



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta textilní



STUDIUM SMÁČENÍ VLÁKENNÝCH ÚTVARŮ POMOCÍ BIOKOMPATIBILNÍCH HYDROGELŮ

Ing. Radek Jirkovec

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Název disertační práce:	Studium smáčení vlákných útvarů pomocí biokompatibilních hydrogelů
Autor:	Ing. Radek Jirkovec
Obor doktorského studia:	Textilní technika a materiálové inženýrství
Forma studia:	Prezenční
Školící pracoviště:	Katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů
Školitel:	doc. Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.

Složení komise pro obhajobu disertační práce:

předseda:	
prof. RNDr. Oldřich Jirsák, CSc.	FT TUL, katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů
místopředseda:	
prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.	FT TUL, katedra materiálového inženýrství
prof. Ing. Aleš Richter, CSc.	FM TUL, Ústav mechatroniky a technické informatiky
doc. Ing. Vladimír Bajzík, Ph.D.	FT TUL, katedra hodnocení textilií
doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D. (oponent)	Univerzita T. Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav fyziky a materiálového inženýrství
doc. Ing. Pavel Pokorný, Ph.D.	FT TUL, katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů
doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D. (oponent)	Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, katedra technologií a měření

S disertační prací je možno seznámit se na studijním oddělení doktorského studia Fakulty textilní Technické univerzity v Liberci.

Liberec, 2021

Doktorské studium

Seznam zkoušek	Makromolekulární chemie, 5.9.2017 Chemické a termické technol. výroby NT, 24.6.2019 Matematická statistika a analýza dat, 26.8.2019 Tkáňové inženýrství, 9.12.2019 Experimentální technika oboru, 26.9.2019
SDZ	Státní doktorská zkouška vykonána dne 19.6.2020 s celkovým hodnocením prospěl.

Pedagogická činnost

Výuka	Termické a chemické technologie výroby NT, 2018-2020 /asistence při cvičení/ Textilní nanomateriály, 2019-2021 /přednášející i cvičící/ Tkáňové inženýrství, 2019-2020 /asistence při cvičení/
-------	--

Vedení DP a BP

Ivan Ulman, *Kombinace známých vláknenných technik pro vytvoření vhodného nosného materiálu pro sorbenty*, DP, 2019

Vikash Neelakandan, *The Study of changes in surface energy of fibre layers*, DP, rozpracováno, obhajoba 6/2021

Yegor Kadatskiy, *Výroba a testování nanovláknenných vrstev ze směsi biokompatibilních materiálů*, BP, rozpracováno, obhajoba 6/2021

Gabriela Vlková, *Vývoj membrány pro záchyt polymerních a kovových částic*, BP, rozpracováno, obhajoba 6/2021

Výzkumné projekty

SGS 21403: Vývoj a testování hydrogelových vláken, řešitel, 2020

SGS 21404: Studium energetického využití geopolymerních/cementových materiálů s využitím textilních plniv, spoluřešitel, 2020

SGS 21306: Vývoj a testování 3D vláknenných útvarů pro tkáňové inženýrství, řešitel, 2019

SGS 21240: Funkcionalizace nanovláknenných struktur pro tkáňové inženýrství, spoluřešitel, 2018

TAČR GAMA TG01010117: Textilní kompozitní materiál obsahující konvenční polymerní vlákna a nanovlákna, spolucestovatel, 2018-2019

MPO TRIO 2016FV10416: Nanovlákenné kryty kožních defektů, spolucestovatel, 2016-2019

Anotace

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

Klíčová slova:

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

Abstract

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

Keywords:

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

Obsah

1	<i>Přehled o současném stavu problematiky, který je předmětem disertační práce, s odkazy na použité prameny</i>	1
2	<i>Cíle disertační práce</i>	2
3	<i>Popis vlastního řešení</i>	3
3.1	<i>Příprava hydrogelů</i>	3
3.2	<i>Příprava polymerních roztoků</i>	3
3.3	<i>Výroba vláknenných vrstev</i>	3
3.4	<i>Výpočet povrchové energie</i>	5
3.5	<i>Výpočet teoretického kontaktního úhlu</i>	5
4	<i>Původní výsledky a jejich uplatnění zejména ve veřejně oponovaných publikacích a projektech</i>	6
4.1	<i>Charakterizace hydrogelů</i>	6
4.2	<i>Charakterizace vláknenných vrstev</i>	7
4.3	<i>Výpočet povrchové energie</i>	11
4.4	<i>Výpočet teoretického kontaktního úhlu</i>	15
4.5	<i>Smáčení vláknenných vrstev hydrogelem</i>	16
4.6	<i>Rozdíl ve smáčení</i>	17
4.7	<i>Tvorba fólií v elektrickém poli</i>	22
4.8	<i>Vliv materiálových podmínek u střídavého zvlákňování</i>	24
4.9	<i>Vliv procesních podmínek u střídavého zvlákňování</i>	30
4.10	<i>Výroba kompozitního scaffoldu</i>	36
5	<i>Zhodnocení výsledků pro vědní obor nebo pro praxi</i>	38
6	<i>Doporučení na pokračování práce v daném tématu a oboru</i>	39
7	<i>Seznam publikovaných prací studenta DSP (včetně uvedení všech spoluautorů publikovaných prací a jejich autorských podílů) a jejich případné citace</i>	39
8	<i>Seznam použité literatury</i>	39
9	<i>Curriculum Vitae</i>	43
10	<i>Stručná charakteristika dosavadní odborné, výzkumné a vědecké činnosti</i>	44
11	<i>Vyjádření školitele doktoranda</i>	45
12	<i>Oponentské posudky disertační práce</i>	46

1 Přehled o současném stavu problematiky, který je předmětem disertační práce, s odkazy na použité prameny

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

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

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

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

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

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

Poslední zmíněný materiál, polykaprolakton, byl v této disertační práci využit k výrobě vlákněných vrstev. Jedná se o semikrystalický hydrofobní polyester. [17,18] Polykaprolakton, jakožto biokompatibilní a biodegradabilní polymer, je v tkáňovém inženýrství využíván pro tvorbu kožních krytů [19], k formování kostní tkáně [20], nebo třeba k výrobě maloprůměrových cév [21].

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

Scaffolds z polykaprolaktonu mohou být vyráběny několika způsoby, například metodou vymývání částic, 3D tiskem, fázovou separací, technologií melt-blown, nebo pomocí elektrického zvlákňování. [23,24] Vlákenné scaffolds z polykaprolaktonu jsou v současné době vyráběny především pomocí elektrického zvlákňování, konkrétně stejnosměrným zvlákňováním. [25,26]

Polykaprolakton jakožto hojně využívaný materiál pro tkáňové inženýrství, je v současné době zvlákňován a zkoumán v řadě studií. Jestliže se zaměříme na elektrické zvlákňování polykaprolaktonu, tak je zvlákňován jak stejnosměrným [27], tak i střídavým zvlákňováním [28]. V případě stejnosměrného zvlákňování existují studie, které využívají jednak jehlové [29], ale i bezjehlové zvlákňování [30]. V uvedených studiích je zkoumáno i smáčení nanovlákněných vrstev z polykaprolaktonu. Z těchto studií vyplývá, že proces smáčení těchto vrstev není dosud plně popsán. Jednotlivé studie se rozcházejí ve výsledném smáčení vlákněných vrstev.

2 Cíle disertační práce

Disertační práce je zaměřena na studium smáčení vlákněných struktur pomocí biokompatibilních hydrogelů. Cílem práce je zjišťování vlastností vlákněných vrstev a hydrogelů. Z těchto poznatků možnost predikovat kontaktní úhel a v konečné fázi vytvořit kompozitní scaffold pro tkáňové inženýrství obsahující nanovlákněnou vrstvu a biokompatibilní hydrogel.

3 Popis vlastního řešení

Tkáňové inženýrství má za cíl obnovit nebo nahradit poškozené tkáně a orgány. K tomu ve velké míře využívá scaffoldy, které mohou být buď z vlákenného systému, z hydrogelů, nebo z jejich kombinace. Experimentální část disertační práce je zaměřena na kombinaci hydrogelů a vlákných vrstev. Cílem experimentální části je vytvoření kompozitního scaffoldu pro tkáňové inženýrství a možnost predikovat kontaktní úhel, který bude svírána hydrogely na vlákných vrstvách. Z toho důvodu se experimentální část práce nejdříve věnuje přípravě a charakterizaci hydrogelů určených ke smáčení vlákných vrstev. Dále se experimentální část práce věnuje výrobě a charakterizaci vlákných vrstev, přičemž dochází k porovnání vlákných vrstev z již zavedené technologie stejnosměrného zvlákňování s vláknými vrstvami ze střídavého zvlákňování.

3.1 Příprava hydrogelů

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

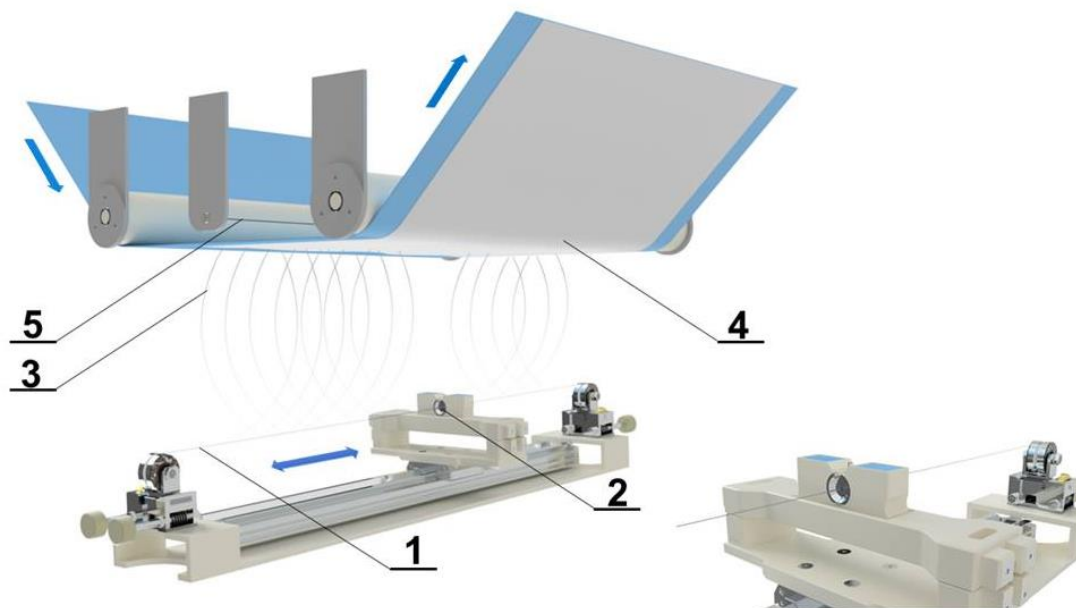
3.2 Příprava polymerních roztoků

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

3.3 Výroba vlákných vrstev

Připravené polymerní roztoky byly nejdříve zvlákněny pomocí stejnosměrného zvlákňování na zařízení NanospiderTM NS 1WS500U se strunovou elektrodou, jak je znázorněno na Obrázek . Zvlákňování probíhalo při napětí elektrody 50 kV a napětí kolektoru -10 kV. Vzdálenost kolektoru od elektrody byla 170 mm.

Zvlákňování probíhalo při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 45%. Jako podkladový materiál pro vznikající vláknennou vrstvu byla zvolena polypropylenová spunbond textilie.

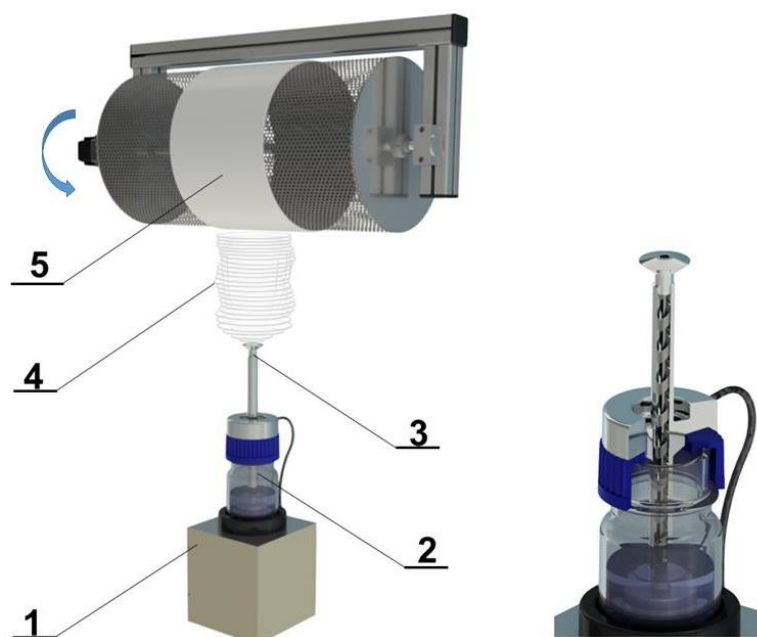


Obrázek 1. Schéma zařízení Nanospider se strunovou elektrodou.

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

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

Připravené polymerní roztoky byly zvlákňovány na zařízení vzniklém z mezifakultní spolupráce fakulty strojní a fakulty textilní. Schéma zařízení je zachyceno na obrázku 2. Zvlákňování probíhalo při efektivním napětí 37 kV a frekvenci 50 Hz, vzdálenost kolektoru od elektrody byla shodná se stejnosměrným zvlákňováním, tedy 170 mm. Zvlákňování i v tomto případě proběhlo na podkladovou polypropylenovou spunbond textilii.



Obrázek 1. Schéma zařízení pro střídavé zvlákňování s přeplavovací elektrodou.

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

3.4 Výpočet povrchové energie

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

Ze získaných hodnot kontaktních úhlů a povrchového napětí použité kapaliny byla softwarem See System E vypočítána povrchová energie vlákenných vrstev. Použitými modely pro výpočet volné povrchové energie byly Kwok-Neumann (1), a Li-Neumann (2).

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

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

3.5 Výpočet teoretického kontaktního úhlu

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

Při kombinaci Kwok-Neumanova (1) a Li-Neumannova (2) vztahu s Youngovou rovnicí (3), získáme vztahy pro výpočet kontaktních úhlů, Kwok-Neumannovým (4) a Li-Neumannovým modelem (5).

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} * \cos \theta \quad (3)$$

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

$$\cos \alpha = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-0,0001247(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (5)$$

4 Původní výsledky a jejich uplatnění zejména ve veřejně oponovaných publikacích a projektech

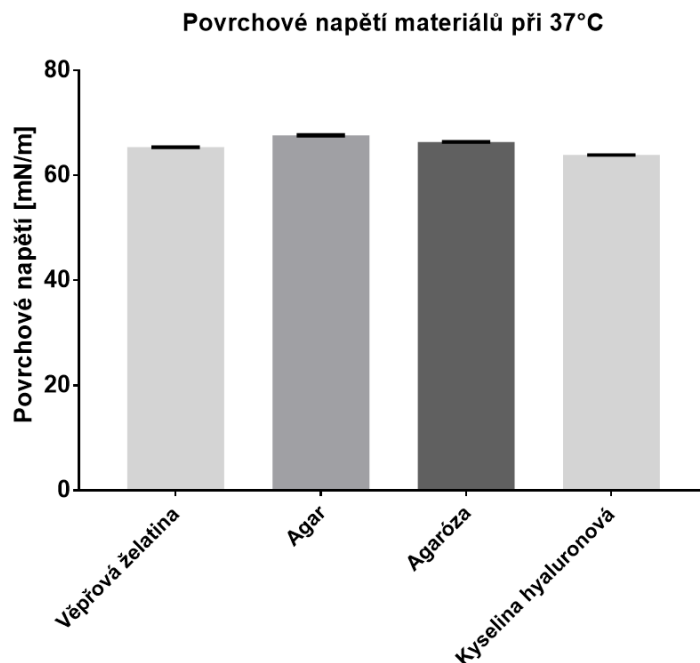
4.1 Charakterizace hydrogelů

Jak bylo zmíněno v kapitole 3.1, tak pro přípravu hydrogelů byla využita želatina, agar, agaróza a kyselina hyaluronová. Želatinový hydrogel byl připraven rozpouštěním želatiny v destilované vodě, a to o koncentraci 10hm%. Pro rozpuštění želatiny bylo nutné její zahřátí na 55 °C. Druhým materiálem pro přípravu hydrogelu byl agar. Hydrogel z agaru byl připravený o koncentraci 0,35hm% v destilované vodě, přičemž pro jeho rozpuštění bylo nutné projítí varem. Třetím materiálem pro přípravu hydrogelu byla agaróza. Hydrogel z agarózy byl připraven shodně jako hydrogel z agaru, tedy o koncentraci 0,35hm% v destilované vodě, a zároveň bylo opět nutné jeho projítí varem. Poslední testovaný hydrogel byl z kyseliny hyaluronové, jednalo se o komerčně dostupný hydrogel Esi Bio. Pro tvorbu hydrogelu bylo nutné rozpuštění kyseliny hyaluronové a želatiny v deionizované vodě a jejich následné smíchání.

U připravených hydrogelů bylo měřeno jejich povrchového napětí, a sice v závislosti na jejich teplotě. Povrchové napětí bylo měřeno metodou měření tlaku bublinky (PocketDyne, Krüss).

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

Porovnání naměřených hodnot povrchového napětí při 37 °C pro jednotlivé hydrogely jsou uvedeny v grafu na obrázku 3 [Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.](#). Ze získaných hodnot je zřetelné, že všechny materiály mají podobné povrchové napětí. Naměřené hodnoty povrchového napětí se pohybují od 63,88 do 67,64 mN/m.



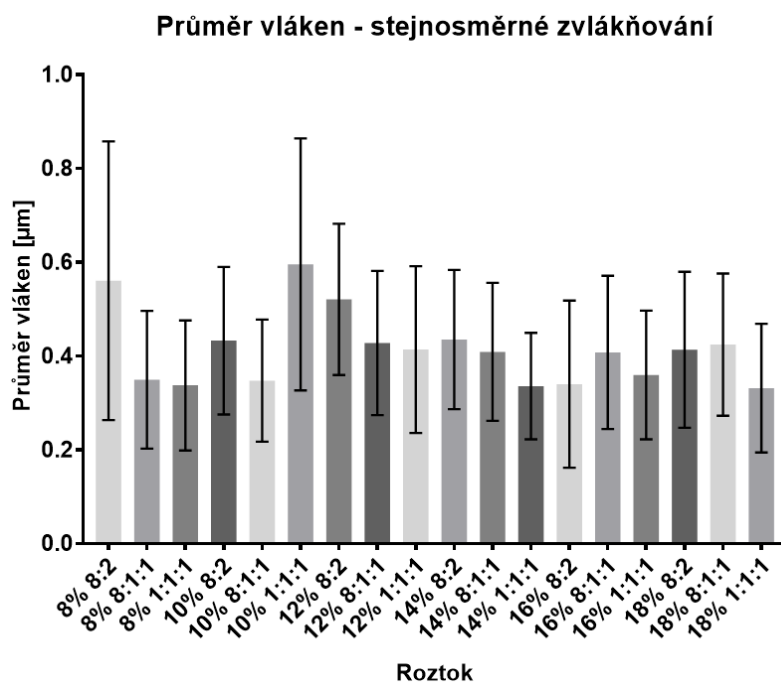
Obrázek 3. Povrchové napětí jednotlivých materiálů při 37 °C.

4.2 Charakterizace vlákněných vrstev

Stejnoseměrné zvlákňování

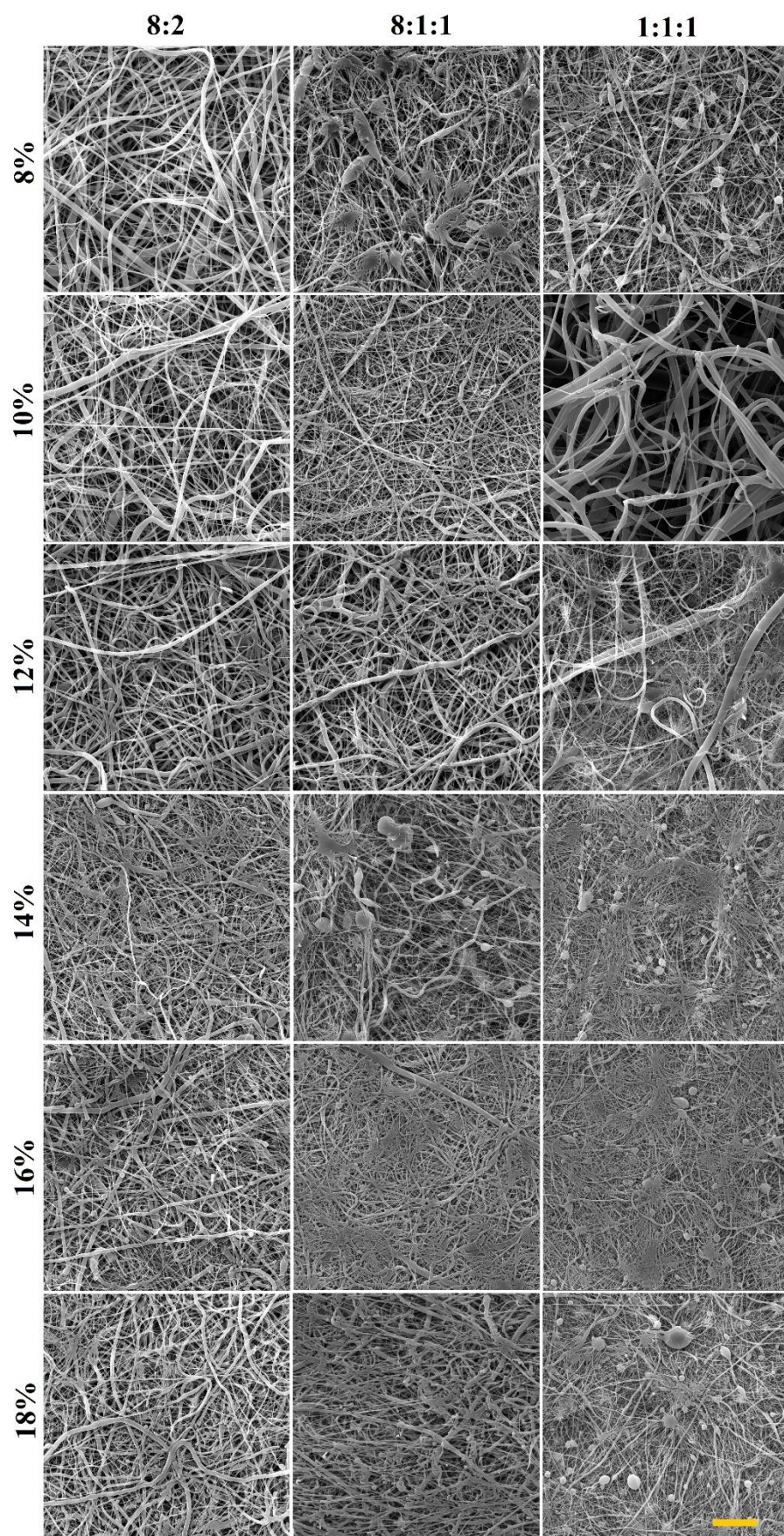
U vyrobených vlákněných vrstev proběhlo měření průměrů vláken. Vyrobené materiály byly pozlacené pomocí zařízení Quorum Q150R ES vrstvou 10 nm zlata. Následně byly pozlacené materiály snímány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM, Tescan Vega3) při urychleném napětí 20 kV. Vyhodnocení snímků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

Získané průměry vláken jsou uvedeny v grafu na obrázku 4. Z výsledků je zřejmé, že průměry vláken jsou ovlivněny molekulovou hmotností, rozpouštědlovým systémem, a rovněž koncentrací polymerního roztoku.



Obrázek 4. Graf průměrů vláken vlákněných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování.

Na obrázku 5 jsou zobrazeny SEM snímky jednotlivých vlákněných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování. Ze snímků lze pozorovat, že byly vyrobeny jak čistě vlákněné vrstvy, tak také vrstvy s obsahem defektů.

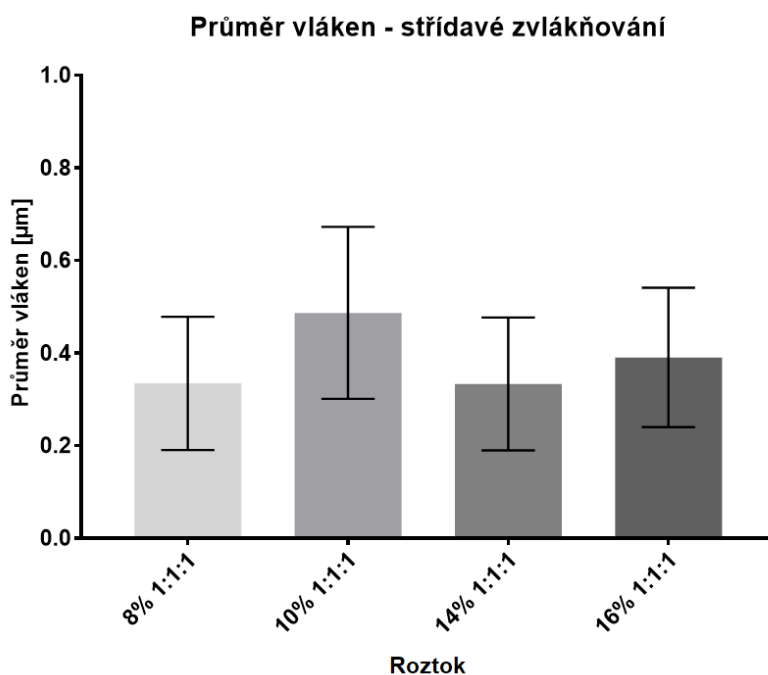


Obrázek 5. SEM snímky vlákných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování. Měřítko 20 μm .

Střídavé zvlákňování

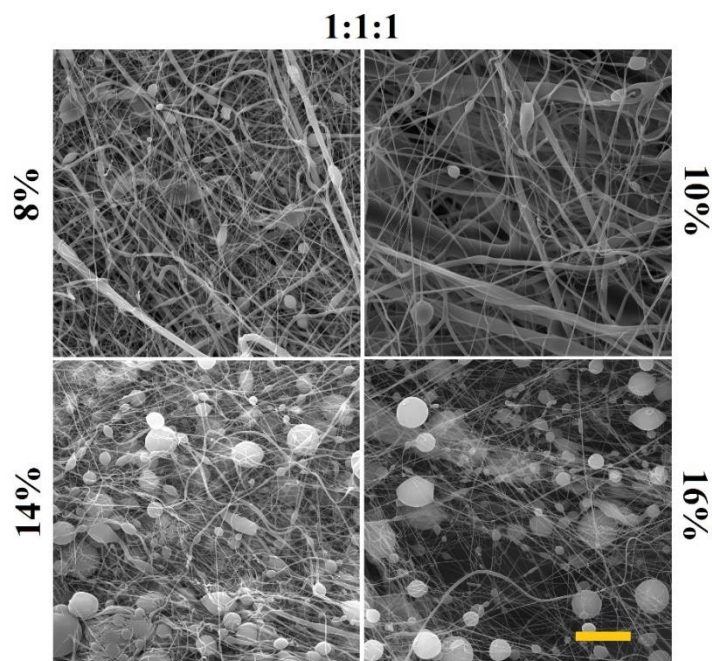
Střídavým zvlákňováním byly připraveny vlákenné vrstvy pouze z roztoků obsahující kyselinu octovou, kyselinu mravenčí a aceton v poměru 1:1:1, a jen z roztoků o koncentracích 8%, 10%, 14% a 16%. Z ostatních polymerních roztoků nebylo možné připravit plošnou textilií.

Na obrázku 6 je graf znázorňující průměry vláken ze střídavého zvlákňování. Stejně jako v případě stejnosměrného zvlákňování, i v tomto případě jsou průměry vláken ovlivněny použitou koncentrací pro jednotlivé molekulové hmotnosti. S rostoucí koncentrací pro jednotlivé molekulové hmotnosti dochází i ke zvýšení průměrů vláken.



Obrázek 6. Graf průměrů vláken vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování.

Na obrázku 7 jsou zobrazeny SEM snímky vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování. Ze snímků lze pozorovat, že vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování obsahují více defektů, než tomu tak je u stejnosměrného zvlákňování.



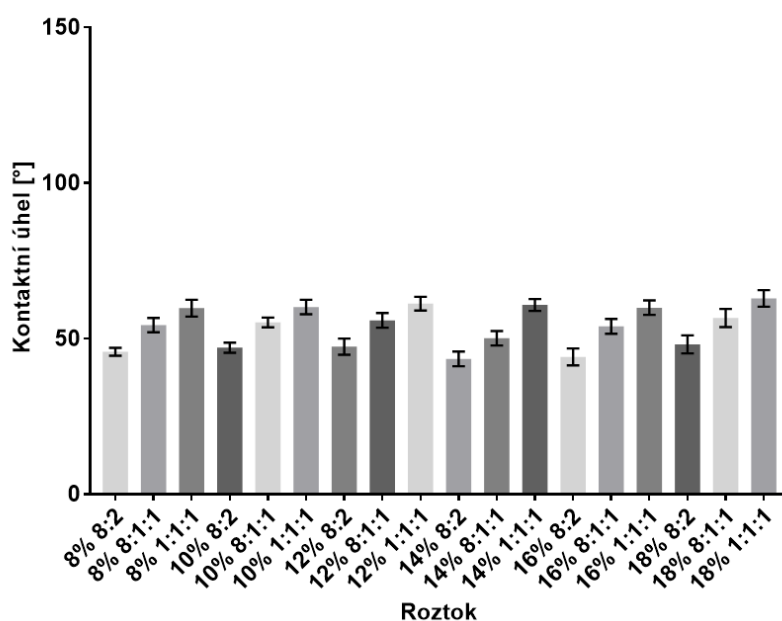
Obrázek 7. SEM snímky vlákných vrstev ze střídavého zvlákňování.
Měřítko 20 μm .

4.3 Výpočet povrchové energie

Stejnoseměrné zvlákňování

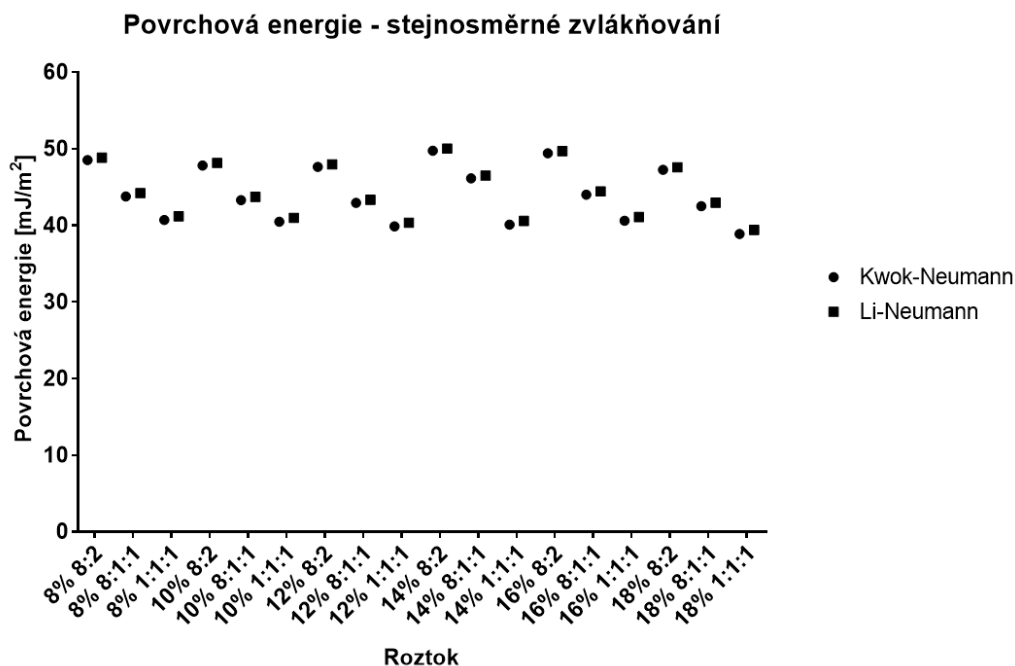
Výsledky z měření kontaktního úhlu na vrstvách ze stejnosměrného zvlákňování jsou zaneseny v grafu na obrázku 8. Z naměřených hodnot lze sledovat, že kontaktní úhel není ovlivněn molekulovou hmotností, koncentrací a ani rozdílným průměrem vláken či defekty. Kontaktní úhel vlákných vrstev je ale ovlivňován rozpouštědlovým systémem. Přídavek kyselin v rozpouštědlovém systému vede k vyššímu kontaktnímu úhlu. Vlákně vrstvy v rozpouštědlovém systému bez přidaných kyselin mají kontaktní úhel $45,9^\circ \pm 1,7^\circ$, při použití kyseliny octové v rozpouštědlovém systému dosáhneme vyššího kontaktního úhlu, a to $54,1^\circ \pm 2,5^\circ$. Při použití rozpouštědlového systému s kyselinou octovou, kyselinou mravenčí a acetonem dosáhneme kontaktního úhlu $60,9^\circ \pm 1,3^\circ$.

Kontaktní úhel - stejnosměrné zvlákňování



Obrázek 8. Kontaktní úhly vlákných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování.

Výsledné hodnoty povrchové energie z použitých modelů pro vlákné vrstvy ze stejnosměrné zvlákňování jsou uvedeny v grafu na obrázku 9. Z hodnot je patrné, že povrchová energie vlákných vrstev se mění v závislosti na použitém rozpouštědlovém systému. Rozpouštědlový systém využívající chloroform a etanol vede k vlákným vrstvám s povrchovou energií 48,41 mJ/m² podle Kwok-Neumannova modelu a 48,71 mJ/m² podle Li-Neumannova modelu. Rozpouštědlový systém složený z chloroformu, etanolu a kyseliny octové vede k povrchové energii 43,79 mJ/m² dle Kwok-Neumannova modelu a k 44,2 mJ/m² podle Li-Neumannova modelu. Poslední použitý rozpouštědlový systém složený z kyseliny octové, kyseliny mravenčí a acetonu má za následek snížení povrchové energie na 40,11 mJ/m² podle Kwok-Neumannova modelu a na 40,59 mJ/m² podle Li-Neumannova modelu.

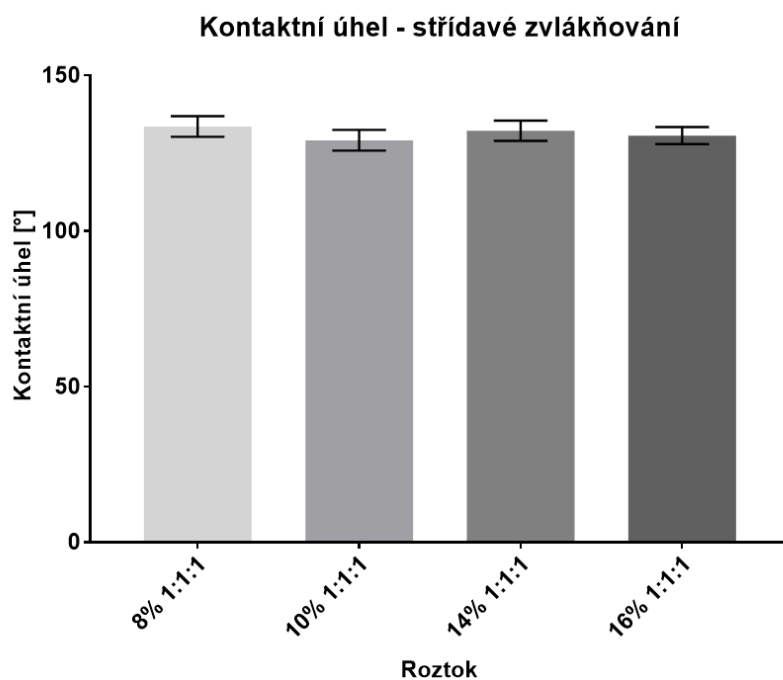


Obrázek 9. Získané hodnoty povrchové energie pro vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování pomocí Kwok-Neumannova a Li-Neumannova modelu.

Střídavé zvlákňování

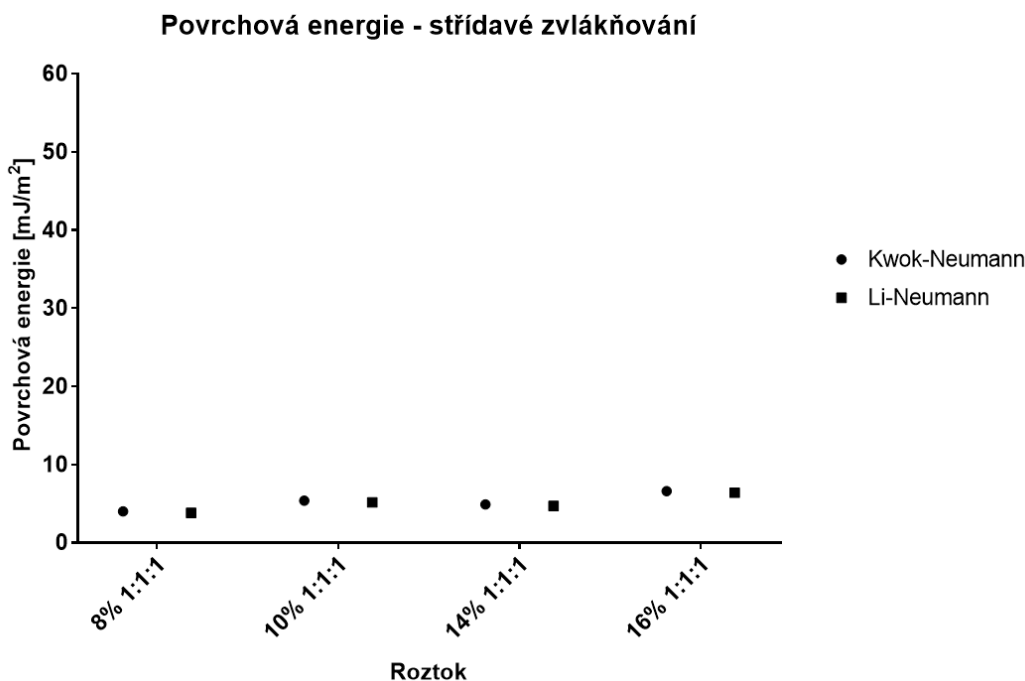
Povrchová energie byla vypočítána i v případě vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování. Výpočet povrchové energie byl opět proveden pomocí metody měření kontaktního úhlu.

U vrstev ze střídavého zvlákňování byl předpokládán stejný trend, jako v případě vrstev u stejnosměrného zvlákňování, tedy, že vlivem změny průměrů vláken nedojde k výrazné změně kontaktního úhlu. Získané hodnoty jsou uvedeny v grafu na obrázku 10. Je zřejmé, že změnou průměrů vláken nedochází k výrazné změně ve smáčení. Kontaktní úhel u vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování byl stanoven na $131^\circ \pm 2,2^\circ$.



Obrázek 10. Kontaktní úhly vlákných vrstev ze střídavého zvlákňování.

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



Obrázek 21. Získané hodnoty povrchové energie pro vlákenné vrstvy ze střídavého zvlákňování pomocí Kwok-Neumannova a Li-Neumannova modelu.

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

4.4 Výpočet teoretického kontaktního úhlu

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

Vzhledem k podobným hodnotám povrchové energie byl teoretický kontaktní úhel vypočítán u vlákenných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování pouze u jedné koncentrace, a to 8%, avšak pro všechny tři použité rozpouštědlové systémy. U vlákenných vrstev ze střídavého zvlákňování byl teoretický kontaktní úhel vypočten shodně jen pro koncentraci 8%. Vzhledem k podobným hodnotám povrchového napětí, které bylo naměřeno u připravených hydrogelů bylo pro výpočet teoretického kontaktního úhlu použito povrchové napětí želatinového hydrogelu. V Tabulka jsou uvedeny hodnoty teoretických kontaktních úhlů získaných pomocí Kwok-Neumannovy a Li-Neumannovy metody.

Tabulka 1. Vypočtené hodnoty teoretických kontaktních úhlů pomocí Kwok-Neumannovy a Li-Neumannovy metody.

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

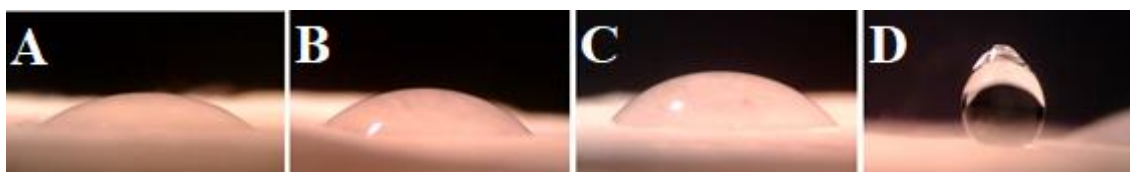
4.5 Smáčení vlákných vrstev hydrogelem

Pro porovnání teoretických kontaktních úhlů byl naměřen reálný kontaktní úhel pomocí připraveného želatinového hydrogelu. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2. Naměřené hodnoty kontaktních úhlů.

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

Ze získaných hodnot je zřejmé, že teoretické kontaktní úhly se blíží reálně naměřeným. Oba použité modely jsou tedy vhodné pro predikci, zda daný materiál bude smáčen, a jaký kontaktní úhel bude svírat zvolená kapalina. Na obrázku 12 jsou poté zachyceny snímky ze smáčení vlákných vrstev želatinovým hydrogelem.



Obrázek 12. Smáčení vlákných vrstev želatinovým hydrogelem. Vlákněné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování A) 8% 8:2, B) 8% 8:1:1, C) 8% 1:1:1. D) Vlákněná vrstva ze střídavého zvlákňování 8% 1:1:1.

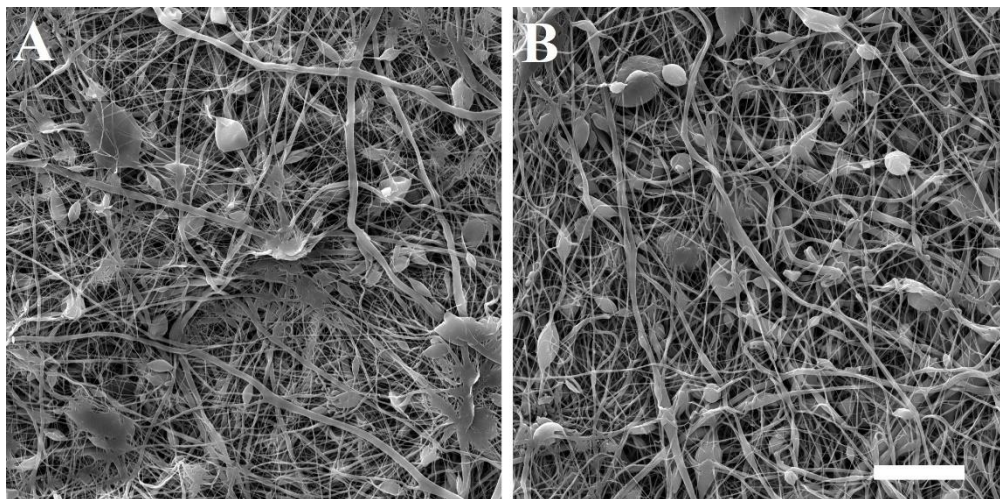
4.6 Rozdíl ve smáčení

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

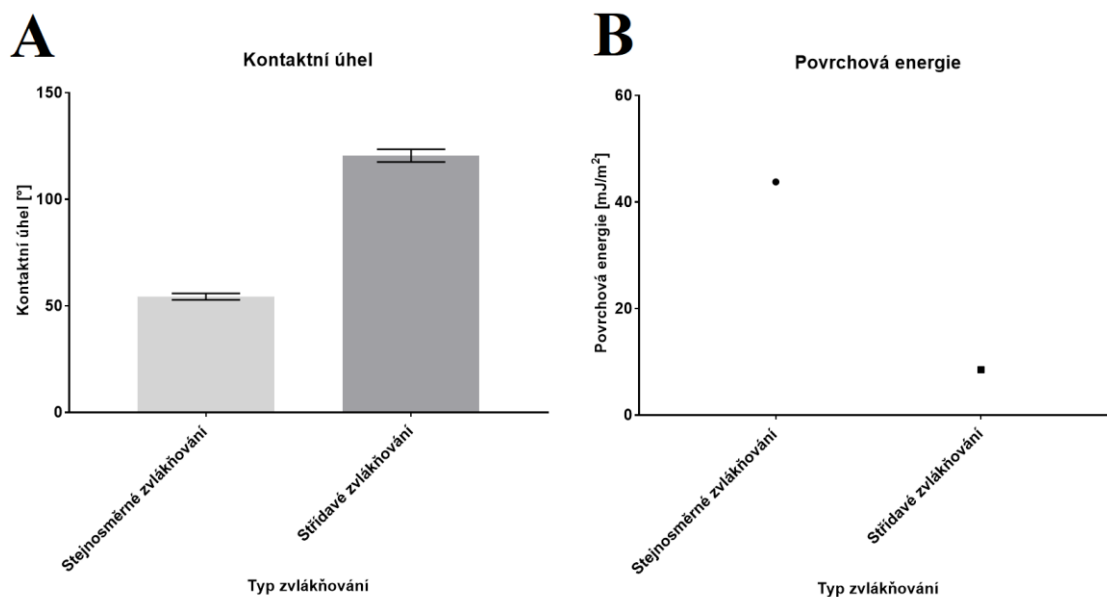
Lisování vlákenných vrstev

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

Vlákenné vrstvy po lisování při pokojové teplotě jsou zobrazeny na obrázku 13. U lisovaných vlákenných vrstev byla opět měřena jejich povrchová energie pomocí měření kontaktního úhlu. Výsledné hodnoty pro lisování vlákenných vrstev při pokojové teplotě jsou uvedeny v grafu na obrázku 14.



Obrázek 13. Vlákenné vrstvy po lisování při pokojové teplotě. A) Stejnosměrné zvlákňování. B) Střídané zvlákňování. Měřítko 20 μm .

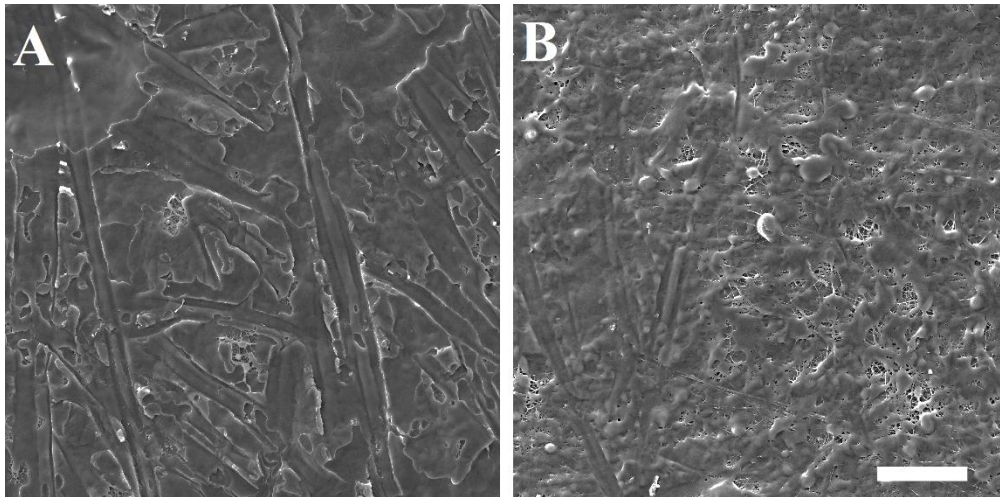


Obrázek 14. Kontaktní úhly a hodnoty povrchových energií lisovaných vlákných vrstev při pokojové teplotě.

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

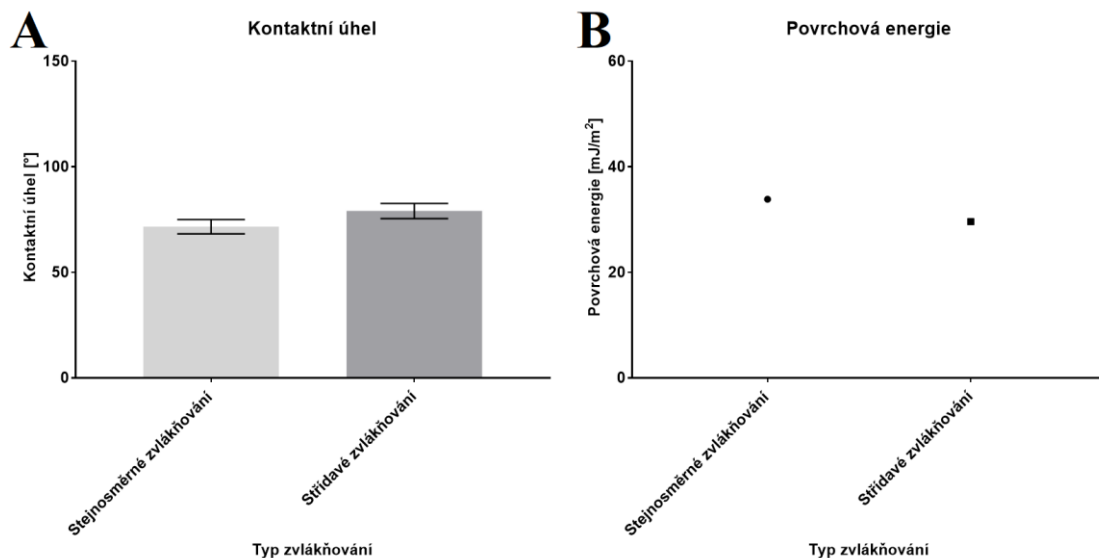
Struktura vlákných vrstev tedy ovlivňuje smáčení jednotlivých vlákných vrstev, z výsledků ale lze pozorovat, že samotná struktura vlákných vrstev nebude způsobovat takové významné rozdíly ve smáčení.

Následně proběhlo měření kontaktních úhlů a povrchových energií pro vlákné vrstvy, které byly lisovány při teplotě 60 °C a byly tak vytvořeny fólie, které jsou na obrázku 15.



Obrázek 15. Vlákenné vrstvy po lisování při teplotě 60 °C. A) Stejnoseměrné zvlákňování. B) Střídané zvlákňování. Měřítko 100 μm .

Získané hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákenných vrstev lisovaných při teplotě 60 °C jsou uvedeny v grafu na obrázku 16. Kontaktní úhel se v obou případech výrazně změnil, vlákenné vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování měly kontaktní úhel 71,7°, vrstvy ze střídaného zvlákňování měly 79,1°. Shodně se změnila i povrchová energie vrstev. Vrstvy ze stejnosměrného zvlákňování mají povrchovou energii 33,84 mJ/m^2 , vrstvy ze střídaného zvlákňování pak mají povrchovou energii 29,60 mJ/m^2 .



Obrázek 16. Kontaktní úhly a hodnoty povrchových energií lisovaných vlákenných vrstev při teplotě 60 °C.

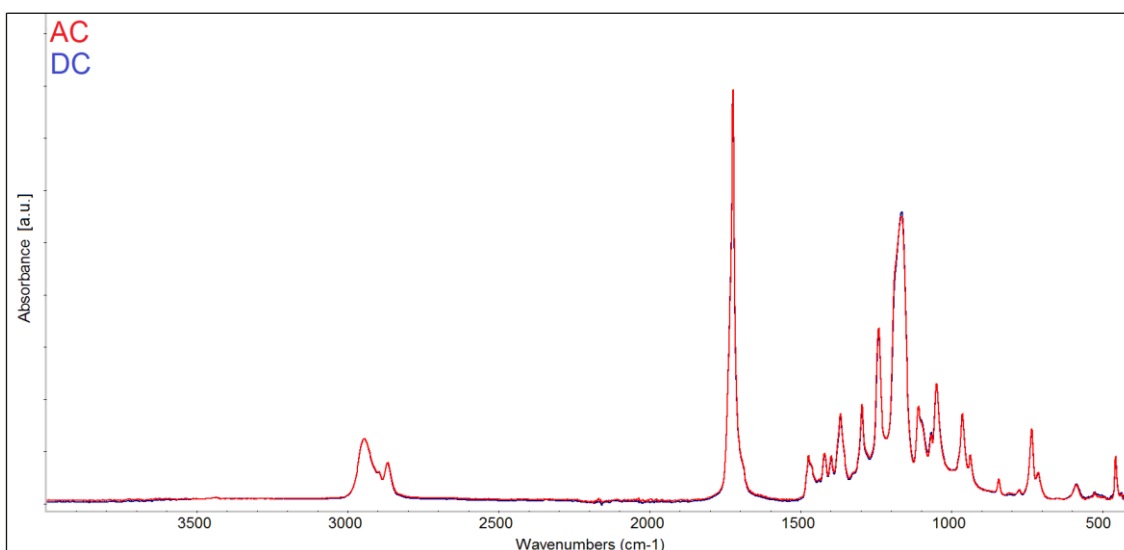
Výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií u vrstev po lisování při teplotě 60 °C ukazují, že došlo ke změně ve smáčení. Zjištěný rozdíl ve smáčení bude způsoben rozdílným chemickým složením, či konformací makromolekul ve vlákněných vrstvách.

Infračervená spektroskopie

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

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

Měření FTIR proběhlo na zařízení Nicolet iZ10 (Thermo Fisher). Průnik paprsku do vzorku při měření byl 5-7 μm . Na obrázku 17 jsou zachycena spektra vlákněných vrstev ze stejnosměrného (DC) a ze střídavého (AC) zvlákňování.



Obrázek 17. Spektra vlákněných vrstev ze stejnosměrného a ze střídavého zvlákňování.

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

Charakteristika elementárních částic

Pro ověření výsledků z měření FTIR byla provedena charakteristika elementárních částic u vyrobených vlákenných vrstev. Analýza byla provedena na zařízení Elementar vario EL Cube (Elementar). Během měření bylo zkoumáno zastoupení uhlíku a vodíku v jednotlivých vlákenných vrstvách. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3. Hodnoty zastoupení uhlíku a vodíku ve vlákenných vrstvách.

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

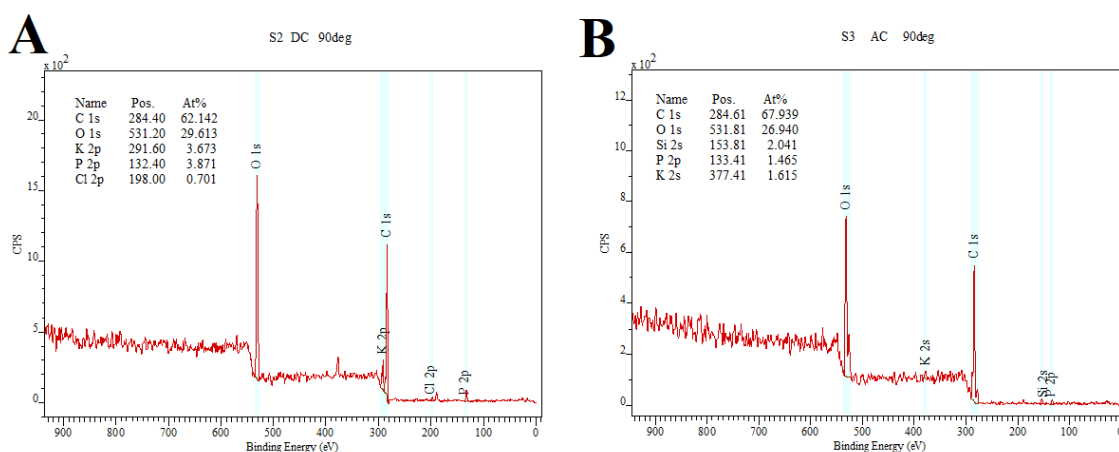
Z výsledných hodnot je zjevné, že zastoupení uhlíku a vodíku je u obou vlákenných vrstev téměř identické. Během zvlákňování tedy nedochází k modifikaci vlákenných vrstev.

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

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

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

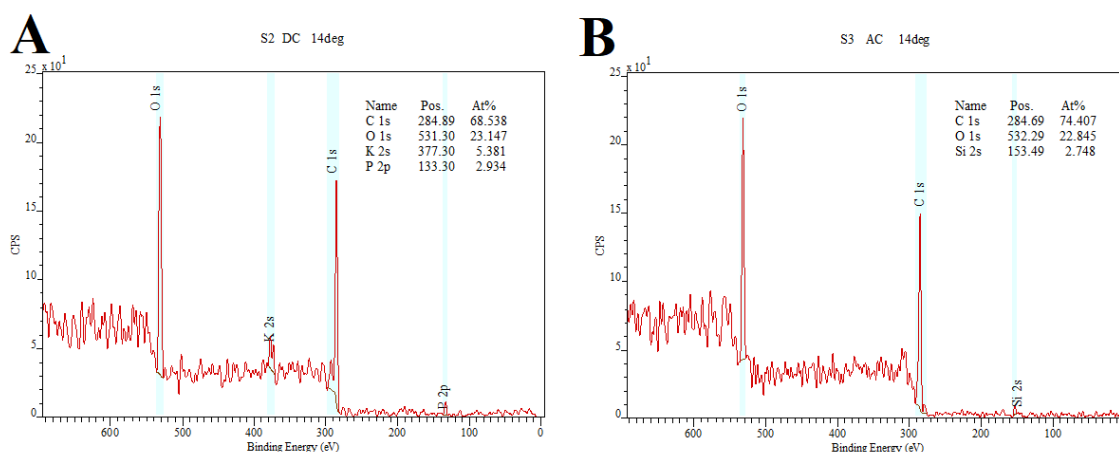
Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) je technika povrchové chemické analýzy. Analýza XPS byla provedena v Centrálních laboratořích na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze na zařízení ESCAProbeP (Omicron Nanotechnology Ltd.). Měření proběhlo pod kolmým a pod ostrým úhlem. Na obrázku 18 jsou zachycena spektra z měření XPS pod kolmým úhlem.



Obrázek 18. Spektra z měření XPS při úhlu 90°. A) Stejnoseměrné zvlákňování.
B) Střídavé zvlákňování.

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

Pro ověření výsledků z měření pod kolmým úhlem bylo provedeno měření pod ostrým úhlem. Spektra z měření XPS pod ostrým úhlem jsou zobrazena na obrázku 19.



Obrázek 19. Spektra z měření XPS při úhlu 14°. A) Stejnosměrné zvlákňování. B) Střídavé zvlákňování.

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

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

4.7 Tvorba fólií v elektrickém poli

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

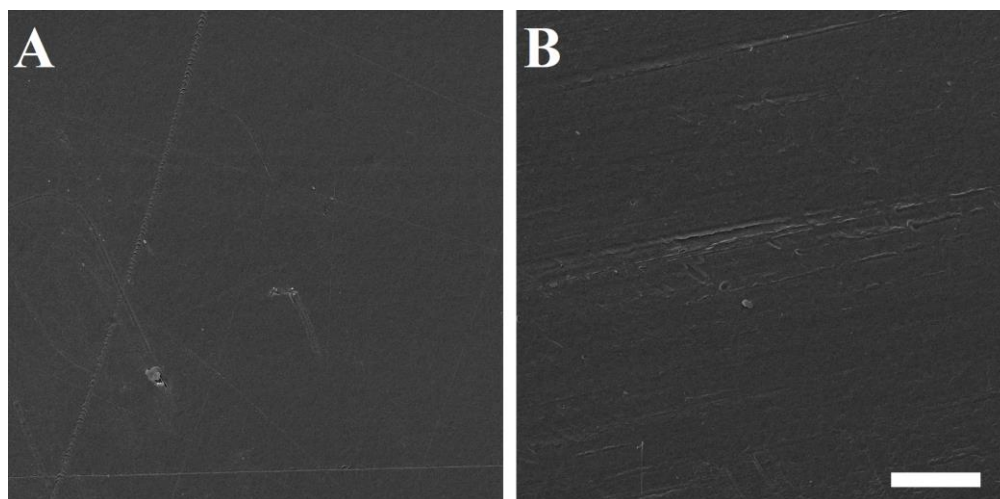
K samotnému experimentu byly upraveny cuprexitové desky, které jsou určeny pro výrobu plošných spojů. Desky byly vyrobeny ze sklolaminátového prekurzoru a z jedné strany byly osazeny měděnou fólií. Pro realizaci experimentu byly využity desky o rozměrech 30 x 20 cm.

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

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

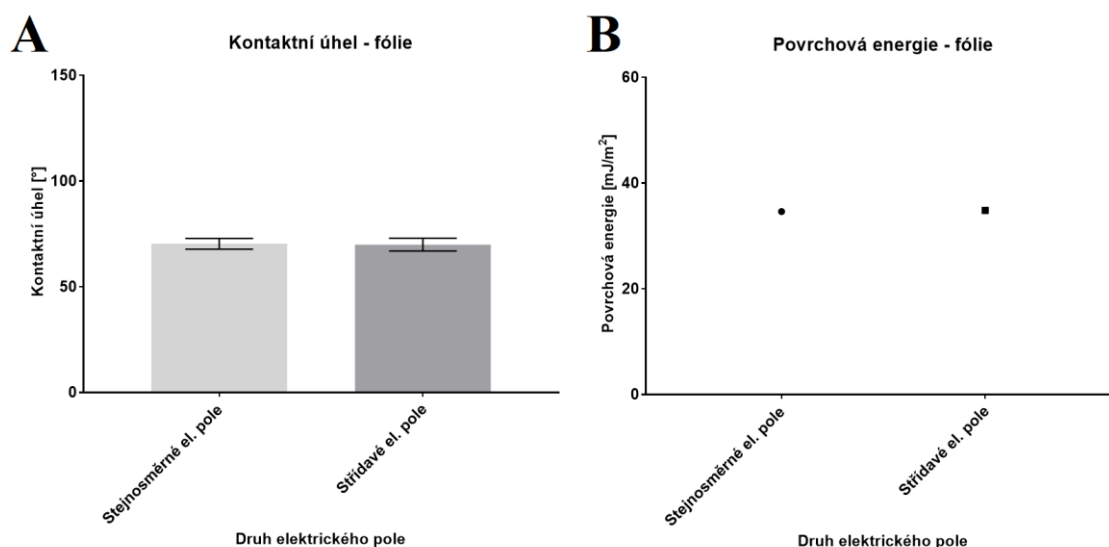
Fólie byly nejdříve připraveny ve stejnosměrném elektrickém poli. Roztok PCL byl odlit do připravené vaničky v první desce, následně došlo k překrytí druhou deskou a zapnutí vysokého napětí. Fólie byly vytvořeny při napětí 4 kV, přičemž k odpaření rozpouštědla došlo během dvou hodin.

Následně proběhla tvorba fólií ve střídavém elektrickém poli. Roztok PCL byl opět odlit do vaničky v první desce a překryt druhou deskou. Fólie byly v tomto případě připraveny při efektivním napětí 4 kV. K odpaření rozpouštědla došlo i v tomto případě během dvou hodin. Vzniklé fólie jsou zobrazeny na obrázku 20.



Obrázek 20. SEM snímky vytvořených fólií v elektrickém poli. A) Stejnosměrné napětí. B) Střídavé napětí. Měřítko 100 μm .

U vyrobených fólií ve stejnosměrném elektrické poli a ve střídavém elektrickém poli byla zkoumána jejich povrchová energie, která byla opět zjišťována pomocí metody měření kontaktního úhlu, ke kterému byl využit glycerol. V grafech na obrázku 21 jsou uvedeny hodnoty kontaktního úhlu glycerolu a hodnoty povrchové energie na připravených fóliích. Kontaktní úhel pro vrstvy ze stejnosměrného elektrického pole mají kontaktní úhel $70,3^\circ$, vrstvy ze střídavého zvlákňování mají kontaktní úhel $69,5^\circ$. Povrchové energie mají obě fólie téměř totožné. Fólie ze stejnosměrného elektrického pole mají povrchovou energii $34,60 \text{ mJ/m}^2$ a fólie ze střídavého elektrického pole mají povrchovou energii $34,84 \text{ mJ/m}^2$.



Obrázek 21. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií pro připravené fólie v elektrickém poli.

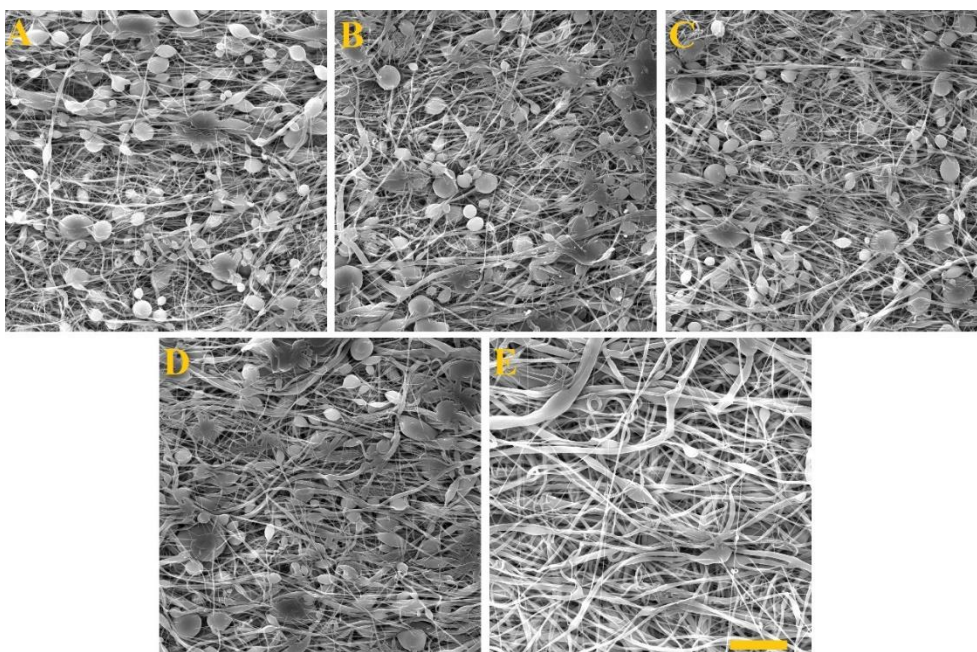
Během měření povrchové energie bylo zjištěno, že hodnoty jsou pro obě fólie stejné. Naskýtá se hypotéza, že pokud na proces smáčení má vliv elektrické pole, je zapotřebí urychlit proces odpaření rozpouštědla. Fólie v elektrickém poli jsou vytvořeny rychleji, než je tomu u fólií při běžných atmosférických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

4.8 Vliv materiálových podmínek u střídavého zvlákňování

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

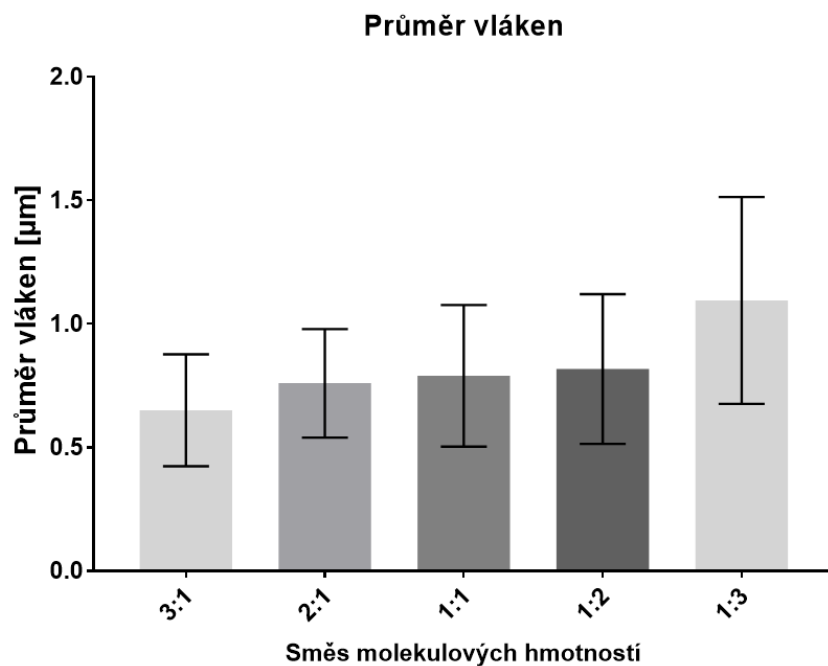
Během experimentu bylo přistoupeno ke kombinaci obou předem použitých PCL o molekulových hmotnostech Mn 45,000 a Mn 80,000. V rámci výroby vlákněných vrstev byl připraven roztok PCL o molekulové hmotnosti Mn 45,000 o koncentraci 16hm% a dále roztok PCL o molekulové hmotnosti Mn 80,000 o koncentraci 10hm%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

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



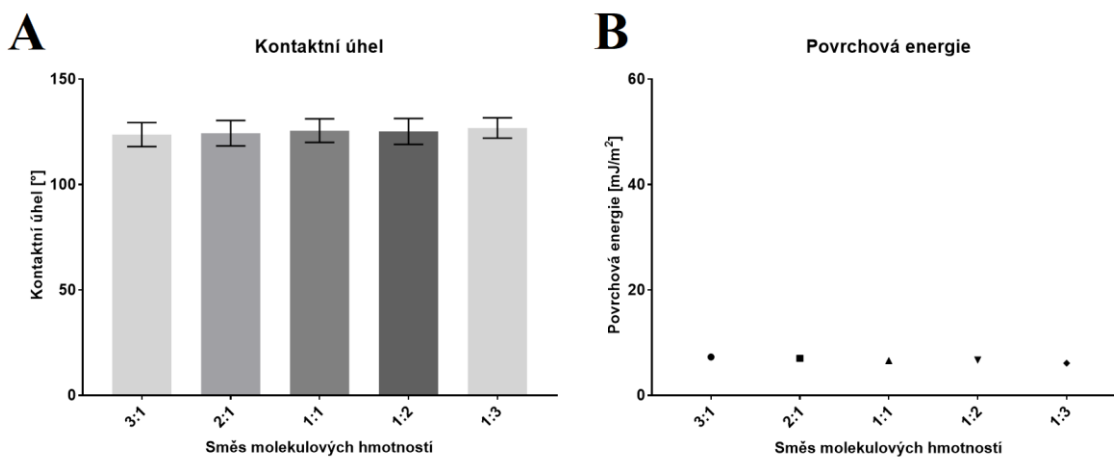
Obrázek 22. SEM snímky vyrobených vlákněných vrstev. Poměr Mn 45,000 a Mn 80,000: A) 3:1. B) 2:1. C) 1:1. D) 1:2. E) 1:3. Měřítko 20 μ m.

Průměry vláken vyrobených vlákněných vrstev jsou uvedeny v grafu na obrázku 23. Výsledky ukazují, že molekulová hmotnost ovlivňuje morfologii vyrobených vrstev. Molekulová hmotnost Mn 45,000 vede k vlákněným vrstvám s menším průměrem vláken, zatímco molekulová hmotnost Mn 80,000 vede k větším průměrům vláken a vyšší distribuci průměrů. Homogenní vlákněná vrstva byla vyrobena ze směsi molekulových hmotností Mn 45,000 a Mn 80,000 v poměru 1:3.



Obrázek 23. Průměr vláken ze směsi molekulových hmotností.

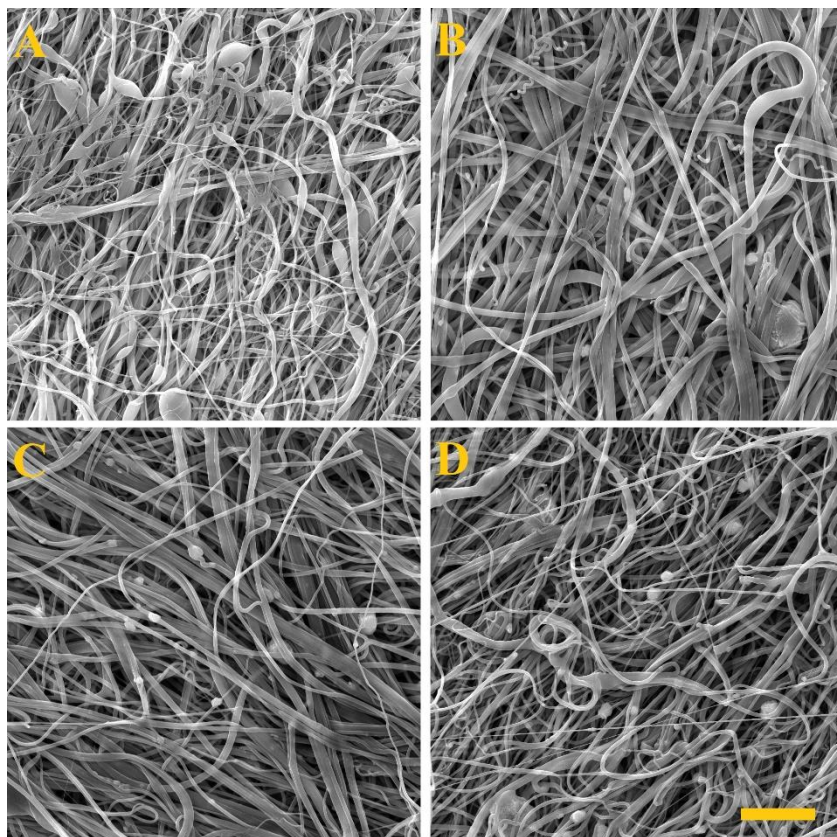
U vyrobených vlákenných vrstev ze směsi molekulových hmotností byly následně naměřeny kontaktní úhly pomocí glycerolu a hodnoty povrchových energií, které jsou uvedeny v grafu na obrázku 24.



Obrázek 24. Parametry vlákenných vrstev. A) Kontaktní úhel. B) Povrchové energie.

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

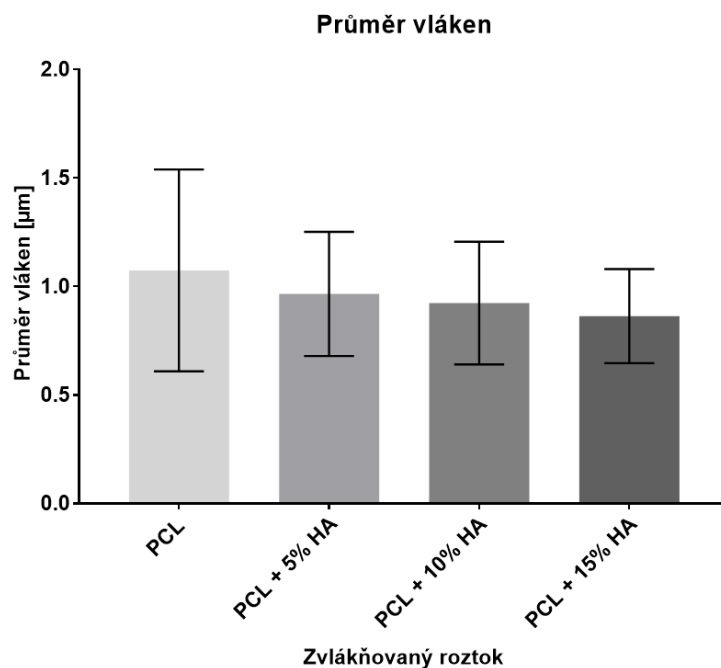
Následně pro další část experimentu došlo k využití roztoku, který kombinoval molekulové hmotnosti v poměru 1:3 ke kombinaci s částicemi hydroxyapatitu (HA). Částice hydroxyapatitu byly přidány do roztoku, a to o koncentraci 5%, 10% a 15% ze sušiny polymeru. Vyrobené vlákenné vrstvy obohacené o částice hydroxyapatitu jsou zobrazeny na obrázku 25.



Obrázek 25. SEM snímky vlákenných vrstev s různou koncentrací hydroxyapatitu. A) PCL, B) PCL + 5% HA, C) PCL + 10% HA, D) PCL + 15% HA. Měřítko 20 μm .

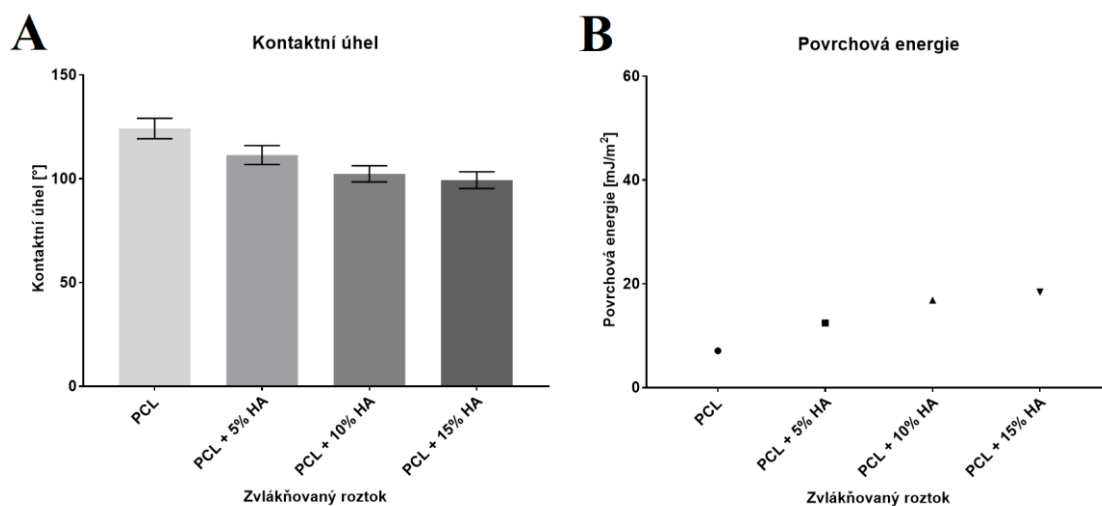
Ze snímků je patrné, že v případě vrstev s nejmenším obsahem částic hydroxyapatitu (obrázek 25 A), jsou částice ve vlákenné struktuře, zatímco roztoky s vyššími koncentracemi (obrázky 25 C, D) mají částice hydroxyapatitu i mimo vlákennou hmotu.

Průměr vláken vyrobených vlákenných vrstev s částicemi hydroxyapatitu jsou uvedeny na obrázku 26. Z hodnot je zřetelné, že vyšší procento hydroxyapatitu v roztoku vede k výrobě vlákenných vrstev s nižším průměrem vláken.



Obrázek 26. Průměr vláken vyrobených vlákenných vrstev obohacených o částice hydroxyapatitu.

Vyrobené vlákenné vrstvy obohacené o částice hydroxyapatitu byly opět podrobeny měření kontaktního úhlu a hodnot povrchové energie. Získané hodnoty jsou uvedeny v grafu na obrázku 27.



Obrázek 27. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákenných vrstev s částicemi hydroxyapatitu.

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

Výpočet a ověření teoretického kontaktního úhlu

U vyrobených vlákenných vrstev s upravenými materiálovými parametry byl vypočítán teoretický kontaktní úhel, který na nich bude svírat připravený želatinový hydrogel. K nevýznamným rozdílům mezi teoretickými kontaktními úhly mezi modely Kwok-Neumann a Li-Neumann, které byly počítány v kapitole 4.4, byl pro výpočet zvolen model Kwok-Neumann. V tabulce 4 jsou vypočtené hodnoty teoretických kontaktních úhlů pro želatinový hydrogel.

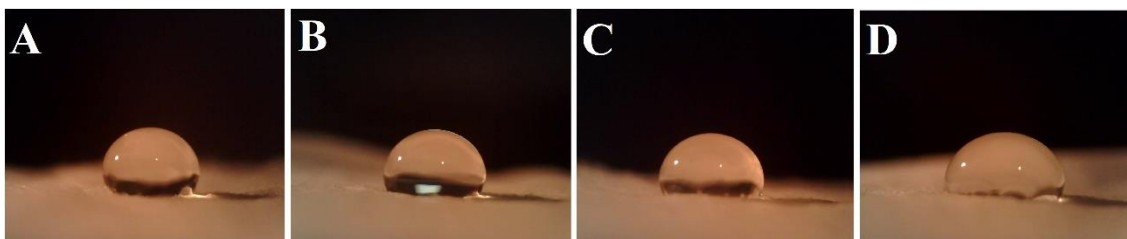
Tabulka 4. Teoretický kontaktní úhel želatinového hydrogelu na vrstvách PCL s částicemi hydroxyapatitu.

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

Ověření teoretických kontaktních úhlů proběhlo pomocí želatinového hydrogelu. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5. Z naměřených hodnot je patrné, že i v tomto případě se kontaktní úhly mírně liší od těch teoretických. Na obrázku 28 je zachyceno samotné smáčení vlákenných vrstev pomocí želatinového hydrogelu.

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

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



Obrázek 28. Smáčení vlákných vrstev želatinovým hydrogelem. Vlákné vrstvy: A) PCL, B) PCL + 5% HAP, C) PCL + 10% HAP, D) PCL + 15% HAP.

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

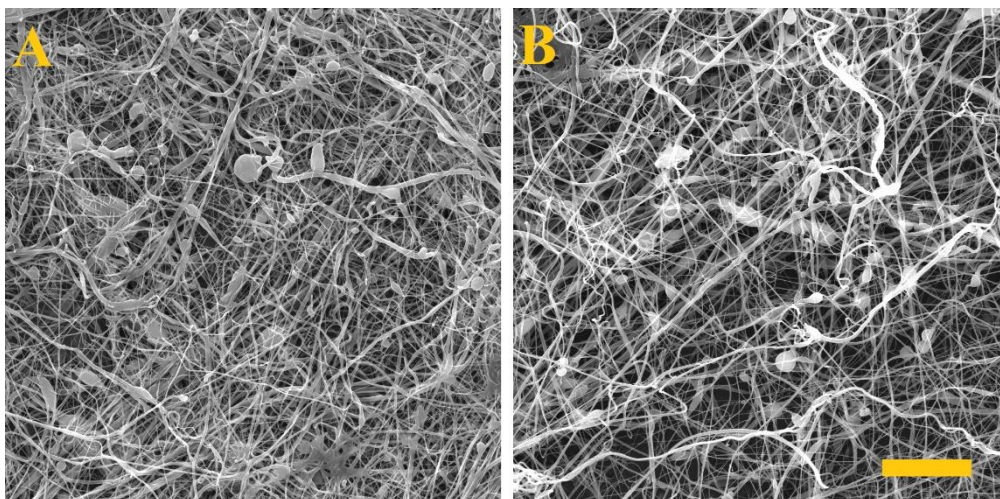
4.9 Vliv procesních podmínek u střídavého zvlákňování

Během tohoto experimentu byla provedena výroba vlákných vrstev pomocí vysokonapěťového zesilovače Trek 50/12 a generátoru funkcí OWON AG1022. Cílem tohoto experimentu bylo zreplikovat výrobu vlákných vrstev ze stejnosměrného zvlákňování. Díky použitému generátoru funkcí, který napájel vysokonapěťový zesilovač, bylo možné posouvat pomocí offsetu vstupního signálu výstupní napěťovou úroveň pro zvlákňování směrem k převaze kladných nebo záporných hodnot.

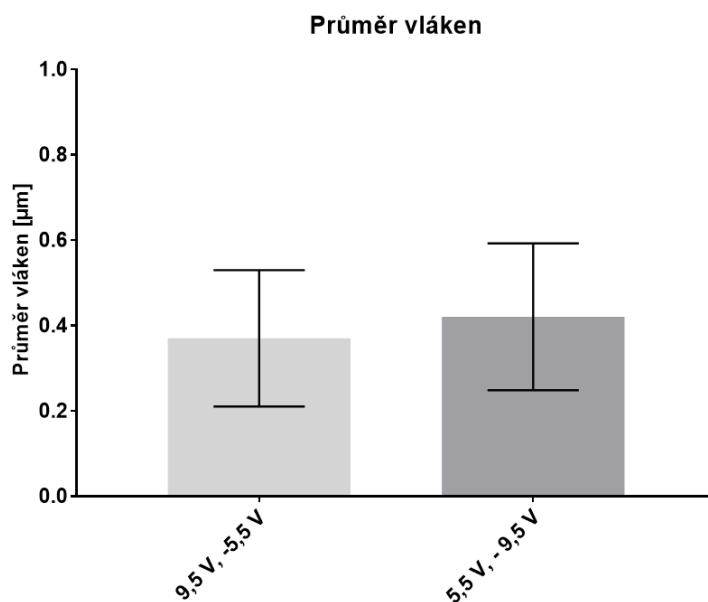
Pro experiment byl připraven stejný roztok, který byl využit i v předchozí kapitole 4.8. Roztok PCL o kombinaci molekulových hmotností M_n 45,000 a M_n 80,000 v poměru 1:3. Zvlákňování proběhlo při frekvenci 50 Hz a dvou offsetech. První offset byl posunut do záporných hodnot a byl nastaven na 9,5 V v kladné vlně a -5,5 V v záporné vlně. Druhý offset byl posunut do kladných hodnot a byl nastaven na 5,5 V v kladné vlně a -9,5 V v záporné vlně. Vysílaný signál z generátoru funkcí byl zesílen v poměru 1:5000 vysokonapěťovým zesilovačem Trek 50/12 na příslušnou napěťovou úroveň v řádu desítek kV.

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

Vyrobené vlákné vrstvy při různých offsetech jsou zobrazeny na obrázku 29. Jak je patrné, tak obě vyrobené vrstvy obsahují vlákné struktury s občasnými perličkovými defekty. Průměry vláken jsou uvedeny v grafu na obrázku 30.

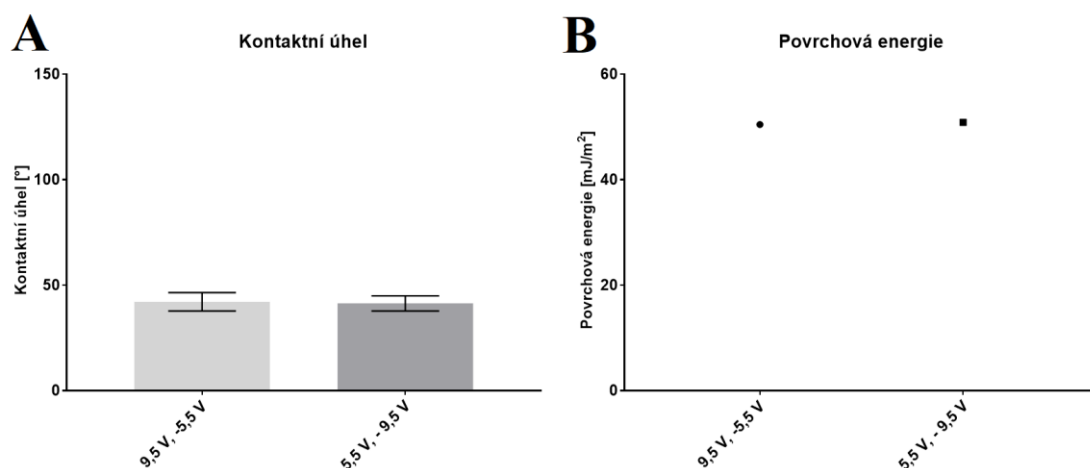


Obrázek 29. Vlákněné vrstvy vyrobené posunutím offsetu. A) 9,5 V, -5,5 V. B) 5,5 V, -9,5 V. Měřítko 20 μm .



Obrázek 30. Průměr vláken vrstev vyrobených při posunutí offsetu.

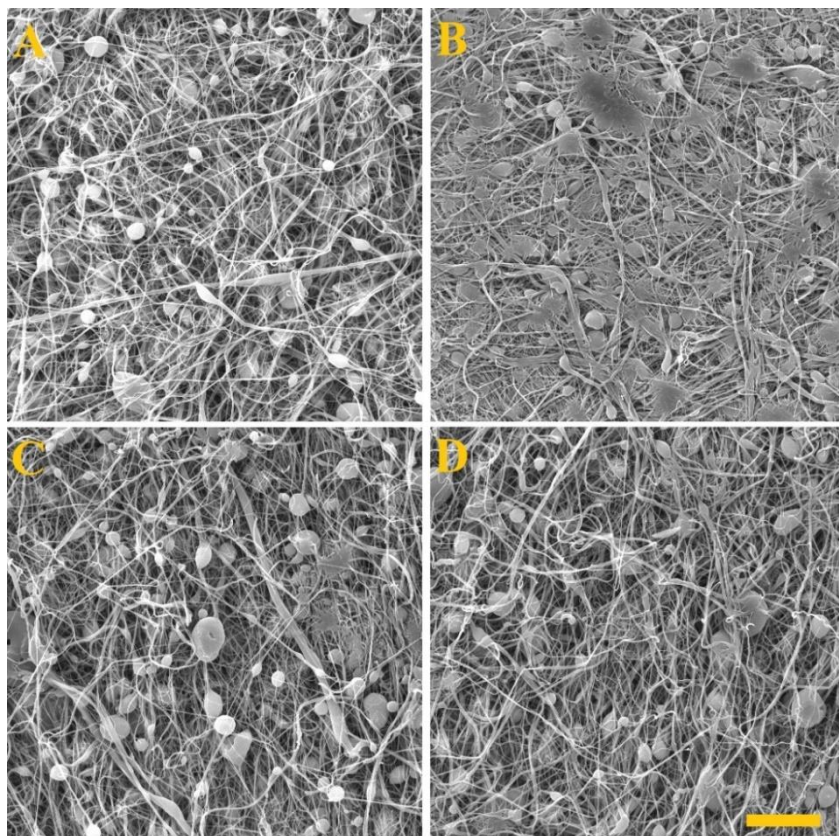
Vyrobené vlákněné vrstvy při různých offsetech byly opět podrobeny měření kontaktního úhlu a hodnot povrchové energie. Získané hodnoty jsou uvedeny v grafu na obrázku 31.



Obrázek 31. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákněných vrstev vyrobených posunutím offsetu.

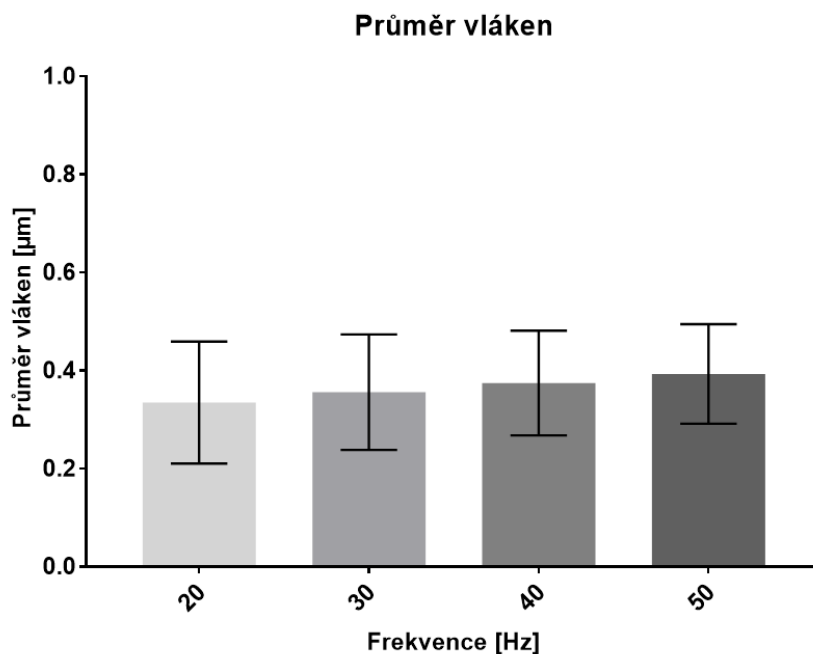
Z výsledných hodnot je patrné, že posunutí offsetu mělo za následek vznik smáčivých vlákněných vrstev. V obou případech byl dosažen velmi podobný kontaktní úhel, a tím i povrchové energie. Ovšem z důvodu nestabilního procesu zvlákňování byl proveden další experiment, u kterého však byl ponechán offset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

Během tohoto experimentu byly vyrobeny vlákněné vrstvy se snižující se frekvencí střídavého napětí. Zvlákňování proběhlo při frekvenci 20, 30 a 40 Hz a pro porovnání byla vyrobena i vlákněná vrstva při frekvenci 50 Hz. Vlákněné vrstvy vyrobené při uvedených frekvencích jsou zobrazeny na obrázku 32.



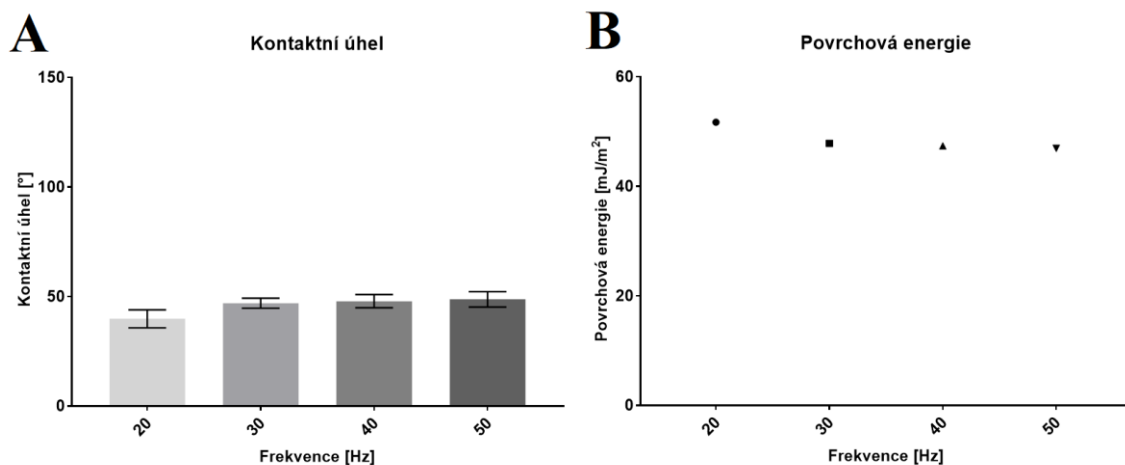
Obrázek 32. Vláknenné vrstvy ze zařízení Trek zvláknňované při frekvencích: A) 20 Hz. B) 30 Hz. C) 40 Hz. D) 50 Hz. Měřítko 20 μm .

Ze snímků je patrné, že i v tomto případě došlo k tvorbě vláknenných vrstev s defektními strukturami, a to i v případě vláknenné vrstvy vyrobené při frekvenci 50 Hz. Průměry vláken vyrobených vrstev při různých frekvencích jsou uvedeny na obrázku 33. Z naměřených hodnot je zřejmé, že průměry vláken mírně rostou s rostoucí frekvencí.



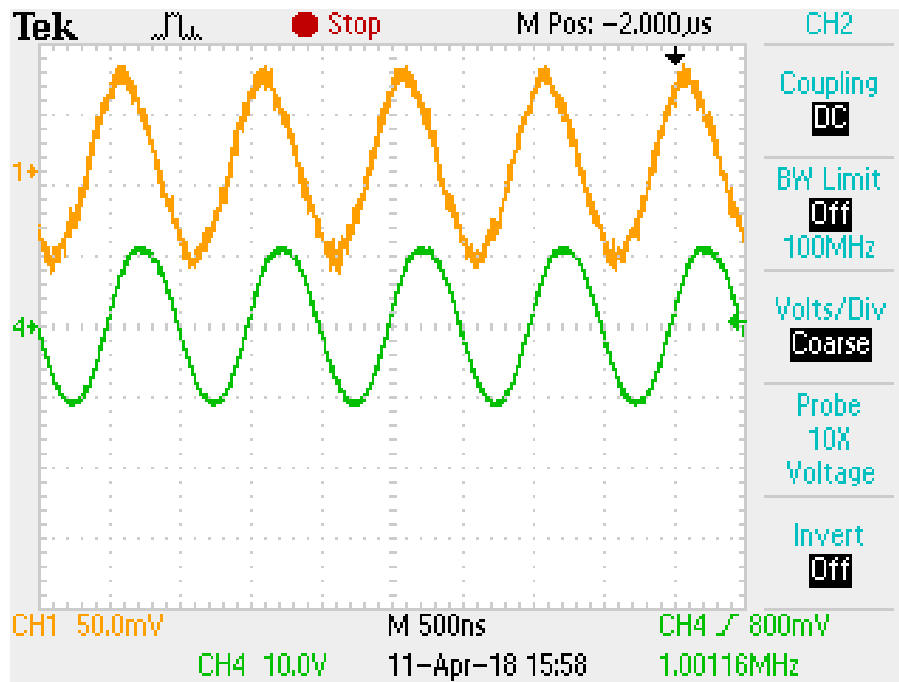
Obrázek 33. Průměr vláken vyrobených vlákenných vrstev pomocí zařízení Trek.

Na vyrobených vlákenných vrstvách při různých frekvencích střídavého napětí proběhlo měření kontaktního úhlu a výpočet povrchové energie vlákenných vrstev. Výsledky jsou uvedeny v grafech na obrázku 34. Vlákenná vrstva vyrobená při frekvenci 20 Hz má kontaktní úhel $39,8^\circ$ a povrchovou energii $51,70 \text{ mJ/m}^2$, vrstva vyrobená při frekvenci 30 Hz má kontaktní úhel $46,9^\circ$ a povrchovou energii $47,85 \text{ mJ/m}^2$. Vrstva vyrobená při frekvenci 40 Hz má kontaktní úhel $47,9^\circ$ a povrchovou energii $47,40 \text{ mJ/m}^2$. Poslední vyrobená vrstva, konkrétně ta při 50 Hz má kontaktní úhel $48,7^\circ$ a povrchovou energii $46,94 \text{ mJ/m}^2$.



Obrázek 34. Hodnoty kontaktních úhlů a povrchových energií vlákenných vrstev vyrobených při různých frekvencích.

Jak je z měření zjevné, tak vlákenné vrstvy vyrobené při různých frekvencích pomocí zařízení Trek s generátorem funkcí mají vysokou povrchovou energii a jsou tedy smáčivé. Jev je pravděpodobně způsoben fázovým posunutím vysílaného signálu, který bude mít vliv na proces zvlákňování. Posunutí signálu je zachyceno na obrázku 35. Zeleně je označen nastavený signál, který vysílal generátor funkcí. Oranžově pak signál, který byl zaznamenán na zvlákňovací elektrodě.



Obrázek 35. Záznam z osciloskopu.

Výpočet a ověření teoretického kontaktního úhlu

Vyrobené vlákenné vrstvy pomocí zařízení Trek a generátoru funkcí při frekvencích 20, 30, 40 a 50 Hz byly podrobeny zkoumání, jaký teoretický kontaktní úhel na nich bude svírat želatinový hydrogel. Pro výpočet teoretického kontaktního úhlu byl opět zvolen model Kwok-Neumann. V tabulce 6 jsou uvedeny vypočtené hodnoty teoretických kontaktních úhlů želatinového hydrogelu na vlákenných vrstvách.

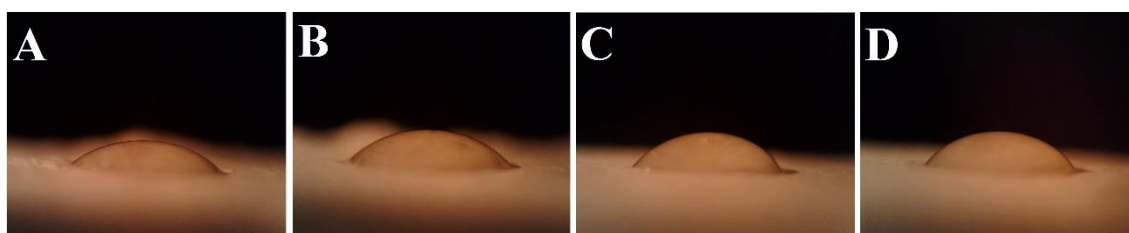
Tabulka 6. Teoretické kontaktní úhly na vlákenných vrstvách vyrobených pomocí zařízení Trek.

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

Ověření teoretických kontaktních úhlů proběhlo pomocí želatinového hydrogelu. Hodnoty reálných kontaktních úhlů jsou uvedeny v tabulce 7. Naměřené hodnoty reálných kontaktních úhlů se i v tomto případě blíží těm teoretickým. Obrázek 36 zachycuje smáčení vyrobených vlákných vrstev želatinovým hydrogelem.

Tabulka 7. Reálné kontaktní úhly na vlákných vrstvách vyrobených pomocí zařízení Trek.

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

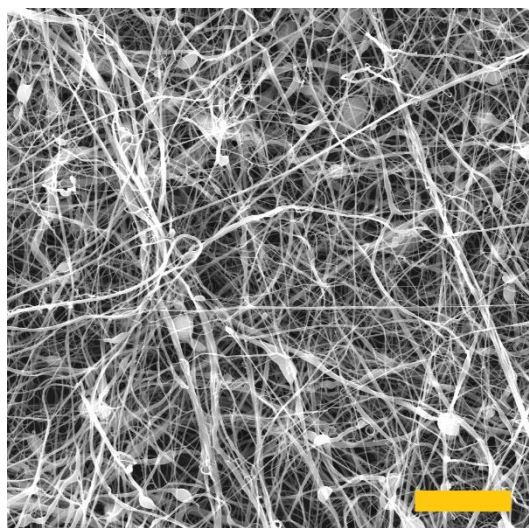


Obrázek 36. Smáčení vlákných vrstev želatinovým hydrogelem. Vlákné vrstvy vyrobených při frekvencích: A) 20 Hz, B) 30 Hz, C) 40 Hz, D) 50 Hz.

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

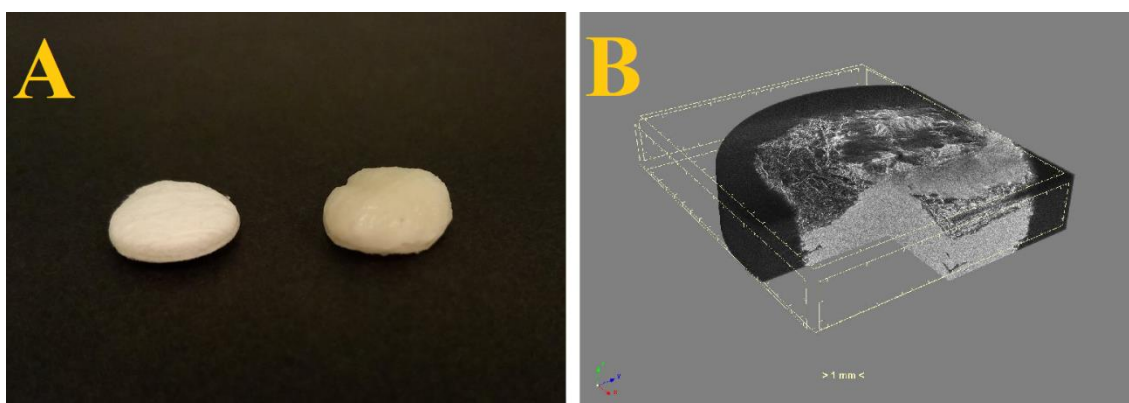
4.10 Výroba kompozitního scaffoldu

Po zjištění, že zařízení Trek s generátorem funkcí produkuje hydrofilní vrstvy, bylo přistoupeno k výrobě objemné vlákné vrstvy. Vlákná vrstva byla vyrobena z roztoku PCL, který kombinoval molekulové hmotnosti Mn 45,000 a Mn 80,000 v poměru 1:3. Zvláknování proběhlo při efektivním napětí 34 kV a frekvenci střídavého napětí 50 Hz. Výsledná objemná vlákná vrstva je zobrazena na obrázku 37. Průměr vláken vzniklé vrstvy byl $0,695 \pm 0,240 \mu\text{m}$. Tloušťka této vzniklé vrstvy byla $3,96 \pm 0,39 \text{ mm}$.



Obrázek 37. Vyrobená objemná vlákenná vrstva. Měřítko 20 μm .

Pro výrobu kompozitního scaffoldu byl připraven želatinový hydrogel, který je popsán v kapitole 3.1.1. Pro tvorbu scaffoldu byl z vlákenné vrstvy vyseknut vzorek o průměru 16 mm, rozměr byl zvolen z důvodu možného vložení scaffoldu do 24-jamkové kultivační destičky. Do vyseknutého vzorku byl následně injektován připravený hydrogel. Pro maximální zaplnění vyseknutého vzorku bylo dávkováno 1,2 ml roztoku hydrogelu. Porovnání čisté vlákenné vrstvy a kompozitu složeného z vlákenné vrstvy a hydrogelu je zobrazeno na obrázku 38 A. Na obrázku 38 B je snímek z počítačové tomografie (CT), na kterém je vlákenná vrstva s injektovaným hydrogelem, jehož bylo dávkováno pouze 0,5 ml, a to kvůli zachycení jeho rozložení ve vlákenné vrstvě.



Obrázek 38. A) Porovnání čisté vlákenné vrstvy s vlákenné vrstvou s injektovaným hydrogelem. B) CT snímek vlákenné vrstvy s 0,5 ml injektovaným hydrogelem.

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

5 Zhodnocení výsledků pro vědní obor nebo pro praxi

V rámci disertační práce bylo popsáno smáčení nanovláknenných vrstev v závislosti na jejich povrchové energii a povrchovému napětí připravených hydrogelů.

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

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

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

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

6 Doporučení na pokračování práce v daném tématu a oboru

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

7 Seznam publikovaných prací studenta DSP (včetně uvedení všech spoluautorů publikovaných prací a jejich autorských podílů) a jejich případné citace

R. Jirkovec, P. Holec, Š. Hauzerová, A. Samková, T. Kalous, J. Chvojka, *The preparation of a composite scaffold from polycaprolactone and hydroxyapatite particles by means of alternating current electrospinning*, ACS Omega, DOI: 10.1021/acsomega.1c00644. /IF=2,87/

T. Kalous, P. Holec, R. Jirkovec, D. Lukáš, J. Chvojka, *Improved spinnability of PA 6 solutions using AC electrospinning*, Materials Letters, 2020, DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128761. /IF=3,204/

R. Jirkovec, T. Kalous, A. Brayer, A. Stanishevsky, J. Chvojka, *Production of gelatin nanofibrous layers via alternating current electrospinning*, Materials Letters, 2019, DOI: 10.1016/j.matlet.2019.05.132 /IF=3,204, 4 citace/

8 Seznam použité literatury

[1] R. Obregón, J. Ramón-Azcón, S. Ahadian, 19 - Nanofiber composites in blood vessel tissue engineering, in: M. Ramalingam, S. Ramakrishna (Eds.), *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*. B.m.: Woodhead Publishing, 2017, s. 483–506. ISBN 978-0-08-100173-8.

[2] W.L. Fodor, *Tissue engineering and cell based therapies, from the bench to the clinic: The potential to replace, repair and regenerate*, Reproductive biology and endocrinology: RB&E. 2003, roč. 1, s. 102.

[3] N.J. Kim, S.J. Lee, A. Atala, 1 - Biomedical nanomaterials in tissue engineering, in: A.K. Gaharwar, S. Sant, M.J. Hancock, S.A. Hacking (Eds.), *Nanomaterials in Tissue Engineering*. B.m.: Woodhead Publishing, 2013, s. 1–25e. ISBN 978-0-85709-596-1.

[4] A. Baji, Y.W. Mai, 3 - Polymer nanofiber composites, in: M. Ramalingam, S. Ramakrishna (Eds.), *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*. B.m.: Woodhead Publishing, 2017, s. 55–78. ISBN 978-0-08-100173-8.

- [5] A.H. Pandit, N. Mazumdar, S. Ahmad, Periodate oxidized hyaluronic acid-based hydrogel scaffolds for tissue engineering applications, *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, roč. 137, s. 853–869.
- [6] Y. Liu, C. Jiang, S. Li, Q. Hu, Composite vascular scaffold combining electrospun fibers and physically-crosslinked hydrogel with copper wire-induced grooves structure, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2016, roč. 61, s. 12–25.
- [7] D.P. Dowling, I.S. Miller, M. Ardhaoui, W.M. Gallagher, Effect of surface wettability and topography on the adhesion of osteosarcoma cells on plasma-modified polystyrene, *Journal of Biomaterials Applications*. 2011, roč. 26, č. 3, s. 327–347.
- [8] N. Mao, 6 - Methods for characterisation of nonwoven structure, property, and performance, in: G. Kellie (Ed.), *Advances in Technical Nonwovens*. B.m.: Woodhead Publishing, 2016, s. 155–211. ISBN 978-0-08-100575-0.
- [9] J.A. Callow, M.E. Callow, L.K. Ista, G. Lopez, M.K. Chaudhury, The influence of surface energy on the wetting behaviour of the spore adhesive of the marine alga *Ulva linza* (synonym *Enteromorpha linza*), *Journal of The Royal Society Interface*. 2005, roč. 2, č. 4, s. 319–325.
- [10] F.M. Fowkes, Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*. 1962, roč. 66, č. 2, s. 382–382
- [11] P.G. de Gennes, Wetting: statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics*. 1985, roč. 57, č. 3, s. 827–863.
- [12] P.R. Cortez Tornello, F.M. Ballarin, P.C. Caracciolo, G.A. Abraham, Chapter 8 - Micro/nanofiber-based scaffolds for soft tissue engineering applications: Potential and current challenges, in: A.M. Grumezescu (Ed.), *Nanobiomaterials in Soft Tissue Engineering*. B.m.: William Andrew Publishing, 2016, s. 201–229. ISBN 978-0-323-42865-1.
- [13] B. Dhandayuthapani, Y. Yoshida, T. Maekawa, D.S. Kumar, Polymeric Scaffolds in Tissue Engineering Application: A Review, *International Journal of Polymer Science*. 2011.
- [14] S. Pina, V.P. Ribeiro, C.F. Marques, F.R. Maia, T.H. Silva, R.L. Reis, J.M. Oliveira, Scaffolding Strategies for Tissue Engineering and Regenerative Medicine Applications, *Materials*. 2019, roč. 12, č. 11.
- [15] F. Mohabatpour, A. Karkhaneh, A.M. Sharifi, A hydrogel/fiber composite scaffold for chondrocyte encapsulation in cartilage tissue regeneration, *RSC Advances*. 2016, roč. 6, č. 86, s. 83135–83145.
- [16] D. Mondal, M. Griffith, S.S. Venkatraman, Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2016, roč. 65, č. 5, s. 255–265.
- [17] L. McKeen, 12 - Renewable Resource and Biodegradable Polymers, in: L. McKeen (Ed.), *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*. 3. vydání. Boston: William Andrew Publishing, 2012, s. 305–317. ISBN 978-1-4557-2598-4.

- [18] B. Saad, U.W. Suter, Biodegradable Polymeric Materials, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssière (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Elsevier, 2001, s. 551–555. ISBN 978-0-08-043152-9.
- [19] M. Klicova, A. Klapstova, J. Chvojka, B. Koprivova, V. Jencova, J. Horakova, Novel double-layered planar scaffold combining electrospun PCL fibers and PVA hydrogels with high shape integrity and water stability, *Materials Letters*. 2020, roč. 263, s. 127281
- [20] M. Rampichová, J. Chvojka, V. Jenčová, T. Kubíková, Z. Tonar, J. Erben, M. Buzgo, J. Daňková, A. Litvinec, K. Vocetková, M. Plencner, E. Prosecká, V. Sovková, V. Lukášová, M. Králíčková, D. Lukáš, E. Amler, The combination of nanofibrous and microfibrinous materials for enhancement of cell infiltration and in vivo bone tissue formation, *Biomedical Materials* (Bristol, England). 2018, roč. 13, č. 2, s. 025004.
- [21] I. Yalcin, J. Horakova, P. Mikes, T.G. Sadikoglu, R. Domin, D. Lukas, Design of Polycaprolactone Vascular Grafts, *Journal of Industrial Textiles*. 2016, roč. 45, č. 5, s. 813–833.
- [22] E. Hesse, T.E. Hefferan, J.E. Tarara, C. Haasper, R. Meller, C. Krettek, L. Lu, M.J. Yaszemski, Collagen type I hydrogel allows migration, proliferation and osteogenic differentiation of rat bone marrow stromal cells, *Journal of biomedical materials research. Part A*. 2010, roč. 94, č. 2, s. 442–449.
- [23] R. Dwivedi, S. Kumar, R. Pandey, A. Mahajan, D. Nandana, D.S. Katti, D. Mehrotra, Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature, *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*. 2020, roč. 10, č. 1, s. 381–388.
- [24] J. Erben, V. Jencova, J. Chvojka, L. Blazkova, K. Strnadova, M. Modrak, E.K. Kostakova, The combination of meltblown technology and electrospinning – The influence of the ratio of micro and nanofibers on cell viability, *Materials Letters*. 2016, roč. 173, s. 153–157.
- [25] T. Potrč, S. Baumgartner, R. Roškar, O. Planinšek, Z. Lavrič, J. Kristl, P. Kocbek, Electrospun polycaprolactone nanofibers as a potential oromucosal delivery system for poorly water-soluble drugs, *European Journal of Pharmaceutical Sciences: Official Journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*. 2015, roč. 75, s. 101–113.
- [26] M. Háková, L.C. Havlíková, J. Chvojka, J. Erben, P. Solich, F. Švec, D. Šatínský, A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system, *Analytica Chimica Acta*. 2018, roč. 1023, s. 44–52.
- [27] J. Kang, L. Chen, S. Okubayashi, S. Sukigara, Preparation of electrospun polycaprolactone nanofibers with water-soluble eggshell membrane and catechin, *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, roč. 124, č. S1, s. E83–E90.

- [28] M. Sivan, D. Madheswaran, M. Asadian, P. Cools, M. Thukkaram, P. Van Der Voort, R. Morent, N. De Geyter, D. Lukas, Plasma treatment effects on bulk properties of polycaprolactone nanofibrous mats fabricated by uncommon AC electrospinning: A comparative study, *Surface and Coatings Technology*. 2020, roč. 399, s. 126203.
- [29] I. Tiyek, A. Gunduz, F. Yalcinkaya, J. Chaloupek, Influence of Electrospinning Parameters on the Hydrophilicity of Electrospun Polycaprolactone Nanofibres, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019, roč. 19, č. 11, s. 7251–7260.
- [30] E.S. Permyakova, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, K.Y. Gudz, A.S. Konopatsky, J. Polčák, I.Y. Zhitnyak, N.A. Gloushankova, D.V. Shtansky, A.M. Manakhov, Comparison of Different Approaches to Surface Functionalization of Biodegradable Polycaprolactone Scaffolds, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*. 2019, roč. 9, č. 12.

9 Curriculum Vitae

Osobní informace:

Jméno: Ing. Radek Jirkovec
Adresa: Seniorů 1620/13, 463 11, Liberec
Datum narození: 29. 4. 1992
Telefon: +420 733 219 154
Email: radekjirkovec@gmail.com

Vzdělání:

2007 – 2011 Střední průmyslová škola textilní v Liberci
Textilní výroba a podnikatelství
2011 – 2014 Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní
Bakalářské studium oboru: Netkané textilie
2014 – 2016 Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní
Magisterské studium oboru: Netkané a nanovláknenné materiály
Od 2016 Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní
Doktorské studium oboru: Textilní technika a materiálové inženýrství

Pracovní zkušenosti:

Od 2016 Nanopharma, a. s.
Laboratorní asistent – příprava a charakterizace polymerních roztoků;
výroba nanovláknenných vrstev metodou DC a AC zvláknování
Od 2020 Technická univerzita v Liberci
Asistent – přednášková činnost; vedení praktických cvičení; vedení
bakalářských a diplomových prací

Jazykové znalosti:

Angličtina – aktivní

Další dovednosti:

Řidičské oprávnění skupiny B
Počítačové znalosti - MS Office, NIS Elements

10 Stručná charakteristika dosavadní odborné, výzkumné a vědecké činnosti

Během svého doktorského studia jsem se podílel jako člen řešitelského týmu na několika výzkumných projektech. Jednalo se o: *Nanovláknenné kryty kožních defektů, FV10416, Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR; Textilní kompozitní materiál obsahující konvenční polymerní vlákna a nanovláknna, TG01010117, Technologická agentura ČR.*

Byl jsem vedoucí dvou projektů studentské grantové soutěže: *Vývoj a testování hydrogelových vláken, 21403* a *Vývoj a testování 3D vláknenných útvarů pro tkáňové inženýrství, 21306* a spolupodílel se na řešení dalších projektů SGS, a to i v rámci mezifakultní kooperace.

Své stáže jsem absolvoval na dvou zahraničních univerzitách a v jedné výrobní společnosti. První zahraniční stáž trvala 3,5 měsíce na *University of Alabama at Birmingham*, kde jsem se věnoval přípravě polymerních roztoků a výrobě nanovláknenných vrstev pomocí střídavého zvláknování. Druhá zahraniční stáž proběhla v délce 1,5 měsíce na *Kyoto Institute of Technology*, která byla zaměřena na výrobu nanovláknenných vrstev metodou laser-electrospinning. Stáž ve výrobní společnosti byla v délce 1 měsíc, ve společnosti *Nanopharma a.s.*, kde jsem se věnoval přípravě a charakterizaci polymerních roztoků a výrobě vláknenných vrstev metodou stejnosměrného a střídavého zvláknování.

V rámci své pedagogické činnosti jsem přednášel v rámci předmětu: *Textilní nanomateriály* a podílel se na cvičeních z předmětů: *Chemické a termické technologie výroby netkaných textilií; Tkáňové inženýrství; Textilní nanomateriály*; a podílel se na přípravě semestrálních prací z předmětu: *Zdravotnické textilie*. Vedl jsem diplomovou práci: *Kombinace známých vláknenných technik pro vytvoření vhodného nosného materiálu pro sorbenty* Ivana Ulmana s úspěšnou obhajobou. Byl jsem konzultant u bakalářské práce: *Vývoj mikrovláknenných buněčných nosičů pomocí metody Rapid Prototyping* Kryštofa Horníka. Aktuálně jsem vedoucí diplomové práce *Vikashe Neelakandana*, a také bakalářské práce *Gabriely Vlkové* a *Yegora Kadatskiyho*.

11 Vyjádření školitele doktoranda

Vyjádření školitele na doktoranda Radka Jirkovce.

Posudek disertační práce:

STUDIUM SMÁČENÍ VLÁKENNÝCH ÚTVARŮ POMOCÍ BIOKOMPATIBILNÍCH HYDROGELŮ

Téma disertační práce bylo nejprve směřováno na smáčení textilních i netextilních materiálů. Následně se podařilo najít materiály hydrogely, které se v současné době využívají pro léčbu onemocnění bércových vředů nebo popálenin. Kompozitní textilní kožní léčivé materiály jsou již nyní s výhodou využívány pro léčbu kožních defektů a špatně se hojících ran. Smysl celé práce je tedy vytvoření nového materiálů pro léčbu obtížně se hojících ran.

Student Radek Jirkovec se nejprve věnoval detailní charakterizaci připravených vláknenných vrstev. Z technologického hlediska oceňuji dobrou metodiku provedených experimentů a hodnocení dosažených výsledků. Cílem práce bylo zejména výroba materiálů a jejich sledování pro své hydrofobní a hydrofilní vlastnosti. Povrchové napětí vytvořených materiálů zde hraje podstatnou roli pro chování hydrofobních anebo hydrofilních vlastností. Materiály pro tkáňové inženýrství jsou v ideálním stavu smáčitelné, bohužel se této vlastnosti nedaří vždy dosáhnout. V práci je také uvedeno porovnání jednotlivých technologií vedoucích k výrobě nanovláknenných vrstev. Technologicky se jedná o porovnání diametrálně odlišných technologií AC a DC výroby nanovláken. Bylo nutné potvrdit stanovenou hypotézu o smáčení a vlivu procesu výroby. Cíl práce najít rozdíl v rozdílných vlastnostech smáčení textilních materiálů na základě použité technologie byl potvrzen. Proto je možné využít dále materiály v kombinaci s hydrogely pro tkáňové inženýrství.

Disertační práce řeší aktuální téma tedy problematiku kožních krytů a smáčení materiálů pro tkáňové inženýrství. Práce také otevírá nová témata pro základní výzkum o konformacích makromolekul během procesu zvláknování. Z pohledu školitele musím ocenit samostatnost studenta, orientaci v dané problematice.

Použité literární zdroje jsou správně citovány, a proto považuji práci po formální stránce v pořádku. Kontrola plagiátorství proběhla dne 14.4.2021 nebyla zde nalezena relevantní podobnost. Předložená práce splňuje všechny požadavky.

Předloženou práci **Doporučuji** k obhajobě

Ing. Jiří Chvojka Ph.D.

V Liberci dne 14.4.2021

Vedoucí katedry Netkaných textilií a nanovláknenných materiálů - KNT.

12 Oponentské posudky disertační práce

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Radka Jirkovce

Název práce: Studium smáčení vlákných struktur pomocí biokompatibilních hydrogelů

Studijní obor: Textilní technika a materiálové inženýrství

Školitel: Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.

Předkládaná disertační práce se zabývá analýzou smáčení vlákných útvarů pomocí biokompatibilních hydrogelů. Hlavním cílem disertační práce je, dle jejího autora: „...zjišťování vlastností vlákných vrstev a hydrogelů a ze získaných poznatků vytvořit scaffold, obsahující nanovláknennou vrstvu a biokompatibilní hydrogel“ – viz str. 1 předkládané práce. Převážná část experimentální části disertace se zaměřuje zejména na první část tohoto cíle, tedy na (i) výrobu a charakterizaci hydrogelů (str. 22 až 28) a (ii) výrobu a charakterizaci vlákných vrstev (str. 28 až 74). Vytvoření samotné podpůrné struktury pro růst buněk je stručně popsáno jen na str. 74 a 75. I přes tento nepoměr v definovaných cílech disertační práce ji shledávám jako přínosnou pro obor tkáňového inženýrství, kde může provedený výzkum zefektivnit přípravu podpůrných struktur pro růst buněk. V tomto ohledu jsou dosažené výsledky disertace bezesporu žádoucí a přínosné.

Disertační práce má standardní členění a je rozdělena do sedmi kapitol. Samotné cíle práce jsou definovány a stanoveny již v *Úvodu* (1. kapitola). Následuje *Teoretická část práce* (2. kapitola), která shrnuje současný stav poznání v daném oboru a seznamuje čtenáře se základními pojmy důležitými pro pochopení provedených experimentů. Zde kvituji s povděkem pestrost citované literatury, systematickostí textu a celkově jeho velmi dobrou čtivost. Za mírně nestandardní považuji zvolený způsob začlenění citací do textu. Citace nejsou součástí vět, ale jsou umístěny mezi nimi, za tečkou/odstavcem. Toto čtenáři znemožňuje orientovat se v tom, jaké myšlenky či fakta jsou citována a co může být považováno za původní myšlenky autora disertace. S ohledem na to, že disertant prokázal schopnost publikovat v mezinárodních časopisech, měl by si být vědom toho, že tento způsob citací nepatří ve vědecké komunitě mezi standardní.

Předkládaný text navazuje *Experimentální částí práce* (3. kapitola), ve které jsou popsány provedené experimenty. V její první části (kapitola 3.1 *Příprava a charakterizace hydrogelů*) navazuje autor na teoretickou část práce a popisuje přípravu a charakterizaci hydrogelů ze želatiny, agaru, agarózy a kyseliny hyaluronové. U jednotlivých vyrobených hydrogelů bylo měřeno povrchové napětí v závislosti na teplotě, které je graficky vyneseno v jednotlivých grafech. Získané povrchové napětí posloužilo jako podklad pro výpočet teoretického kontaktního úhlu na vlákných vrstvách. Text pokračuje popisem výroby a charakterizací vyráběných vlákných vrstev. Po zdařilém a čtivém začátku autor přechází v rutinní popis dosažených výsledků, které vždy prezentuje pomocí stejného „scénáře“, kdy je graf zobrazující naměřené kontaktní úhly vždy následován grafickou závislostí hodnot povrchové energie vlákných vrstev. Věřím, že toto stránkově rozsáhlé jádro disertace mohlo být pojata lepším způsobem. Některé výsledky mohly být shrnuty např. formou srovnávacích grafů nebo tabulek, které by umožňovaly přehledné a rychlé porovnání jednotlivých výsledků. V tomto ohledu je třeba doplnit, že disertace obsahuje nadprůměrně velký počet obrázků (celkem 72). Navíc, za převážnou většinou grafů umístěných v polovině nebo za polovinou stránky následují rozsáhlá prázdná místa na mnoha a mnoha stránkách disertace. Obrázky bylo možno vkládat za sebe na jednu stránku a efektivněji tak využívat místo. Opět, u autora, který prokázal schopnost publikovat v mezinárodních časopisech, bych očekával lepší zkušenosti s formátováním textu.

Vlákné struktury jsou v rámci experimentální části práce vyráběny dvěma způsoby, pomocí: (i) již zavedené technologie zvláknování využitím stejnosměrného elektrického pole a (ii) zvláknováním ve střídavém elektrickém poli. S ohledem na to, že byly v průběhu experimentů zjištěny podstatné rozdíly v hydrofobicitě/hydrofilitě vyrobených vrstev zvláknovaných stejnosměrným a střídavým napětím, autor se systematickým způsobem věnoval hledání příčin a objasňování těchto rozdílů. Tato část provedených výzkumných činností patří bezesporu k nosným částem disertační práce a velmi

dobře prokazuje zainteresovanost a také samostatnost autora při překonávání podobných překážek, které ve výzkumu mohou nastat. Ve své závěrečné části se experimentální část disertace věnuje úpravě materiálových a procesních podmínek pro získání smáčivého a zároveň objemného vlákněného materiálu.

Stručná diskuze a shrnutí dosažených výsledků je obsahem čtvrté kapitoly (*Diskuze*). Zde se čtenář seznamuje s velmi zajímavými hypotézami dávajícími do vzájemné souvislosti (i) měřené rozdíly v hydrofobicitě/hydrofilítě vyrobených vrstev na straně jedné a (ii) vliv elektrického pole na polarizaci makromolekul ve vnějším elektrickém poli na straně druhé. Je velká škoda, že nejsou tyto myšlenky více rozpracovány. Nicméně, chápu, že se jedná o silně interdisciplinární problém, který vyžaduje podrobné znalosti z teorie elektrického pole, ztrátových a bezztrátových polarizačních mechanismů, a také způsobů charakterizace těchto vlivů. Shrnutí přínosů disertační práce je provedeno v kapitole *Závěr* (5. kapitola), následované seznamem použité literatury (6. kapitola) a přehledem publikací autora se vztahem ke studované problematice (7. kapitola).

Z formálního hlediska trpí některé části předloženého textu určitou uspěchaností. Grafická úroveň obrázků je, až na některé výjimky (Obr. 4, str. 8; Obr. 45, str. 53), dostatečná. Místy text obsahuje překlepy, na které musel upozorňovat již textový editor, ve kterém byla disertační práce psána. Mohu jmenovat například zkomolená slova: „*žřetelné*“ místo „*zřetelné*“ (viz str. 62), „*funkcí*“ místo „*funkcí*“ (viz str. 79). Autor se nevyhnul ani hrubým chybám, např. vrstvy měli (viz str. 20). Kapitoly 3.9 a 3.10 jsou rozděleny pouze do jedné podkapitoly, což není logické. V práci se vyskytují pojmy, které mají českou alternativu, přesto jsou autorem používány v neustálené počestěné podobě (např. „*drug delivery systémy*“). Na obrázku 1, str. 3, si autor pravděpodobně plete slova „*charakterizace*“ a „*klasifikace*“. Věřím, že obrázek má uvádět způsoby rozdělení (klasifikaci) hydrogelů. Také v kapitole 3.6.3 pravděpodobně neprovádí „*charakteristiku elementárních částic*“, ale analýzu obsahu/přítomnosti elementárních prvků. V případě SEM nemluvíme o „*urychleném napětí*“, ale o urychlovacím napětí, které urychluje elektrony (viz str. 30).

K disertační práci mám tyto další formální připomínky:

- 1) Není mi známa doporučená formální úprava pro dizertační práce na TUL, ale počátek číslování stránek až od Úvodu práce (stránka č. 1) považuji přinejmenším za neobvyklé. Tímto způsobem, vlastně, z formálního hlediska, práce neobsahuje úvodních 13 stránek (anotace, seznam symbolů, obrázků, prohlášení autora atd.).
- 2) Rovnice č. 1, str. 10: v této rovnici používá autor pro symbol součinu hvězdičku (*). Myslí tím nějaký vektorový součin, či něco jiného? Pokud se jedná o běžný skalární součin, tak ten by měl být vždy značen prostou tečkou vertikálně vystředěnou na řádku (·).
- 3) Obrázek 9, str. 12: obrázek obsahuje neúplnou legendu. Proč?
- 4) Obrázek 32, str. 39: Při takto zvoleném měřítku obrázku se opravdu nedá vyvozovat žádný závěr.
- 5) Str. 45: špatný zápis jednotek 20kN. V českém jazyce rozlišujeme mezi 20 kN (dvacet kilonewton = veličina spojená s podstatným jménem) a 20kN (dvacetikilonewtonový = jednoslovné pojmenování, které je přídatným jménem).
- 6) Obr. 48, str. 56: tento, ale i některé jiné obrázky jsou uvedeny zbytečně; nicméně, zde je to asi nejzřetelnější. S ohledem na to, že v předchozí větě jsou tyto dvě hodnoty včetně směrodatných odchylek uvedeny, není vůbec třeba vynášet je ještě graficky.
- 7) Str. 91 a 92: Citace článku v časopise *ACS Omega* neobsahuje rok uveřejnění. Seznam aplikovaných výstupů je uveden již zcela ledabyle – není z něj zřejmé, o jaký typ aplikovaného výstupu se jedná, kdo jej vydal atd.

Tyto i další, výše nezmiňované, drobné prohřešky bohužel snižují formální úroveň práce.

K práci mám také několik věcných připomínek/dotazů:

- 1) V každé vědecké práci by měly být popsány experimenty takovým způsobem a do takového detailu, aby bylo možno je opakovat. Technický popis experimentů v předložené disertační práci je poměrně minimalistický. Asi nejvíce chybí údaj o četnosti provedených experimentů (měření). Pokud grafy obsahují směrodatné odchylky, měl by čtenář vědět, z kolika naměřených hodnot a jakým způsobem byly vypočítány. Pro tyto doplňující údaje se často používají přílohy tak, aby neodváděly pozornost čtenáře a nesnižovaly plynulost textu.
- 2) Str. 22: autor uvádí, že cílem je: „...získání smáčivého objemného **nanovlákného materiálu**“. Existuje více definic toho, co lze považovat za nanovláknou strukturu/materiál, např.: **(1)** „*Nanomateriálem*“ se rozumí *přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm – 100 nm.*“ (viz Úřední věstník Evropské unie – doporučení Komise ze dne 18. října 2011 o definici nanomateriálu), **(2)** „*Nanověda je studium hmoty na atomové a molekulární úrovni (obvykle od 0,1 do 100 nm), kde se vlastnosti výrazně liší od vlastností při větších rozměrech. Nanotechnologie je aplikací těchto znalostí při vytváření užitečných materiálů, struktur a zařízení.*“ (definice dle britské The Royal Society (2003) - volně přeloženo), nebo **(3)** „*Nanotechnologie je porozumění a řízení hmoty v nanoměřítku, v rozměrech přibližně 1 až 100 nanometrů, kde jedinečné jevy umožňují nové aplikace. Nanotechnologie zahrnuje vědu, inženýrství a technologii v nanoměřítku. Jedná se o zobrazování, měření, modelování a manipulaci s hmotou v tomto měřítku délky.*“ (definice používaná v americkém programu „National Nanotechnology Initiative, NNI“ - volný překlad). Vámi vyrobené vlákněné vrstvy vykazují průměr vlákna vysoce nad 100 nm (např. Obr. 66). Je dle Vašeho názoru označení nanovlákněný materiál na místě? Neuvažoval jste např. o označení submikronový?
- 3) Str. 34 nahoře: autor tvrdí, že: „*Z ostatních polymerních roztoků nebylo možné připravit plošnou textilií*“. Pro takto zásadní tvrzení, a řekněme obrat v experimentálních pracích, postrádám detailnější zdůvodnění. Prosím o doplnění v průběhu obhajoby disertační práce.
- 4) Str. 34 dole, obr. 27: autor uvádí, že: „*S rostoucí koncentrací pro jednotlivé molekulové hmotnosti dochází i ke zvýšení průměrů vláken*“. Obrázek 27 je v rozporu s tímto tvrzením a opět v textu chybí údaj o četnosti měření.
- 5) Str. 48: U analýzy pomocí FTIR postrádám upřesnění způsobu měření pomocí této techniky. Jednalo se o měření v módu ATR? Byla FTIR určitě použita „*Pro zjištění rozdílné povrchové energie vlákněných vrstev....*“? Nebo spíše pro zjištění příčin tohoto rozdílu?
- 6) Str. 50: U FTIR uvádíte, že byl vzorek analyzován do hloubky 5 až 7 mikronů. Do jaké hloubky jsou vzorky analyzovány v případě XPS?
- 7) Str. 62: Autor uvádí: „*Následně pro další část experimentu došlo k využití roztoku.....s částicemi hydroxyapatitu*“. Nicméně, čtenář vůbec netuší, proč zrovna hydroxyapatit? Zdůvodněte v průběhu obhajoby.
- 8) Obrázky 66 a 67, str. 70–71: Autor zde popisuje klíčový poznatek plynoucí z jeho disertační práce, nicméně při takto zvoleném měřítku nejsou téměř žádné rozdíly viditelné. Rozdíly vyplynou až z uvedených hodnot kontaktních úhlů a povrchových energií, které ale zase neobsahují hodnoty směrodatných odchylek. Prosím o uvedení tohoto na pravou míru v průběhu obhajoby disertační práce, včetně způsobu výpočtu směrodatných odchylek a četnosti měření.
- 9) Obrázek 68, str. 71: Autor zde uvádí hypotézu ohledně vlivu fázového posunu vysílaného signálu na proces zvláknování, ale neuvádí, vůči čemu by měl být tento signál posunut? Pokud se jedná pouze o posun na cestě mezi generátorem funkcí a zvláknovací elektrodou, nemělo by to mít žádný vliv. Dovedu si pouze představit, že se jedná o fázový posun mezi signály na obou elektrodách? Toto ale z textu neplyne. Mohl by autor tuto hypotézu lépe popsat?

Disertant zvolil pro dosažení zvolených cílů obecně vhodné postupy řešení, což se týká i samotné metodiky vědecké práce. S konkrétními problémy, které v průběhu řešení práce vyvstaly, si dovedl poradit a snažil se eliminovat případné chyby na minimum. Až na výše uvedené výjimky svá řešení zdárně popisuje a dokumentuje. Stanovené cíle práce byly splněny a dosažené výsledky jsou bezesporu přínosem pro rozvoj oboru. Mnoho z nich lze považovat za původní. Nicméně, jak bylo uvedeno v úvodu tohoto posudku, v rámci disertační práce mohla být více popsána také vyrobená podpůrná struktura pro růst buněk. Tento nepoměr v definovaných cílech disertační práce by bylo dobré objasnit v průběhu obhajoby disertační práce. I přesto, výsledky provedených experimentů otevírají další prostor pro výzkum v této oblasti a odborná úroveň disertace odpovídá podmínkám pro samostatnou tvůrčí vědeckou práci.

Ing. Jirkovec uvádí spoluautorství u 3 časopiseckých článků publikovaných v impaktovaných časopisech *ACS Omega* a *Materials Letters*, přičemž u dvou z nich je veden jako hlavní autor článku; dále uvádí spoluautorství u 8 konferenčních příspěvků a 3 aplikovaných výstupů (Patenty a užité vzory). Publikační aktivitu shledávám jako dostatečnou a jasně prokazující schopnosti autora k samostatné vědecké činnosti.

Závěrem mého posudku konstatuji, že i přes některé, zejména formální nedostatky, předkládaná disertační práce splňuje požadavky kladené vysokoškolským zákonem č. 111/1998 Sb. na disertační práci.

Práci tedy **doporučuji k obhajobě** a po úspěšné obhajobě doporučuji udělení akademického titulu Ph.D.

V Plzni, 31. 5. 2021

doc. Ing. Rašek Polanský, Ph.D.
Katedra materiálů a technologií
FEL, ZČU v Plzni

Posudek disertační práce

Ing. Radka Jirkovce

„Studium smáčení vláknenných struktur pomocí biokompatibilních hydrogelů“

A) Zhodnocení významu disertační práce

Název disertační práce je na první pohled poměrně obecný, však po přečtení prvních stránek musí být zaujatý čtenář zcela přesvědčen, že téma je vysoce aktuální a provedené experimenty nepostrádají novost. Zcela nepochybně se v některých případech jedná o téměř „pionýrské“ výsledky. Zejména, jedná-li se o chování povrchu vláken polykaprolaktonu připravených různými metodami elektrostatického zvlákňování.

B) Splnění stanoveného cíle, postup řešení problému a experimentální metody

Pro zhodnocení splnění stanovených cílů disertace chybí kapitola, která by cíle jasně definovala. To by samo o sobě tak nevadilo, avšak ani v diskuzi či závěru práce se čtenář nedozví, co bylo hlavní badatelskou motivací a jaké cíle si doktorand stanovil. Nelze tvrdit, že by pozorný čtenář mezi řádky nenašel klíčová témata a sám si tak mohl nastínit cíle, které by se v samostatné kapitole mohly objevit. Je však opravdu na škodu, když se tak zásadní věc nedozví na začátku. Určitě by se pak práce stala o něco čtivější. Teoretická část a současný stav poznání také není z mého pohledu zcela vyčerpávající. Zejména kapitoly pojednávající o přípravě vláken ve stejnosměrném a střídavém elektrickém poli lze považovat za nedostatečné. Zejména, uvědomíme-li si, že laboratoře Technické Univerzity v Liberci patří k předním pracovištím, které tyto techniky zvládají na světové úrovni. Dále podle mne chybí detailnější rozbor současného stavu poznání v oblasti smáčení materiálů se strukturovaným povrchem (např. přehledový článek: Kong, TT et al., *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1808012, DOI: 10.1002/adfm.201808012 nebo doktorandem citovaný článek Parakash, CGJ, *Journal of Material Science*, 2021, 56(1), 108-135). Smáčení vláknenných vrstev se zásadně liší od smáčení povrchů, které jsou z pohledu velikosti kapky „hladké“. Sám doktorand našel znatelné rozdíly mezi vláknennými vrstvami a jejich lisovanými variantami. Na straně 48 se tvrdí, že u lisovaných vláknenných vrstev ve srovnání s původní variantou vláken je způsoben rozdílným chemickým složením či konformací makromolekul ve vláknenných vrstvách. V tomto případě chybí zásadní důkaz, že tomu tak je. Dovolil bych si tvrdit, že mnohem větší vliv na smáčení povrchu má právě jeho struktura. Samozřejmě, že při lisování může docházet k přeuspořádání makromolekulárních řetězců, zvláště při zvýšené teplotě, ale změnu topografie povrchu rozhodně nelze zanedbat. V kapitole 3.6.2 Infračervená spektroskopie (taktéž strana 48) se praví, že průnik elektromagnetického záření

byl 5-7 mikrometrů. Pravděpodobně se tedy jednalo o ATR metodu FTIR, ačkoliv to není uvedeno. Zde je potřeba poznamenat, že tato metoda pro hodnocení chemického složení povrchu a jeho vlivu na smáčení není příliš relevantní, což ostatně potvrzují výsledky. Je škoda, že zde není uvedeno, jak byly vzorky připraveny k měření. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (kap. 3.6.4, str. 50) je zcela zásadní pro určení chemického složení povrchu. Bohužel tato kapitola se omezuje pouze na tzv. přehledová spektra. Na obrázku 44 jsou uvedena spektra měřená pod úhlem 14° , což může znamenat, že se jedná o analýzu fotoelektronů ze zhruba 2-3 atomárních vrstev a je zde vidět, že zastoupení uhlíku je vyšší (nižší zastoupení kyslíku není příliš významné) u zvláknování ve střídavém elektrickém poli. To může celkem korespondovat s hydrofobním charakterem vláken PCL na rozdíl od stejného materiálu zvláknovaného ve stejnosměrném poli. Ale z výsledků XPS by se dalo získat mnohem více informací, kdyby byla provedena dekonvoluce signálu v užších rozsazích vazebné energie elektronů v oblasti O1s a C1s. V takovém případě by doktorand získal i informaci o zastoupení funkčních skupin (C-H, C=O, C-C, atp.) a mohl tak mnohem lépe diskutovat korelace mezi povrchovou energií a chemickým složením (o stejný problém se jedná i v kapitole 3.8, str. 58).

Další nedůslednost spatřuji obecně ve všech SEM snímcích. Není zde uvedeno, jak byly vzorky pro elektronovou mikroskopii připraveny, jaké bylo urychlovací napětí, o jaký mód skenování se jedná (sekundární či zpětně odražené elektrony), atp. Skenovací elektronová mikroskopie může být velmi účinným nástrojem pro studium struktury povrchu a ne pouze průměru či tvaru vláken. Je však třeba mít vždy na paměti přípravu vzorku pro měření. Pokud byly vzorky „pokovovány“, pak vlastně prošly povrchovou úpravou při naprašování tenké vrstvy kovu a tudíž informace o struktuře, zvláště u polymerních materiálů, může být významně ovlivněna. Detailnější pohled na strukturu PCL samotných vláken (větší zvětšení) chybí zcela, ačkoliv případná nanostruktura povrchu vláken (viz články výše uvedené) by mohla také pomoci při důkladné diskuzi a snaze pochopit, proč některá vlákna stejného materiálu vykazují hydrofobní chování a jiná hydrofilní v závislosti na metodě přípravy.

C) Stanovisko k výsledkům práce a významu přínosu autora k současnému stavu poznání

Jak už bylo řečeno výše, doktorand připravil různými metodami vlákna, která vykazují při stejném složení zvláknovacího roztoku významné rozdíly z hlediska smáčení těchto vrstev. To jsou opravdu zajímavé výsledky a nepochybně se jedná o nosné téma, které zasluhuje pozornost badatelské obce. Bohužel ale musím konstatovat, že přínos jakékoliv disertační práce k současnému stavu poznání nespátřuji pouze ve skutečnosti, že její autor dokáže připravit materiál, který má unikátní vlastnosti, ale především v tom, že předkládá nějaké hypotézy a experimentální důkazy jeho domněnky potvrzující. Netvrdím, že v této disertační práci se o to autor nepokusil, ale rozhodně se nedá tvrdit, že jsou jeho závěry a diskuze dostatečné a že by nestálo za to se do problematiky trochu více „ponořit“.

D) Vyjádření k systematičnosti, přehlednosti, formální úpravě a jazykové úrovni disertační práce

V úvodu práce doktorand začíná popisem vědního oboru „tkáňové inženýrství“ a až ke konci kapitoly se čtenář dozví o jaké materiály a jejich přípravu se disertační práce zabývá, přičemž se tedy dá předpokládat, že doktorandem připravené vlákenné struktury by právě mohly přispět k rozšíření materiálového portfolia pro tkáňové inženýrství. Asi by bylo vhodnější tuto kapitolu strukturovat jinak. Dále mi z formálního hlediska chybí kapitola, která by jasně definovala cíle disertační práce, jak již bylo zmíněno výše. Detailnější popis měření a experimentálních metod v práci použitých by také zasloužil více pozornosti doktoranda.

E) Otázky oponenta

Zcela jistě vyplyne mnoho otázek ze strany členů komise, přesto si dovoluji položit pár otázek:

- 1) Vzhledem k výše uvedeným komentářům bych požádal doktoranda, aby jasně definoval cíle disertační práce, kterých chtěl dosáhnout. Byly tyto cíle naplněny?
- 2) V teoretické části na str. 2 píšete, že PCL je hydrofobní polyester. Je to pravda s ohledem na skutečnost, že v praktické části na str. 53 tvrdíte, že jste naměřil kontaktní úhly z fólií vyrobených ve střídavém, resp. stejnosměrném el. poli, kontaktní úhly $69,5^\circ$, resp. $70,3^\circ$? Je tedy změna z hydrofobního polymeru na lehce hydrofilní způsobena tvorbou folie v el. poli? Pokud ano, máte nějakou hypotézu, proč se tak děje? Měřil jste někdy k. ú. na foliích připravených prostým odléváním zvláknovacího roztoku? Pokud ano, jaké byly výsledky?
- 3) Jakou metodou byly měřeny kontaktní úhly smáčení? Je možné touto metodou naměřit k. ú. s přesností na desetiny?
- 4) Na straně 61 píšete, že ze získaných výsledků měření k. ú. a výpočtu povrchové energie je patrné, že jejich hodnoty nejsou výrazně ovlivněny morfologií vláken (SEM snímky na obr. 53). Je to pravda? Pokud ano, máte nějakou hypotézu, proč tomu tak je?
- 5) Na straně 62 uvádíte SEM snímky z vláken „obohacených“ hydroxyapatitem (HA) díky různým koncentracím ve zvláknovacím roztoku. Píšete dále, že u nižších koncentrací HA jsou částice uvnitř vláken, zatímco vyšší koncentrace HA vedou k tomu, že částice se vyskytují na povrchu. Podle mne to z uvedených snímků není zcela patrné. Máte nějaký jiný důkaz podporující Vaše tvrzení?
- 6) Na str. 63 uvádíte, že průměr vláken klesá s rostoucí koncentrací HA. Jsou Vaše výsledky na obr. 57 statisticky průkazné?

- 7) V práci používáte modely Kwok-Neumanna a Li-Neumanna pro výpočet teoretického kontaktního úhlu. Můžete modely blíže popsat? Odkud se vzaly ve vzorcích uvedené konstanty?
- 8) Jak ovlivňuje „tvar“ povrchu kontaktní úhel smáčení? Lze nějak vypočítat, jaký by měl materiál kontaktní úhel, nebyl-li by strukturovaný ale „hladký“? Existují pro tyto problémy nějaké modely?
- 9) Mohl byste vysvětlit základní princip metody XPS?

F) Závěr

Disertační práce Ing. Radka Jirkovce splňuje požadavky kladené na tento typ práce ve smyslu zákona č. 137/2016 Sb. o VŠ. Student víceméně prokázal schopnost tvůrčí práce a samostatné vědecké činnosti. Doporučuji tedy přijmout tuto práci k dalšímu řízení, avšak k úspěšné obhajobě a udělení doktorského titulu Ph.D. (philosophiae doctor) by měl doktorand jasně odpovědět na otázky oponenta a vysvětlit alespoň některé nedostatky, na které posudek upozorňuje.

Ve Zlíně 24. 8. 2021

.....
doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.

Ústav fyziky a materiálového inženýrství
Fakulta technologická
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně



ÚSTAV FYZIKY
A MATERIÁLOVÉHO
INŽENÝRSTVÍ