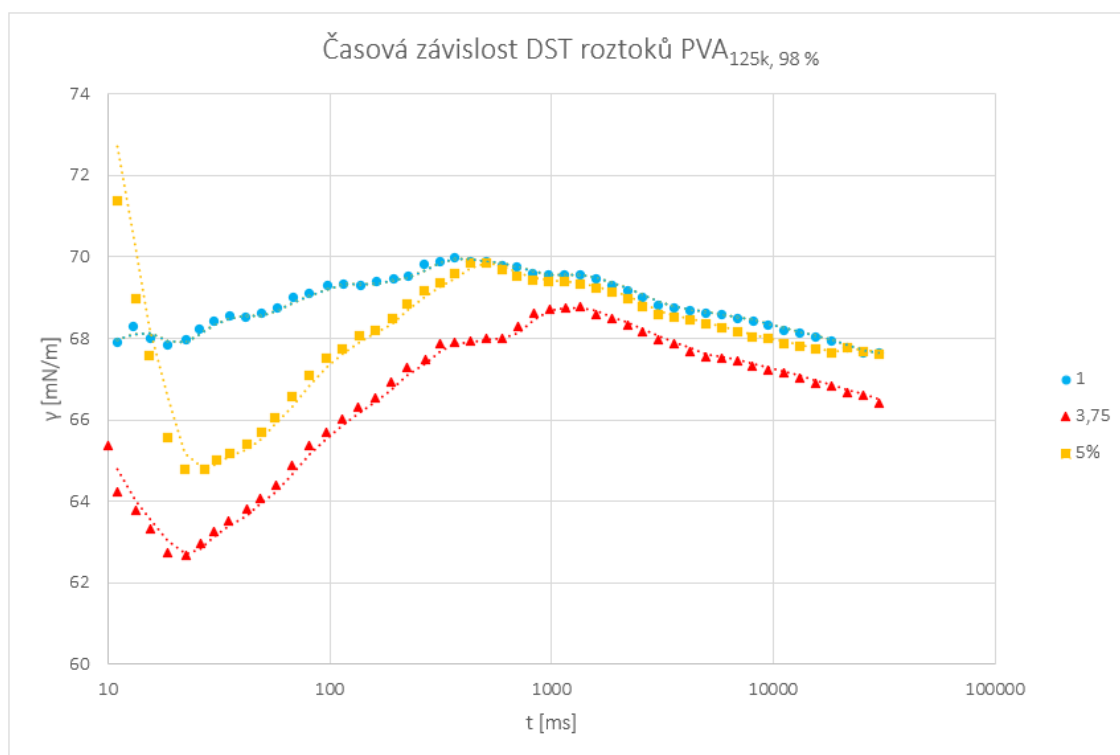
8.1.3 Měření DST roztoků PVA_{125k,98%}

Jednotlivá měření probíhala za podmínek a procesních parametrů shrnutých v tabulce 8.1. Horní mez koncentrace roztoků byla zvolena 5%, jelikož maximální tlak, který je přístroj schopen naměřit, nabývá hodnoty 1,25 kPa. U vyšších koncentrací byla tato hodnota překročena a nebylo tak možné obdržet výsledky měření.

Tabulka 8.1: *Procesní parametry a podmínky měření DST roztoků PVA_{125k,98%}*

Parametr	Hodnota
Časové rozpětí DST [ms]	10-30 000
Počet naměřených hodnot	50
Teplota [C]	21,2-21,3
Relativní vlhkost [%]	28,3-29,1

Naměřené zprůměrované hodnoty jednotlivých koncentrací byly vyneseny do grafu na obrázku 8.3. Za účelem přehlednosti grafu byly graficky znázorněny pouze stěžejní koncentrace vykazující charakteristickou časovou závislost povrchového napětí. Kompletní graf znázorňující časovou závislost povrchového napětí veškerých proměřených koncentrací lze nalézt v přílohách 9 na obrázku 9.1.



Obrázek 8.3: *Graf znázorňující časovou závislost DST v rozsahu 10-30 000 ms roztoků PVA_{125k,98%}, kde je modře reprezentována koncentrace 1 hm.%, červeně 3,75 hm.% a oranžově 5 hm.%.*

Z grafu na obrázku 8.3 je patrný zprvu téměř lineárně vzrůstající průběh a od bodu zlomu přibližně $t = 366 \text{ ms}$ monotónně klesající průběh pro nízké koncentrace PVA_{125k,98%} v rozmezí 0,25 – 2,5 %.

Oproti tomu při vzrůstající koncentraci dochází od koncentrace PVA_{125k,98%} 3,75 % k charakteristickému zlomu křivky, kdy nejprve DST vykazuje pro nejnižší hodnoty t vysoké hodnoty povrchového napětí a poté značný pokles, kdy časová závislost prochází lokálním minimem v okolí $t = 22,67 \text{ ms}$. Následuje vzrůstající tendence závislosti do doby dosažení lokálního maxima pro $t = 509,67 \text{ ms}$. Za tímto maximem lze pozorovat monotónní pokles hodnot povrchového napětí, které je obvyklé pro časovou závislost povrchově aktivních látek, jak je tomu znázorněno na obrázku 8.2. Postupným klesáním hodnot povrchového napětí se předpokládá dosažení rovnovážného stavu, tj. statického povrchového napětí. Avšak časové rozmezí 30 000 ms je pro tuto povrchovou rovnováhu příliš krátké a proto není na grafu uvedeno. Při zvyšování koncentrace PVA_{125k,98%} až do 5 % se tento jev umocňuje.

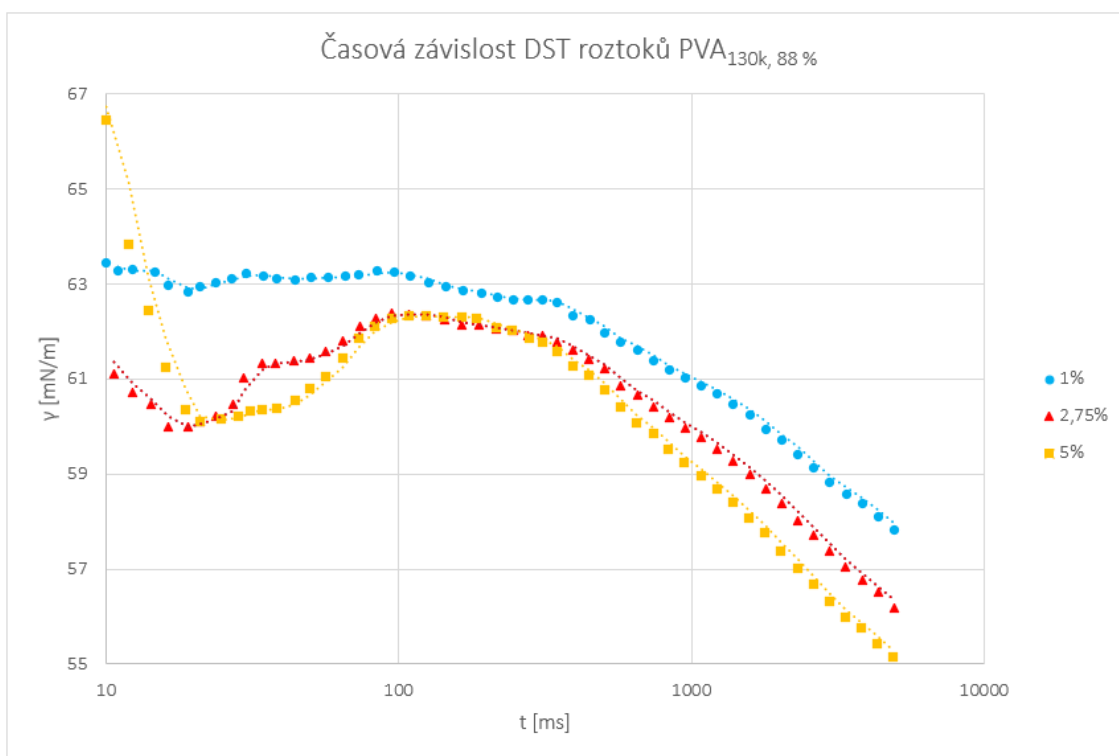
8.1.4 Měření DST PVA_{130k,88%}

Roztoky PVA_{130k,88%} byly vybrány na základě podobnosti molekulové hmotnosti M_w s PVA_{125k,98%} k analýze vlivu stupně konverze α na průběh hodnot povrchového napětí. V závislosti na předchozím měření roztoků PVA_{125k,98%} bylo časové rozmezí měření upraveno na 5 000 ms, kdy právě v této době křivka časové závislosti DST dosahuje u vyšších koncentrací největších změn. Procesní parametry společně s podmínkami prostředí byly shrnuty v tabulce 8.2.

Tabulka 8.2: *Procesní parametry a podmínky měření DST roztoků PVA_{130k,88%}*

Parametr	Hodnota
Časové rozpětí DST [ms]	10-5 000
Počet naměřených hodnot	50
Teplota [° C]	22,4-22,9
Relativní vlhkost [%]	20,6-23,3

Zpracované výsledky měření charakteristických průběhů závislostí koncentrací byly graficky zaznamenány na obrázku 8.4, přičemž kompletní graf s nezredukovanými hodnotami je uveden v přílohách 9 na obrázku 9.3.



Obrázek 8.4: Graf znázorňující časovou závislost DST v rozsahu 10-5 000 ms roztoků PVA_{130k,88%}, kde je modře reprezentována koncentrace 1 hm.%, červeně 2,75 hm.% a oranžově 5 hm.%

Z grafického zpracování časové závislosti naměřených hodnot povrchového napětí 8.4 je zřejmý obdobný charakteristický průběh jako v grafu na obrázku 8.3 pro PVA_{130k,88%}. Avšak z grafu 8.4 je patrná změna koncentrace na hodnotu 2,75%, při níž nastává charakteristický průběh závislosti pro vyšší koncentrace PVA. Koncentrace pod touto hodnotou dosahovaly poměrně dlouhé indukční doby oproti nízkým koncentracím PVA_{130k,88%} (viz. graf na obrázku 8.3), než došlo k patrnému poklesu povrchového napětí, které se následnějevilo jako monotónně klesající. Naproti tomu koncentrace nad hodnotou 2,75% vykazovaly zřetelnějších zlomů v křivce s rostoucí hodnotou koncentrace oproti hodnotám pro koncentrace PVA_{125k,98%}. Lokálního minima bylo dosaženo již při $t = 16,33\text{ ms}$ a lokálního maxima při $t = 108,67\text{ ms}$. Po dosažení lokálního maxima následoval rovněž monotónní pokles hodnot povrchového napětí, jako u PVA_{125k,98%}, který je pro povrchově aktivní látky typický.

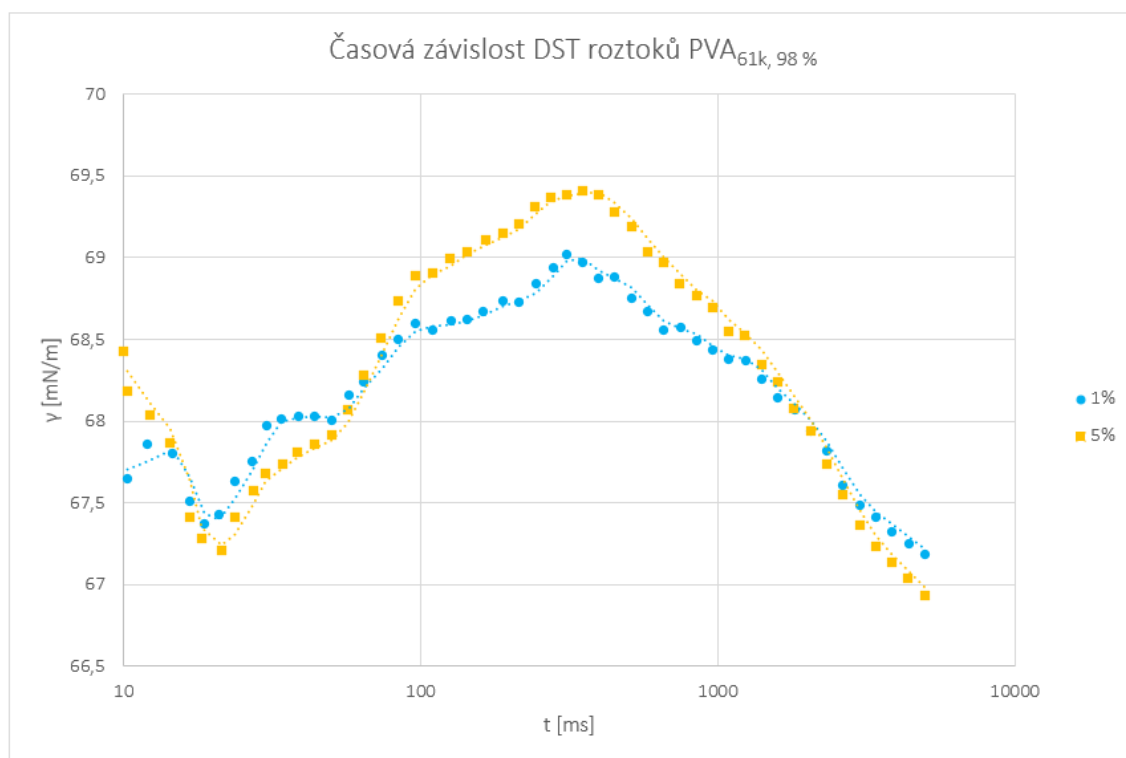
8.1.5 Měření DST PVA_{61k,98%}

Za účelem porovnání časové závislosti DST roztoků PVA_{61k,98%} a PVA_{125k,98%} s ohledem na stejný dosažený stupeň konverze α a rozdílnou molekulovou hmotnost M_w , byly proměřeny jednotlivé roztoky PVA_{61k,98%} v časovém rozmezí 5000

ms. Veškeré parametry měření a podmínky prostředí jsou uvedeny v tabulce 8.3. Naměřená data pro vybrané koncentrace byla následně zpracována a vynesena do grafu na obrázku 8.5, přičemž kompletní graf znázorňující časovou závislost povrchového napětí pro celou škálu koncentrací lze nalézt v příloze 9 na obrázku 9.2.

Tabulka 8.3: *Procesní parametry a podmínky měření DST roztoků PVA_{61k, 98 %}*

Parametr	Hodnota
Časové rozpětí DST [ms]	10-5 000
Počet naměřených hodnot	50
Teplota [° C]	22,1-22,3
Relativní vlhkost [%]	31,4-31,9

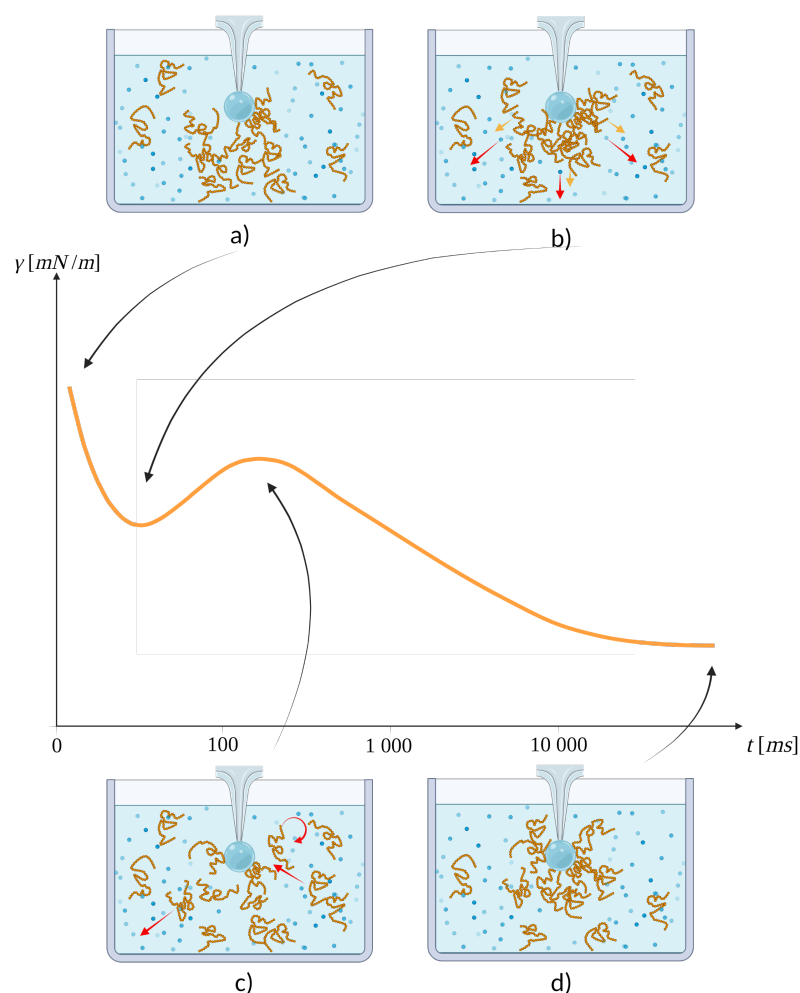


Obrázek 8.5: *Graf znázorňující časovou závislost DST v rozsahu 10-5 000 ms roztoků PVA_{61k, 98 %}, kde je modře reprezentována koncentrace 1 hm.% a oranžově 5 hm.%*

Nezávisle na měřené koncentraci, jednotlivé hodnoty vykazovaly podobný průběh jako naměřené hodnoty dH₂O v oddíle 8.1.1 a nebylo tak možné analyzovat podobnost chování křivky časové závislosti povrchového napětí s naměřenými daty pro roztoky PVA_{125k, 98 %}. V porovnání s naměřenými hodnotami pro dH₂O lze pozorovat zřetelnější lokální minimum a maximum, přičemž po dosažení lokálního maxima nedochází k ustálení hodnot do rovnovážného stavu v důsledku krátkého časového rozmezí měření, tj. 5 000 ms.

8.2 Formulace hypotézy průběhu dynamického povrchového napětí roztoků PVA

V průběhu měření DST jednotlivých druhů PVA pomocí bublinkového tenziometru BPT Mobile od společnosti Krüss, který využívá k měření metody maximálního tlaku bublinky, bylo možné pozorovat neobvyklou časovou závislost povrchového napětí. Takto neobvyklá časová závislost se začínala projevovat od koncentrace 3,75 % pro PVA_{125k,98%} a 2,75 % pro PVA_{130k,88%}. Pro roztoky PVA_{61k,98%} ji nebylo možné pozorovat nejspíše v důsledku nedostatečně velké molekulové hmotnosti. Formulace hypotézy objasňující průběh této závislosti vyžaduje zavedení termínu „zdánlivé povrchové napětí“, kdy ne všechny parametry, které jej ovlivňují, mají fyzikální příčinu. Pozorovaný průběh zdánlivého povrchového napětí byl modelován na obrázku 8.6 společně se schématickým znázorněním chováním makromolekul, jež jej ovlivňují a jsou reprezentovány modelem Gaussova řetězce.



Obrázek 8.6: Graf znázorňující modelovou časovou závislost povrchového napětí roztoků PVA v logaritmickém měřítku

Na základě studií formulovaných v podkapitole 4.2 lze předpokládat, že za charakteristické zlomy v křivce budou odpovědné dynamické procesy makromolekul polymeru. U nízkomolekulárních látek, jako je Triton™ X-100 lze předpokládat monotónně klesající průběh časové závislosti povrchového napětí, který je podmíněn zprvu nepatrným indukčním obdobím, které je blíže objasněné v podkapitole 6.1. Tato časová závislost odpovídá stáří povrchu, jenž se pomocí procesů difúze a adsorpce formuje. Avšak u polymerních roztoků, jako je právě PVA, není tento průběh od určité hodnoty koncentrace roztoku zaznamenán.

V důsledku velmi rychlé tvorby čerstvého povrchu lze zprvu pozorovat vysoké hodnoty povrchového napětí (viz. obrázek 8.6-a), které mají dle předpokladu původ v kombinaci dvou jevů. Prvním jevem je skutečnost, kdy se makromolekuly procesy difúze a adsorpce nestačí upevnit do stabilní polohy na povrchu v důsledku jeho rychlé tvorby. Druhý jev představuje viskoelastická polymerní síť, kterou tvoří zapletené polymerní řetězce reprezentované sítí pružinek. Polymerní síť klade odpor rychlé deformaci povrchu a během rozpínání vlivem nárazové tvorby bublinky tvoří dodatečný tlak.

Následný pokles hodnot povrchového napětí do bodu lokálního minima je přisuzován mechanickému stlačování polymerní sítě v roztoku, které je způsobeno rychlejším prouděním nízkomolekulárního rozpouštědla v porovnání s pohybem polymerní sítě. Průběh mechanického stlačování polymerní sítě je schématicky znázorněn na obrázku 8.6-b. Takto rozdílná rychlost proudění vzniká v důsledku rozpínání bublinky v roztoku, čímž se současně zvyšuje pravděpodobnost výskytu polymerních řetězců na rozhraní kapalina-plyn (vzduch), které mají tendenci snižovat povrchové napětí.

Z měření DST bylo možné pozorovat po dosažení lokálního minima nárůst povrchové napětí až do hodnoty tzv. lokálního maxima, který je znázorněn na obrázku 8.6-c. Dynamické měření povrchového napětí bublinkovým tenziometrem spočívá ve zpomalování tvorby bublinky, což má za následek slábnoucí vliv odlišných rychlostí proudění molekul rozpouštědla a zapletených makromolekul polymeru. Tento slábnoucí vliv je rovněž podmíněn osmotickým tlakem, kdy se systém snaží dosáhnout koncentrační rovnováhy.

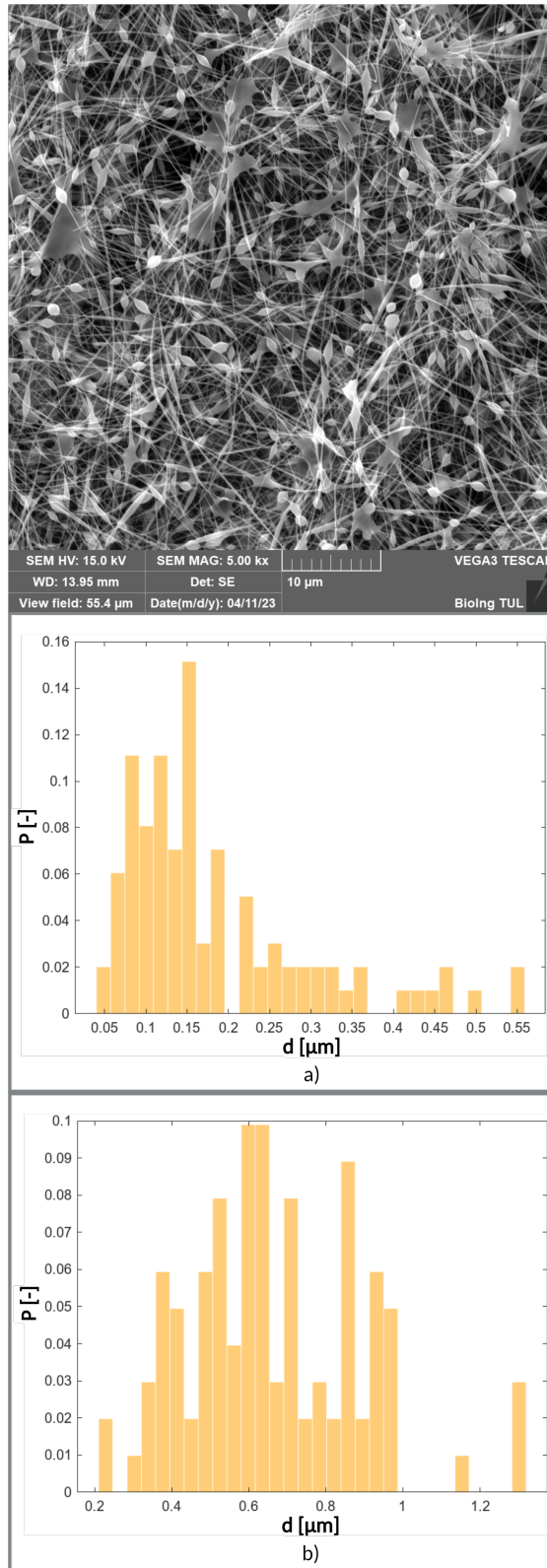
Typický pokles povrchového napětí, které je možné pozorovat po dosažení lokálního maxima, je v souladu s obvyklým chováním povrchově aktivních látek. Makromolekuly polymeru difundují z objemové fáze roztoku do podpovrchu, který se nachází bezprostředně vedle povrchu [31]. Následně jsou makromolekuly adsorbovány z podpovrchu na povrch za současných konformačních změn, kdy se makromolekuly snaží zaujmout strukturu, která by jim umožňovala největší možný přímý kontakt s povrchem. Ve chvíli dosažení této konformace umožňující maximální pokrytí povrchu u všech dostupných makromolekul dojde k rovnovážnému stavu, který lze pozorovat neměnným, tzv. statickým povrchovým napětím. Takto dosažené statické napětí je schématicky znázorněné na obrázku 8.6-d.

8.3 Analýza morfologie nanovláken

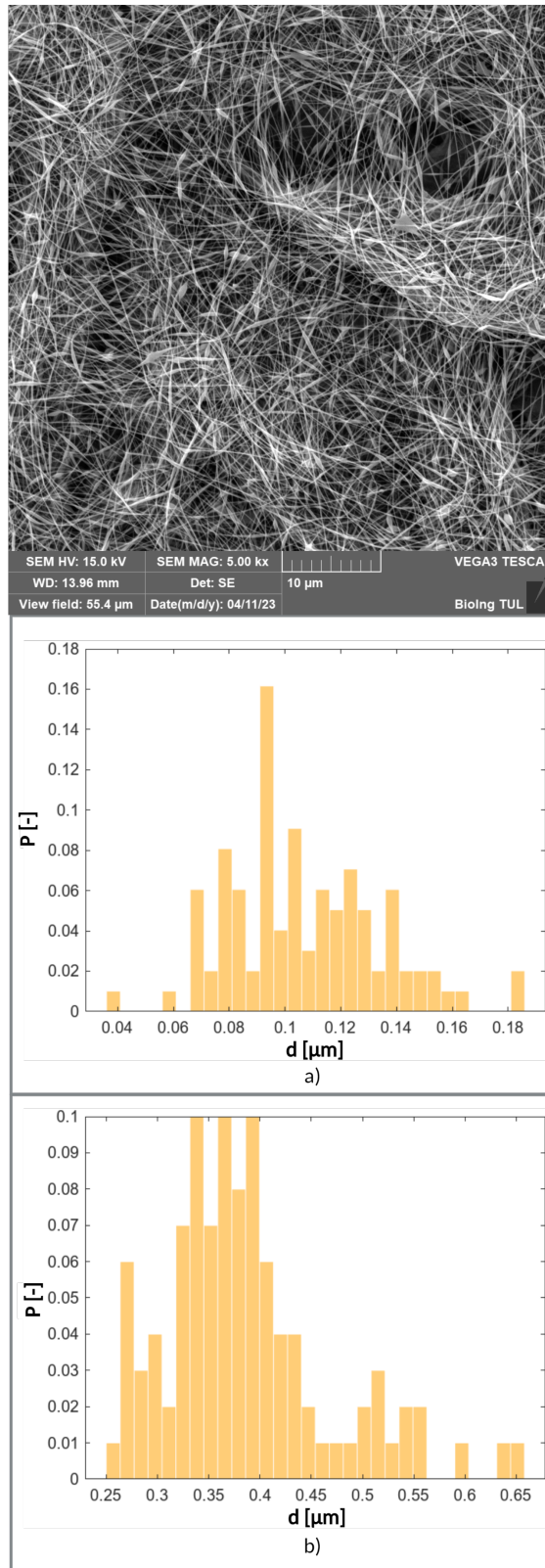
Nanovlákná připravená elektrickým zvláknováním z jehly z 5% roztoků příslušných druhů PVA byla analyzována pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Nezávisle na použitém druhu PVA, morfologie vždy odpovídala struktuře tzv. vláken s korálky. Avšak průměr těchto vláken a korálků na nich vytvořených se zcela výrazně lišil (viz. tabulka 8.4). V důsledku takto proměnných hodnot byly zhotoveny histogramy udávající závislost relativní četnosti P na průměru příslušných nanovláken d , popřípadě korálků. Na obrázcích 8.7, 8.8 a 8.9 jsou uvedeny snímky odpovídajících 5% roztoků PVA ze SEM společně s příslušnými histogramy distribuce průměrů vláken a korálků na nich vytvořených pro 5% roztok PVA_{125k,98%}, kdy dosažené morfologie pravděpodobně reflektují příslušné naměřené povrchové napětí PVA.

Tabulka 8.4: *Střední průměry vláken a korálků na nich vytvořených z roztoků PVA*

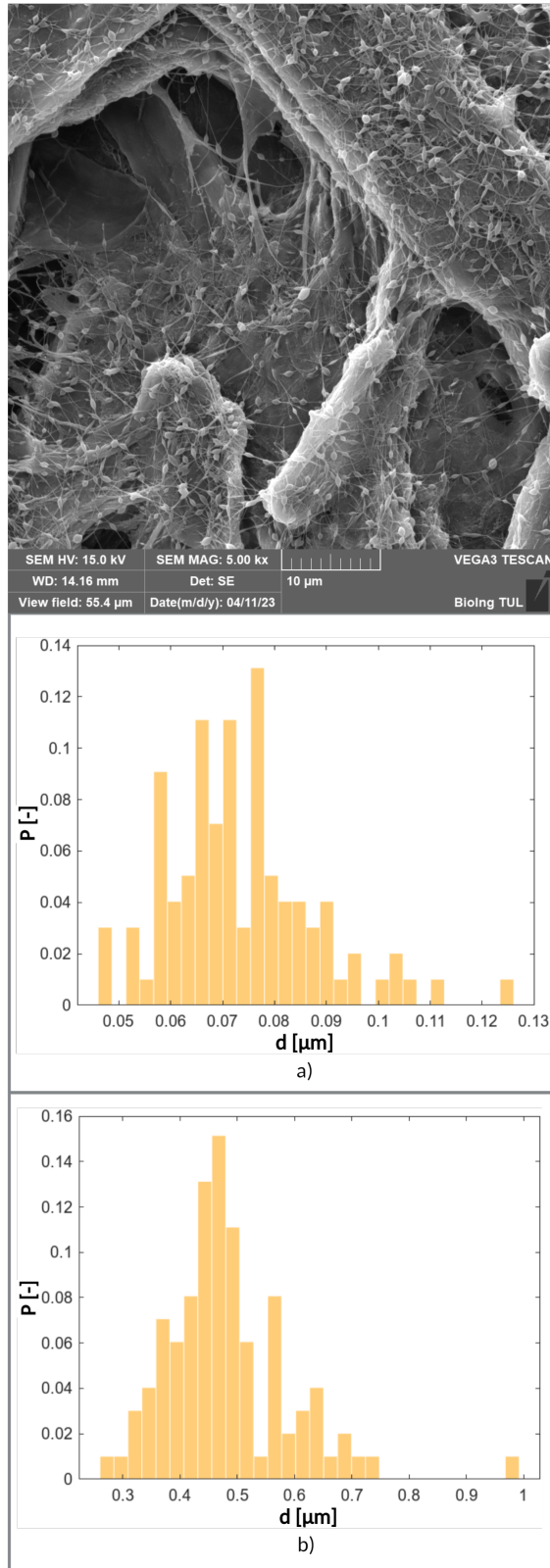
PVA _{125k,98%}		PVA _{130k,88%}		PVA _{61k,98%}	
Struktura	Průměr [nm]	Struktura	Průměr [nm]	Struktura	Průměr [nm]
nanovlákná	180 ± 120	nanovlákná	110 ± 30	nanovlákná	70 ± 20
korálky	660 ± 230	korálky	390 ± 90	korálky	480 ± 110



Obrázek 8.7: Snímek nanovláken z 5% PVA_{125k,98%} ze skenovacího elektronového mikroskopu s příslušnými histogramy distribuce průměru d a) nanovláken a b) koráleků, kde P značí relativní četnost



Obrázek 8.8: Snímek nanovláken z 5% $PVA_{130k,88\%}$ ze skenovacího elektronového mikroskopu s příslušnými histogramy distribuce průměru d a) nanovláken a b) korálek, kde P značí relativní četnost



Obrázek 8.9: Snímek nanovláken z 5% $PVA_{61k,98\%}$ ze skenovacího elektronového mikroskopu s příslušnými histogramy distribuce průměru d a) nanovláken a b) koráleků, kde P značí relativní četnost

9 Závěr

Cílem bakalářské práce zabývající se studiem dynamického povrchového napětí (DST) polymerních roztoků bylo provést literární rešerši na téma dynamické povrchové napětí a následně navržení vhodné metody pro účely měření dynamického povrchového napětí. Z dostupných metod měřících dynamické povrchové napětí byla zvolena metoda maximálního tlaku bublinky, které využívá bublinkový tenziometr BPT Mobile od společnosti Krüss. Zvolená metoda maximálního tlaku bublinky se ukázala jako vhodná pro kvantifikaci změn povrchového napětí v průběhu času, a to proto, že rychlá tvorba čerstvého povrchu při této metodě je podobná rychlé tvorbě povrchu při elektrickém zvlákňování, přičemž tato analogie je schématicky znázorněná na obrázku 7.1.

Pomocí této metody byly proměřeny tři odlišné druhy vodných roztoků polyvinylalkoholu ($PVA_{125k,98\%}$, $PVA_{130k,88\%}$ a $PVA_{61k,98\%}$), kdy každému měření předcházelo proměření destilované vody pro HPLC za účelem kalibrace přístroje. Získané hodnoty časové závislosti povrchového napětí jednotlivých PVA byly mezi sebou porovnány s ohledem na rozdílné molekulové hmotnosti M_w a dosažený stupeň konverze α . Následně byly získané hodnoty dynamického povrchového napětí kvalitativně analyzovány, přičemž byla pozorována nemonotónní časová závislost povrchového napětí nad určitou hodnotou koncentrace polymerního roztoku. Pro $PVA_{125k,98\%}$ byla tato nemonotónní závislost prokázána při koncentraci 3,75 % a pro $PVA_{130k,88\%}$ při 2,75 %. Naopak pro $PVA_{61k,98\%}$ časová závislost spíše odpovídala průběhu časové závislosti destilované vody pro HPLC, přičemž byl značný rozdíl v měřítku vertikální osy. Takto neobvyklá závislost byla objasněna ve formulované hypotéze, která se opírá o modelování polymerních řetězců a molekulární pohyby v zapletených polymerních systémech.

Formulovaná hypotéza je schématicky znázorněna na obrázku 8.6, kde je současně modelován nemonotónní průběh časové závislosti povrchového napětí. Při tomto průběhu byly zprvu pozorovány vysoké hodnoty povrchového napětí, které měly dle hypotézy příčinu ve viskoelastických vlastnostech polymerní sítě a čerstvosti vytvořeného povrchu. Následoval pokles hodnot až k lokálními minimum, který byl přisuzován mechanickému stlačování polymerní sítě v roztoku vlivem rozdílné rychlosti proudění makromolekul a molekul rozpouštědla. Zpomalováním tvorby bublinky docházelo ke slábnoucímu vlivu těchto odlišných rychlostí proudění, a tím k

nárůstu povrchového napětí do bodu lokálního maxima. Po dosažení bodu lokálního maxima bylo možné pozorovat již typický pokles povrchového napětí vlivem procesů difúze a adsorpce, který je v souladu s obvyklým chováním povrchově aktivních látek. Je předpokládáno, že by se proces redistribuce makromolekul na povrchu za účelem jeho maximálního možného pokrytí a tím dosažení rovnovážné hodnoty povrchového napětí po určité době ustálil. Pro porovnání typického poklesu povrchového napětí byl proměřen 0,25% roztok Tritonu™ X-100, který slouží jako modelová povrchově aktivní látka.

Zpracováním hodnot dynamického povrchového napětí bylo docíleno popisu problematiky a formulaci hypotézy, ale nebyl proveden žádný důkaz, který by potvrdil její platnost. Současně je nutno podotknout, že v průběhu měření mohlo docházet ke koagulaci polymerních makromolekul na rozhraní kapiláry, čímž mohlo docházet k rozdílným průměrům kapiláry, které přístroj využíval k vyhodnocování hodnot povrchového napětí. Rovněž nebylo možné proměřit roztoky nad hodnotou koncentrace 5%, a to kvůli omezení přístroje, jehož maximální měřitelný tlak dosahoval hodnoty 1,25 kPa, která byla vyššími koncentracemi přesažena (viz. tabulka 7.6).

Nakonec byly vodné 5% roztoky příslušných druhů PVA zvlákněny pomocí elektronového zvláknování z jehly a analyzovány pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Výsledné morfologie závisí na vlastnostech polymerních roztoků, přičemž mezi klíčové řadíme právě povrchové napětí. Pomocí elektronové mikroskopie byla prokázána struktura tzv. vláken s korálky nezávisle na zvoleném druhu PVA, jejichž průměry byly zpracovány pomocí histogramů. Pro budoucí výzkum je uvedení dynamického povrchového napětí do souvislosti s výslednou kvalitou nanovláken značnou výzvou.

V závěru lze konstatovat, že tato bakalářská práce přináší důležité poznatky o dynamickém povrchovém napětí, které by mohlo předpovědět předběžné informace jak na technologické úrovni procesu elektrického zvláknování, tak na úrovni teorie zvláknitelnosti. V důsledku toho by mohl být proces elektrického zvláknování optimalizován a rozvíjen za účelem tvorby nanovláken z polymerních roztoků, které se jeví jako slibný biomateriál pro regeneraci a náhradu poškozených nebo chybějících tkání a orgánů v tkáňovém inženýrství.

Literatura

1. ALAVARSE, Alex Carvalho; OLIVEIRA SILVA, Fernanda Waitman de; COLQUE, Jandir Telleria; SILVA, Viviam Moura da; PRIETO, Tatiane; VENANCIO, Everaldo Carlos; BONVENT, Jean-Jacques. Tetracycline hydrochloride-loaded electrospun nanofibers mats based on PVA and chitosan for wound dressing. *Materials Science and Engineering: C*. 2017, roč. 77, s. 271–281.
2. TUDU, Monica. *Preparation of composite nanofibres for Bone Tissue Regeneration*. 2012. Dis. pr.
3. KHORSHIDI, Sajedah; SOLOUK, Atefeh; MIRZADEH, Hamid; MAZINANI, Saeedeh; LAGARON, Jose M; SHARIFI, Shahriar; RAMAKRISHNA, Seeram. A review of key challenges of electrospun scaffolds for tissue-engineering applications. *Journal of tissue engineering and regenerative medicine*. 2016, roč. 10, č. 9, s. 715–738.
4. LANGER, Robert; VACANTI, Joseph P. Tissue Engineering. *Science*. 1993, roč. 260, č. 5110, s. 920–926. Dostupné z DOI: [10.1126/science.8493529](https://doi.org/10.1126/science.8493529).
_eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.8493529>.
5. LANGER, Robert; VACANTI, Joseph P. Tissue Engineering. *Science*. 1993, roč. 260, č. 5110, s. 920–926. Dostupné z DOI: [10.1126/science.8493529](https://doi.org/10.1126/science.8493529).
6. ZHU, Feng-Dan; HU, Yu-Jiao; YU, Lu; ZHOU, Xiao-Gang; WU, Jian-Ming; TANG, Yong; QIN, Da-Lian; FAN, Qing-Ze; WU, An-Guo. Nanoparticles: A Hope for the Treatment of Inflammation in CNS. *Frontiers in Pharmacology*. 2021, roč. 12, s. 683935. Dostupné z DOI: [10.3389/fphar.2021.683935](https://doi.org/10.3389/fphar.2021.683935).
7. REDDY, M. Sai Bhargava; PONNAMMA, Deepalekshmi; CHOUDHARY, Rajan; SADASIVUNI, Kishor Kumar. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds. *Polymers*. 2021, roč. 13, č. 7. ISSN 2073-4360. Dostupné z DOI: [10.3390/polym13071105](https://doi.org/10.3390/polym13071105).
8. DOLCIMASCOLO, Anna; CALABRESE, Giovanna; CONOCI, Sabrina; PARENTI, Rosalba. Innovative Biomaterials for Tissue Engineering. In: BARBECK, Mike; JUNG, Ole; SMEETS, Ralf; KORŽINSKAS, Tadas (ed.). *Biomaterial-supported Tissue Reconstruction or Regeneration*. Rijeka: IntechOpen, 2019, kap. 7. Dostupné z DOI: [10.5772/intechopen.83839](https://doi.org/10.5772/intechopen.83839).

9. O'BRIEN, Fergal J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. *Materials Today*. 2011, roč. 14, č. 3, s. 88–95. ISSN 1369-7021. Dostupné z DOI: [10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X).
10. SEBRA, Robert P.; REDDY, Sirish K.; MASTERS, Kristyn S.; BOWMAN, Christopher N.; ANSETH, Kristi S. Controlled polymerization chemistry to graft architectures that influence cell-material interactions. *Acta Biomaterialia*. 2007, roč. 3, č. 2, s. 151–161. ISSN 1742-7061. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.07.010>.
11. SHAKESHEFF, Kevin M.; CANNIZZARO, Scott M.; LANGER, Robert. Creating biomimetic micro-environments with synthetic polymer-peptide hybrid molecules. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 1998, roč. 9, č. 5, s. 507–518. Dostupné z DOI: [10.1163/156856298X00596](https://doi.org/10.1163/156856298X00596). Publisher: Taylor & Francis.
12. GUPTA, Kailash; HAIDER, Adnan; CHOI, Yu-ri; KANG, Inn-kyu. Nanofibrous scaffolds in biomedical applications. *Biomaterials Research*. 2014, roč. 18. Dostupné z DOI: [10.1186/2055-7124-18-5](https://doi.org/10.1186/2055-7124-18-5).
13. DAHLIN, Rebecca L.; KASPER, F. Kurtis; MIKOS, Antonios G. Polymeric Nanofibers in Tissue Engineering. *Tissue Engineering Part B: Reviews*. 2011, roč. 17, č. 5, s. 349–364. Dostupné z DOI: [10.1089/ten.teb.2011.0238](https://doi.org/10.1089/ten.teb.2011.0238). eprint: <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2011.0238>.
14. HORÁKOVÁ, Jana; KLÍČOVÁ, Markéta. *Vodorozpustné syntetické polymery*. Technická univerzita v Liberci, 2022.
15. AHMED, Mohammed; B. AZIZ, Shujahadeen; MURAD, Ary. Diffusion and ion carrier mobility studies in binary SPEs based on PVA integrated with K⁺ ion provider salt: structural and electrical insights. *Ionics*. 2022, roč. 28. Dostupné z DOI: [10.1007/s11581-022-04728-8](https://doi.org/10.1007/s11581-022-04728-8).
16. NAGARKAR, Rigved; PATEL, Jatin. Polyvinyl alcohol: A comprehensive study. *Acta Sci. Pharm. Sci.* 2019, roč. 3, č. 4, s. 34–44. ISSN 2581-5423.
17. TEODORESCU, Mirela; BERCEA, Maria; MORARIU, Simona. Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges. *Biotechnology advances*. 2019, roč. 37, č. 1, s. 109–131. Dostupné z DOI: [10.1016/j.biotechadv.2018.11.008](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.008).
18. TAMAKI, Ryo; CHUJO, Yoshiki. Synthesis of poly (vinyl alcohol)/silica gel polymer hybrids by in-situ hydrolysis method. *Applied organometallic chemistry*. 1998, roč. 12, č. 10-11, s. 755–762.
19. SCHONBERGER, H; BAUMANN, A; KELLER, W; POGOPETRIS, P. Study of microbial degradation of polyvinyl alcohol (PVA) in wastewater treatment plants. *American Dyestuff Reporter*. 1997, roč. 86, č. 8, s. 9–18.

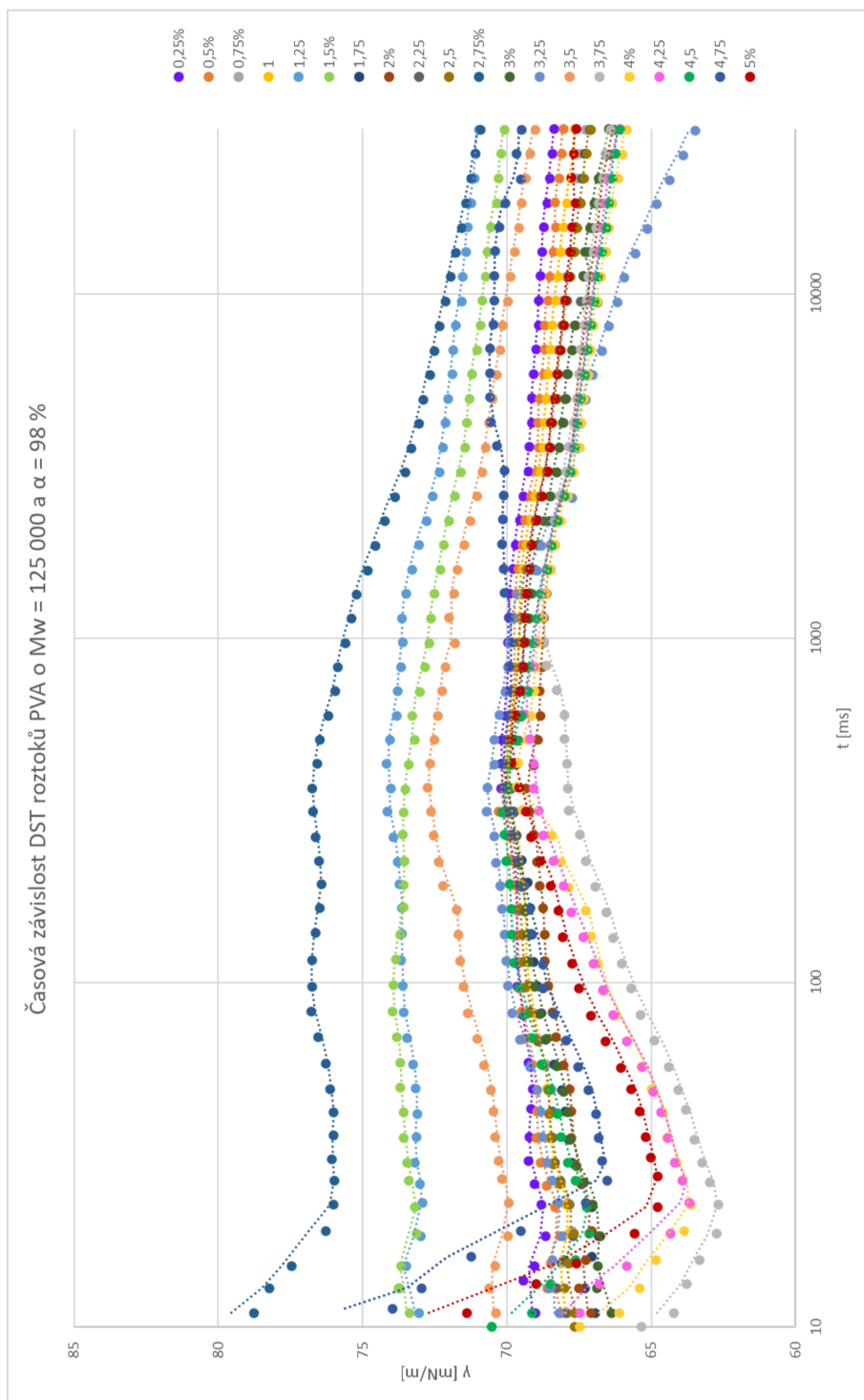
20. ADELNIA, Hossein; ENSANDOOST, Reza; MOONSHI, Shehzahdi Shebbrin; GAVGANI, Jaber Nasrollah; VASAFI, Emad Izadi; TA, Hang Thu. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future. *European Polymer Journal*. 2022, roč. 164, s. 110974. ISSN 0014-3057. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110974>.
21. KARIMI, Nazamin. *Direct Laser Writing of Fluorescent Microstructures Containing Silver Nanoclusters in Polyvinyl Alcohol Films*. 2015. Dostupné z DOI: [10.13140/RG.2.1.3080.5524](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3080.5524). Dis. pr.
22. LUKÁŠ, D. a kol. *Fyzika polymerů*. Technická univerzita v Liberci, katedra netkaných textilií, 2008. ISBN 978-80-7372-312-5. Dostupné také z: <https://books.google.it/books?id=WHUJNQAACAAJ>.
23. BULACU, Monica. Molecular dynamics studies of entangled polymer chains. In: 2008.
24. BISHOP, Marvin; KALOS, MH; FRISCH, HL. Molecular dynamics of polymeric systems. *The Journal of Chemical Physics*. 1979, roč. 70, č. 3, s. 1299–1304.
25. FALLER, Roland; MÜLLER-PLATHE, Florian. Chain stiffness intensifies the reptation characteristics of polymer dynamics in the melt. *ChemPhysChem*. 2001, roč. 2, č. 3, s. 180–184.
26. BULACU, Monica; VAN DER GIESSEN, Erik. Effect of bending and torsion rigidity on self-diffusion in polymer melts: A molecular-dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*. 2005, roč. 123, č. 11. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: [10.1063/1.2035086](https://doi.org/10.1063/1.2035086). 114901.
27. BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Co je co v povrchové a koloidní chemii-výkladový slovník* [e-learning VŠCHT]. 2005. Dostupné také z: https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.anotace.htm.
28. LAURICELLA, Marco; SUCCI, Sauro; ZUSSMAN, Eyal; PISIGNANO, Dario. Models of polymer solutions in electrified jets and solution blowing. *Review of Modern Physics*. 2020, roč. 92. Dostupné z DOI: [10.1103/RevModPhys.92.035004](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.92.035004).
29. NAHRINGBAUER, Inger. Dynamic Surface Tension of Aqueous Polymer Solutions, I: Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (BERMOCOLL cst-103). *Journal of Colloid and Interface Science*. 1995, roč. 176, č. 2, s. 318–328. ISSN 0021-9797. Dostupné z DOI: [10.1006/jcis.1995.9961](https://doi.org/10.1006/jcis.1995.9961).
30. LANKVELD, J. M. G.; LYKLEMA, J. Adsorption of polyvinyl alcohol on the paraffin—water interface. I. Interfacial tension as a function of time and concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1972, roč. 41, č. 3, s. 454–465. ISSN 0021-9797. Dostupné z DOI: [10.1016/0021-9797\(72\)90369-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90369-4).

31. HASEGAWA, Tomiichi; KARASAWA, Masahiro; USHIDA, Akiomi; NARUMI, Takatsune. A Simple Model for the Dynamic Surface Tension of Polymer Solutions. *Nihon Reoroji Gakkaishi*. 2010, roč. 37, s. 253–258. Dostupné z DOI: [10.1678/rheology.37.253](https://doi.org/10.1678/rheology.37.253).
32. TUCKER, Nick; STANGER, Jonathan; STAIGER, Mark; RAZZAQ, Hussam; HOFMAN, Kathleen. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of engineered fibers and fabrics*. 2012, roč. 7. Dostupné z DOI: [10.1177/155892501200702S10](https://doi.org/10.1177/155892501200702S10).
33. FELGUEIRAS, Helena P.; AMORIM, M. Teresa P. Functionalization of electrospun polymeric wound dressings with antimicrobial peptides. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017, roč. 156, s. 133–148. ISSN 0927-7765. Dostupné z DOI: [10.1016/j.colsurfb.2017.05.001](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.001).
34. FELGUEIRAS, H P; AMORIM, M T P. Electrospun polymeric dressings functionalized with antimicrobial peptides and collagen type I for enhanced wound healing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, roč. 254, č. 6, s. 062004. Dostupné z DOI: [10.1088/1757-899X/254/6/062004](https://doi.org/10.1088/1757-899X/254/6/062004).
35. BHUSHANI, J. Anu; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science & Technology*. 2014, roč. 38, č. 1, s. 21–33. ISSN 0924-2244. Dostupné z DOI: [10.1016/j.tifs.2014.03.004](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.03.004).
36. LIANG, Dehai; HSIAO, Benjamin S.; CHU, Benjamin. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2007, roč. 59, č. 14, s. 1392–1412. ISSN 0169-409X. Dostupné z DOI: [10.1016/j.addr.2007.04.021](https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.04.021).
37. ZARGHAMI, N; SHEERVALILOU, Roghayeh; FATTAHI, Amir; MOHAJERI, Abbas; DADASHPOUR, Mehdi; PILEHVAR, Younes. An Overview on Application of Natural Substances Incorporated with Electrospun Nanofibrous Scaffolds to Development of Innovative Wound Dressings. *Mini reviews in medicinal chemistry*. 2017, roč. 17. Dostupné z DOI: [10.2174/1389557517666170308112147](https://doi.org/10.2174/1389557517666170308112147).
38. THOMPSON, C. J.; CHASE, G. G.; YARIN, A. L.; RENEKER, D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer*. 2007, roč. 48, č. 23, s. 6913–6922. ISSN 0032-3861. Dostupné z DOI: [10.1016/j.polymer.2007.09.017](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.017).
39. AGARWAL, Seema; WENDORFF, Joachim H.; GREINER, Andreas. Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer*. 2008, roč. 49, č. 26, s. 5603–5621. ISSN 0032-3861. Dostupné z DOI: [10.1016/j.polymer.2008.09.014](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.014).

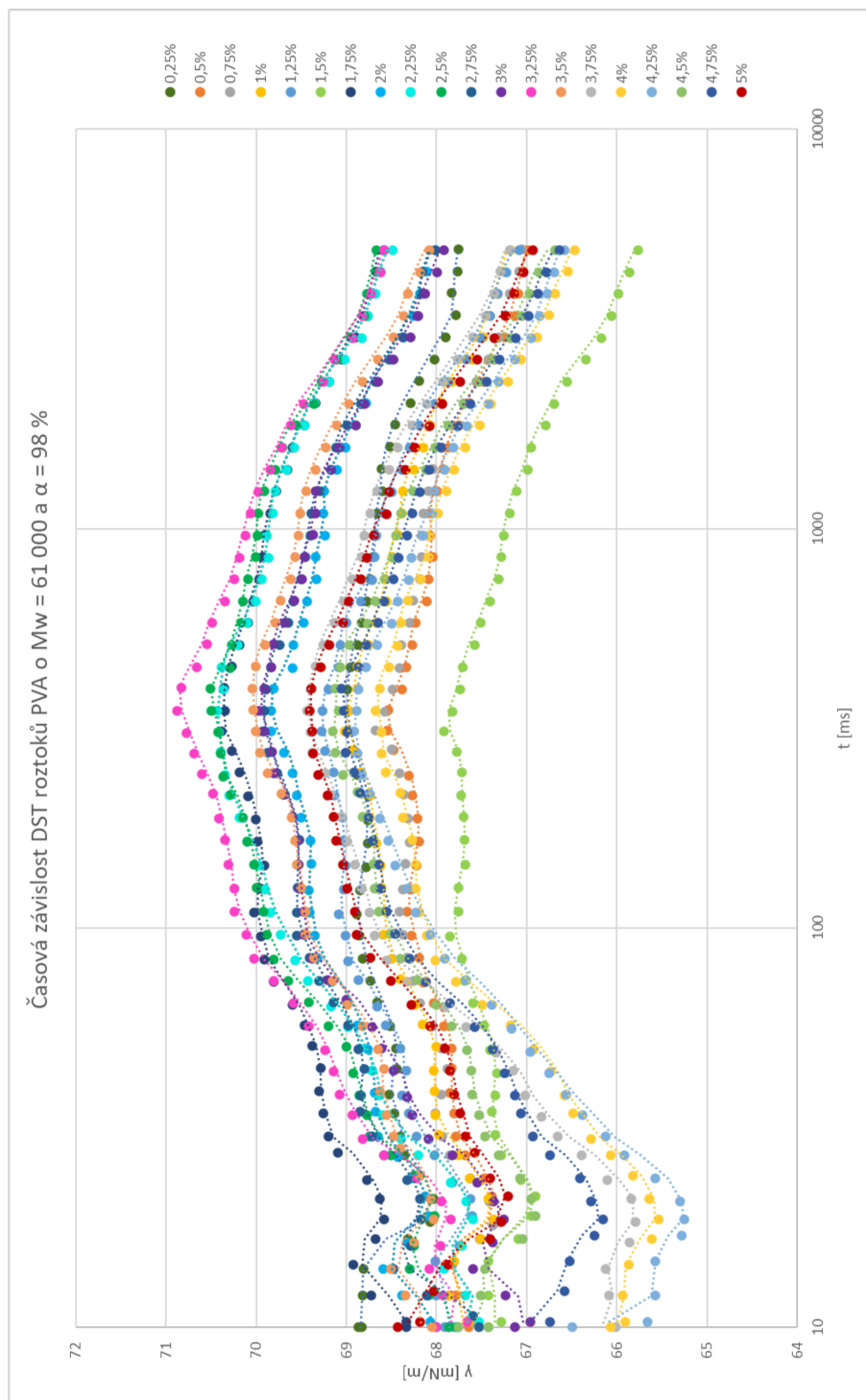
40. LONG, Yun-Ze; YAN, Xu; WANG, Xiao-Xiong; ZHANG, Jun; YU, Miao. Chapter 2 - Electrospinning: The Setup and Procedure. In: DING, Bin; WANG, Xianfeng; YU, Jianyong (ed.). *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. William Andrew Publishing, 2019, s. 21–52. Micro and Nano Technologies. ISBN 978-0-323-51270-1. Dostupné z DOI: [10.1016/B978-0-323-51270-1.00002-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51270-1.00002-9).
41. WANG, Xuefen; HSIAO, Benjamin S. Electrospun nanofiber membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2016, roč. 12, s. 62–81. ISSN 2211-3398. Dostupné z DOI: [10.1016/j.coche.2016.03.001](https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.03.001). Nanotechnology / Separation Engineering.
42. RANJBAR-MOHAMMADI, Marziyeh; KARGOZAR, Saeid; BAHRAMI, S Hajir; JOGHATAEI, MT. Fabrication of curcumin-loaded gum tragacanth/poly (vinyl alcohol) nanofibers with optimized electrospinning parameters. *Journal of industrial textiles*. 2017, roč. 46, č. 5, s. 1170–1192.
43. TEIXEIRA, M. A.; AMORIM, M. T. P.; FELGUEIRAS, H. P. PVA/CA based electrospun nanofibers: Influence of processing parameters in the fiber diameter. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, roč. 634, č. 1, s. 012040. Dostupné z DOI: [10.1088/1757-899X/634/1/012040](https://doi.org/10.1088/1757-899X/634/1/012040). Publisher: IOP Publishing.
44. EWALDZ, Elena; RANDRUP, Joshua; BRETTMANN, Blair. Solvent effects on the elasticity of electrospinnable polymer solutions. *ACS Polymers Au*. 2021, roč. 2, č. 2, s. 108–117. Dostupné z DOI: [10.1021/acspolymersau.1c00041](https://doi.org/10.1021/acspolymersau.1c00041).
45. MCKEE, Matthew G; HUNLEY, Matthew T; LAYMAN, John M; LONG, Timothy E. Solution rheological behavior and electrospinning of cationic polyelectrolytes. *Macromolecules*. 2006, roč. 39, č. 2, s. 575–583. Dostupné z DOI: [10.1021/ma051786u](https://doi.org/10.1021/ma051786u).
46. MCKEE, Matthew G.; ELKINS, Casey L.; LONG, Timothy E. Influence of self-complementary hydrogen bonding on solution rheology/electrospinning relationships. *Polymer*. 2004, roč. 45, č. 26, s. 8705–8715. ISSN 0032-3861. Dostupné z DOI: [10.1016/j.polymer.2004.10.049](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.049).
47. EWALDZ, Elena; BRETTMANN, Blair. Molecular interactions in electrospinning: from polymer mixtures to supramolecular assemblies. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019, roč. 1, č. 3, s. 298–308. Dostupné z DOI: [10.1021/acsapm.8b00073](https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00073).
48. KIM, Yeongjun; WU, Xinwei; OH, Je Hoon. Fabrication of triboelectric nanogenerators based on electrospun polyimide nanofibers membrane. *Scientific reports*. 2020, roč. 10, č. 1, s. 2742. Dostupné z DOI: [10.1038/s41598-020-59546-7](https://doi.org/10.1038/s41598-020-59546-7).
49. CHAN, BP; LEONG, KW. Scaffolding in tissue engineering: general approaches and tissue-specific considerations. *European spine journal*. 2008, roč. 17, s. 467–479. Dostupné z DOI: [10.1007/s00586-008-0745-3](https://doi.org/10.1007/s00586-008-0745-3).

50. GREENFELD, Israel; ARINSTEIN, Arkadii; FEZZAA, Kamel; RAFAILOVICH, Miriam H.; ZUSSMAN, Eyal. Polymer dynamics in semidilute solution during electrospinning: A simple model and experimental observations. *Physical Review E*. 2011, roč. 84, s. 041806. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevE.84.041806](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.041806).
51. ARINSTEIN, Arkadii. *Electrospun polymer nanofibers*. CRC Press, 2017. ISBN 978-981-4745-27-7.
52. SCHOLARS, Nigerian. Surface Tension. In: Cohesion and Adhesion in Liquids: Surface Tension and Capillary Action. [B.r.]. Dostupné také z: <https://nigerianscholars.com/tutorials/fluid-statics/surface-tension/>.
53. ADAMSON, Arthur W; GAST, Alice Petry et al. *Physical chemistry of surfaces*. Sv. 150. Interscience publishers New York, 1967.
54. ZHANG, Songnan; HUANG, Jianying; CHEN, Zhong; LAI, Yuekun. Bioinspired Special Wettability Surfaces: From Fundamental Research to Water Harvesting Application. *Small*. 2016, roč. 2017, 13, s. 1602992. Dostupné z DOI: [10.1002/smll.201602992](https://doi.org/10.1002/smll.201602992).
55. FONSECA, Lucas; PEDRINI, Luiz; LIMA, João Victor; ESCALIANTE, Lucas; SANTOS, Stevan; SCALVI, Luis. Enhancement of surface properties of solgel tin dioxide thin films with addition of surfactant in the precursor solution. *Applied Physics A*. 2021, roč. 127. Dostupné z DOI: [10.1007/s00339-021-04647-x](https://doi.org/10.1007/s00339-021-04647-x).
56. KRÜSS, spol. s.r.o. KRÜSS scientific glossary. In: KRÜSS, spol. s.r.o., [b.r.]. Dostupné také z: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary>.
57. ISRAELACHVILI, Jacob N. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011.
58. MITTAL, Kashmiri Lal; LEE, Kang-Wook et al. *Polymer surfaces and interfaces: characterization, modification and application*. Vsp, 1997.
59. SHIRATORI, Seimei S; RUBNER, Michael F. pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*. 2000, roč. 33, č. 11, s. 4213–4219.
60. MATIJEVIC, Egon; GOOD, Robert J. *Surface and colloid science*. Sv. 12. Springer Science & Business Media, 2012.
61. BC. HÁLA, Ondřej. *Měření povrchového napětí kapalin*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.

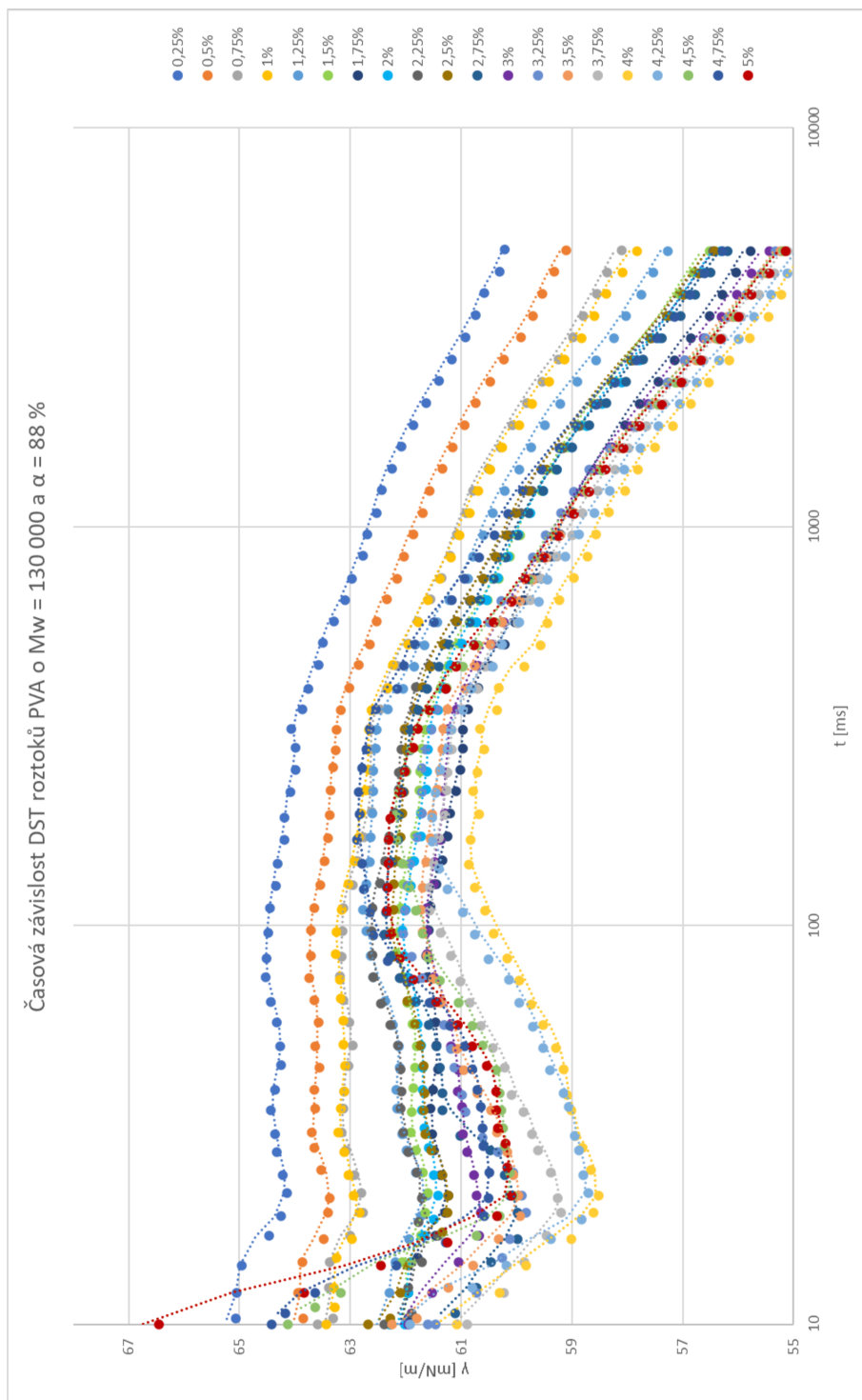
Přílohy



Obrázek 9.1: Graf znázorňující časovou závislost DST roztoků PVA_{125k,98%} v ne-zredukované formě



Obrázek 9.2: Graf znázorňující časovou závislost DST roztoků PVA_{61k,98%} v ne-zredukované formě



Obrázek 9.3: Graf znázorňující časovou závislost DST roztoků PVA_{130k,88%} v ne-zredukované formě