

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



Kateřina Vodsed'álková

Koaxiální elektrostatické zvlákňování

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Název disertační práce: **Koaxiální elektrostatické zvlákňování**

Autor: **Ing. Kateřina Vodsed'álková**

Obor doktorského studia: Textilní technika

Forma studia: kombinovaná

Školící pracoviště: Katedra netkaných textilií

Školitel: Prof. RNDr. David Lukáš, CSc.

Školitel specialista: Ing. Eva Košťáková

Liberec 2010

1. Předmět a cíl práce

Cílem teoretické části disertační práce byl elektrohydrodynamický popis koaxiálního elektrostatického zvlákňování z volné hladiny a z trysky. Teoretické závěry a poznatky byly následně ověřovány v experimentální části.

Předmětem a zároveň cílem experimentální části disertace bylo navržení, konstrukce a především testování zařízení pro koaxiální elektrostatické zvlákňování z trysky. Dále pak nastavení vhodných parametrů pro zvlákňování a ověření funkčnosti koaxiálních elektrospinerů. Dalším cílem bylo navržení funkčního zařízení pro koaxiální elektrostatické zvlákňování z volné hladiny. Velice podstatným úkolem bylo hledání vhodné metody morfologické analýzy, která by prokázala strukturu jádro - plášť u vyrobených nanovláken.

2. Přehled současného stavu problematiky

Nanovlákná vytvořená pomocí procesu elektrostatického zvlákňování mohou být nositeli různých vlastností. Tyto vlastnosti jsou předurčeny jejich chemickým složením a vnitřní strukturou. Velké množství nanovláknenných kompozitů bylo připraveno zvlákňováním polymerních směsí, případně zvlákňováním roztoků s přidavkem různých chemických činitelů. Koaxiální elektrostatické zvlákňování, nazývané také zvlákňování jádro - plášť, je unikátní a vysoce sofistikovaná metoda a zároveň alternativní cesta, jak vytvořit kompozitní nanovlákná s rozličnými vlastnostmi a téměř přesně určenou strukturou jádro - plášť (Song, 2005). Plášť nanovlákná bývá ve většině případů tvořen polymerním materiálem, zatímco jádro může být tvořeno polymerem případně další hmotou včetně kapalin (Bazilevsky, 2007). Známa jsou také dutá nanovlákná (Dror, 2007). Z technologického pohledu vzniká plášť z elektrostaticky zvláknitelné tekutiny, zatímco tekutina používaná v jádru může či nemusí být elektrostaticky zvláknitelná. Vlákna vyrobená koaxiálním elektrostatickým zvlákňováním lze přirovnat k vláknům pavučiny, která reprezentují dobře známý příklad vláken se strukturou jádro - plášť. Tato vlákna nabízejí neobvyklé možnosti kombinace vlastností a materiálů, které neposkytují žádná jiná doposud známá vlákna.

Ke koaxiálnímu elektrostatickému zvlákňování, stejně jako je tomu v případě běžného elektrostatického zvlákňování dochází v případě, že elektrické síly na povrchu polymerního roztoku překročí síly vytvářené povrchovým napětím. Poté vzniká Taylorův kužel a dochází k vypuzení elektricky nabitého proudu polymerního roztoku. Během fáze letu kapalinové trysky, která je označována jako bičující nestabilita se polymerní proud postupně enormně napíná a dochází k vytvoření ultrajemných vláken. Nezbytným požadavkem v průběhu nekontrolovatelného bičování vznikajícího vlákna je zachování struktury jádro - plášť.

Zařízení pro koaxiální elektrostatické zvlákňování je složeno ze dvou odděleně plněných komor, které na svém vrcholu přechází v koaxiálně uspořádaný výstupní otvor. Jedná se vlastně o dvě kapiláry, kde jedna je uvnitř druhé. Polymerní roztoky nebo jiné kapalné komponenty jsou do zařízení dávkovány pomocí lineárních pump.

Strukturu vlákna typu jádro - plášť lze vytvořit i pomocí pouze jedné zvlákňovací trysky. Tuto metodu popsal ve své práci Bazilevsky (2007). Používal směs dvou nemísitelných polymerních roztoků. Polymethylmetakrylát (PMMA) a polyakrilonitril (PAN) byly rozpuštěny odděleně v dimethylformamidu (DMF) a poté smíchány. Bylo prokázáno, že tok polymerního roztoku tvořícího plášť je dostatečně silný, aby vytáhl vnitřní kapku tvořenou druhým polymerem do Taylorova kužele a následně došlo k formování trysky se strukturou jádro - plášť.

Průběh koaxiálního elektrostatického zvlákňování musí být natolik rychlý, aby se předešlo mísení materiálů tvořících jádro a plášť (Sun, 2003). Charakteristický čas τ_l pro průchod trysky bičující nestabilitou musí být kratší než difúze nebo mísení dvou koaxiálně

zvlákňovaných polymerních roztoků. V případě splnění těchto podmínek může vzniknout vlákno typu jádro - plášť (Song, 2006) s ostrou vnitřní hranicí. Bylo zjištěno, že charakteristický čas τ_1 bičující nestability je v rozmezí milisekund (Sun, 2003). Přijatelným předpokladem je, že v případě koaxiálního zvlákňování bude tento čas téměř stejný. Charakteristický čas trysky τ_1 , která prochází bičující nestabilitou, je porovnáván s charakteristickými časy dvou typů difúzí τ_2 a τ_3 z důvodu odhadu ostré hranice mezi jádrem a pláštěm. Charakteristický čas τ_2 je relaxační čas difúze jednoho typu polymeru v prostředí druhého typu polymeru. Relaxační čas τ_3 přísluší difúzi jednoduché kapaliny (rozpouštědla) z jádra vlákna typu jádro - plášť v prostředí plášťového polymeru. Charakteristické časy τ_2 a τ_3 jsou větší než charakteristický čas τ_1 a z tohoto důvodu vzniká ostrá hranice na rozhraní dvou polymerů, což je v souladu s experimentálními výsledky, které ve své práci uvádí Sun (2003). Více informací o charakteristických časech je možné nalézt v publikaci od Hiemenz a Lodge (2007).

V případě dvou různých polymerů rozpuštěných v tom samém rozpouštědle může být v podstatě vzájemná difúze během tvorby trysky vyloučena, což plyne z poznatku $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$. Pokud jsou polymery rozpuštěny v rozdílných rozpouštědlech, musí být tato volena tak, aby se zamezilo vzájemnému srážení na rozhraní dvou polymerních roztoků. Používání nemísitelných rozpouštědel vede k vnitřní geometrické stabilitě trysky. Hlavní fyzikální vlastnosti roztoků, které určují stabilitu koaxiální trysky, nejsou zatím zcela dobře vysvětleny (Andrady, 2008). Případná nestabilita trysky může vést k tomu, že jádro je ve vláknu umístěno asymetricky (Jiang, 2005).

Koaxiální elektrostatické zvlákňování má v moderní době poměrně krátkou historii, která se datuje od roku 2003 (Song, 2006). Z tohoto důvodu jsou výzkumy v této oblasti a popisy dějů probíhajících během koaxiálního zvlákňování popsány pouze sporadicky. Na druhou stranu má tento proces překvapivě hluboké historické kořeny. Už v roce 1899 předložil J. F. Cooley vizionářský patent, který se svou konstrukční podstatou dnešnímu zařízení používanému pro koaxiální zvlákňování velmi podobal (Cooley, 1902).

Použití koaxiálního elektrostatického zvlákňování je vhodné pro materiály, které je složité nebo nemožné zvláknit běžným způsobem (Rutledge, 2005). Li a Xia (2004) ve své práci ukázali, že z jinak elektrostaticky nezvláknitelné kapaliny je možné vyrobit jemné vlákno v případě, že jako obal bude použit dobře elektrostaticky zvláknitelný polymerní roztok. Této techniky lze také využít k vynášení různých nanočástic do nanovláken nebo k zapouzdřování bakterií, DNA, léčiv a enzymů (Reznik, 2006). Další možností využití, v dnešní době nejvíce se rozvíjející, je příprava biodegradabilních koaxiálních nanovláken za účelem řízeného uvolňování bioaktivních činitelů (Jiang, 2005; Lu, 2009; Liao, 2009; Tiwari, 2010). Nová myšlenka ve vývoji elektrostaticky připravených scaffoldů pro tkáňové inženýrství je použití nanovláken se strukturou jádro – plášť, složených ze dvou různých polymerů, které budou degradovat různě rychle (Gupta, 2007). Koaxiální elektrostatické zvlákňování může být rovněž použito na výrobu dutých vláken. K odstranění jádra a následnému získání dutých vláken z vláken s původní strukturou jádro - plášť se využívá tepelného rozkladu nebo vhodného rozpouštědla. Na materiál tvořící obal je požadována tepelná stabilita nebo odolnost proti použitému rozpouštědлу.

Experimentálně není jednoduché prokázat, že technologie opravdu poskytuje vlákna se strukturou jádro - plášť. Za účelem prokázání této struktury uskutečnil Sun (2003) dva experimenty. V prvním experimentu byl použit polyethylenoxid (PEO) v jádru i obalu, kde do jádra byl přidán bromofenol za účelem získání optického kontrastu. Struktura jádro - plášť byla zřetelně viditelná pod transmisním elektronovým mikroskopem (TEM). V druhém experimentu byly použity dvě kombinace dvou různých polymerů a to PEO a polysulfon (PSU), druhá kombinace byla tvořena PEO a polydodecylthiofenem (PDT). V obou případech byla pod TEM rozeznatelná požadovaná struktura jádro - plášť.

3. Použité metody

Pro morfologickou analýzu vyrobených nanovlákných vrstev byly použity celkem čtyři typy skenovacích elektronových mikroskopů (SEM) za účelem získání zvětšeného obrazu pozorovaného objektu. Elektronový mikroskop VEGA TS 5130, elektronový mikroskop Jeol JSM 7401F, elektronový mikroskop Jeol JSM 7600F a elektronový mikroskop Gemini od firmy Carl Zeiss. Skenovací elektronové mikroskopy se lišily v parametrech a režimu, v jakém jsou schopny pracovat. Jako lépe vyhovující se pro detekci struktury jádro – plášť jevíly mikroskopy pracující v režimu zpětně odražených elektronů, kterými jsou elektronový mikroskop Jeol JSM 7600F a elektronový mikroskop Gemini od firmy Carl Zeiss.

Z důvodu získání nejen povrchové informace o zkoumaném objektu byl použit transmisní elektronový mikroskop CM 100 od firmy Siemens. Transmisní elektronový mikroskop je schopný zobrazit vnitřní strukturu materiálu o tloušťce až 100 nm. Dále byl použit světelný konfokální mikroskop Zeiss LSM 5 Duo, který umožňuje studie fluorescenčně značených liposomů a fluorescenčně značených polymerních roztoků. Za účelem určení kvalitativního složení vzorku a s využitím standardů i semikvantitativního složení vzorku byla použita metoda EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Pro vytvoření řezů nanovláknou vrstvou pomocí iontového paprsku bylo použito zařízení Auriga od firmy Carl Zeiss a řezačka Jeol SM 09010 Cross section polisher. Snaha byla také o vytvoření lomu nanovlákné vrstvy za pomoci kryogenního mletí na kryomlýnu Freezer/Mill 6 750.

4. Přehled dosažených výsledků

Teoretická část disertační práce byla zaměřena na odvození disperzních zákonů pro hladinové elektrostatické zvlákňování a zvlákňování z trysky, kde byla snaha o modifikaci těchto zákonů pro případ koaxiálního elektrostatického zvlákňování. Nejpodstatnějším a doposud nikde nepublikovaným výsledkem z teoretické části bylo odvození kritické hodnoty intenzity vnějšího elektrostatického pole (2) a elektrospinningového čísla (3) v případě disperzního zákonu pro sférickou kapku. Experimentální část disertace byla zaměřena na návržení, konstrukci a především testování zařízení pro koaxiální elektrostatické zvlákňování z trysky a z volné hladiny. V rámci experimentální části byla nalezena vhodná metoda morfologické analýzy, která prokázala strukturu jádro - plášť u vyrobených nanovláken.

4.1. Disperzní zákon pro sférickou kapku

Důvodem studia disperzních zákonů na sféře je ten fakt, že kapka polymerního roztoku na vrcholu zvlákňovací trysky připomíná poloviční sféru, jak je ukázáno na Obr. 1(a). První zmínku o destabilizaci povrchu kapky je možné nalézt v pracích, které provedl Rayleigh již v roce 1882. Rayleigh (1882) ukázal, že při určité kritické hodnotě elektrického pole dochází k destabilizaci povrchu kapky zvládním a to i navzdory působícímu povrchovému napětí (Miloh, 2009).

Nejprve byl určen systém elektro - hydrodynamických rovnic popisujících daný problém a jejich okrajových podmínek. Pro rychlostní potenciál ϕ byla řešena rovnice $\Delta\phi = 0$ ve sférických souřadnicích. Okrajová geometrická podmínka, která platí pro povrch kapky je $r(\theta, \varphi, t) = R + \zeta(\theta, \varphi, t)$, kde ζ je porucha (drobná vlna) na povrchu kapky. Další podmínkou je podmínka konstantnosti elektrického potenciálu na povrchu porušené kapky

$\varphi = konst.$ Podmínka tlakové rovnáhy na povrchu zvlněné kapky se získá derivováním Eulerovy rovnice podle času.

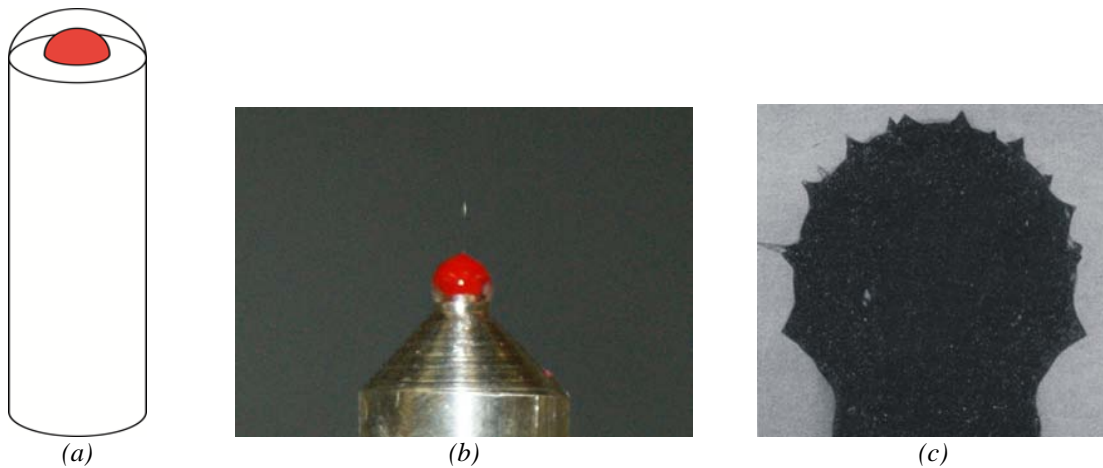
Po výpočtech a zjednodušení byl obdržen pro sférickou kapku disperzní zákon (Rayleigh, 1882)

$$\omega^2 = \frac{1}{\rho} \frac{l(l-1)}{R_0^2} \left[\frac{\gamma(l+2)}{R_0} - \varepsilon_0 E_0^2 \right], \quad (1)$$

kde γ je povrchového napětí destilované vody, ρ je hustota, R_0 je poloměr sférické kapky, ε je permitivita prostředí a l je mód kmitu sférické kapky.

V případě kapky složené ze dvou sfér z různých kapalin o povrchových napětích γ_1, γ_2 připomínajících situaci na hrotu trysek při koaxiálním elektrostatickém zvlákňování by došlo k úpravě povrchového napětí ve vztahu (1) a platilo by, že $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$.

Pro dosažení kvalitního koaxiálního elektrostatického zvlákňování z tryskových koaxiálních elektrospererů je nutné udržovat vhodně nastavenou intenzitou elektrostatického pole mód kmitu kapky l na nejnižší možné hodnotě. K tvorbě jednoho Taylorova kuželu na vrcholu koaxiální kapky dojde v případě, že mód kmitu kapky $l = 2$. Tento případ je uveden na Obr. 1(b). V případě vyšších módů kmitu kapky dochází k tvorbě většího počtu Taylorových kuželů na vrcholu koaxiální kapky, jak je ukázáno na Obr. 1(c). Problematikou vícečetných kuželů na povrchu kapky vložené do elektrostatického pole se ve své práci zabýval Miloh (2009). K tvorbě nanovláken se strukturou jádro - plášť je zapotřebí vytvoření jednoho Taylorova kuželu v místě, kde jsou přítomny obě zvlákňovací složky. Vznik většího počtu Taylorových kuželů na povrchu koaxiální kapky je v případě koaxiálního elektrostatického zvlákňování nežádoucí efekt.



Obr. 1: (a) Koaxiální kapka vytvořená z polymerních roztoků na vrcholu koaxiální zvlákňovací trysky připomínající poloviční sféru, (b) tvorba jednoho Taylorova kuželu v případě, kdy $l = 2$, (c) tvorba většího počtu Taylorových kuželů v případě vyšších hodnot l (Miloh, 2009).

Díky znalosti disperzního zákona (1) bylo možné určit hodnotu kritického napětí E_c za podmínky $\omega^2 = 0$ a $d\omega^2 / dl = 0$. Pro kritickou hodnotu napětí byl získán vztah

$$E_c = \sqrt{\frac{4\gamma}{\varepsilon_0 R_0}}. \quad (2)$$

Pod touto hodnotou jsou vlny na povrchu sférické kapky stabilní a nad touto hodnotou nestabilní.

Na základě znalosti kritické hodnoty napětí E_c bylo odvozeno elektrospinningové číslo, které nám říká, zda bude či nebude docházet k elektrostatickému zvlákňování. Elektrospinningové číslo má v případě sférické kapky následující podobu

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\varepsilon_0 R_0 E_c}}{2\gamma}. \quad (3)$$

V případě, že je $\Gamma > 1$ elektrostatické zvlákňování probíhat bude v opačném případě nikoliv.

4.2 Konstrukce koaxiálních elektrospinerů

Celkem byly navrženy a vyrobeny čtyři různé typy tryskových koaxiálních elektrospinerů, u kterých postupně došlo ke změně konstrukce a s tím spojené optimalizaci jejich funkčnosti. Byl také navržen a vyroben jeden hladinový koaxiální elektrospiner. Tyto elektrospiny byly navrženy na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci a vyvinuty v její spolupráci s firmou Vaníček, Smržovka.

Procesní parametry pro optimální funkčnost a výkon zařízení na výrobu vláken s požadovanou strukturou byly získány z laboratorních pokusů při různém nastavení dávkovací rychlosti, napětí a vzdálenosti koaxiální trysky od kolektoru. Během experimentů se vyskytlo velké množství problémů a to nejen těch, které byly způsobeny konstrukcí elektrospineru. Důležitou roli hrála volba komponent určených pro zvlákňování. Kontakt mezi nevhodně zvolenými komponentami způsoboval srážení na rozhraní komponent a následně docházelo k ucpávání zařízení.

Koaxiální elektrospiner č. 1

Na Obr. 2(a) je znázorněn laboratorní prototyp zařízení, které bylo zkonstruováno za účelem výroby bikomponentních nanovláken se strukturou jádro - plášť, případně dutých nanovláken. Na zobrazeném koaxiálním elektrospineru č. 1 byly provedeny první laboratorní pokusy, při kterých byly zjištěny značné problémy s jeho konstrukčním provedením a z toho vyplývající nedostatečné funkčnosti. Bylo zjištěno, že polymer zatékal do nevhodných míst konstrukce elektrospineru, kde docházelo k jeho zasychání a následnému ucpávání kapilár. Elektrospiner byl příliš komplikovaný a složen z mnoha částí, což značně znesnadňovalo jeho čištění. Prostory, do kterých byly dávkovány polymerní roztoky, byly nevhodných rozměrů a to zapříčinilo, že dávkování prováděné lineárními pumpami bylo obtížné a nepřesné (Vodseďálková, 2009).



Obr. 2: (a) Koaxiální elektrospiner č. 1, (b) koaxiální elektrospiner č. 2.

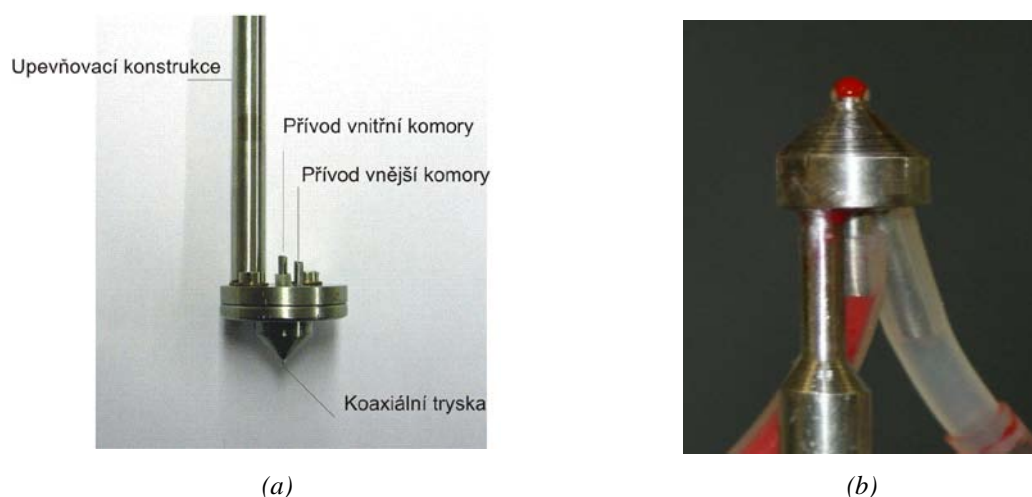
Koaxiální elektrosponer č. 2

Na základě zkušeností s koaxiálním elektrosponerem č. 1 byla navržena konstrukce koaxiálního elektrosponeru č. 2, za účelem eliminace zjištěných problémů. Nově navržený koaxiální elektrosponer č. 2 je uveden na Obr. 2(b). Tento a také následně navržené koaxiální elektrosponery byly vyrobeny firmou Vaníček, Smržovka.

Tento koaxiální elektrosponer měl konstrukčně jednodušší řešení, byly zkráceny dráhy pro dávkování polymerních roztoků a tím došlo ke snížení kapilárních tlaků. Koaxiální elektrosponer č. 2 byl též opatřen dokonalejším těsněním vnitřních komor, aby nedocházelo k podtékání dávkovaného polymeru. Zjednodušena byla také regulace nastavení předsazení vnitřní kapiláry (Vodseďálková, 2009).

Koaxiální elektrosponer č. 3

Jelikož ani koaxiální elektrosponer č. 2 zcela nesplňoval požadavky, byl navržen koaxiální elektrosponer č. 3. Tento elektrosponer se liší už v samotném uspořádání koaxiální trysky. Další rozdíl spočívá ve zvětšení prostoru v komorách elektrosponeru a to z důvodu jednoduššího čištění a lepší průchodnosti viskózního polymerního roztoku (Vodseďálková, 2009). Také u tohoto elektrosponeru byla možná regulace předsazení vnitřní kapiláry. Koaxiální elektrosponer č. 3 je zobrazen na Obr. 3(a).



Obr. 3: (a) Koaxiální elektrosponer č. 3, (b) tvorba koaxiální kapky na koaxiálním elektrosponeru č. 4, bezbarvý 12 hm.% PVA tvoří plášť, červeně obarvený 10 hm.% PVA tvoří jádro.

Koaxiální elektrosponer č. 4

Na základě zkušeností s koaxiálním elektrosponerem č. 3 byl navržen a zkonstruován koaxiální elektrosponer č. 4. U tohoto elektrosponeru došlo k podstatnému zjednodušení konstrukce a byly zmenšeny jeho rozměry. Vnitřní kapilára je pevně předsazena o 0,6 mm, což je zhruba o třetinu průměru vnější kapiláry (Vodseďálková, 2009). Koaxiální elektrosponer č. 4 je zobrazen na Obr. 3(b).

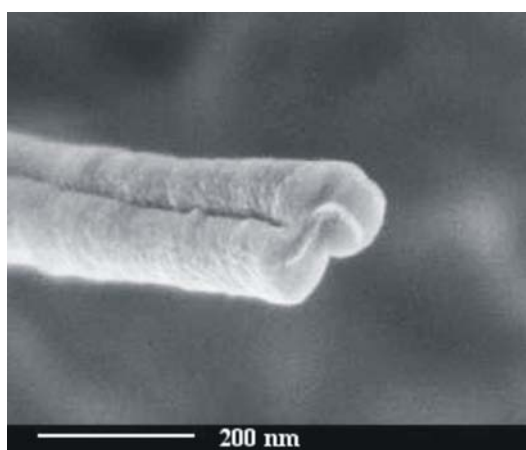
Přepřelavovací hladinový koaxiální elektrosponer

Jelikož byly výsledky s tryskovými koaxiálními elektrosponery a to hlavně s koaxiálním elektrosponerem č. 4 velice uspokojivé, byla zde snaha o zkonstruování zařízení pro hladinové koaxiální zvlákňování. Hladinové koaxiální elektrostatičké zvlákňování není doposud popsáno v literatuře. Navržené zařízení, které bylo zkonstruováno panem Pavlem Pokorným, je uvedeno na Obr. 4. Na toto zařízení byla podána patentová přihláška PV 2009-425.

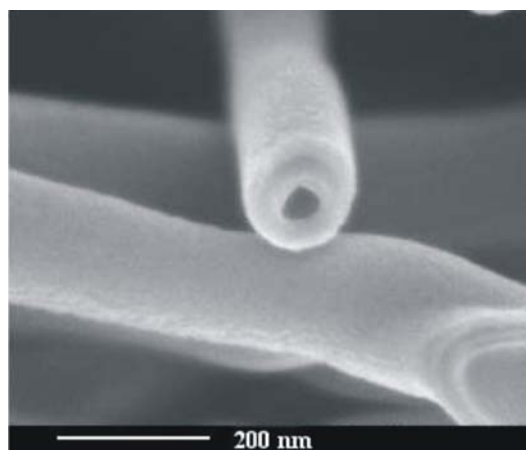


Obr. 4: Přepřelavovací hladinový koaxiální elektrosponer, (1) přívod vnitřní komory, (2) přívod vnější komory.

V experimentální části disertace byla nalezena vhodná metoda morfologické analýzy, která prokázala strukturu jádro - plášť a dutou strukturu u vyrobených nanovláken. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v případě, kdy byly řezy nanovláčennou vrstvou prováděny pomocí iontového paprsku. Struktura jádro - plášť je uvedena na Obr. 5(a), dutá struktura na Obr. 5(b).



(a)



(b)

Obr. 5: (a) Příčný řez nanovláčennou vrstvou vyrobenou na koaxiálním elektrosponeru č. 3, plášť 12 hm.% PVA, jádro 5 hm.% PEO, obraz řezu zvětšený 170 000krát, (b) příčný řez nanovláčennou vrstvou vyrobenou na koaxiálním elektrosponeru č. 3, plášť 10 hm.% PCL (chloroform/DMF v poměru 8:2), jádro 9 hm.% PVA (ethanol/voda v poměru 5:5), obraz řezu zvětšený 150 000krát.

5. Zhodnocení výsledků a nových poznatků

V rámci disertační práce byly postupně navrženy a zkonstruovány čtyři tryskové koaxiální elektrospinnery. Byla ověřována a pomocí konstrukčních úprav optimalizována jejich funkčnost a byly nastavovány vhodné parametry pro zvlákňování. Jedním z důležitých parametrů je vhodné nastavení předsazení vnitřní kapiláry oproti vnější. Na základě experimentů bylo zjištěno, že nejvhodnější předsazení vnitřní kapiláry je zhruba o třetinu průměru vnější kapiláry.

U tryskových koaxiálních elektrospinnerů byly uplatňovány znalosti získané z teoretické části, kde byl odvozován disperzní zákon pro sférickou kapku. Bylo zjištěno, že důležitou roli v případě koaxiálního elektrostatického zvlákňování hraje mód kmitu kapky, který určuje počet Taylorových kónusů, z kterých dochází ke zvlákňování. Pro dosažení kvalitního koaxiálního elektrostatického zvlákňování je nutné udržovat vhodně nastavenou intenzitou elektrostatického pole mód kmitu kapky na nejnižší možné hodnotě. K tvorbě nanovláken se strukturou jádro - plášť je zapotřebí vytvoření jednoho Taylorova kuželu v místě, kde jsou přítomny obě zvlákňovací složky. K vzniku jednoho Taylorova kuželu na vrcholu koaxiální kapky dojde v případě, že mód kmitu kapky $l = 2$. Vyšší módy kmitu kapky předurčují tvorbu většího počtu Taylorových kuželů na vrcholu koaxiální kapky, což je v případě koaxiálního elektrostatického zvlákňování nežádoucí efekt.

V experimentální části disertace byla nalezena vhodná metoda morfologické analýzy, která prokázala strukturu jádro - plášť u vyrobených nanovláken. Nejprve byly prováděny řezy vyrobenou nanovláčennou vrstvou za pomoci žiletky, které byly shledány jako zcela nevyhovující. Docházelo k rozdrčení nanovláken v řezné rovině a strukturu jádro - plášť nebylo možné rozpoznat. Dále byla snaha o provedení lomu nanovláčka za použití kryogenního mletí. V tomto případě bylo předpokládáno, že by mohlo dojít k vytvoření krátkých úseků vláken, při zachování jejich vnitřní struktury. Po přístupu vzdušné vlhkosti do namleté nanovláčenné vrstvy však došlo k vytvoření shluků a následně nebylo možné vnitřní strukturu rozpoznat.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo v případě, kdy byly řezy nanovláčennou vrstvou prováděny pomocí iontového paprsku. Řezy byly poté snímány elektronovým mikroskopem, který pracuje na principu zpětně odražených elektronů, a tudíž poskytuje informace o materiálovém kontrastu. Z těchto řezů je požadovaná struktura jádro - plášť jasně patrná. Pomocí iontových řezů se podařilo také prokázat dutou strukturu u vyrobených nanovláken. Strukturu jádro - plášť se podařilo také prokázat za pomoci transmisní elektronové mikroskopie. Tato metoda však nebyla shledána za zcela vyhovující. Důkaz existence struktury jádro - plášť u vyrobených nanovláken poskytla také fluorescenční konfokální mikroskopie. Pomocí EDS analýzy bylo prokázáno, že koaxiální elektrostatické zvlákňování umožňuje zapouzdření většího množství nanočástic než při použití klasického elektrostatického zvlákňování a je možné zvlákňovat i jinak těžko elektrostaticky zvlákňitelné polymerní roztoky.

Další část disertační práce se zabývala testováním laboratorního zařízení pro koaxiální elektrostatické zvlákňování z volné hladiny. První experimenty s takzvaným přeplavovacím koaxiálním elektrospinnerem naznačily, že bude možné vyrábět nanovláčka se strukturou jádro - plášť i z volné hladiny. Optimalizace funkčnosti tohoto elektrospinneru a hledání vhodných podmínek zvlákňování bude jistě tématem dalších disertačních prací.

6. Práce autora se vztahem ke studované problematice

- Vodsed'áková K** (2008), Effect of salt on electrospinning, *8th Autex Conference*, Biella, Italy.
- Vodsed'áková K** (2008), Effect of NaCl on electrospinning, *Advanced Materials and Technologies*, Palanga, Lithuania.
- Lukáš D, **Vodsed'áková K**, Chaloupek J, Mikeš P, Komárek M, Košťáková E, Raab M a Sarkar A (2008), *Fyzika polymerů*, Liberec, Nakladatelství Technická univerzita v Liberci.
- Bhutani N, Ahlawat M, Sarkar A, Mikeš P, **Vodsed'áková K**, Chvojka J and Lukáš D (2008), Electrohydrodynamics of free liquid surface in a circular cleft - An application to electrospinning, *The Fiber Society 2008 Fall Annual Technical Conference*, Quebec, Canada.
- Bhutani N, Ahlawat M, Sarkar A, Mikeš P, **Vodsed'áková K**, Chvojka J and Lukáš D (2008), Electrohydrodynamics of free liquid surface in a circular cleft - An application to electrospinning and electrospraying, *International Conference on Technical Textiles and Nonwovens*, Delhi, India.
- Lukáš D, Sarkar A, Martinová L, **Vodsed'áková K**, Lubasová D, Chaloupek J, Pokorný P, Mikeš P, Chvojka J and Komárek M (2009), Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-one century), *Textile Progress*, **41**, 59-140.
- Bhutani N, Ahlawat M, Sarkar A, Mikeš P, **Vodsed'áková K**, Chvojka J and Lukáš D (2009), Electrohydrodynamics of free liquid surface in a circular cleft - An application to electrospinning and electrospraying, *Aplikace fyzikálních polí*, Liberec.
- Lukáš D, Mikeš P, **Vodsed'áková K**, Pokorný P a Chvojka J (2009), Needleless electrospinning from tiny liquid layers, NanospiderTM method, *Nanofibers for the 3RD millenium-nano for lifeTM*, Prague, Czech Republic.
- Vodsed'áková K** and Lukáš D (2009), Different design concepts of coaxial spinnerets, *9th Autex Conference*, Izmir, Turkey.
- Lukáš D, Garg A, Sachar K, Mikeš P, **Vodsed'áková K** and Chvojka J (2009), Needleless electrospinning using linear and circular clefts, *Euro Nano Forum 2009*, Prague, Czech Republic.
- Vodsed'áková K** (2010), Encapsulation of nanoparticles by coaxial electrospinning, *7th International Conference on Nanoscience and Nanotechnologies – NN 10*, Ouranoupolis, Greece.

7. Literatura

- Andrady A L (2008), *Science and technology of polymer nanofibres*, New Jersey, Wiley.
- Bazilevsky A, Yarin A L and Megaridis C M (2007), Co-electrospinning of core-shell fibres using a single-nozzle technique, *Langmuir*, **23**, 23114-2314.
- Cooley J F (1902), Apparatus for electrically dispersing fluids, *U.S. Patent No.* 692 631.
- Dror Y, Salalha W, Avrahami R, Zussmann E, Yarin A L, Dersch R, Greiner A and Wendorf J H (2007), One-step production of polymeric microtubes by co-electrospinning, *Small*, **6**, 1064-1073.
- Gupta S, King M W, Hudson S, Lobo E G, Hufenus R, Gluck J and Mooghe J (2005), Electrospun core-sheath fibers for soft tissue engineering, *NTC Project F05-NS04*.
- Hiemenz P C and Lodge T P (2007), *Polymer Chemistry*, Boca Raton, Taylor & Francis Group.
- Jiang H, Hu Y, Li Y, Zhao P, Zhu K and Chen W (2005), A facile technique to prepare biodegradable coaxial electrospun nanofibres for controlled release of bioactive agents, *Journal of Controlled Release*, **108**, 237-243.
- Landau L D and Lifshitz E M (1984), *Fluid mechanics*, Oxford, Butterworth-Heinemann.
- Liao I Ch, Chen S, Liu J B and Leong K W (2009), Sustained viral gene delivery through core-shell fibers, *Journal of Controlled Release*, **139**, 48-55.
- Lu Y, Jiang H, Tu K and Wang L (2009), Mild immobilization of diverse macromolecular bioactive agents onto multifunctional fibrous membranes prepared by coaxial electrospinning, *Acta Biomaterialia*, **5**, 1562-1574.
- Miloh T, Spivak B and Yarin A L (2009), Needleless electrospinning: Electrically driven instability and multiple jetting from the free surface of a spherical liquid layer, *Journal of Applied Physics*, **106**, 114910.
- Rayleigh R (1882), *Philosophical Magazine*, **14**, 184.
- Reznik S, Yarin A L, Zussman E and Berkovici L (2006), Evolution of a compound droplet attached to a core-shell nozzle under the action of a strong electric field, *Physics of Fluids*, **18**, 062101-062114.
- Rutledge G, Yu J H and Fridrikh S V (2005), Production of submicron diameter fibres by two-fluid electrospinning process, World Intellectual Property Organization, *Patent no.* WO09568.

- Sahoo S, Ang L T, Goh J and Toh S L (2009), Growth factor delivery through electrospun nanofibers in scaffolds for tissue engineering applications, *Journal of Biomedical Materials Research*, **93**, 1539-50.
- Song T, Zhang Y, Zhou T, Lim Ch, Ramakrishna S, and Liu B (2005), Encapsulation of self-assembled FePt magnetic nanoparticles in PCL nanofibres by coaxial electrospinning, *Chemical Physical Letters*, **415**, 317-322.
- Song T, Zhang Y Z and Zhou T J (2006), Fabrication of magnetic composite nanofibres of poly (ϵ -caprolactone) with FePt nanoparticles by coaxial electrospinning, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **303**, 286-289.
- Sun Z, Zussman E, Yarin A L, Wendorf J H and Greiner A (2003), Compound core-shell polymer nanofibres by co-electrospinning, *Advanced Materials*, **15**, 1921-1932.
- Tiwari S K, Tzezana R, Zussman E and Venkatraman S S (2010), Optimizing partition-controlled drug release from electrospun core-shell fibers, *International Journal of Pharmaceutics*, **392**, 209-217.
- Vodseďáľková K and Lukáš D (2009), Different design concepts of coaxial spinnerets, *9th Autex Conference*, Izmir, Turkey.

8. Summary

In general, electrospinning may be thought to be a member of larger group of physical phenomena, classified as electrohydrodynamics. Physically, the phenomenon of electrospinning is a consequence of a tug of war between electrostatic and capillary forces. This work deals with an important area of electrospinning, so called coaxial or core-shell electrospinning. Coaxial electrospinning is a unique method and alternative route to produce composite nanofibers with core - shell structure or hollow interiors nanofibers. From the technological point of view, the fibre shell has to originate from electrospun-able fluid while the core fluid may or may not be electrospun-able, since the physics of electrospinning-ability is mostly governed by jet surface. Four different types of coaxial spinnerets for coaxial electrospinning from capillary system were developed. In the framework of dissertation thesis was also tested the laboratory device for coaxial electrospinning from the free surface. Very important task was finding an appropriate method for morphological analysis, which would prove the core - shell structure of produced nanofibres.

Vydala Textilní fakulta, Technické univerzity v Liberci
jako interní publikaci pod pořadovým číslem
DFT/8/2010 v počtu 20 výtisků.