

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA TEXTILNÍ**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**LIBEREC 2012**

**Bc. Ladislav Baláž**

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA TEXTILNÍ**



Studijní program: N3106 Textilní inženýrství

Studijní obor: Textilní materiálové inženýrství

Zaměření: Netkané textilie

**Jehlové koaxiální elektrostatické  
zvlákňování**

**Needle coaxial electrospinning**

Bc. Ladislav Baláž

**Vedoucí diplomové práce:** prof. RNDr. David Lukáš, Csc.

**Konzultant práce:** Ing. Lucie Vysloužilová

**Rozsah práce:**

Počet stran textu: 52

Počet obrázků : 30

Počet tabulek: 2



## Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen (a) s tím, že na mou diplomovou 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 diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou 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.

Diplomovou práci jsem vypracoval (a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci, dne 12. května 2012

.....

Podpis

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval lidem, kteří přispěli odbornými konzultacemi, radami a připomínkami ke vzniku této diplomové práce. V první řadě patří mé veliké poděkování vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Davidovi Lukášovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi poskytl při vypracování této práce. Ing. Lucii Vysloužilové děkuji za pomoc a čas, kterou mi věnovala při přípravě a analýze nanovlákných vrstev. Ing. Jiřímu Chvojkovi za přípravu vzorků nanovlákných vrstev pomocí kryogenního mlýnu. Dále bych poděkoval Ing. Miroslavě Novotné, CSc. za analýzu nanovlákných vrstev Ramanovou spektroskopií. V poslední řadě bych poděkoval klastru Nanoprogres z.s.p.o. za poskytnutí zařízení na výrobu nanovláken.

## Anotace

Diplomová práce se zabývá výrobou bikomponentních nanovláken pomocí koaxiálního elektrostatického zvlákňování. Teoretická část práce se soustřeďuje na objasnění principu koaxiálního zvlákňování, materiálové a technologické podmínky procesu. Další část se orientuje na nalezení vhodné analytické metody k vyhodnocení vyrobených nanovláknenných struktur.

Experimentální část se zaměřuje na tvorbu nanovláken typu jádro/plášť pomocí koaxiální technologie. V rámci diplomové práce bylo otestováno jehlové a bez-jehlové koaxiální zvlákňovací zařízení s následným porovnáním obou vyrobených nanovláknenných vrstev. Podstatným úkolem bylo vyhledat analytické metody a prokázat strukturu jádro/plášť nanovláken.

**Klíčová slova:** koaxiální elektrostatické zvlákňování, nanovláknena jádro/plášť, Taylorův kužel

The thesis deals with the production of nanofibres through coaxial electrospinning. The theoretical part of the work focuses on the description of the issue. First, the principle of coaxial electrospinning is clarified, lastly material and technological conditions of the process are described. The next part focuses on finding the appropriate analytical methods for the evaluation of nanofibrous structures.

Experimental part concentrates on the production of core/shell nanofibres using coaxial electrospinning. For these purposes has been designed and tested zvlákňovací equipment for surface coaxial electrostatic melt spinning.

**Keywords:** coaxial electrospinning, core/shell nanofibres, Taylor cone.

## Seznam použitých symbolů a zkratek

<b>PEO</b>	Polyethylenoxid	
<b>PMMA</b>	Polymethylmetakrylát	
<b>PAN</b>	Polyakrylonitril	
<b>PVA</b>	Polyvinylalkohol	
<b>PCL</b>	Polykaprolakton	
<b>SMPU</b>	Polyuretan s tvarovou pamětí	
<b>PySMPU</b>	Pyridin / polyuretan s tvarovou pamětí	
<b>CMC</b>	Karboxymethylcelulóza	
<b>PVP</b>	Polyvinylpyridin	
<b>v</b>	Rychlost	[ m · s <sup>-1</sup> ]
<b>τ</b>	Tečné napětí	[Pa]
<b>c</b>	Koncentrace polymerního roztoku	[ g · ml <sup>-1</sup> ]
<b>η<sub>r</sub></b>	Relativní viskozita	[-]
<b>η<sub>sp</sub></b>	Specifická viskozita	[-]
<b>η<sub>red</sub></b>	Redukovaná viskozita	[ ml · g <sup>-1</sup> ]
<b>[η]</b>	Limitní viskozitní číslo	[ ml · g <sup>-1</sup> ]
<b>ΔG<sub>M</sub></b>	Gibbsova energie míšení	[J]
<b>ΔH<sub>M</sub></b>	Entalpie míšení	[J]
<b>ΔS<sub>M</sub></b>	Entropie míšení	[ J · K <sup>-1</sup> ]
<b>Φ<sub>1</sub></b>	Objemový zlomek rozpouštědla	[-]
<b>Φ<sub>2</sub></b>	Objemový zlomek polymeru	[-]
<b>n<sub>1</sub></b>	počet molekul rozpouštědla	[-]
<b>n<sub>2</sub></b>	počet molekul polymeru	[-]
<b>χ</b>	Interakční parametr	[-]

<b><math>k_B</math></b>	Boltzmanova konstanta	$[1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}]$
<b>T</b>	Termodynamická teplota	[K]
<b>F</b>	Helmholtzova volná energie	[J]
<b>S</b>	Entropie	$[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$
<b>U</b>	Vnitřní energie	[J]
<b>V</b>	Objem	$[\text{m}^3]$
<b><math>\mu_f</math></b>	Chemický potenciál rovinné plochy	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
<b><math>\mu_c</math></b>	Chemický potenciál zakřivené plochy	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
<b>f</b>	Hustota volné energie	[J]
<b><math>P_f</math></b>	Kapilární tlak rovinné plochy	[Pa]
<b><math>P_c</math></b>	Kapilární tlak zakřivené plochy	[Pa]
<b><math>\gamma</math></b>	Povrchové napětí	$[\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$
<b><math>r_{1,2}</math></b>	Poloměry křivosti	[m]
<b><math>\sigma</math></b>	Elektrická vodivost	$[1 \cdot \Omega^{-1}]$
<b><math>\rho</math></b>	měrný elektrický odpor	
<b>R</b>	Odpor vodiče	[ $\Omega$ ]
<b>l</b>	Délka vodiče	[m]
<b>S</b>	Průřez vodiče	$[\text{m}^2]$
<b><math>T_g</math></b>	Teplota skelného přechodu	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
<b><math>T_t</math></b>	Teplota tání	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
<b>SEM</b>	Skenovací elektronová mikroskopie	
<b>TEM</b>	Transmisní elektronová mikroskopie	



# Obsah

<b>1 Úvod</b> .....	<b>10</b>
<b>2. Teoretická část</b> .....	<b>11</b>
2.1 Koaxiální elektrostatické zvlákňování .....	11
2.2 Historie koaxiálního elektrostatického zvlákňování .....	11
2.4 Materiálové parametry .....	15
2.4.1 Viskozita polymerních roztoku .....	15
2.4.2 Koncentrace polymerních roztoků .....	17
2.4.3 Mísitelnost roztoků .....	18
2.4.4 Vypařování rozpouštědel.....	19
2.4.5 Vodivost roztoků.....	21
2.5 Procesní parametry.....	22
2.5.1 Aplikované napětí.....	22
2.5.2 Dávkování roztoků .....	22
2.5.3 Polarita elektrody.....	23
2.5.4 Vzdálenost mezi elektrodami .....	23
2.6 Produkty, vlastnosti a aplikace koaxiálního zvlákňování .....	23
2.6.1 Vlákna jádro/plášť z dobře zvláknitelných polymerů.....	23
2.6.2 Vlákna ze špatně zvláknitelných materiálů .....	24
2.6.3 Produkce dutých vláken .....	25
2.6.4 Vlákna s obsahem nanočástic .....	26
2.7 Analýza koaxiálních nanovláken .....	27
2.7.1 Elektronová mikroskopie.....	27
2.7.2 Elektromagnetická spektroskopie.....	29
<b>3. Experimentální část .....</b>	<b>31</b>
3.1 Použité polymerní a nepolymerní materiály .....	31
3.1.1 Polyvinylalkohol.....	31
3.1.2 Polykaprolakton .....	32
3.1.3 Karboxymethylcelulóza .....	32
3.1.4 Uhlíkové nanočástice .....	33
3.2 Popis zařízení pro koaxiální zvlákňování .....	33

3.3 Popis použitých měřících zařízení.....	36
3.3.1 Elektronový mikroskop VEGA.....	37
3.3.2 Kryogenní mlýn CryoMill .....	37
3.3.3 Obrazový analyzátor NIS ELEMENTS 3.0 .....	38
3.4 Jehlové a bez-jehlové koaxiální zvlákňování.....	38
3.4.1 Jehlové koaxiální zvlákňování.....	38
3.4.2 Bez-jehlové koaxiální zvlákňování .....	40
3.4.3 Zhodnocení nanovláknenných vrstev jehlovou a bez-jehlovou koaxiální technologií..	41
3.5 Analýza nanovláknenných vrstev .....	43
3.5.1 Zvlákňování PCL pláště a PCL jádra s obsahem uhlíkových nanočástic .....	43
3.5.2 Zvlákňování CMC/PEO pláště a PVA jádra .....	47
3.5.3 Zvlákňování PVA pláště a PVA obarveného barvivem .....	48
3.6 Soustava koaxiálních jehel.....	50
<b>4 Závěr.....</b>	<b>51</b>
<b>5 Použitá literatura: .....</b>	<b>53</b>

# 1 Úvod

Nanotechnologie je oblast, která svou podstatou a přístupem dovoluje vývoj revolučních materiálů v měřítku nanometrů. Takové materiály otevírají bránu do mnoha oblastí lidské společnosti, poskytují převratné vlastnosti a napomáhají tak zlepšit kvalitu života. Uplatnění nachází např. ve zdravotnictví pro cílené dávkování léčiv, ale také jako technologie pro výrobu nové generace ochranných roušek. Mimo zdravotnictví se nanomateriály aplikují ve filtraci, chemickém průmyslu a dalších odvětvích.

Současný stav elektrostatického zvlákňování zahrnuje nespočet modifikovaných variant zlepšující kvalitu a funkčnost výsledných nanovláknenných struktur. Koaxiální elektrostatické zvlákňování je jedna z variant, která s sebou nese v posledních deseti letech velkou pozornost a očekává se od ní široké spektrum užitných vlastností. Potenciální využití bikomponentních nanovláken se dá očekávat ve tkáňovém inženýrství jako, tzv. nosiče. Dosavadní používané nosiče jsou vyráběny z monokomponentních nanovláken. Výroba nosičů z nanovláken se strukturou jádro/plášť nese určitou výhodu, neboť je schopna kombinovat různé polymerní a nepolymerní materiály.

Teoretická část práce se věnuje problematice koaxiálního zvlákňování. Proces koaxiálního zvlákňování ve velké míře ovlivňuje několik systémových a procesních parametrů, které budou v této práci objasněny. Další část práce se zaměří na produkty, vlastnosti a aplikace bikomponentních nanovláken. Koaxiální zvlákňování je poměrně málo probádaná technologická oblast, a to především v hodnocení vzniklých bikomponentních struktur. V závěru teoretické části budou popsány dostupné analytické metody hodnocení bikomponentních nanovláken.

Experimentální část práce bude zaměřena na výrobu bikomponentních nanovláken pomocí jehlové a bez-jehlové koaxiální technologie. Vyrobené nanovláknenné vrstvy budou mezi sebou porovnány. Další část práce se uchýlí ke zvlákňování různých polymerních roztoků za účelem analýzy vyrobených struktur. V poslední řadě bude úkolem otestovat skupinu koaxiálních jehel.

## 2. Teoretická část

Teoretická část práce se soustředí na obecný popis koaxiálního zvlákňování. Dále bude pojednáno o historii a principu koaxiálního zvlákňování. Budou rovněž zmíněny systémové a materiálové parametry ovlivňující tento proces. V nesledující kapitole budou uvedeny možné produkty, vlastnosti a aplikace koaxiálního zvlákňování. V závěru teoretické části budou zmíněny analytické metody hodnocení koaxiálních nanovláknenných vrstev.

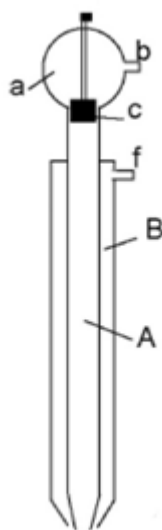
### 2.1 Koaxiální elektrostatické zvlákňování

Koaxiální elektrostatické zvlákňování je sofistikovaná metoda produkující nanovláknena s přesně určenou strukturou jádro/plášť. Především je to cesta schopná vytvářet funkční vlákna s definovanými vlastnostmi. Tyto vlastnosti jsou předurčeny chemickým složením obou složek a vnitřní strukturou [1]. Důležitou funkci zastává plášť, přičemž musí být tvořen dobře zvlákňitelným materiálem schopným formovat i jádro vláken. Nicméně se ukázalo, že jádro nemusí být z materiálů dobře zvlákňitelných, a proto lze do jádra zapouzdřit např. nanočástice nebo léčivo zapouzdřené ve vlákne. Výzkum koaxiálního zvlákňování se především orientuje na materiály (scaffoldy) aplikovatelné ve tkáňovém inženýrství, a to například pro řízené dávkování léčiv nebo bioaktivních činitelů. Další oblast koaxiálního elektrostatického zvlákňování zahrnuje výrobu dutých vláken. Princip se zakládá na tepelné degradaci jádra či odpaření vhodných rozpouštědel. Podmínkou procesu je tepelná stabilita pláště. V opačném případě, kdy degradujeme plášť se docílí menších průměrů vláken [2].

### 2.2 Historie koaxiálního elektrostatického zvlákňování

Počátek koaxiálního elektrostatického zvlákňování se přisuzuje roku 1902, kdy nabyl platnosti patent J. F. Cooleyho. Jeho nadčasové zařízení se svým konstrukčním provedením velmi podobá současným aparaturám pro výrobu bikomponentních nanovláken. Konstrukční provedení Cooleyho patentu je zobrazeno na *obr. 1*. V podstatě jde o soustavu kapilár různých průměrů zasazených do sebe. Svrchní část vnitřní kapiláry *A* představuje kónický zásobník *a* se vstupním otvorem *b* sloužící k dodávce kapaliny. Množství kapaliny dodávané do kapiláry *A* se reguluje prostřednictvím zástrčky *c* opatřené závití. Vnější kapilára *B* je podobně jako vnitřní

kapilára A opatřena vstupním otvorem *f* nacházející uplatnění v přívodu jiné kapaliny [3].



**Obr. 1 Schéma koaxiálního elektrostatického zvlákňování, převzato z [3]: A) je vnitřní kapilára, B) vnější kapilára, a) zásobník, b) vstupní otvor zásobníku pro kapalinu jádra, c) zástrčka se závity, f) vstupní otvor zásobníku pro kapalinu pláště.**

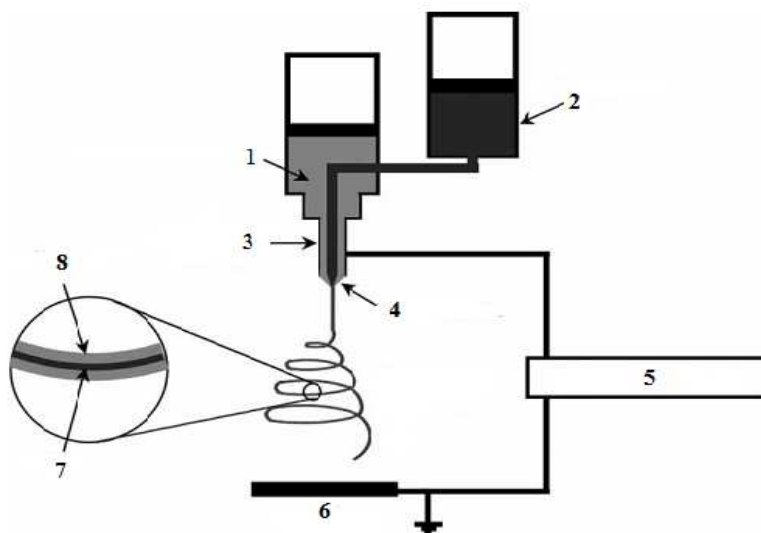
Nicméně, rozvoj koaxiálního zvlákňování nastalo o století později od uvedení patentu J. F. Cooleyho. Pravděpodobně za první moderní pojetí koaxiálního zvlákňování se považuje práce Sun a kol. vytvořená v roce 2003. Jejich práce se zabývá výrobou a analýzou bikomponentních nanovláken. Za účelem prokázání struktury jádro/plášť PEO (polyethylenoxid) bikomponentních nanovláken se do PEO roztoku jádra přimísil bromfenol, který zajišťuje optický kontrast. Pod TEM (Transmisní elektronová mikroskopie) jsou jednotlivé strukturní části bikomponentních nanovláken jednoznačně identifikované [4].

Další studie Bazilevskyho z roku 2007 popisuje výrobu nanovláken typu jádro/plášť pouze jednou zvlákňovací kapilárou. Výrobní proces vychází ze směsi dvou nemísitelných polymerních roztoků. Přičemž PMMA (polymethylmetakrylát) a PAN (polyakrylonitril) byly samostatně rozpuštěny v DMF (dimethylformamidu). Oba rozpuštěné polymery byly následně smíseny. Vlivem dostatečně viskózního toku polymerního roztoku pláště se kapka druhého polymeru formovala do kompozitního Taylorova kužele, který následně vyústil v trysku se strukturou jádro/plášť[5].

Mezi současné studie koaxiálního zvlákňování patří práce Zhua a kol. 2011. V tomto experimentu se zabývali koaxiálním zvlákňováním takzvaných smart (inteligentních) polymerů s tvarovou pamětí. Konkrétně šlo o polymery typu SMPU (smart polyuretan) a PySMPU (smart pyridin/polyuretan) v pořadí jádro/plášť. Použité smart polymery zaručují výbornou tvarovou stálost a přítomností amidových skupin v  $\gamma$  pozici také antibakteriální aktivitu [6].

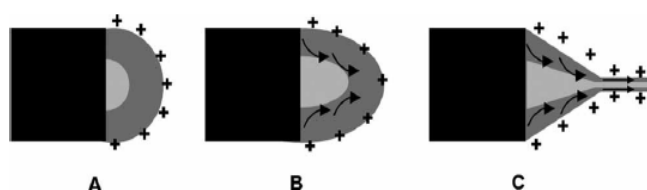
### 2.3 Zařízení a proces koaxiálního zvlákňování

Zařízení pro koaxiální elektrostatické zvlákňování je uvedeno na *obr. 2*. Jde tedy o modifikaci klasického jehlového zvlákňovacího zařízení. Koaxiální zvlákňovací zařízení je možno chápat jako kapiláru menšího průměru zasazenou do kapiláry většího průměru. Vnější kapilára je spojena se zásobníkem roztoku určenou pro plášť a vnitřní kapilára se zásobníkem roztoku pro jádro. Poloha koaxiální kapiláry může být horizontální nebo vertikální. Rychlost dávkování jednotlivých komponent se reguluje pomocí dávkovacích pump. Koaxiální elektrostatické zvlákňování není omezeno jen na roztoky, lze také produkovat bikomponentní nanovlákná z tavenin, přidáním ohřevného zařízení [3].



**Obr. 2** Schéma koaxiálního zvlákňovacího zařízení, převzato z [7]. Roztok pláště (1), roztok jádra (2), koaxiální kapilára (3), koaxiální kužel (4), zdroj vysokého napětí (5), uzemněný kolektor (6), jádro (7), plášť (8).

Proces koaxiálního elektrostatického zvlákňování je koncepčně podobný jehlovému zvlákňování. Pokud polymerní roztok vystavíme vysokému napětí, tak dochází k soustředění nábojů na povrchu kapaliny přicházející z vnější kapiláry. Plášťová kapalina na vrcholu kapiláry vytváří kapku, která je formována do konického tvaru a jakmile přesáhne kritické napětí dojde k elektrostatickému zvlákňování. Dloužení kapaliny pláště je příčinou kontinuálního zapouzdřování jádra viskózním tažením a kontaktním třením [3]. Tvorba koaxiálního kužele je uvedena na *obr. 3*.



**Obr. 3** Schematická ilustrace tvorby koaxiálního kužele, převzato z [3]. Povrch roztoku pláště obsazený kladným nábojem (A), uplatnění viskózního tažení k formování jádra (B), koaxiální kužel (C).

Základní podmínka úspěšné tvorby vláken jádro/plášť spočívá ve vytváření stabilního Taylorova kužele, jenž zajišťuje kontinuální začlenění jádra v plášti. Stabilitu kužele lze docílit především vyšší viskozitou kapaliny pláště a nižším mezifázovým napětím mezi jádrem a pláštěm. Nicméně, problém může nastat, pokud dojde k mísení obou materiálů. Bylo dokázáno, že pokud je charakteristický čas  $\tau_1$ , což označuje průchod trysky bičující nestabilitou, kratší než charakteristický čas difúze nebo mísení dvou zvlákňovaných kapalin, dojde k tvorbě vláken typu jádro/plášť. Tedy charakteristický čas trysky  $\tau_1$ , je porovnáván s charakteristickými časy dvou typů difúzí  $\tau_2$  a  $\tau_3$ . Porovnání těchto časů slouží pro odhad ostré hranice mezi jádrem a pláštěm. První typ difuze představuje  $\tau_2$  relaxační čas první kapaliny v okolí druhé kapaliny a  $\tau_3$  označuje relaxační čas rozpouštědla. Pokud platí, že charakteristický čas trysky je menší než difúzní  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ , tak existuje ostrá hranice v mezifázi a vzájemná difúze během tvorby trysky se vylučuje. Výsledek uvedených charakteristických času může být zjištění, že pokud použijeme nemísitelná rozpouštědla nebo stejná rozpouštědla pro obě kapaliny, nedojde k vzájemnému srážení [4].

## 2.4 Materiálové parametry

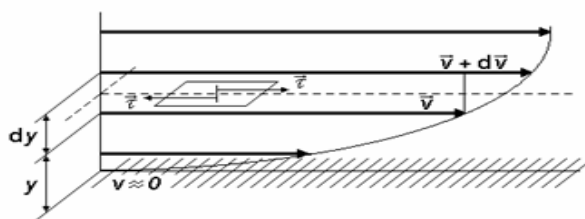
V této kapitole bude pojednáno o nejdůležitějších materiálových parametrech ovlivňující proces koaxiálního zvlákňování. Zahrnuty budou parametry jako: viskozita, koncentrace, mísitelnost, tenze par rozpouštědel a vodivost roztoků.

### 2.4.1 Viskozita polymerních roztoku

Viskozita je důležitá fyzikální veličina charakterizující tok kapalin. Jinak řečeno popisuje vnitřní tření kapalin. Rychlost toku je větší, pokud vnější síla bude větší a vnitřní síly působící proti toku budou menší. Vnitřní tření v kapalinách je důsledkem mezimolekulárních přitažlivých sil a tepelného pohybu částic. Při laminárním proudění kapaliny vzniká působením mezimolekulárních sil ve stykové ploše dvou vrstev pohybující se různou rychlostí  $v$  tečné napětí  $\tau$ , přičemž se snaží rychlejší vrstva urychlovat vrstvu pomalejší a ta naopak zpomalovat vrstvu rychlejší. Podle Newtona je tečné napětí úměrné gradientu rychlosti, tj. podílu přírůstku rychlosti  $dv$  mezi dvěma přiléhajícími vrstvami a vzdálenosti vrstev  $dy$  [7]. Proto platí následující vztah

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

kde je  $\tau$  smykové (tečné napětí),  $\eta$  dynamická viskozita,  $dv/dy$  gradient rychlosti



**Obr. 4 Rychlostní profil v proudící kapalině, převzato z [7].** Podíl přírůstku rychlosti mezi dvěma přiléhajícími vrstvami znázorňuje  $dv$  a  $dy$  je vzdálenost vrstev.

Uvedený vzorec platí pro newtonské kapaliny, které jsou zejména nízkomolekulární látky. Laminární tok polymerních roztoků se neřídí Newtonovým zákonem, a proto se jim říká kapaliny ne-newtonské. To znamená, že poměr tečného napětí a rychlostního gradientu není konstantní a závisí na hodnotě rychlostního gradientu. Tedy viskozita takové kapaliny je pro různé deformace různá [7].



Pro popis ne-newtonské chování se užívají tyto veličiny:

- relativní viskozita  $\eta_r$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (2)$$

kde je  $\eta$  viskozita disperzní soustavy [Pa.s],  $\eta_0$  viskozita disperzního prostředí [Pa.s]

- specifická viskozita  $\eta_{sp}$

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

- redukovaná viskozita  $\eta_{red}$

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

kde  $c$  (hmotnostní, molární, objemový zlomek) koncentrace

- limitní viskozitní číslo  $[\eta]$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}. \quad (5)$$

Koaxiální elektrostatické zvlákňování vyžaduje dostatečnou viskozitu roztoku pláště, která předává potřebné viskózní napětí jádru, jež dovoluje překonat mezipovrchové napětí mezi dvěma roztoky, a tak umožňuje formovat kompozitní Taylorův kužel a později polymerní trysku. Kapalína pláště má tendenci zabránit rozpadu kapaliny jádra dvěma mechanismy:

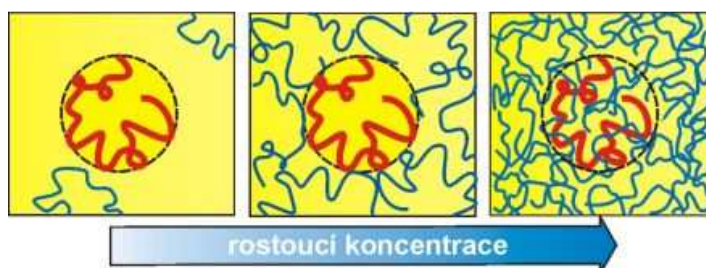
a) Deformačním zpevněním na rozhraní pláště a jádra při dloužení v bičující zóně.

b) Malou intenzitou povrchových sil působících na roztok jádra obklopený pláštěm.

Nicméně, navzdory uvedeným mechanismům musí kapalína jádra splňovat určitou minimální viskozitu, neboť při elektrostatickém zvlákňování by docházelo k jejímu rozpadu na izolované kapky [3].

#### 2.4.2 Koncentrace polymerních roztoků

Polymerní roztoky lze definovat jako systém obsahující disperzní podíl, který je dispergován ve formě částic v disperzním prostředí. Koncentrace roztoků udává množství rozpouštěné látky v určitém látkovém množství nebo objemu rozpouštědla. Disperzní prostředí představuje rozpouštědlo a disperzní podíl rozpuštěná látka. Roztoky polymerů se vzhledem k vzájemným interakcím polymerních řetězců rozlišují na zředěné a koncentrované. Ve zředěných roztocích jsou polymerní řetězce od sebe dostatečně vzdáleny, přičemž každé polymerní klubko je "obaleno" jen molekulami rozpouštědla. Tepelný pohyb jednotlivých článků řetězce do značné míry ovlivňují objemné substituenty. V dobrých rozpouštědlech se makromolekula snaží vystavit účinkům rozpouštědla co nejvíce svých částí. Objem klubka narůstá a je tak přístupnější dalšímu rozpouštědлу (klubko bobtná). Ve špatných rozpouštědlech je klubko více svinuté a rozpouštědlo špatně proniká do těchto míst. U koncentrovaných roztoků dochází tedy k propletení segmentů polymerních řetězců a množství kontaktů mezi jednotlivými segmenty přibývají s koncentrací roztoku. V dobrých rozpouštědlech jsou tyto kontakty krátkodobé a zanikají s tepelným pohybem polymerních řetězců. Nicméně na jedné straně tyto kontakty zanikají a na druhé straně opět na jiných místech vznikají. [8].



**Obr. 5** *Struktura různě koncentrovaných roztoků polymerů, převzato z [8]. Čárkovaná čára představuje ohraničení oblasti prostoupené polymerem a mezery mezi řetězci jsou vyplněny molekulami rozpouštědla.*

Podobně jako u klasického elektrostatického zvlákňování, se zvyšující koncentrací roztoků zvýší vláknový průměr. Zhang a kol. 2004 ve své práci popisují vliv konstantní koncentrace roztoku pláště v závislosti na měnící se koncentraci roztoku jádra. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací roztoku jádra roste průměr samotného jádra i celkový průměr koaxiálních vláken, ale na druhou stranu klesá průměr pláště [9].

### 2.4.3 Mísitelnost roztoků

Mísení roztoků lze popsat Gibbsovou energií míšení pomocí entalpie a entropie míšení. Podle následujícího vztahu:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M, \quad (8)$$

kde  $\Delta G_M$  je Gibbsova energie míšení,  $\Delta H_M$  entalpie míšení,  $T$  termodynamická teplota a  $\Delta S$  entropie míšení.

Při vzniku atermální směsi z čistých látek se celková energie mezimolekulárního působení (kohezní energie) nemění. To je příčinou nulové entalpie míšení, a proto se při vzniku směsi mění jenom entropie. Pro entropii míšení polymeru s rozpouštědlem platí:

$$\Delta S_M = -k_B (n_1 \cdot \ln \Phi_1 + n_2 \cdot \ln \Phi_2), \quad (7)$$

kde  $\Phi_1, \Phi_2$  jsou objemové zlomky rozpouštědla a polymeru,  $n_1, n_2$  látkové množství a  $k_B$  Boltzmannova konstanta.

Entalpie míšení má opačný charakter jako entropie míšení, protože je jen zřídka atermální. To znamená, že při míšení se energie kohezních sil mění, a tím i entalpie. Změna entalpie míšení je dána vztahem:

$$\Delta E_M = n_1 \cdot k_B \cdot T \cdot \Phi_2 \cdot \chi, \quad (9)$$

kde  $n_1$  látkové množství,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  termodynamická teplota,  $\Phi_2$  objemový podíl a interakční parametr  $\chi$ .

Dosazením rovnic (7) a (8) do (6) a jejich zjednodušením dostaneme známou Flory-Hugginsovou rovnicí (9) pro vyjádření změny Gibbsovi energie míšení.

$$\Delta G_M = k_B \cdot T \cdot (n_1 \cdot \ln \Phi_1 + n_2 \cdot \ln \Phi_2 + \chi \cdot n_1 \cdot \Phi_2) \quad (10)$$

Mísitelnost určuje znaménko Gibbsovy energie a závisí na tom, zda převládne vliv tepelného pohybu (entropický člen) nebo vliv změny kohezní energie při vzniku směsných kontaktů. Důležitou roly ve směšování hraje interakční parametr  $\chi$ , který má za následek mísitelnost či nemísitelnost polymeru s roztokem [10].

Interakce mezi roztokem jádra a pláště (polymerů i rozpouštědel) je významným parametrem v procesu koaxiálního zvláknování. Úspěšné zvláknění závisí na charakteru

rozpouštědel. Při styku dvou polymerních roztoků nesmí na špičkách kapilár dojít jejich srážení. Stabilita Taylorova kužele je již zmíněna ve výše uvedené kapitole 2.3.

#### 2.4.4 Vypařování rozpouštědel

Tenze (tlak) par představuje za dané teploty termodynamickou rovnováhu látky se svou kapalnou fází. Jde tedy o rovnováhu mezi kapalnou a plynou fází, přičemž počet molekul opouštějících hladinu je úměrný tomu kolik se po zkapalnění vrací. Tento tlak má přímou spojitost s těkavostí rozpouštědel. Pokud tlak páry dosáhne vnějšího tlaku, tak hovoříme o teplotě (bodu) varu, která závisí na molekulové hmotnosti kapaliny, polaritě látky aj. Podle bodu varu se posuzuje těkavost látky. Látky s vyšším rovnovážným tlakem par se rychleji vypařují než látky s nižším tlakem par [11].

Proces vypařování při elektrostatickém zvlákňování lze dobře popsat pomocí termodynamických veličin. Termodynamika vypařování vychází z Helmholtzovy volné energie  $F$ , která má diferenciální tvar:

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (11)$$

kde  $dU$  je změna vnitřní energie,  $dS$  změna entropie,  $dT$  změna termodynamické teploty.

Za entropickou část Helmholtzovy volné energie můžeme dosadit Kittel - Kroemerovou diferenciální entropií  $dS$ . Tato Entropie vystupuje jako funkce energie  $U$ , funkce částic  $N$  a objemu  $V$ , přičemž platí  $S = S(U, N, V)$ . Diferenciální tvar má strukturu:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV, \quad (12)$$

Parciální derivace mají tento význam:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = \frac{\mu}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{P}{T}, \quad (13)$$

kde  $\mu$  je chemický potenciál a  $p$  tlak. Kombinace vztahu (11) a (12) získáme alternativní vyjádření diferenciální volné energie  $dF$ , jako důsledek substituce  $TdS$  ve vztahu (10):

$$dF = \mu dN - p dV - S dT. \quad (14)$$

Za předpokladu konstantní teploty během procesu bude změna teploty nulová a tím i entropie. V dalším kroku vztah (14) pro volnou energii vztáhneme na objem. Potom bude platit pro hustotu volné energie:

$$f = \left( \frac{dF}{dV} \right)_T = \mu c - p, \quad (15)$$

kde koncentrace  $c$  je definována jako  $c = dN/dV$ .

Chemický potenciál  $\mu$  a tlak  $p$  vystupující v pravé straně vztahu (15) rozlišíme pro rovinnou a zakřivenou plochu, ve tvaru:

$$\mu_f c - p_f = \mu_c - p_c, \quad (16)$$

kde kapilární tlak je roven rozdílu kapilárních tlaků rovinné  $p_f$  a zakřivené plochy  $p_c$   $\Delta p = p_c - p_f$ . Podobně je to i s chemickými potenciály  $\Delta\mu = \mu_c - \mu_f$ . Dosadíme Laplaceovův vztah  $p = \gamma / (r_1 + r_2)$ , kde  $r_1, r_2$  jsou poloměry křivosti a  $\gamma$  povrchové napětí do vztahu (16) za kapilární tlaky, tak po úpravě dostaneme Thomson – Kelvinův zákon charakterizující termodynamickou rovnováhu:

$$\Delta\mu = \frac{1}{c} \frac{\gamma}{r}. \quad (17)$$

Vypařování rozpouštědel je tedy intenzivnější když rozdíl chemický potenciálů bude větší. Rozdíl chemických potenciálů je přímo úměrné povrchovému napětí a nepřímo úměrné objemové koncentraci částic  $c$ . Ze vztahu také plyne, že s nižším poloměrem křivosti roste chemický potenciál. Potom platí i rychlejší dloužení a s tím spojené nižší průměry nanovláken [1].

Typ použitého rozpouštědla, konkrétně v roztoku jádra může mít také silný efekt na výslednou morfologii nanovláken typu jádro/plášť. Jestliže použijeme pro roztok jádra těkavá rozpouštědla (chloroform, aceton), tak se v důsledku rychlého vypařování vytváří na rozhraní jádra a pláště tenká vrstva. Tato vrstva má tendenci zachytávat rozpouštědlo, které vlivem vytvořené bariéry difunduje pomaleji. Ponechává poněkud vytvrzenou strukturu, vytváří vakuum, což způsobuje pod atmosférickým tlakem zhroucení struktury jádra kolem stužkovité konfigurace [12].

#### 2.4.5 Vodivost roztoků

Polymerní roztoky jsou obecně málo vodivé materiály. Existují však polymery se speciální strukturou zvyšující elektrickou vodivost. Tyto polymery jsou zařazeny do kategorie polovodičů a blíží se k vodičům. Nositeli náboje jsou ionty, elektrony a díry. Vodivost polymerních roztoků má přeskokový charakter. Elektron je při svém pohybu zadržován v místě, kde vyčkává, než přeskočí do dalšího místa. U konjugovaných polymerů je doba zadržení kratší, což sebou nese vyšší vodivost. Zvýšení vodivosti lze docílit i přidávkou vhodných aditiv (vodivých sazí) [13].

Pro popis vodivosti se užívá vztahu měrné elektrické vodivosti  $\sigma$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (18)$$

kde  $\rho$  je měrný elektrický odpor

Měrný elektrický odpor vyjadřuje následující vztah:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l}, \quad (19)$$

kde  $R$  je elektrický odpor vodiče o délce  $l$  a průřezu  $S$ .

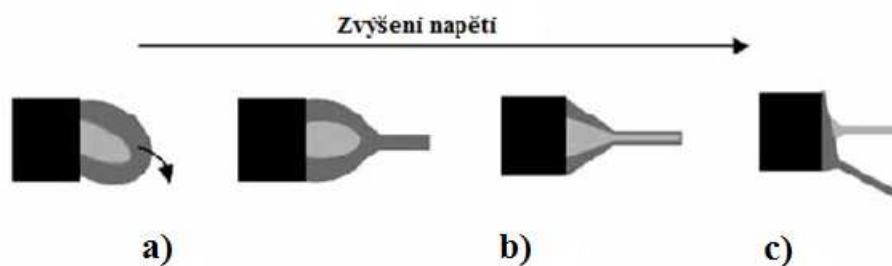
Vodivé roztoky zvyšují hustotou povrchového náboje, přičemž napomáhají dlužení kapalinové trysky odpuzováním přebytečných nábojů pod elektrickým polem. Z toho vyplývá produkce bikomponentních nanovláken s menšími průměry. Různá vodivost roztoků jádra a pláště může způsobovat nespojitost struktury. V případě vodivějšího roztoku pláště dojde vlivem elektrického pole k rychlejšímu dlužení jádra. Rozdílná rychlost dlužení jednotlivých komponent se podepíše na nespojitosti jádra. Na druhé straně vyšší vodivost roztoku pláště nebude překážet v procesu formace jádro/plášť nanovláken. Vodivější roztok pláště má tendenci rychleji dlužit plášť, a tím pochopitelně i snižovat průměr jádra [2].

## 2.5 Procesní parametry

Předchozí kapitola byla určena pro popis materiálových parametrů ovlivňující koaxiální zvlákňování. Tato kapitola bude zahrnovat vybrané procesní parametry jako: aplikované napětí a dávkování roztoků.

### 2.5.1 Aplikované napětí

Stabilitu Taylorova kužele *b)* lze docílit poměrně v malém rozsahu aplikovaného napětí (*obr.6*). Toto napětí se mění s typem použitých polymerních roztoků. Napětí pod kritickým rozsahem *a)* je příčinou přerušované tvorby kapalinové trysky pláště, a tím sporadické začlenění jádra. Aplikované napětí nad kritickým rozsahem *c)* způsobuje ustupování Taylorova kužele a eliminaci kapalinových trysek uvnitř kapiláry. Důsledek toho je separace kompozitních trysek a tvorba klasických jednoduchých nanovláken [2].



**Obr. 6** Vliv napětí na stabilitu Taylorova kužele, převzato z [2]. Pozice *a)* představuje subkritické napětí, *b)* kritické napětí, *c)* superkritické napětí.

### 2.5.2 Dávkování roztoků

Dávkování roztoků jednoznačně určuje výsledné rozměry strukturních částí bikomponentních nanovláken, a proto je nutné tomuto parametru věnovat větší pozornost. Jestliže je rychlost dávkování jádra velmi nízká, tak nedojde ke kontinuálnímu začlenění. Na druhou stranu, vysoká rychlost dávkování roztoku jádra zvyšuje jeho rozměr v kompozitním kuželu. Rozměr jádra se v kuželu zvyšuje až do bodu, kdy viskózní tažení plášťovým roztokem je nedostačující na jeho uzavření. Jinak řečeno, plášť ztrácí schopnost začlenit jednotně jádro vlivem jejího rychlého dávkování. Obecně platí, že rychlost dávkování roztoku jádra musí být pomalejší než dávkování roztoku pláště [2].

### 2.5.3 Polarita elektrody

Polarita kapiláry může mít velký dopad na kvalitu, průměry a plošnou hmotnost nanovláken. Studium polarity kapilár a jejich vlivu na průměry nanovláken se zabýval *Supaphol a kol.*, bylo zjištěno, že kladný náboj oproti zápornému náboji pozitivně snižuje průměry nanovláken. Záporná polarita kapiláry se projeví zejména na produkci vlákněných vrstev o nižších plošných hmotnostech. Tento efekt se přisuzuje zvýšené koncentraci záporného náboje vztaženého na jednotku kapalinové trysky [10].

### 2.5.4 Vzdálenost mezi elektrodami

Vzdálenost mezi kolektorem a zvlákňovací jehlou definujeme intenzitou elektrického pole, stejně jako čas potřebný k odpaření rozpouštědla před tím, než jsou nanovláknena usazena na kolektoru. Zvýšením vzdálenosti mezi elektrodami za konstantních podmínek obecně snižuje průměry nanovláken, a to téměř s lineární závislostí. V závislosti na ostatních podmínkách můžeme někdy docílit opačného efektu, tj. zvýšení průměru nebo dokonce zastavit proces zvlákňování. Naopak, je-li vzdálenost mezi elektrodami příliš krátká, tak můžeme pozorovat na vlákněných vrstvách mokrá místa vlivem nedostačujícího odpaření rozpouštědla [10].

## 2.6 Produkty, vlastnosti a aplikace koaxiálního zvlákňování

Dále budou stručně popsány různé typy koaxiálních struktur vyrobené touto metodou, a to v následující podobě:

- a) Vlákna jádro/plášť z dobře zvlákňitelných polymerů
- b) Vlákna ze špatně zvlákňitelných materiálů
- c) Dutá vlákna
- d) Vlákna s obsahem mikročástic

### 2.6.1 Vlákna jádro/plášť z dobře zvlákňitelných polymerů

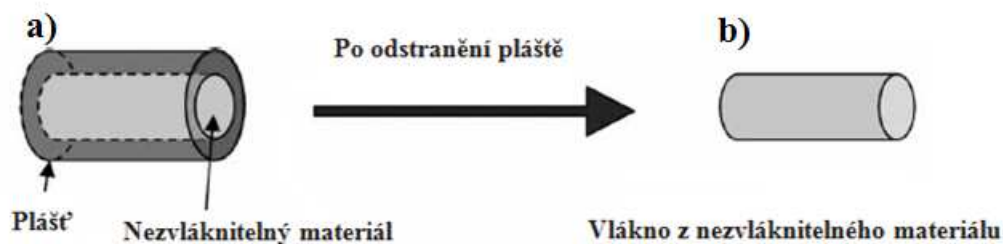
Struktura jádro/plášť poskytuje unikátní vlastnosti, neboť je schopna kombinovat vlastnosti jednotlivých polymerů. To lze také docílit i směsováním (blending) několika polymerů, ale pro proces koaxiálního zvlákňování je rozhodující nemísitelnost obou složek.



Zřejmě za první úspěšnou tvorbu vláken typu jádro/plášť můžeme požadovat práci Sun a kol. 2003. Autoři popisují, že aby došlo k tvorbě koaxiálních vláken, tak musí být proces zvláknování dostatečně rychlý, což zaručuje omezení mísitelnosti obou polymerů [4]. Zhang a kol. 2004 demonstrovali možnost výroby vláken jádro/plášť ze dvou biodegradabilních materiálů. Plášť byl vyroben z polykaprolaktonu (PCL) a jádro z želatiny. Taková vlákna jsou vhodná pro aplikace ve tkáňovém inženýrství. Dále bylo zjištěno, že velikost jádra se dá kontrolovat koncentrací polymerního roztoku. Bikomponentní struktury zlepšují mechanické vlastnosti. Především zvyšuje pevnost v tahu a tažnost [9].

### 2.6.2 Vlákna ze špatně zvláknitelných materiálů

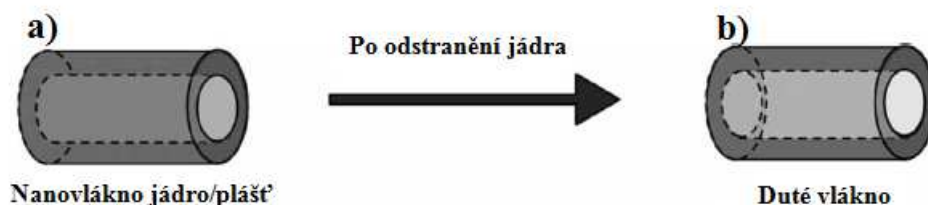
Koaxiální elektrostatické zvláknování je technika, která umožňuje vyrobit bikomponentní vlákna ze špatně zvláknitelných nebo nezvláknitelných materiálů. Zajímavou funkci má plášť, protože chová se jako šablona formující jádro do vláknenného útvaru. Proto kapalina jádra nemusí být sama o sobě zvláknitelná. Rozhodující měrou na nezvláknitelnosti kapalin se podílí nízká molekulová hmotnost, limitující rozpustnost, nevhodné uspořádání makromolekul či nedostačující viskoelastické vlastnosti. Nutnou podmínkou pro tento proces výroby je použití dobře zvláknitelného polymeru připadající na plášť. Pomocí koaxiálního zvláknování můžeme vyrobit vlákna extrémně malých průměrů pohybující se pod 100 nm [2]. Např. Yu a kol. 2004 vyprodukovali vlákna s velmi malou variabilitou v průměrech pohybující se kolem 100 nm. Dosáhli toho kombinací velmi zředěného 5 hm% polyakrylonitrilu (PAN) obsažené v jádru s polyakrylonitrilo-ko-polystyrenem (PAN-ko-PS) v plášti. Procesem elektrostatického zvláknění se odstraní plášť obalující jádro, jak je uvedeno *obr. 7*. Vzniknou tak ultra jemná vlákna[14]. Produkce vláken elektrostatickým zvláknováním závisí na procesních a materiálových parametrech. Např. koncentrace polymeru, pokud je nízká dojde v průběhu zvláknování k tomu, že nabitý kapalinový proud se rozpadne na malé kapky. Proto výše zmíněný 5 hm% PAN není možné samo o sobě elektrostaticky zvláknit. Avšak koaxiální zvláknování to umožňuje, pokud použijeme koncentrovanější polymerní roztok pláště, který viskózním tažením formuje jádro [2].



**Obr. 7 Schéma tvorby vlákna z nezvláknitelného materiálu, převzato z [2].** Výchozí stav a) bikomponentního nanovlákna se strukturou jádro/plášť, b) po odstranění pláště vzniká monokomponentní nanovlákno s nezvláknitelného materiálu.

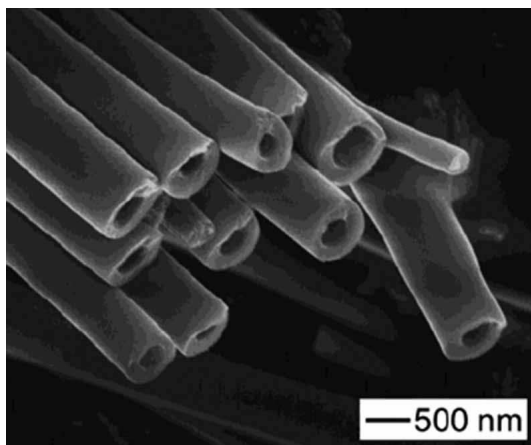
### 2.6.3 Produkce dutých vláken

Další unikátní možností koaxiálního elektrostatického zvlákňování je výroba dutých vláken nebo nanotrubiček složených z keramicko - polymerních materiálů. Výroba dutých vláken je pravým opakem výše uvedeného postupu tvorby vláken z nezvláknitelných materiálů. Tedy jádro je procesem zvlákňování odstraněno a plášť zůstává[2]. Schéma procesu je uvedeno na obr. 8.



**Obr. 8 Schéma tvorby dutých nanovláken, převzato z [2].** Bikomponentní nanovlákno a), po odstranění jádra vzniká duté nanovlákno b).

První myšlenka výroby nanotrubiček koaxiálním zvlákňováním zazněla v článku Li a kol. 2004. Článek se zabývá vývojem keramických dutých vláken. Výchozími materiály pro jejich výrobu byly polyvinilpyrodin (PVP) obsahující keramický prekurzor  $Ti(OiPr)_4$  (plášť) a minerální olej (jádro). Po hydrolýze prekurzoru vystavením na vzduchu, se acetonem extrahoval olej. Pro získání čistých titaničitých dutých vláken se vlákenná vrstva vystavila kalcinaci [15]. Výsledná struktura dutých vláken po kalcinaci je uvedena na obr. 9.

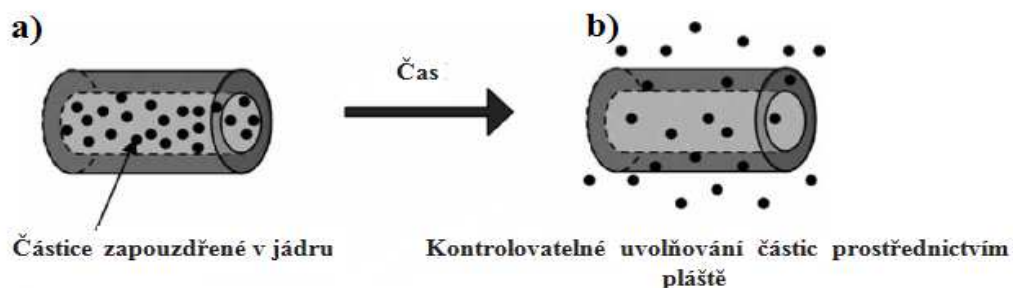


**Obr. 9** Dutá titaničitá nanovlákná, převzato z [15].

Průměr dutých nanovláken závisí na průměru odstraněného jádra a tloušťce stěny. Výslednou tloušťku a průměr závisí na rychlosti dávkování oleje. Dutá nanovlákná dosahovala celkového průměru 220–420 nm a tloušťka 20- 50nm [15].

#### 2.6.4 Vlákna s obsahem nanočástic

Hlavní aplikací koaxiálního zvlákňování může být zapouzdřování nanočástic k poskytnutí nové funkce. Od takových to produktů se očekává praktičnost v aplikacích jako je: dávkování léčiv, absorpce pachů a uvolňování vůní. Zavedená léčiva do nanovláken využitím klasické jednoduché kapaliny trpí skutečností, že zpočátku dojde k rychlému uvolňování léčiva a s časem se koncentrace velmi rychle sníží. Pro zvýšení doby uvolňování se využívá jádra s obsahem částic léčiva a bariéry obklopující tyto částice[2].



**Obr. 10** Schéma zapouzdření mikročástic léčiva a kontrolovatelné uvolňování částic, převzato z [2].

## 2.7 Analýza koaxiálních nanovláken

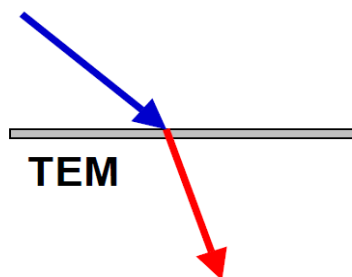
Mezi dostupné analytické metody prokazující koaxiální strukturu nanovláken patří elektronová mikroskopie, resp. konfokální mikroskopie, dále spektroskopické metody. V literatuře je hojně využívaná transmisní a rastrovací elektronová mikroskopie, která nezaručuje 100 % objektivní prokázání koaxiální struktury.

### 2.7.1 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie umožňuje velmi detailní analýzu extrémně malých objektů, které nelze klasickými světelnými mikroskopy pozorovat. Elektronové mikroskopy mají oproti světelným mikroskopům mnohem větší rozlišovací schopnost, tj. důsledek usměrněných elektronů o vlnové délce menší než je vlnová délka viditelného světla. Podle způsobu zobrazení se elektronová mikroskopie člení na transmisní (TEM) a rastrovací (SEM). Mezi velmi využívané zobrazovací techniky současnosti patří konfokální laserová mikroskopie, která k zobrazování využívá rastrovacího procesu. Jde o zobrazovací techniku kombinující optickou a rastrovací elektronovou mikroskopii. Výhoda takové kombinace je zobrazování povrchů ve 3D rozměru. Některé elektronové mikroskopy pracují za vysokého vakua (0,01 Pa), což může přinést určité komplikace v pozorování biologických preparátů obsahující vodu. Tento problém se dá řešit použitím tzv. environmentálních (ESEM) mikroskopů, umožňující pozorovat i vlhké preparáty za vyšších tlaků (300 Pa) bez složitých příprav [16].

#### *Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)*

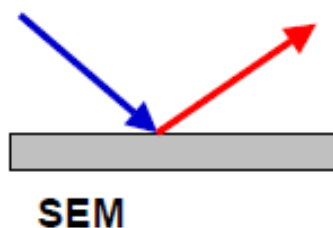
Zdrojem elektronů je kovová katoda, která po rozžhavení emituje elektrony urychlované elektrickým polem o napětí 50 – 200 kV. Proud elektronů je veden vakuem, přičemž prochází elektronovou čočkou, která elektrony soustřeďuje se na pozorovací předmět (preparát). Důležité je, aby vrstva preparátu byla dostatečně tenká (cca 1  $\mu\text{m}$ ), protože by nemělo docházet k pohlcení elektronů. Proud elektronů dále prochází další elektronovou čočkou, objektivem a vzniká pozorovaný obraz na fluorescenčním stínítku. Důležité je udržovat vakuum, aby se proud elektronů nezeslabil [17].



**Obr. 11 Schéma prostupu svazku elektronů preparátem (TEM), převzato z [20].**

#### *Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)*

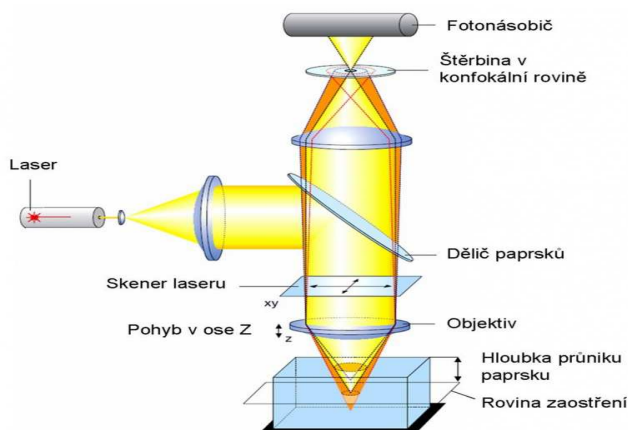
Podobně jako u TEM je zdrojem elektronů katoda, která může být vyrobená z wolframu nebo lanthanumhexaboridátu (LaB<sub>6</sub>). Katoda po rozžhavení emituje elektrony směrem k anodě. Wolfram se používá, protože má nejvyšší bod tavení a nejnižší tlak par ze všech materiálů, což umožňuje jeho použití pro emisi elektronů. Elektronový paprsek je nejprve urychlován katodou, čímž získá energii podle potřeby od stovek do statisíce elektronvoltů. Dále je upraven jednou nebo dvěma kondenzorovými čočkami s bodem ohniska od 1 nm do 5 nm. Paprsek dále prochází vychylovacími cívkami v projekční čočce. Ty vychylují paprsek horizontálně a vertikálně, čímž dochází k jeho rastrování po povrchu materiálu. Obraz je obvykle vytvořen elektrony, které jsou odraženy, popř. emitovány z povrchové vrstvy vzorku po dopadu svazku elektronů s vysokou energií [18].



**Obr. 12 Schéma odrazu svazku elektronů (SEM), převzato z [20]**

### *Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM)*

Princip konfokálního mikroskopu spočívá v tom, že netvoří obraz najednou, ale bod po bodu prostřednictvím řádkování. Řádkováním jsou snímány optické řezy v rovině X-Y a vlivem přesného posuvu objektivu v ose Z i jednotlivé optické řezy. Tyto optické řezy vzorku představují zaostřené konfokální obrazy. Složení 3D obrazů vychází s možností postupného snímání několika desítek či stovek optických řezů v ose Z.



**Obr. 13 Schéma konfokálního laserového mikroskopu, převzato z [19].**

Konfokální mikroskopie využívá inteligentní softwarovou funkci výpočtu ohnisek k sestavení obrazu pouze nejlépe zobrazené části. Pro jednotlivé části plochy se optimalizuje ohnisko. Díky softwarové funkci se velmi urychlí, zpřesní výsledný 3D obraz [19].

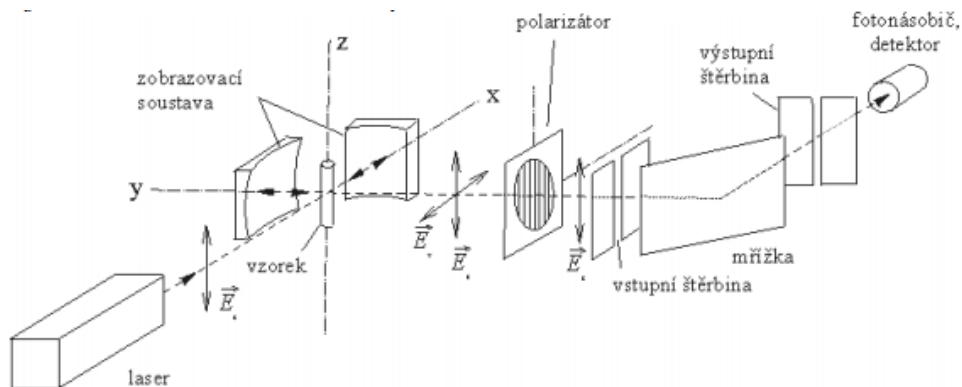
#### *2.7.2 Elektromagnetická spektroskopie*

Elektromagnetická spektroskopie se věnuje studiu vzájemného působení látek s elektromagnetickým zářením. Na základě frekvencí absorbovaného nebo emitovaného záření lze získat jednotlivé energetické hladiny, které velmi dobře popisují strukturu molekul či krystalů, jimž spektra náleží. Spektroskopie lze podle použité techniky měření dělit na:

- Absorpční spektroskopii
- Emisní spektroskopii
- Ramanova spektroskopii

## Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je založena na Ramanově jevu. Pokud světelné paprsky prochází nějakým prostředím, tak jedna část je pohlcena, další část prochází a zbylá část se rozptýlí. Paprsky světla se střetávají s částicemi látky, pokud je střet ideálně elastický, dojde k rozptylu beze změny vlnové délky. Pokud je srážka neelastická, nastane vychýlení světelného paprsku ze své dráhy a vlnová délka se změní. Pro Ramanovu spektroskopii platí neelastický rozptyl ultrafialového (250 – 400 nm), viditelného (400-750nm) a blízkého IČ záření. Rozdíl mezi energií dopadajícího a rozptýleného fotonu se shoduje s energetickým přechodem v molekule. Intenzita rozptylu při přechodu molekuly je úměrná změně polarizovatelnosti. Tato metoda je velmi využívaná pro kvantitativní, kvalitativní identifikaci a strukturální analýze [21].



**Obr. 14 Schéma Ramanova spektrometru, převzato z [21].**



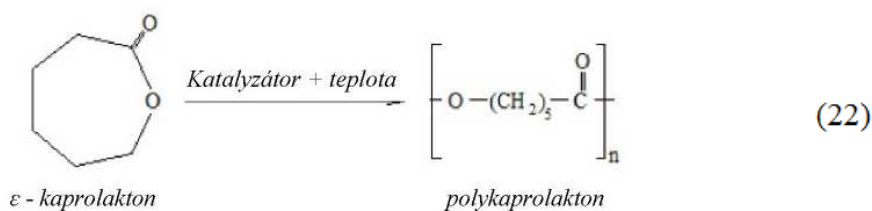


alkoholů. Tedy plně hydrolyzovaný polyvinylalkohol má vyšší viskozitu, než je částečně hydrolyzovaný i v případě konstantní koncentrace a průměrného polymeračního stupně (PPS). S rostoucím počtem nehydrolyzovaných acetátových skupin klesá rozpustnost ve vodě. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) se pohybuje v rozmezí 70 - 80 °C a teplota tání ( $T_f$ ) 230 - 250 °C [22].

Pro účely experimentu byl volen polyvinylalkohol od firmy Chemické závody Nováky a.s. s obchodním názvem Sloviol® R o molekulové hmotnosti 60 000 g/mol. Používaným rozpouštědlem byla destilovaná voda.

### 3.1.2 Polykaprolakton

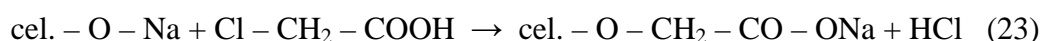
Polykaprolakton (PCL) spadá do skupiny biodegradabilních polyesterů s nízkou teplotou tání kolem 60°C. Připravuje se katalytickou polymerizací s otevřením kruhu  $\epsilon$ -kaprolaktonu při teplotách 140 až 150 °C. Pro reakci se velmi často využívá katalyzátoru 2 - ethylhexanoát cínatého. Příprava polykaprolaktonu vystihuje následná reakce.



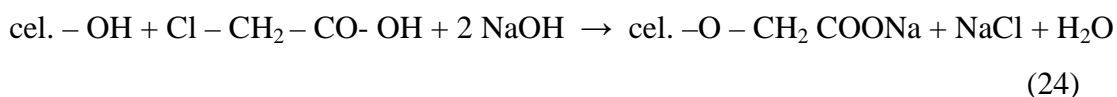
Tento biodegradabilní polymer je zároveň i netoxický a využívá se v medicíně jako nosič léčiv s postupným uvolňováním nebo také jako chirurgické nitě. V experimentech byl využit polykaprolakton od firmy Sigma-Aldrich s.r.o. o molekulové hmotnosti 45000 g/mol. Jako rozpouštědla se volila směs chloroform/etanol[23].

### 3.1.3 Karboxymethylcelulóza

Karboxymethylcelulóza (CMC) je derivát celulózy a často se používá i její sodná sůl. Připravuje se reakcí alkalické celulózy s kyselinou chloroctovou podle rovnice :



nebo také reakcí celulózy za přítomnosti louhu:



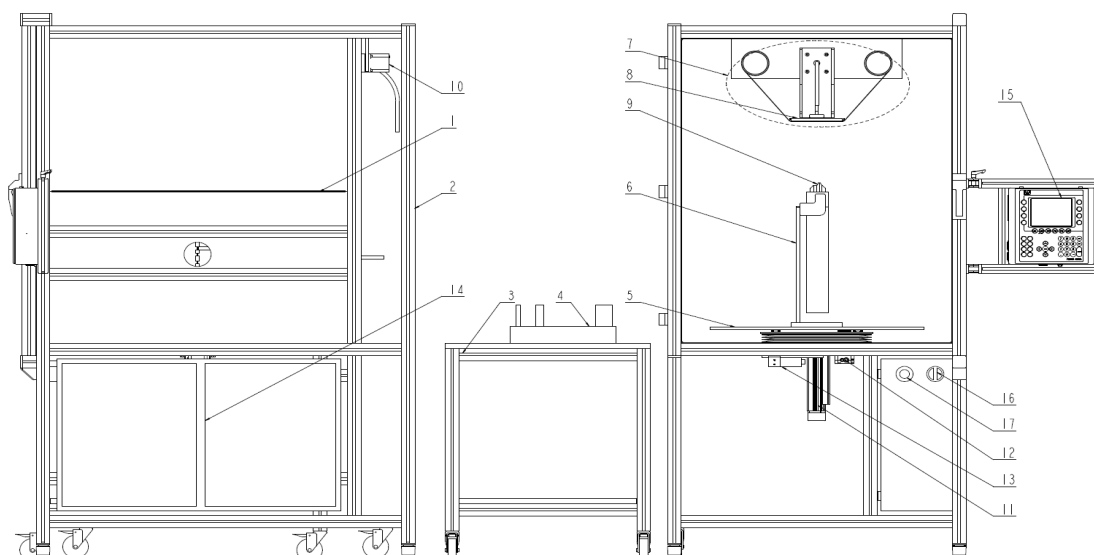
CMC se používá především po potravinářském průmyslu jako zahušťovadlo sirupů, pekařských výrobků aj. Vodný roztok CMC se využívá také k výrobě disperze obsahující uhlíkové nanotrubičky. Pro experimenty byla zpracovávána CMC od firmy CP Kelco s molekulovou hmotností 90 kDa (kilodalton).

### 3.1.4 Uhlíkové nanočástice

Uhlík se v přírodě vyskytuje jako minerál ve dvou modifikacích, tedy jako grafit nebo diamant. Současná technologie dokáže připravit i jiné typy modifikací uhlíku. Grafit (starší název tuha) se skládá z uhlíku krystalizující v šesterečné soustavě. Diamant sestává z uhlíku krystalizujícím v soustavě krychlové a patří mezi nejtvrďší přírodní nerosty. Uhlík existuje i v jiných podobách, a to jako fullereny nebo nanotrubičky. Výrobu uhlíkových vrstev nanodiamantů je možné uskutečnit chemickým depozičním vypařováním CVD nebo detonační UDDG technologií. Technologie CVD je založena na depozici směsi chemicky reaktivních plynů (metanu, acetyleny) zahřátou na vysokou teplotu 900 - 1100 °C. Reakční složky se dopravují v plynné fázi na povrch substrátu, kde heterogenní reakcí vznikají nanodiamantové vrstvy. Pro experimenty byly použity nanočástice uhlíku - diamanty [20].

## 3.2 Popis zařízení pro koaxiální zvlákňování

Pro účely koaxiálního zvlákňování bylo sestrojeno sofistikované zařízení, které umožňuje při samotném procesu zvlákňování kontinuálně měnit systémové a materiálové parametry. Toto zařízení lze charakterizovat jako poloprovozní zařízení simulující kontinuální proces výroby. Kontinuita zařízení do jisté míry zabezpečuje ovládací panel schopný v průběhu zvlákňování jednoduše regulovat parametry procesu (odvíjení nosné textilie, aplikované napětí, dávkování polymerních roztoků, rychlost posuvu zvlákňovací kapiláry, aj.). Zařízení pro koaxiální zvlákňování je schematicky znázorněno na *obr.15*.



**Obr. 15 Schematické znázornění komory pro koaxiální zvlákňování, převzato z [25].**

Nerezová skříň (1) je vsazena do rámu z hliníkových profilů (2). Přední a zadní část skříňe představuje polykarbonátová deska s antistatickou úpravou pro dostatečné odvádění elektrického náboje. Bezpečnost obsluhy se dociluje spínačem (13), který reaguje na pozici dveří (přední desky). Jsou-li dveře otevřeny, tak snímač předá impuls k vypnutí zdroje vysokého napětí.

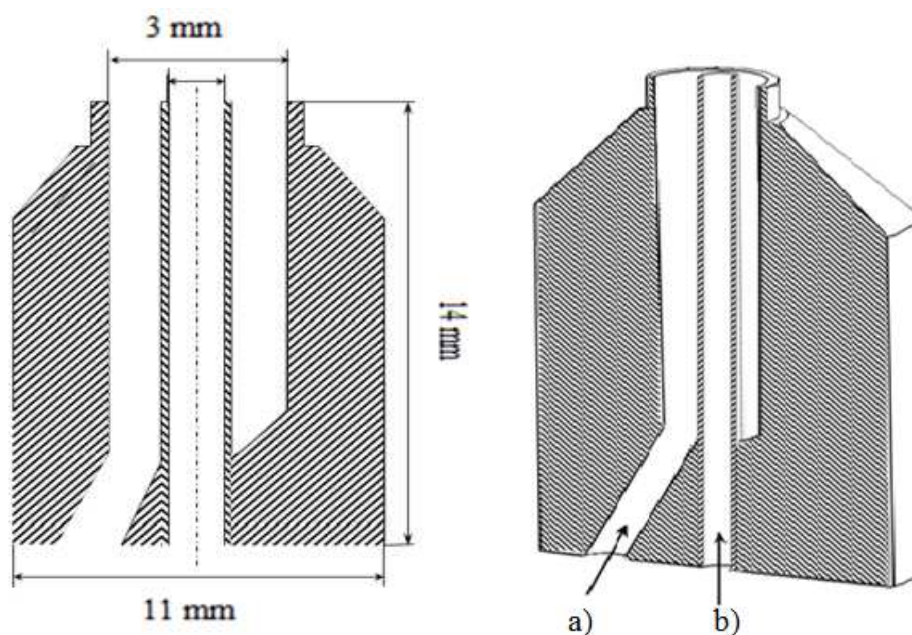
V dolní části pracovního prostoru (v nerezové skříni) se pracovní deska pojezdového stolu (5) pohybuje horizontálním a vertikálním směrem. Součástí pojezdového stolu je držák (6) sloužící k upevnění koaxiálního spinneru (9), ke kterému se přivádí kabel vysokého napětí.

V horní části pracovního prostoru je umístěno převíjecí ústrojí (7) s možností převíjení nosné textilie podle potřeby v obou směrech. Nosné válce s nasazenými cívkami opatřené textilií pohání krokový motor (10) přes magnetické spojky. Mezi převíjecími válci vystupuje kolektor, přes který se převíjí textilie. Kolektor je spojen s druhým kabelem vysokého napětí. Nerezová skříň na boku disponuje ovládacím panelem (15).

Pod pracovním prostorem nalezneme elektrický rozvaděč (14) s řídicím systémem a vysokonapěťovými zdroji. Po boku rozvaděče je umístěn hlavní vypínač (16) a tlačítko STOP (17).

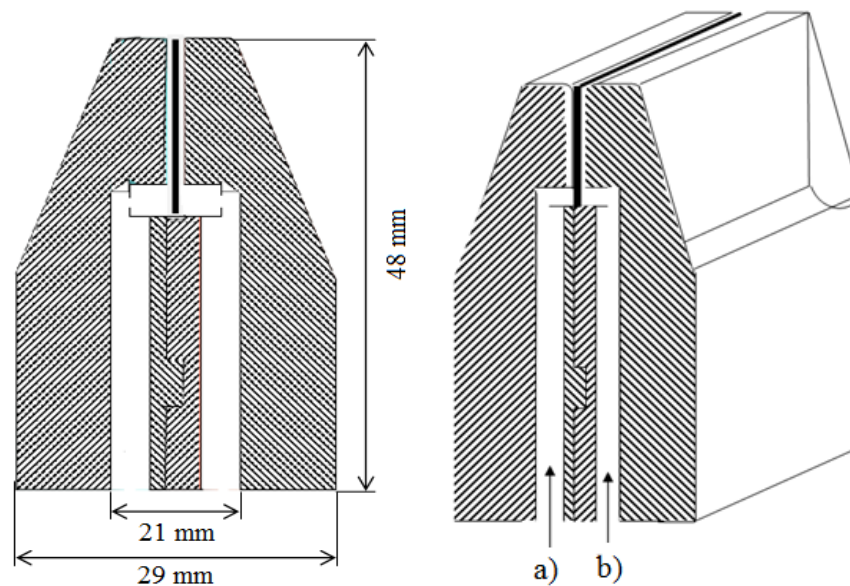
Jako samostatná jednotka zařízení slouží pojízdní stolek (3) s umístěnými dávkovacími pumpami (4). Druhou samostatnou jednotkou je klimatizační zařízení schopné regulovat okolní podmínky pracovního prostoru.

Níže uvedené experimenty probíhaly pomocí jehlového koaxiálního spinneru (obr.16) a hladinového přepravovacího spinneru (obr.17). Termín koaxiální spinner má význam koaxiálního zvlákňovacího zařízení.



**Obr. 16** Schematicky znázorněný průřez koaxiální jehly. Komorou a) se dopravuje plášťový polymerní roztok a b) jádrová kapalina.

Za účelem zvýšení produkce koaxiálních nanovláken byl navržen přepravovací hladinový spinner. Nový typ zařízení se pokouší o bez-jehlové koaxiální zvlákňování z volné hladiny. Klasické jehlové koaxiální spinnery mají nízkou produktivitu a násobením jehel do řad nebo polí mohou produktivitu zvýšit, ale jen za cenu náročnější údržby připadající na čištění jehel. Při literárním průzkumu koaxiálního zvlákňování nebyla nalezena žádná publikace zmiňující hladinové koaxiální zvlákňování. Hladinový přepravovací spinner byl navržen a zkonstruován na katedře netkaných textilií.



**Obr. 17 Schematicky zázorněný průřez přeplavovacího spinneru. Podobně jako jehlového spinneru se komorami a) a b) přivádí zvláknované složky.**

Podobně jako u jehlových koaxiálních elektrosponnerů se přeplavovací elektrosponner sestává z komor pro přívod polymerních roztoků jádra a pláště. Průchod polymerních roztoků komorami vytváří na přeplavovací hraně kovového plátku dvojrstvu složenou z jádra a pláště. Velikost a tvar polymerní dvojrstvy podmiňuje rozměr, sklon kovového plátku či rychlost dávkování obou komponent. Kovový plátek přeplavovacího elektrosponneru je spojen se zdrojem vysokého napětí. Působením elektrostatického pole se na povrchu polymerní dvojrstvy formuje několik Taylorových kuželů. Je-li rychlost dávkování polymerních roztoků větší než je spotřebováno, tak dojde ke stečení po vnějších částech elektrosponneru. Konstrukce přeplavovacího elektrosponneru je tomuto jevu přizpůsobeno přidáním další komory, do které jsou přebytečné polymerní roztoky odváděny.

### **3.3 Popis použitých měřících zařízení**

Tento oddíl bude zahrnovat stručný popis použitých měřících zařízení určené k analýze bikomponentních struktur. Pro analýzu byl volen rastrovací elektronový mikroskop VEGA - TESCAN, Ramanova spektroskopie. K přípravě řezů nanovláknenných vrstev byl využit kryogenní mlýn. Obrazová analýza byla provedena pomocí NIS ELEMENTS 3.0.

### 3.3.1 Elektronový mikroskop VEGA

Pro vizuální analýzu zhotovených vzorků byl použit rastrovací elektronový mikroskop VEGA od firmy Tescan, a.s. Tento typ mikroskopu je schopný pozorovat připravené vzorky o vysokých zvětšeních. Pro dosažení kvalitnějších snímků je možné připravovat vzorky s vodivou vrstvou kovu o tloušťkách 10 až 30 nm. Mikroskop se sestává s tubusu, vakuového systému a komory zahrnující manipulátor a detektory. V principu jde o tvorbu a vychylování zaostřeného elektronového svazku na povrch zkoumaného vzorku, jenž rastruje řádek po řádku. Vychýlené sekundární elektrony jsou pak snímány sondou a následně upraveny do formy obrazu. Proces rastrování probíhá za vysokého vakua, jenž zajišťuje vývěva odčerpávající vzduch či jiné plyny z tubusu a komory. Specifikace vybraných parametrů elektronového mikroskopu VEGA jsou uvedeny v *tab. 1*.

**Tab. 1** Specifikace vybraných parametrů elektronového mikroskopu VEGA

<b>Elektronový paprsek</b>	Wolframové žhavené vlákno
<b>Rozlišení</b>	3,5 nm
<b>Zvětšení</b>	20x - 500 000x
<b>Urychlovací napětí</b>	0,5 - 30 kV
<b>Rastrovací rychlost</b>	12 ms

### 3.3.2 Kryogenní mlýn CryoMill

Tento typ přístroje je určen pro kryogenní mletí nejrůznějších materiálů např. plasty, dřevo, nanovláknenné vrstvy atd. Kryogenní mlýn sestává z mlecí nádoby, která je kontinuálně chlazená tekutým dusíkem prostřednictvím integrovaného chladicího systému, a to před i v průběhu mletí.

Kapalným dusíkem způsobuje, že se mlecí vzorek stává křehkým a nestálé složky zůstávají zachovány. Dusík v kapalně podobě cirkuluje systémem v přesně odměřeném množství potřebné pro udržení teploty -196 °C. Vysokou výkonnost a účinnost mletí se dosahuje pomocí nárazů kuliček na vzorek materiálu. Samoplňcí systém dávkující

kapalný dusík zabraňuje přímý styk s chladicí kapalinou, a proto umožňuje bezpečný provoz. CryoMill je všestranný přístroj disponující kryogenním, suchým nebo mokrým mletím za pokojové teploty.

**Tab. 2 Specifikace vybraných parametrů kryogenního mlýnu**

<b>Průměrná doba mletí</b>	10 min / 4 min (chlazení / mletí)
<b>Velikosti mlecích nádob</b>	5 ml / 25 ml / 35 ml / 50 ml
<b>Aplikace</b>	Redukce velikosti, míchání, homogenizace,
<b>Velikost dávky</b>	Max. 20 ml
<b>Vstupní materiál</b>	tvrdý, měkký, křehký, elastický, vláknité

### 3.3.3 Obrazový analyzátor NIS ELEMENTS 3.0

NIS ELEMENTS 3.0 je software určený pro obrazovou analýzu od české společnosti Laboratory Imaging, s.r.o. Prostřednictvím tohoto softwaru lze snímat, archivovat a ručně nebo automatizovaně měřit vzorky, nebo komunikuje s pozorovacím zařízením. Obrazový analyzátor umožňuje měřit průměry, plošnou velikost mezivlákněných pórů či sklon jednotlivých nanovláken. V současné době existuje několik verzí obrazového softwaru, které jsou doplněny o zefektivňující prvky.

## 3.4 Jehlové a bez-jehlové koaxiální zvlákňování

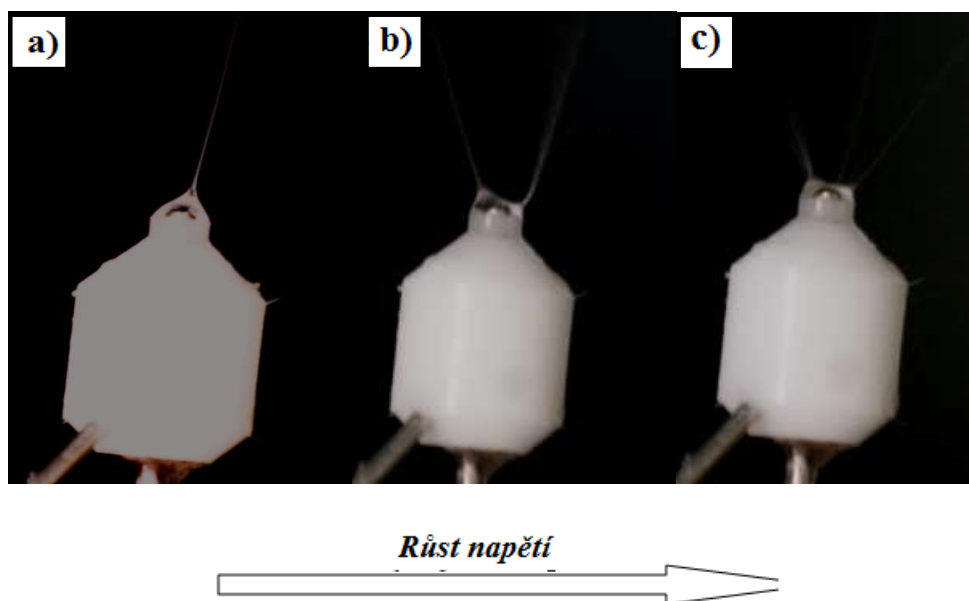
Tato kapitola se bude zabývat jehlovým a bez-jehlovým koaxiálním zvlákňováním. Pozornost bude věnována jednotlivým zvlákňovacím zařízením, a to z hlediska jejich vlivu na průběh koaxiálního zvlákňování. Dále budou porovnány vytvořené nanovlákněné vrstvy z jehlové a bez-jehlové technologie.

### 3.4.1 Jehlové koaxiální zvlákňování

Jehlové koaxiální zvlákňování má poměrně dlouhou historii, která spadá do roku 1902, kdy J. F. Cooley první navrhnul koaxiální zvlákňovací trysku. Nicméně se jehlové koaxiální zvlákňování rozmohlo až po roce 1993.

Proces koaxiálního zvlákňování z jehly je velmi citlivý na vstupující systémové a materiálové parametry, které jsou zmíněny v teoretické části. Z experimentů vyplývá,

že největší vliv na průběh koaxiálního zvláknování má aplikované napětí a rychlost dávkování obou komponent, tj. polymerních roztoků pláště a jádra. Tyto dva parametry ovlivňují počet kapalinových trysek vycházející z Taylorova kužele. Účelem experimentu bylo zajištění dostatečně stabilního Taylorova kužele s jedním kapalinovým proudem v místě, kde se vyskytují obě složky polymerních roztoků. To se ukázalo jako obtížný úkol vyžadující souhrn nastavení několika proměnných. Ve většině případů docházelo k proměnlivému výskytu několika kapalinových proudů, což má za následek sporadické nebo žádné začlenění jádra v plášti *obr. 18*.



***Obr. 18 Vliv napětí na četnost Taylorových kuželů***

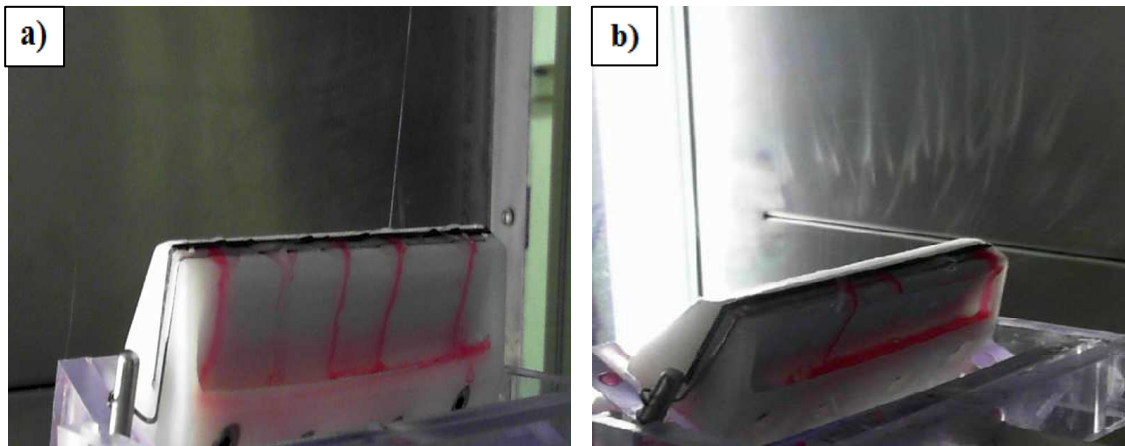
Během zvláknovacího procesu se vlivem nevyhovující rychlosti jednotlivých složek vyskytnuly dva problémy. Při sepnutí vysokonapěťových zdrojů se v prvním případě vnější část kapky, tj. plášťový roztok zvláknil dříve, než byl doplněn. Ve druhém případě se vytvořila rozměrná kapka, která pak stekla po zvláknovací kapiláře. Vedle těchto parametrů byl také problém i se vzdáleností mezi koaxiální kapilárou a kolektorem. Je-li koaxiální kapilára příliš vzdálena od kolektoru, tak nemusí dojít k zachycení nanovláken na kolektor. Krátká vzdálenost obou elektrod se projeví ve snížení intenzity vypařování. To je důsledkem velmi krátké dráhy letu a pochopitelně i času, kdy je schopno se nanovlákneno vypařovat. Důsledkem toho je výskyt vlhkých míst v nanovláknenné vrstvě.



### 3.4.2 Bez-jehlové koaxiální zvlákňování

V rámci experimentu bez-jehlového zvlákňování byl použit přeplavovací hladinový spinner. Proces koaxiálního zvlákňování z přeplavovacího hladinového spinneru, jakož u jehlového koaxiálního spinneru, také vyžadovalo vhodné nastavení několika systémových a materiálových parametrů. Optimalizace parametrů jako: aplikované napětí a dávkování bylo oproti jehlovému koaxiálnímu zvlákňování obtížnější. Nicméně, po zoptimalizování parametrů je hladinový spinner schopen mnohonásobně větší produkce bikomponentních nanovláken. Proto by se dalo hovořit o možné aplikaci v praxi.

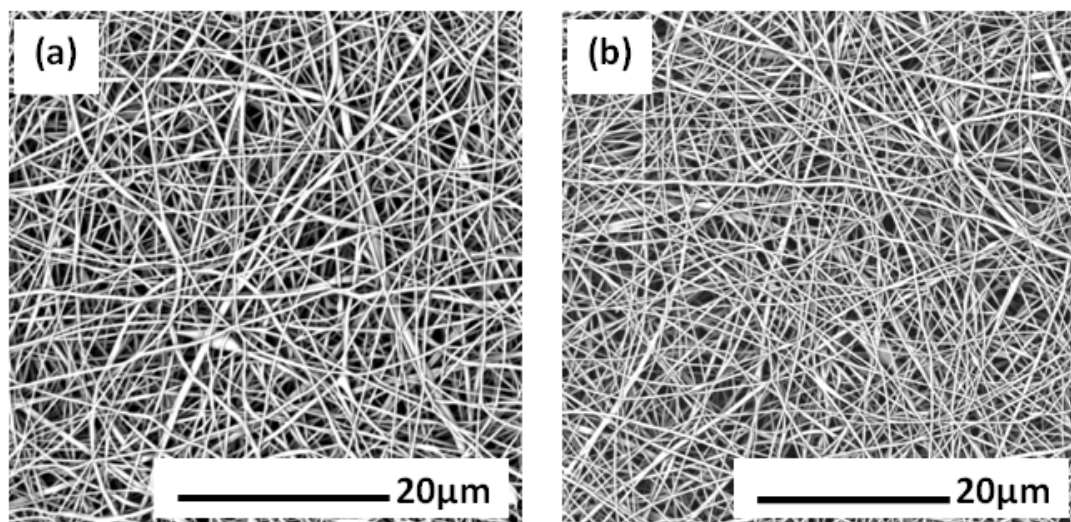
Volba zvlákňovaných polymerních roztoků je u přeplavovacího spinneru náchylnější na interakci použitých rozpouštědel. Zde obzvlášť platí, že nesmí dojít k vzájemnému srážení polymerních roztoků. Velikost styčných ploch obou použitých spinnerů je odlišná. U přeplavovacího spinneru je styčná plocha několikanásobně větší, než u jehlového spinneru, a proto lze předpokládat efektivnější srážení a ucpávání komor. Tvorba a počet Taylorových kuželů na přeplavované dvojvrstvě závisely na elektrickém napětí, podle *obr. 19* Pozice *a*) na *obr. 19* znázorňuje tvorbu jednoho Taylorova kužele při napětí přeplavovacího spinneru  $VN (+) 24 \text{ kV}$  a kolektoru  $VN (-) 21 \text{ kV}$ . Použitý přeplavovací spinner vykazoval při napětí  $VN (+) 30 \text{ kV}$  a kolektoru  $VN (-) 30 \text{ kV}$  mnohočetnou tvorbu Taylorových kuželů *obr. 19* pozice *b*). Další proměnou ovlivňující kvalitu zvlákňování hraje vzdálenost mezi přeplavovacím spinnerem a kolektorem. V tomto ohledu oba použité zvlákňovací spinnery nebyly příliš rozdílné. Obdobně jako u jehlového spinneru se snižující vzdáleností tvořila mokrá místa ve vlákenné vrstvě. V opačném případě se vzdálenými elektrodami nedochází k elektrostatickému zvlákňování. Problém při bez-jehlovém koaxiálním zvlákňování nastal s dávkováním roztoků jádra a pláště. Stejně jako u jehlového spinneru musí být rychlost dávkování polymerního roztoku pláště větší než jádra. Rychlost dávkování obou komponent se oproti jehlovému spinneru značně liší. U jehlového spinneru se dávkovací rychlosti pohybují v desetinách mililitrů za hodinu, přičemž přeplavovací spinner disponuje s rychlostí v desítkách mililitrů za hodinu. Pokud jsou jednotlivé parametry optimálně nastaveny, tak průtok polymerní dvojvrstvy přes hranu přeplavovacího spinneru je spotřebován na zvlákňování. Nesouhra parametrů, hlavně nepoměr v rychlostech jednotlivých komponent se projeví v diskontinuálním zvlákňování a přetékaní přes přeplavovací hranu do odváděcí komory.



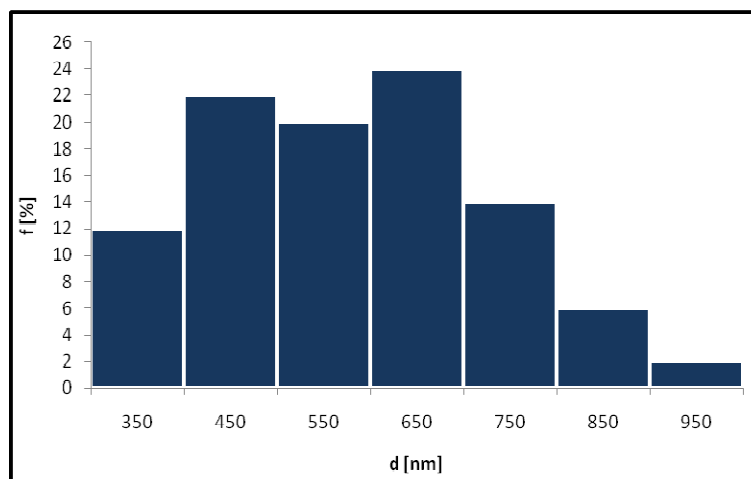
**Obr. 19** Tvorba Taylorových kuželů v závislosti na aplikovaném napětí. Pozice a) popisuje tvorbu jednoho Taylorova kužele při napětí přeplavovacího spinneru VN (+) 24 kV a kolektoru VN (-) 21 kV a pozice b) mnohočetnou tvorbu Taylorových kuželů při napětí přeplavovacího spinneru VN (+) 30 kV a kolektoru VN (-) 30 kV.

### 3.4.3 Zhodnocení nanovláknenných vrstev jehlovou a bez-jehlovou koaxiální technologií

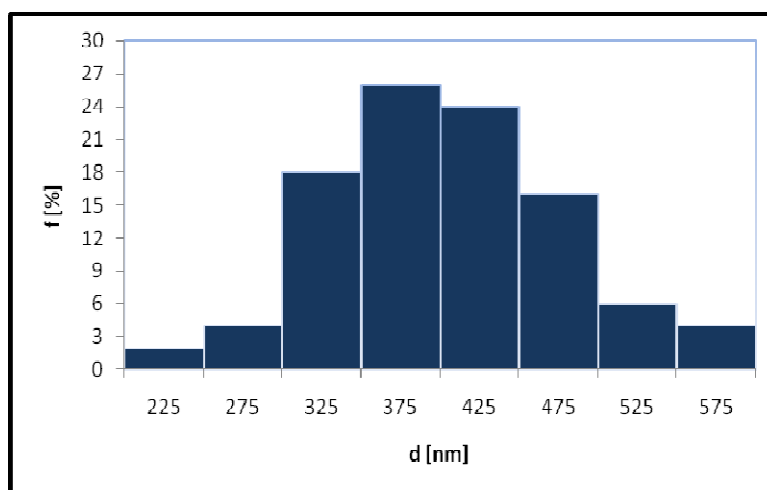
Nanovláknenné vrstvy byly porovnány na základě průměrů jednotlivých nanovláken. Průměry nanovláken byly proměřovány prostřednictvím softwaru NIS ELEMENT 3.0. Z pořízených snímků elektronové mikroskopie vyplývá, že průměry nanovláken u jehlové technologie jsou vyšší, než u bez-jehlové technologie.



**Obr. 20** SEM snímky koaxiálních nanovláken. Morfologie nanovláken vyrobené jehlovým koaxiálním spinnerem (a) a přeplavovacím spinnerem (b).



**Obr. 21** Histogram průměrů nanovláken zjištěných zpracováním SEM snímků nanovláčenné vrstvy připravené jehlovým spinnerem.



**Obr. 22** Histogram průměrů nanovláken zjištěných zpracováním SEM snímků nanovláčenné vrstvy připravené přeplavovacím spinnerem.

Z histogramu na obr. 20 plyne, že průměry nanovláken vyrobené jehlovým spinnerem se nejčastěji vyskytují ve třídě od 500 - 700 nm, a to s 24% relativní četností  $f$ . Podle histogramu na obr. 21 se ve třídě od 300 - 400 nm vyskytují průměry nanovláken vyrobené přeplavovacím spinnerem s 26% relativní četností  $f$ .

Podle dostupné literatury je známo, že s rostoucí rychlostí dávkování polymerních komponent se zvyšují průměry nanovláken. Z uvedených údajů tab. 3 vyplývá, že rychlost dávkování přeplavovacího spinneru je několikanásobně větší než u jehlového spinneru. Podle zmíněné teorie by měly být průměry nanovláken u přeplavovacího spinneru větší.

**Tab. 3 Technologické parametry obou spinnerů**

Spinner	Počet Taylorových kuželů	Rychlost dávkování [ml/h]		Střední hodnota průměrů nanovláken [nm]	Směrodatná odchylka [nm]
Jehlový	1	Plášť	4	400	80
		Jádro	2,5		
Bez-jehlový	40 ± 8	Plášť	12	590	140
		Jádro	8		

Porovnání obou spinnerů z hlediska dávkování musí být vztaženo k velikostem zvlákňovacích ploch. Přeplavovací spinner disponuje mnohem větší pracovní zvlákňovací plochou. Poměr zvlákňovacích ploch  $S_{zvl.}$  nabývá 26,7 : 1 v pořadí přeplavovací - jehlový spinner. Budeme-li uvažovat poměr rychlostí dávkovaných komponent  $v_{kom.}$  obou technologií, tak získáme 3:1 ve stejném pořadí přeplavovací - jehlový spinner. Platí, že rychlost dávkování přeplavovacího spinneru je 3-krát vyšší od jehlové spinneru. Vztáhneme rychlost dávkování na zvlákňovací plochu, tak získáme poměr 0,11 : 1. Poslední uvedený poměr potom vyhovuje výše zmíněnému předpokladu. Závislost průměrů nanovláken na typu spinneru je nutné tedy vztahovat na zvlákňovací plochu.

### 3.5 Analýza nanovlákných vrstev

V tomto oddílu budou nanovlákné vrstvy vyrobené jehlovým koaxiálním spinnerem hodnoceny dostupnými analytickými metodami.

#### 3.5.1 Zvlákňování PCL pláště a PCL jádra s obsahem uhlíkových nanočástic

Polykaprolakton je biodegradabilní polymer, který v podobě nosiče má schopnost uvolňovat zapouzdřené částice. Cílené uvolňování uhlíkových nanočástic zvyšuje účinek léků při léčbě rakoviny. Uvolňované nanočástice v lidském organismu dopravují léčivo na určená místa, ve kterých se vyskytují buňky nádorů. Tímto způsobem je dosaženo efektivnějšího léčebného účinku při rakovině prsu či jater.

Pro koaxiální zvlákňování byly voleny polymerní roztoky PCL různých koncentrací obsahující uhlíkové nanočástice. Jako plášť byl použit 14 hm% PCL

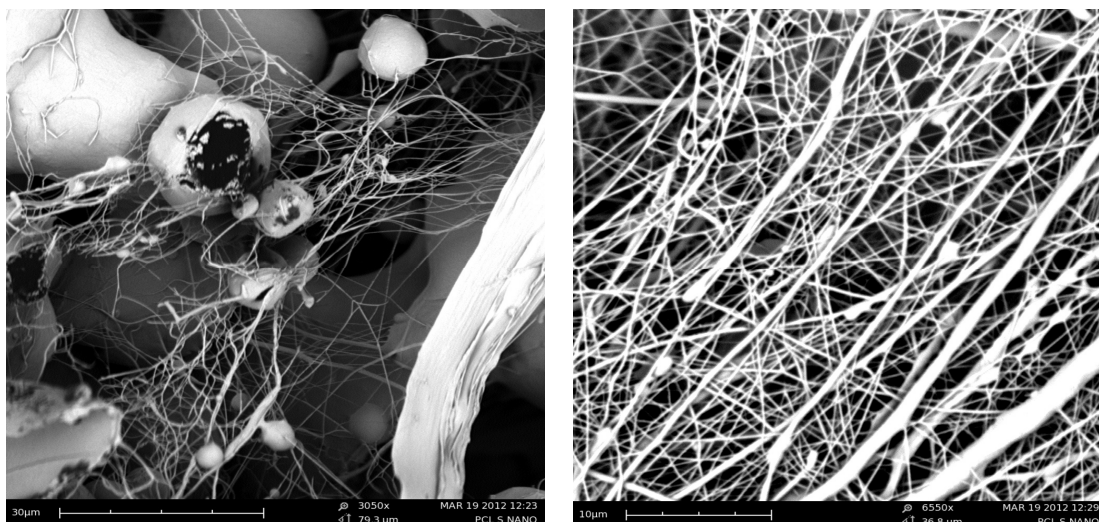
rozpuštěný ve směsi chloroform/etanol při poměrech 9:1. Jádru tvoří disperzní systém složený z disperzního prostředí obsahující 4 hm% PCL vzniklého rozpuštěním výše uvedené směsi v poměrech 5:1 a disperzního podílu představující 0,5 hm% uhlíkových nanočástic.

Koaxiální zvlákňování probíhalo při okolní teplotě 19,4 °C a relativní vlhkosti 35 %. Jehlový koaxiální spinner byl umístěn kolmo ke kolektoru ve vzdálenosti 160 mm. Zařízení pro koaxiální zvlákňování obsahuje záporný (-)VN a kladný (+)VN zdroj vysokého napětí. Záporný zdroj byl připojen ke kolektoru a kladný k jehlovému elektrospinneru. Jednotlivé polymerní roztoky byly dávkovány pomocí velice přesných dávkovacích pump s označením NEMESYS od firmy CETONI GMBH.

Průběh koaxiálního zvlákňování doprovázely výše zmíněné problémy. První problém přišel s nastavením optimální vzdálenosti mezi koaxiální jehlou a kolektorem. Optimální vzdálenost mezi koaxiální jehlou a kolektorem činilo 160 mm. Pod touto hranicí neprobíhalo efektivně zvlákňování, protože čas potřebný k vypaření rozpouštědel nebyl dostatečný. Na základě krátkého času vypařování se ve výsledné vlákenné vrstvě vyskytovala vlhká místa. Opačný případ, tj. nad zmíněnou hodnotou vzdálenosti obou elektrod se na nosné textilii snižovala koncentrace uchycených bikomponentních PCL nanovláken. Další problém se vyskytl s dávkováním PCL roztoků. Pro efektivní jehlové koaxiální zvlákňování je důležité, aby se vytvořil jeden Taylorův kužel zaručující začlenění vnitřní kapaliny. Vytvoření jednoho Taylorova kužele bylo obtížné docílit úpravou dávkování PCL roztoků a aplikovaného napětí. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při napětích (-) VN 14 kV / (+) VN 16 kV a rychlostech dávkování jádra 0,5 ml/h a pláště 1,4 ml/h.

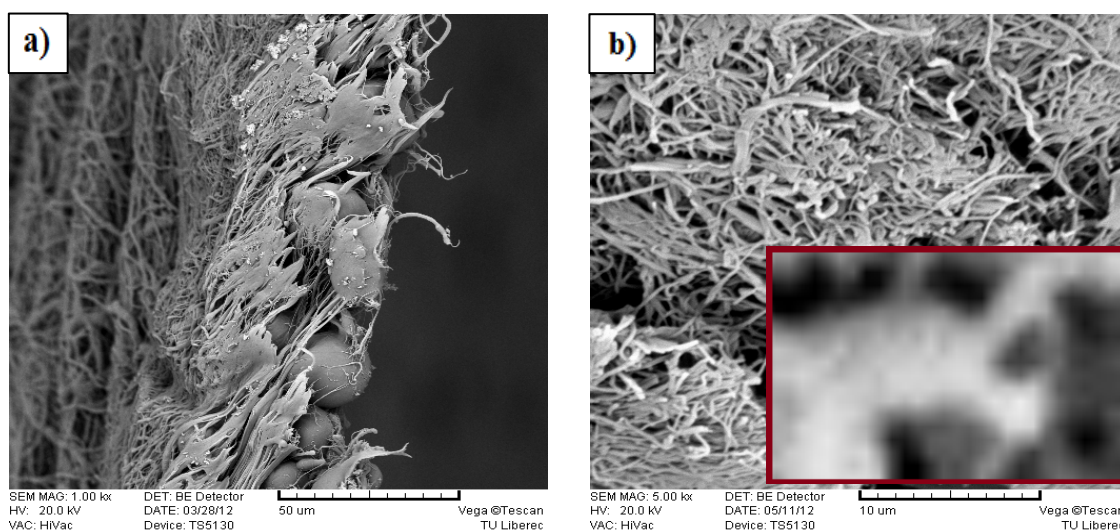
Uvedené hodnoty dávkování a napětí zaručovaly výskyt jednoho Taylorova kužele. Je nutné dodat, že koaxiální PCL kapka s jedním Taylorovým kuželem se vlivem napětí vychýlila ze své stabilní polohy. V takovém případě můžeme očekávat nekontinuální začlenění jádra v plášti. Jiné provedené kombinace dávkovaných PCL roztoků a aplikovaných napětí zapříčiní tvorbu neřízených vícečetných kuželů, respektive stýkání kapky nebo naopak vyčerpání plášťové kapaliny dříve než byla dodána.

Vyrobená nanovláknenná vrstva byla analyzována SEM mikroskopii. Uvedené snímky byly pořízeny se zvětšením 3000-krát a 6500-krát. Snímky neprokazují výrobu nanovláken ze strukturu jádro/plášť ani výskyt uhlíkových nanočástic.



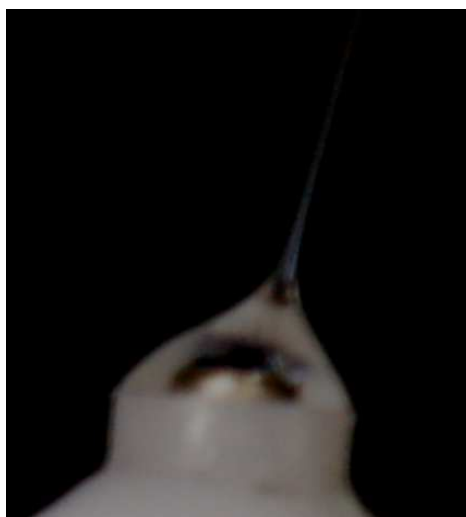
**Obr. 23 SEM snímky nanovláknenné vrstvy vyrobené z pláště 14 hm% PCL a jádra 4hm% PCL obsahující uhlíkové částice.**

Za účelem efektivnější analýzy byly provedeny řezy nanovláknennou vrstvou. Nejprve byly řezy provedeny pomocí žiletky. Po analýze elektronovou mikroskopií se tato metoda nejevila jako vhodná. Snímek řezu nanovláknenné vrstvy ukazuje, že řez žiletkou způsobuje zploštění vláken do takové míry, že je struktura jádro/plášť neprokazatelná. Pro výrobu řezů se jevila technologie kryogenního mletí vhodnější. Kryogenním mletím se docílilo kvalitnějších řezů bez výrazného efektu zploštění vláken. Z detailu snímku *b) obr. 24* lze usoudit, že zobrazené nanovlákneno po velmi hrubém hodnocení může poskytnout strukturu jádro/plášť.



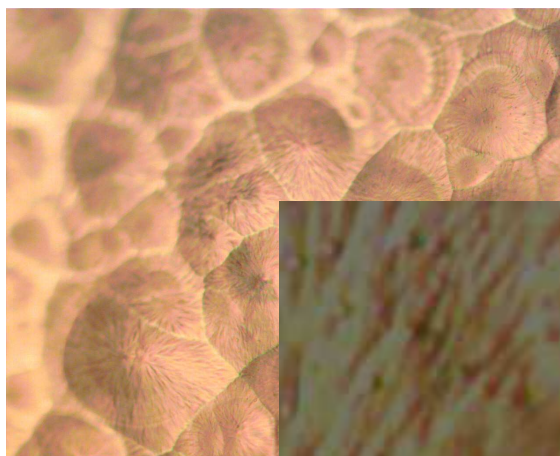
**Obr. 24 SEM snímky příčných řezů nanovláknennou vrstvou vyrobené z pláště 14 hm% PCL a jádra 4hm% PCL obsahující uhlíkové částice.**

Smyslem další analytické metody bylo prokázat, že Taylorův kužel obsahuje obě zvláknovací složky. Proto byly pořízeny snímky pomocí digitálního fotoaparátu s objektivem schopný vysokých zvětšení. Nicméně, i při vysokých zvětšení objektivu nebylo schopno dosáhnout dostatečně velkého a kvalitního záznamu Taylorova kužele, neboť objektiv je limitován zaostřovací vzdáleností 30 cm. Na snímku lze pozorovat nespojitě začleňování uhlíkových částic do kapalinového proudu.



***Obr. 25 Snímek Taylorova kužele. Ve vnitřní části se objevuje jádro z PCL - uhlíkových nanočástic a ve vnější části plášť z PCL.***

Výskyt uhlíkových nanočástic byl potvrzen na základě jednoduchého testu rozpuštěním PCL složek destilovanou vodou. Rozpuštění PCL vodou bylo doprovázeno změnou vláknité formy na tenký film.



***Obr. 26 Snímek z optického mikroskopu NIKON ECLIPSE ME 600***

### 3.5.2 Zvlákňování CMC/PEO pláště a PVA jádra

Karboxymethylcelulóza (CMC) je sama osobě nezvlákňitelná klasickou technologií elektrostatického zvlákňování. Existuje předpoklad, že koaxiální zvlákňování je schopen vyřešit tento problém, pokud bude použita jako jádrová složka s jinými polymerními roztoky. Pro zvlákňování jádra byla volena směs 1hm% CMC a 3 hm% PEO (polyethylenoxidu) s 14 hm% PVA pláštěm. Směs CMC/PEO byla rozpuštěna v destilované vodě a PVA v kombinaci chloroform/etanol při poměrech 9:1. Zvlákňování probíhalo prostřednictvím koaxiální jehly za teploty 22°C, relativní vlhkosti 45%. Po optimalizaci parametrů koaxiálního zvlákňování: vzdálenosti elektrod 150 mm, napětí (-) VN 19 kV / (+) VN 22 kV a rychlosti přívodu jádra 0,8 ml/h, pláště 1,5 ml/h došlo k tvorbě jednoho Taylorova kužele. Při ostatních podmínkách probíhalo elektrostatické zvlákňování, ale s proměnlivým počet Taylorových kuželů.

K analýze koaxiality nanovláken byla volena rastrovací elektronová mikroskopie řezů nanovlákněné vrstvy kryogenním mletím.



**Obr. 27** Snímky ze SEM po kryogenním mletí. Koaxiální CPM/PEO - PVA vlákněná vrstva (a), detail koaxiálního vlákna (b).

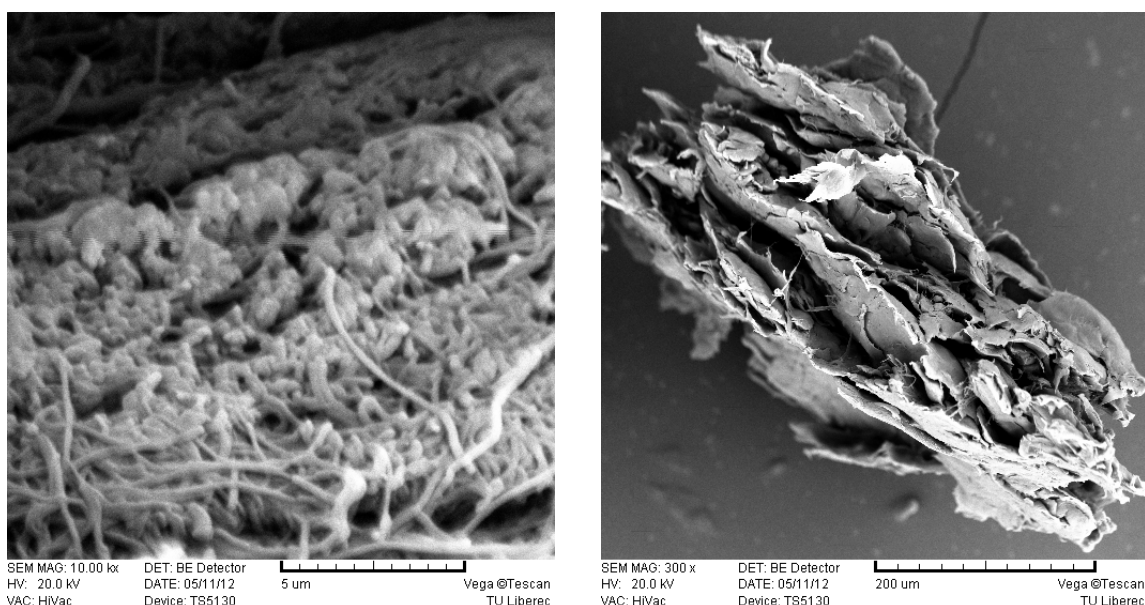
Z uvedených vzorků je patrné, že byly vytvořeny vlákna ze strukturou jádro/plášť. Detail koaxiálního vlákna prokazuje vnitřní a vnější část. Podle zmíněného měřítka lze usuzovat, že se průměr koaxiálního vlákna pohybuje pod 10 μm, což je nad hranicí průměrů nanovláken.



### 3.5.3 Zvlákňování PVA pláště a PVA obarveného barvivem

Zvlákňování probíhalo pro kombinaci 12 hm% PVA a 5 hm% PVA obarveného potravinářským barvivem přiváděných do jednotlivých komor koaxiální jehly, a to při okolní teplotě 22 °C a 40 % relativní vlhkosti. Výskyt jednoho Taylorova kužele byly doprovázeny napětím (-) VN 21 kV / (+) VN 18 kV, dále dávkováním plášťového roztoku 1,1 ml/h a jádrového roztoků 0,5 ml/h. Optimální vzdálenost mezi elektrodami činilo 150 mm.

Analýza byla provedena opět pomocí SEM mikroskopie příčných řezů po kryogenním mletí. Uvedené snímky neprokazují výskyt nanovláken ze strukturou jádro/plášť.



**Obr. 28 SEM snímky příčných řezů nanovláčennou vrstvou vyrobené z pláště 12 hm% PVA a jádra obarveného 4 hm% PVA**

#### *Analýza nanovláčenných vrstev Ramanovou spektroskopií*

Ramanova spektroskopie byla volena pro identifikaci jednotlivých složek bikomponentních nanovláčken. Tato spektroskopická metoda může poskytnout informaci o zastoupení jednotlivých polymerních a nepolymerních složek nanovláččenné vrstvy. Měří se spektrum rozptýleného elektromagnetického záření pomocí Ramanova jevu. Analýza byla realizována v centrálních laboratořích Vysoké školy chemicko-technologické (VŠCHT) na DRX Raman mikroskopu Nicolet.

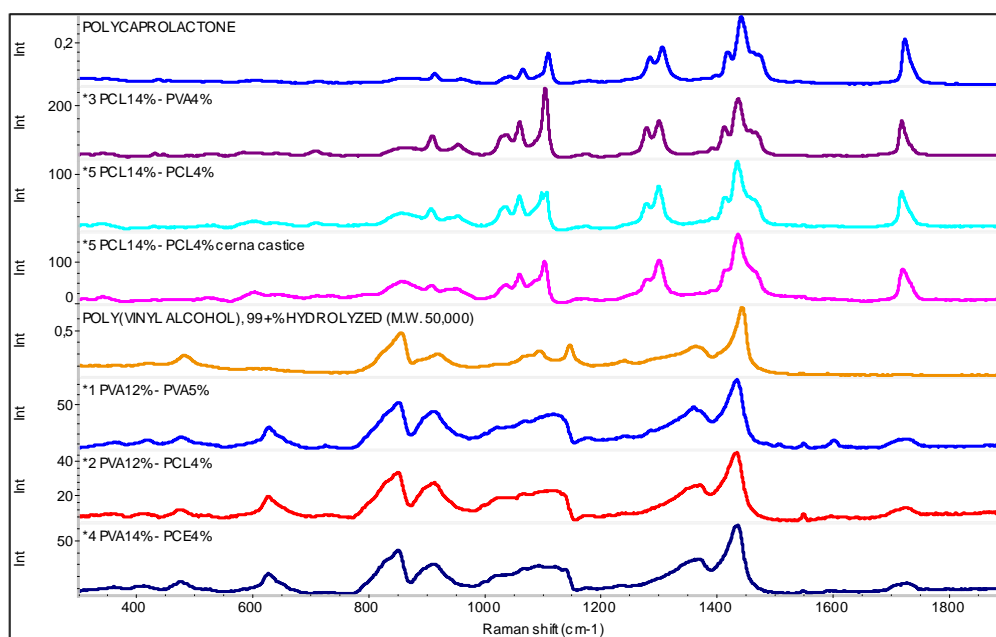
Ramanově spektroskopii byly podrobeny některé výše zmíněné nanovláknenné vrstvy.

Analyzovány byly nanovláknenné vrstvy vyrobené z:

a) 14hm.% PCL (plášť) - 4hm.% PCL+ nanočástice uhlíku (jádro)

b) 12hm.% PVA (plášť) - 5hm.% PVA (jádro)

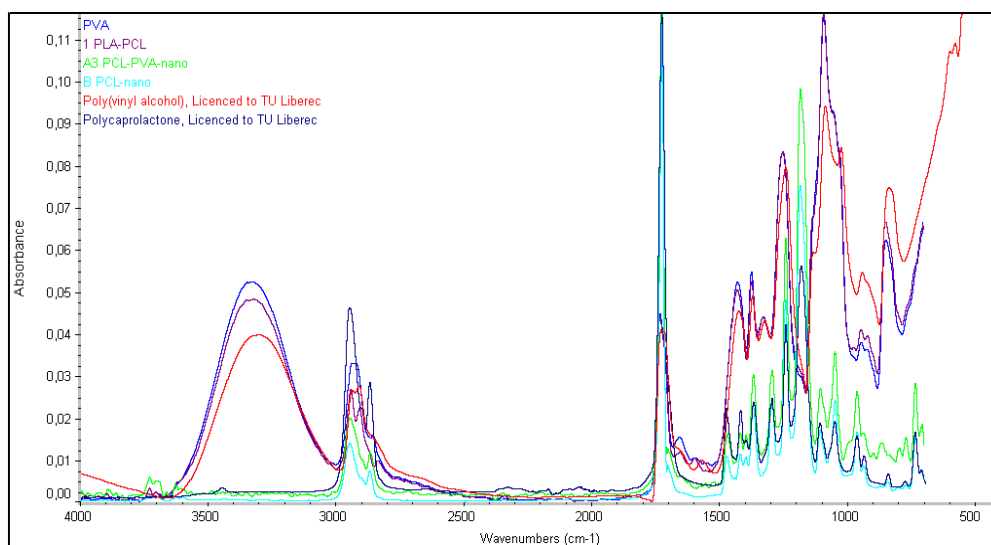
Zbylá spektra *obr. 29* patří nanovláknenným vrstvám, které nejsou výše zmíněné a mají jen informativní charakter.



**Obr. 29 Ramanovy spektra nanovláknenných vrstev.**

Ramanovy spektra jednotlivých nanovláknenných vrstev nedokazují ani v jednom případě výskyt druhé polymerní nebo nepolymerní složky. Znárodněny jsou jen polymerní složky o vyšší hmotností koncentraci, což identifikuje plášťový polymer. Z toho vyplývá, že jádrová složka se může vyskytovat v nanovláknenné vrstvě, ale jen ve velmi malé koncentraci. Tato koncentrace se odhaduje do 1%, protože pod touto hranicí nelze druhou složku identifikovat. Ve spektrech nejsou patrné ani stopy uhlíkových nanočástic. Může to být důsledek toho, že se nepodařilo zapouzdřit nanočástice do struktury nanovláken, nebo na druhou stranu je jejich koncentrace tak mala, že obalový polymer jejich ramanovské záření překryje. Podobných výsledků bylo docíleno i analýzou nanovláknenných vrstev infračervenou spektroskopii FT-NIR

SPECTRUM ONE NTS provedenou na katedře chemie Technické univerzity v Liberci. Infračervená spektra jsou uvedena v obr. 30.



Obr. 30 Infračervená spektra nanovláčkových vrstev

### 3.6 Soustava koaxiálních jehel

Soustava koaxiálních jehel je možná cesta jak zvýšit produktivitu výroby bikomponentních vláken. Násobení jehel mimo možné zvýšení produktivity sebou nese řadu komplikací. Jedna z nich je složitá údržba, neboť jehly se mohou časem ucpávat vlivem srážení polymerních roztoků. Další komplikace může nastat během zvlákňovacího procesu, kdy se jednotlivé polymerní proudy sousedních trysek ovlivňují. Tato skutečnost může narušovat stabilitu Taylorova kužele. Problém se také vyskytne s rovnoměrným dávkováním jednotlivých zvlákňovacích roztoků do koaxiálních jehel. Pro rovnoměrné dávkování je nutné dostatečné množství dávkovacích pump, neboť každá koaxiální jehla sestává z dvou komor. Z toho plyne, že pro rovnoměrné dávkování je potřeba s každou koaxiální jehlou mít dvě nové dávkovací pumpy. Počet dávkovacích pump lze snížit rozdělením transportní hadičky v určeném místě na dvě části. Pak zvlákňovací roztok v místě rozdělení transportní hadičky má tendenci se oddělit rovnoměrně. Potom jeden zvlákňovací roztok rovnoměrně dávkuje dvě vnitřní nebo vnější komory dvou sousedních koaxiálních jehel. Bude-li rozdělení mnohočetné - víc než dvě, tak zvlákňovací roztok se bude oddělovat nerovnoměrně. Z časových důvodů a požadavků na počet dávkovacích pump nebylo možné otestovat skupinu koaxiálních jehel.

## 4 Závěr

V rámci diplomové práce byl otestován jehlový a bez-jehlový koaxiální spinner. Cílem testu bylo vyrobit nanovlákněné vrstvy z obou technologií a porovnat je mezi sebou. Oba koaxiální spinnery se liší konstrukcí a technologií výroby bikomponentních nanovláken. Provedené experimenty prokázaly silnou závislost na vstupující systémové a materiálové parametry, které korespondují se zmíněnou teorií. Průběh koaxiálního zvlákňování nejvíce ovlivňovalo aplikované napětí a rychlost dávkování obou zvlákňovacích roztoků. Zmíněné parametry určují počet kapalinových trysek vycházející z Taylorova kužele. K výrobě bikomponentních nanovláken je zapotřebí výskyt dostatečně stabilního Taylorova kužele s jedním kapalinovým proudem v místě, kde se vyskytují obě složky zvlákňovacích roztoků. Nanovlákněné vrstvy vyrobené jehlovým a bez-jehlovým spinnerem byly hodnoceny na základě průměrů nanovláken. Vyhodnocení průměrů nanovláken jednotlivých technologií ukázalo, že jehlový spinner produkoval nanovlákněná vyšších průměrů, než bez-jehlový spinner.

Další část diplomové práce se zaměřovala na analýzu vzniklých nanovlákněných vrstev vyrobené jehlovou koaxiální technologií. Analytické metody byly voleny tak, aby co nejvíce zohledňovaly teoretickou část práce. Nejprve byla analýza prováděná skenovací elektronovou mikroskopií řezů nanovlákněných vrstev. Řezy se prováděly nejdříve pomocí žiletky. Ukázalo se, že řezy žiletkou nejsou dostatečně kvalitní pro určování struktury jádro/plášť, protože nepřiměřeně znehodnotily nanovlákněnou vrstvu. Od výroby řezů žiletkou se upustilo a přešlo se ke kryogennímu mletí nanovlákněných vrstev. Ani tato metoda není příliš vhodná pro výrobu dostatečně kvalitních řezů. Ze snímků elektronové mikroskopie řezu nanovlákněné vrstvy vyrobené z 14hm.% PCL (plášť)/4hm%.PCL obsahující nanočástice uhlíku (jádro) a řezu vrstvy ze směsi 1hm% CMC a 3 hm% PEO (jádro) /14 hm% PVA plášť lze velmi hrubě prohlásit strukturu jádro/plášť. Nanovlákněné vrstvy byly také hodnoceny prostřednictvím spektroskopických metod. Použita byla Ramanova a IČ spektroskopie. Spektroskopické analýzy nanovlákněných vrstev nedokazují ani v jednom případě výskyt druhé polymerní nebo nepolymerní složky. Znázorněny jsou jen polymerní složky o vyšší hmotností koncentraci, což identifikuje plášťový polymer. Z toho vyplývá, že jádrová složka se může vyskytovat v nanovlákněné vrstvě, ale jen ve velmi malé koncentraci. Tato koncentrace se odhaduje do 1%, protože pod touto hranicí nelze druhou složku identifikovat.

Z časových důvodů a požadavků na velký počet dávkovacích pump nebylo uskutečněno zvlákňování ze soustavy koaxiálních jehel. Skupinové jehlové koaxiální zvlákňování bylo popsáno z hlediska potenciálních problémů.

## 5 Použitá literatura:

- [1] Lukáš, D. a kol. Physical principles of electrospinning: electrospinning as a nanoscale technology of the twenty-first century. *Textile Progress*, Vol. 41, 2009, s. 59-140.
- [2] Moghe, A. K., Gupta, B. S. Co-axial Electrospinning for Nanofiber Structures. Preparation and Applications. *Polymer Reviews*, 2008, Vol. 48, s. 353-377.
- [3] J.F. Cooley, *Apparatus for Electrically Dispersing Fluids*, U.S. Patent No. 692 631, 1902.
- [4] Sun, Z. a kol. Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning. *Advanced Materials*. 2003, Vol.15, s. 1929–1932.
- [5] A. Bazilevsky, a kol., Co-electrospinning of Core–Shell Fibers Using a Single Nozzle Technique. *Langmuir*, 2007, p. 23114.
- [6] H. T. Zhuo, J. L. Hu, S. J. Chen, Coaxial electrospun polyurethane core-shell nanofibers for shape memory and antibacterial nanomaterials. *eXPRESS Polymer Letters*. 2011, Vol.5, s. 182–187.
- [7] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. *Stanovení viskozity roztoků – teoretická část* [online].c 2008 [cit. 2012-4-23]. Dostupné z: <[http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res\\_stanoveni\\_viskozity\\_roztku/teorie.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztku/teorie.htm)>.
- [8] Bartovská, L., Šišková, M. *Co je v povrchové a koloidní chemii - výkladový slovník VŠCHT* [online]. 2005, [cit.2012-4-23]. Dostupné z: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es\\_001/hesla/roztoky\\_makromolekul.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es_001/hesla/roztoky_makromolekul.html)>
- [9] Zhang, Y., a kol., Preparation of core-shell structured PCL-r-Gelatin bi-component nanofibers by co-axial electrospinning. *Chemical Materials*. 2004, Vol. 16, s. 3406–3409.
- [10] Andrady, A. L. *Science and technology of polymer nanofibres*. 1. vyd. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 403 s. ISBN 978-0-471-79059-4.
- [11] Technická univerzita v Liberci. *CHEMIE I. roč. FT - výtah z přednášek* [online]. 2009 [cit.2012-4-23]. Dostupné z: <<http://www.kch.tul.cz/directory/ch1-t-chemie-pro-textilni-fakultu>>.

- [12] Li, D., Babel, A., Jenekhe, S. A.; Xia, Y. Nanofibers of conjugated polymers prepared by electrospinning with a two-capillary spinneret., *Advanced Materials*, 2004, Vol. 16, s. 2062-2066.
- [13] Meissner, B., Zilvar V., *Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. [online]. 1985 [cit.2012-4-23]. Dostupné z:  
< <http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/14%20KAPITOLA%2012.pdf>>
- [14] Yu, J. H., Fridrikh, S. V., Rutledge G. C. Production of submicrometer diameter fibers by two fluid electrospinning. *Advanced Materials*. 2004, Vol. 16, s. 1562-1566.
- [15] Li, D., Xia, Y., Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Letters*. 2004, Vol. 4, s. 933-938.
- [16] Kovačič, V., Militký, J., Rebnerová, J. *Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním* [Online]. 2004, [cit. 2011-10-23]. Dostupné z: < <http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/?q=en/rem>> .
- [17] Sasínek, J. *Transmisní elektronový mikroskop* [Online]. [Cit. 2012-03-23]. Dostupné z: <<http://atmilab.upol.cz/texty/TEM-teorie.pdf>>.
- [18] Čudek, P. *MDME – Elektronová mikroskopie* [Online]. 2007, [cit. 2012-03-23]. Dostupné z:  
<<http://jaja.kn.vutbr.cz/~cudek2/MDME/Elektronova%20mikroskopie.pdf>>.
- [19] Bálková R. *Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM)*[Online] . 2011, [cit. 2012-03-23]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/konfokalni-laserova-rastrovaci-mikroskopie-clsm>>
- [20] Košťáková E. *Testování nanovlákných materiálů a rizika nanomateriálů* [Online].2009,[cit. 2012-03-23]. Dostupné z:  
< [http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/11.predn%C3%A1ska%20\\_vizualizace.pdf](http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/11.predn%C3%A1ska%20_vizualizace.pdf)>
- [21] Třeštíková, L. *Ramanova spektroskopie biologicky aktivních látek a protinádorových léčiv*. Brno, 2009. 64 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technické v Brně. Vedoucí diplomové práce Oldřich Vrána.
- [22] Krebsová, M. *Nauka o polymerech*. 1. vyd. Liberec : Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1979. 223 s.
- [23] Mleziva, J., Šňupárek J. *Polymery, výroba, struktura, vlastnosti a použití*.2.vyd. Sobotáles, 2000. 537s.

[24] Teslíková, L. *Acidobazické chování roztoků karboxymethylcelulózy*. Brno, 2010. 34 s. Bakalářská práce na Chemické fakultě Vysokého učení technické v Brně. Vedoucí diplomové práce Jiří Janeček.

[25] Vysloužilová, L. a kol. *Materiály z technické dokumentace: Koaxiální spinner č. 3*. Liberec: Technická univerzita v Liberci., 2012, 29 s.