



# VLIV ELEKTRICKÉ VODIVOSTI KAPALINOVÝCH KOLEKTORŮ NA ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ DO KAPALINY

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B3107 – Textil  
*Studijní obor:* 3106R004 – Netkané textilie  
*Autor práce:* **Kateřina Netřebská**  
*Vedoucí práce:* doc. Ing. Eva Košťáková, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Textile Engineering ■

# INFLUENCE OF LIQUID COLLECTOR ELECTRICAL CONDUCTIVITY INTO WET ELECTROSPINNING

## Bachelor thesis

*Study programme:* B3107 – Textil  
*Study branch:* 3106R004 – Nonwovens and nanofibers  
*Author:* **Kateřina Netřebská**  
*Supervisor:* doc. Ing. Eva Kořťáková, Ph.D.



## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Netřebská**  
Osobní číslo: **T11000600**  
Studijní program: **B3107 Textil**  
Studijní obor: **Netkané textilie**  
Název tématu: **Vliv elektrické vodivosti kapalinových kolektorů na elektrostatické zvlákňování do kapaliny**  
Zadávací katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů**

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

- 1) Seznámení s principy elektrostatického zvlákňování a měření elektrické vodivosti.
- 2) Vypracování literární rešerše týkající se elektrostatického zvlákňování do kapaliny.
- 3) Návrh a realizace sérií experimentů se změnou kapalinových kolektorů a studie procesu zvlákňování a výsledné vlákné struktury.
- 4) Diskuze získaná výsledky, poznatky, shrnout v závěru práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

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

Seznam odborné literatury:

- 1) Ramakrishna, S.: **An Introduction to Electrospinning And Nanofibers**, World Scientific Publishing, 2005
- 2) Yokoyama, Y. et al.: **Novel wet electrospinning system for fabrication of spongiform nanofiber 3-dimensional fabric**, Materials Letters 63 (2009) 754756

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Eva Košťáková, Ph.D.**


Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **17. června 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce: **14. května 2015**

  
Ing. Jana Drašarová, Ph.D.  
děkanka



  
prof. RNDr. David Lukáš, CSc.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 17. června 2014

## Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum: 13. 5. 2015

Podpis: 

# Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Doc. Ing. Evě Košťákové, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a odborný dohled při zpracování této práce.

Děkuji také Ing. Denise Zálešákové za ochotu a poskytnutí pomoci v laboratořích.

Závěrem bych velice ráda poděkovala své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

# Abstrakt

Hlavním cílem bakalářské práce bylo zjistit, jaký vliv na výslednou strukturu a morfologii elektrostaticky zvlákněných materiálů má elektrická vodivost kapalinového kolektoru v procesu jehlového elektrostatického zvláknování. K dosažení výsledků celé práce slouží popis a charakteristika získaných snímků z elektronového rastrovacího mikroskopu a analýza průměrů vláken, což jako celek představuje experimentální část práce. Úvodem do řešené problematiky je obecný popis v teoretické části práce, kde je představen princip jehlového a bezjehlového elektrostatického zvláknování a důležité materiálové a procesní parametry. Prostřednictvím řešerše tato práce představuje zařízení pro elektrostatické zvláknování do kapaliny a vlastnosti zvlákněných materiálů použitím různých materiálových a procesních podmínek. Na základě analýzy dat se otevřely nové možnosti, jak dále sledovat celý proces samotného elektrostatického zvláknování a pro objasňování dosud málo studovaných jevů.

## Klíčová slova

Elektrostatické zvláknování, elektrostatické zvláknování do kapaliny, polykaprolakton, elektrická vodivost, povrchové napětí

# **Abstract**

The main aim of this bachelor thesis was to find out what influence on the final structure and morphology of wet electrospun materials the electric conductivity of collector has in the process of needle electrospinning. To reach results of this thesis, there is a description and characteristics of received photos from scanning electron microscopes and the analysis of thread diameters, which represents the experimental part of the thesis. The general description introduces the problem solved in the theoretical part of this work, where the principles of needle and needleless electrospinning and important material and process parameters are explained. By means of research, this work presents devices for wet electrospinning and properties of the obtained materials using various material and procedural conditions. Data analysis has opened up new possibilities to further monitor the entire process of electrospinning itself and to clarify the hitherto little studied phenomena.

## **Key words**

Electrospinning, wet electrospinning, polycaprolactone, electrical conductivity, surface tension



# Obsah

Poděkování .....	4
Abstrakt.....	5
Abstract.....	6
Obsah .....	7
Úvod .....	8
1 Teoretická část.....	9
1.1 Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning) .....	9
1.1.1 Popis technologie elektrostatického zvlákňování a typy zařízení .....	11
1.1.2 Elektrostatické rozprašování .....	13
1.1.3 Parametry procesu elektrostatického zvlákňování.....	15
1.1.3.1 Materiálové parametry.....	15
1.1.3.2 Procesní parametry .....	20
1.2 Měření fyzikálních vlastností.....	23
1.2.1 Měření povrchového napětí kapalin.....	23
1.2.2 Měření elektrické vodivosti kapalin .....	24
1.3 Elektrostatické zvlákňování do kapaliny (Wet Electrospinning) .....	27
2 Experimentální část.....	43
2.1 Použité materiály a metody .....	43
2.2 Průběh a výsledky elektrostatického zvlákňování do kapaliny .....	50
2.2.1 Elektrostatické zvlákňování do různých kapalinových kolektorů za stejných podmínek .....	50
2.2.2 Elektrostatické zvlákňování do daných kolektorů za odlišných (materiálových / procesních) podmínek .....	67
2.2.3 Elektrostatické zvlákňování do kapalinového kolektoru (časový průběh)76	
3 Diskuze .....	81
Závěr.....	87
Seznam použitých zdrojů.....	88
Seznam zkratk:.....	92

# Úvod

Výrobu nanovláknenných materiálů, která je předmětem této bakalářské práce, je možné zařadit do oblasti nanotechnologie. Možnosti nanotechnologie jsou teoreticky neomezené. V současné době se nanotechnologie uplatňuje v elektrotechnice, v informačních technologiích, energetice, environmentálních vědách, medicíně, vnitřní bezpečnosti státu, bezpečnosti potravin, dopravě a v mnoha dalších odvětvích. Nanotechnologie se uplatňuje ve všech těchto vyjmenovaných odvětvích zejména pro její schopnost přizpůsobení se na míru každé jednotlivé aplikaci a také z toho důvodu, že stejný materiál v podobě nanočástic a mikro či makročástic může mít výrazně odlišné vlastnosti. Jasným důkazem této síly je využití nanotechnologií v lékařském odvětví.

V dnešní moderní medicíně existuje mnoho aplikací, které byly a jsou v současnosti vylepšovány nanotechnologií. Je kladen důraz na pozorování nanočástic při výzkumu léčby nádorových onemocnění a při léčbě nemoci AIDS. Dále jsou právě nanovláknenné materiály hojně testovány jako tzv. scaffoldy, tedy nosiče buněk či podpůrné konstrukce pro růst nových tkání v tzv. tkáňovém inženýrství.

Pro průmyslovou výrobu polymerních nanovláken a mikrovláken se nejčastěji užívají následující tři metody. První z nich se nazývá elektrospinning (elektrostatické zvlákňování), druhou metodou je forcespinning (odstředivé zvlákňování) a třetí pak technologie meltblown. Ve své práci se autorka rozhodla aplikovat metodu elektrostatického zvlákňování, přesněji elektrostatické zvlákňování do kolektoru s kapalinou nebo roztokem. Tato technologie umožňuje při vhodném nastavení procesních a zejména materiálových podmínek tvorbu trojrozměrných vysoce porézních vláknenných (nanovláknenných) scaffoldů, které je možné využít v tkáňovém inženýrství například kolenních chrupavek či kostí. Cílem bylo zjistit, jaký vliv na výslednou strukturu a morfologii má konkrétně elektrická vodivost kapalinového kolektoru.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning)

Elektrostatické zvlákňování je již velmi dobře známá metoda výroby vláken s průměry v rozsahu mikro/nanometrů. Jako nanovlákná označujeme vlákna s průměry menšími než 1000 nm, jsou podobná velikostem extracelulárních molekul, jako je extracelulární matrix skládající se z proteinů (kolagen o průměru vláken 5 až 500 nm) a glykosaminoglykanů (kyselina hyaluronová s průměry vláken 450 až 1000 nm). Elektrostatické zvlákňování má široké uplatnění například při volbě vhodného polymeru i v oblasti tkáňového inženýrství, a to vzhledem k biokompatibilitě, biodegradabilitě a možnosti změn struktury dle požadavků použití biodegradabilních materiálů a schopnosti tvorby trojrozměrné struktury sloužící jako strukturální podpora umožňující adhezi a množení nasazených buněk [8].

Elektrostatické zvlákňování může probíhat z polymerního roztoku nebo z taveniny. Polymery ve formě roztoku mají obvykle nižší viskozitu než tavenina, což je jedna z podmínek tvoření jemných vláken za pomoci elektrostatických sil. Touto metodou lze zvlákňovat jak přírodní, tak syntetické polymery. Nanovlákná mohou tvořit netkané textilní vrstvy, orientované svazky, 2D struktury, a jak již bylo zmíněno, i 3D struktury. Mezi výjimečné vlastnosti jemných vláken patří velký specifický povrch vláken a vysoká pórovitost vlákenné vrstvy s malými póry [1]. Avšak strukturu vlákenné vrstvy je pro účely použití možné ovlivnit procesními i materiálovými podmínkami.

Tvarování 3D struktury elektrostatického zvlákňování má i svá omezení, kterými jsou především tvorba malých pórů a nedostačující mechanické vlastnosti. O této problematice pojednává například článek [8] skupiny vědců (M. S. Kim a G. H. Kim), jež se snažili navrhnout zařízení pro elektrostatické zvlákňování, obohacené o femtosekundový laser, pro tvorbu mechanicky odolnějších 3D nanovláknenných scaffoldů (podpora pro nasazení buněk v tkáňovém inženýrství) s homogenními mikropóry, vyrobených ze

směsi polymerního roztoku poly -  $\epsilon$  - kaprolaktonu a  $\beta$  - fosforečnanu vápenatého (PCL/ $\beta$  - TCP) [8].

Jednou z výhod je široký výběr polymerů pro elektrostatické zvlákňování. Tabulka 1 uvádí další příklady běžně používaných polymerů a vhodná rozpouštědla k tvorbě roztoků pro elektrostatické zvlákňování.

*Tabulka 1: Vybrané polymery v kombinaci s vhodnými rozpouštědly pro elektrostatické zvlákňování [18, 19].*

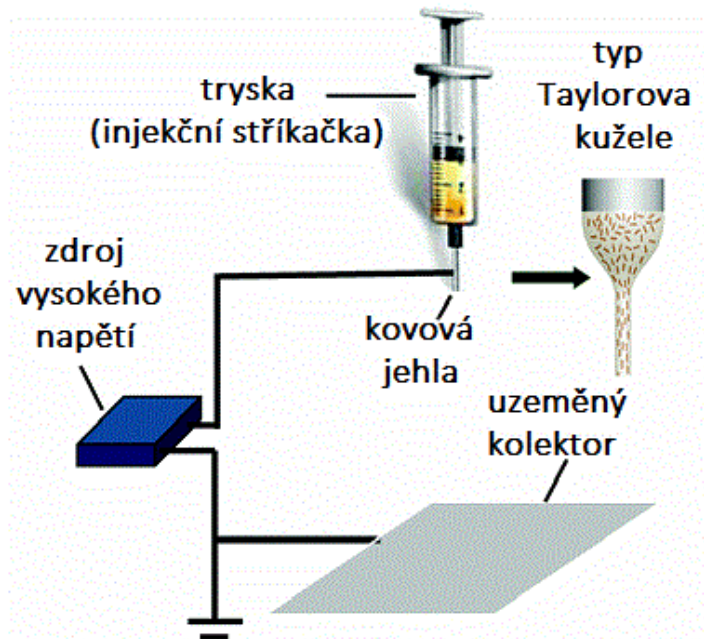
<b>Materiál</b>	<b>Rozpouštědlo</b>
Polyakrylonitril (PAN)	Dimethylformami-(DMF)
Polyethylen tereftalát (PET)	
Polyamid 6.6 (Nylon), (PA 6.6)	Kyselina-trifluoroctová (TFA)
	Dichlormethan
Polyamid 6 (Silon), (PA 6)	Kyselina mravenčí
Poly (kyselina mléčná), (PLA)	Voda
	Chloroform
	Methylen chlorid
	Dimethylformamid
Polyetylen oxid (PEO)	Voda
	Ethanol
Polymethyl methakryát (PMMA)	Voda
Polyuretan (PU)	DMF / tetrahydrofuran (THF)
Polystyren (PS)	THF
Polyvinylchlorid (PVC)	THF / DMF
Chitosan	Kyselina mravenčí / TFA / octová
	Kyselina
Kyselina polyglykolová (PGA)	HFIP
Polypropylen (PP)	Cyklohexan, aceton, a DMF (80/10/10 hm. %)
Polytrimethyl-tereftalát (PTT)	TFA / Methylen chlorid

Mezi další výhody materiálů pro elektrostatické zvlákňování patří například relativně nízká hmotnost, možnost přidat další aditiva, jako jsou chemikálie, soli, povrchově aktivní látky (PAL), nanočástice, a v neposlední řadě příprava tzv. speciálních bikomponentních vláken typu jádro - plášť, bok po boku, dutých vláken či vláken s porézní strukturou atd.

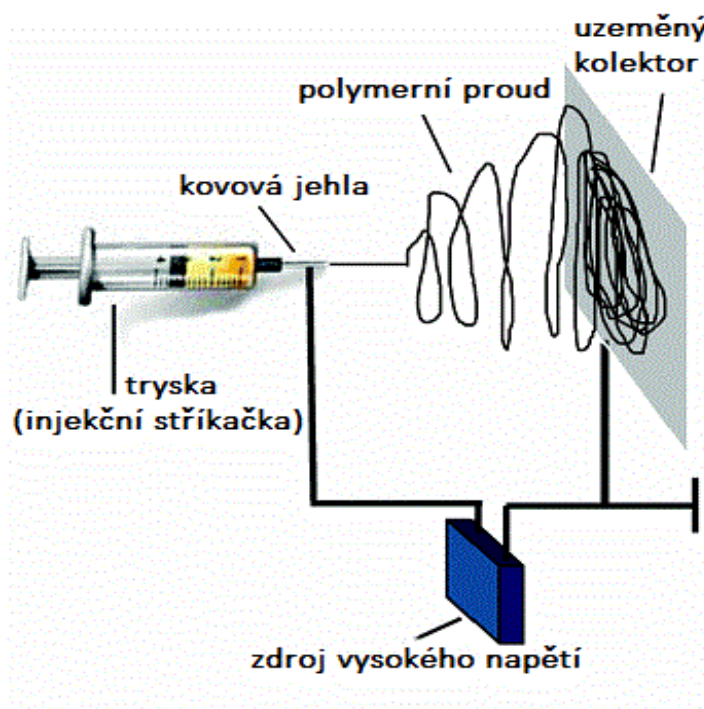
### 1.1.1 Popis technologie elektrostatického zvlákňování a typy zařízení

Podstatou elektrostatického zvlákňování je využití vysokého napětí (dostatečně velkého rozdílu potenciálu mezi zvlákňovací elektrodou a kolektorem), k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku nebo taveniny. Častěji se pracuje s tzv. jehlovým elektrostatickým zvlákňováním, kde jednou elektrodou je přímo kovová jehla pro zvlákňování polymerního roztoku a druhou elektrodou pak kolektor. Zařízení pro elektrostatické zvlákňování dále zahrnuje zásobník obsahující polymerní roztok (např. injekční stříkačka), na kterém je nasazena právě kovová jehla různých průměrů. Zvlákňovací tryska s polymerním roztokem může být umístěna do vertikální nebo horizontální polohy viz obrázek 1, 2. Během elektrostatického zvlákňování se elektricky nabitý polymerní roztok formuje do kónické kapky na špičce jehly a tvoří tzv. Taylorův kužel, z něhož vytryskne jeden nebo více proudů polymerního roztoku, které se za dobu své cesty ke kolektoru vydlouží, a vysuší a poté dopadá na kolektor ve formě nanovláken [1][9].

Je možné říci, že produkce je relativně pomalá u zařízení pro elektrostatické zvlákňování využívající jedné injekční stříkačky. Ovšem pouze v případě, kdy by se nepoužila vysoce objemná zvlákňovací tryska, nebo se nepoužilo větší množství trysek vedle sebe. Existují i komerčně dodávaná zařízení umožňující zvlákňování z mnoha trysek. Firmy jako MECC a Fuenca v Japonsku, TOPTEC v Jižní Koreji, Yflow ve Španělsku mají vyvinutou velkou škálu zařízení elektrostatického zvlákňování typu multi-trysek [9].

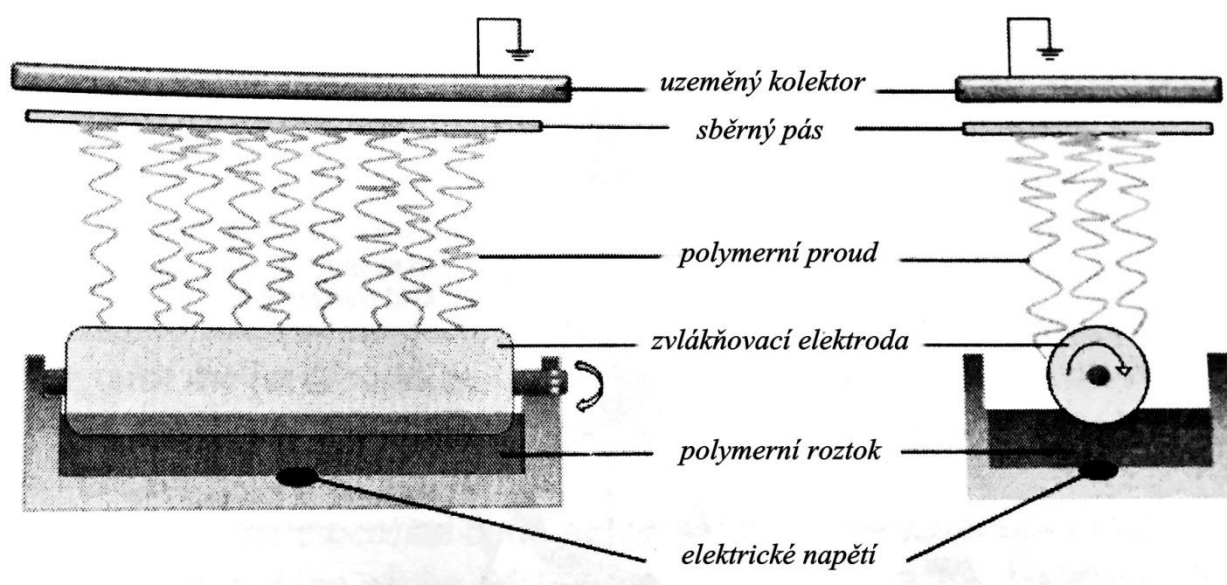


Obrázek 1: Schéma jehlového elektrostatického zvlákňování s vertikálně položenou tryskou, která slouží jako dávkovací zařízení. Šipka znázorňuje Taylorův kužel, tvořící se na konci kovové jehly [27].



Obrázek 2: Schéma elektrostatického zvlákňování s horizontálně položenou tryskou, sloužící jako dávkovací zařízení. Zobrazení polymerního proudu (nejprve vychází stabilní část a poté pokračuje bičování, tedy nestabilní část trysky směřující od zvlákňovací elektrody ke kolektoru) [27].

Pro kontinuální výrobu nanovláknenné vrstvy v průmyslovém měřítku lze uvést zařízení Nanospider™, vyráběné českou firmou Elmarco. Princip technologie bezjehlového elektrostatického zvlákňování z povrchu válce rotujícího v polymerním roztoku je založen na patentu Jirsáka a kolektivu [16]. Produkce Nanospideru je relativně vysoká, protože polymerní trysky se současně vytváří po poměrně velké části plochy povrchu válcové elektrody, která může dosahovat potřebných délek. Nejčastěji používané zvlákňovací elektrody mohou být ve formě hladkého rotujícího válce, jako je ukázáno na obrázku 3, dále ve formě tzv. strunového válce, a nebo ohroceného válce [9].

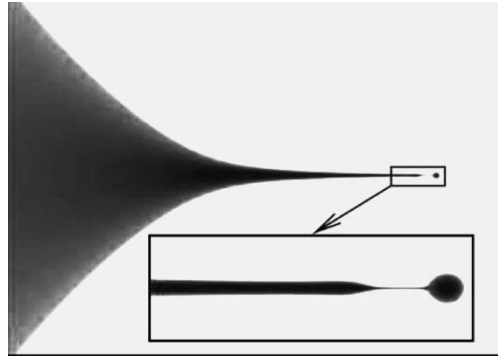


*Obrázek 3: Schéma elektrostatického zvlákňování za pomoci rotující válcové elektrody brodící se v polymerním roztoku, ze které se formují polymerní vlákna směrem nahoru k uzemněnému kolektoru opatřenému sběrným pásem. Za použití zdroje vysokého napětí připojeného ke zvlákňovací elektrodě (do dna vaničky s roztokem)[9].*

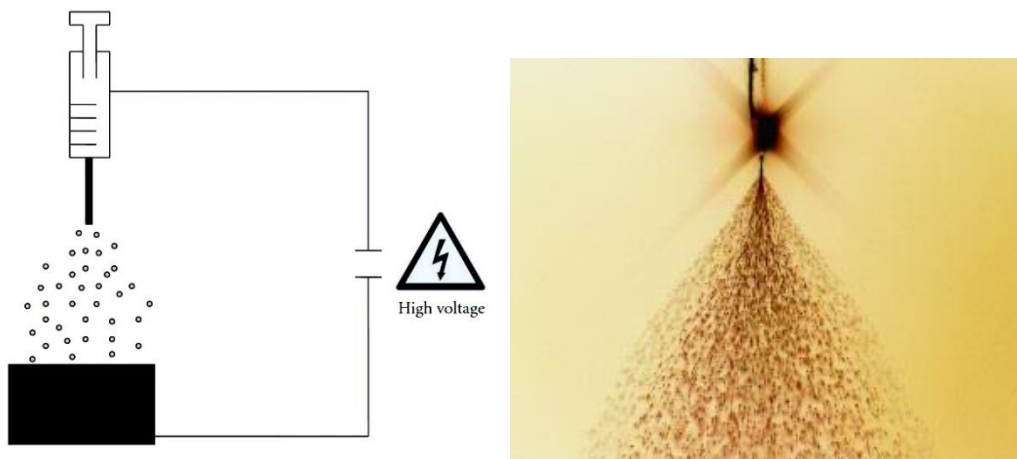
### 1.1.2 Elektrostatické rozprašování

V procesu elektrostatického zvlákňování se tvoří také jevy, jako je perličkový efekt. Jeho příčinou jsou malé kapičky nebo i velké kapky na vláknech vznikající převážně nevhodným nastavením procesních nebo materiálových podmínek (např. příliš nízkou viskozitou polymerního roztoku), které vede k nestabilnímu proudu zvlákňovaného polymeru [14]. Použitím velmi zředěného polymerního roztoku se může docílit až elektrostatického rozprašování

neboli electrospraying, jak je ukázáno na obrázku 5 a 6. Příčinou je tzv. Rayleighova nestabilita. Viskoelastické síly v trysce jsou příliš malé k udržení stabilní vláknenné struktury, viz obrázek 4 [16].



Obrázek 4: Rayleighova nestabilita – rozpad kapalinové válcové trysky na kapky [16].



Obrázek 5, 6: Schéma elektrostatického rozprašování a fotografie rozprašovaných kapek do tvaru kužele [2, 3].

Elektrostatické rozprašování lze realizovat z jehly, ale i pomocí zvlákňování ze struny nebo z drátěného válečku (NANOSPIDER) [16].



### **1.1.3 Parametry procesu elektrostatického zvlákňování**

Parametry procesu elektrostatického zvlákňování je možné dělit do dvou základních složek, a to na parametry procesní a materiálové.

Výsledná vlákenná struktura je ovlivněna u materiálových podmínek například viskozitou, elektrickou vodivostí, povrchovým napětím polymerního roztoku, typem použitého polymeru, molekulovou hmotností používaného polymeru, koncentrací polymerních roztoků, přidanými aditivami atd. Použitou molekulovou hmotností a koncentrací je pak možné ovlivňovat zejména viskozitu roztoků. Přídavnými aditivami například elektrickou vodivost nebo povrchové napětí. U procesních podmínek působí na výslednou strukturu například typ kolektoru (tvar, stacionární či rotující), vzdálenost mezi zvlákňovací elektrodou a kolektorem, průměr jehly pro elektrostatické zvlákňování z trysky, rychlost dodání polymerního roztoku, elektrické napětí, okolní podmínky (teplota, vlhkost) atd. Vhodným nastavením uvedených parametrů se mohou získat nanovláknenné materiály s požadovanou morfologií [5].

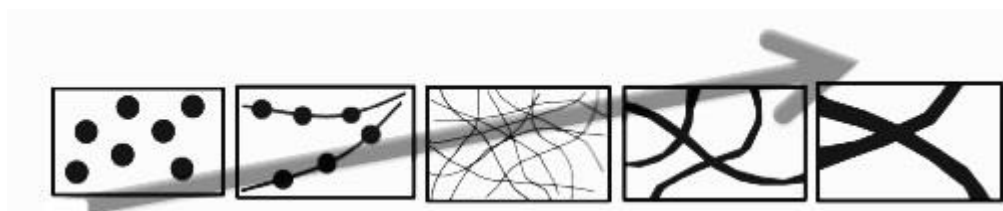
#### **1.1.3.1 Materiálové parametry**

Materiálové parametry se vztahují k polymerním roztokům či taveninám, které používáme v procesu zvlákňování.

##### **1.1.3.1.1 Reologie polymerních roztoků**

Reologie polymerních roztoků má významný vliv na průměry elektrostaticky zvlákněných nanovláken. Viskozita zvlákňovaného polymerního roztoku může být ovlivněna úpravami molekulových hmotností polymerů a jejich koncentrace (viskozita roste se zvyšující se molekulovou hmotností polymerního roztoku nebo zvyšující se koncentrací polymerního roztoku). Redukcí molekulové hmotnosti nebo koncentrace polymerního roztoku, při zachování stálých podmínek zvlákňování, tedy mohou být získána vlákna menších průměrů [14]. Koncentrace polymeru v roztoku může ovlivňovat několik charakteristik polymerního roztoku zároveň, a to viskozitu, povrchové napětí a elektrickou vodivost.

Při elektrostatickém zvlákňování je důležité zajistit molekulové hmotnosti a koncentrace tak, aby se dostatečně formovaly polymerní řetězce a mohlo dojít k překonání sil povrchového napětí díky silám elektrickým. Obvykle vyšší koncentrace polymeru umožňují dostatečné zapletení polymerních řetězců, ale nesmí být opomíjeno omezené elektrostatické zvlákňování v důsledku příliš vysoké viskozity polymerního roztoku [14]. Zapletenost polymerních řetězců zabraňuje rozpadu elektricky řízeného polymerního proudu v momentě, kdy se polymerní proud dlouží ze špičky zvlákňovací jehly, a zapletenost polymerních řetězců též ovlivňuje tvorbu kapek (perličkový efekt) [6, 7]. Zvýšením koncentrace roztoku je možné omezit vznik perliček. Schématický přehled vznikajících struktur v závislosti na viskozitě polymerního roztoku je uveden na obrázku 7.



*Obrázek 7: Přechod defektů a formování vláken s rostoucí viskozitou polymerního roztoku [16]. Při velmi nízké viskozitě polymerního roztoku dochází k elektrostatickému rozprašování, dále se zvyšováním viskozity k tvorbě perličkového efektu a následně vláken s postupně zvětšujícím se průměrem.*

Viskozitu můžeme regulovat také přidáním aditiv, jako jsou například různé koncentrace solí v roztoku [9]. Rovněž teplota má významný vliv na viskozitu polymerních roztoků. Se zvyšující se teplotou se viskozita snižuje, což platí samozřejmě i u tavenin. S rostoucí teplotou jsou menší vnitřní síly (vnitřní tření) viskozity, které působí proti toku látky. Vnitřní síly souvisí s tepelnými pohyby a mezimolekulárními přitažlivými silami [25].

Stejně jako polymerní roztok, tak i tavenina se chová viskózně jako kapalina, ale zároveň také viskoelasticky jako pružná látka. Tavenina jako viskózní kapalina, tedy také s rostoucí teplotou snižuje své vnitřní síly v důsledku rozplétání dlouhých polymerních řetězců. Z molekulárního hlediska, pokud viskozita dosahuje malých smykových rychlostí ( $10^{-1}$  až  $10^0 s^{-1}$ ), tak se viskozita chová konstantně v určitém teplotním rozsahu (záleží samozřejmě i na typu polymeru). Pokud smykové rychlosti narůstají, viskozita poklesne (snižují se vnitřní síly)

a v tavenině se začnou rozbalovat tzv. klubička makromolekul do směru toku. Poklesem viskozity se makromolekuly začnou pohybovat snadněji, tedy tavenina teče rychleji [26].

#### **1.1.3.1.2 Elektrická vodivost polymerního roztoku**

Aby došlo k elektrostatickému zvláknování, musí být kapka polymerního roztoku dostatečně nabitá, aby odpudivé coulombické (elektrické) síly překonaly síly způsobené povrchovým napětím polymerního roztoku [18].

Vyšší elektrická vodivost (vyšší hustota náboje) u některých polymerů v polymerních roztocích může vést k tvorbě více uniformních vláken, méně defektům a k tvorbě vláken s nižšími průměry [19].

Elektrická vodivost polymerních roztoků se může upravovat přidáním různých vodivých nanočástic, přidáním povrchově aktivních látek (PAL), avšak nejvíce se upravuje pomocí solí (vodné roztoky například pomocí NaCl) nebo kyselin [9]. Ovšem přidání soli do polymerního roztoku může u některých druhů polymeru vyvolat opačný efekt. Například kyselina polyakrylová (PAA) s vyšší koncentrací soli (NaCl) v polymerním roztoku, zvyšuje průměr polyakrylátových vláken [16]. Optimální přidání aditiv může pomoci k tvorbě malých průměrů vláken [19].

#### **1.1.3.1.3 Povrchové napětí polymerního roztoku**

Povrchové napětí polymerního roztoku hraje další velmi důležitou roli spolu s reologickým chováním roztoků a elektrickou vodivostí polymerních roztoků. Všechny tyto uvedené parametry by měly být při tvorbě finální struktury elektrostaticky zvlákněných nanovláken ve vzájemné synergii. Povrchové napětí je efekt, který způsobí, že se povrch kapaliny snaží dosáhnout stavu s nejmenší energií. Povrchové napětí je výsledkem vzájemné interakce přitažlivých sil molekul nebo atomů, z nichž se skládá povrchová vrstva [15]. V procesu elektrostatického zvláknování ovlivňuje zejména tvorbu defektů ve formě perličkového efektu či sférických kapiček. Zabráněno tvorbě kapek může být dosažením rovnováhy mezi povrchovým napětím, elektrostatickým odporem (elektrickou vodivostí) a viskoelastickými silami. Povrchové napětí polymerního roztoku se opět reguluje zejména přidáním povrchově aktivních látek nebo přidáním jiné látky či změnou

rozpouštědla [9, 41]. Snižující se povrchové napětí vede k odstraňování defektů a vytváření rovnoměrné vlákněné struktury [16].

Povrchové napětí je důležité sledovat nejen u polymerního roztoku, ale také jako procesního parametru kapalinového kolektoru při tzv. elektrostatickém zvlákňování do kapaliny (viz experimentální část této BP).

#### **1.1.3.1.4 Přídavek nanočástic do polymerního roztoku**

Přidávky nanočástic do polymerního roztoku také výrazně ovlivňují jak vlastní proces zvlákňování, tak výsledné nanovlákněné struktury. Obecně by se přidáním nanočástic do polymerního roztoku měla zvýšit viskozita. Viskozita polymerního roztoku s přidávanými nanočásticemi může být odhadnuta podle následující rovnice:

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\theta, \quad (1)$$

kde  $\eta$  je viskozita polymerního roztoku s přidávanými nanočásticemi,  $\eta_s$  je viskozita polymerního roztoku bez přidávaných nanočástic a  $\theta$  je obsah frakce (obsah nanočástic).

Proto se přidáním nanočástic do polymerního roztoku, tedy i zvýšením viskozity polymerního roztoku, mohou zvětšit průměry vláken. Nanočástice ovšem mohou dosahovat i určité hodnoty elektrické vodivosti. To může ovlivnit další chody elektrostatického zvlákňování, jako je například tvorba struktury. Přidáním nanočástic stříbra do polyvinylchloridu (PVC) polymerního roztoku došlo k redukci průměru nanovláken v důsledku zvýšení elektrické vodivosti polymerního roztoku (WANG, Y.) [9].

#### **1.1.3.1.5 Přídavek solí do polymerního roztoku**

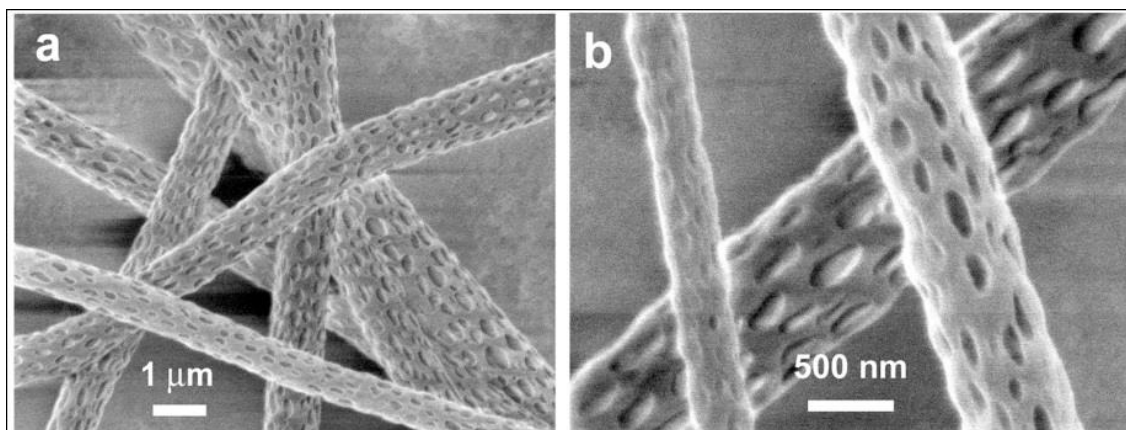
Jako další aditivum dle publikace [9] je sůl, která také může ovlivnit strukturu nanovláken. Přidáním například chloridu zinečnatého ( $\text{ZnCl}_2$ ) do roztoku polyakrylonitrilu (PAN) v dimethylformanidu (DMF) je možné redukovat průměry nanovláken s rostoucí koncentrací  $\text{ZnCl}_2$  v polymerním roztoku [9]. Zreduvaný průměr vláken jsou příčinou změn viskozity, elektrické vodivosti a povrchového napětí polymerního roztoku. Uvolněním iontů  $\text{ZnCl}_2$  soli se může výrazně zvýšit vodivost polymerního roztoku a tím nepatrně i viskozita a povrchové napětí

polymerního roztoku. Ovšem výsledné změny polymerního roztoku nemusí být razantní.

### 1.1.3.1.6 Vliv rozpouštědla

Ideální rozpouštědlo je schopno dobře rozpustit polymer a připravený roztok lze elektrostaticky zvláknit. Rozpouštědla tedy také ovlivňují průměry vláken. Například článek [14] uvádí vliv velmi silného organického rozpouštědla dimethylsulfoxidu (DMSO) na průměry vláken a velikosti pórů na povrchu vláken při zvláknování polysacharidu pullulanu. Obecně zvyšující se koncentrace DMSO zvyšuje průměry vláken. Dále autoři (L. Kong a G. R. Ziegler) v článku uvádí, že se zvyšující se koncentrací DMSO se musela nastavit delší vzdálenost mezi jehlou a kolektorem pro dokonalé odpaření rozpouštědla a aplikovalo se menší elektrické napětí, aby se mohla tvořit reprezentativní vlákna. Snížení koncentrace DMSO vedla také k redukci velikostí pórů.

Vliv rozpouštědla může určovat rovněž morfologii povrchu vláken. Například kyselina polymléčná (PLA) rozpuštěná v chloroformu, tvoří převážně porézní vlákna a naopak PLA/chloroform a navíc přidané rozpouštědlo DMF tvoří hladká vlákna. Jako příčina formování porézních vláken se uvádí fázová separace během „vytvrzování“ vláken. Velmi rychlé vypařování rozpouštědla a kondenzace vlhkosti na povrchu vláken tvoří nanopóry na povrchu vláken. Platí pro velmi těkavá rozpouštědla jako chloroform, tetrahydrofuran, aceton atd. [16] Příklad elektrostaticky zvlákněných porézních vláken je na obrázku 8.



Obrázek 8: Na obrázku jsou zobrazeny SEM snímky porézních nanovláken získaných prostřednictvím elektrostatického zvláknování roztoku poly-L-laktid (PLLA) v rozpouštědle (DMF), SEM snímek a) v měřítku 1 μm, SEM snímek b) v měřítku 500 nm [28].

### **1.1.3.2 Procesní parametry**

Procesní parametry pro elektrostatické zvlákňování se vztahují zejména k používanému zařízení, jeho uspořádání a okolním podmínkám. Mezi základní procesní parametry patří elektrické napětí, typ a uspořádání kolektoru, typ zvlákňovací elektrody a její geometrie, okolní teplota a vlhkost atd. Vybrané procesní podmínky jsou detailněji představeny dále.

#### **1.1.3.2.1 Aplikované elektrické napětí**

Jednou z nejdůležitějších procesních podmínek elektrostatického zvlákňování je elektrické napětí mezi zvlákňovací elektrodou (například jehlou) a uzemněným kolektorem. Vyšší použité elektrické napětí znamená větší rozdíl potenciálů mezi elektrodami a také v určitých místech zařízení větší intenzitu elektrického pole. V případě použití polymerního roztoku s nižší viskozitou, může vyšší elektrické napětí způsobit dělení polymerního proudu, které vede k tvorbě vláken s menšími průměry. Avšak pokud je elektrické napětí příliš vysoké, může se vytvořit velmi nestabilní polymerní proud a to naopak vede k větším průměrům vláken. Vysoké elektrické napětí též umožňuje rychlejší proražení polymerního proudu ze zvlákňovací elektrody, což také může způsobit větší vlákenné průměry [9]. Perličkový efekt rovněž nemusí nastat právě zvýšením elektrického napětí [16].

Velikost aplikovaného elektrického napětí jako zásadní procesní parametr elektrostatického zvlákňování má vliv na vyvolání náboje v polymerním roztoku či tavenině a spolu s externím elektrickým polem iniciuje proces zvlákňování. S ohledem na použitou velikost elektrického napětí existuje mnoho tezí poukazujících na jeho vliv na výslednou morfologii zvlákňovaných materiálů, jak je uvedeno v [18]:

Jestliže je aplikováno větší elektrické napětí, větší množství nábojů způsobí zrychlení trysky a větší objem roztoku bude vytahován za časovou jednotku z trysky. Dle publikace [18] je možné poznamenat i následující tvrzení:

- Dodávané elektrické napětí a výsledné elektrické pole mají vliv na napínání a zrychlování polymerní trysky. To má tedy vliv na

výslednou morfologii získávaných vláken. Ve většině případů vyšší elektrické napětí vede k menšímu průměru vláken a tak podporuje rychlejší vypařování rozpouštědla ze vznikajících vláken.

- Elektrickým napětím je též ovlivňována „délka letu“ (flight time) polymerní trysky, což ovlivňuje také průměr finálních vláken. Nižší aplikované elektrické napětí tedy může vést k delšímu letu trysky, což poskytuje více času na její dloužení a napínání před vysušením a dopadem na kolektor. Tedy nižší elektrické napětí snižuje zrychlení trysky a slabší elektrické pole pak může prodloužit čas letu trysky, což způsobí jemnější vlákna. Elektrické napětí blízké napětí kritickému je proto mnohdy příznivé pro získávání nejjemnějších vláken.
- Při aplikaci vyššího napětí bylo zjištěno, že je zde větší tendence pro tvorbu defektů ve výsledné vlákenné struktuře ve formě kapek. Se zvětšujícím se elektrickým napětím dochází ke změně kapek z tvaru vřetenovitého (spindle-like) do tvaru kulovitého (spherical-like).
- Jestliže je elektrostatické zvlákňování způsobováno náboji na trysce, tyto náboje mohou být ovlivňovány externím elektrickým polem, které bude mít vliv na „cestu“ trysky ke kolektoru. Čím delší tato „cesta“ bude (čím bude větší kužel bičující nestability), tím budou vlákna jemnější a lépe vysušená. Průměr jehly jako zvlákňovací elektrody

Výsledné průměry vláken jsou také ovlivněny průměry jehel pro elektrostatické zvlákňování. Na hrotu jehly je největší elektrická intenzita. Čím je užší průměr jehly a čím je větší délka jehly, tím je vyšší elektrická intenzita. Zvlákňovaný polymer se ovšem nemusí protlačit skrz jehlu k formování polymerního proudu, a to v důsledku příliš úzkého průměru jehly [9].

#### **1.1.3.2.2 Průměr jehly jako zvlákňovací elektrody**

Výsledné průměry vláken jsou také ovlivněny průměry jehel pro elektrostatické zvlákňování. Na hrotu jehly je největší elektrická intenzita. Čím je užší průměr jehly a čím je větší délka jehly, tím je tato elektrická intenzita vyšší.

Zvlákňovaný polymerní roztok či tavenina se ovšem nemusí protlačit skrz příliš úzkou jehlu k formování polymerního proudu [9].

#### **1.1.3.2.3      Vzdálenost mezi zvlákňovací elektrodou a kolektorem**

Vzdálenost mezi zvlákňovací elektrodou a kolektorem má přímý vliv jak na „dobu letu“ polymerního proudu, tak na intenzitu elektrického pole a dobu odpařování rozpouštědla [19]. Polymerní proud daného roztoku musí mít dostatek času na odpaření rozpouštědla během elektrostatického zvlákňování, pokud by se rozpouštědlo nestačilo odpařit, mohla by se tvořit vlákna příliš velkých průměrů, vlákna by se mohla slévat nebo by docházelo i k tvorbě kapek ve struktuře. Pokud je vzdálenost příliš krátká na odpaření rozpouštědla, volí se více těkavá rozpouštědla nebo se může zvýšit provozní teplota, která hraje důležitou roli při odpařování rozpouštědla [19]. Obecně platí, že kratší vzdálenost mezi jehlou a kolektorem tvoří větší intenzitu elektrického pole, což vede k výbornému tažení polymerního proudu, a naopak delší vzdálenost mezi jehlou a kolektorem může tvořit vlákna s menšími průměry. Proto výsledné průměry vláken, kromě dalších podmínek, závisí na systémech sestavených zařízení pro elektrostatické zvlákňování [9].

#### **1.1.3.2.4      Ostatní procesní podmínky**

Jako dodatek popsaných vlastností výše je zde mnoho dalších funkčních vlastností ovlivňujících elektrostatické zvlákňování, jako je teplota a vlhkost okolního prostředí, tlak nebo také typ atmosféry. Například zvyšující se teplota snižuje viskozitu zvlákňovaného polymeru, a to jak roztoku, tak taveniny, což vede k menším průměrům vláken. Teplota má hlavně vliv na změnu povrchového napětí a ovlivňuje také odpařování rozpouštědla. Dále příliš vysoká vlhkost může tzv. způsobit vodní konzistenci při proudu polymeru a dopadu na kolektor a to může ovlivnit morfologii vláken a jejich uniformitu nebo dokonce ovlivnit póry na povrchu vytvořených vláken [9].



## 1.2 Měření fyzikálních vlastností

### 1.2.1 Měření povrchového napětí kapalin

Povrchová vrstva kapaliny má tendenci stáhnout povrch kapaliny na rozhraní dvou látek tak, aby měla co nejmenší plochu a tím i povrchovou energii. Kdyby na kapalinu nepůsobila žádná vnější síla, měla by kulový tvar, protože koule má nejmenší možný povrch ze všech těles o stejném objemu a tím i povrchovou energii [21]. Povrchové napětí lze definovat jako sílu ( $F$ ) působící v rovině povrchu kapaliny na délkovou jednotku ( $l$ ) v hladině kapaliny kolmo k této délce, kde ( $\sigma$ ) je povrchové napětí, jehož jednotkou je ( $N \cdot m^{-1}$ ), podle vztahu [22].

$$\sigma = dF/dl, \quad (2)$$

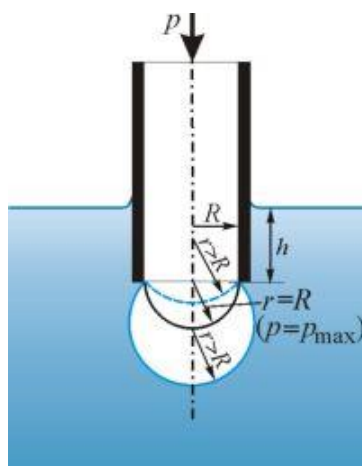
Tento vztah však platí pouze při konstantní teplotě. Povrchové napětí závisí na kapalině, látce nad volným povrchem kapaliny a teplotě kapaliny (s rostoucí teplotou klesá). Povrchové napětí kapalin je možno stanovovat několika způsoby (stalagmometrická metoda, metoda maximálního tlaku v bublince, metoda vyvažování Wilhelmyho destičky atd.).

Jednou z metod je tzv. bublinková metoda. Jde například o měření na přenosném bublinkovém tenziometru PocketDyne (firma Krüss). Jedná se o přístroj pro rychlé a snadné určení dynamického povrchového napětí kapalin metodou měření maximálního tlaku v bublinkách. Zařízení PocketDyne měří tlak, který je potřebný k vytlačení bublinky z kapiláry do kapaliny. Bublinky se do kapaliny dostávají kapilárou o známém poloměru. Během tohoto procesu tlak prochází maximem (tak jak se mění poloměr vytlačované bublinky z kapiláry), jehož hodnota je zaznamenávána, a vypočítaná hodnota se zobrazí na displeji zařízení PocketDyne [22]. Protože povrchové napětí závisí také na teplotě měřené kapaliny, je za zasunutou kapilárou umístěné teplotní čidlo. Naměřená teplota se zobrazuje a ukládá s hodnotou naměřeného povrchového napětí. Přetlak v bublině je roven součtu hydrostatického tlaku a tlaku potřebného k překonání povrchového napětí, značeno  $\sigma$  ve vztahu níže.

$$p = h \cdot \rho \cdot g + \frac{2 \cdot \sigma}{r}, \quad (3)$$

$h$  je hloubka ponoření,  $\rho$  hustota kapaliny a  $r$  je poloměr kapiláry [20].

Během tvorby bublinky tlak roste až do maximální hodnoty, kdy je poloměr bublinky stejný jako poloměr kapiláry (bublinka vzduchu tvoří přesnou polokouli). Po dosažení maxima začíná „mrtvý čas“, tedy při dalším zvětšování bublinky se tlak snižuje. Nakonec bublinka opustí kapiláru a stoupá k hladině. Doba života povrchu je definována jako doba od začátku tvorby bublinky do okamžiku dosažení maxima tlaku [20]. Tato metoda, viz obrázek 9, se často používá jako srovnávací.



Obrázek 9: Zvětšování poloměru bublinky v čase pro objasnění principu měření povrchového napětí tzv. bublinkovou metodou [20].

Další metodou využívanou pro stanovení povrchového napětí kapalin je stalagmometrická metoda. Princip stalagmometrické metody spočívá v tom, že kapalina vytékající ze svislé trubice zůstává lpět na jejím spodním okraji ve tvaru kapky, která se odtrhne, jakmile tíha kapky přesáhne velikost síly vyvolané povrchovým napětím působícím na vnějším obvodu trubice. Je-li vnější poloměr trubice  $R$ , je hmotnost kapky  $m$  dána rovnicí:

$$m = \frac{2 \pi \cdot R \cdot \sigma}{g}, \quad (4)$$

### 1.2.2 Měření elektrické vodivosti kapalin

Měrná elektrická vodivost neboli konduktivita  $\kappa$ , jednotkou je Siemens na centimetr (S/cm). Hodnota (1 S/cm) je brána jako již velmi vysoká, dosahují ji

pouze silné anorganické kyseliny, proto se mnohem častěji uvádí její zlomky: miliSiemens na centimetr (mS/cm) a mikroSiemens na centimetr (μS/cm). Jsou-li do elektrolytu, kapaliny vedoucí elektrický proud díky obsahu volných iontů, vloženy elektrody a je na ně přivedeno elektrické napětí, pak se elektricky nabitě částice ve vzniklém elektrickém poli začnou pohybovat k opačně nabitým elektrodám, čímž začne obvodem téct elektrický proud. Ten je přímo úměrný počtu nabitých částic (iontů rozpuštěných látek) v elektrolytu, jejich pohyblivosti a elektrickému náboji [23]. Podíl tekoucího proudu a napětí na elektrodách je roven elektrické vodivosti (G). Určení vztahu vodivosti (G) a konduktivity (κ) lze vyjádřit takto:

$$\kappa = \frac{J}{E} = \frac{\frac{I}{A}}{\frac{U}{l}} = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} = G \cdot k; \quad \left[ S \cdot cm^{-1} = \frac{A \cdot cm^{-2}}{V \cdot cm^{-1}} = \frac{\frac{A}{cm^2}}{\frac{V}{cm}} = \frac{cm}{V} \times \frac{A}{cm^2} \right], \quad (5)$$

kde J je proudová hustota [ $A \cdot cm^{-2}$ ], E intenzita pole mezi elektrodami [ $V \cdot cm^{-1}$ ], A je plocha elektrod [ $cm^2$ ] a l je vzdálenost elektrod [cm], konstanta sondy (k) ve tvaru:

$$k = \frac{l}{A}, [cm^{-1}], \quad (6)$$

Konduktivita elektrolytu závisí především na koncentraci iontů v roztoku a na jejich pohyblivosti, která je navíc závislá na teplotě. Měření konduktivity se dělí na dvě skupiny (kontaktní a bezkontaktní). Kontaktní metody mají elektrody (vodivostní sondy) přímo v kontaktu s elektrolytem. V případě agresivních elektrolytů, jako jsou kyseliny, je nutné elektrody vyrobit z chemicky odolných materiálů. Běžně se používá grafit, platina, nerez a další. Tělo sondy musí být rovněž vyrobeno z odolných látek převážně syntetických. Používá se například polyvinylchlorid (PVC), epoxidové pryskyřice a také sklo. Při kontaktním měření se projevuje tzv. polarizace elektrod, kdy se na elektrodách vytvoří vrstva nabitých částic i v případě, že elektrolytem neprochází elektrický proud [23]. Měřiče vodivosti jako jsou kontaktní elektrody například dvouelektrodová sonda nebo čtyř-elektrodová sonda slouží k jednoduchému zjištění vodivosti kontrolované kapaliny, například v laboratořích, v akváriích, plaveckých bazénech a podobně. Mohou být vybaveny automatickou teplotní kompenzací

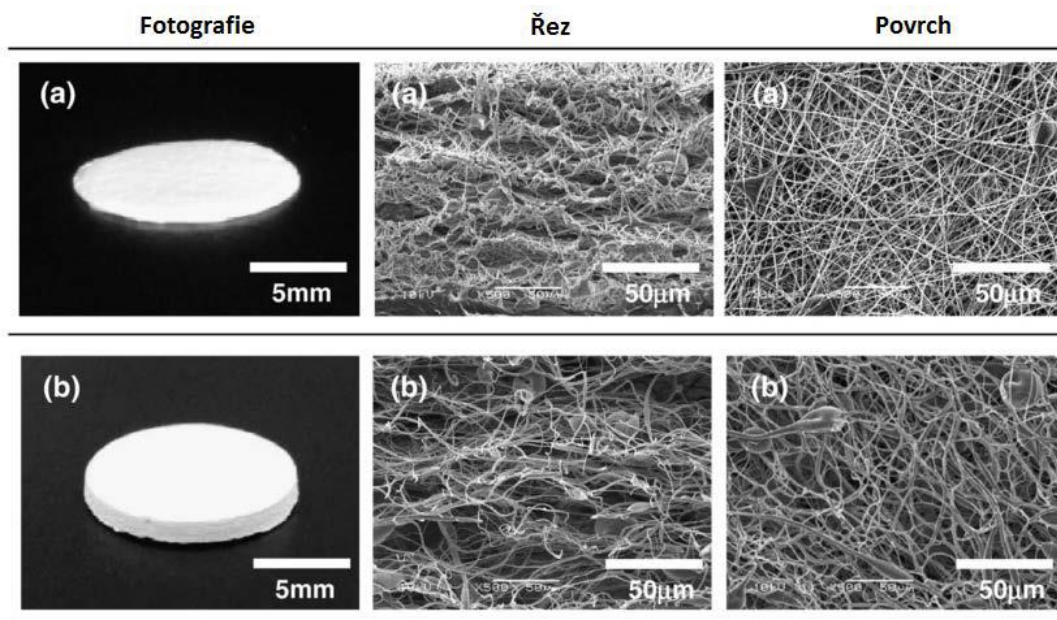
(ATC), která zajišťuje stabilitu naměřených hodnot i při kolísajících teplotách, mohou být schopné automatické kalibrace [24].

Bezkontaktní metody se dělí na indukční (sonda je opatřena elektrodami) a kapacitní (sonda nemá elektrody). Sondy nejsou tedy v kontaktu s elektrolytem, čímž odpadá potřeba použití chemicky odolných materiálů (platina) i problémy s polarizací. Za předpokladu vytvoření těla sondy z chemicky odolných, obvykle organických, polymerů (např. PEEK) může být sonda používána i v extrémních prostředích. Typy sond pro bezkontaktní metody jsou transformátorové, indukční sondy a kapacitní sondy [23].

## 1.3 Elektrostatické zvlákňování do kapaliny (Wet Electrospinning)

Elektrostatické zvlákňování, jak již bylo uvedeno výše, je relativně jednoduchá a efektivní metoda pro výrobu netkaných textilií z mikro/nanovláken. U elektrostatického zvlákňování do kapaliny je právě kapalina kolektorem, který umožňuje tvořit 3D struktury s vlákny v rozsahu mikro/nanometrů. Jedná se tedy o druh elektrostatického zvlákňování, kde je namísto běžného kovového kolektoru použit tzv. bazének obsahující lázeň pro zachycení dlouhých polymerních vláken z jehly jako zvlákňovací elektrody na opačné straně zvlákňovacího prostoru.

Elektrostatické zvlákňování do kapaliny bylo zřejmě poprvé představeno [10] jako metoda výroby nanovláknenných scaffoldů pro tkáňové inženýrství. Ukládání vláken při procesu elektrostatického zvlákňování do kolektoru s kapalinou umožňuje tvorbu objemných a načechraných vláknenných materiálů viz obrázek 10[11].

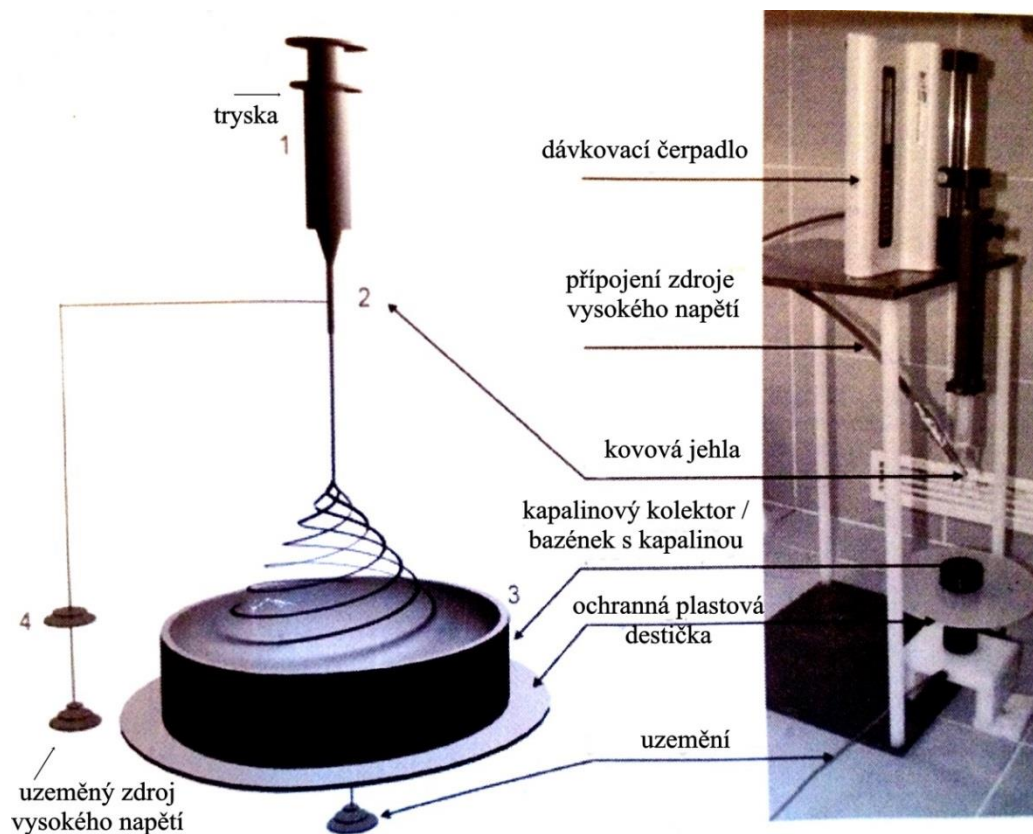


Obrázek 10: Porovnání dvou nanovláknenných struktur z roztoku kyseliny polyglykolové (PGA) a 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolu. Řada a) představuje elektrostatické zvlákňování na kovovou destičku a morfologii vláken (měřítko 50µm); řada b) znázorňuje objemný materiál sloužící jako scaffold pro tkáňové inženýrství vytvořený za pomoci kapalinového kolektoru (čistá voda, 50% t-BuOH, 99% t-BuOH) [10].

Výsledné materiály z elektrostatického zvlákňování do kapaliny jsou vyrobené například z kyseliny polyglykolové (PGA) [10], chitinu [15], celulosy [16], poly (trimethyl - uhličitan - ko - ε - kaprolaktam) - blokového - poly - (p - dioxanonu) [17], polykaprolaktonu (PCL) [11, 30, 31, 34], PCL s kolagenem [18].

Zařízení je velice podobné jako na obrázku 1 v úvodu o elektrostatickém zvlákňování, ovšem s rozdílem použitého kolektoru, kde je namísto například kovové destičky připravena lázeň jako forma kolektoru. Dále se aparatura skládá z trysky, kovové jehly spojené se zdrojem vysokého napětí. Připravená jehla s tryskou je opatřena dávkovacím čerpadlem pro chod toku polymeru tryskou a skrz jehlu. Po určené vzdálenosti je nastaven kolektor ve formě bazénku, který je na svém dně opatřen kovovou destičkou, nebo je v jeho středu provrtaná kovová tyčka, jež navíc umožňuje zasazení do pomocného držáku, který je uzemněn nebo má přívod opačného zdroje vysokého napětí. Celý systém se pak může obohatit o různé doplňky, jako jsou například plastové izolační destičky podporující chod proudu polymerního roztoku přímo do kolektoru.

Zařízení na obrázku 11 bylo navrženo týmem Technické univerzity v Liberci. Skupina vědců se zabývala studií polykaprolaktonu (PCL o molekulové hmotnosti  $M_n$  42 500) elektrostaticky zvlákňovaného do kapalinového roztoku (voda/ethanol), uvedené v článku [11].



*Obrázek 11: Obrázek 11 představuje jednoduchou konstrukci elektrostatického zvlákňování do kapaliny a fotografii elektrostatického zvlákňování do kapaliny pořízenou ve školní laboratoři Technické univerzity v Liberci. Aparatura představuje trysku (1) zakončenou kovovou injekční jehlou (2) připojenou k dávkovacímu čerpadlu, kapalinový kolektor (3) a uzemněný zdroj vysokého napětí (4) [11].*

Článek pojednává o porovnání vlastností vnitřní struktury PCL nanovláknenných materiálů připravených jak klasickým elektrostatickým zvlákňováním na kovový kolektor, tak i elektrostatickým zvlákňováním do roztoku.

Autoři analyzovali vliv odlišných směsí (voda/ethanol), použitých jako kapalinový kolektor, pro tvorbu nanovláknenných materiálů z polykaprolaktonu (PCL). Mikro-snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu ukázaly dvojí strukturu materiálů vyrobených elektrostatickým zvlákňováním do roztoku ve složení mikrovláken a nanovláken. Důsledkem dvojí struktury je přítomnost směsi rozpouštědel pro PCL (chloroform/ethanol).

Mimoto srovnávali morfologie vláknenných vrstev v obou případech elektrostatického zvlákňování, přičemž objevili vznik perličkového efektu. Perličkový efekt, tvořený při klasickém elektrostatickým zvlákňování na kovový

kolektor, nastal v důsledku Plateau-Rayleigh nestability silnějších vláken uložených na kolektoru [11].

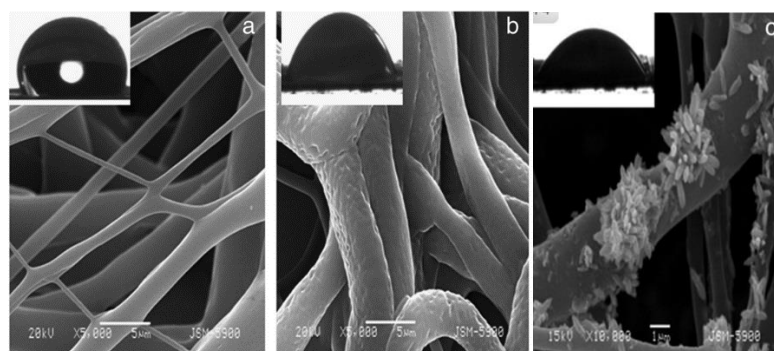
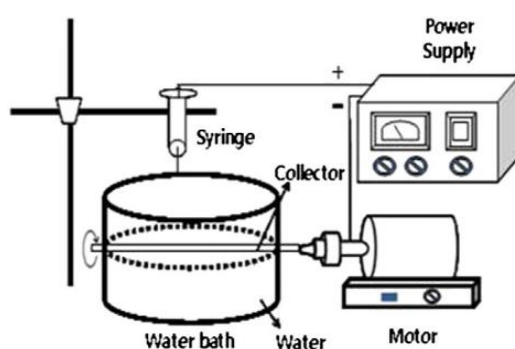
A v neposlední řadě odvodili teoretické podmínky pro samovolné ponoření válcovitých vláken do kolektoru s kapalinou, kde navazovali na článek zaměřený na studie ukládání polymerních vláken z polyakrylonitrilu (PAN) rozpuštěného v N,N-dimethyl-formamidu (DMF) do kolektoru s kapalinou (ethanolem), na kterém pracoval Fang et al. [12]. Vlákna se budou do kapalinového kolektoru nořit jen tehdy, bude-li mezi kapalinou kolektoru a polymerním materiálem vláken nulový kontaktní úhel. Jinak budou vlákna zachytávána na hladině kapalin kolektorů.

Experimenty jsou doprovázeny teoretickou analýzou k navržení hlavních podmínek potřebných pro výrobu objemných vlákenných materiálů elektrostatickým zvlákňováním, takto vytvořené biodegradibilní materiály jsou použitelné jako scaffoldy pro tkáňové inženýrství [11].

Další autoři, kteří se věnovali zvlákňování polymeru PCL do kapalinových kolektorů, byli H. Raj Pant, W.-il Baek, K. Taek Nam, Y. A. Seo, H.-Ju Oh, H. Yong Kim. Skupina vědců se zabývala novou strategií výroby polymerních mikrovláken tvořených na povrchu oligomerními nanočásticemi. Polymerní roztok byl ve složení PCL ( $M_n$  80 000 g/mol) a methoxy polyethylenglykolu (MPEG). Vědci použili jako jeden z polymerů polykaprolakton, který je biologicky odbouratelný, velmi biokompatibilní a hojně využívaný pro tkáňové inženýrství. Ovšem využití činidel s vysokou krystalinitou a nízkou adhezí buněk, může způsobit škodlivé účinky na tkáň. Proto zde využili zmiňovaný MPEG, který je dobře rozpustitelný ve vodě a dobře se kombinuje s jakoukoli další příměsí. Polykaprolakton v kombinaci s MPEG dokáže v procesu elektrostatického zvlákňování jak na klasický kolektor, tak na vodní lázeň vytvořit velice zajímavé výsledky. Například smícháním 4 g / 3 g / 2 g MPEG do 25 g 10 hm% roztoku PCL a chloroformu, za přívodu aplikovaného elektrického napětí 22 kV, při vzdálenosti 20 cm mezi tryskou a klasickým kolektorem a tryskou pod úhlem 20 stupňů, získali mikrovlákna daleko větších průměrů. Naopak využitím vodní lázně byla vlákna různých velikostí ve svých průměrech a byla ukládána neuspořádaně na hladině vody. Přidáním 3 g a 2 g MPEG vlákna navíc obsahovala



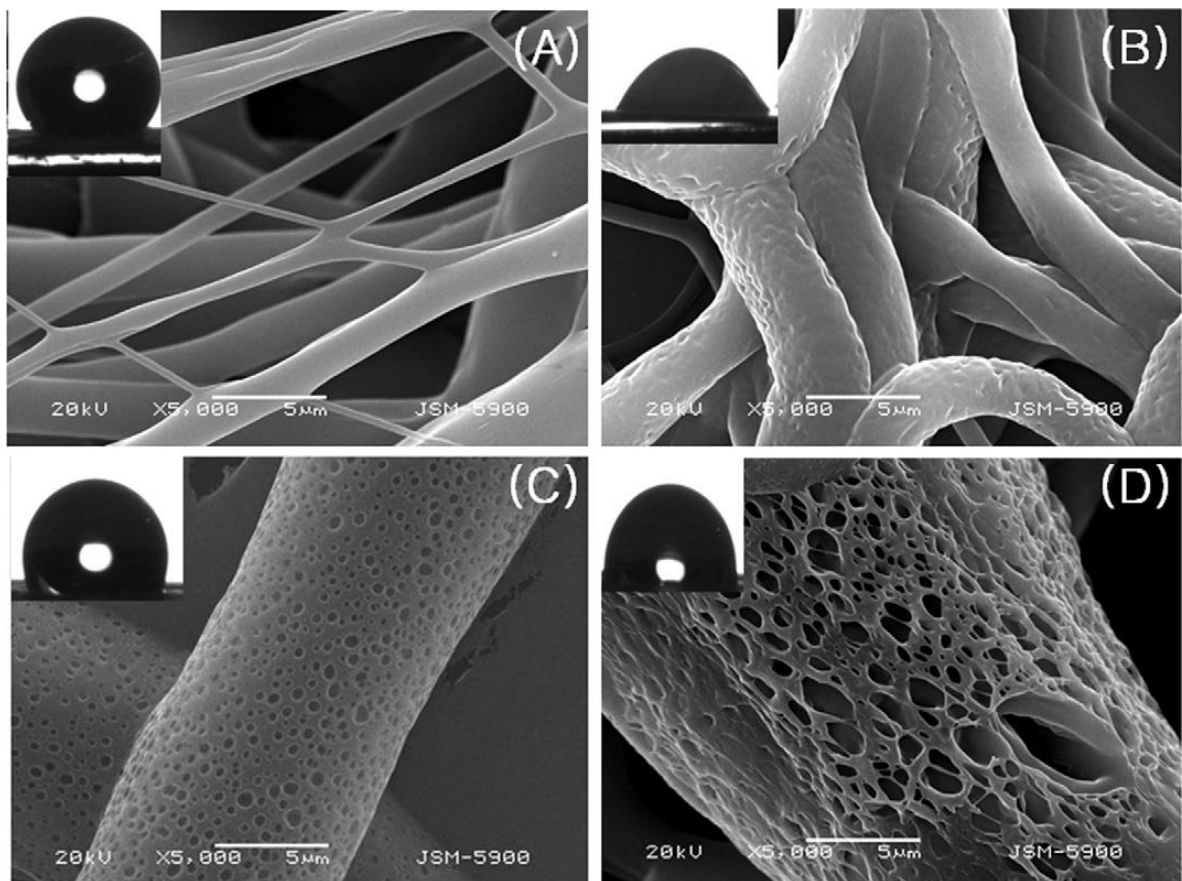
mikročástice tvořené právě z MPEG, jako je na obrázku 12. Ke vzniku nanočástic došlo v důsledku oddělení obou polymerů od sebe, kdy PCL není rozpustný ve vodě, avšak MPEG ano, a dokonce rozpustnější než v chloroformu. Nanočástice se oddělily od objemnějších útvarů MPEG a přeskočily na vlákna PCL díky interakci vodíkovými můstky obou polymerů mezi sebou a nanočásticemi. Závěrem celého experimentu bylo, že kombinace PCL a MPEG tvoří mikrovláknennou strukturu s lepší biokompatibilitou a nižší krystalinitou PCL, která ovlivňuje dobu degradace. Získané hydrofilnější PCL dovoluje rychlejší degradaci ve vodě. To umožňuje zapouzdření léčiv v polymerním materiálu, díky čemuž se pomalu uvolňují do těla [30].



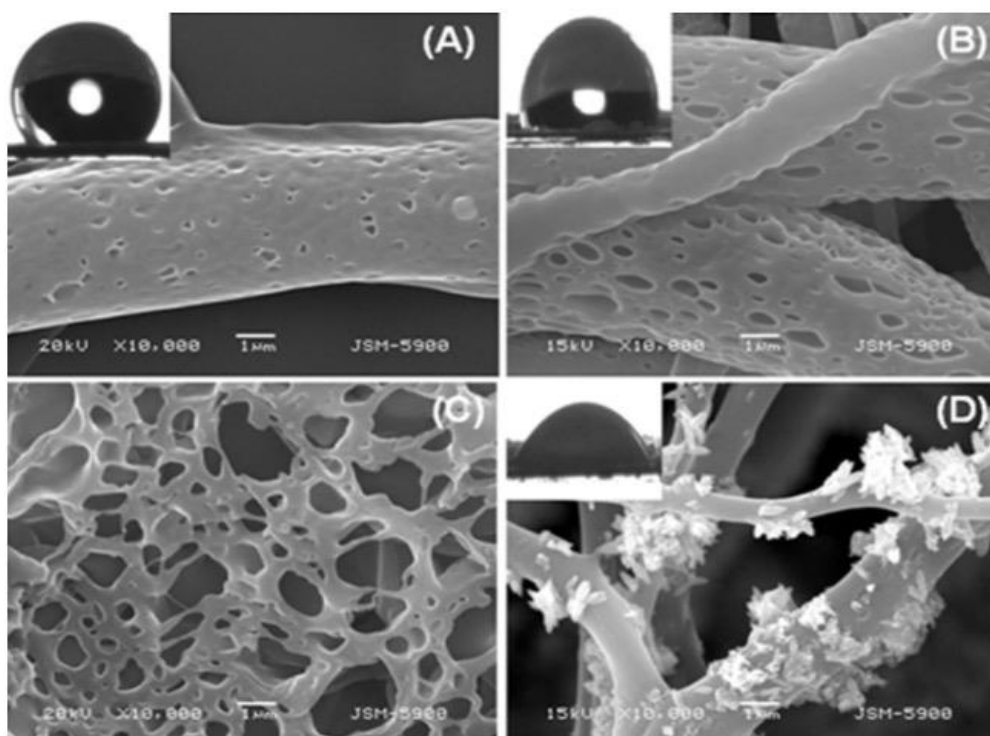
*Obrázek 12: Obrázek představuje sestavené zařízení pro elektrostatické zvlákňování do kapaliny skládající se ze zdroje vysokého napětí, trysky, kolektoru uloženého ve vodní lázni a motoru pohánějícího válcový otáčivý kolektor. SEM snímky ukazují porovnání vláknenné struktury z polymerního roztoku: a) samotné PCL vyzvlákněné na kolektor bez vodní lázni, b) PCL/MPEG bez vodní lázně se 3 g MPEG, c) vlákna vytvořená ve vodní lázni s příměsí 2 g MPEG a nanočásticemi ve formě "rýže". Fotografie v horních rozích představují kontaktní úhel vody na vláknenných vrstvách[30].*

O tom, že porozita je pro tvorbu scaffoldů pro tkáňové inženýrství důležitou vlastností, pojednává další článek [31], navazující na předchozí publikaci, a to

použitím stejného polymerního roztoku PCL/MEPG, který umožňuje tvorbu vysoce porézních vláken. Porézní vlákna umožňují dobrou adhezi buněk na vláknennou strukturu, která je velmi porézní, a buňky tak mohou využívat kyslíku a živin pro svůj kvalitní růst. Lidská buňka není menší než  $1 \mu\text{m}$ , a proto musí být tvorba scaffoldu uzpůsobena tak, aby póry v něm nebyly příliš malé. Jak bylo již popsáno výše, ideální nosič buněk pro tkáňové inženýrství by měl mít vysokou porozitu, nízkou krystalinitu a dobré hydrofilní vlastnosti. Opět se zvlákňovalo na kolektor bez lázně a na kolektor opatřený lázní. Polymerní směs tvořilo 25 g 10 hm% PCL/chloroform s MPEG (0,5, 1 a 2 g). Elektrostatické zvlákňování bylo prováděno při 22 kV a 18 cm vzdálenosti mezi kolektorem a špičkou trysky, jejíž úhel byl udržován na hodnotě 20 stupňů.

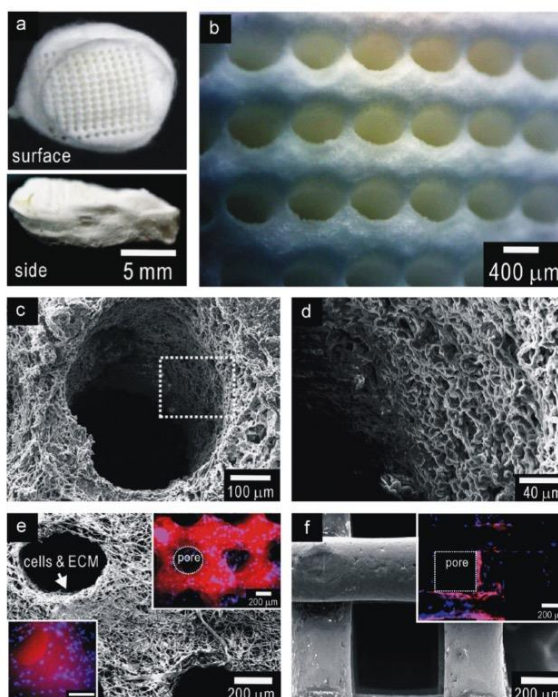


*Obrázek 13: Na obrázku jsou ukázány SEM snímky představující porovnání vláknenné morfologie vláken zvlákňovaných ze samotného PCL (A) a směsi 10 hm% PCL/MPEG 2 g (B), kde probíhalo zvlákňování na kolektor bez vodní lázně, netvořily se žádné póry; (C) samotné PCL – zvlákňování na kolektor s vodní lázní, již tvorba pórů a (D) vláknenná struktura směsi PCL a 2 g MPEG již tvoří velmi porézní povrch [31].*



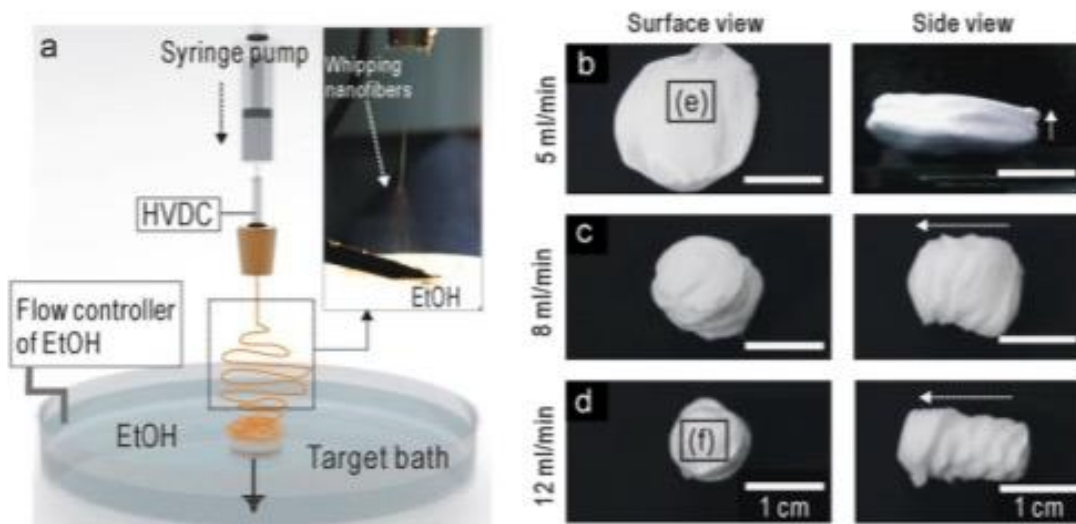
*Obrázek 14: Vlákna s vysoce porézním povrchem vyrobená ze směsi 4 g MPEG v 25 g PCL se zvyšující se příměsí MPEG A) 0,5 g; B) 1 g MPEG; C) 2 g MPEG a D) 4 g MPEG. Ideální morfologie pro buněčný růst [31].*

Důkaz hojného využití polymeru PCL ve tkáňovém inženýrství naznačuje další článek [13], který opět hovoří o porézních vláknech vyrobených z polymerního roztoku polykaprolaktonu a fosforečnanu vápenatého (PCL/ $\beta$ -TCP). Skupina vědců zde navíc použila femtosekundový laser o vlnové délce 800 nm, kterým se vytvářely homogenní mikropóry o velikosti přes 300  $\mu$ m. Takto vytvořený vláknenný materiál vykazoval zvýšené mechanické vlastnosti a relativně vysokou pórovitost ve srovnání se scaffoldy vyrobenými 3D tiskem, viz obrázek 15.



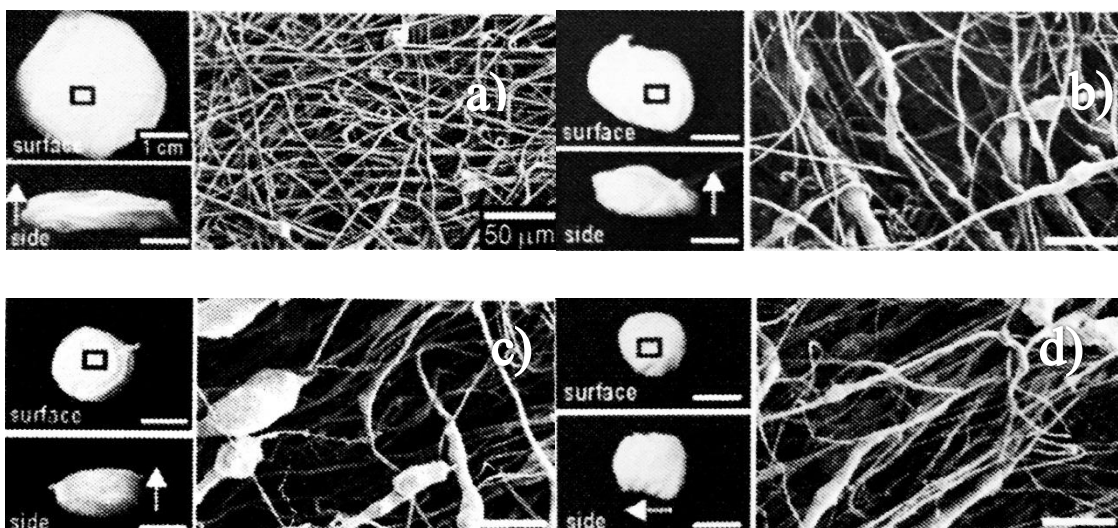
*Obrázek 15: (a) – (b) Optické snímky znázorňují laserem zpracované biokompozity (PCL /  $\beta$ -TCP-15% hm%). (c) – (e) SEM snímky laserem zpracované biokompozity, SEM snímky pro pozorování buněčné morfologie nasazených buněk MG63 po 14 dnech kultivace a (f) scaffold vyrobený 3D tiskem z polymerního roztoku PCL /  $\beta$ -TCP-15 hm% [13].*

Článek [13] také popisuje, jak vzrůstající koncentrace fosforečnanu vápenatého ( $\beta$ -TCP) přidaného do polymerního roztoku polykaprolaktonu (PCL, Mn 60 000 g/mol), redukuje průměry výsledných vláken, viz obrázek 16. Byly zde proměřeny elektrické vodivosti a povrchová napětí různých variací směsí polymerního roztoku PCL/ $\beta$ -TCP v koncentracích 10 hm% PCL a 5 hm%, 10 hm%, 15 hm%  $\beta$ -TCP. Použitou kapalinou do kolektoru byl 95% ethylalkohol. Aby autoři mohli plně ovládat kontrolu tloušťky konstruovaného vlákenného materiálu, umožnili zespod kolektoru průtok, kudy vytvořená vlákna odcházela, a lázeň dopouštěli přívodem nového ethanolu, viz obrázek 16. Pro jeden vzorek zvlákňovali 10 minut.



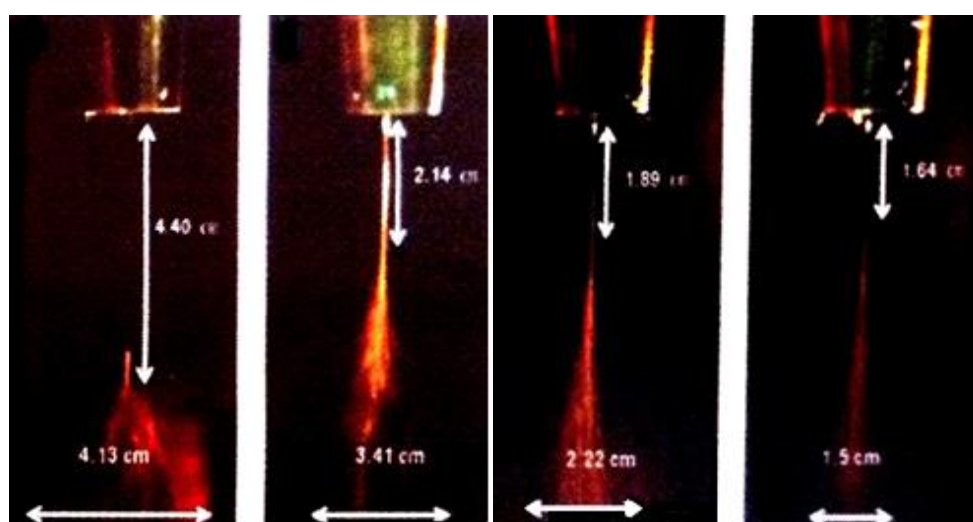
Obrázek 16: Obrázek sestaveného zařízení složeného z trysky, zdroje vysokého jednosměrného napětí, přívodu ethanolu do kolektoru a koagulační lázně odváděné průtokem ve spodní části kolektoru. Vpravo nahoře je pořízená fotografie stabilní a nestabilní části polymerního proudu, o kterém je blíže pojednáno níže. Vedle znázorněného zařízení jsou předloženy vlákenné struktury (10 hm% PCL/15 hm%  $\beta$ -TCP) zvlákňované do ethanolu s rychlostí průtoku (5, 8, 12 ml/min), první sloupec pohled shora, druhý sloupec pohled ze strany [13].

Aby mohli pozorovat efekt přidaného fosforečnanu vápenatého na tvorbu 3D biokompozitů, měnili hmotnostní koncentrace  $\beta$ -TCP, a to na 0, 5, 10, 15 hm%, a ponechali fixních 10 hm% PCL s konstantní dodávkou ethanolu (8 ml/min.) do kolektoru. Obrázek 17 ukazuje vliv lišící se koncentrace TCP na tloušťku materiálu a průměry vznikajících vláken.



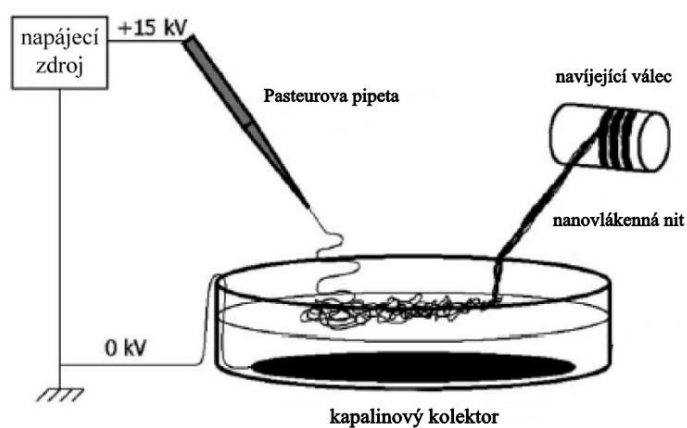
Obrázek 17: Optické a SEM snímky variací biokomponent PCL/( $\beta$ -TCP), a) 0 hm% ( $\beta$ -TCP), b) 5 hm% ( $\beta$ -TCP), c) 10 hm% ( $\beta$ -TCP) a d) 15 hm% ( $\beta$ -TCP), bílá šipka ukazuje tloušťku výsledného materiálu a označený obdelník naopak plochu materiálu.

Výsledkem jejich experimentu bylo, že s rostoucí koncentrací fosforečnanu vápenatého v polymerním roztoku, se nejen zmenšovala plocha materiálu a zvětšovala jeho tloušťka, ale zvyšující se koncentrace  $\beta$ -TCP měla také vliv na zkracování stabilní části polymerního proudu, viz obrázek 18. Důkaz potvrzuje opět vliv směsi PCL/( $\beta$ -TCP) na tvorbu výsledné struktury, kde se přidáním soli TCP snížilo povrchové napětí na 0,23 N/m oproti čistému roztoku PCL, který má povrchové napětí 0,31 N/m [13].



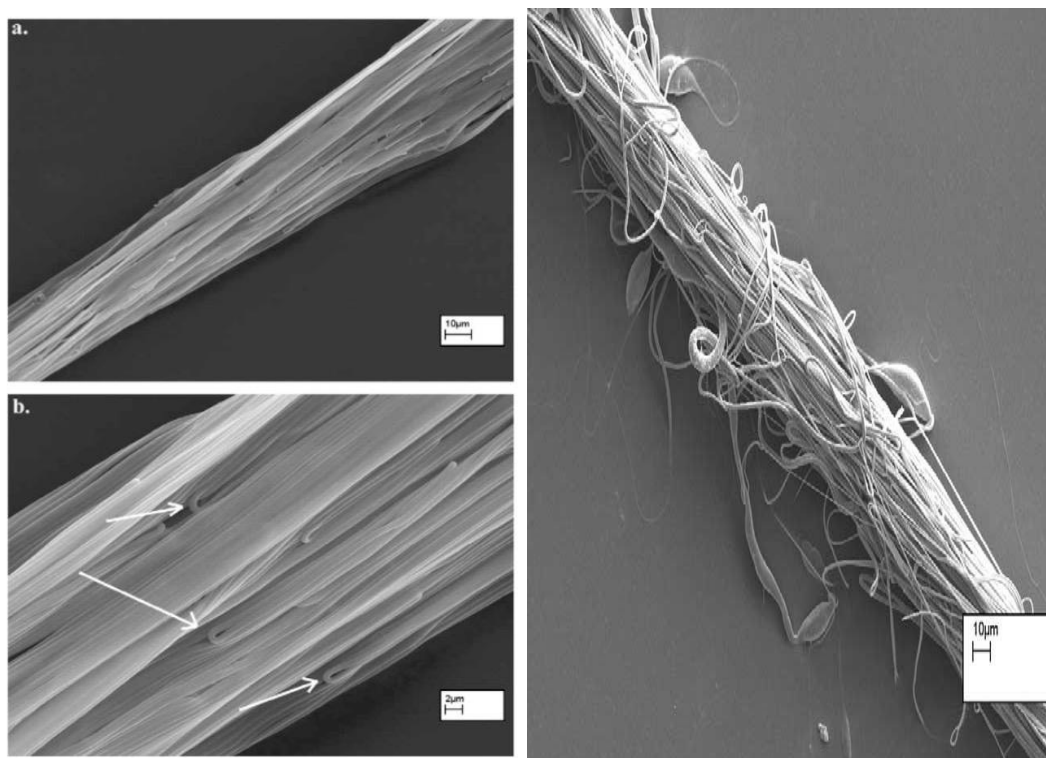
Obrázek 18: Na obrázku je předložena studie zkracování stabilní části polymerního proudu před jeho bičováním, v důsledku zvyšující se koncentrace fosforečnanu vápenatého v polymerním roztoku 10 hm% PCL [13].

Jednou z dalších metod při zvlákňování na hladinu kolektoru je výroba nanovlákněných nití. Takto vytvořené nitě vykazují vysokou míru uspořádání vláken v přízi. V článku [32] byl jako polymerní materiál použit 15 hm% polyvinylidenfluorid PVDF s rozpouštědlem N,N-dimethyl-acetamid, za aplikovaného napětí 20 kV a vzdáleností mezi pipetou a hladinou kolektoru 20 cm. Dále byl zvlákňován polyvinylacetát PVAc/N,N - dimethyl-formamid 18 hm%, 15 kV a vzdálenost byla nepozměněna, stejně tak pro 5 hm% polyakrylonitrilu PAN/N,N - dimethyl-formamid s aplikovaným napětím 15 kV. Na obrázku 19 je použita soustava vytvořená pro elektrostatické zvlákňování na hladinu kapalinového kolektoru, který je v tomto případě uzemněn kovovou destičkou, jež je zajištěna měděným drátkem jdoucím přes okraj skelněné misky. Kapalinový kolektor zde tvoří destilovaná voda.



Obrázek 19: Obrázek představuje soustavu pro výrobu nanovlákněných nití [32].

Všechny takto získané nitě vykazovaly velmi vysoký stupeň uniformity vláken, jako je na obrázku 20.

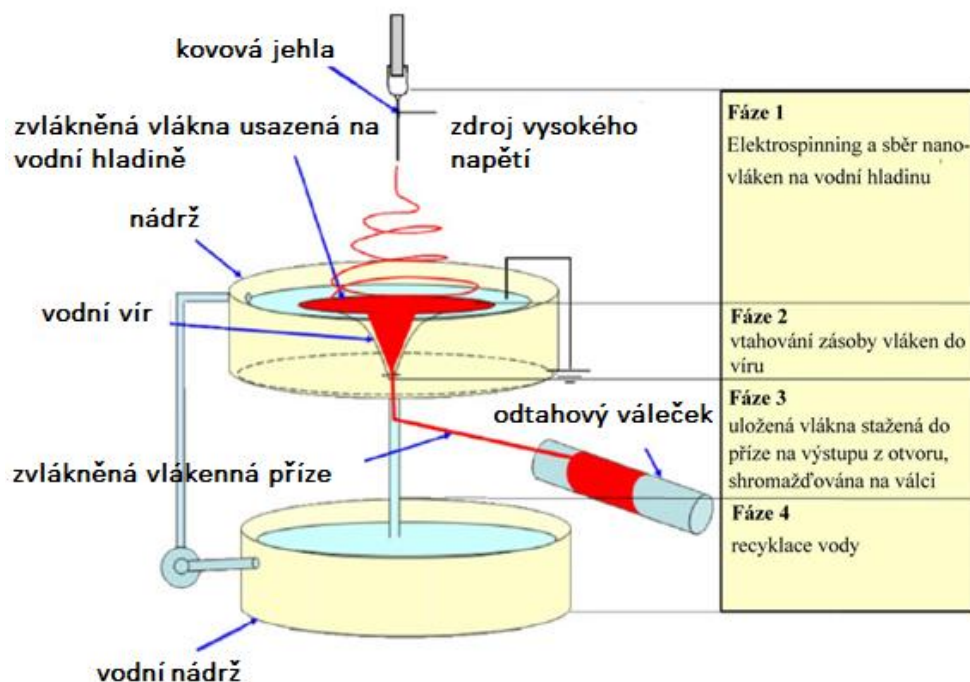


Obrázek 20: Na obrázku je představena zleva a) je elektrostaticky zvlákněná příze z PVAc, která znázorňuje vysoký stupeň vlákněného zarovnání. (b) Při bližším zvětšení jsou šipkami naznačena místa příze PVAc s ohnutými vláknými smyčkami. Snímek zprava představuje přízi velkého vlákněného průměru z roztoku 20 hm% PVDF. Kapalinovým kolektorem byla destilovaná voda [32].

Podobně jako u klasického zvláknování na pevný kolektor i zde se zvyšující se koncentrací polymerního roztoku roste střední hodnota nanovlákněného průměru. Stejně tak defekty ve formě tzv. korálek vymizí se zvýšením koncentrace polymerního roztoku. Tato technika je snadným způsobem tvorby uniformních nanonití, ovšem produkce je pomalá a vhodná zatím pro laboratorní účely výroby nanopřízí [32]. Průměry nití se pohybují okolo 50  $\mu\text{m}$ .

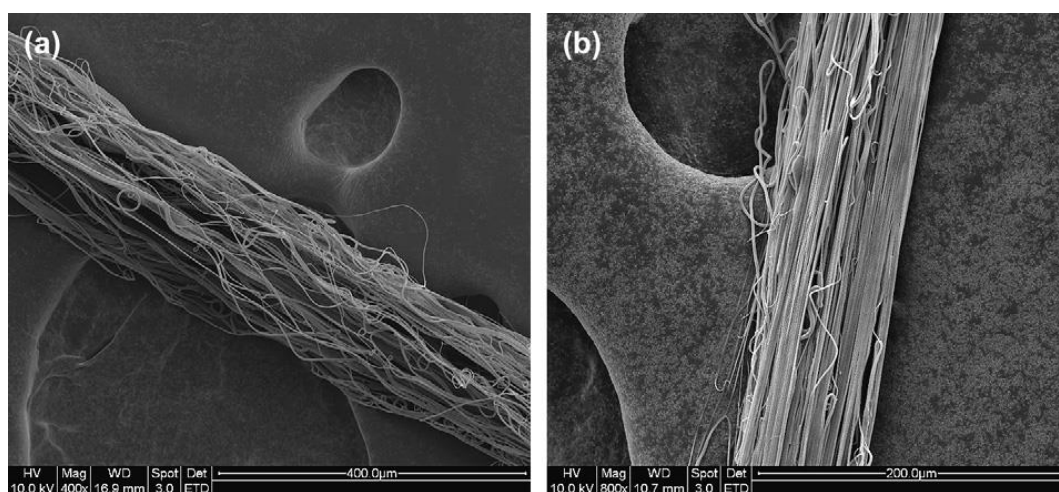
Jiný způsob výroby nanopřízí v objemu kapaliny a následným odtahem, umožňuje dynamický systém elektrostatického zvláknování do kapaliny, obohacený o sběrnou lázeň, viz obrázek 21. Zde se zařízení rozšířilo o sběrnou nádrž, do které odtéka kapalina z nádrže nad ní. Vlákna zvlákněná na hladinu první nádrže, jsou okamžitě zachycena do proudu víru, který unáší vlákna směrem k otvoru nádrže na jejím dně. Hned v odtokové části příslušného průměru se zachytí vlákna, která se navíjí na odtahový válec. První lázeň je uzemněna kovovým drátem, aby zde nebyly žádné náboje, které by odebíraly vlákna jiným směrem, než určuje proud víru.





Obrázek 21: Na obrázku je schéma a proces elektrostatického zvláknění do kapaliny za využití vodního víru pro odtah zvlákněných vláken do tvaru nitě. Využití vodní nádrže pro odtok vody z nádrže nad ní [13].

Pro výrobu nití byl použit kopolymer polyvinylidenfluorid a hexafluorpropylen (PVDF-ko-HFP). Jako rozpouštědlo bylo použito 40 % dimethylacetamidu a 60 % acetonu v koncentracích 1,2 g/ml; 0,008 g/ml; 0,01 g/ml a roztok byl zahřát na 60°C. SEM snímky vzniklých zvlákněných přízí daných koncentrací rozpouštědel, jsou na obrázku 22.



Obrázek 22: SEM snímky nití zvlákněných na hladinu kapaliny (a) vláknenná příze bez tažení na vzduchu (měřítko 400  $\mu\text{m}$ ), (b) příze po odtahu na vzduch navíjená na odtahový válec (měřítko 200  $\mu\text{m}$ ) [13].

Takový druh zařízení slouží zejména k výrobě vláken větších průměrů než pouze nanovláken. Nanovlákná díky svým malým rozměrům jsou příliš slabá pro běžnou fyzickou manipulaci s nitěmi. Navíc zvlákňování do kapaliny má své výhody v odebírání vlákenné struktury, která je méně náchylná na poškození než materiály tvořené na pevném kolektoru [13].

Materiály zvlákňované do kapaliny jsou obvykle určeny pro tkáňové inženýrství. Hlavní výhodou tohoto procesu je tvorba materiálů s objemnější a porézní vlákennou strukturou, kde je možné dobře uplatnit biokompatibilní a biodegradabilní polymery. Výroba tzv. scaffoldů (nosičů buněk pro tkáňové inženýrství) vedle uvedených podmínek biodegradability a biokompatibility by měla zajistit ve výsledném materiálu i další podmínky jako například:

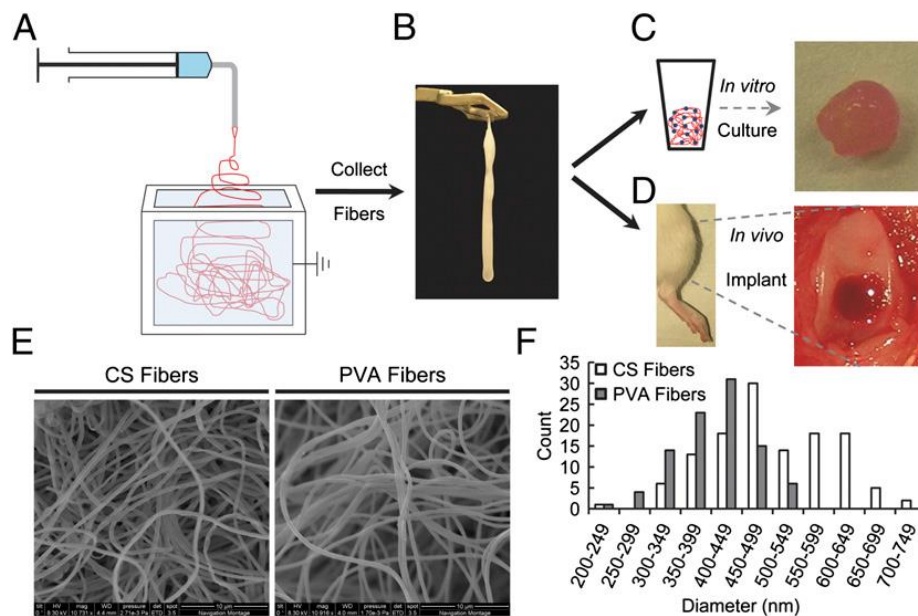
- dostatečnou podporu pro růst tkání
- zajištění dostatečné adheze buněk
- dostatečnou porozitu a dostatečnou velikost pórů
- velký měrný povrch
- mechanickou odolnost
- sterilizovatelnost

Na obrázku 23 je zobrazeno schéma experimentálního procesu pro tkáňové inženýrství, které je představeno v publikaci [14]. Za využití elektrostatického zvlákňování do kapaliny byl zvlákňován polymerní roztok 9,1 hm. % poly (vinyl alkoholu) -metakrylátu (PVA-MA) v ultračisté vodě, nebo 50 mg kompozitního poly (vinyl alkoholu) - metakrylátu (CS-MA) rozpuštěného v 1 ml připraveného (PVA-MA).

V tomto případě byla použita lázeň s ethanolem, který umožňuje tvorbu jemných vláken. Vytvořená vlákenná struktura byla odebírána každé 4 minuty z koagulační lázně. Takto vytvořená vlákenná struktura nemá přesně definovanou morfologii, ale je možné jí přetvářet a přizpůsobit požadovaným podmínkám, například do formy tkáňového defektu. Vlákna byla posléze vystavena UV záření po dobu 10 minut pro zesílení methakrylátovými skupinami

a udržení tak vlákněné morfologie. Vlákna byla jednou promyta 70 % ethanolem a poté pětkrát promyta PBS sterilním roztokem.

Kmenové buňky v praxi bývají odebrány z kostní dřene, chondrocyty zdravé chrupavky operovaného. Za použití enzymatické kolagenázy jsou buňky rozděleny na jednotlivé chondrogenázové buňky, které jsou následně kultivovány in vitro, aby se dosáhlo dostatečného množství namnožených buněk. Takto připravené buňky jsou nasazeny na porézní scaffold. Odstraní se poškozená tkáň, kam se zavede (implantací) připravený vlákněný vzorek s uchycenými a namnoženými buňkami, které byly takto kultivovány pomocí bioreaktoru. Biodegradabilní scaffold je díky fyziologickým procesům v těle rozkládán, chondrocyty produkující kolagen a glykosaminoglykany si vytváří místo něj svou vlastní přirozenou extracelulární matici, čímž dochází k postupné regeneraci chrupavky.



Obrázek 23: Souhrn obrázků značí: (A) schéma elektrostatického zvlákňování do kapalinového kolektoru s ethanolem, (B) fotografie odebrání vzorku z lázně v předem stanovených časových intervalech, (C) chondrogenované buňky kostní dřene kultivovány in vitro, aby bylo získáno jejich dostatečné množství po dobu 42 dnů, chondrogenované kmenové buňky jsou pak nasazeny na porézní syntetický scaffold. (D) Nanovlákněná 3D struktura byla implantována do osteochondrálních defektů do krysích zadních končetin a vyhodnoceny po 6 týdnech. (E) SEM snímky vlákněné morfologie ve vodě z CS a PVA, (F) histogram vlákněných průměrů (tmavé sloupce značí vlákna z PVA a bílé sloupce ukazují chitosanová vlákna) [14].

Závěrem této části je možné shrnout, že nejčastější aplikace materiálů zvlákněných do kapaliny je právě v tkáňovém inženýrství. Z této rešerše vyplývá nejčastější využití jako scaffoldů pro kolenní chrupavkové implantáty [14] a pro materiály určené k regeneraci kostní tkáně [13].

## 2 Experimentální část

Experiment byl zaměřen na sledování materiálových charakteristik (elektrická vodivost, povrchové napětí) daných kapalinových kolektorů při elektrostatickém zvlákňování do kapaliny. Cílem bylo zjistit, jaký vliv má elektrická vodivost kapaliny kolektoru na výslednou strukturu vláken vytvářených elektrostatickým zvlákňováním do kapaliny, při zachování nepozměněných procesních podmínek (průtok polymerního roztoku/dodávka, vzdálenost mezi jehlou a kolektorem, elektrické napětí, stejná velikost trysky i jehly, okolní podmínky) a nezměněných materiálových podmínek zvlákňovaného roztoku (molekulová hmotnost použitého polymeru, koncentrace polymeru v roztoku, rozpouštědlový systém).

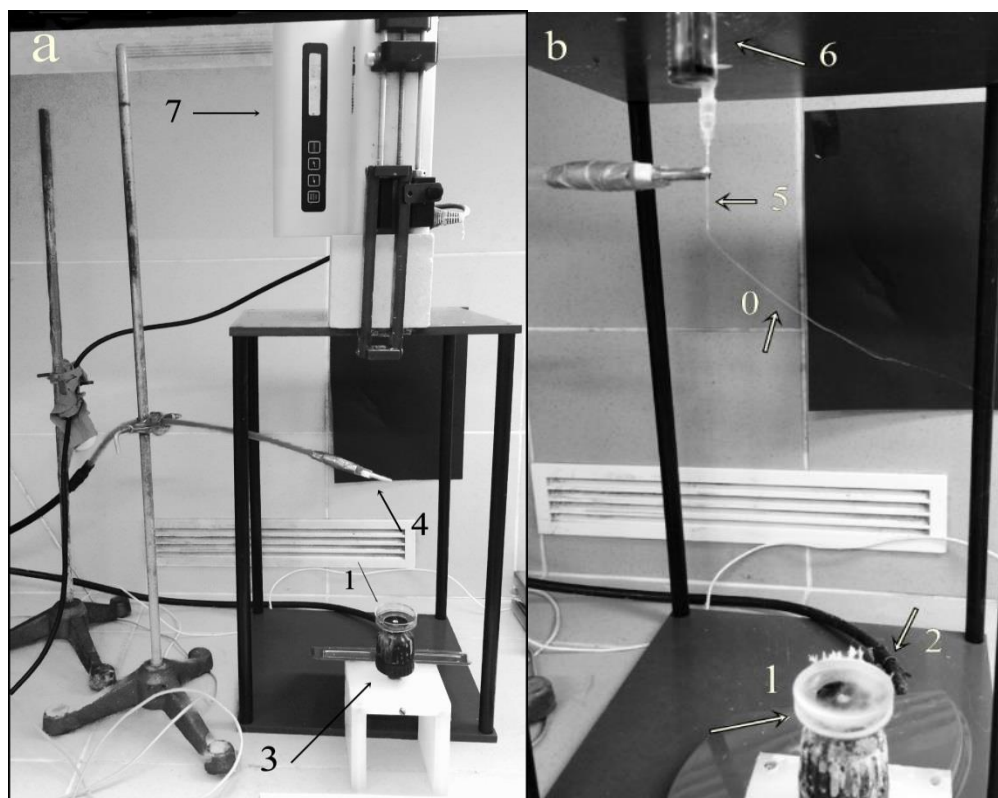
### 2.1 Použité materiály a metody

Pro jehlové elektrostatické zvlákňování do kapaliny byl použit biologicky odbouratelný poly- $\epsilon$ -kaprolaktan (PCL) s průměrnou molekulovou hmotností 45 000 [Mn], hustotou 1,145 g/cm<sup>3</sup>, bodem tání přibližně 60 °C, který byl dodán firmou Sigma Aldrich [17]. Rozpouštědlem pro PCL byla směs chloroformu (PENTA Ing. Petr Švec) s ethanolem v hmotnostním podílu (9 : 1). Připravený roztok v celkovém množství 50 g byl míchán po dobu 24 hodin magnetickým míchadlem jeden den před měřením. Byly připraveny dvě koncentrace polymerního roztoku (16 hm% a 20 hm%), a to pro porovnání vlivu koncentrace polymerního roztoku na výslednou strukturu vláken a porovnání případných defektů.

Použitými kapalinami a roztoky tvořícími kolektory pro sběr elektrostaticky zvlákňovaných vláken byly: voda z vodovodu, destilovaná voda (laboratoře TUL), ultračistá destilovaná voda (přečištěná v den měření přístrojem Millipore Simplicity), technický líh (PENTA Ing. Petr Švec), ultračistá destilovaná voda s NaCl v koncentracích 36 hm%, 18 hm%, 9 hm% a směs roztoku ultračisté destilované vody a soli NaCl (18 hm%) s technickým lihem v hmotnostním poměru 1:9.

Naměřené parametry těchto kapalin určených jako kolektory jsou uvedeny v tabulce 2 s výjimkou vody z vodovodu a destilované vody ze školní laboratoře TUL. Tyto kapalinové kolektory sloužily pouze ke zkoušce při zahájení experimentu, a tak nemají žádný zásadní význam pro měření.

Aparatura sestavená pro elektrostatické zvlákňování do kapaliny je znázorněná na obrázku 24 a, b. Aparatura se skládá z dávkovače polymerního roztoku (KDSscientific KDS-100), ke kterému je připojena injekční stříkačka o objemu 10 ml od firmy B/Braun, na jejímž konci je nasazená kovová jehla od téže firmy, s průměrem 0.90 mm a délkou 40 mm, seříznutá na finálních 32 mm. Jehla je propojená se zdrojem záporného vysokého napětí (Spellman SL 150). Uzemněný kolektor ve formě skleněného bazénku s uprostřed provrtanou kovovou tyčkou je nasazen na držák s podstavcem, který je zespod opatřen přívodem kladného vysokého napětí ze zdroje Glassman high voltage, Inc. Na obrázku 24 b, pod číslem 1 je možné vidět použitý kolektor s umístěnou kapalinou, v tomto případě s použitou směsí roztoku (voda s 18% soli NaCl s ethanolem v poměru 1 : 9), kde je zřejmé i usušené vlákno v pozastaveném procesu zvlákňování, z důvodu ukládání se vláken na okraje kolektoru.



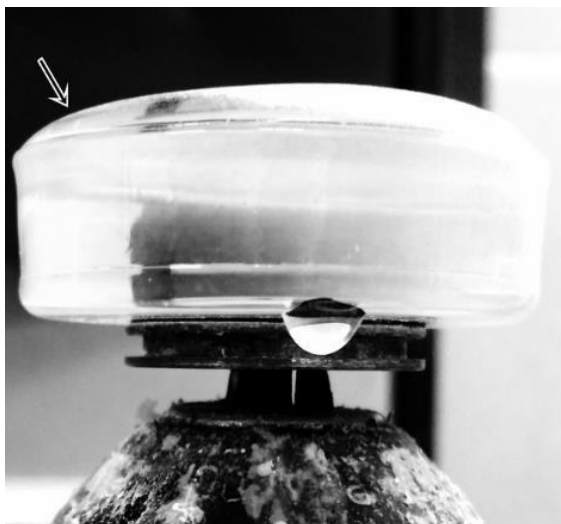
Obrázek 24: Fotografie sestaveného zařízení pro jehlové elektrostatické zvlákňování do kapalinových kolektorů. Fotografie (a) znázorňuje celek a (b) znázorňuje detail zvlákňovacího prostoru: 1. kolektor s roztokem; 2. přívod kladného vysokého napětí; 3. držák s podstavcem; 4. zdroj záporného vysokého napětí; 5. kovová jehla; 6. injekční stříkačka; 7. lineární pumpa dávkující polymerní roztok; (0. vysušené vlákno polymerního roztoku).

Kabel přivádějící kladné vysoké napětí musel být překryt plastovým víkem, aby vlákna neměla tendenci unikat mimo kolektor z důvodu vyšší intenzity nábojů na kovovém zakončení kabelu.

#### Použité procesní parametry:

- záporný zdroj vysokého napětí na jehle = 10.2 kV
- kladný zdroj vysokého napětí na kolektoru = 10 kV
- vzdálenost mezi jehlou a kolektorem = 21.5 cm (s kratší vzdáleností se tvořila na povrchu kapaliny fólie při zvlákňování do destilované vody či vody z vodovodu)
- hloubka bazénku = 10 mm
- vnitřní šířka bazénku = 32 mm
- rychlost dodání polymerního roztoku = 3 ml/hod

Každý kolektor byl naplněn kapalinou nebo roztokem až po okraj tak, aby se vytvořila tzv. čepička, jako je ukázáno na obr. 23. Elektrostatické zvlákňování do kapaliny probíhalo za laboratorní teploty  $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti vzduchu  $34 \pm 2 \text{ \% RH}$ .



*Obrázek 25: Kapalinový kolektor skládající se z destilované vody, šipka značí vytvořenou čepičku, kterou takto udržují síly povrchového napětí.*

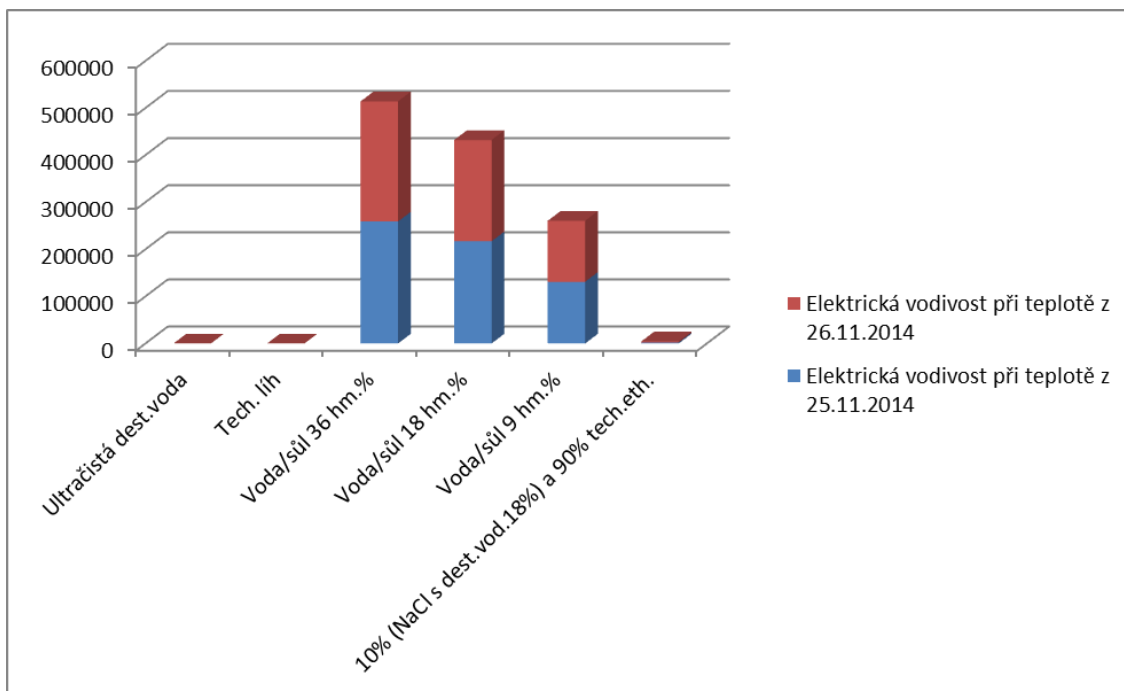
Povrchová napětí roztoků a kapalin byla naměřena přenosným tenziometrem Krüss PocketDyne a elektrické vodivosti byly měřeny pomocí zařízení WTW Inolab Gnlnd 720. Výsledné hodnoty jsou níže uvedeny v tabulce 2. Celé měření se provedlo ještě jednou následující den, pro kontrolu, zda se povrchové napětí a elektrické vodivosti mohou razantně změnit s časem či s teplotou v laboratoři. Teplotu v laboratoři není možné nijak ovlivňovat a mění se i v průběhu dne velmi výrazně, což mírně komplikuje detailní hodnocení naměřených dat. Nicméně mezi elektrickými vodivostmi naměřených kapalin jsou tak výrazné rozdíly, že změny teploty v jednotkách stupňů celsia je evidentně razantně neovlivňují.



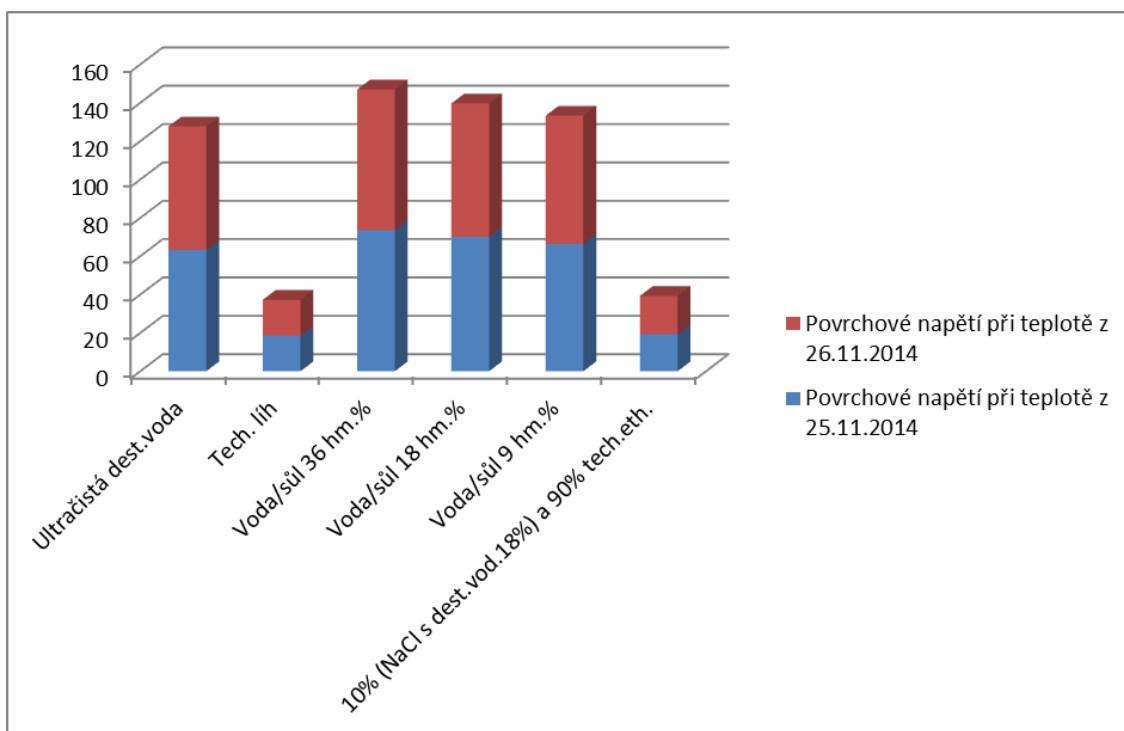
*Tabulka 2: Naměřené hodnoty povrchových napětí a elektrické vodivosti roztoků tvořících kolektor při teplotách uvedených vždy pod daty.*

25.11.2014	Ultračistá destilovaná voda	Technický líh	Voda/sůl 36 hm%	Voda/sůl 18 hm%	Voda/sůl 9 hm%	10% (NaCl s destilovaná voda 18%) a 90% technický líh
<b>Povrchové napětí</b>	63.2 mN/m	18.5 mN/m	73.6 mN/m	70.1 mN/m	66.5 mN/m	19.3 mN/m
<b>teplota</b>	26.5 °C	26.2 °C	26.7 °C	25.8 °C	26.6 °C	26.4 °C
<b>Elektrická vodivost</b>	5.5 μS/cm	3.7 μS/cm	259 000 μS/cm	217 000 μS/cm	131 000 μS/cm	2220 μS/cm
<b>teplota</b>	23.7 °C	23.7 °C	23.6 °C	23.5 °C	23.6 °C	23.6 °C
26.11.2014						
<b>Povrchové napětí</b>	64.5 mN/m	18.8 mN/m	73.3 mN/m	69.6 mN/m	66.8 mN/m	20 mN/m
<b>teplota</b>	25.5 °C	25.3 °C	25.2 °C	25.7 °C	25.4 °C	25.4 °C
<b>Elektrická vodivost</b>	9.7 μS/cm	3.8 μS/cm	255 000 μS/cm	215 000 μS/cm	129 500 μS/cm	2140 μS/cm
<b>teplota</b>	22.7 °C	24 °C	23.1 °C	23.1 °C	23.1 °C	23.1 °C

Tabulka 2. ukazuje, že výsledné hodnoty povrchového napětí a elektrické vodivosti se s časem nemění, ale pouze s teplotou. Povrchové napětí klesá s rostoucí teplotou kapalin. Podle koncentrací roztoků 36 hm%, 18 hm% a 9 hm% NaCl s ultračistou destilovanou vodou, lze zdůvodnit, že s rostoucí koncentrací NaCl ve vodě, roste velmi mírně povrchové napětí a velmi výrazně elektrická vodivost. Na grafu 1 níže, lze vidět, že povrchové napětí se druhý den nijak výrazně neměnilo, pouze lehká odlišnost teplot, pozměnila velice nepatrně hodnoty povrchového napětí. Naproti tomu graf 2 výrazně ukazuje, že čím vyšší je koncentrace NaCl v roztoku s ultračistou destilovanou vodou, tím vyšší je elektrická vodivost daných roztoků.



Graf 1: Graf popisuje naměřené hodnoty povrchového napětí ve dne 25. 11. 2014 a 26. 11. 2014.



Graf 2: Graf popisuje naměřené hodnoty elektrické vodivosti ve dne 25. 11. 2014 a 26. 11. 2014.

Elektrická vodivost může dále růst při kontaktu s kyslíkem, a to v důsledku reakce vody s oxidem uhličitým. To se stalo v případě ultračisté destilované vody, která se nejčastěji používala jak samotná, tak pro koncentrace roztoků a byla pouze zlehka přikryta alobalem. Proto následující den byla naměřena skoro dvojnásobná hodnota ultračisté vody v dané kádince. Soli v ultračisté destilované vodě se také mohli do druhého dne rozpustit více nebo častým otevíráním vnikl vzduch do skleněných uzavíratelných nádob, což mohlo mít mírný vliv na změnu vlastností kapaliny kolektoru a tedy i na výslednou vláknennou strukturu.

Z naměřených hodnot viz tabulka 2 v obou dnech měření, má největší povrchové napětí právě roztok 36 hm% NaCl + ultračistá destilovaná voda a nejmenší povrchové napětí má technický líh. Stejně tak i elektrická vodivost je nejvyšší s roztokem 36 hm% NaCl + ultračistá destilovaná voda nejnižší elektrickou vodivost má technický líh. Měřením posledního uvedeného roztoku, se potvrdila myšlenka získání směsi kapalin, která bude mít nižší povrchové napětí než roztoky pouze z destilované vody a zároveň vyšší elektrickou vodivost než samotný etanol.

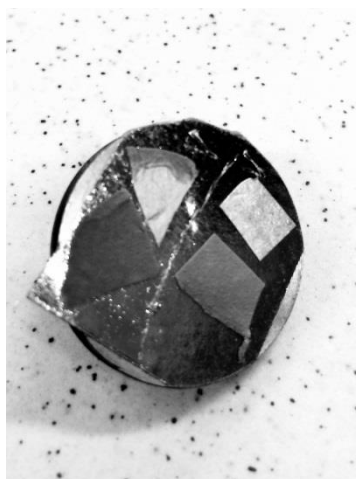
Struktury vláknenných vzorků se analyzovaly použitím rastrovacího/skenovacího elektronového mikroskopu Vega 3 Tescan. Měření průměrů vláken, popřípadě různých defektů, bylo uskutečňováno na získaných snímcích pomocí obrazového analyzátoru (software Nis-Elements, AR 4.30.00).

## **2.2 Průběh a výsledky elektrostatického zvlákňování do kapaliny**

Výsledky zde představují SEM snímky při zvětšeních 1000x a 10 000x (měřítko 10  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ ) a grafy změřených průměrů vláken a defektů ve vlákněných strukturách. Výsledky jsou rozdělené do tří hlavních složek. První složka ukazuje SEM snímky vlákněné struktury za stejných materiálových i procesních podmínek elektrostatického zvlákňování do různých kapalinových kolektorů. Druhá složka představuje SEM snímky za odlišného nastavení elektrostatického zvlákňování (např. kovová destička namísto kapalinového kolektoru, změna koncentrace polymerního roztoku nebo jiná vzdálenost mezi koncem jehly a okraje kolektoru), pro porovnání daných struktur a odlišných vlivů. Třetí složka ukazuje časový průběh elektrostatického zvlákňování při základní koncentraci polymerního roztoku PCL 16 hm%, se základní vzdáleností 21,5 cm mezi jehlou a kolektorem, probíhající do kolektoru s ultračistou destilovanou vodou.

### **2.2.1 Elektrostatické zvlákňování do různých kapalinových kolektorů za stejných podmínek**

Základní elektrostatické zvlákňování do kapalinových kolektorů probíhalo za podmínek uvedených v kapitole 2.1. Měnily se pouze připravené kolektory s roztoky a kapalinami. Každý vzorek byl zvlákňován tak dlouho, dokud se nevytvořila vrstva uchopitelná z povrchu kolektoru (1-2 min.) nebo v případě nořící se struktury tak objemná, aby se dal odebrat vzorek k měření. Z daných vzorků se vždy odstříhl materiál zhruba o velikosti (5 x 5 mm) a takto připravený materiál se nalepil na oboustranně lepicí pásku, která se dále přichytila na „kovový držák“, viz obrázek 26, který se zavedl do zařízení Quorum Q150RES (Quorum Technologies, Ashford, UK), kde se vzorky nechávají nazlatit a tedy povrchově elektricky zvodivit, před samotnou analýzou vlákněné morfologie pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (viz použité materiály a metody).

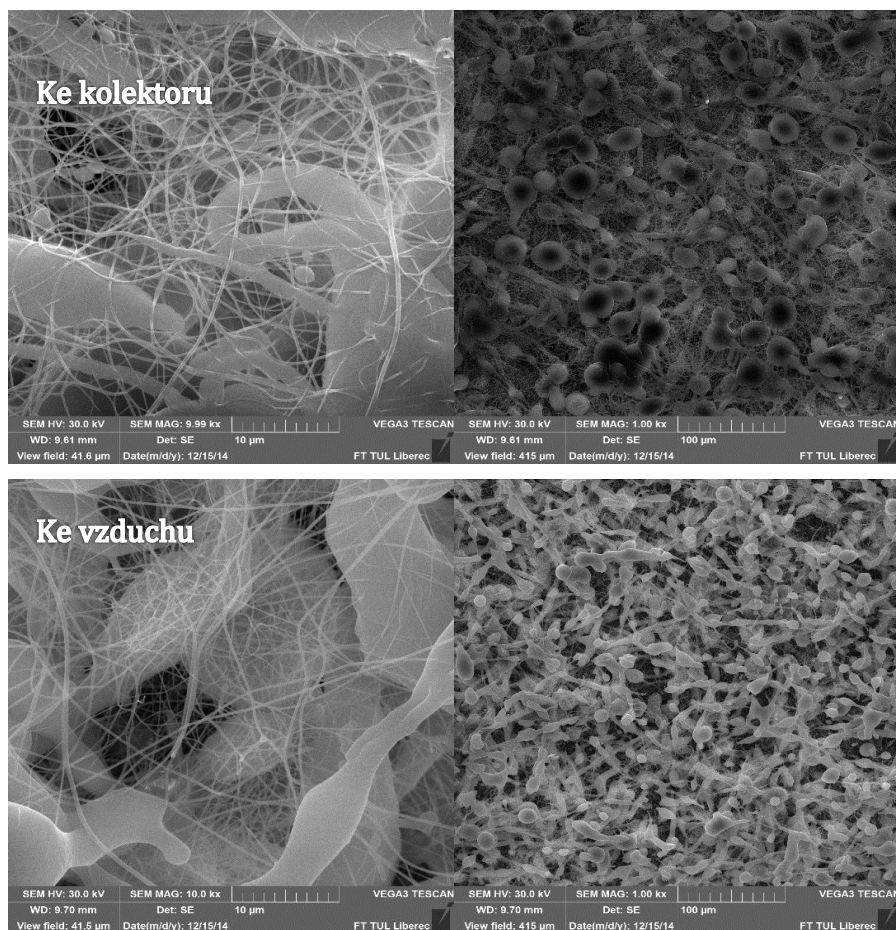


*Obrázek 26: Kovový držák s přilepeným zvlákněným materiálem pomocí oboustranně lepicí pásky. Světlý povrch značí strukturu zvlákněvanou z vrchu a tmavší části naopak naznačují strukturu při kontaktu s kolektorem.*

#### **2.2.1.1 Vzorek A: kolektorem je ultračistá destilovaná voda**

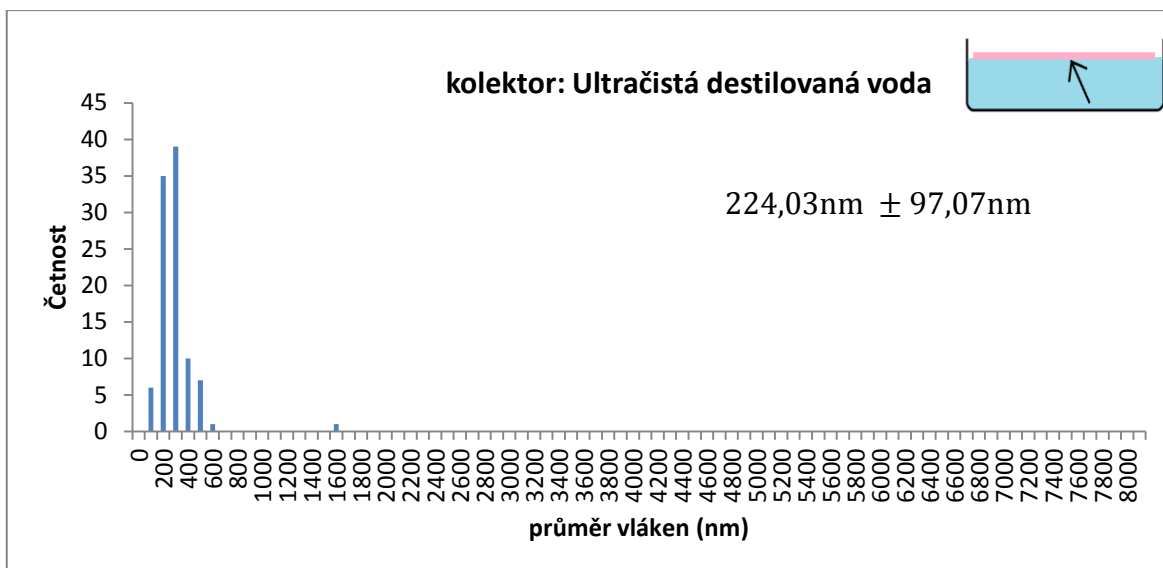
Snímky SEM vzorku A představují vnitřní vláknennou strukturu polymerního roztoku 16 hm.% (PCL/chloroform/ethanol). Vláknenná struktura je tvořena bimodální strukturou tedy tvoří ji jak vlákna nanorozměrů, tak i vlákna mikorozměrů. Na SEM snímcích při zvětšení 10  $\mu m$  zleva jsou mezi vlákny vidět i defekty ve formě vláken velkých průměrů, které se za dobu letu ke kolektoru nestačila vydloužit a vysušit a tudíž se propojvala do sebe.

Na obrázcích 27 z pravé části jsou zobrazeny struktury při menším zvětšení (měřítko 100  $\mu m$ ), které ukazují četné kapkovité defekty. Struktury můžeme rozeznat tím, že na prvním SEM snímku v pravém horním rohu jsou kapky rozlitější než je tomu na SEM snímku níže, v důsledku nárazu na povrch kapalinového kolektoru.

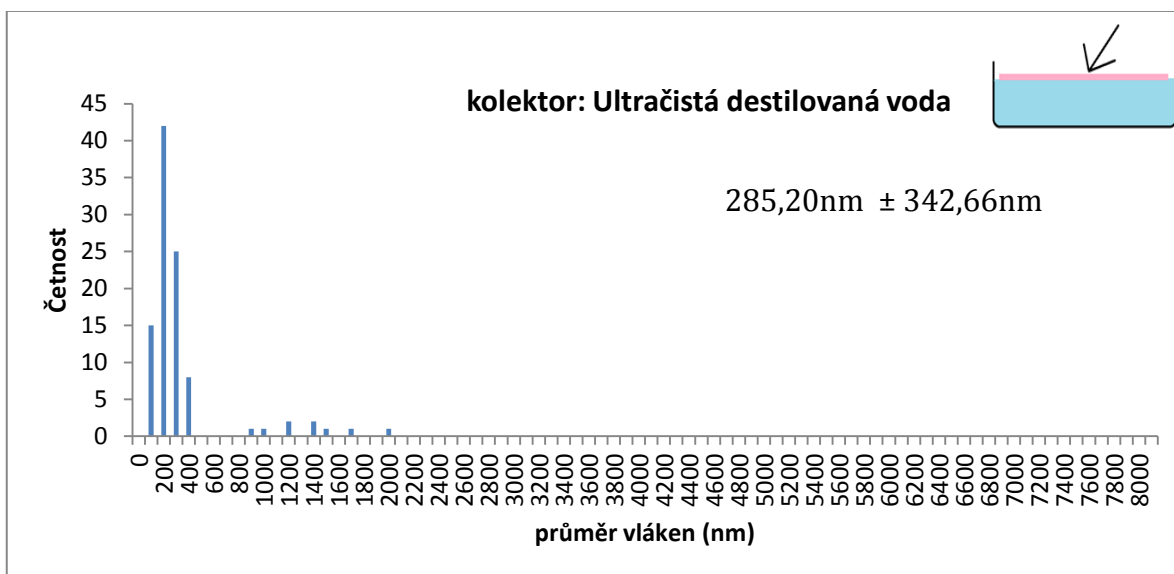


*Obrázek 27: Srovnání nanovlákných struktur z 16 hm% PCL vyrobených elektrostatičným zvlákňováním do kapaliny s kolektorem tvořeným s ultračistou destilovanou vodou (povrchové napětí 63.2 mN/m, vodivost 5.5  $\mu$ S/cm); označení ke kolektoru značí pohled zespoda; označení ke vzduchu naopak pohled ze shora, měřítko 10  $\mu$ m vlevo a 100  $\mu$ m vpravo.*

Důkaz, že některá vlákna se zcela nevysušila za svojí dobu letu a tím se i více dotvořila do silnějších vláken při prvním kontaktu s kolektorem značí graf 3. Zde jsou průměry nanovláken v rozmezí (100 nm až 600 nm) oproti tomu graf 4. ukazuje, že vlákna v kontaktu mezi sebou dosahovala menších průměrů s větší četností. Hodnoty naměřené nad 1  $\mu$ m představují naměřené defekty, které jsou vidět na SEM snímku v levo dole.



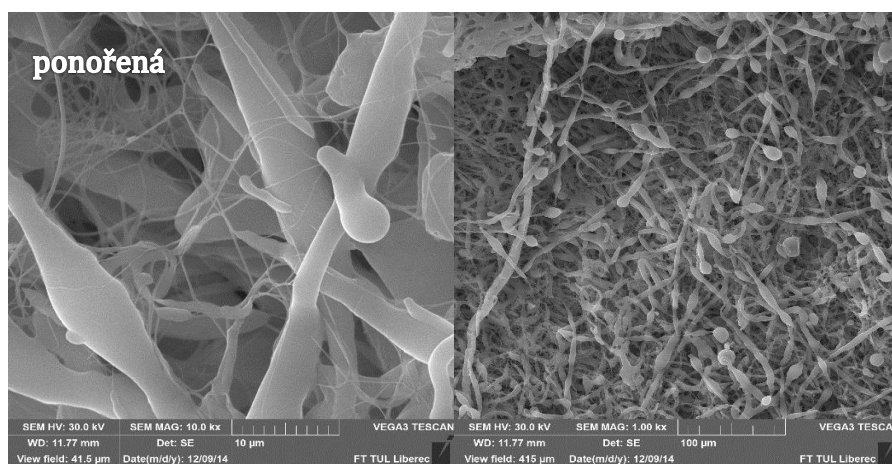
Graf 3: Graf 3 představuje závislost četnosti vláken na jejich průměru s označením strany měření vlákenného materiálu s největší četností průměru 300 nm a naměřenými vlákny od 100 nm do 1,6  $\mu\text{m}$ .



Graf 4: Graf 4 představuje závislost četnosti vláken na jejich průměru s označením strany měření vlákenného materiálu s největší četností průměru v měřítku 200 nm, vlákna naměřená od 100 nm 2  $\mu\text{m}$ .

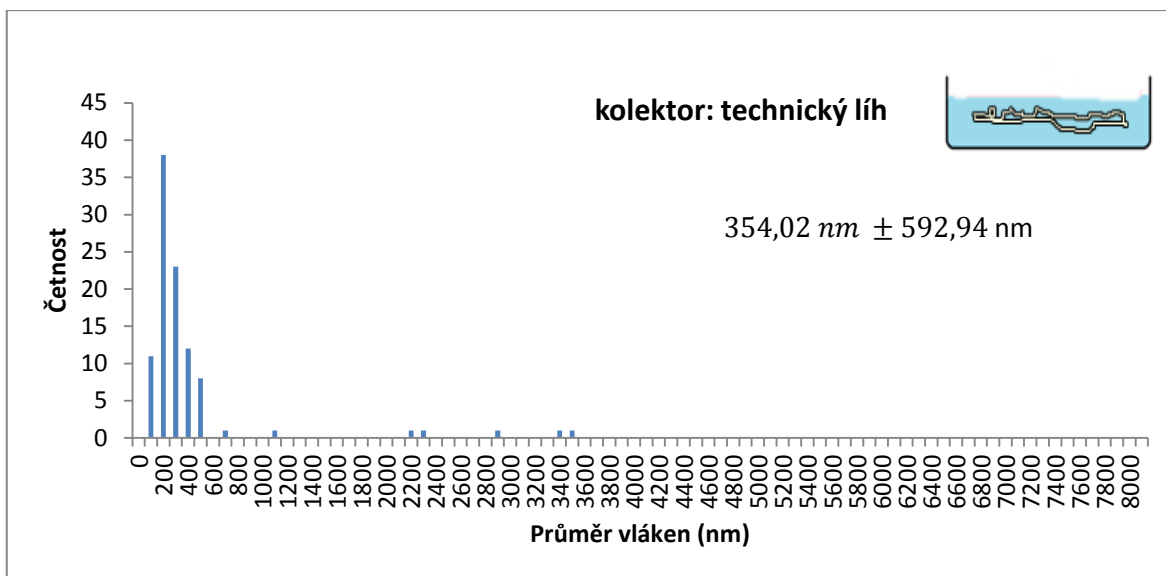
### 2.2.1.2 Vzorek B: Kapalinový kolektor s technickým lihem

Na SEM snímcích vzorku B je zobrazena ponořená 3D struktura 16 hm% (PCL/chloroform/ethanol) do technického lihu. Zde už se tvořilo defektů daleko více oproti kolektoru s ultračistou destilovanou vodou. Kapky zde tvořily defekty, kdy se kapka nestačila přetvořit do kulovitého tvaru, ale táhla za sebou silnou část polymerního roztoku, který nebyl zcela vydloužený. Polymerní vlákna se v koagulační lázni obalila kapalinou a vytvořila si tak kolem svého povrchu jakýsi ochranný obal, který nedovolí v důsledku nízkého povrchového napětí, aby se takto vydloužená polymerní vlákna smrštila do kapky sférického tvaru. Jemná vlákna se usazovala na vzniklé defekty, právě v důsledku vzniklé vrstvy na vláknech, která nedovolí vpíjení se vláken do sebe. Ta nejjemnější vlákna se stačila za dobu svého letu vysušit a tak nepodléhala deformaci. Opět tedy vznikala vlákna bimodální struktury, jako tomu je u všech ostatních zvlákněných materiálů.



Obrázek 28: Srovnání nanovlákněných struktur z 16 hm% PCL vyrobených elektrostatickým zvlákněním do kapaliny s kolektorem tvořeným technickým lihem (povrchové napětí 18.5 mN/m, vodivost 3.7 µS/cm); pohled ponořené struktury, měřítko 10 µm vlevo a 100 µm vpravo.





*Graf 5: Graf 5 představuje závislost četnosti vláken na jejich průměru s označením měření celé struktury s největší četností 200 nm, naměřenými vlákny od 100 nm až do 3,5 μm.*

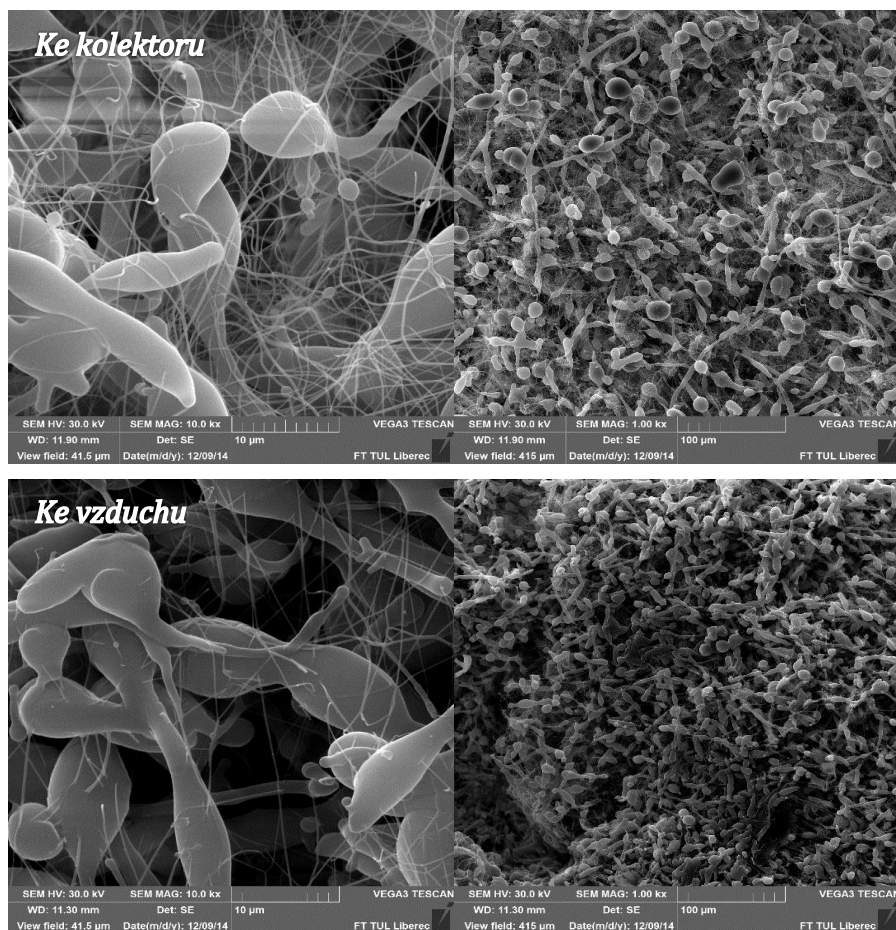
Polymerní proudy šly přímo do kolektoru, tak dlouho dokud si „neosídlily“ kolektor zevnitř a to se nemusela ještě tvořit hustá struktura. Stačilo, že se kolektor zlehka zakalil příměsí vláken. Hned poté se začaly proudy přibližovat k okrajům a začaly tvořit „krápníky“ jako je na obrázku 29. Část proudů se stále zvlákňovala do kolektoru a část se zachytávala na okrajích kolektoru, kde vlákna začala tvořit zpětnou cestu ke kovové jehle a narušila tak proces zvlákňování. Obrázek 29 znázorňuje ukládání vláken do kolektoru, viz kapitola 2.1, na obrázku 25, je představeno ukládání vláken na povrch hladiny kolektoru.



*Obrázek 29: Přerušný proces elektrostatického zvlákňování do kolektoru s technickým lihem. Vysušený polymerní proud visící z kovové jehly, unášený do prostoru. Okolo kolektoru vznikající „krápníky“ z polymerního roztoku PCL.*

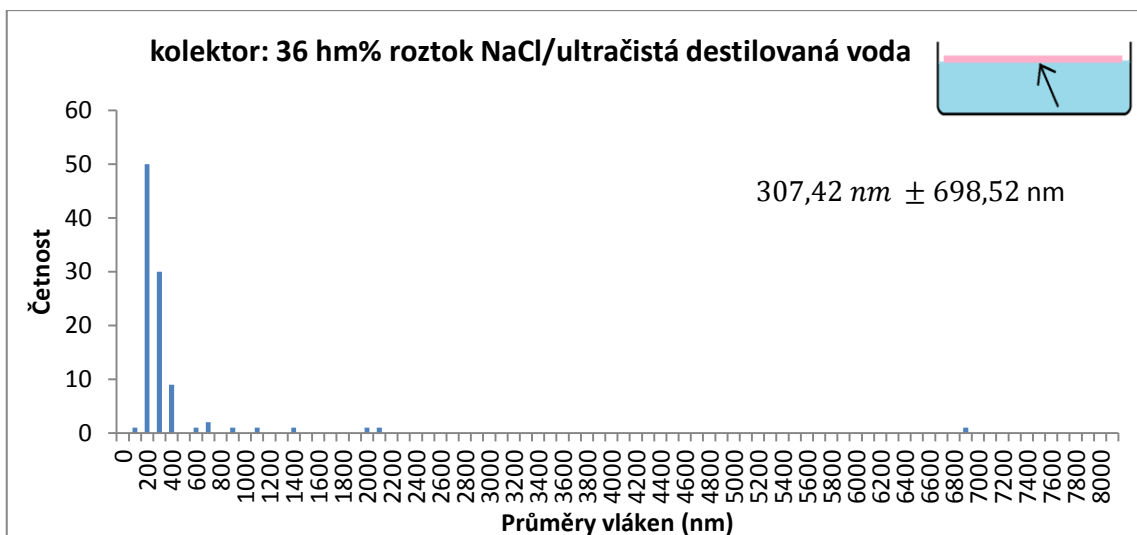
### **2.2.1.3 Vzorek C: Kapalinový kolektor 36 hm% roztoku směsi (NaCl + ultračistá destilovaná voda)**

Při náhledech SEM snímků není na první pohled rozpoznatelné, zda se jedná o stranu ke kolektoru nebo o svrchní stranu materiálu. Ovšem SEM snímek při zvětšení  $100 \mu\text{m}$  značí, že si některé kapky sedly na povrch kapalinového kolektoru. Defekty se zde tvořily do různorodých podob, kapky na vláknech, nedotvořené kapky pomalu shromažďující polymerní vlákna do sebe atd.

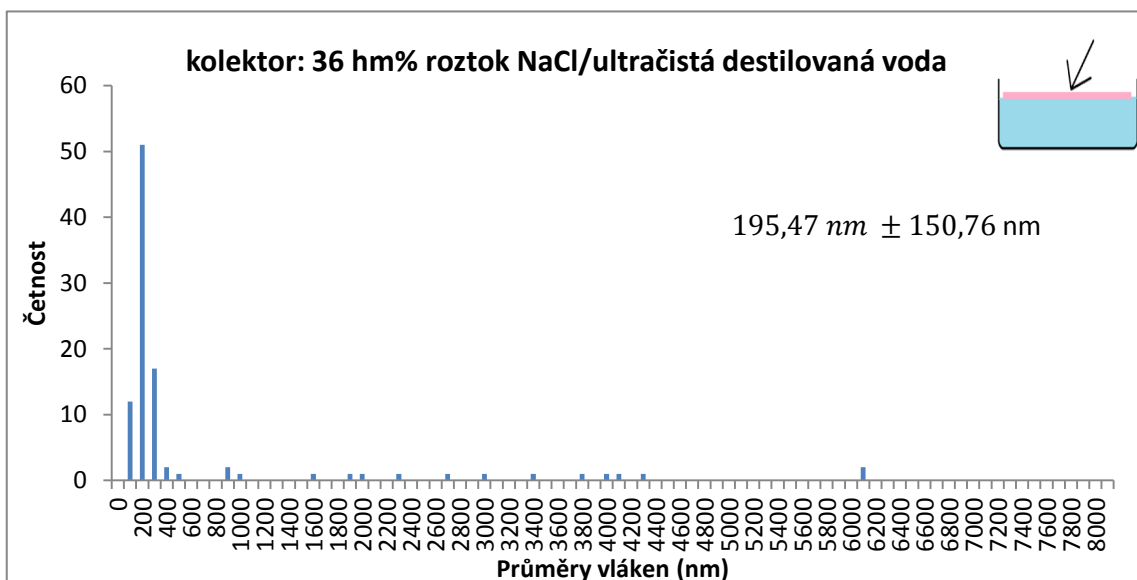


*Obrázek 30: Srovnání nanovláknenných struktur z 16 hm% PCL vyrobených elektrostatickým zvlákňováním do kapaliny s kolektorem tvořeným roztokem 36 hm% směsi (NaCl + ultračistá destilovaná voda), (povrchové napětí 73.6 mN/m, vodivost 259 mS/cm); první řada pohled zespoda; druhá řada pohled ze shora, měřítko 10  $\mu\text{m}$  vlevo a 100  $\mu\text{m}$  vpravo.*

Histogramy obou struktur níže ukazují naměřené defekty, které dosahovaly vysokých hodnot (6  $\mu\text{m}$  až 7  $\mu\text{m}$ ), právě v důsledku jejich různé tvorby. Nejvyšší četnost vláken byla opět naměřena v průměrech 200 nm. Vlákna při prvním kontaktu s kolektorem byla silnější (400 nm) než ta vrchní vlákna, která byla 100 nm ve svých průměrech.



Graf 6: Graf závislosti četnosti vláken na jejich průměru s označením strany měření s nejvyšší četností 200 nm.

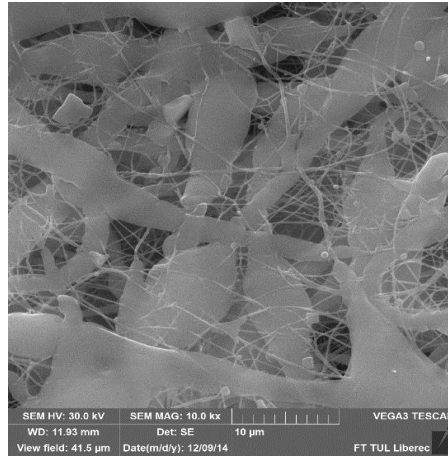


Graf 7: Graf závislosti četnosti vláken na jejich průměru s označením strany měření s nejvyšší četností 200 nm.

Opakované měření probíhalo následující den 26. 11. 2014. Byly použity stejné roztoky kolektoru. Změny povrchového napětí a elektrické vodivosti následující den byly opravdu velice malé až skoro stejné jako v první den měření. Vlhkost i naměřená teplota prostředí nepatrně klesla na ( $33 \pm 1$ ,  $23^\circ\text{C} \pm 1$ ).

Vlákněné průměry při měření následujícího dne vzrostly na 300 nm. Nárůst průměrů vláken mohl být způsoben například těmito podmínkami: rozdíl teplot přes den a přes noc, rozdíl vlhkosti atd., hraje roli v procesu elektrostatického

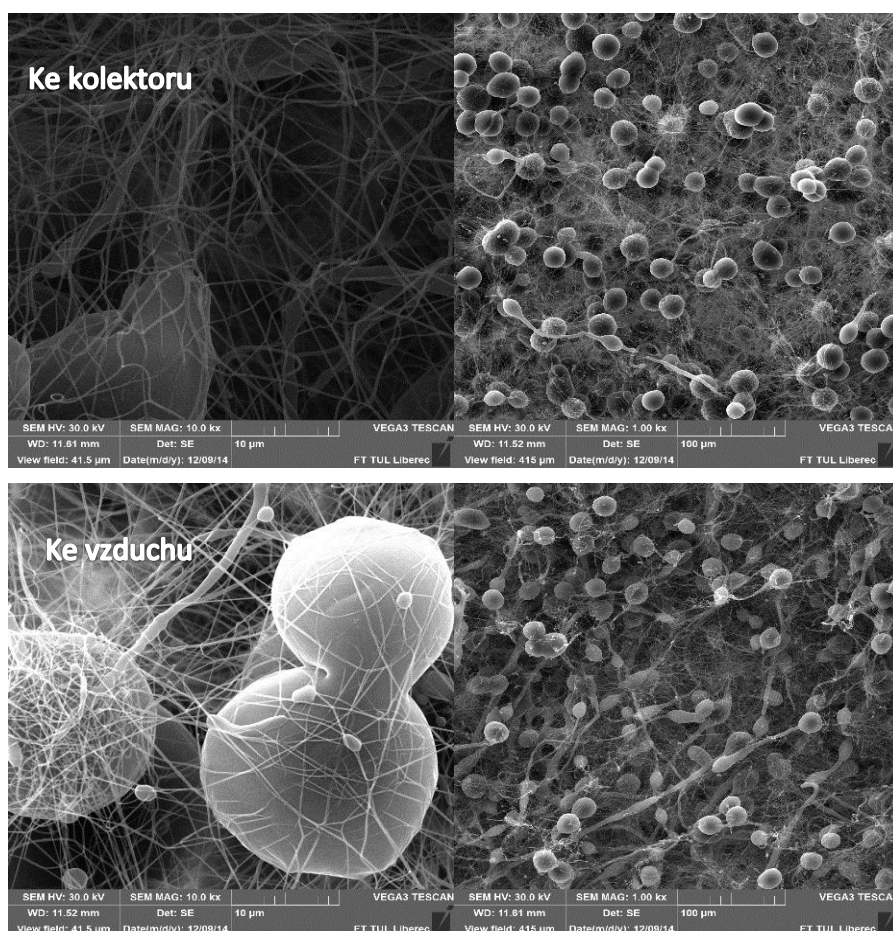
zvlákňování. Na obrázku 31 je pořízen SEM snímek z druhého dne měření kapalinového kolektoru 36% NaCl, kde se na povrchu kolektoru vytvořila vrstva silných rozlehlých nevysušených vláken, což poskytuje pevný podklad pro další zvlákňovaná vlákna.



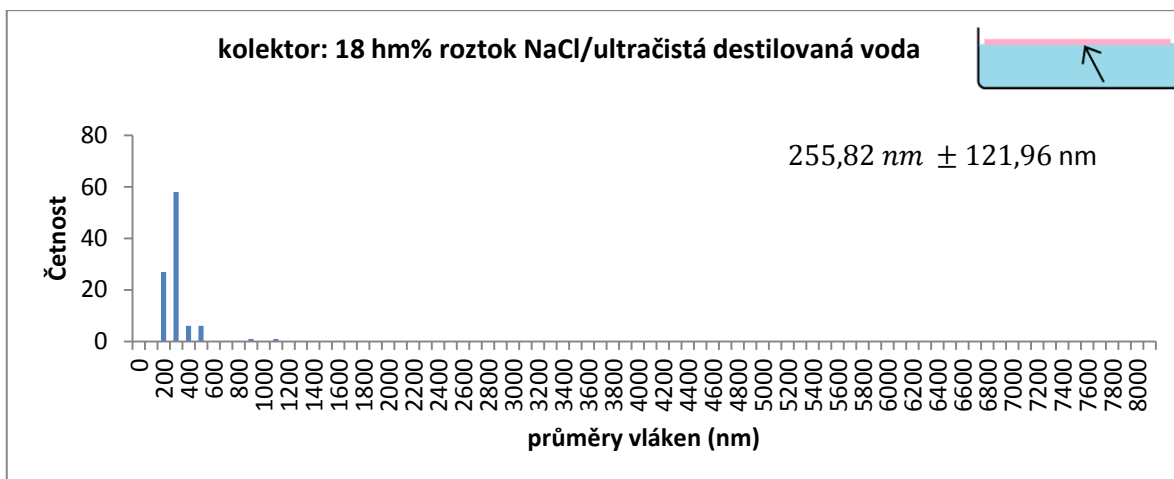
*Obrázek 31: SEM snímek (10μm) zvlákněného 16 hm% PCL do kapalinového kolektoru 36 hm% roztoku (NaCl/ultračistá destilovaná voda). SEM snímek byl pořízen ze strany kontaktu ke kolektoru. Silná rozlehlá vlákna tvoří pevný podklad.*

#### 2.2.1.4 Vzorek D: Kapalinový kolektor 18 hm% roztoku směsi (NaCl + ultračistá destilovaná voda)

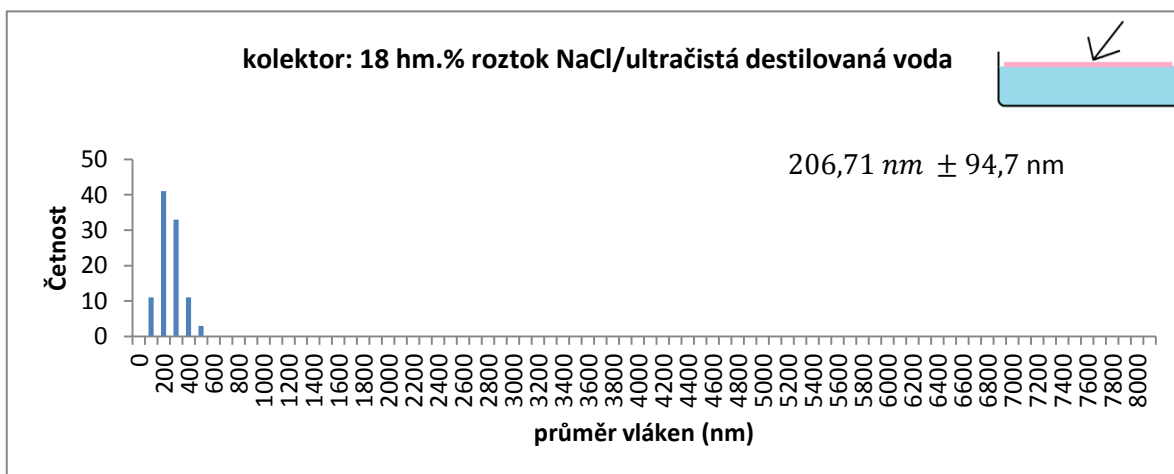
Na strukturách s menším zvětšením (měřítko 100  $\mu\text{m}$ ) jsou opět jasně vidět kapky, kterých se tvořilo stále poměrně dost, ale v porovnání s roztokem 36 hm% naopak méně. Zde se vlákna už stačila rozbít do jednotlivých kapiček sférického tvaru. Mezi jednotlivými shluky kapek je velké množství jemných vláken. Větší četnost vláken oproti např. 36 % roztokem, má tato vlákenná struktura pouze v případě, kdy vlákna dopadají na kolektor jako první. Vlákna měřená ze svrchní části, směrem ke vzduchu jsou opět velikosti 200 nm ve svých průměrech. Mezi vzdáleností jehly ke kolektoru byly zaznamenány 1 až 2 viditelné polymerní proudy.



Obrázek 32: Srovnání nanovláknenných struktur z 16 hm% PCL vyrobených elektrostatickým zvlákňováním do kapaliny s kolektorem tvořeným roztokem 18 hm% směsi (NaCl + ultračistá destilovaná voda), (povrchové napětí 70.1 mN/m, vodivost 217 mS/cm); první řada pohled zespol; druhá řada pohled ze shora, měřítko 10  $\mu\text{m}$  vlevo a 100  $\mu\text{m}$  vpravo.



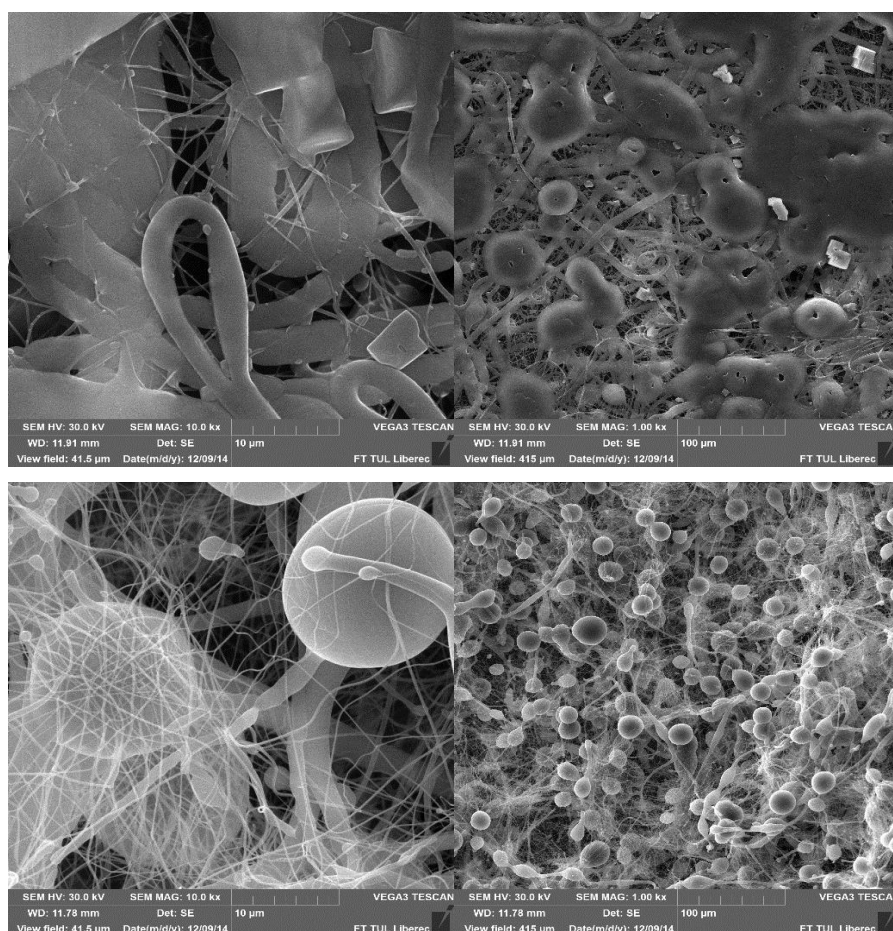
Graf 8: Graf závislosti četnosti vláken na jejich průměru s označením strany měření s nejvyšší četností 200 nm.



Graf 9: Graf závislosti četnosti vláken na jejich průměru s označením strany měření s největší četností 300 nm.

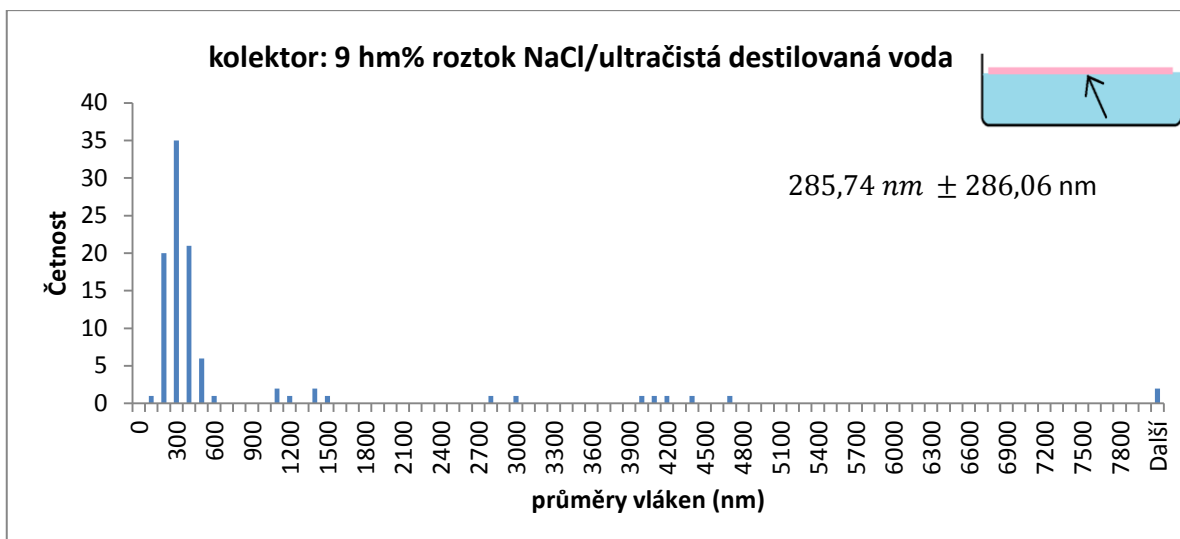
### 2.2.1.5 Vzorek E: Kapalinový kolektor 9 hm% roztoku směsi (NaCl + ultračistá destilovaná voda)

Při prvním kontaktu s plochou kolektoru jsou jasně vidět zploštělá oválná vlákna se zbytky soli na jejich povrchu. Stejně tomu tak je i při menším zvětšení, kde jsou znatelné zploštělé kapky, které mají na svém povrchu a objemu póry. To může být uzpůsobeno v momentě, kdy polymerní proud zasáhne povrch kapaliny, kolem kterého se rychle utvoří kapka a mezitím se kapka zevnitř vysuší a zanechá otvor. Elektrostatické zvlákňování vykazovalo opět 1-2 viditelné polymerní proudy přímo do kolektoru a k jeho okrajům.

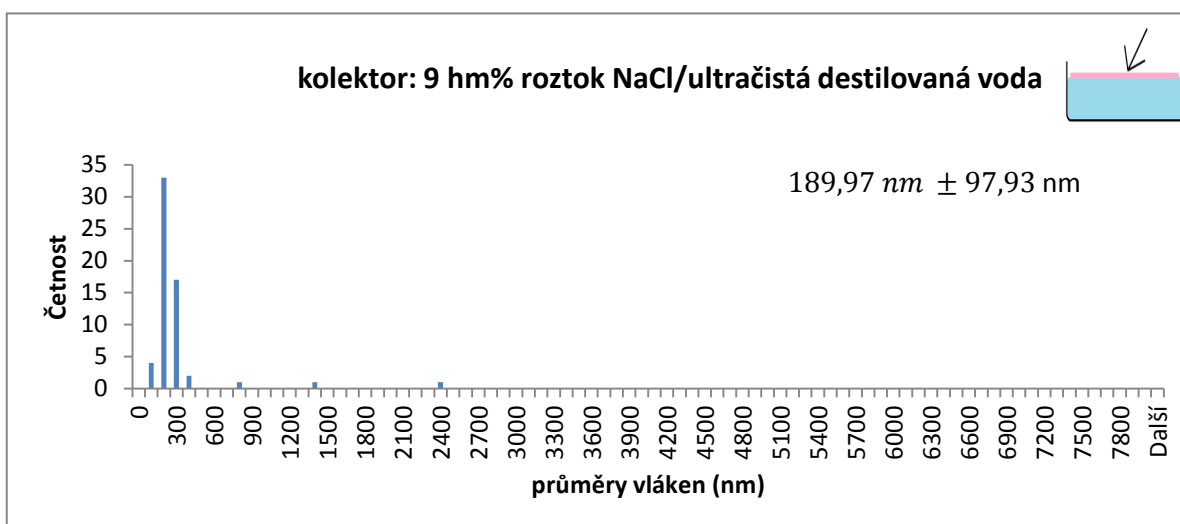


*Obrázek 33: Srovnání nanovlákněných struktur z 16 hm% PCL vyrobených elektrostatickým zvlákňováním do kapaliny s kolektorem tvořeným roztokem 9 hm% směsi (NaCl + ultračistá destilovaná voda), (povrchové napětí 66.5 mN/m, vodivost 131 mS/cm); první řada pohled zespoda; druhá řada pohled ze shora, měřítko 10 µm vlevo a 100 µm vpravo.*



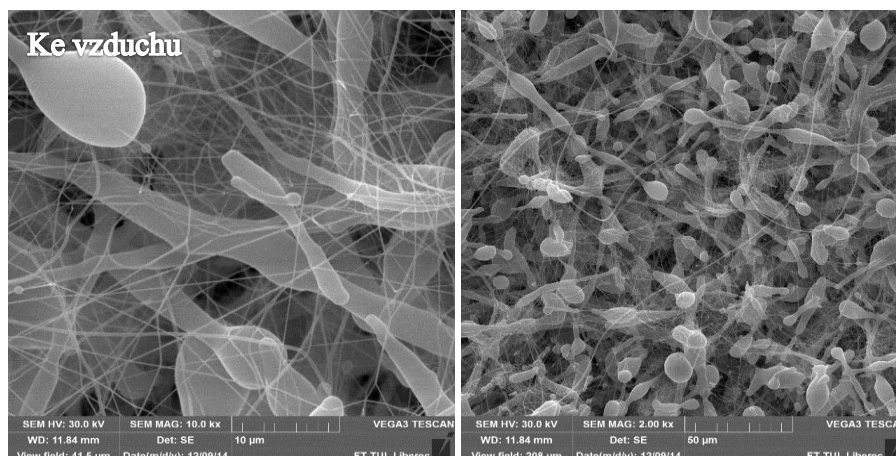


*Graf 10: Graf závislosti četnosti vláken na jejich průměru vláken s označením strany měření a s nejvyšší četností graf 300 nm.*

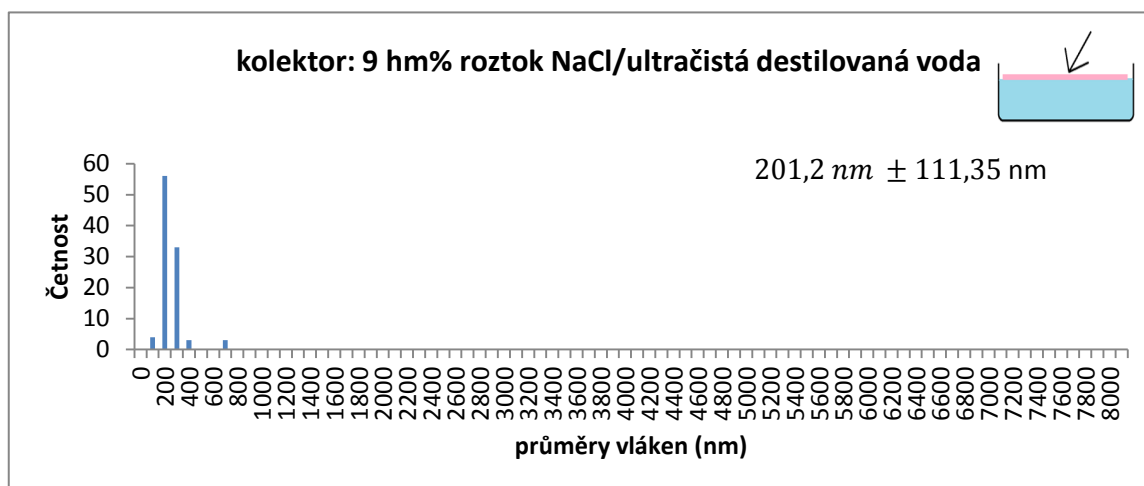


*Graf 11: Graf závislosti četnosti vláken na jejich průměru vláken s označením strany měření a s nejvyšší četností graf 200 nm.*

Dne 26. 11. 2014 proběhlo opakované měření pro stejný kolektor (9 hm% NaCl a ultračisté vody). Na obrázku 34 je ukázána vlákenná struktura materiálu, kde na SEM snímcích s měřítky 10  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  je zachycena hustá síť vláken. Potvrzuje to i graf v závislosti četnosti na průměru vláken, který ukazuje dvojnásobnou četnost jemných vláken (200 nm) naměřených na vrchní části materiálu zvlákňovaný směrem ke vzduchu.



Obrázek 34: Srovnání nanovlákných struktur z 16 hm% PCL vyrobených elektrostatickým zvlákňováním do kapaliny s kolektorem tvořeným roztokem 9 hm% směsi (NaCl + ultračistá destilovaná voda) ze dne 26. 11. 2014, (povrchové napětí 66.8 mN/m, vodivost 129,5 mS/cm); první SEM snímek měřítko 10 μm, druhý SEM snímek měřítko 50 μm, měřeno ze strany ke vzduchu.

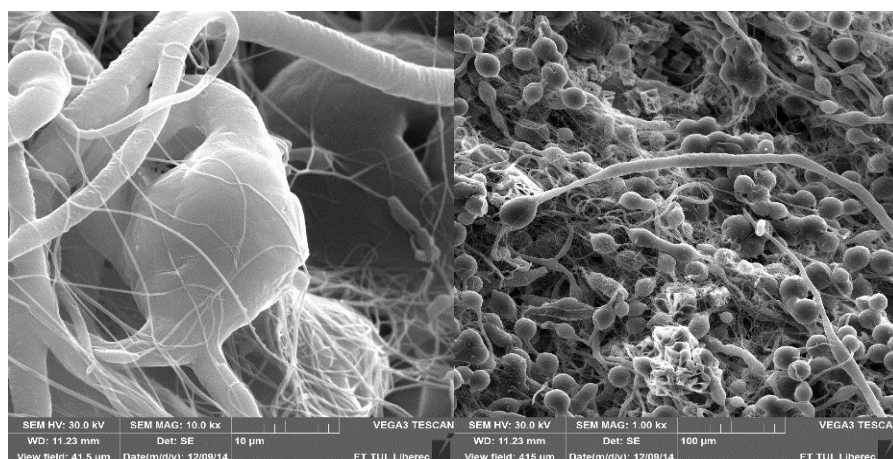


Graf 12: Četnost vláken v závislosti na jejich průměru s označením strany měření a s nejvyšší četností jsou vlákna o velikosti 200 nm.

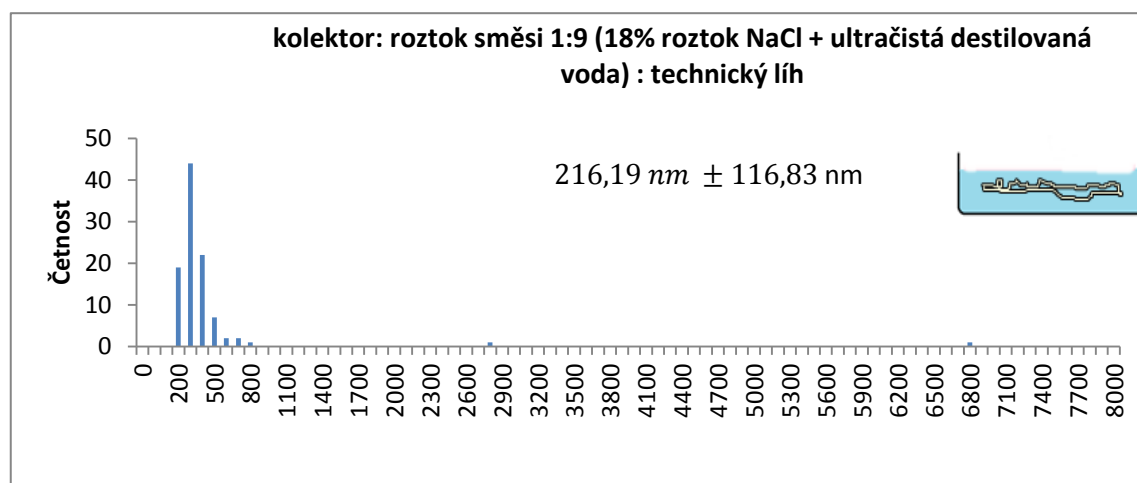
### 3.2.1.6 Vzorek F: Kapalinový kolektor roztoku směsi 1:9 (18 hm% roztok NaCl + ultračistá destilovaná voda) : technický líh

Materiál vlákně struktury vzorku F se stejně jako materiál vzorku B v kapitole 3.2.1.2 s kolektorem z technického lihu zcela ponořil do kolektoru. Kapky se opět nestačily přetvořit do kulovitého tvaru, v důsledku nízkého povrchového napětí směsi roztoku koagulační lázně, kam se vlákna ukládala

a formovala do 3D vlákněné struktury. Jemná vlákna se usazovala na vzniklé defekty, právě v důsledku vzniklé vrstvy na vláknech, která nedovolí vpijení se vláken do sebe. Ta nejjemnější vlákna se stačila za dobu svého letu vysušit a tak nepodléhala deformaci.



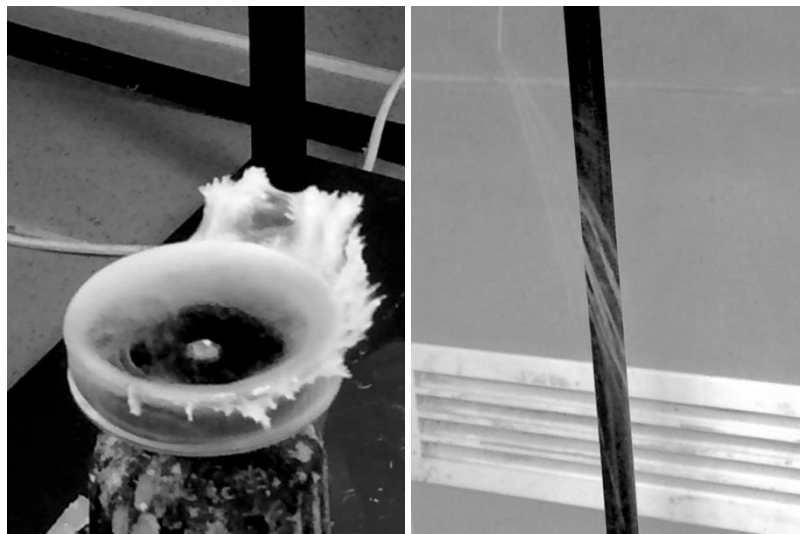
Obrázek 35: Srovnání nanovlákněných struktur z 16 hm% PCL vyrobených elektrostatickým zvlákňováním do kapaliny s kolektorem tvořeným směsí roztoku 1:9 (18 hm% roztok NaCl + ultračistá destilovaná voda) : technický líh, (povrchové napětí 19.3 mN/m, vodivost 2200 µS/cm); pohled ponořené struktury, měřítko 10 µm vlevo a 100 µm vpravo.



Graf 13. Graf závislosti četnosti vláken na jejich průměru s označením měření celé struktury s největší četností 300 nm, naměřené hodnoty (100 nm až 3,5 µm).

Vlákna se ukládala do kolagulační lázně, ovšem po velmi krátké době si polymerní proudy obsadily prostor podél okrajů kolektoru. Nastal vlastně stejný

proces jako tomu bylo u zvláknění do technického lihu na obrázku 29 (kapitola 3.2.1.2.). Efekt zde byl, ale daleko silnější. Vlákenné proudy velice dravě tvořily „krápníky“ okolo hran kolektoru viz obrázek 36 (a). Pomocí mobilního fotoaparátu se podařilo na černém pozadí konstrukce zachytit obrys polymerních proudů. Pouhým okem se jevílo 5-6 polymerních proudů, které přeskakovaly mezi sebou viz obrázek 36 (b).



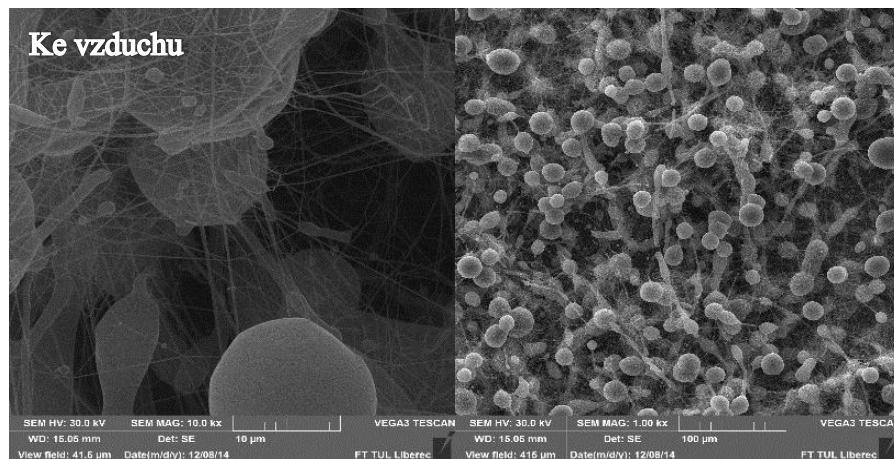
*Obrázek 36: (a): Zvlákněná polymerní vlákna na okrajích hran kolektoru. (b): Trasa polymerních proudů jdoucích od konce jehly ke kolektoru.*

Vytvořená vlákenná struktura, obsahovala velké množství defektů ve formě kapek, kapek na vláknech, stopi soli, kapek na sobě a silných oválných vláken

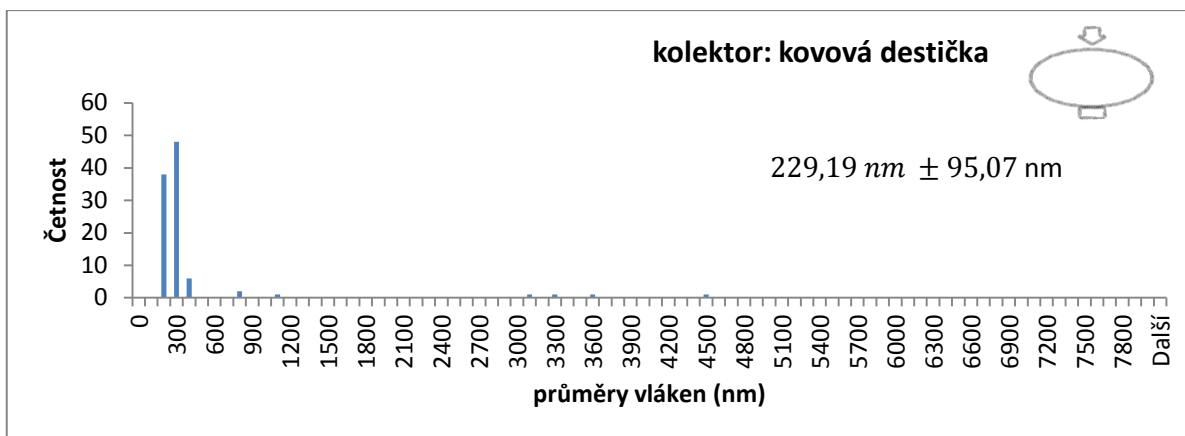
## 2.2.2 Elektrostatické zvlákňování do daných kolektorů za odlišných (materiálových / procesních) podmínek

### Vzorek G: Kolektorem je kovová destička pokrytá alobalem

Elektrostatické zvlákňování v tomto případě probíhalo na kovovou destičku o stejném průměru jako kolektor s kapalinou použitý u předchozích experimentů. Tento kolektor byl použit, aby bylo možné porovnat získané výsledky, obzvláště se zvlákňováním na hladinu vody, kde se vlákna usadí na povrchu kapalinových kolektorů. Podmínky materiálové a procesní zde tedy zůstaly stejné, jako jsou uvedené v kapitole 3.2.1.



Obrázek 37: Snímky SEM představují vlákennou strukturu měřenou z vrchu, použit 16 hm% roztok (PCL/chloroform/ethanol) na kovový kolektor, SEM snímek zleva v rozlišení 10 µm, SEM snímek zprava v rozlišení 100 µm.



*Graf 14: Graf závislosti četnosti vláknenných průměrů měřených u materiálu zvlákněného na kovový kolektor s největší četností 300 nm.*

Takto vytvořená vláknenná struktura se velice podobá všem zvlákněným strukturám, které byly odejmuty z povrchů kapalinových kolektorů. Nejbližše se takto vytvořená vláknenná struktura podobá materiálu vytvořeného na kapalinovém kolektoru s ultračistou destilovanou vodou. Ovšem v tomto případě se již netvořila rozlehlá vlákna na povrchu kolektoru a kapky zaujímaly kulovitější tvary.

Nejvyšší četnost mají vláknenné průměry o velikosti 300 nm, stejně jako tomu je u kolektoru s ultračistou vodou v kontaktu s povrchem kolektoru. Naměřila se vlákna i v rozmezí 700 nm až  $1.1 \mu\text{m}$ . Vyšší rozměry ukazují naměřené defekty ve formě kapek, kapek na vláknech, tlustá oválná vlákna.

Zvláknění na kovovou destičku probíhalo velice dobře. Z Taylorova kuželu bylo možné vidět 4-6 vláknenných proudů.

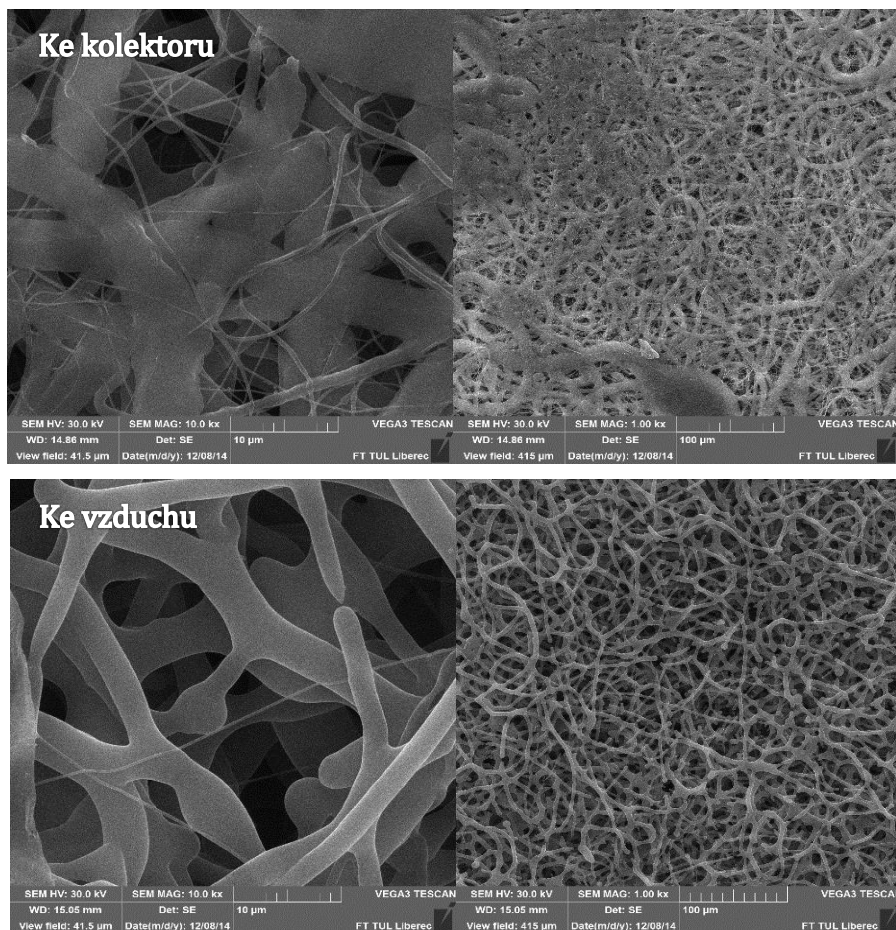
Na obrázku 38 je ukázán již povlákněný kovový kolektor ve formě kruhové destičky, který ukazuje, kam až sahala intenzita nábojů. Destička byla drátkem připevněna na nástavec a tak mohla vznikat velká intenzita nábojů právě v těchto místech.



*Obrázek 38: Kovový kolektor, potažený alobalem, na kterém jsou již zvlákněná vlákna. Na obrázku je vidět jak vlákna putují okolo okrajů směrem ke spodu destičky, v přítomnosti vyšší intenzity nábojů, které se hromadily ve spodu kolektoru.*

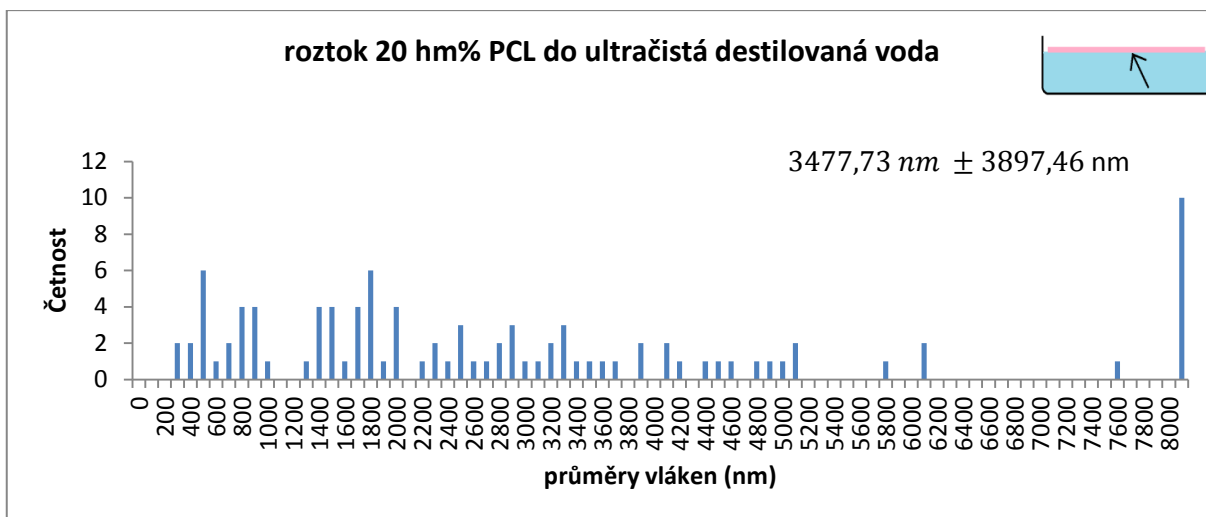
## Vzorek H: 20 hm% roztok (PCL/chloroform/ethanol) do ultračisté destilované vody

Tento materiál byl zvlákněn za stejných procesních podmínek, viz kapitola 3.2.1, ale byla navýšena koncentrace polymerního roztoku z 16 hm% PCL na 20 hm% PCL.

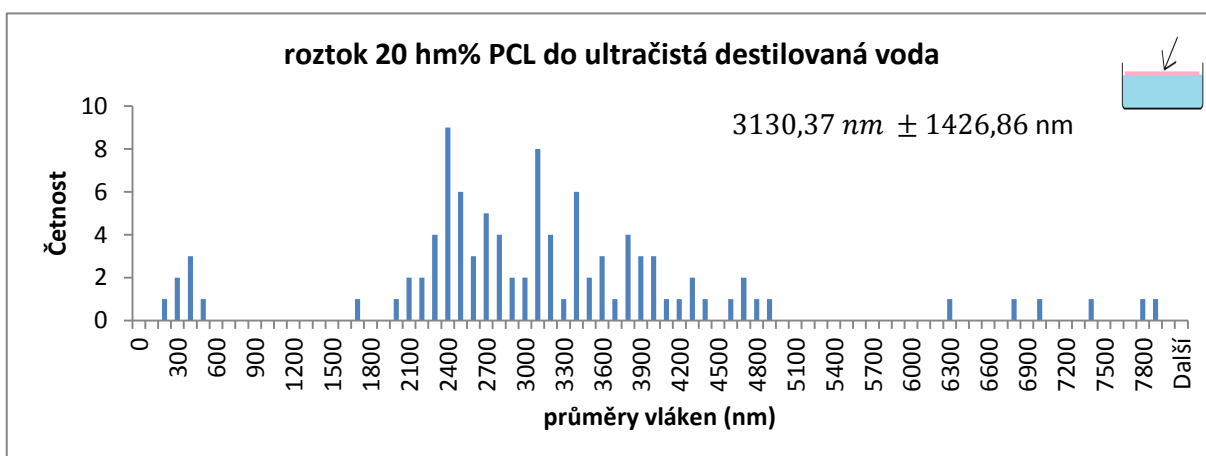


*Obrázek 39: Srovnání vlákněné struktury 20 hm% roztoku (PCL/chloroform/ethanol) do kolektoru s ultračistou destilovanou vodou, povrchové napětí kapaliny je 64,5 mN/m, její elektrická vodivost 9,7 μS/cm, SEM snímky zleva v měřítku 10 μm, SEM snímky zleva v měřítku 100 μm, vždy s označením strany měření.*





*Graf 15: Histogram četnosti vlákných průměrů roztoku PCL, strana ke kolektoru má jemná vlákna od 300 nm po 1 μm, naměřené defekty až do 9 μm.*



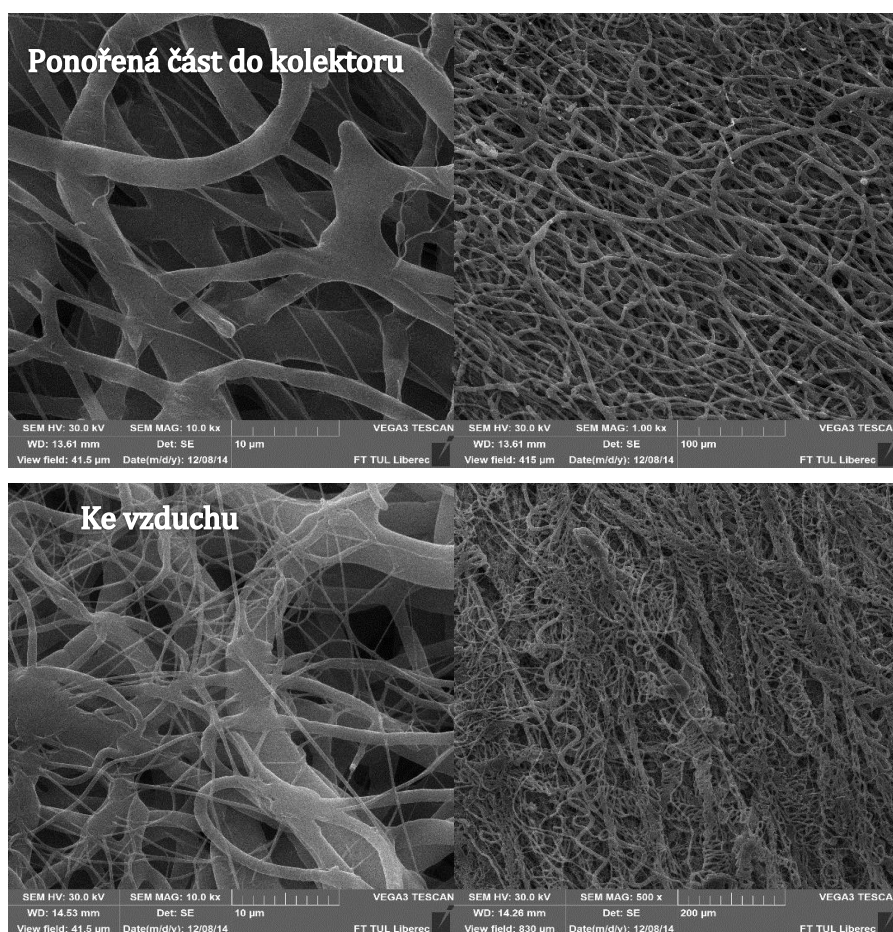
*Graf 16: Histogram četnosti vlákných průměrů roztoku PCL, strana ke vzduchu má největší četnost vláken 2,4 μm, vlákna jemnější od 200 do 500 nm, mikrovlákna 1,7 μm až 8 μm.*

Vlákná struktura je na první pohled velice odlišná oproti všem výše uvedených materiálů. Vlákna při kontaktu s kolektorem opět zřejmě padala ještě ne zcela vysušená, a tak se „rozlila“ po povrchu a vytvořila tak opět prostředí pro dále zvlákněná vlákna. Ovšem už zcela vymizely defekty a hlavně tvorba kapek a kapek na vláknech. Stejně tomu tak je u materiálu z druhé strany, tedy u materiálu pozorovaného směrem ke vzduchu. Zde vidíme bimodální vláknou strukturu (nanovlákna/mikrovlákna). Mikrovlákna tvoří „kostru“ různě položených vláken na sebe a mezi nimi se vždy vytvořilo jemné vlákno, ovšem s velmi malou četností v porovnání s mikrovláknem. Grafy 15. a 16. ukazují opravdu velkou rozmanitost

velikostí vláknenných průměrů. Avšak byla zaznamenána vlákna i velikostí 200 nm – 300 nm v průměru.

### **Vzorek I: 20 hm% roztok (PCL / chloroform / ethanol) do technického lihu**

I zde byl materiál zvlákněn za stejných procesních podmínek, viz kapitola 3.2.1, se zvýšenou koncentrací polymerního roztoku z 16 hm% PCL na 20 hm% PCL do kolektoru s technickým lihem. V důsledku, že se vlákna zachytávala i na okrajích kolektoru, tak vytvořila dostatečně silný materiál a vláknenná struktura se mohla odebrat tak, že bylo zřejmé, která vlákna se nořila do ethanolu, a která se začala tvořit na nově vzniklém povrchu kolektoru.

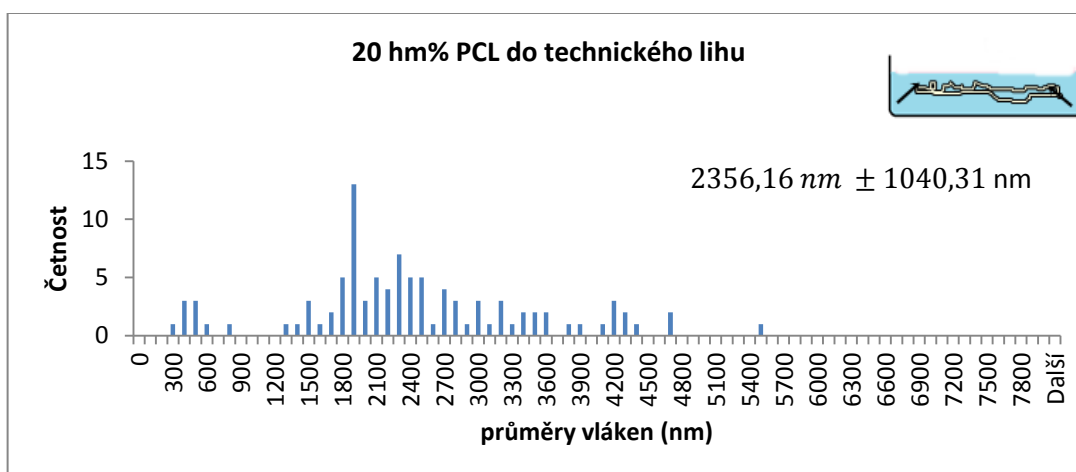


*Obrázek 40: Srovnání vláknenné struktury 20 hm% roztoku (PCL/chloroform/ethanol) do kolektoru s technickým lihem, povrchové napětí kapaliny 18,8 mN/m, elektrická vodivost kapaliny 3,8 μS/cm, SEM snímky zleva v rozlišení 10 μm, SEM snímky zleva v měřítku 100 μm nahoře a 200 μm dole, vždy s označením strany měření.*

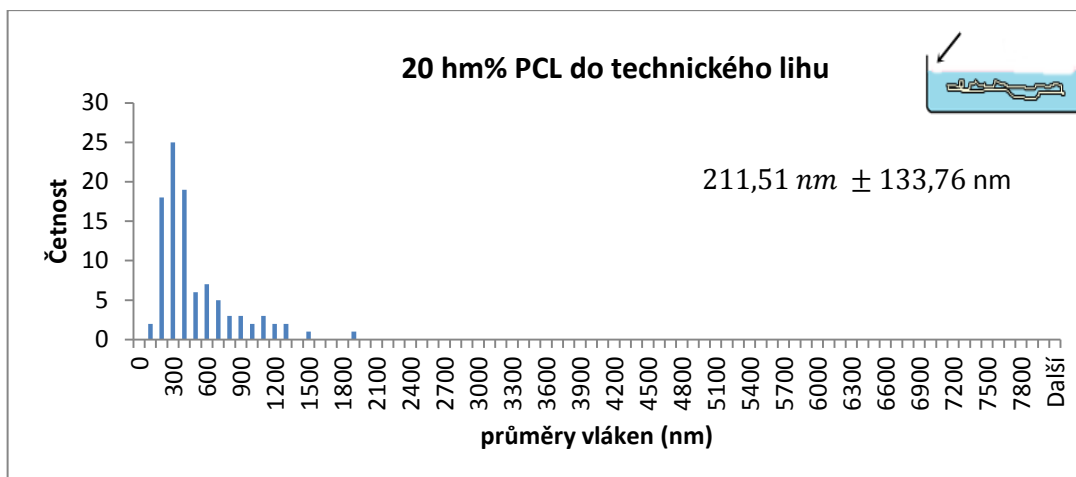
Na SEM snímcích u materiálu nořícího se do kapaliny (měřítko 10 μm a 100 μm) se vláknenná struktura také lišila od vláknenné struktury vzorku G

20 hm% PCL do kolektoru ultračisté destilované vody. Silná vlákna, která u vzorku G vypadala, jako kdyby se jednotlivé vrstvy silných vláken poskládaly na sebe jako „kosti“, tak zde je vidět odlišná struktura. Polymerní trysky se točily jako šroubovice, respektive se stáčely do kolektoru. Vlákna se nořila tak dlouho, dokud si „neosadila“ kolektor zevnitř a poté začaly polymerní trysky „zasahovat“ okraje kolektoru, kde se stále tvořila vlákenná vrstva, která se již pomalu přestala smáčet v technickém lihu.

Na SEM snímku s měřítkem na 200  $\mu\text{m}$  na obrázku 40 vpravo dole, jsou zaznamenány „řetízkově/vřetenovitě“ uložená vlákna jdoucí stejným směrem. Polymerní proudy jakoby obíhaly stejnou dráhu. Podle grafů v závislosti četnosti na průměru vláken je zřejmé, že vlákna měřená ze strany na vzduch se tím pádem přestávala smáčet v ethanolu a tvořila průměry daleko menší.



*Graf 17: Histogram četnosti vlákněných průměrů roztoku PCL, strana ponořená ke kapalině má nejjemnější vlákna od 300 nm do 800 nm, mikrovlákná v rozmezí 1,3 až 5,5  $\mu\text{m}$  s největší četností 1,9  $\mu\text{m}$ .*

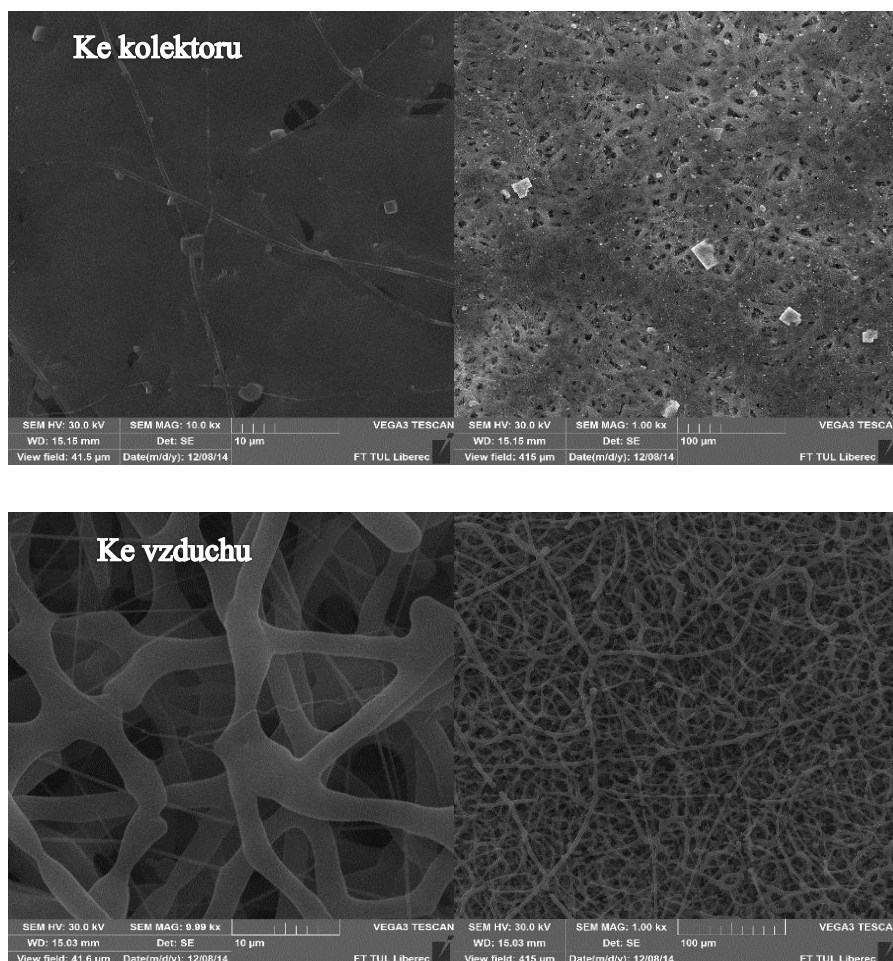


*Graf 18: Histogram četnosti vláknenných průměrů roztoku PCL, strana smáčená v kapalině má největší četnost vláken 300 nm, vlákna nejjemnější od 200 do 900 nm, mikrovlákná 1,2  $\mu\text{m}$  až 1,9  $\mu\text{m}$ .*

Během procesu elektrostatického zvlákňování do kapaliny byly zpozorovány 2-3 viditelné polymerní proudy, které po velmi krátkém časovém úseku, začaly tvořit po okrajích kolektoru vláknennou vrstvu až do vzniku „krápníků“ jako tomu bylo u vzorku F viz kapitola 3.2.1.

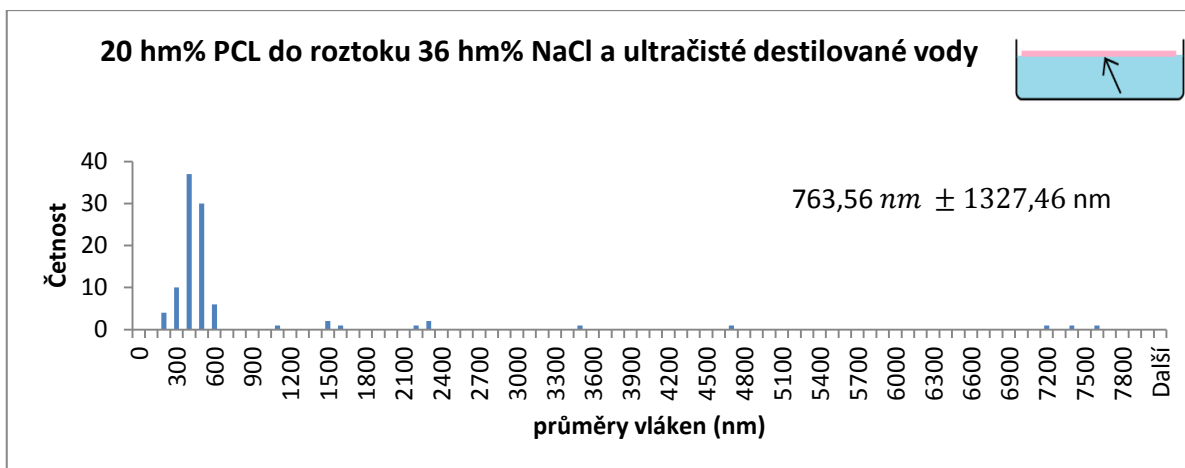
### 2.2.2.1 Vzorek J: 20 hm% roztok (PCL / chloroform / ethanol) do roztoku 36 hm% NaCl + ultračistá destilovaná voda

Elektrostatické zvlákňování probíhalo za procesních podmínek, viz kapitola 3.2.1. s koncentrací polymerního roztoku 20 hm% PCL.

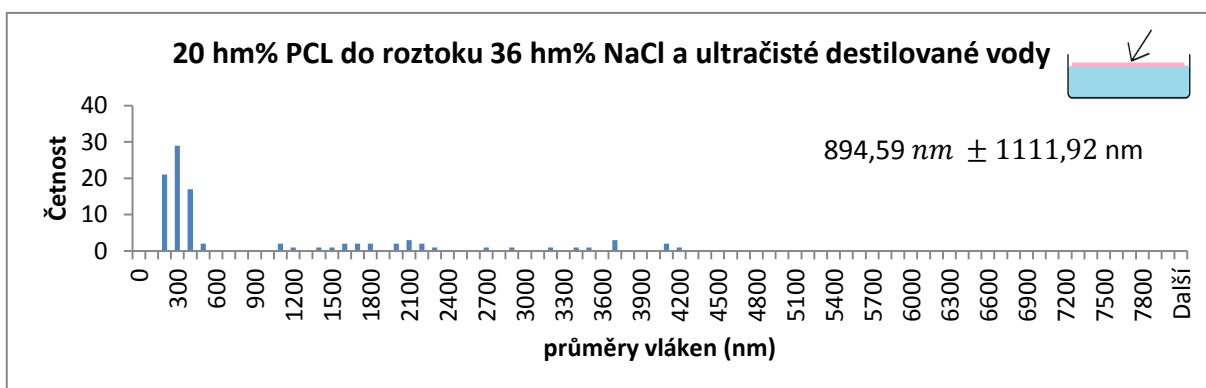


*Obrázek 41: Srovnání vlákenné struktury 20 hm% roztoku (PCL/chloroform/ethanol) do kolektoru s roztokem 36 hm% NaCl a ultračisté destilované vody, povrchové napětí roztoku 18,8 mN/m, elektrická vodivost kapaliny 252 mS/cm, SEM snímky zleva v rozlišení 10 μm, SEM snímky zleva v rozlišení 100 μm, vždy s označením strany měření.*

Vlákenná struktura zde vypadá podobně jako při zvlákňování 20 hm% PCL do ultračisté destilované vody. Ovšem v tomto případě se při kontaktu s povrchem kolektoru tvořila silná fólie z nevysušených vláken, které narážely na povrch kolektoru. Na vlákenné struktuře byly zachyceny i krystalky soli. Podle SEM snímku vlevo dole je pozorováno více jemných vláken než například u vlákenné struktury 20 hm% PCL do kolektoru s ultračistou destilovanou vodou.



*Graf 19: Histogramy četnosti vláknenných průměrů polymerního roztoku 20 hm% PCL do kolektoru s roztokem 36 hm% NaCl a ultračisté destilované vody, strana ke kolektoru má největší četnost vláken 400 nm.*



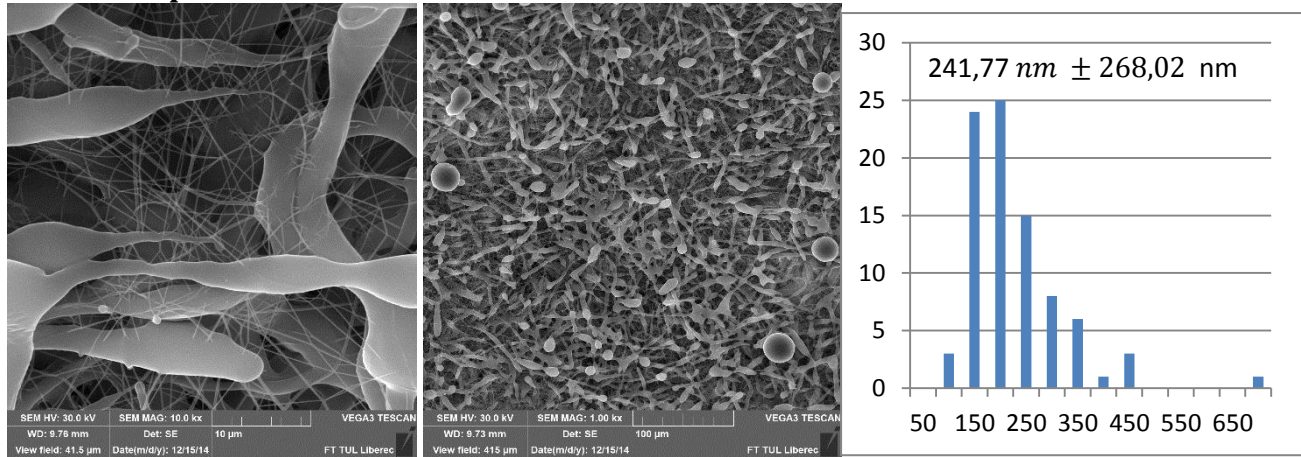
*Graf 20: Histogramy četnosti vláknenných průměrů polymerního roztoku 20 hm% PCL do kolektoru s roztokem 36 hm% NaCl a ultračisté destilované vody, strana ke vzduchu má největší četnost vláken 300 nm. Malá četnost mikrovláken značí, že se proměřovala více vlákna jemná.*

### 2.2.3 Elektrostatické zvlákňování do kapalinového kolektoru (časový průběh)

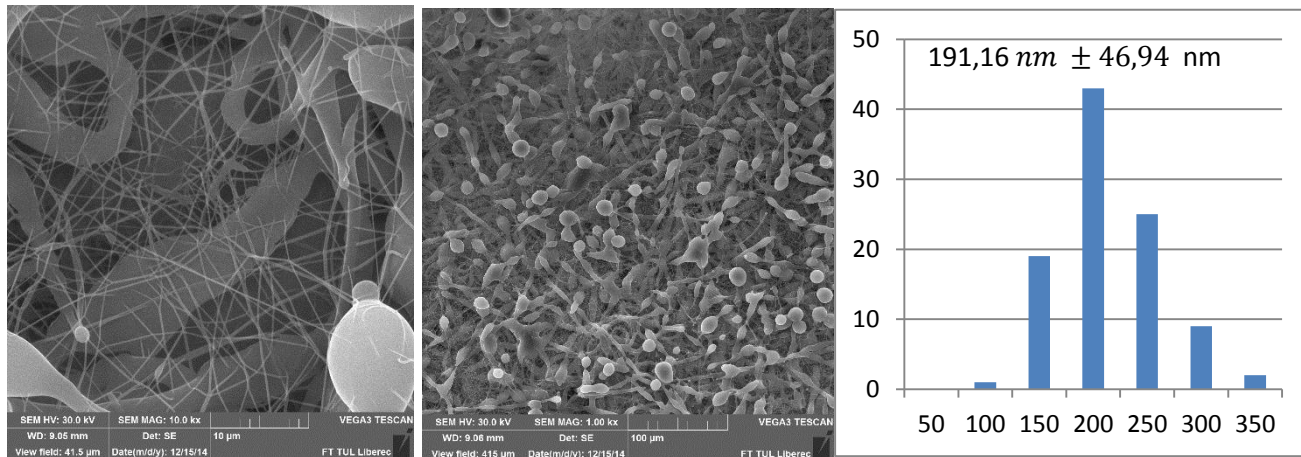
Časový průběh slouží k porovnání jednotlivých vláknenných struktur. Zvolilo se šest času, ve své posloupnosti (20 s, 40 s, 1 min., 1,5 min., 2 min., 5 min.). Zvlákňoval se původní polymerní roztok 16 hm% do ultračisté destilované vody. Za daný časový úsek se vzorek odebral a proces zvlákňování probíhal opět na nově dolytý kolektor té samé ultračisté destilované vody. Tento proces probíhal za stejných procesních podmínek, viz kapitola 3.2.1.

Naměřené povrchové napětí ultračisté destilované vody činilo 64,5 mN/m  
a její vodivost byla 9,7  $\mu\text{m}$ .

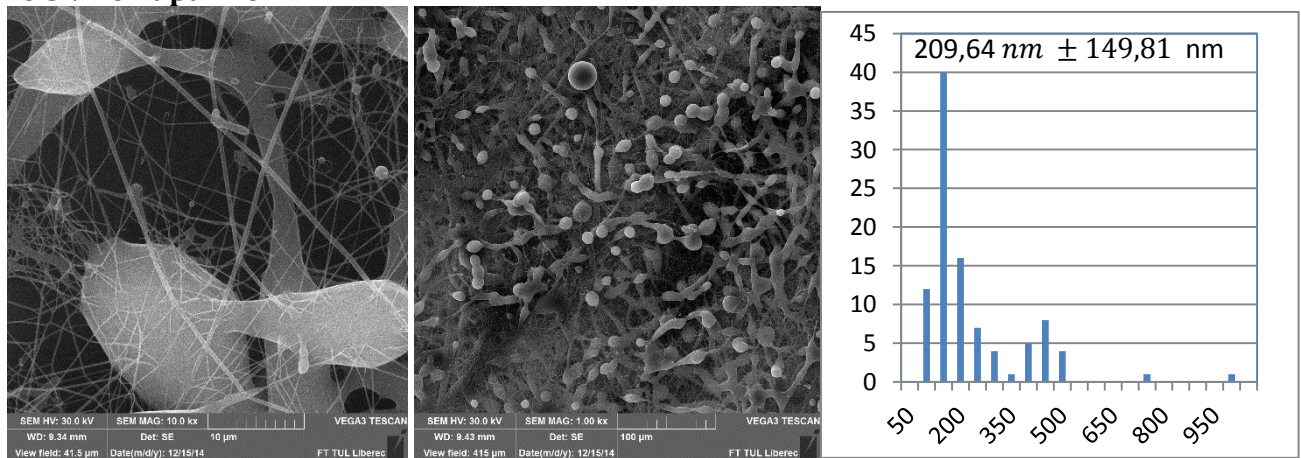
### 20 s ↓ ke kapalině



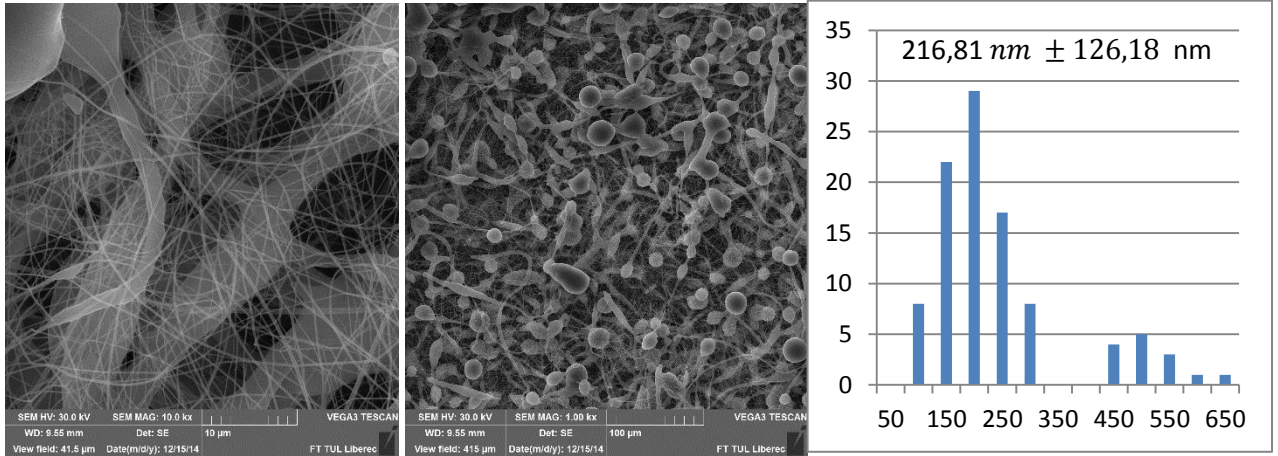
### 20 s ↑



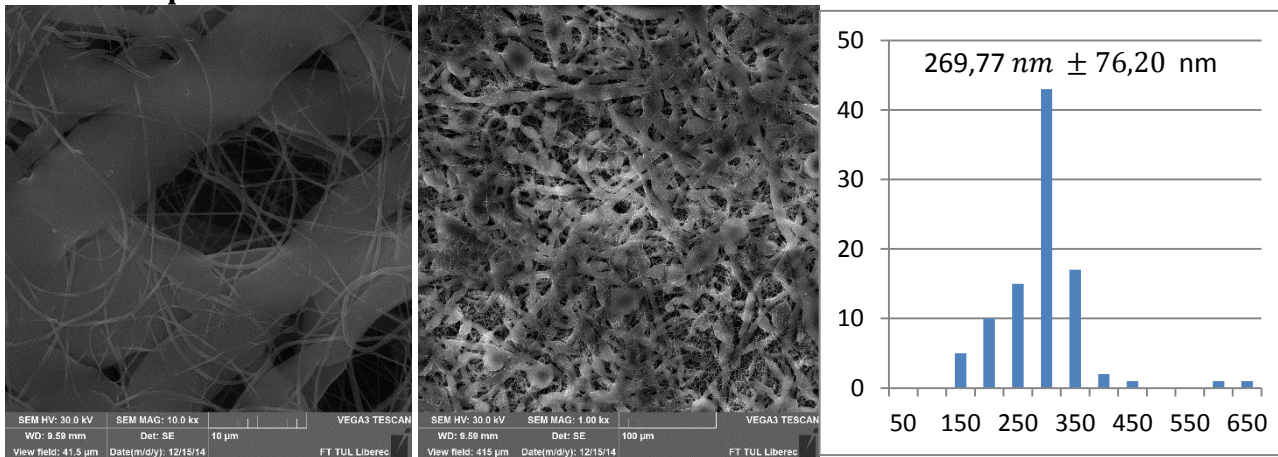
### 40 s ↓ ke kapalině



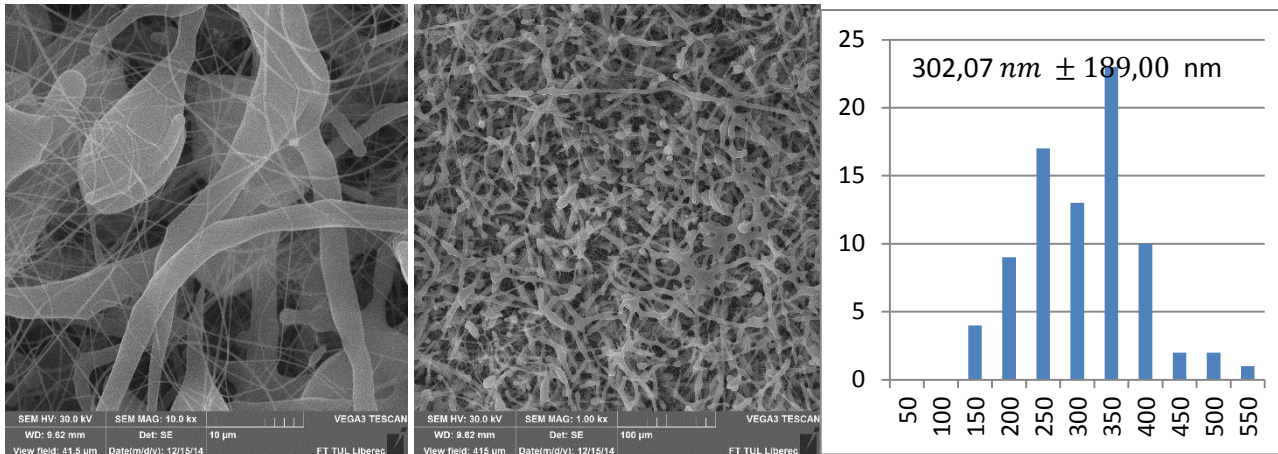
40 s ↑



60 s ↓ ke kapalině



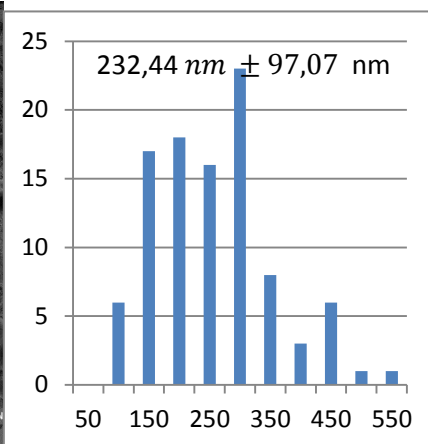
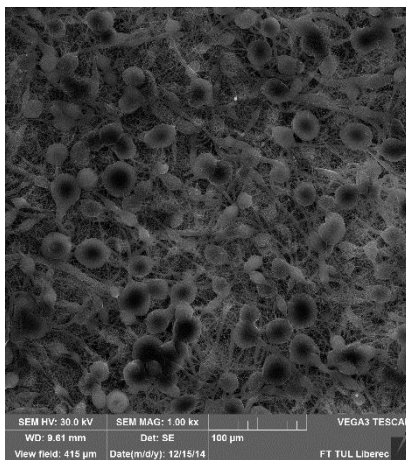
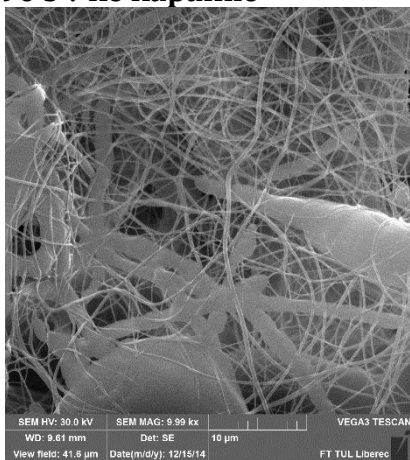
60 s ↑



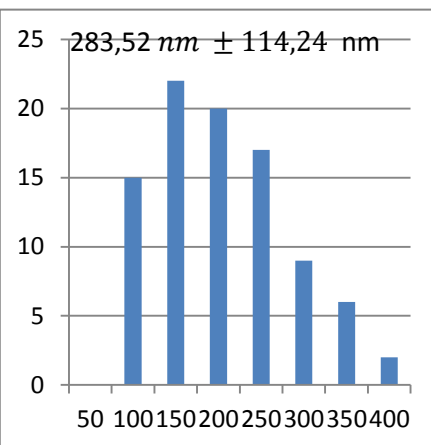
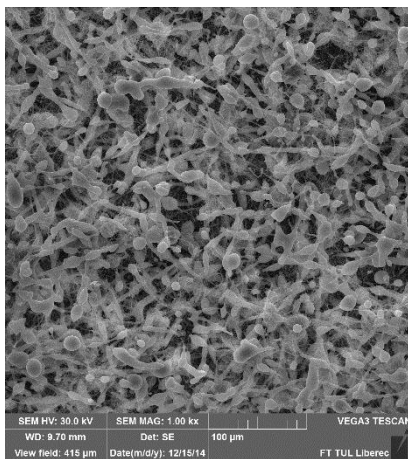
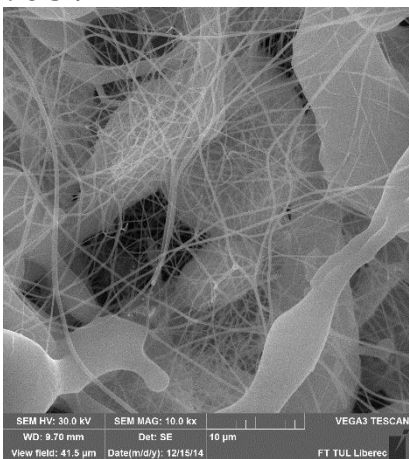
Obázek: 40. Sled vlákných struktur polymerního roztoku 16 hm% PCL/chloroform/ethanol do kolektoru s ultračistou destilovanou vodou. Šipka dolu značí pohled zvlákněného materiálu ke kolektoru, šipka nahoru naopak ukazují náhledy SEM snímků ze strany ke vzduchu. Měřené časy pro jednotlivé struktury (20 s, 40 s, 60 s, 1,5 min., 2 min., 5 min.). Histogramy četností v závislosti na průměru vláken, osa x: třída průměrů vláken, osa y: četnost.



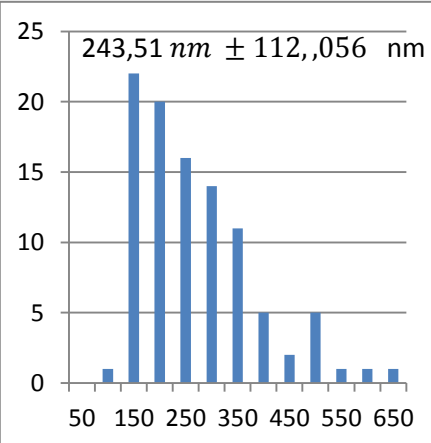
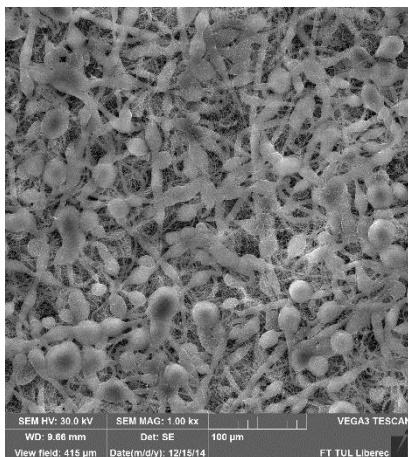
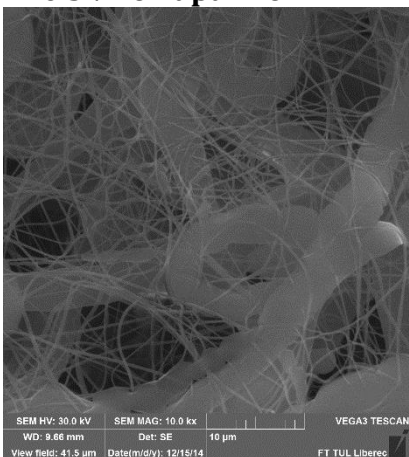
### 90 s ↓ ke kapalině



### 90 s ↑

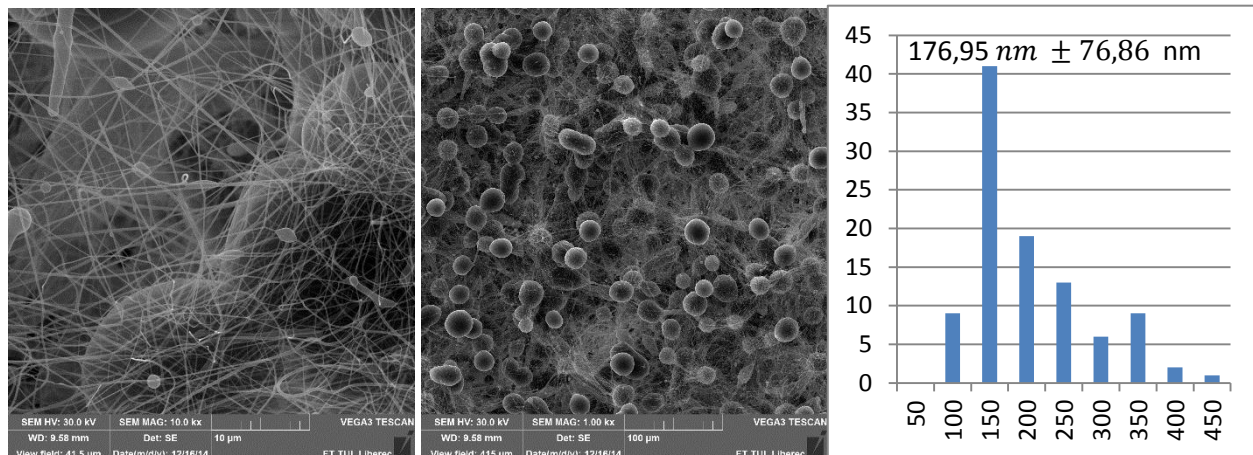


### 120 s ↓ ke kapalině

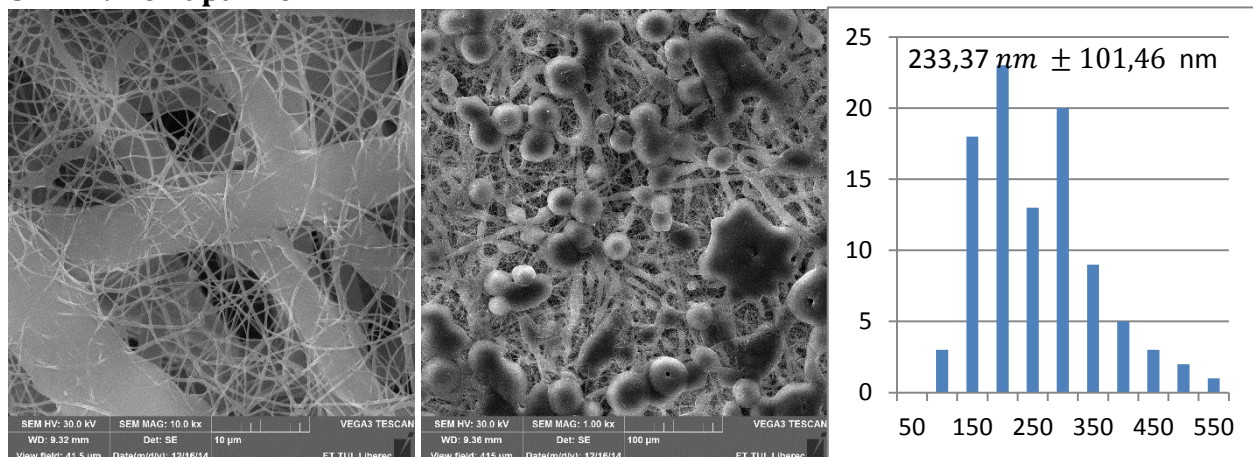


Obrázek: 41. Pokračování.

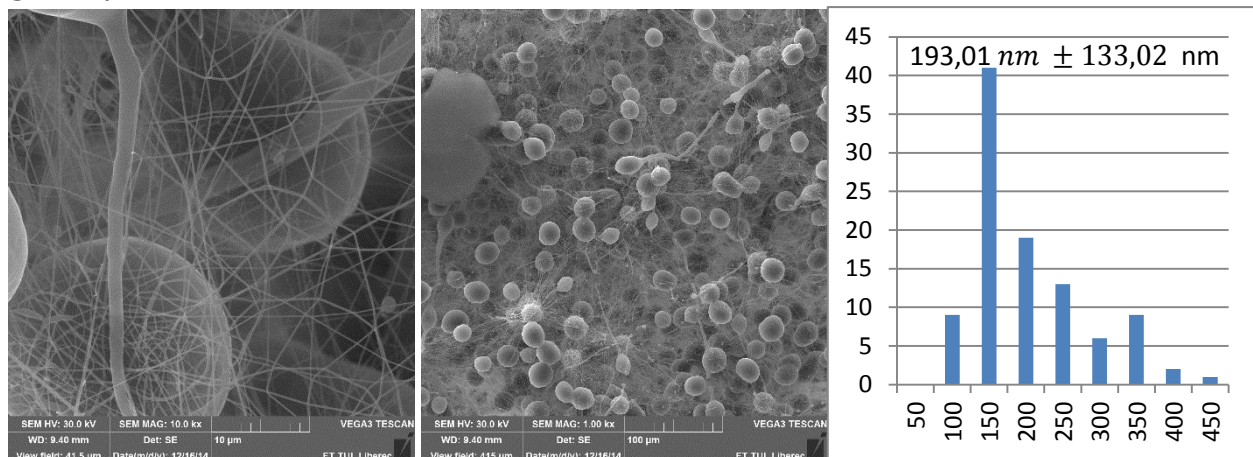
120 s ↑



5 min ↓ ke kapalině



5 min ↑



Obrázek: 41. Pokračování.

Z celkového přehledu vlákněných struktur a grafů v závislosti četnosti průměru vláken je zřejmé, že vlákna nabývala převážně průměrů 200 nm až 300 nm. Ovšem po minutě a půl začala vznikat vlákna jemnější (150 nm), to mohlo nastat v důsledku vzniku absolutně suché vrstvy vláken bez kontaktu s vodou a vzájemně na sobě vytvářela vlákna daleko jemnější.

### 3 Diskuze

Byla provedena celá série experimentů a hodnocení, která poukazuje na řadu velmi zajímavých skutečností a podněcuje k dalšímu detailnímu studiu dané problematiky. Z přehledových a souhrnných obrázků 42 je zřejmé, že se jednotlivé struktury získané z roztoku 16 hm% PCL výrazně liší. Výrazné rozdíly jsou patrné zejména při pozorování stran materiálů, které byly v kontaktu s kapalinovým kolektorem. Po prostudování vzorků ukázaných v kapitole výše je zřejmé, že pro vzorky nenořící se do kapalinového kolektoru si jsou všechny vzorky na rozhraní vzorek-vzduch velmi podobné. Na této straně jsou tyto vzorky vždy velmi podobné vzorku zvlákňovanému na kovovou desku, tedy bez kapalinového kolektoru. Je tedy možné shrnout, že jestliže je vyrobena dostatečná tloušťka materiálu, pak při zvlákňování na kapalinu, která nemá se zvlákňovaným materiálem nulový kontaktní úhel [11] (viz kapitola 3.2) dochází ze strany se vzduchem k tvorbě takové struktury jako na pevný kovový kolektor. Je tudíž možné vyvozovat, že spodní vláknenné vrstvy postupně „odizolují“ vliv kapalinového kolektoru a stanou se kolektorem samy.

V průběhu experimentů bylo prokázáno, že zásadní vliv na noření či ne noření vláken do kapalinového kolektoru v průběhu elektrostatického zvlákňování do kapaliny má povrchové napětí kapaliny kolektoru respektive vztah zvlákňovaného polymeru ke kapalině kolektoru, který je možné hodnotit pomocí kontaktního úhlu, jak bylo ukázáno v [11]. I v této BP bylo zřejmé, že obsahuje-li kolektor pouze technický líh, nebo směs obsahující 90 hm% technického lihu, pak dochází k noření vláken do kapaliny kolektoru. V ostatních případech jsou vlákna zachytávána na hladině kapaliny kolektoru.

V průběhu experimentů bylo při průběhu zvlákňování pozorováno, ale bohužel to kvantitativně nebylo měřeno, že se zvyšující se elektrickou vodivostí kapaliny kolektoru dochází k zintenzivňování zvlákňování. Je tedy možné odhadnout, že výrobnost se zvyšovala. Z pozorování procesu zvlákňování je možné usuzovat, že s vložením kapalinového kolektoru o různé elektrické vodivosti kapaliny je měněno elektrické pole ve zvlákňovacím prostoru.

Pak by bylo možné říci, že změna kapalinového kolektoru povede k podobným změnám, jaké je možné pozorovat při změnách aplikovaného elektrického napětí, jak bylo popsáno v kapitole 1.1.3.2 podle [18]. Tudíž by bylo možné říci, že při použití kapalinového kolektoru o vyšší elektrické vodivosti se proces chová jako při použití vyššího aplikovaného elektrického napětí a tedy je možné v polymerní trysce vyvolat větší množství nábojů, což způsobuje zrychlení trysky a vytahování většího objemu roztoku z trysky.

Dále je možné ze SEM snímků pozorovat, že čím je vyšší elektrická vodivost kapalinového kolektoru, tím je větší tendence k tvorbě defektů ve formě kapek. Toto má zřejmě také souvislost s pozorováními, které byly popsány v [18] a v kapitole 1.1.3.2. Pro kapalinový kolektor (viz obrázek 42f) obsahující destilovanou vodu a největší množství soli je patrné i ze strany ke kapalině, že vzorek obsahuje největší množství kapkových defektů. Oproti tomu vzorky zvláknované na destilovanou vodu (viz obrázek 42a) a destilovanou vodu obsahující jen nejnižší množství soli (viz obrázek 42d), vykazují ze strany od kapaliny výrazně menší množství kapkových defektů a spíše se zde ukazují hrubá vlákna. Na to lze navázat dalším poznatkem, který je v literatuře popisován v souvislosti se změnou velikosti aplikovaného elektrického napětí pro klasické elektrostatické zvláknování a to je změna tvaru kapkových defektů. Jak je opět ze snímků možné pozorovat, tak čím větší je elektrická vodivost kapalinového kolektoru tím dochází k zakulacování defektů. U kapalinových kolektorů s nízkou elektrickou vodivostí (technický líh, destilovaná voda) se jedná o struktury téměř bez osamocených kulovitých defektů. Se zvyšující se elektrickou vodivostí kolektorů dochází k přechodu silných vláken na vřetenovité („spindle like“ [18]) defekty a dále pak na kulovité defekty – sférické kapky. Je také zřejmé, že nejkulatější defekty jsou patrné pro zvláknování bez kapalinového kolektoru tedy na kovovou desku, kde není elektrické pole mezi elektrodami nijak omezováno.

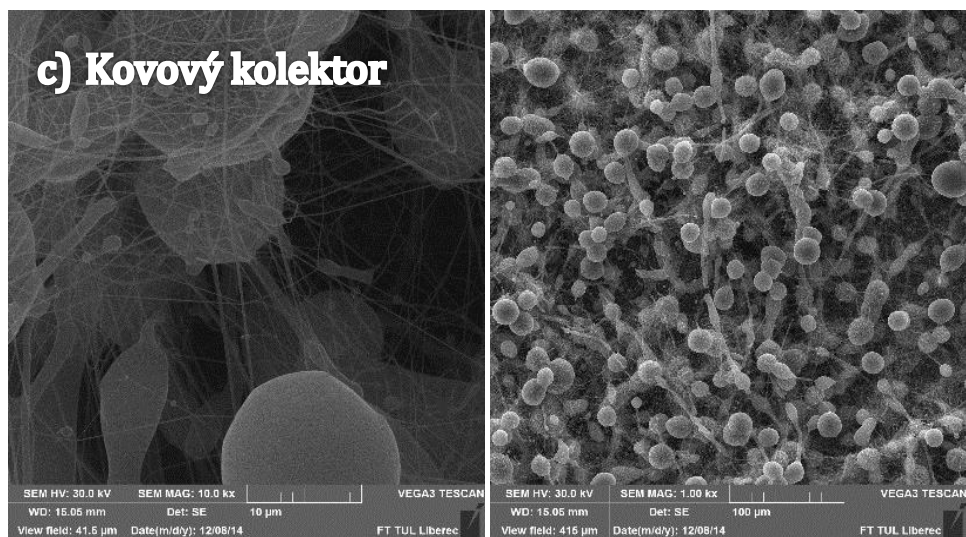
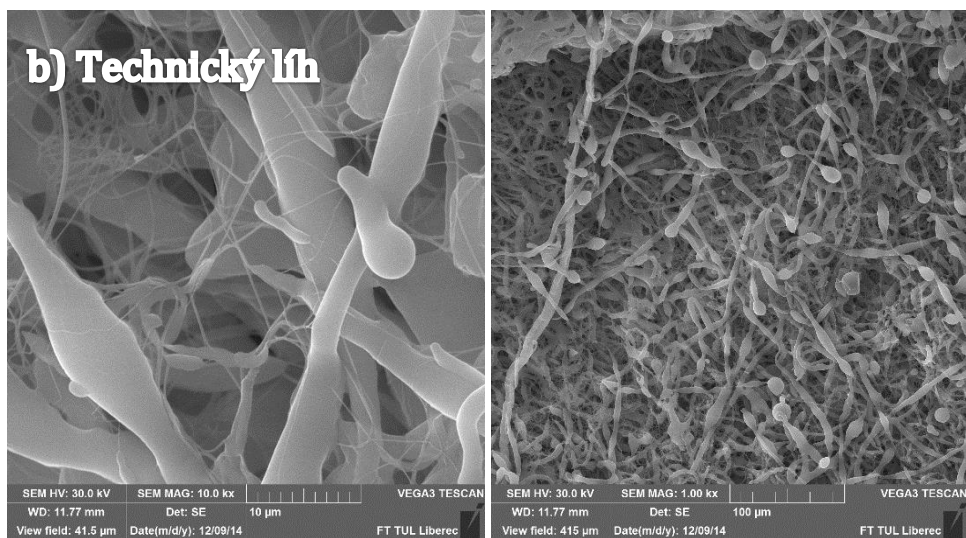
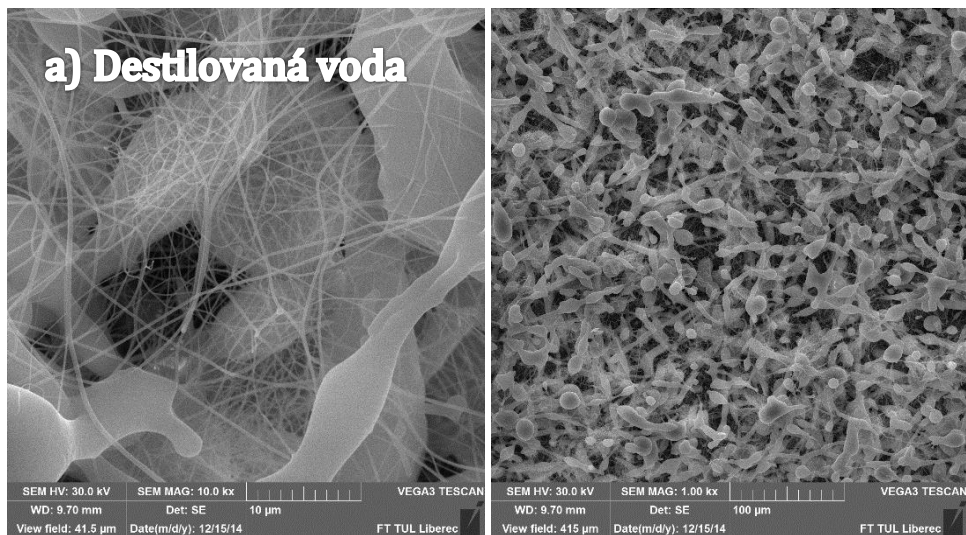
V neposlední řadě je třeba se věnovat i pozorování, které souvisí s aplikovaným elektrickým napětím v závislosti na době letu polymerní trysky ke kolektoru. Jestliže je v tomto experimentu elektrické pole omezováno nebo nějak narušováno vložením méně elektricky vodivých kapalinových kolektorů, dochází

k prodlužování doby letu a tím k delší době dloužení a hlavně vysušování polymerních trysek. Jak je patrné z přehledu snímků obrázek 42 rozdíl mezi vlákněným materiálem zvlákněným na hladinu destilované vody a hladinu destilované vody s 9hm% NaCl je zřejmý při pozorování struktury hrubých a jemných vláken. Kapalinový kolektor s vyšší elektrickou vodivostí, zřejmě zapříčiňující zkrácení doby letu kapalinových trysek, zachycuje hrubá vlákna ještě ne úplně vysušená (i když rozhodně vysušená více než u kolektoru obsahujících destilovanou vodu a větší množství soli, kde hrubá vlákna zřejmě obsahovala tak velké množství rozpouštědel, že došlo k jejich rozpadu na kapkové defekty) a jimi jsou jemná vlákna pohlcována. Zatímco kapalinový kolektor pouze s ultračistou destilovanou vodou o nižší elektrické vodivosti dovolující delší cestu trysky ke kolektoru prokazuje jemná vlákna, ne lepící se na vlákna hrubá, tedy dopadající vlákněná struktura je zřejmě více vysušena.

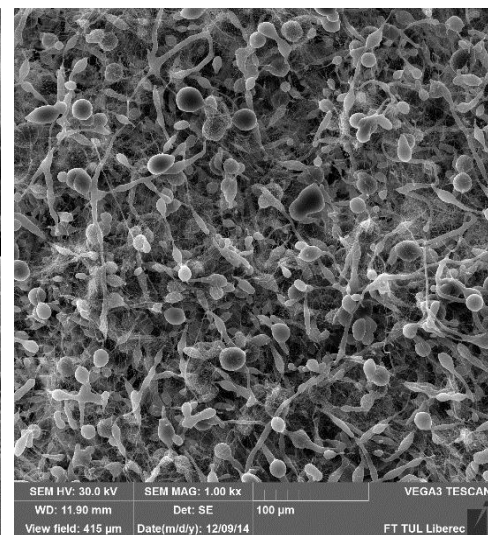
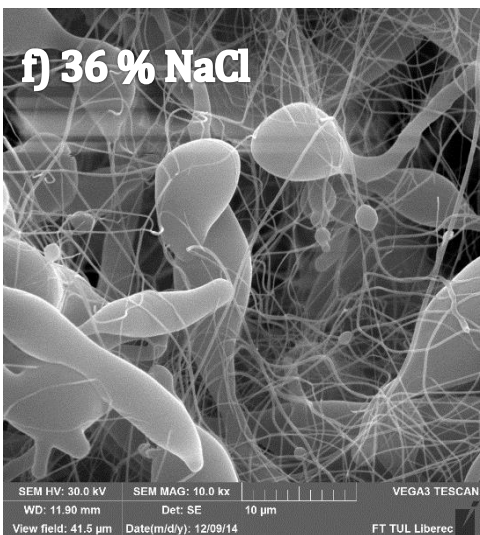
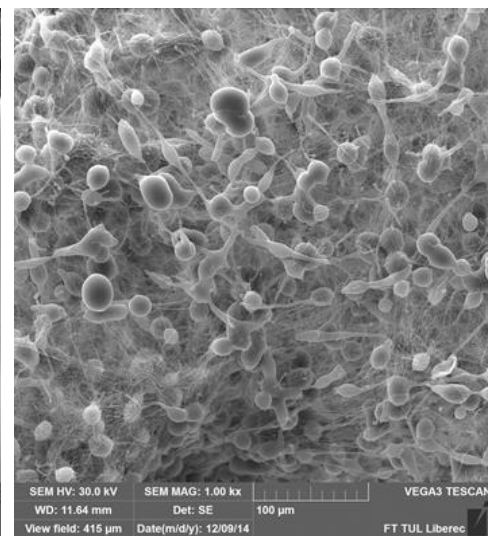
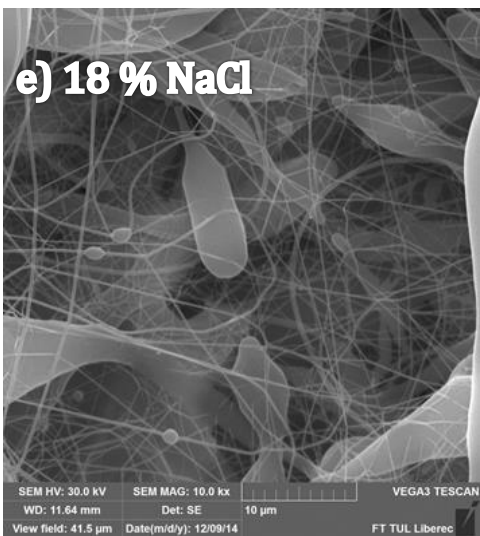
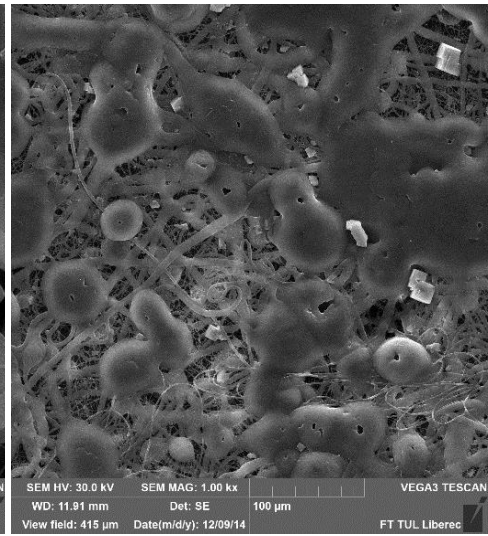
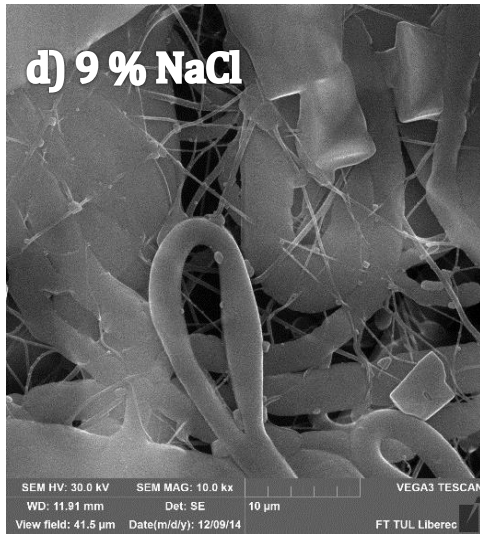
Jelikož bylo v průběhu zpracování výsledků této práce nalezeno mnoho zajímavých výsledků, které vyžadují další potvrzení a detailní vysvětlení, je možné navrhnout zde i případné další postupy řešení této problematiky.

- Pro potvrzení prodlužování doby letu kapalinové trysky v závislosti na hodnotě elektrické vodivosti kapalinového kolektoru by bylo vhodné použít rychlokameru nebo (kameru se speciálním osvětlením pro pozorování celé trysky zvlákněvací elektrodou a povrchem kolektoru) a pomocí jejího záznamu se pokusit dopočítat rychlost pohybujícího se polymerního proudu ve zvlákněvacím prostoru.
- Pro potvrzení toho, že kapalinový kolektor zejména s relativně nízkou elektrickou vodivostí omezuje nebo narušuje elektrické pole ve zvlákněvacím prostoru a/nebo rozložení intenzit elektrického pole na hladině kapalinového kolektoru a tím ovlivňuje proces zvlákněování podobně jako změna aplikovaného elektrického napětí, by bylo vhodné použít simulaci umožňující vizualizovat na vytvořeném modelu změny elektrického pole, rozložení intenzit elektrického pole a siločáry ve zvlákněvacím prostoru. Pro tyto simulace je pro proces elektrostatického zvlákněování hodně využíván software Comsol Multiphysics [33].

- V souvislosti s předchozím bodem by bylo dobré porovnat při daném nastavení struktury vznikající při stejném aplikovaném elektrickém napětí se změnou elektrické vodivosti kapalinového kolektoru oproti strukturám, které vznikají pouze snižováním aplikovaného elektrického napětí zvlákňováním na kovovou desku. Pokud by si byly takového vznikající struktury podobné a byla tam podobná tendence ve změnách tvarů defektů, byl by proveden důkaz, že kapalinový kolektor ovlivňuje elektrické pole daným způsobem.
- Jelikož hlavním cílem u elektrostatického zvlákňování do kapaliny a motivací k jeho studiu je zejména výroba objemných vlákenných útvarů pro účely tkáňového inženýrství, bylo by jistě vhodné se pokoušet nalézt takový kapalinový kolektor, u něhož by bylo možné měnit jednoduše elektrickou vodivost, a zároveň by měl s vybraným zvlákňovaným biokompatibilním a biodegradabilním polymerním materiálem nulový kontaktní úhel a vlákenná struktura by se tedy nořila do celého objemu kapalinového kolektoru a nezůstávala jen na jeho povrchu a tím vytvářela požadovanou 3D strukturu s dostatečně velkými póry.



*Obrázek 42: Vybrané SEM snímky jako příklady struktur vznikajících ze strany ke kapalinovému kolektoru z polymerního roztoku 16 hm% PCL/chloroform/ethanol.*



*Obrázek 42: Pokračování.*



# Závěr

Předkládaná bakalářská práce se zabývá studiem vlivu elektrické vodivosti kapalinových kolektorů na elektrostatické zvlákňování do kapaliny. V bakalářské práci jsou shrnuty informace, které umožňují pochopení elektrostatického zvlákňování jehlového a bezjehlového, elektrostatického zvlákňování do kapaliny a užití procesních a materiálových parametrů.

K získání základních informací použitých jako východisko pro experimentální práci byla provedena literární rešerše speciálně zaměřená na elektrostatické zvlákňování do kapaliny pro výrobu netkaných textilií a 3D porézních vláknenných struktur tvořených z nanovláken a mikrovláken za pomoci speciálně navržených kapalinových kolektorů.

Cílem experimentální práce bylo získání informací, které mohou ovlivňovat elektrostatické zvlákňování do kapaliny s hlavním zaměřením na elektrickou vodivost kapalinových kolektorů a její vliv na strukturu vznikajícího materiálu.

Výsledky přinesly mnoho zajímavých skutečností jak elektrická vodivost kapalinových kolektorů má vliv na vláknennou morfologii, ale také na samotný proces elektrostatického zvlákňování a jeho produktivitu. Dále byly potvrzeny některé předchozí studie, které jsou představeny rešerší.

Na výslednou morfologii vláknenných vrstev vzniklých elektrostatickým zvlákňováním do kapaliny má vliv velikost elektrická vodivost kapalinového kolektoru, která ovlivňuje intenzitu elektrického zvlákňování, spojenou s aplikací elektrického napětí a produktivitou zvlákněného materiálu. Objevené skutečnosti elektrostatického zvlákňování do kapaliny přiměly k zamyšlení se nad dalšími navazujícími studii této problematiky, která jsou také uvedena v diskusi.

## Seznam použitých zdrojů

- [1] RŮŽIČKOVÁ, J. Elektrostatické zvlákňování nanovláken. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2004. 621. ISBN 80-7083-867-1.
- [2] Journal of Drug Delivery: Poly(amidoamine)-Cholesterol Conjugate Nanoparticles Obtained by Electrospinning as Novel Tamoxifen Delivery System. Hindawi: Hindawi Publishing Corporation [online]. Torino, Italy: Copyright, 2011 [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jdd/2011/587604/fig1/>
- [3] JAWOREK, A. a A. T. SOBCZYK. Electrospay nanocoating of microfibers. Science24 [online]. Poland: Polish Academy of Sciences, 2009 [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <http://science24.com/paper/12177>
- [4] KOŠŤÁKOVÁ, E. Výrobci zařízení pro elektrostatické zvlákňování Použití elektrostaticky zvlákněných nanovláken. Nano[studijní] materiály: 5. přednáška [online]. Technická univerzita v Liberci. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2014 [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: <https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/689/course/section/1113/Prezentace5%20na%20web.pdf>
- [5] BHARDWAJ, N. a S. C. KUNDU. Biotechnology Advances: journal homepage: [www.elsevier.com/locate/biotechadv](http://www.elsevier.com/locate/biotechadv). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique [online]. 2010, č. 28, 325-347 [cit. 2015-01-03]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004. Dostupné z: [http://www.researchgate.net/publication/41138874\\_Electrospinning\\_a\\_fascinating\\_fiber\\_fabrication\\_technique](http://www.researchgate.net/publication/41138874_Electrospinning_a_fascinating_fiber_fabrication_technique) (původně 13)
- [6] CHEW, S. Y., T. C. HUFNAGEL, Ch. T. LIM a K. W. LEONG. Mechanical properties of single electrospun drug-encapsulated nanofibres. Nanotechnology [online]. 2006-08-14, vol. 17, issue 15, s. 3880-3891 [cit. 2015-01-03]. DOI: 10.1088/0957-4484/17/15/045. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/17/i=15/a=045?key=crossref.0e99f5ad7052ea2970efb040a55ce330> (původně 16)
- [7] TAN, S-H., R. INAI, M. KOTAKI, S. RAMAKRISHNA, R. ZHANG, H. WU, D. D. LIN a W. PAN. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. Polymer [online]. 2005, vol. 46, issue 16, s. 532-534 [cit. 2015-01-03]. DOI: 10.4028/0-87849-473-1.532. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105006592>
- [8] KIM, M. S. a G. H. KIM. Highly porous electrospun 3D polycaprolactone/ $\beta$ -TCP biocomposites for tissue regeneration. Materials Letters. 2014, vol. 120, s. 246-250. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.01.083.
- [9] ZHANG, X. Fundamentals of fiber science. 1st edition. North Carolina: DEStech Publications, Inc., 2014, pages cm. ISBN 978-160-5951-195.

- [10] YOKOYAMA, Y., S. HATTORI, Ch. YOSHIKAWA, Y. YASUDA, H. KOYAMA, T. TAKATO a H. KOBAYASHI. Novel wet electrospinning system for fabrication of spongiform nanofiber 3-dimensional fabric. *Materials Letters*. 2009, vol. 63, 9-10, s. 754-756. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.12.042.
- [11] KOSTAKOVA, E., Šeps M., Pokorný P., Lukáš D. Study of polycaprolactone wet electrospinning process. *Express Polymer Letters* [online]. 2014, vol. 8, issue 8, s. 554-564 [cit. 2015-01-03]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.59.
- [12] FANG, J., H. WANG, H. NIU, T. LIN a X. WANG. Evolution of fiber morphology during electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2010, vol. 118, issue 5, s. 2553-2561 [cit. 2015-01-03]. DOI: 10.1002/app.32569. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.32569>
- [13] KIM, M. S. a G. H. KIM. Highly porous electrospun 3D polycaprolactone/ $\beta$ -TCP biocomposites for tissue regeneration. *Materials Letters*. 2014, vol. 120, s. 246-250. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.01.083.
- [14] KONG, L. a G. R. ZIEGLER. Rheological aspects in fabricating pullulan fibers by electro-wet-spinning. *Food Hydrocolloids*. 2014, vol. 38, s. 220-226. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.12.016.
- [15] BUREŠ, J. Fyzikální tabulky: Povrchové napětí. *ConVERTER* [online]. 2002 [cit. 2015-01-11]. Dostupné z: [www.converter.cz/tabulky/povrchove-napeti.htm](http://www.converter.cz/tabulky/povrchove-napeti.htm)
- [16] KOŠTÁKOVÁ, E. Úvod do elektrostatického zvlákňování. Department of Nonwovens and nanofibrous materials [online]. KNT. Liberec, 2014 [cit. 2015-01-11]. Dostupné z: [www.ft.tul.cz/depart/knt/web/index2.php?option=com\\_docman&task=doc\\_view&gid=165&Itemid=36](http://www.ft.tul.cz/depart/knt/web/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=165&Itemid=36)
- [17] Sigma-Aldrich chemical directory: [elektronický zdroj]. Sigma-Aldrich [online]. Copyright ©, 2015 [cit. 2015-01-11]. Dostupné z: [www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/704105?lang=en&region=CZ](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/704105?lang=en&region=CZ)
- [18] RAMAKRISHNA, S. An introduction to electrospinning and nanofibers. Hackensack, NJ: World Scientific, c2005, xi, 382 p. ISBN 98-125-6454-3.
- [19] TONG LIN, X. W. Needleless electrospinning of nanofibers: technology and applications. Singapore: Pan Stanford Pub, 2014. ISBN 978-981-4316-354.
- [20] BARTOVSKÁ, L. a M. ŠÍŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav [online]. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. [cit. 2014-12-27]. ISBN 80-708-0579-X. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-579-X/pages-img/026.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/026.html)
- [21] Povrchové napětí. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-01-11]. Dostupné z: [www.wikipedia.org/wiki/Povrchov%C3%A9\\_nap%C4%9Bt%C3%AD](http://www.wikipedia.org/wiki/Povrchov%C3%A9_nap%C4%9Bt%C3%AD)

- [22] CHVOJKA, J. Úloha 2 - povrchové napětí: MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ POLYMERNÍCH ROZTOKŮ. In: KNT: department of nonwovens and nanofibrous materials [online]. Liberec, 03/15/2011 [cit. 2014-12-27]. Dostupné z: [http://www.ft.tul.cz/depart/knt/web/index.php?option=com\\_docman&task=cat\\_view&gid=44&dir=DESC&order=name&Itemid=36&limit=5&limitstart=5](http://www.ft.tul.cz/depart/knt/web/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=44&dir=DESC&order=name&Itemid=36&limit=5&limitstart=5)
- [23] MAŠLÁŇ, S. Měření vodivosti kapalin [online]. BRNO, 2011 [cit. 2014-12-28]. 84, 15 l. Dostupné z: [https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/1737/xmasla07\\_diplomka2010\\_mereni\\_vodivosti\\_kapalin.pdf?sequence=1](https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/1737/xmasla07_diplomka2010_mereni_vodivosti_kapalin.pdf?sequence=1). Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce doc. Ing. PETR BENEŠ, Ph.D.
- [24] Přístroj pro měření elektrické vodivosti v kapalinách. DETO: Technologie pro úpravu vody [online]. Brno: Copyright, 2004-2014 [cit. 2014-12-28]. Dostupné z: <http://deto.cz/produkty/membranove-technologie-a-konduktometrie/pristroje-pro-mereni-el-vodivosti-v-kapalinach-konduktometry/LF100G>
- [25] Stanovení viskozity roztoků teoretická část: Viskozita kapalin. Vysoká škola chemicko technologická v Praze [online]. Praha, 2015 [cit. 2015-01-11]. Dostupné z: [www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/...viskozity.../teorie.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/...viskozity.../teorie.htm)
- [26] BĚHÁLEK, L. Reologie tavenin termoplastů v průmyslové praxi. <http://www.ksp.tul.cz/> [online]. Liberec [cit. 2015-01-01]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Reologie.pdf>
- [27] ZHANG, Ch.-L. Chemical Society Reviews: Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects. Publishing: Journals, books and databases [online]. © Royal Society of Chemistry 2015, 2014 [cit. 2015-01-07]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c3cs60426h#!divAbstract>
- [28] HUANG, J. a T. YOU. *Advances in Nanofibers: Electrospun Nanofibers: From Rational Design, Fabrication to Electrochemical Sensing Applications* [online]. China: CC BY 3.0 license © The Author(s), 2013, s. 47 [cit. 1.5.2015]. ISBN 978-953-51-1209-9.
- [29] YOKOYAMA, Y., S. HATTORI, Ch. YOSHIKAWA, Y. YASUDA, H. KOYAMA, T. TAKATO a H. KOBAYASHI. Novel wet electrospinning system for fabrication of spongiform nanofiber 3-dimensional fabric. *Materials Letters*. 2009, vol. 63, 9-10, s. 754-756. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.12.042.
- [30] PANT, H. R., W-I BAEK, K. T. NAM, Y. A. SEO, H-J OH a H. Y. KIM. Fabrication of polymeric microfibers containing rice-like oligomeric hydrogel nanoparticles on their surface: A novel strategy in the electrospinning process. *Materials Letters*. 2011, vol. 65, issue 10, s. 1441-1444. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.02.029. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X11001455>

- [31] PANT, H. R., M. P. NEUPANE, B. PANT, G. PANTHI, H-J OH, M. H. LEE a H. Y. KIM. Fabrication of highly porous poly ( $\epsilon$ -caprolactone) fibers for novel tissue scaffold via water-bath electrospinning. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011, vol. 88, issue 2, s. 587-592. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.07.045. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927776511004486>
- [32] SMIT, E., U. BÜTTNER a R. D. SANDERSON. Continuous yarns from electrospun fibers. *Polymer*. 2005, vol. 46, issue 8, s. 2419-2423. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.02.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105001254>
- [33] Wang, X., Wang, X., Lin, T.: 3D electric field analysis of needleless electrospinning from a ring coil, *Journal of Industrial Textiles*, Vol.44(3), pg. 463-476,2014
- [34] TEO, W-E, R. GOPAL, R. RAMASESHAN, K. FUJIHARA a S. RAMAKRISHNA. A dynamic liquid support system for continuous electrospun yarn fabrication. *Polymer*. 2007, vol. 48, issue 12, s. 3400-3405. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.04.044. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386107003977>
- [35] COBURN, J. M., M. GIBSON, S. MONAGLE, Z. PATTERSON a J. H. ELISSEEFF. Bioinspired nanofibers support chondrogenesis for articular cartilage repair. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012, vol. 109, issue 25, s. 3-5. DOI: 10.1007/978-3-7985-1593-2\_1. Dostupné z: [www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1121605109/](http://www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1121605109/)
- [36] BARBER, P. S., Ch. S. GRIGGS, J. R. BONNER a R. D. ROGERS. Electrospinning of chitin nanofibers directly from an ionic liquid extract of shrimp shells. *Green Chemistry*. 2013, vol. 15, issue 3. DOI: 10.1039/c2gc36582k.
- [37] QUAN, S-L, S-G KANG, I-J CHIN, N. REDDY a Y. YANG. Characterization of cellulose fibers electrospun using ionic liquid. *Cellulose*. 2009, vol. 17, issue 2, s. 73-77. DOI: 10.1007/978-3-662-45136-6\_19.
- [38] SHIN, T. J., S. Y. PARK, H. J. KIM, H. J. LEE aj. H. YOUK. Development of 3-D poly(trimethylenecarbonate-co- $\epsilon$ -caprolactone)-block-poly(p-dioxanone) scaffold for bone regeneration with high porosity using a wet electrospinning method. *Biotechnology Letters*. 2010, vol. 32, issue 6, s. 877-882. DOI: 10.1007/s10529-010-0235-7.
- [39] EBERLI, D. *Tissue Engineering*. Rijeka: InTech, 2010. ISBN 978-953-307-079-7.

## Seznam zkratek:

nm – nanometr

μm – mikrometr

mm – milimetr

cm – centimetr

m – metr

km – kilometr

g – gram

h – hodina

sec - sekunda

g – gram

mol – značka látkového množství

°C – stupně celsia

N - newton

kHz – kilohertz

Hz – hertz

PVB – polyvinyl butyral

PVDF – polyvinyliden fluorid

DMA – dimethylacetamid

SEM – elektronový mikroskop

hm% – hmotnostní procenta

t – čas

s – dráha

v - rychlost

Pa – pascal

H<sub>2</sub>O – voda