



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
www.tul.cz



FAKULTA TEXTILNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Výroba nanopřízí pomocí speciálních kolektorů

Electrospun nanoyarns produced by using special collectors

Autor práce:

Tomáš Kalous

Vedoucí práce:

Ing. Jiří Chvojka

Liberec 2011

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra netkaných textilií

Studijní program: Textil - B3107

Studijní obor: Netkané textilie

Rozsah práce: 57

Počet stran textu: 50

Počet obrázků: 39

Počet tabulek: 6

Počet grafů: 2

Počet stran příloh: 2

Zde bude vložena stránka

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, software atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

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

V Liberci dne

podpis:

*Rád bych vyjádřil své poděkování vedoucímu mé bakalářské práce, panu **Prof. RNDr. Davidu Lukášovi, CSc.** za čas a úsilí, který mi věnoval po dobu studia i v průběhu sestavování této práce. Mé velké díky patří i panu **Ing. Jiřímu Chvojkovi**, který mi mnohokrát přispěl cennou radou a pomohl mi při rozhodování, jakým směrem se při práci vydat. Velký dík patří i panu **Filipu Sanetrníkovi**, který mi velmi pomohl s konstrukcí mého zařízení a panu **Ing. Petru Mikešovi** za rozšíření pole pro uplatnění mé práce.*

Anotace

Vybrané téma bakalářská práce se zabývá sestrojením speciálního kolektoru, jehož konstrukce a vlastnosti by pomohly při výrobě nanovláknenných útvarů, které se svou strukturní definovatelností snaží přiblížit přízím, které známe ve standardním předení. Na sestrojeném kolektoru provést příslušné experimenty za účelem vytvoření vysoce orientované vrstvy a tu podrobit zkoumání na elektronovém mikroskopu. Hlavním účelem miniaturizace textilních útvarů je rozšíření možností ve tkáňovém inženýrství, kde představují ideální nosiče léčiv a scaffoldy pro kultivaci buněk, nebo elektronice při tvorbě nanoobvodů.

Klíčová slova:

- Nanovláknna
- Příže
- Speciální kolektory
- Elektrostatická pole

Annotation

The chosen topic of Bachelor work tries to create special collector, whose structure and properties would help facilitate the production of nanofiber formations which, by their structural definability tries to get even with yarns already known from the standard spinning process. Execute series of experiments in purpose of creating highly oriented layer and thoroughly explore at the electron microscope. The main purpose of miniaturization those textile units is to extend the possibilities of tissue engineering, where they represent an ideal drug carriers or scaffolds for growing cells, or electronics to create nanocircuits.

Key Words:

- Nanofibers
- Yarns
- Special collectors
- Electrostatic field

Obsah

Anotace	6
1. Úvod	13
2. Použité polymery	14
2.1 Polyvinylalkohol (PVA)	14
2.2 Polykaprolakton (PCL)	15
2.3 Další polymery a rozpouštědla pro elektrostatické zvlákňování	16
3. Viskozita	17
3.1 Další rovnice popisující viskozitu	17
4. Elektrostatické síly a náboj	19
4.1 Elektrostatické pole	19
4.2 Elektrické siločáry	21
4.3 Základy elektrostatiky	21
5. Elektrostatické zvlákňování	22
5.1 Historie	22
5.2 Současnost	23
5.3 Síly ovlivňující elektrostatické zvlákňování	24
5.3.1 Povrchové napětí	24
5.3.2 Principy zvlákňování	25
5.3.3 Koloidní částice v elektrolytu	26
5.3.4 Zóna stabilní trysky	26
5.3.5 Nestabilní zóna	27
5.3.6 Feynmanův model elektrického pole	28
5.3.7 Debyeova délka	30
6. Rešeršní část	31
6.1 Kontinuální příze z procesu elektrostatického zvlákňování	31
6.1.1 Zařízení a laboratorní pomůcky	32
6.1.2 Mechanismus výroby	32
6.1.3 Závěr	32
6.2 Mechanismus navíjení kontinuálně zakrucované nanovláknenné příze	33
6.2.1 Primární část zařízení	34
6.2.2 Závěr	34

6.3	Kontinuální polymerní nanovláknenná příze tvořená self-bundling elektrostatickou zvlákňovací metodou	35
6.3.1	Chování vláken v bičovací zóně.....	36
6.3.2	Závěr.....	36
7.	Experimentální část.....	37
7.1	Konstrukce zařízení	37
7.2	Verze „Rotační strunový kolektor 1.0“	37
7.3	Verze „Rotační strunový kolektor 1.1“	40
7.3.1	Orientace nanovláken na experimentálním zařízení:	41
7.3.2	Podmínky při experimentech:.....	43
7.3.3	Promítnutí otáček kolektoru do struktury	43
7.4	Výroba orientovaných nanovláknenných úseků	44
7.4.1	Vlastnosti příze.....	46
7.5	Verze „Rotační strunový kolektor 2.0“	47
7.5.1	Podmínky při zvlákňování polykaprolaktonu	52
8.	Diskuse a výsledky.....	53
8.1	Teoretický nástupce kolektoru	53
8.2	Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování.....	54
9.	Závěr	55
10.	Použité zdroje:	56

Seznam obrázků

Obr. 2-1 Vzorec PVA.....	14
Obr.2 -2 Vzorec PCL	15
Obr. 4-1 Proudění tekutiny na rovinné desce [11]	17
Obr. 5-1 Orientace siločar mezi dvěma kladně nabitými el. náboji [4]	19
Obr. 5-2 chování náboje v elektrostatickém poli [4]	20
Obr. 5-3 Elektrické pole dipólu [4]	21
Obr. 6-1 Mortonova zvlákňovací soustava [7]	22
Obr. 6-2 Současné experimentální zvlákňovací zařízení [8].....	23
Obr. 6-3 Mřížkový model [5]	24
Obr. 6-4 Stabilní zóna zvlákňovací trysky.....	26
Obr. 11 Soustava vodičů umístěných v elektrostatickém poli [5].....	27
Obr. 6-6 Průběh potenciálu u povrchu koloidní částice. D je Debyeova délka.....	30
Obr. 7-1 Schematický náčrt zařízení pro výrobu kontinuální příze [9]	31
Obr. 7-2 Postupné tažení příze [9]	32
Obr. 7-3 Orientovaná struktura PVAc vláken s patrnými smyčkami (naznačeny šipkami) jako pozůstatek na náhodnost dopadu vláken na hladinu vody [9].....	32
Obr. 7-4 Zvlákňovací soustava [10]	33
Obr. 7-5 Obrázky ze SEM mikroskopu [10]	34
Obr. 7-6 Zvlákňovací soustava [11].....	35
Obr. 7-7 (A) Zachycení vláken na jehle při konduktanci roztoku v rozmezí 10-400 $\mu S/cm$ (B) zachycení vláken na jehle při konduktanci roztoku pod 10 $\mu S/cm$ [11]	36
Obr. 8-1 Zařízení verze 1.0	37
Obr. 8-2 Detailní záběr anizotropního nánosu	38
Obr. 8-3 Střídání izotropní a anizotropní vrstvy přímo na struně.....	38
Obr. 8-4 Záběr ukazující obdobnou strukturu na výsledné přízi.....	39
Obr. 8-5 Prototyp 1.1 se staženou polovinou vrstvy	40
Obr. 8-6 Vrstva stažená z poloviny obvodu zařízení	40
Obr. 8-7 Záběr s malým přiblížením ukazuje tři rozdílné struktury	41
Obr. 8-8 Detailní záběr tří struktur	42
Obr. 8-9 Vinutí strun a poměr délky anizotropní a izotropní vrstvy	43
Obr. 8-10 Výsledný produkt v poli s invertovanými barvami	45
Obr. 8-11 Lalůčkový efekt na orientované struktuře.....	45
Obr. 8-12 Výsledná příze.....	46
Obr. 8-13 Kolotoč 2.0	47
Obr. 8-14 Modifikace kolektoru.....	48
Obr. 8-15 První experiment - vzorek PCL.....	49
Obr. 8-16 Snímek experimentu s menším zvětšením	50
Obr. 8-17 Detailnější snímek experimentu	50
Obr. 8-18 Tvorba čepičky při zvlákňování.....	51
Obr. 8-19 PCL experiment č.2	51
Obr. 8-20 Hotový vzorek připravený k testům.....	52

Seznam tabulek

Tab. 2 -1 Polymery a jejich rozpouštědla	16
Tab. 2-2 Teplota zpracování monomeru.....	16
Tab. 7-1 Použité polymery	31
Tab. 7-2 Nastavení při jednotlivých pokusech	35
Tab. 8-1 Tabulka podmínek a nastavení při pokusech.....	43
Tab. 8-2 Podmínky při pokusech.....	52

Seznam zkratek:

PVAc/PVA	polyvinylalkohol
PCL	polykaprolakton
PVDF	polyvinyliden fluorid
PAN	polyarylonitril
PHBV	3-hydroxybutyrát/3-hydroxyvalerát
PAN	polyakrylonitril
PLLA	poly L-laktická kyselina
PMIA	poly m-fenylen isoptalamid
SEM	semi elektronový mikroskop
HFP	hexafluorpropylen
DMF	dimetylformamid
TFE	tetrafluor etylen
TFA	kyselina triflorová
HCl	kyselina chlorovodíková

Seznam symbolů:

τ	tečné napětí
dv	změna rychlosti
dy	změna vzdálenosti
η	součinitel viskozity
η_r	relativní viskozita
t	viskozita roztoku
t_0	viskozita disperzního prostředí
η_0	viskozita rozpouštědla
c	koncentrace
$[\eta]$	vnitřní viskozita
\vec{F}	síla působící na náboj
q	elektrický náboj
ε	permitivita prostředí
r	vzdálenost
$e.u.$	energetická jednotka
P_e	elektrický tlak
E	intenzita elektrického pole
\vec{u}	lokální rychlost
w	energie elementárního náboje
W	celková energie tělesa
φ	potenciál
Δ	Laplaceho operátor
k	počet vln
ρ	hustota náboje
ε_0	permitivita vakua
$n(x)$	hustota náboje v dané poloze
$U(x)$	potenciální energie
K	Boltzmannova konstanta
t_a	absolutní teplota
q_e	náboj nesený ionty
T	Brownův pohyb
$2n_0$	hustota koloidních částic

1. Úvod

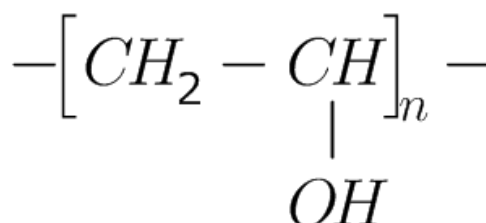
Miniaturizace, toto slovo můžeme považovat za hnací motor vývoje technologií konce 20. a počátku 21. století. Není možné počítat s tím, že by se vyhnula textilnímu průmyslu. Již dlouhé roky se zde neobjevil vynález nebo stroj, který by bylo možné považovat za v pravdě revoluční. Vše se změnilo v momentě, kdy se do oběhu dostaly nové typy strojů na výrobu mikrovláken a později nanovláken. Textilie produkované na zařízeních tohoto typu vykazují diametrálně odlišné vlastnosti než klasická tkanina či pletenina. Novou vlnu výrobků není možné považovat za odpověď na všechny problémy a nedostatky textilních výrobků, protože vedle silných pozitiv obsahují také několik úskalí. Toto téma bylo zajímavé díky své konstrukční stránce. Při provádění rešeršní části jsem našel několik velmi zajímavých řešení výroby nanovláknenných přízí, která však v některých případech přesáhla mé stavební možnosti a dovednosti. Během stavby svých zařízení jsem se snažil o dodržení maximální jednoduchosti přístroje a jeho schopnosti vyrobit rovnoměrnou a co nejvíce orientovanou vrstvu vláken. Jako zdroj polymeru pro zařízení jsem se rozhodl pro jednoduchou laboratorní metodu zvláknování z jehly. Je nutné udělit výslednému produktu zákrut, aby bylo možné mluvit o útvaru příze nebo jí podobnému. Po ukončení původní sady experimentů mi byla nabídnuta možnost využít toto zhotovené zařízení k produkci nosných konstrukcí pro proliferaci buněk ve tkáňovém inženýrství. Tuto výzvu jsem přijal a pokusil se vyrobit vzorek, který bude možné v laboratorních podmínkách využít jako základ pro růst buněk pro rekonvalescenci poškozených kloubních chrupavek. Výsledné produkty mých experimentů by mohly usnadnit a zefektivnit některé moderní úkony prováděné v dnešním lékařství.

2. Použité polymery

V Bakalářské práci byly provedeny experimenty se dvěma typy polymerů. První typem byly vodorozpustný polyvinylalkohol (PVA) a jako druhý typ polymeru byl vybrán polykaprolakton (PCL).

2.1 Polyvinylalkohol (PVA)

Polyvinylalkohol, dále bude v práci značen zkratkou PVA, se vyrábí hydrolýzou polyvinylacetátu v kyselém nebo alkalickém prostředí. Není možné připravit ho přímou syntézou z monomeru. Důvodem je nestálost vinylalkoholu, který přechází na stabilnější formu - acetaldehyd.



Obr. 2-1 Vzorec PVA

Chemické složení má zásadní dopad na fyzikální vlastnosti výsledného polymeru. Můžeme získat mnoho různých produktů obsahujících alkoholické skupiny (nebo se zachováním části acetátových skupin). Tento parametr výroby ovlivňujeme stupněm hydrolýzy. Lineární makromolekuly s polárními hydroxylovými skupinami jsou navzájem poutány silnými mezimolekulárními vazbami, takzvanými vodíkovými můstky. Část hmoty je v krystalickém stavu. Tento podíl se zvyšuje se stoupajícím stupněm hydrolýzy.

Pevnost v tahu PVA je 35 až 50 MN.m⁻². Tuto hodnotu můžeme zvýšit několikanásobným dloužením a současnou orientací až na 400 MN.m⁻². Prodloužení při přetržení závisí na stupni orientace a bývá u vláken 14 až 20%. U měkčeného polyvinylalkoholu závisí mechanické vlastnosti na stupni změkčení. Vysoce měkčený polyvinylalkohol se svými vlastnostmi podobá kaučuku.

Při zahřívání bezvodného polyvinylalkoholu můžeme pozorovat, že do 140 °C nedochází k žádným změnám. Při vyšší teplotě dochází k měknutí (pro zpracování se používá teplota mezi 120 až 150 °C). K rozkládání a uhelnatění polymeru dochází při teplotě nad 200 °C.

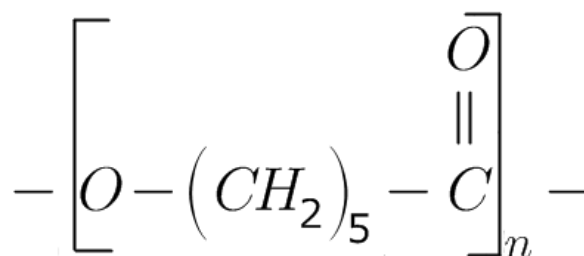
V amorfním stavu je PVA rozpustný ve vodě, v kyselinách a ve fenolu. V organických rozpouštědlech je nerozpustný. Pokud budeme zkoušet silně orientované vlákno s vysokým krystalickým podílem rozpustit ve vodě, tak můžeme uspět jen s vroucí vodou. Rozpustnost ve vodě klesá s rostoucím počtem nehydrolyzovaných acetátových skupin.

Pokud chceme dále snižovat propustnost, je možné PVA zesítovat. To se nejčastěji provádí pomocí formaldehydu nebo kyselin a následného tepelného zahřátí zajišťujícího proběhnutí reakce. [1]

Polyvinylalkohol se běžně používá k mnoha účelům: jako šlichty pro polyamidy a umělé hedvábí. Dále jako součást tiskových barev, zubních past a kosmetických přípravků, do fotografických emulzí, jako lepidla, jako šicího chirurgického materiálu apod. Díky své biodegradabilitě je vhodný a používá se jako polymer pro výrobu zdravotnických textilií od standardních průměrů vláken až po nanotextilie.

2.2 Polykaprolakton (PCL)

Patří mezi alifatické polyestery. Jsou obecně náchylné k hydrolyze a jsou biodegradovatelné. Další zástupci této třídy polymerů jsou kyselina polyglykolová (PGA) a kyselina polymléčná (PLA). Příprava polykaprolaktonu probíhá polymerizací ϵ -kaprolaktonu za přítomnosti katalyzátorů. Výsledný polymer je semikrystalický materiál s teplotou skelného přechodu kolem -60°C a teplotou tání kolem 60°C . Ve srovnání s výše zmíněnými PGA a PLA degraduje méně.



Obr.2 -2 Vzorec PCL

Tento polymer má široké uplatnění v lékařství jako nosný materiál při tvorbě systémů pro dlouhodobé uvolňování léčivých látek a jako nosná konstrukce pro tvorbu buněčných scaffoldů. [2]

2.3 Další polymery a rozpouštědla pro elektrostatické zvlákňování

V tabulce (3-1) jsou uvedeny různé typy polymerů a jejich rozpouštědla. Názorně ukazuje široké rozpětí průměrů vláken jednotlivých polymerů a jejich širokou aplikovatelnost. V tabulce (3-2) jsou uvedeny teploty zpracování polymerů.

Tab. 2 -1 Polymery a jejich rozpouštědla

Polymer	Rozpouštědlo	Průměr vlákna (nm)	Aplikovatelnost
Hedvábný fibroin/PEO	Voda	590	Kostní tkáňové inženýrství
Želatina	Kyselina octová/mravenčí	109-761	Biomateriální scaffoldy
Kolagen typ I	HFP	100-600	Materiály pro vědu a inženýrství
Kolagen typ II	HFP	496	Bioinženýrství v oblasti chrupavky
Želatina/PVA	Kyselina mravenčí	133-447	Regulovatelné vypouštění léčiv
Chitosan	Kyselina octová	130	Biomedicínské aplikace
Chitosan/PVA	Kyselina mravenčí, TFA, HCl	330	Tkáňové inženýrství
Acetát celulózy	Aceton, DMF, Trifluoretylen (3:1:1)	200-1000	Filtrační zařízení
HA/Želatina	DMF/Voda	190-500	Tkáňové inženýrství
Fibrogen	HFP	80	Regenerace zranění
Polyamid-6	m-Cresol+Kyselina mravenčí	98,3	Biomedicínské aplikace
Polyuretan	Voda	100-500	Tkáňové inženýrství
Kolagen/chitosan	HFP/TFA	300-500	Biomateriální scaffoldy
Chitin	HFP	163	Regenerace zranění
PCL/Želatina	TFE	470	Regenerace zranění
Polyanilin/Želatina	HFP	61	Tkáňové inženýrství

Tab. 2-2 Teplota zpracování monomeru

Polymer	Teplota zpracování monomeru (°C)
Polypropylen	220-240
Polyethyltereftalát	270
Polyetylglykol	58
Polyetylen	200-220
Polymethylmetakrylát	130-157
Polyamidy (nylon)	220
Polystyren	240

3. Viskozita

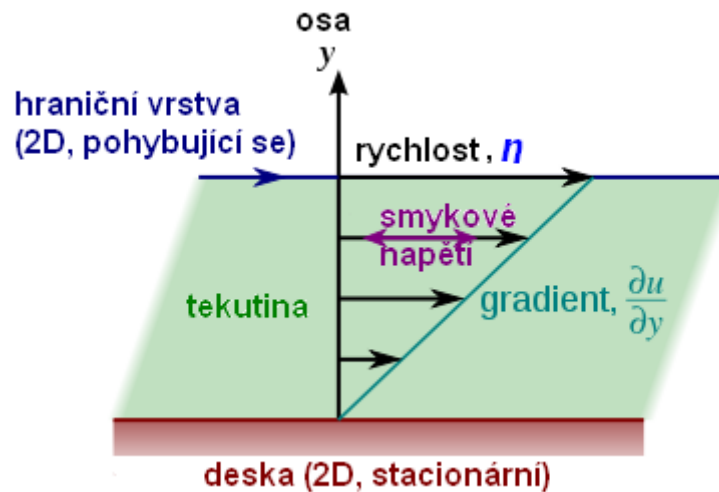
Je fyzikální veličina, která udává poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění skutečné kapaliny.

Charakterizuje vnitřní tření kapaliny a závisí především na přitažlivých silách mezi částicemi polymeru. Kapaliny s větší viskozitou jsou vnitřními silami více zpomalovány v toku dle vztahu (1)

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy}. \quad (1)$$

kde $\frac{dv}{dy}$ označuje gradient rychlosti ve směru kolmém na rychlost, τ je tečné napětí

a η je součinitel viskozity. η je vlastnost dané tekutiny.



Obr. 3-1 Proudění tekutiny na rovině desce [12]

3.1 Další rovnice popisující viskozitu

Kromě obecné formulace popisující viskozitu se můžeme setkat se specifickými formami viskozity a jejich matematickými zápisy jako jsou následující:

Relativní viskozita

$$\eta_r = t/t_0. \quad (2)$$

Je bezrozměrný poměr viskozity roztoku nebo disperzního systému t k viskozitě disperzního prostředí nebo rozpouštědla t_0 . [3]

Specifická viskozita

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1. \quad (3)$$

Je spojena se zvýšením viskozity roztoku díky rozptýleným polymerním molekulám. η_0 je viskozitou rozpouštědla a η je viskozita roztoku tvořeného η_0 rozpouštědlem. [3]

Snížená viskozita

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}. \quad (4)$$

kde $\frac{\eta_{sp}}{c}$ vyjadřuje schopnost polymeru zvýšit viskozitu roztoku určitou koncentrací c . Vliv koncentrace a viskozity polymerních roztoků na elektrostatické zvláknování:

- kvalita nanovláken, která jsou produkována v elektrostatickém poli závisí na viskozitě roztoku.
- specifická viskozita η_{sp} homogenních roztoků lineárních polymerů je popsána známou Hugginsovou rovnicí:

$$\eta_{sp}(c) = [\eta]c + k_H([\eta]c)^2 + \dots, \quad (5)$$

kde $[\eta]$ je vnitřní viskozita, c je koncentrace polymeru a k_H je Hugginsův koeficient.

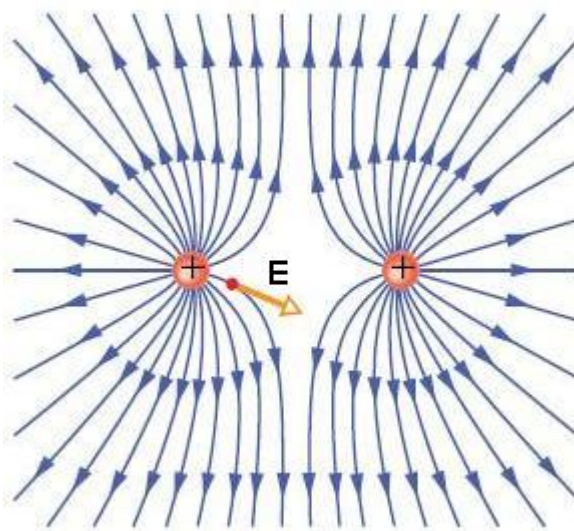
Bezrozměrný produkt vnitřní viskozity $[\eta]$ a koncentrace c je označován jako Berryho číslo.

$$B_e \equiv [\eta]c. \quad (6)$$

Význam Berryho čísla vyplývá z faktu, že je spojeno s počtem provázání jednotlivých polymerních řetězců. V rozředěné směsi, kde se polymerní řetězce vůbec nepřekrývají, může být B_e při nejlepším předpokladu $B_e \cong 1$. [3]

4. Elektrostatické síly a náboj

Díky znalosti Coulombova zákona viz obr. 4-1 je známo, že pokud do prostoru umístíme dvě kladně nebo záporně nabitě částice, dojde k jejich odpuzení. Toto chování je možné vysvětlit vzájemným působením částic v rámci elektrického pole. V případě, že jednu částici začneme posunovat k druhé, bude se postupně zvyšovat odpudivá síla, které bude klást odpor našemu snažení. Tato odpudivá síla ale neroste okamžitě. Informace o přiblížení náboje dorazí k sousední částici jako elektromagnetická vlna rychlostí světla.



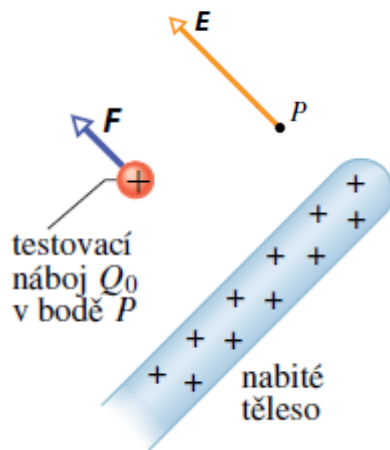
Obr. 4-1 Orientace siločar mezi dvěma kladně nabitými el. náboji [4]

4.1 Elektrostatické pole

Ve fyzice můžeme měřit různé druhy fyzikálních polí. Rozdělit je můžeme na skalární a vektorová. Mezi skalární pole patří například teplota vzduchu v místnosti nebo tlak v atmosféře. Elektrostatické pole se stejně jako proudící kapalina chová vektorově. Elektrické pole můžeme popsat vektorovou veličinou \vec{E} , kterou nazýváme intenzita elektrického pole.

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q} \quad (7)$$

kde \vec{E} je vektor elektrické intenzity a \vec{F} je síla působící na jednotkový náboj q . [4]



Obr. 4-2 chování náboje v elektrostatickém poli [4]

Pokud umístíme testovací náboj Q_0 do bodu P (Obr. 4-2), který je blízko stejně nabitého tělesa, na tento náboj bude působit odpudivá elektrostatická síla F . Elektrické pole můžeme popsat vektorově, protože elektrostatické pole na testovací náboj působí silou a tím mu udává směr v závislosti na poloze v prostoru. Elektrostatické pole tedy můžeme chápat jako prostředníka interakce mezi nabitými částicemi.

Lze jej popsat následně: 1.náboj \Rightarrow pole \Rightarrow 2.náboj

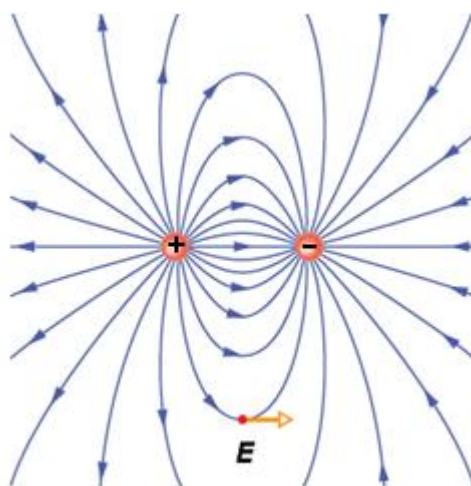
1. náboj budí ve svém okolí elektrické pole, které se šíří prostorem a následně interaguje s nábojem číslo 2. a naopak. Nemůžeme však předpokládat, že jedna částice je v tomto procesu statická a druhá se pohybuje. Podle velikostí nábojů dojde k vzájemnému odtlačení částic, přičemž větší dráhu urazí částice s menším nábojem.

Máme-li více elektrických nábojů, výsledné pole získáme principem superpozice. To znamená, že celkové pole je dáno součtem polí jednotlivých nábojů. [4]

$$\vec{E} = \sum_{i=1}^n \vec{E}_i \quad (8)$$

4.2 Elektrické siločáry

Jsou orientované křivky, které názorně zobrazují elektrické pole. Z kladných nábojů siločáry vycházejí (zdroje, zřídla) a směřují k záporným nábojům (propadům). Pokud je do neměnného elektrického pole umístěn jednotkový elektrický náboj a chtěli bychom ho přesunout z bodu A do bodu B, museli bychom vykonat práci. Velikost vykonané práce odpovídá rozdílu potenciálů počátečního a koncového bodu. V tomto případě hovoříme o tzv. elektrickém potenciálu, který udává potenciální energii náboje v závislosti na jeho poloze. Fyzikálně jde o analogii potenciální energie v gravitačním poli, jehož představa je pro člověka snáze uchopitelná (hmotnosti tělesa odpovídá náboj a gravitačnímu poli odpovídá elektrické). V elektrostatickém poli existují místa, která mají stejný potenciál. Nazýváme je ekvipotenciály. Pokud jsou tato místa znázorněna graficky, je zřejmé, že spolu s elektrickými siločarami tvoří soustavu navzájem ortogonálních křivek. [4]



Obr. 4-3 Elektrické pole dipólu [4]

4.3 Základy elektrostatiky

Coulombův zákon:

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2} \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}. \quad (9)$$

Je základním pravidlem elektrostatiky a vyjadřuje závislost vzájemných elektrických sil, kterými na sebe působí dva bodové náboje. Ze vztahu vyplývá závislost síly na materiálu, ve kterém jsou náboje umístěny, neboli na permitivitě prostředí ϵ , velikosti jednotlivých nábojů (q_1 , q_2) a na vzdálenosti r mezi nimi. Síla je přímo úměrná dílčím velikostem nábojů a klesá se čtvercem (s druhou mocninou) jejich vzdálenosti. Síla je udávána v Newtonech. [5]

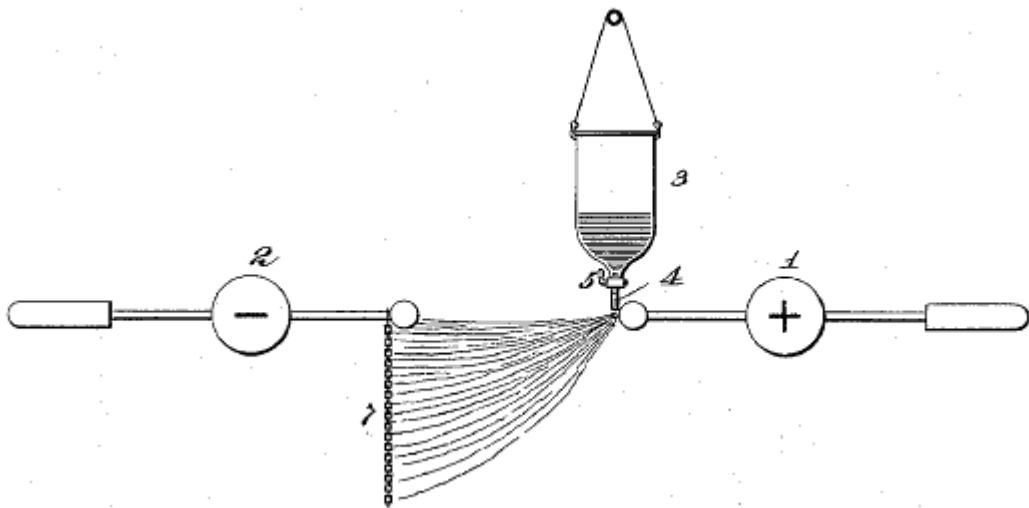
5. Elektrostatické zvlákňování

V následujících odstavcích je v krátkosti zmíněno několik vědců, kteří v průběhu času přinesli několik klíčových poznatků k elektřině a jejím silám. Hlavní částí je však porovnání historické (Mortonovy) zvlákňovací soustavy s dnešním ekvivalentem. [5]

5.1 Historie

William Gilbert (1544 – 1603) byl patrně první vědec, který se zabýval elektrohydrodynamickými jevy. Tento anglický lékař a vědec použil jako první názvy elektřina nebo elektrická síla. V roce 1600 byla publikována jeho kniha – *De Magnete, Magneticisque Corporibus et de Magno Magnete Tellure*. Jako první pozoroval jev, kdy sférická kapka vody na suchém povrchu byla přitahována vzhůru ve tvaru sloupce, pokud se k ní přiblížil zelektrizovaný jantar. Tato tvarová deformace kapalných těles v externím elektrostatickém poli je přítomna v moderních technologiích elektrostatického zvlákňování. Je považován za otce vědy o elektřině a magnetismu. Další významnou práci publikoval v roce 1749 Jean-Antoine Nollet (1700 – 1770). Nollet demonstroval rozdělení nabitého proudu vody.

Přestože tito vědci dosáhli mnoha objevů v oboru elektrostatiky, trvalo téměř 300 let, než byl vynalezen dostatečně silný zdroj, který použil W. J. Morton, aby následně komerčně patentoval svou práci. [5]



Obr. 5-1 Mortonova zvlákňovací soustava [7]

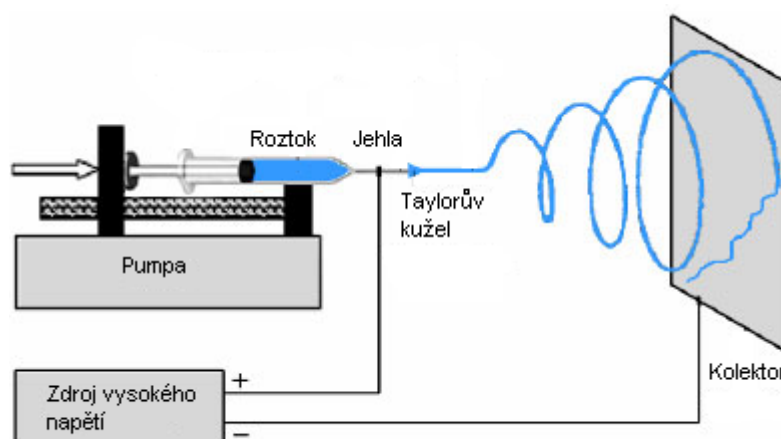
Mortonovo zařízení bylo patentováno 29. července 1902. a využívá podobný princip, jaký známe z dnešního elektrostatického zvlákňování. Mezi kladně nabitou a záporně nabitou částí zdroje vytvořil elektrostatické pole. Nad anodu umístil zásobník s roztokem, který postupně odkapával na kovovou část anody. Z té byl unášen skrze elektrostatické pole a usazován na kolektoru u katody vyrobeném z řetězu. Při přesunu došlo k vydloužení vláken. Zároveň navrhl zařízení extrakci výrobku zachyceného na řetězu. Ve své době neměl Morton přístup k poznatkům,

kteře by mu umožnily používané roztoky klasifikovat jako polymery. Odkazoval na ně tedy jako na „kompozitní roztoky“.

Princip moderního elektrostatického zvlákňování z jehly pochází z práce česko-amerického fyzika Johna Zeleneho. Zeleny se primárně zajímal o elektrické výboje z kovových hrotů. Zjistil, že elektrický proud, který vychází z kovových jehel, trvale zvyšuje prahový potenciál, při kterém dochází k vybíjení. Začal využívat kapky okyselené vody vytvářené úzkými skleněnými nebo kovovými kapilárami. Použitím speciálního zařízení byl Zeleny dokonce schopen měřit intenzity elektrostatického pole na špičkách těchto kapilár. Zároveň si všiml jemných, vláknů podobných kapalinových proudů v jeho zařízení. Bohužel ho tento jev nezaujal natolik, aby svou další práci ubíral tímto směrem. Podobné zařízení se používá dodnes s drobnými kosmetickými změnami v oboru elektrostatického zvlákňování. Nejvíce připomíná vertikální zvlákňování z tyčky na pevný kolektor. [5]

5.2 Současnost

Na obrázku je znázorněna obdobná sestava, která je pracovním nástrojem v laboratořích TUL. Injekční stříkačka obsahující polymerní roztok je umístěna na dávkovací pumpě. Pumpa dodává konstantní množství polymeru (ten je vytlačován z jehly). Dávkování lze nastavit (hodnoty udávány v ml/hod). Na kapce vytvořené na špičce jehly se v elektrostatickém poli začíná tvořit jeden nebo více Taylorových kuželů. V určité vzdálenosti od jehly můžeme pohyb polymeru charakterizovat jako pohyb stabilní. Vlákno je dlužno ve směru jehly. Po této „klidové zóně“ se vlákno dostává do zóny nestabilní. Pohyb polymeru si zde můžeme představit jako lano, které držíme za jeden konec ve vzduchu a konáme s ním krouživý pohyb. Při tomto bičování dochází k dlužení vlákna a jeho následnému usazení na kolektor.



Obr. 5-2 Současné experimentální zvlákňovací zařízení [8]

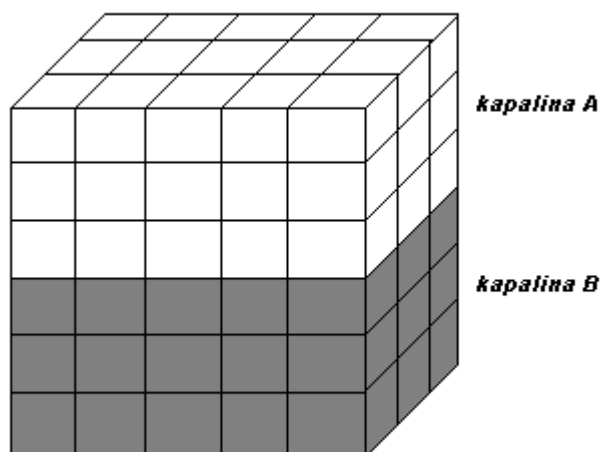
5.3 Síly ovlivňující elektrostatické zvlákňování

V následujícím odstavci je uvedeno několik parametrů, které ovlivňují elektrostatické zvlákňování. Některé z těchto jevů zvlákňování umožňují a usnadňují, jiné ho značně komplikují.

5.3.1 Povrchové napětí

Elektrostatické zvlákňování je běžně popisováno jako interakce mezi elektrickými a kapilárními silami. Pro případnou vizualizaci můžeme použít mřížový model, který se bude skládat z mnoha malých kostiček uspořádaných v mřížkách. Abychom vytvořili model, který obsahuje dvě různé kapaliny, tak spodní polovina kostky bude obsahovat jinou kapalinu než polovina horní. V tomto modelu existují rozdílné energetické interakce mezi jednotlivými typy buněk.

Tyto interakce reprezentují krátce dosažené vzájemné molekulární působení. Za sousední považujeme jen buňky, které sdílí společnou stěnu. Základním pravidlem je, že částice stejného typu jsou k sobě přitahovány větší silou než rozdílné částice. Interakční energie E mezi sousedními buňkami stejného druhu musí být modelována menší, např. $E(1,1)=1$ e.u., a $E(2,2)=2$ e.u. Interakce energií E mezi sousedními buňkami rozdílných kapalin je proti tomu: $E(1,2)=E(2,1)=3$ e.u. Energie je zde vyjádřena volnými energetickými jednotkami (e.u.). Mřížový model této binární směsi kapalin má přírodní tendenci minimalizovat svou volnou energii. Při nulovém teplotním limitu se kapaliny kompletně oddělí. Systém totiž minimalizuje svoji celkovou energii. [5]



Obr. 5-3 Mřížkový model [5]

5.3.2 Principy zvlákňování

Základní princip můžeme vidět na Obr. 5-2. Ve stříkačce je polymer, který je připojen na kladné napětí zdroje, čímž dojde ke vzniku iontů polymeru. Záporné napětí je připojeno na kolektor. Mezi špičkou jehly a kolektorem je rozdíl potenciálů (elektrické napětí), který se začne vyrovnávat průchodem iontů z jehly na kolektor. Ty se poté elektricky neutralizují a zachytí se na něm. V ideálním případě by měly ionty na konci jehly vytvářet Taylorův kužel, který je nezbytný pro zvlákňování.

Samouspořádání kapalin v elektrostatickém zvlákňování je hlavní příčinou formování Taylorova kuželu, stabilní části proudu, bičující zóny a vypařování rozpouštědla. Potenciál samouspořádání je však ještě silnější, neboť má dostatečnou sílu, aby organizoval individuální proudy na površích kapalin bez pomoci jehel nebo kapilár. Díky tomuto úkazu je možné posunout moderní elektrostatické zvlákňovací technologie k průmyslovému použití, protože dostáváme příležitost navrhovat jednoduchá, velmi produktivní zařízení, která jsou schopna vyrábět velké nanovlákněné vrstvy.

Nejvýznamnějším faktorem, který zabraňuje plynulému předení vláken z kapalně trysky je Rayleighova nestabilita. Kvůli tomuto jevu, který je způsoben povrchovým napětím, jsou cylindricky uspořádané kapalně útvary rozděleny na jednotlivé kapičky, pokud není provedeno žádné předběžné opatření stabilizace. Tento jev je tedy kontraproduktivní v procesu, kdy se snažíme vytvořit vlákna. Proti této nestabilitě působí elektrostatické pole. Souboj těchto sil probíhá v prostoru tvorby trysky. Tato část se anglicky nazývá „stable jet zone“, neboli zóna stabilní trysky. V tomto prostoru se vlákna z trysky a Taylorova kuželu pohybují relativně přímým směrem. Důvodem stabilizace je přetrvávající vnější normální orientace siločar v elektrostatickém poli s tolerancí k povrchu trysky, pokud je tvořena elektricky vodivou kapalinou. Můžeme předpokládat, že náboje jsou pohyblivější než tryska samotná a tak mohou měnit svou pozici v zájmu vyrovnání nabití úseků kuželů. Tato situace se promítá nejrazantněji hned po vytvoření trysky z Taylorova kuželu, kde elektrický tlak (viz vzorec 10) jedná proti destruktivní síle kapilárního tlaku. Tím pádem externí elektrické pole brzdí Rayleighovu nestabilitu.

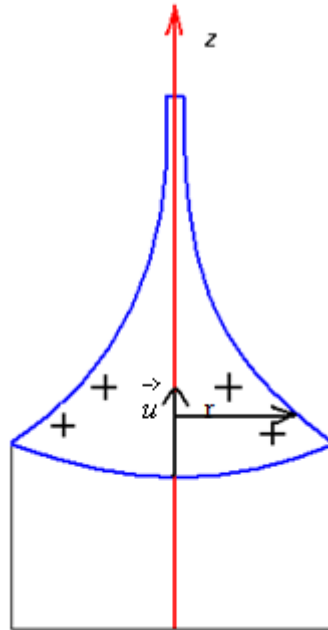
$$P_e = \frac{\epsilon E^2}{2} \quad (10)$$

, kde P_e značí elektrický tlak (v pascálech), ϵ je permitivita okolního plynu a E je intenzita elektrického pole. [5]

5.3.3 Koloidní částice v elektrolytu

Polohy nábojů určuje potenciál, vytvořený částečně týmiž náboji. Z tohoto jevu vyplývají efekty, které značně ovlivňují chování koloidů. Pokud by koloidní částice postrádaly náboj, došlo by k jejich shlukování do větších celků. Díky svým nábojům se odpuzují a zůstávají ve formě suspenze. S přítomností soli v roztoku dochází k její disociaci na kladné a záporné ionty. Záporné ionty jsou přitahovány ke koloidním částicím (při předpokladu, že se jedná o kladné částice) a záporné ionty jsou jimi odpuzovány. Následující rovnice budou zkoumat rozmístění iontů v prostoru kolem koloidní částice. Aby byl vůbec Feynman schopen popsat toto chování jednoduchým způsobem, zanedbal několik faktorů. Následující rovnice platí pro jednorozměrný prostor. Pokud si představíme koloidní částici jako kouli s velkým poloměrem (v rozměrech atomů), můžeme malou část jejího povrchu považovat za rovinu. [5]

5.3.4 Zóna stabilní trysky



Obr. 5-4 Stabilní zóna zvlákňovací trysky

Ve stabilní zóně zvlákňovací trysky ionty pohybují podél osy z s lokální rychlostí \vec{u} . Poloměr trysky r je měřen v rovině kolmé na z .

5.3.5 Nestabilní zóna

Po dosažení určité vzdálenosti od Taylorova kuželu se do procesu vkládá elektricky hnaná nestabilita. Hlavní příčina nestability je Earnshawův teorém, který říká: "Nabitě těleso umístěné v elektrickém poli nemůže být pod elektrickými silami v klidu". Důkaz Earnshawova teorému je velmi jednoduchý. Předpokládejme, že je nabitě těleso umístěno v elektrostatickém poli, kterému je přiřazen potenciál φ v závislosti na poloze. Potenciální energie w každého elementárního náboje v tělese s ohledem na potenciál je dána vztahem (11) a celková energie W tělesa závisící na elektrickém poli (12), kde sčítáme všechny elementární náboje v tělese. Potenciál φ splňuje Laplaceovu rovnici (13) také uvnitř nabitěho tělesa, protože je externí pole φ generované náboji mimo těleso.

Fyzicky si tento jev můžeme představit jako šlehání dlouženého vlákna při přenosu z prostoru za Taylorovým kuželem na kolektor. Díky linearitě Laplaceova operátoru Δ zůstává.

$$w = e\varphi \quad (11)$$

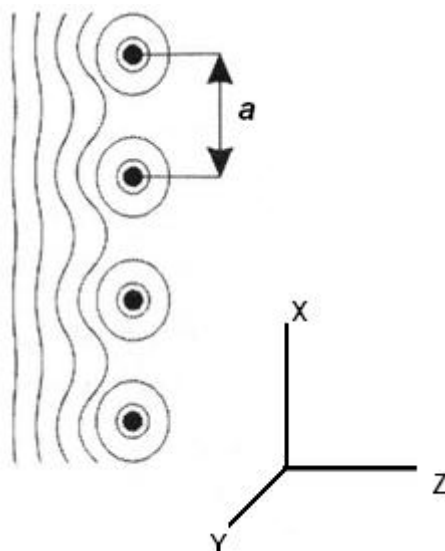
, kde w je energie elementárního náboje e s potenciálem φ .

$$W = \sum_i^N w_i = \sum_i^N e\varphi_i \quad (12)$$

, kde W je celková energie tělesa.

$$\Delta\varphi = 0 \quad (13)$$

, kde Δ je Laplaceův operátor.



Obr. 5 Soustava vodičů umístěných v elektrostatickém poli [5]

$$\varphi(x, z) = F_n(z) \cos kx.$$

Kde k značí počet vln a je roven $2\pi/a$, neboť vzdálenost mezi sousedními vlákny hraje roli vlnové délky zvlněných ekvipotenciály, a $F_n(z)$ jsou původně neznámé funkce z . [5]

5.3.6 Feynmanův model elektrického pole

Feynman vychází z prvního Maxwellova zákona:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}. \quad (14)$$

, kde Δ značí Laplaceův operátor, ρ je hustota elektrického náboje, φ je elektrický potenciál a ε_0 představuje permitivitu vakua.

Předpokládaná hustota náboje a elektrický potenciál vygenerovaný rozdělením iontů:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (15)$$

Pro aplikaci uvedeného vztahu (15) je třeba znát rozdělení částic v silovém poli. Jejich hustotu vyjadřuje vztah:

$$n(x) = n_0 e^{\frac{-U(x)}{kT}}. \quad (16)$$

Kde $n(x)$ značí hustotu elektrického náboje v dané poloze, $U(x)$ je potenciální energie, k Boltzmannova konstanta a T absolutní teplota.

Při předpokladu, že ionty nesou po jednom elektronovém náboji (kladném nebo záporném) dostáváme rovnici:

$$U(x) = q_e \varphi(x) \quad (17)$$

, kde q_e představuje náboj nesený ionty. Ve vzdálenosti x od povrchu částice bude mít iont potenciální energii $q_e \varphi(x)$. Z této rovnice můžeme vyjádřit $U(x)$ pro kladné i záporné ionty a to dosadit do rovnice č.16.

Hustota kladných iontů (n_+):

$$n_+(x) = n_0 e^{-q_e \varphi(x) / kT}. \quad (18)$$

Rovnice pro záporné ionty je identická, dochází u ní ke změně znaménka u mocniny na kladné.

Rovnice celkové hustoty elektrického náboje:

$$\rho = \rho_e n_+ - \rho_e n_- . \quad (19)$$

Po dosazení rovnice (19) do Maxwellovy rovnice (15) dostaneme:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = - \frac{q_e n_0}{\varepsilon_0} (\rho_e n_+ - \rho_e n_-) . \quad (20)$$

Pro naše užití můžeme považovat φ za malou hodnotu (odpovídá zředěnému roztoku) a aproximovat ho. Výsledná rovnice má potom tvar:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = + \frac{2n_0 q_e^2}{\varepsilon_0 k T} \varphi(x) . \quad (21)$$

Pravá strana rovnice má kladné znaménko a řešení tedy není oscilující.

Obecným řešením rovnice (21) je:

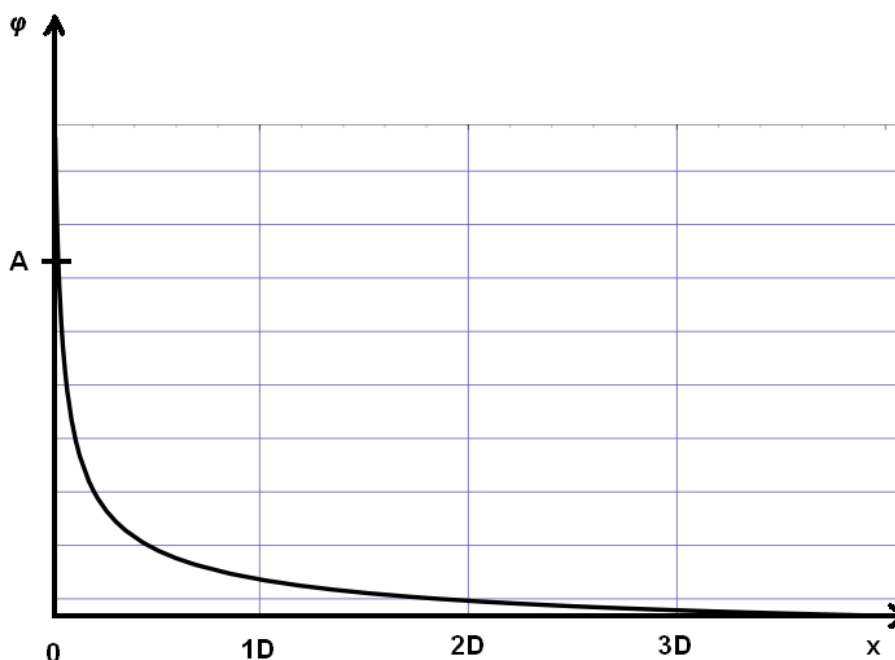
$$D^2 = \frac{\varepsilon_0 k T}{2n_0 q_e^2} . \quad (22)$$

, kde ε_0 , k a q_e^2 jsou konstanty (náboje iontů, v našem případě odpovídá náboji elektronu). T je teplota (Brownův pohyb) a $2n_0$ představuje hustotu koloidních částic. [6]

5.3.7 Debyeova délka

Můžeme pozorovat zmenšení potenciálu v poměru 1/3 e při zvětšení vzdálenosti o D . Debyeova délka je mírou tloušťky iontového obalu, jenž obklopuje částici v elektrolytu. Podle rovnice č. 23 se obal ztenčuje, když koncentrace iontů vzrůstá nebo teplota klesá. [6]

$$\varphi = Ae^{-x/D}. \quad (23)$$



Obr. 5-6 Průběh potenciálu u povrchu koloidní částice. D je Debyeova délka

Hodnotu A v rovnici č. 23 lze určit, pokud známe plošný náboj ρ na povrchu koloidní částice.

Po několika úpravách vzorce při hodnotě $x = 0$ dostaneme vzorec pro potenciál koloidní částice.

$$\varphi(0) = \frac{\rho D}{\varepsilon_0}. \quad (24)$$

Uvedli jsme, že koloidní částice jsou vzájemně odpuzovány v důsledku jejich elektrického náboje. Nyní vidíme, že i v malé vzdálenosti od povrchu částice je pole zeslabené iontovým obalem, který ji obklopuje. Pokud budou obaly částic značně ztenčeny, hrozí jejich sražení. Pokud do kapaliny přidáme dostatečné množství soli, vysráží se. [6]

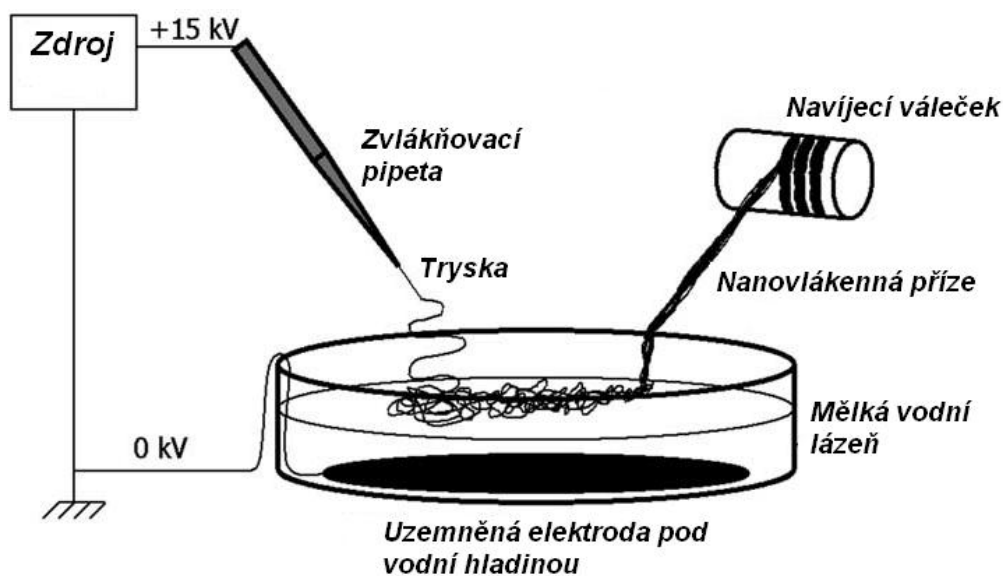
6. Rešeršní část

Byla provedena v oblasti elektrostatického zvlákňování. Uvedené články se týkají hlavně zvlákňování na speciální kolektory a následné orientování vzniklé nanovláknenné vrstvy. Uvedené články posloužily jako zajímavý průzkum uvedených experimentů, ale moje konstrukční řešení je na tolik rozdílné, že články nelze považovat za inspiraci vlastní práce.

6.1 Kontinuální příze z procesu elektrostatického zvlákňování

Cílem práce bylo vyrobení orientovaného nanovláknenného útvaru. Zdrojem polymeru byla zvlákňovací pipeta a jako kolektor posloužila vodní hladina (s uzemněnou elektrodou na dně).

V první fázi dochází k zvlákňování na vodní hladinu z pipety (dodávka zajištěna gravitační silou). Tato prvotní vrstva je zachycena skleněnou tyčinkou a je tažena přes vodu a následně zachycena na navíjecím válečku. Po tomto prvotním zachycení je stroj schopen pokračovat samovolně a vyrábět orientovanou strukturu rychlostí $0,05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. [9]



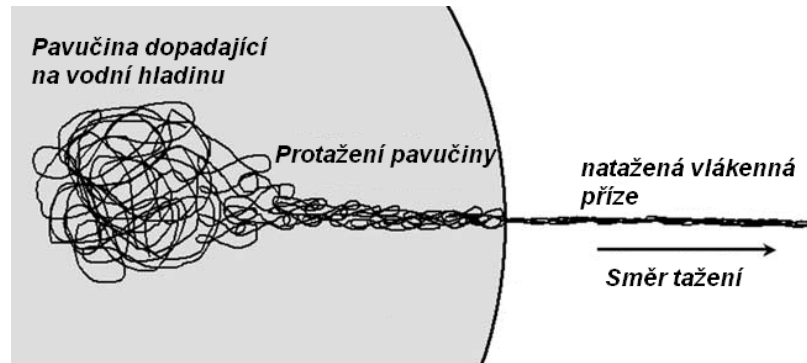
Obr. 6-1 Schematický náčrt zařízení pro výrobu kontinuální příze [9]

Tab. 6-1 Použité polymery

Polymer	Koncentrace (wt%)	Napětí (kV)	Vzdálenost špičky ke kolektoru (cm)
PVDF (polyvinyliden fluorid)	15-20	20	20
PVA (polyvinylalkohol)	18	15	20
PAN (polyakrylonitril)	5	15	20

6.1.1 Zařízení a laboratorní pomůcky

Při pokusech byla použita Pasteurova pipeta jako dávkovač polymeru, Petriho miska o průměru 150 mm s 15mm hloubkou. Na dně misky byla umístěna kovová destička o průměru 140 mm a tloušťce 0,42 mm.

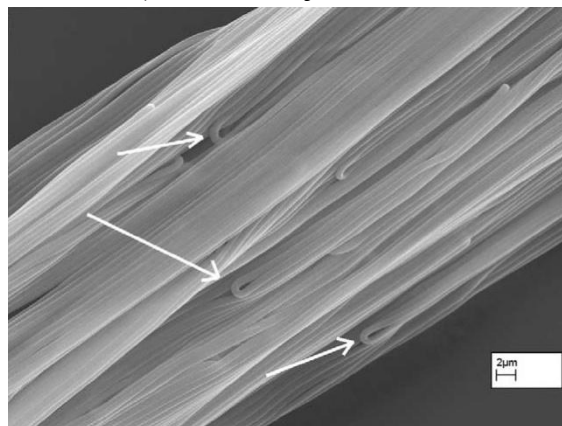


Obr. 6-2 Postupné tažení příze [9]

6.1.2 Mechanismus výroby

V první fázi dopadají vlákna náhodně na vodní hladinu a utvářejí pavučinu. V druhé fázi jsou vlákna tažena po vodní hladině a zaujmají přibližnou pozici v přízi. Ve třetí fázi jsou vlákna vytažena z vodní hladiny, povrchové napětí zbývající vody na vláknech stahuje vlákna k sobě a vytváří 3D strukturu příze. Při srovnání příze vyrobené z 20% roztoku PVDF (wt%) a 15% roztoku PVDF bylo zjištěno že:

- příze vyrobená z koncentrovanějšího roztoku má průměr 1 μm a obsahuje malé množství kapiček
- příze vyrobená z méně koncentrovaného roztoku má průměr přibližně třetinový (cca 300 nm), ale obsahuje extrémní množství kapiček. [9]



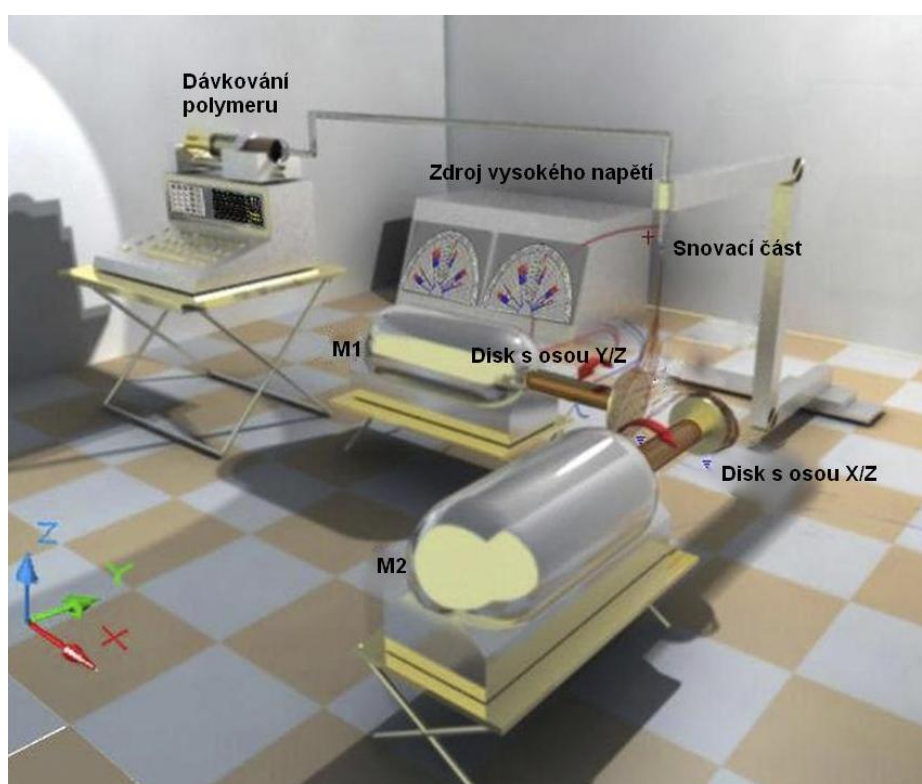
Obr. 6-3 Orientovaná struktura PVAc vláken s patrnými smýčkami (naznačeny šipkami) jako pozůstatek na náhodnost dopadu vláken na hladinu vody [9]

6.1.3 Závěr

Cílem práce bylo vyrobit jednoduchou cestou orientovanou vrstvu vláken, což se jí podařilo splnit. Nevýhodou výsledného útvaru je absence zákrutu. Vlákna drží pohromadě slabě jen díky vzájemnému propletení.

6.2 Mechanismus navíjení kontinuálně zakrucované nanovláknenné příze

Bazbouz pracoval s kompozitním materiálem. Konkrétně se jedná o malé množství víceštěnných uhlíkových nanotubic přimíchaných do polymerního roztoku polyamidu 6. Roztok je umístěn ve stříkačce regulované pumpou (velmi podobnou zařízení v dílnách TUL). Zařízení, které zkonstruoval Bazbouz, obsahuje dlouhou jehlu s několika lomy, která distribuuje vytlačovaný polymer. Poslední část jehly je umístěna vertikálně. Polymer, který ji opouští, tvoří kapičky směrem dolů. Pod touto jehlou je umístěna dvojice disků, které slouží jako kolektory. Tato část je na celém zařízení nejzajímavější. Vlákna, která jsou v elektrostatickém poli unášena směrem od jehly dopadají z části na každý z disků. [10]

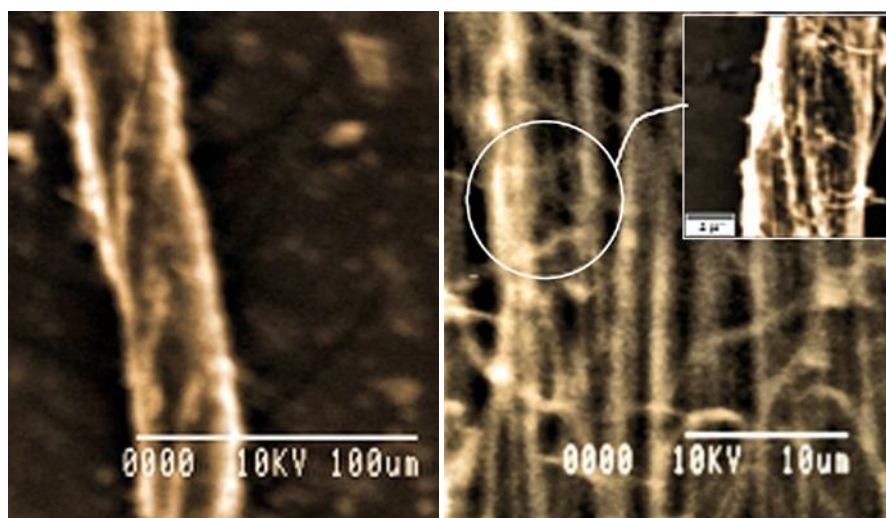


Obr. 6-4 Zvlákňovací soustava [10]

6.2.1 Primární část zařízení

Disk M1: Jeho úkolem je udělovat vznikající přízi zákrut. Toho dosahuje pomocí velkých otáček. Ty se pohybují na hodnotách mezi 100 – 1000 otáčkami za minutu.

Disk M2: Funguje jako uchycení příze, které je udáván zákrut. Zároveň funguje jako odtahovací váleček odvádějící hotovou přízi ze zařízení a to rychlostí až 8 m/min.



Obr. 6-5 Obrázky ze SEM mikroskopu [10]

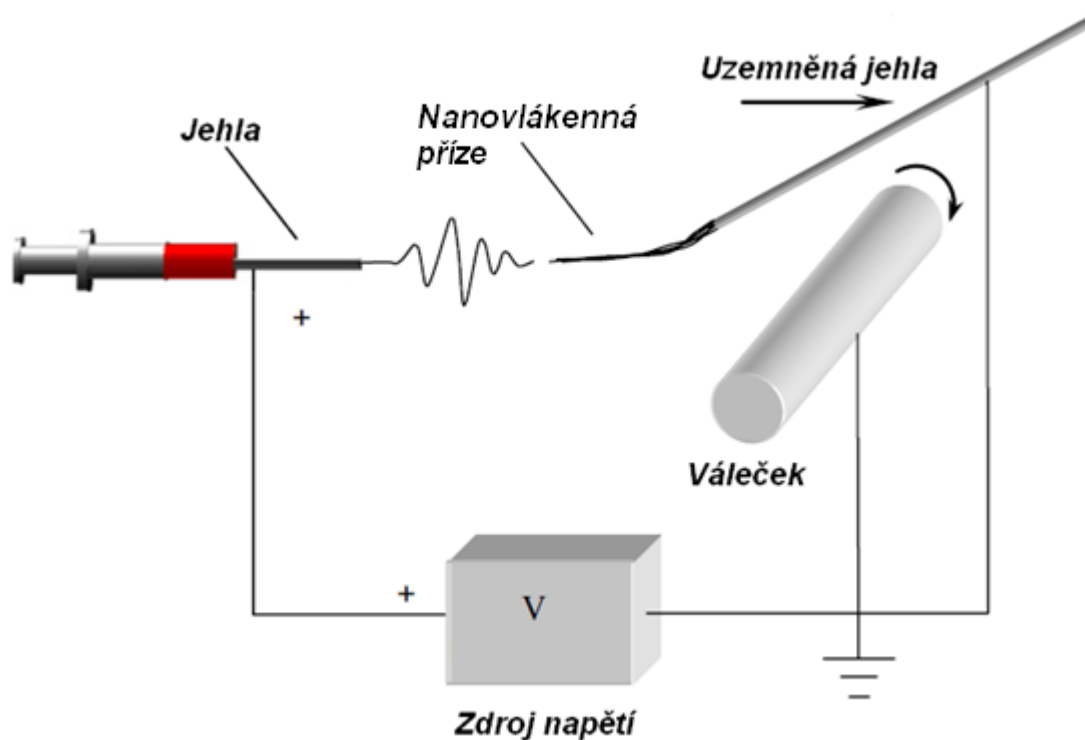
Na snímcích (Obr.7-5) můžeme vidět orientovanou vrstvu s pozorovatelným zákrutem, ale není možné rozeznat jednotlivá vlákna ani vidět jejich strukturu (pórovitost).

6.2.2 Závěr

Toto řešení se ukázalo jako účinný způsob výroby kompozitní příze. Maximální možný podíl víceštěnných uhlíkových nanotrubic je 3% (hmotnostního podílu). Snímky ze SEM mikroskopu ukazují zakroucenou nanovláknennou přízi, jejíž průměr se pohybuje mezi 5 a 10 μm . Optimální zákrut je 500 – 750 otáček za minutu. Hlavní výhodou zařízení v porovnání s ostatními pracemi je schopnost udělit přesný zákrut a udržení kontinuálnosti výroby.

6.3 Kontinuální polymerní nanovláknenná příze tvořená self-bundling elektrostatickou zvláknovací metodou

V této práci je polymerní nanovláknenná příze vyráběna pomocí tzv. self-bundling¹ elektrostatickou metodou. Polymerní vlákna jsou v procesu bičování uchycena na uzemněnou kovovou jehlu a následně zachycena na uzemněném válečku. Jehla tedy plní funkci pouze na začátku procesu. [11]



Obr. 6-6 Zvláknovací soustava [11]

Tým pracoval s větším množstvím polymerů. Jednotlivé pokusy probíhaly s rozdílnými podmínkami. Bylo možné měnit: napětí, koncentraci polymeru, vzdálenost jehly a kolektoru a dávkování polymeru.

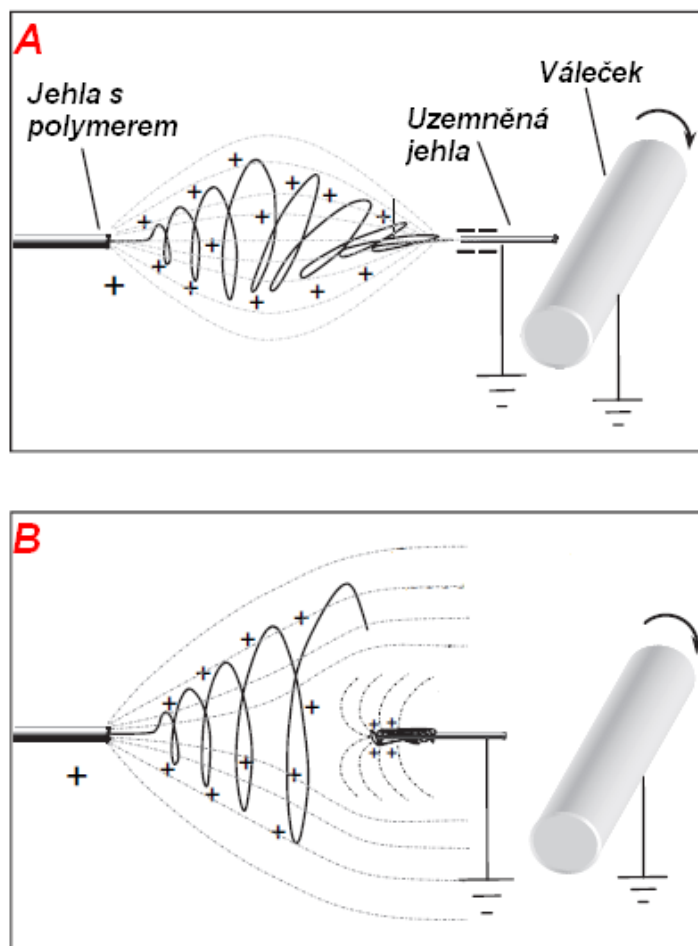
Tab. 6-2 Nastavení při jednotlivých pokusech

Polymer	Napětí (kV)	Koncentrace (wt%)	Vzdálenost kolektoru a jehly (cm)	Dávkování polymeru ($\mu\text{L}/\text{min.}$)
PHBV (kopolymer 3-hydroxybutyrátu a 3-hydroxyvalerátu)	10	2	15	20
PAN (polyakrylonitril)	9	10	15	20
PLLA (poly L-laktická kyselina)	18	12	15	80
PMIA (poly m-fenylen isoptalamid)	20	4	20	20

¹ Self-bundling method by se dalo přeložit jako „samo-svazkovací“ metoda

Jako důležitý faktor ovlivňující výrobu zařízení se ukázalo množství soli obsažené v roztoku. Pokud není dosaženo určitého stupně konduktance roztoku, nedaří se usměrnit vlákna tak, aby bylo možné vyrábět přízi. Jakákoliv hodnota konduktance pod $10 \mu\text{S/cm}$ je nedostatečná. Pokusy s vhodnými výsledky byly provedeny s konduktancí v rozsahu $10\text{--}400 \mu\text{S/cm}$. [11]

6.3.1 Chování vláken v bičovací zóně



Obr. 6-7 (A) Zachycení vláken na jehle při konduktanci roztoku v rozmezí $10\text{--}400 \mu\text{S/cm}$ (B) zachycení vláken na jehle při konduktanci roztoku pod $10 \mu\text{S/cm}$ [11]

6.3.2 Závěr

Pomocí této metody se podařilo vyrobit přízi s dobrým vydloužením a vlákna obsahující membrány. Zvlákňování polymerů je nutné napomoci zlepšením vodivosti. Zajímavostí je, že při dostatečně velké vodivosti (cca $400 \mu\text{S/cm}$) probíhá přesun vláken od špičky jehly na váleček natolik uspořádaně, že je možné vynechat první fázi procesu – nanášení na tyčku.

7. Experimentální část

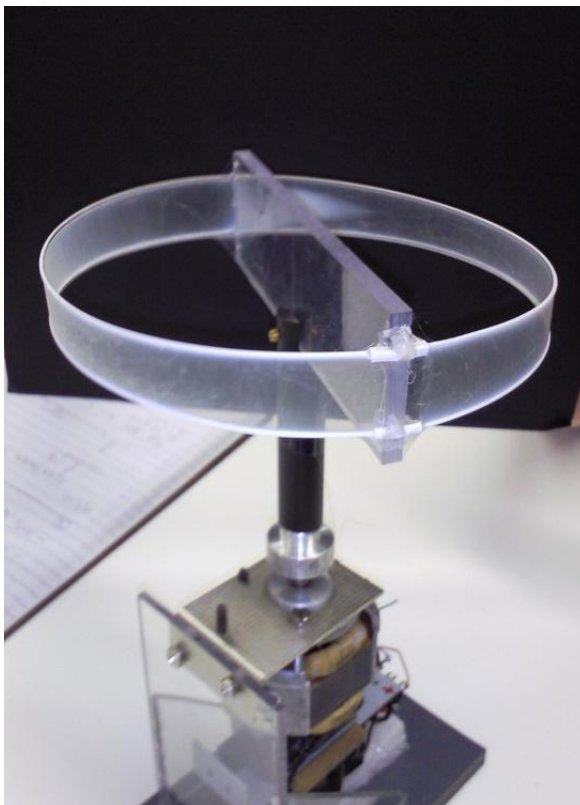
Konstrukce experimentálních kolektorů probíhala v poloprovozu netkaných textilií. Všechny experimenty byly prováděny v laboratořích TUL budovy E. Cílem experimentů bylo vytvoření dostatečně silné nanovlákněné vrstvy, kterou bude možné sejmout z kolektoru bez poškození. Následně se pokusit o udělení zákrutu. Výsledný produkt prozkoumat na elektronovém mikroskopu.

7.1 Konstrukce zařízení

Zařízení se skládá ze dvou základních částí, elektrického motoru a samotného kolektoru. Kolektor je tvořen strunami, které jsou zatočené a vzájemně spojené oběma konci a tvoří obrouče. Jednotlivé verze zařízení se liší počtem strun a vzdálenostmi mezi jednotlivými strunami. Na obou variantách je použit jeden typ strun. Jedná se o hudební struny (pro elektrickou kytaru) E s tloušťkou 1,16 mm (jádro+vinutí). Struny mají ocelové jádro a niklové vinutí.

7.2 Verze „Rotační strunový kolektor 1.0“

Kolektor se skládá ze dvou strunných obroučů umístěných nad sebou. Konce strun jsou vzájemně uchyceny pomocí bužírky a na dvou protilehlých stranách ukotveny do polymethylmetakrylátového (PMMA) sklíčka pomocí tavného lepidla. Kolektor se skládá ze dvou strun, jejichž vzájemná vzdálenost je 2 cm. Uzemnění kolektoru je realizováno pomocí tenkého měděného vodiče připojeného k motoru.

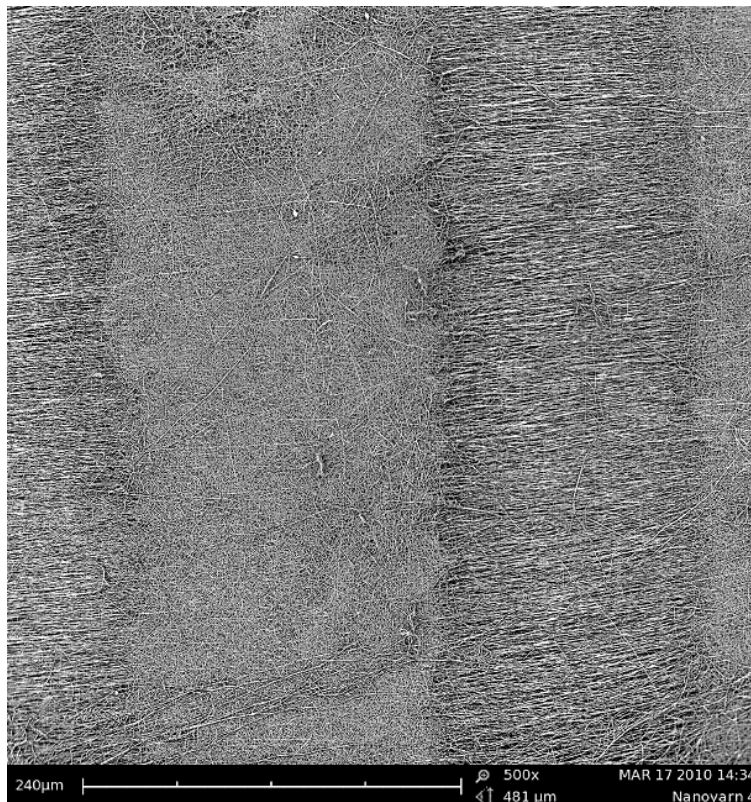


Obr. 7-1 Zařízení verze 1.0



Obr. 7-2 Detailní záběr anizotropního nánosu

V praxi bylo možné pozorovat několik fází usazování vláken. V první fázi byly struny ještě čisté docházelo k anizotropnímu ukládání vláken mezi jednotlivými strunami. Tato vrstva způsobila kontrakci strun v prostoru, kde nebyly ukotveny. Stažení bylo způsobeno postupným vysušováním rozpouštědla a kontrakcí makromolekul. S přibývajícím množstvím vláken však začala tyto velké prostory vyplňovat vrstva více izotropní. Největší množství vláken je však nanášeno na samotných strunách. Na proužku ze strun můžeme pozorovat střídání anizotropního a izotropního uspořádání vláken (viz. Obr. 8-3).



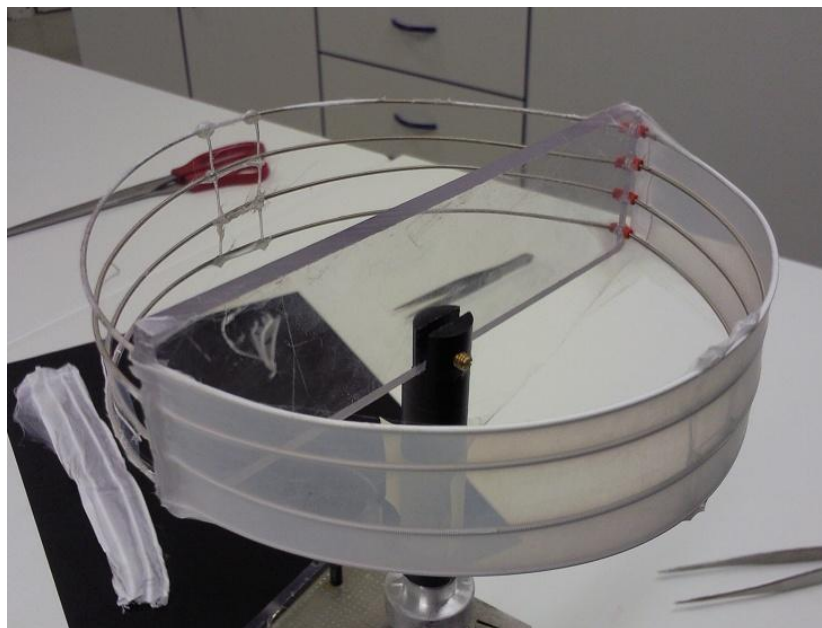
Obr. 7-3 Střídání izotropní a anizotropní vrstvy přímo na struně



Obr. 7-4 Záběr ukazující obdobnou strukturu na výsledné přízi

První prototyp se ukázal jako funkční, ale bylo provedeno rozhodnutí zkonstruovat zařízení s několika úpravami. Jako nejjednodušší modifikace bez nutnosti zásahu do celého zařízení se nabídla varianta změny počtu a vzdálenosti jednotlivých strun. Tato modifikace by mohla vytvořit vrstvu, která by byla vyztužena i v prostoru vrstvy a nejen na okrajích. Zároveň by bylo možné pozorovat, zda při zvýšení hustoty strun nedojde k velkému zeslabení vrstvy mezi strunami.

7.3 Verze „Rotační strunový kolektor 1.1“



Obr. 7-5 Prototyp 1.1 se staženou polovinou vrstvy

Princip zařízení je obdobný jako v první verzi. Změněn je počet strun ze dvou na čtyři. Vzdálenost strun je snížena ze dvou na jeden centimetr. Zároveň došlo k vylepšení v uchycení strun. Na stranách zařízení, kde nejsou struny uchyceny v PMMA sklíčku je použita polypropylenová mřížka, která je lepidlem přilepena k strunám ve dvou bodech (dva spoje na každé struně). Pomocí této úpravy došlo k zafixování konstantní vzdálenosti mezi jednotlivými strunami v průběhu zvlákňování. Úprava se ukázala jako dostatečně účinná a eliminuje stahování strun během zvlákňování.



Obr. 7-6 Vrstva stažená z poloviny obvodu zařízení

Snímání vzorku z kolektorů

Po prvotním neúspěchu odstříhnout vzorek z kolektoru se jako efektivní způsob prokázalo strhnutí vzorku pomocí jedné, nebo dvou pinzet. Při pokusech snímat vzorek se jako hlavní faktor ovlivňující úspěšnost ukázala nutnost dostatečně silné vrstvy nanosené na kolektoru. Pokud měla nanovlákněná vrstva dostatečnou plošnou hmotnost (zvláknění trvající 10 a více minut), sejmutí vrstvy proběhlo úspěšně. Pokud byl nános vytvářen nedostatečně dlouho, nebylo možné jej sejmut ve formě pásku, nebo došlo k jeho destrukci.

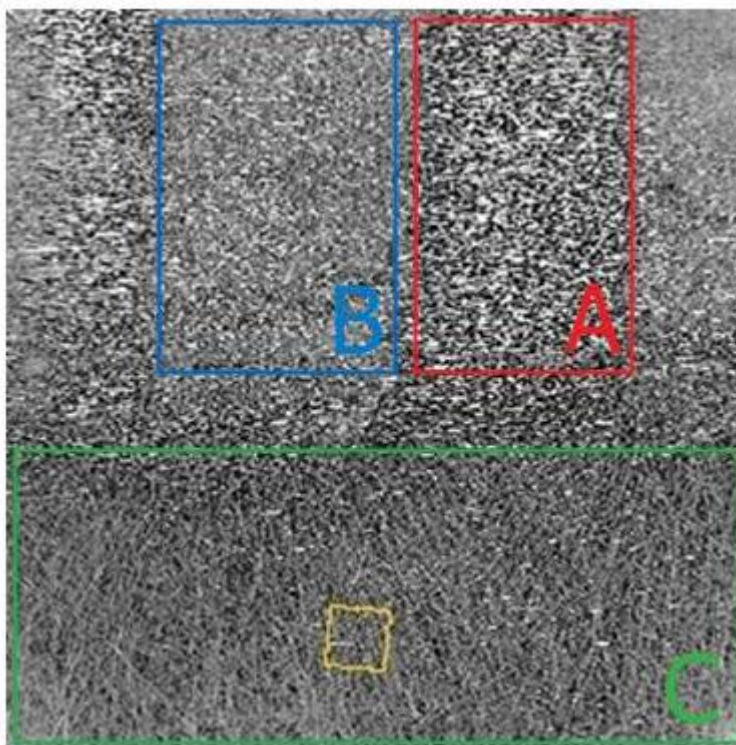
7.3.1 Orientace nanovláken na experimentálním zařízení:

Nanovláknna se usazují v několika zónách kolektoru zcela odlišným způsobem (viz Obr. 7-7).

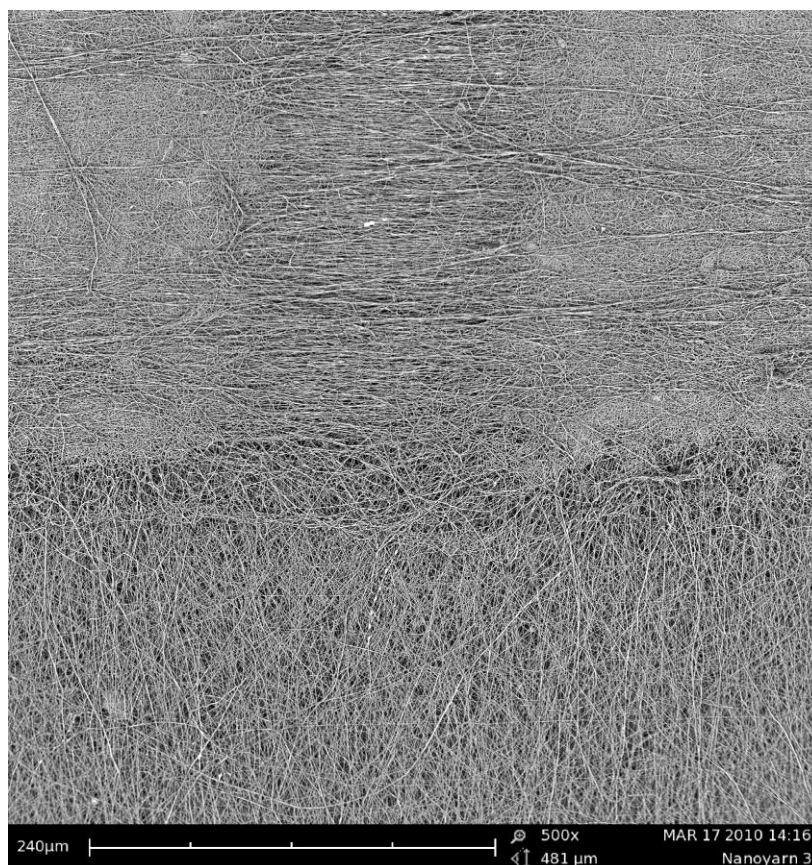
Struny: A) přímo na vinutí - izotropní vrstva vláken
 B) mezi vinutím - anizotropní vrstva vláken

Prostor mezi strunami:

C) obdobné jako ve variantě B, pouze na mnohem větším prostoru



Obr. 7-7 Záběr s malým přiblížením ukazuje tři rozdílné struktury



Obr. 7-8 Detailní záběr tří struktur

V prostoru mezi jednotlivými strunami dochází k zcela odlišnému ukládání, které se mění s rostoucí vrstvou nánosu. V počáteční fázi můžeme pozorovat dobře orientovanou vrstvu vláken, která je izotropní. Po nanesení této základní vrstvy se však vlákna začínají orientovat nahodile a můžeme pozorovat vznik vrstvy, kterou by bylo v makroskopickém měřítku možno přirovnat k multiaxiální tkanině. Tyto rozdílné struktury můžeme nelépe pozorovat na snímcích SEM mikroskopu, které zacílíme právě na tyto přechody.

Velikost jednotlivých úseků je zjištěna podle výpočtů. Anizotropní zóna mezi vinutím je 1,2x větší než zóna izotropní nacházející se přímo na vinutí struny. V případě změny tloušťky struny by měl tento poměr zůstat zachován.

Poměry délek izotropní a anizotropní vrstvy:

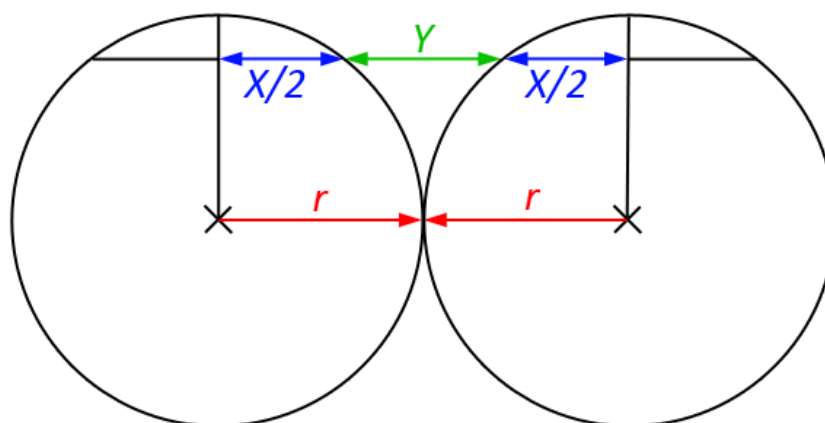
$$X + Y = 220 = 2r \Rightarrow r = 110$$

$$Y = 120$$

$$X = 100$$

$$\Rightarrow \frac{X}{r} = \frac{100}{110} = \underline{\underline{0,9}}$$

$$\Rightarrow \frac{Y}{r} = \frac{120}{110} = \underline{\underline{1,1}}$$



Obr. 7-9 Vinutí strun a poměr délky anizotropní a izotropní vrstvy

7.3.2 Podmínky při experimentech:

Při pokusech, z nichž jsou uvedeny parametry a snímky výsledných struktur, byly dány nebo nastaveny následující podmínky (viz. Tab.7-1):

Tab. 7-1 Tabulka podmínek a nastavení při pokusech

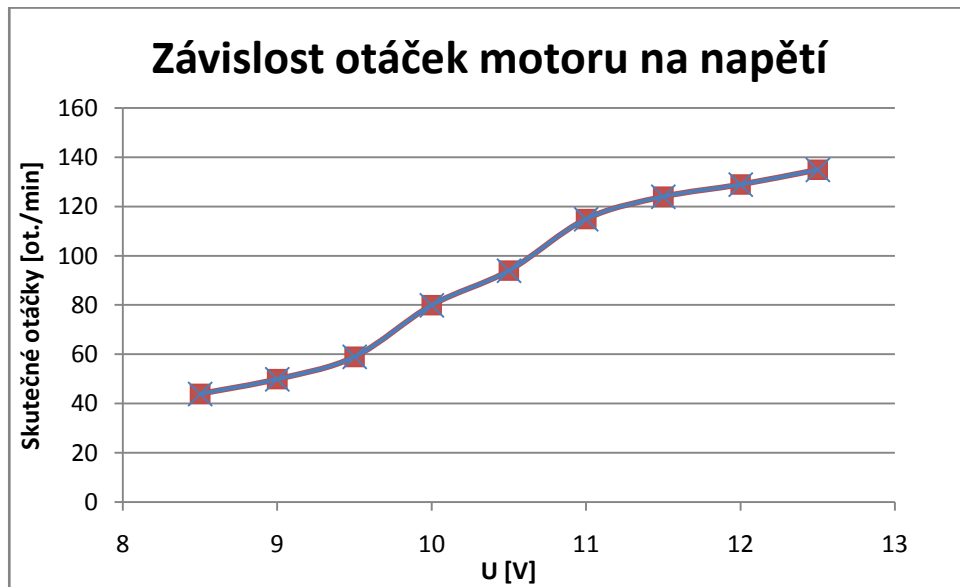
Parametr:	Pokus 1	Pokus 2	Pokus 3	Pokus 4
Teplota [°C]	22	20	22	21
Vlhkost [%]	33	30	31	31
Dávkování polymeru [ml/hod.]	1,2	1,4	1,2	1,2
Průměr jehly [mm]	1,2	1,2	1,2	1,2
Vzdálenost kolektoru od jehly [cm]	15	18	16	15
Napětí [kV]	29,5	27,5	28,0	29,0
Průměr kolektoru [cm]	15	15	15	15
Otáčky motoru [ot/min]	50	70	80	94

Experimenty byly provedeny s PVA bez přítomnosti síťovacích činidel. Koncentrace při experimentech byla 12%. Pokusy 1 a 2 byly provedeny na prototypu 1.0. Pokusy 3 a 4 byly provedeny na prototypu 1.1.

7.3.3 Promítnutí otáček kolektoru do struktury

Během práce bylo provedeno několik pokusů zvláknování. Motor musí točit minimálně 46 ot./min, jinak není množství otáček konstantní (limitace zařízením). Při nastavení rychlosti přes 98 ot./min dochází k odletu části vláken z kolektoru. Pravděpodobnými viníky jsou odstředivá síla a proudění vzduchu, jehož většinu způsobuje PMMA destička při svém otáčení. Při vysokém počtu otáček (v rozmezí 70 – 95ot./min) nastal nárůst vláken orientovaných ve směru strun (v prostorech mezi strunami).

Charakteristika otáček motoru pro různá nastavení:



Graf 1 Promítnutí otáček motoru na zvolené napětí

7.4 Výroba orientovaných nanovlákných úseků

Nanovlákná vrstva sejmutá z kolektoru má formu pásku. U kolektoru verze 2 (viz kapitola 8.3) je jeho tloušťka 4 cm. K nesporné výhodě pásku patří fakt, že má "pevný okraj" bez přesahujících vláken. Toho je docíleno pomocí strun nacházejících se na jeho okrajích. Při opatrném sejmutí lze dostat geometricky přesný tvar kolektoru. Jediná odchylka je způsobena částečnou deformací struktury mechanickým namáháním při stahování polotovaru.

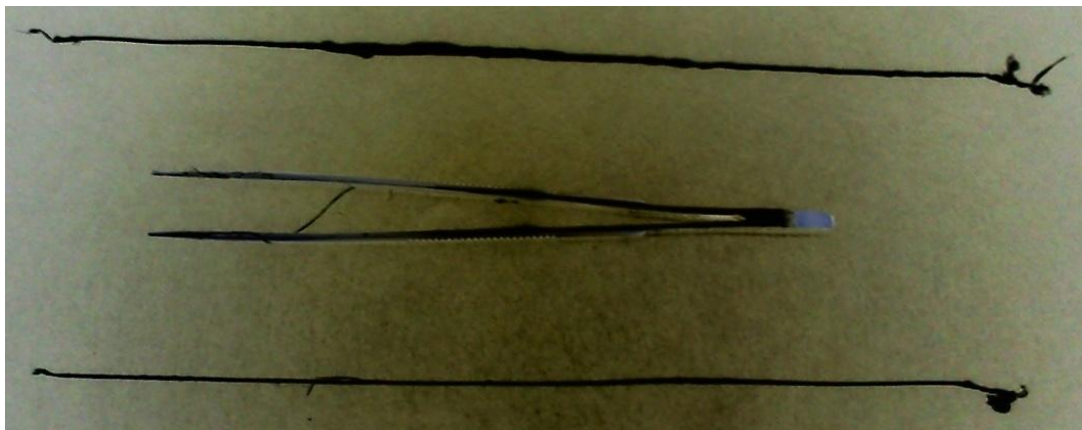
Výroba příze probíhala na sloupové vrtačce. Jeden konec pásku byl shrnut do špičky a uchycen do čelisti vrtačky. Druhý byl přidržen pinzetou. Vzorkům o délce 15 centimetrů byl udělen rozdílný počet zákrutů. Množství zákrutů udělených rozdílným tloušťkám pásků při různých délkách nánosů.

Následující varianty počtu zákrutů byly provedeny na vzorcích dlouhých 19-21 cm.

Po zvláknování trvajícím 10 minut byl vzorek zakroucen 75 zákruty.

Po zvláknování trvajícím 15 minut byl vzorek zakroucen 60 zákruty.

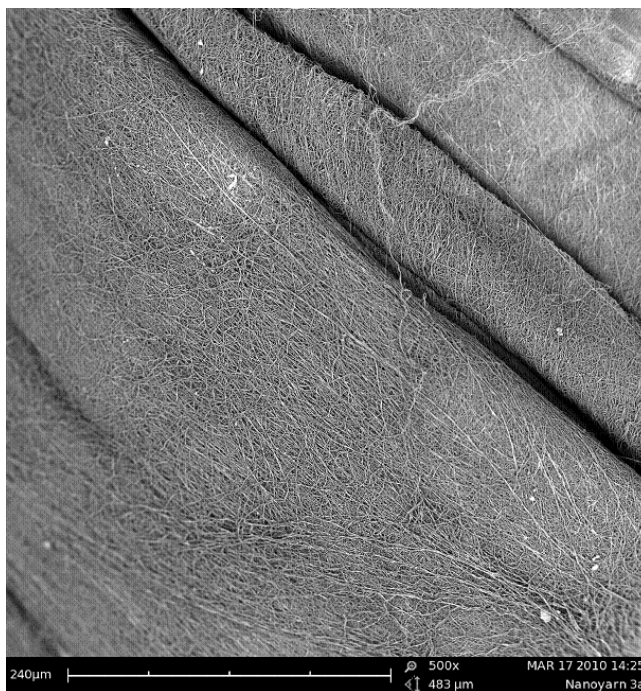
Po zvláknování trvajícím 60 minut byl vzorek zakroucen 30 zákruty.



Obr. 7-10 Výsledný produkt v poli s invertovanými barvami

Pro zpracování do podoby příze se jako nejvýhodnější ukázalo nanášení na kolektor trvající 10 minut, jak je zřejmé na Obr. 7-10. Delší doba nanášení způsobila příliš objemný a pro ruční zakroucení nevhodný pásek. Délka pásků představovala cca 50 % plochy kolektoru (snímání probíhalo vždy nadvakrát). Z jednoho nánosu bylo možné stáhnout polovinu kolektoru (dělenou podle okrajů uchycených PMMA sklíčkem).

Zhotovení snímku na mikroskopu není snadné. Průřez přízí není možné považovat za konstantní dutinku. Pod SEM můžeme pozorovat lalůčky, které se šroubovicově táhnou po vnějším povrchu příze. Výskyt lalůček nebyl pozorován v celé šíři vzorků.

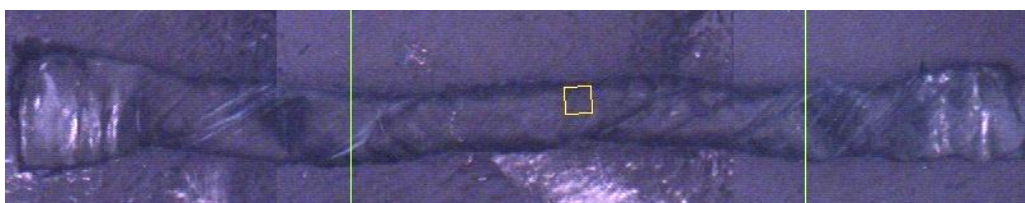


Obr. 7-11 Lalůčkový efekt na orientované struktuře

7.4.1 Vlastnosti příze

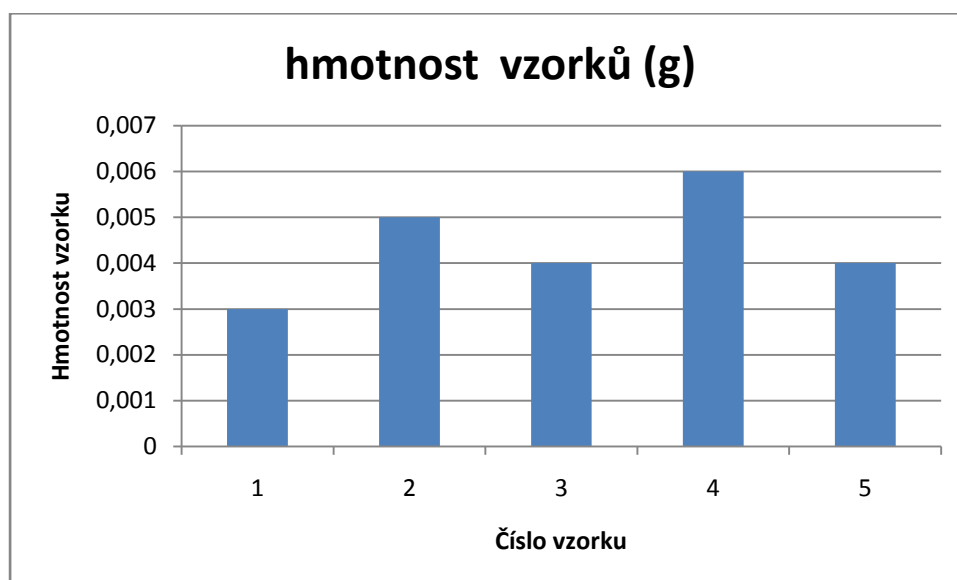
Z makroskopického hlediska se příze chová podle předpokladů. Je extrémně lehká a opticky připomíná lehké a jemné celulozové výrobky. Hlavním faktorem ovlivňujícím její jemnost je doba zvlákňování na kolektor. Při pěti zvlákňováních se stejnými podmínkami a následném vážení byly pozorovány rozdílné hmotnosti vzorků. Ve všech pěti pokusech trvalo zvlákňování 10 minut. Všechny snímané vzorky dosáhly přibližně shodné délky, která se pohybovala v rozmezí 19 – 21 cm.

Rozdíl hmotností vzorků osciloval mezi 0,003 až 0,006 gramy. Rozdíl jemností přízí byl 14 až 31 texů (se započítanou odchylkou délek). Pravděpodobnou hlavní příčinou nerovnoměrnosti přízí je fáze stahování z kolektoru. Při každém stažení zůstala na strunách jiná vrstva materiálu.



Obr. 7-12 Výsledná příze

Vážení připravených vzorků proběhlo v laboratořích na vahách se třemi desetinnými místy. Toto rozmezí se ukázalo jako dostatečné. U vážených vzorků bylo možno změřit velké kolísání hmotnosti.



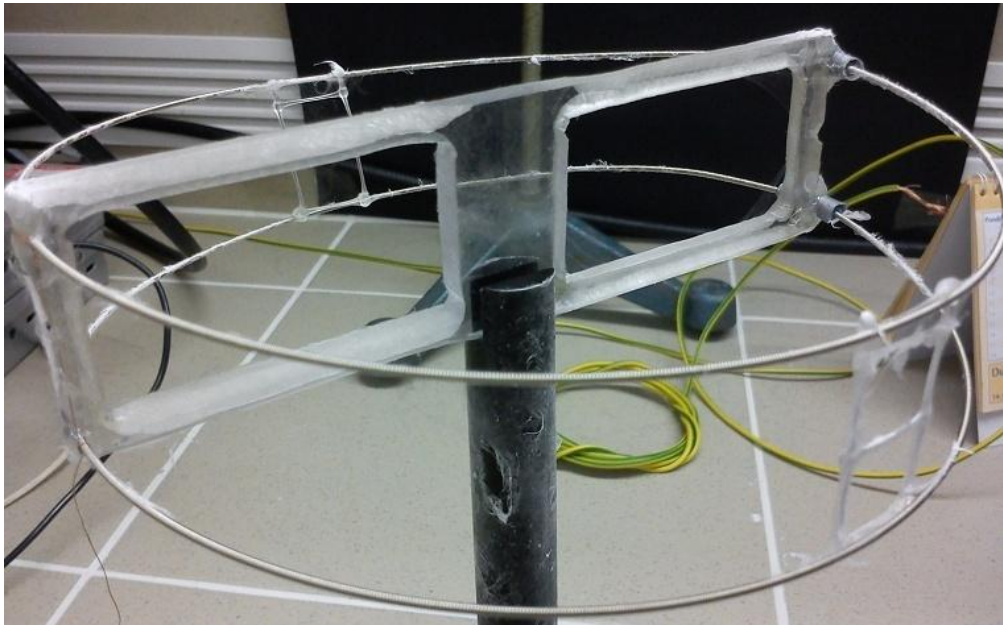
Graf 2 Porovnání hmotností jednotlivých vzorků

Výpočet odstředivé síly na strunách kolektoru:

hustota PVA:	1,25 g/cm ³
poloměr kolektoru:	7,5 cm
počet otáček kolektoru:	98 ot/min
poloměr vlákna:	125·10 ⁻⁹ m
Plocha řezu	$\pi \cdot 125^2 \cdot (10^{-9})^2 = 49 \cdot 10^{-15} m^2$
Hmotnost 5cm útržku	$49 \cdot 10^{-15} \cdot 0,05 = 2,45 \cdot 10^{-15} kg$
Úhlová rychlost	$\frac{98 \cdot 2 \cdot \pi}{60} = 0,17 rad / sec$
Odstředivá síla	$F_d = m \cdot \omega^2 \cdot r$ $F_d \approx 1,02 \cdot 10^{-16} N$

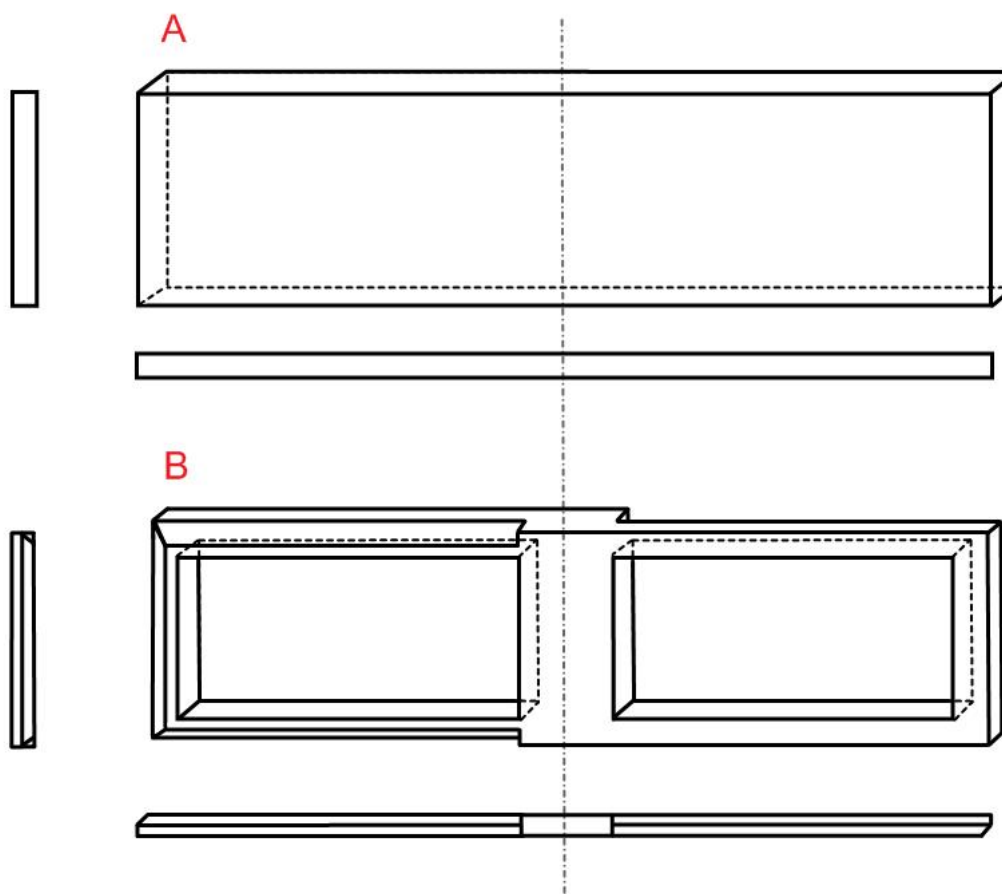
7.5 Verze „Rotační strunový kolektor 2.0“

Následující experimenty byly provedeny s kaprolaktonem. Bylo rozhodnuto zkonstruovat další verzi zařízení, které se pokusí předešlé modely zdokonalit hlavně po tvarové a aerodynamické stránce. Tím jsem se chtěl lépe připravit na obtížnější zvláknování, které pravděpodobně nastane při použití polykaprolaktonu místo polyvinylchloridu.



Obr. 7-13 Kolotoč 2.0

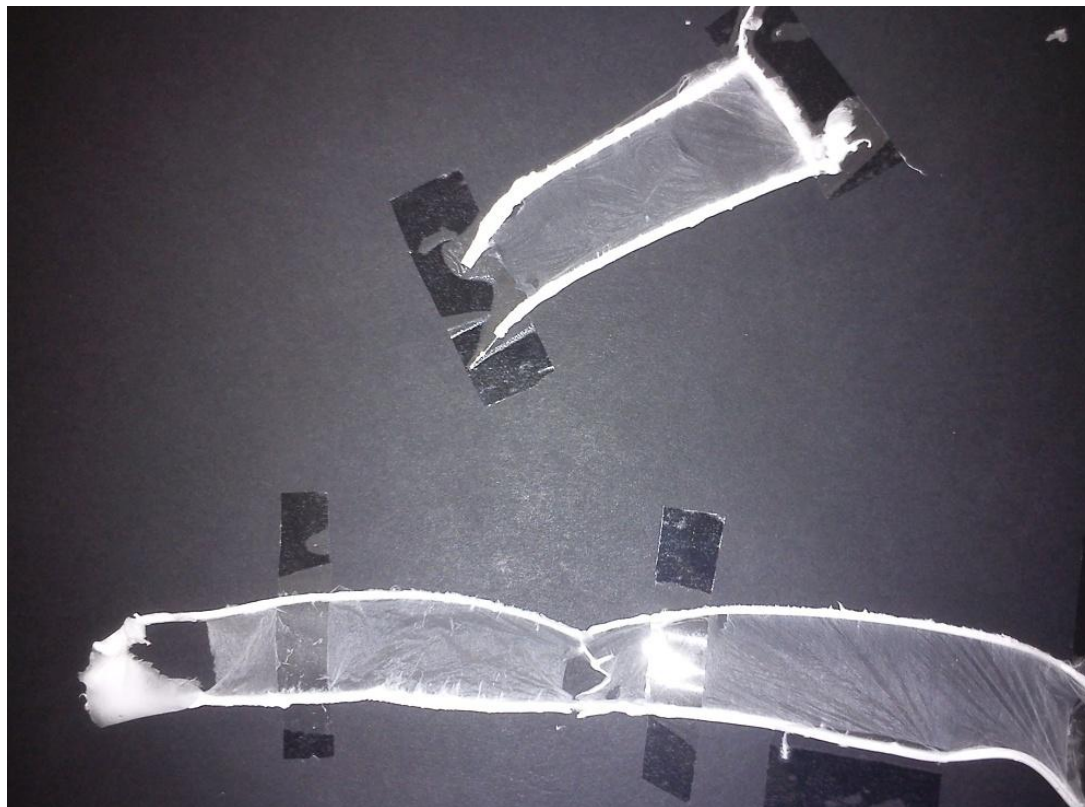
Kvůli zjednodušení konceptu zařízení došlo k návratu užívání dvou strun se vzdáleností 2 cm, který byl vylepšen některými prvky z prototypu 1.1 a obohacen několika novými modifikacemi. K zabránění kontrakce strun byla opět použita polypropylenová mřížka. Spoj strun byl také vylepšen. Nově byl vylepšen o výstuž spojovací bužírky pomocí vrstvy lepicí pásky. To mělo za výsledek tvorbu stejnoměrnějších strunových obručí (nedocházelo k zalomení spoje strun v úchytu). Hlavní zlepšení však představuje užití PMMA skla, které již netvoří souvislou desku, ale je obrobena tak, aby byla minimalizována plocha, která by mohla vytvářet negativní proudění vzduchu při rychlejším otáčení zařízení. Z desky zůstal celý jen střed sloužící k uchycení na motor (malá plocha s dostatečnou vzdáleností od místa dopadu vláken) a tenký rám k uchycení strun. K dalšímu zlepšení vlastností padlo rozhodnutí rám zarovnat tak, aby vzduch nerozrážel rovnou plochou. Celá plocha rámu (kromě středu) byla zarovnána do trojúhelníku tak, aby hrot směřoval vždy do směru otáčení.



Obr. 7-14 Modifikace kolektoru

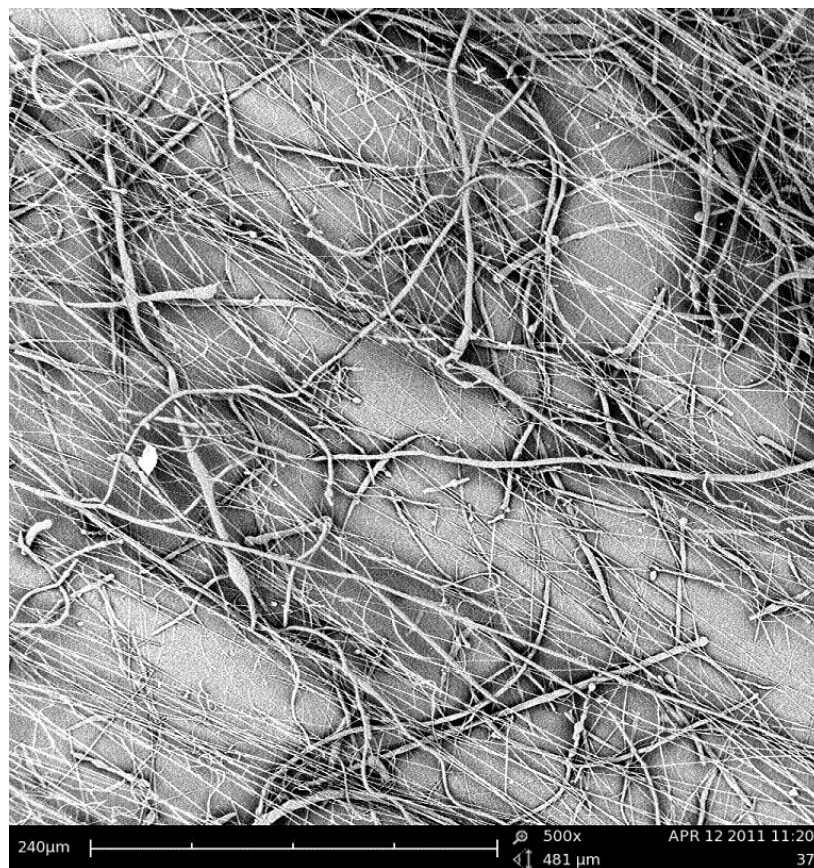
Na obrázku Obr. 7-14 můžeme vidět původní tvar nosiče strun (A) a nový vylepšený tvar (B). Upravená verze podstatně zmenšila plochu skla a tím snížila generování vzrušných proudů při otáčení. Zkosení je vždy ve směru otáčení, tzn. pravá strana obrázku B má obráběnou plochu opačně oproti straně levé.

I přes pracnou přípravu na obtížnější zvlákňování polymeru se mi nedařilo přiblížit se hladkosti, se kterou jsem zvlákňoval PVA.

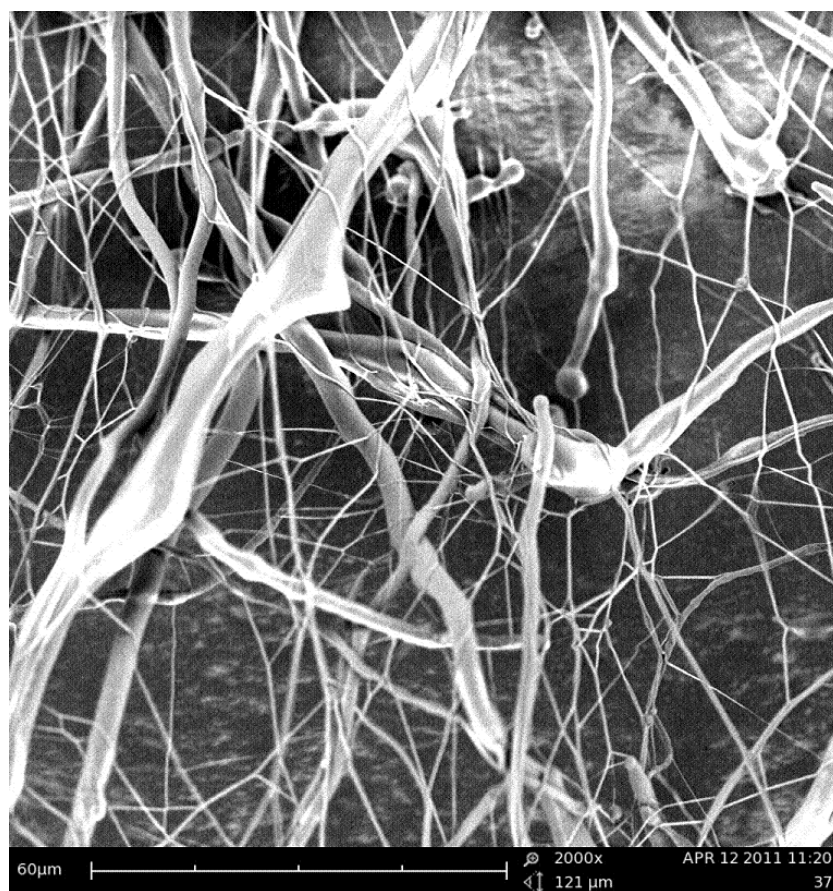


Obr. 7-15 První experiment - vzorek PCL

Při prvním pokusu se mi podařilo zvláknit slabou vrstvu. Většina PCL vláken se zachytávala přímo na tělese strun a jen malá část tvořila vrstvu mezi strunami. Snímání vzorku se v tomto důsledku ukázalo jako problém. Přesto se mi podařilo připravit dostatek materiálu k pozorování na SEM mikroskopu. Na následujících obrázcích (Obr. 7-16 a Obr. 7-17) je možné vidět velké rozdíly v průměrech vláken.



Obr. 7-16 Snímek experimentu s menším zvětšením

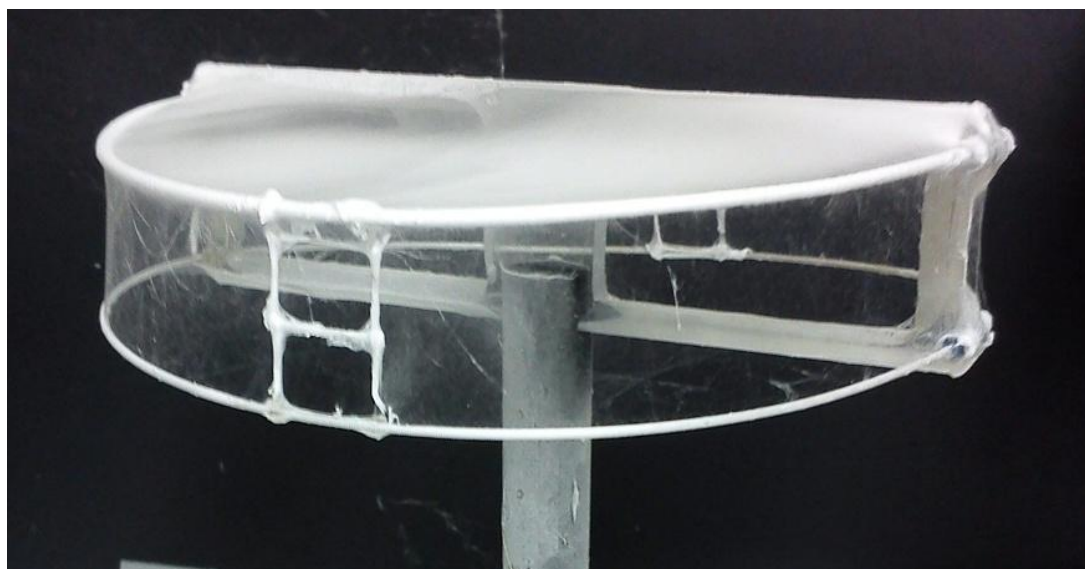


Obr. 7-17 Detailnější snímek experimentu

Při druhém experimentu bylo cílem vyrobení silnější vrstvy vláken, kterou by bylo možné uchytit na kovový rám a ten poté podrobit testům s buňkami na lékařské fakultě Karlovy univerzity.



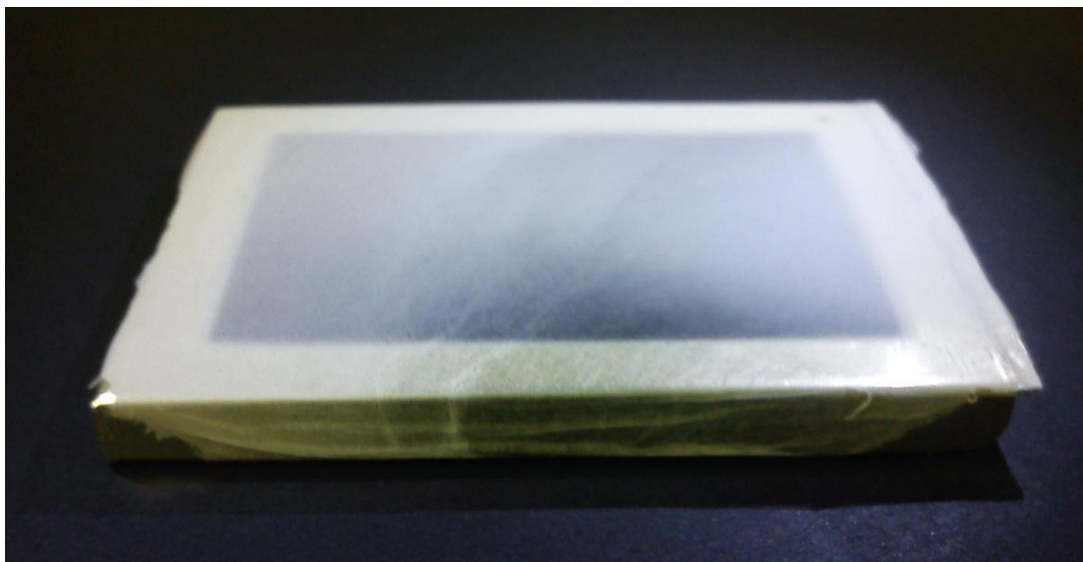
Obr. 7-18 Tvorba čepičky při zvlákňování



Obr. 7-19 PCL experiment č.2

Během experimentu se nepodařilo docílit takového dopadu vláken, který probíhal při ostatních experimentech. Jak je vidět na Obr. 7-18 a Obr. 7-19, jen malé množství vláken dopadalo na primární místo dopadu (do prostoru mezi struny). Drtivá většina vláken vytvořila na kolektoru jakousi čepičku.

Tato od předešlých experimentů diametrálně odlišná plocha dopadu se ve výsledku ukázala jako výhodná, neboť velmi usnadnila sběr vzorku. Kovový rámeček sloužící ke sběru vlákně vrstvy stačilo ze spodu jednoduše prostrčit skrze vzorek. Afinita vláken vůči rámečku byla natolik silná, že nebylo nutné provést fixaci žádným lepícím prostředkem (který by znemožnil testování vzorku jako nosiče buněk). Po odstřížení několika přebývajících zbytků vláken byl vzorek (Obr. 7-20) připraven k expedici.



Obr. 7-20 Hotový vzorek připravený k testům

7.5.1 Podmínky při zvlákňování polykaprolaktonu

Pokusy probíhaly v různých dnech, což se promítlo na teplotě a vlhkosti. Přesto, že se nejedná o drastické změny, průběh pokusů byl rozdílný.

Tab. 7-2 Podmínky při pokusech

Parametr:	Pokus 1	Pokus 2
Teplota [°C]	23	19,5
Vlhkost [%]	50	45
Dávkování polymeru [ml/hod.]	1,2	1,0
Průměr jehly [mm]	1,2	1,2
Vzdálenost kolektoru od jehly [cm]	10	10
Napětí [kV]	26,5	26,0
Průměr kolektoru [cm]	15	15
Otáčky motoru [ot/min]	70	70

8. Diskuse a výsledky

8.1 Teoretický nástupce kolektoru

Z výše uvedených výsledků experimentů a orientací vláken mě napadlo teoretické sestrojení kolektoru, který by dokázal vyrobit plošnou nanovláknennou textilií se střídáním anizotropních a izotropních úseků. Pokud bychom kolektor upravili tak, aby mezi jednotlivými strunami nezůstal žádný volný prostor (neboli vytvořili širší pás strun), výsledná struktura by se skládala ze tří struktur, které by na rozdíl od kolektorů verze 1 a verze 2 byly mnohem více podobné svou plochou. V současném provedení jsou struktury ze strun pouze cca 1/10 z celkové plochy kolektoru.

Výroba kolektoru by byla možná dvěma způsoby.

a) zachovat výrobní postup z poloprovozu, ale výrazně zvýšit hustotu strun.

+ *tato varianta není konstrukčně složitá*

- *složitě proveditelná "synchronizace vinutí" a v důsledku nemožnost vytvořit strukturu s přesným umístěním anizotropních a izotropních vrstev.*

b) změnit postup výroby kolektoru a na podkladní trubici (umístěnou ve směru strun na současném zařízení) navinout tenkou strunu bez vinutí. Navíjení by mohlo být realizováno po obvodu trubice nebo napříč a to podle požadované struktury výrobku.

+ *výsledná struktura by byla velmi předvídatelná. Podle způsobu konstrukce zařízení (tloušťka vinutí směr ovívu) by bylo možno předvídat parametry výrobku.*

- *zařízení je na konstrukci mnohem složitější a není realizovatelné s mými zdroji (materiálové a finanční). Strunu by bylo třeba navinout s maximální přesností.*

Následující údaje je nutné brát orientačně.

8.2 Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování

Parametry roztoku:

Viskozita:	Příliš nízká napomáhá tvorbě elektrostatického rozprašování (tvorba kuliček), se zvyšující se viskozitou stoupá průměr vlákna a rozprašování zaniká.
Koncentrace polymeru:	Se zvyšující se koncentrací dochází k zvětšování průměru vláken.
Molekulární hmotnost:	Se zvyšující se molární hmotností polymeru klesá množství kapiček.
Vodivost:	Se zvýšenou vodivostí klesá průměr vláken.
Povrchové napětí:	Vysoké povrchové napětí má za důsledek nestabilitu trysky opouštějící Taylorův kužel.

Výrobní parametry:

Použité napětí:	Se zvyšujícím se napětím klesá průměr vláken.
Vzdálenost jehly a kolektoru:	Nastavení příliš velké nebo malé vzdálenosti má za následek elektrostatické rozprašování. Je nutné nastavit ideální délku potřebnou k tvorbě ojednocených vláken.
Rychlost dávkování polymeru:	Snížení průměru vláken při sníženém dávkování polymeru. V případě, že je rychlost nastavena extrémně vysoko, dochází k tvorbě kapiček.

Parametry prostředí:

Vlhkost:	Vysoká vlhkost vede ke kruhovým pórům na vláknech.
Teplota:	Zvýšení teploty má za následek snížení průměru vláken.

Výše uvedené předpoklady [5] není možné potvrdit ve všech bodech. Při experimentech bylo ovšem patrné, že zásadní roli hraje vzdálenost jehly a kolektoru, kterou bylo nutné optimalizovat. Rychlost dávkování polymeru bylo nutné nastavovat individuálně podle použitého polymeru (PVA, PCL) kvůli tvorbě kapiček. Z jiných experimentů probíhajících souběžně s tímto lze říci, že příliš velká molekulární hmotnost polymeru také přispívá k tvorbě kapiček.

9. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo sestrojít kolektor, který by usnadnil výrobu orientované textilní struktury. Teoretická část práce byla zaměřena hlavně na popsání elektrostatiky, principů zvlákňování historického a současného laboratorního zařízení pro výrobu nanovláken. V rešeršní části je uvedeno několik experimentálních zvlákňovacích sestav schopných vyrábět orientované vrstvy nanovláken. V samotné praktické části bylo zhotoveno několik kolektorů s rozdílnými parametry. Hlavní částí zařízení byly struny sloužící jako místa pro uchycení tvořených nanovláken. Kolektory 1.0 a 1.1 byly použity při zvlákňování PVAc. Tato sada pokusů proběhla úspěšně. Bylo zjištěno, že vzdálenost strun nebo jejich počet nemá zásadní vliv na tvorbu nanovláčkových struktur. Díky tomuto zjištění je možné vytvářet kolektory produkující požadovanou šířku orientované textilní struktury ve formě pásků. Další možností modifikace je umístění více než dvou obručí na kolektor. Tím je možné vytvářet strukturu s několika zesílenými místy napříč délkou celého útvaru. Výsledná vrstva PVAc nanovláken byla uchycena ve sloupové vrtačce a byl jí udělen zákrut. Optimální doba zvlákňování na kolektor je stanovena na 10 minut. Udílení zákrutu je potom snadné díky ideální tloušťce pásku.

Po dokončení laboratorních experimentů s PVAc bylo možné provést výraznější modifikování kolektoru, zejména pak po jeho aerodynamické stránce. Tento nově zhotovený kolektor verze 2.0 posloužil při zvlákňování polykaprolaktonu. Výsledná vrstva vláken byla zachycena na kovový rámeček a expedována k testování proliferace buněk.

Z výsledků, které poskytla tato práce lze konstatovat, že navržené kolektory přinášejí alternativní možnost k výrobě orientovaných nanovláčkových útvarů. Jejich hlavní výhodou je schopnost vyrobit vrstvu přesných rozměrů s dvojicí pevných okrajů. Hlavní nevýhodou je diskontinuální výroba.

10. Použité zdroje:

- [1] KREBSOVÁ, Milada. *Nauka o polymerech*. Vyd. 1. Liberec : Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1978. str. 166-167, ISBN 55-814-78.
- [2] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery : úvod do problematiky*. Vyd. 1. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2009. str. 33, ISBN 978-80-7372-468-9.
- [3] MARTINOVÁ, Lenka. *Ft.vslib.cz* [online]. 2008 [cit. 2011-05-01]. Molekulová hmotnost, distribuce. Dostupné z WWW: <http://www.ft.vslib.cz/depart/knt/web/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=47&Itemid=36>. HALLIDAY, David;
- [4] RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. *Fyzika: Vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Praha : VUTIUM a PROMETHEUS, 2000. 1198 s. ISBN 80-214-1869-9.
- [5] LUKÁŠ, David, et al. *Physical Principles of electrospinning: Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century*. 1st. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2009. str. 68, 84-90, 104, ISBN 978-0-415-55823-5.
- [6] FEYNMAN, Richard; LEIGHTON, Robert; SANDS, Matthew . *Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady*. Vyd. 1. Havlíčkův Brod : Fragment, 2006. str. 132-163, ISBN 80-7200-420-4.
- [7] MORTON, James. *Google.com/patents* [online]. 1902 [cit. 2011-05-01]. WILLIAM JAMES MORTON. Dostupné z WWW: <http://www.google.com/patents?id=g3ZgAAAAEBAJ&pg=PA1&source=gbs_selected_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false>.
- [8] ZIABARI, M. ; MOTTAGHITALAB, V.; HAGHI, A. Application of direct tracking method for measuring electrospun nanofiber diameter. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2009, 1, [cit. 2011-05-03]. Dostupný z WWW: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322009000100006&script=sci_arttext>.

- [9] SMIT, Eugene; BUTTNER, Ulrich; SANDERSON, Roland. Continuous yarns from electrospun fibers : Polymer Communication. Polymer [online]. 2005, 46, [cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXW-4FH0DBG-9&_user=10&_coverDate=03%2F29%2F2005&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&searchStrId=1736925264&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=304071bed479ccda443f7f43ee2a3627&searchtype=a>. ISSN 2419–2423.
- [10] BAZBOUZ, Mohamed; STYLIOS, George. Novel mechanism for spinning continuous twisted composite nanofiber yarns : Macromolecular Nanotechnology. *European Polymer Journal* [online]. 2007, 44, [cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWW-4PYGW2W-4&_user=10&_coverDate=01%2F31%2F2008&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&searchStrId=1736924006&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=afe6ae9ac050bff839137045d7cc409e&searchtype=a>.
- [11] WANG, Xuefen, et al. Continuous polymer nanofiber yarns prepared by self-bundling electrospinning method. Polymer [online]. 2008, 49, [cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXW-4S8CR72-2&_user=10&_coverDate=05%2F27%2F2008&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&searchStrId=1736927506&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=add1d3784656e2eb8f965c644bb8cf71&searchtype=a>. ISSN 2755–2761.
- [12] Viscosity. In Wikipedia : the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-05-02]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Viscosity>>.