

Studentská vědecká a odborná činnost 2015

Textil

3. červen 2015

**Technická univerzita v Liberci
Univerzitní náměstí 1410/1
budova G,
461 17 Liberec**



Recenzent: Maroš Tunák

Editor: Veronika Šafářová

© Technická univerzita v Liberci – 2015

ISBN 978-80-7494-210-5

Obsah

TEXTIL – bakalářský studijní program

Karel HAVLÍČEK		
	Nanovlákná s magnetickými vlastnostmi	6
Kristýna HAVLÍČKOVÁ		
	Využití kopolymeru poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) pro funkcionalizaci nanovláknenných nosičů	16
Alice KRUMOVÁ		
	Pojivové systémy na knihařských plátnech	27
Roman KUŽEL		
	Návrh konstrukce zařízení pro odstředivé zvláknování	35
Lucie MOHELSKÁ		
	Skrytá reklama u oděvů a textilních doplňků	45
Ivan ULMAN		
	Vývoj nanovláknenných kompozitních materiálů s inkorporovaným aktivním uhlím pro filtrační účely	55

TEXTIL – navazující a doktorský studijní program

Martin DOUŠA		
	Stanovení vlastností textilie pomocí víceosé napjatosti	66
Jan HORNYCH		
	Hodnocení drsnosti povrchů textilií s využitím gradientních polí	76
Jan JELÍNEK		
	Odhad průměru vláken ve vláknenných systémech s využitím nástrojů obrazové analýzy	86
Natalia KOVALOVA		
	Statická a dynamická pevnost švů pro speciální aplikace	96
Milena MARYŠKOVÁ		
	Enzyme immobilization on microfibrous and nanofibrous materials and their applications in biotechnology	103
Gabriela MAŠKOVÁ		
	Studium vybraných charakteristik elektrostaticky zvlákněných vláken s ohledem na materiálové složení zvláknovacích roztoků	113
Tereza PAVLÍKOVÁ		
	In vitro testování biodegradabilních cévních náhrad s malým průměrem	123
Monika ŘEBÍČKOVÁ		
	Optimalizace rozpouštědla pro polyvinylidenfluorid (PVDF) na základě Hansenových parametrů	133

TEXTIL

bakalářský studijní program

NANOVLÁKNA S MAGNETICKÝMI VLASTNOSTMI

Havlíček Karel

Sekce - Textil,
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 3. ročník
Bakalářský studijní program – NANOTECHNOLOGIE

Abstrakt: Tato práce si klade za cíl vysvětlit a dokázat možnost přípravy nanovláken se specifickými magnetickými vlastnostmi. Popsána je příprava feritových nanočástic a magnetických nanovláken za použití vhodných metod. Důraz je kladen na přípravu vhodných zvláknovacích roztoků, na výběr efektivních zvláknovacích metod a na důkladnou charakterizaci získaných produktů. Dosažené výsledky ukazují na zajímavé nanomateriály s magnetickými vlastnostmi, které jsou aplikovatelné v různých oborech včetně medicíny.

Klíčová slova: magnetické nanočástice, magnetická nanovláknina, elektrostatické zvláknování.

1 Úvod

Magnetické nanočástice resp. nanovláknina nachází uplatnění nejen v průmyslu, ale i v podstatně jemnějším odvětví – biomedicíně. Právě zde je důležité připravit takové látky, jejichž toxicita nebude ohrožovat lidské zdraví a životní prostředí, avšak zároveň musí efektivně a cíleně působit na biologické části organismu, kde mají být využity.

Pro správnou funkci těchto nanolátek je potřeba při jejich přípravě zajistit řadu důležitých aspektů tj. stabilizace, správná velikost a tvar, magnetické vlastnosti a bezpečnost při přípravě samotné. Důležitá je následná analýza, které je nutno podrobit připravené produkty, aby bylo možné odhalit případné odchylky od výše uvedených vlastností. Pro rozbor je využívána řada metod a přístrojů, které jsou schopny tyto vlastnosti změřit a vyhodnotit, což umožní další postup ve zdokonalování přípravy.

Cílem práce bylo připravit magnetická nanovláknina různými technologickými postupy a zároveň prozkoumat možné koncentrace MNP (magnetické nanočástice) v těchto vláknách. Prvků, z nichž lze magnetické nanočástice a tedy i magnetická nanovláknina připravit je celá řada, ale jen některé vyhovují. Z hlediska toxicity a následného zpracování připadají v úvahu pouze ty, které lze použít pro bezpečnou práci v laboratoři, a které se vyznačují vlastnostmi, jež vyhovují konečnému zpracování a použití.

Odborné články, jež se zaměřují na přípravu magnetických nanovláken, většinou připravují tyto nanovláknina pouze jedním způsobem (nejčastěji pomocí elektrostatického zvláknování z jehly) a s malou řadou koncentrací MNP (např. články [1], [2], [3], [4]).

2 Magnetické nanočástice

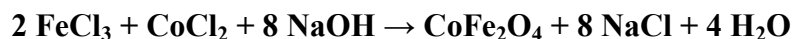
U těchto nanočástic platí, že pokud jejich průměr snížíme na určitou velikost, tak mohou vykazovat tzv. superparamagnetické vlastnosti, které jsou velmi zajímavé z hlediska vědeckého tak praktického využití. [5]

Magnetické vlastnosti feritů přímo souvisí s distribucí kationtů nad tetraedrální a oktaedrickou polohou v mřížce. Vzhledem k tomu, že magnetické momenty iontů jsou uspořádány paralelně v každé podmřížce a antiparalelně mezi dvěma podmřížkami, tak rozdíl magnetických momentů mezi oběma podmřížkami dává celkový magnetický moment na feritovém krystalu. [6]

2.1 Příprava nanočástic CoFe_2O_4

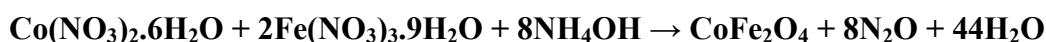
Příprava probíhala dvě postupy – koprecipitací a SOL-GEL metodou. Pro porovnání vlastností byl zakoupen oxid železito-železnatý Fe_3O_4 (velikost 50 nm) u firmy Sigma-Aldrich.

V prvním případě byl chlorid železitý hexahydrát $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuštěn v 25 ml vody a smíchán s 25 ml roztokem hexahydrátu chloridu kobaltnatého $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Do předem připraveného roztoku 500 ml NaOH o $\text{pH}=12$ byl po malých dávkách přidáván roztok chloridů.

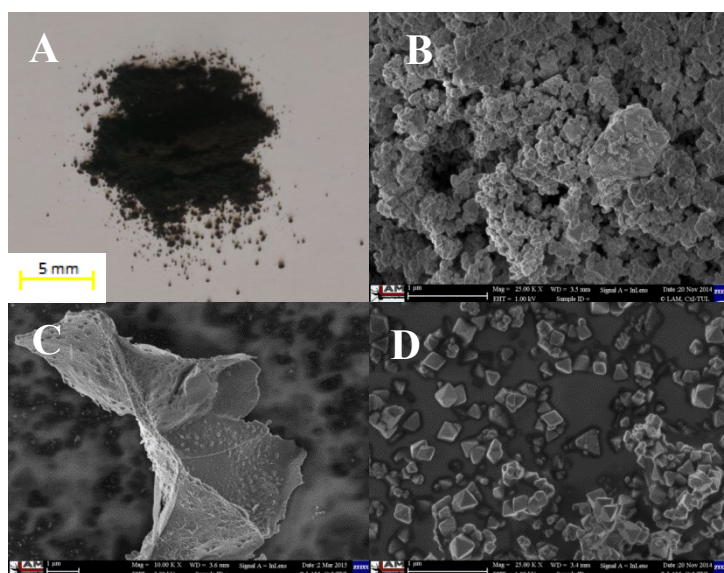


Pro funkcionalizaci bylo do směsi přidáno 20 ml izopropylalkoholu. Směs byla přivedena k reakční teplotě 80°C a hodinu míchána a zchlazena na laboratorní teplotu. Roztok s vyloučenými částicemi byl 5 krát dekantován (jednou s přidavkem ethanolu) a obsah kádinky zfiltrován. Sraženina byla sušena přes noc při 100°C a následně žhána při 600°C po dobu 10 hodin v elektrické peci. Vzniklý produkt (19,5 g) byl namletý na nanomlýnku a podroben analýze. Postup práce vychází z článku [7].

U SOL-GEL metody bylo postupováno následovně. Dusičnan kobaltnatý hexahydrát $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a dusičnan železitý nonahydrát $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ byly nejprve odděleně rozptýleny v deionizované vodě a další půl hodinu míchány. Do každé disperze bylo přidáno chelatační činidlo kyseliny citronové a směs se nechala reagovat za intenzivního míchání po dobu cca půl hodiny. Oba roztoky pak byly smíchány dohromady a míchány po dobu 15 hodin na magnetickém míchadle při 300 ot/min. pH se následně upravilo na hodnotu 8,5 přidáním zředěného hydroxidu amonného. Poté byla směs zahřívána v digestoři až na teplotu, kdy došlo k samovolnému nastartování reakce ve fázi GEL. Nejprve došlo k rychlému houštění GEL fáze, přičemž ze spodní části se nejprve pomalu a následně rychle začaly uvolňovat jemné částice magnetického prášku obalené kyselinou citronovou.



Konečné tepelné zpracování pro co nejmenší velikost částic bylo provedeno na základě TGA analýzy nežíhaného produktu (nanočástice obalené kyselinou citronovou a jejími sloučeninami) v peci při teplotě 250°C po dobu 10 hodin. Produkt (5 g), který byl podle snímků ze SEM ve formě „nanoplátků“, se nechal ultrazvukem v roztoku rozbít na jemnější částice. Pracovní postup vycházel z článku [8].



Obrázek 1: A) Fotografie nanoprášku Fe_3O_4 , B) SEM snímek nanoprášku CoFe_2O_4 z koprecipitace, C) SEM snímek nanoprášku CoFe_2O_4 ze SOL-GEL metody, D) SEM snímek nanoprášku Fe_3O_4 .

3 Magnetická nanovláknna

Jednorozměrné magnetické nanostruktury jako jsou nanotrubičky, nanodrátky a nanovláknna v poslední době přitahují velkou pozornost, protože vykazují některé charakteristické vlastnosti, které nejsou znatelné v částicové nebo hromadné formě.

Při přípravě takových nanostruktur je potřeba dosáhnout dostatečné disperze magnetických nanočástic a zvolit vhodný způsob zhotovení těchto nanovláken. Obecně platí, že rozložení NP v nanovláknnech je silně závislé na řadě faktorů (disperze částic v polymerním roztoku, použité napětí, okolní podmínky aj.) a na metodě použitého zvláknňování. Vzhledem k vysokému poměru povrch/objem mají magnetické NP tendenci se shlukovat (snižování vlastní energie). K překonání tohoto problému se používají stabilizátory. Mimo elektrostatické zvláknňování polymerního roztoku s rozptýlenými nanočásticemi lze magnetická kompozitní nanovláknna připravit i napraškováním NP na již připravená polymerní nanovláknna. [1], [2]

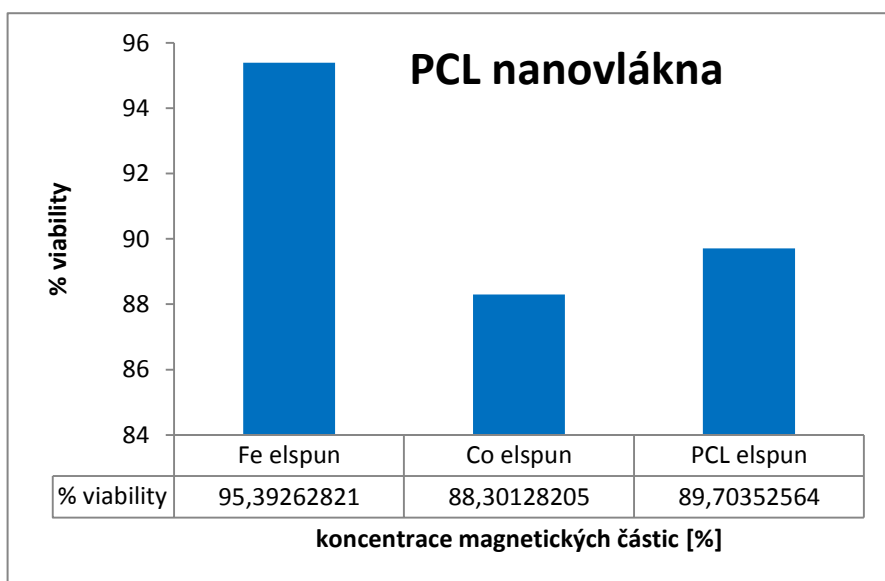
3.1 Příprava nanovláken „electrospinningem“ z trnu

Zařízení pro zvláknňování z trnu se skládá z kovové tyčky, na kterou je přivedeno elektrické napětí z kladného zdroje (v mém případě bylo voleno vždy napětí 24 kV) a z kolektoru, na kterém se zachytávají vznikající nanovláknna. Kapka polymerního roztoku je vkládána na horní část tyčky, kde po přivedení napětí začne docházet ke zvláknňovacímu procesu.

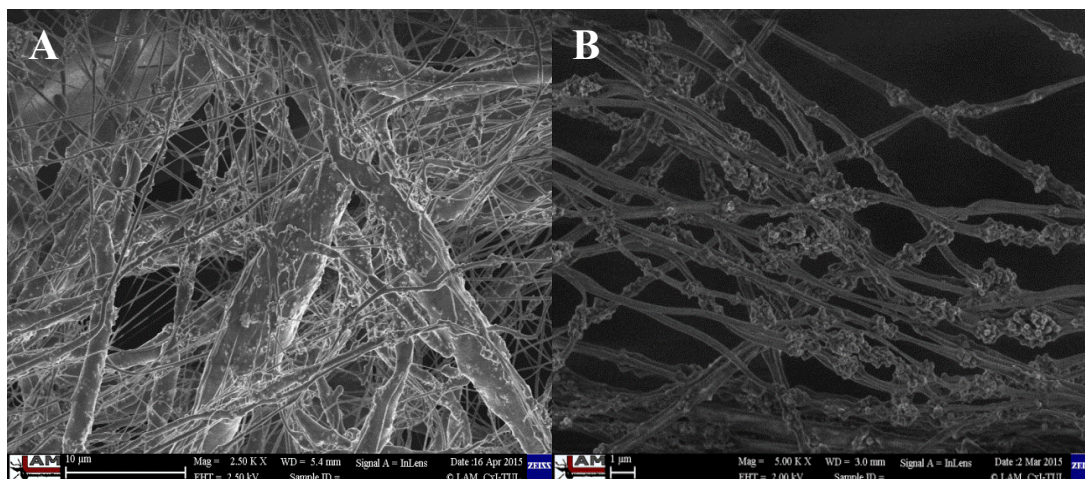
Pro tuto technologii bylo připraveno celkem devět magnetických roztoků o různých koncentracích za použití Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 .

Tato technologie byla především použita jako prvotní zkouška, zda jsou dané polymerní roztoky vhodné pro zvláknňování a pro stanovení nejvyšších možných koncentrací, které by se v nanovláknnech uchytily a byly zde stálé. Pro zjištění, zda jsou magnetická nanovláknna toxická pro organismy, byl použit jako polymer PCL, který samotný toxicitu nevykazuje – na těchto produktech byly provedeny testy cytotoxicity, stejně jako v případě nevázaných MNP.

Při přípravě roztoků (u všech metod zvláknňování) bylo postupováno tak, že nejprve bylo naváženo předem vypočítané množství ethanolu resp. chloroformu, do kterého byl přidán příslušný feritový prášek a v takto vzniklé směsi byl rozpuštěn polymer. Koncentrace PVB v ethanolu byla vždy 10%ní. Již rozpuštěný zvláknňovací roztok se pod ultrazvukem nechal po dobu 30 sekund dispergovat.



Graf 1: Závislost viabiliti (životnosti) buněk na druhu nanovláken. (od Ing. Horákové, KNT)



Obrázek 2: A) SEM snímek nanovláken 1:1 PCL(14%ní):Fe₃O₄, B) SEM nanovláken 1:2 PVB:Fe₃O₄.

Tabulka 1: Přehled výsledků TGA pro vyšší koncentrace feritů v nanovláčkách z tyčky.

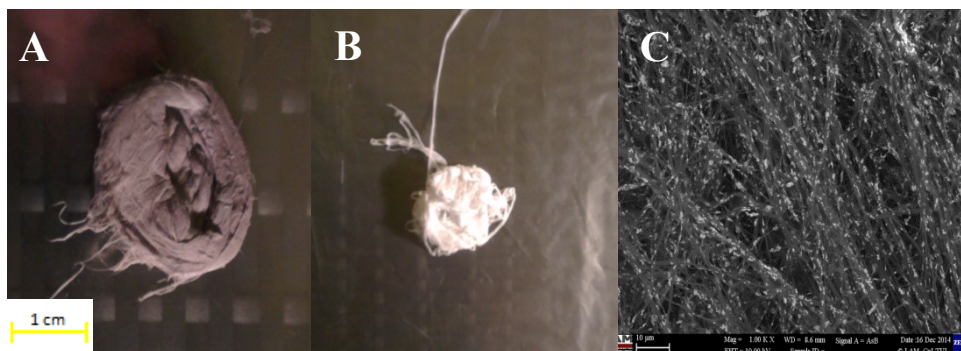
Vzorek nanovláken	Hmotnost residua/ hmotnost navážky m [mg]	Hmot. procenta w [%] Fe ₃ O ₄ ve vzorku
2:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	4,5570 / 6,7680	67,33
3:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	7,6720 / 10, 6510	72,03
9:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	6,2210 / 7,2760	85,50

3.2 Příprava nanovláken AC „electrospinningem“

Mezi základní součásti zařízení patří zdroj střídavého napětí, transformátor a zvláknovací elektroda. Jedná se „bez kolektorové“ zvláknovací zařízení, kdy vznikající vlákna jsou zachycována na rotující válec popř. namotáváním na delší nevodivou tyč. Při práci je nutné dodržovat vzdálenost od přístroje větší, než je vzdálenost přeskoková – může dojít k elektrickému výboji, který je v tomto případě pro člověka až smrtelný.

Proces zvláknování probíhal za běžných laboratorních podmínek a parametry byly nastaveny dle průběhu zvláknování, přičemž dávkování roztoku do elektrody se pohybovalo v rozmezí 15-20 μ l/s, napětí bylo nastaveno na 30 kV a frekvence 50 Hz.

Celkem bylo použito šest magnetických roztoků, přičemž PCL nešlo danou metodou zvláknit. Jako základní vzorek pro porovnání vlastností a vzhledu byl dále zvlákněn čistý PVB (10%) v ethanolu.



Obrázek 3: A) Fotografie nanovláken 1:1 CoFe₂O₄:PVB, B) čistý PVB, C) SEM nanovláken 1:2 Fe₃O₄:PVB.

Tabulka 2: Přehled výsledků TGA pro magnetická nanovlákná z AC „electrospinningu“.

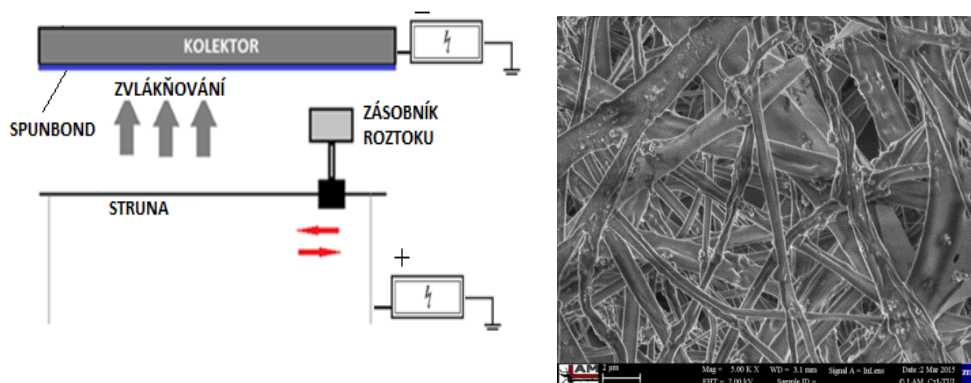
Vzorek nanovláken	Hmotnost residua/ hmotnost navážky m [mg]	Hmot. procenta w [%] feritů ve vzorku
1:2 Fe ₃ O ₄ :PVB	3,1880 / 9,3350	34,15
1:2 CoFe ₂ O ₄ :PVB	2,1750 / 9,0940	23,91
1:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	4,3700 / 8,3720	52,20
1:1 CoFe ₂ O ₄ :PVB	2,7430 / 7,4190	36,97

3.3 Příprava nanovláken na Nanospideru™

Nanospider je technologie, která využívá zvláknování z volné hladiny roztoku polymeru v silném elektrostatickém poli. Jedná se tedy o elektrostatickou metodu, kde lze využít různé typy zvláknovacích elektrod, na kterých dochází ke zvláknování z tenké vrstvy roztoku polymeru. Díky vysoké produktivitě se toto zařízení používá nejen pro výzkumné účely, ale i pro malovýrobu nanovláken bez použití zvláknovacích trysek.

Pro přípravu magnetických nanovláken na tomto zařízení byla použita stacionární strunná elektroda o průměru 0,5 mm napnutá mezi dvěma pevnými body. Princip celého procesu je obdobný jako u jiných elektrostatických metod s tím rozdílem, že je zde nabíjen i kolektor. Na strunu je přiváděno kladné napětí a na kolektor záporné napětí. Díky vysokému rozdílu potenciálů dochází k tvorbě nanovláken z polymerního roztoku. Tento roztok je aplikován pojízdným zásobníkem a vznikající vlákna jsou zachytávána na spunbond posouvající se po kolektoru. [9]

Vnitřní teplota t_{in} byla v průběhu procesu konstantních 24,5 °C a teplota okolí t_{out} se pohybovala okolo 25 °C. Vlhkost uvnitř přístroje nepřekročila hodnotu 18 % RH, při průtoku vzduchu 45,2 m³/hod. Vzdálenost kolektoru od strunné elektrody byla po celou dobu 176 mm, rychlost odtahování spunbondu s nanovláknem 27 mm/min se nastavila dle potřebné tloušťky vrstvy a dávkovač roztoku se pohyboval rychlostí 180 mm/sec. Hodnota kladného napětí přiváděného na strunu byla 60,3 kV při elektrickém proudu 0,025 mA a celkové elektrické napětí mezi elektrodami bylo přibližně 70 kV.



Obrázek 4: (Vlevo) Základní schéma zařízení Nanospideru™ se strunnou zvláknovací elektrodou. (Vpravo) SEM nanovláken 1:1 Fe₃O₄:PVB.

Tabulka 3: Přehled výsledků TGA pro magnetická nanovlákná z Nanospideru™.

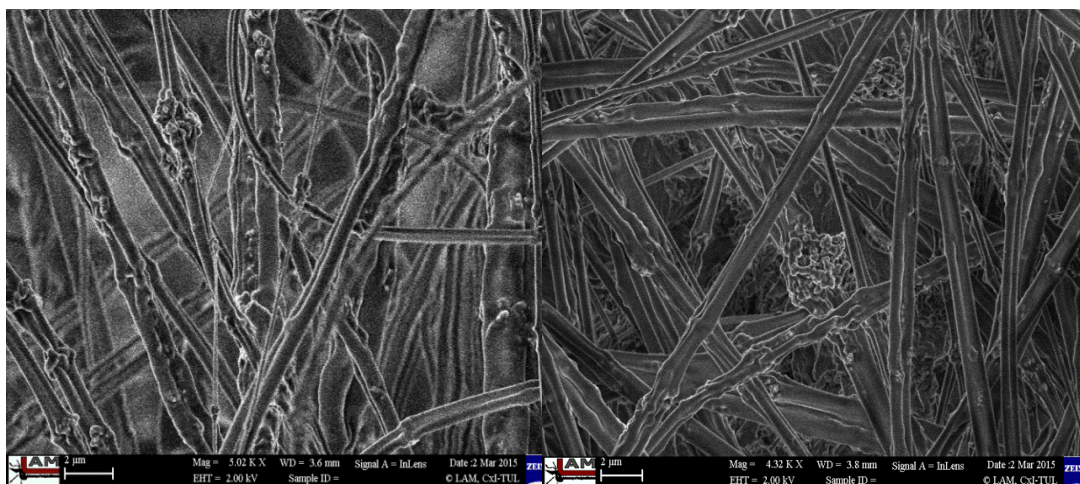
Vzorek nanovláken	Hmotnost residua/ hmotnost navážky m [mg]	Hmot. procenta w [%] feritů ve vzorku
1:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	1,8520 / 4,5210	40,96
1:1 CoFe ₂ O ₄ :PVB	0,6736 / 3,7150	18,13

3.4 Další metody zvlákňování

Další metody pro tvorbu magnetických nanovláken byly – „forcespinning“, jehla a „drawing“. Metoda „drawing“ tedy tažení vláken je pro tvorbu magnetických nanovláken nevhodná z důvodů nevytažení MNP do výsledných vláken, která jsou příliš silná.

„Forcespinning“ nebo-li odstředivé zvlákňování je metoda, která nevyužívá elektrostatických sil k vytváření vláken, ale využívá se zde pouze odstředivé síly. Polymerní roztok, který je přikapáván do malého rezervoáru uprostřed rotujícího disku, je zvlákňován odstředivými silami a vznikající vlákna se zachytávají na tyčkové kolektory umístěné po obvodu disku.

Zvlákňování z jehly je základní metoda elektrostatického zvlákňování, která využívá elektrické pole k vytvoření Taylorova kužele na konci kovové jehly, ze kterého probíhá tvorba nanovláken zachytávajících se na protilehlém kolektoru. Tato metoda je obecně velmi málo produktivní.



Obrázek 5: (Vlevo) Snímek SEM magnetických nanovláken 1:1 Fe_3O_4 :PVB z „forcespinningu“. (Vpravo) Snímek SEM magnetických nanovláken 1:1 Fe_3O_4 :PVB z jehly.

3.5 Průměry magnetických nanovláken

Tabulka 4: Přehled průměrů připravených magnetických nanovláken.

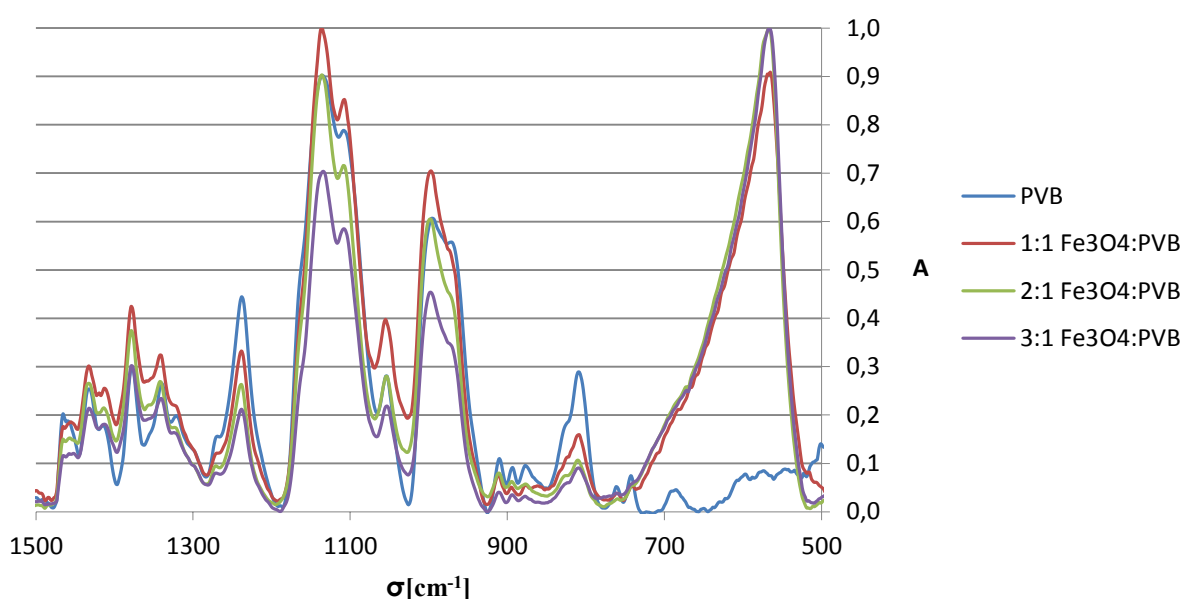
Měřená nanovláknina	Průměr nanovláken [nm]	SD [nm]
1. 1:2 Fe_3O_4 :PVB - tyčka	129,1	28,4
2. 1:2 CoFe_2O_4 :PVB - tyčka	143,2	33,9
3. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - tyčka	462,7	141,7
4. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - tyčka	239,8	71,6
5. 1:1 PCL (16%) s Fe_3O_4 - tyčka	1101,7	578,9
6. 1:1 PCL (16%) s CoFe_2O_4 - tyčka	1076,4	449,9
7. 1:2 PCL (14%) s Fe_3O_4 - tyčka	786,2	444,3
8. 2:1 PCL (14%) s Fe_3O_4 - tyčka	857,7	415,2
9. 2:1 Fe_3O_4 :PVB - tyčka	248,4	50,5
10. 3:1 Fe_3O_4 :PVB - tyčka	327,3	62,7
11. 1:2 Fe_3O_4 :PVB - AC	442,1	108,0
12. 1:2 CoFe_2O_4 :PVB - AC	342,4	84,2
13. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - AC	451,2	120,8
14. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - AC	388,6	178,4
15. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - struna	362,5	86,7
16. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - struna	379,8	143,4
17. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - odstředivě	398,5	130,6
18. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - odstředivě	421,5	138,8
19. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - jehla	371,6	95,9
20. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - jehla	300,3	98,8
21. PVB (25%) s Fe_3O_4 - tažení	860,0	226,5
22. PVB (25%) s CoFe_2O_4 - tažení	1216,1	393,7

Tloušťka magnetických nanovláken byla měřena v programu ImageJ [10]. Průměrná tloušťka nanovláken byla stanovena zprůměrováním jednotlivých náhodných měření. Zkratka SD (StdDev) použitá v tab. 4 vyjadřuje standardní odchylku. Rozměry vláken jsou v některých případech velmi rozdílné, a proto je někdy hodnota StdDev vysoká.

3.6 FTIR spektroskopie

FTIR (fourier transform infrared) spektroskopie je metoda, která sleduje průchod infračerveného záření vzorkem za změny vibračně rotačních stavů molekuly. Výstupem této metody (jak je patrné z grafu) je infračervené spektrum – grafické znázornění závislosti absorpance na vlnočtu.

FTIR spektrum magnetických nanovláken a čistého PVB



Graf 2: FTIR spektrum zkoumaných magnetických nanovláken. (od dr. Müllerové, KCH)

FTIR spektroskopie byla provedena pro řadu koncentrací Fe_3O_4 v PVB ke zjištění, zda lze pomocí této metody stanovit koncentrace feritů v nanovlákních.

V páse vlnočtu od $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ lze pozorovat vibrace vazeb Fe--O , které se samozřejmě zvětšují s rostoucí koncentrací této složky ve vlákních. V rozmezí vlnočtů $1050\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ se nachází deformační vibrace vazeb C--CO (v rovině). Na páse $1200\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$ vidíme potlačení průchodu infračerveného záření se zvyšující se koncentrací Fe_3O_4 . Okolí kolem vlnočtu 1400 cm^{-1} je charakteristické pro deformační vibrace C--H vazeb v uhlovodíkovém řetězci.

Na základě jednotlivých spekter je tedy možné vyvodit stoupající trend koncentrace Fe_3O_4 v PVB vlákních podle toho, jak byla daná magnetická nanovlákná připravená (s jakou koncentrací Fe_3O_4).

4 Diskuze a výsledky

Vzorky magnetických nanovláken z jednotlivých zvláknovacích procesů se výrazně odlišují, ať je to strukturou a orientací vláken nebo objemovým obsahem feritových nanočástic. U každé metody bylo možné pozorovat řadu odlišností v průběhu zvláknování i odlišný způsob samotné tvorby vláken. Základní přehled o struktuře připravených nanovláken poskytla SEM (od Ing. Kejzlara, KMT a Doc. Košťákové KNT, TUL) a přehled o množství MNP přešlých z roztoku do nanovláken poskytla metoda TGA (od Ing. Stuchlíka, KCH, TUL).

Základní metoda pro přípravu nanovláken byla tyčka. Magnetická nanovlákná vykazují velikost v řádu desítek nanometrů a rozprostření feritů (především v případě Fe_3O_4) je v celém objemu vláken. U všech metod se pro zvláknování jeví lépe Fe_3O_4 než CoFe_2O_4 a to především díky již zmíněnému shlukování částic u kobaltového feritu. Při tvorbě nanovláken z tyčky lze dosáhnout poměrně velkého objemového podílu feritů avšak pouze za předpokladu, že zvláknovací roztok bude vyhovovat svou viskozitou. V rámci této metody byly připraveny i nanovlákná z PCL. Nejprve byl zvláknován 16%ní PCL a následně 14%ní. Vyšší koncentrace poskytovala příliš silná vlákna, avšak při snížení došlo k výraznému ztenčení vláken a úbytku velkých defektů. Magnetická nanovlákná z PCL byla podrobena testům cytotoxicity, a bylo zjištěno, že žádná nejsou pro živé buňky toxická. Nejlépe vyhovují vlákna s Fe_3O_4 .

Magnetická nanovlákná připravená na AC „electrospinningu“ jsou uspořádaná do hustších útvarů a nevzniká zde velké množství defektů. V průběhu zvláknování bylo možné pozorovat opožděnou reakci vláken na magnet po jeho přiložení k těmto delším vláknům. Nejpravděpodobněji trvá určitou chvíli, než dojde k uspořádání magnetických domén nanočástic směrem k magnetu a tím lze tento jev pozorovat.

V případě Nanospideru lze za největší výhodu považovat jeho vysokou produktivitu (přibližně 3 g/min). Výrazná byla odlišnost průběhu zvláknování jednotlivých roztoků s Fe_3O_4 a s CoFe_2O_4 , kdy v druhém případě docházelo k podstatně vyšší tvorbě nanovláken v průběhu procesu. Je to dáno tím, že tvořená vlákna neunášela takové množství MNP jako v případě Fe_3O_4 , což plyne i z výsledků TGA. Výsledná nanovlákná utváří spíše chaotické uspořádání a objemový podíl feritů ve vláknech je podstatně menší než u předchozích dvou metod. Menší efektivita je zapříčiněna dosti velkou rychlostí zvláknování, která je příliš vysoká pro 100% přesun nanočástic do nanovláken.

Další metody („forcespinning, jehla, drawing“) se řadí spíše mezi méně produktivní. Rozložení částic ve vláknech je obdobné mimo „drawing“.

Tloušťka připravených magnetických silně závisí na viskozitě zvláknovacího roztoku, rozložení NP (s čímž souvisí i shlukování částic) a na metodě zvláknování. Metody AC „electrospinning“ a Nanospider poskytují spíše zploštělé tvary nanovláken, zatímco ostatní metody produkují více válcové tvary.

Využití magnetických nanovláken bychom našli v průmyslu (senzory, IT aplikace, biotechnologie aj.) a především v medicíně. Vlákna 14%ního PCL s koncentracemi 1:1 a 1:2 Fe_3O_4 byly připraveny pro CT (počítačovou tomografii) do nemocnice Liberec. Bude sledována reakce takového to materiálu na rentgenové záření a v případě pozitivních výsledků lze uvažovat o použití magnetických nanovláken jako sondy při zavádění nitrotělních operačních zařízení. Magnetická nanovlákná lze také použít k odstraňování nádorů lokálním zvyšováním teploty (až 48°C) v místě poškození pomocí magnetického pole.

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo připravit magnetická nanovlákná různými metodami zvláknovacích procesů a vhodně je charakterizovat pomocí dostupných analýz.

Bylo pracováno s celkem šesti různými metodami zvláknování s odlišnými koncentracemi magnetických prášků Fe_3O_4 a CoFe_2O_4 a takto vzniklá nanovlákná byla analyzována především pro zjištění struktury a objemového podílu MNP.

Každá metoda poskytovala různé druhy magnetických nanovláken s odlišnými parametry, které závisely i na inkorporovaných magnetických nanočásticích, které byly připraveny v laboratoři nebo zakoupeny pro porovnání. Nejvýhodnější magnetický prášek pro tvorbu magnetických nanovláken je zakoupený oxid železito-železnatý, u kterého nedochází k agregacím a jeho magnetické vlastnosti jsou pro toto použití vhodné.

Největší produktivitu vláken avšak s nízkým obsahem částic lze najít u Nanospideru. Přesně opačného charakteru jsou vlákna z tyčky, tedy s velkým obsahem částic, ale s malou produktivitou. Mezi tyto dvě metody lze řadit AC „electrospinning“, při kterém se do vláken dostane velké objemové množství částic a počet množství vznikajících vláken je o něco menší než u Nanospideru. Nejvyšší možné koncentrace částic ve vláknech bylo dosaženo u tyčky, a jak výsledek ukazuje, tak je možné pracovat i s velmi vysokými hmotnostními podíly plniv a polymerní matrice, kde záleží především na zvolení vhodných zvláknovacích podmínek a na přípravě přesně definovaného viskózního roztoku.

Možností využití takových to nanovláken v běžném životě je celá řada. Nelze vyloučit i jejich aplikace v medicínských oblastech, kdy nebyla na základě jednodušších testů cytotoxicity prokázána značná toxicita pro živé buňky.

Toto téma nabízí do budoucna řadu dalších otázek a možných experimentů, a proto bude i nadále vyvíjena snaha o další výzkum a vývoj v této oblasti.

Experimenty a další práce byly provedeny na KCH FP a KNT FT pod vedením Ing. Jana Grégra a Doc. Evy Košťákové.

Literatura

[1] SUNG Y. K., AHN W. B., KANG J. T. Magnetic nanofibers with core (Fe_3O_4 nanoparticle suspension)/sheath (poly ethylene terephthalate) structure fabricated by coaxial electrospinning. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2012-03, roč. 324, č. 6, s. 916–922. ISSN 03048853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.03.004.

[2] SONG T., ZHANG Z. Y., ZHOU J. T. Fabrication of magnetic composite nanofibers of poly(ϵ -caprolactone) with FePt nanoparticles by coaxial electrospinning. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2006-08, roč. 303, č. 2, s. e286–e289. ISSN 03048853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.01.247.

[3] ZHANG D., KARKI B. A., RUTMAN D., YOUNG P. D., WANG A., COCKE D., HO H. T., GUO Z. Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe_3O_4 nanoparticles: Fabrication and property analysis. *Polymer* [online]. 2009, roč. 50, č. 17, s. 4189–4198. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.06.062.

[4] WANG H., TANG H., HE J., WANG O. Fabrication of aligned ferrite nanofibers by magnetic-field-assisted electrospinning coupled with oxygen plasma treatment. *Materials Research Bulletin* [online]. 2008, roč. 44, č. 8, s. 1676–1680. ISSN 00255408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2009.04.006.

- [5] XINYONG L., CHEN G., PO-LOCK Y., KUTAL C. Preparation and characterization of superparamagnetic nanocrystalline cobalt ferrite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 1997-06, roč. 21, s. 1881-1883.
- [6] BUCAK S., YAVUZTURK B., DEMIR A. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Surface Modifications and Application in Drug Delivery. *Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems* [online]. 2012-10-31. ISBN 978-953-51-0810-8.
- [7] QU Y., YANG H., YANG N., FAN Y., ZHU H., ZOU G. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. *Materials Letters* [online]. 2006-12, roč. 60, č. 29-30, s. 3548–3552. ISSN 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.03.055.
- [8] SAJJIA M., OUBAHA M., HASANUZZAMAN M., OLABI G. A. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel process. *Ceramics International* [online]. 2014-01, roč. 40, č. 1, s. 1147–1154. ISSN 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.06.116.
- [9] Technologie Nanospider™. *ELMARCO*©. [online]. [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/technologie/technologie/>.
- [10] RASBAND W. S. ImageJ, *U. S. National Institutes of Health*, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2014.

VYUŽITÍ KOPOLYMERU POLY(L-LACTIDE-CO- ϵ -CAPROLACTONE) PRO FUNKCIONALIZACI NANOVLÁKENNÝCH NOSIČŮ

Kristýna Havlíčková

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 3. ročník
Bakalářský studijní program – TEXTIL

Abstrakt: Tato práce si kládla za cíl prostudovat vliv molekulové hmotnosti polymerů a poměru monomerů L-lactide a ϵ -caprolactone v kopolymeru PLC na výsledný produkt elektrostatického zvlákňování, potažmo rozprašování a další optimalizací parametrů roztoků a procesních podmínek během rozprašování získat vhodnou strukturu kapslí pro následnou inkorporaci PVA částic. V dalším experimentu probíhal proces inkorporace PVA za pomoci metody kombinující elektrostatické zvlákňování a rozprašování. Po úspěšném začlenění PVA částic, obarvených Fluorescein-5-isothiokyanátem, byla kompozitní struktura PLC/PVA vystavena enzymatické degradaci za použití proteinázy K. V posledním experimentu byl pozorován průběh uvolňování PVA, který byl následně vyhodnocen na základě stanovení absorbance a koncentrace barviva, vyloučeného do degradačních roztoků.

Klíčová slova: Poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone), Drug Delivery System, Enkapsulace, Elektrospraying, Elektrospraying.

1 Úvod

Tato práce se zabývá studii kopolymeru poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) za účelem jeho případného využití pro medicínské aplikace. Snahou bylo objasnit vliv molekulové hmotnosti a poměru jednotlivých monomerů na průběh elektrostatického zvlákňování/rozprašování roztoků a na strukturu výsledného produktu. S tím souviselo studium vlivu koncentrace roztoku a klimatické podmínky, především vlhkost, na vlastnosti výsledného produktu. To vše za účelem tvorby optimálních nanočástic, což bylo stěžejní pro další nedílnou část práce. Tou se stala inkorporace aktivní látky, a následná studie kinetiky uvolňování této látky.

Práce sestává ze dvou částí. První částí je teoretická, ta přibližuje pojmy z oblasti nanotechnologií v medicíně, např. drug delivery system, enkapsulace. Krátce se zaměřuje stanovení uvolňování začleněné látky, a závěr pak tvoří poznatky o kopolymeru PLC.

V experimentální části je pak zkoumán vliv výše popsanych parametrů roztoků na výsledný produkt (tvar, velikost, morfologii). Dále je pozornost zaměřena na inkorporaci PVA částic do PLC kapslí za pomoci metody kombinující elektrostatické zvlákňování a rozprašování. V neposlední řadě je provedena studie kinetiky uvolňování obarveného PVA během enzymatické degradace PLC/PVA kapslí stanovením absorbance barviva vyloučeného do degradačních roztoků a určením koncentrace vyloučeného barviva.

2 Teoretická část

2.1 Systémy cílené dopravy léčiv

V literatuře se spíše setkáme s pojmem „Drug delivery systems“ (dále DDS). Vývoj těchto systémů začal na základě určité nedokonalosti konvenční léčby orálními léčivy, ve smyslu poskytování prostorově či časově řízeného uvolňování léčivých složek, což je hlavním problémem nespočtu vedlejších účinků. Konvenční aplikace léků je charakterizována

omezenou účinností, nevhodnou distribucí a nedostatečnou selektivitou. Tato omezení však byla překonána s použitím DDS, protože právě tyto systémy přepravují léky na požadované místo, minimalizují neblahé vlivy a nežádoucí účinky působící na okolní tkáň. Kromě toho DDS chrání lék před příliš rychlým uvolněním léčiva, což podstatně zvyšuje léčebné účinky.[1] Mimo to, jak uvádí Bock (2012), jsou tyto systémy schopné poskytovat působení léčiv po delší dobu, v řádech několika hodin až měsíců, postupnou degradací polymeru, v němž je léčivo určitým způsobem zapouzdřeno. [2]

Využitím nanočástic pro cílenou dopravu léčiv se ve své práci zabývá Singh (2009). Uvádí, že pro „drug delivery systém“ je využíváno nanočástic o velikosti od 10 nm do 1 μm. Ovšem může se jednat i o větší částice o poloměrech až 10 μm. Velikost a tvar částic se samozřejmě uzpůsobují požadované aplikaci. [3]

2.2 Enkapsulace

Enkapsulace je technologie využívající začleňování různých látek (pevných látek, kapalin, léků, bakteriálních a kmenových buněk) do nitra či na povrch nosného média. Lze zapouzdřovat mikročástice (mikroenkapsulace) nebo nanočástice (nanoenkapsulace). Obě technologie představují významný vliv na poli bioterapeutických aplikacích, slouží hlavně k torbě DDS. [4]

2.3 Kvantitativní stanovení uvolňování začleněné látky – spektrofotometrie

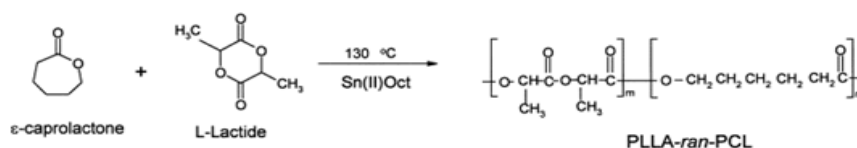
Metoda, jejímž principem je to, že každá sloučenina absorbuje nebo propouští světlo v určitém rozsahu vlnových délek. Podmínkou spektrofotometrického stanovení je možnost uvedení barevné látky do roztoku a jedná-li se o stanovení ve viditelné oblasti, je nutné, aby určovaná látka byla barevná, prostředí, kterým bude procházet světlo, bylo průhledné, a aby selektivní absorpce světla v roztoku průchodem neměnila vlnovou délku, ale pouze intenzitu. [5]

Spektrofotometrie využívá Lambert-Beerova zákona, ten určuje absorbanci. Ta je závislá na celkovém počtu absorbujících částic interagujících se svazkem paprsků, tloušťce absorbujícího prostředí, kterým prochází záření. Je také přímo úměrná koncentraci roztoku. [5]

2.4 Poly(L-lactide-co-ε-caprolactone)

PLC je jeden ze zástupců alifatických polyesterů. Jedná se o kopolymer, který je vytvořen z monomerů L-lactide a ε-caprolactone. Výsledkem syntézy zmíněných monomerních jednotek, je biodegradabilní a biokompatibilní kopolymer, jehož molekulová hmotnost, mechanické i fyzikální vlastnosti jsou závislé na předem zvoleném poměru monomerů. To je obrovskou výhodou a PLC se tak stává vhodným kandidátem pro širokou škálu aplikací. Nemalá pozornost je soustředěna na využití tohoto kopolymeru především v medicíně a tkáňovém inženýrství.

PLC je běžně syntetizován polymerizací za otevření kruhu, přičemž podmínky a postup přípravy se mohou značně lišit. [6] Jedna z variant je zachycena na obr. 1.



Obrázek 1: Schéma popisující syntézu PLC. Převzato z [6].

PLC spadá do skupiny alifatických polyesterů, tudíž jeho rozklad probíhá vlivem enzymatické degradace, která katalyzuje hydrolýzu. V důsledku hydrolýzy dochází ke štěpení polymerního řetězce a tvorbě oligomerů, ty jsou dále štěpeny pomocí enzymů a reakce je následně zakončena úplnou přeměnou oligomerů v H_2O a CO_2 .

PLC je v současné době předmětem studií mnoha vědeckých týmů, které se na základě svých výzkumů snaží zdokonalovat metody aplikací stávajících a nacházet nové potenciální aplikace. PLC má jednu zásadní výhodu a to je široká variabilita vlastností, lze jej připravit jako materiál s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi nebo naopak jako vysoce elastický materiál, případně lze vhodnou syntézou připravit materiál vykazující vysokou mechanickou pevnost a zároveň vysokou elasticitu. PLC takovýchto vlastností byl použit pro několik studií zabývajících se regenerací kostí, chrupavek, náhradou poškozené kůže, cévním bioinženýrstvím, regenerací nervové tkáně a cíleným dodáváním léčiv s řízeným uvolňováním. [7]

3 Experimentální část

3.1 Příprava roztoků

K přípravě roztoků by použity tři následující polymery: PLC (PURASORB 7015) dodávaný společností Corbion (Holandsko) s poměrem monomerů L-lactide a ϵ -caprolactone 70:30 a výrobcem udávanou inherentní viskozitou 1,2 – 1,8 dl·g⁻¹. Molekulová hmotnost byla stanovena gelovou chromatografií na 95 000 g·mol⁻¹. [8] Polymer v základní formě byl v podobě jemného granulátu s lehkým mléčným zabarvením. Dalším polymerem byl PLC (AP67) s poměrem monomerů 50:50 a výrobcem udávanou molekulovou hmotností 45-55 000 g·mol⁻¹. Posledním byl PLC (AP74) o poměru monomerů 30:70 a molekulové hmotností 45-55 000 g·mol⁻¹. Oba tyto polymery byly dodány společností PolysciTech (USA). V případě PLC 50:50 se v základní formě jednalo o elastomerní granulát nepravidelných tvarů s charakteristickou lehce zpěněnou strukturou. PLC 30:70 byl v základní formě v podobě měkkého gumovitého granulátu iregulárních tvarů.

Dále bylo k přípravě roztoků zapotřebí vhodných rozpouštědlových systémů. Pro tyto účely byl použit čistý trichlormethan, též známý jako chloroform se sumárním vzorcem $CHCl_3$. Jako druhý by použit rozpouštědlový systém 8:1:1, směs čistého chloroformu, ethanolu a kyseliny octové (dále jako CHEKO). Pro tento systém bylo použito denaturovaného ethylalkoholu (C_2H_5OH), bezbarvé hořlavé kapaliny s typickou alkoholovým zápachem s přidanými denaturačními činidly (4-5 %). Dále kyseliny octové (ethanové), druhé nejjednodušší karboxylové kyseliny s funkčním vzorcem CH_3COOH .

3.1.1 Vliv molekulové hmotnosti a poměru monomerů na výsledný produkt

Elektrostatickým zvlákňováním na zařízení pro zvlákňování z jehly (injekční stříkačky) byly zvlákňovány/nasprejovány roztoky o koncentracích 2, 5, 7,5 a 10 hm% (rozpuštědlo chloroform). Podmínky zvlákňování byly nastaveny následovně: dávkování polymeru bylo 8 ml/hod, vzdálenost kolektoru od jehly byla 250 mm, napětí bylo 18 kV, teplota během procesu byla 24 °C a RH 40%.

Experiment byl vyhodnocen na základě rastrovací elektronové mikroskopie. Pro všechny koncentrace byly od jednotlivých polymerů pořízeny snímky na elektronovém mikroskopu VEG 3 TESCAN, ty byly hodnoceny vizuálně a též byla provedena obrazová analýza za pomoci softwaru Nis-elements, za účelem statistického vyhodnocení průměrů vznikajících produktů.

Na základě provedených vyhodnocení, bylo patrné, že každý kopolymer PLC se chová zcela jinak a částice z něj připravené mají při naprosto stejných podmínkách zcela odlišné vlastnosti a dosahují jiných velikostí. Bylo patrné, že PLC (50:50) a PLC (30:70) o shodné molekulové hmotnosti ($45 - 55\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) vykazují sklon k částečnému až výraznému slévání a roztékání vznikajících částic, zatímco částice z PLC (70:30) o molekulové hmotnosti $97\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ toto chování nevykazovaly v takové míře jako zbývající dva kopolymery. Lze tedy usuzovat, že vyšší molekulová hmotnost může přispívat k tvorbě částic pravidelnějších kulovitých tvarů, s minimálním výskytem slévání částic.

Daleko větší vliv však nejspíše má poměr monomerů. Z dosažených výsledků lze vyvozovat, že kopolymer se snižujícím se podílem monomeru L-lactide, který odává polymeru značnou pevnost, bude nejspíše vykazovat částice s nepravidelným tvarem a tendencí ke slévání sprejovaných částic.

Z důvodů, které byly v této kapitole uvedeny a na základě dosažených výsledků, byl pro realizaci všech následujících experimentů zvolen PLC (70:30), který vykazoval nejoptimálnější vlastnosti vznikajících částic.

3.1.2 Vliv koncentrace roztoku PLC na výsledný produkt

Elektrostatickým zvlákněním z jehly (injekční stříkačky) byly opět zvlákněny/nasprejovány roztoky, tentokrát již kopolymeru PLC 70:30 o koncentracích 1, 2, 3, 4, 5, 6 a 8 hm % (rozpuštědlo chloroform). Podmínky zvláknění byly mírně upraveny a nastaveny následovně: dávkování polymeru bylo 5 ml/hod, vzdálenost kolektoru od jehly byla navýšena na 300 mm, napětí bylo 15 kV a zvláknění probíhalo při $22\ ^\circ\text{C}$ a RH 25%.

Experiment by vyhodnocen stejným způsobem jako v předcházející kapitole, tedy na základě vyhodnocení snímku z elektronového mikroskopu a na základě obrazové analýzy, kdy byly proměřovány průměry vznikajících částic, defektů či vláken, ty byly následně statisticky vyhodnoceny. Vyhodnocení ukázala, že se zvyšující se koncentrací dochází k nárůstu ve velikosti částic. Roztok o koncentraci 6 hm% je pak přechodem mezi sprejováním a zvlákněním, kdy jsou částice deformována vlákny, která se z nich vytahují, ta se však objevovala pouze sporadicky. Roztok o koncentraci 8 hm % potom již vytváří vláknennou strukturu, ovšem velmi nepravidelnou.

Tato i předchozí kapitola dokládá nejen podstatný vliv Mm, poměru monomerů a koncentrace, ale také vliv relativní vlhkosti během zvláknění na výsledný produkt. Nejvhodnější vlastnosti částic vykazoval nasprejovaný roztok PLC (70:30) při RH 40% o dvouprocentní hmotnostní koncentraci, kdy částice vykazovaly pravidelný sférický tvar a průměr částic dosahoval $11,47 \pm 2,78\ \mu\text{m}$. A proto se tento roztok stal výchozím pro nadcházející experimenty.

3.2 Inkorporace PVA částic do PLC kapslí

V důsledku nerozpustnosti PVA v chloroformu, který byl používán jako rozpuštědlo k přípravě PLC roztoků, bylo nutné k začlenění PVA částic do PLC zvolit vhodnou metodu. Za tímto účelem bylo využito metody kombinující elektrostatické zvláknění a elektrostatické rozprašování, čím je docíleno tvorby bifunkčního scaffoldu, který je posléze rozpuštěn a opět nasprejován. Tím dochází k začlenění PVA částic do PLC kapslí.

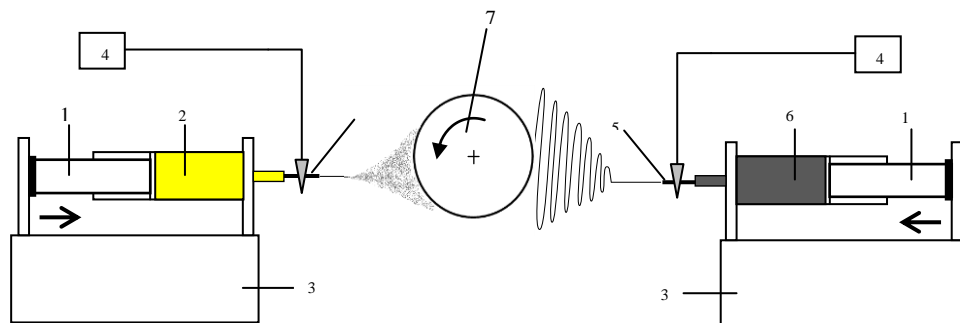
3.2.1 Příprava roztoků PVA a PLC

K přípravě roztoku polyvinylalkoholu bylo použito PVA o molekulové hmotnosti $47\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dodávané společností Kuraray. Polymer je v základní formě bezbarvý, v podobě

jemných granulek. Rozpouštědlový systém sestával z demineralizované vody a ethanolu v poměru 7:3. Roztok o pětiprocentní hmotnostní koncentraci byl rozmícháván na magnetickém míchadle při teplotě 150 °C po dobu čtyř hodin. Z PLC (70:30) byl, s použitím rozpouštědla CHEKO, nachystán roztok o osmiprocentní hmotnostní koncentraci. Výběr rozpouštědla byl založen na požadavku tvorby vláken, což tento systém při této koncentraci umožňuje. Pro snadnější detekci PVA částic a následné studium degradace byly roztoky PVA i PLC obarveny fluorescenčními barvivy – Rhodaminem B dodávaný společností Sigma-Aldrich a Fluorescein-5-isokyanátem (FITC isomer I) dodávaný společností Biotium. Byly vytvořeny tři varianty kapslí s částicemi: PLC (bez aditiv)/PVA (Rhodamin B), PLC (bez aditiv)/PVA (FITC) a PLC (Rhodamin B)/PVA (FITC).

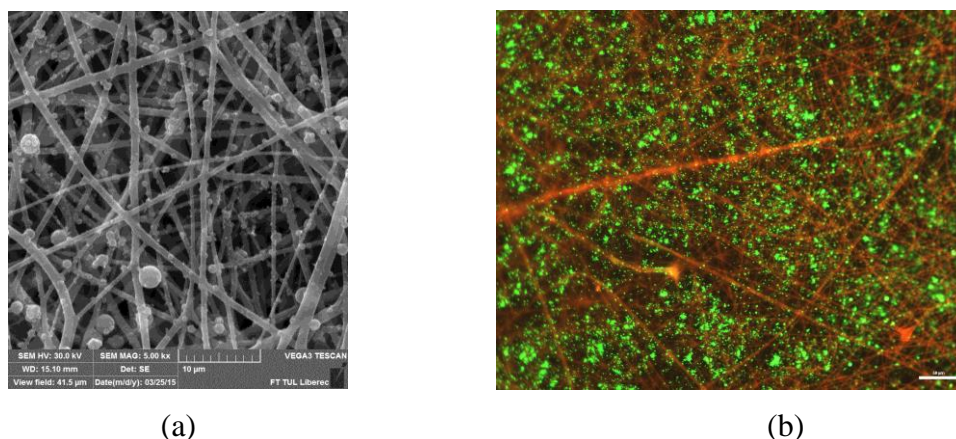
3.2.2 Výroba bifunkčního scaffoldu

Bifunkční vlákenné vrstvy bylo dosaženo metodou spojující elektrostatické zvlákňování a rozprašování. S ohledem na strukturu vznikajícího produktu též nazývána jako „metoda vánočního stromku“. Jak zachycuje schéma na obr. 2, je to technologický postup, při kterém je mezi dvěma dávkovacími zařízeními naplněných polymery A a B umístěn rotující kolektor, přičemž jedno injekční zařízení vytváří vlákna (polymer B - PLC) a druhé sprejuje částice (polymer A - PVA). Při experimentu byl jako polymer vytvářející vlákna použit roztok PLC a polymerem, který vytvářel jemné částice, byl PVA. Jejich příprava a modifikace jsou popsány v předchozí kapitole. Podmínky elektrostatického zvlákňování byly nastaveny pro každý polymer zvlášť. Každé injekční zařízení bylo opatřeno vlastním zdrojem napětí. Podmínky pro roztok PLC byly následující: dávkování polymeru 5 ml/hod, vzdálenost kolektoru od jehly byla 200 mm a napětí bylo 16 kV. Pro roztok PVA bylo dávkování nastaveno na 0,5 ml/hod, vzdálenost kolektoru od jehly byla 180 mm a napětí bylo 25 kV. Klimatické podmínky během procesu byly 23 °C a RH kolem 25 %.



Obrázek 2: Schéma laboratorního zařízení kombinující metody elektrostatického zvlákňování a elektrostatického rozprašování. 1 – injekční stříkačka, 2 – polymer A (PVA), 3 – dávkovací zařízení, 4 – zdroj vysokého napětí, 5 – injekční jehla, 6 – polymer B (PLC), 7 – rotující kolektor.

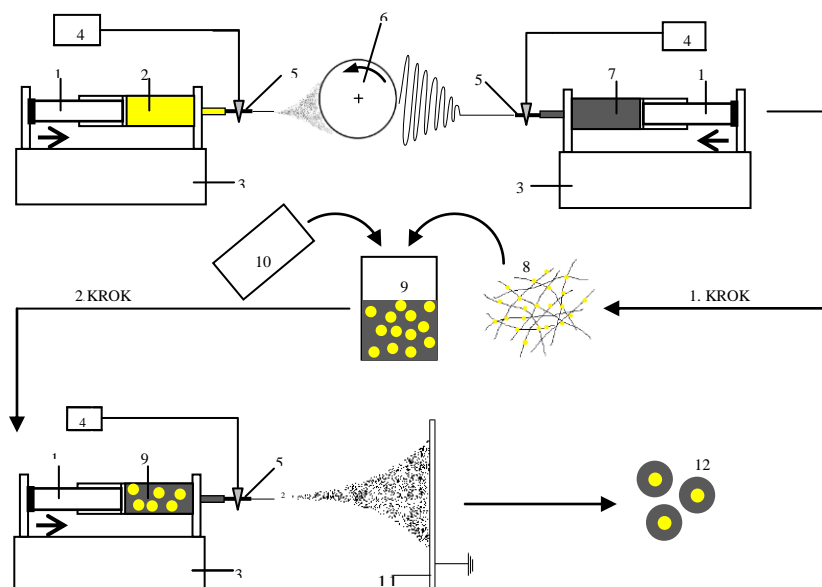
Obr. 3 zachycuje snímky bifunkčního scaffoldu PLC (Rhod) + PVA (FITC), kdy obr. 3 (a) byl pořízen na rastrovacím elektronovém mikroskopu a obr. 3 (b) na fluorescenčním mikroskopu Nikon Eclipse Ti.



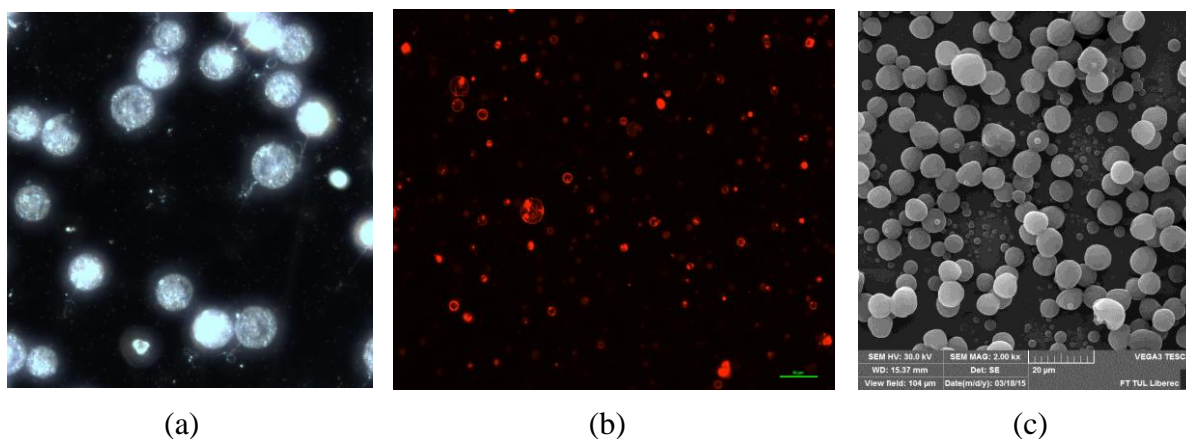
Obrázek 3: Snímky bifunkčního scaffoldu PLC (Rhod) + PVA (FITC). (a) Snímek z elektronového mikroskopu. Zvětšení 5000x. (b) Snímek z fluorescenčního mikroskopu. Zvětšení 200x.

3.2.3 Elektrostatické rozprašování PLC/PVA roztoku z jehly

Bifunkční scaffold vznikající výše popsanou metodou byl jakožto „granulát“ rozpuštěn v čistém chloroformu. Po rozmíchání na magnetickém míchadle vznikl 2 % roztok PLC/PVA, který bylo nutné vystavit pomocí ultrazvukového sonikátoru Qsonica ultrazvukovým vlnám, za účelem minimalizace agregování PVA částic. I přesto k agregaci částečně docházelo, to dokládají snímky roztoku PLC/PVA zobrazené na obr. 5(a). Tento roztok byl poté opět zvlákněn z jehly, tím bylo docíleno zapouzdření PVA částic do PLC kapslí, vznikaly kapsle v kapslích, kdy PVA tvořily jádro a zároveň první kapsli a PLC tvořily obal a druhou kapsli. To zachycují snímky na obr. 5 (b) a (c). Podmínky zvláknování byly následující: dávkování bylo nastaveno na 1 ml/hod, vzdálenost kolektoru od jehly byla 260 cm a zvláknování probíhalo při napětí 25 kV, teplotě 23 °C a RH 28 %. Postup celého experimentu (i s přípravou bifunkčního scaffoldu) schematicky zachycuje obr. 4.



Obrázek 4: Schéma celkové technologie začleňování PVA částic (kapslí) do PLC kapslí. 1- injekční stříkačka, 2 – 5 hm % PVA, 3 – dávkovací zařízení, 4 – zdroj vysokého napětí, 5 – injekční jehla, 6 – rotující kolektor, 7 – 8 hm % PLC, 8 – bifunkční scaffold, 9 – 2 hm % PLC/PVA, 10 – rozpouštědlo (chloroform), 11 – uzemněný kolektor, 12 – kapsle v kapsli.



Obrázek 5: (a) Snímek z optického mikroskopu. Roztok PLC/PVA (FITC). Zvětšení 300x. Snímky nasprejovaného roztoku PLC/PVA (Rhod): (b) Snímek z elektronového mikroskopu. Zvětšení 2000x. (c) Snímek z fluorescenčního mikroskopu. Zvětšení 200x.

3.3 Studium kinetiky uvolňování začleněných PVA částic

Studiem kinetiky uvolňování inkorporované aktivní látky (PVA) se zabýval následující experiment. Byl založen na tvorbě dvou typů vzorků PLC kapslí s inkorporovanými obarvenými PVA částicemi (PLC (bez aditiv)/PVA (FITC) a PLC (Rhod)/PVA (FITC)), za pomoci již dříve popsané kombinované metody. Tyto vzorky byly následně podrobeny enzymatické degradaci vlivem proteinázy K v pufracím roztoku Tris o pH 8. Proteináza K byla dodána firmou Genaxxon Bioscience a její specifická aktivita byla 30 U/mg. Degradace způsobila destrukci PLC kapslí, a tím docházelo k uvolňování a rozpouštění PVA částic, potažmo barviva. Během degradace proto byly pravidelně odebírány degradační roztoky, které byly následně proměřeny na spektrofotometru GBC Cintra 202. Získané hodnoty absorbance barviva, vyloučeného do degradačního roztoku, byly vyhodnoceny na základě kalibračních křivek absorbance Rhodaminu B a FITCU, v závislosti na koncentraci vyloučeného barviva. Kalibrační křivky byly získány proměřením kalibrační řady roztoků pro daná barviva, která byla vytvořena dvojkovým ředěním roztoků barviv v Trisu. Maximální naměřené hodnoty absorbance, ležící nad sebou v jediném bodě dané vlnové délky, tvořily v grafech kalibračních křivek osu x, zatímco osu y tvořily koncentrace barevné složky příslušící daným maximálním hodnotám absorbance. Ke každé křivce byla připojena lineární spojnice trendu.

Byl proveden hodinový experiment,

3.3.1 Příprava vzorků se začleněným PVA

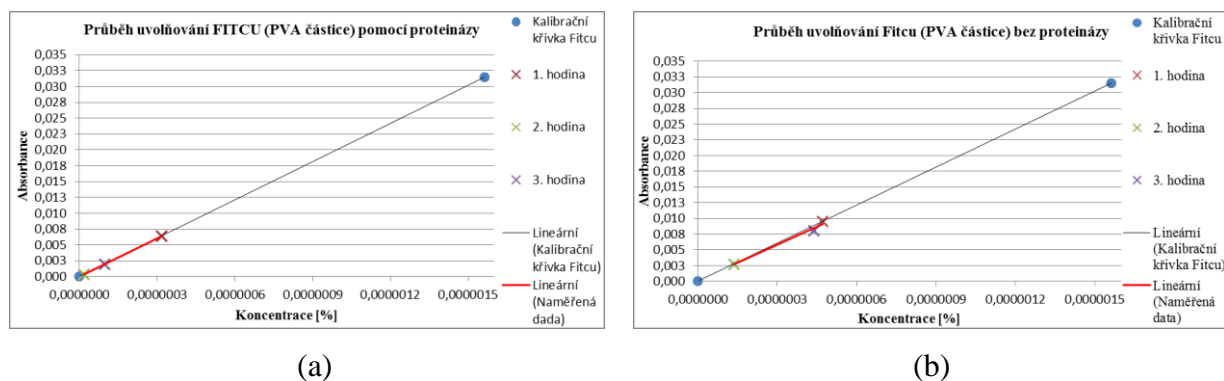
Příprava vzorků pro studium uvolňování začleněného PVA do PLC kapslí byla v podstatě úplně stejná jako při tvorbě PLC nosiče s inkorporovanými PVA kapslemi (viz předchozí kapitola 3.2.1). Rozdílem bylo, že po rozpouštění PLC/PVA vláknenné vrstvy nebyl roztok nasprejován samostatně, ale bylo opět využito kombinované metody, kdy se nosičem pro PLC/PVA kapsle stal polyvinylbutyral B 60 H s molekulovou hmotností 60 000 g·mol⁻¹, dodaný firmou Kuraray. PVB byl zvolen z důvodu odolnosti vůči vodě, potažmo pufracím roztoku a proteináze K. Ze zvlákněno/nasprejovaných vrstev PVB + PLC/PVA + dané barvivo byly nastříhány vzorky 30x70 mm. Ty byly jednotlivě vloženy do plastových šroubovacích zkumavek.

3.3.2 Enzymatická degradace

Pro jednodenní test bylo vytvořeno vždy po třech vzorcích + dvou negativních kontrolách od obou typů vytvořených vrstev (PVB+PLC/PVA (FITC), PVB+PLC (Rhodamin)/PVA (FITC)). Vzorky uložené v plastových zkumavkách byly následně doplněny o 5 ml roztoku Trisu s požadovaným množstvím enzymu a negativní kontroly pouze o roztok Trisu. Množství jednotek proteinázy bylo stanoveno na 1 U/ml, proto, vzhledem k specifické aktivitě proteinázy K, bylo na počátku experimentu tedy zapotřebí 1 mg enzymu. Po každé další hodině, byly vždy dva vzorky odebrány, propláchnuty a uschovány, stejně tak i degradační roztoky. Následovala výměna degradačního média s enzymem i bez něj (negativní kontroly). Po další hodině se tento postup opakoval ještě jednou.

3.3.3 Vyhodnocení hodinového testu

Studium průběhu uvolňování FITCU z PLC/PVA kapslí

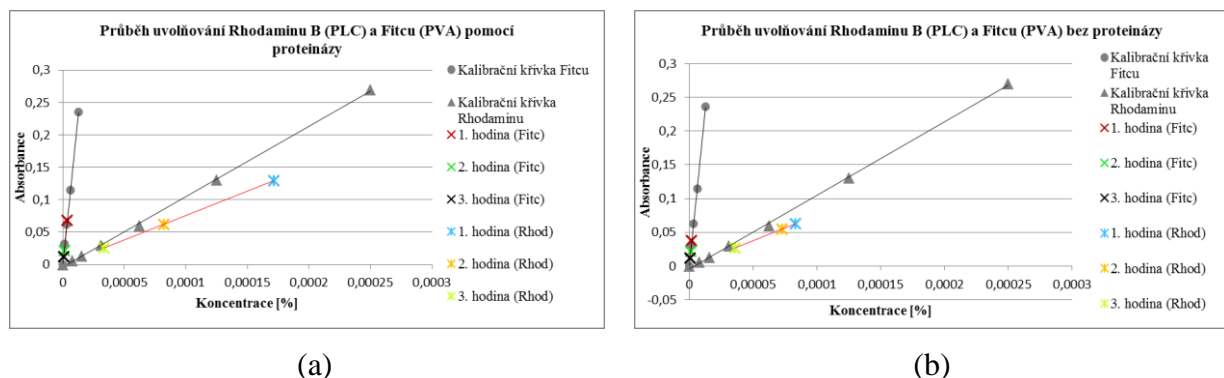


Obrázek 6: Grafy zachycující průběh uvolňování FITCU z PLC/PVA částic v roztoku Trisu: (a) s proteinázou K, (b) bez proteinázy K.

Tabulka 1: Naměřené hodnoty absorbance a příslušné koncentrace uvolněného FITCU během tříhodinové degradace za pomoci proteinázy K i bez použití proteinázy K (negativní kontrola)

Průběh experimentu	Degradace pomocí proteinázy			Degradace bez použití proteinázy		
	1. hodina	2. hodina	3. hodina	1. hodina	2. hodina	3. hodina
Koncentrace	$3,18 \cdot 10^{-07}$	$1,69 \cdot 10^{-08}$	$9,67 \cdot 10^{-08}$	$4,72 \cdot 10^{-07}$	$1,37 \cdot 10^{-07}$	$4,38 \cdot 10^{-07}$
Max absorbance	0,0064061	0,0003410	0,00194847	0,00951538	0,00272395	0,00802698

Studium průběhu uvolňování FITCU a Rhodaminu B z PLC/PVA kapslí



Obrázek 7: Grafy zachycující průběh uvolňování FITCU a Rhodaminu z PLC/PVA částic v roztoku Trisu: (a) s proteinázou K, (b) bez proteinázy K.

Tabulka 2: Naměřené hodnoty absorbance a příslušné koncentrace uvolněného FITCU a Rhodaminu B během tříhodinové degradace za pomoci proteinázy.

Barvivo	FITC			RHODAMIN B		
	1. hodina	2. hodina	3. hodina	1. hodina	2. hodina	3. hodina
Průběh experimentu						
Koncentrace	$3,378 \cdot 10^{-06}$	$1,0432 \cdot 10^{-06}$	$6,11 \cdot 10^{-07}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$8,18 \cdot 10^{-05}$	$3,37 \cdot 10^{-05}$
Absorbance	0,0680356	0,02100984	0,012299	0,12887	0,061497	0,02537

Tabulka 3: Naměřené hodnoty absorbance a příslušné koncentrace uvolněného FITCU a Rhodaminu B během tříhodinové degradace bez použití proteinázy.

Barvivo	FITC			RHODAMIN B		
	1. hodina	2. hodina	3. hodina	1. hodina	2. hodina	3. hodina
Průběh experimentu						
Koncentrace	$1,89 \cdot 10^{-06}$	$1,1 \cdot 10^{-06}$	$5,66 \cdot 10^{-07}$	$8,29 \cdot 10^{-05}$	$7,238 \cdot 10^{-05}$	$3,58 \cdot 10^{-05}$
Absorbance	0,038008	0,022179	0,011403	0,06236	0,05443	0,02696

Z výše uvedených výsledků zpracovaných do podoby grafů na obr. 6 a 7 a tabulek 1 až 3 je patrné, že průběh uvolňování FITCU, tedy aktivní začleněné látky jím obarvené, vykazuje silnou lineární závislost, neboť prakticky leží na lineární spojnici trendu kalibrační křivky pro FITC. Lineární závislost vykazují též data naměřená během uvolňování Rhodaminu B, ovšem projevuje se zde jistý odklon od kalibrační křivky, především u prvního a druhého dne experimentu. Jeden z důvodů může být, že se vyloučená barviva vzájemně ovlivňují. Na základě dvou vznikajících peaků v absorpčních křivkách je patrné, že k jejich mísení nedochází, ale k jisté vzájemné reakci docházet může. Doporučením pro nadcházející experimenty tedy je, stanovit kalibrační křivku pro roztok obou barviv dohromady, neboť v případě této práce byly stanoveny jednotlivě pro FITC a Rhodamin B.

Dalším pozitivním poznatkem je, že uvolňování probíhalo postupně, kdy se od prvního dne postupně snižovalo, až do konce experimentu. To se sice plně prokázalo pouze u kapslí PLC (Rhod)/PVA (FITC), ale i u částic PLC/PVA (FITC) se dala pozorovat jistá pozvolnost uvolňování, a to i přes výrazný pokles uvolňování během druhého dne. Možné vysvětlení může být spojeno s faktem, že kromě inkorporovaných částic PVA uvnitř PLC kapslí, byl určitý podíl částic, kdy není známo jak velký, uchycen pouze na povrch kapslí. Ty se nejspíše uvolnily v prvních fázích experimentů, přičemž než došlo k výraznější degradaci, která se výrazně projevila až třetí den, došlo ve druhém dni k poklesu uvolňování. Další možností může být nestejnomyšlnost vrstvy, či plošné hmotnosti vzorků. Nárůst koncentrace ve třetí hodině je též možné spojit s faktem, že určitý podíl částic se vyskytoval v těsné blízkosti stěn kapslí, tudíž s počátkem intenzivnější degradace dochází k uvolnění těchto částic, což způsobí skokový nárůst uvolněného barviva.

4 Závěr

V prvním experimentu byl zkoumán vliv M_m a poměru monomerů v PLC na výsledný produkt. Bezpochyby se projevil vliv obou parametrů, nicméně poměr monomerů L-Lactide a ϵ -caprolactone převážil. Poměr monomerů výrazně ovlivňuje již strukturu vstupního kopolymeru a výsledky ukázaly, že se to následně projeví i ve struktuře výstupního produktu elektrostatického sprejování. Vzhledem k tomu, že monomer L-lactide je v PLC monomerem, který dodává kopolymeru pevnost a tuhost, naproti tomu ϵ -caprolactone tuhost snižuje a dodává tvárnost a pružnost, tak produkci neoptimalnějších částic vykazoval PLC

s poměrem monomerů 70:30, ovšem s vyšší M_m (95 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Naproti tomu u PLC s nižší M_m 45 000 – 55 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ale s poměrem monomerů 50:50 a 30:70 se nepodařilo dosáhnout takových výsledků jako u PLC 70:30. V další části experimentu pak byly zkoumány další ovlivňující parametry roztoků, též okolních podmínek při procesu elektrostatického zvlákňování, kdy byla zkoumána polymerní řada roztoků o koncentracích 1 až 7 hm % a 8 hm %. Přičemž nejvhodnější částice byly vytvářeny z 2 hm % roztoku PLC 70:30.

Hlavním cílem práce však bylo provést inkorporaci PVA částic to PLC kapslí pomocí metody kombinující elektrospraying a elektrospraying, kdy dochází k tvorbě kapsle v kapsli. Přínosem použité metody k začlenění aktivní látky je především možnost inkorporace takové látky, která je v rozpouštědle použitým pro přípravu polymerního roztoku, tvořícího obal kapsle, běžně nerozpustná. Za účelem efektivní detekce inkorporovaných částic, byl PVA obarven fluorescenčními barvivy (Rhodamin B, FITC). Snímky na obr. 5 vypovídají o částečném úspěchu experimentu. Ukazují PLC kapsle z nichž prosvěcují PVA částice, ovšem nebylo možné určit, kde přesně se částice v těle kapslí nacházejí. Některé kapsle vykazovaly obsah částic pouze v jedné polovině svého objemu, jiné ukazují velké množství částic blízko u stěn kapslí. A v neposlední řadě byl určitý podíl částic ukotven pouze na povrchu, což lze také považovat za kladný výsledek, neboť během sprejování nedocházelo k odlučování PVA částic od PLC kapslí, ale jak ilustrují výsledky experimentů kinetiky uvolňování začleněné látky, jsou pravděpodobnou příčinou uvolňování barviva i v pufrčním roztoku bez přídavku proteinázy K.

Posledním experimentem byl zacílen na studium kinetiky uvolňování začleněných PVA částic. Během hydrolytické degradace kompozitní vrstvy vlivem proteinázy K byly postupně napadány PLC/PVA kapsle, tím docházelo ke štěpení obou polymerů a následnému uvolňování FITC obsaženého v PVA a v druhé variantě FITCU (PVA) i Rhodaminu B obsaženého v PLC. Pro kontrolu byla provedena i degradace pouze v pufrčním roztoku. Proměřením degradačních roztoků odebíraných v pravidelných intervalech byly získány hodnoty maximálních absorbancí jednotlivých roztoků a ty byly následně zaneseny do grafů kalibračních křivek pro FITC a FITC s Rhodaminem B. Z těchto grafů (viz kapitola 3.3.3) je patrné, že k maximálnímu uvolňování dochází v první fázi experimentů (první hodina). V případě uvolňování pouze FITCU, pak v průběhu druhé hodiny dochází k poklesu uvolňování a ke zvýšení, až v poslední fázi experimentu. V případě uvolňování obou barviv je průběh uvolňování pozvolný, množství uvolněných látek se postupně od počátku pokusu až do konce snižuje. To svědčí o plynulém uvolňování začleněné látky, což je pro systém cílené dopravy léčiv žádoucí. Metoda proměřování absorbance degradačních roztoků, použitá pro vyhodnocování kinetiky uvolňování inkorporované látky, se jeví jako vhodný vzor pro rozsáhlejší studie a experimenty.

Literatura

- [1] WILCZEWSKA, A., NIEMIROWICZ, K., MARKIEWICZ, K., CAR, H. (2012). Nanoparticles as drug delivery systems. *Pharmacological Reports*. Vol. 64, s. 1020-1037. ISSN 1734-1140.
- [2] BOCK, N., DARGAVILLE, T. R., WOODRUFF, M. A., (2012). Electrospraying of polymers with therapeutic molecules: state of art. *Progress in Polymer Science*. 37(11), s. 1510-1551.
- [3] SING, R., LILLARD Jr., J. W. (2009). Nanoparticle-based targeted drug delivery. *Experimental and Molecular Pathology*. Vol. 86, No 3, s 215-223.
- [4] TOMARO-DUCHESNEAU, et al., (2012). Microencapsulation for the Therapeutic Delivery of Drugs, Live Mammalian and Bacterial Cells, and Other Biopharmaceutics: Current Status and Future Directions. *Journal of Pharmaceutics*. Vol. 2013, 19 s.

- [5] KŘÍŽENECKÁ, S., SYNEK, V., (2014). *Základy analytické chemie*. Ústí nad Labem: UJEP. [online]. [cit. 30. 3. 2015]. Dostupné z: <http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/zach/zach.pdf>
- [6] KIM, J. K., PARK, D. – J., LEE, M-S., (2001). Synthesis and crystallization behavior of poly(l-lactide)-block-poly(ϵ -caprolactone) copolymer. *Polymer*. Vol. 42, No. 14, s. 7429-7441.
- [7] BRAGHIROLI, D. I., STEFFERS, D., PRANKE, P., (2014). Electrospinning for regenerative medicine: a review of the main topics. *Drug Discovery Today*. Vol. 19, No. 6, s. 743-753.
- [8] VEJSADOVÁ, L., (2015). *Studium využití alifatických polyesterů v tkáňovém inženýrství*. Liberec. Diplomová práce. TU Liberec.

POJIVOVÉ SYSTÉMY NA KNIHAŘSKÝCH PLÁTNECH

Krumova Alice

Sekce - TEXTIL

Fakulta textilní, 3. ročník

Bakalářský studijní program – Textilní marketing

Abstrakt: Cílem bakalářské práce je posoudit, zdali je možné stanovit optimální množství nanášeného pojiva za účelem slepení knihařského kartonu s knihařským plátnem a zjistit, které pojivo je ideální pro tyto účely. Dále cílem této bakalářské práce je stanovit ideální chemickou sloučeninu s antibakteriálními a antimykotickými účinky, která by zabráňovala šíření plísní na knihách.

Experimentální část bakalářské práce se zabývá testováním pevností lepených spojů, pomocí variabilních vstupních veličin (množství pojiva, působení vlhkosti), odolností knihařského kartonu a knihařského plátna po nanesení antibakteriálních chemikálií vůči plísním. Biologické napadení knihovních fondů vede i v případě definitivního zastavení k nevratnému poškození sbírky. Napadení plísněmi je nejčastějším poškozením knih.

Klíčová slova: pojivo, knihařský karton, knihařské plátno, pevnost, chemikálie, plísně

1. OŠETŘENÍ KNIH PŘED NAPADENÍM PLÍSNĚMI

Preventivní ošetření knih pomocí pojiv s chemickými sloučeninami, které působí jako antibakteriální a antimykotické nebylo do současnosti řešeno. Ošetření knih po napadení plísněmi je taktéž zmiňováno velmi sporadicky a to pouze v případě, že knihy byly poškozeny povodněmi, což je zcela odlišný způsob ošetření, než je prevence. Problematikou na téma knihařství se zabývá velmi málo autorů, a ti popisují pouze knihu, její vznik a historický vývoj. Zahraniční zdroje se na toto téma vyjadřují také velmi sporadicky.

1.2. Historický vývoj textilních materiálů

V 15. století se knihy potahovaly atlasem, brokátem, sametem, ale i hedvábím. Byly to zcela normální tkaniny bez speciálních úprav pro knihařské účely. Většinou sloužily jako dekorativní podložka, na kterou se upevňovaly další zdobící prvky. Kromě tohoto způsobu zdobení knih, se knihy vázaly do tkanin, které byly ozdobeny výšivkou. [1]

V 19. století (od roku 1820) se začalo vyrábět bavlněné plátno se speciální úpravou pro knižní vazby, tzv. kaliko. Od této doby se používání plátna vžilo a dnes si bez plátna knihařskou výrobu nedovedeme představit. [1]

Na konci 19. století se začaly využívat i jiné textilní materiály. [1] Během této doby se vyskytlo mnoho různých druhů knihařského plátna. Plátno se liší použitím základní suroviny, strukturou, vazbou, ale i speciální úpravou, např. omyvatelností. Nejčastěji je vyráběno kaliko, matné plátno, balonové nebo režné apod. [1]

2. Knihařská plátna

Knihařským plátnem je označován speciálně upravený textilní materiál. Tento materiál je tkán v plátňové vazbě. Na rubové straně bývá opatřen apretací neboli zátěrem, což je

úprava plošných textilií, při které se jedna nebo obě strany povrchu opatřují vrstvou apretační hmoty. Účelem apretace je získání nových vzhledových nebo mechanických vlastností.

Většinou se jedná o škrobový zátěr, ale jsou používány i zátěry na bázi akrylátových nebo vodných disperzí. Tato úprava zajistí plátnu nepropustnost, ale zároveň zůstane pružné a dostatečně pevné. Plátno si musí zachovávat rozměrovou stálost i po natření pojiva. [2]

Knihářská plátna jsou nejčastěji používaným potahovým materiálem při vazbě průmyslových knih. Jsou pevná, tudíž zajišťují potřebnou pevnost a velmi dobrou zpracovatelnost při výrobě průmyslových vazeb. Musí být neprůhledná a vhodná pro tisk ražbou. Knihářská plátna jsou vyráběna převážně z bavlny nebo směsové tkaniny. Další z jejich výhod je i nízká cena oproti ostatním knižním vazbám. [3]

Plátna se rozdělují do několika skupin podle způsobu úpravy. Jednak jsou to plátna oboustranně zatíraná s raženým povrchem, označovaná jako LB¹ nebo BD². Do druhé skupiny patří plátna oboustranně zatíraná s hladkým povrchem, označovaná písmeny DV³ nebo SHB⁴. Další skupinu tvoří plátna matná, zatíraná na rubové straně, která mají na lícové straně matný látkový povrch textilní vazby (BMD⁵). Do další skupiny pláten patří plátna anglická, která jsou zatírána na lícové straně, kde prosvítá vazba tkaniny, další skupinu tvoří plátna rezná, která mají zátěr na rubové straně, jelikož na lícové straně je využito efektu přízi a jejich vazeb a poslední skupinu tvoří plátna podlepovaná neboli kašírovaná. Plátna z poslední skupiny jsou na rubové straně opatřena škrobovým zátěrem a podlepena papírem o plošné hmotnosti 40 g/m² Jako pojivo slouží akrylátová disperze nebo se také pojí termoplasticky. [3], [4]

Ke kašírování se používají převážně plátna matná, která mají přízové efekty a to buď na bázi bavlny, nebo viskózy. Kašírovaná plátna si i po nanesení pojiva ve velké ploše zachovávají svoji rozměrovou stálost. [4]

Všechna plátna se vyrábějí v různých barevných odstínech. [1]

Textilní plátna patří hned vedle papíru k nejčastěji používanému textilnímu materiálu v knihařství. Plátno je rozdílných kvalit, ale i barev. Ve srovnání s kůží nebo pergamenem jsou textilní vazby historicky velmi mladé a začaly se využívat s rozvojem knihařství. [5]

C11

Vývoj pojivových a zátěrových systémů s vyšší odolností proti plísním

1) vybrat vhodné pojivové systémy pro knihářská plátna – optimalizovat dávkování pojiva z hlediska pevnosti spoje za sucha a za mokra

1LB oboustranně zatírané plátno s raženým povrchem

2 BD oboustranně zatírané plátno s raženým povrchem

3DV oboustranně zatírané plátno s hladkým povrchem

4SHB oboustranně zatírané plátno s hladkým povrchem

5BMD matné plátno, zatírané na rubové straně

2) otestovat odolnost knihařských pláten proti plísním, pokusit se jejich odolnost vůči plísním zvýšit pomocí přídatku chemikálií s potenciálně protiplísňovou aktivitou

3. Návrh testačních metod

Vzhledem k tomu, že je potřeba otestovat pevnost spoje a následně protiplísňovou aktivitu chemických sloučenin, byl navržen následující postup a testační metody:

Budou vybrána komerčně dostupná pojiva na bázi vodní disperze, která budou nanášena v přesně definovaném množství na karton. Karton bude slepen s knihařským plátnem a po úplném zaschnutí pevnost spoje bude testována pomocí dynamometru.

K testaci protiplísňové aktivity budou vybrány chemické sloučeniny, které mají díky svému složení antibakteriální, popř. antimykotické účinky. Přesně definované množství pojiva s přesně definovaným množstvím chemické sloučeniny bude samostatně nanášeno na knihařský karton a také na knihařské plátno. Po zaschnutí budou vzorky vystaveny působení plísní.

3.1. Pojiva

Byla vybrána disperzní pojiva, která se používají v knihařském průmyslu a to jak pro ruční vázání, tak ale i pro průmyslovou vazbu. Většina disperzních pojiv má biocidní účinky.

Plantol Elasta N, Planaxol, Akrylep 545, Akrylep 545 x 2

3.2. Chemické sloučeniny

Pro experiment byly použity chemické sloučeniny s očekávatelnými antibakteriálními a antimykotickými účinky. Chemické sloučeniny byly vybrány na základě odborné literatury a následné konzultace s vedoucím práce prof. Ing. Jakubem Wienerem Ph.D.

Triclosan, AgNO₃, Na₂SO₃, TiO₂, Zn(NO₃)₂.6 H₂O, CuSO₄.5 H₂O, Cu nanočástice

3.3. Plísně

Na experiment byly vybrány následující plísně, které se vyskytují v knižních sbírkách:

Chaetomium globosum, Mucor plumbeus, Cladosporium sphaerospermum

4. Příprava vzorků

Základem všech experimentů této bakalářské práce je otestování vhodnosti komerčně dostupných lepidel za sucha i mokra a protiplísňová aktivita vhodně vybraných chemických sloučenin chemikálií.

Každý vzorek je otestován dle požadavků daného experimentu. Variabilními veličinami v rámci experimentu jsou hmotnost (množství) nanášeného pojiva na knihařské plátno a karton. V rámci experimentu s chemickými sloučeninami je to množství (objem) nanášeného pojiva spolu s chemickou sloučeninou na knihařské plátno.

Postup:

A) Zhotovení vzorků z knihařského plátna a knihařského kartonu o rozměrech 3 x 25 cm

B) Zhotovení vzorků z knihařského plátna a knihařského kartonu o rozměrech 3 x 3 cm

- nanesení pojiva o přesně dané hmotnosti na knihařský karton o rozměru 3x3x cm Hmotnost pojiva byla zvolena: 0,05g, 0,1g, 0,2g, 0,3g a 0,4g

- slepení knihařského kartonu a plátna

- nanesení přesně definovaného množství vody (H₂O), o hmotnosti 2 g lepený spoj

C) Zhotovení vzorků z knihařského plátna a knihařského kartonu o rozměrech 3 x 3 cm

- příprava roztoků chemikálií

- nanesení pojiva smíchané s přesně daným množstvím chemikálie na vzorky o rozměru 3x3 cm

D) Zhotovení vzorků z plátna a kartonu s chemikálií pro nanesení plísní

E) Nanesení chemikálií obsahující plísně na vzorky z plátna a kartonu a jejich uložení do exsikátorů

5. Experiment č. 1 – pevnost lepeného spoje knihařského kartonu a plátna

Pro první experiment bylo zvoleno změření pevnosti plošného spoje knihařského plátna a kartonu. Na přesně danou část kartonu o ploše 3x3 cm bylo nanášeno pojivo a následně byl karton slepen s knihařským plátnem. Pojivo bylo nanášeno rovnoměrně na karton pomocí štětce, karton byl položen na vahách a štětcem bylo nanášeno přesně požadované množství pojiva. Pojivo po celé ploše tvořilo kompaktní vrstvu. Část vzorků byla slepena, aby knihařské plátno celou svoji délkou překrývalo karton. Na těchto vzorcích byl proveden kolmý pokus k rovině tahové síly. Druhá část vzorků byla slepena tak, aby se překrývaly pouze lepené části. Na těchto vzorcích byl proveden rovnoběžný pokus k rovině tahové síly. Pojivo se nechalo pod definovaných přítlakem 1 kg po dobu 24 hod uschnout. Při pokusu na dynamometru TIRATEST 2300 byly vzorky stejně dlouhé, měřili 47 cm. Následně takto připravené vzorky byly testovány na pevnost spoje za sucha a i za mokra na dynamometru TIRATEST 2300.

Dynamometr byl nastaven:

- upínací vzdálenost – 200 mm
- rychlost zatěžování – 100 mm/min
- použitá hlava 1 KN

V případě testování pevnosti spoje za mokra se voda nechala působit před zkoušením pevnosti na dynamometru po dobu 2 minut. Na každý vzorek byly nanášeny 4 kapky vody o

celkové hmotnosti 2,0 g (1 kapky vody má hmotnost 0,05 g). Tyto kapky byly nanášeny pomocí injekční stříkačky a byly rovnoměrně rozprostřeny po lepeném spoji.

Z naměřených hodnot za sucha byly sestaveny grafy a vyhodnocena nejlepší koncentrace pojiva. Předpokladem je, že různá hmotnost pojiva má vliv na pevnost spoje. Naměřené hodnoty všech experimentů, což je pokus, kdy je lepený spoj kolmo k rovině tahové síly anebo pokus, kdy je lepený spoj rovnoběžně k rovině tahové síly. Oba pokusy byly provedeny za sucha i mokra, naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách, které jsou přílohou.

Experiment pokusu kolmo k rovině tahové síly za mokra nebyl proveden, a to z důvodu rozlepování se spoje již na dynamometru. Spoj se již při uchycování na dynamometru začal odchlípat.

5.1. Diskuze výsledků

Na základě testování pevnosti spoje pomocí dynamometru, bylo vyhodnoceno, že mezi jednotlivými pojivy nejsou významné rozdíly, tyto rozdíly jsou pouze v množství nanášeného pojiva. Nejlepší průměrnou pevnost spoje za sucha, slepený spoj rovnoběžně k rovině tahové síly, má disperzní lepidlo PLANAXOL a to v množství 0,1 g/ 9cm², což odpovídá 0,011g/ cm². PLANAXOL vyniká ještě jednou vlastností a to, že jeho pevnost nevykazuje při různém množství nanášení značné rozdíly. Podobné vlastnosti jako PLANAXOL, co se týče škály nanášeného množství a pevnosti, vykazuje ještě pojivo PLANATOL ELASTA N, pouze s tím rozdílem, že má nižší pevnost. Ostatní pojiva vykazují v závislosti množství nanášeného pojiva a pevnosti značné rozdíly.

Testování spoje po smočení H₂O nám prokázalo velmi nízkou pevnost lepeného spoje oproti testaci za sucha. Hodnoty dosažené pevnosti oproti suchému stavu jsou cca čtvrtinové.

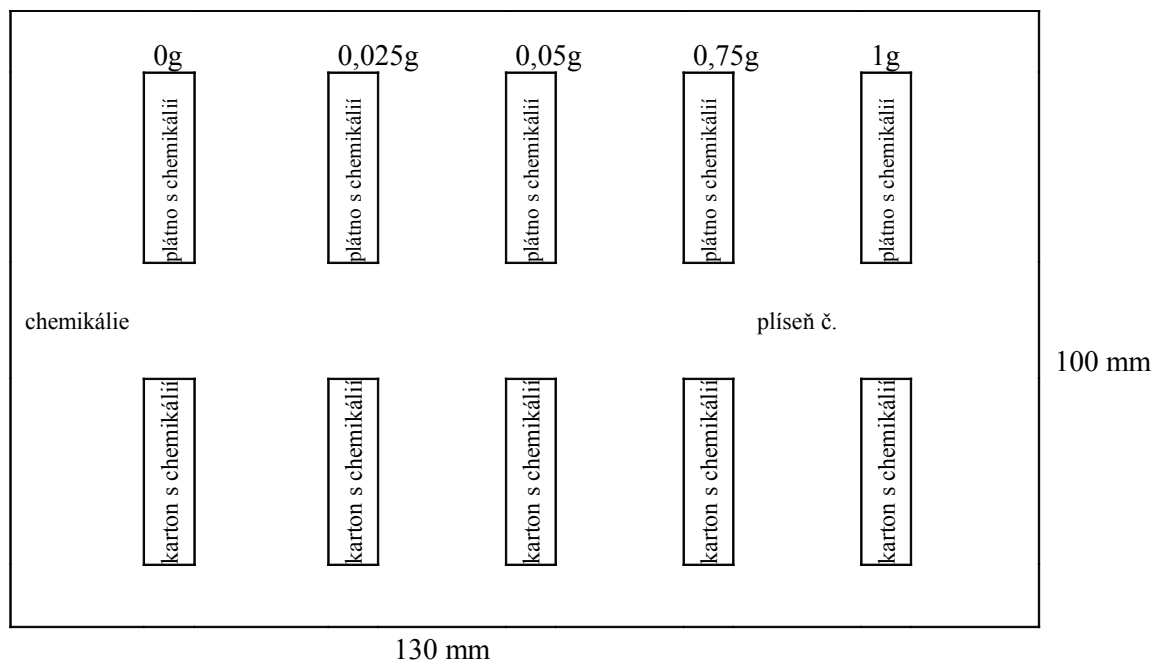
Testování spoje, experiment - kolmý pokus k rovině tahové síly nám prokázalo také nižší pevnost spoje než rovnoběžné odtrhávání k rovině tahové síly.

Testování spoje po smočení s H₂O je víceméně bezpředmětné, jelikož zkouška trvá neúměrně dlouho a spoj se během této doby zcela rozlepi.

6. Experiment č. 2 – plísně

Každá jednotlivá destička s chemikálií byla naočkována jednou plísní. Na každou destičku bylo, nanášeno pomocí spreje 5 ml plísně. Destičky byly očkované postupně třemi druhy plísní a poté uloženy do exsikátoru. Po deseti dnech ke každému vzorku bylo injekční stříkačkou nanášeno 5 ml H₂O a vzorky byly opět vloženy zpět do exsikátoru. Focení plísní proběhlo 19. den od naočkování. Kultivace probíhala při 22 st.

Byly použity plísně: Chaetomium globosum, Mucor plumbeus, Cladosporium sphaerospermum



Obr. č. 1 Vzor destičky na experiment č. 2

Vyhodnocování výsledků se provádělo na základě obrazové analýzy. Fotografie vyfocených plísní se převedly na obrázek 8 bit, což je obrázek pouze v šedých odstínech, a pomocí programu ImageJ se vyhodnotil histogram, z kterého byly vyhotoveny grafy. Program ImageJ je veřejný program napsaný v jazyce Java, který slouží k zpracování obrazů.

Nejdříve byly vzaty hodnoty z plátna i kartonu bez plísně a posléze s plísní. Část výsledků této obrazové analýzy je zavádějící, jelikož některé chemické sloučeniny zbledují podkladový materiál a jiné zase ztmavují. Jedná se např. o TiO_2 , který zbleduje a Cu nanočástice, které ztmavují.

Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k subjektivnímu vyhodnocení pokrytí plísněmi. Jednotlivé vzorky byly vyhodnocovány dle procenta pokrytí plísní. Odstupňování bylo v pětiprocentních intervalech. Např. pokud plíseň byla na cca polovině vzorku, tak se do tabulky uvedla hodnota 50%, v případě, že plíseň zaujímal plochu o rozloze cca 1/20, byla uvedena hodnota 5%.

6.1. Diskuse výsledků:

Chaetomium globosum

Plíseň *Chaetomium globosum* - při nanesení pojiva na karton spolu s chemickou sloučeninou již v minimálním množství, což je 0,025 g v pojivu, reaguje jakákoliv chemická sloučenina antibakteriálně. Při nanášené pojiva na plátno to není již tak jednoznačné. Triclosan, TiO_2 a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zabraňují růstu plísní již v minimálním množství chemikálie, což je 0,025 g v pojivu. U Na_2SO_3 je růst plísní v jakémkoliv množství chemikálie v pojivu nepatrný. Co se týče AgNO_3 , plíseň přestává růst až s vyšší koncentrací chemikálie v pojivu, jedná se o 0,075 g a 0,1g. Nanočástice a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nevykazují vůči plísní žádné účinky.

Mucor plumbeus

Plíseň *Mucor plumbeus*, při nanesení na pojiva na karton spolu s chemickou sloučeninou má lepší antibakteriální účinek než plátno. Nejlepších výsledků chemických sloučenin při nanášení spolu s pojivem na karton je dosaženo jednoznačně u nanočástic a AgNO_3 . TiO_2 a Triclosan vykazují antibakteriální účinky na karton až od množství 0,075 g sloučeniny v pojivu. Antibakteriální účinky chemické sloučeniny na plátnu vykazuje pouze ZnNO_3 a to v množství 0,1 g v pojivu. Ostatní chemické sloučeniny nevykazují antibakteriální účinky při nanesení na plátno a vzorky jsou napadeny plísní.

Cladosporium sphaerospermum

Plíseň - *Cladosporium sphaerospermum* nanesení pojiva na karton spolu s chemickou sloučeninou vykazuje lepší antibakteriální účinek než plátno. Nejlepších výsledků chemických sloučenin při nanášení spolu s pojivem je dosaženo jednoznačně u nanočástic a AgNO_3 . ZnNO_3 vykazuje antibakteriální účinky na karton až od množství 0,075 g chemické sloučeniny v pojivu. Antibakteriální účinky chemické sloučeniny na plátnu vykazují pouze nanočástice, Na_2SO_3 a ZnNO_3 . Ostatní chemické sloučeniny nevykazují antibakteriální účinky.

hmotnost chemikálie		chemická sloučenina						
0,025-0,1 g		AgNO_3	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_3	nano	TiO_2	Triclosan	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
plíseň 1	p	8,75	32,5	5	76,25	0	5	0
plíseň 2	p	73,75	58,75	100	93,75	70	87,5	22,5
plíseň 3	p	87,5	92,5	90	27,5	100	87,5	76,25
plíseň 1	k	0	1,25	3,75	0	1,25	2,5	3,75
plíseň 2	k	2,5	3,75	12,5	0	18,75	7,5	18,75
plíseň 3	k	0	5	0	0	10	72,5	25
průměr účinku		28,75	32,3	35,2	32,91	33,33	43,75	24,38

Tab. č. 1 Citlivost jedné plísně na jednom materiálu vůči všem chemikáliím, 100% bez citlivosti, 0% max. citlivost

hmotnost chemikálie		chemická sloučenina						
0,025-0,1 g		AgNO_3	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_3	nano	TiO_2	Triclosan	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
plíseň 1	p	75	0	50	100	5	5	90
plíseň 2	p	100	100	100	100	100	100	100
plíseň 3	p	100	100	90	100	100	50	100
plíseň 1	k	5	5	0	5	5	10	30
plíseň 2	k	50	0	10	50	100	10	100
plíseň 3	k	50	30	0	50	75	50	100
průměr		57,14	57,14	57,14	57,14	57,14	57,14	57,14
citlivost		50,3%	56,5%	61,6%	57,6%	58,3%	76,6%	42,7%

Tab. č.2. Citlivost všech plísní na všech materiálech vůči jedné chemikálii

7. Závěr

Cílem bakalářské práce bylo analyzovat lepidla z hlediska pevnosti spoje a ověřit možnosti protiplísňové úpravy plátna s adhezí vrstvou. Plísně, které se vyskytují v knihovních fondech, zatím z hlediska protiplísňových úprav nikdo neřešil.

Výsledky a průběh experimentu prokázaly, že lepivost všech druhů pojiva vyhovuje, ale některá pojiva mají větší variabilitu a naopak jiná při různém variabilním množství mají pevnost spoje skoro stejnou. Experiment s použitím H₂O pouze prokázal, že je zcela jedno v jakém množství a jaké pojivo bude použito, jelikož již po krátkém čase, v řádu několika minut, působení H₂O na spoj, se začne samovolně odchlípnout.

Druhým experimentem bylo testování chemických sloučenin s antibakteriálním účinkem popř. s antimykotickým účinkem. Na jednotlivé vzorky z knihařského plátna a knihařského kartonu bylo nanášeno vybrané pojivo, s nejlepší odolností v tahu, což bylo stanoveno na základě prvního experimentu. Pojivo bylo nanášeno s chemickou sloučeninou o různé koncentraci na plátno a karton. Vzorky byly vystaveny působení třech druhů plísní, které se běžně vyskytují v knihovnách.

Experiment prokázal, že závisí na použité koncentraci chemické sloučeniny a zároveň i použité plísní. Různé chemické sloučeniny reagují různě na plísně. V případě kartonu můžeme hovořit o nulových hodnotách namnožení plísní u AgNO₃ nanočástic. V případě plátna nejsou účinky chemických látek stoprocentní, je to způsobeno tím, že plátno je kaširované škrobem a škrob je živná půda pro plísně a bakterie. Nejlépe zabraňuje růstu plísní chemická sloučenina Zn(NO₃)₂. V případě zabránění růstu plísní zároveň na kartonu i plátně nejlépe vychází chemická sloučenina Zn(NO₃)₂, ale bylo by velmi vhodné ji zkombinovat s nanočásticemi, které velmi dobře reagují proti plísním na plátně.

Literatura:

- [1] Doležal, Jaroslav, Vazby knih. Praha: SNTL 1961
- [2] Tobolka, Zdeněk, Kniha : Její vznik, vývoj a rozbor. Praha: Orbis 1949
- [3] Král, Jindřich, Moderní knihařství : souborné zpracování poznatků oboru. Brno: Knihař 1999, ISBN 80-901924-8-3
- [4] Knihařská plátna a potahové materiály, [on line] Dostupné 11.2.2015z WWW: <http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=1238&buxus_svettisku>
- [5] Günter Krickler. Die Werkstoffe des Buchbinders. Schlüter, Hannover 1982, ISBN 3- 87706-206-7.

NÁVRH KONSTRUKCE ZAŘÍZENÍ PRO Odstředivé ZVLÁKŇOVÁNÍ

Kužel Roman

Sekce - TEXTIL,

Fakulta textilní, 1. ročník

Bakalářský studijní program - Textilní technologie, materiály a nanomateriály

Abstrakt: Předmětem této práce je konstrukce a stavba stroje pro zvlákňování polymerních roztoků pomocí technologie odstředivého zvlákňování pro laboratorní účely. Práce je zaměřena na konstrukci uzpůsobenou pro vysokou variabilitu vzhledem k povaze budoucího využití ve výzkumu a jednoduchost obsluhy. Její praktická část zahrnuje fyzickou realizaci projektu. Musí splňovat základní prvky ochrany zdraví osob s ním pracujícím. Cílem této práce je uspokojit potřebu školy po této technologii za minimum nákladů pro účely výzkumu a výuky.

Klíčová slova: forcespinning, odstředivé zvlákňování, konstrukce, spinnereta, polymerní roztok, nanovlákná

1 Úvod

Návrh konstrukce je nedílnou součástí výroby každého funkčního zařízení. Má svá ucelená pravidla a náležitosti, která jsou léty prověřena a zdokonalována. Je nutné je dodržovat pro správnou a snadnou cestu k výslednému řešení.

Dnes se ke konstrukci využívá především 3D CAD softwarů. Existuje mnoho výrobců a variant především podle oboru zaměření. Pomocí nich se modelují jednotlivé komponenty, pod sestavy a sestavy. Ty jsou poté skládány do ucelené soustavy finálního sestavení. Výsledná finální sestavená konstrukce je silově zatěžována vnějšími i vnitřními silami tak, jak by se vzhledem k využití a umístění stroje dalo předpovídat. Následně se v sestavě zadají parametry pohybu funkčních dílů a mechanismů. Díky tomu lze předcházet mnoha nechtěným situacím, jako jsou kolize součástí vlivem špatné konstrukce, nedostatečně pevnostně navržená součást, nevhodné využití konstrukčních materiálů vzhledem k mechanickým a chemickým vlastnostem, životnost jednotlivých komponent apod.

Technologie odstředivého zvlákňování je dlouho známou metodou výroby vláken. V textilním odvětví se poprvé objevila ve spojení s výrobou mikrovláken. Technologie byla využívána především pro taveniny skla a čediče, ze kterých se vyráběly vlákenné izolace. Později je využívána i pro výrobu nanovláken. V souvislosti s nástupem a popularitou nanovláken, nanovlákných vrstev, nanovlákných kompozitních materiálů apod. se tato technologie neustále vyvíjí a zdokonaluje, jsou používány dříve nemyslitelné prvky, roztoky a taveniny.

První část je zaměřena na přiblížení technologie, které zařízení využívá, její přednosti, ale i nevýhody. Především se však zabývá konstrukčním řešením v uváděných patentech.

V druhé části jsou rozebrány možnosti návrhu konstrukce vzhledem k dostupným součástkám a materiálům a volba pohonu z hlediska výkonové charakteristiky. To je velice důležitý parametr, protože je potřeba dosáhnout definovaných parametrů jako jsou otáčky spinnerety a čas rozběhu do zvolených otáček.

Ve třetí části je vybrán vhodný koncept, který je zpracován do 3D modelu a výrobní výkresové dokumentace pomocí 3D CAD softwaru Inventor od společnosti Autodesk.

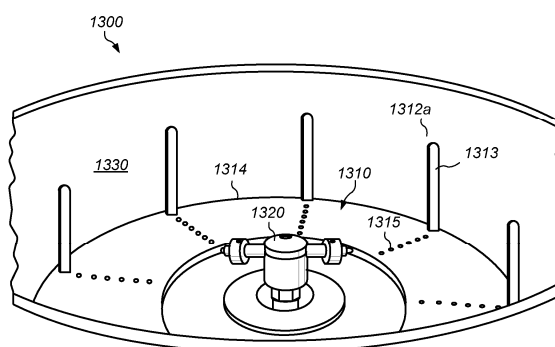
V závěrečné části je zhodnoceno použité konstrukční řešení a navrhnuté prvky, které je možné připojit, podle jeho použití, od elektronického řízení až po zavedení úprav k širšímu využití na základě vstupní suroviny.

2 Současný stav

Technologie odstředivého zvlákňování (forcespinning) je dnes na vzestupu díky spojení této technologie s výrobou nanovláken a jejich nanovláknenných vrstev. Díky tomu bylo patentováno několik modifikací konstrukce takovýchto přístrojů. Jelikož tato konstrukční řešení nejsou přizpůsobena potřebám výzkumu, bylo nutné realizovat potřebné modifikace a navrhnout a vytvořit konstrukce vlastní. Současné řešení je zaměřeno na konstantní podmínky nastavení, které se dají akceptovat při průmyslovém využití, avšak nejsou vhodné pro laboratorní využití, kde je podmínky zvlákňování nutné měnit velmi často. Navíc konstrukční řešení uchycení kolektorů není nejvhodnější. Bližší popis problematiky lze naléznout v patentech [1] a [2].

3 Mechanismus zvlákňování

Zvlákňování spočívá v opuštění polymerního roztoku či taveniny ze zásobníku spinnerety a následným odpařením rozpouštědla v něm obsaženého. Takto vytvořené vlákno je následně zachycováno na svise orientovaných plochých kolektorech rozmístěných v kruhovém poli okolo spinnerety, jak je vidět na obrázku 1. Fyzikálně je děj ovlivněn mnoha proměnnými. Ty jsou z velké části dány tvarem spinnerety, druhem a koncentrací polymerního roztoku. Dále je ovlivněn obvodovou rychlostí spinnerety, která udává rychlost opuštění polymerního roztoku z trysky (jehly). Velice důležitý parametr je doba rozběhu do zvolených otáček. Doba rozběhu do zvolených otáček je důležitá hned z několika důvodů. Hlavním důvodem je plynulý odvod polymerního roztoku z otvoru spinnerety, čím delší bude doba rozběhu, tím více se vnese do procesu nestejných vláken do vláknenné vrstvy. Nestejnost bude promítnuta zejména v průměru vláken, přítomností kapek a míst spojených z důvodu nedostatečného odpaření rozpouštědla. Také polymerní roztok, který během rozběhu bude vytlačen, bude zanášet a znečišťovat pracovní prostor přístroje.

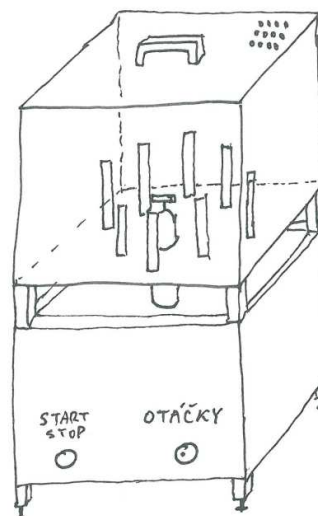


Obrázek 1: spinnereta s kolektory

4 Koncepty konstrukce

4.1 Koncept A

Předpokladem bylo vytvořit funkční zařízení i se spinneretou, která bude umístěna na motor použitého vhodného existujícího přístroje. Na základě provedené rešerše technologie odstředivého zvlákňování se jako vhodné jeví volit cestu přestavby funkčního ručního přístroje s regulací otáček. Do úvahy byly zahrnuty vybrané vysokootáčkové elektrické a pneumatické ruční brusky, ruční frézky a vysokootáčkové motory používané ve vysavačích prachu.



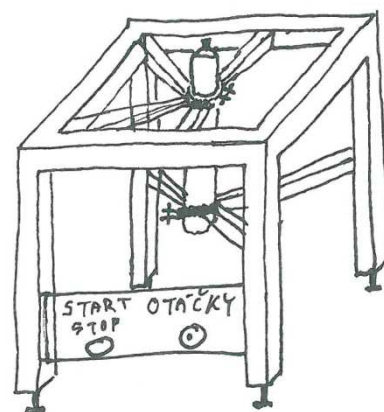
Obrázek 3: Koncept celkové stavby stroje

4.1.1 Volba pohonu

Po průzkumu trhu bylo rozhodnuto použít jako pohonu ruční elektrickou brusku Dremel 4000. Bruska má v příslušenství i kleštinu o vnitřním průměru 4mm. Díky tomu by bylo možné využít i více spinneret, avšak malých rozměrů a přímo konstruovaných na přístroj. Ve specifikaci se udává elektronické řízení stálosti otáček i v zátěži, což bylo jednou z podmínek zadání. Dále má plynulou, ale značně nepřesnou regulaci otáček, která by upravena na řízení pomocí optického měřiče otáček pro letecké modeláře, a tím docílit dosažení požadovaných hodnot otáček spinnerety.

4.1.2 Konstrukce upevnění pohonu

Zařízení by bylo konstruováno tak, že by bylo využito celé brusky. Bruska by byla upnuta pomocí šroubem stahovaných objímek, přičemž bude před upnutím obalena pěnovou páskou, aby nedošlo k rozdrčení krytů brusky a došlo k vícebodovému sevření. Pěnový materiál navíc sníží přenos vibrací brusky do konstrukce zařízení. Z důvodu stability by bruska byla uchycena pomocí dvou objímek. Konstrukce by byla navržena tak, aby osa rotace hřídele brusky byla s osou svislou na podložku a plně vyvážena pomocí stavitelných nožiček. Konstrukce by byla svařena z běžně dostupných ocelových profilů, popřípadě sešroubována z hliníkových profilů. Celá motorová část o podstavě cca 350x350 mm a výšce okolo 250-300 mm by byla zakryta hliníkovými plechy popřípadě neprůhlednými polymerními deskami pro zakrytí konstrukce upnutí. Ovládání a regulace otáček by byla vyvedena do předního panelu umístěného v jednom z krytů motorové části.

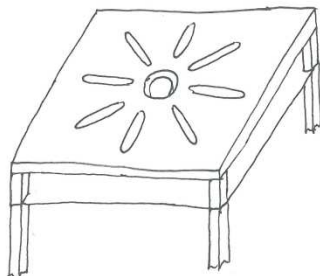


Obrázek 4: Konstrukce upevnění pohonu

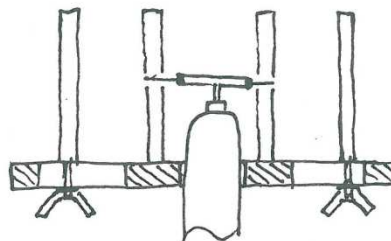
4.1.3 Konstrukce kolektoru

Kolektor by byl umístěn pevně na konstrukci zařízení, základnou by byla polymerní deska, nebo hliníkový plech vhodné tloušťky, kde by v kruhovém poli bylo vyfrézováno osm drážek o délce 70-100 mm viz obrázek 5.

V drážce by byl svisle umístěn kolektor kruhového průřezu o výšce 120 mm, který by byl díky osazení a rozdílnému průměru zasazen do drážky. Osazení zapadající do drážky by bylo opatřeno závitem a ze spodní části aretováno pomocí podložky a křídlové matice do požadovaného průměru, jako je nakresleno na obrázku 6. Každá drážka by byla označena stupnicí pro snazší manipulaci a nastavení potřebného průměru.



Obrázek 5: Základna kolektoru s rozmístěním drážek

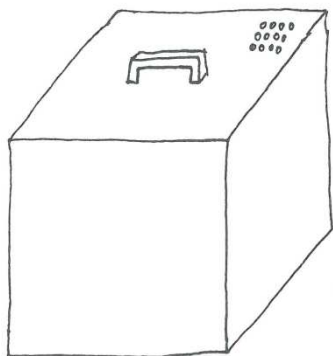


Obrázek 6: Řez základnou kolektoru

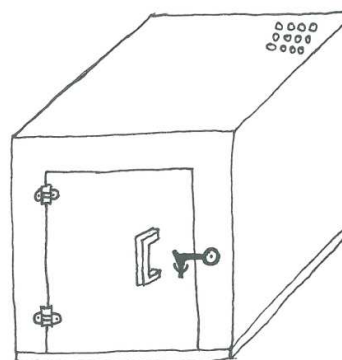
Kolektor by byl odsazen oproti motorové části o 40-50 mm z důvodu snadné manipulace s křídlovou maticí při změně pozice kolektoru.

4.1.4 Konstrukce ochranného krytování

Celý pracovní prostor by bylo nutné zakrytovat, jak z hlediska bezpečnosti, tak z hlediska manipulace, protože jedním z požadavků byla snadná manipulace s přístrojem. Proto byly voleny dvě varianty krytování. První varianta (Obr. 7) počítala s plně odnímatelným krytem ve formě duté krychle bez podstavy dílu přichyceným opět křídlovými maticemi. Shora by byl kryt opatřen polem děr o rozměrech cca 50x50 mm pro ventilaci pracovního prostoru. Druhá varianta (Obr. 8) byla také dutá krychle, nicméně zde by byla pevně spojena s přístrojem a jedna ze stěn by byla osazena dvířky pro přístup do pracovního prostoru.



Obrázek 7: První varianta - plně odnímatelný kryt



Obrázek 8: Druhá varianta ochranného krytování

4.2 Koncept B

Po zhlédnutí reálného laboratorního funkčního zařízení byla původní myšlenka konstrukce zavrhnuta a bylo rozhodnuto, že se dále budu ubírat cestou masivní konstrukce a stavbou provozního průmyslového využití. Bylo tedy potřeba začít vyhledávat vhodný druh pohonu, nový druh upnutí spinnerety, přizpůsobit se všem požadavkům, které byly doposud vzneseny, a navrhnout konstrukci k vysoké variabilitě a bezpečnosti zařízení. To vše s ohledem na umístění v laboratořích či poloprovozu. Nová koncepce zahrnovala výběr vhodného druhu motoru, návrh jak budou řízeny otáčky, zajištění bezpečnosti provozu bezpečnostními opatřeními dle provozních zvyklostí, připojení odvětrávání pracovního prostoru a řešení odvodu výparů.

Dále bylo žádoucí konstrukci přizpůsobit tak, aby bylo zařízení snadno přenositelné a bylo tak umožněno zařízení kdykoliv stěhovat podle využití prostorů laboratoře, to hlavně z hlediska vytíženosti pracovního fondu stroje. V neposlední řadě nelze opomenout, že na zařízení budou pracovat i studenti s úzkým rozsahem znalostí, a proto je nutné ho navrhnout co nejjednodušeji, ale s co nejvyšší variabilitou.

Volba pohonu

Po průzkumu dostupných možností druhu pohonu zařízení, které jsou na trhu, byl vybrán asynchronní motor.

- Asynchronní motory

Asynchronní motor je točivý elektrický stroj, pracující na střídavý proud. Jde o nejrozšířenější elektromotor v elektrotechnice vůbec, který slouží jako základní součást pohonů mnoha strojů v různých oblastech společenské praxe.

Tok energie mezi hlavními částmi motoru (stator a rotor) je realizován výhradně pomocí elektrické indukce, proto se často tento motor označuje jako *motor indukční*. Výhodou asynchronního motoru je vysoká spolehlivost daná jednoduchou konstrukcí. Tyto motory se nejčastěji používají jako napájené z běžné střídavé sítě. Napájecí napětí může být jednofázové nebo trojfázové.

Asynchronní motor připojený přímo na elektrickou síť může pracovat buď v omezeném rozsahu otáček, nebo je jeho provoz neefektivní. Díky frekvenčním měničům je dnes možné asynchronní stroje provozovat v širokém rozsahu otáček [3].

Výběr pohonu a jeho výkonová zátěž

Dle předchozích parametrů pohonů, jejich výkonových charakteristik a ceny byl vybrán jako nejvhodnější asynchronní pohon. Následně byl proveden průzkum trhu a nalezeno nejvhodnější provedení asynchronního motoru vzhledem k zamýšlenému využití.

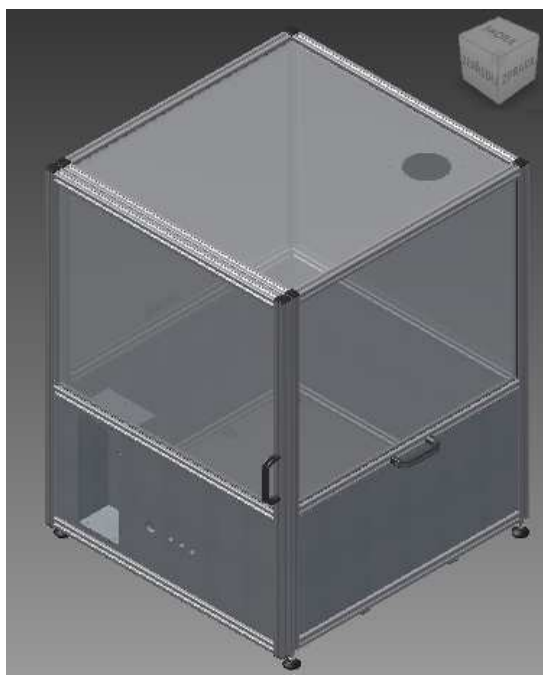
Díky znalostem CNC obráběcích strojů bylo nakonec vybráno vřeteno Teknomotor série SB. Z hlediska konstrukce na radiální zatížení a v hřídeli zakomponovaného kleštinového upínání ER20. Do úvahy se nyní nabízely dvě provedení, která se lišila pouze výkonem a rozměry. Byla to vřetena s označením C31/40-C-SB-P-ER20-0.7KW-18000RPM a C41/47-A-SB-P-ER20-1.1KW-18000RPM.

K motorům byly provedeny výpočty pro zjištění potřebného výkonu. Ty závisely hlavně na momentu setrvačnosti spinnerety, provozních otáčkách a času do rozběhu. Na základě výpočtů byl zvolen jako dostatečný slabší model C31/40.

Konstrukce nosné a krycí části zakrytování

Ke konstrukci bylo zvoleno použití konstrukčních hliníkových profilů, jejich doplňků a příslušenství, kterých je na trhu velice pestrá nabídka. Bylo tedy nutné se zorientovat v nabídce jednotlivých výrobců a vybrat nejvhodnějšího na základě požadavků daných na konstrukci. Jako nejvhodnější byly zvoleny produkty Item dodávané společností Haberkorn Ulmer s.r.o. Jejich příslušenství a spojovací prvky byly nejrozmanitější v porovnání s ostatními výrobci pro vybraný

průřez 20x20 mm. Tento rozměr byl vybrán především z důvodu požadavku na nízkou celkovou hmotnost zařízení a vzhledem k celkové konstrukci stroje díky zanedbatelným silám přenášeným provozem stroje na konstrukci. Konstrukce byla zpevněna bočními výztuhami pro oddělení pracovní a strojní části stroje. Dále byly prostory zakrytovány pomocí polykarbonátových a polypropylenových desek. Konstrukce byla usazena na stavitelné podpory s antivibrační vložkou, osazena dvířky a madly. Konstrukce je zatěsněna pomocí těsnících profilů proti úniku toxických výparů a snížení průniku hluku do okolí. Celkové rozměry přístroje jsou 750x540x560 mm.



Obrázek 9: Nosná konstrukce s ochrannými kryty

Na obrázku 9 jsou ve spodní části viditelné prvky pro upevnění základní desky sloužící jako nosný prvek celého vnitřního ústrojí přístroje. V předním krytu strojní části bude do otvorů osazena elektronika a elektrické ovládací zařízení. Kruhový otvor ve vrchním polykarbonátovém krytu slouží k upevnění ventilátoru a potrubí pro odvod toxických výparů z pracovního prostoru stroje.

Konstrukce držáku motoru

Držák motoru bylo nutné konstruovat tak, aby zaujímal nejen co nejmenší plochu podstavy, ale i prostor. Bylo nutné vybrat materiál ke konstrukci tak, aby byla co nejpevnější a nepřenášela chvění způsobené provozem motoru k ní upevněné do soustavy stroje. Nejvhodnějším materiálem se jevila ocel, díky svým pevnostním a konstrukčním vlastnostem a svařitelnosti tvarově rozmanitých dílů.

Svařenec ocelových částí držáku motoru je značně odlehčen pomocí tvarových výřezů v konstrukci vzhledem k pevnosti celého prvku. Je osazen dvojicí vzpěr kompenzujících síly, které bude motor na držák vyvíjet. Základna je navržena tak, aby rozteče šroubů byly v co největší vzdálenosti od středu sestavy, respektive osy otáčení vřetene motoru. Pro eliminaci povolení šroubů budou všechny šrouby zajištěny pružnou podložkou a šrouby, které upevňují držák k podložce navíc pojistnou maticí.

V původním návrhu měla být na tento držák a objímku motoru připevněna veškerá zbylá konstrukce celého mechanismu kolektoru. Od této varianty bylo upuštěno, protože z hlediska přenosu vibrací vyvolaných motorem a následného rozkmitání soustavy by byly přetěžovány úchyty upevnění držáku motoru.

Konstrukce kolektoru

V konstrukci kolektoru byl zahrnut požadavek na vysokou rozměrovou variabilitu z důvodu nutnosti rychlé změny průměru kolektoru. Tě bylo dosaženo pomocí kruhové podstavy rozdělené do čtyř samostatných segmentů. Na vnějším okraji mají drážku kopírující rádius, na němž je vytvořena. V drážce jsou umístěny samostatně pohyblivé, svisle umístěné kolektory, které mají obdélníkový průřez. V bokorysu mají tvar písmene L. Díly podstavy budou vyrobeny z polypropylenu a svislé kolektory pro zachycení vlákenné vrstvy z hliníku. Hliníkové kolektory pro zachycení vlákenné vrstvy jsou připevněny pomocí šroubu a vodícího kolíku vedoucích skrze drážku podstavy kolektoru díky plochému dílu nahrazujícího matici, která nemohla být použita kvůli ochranné desce oddělující pracovní prostor od prostoru strojního.

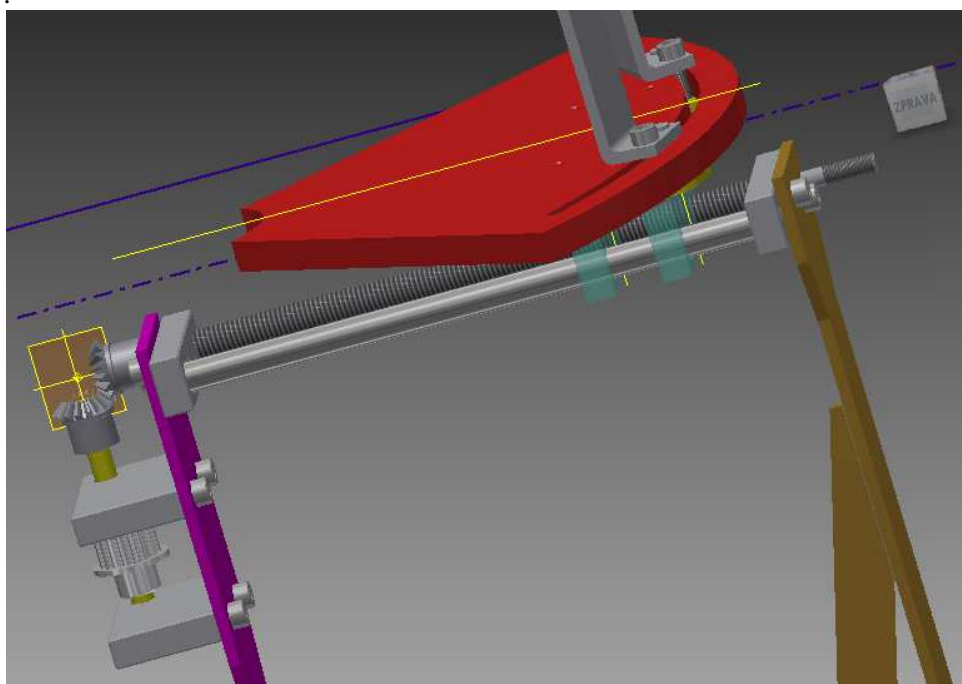
Tyto kolektory jsou dále přichyceny pomocí dvou segmentů připevněných zespod pomocí šroubů v již zobrazených dírách se závitů. V těchto segmentech jsou dva otvory, jeden slouží k posuvu kolektoru po závitové tyči, druhý pouze jako lineární vedení. Díly jsou zde dva, aby kompenzovaly křížnou sílu vzniklou vedením šroubovice závitové tyče.

Konstrukce mechanismu pro plynulý posuv kolektorů

Tento konstruovaný mechanismus zajišťuje plynulý posuv všech 4 výšečí kolektoru současně, a to především díky propojení všech 4 závitových tyčí přes kuželové ozubené soukolí svírající úhel 90° a tím zajišťuje i přenesení pohybu hřídel z vodorovného do svislého směru. Na svislých hřídelích jsou nalisovány ozubené řemenice s modulem 3M, které jsou propojeny pomocí ozubeného řemenu obíhající střed soustavy a tudíž motor, který je upevněný v držáku.

Tento mechanismus je připevněn z obou stran pomocí dvou svařenců zajišťující jeho stabilitu. První svařenec je složen z podstavy se dvěma drážkami pro napnutí ozubeného řemene mezi ozubené řemenice, stojny, na které jsou upnuty polypropylenové díly pro uchycení hřídele ozubené řemenice, vymezení vůle kuželového soukolí a uložení vodícího šroubu a lineárního vedení a poslední částí svařence je vzpěra zajišťující ohybovou stabilitu. Druhý svařenec je umístěn na opačném konci lineárního vedení a zajišťuje správnou polohu vedení, vymezuje rozsah pohybu kolektoru po vodící závitové tyči a je rovněž opatřen vzpěrou zamezující průhybu stojny.

V celkovém propojení s kolektorem je pak pootočením pouze jedním šroubem realizován pohyb všech čtyř segmentů kolektoru, a tím je zajištěna jednoduchá regulace průměru, na který se bude vlákenná vrstva zachytávat. Tím je splněn požadavek jednoduché obsluhy a vysoké variability.

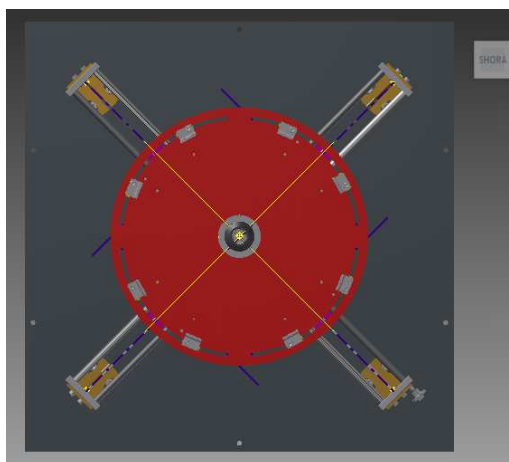


Obrázek 10: Kompletní mechanismus posuvu kolektoru

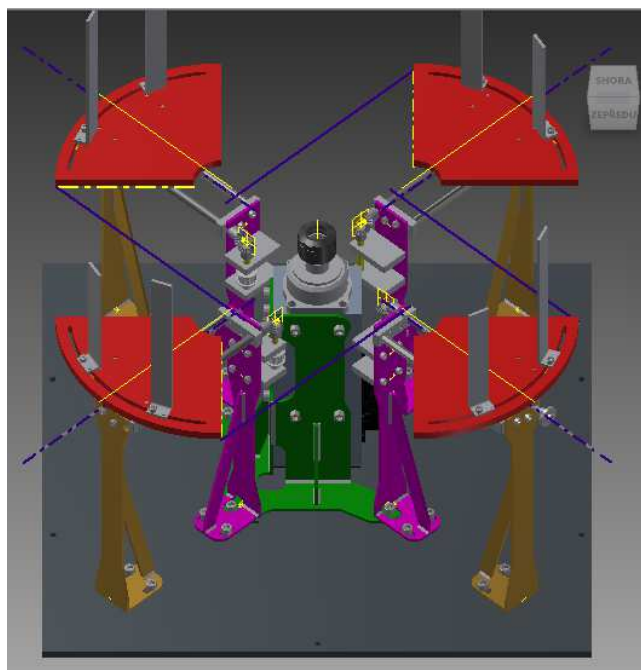
Na konci závitové tyče bude závit osazen vroubkovanou maticí pro ruční regulaci průměru kolektorů.

4.3 Rozmístění motoru a kolektorů ve strojní části stroje

Komponenty držáku motoru s motorem a čtyři kompletní mechanismy posuvu kolektoru budou umístěny ve strojní části stroje. Držák motoru bude ve středu celé soustavy. Zřetel je brán i na vizuální stránku přístroje. Excentrické postavení by vzhledem k pracovnímu prostoru a prosklené pracovní části nepůsobilo esteticky. Prvky kompletních mechanismů posuvu kolektoru budou pootočený o 45° oproti osovému kříži os X a Y, tudíž se budou nacházet na diagonálách základní desky, která je zároveň jejich podstavou. Toto rozestavení umožní využít maximální možné vzdálenosti rozevření kolektorů. Celé rozestavení je názorně ukázáno na obrázcích 11 a 12.



Obrázek 11: Pohled shora na rozmístění posuvných mechanismů a kolektoru v uzavřeném stavu



Obrázek 12: Izometrický pohled na rozmístění posuvných mechanismů a kolektoru v otevřeném stavu

4.4 Oddělení pracovního a strojního prostoru

Z hledisek bezpečnosti, ochrany strojních součástí, údržby a hlediska vizuálního je nutné oddělení těchto dvou prostorů. Oddělení bylo provedeno pomocí desky navržené tak, aby vyhovovala předchozí konstrukci. Deska není v plném zákrytu plochy vnitřního prostoru, protože bylo nutné vytvořit v desce otvory pro volný pohyb kolektorů. Deska je umístěna volně svrchu na všech osmi svařencích umístěných ve strojní části. V případě potřeby bude dodatečně upevněna ke zmíněné konstrukci.

Na desce je v pravém dolním rohu konstruován výřez na ruku pro snadný přístup k ovládacímu prvku pohybu kolektorů. Jestli zde bude takto umístěn, nebo bude jeho tvar modifikován, bude zřejmě až po montáži stroje a otestování přístupu bez tohoto otvoru. Zbylé funkční otvory mohou být, pokud to bude nutné, zakryty pružnou folií.

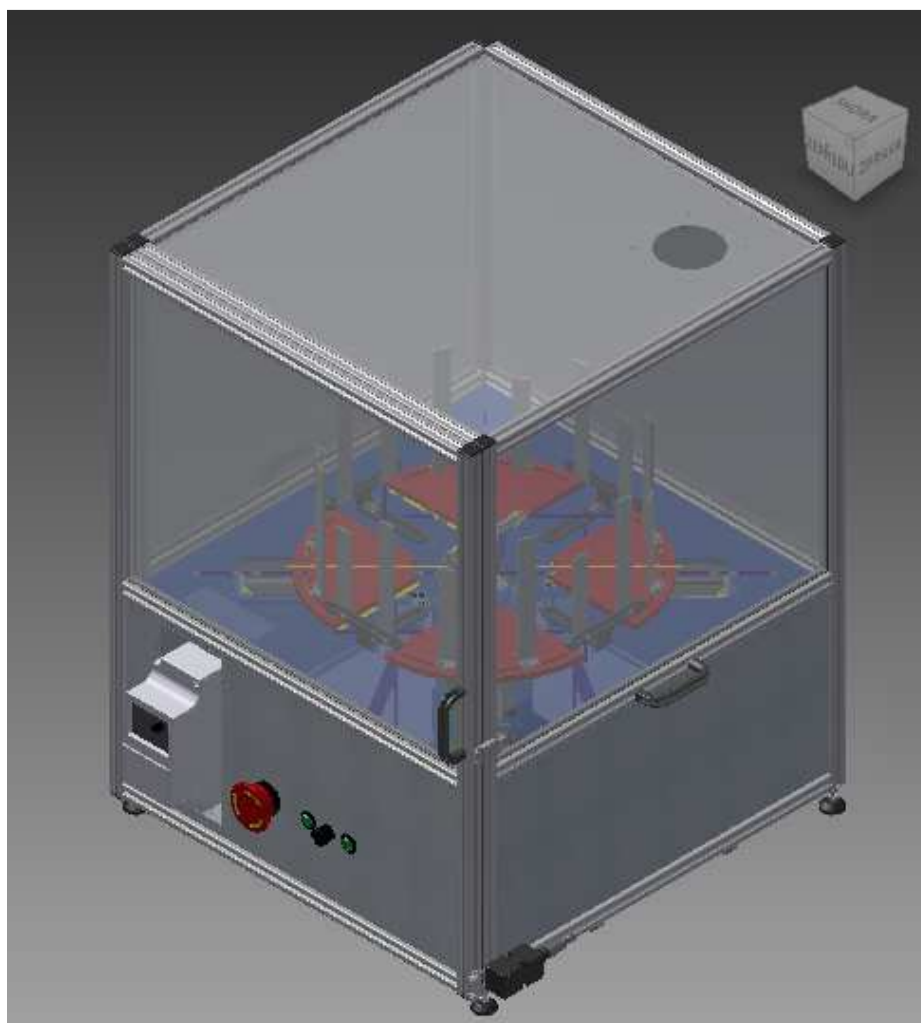
Z obrázku 14 je zřejmá velká vzdálenost kolektorů při maximálním rozevření, což by zapříčinilo při použití více svislých kolektorů pro zachycení vlákněné vrstvy její zhroucení, popřípadě

by se na takovou vzdálenost ani nevytvořila. Bylo tedy nutné tento nedostatek řešit pomocí čtyř dalších kolektorů, tentokrát umístěných v osové kříži os X a Y. Kolektory mají opět drážku pro posuv záchytných kolektorů, avšak nyní je umístěna ve svislém směru spolu s rovnými záchytnými kolektory. Konstrukce základny a stojny je podobná plechovým svařencům. Základna je opět osazena drážkou pro posuv součásti, nyní však neslouží k vymezení vůle, ale k posuvu kolektoru na potřebný průměr. Rozmezí jeho využití je mezi 175 a 243 mm od středu, takže minimální průměr, na kterém je lze použít, je 350 mm. Tato sestava je materiálově složena z hliníkových svislých kolektorů a polykarbonátových dílů základny (ty jsou zde spojeny lepením styčných ploch). Manipulace s nimi je velice jednoduchá díky upnutí pomocí křídlové matice na šroubu, který je pevně spojen s oddělovací deskou.

Ovládací prvky přístroje

Jsou umístěny ve spodním panelu dvířek přístroje tak, aby k nim byl co nejsnazší přístup a snadno se odečítaly hodnoty parametrů z displeje nastavených na frekvenčním měniči. Především je důležitý snadný přístup ke STOP tlačítku přístroje, který je dán bezpečnostní vyhláškou. Vše je zobrazeno na obrázku 24, kde je dále zobrazen potenciometr pro regulaci otáček ventilátoru a dvojice kolébkových vypínačů se světelnou signalizací pro ovládání světla a ventilátoru.

celková vizualizace přístroje



Obrázek 13: Finální podoba přístroje

5 Závěr

Práce byla zaměřena na návrh a konstrukci zařízení pro technologii odstředivého zvlákňování s důrazem na variabilitu nastavení. Díky znalostem získaných o technologii a provedenou rešerší bylo docíleno realizace projektu. Toho bylo dosaženo dvěma návrhy, kdy byl realizován ten sofistikovanější a propracovanější. Zařízení bylo zabezpečeno proti zasažení elektrickým proudem, proti odletujícím prvkům spinnerety, pracovní prostor je odvětráván, takže je zabezpečen i ze zdravotního hlediska, je opatřen STOP tlačítkem pro odpojení elektrické energie do celého přístroje a v neposlední řadě je zabezpečen proti neodborné manipulaci bezpečnostním spínačem.

Zařízení bylo konstruováno s ohledem na co nejvyšší variabilitu z důvodů výzkumu a výuky. Byly navrženy prvky možných zlepšení, která lze realizovat v případě potřeby. Výše finančního příspěvku byla zohledněna v návrhu zařízení tak, aby bylo možné konstrukční řešení realizovat. Vybraná a popsaná konstrukce byla realizována ve fyzické podobě, kde došlo ke stavbě funkčního zařízení a jeho předání zadavateli. Realizace montáže celého zařízení proběhla v poloprovozu Katedry netkaných textilií a nanovláknenných materiálů, kde bylo poskytnuto veškeré vybavení potřebné k realizaci. Celková finanční náročnost realizace nepřesáhla částku 40 000 Kč, to jsou zhruba 2 % z ceny profesionálního zařízení. Největšími výhodami tohoto návrhu konstrukce oproti profesionálnímu zařízení jsou jeho jednoduchá změna průměru kolektoru a jeho velikost.

Přístroj by bylo možné osadit plně elektronickým řízením pomocí dotykového displeje a virtuálního prostředí. Toto vylepšení by šlo realizovat např. pomocí stavebnicových prvků společnosti Arduino. Pomocí těchto stavebních prvků lze realizovat kdykoliv dodatečná vylepšení. Šlo by tedy postupně dokupovat potřebné modely podle prvků, které by byly v budoucnu pořízeny.

Připojením dávkovacích pump se dá realizovat široká rozmanitost vláknenné vrstvy. Díky nim by se dala v malém měřítku realizovat i kontinuální výroba, protože by zařízení nebylo limitováno zásobou roztoku.

Připojením tavicích hlav by bylo zařízení možné odstředivě zvlákňovat taveniny polymerů, skla či jakékoliv jiné látky, které by bylo možné pomocí doplňku převést na taveninu.

V případě modifikace na kontinuální výrobu vláknenné vrstvy lze regulovat rychlost odtahujících válců a tak regulovat parametry plošné textilie či vláknenné vrstvy. Připojením zdroje vysokého napětí by šlo zvlákňovat elektrostaticky.

Z hlediska bezpečnosti lze díky dalšímu doplňku vše ovládat či sledovat na dálku pomocí WiFi, nebo LAN sítě. To je zejména výhodné pro kontrolu obsluhy vedoucím bez nutnosti docházet na pracoviště.

Literatura

[1] PENO, Ed, Roger LIPTON a Stephen KAY. FIBERIO TECHNOLOGY CORPORATION. *Apparatuses having outlet elements and methods for the production of microfibers and nanofibers*. Dostupné také z: <https://www.google.cz/patents/US8647540>

[2] LIPTON, Roger, Stephen KAY a Yogesh NER. FIBERIO TECHNOLOGY CORPORATION. *Devices and methods for the production of microfibers and nanofibers having one or more additives*. Dostupné také z: <https://www.google.cz/patents/US20140035177>

[3] KOLEKTIV, Ivan Uhlíř a. *Elektrické stroje a pohony*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2007. ISBN 80-010-3730-4.

SKRYTÁ REKLAMA U ODĚVŮ A TEXTILNÍCH DOPLŇKŮ

Lucie Mohelská

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 3. ročník
Bakalářský studijní program – TEXTILNÍ MARKETING

Abstrakt: Reklama se stala nedílnou součástí lidského života. Ovlivňuje nás v každodenním životě. Tato práce je zaměřena na využití skryté reklamy u oděvů a textilních doplňků. V rešeršní části bakalářské práce je reklama definována, uvedeny jsou druhy reklamních médií a nástrojů a zhodnocena je jejich vhodnost při propagaci textilních produktů. Praktická část se zabývá průzkumem v médiích, který je zaměřen na product placement a advertorial. Marketingový výzkum se zaměřil na získání informací o reklamě, na product placement a na nákupní chování respondentů. V závěru bylo vytvořeno několik vlastních návrhů, pro zvýšení povědomí o výrobcích, které se vyskytují v médiích.

Klíčová slova: reklama, média, reklamní nástroje, skrytá reklama, product placement

Úvod

Před samotným průzkumem v médiích bylo zapotřebí v rešeršní části bakalářské práce definovat a popsat druhy reklamy. Shrnout prostředky, kterými se reklama dostává k cílovým objektům – reklamní média. Tyto média rozdělit na tradiční a nové (moderní) formy. U každého typu popsat jeho výhody a nevýhody, následně zhodnotit vhodnost média při propagaci textilních produktů. Dále charakterizovat marketingové nástroje, které slouží pro přenos informací reklamními médii. I u těchto nástrojů popsat výhody a nevýhody a zhodnotit jejich vhodnost při propagaci textilních produktů. Následně byla definována skrytá reklama a popsány její druhy – advertorial, testrial, podprahová reklama a product placement, který zároveň patří do reklamních nástrojů.

Informace obsažené v rešeršní části byly následně uplatněny v praxi. Cílem práce bylo zjištění, zda se využívá skrytá reklama u oděvů a textilních doplňků. Vlastní průzkum v médiích, zjišťoval využití skryté reklamy, konkrétně product placementu a advertorialu. Informace byly sbírány pomocí internetu nebo v terénu na místech prodeje. Další část byla zaměřena na spotřebitele, požadované informace byly získány prostřednictvím marketingového výzkumu metodou dotazování. Cílem bylo zjistit, zda reklama obecně, a především pak product placement, jako druh skryté reklamy, ovlivňují spotřebitele při nákupním rozhodování. Poslední část byla věnována vlastním návrhům na zviditelnění značek působících na českém trhu tak, aby potenciální zákazník okamžitě poznal, že daný oděv patří ke konkrétní značce. Tento reklamní nástroj spotřebitel nemusí považovat za druh reklamního sdělení, přesto působí na jeho vědomí nebo nevědomí, stejně tak jako skrytá reklama.

1 Vlastní průzkum v médiích

Vlastní průzkum v médiích zahrnuje dvě části, které se zabývají získáním informací potřebných k dosažení cíle práce, kterým je využití skryté reklamy u oděvů a textilních doplňků.

První část je zaměřena především na product placement. V této části byl vybrán jeden zástupce z tradičního média a dva zástupci z nových forem médií. Mimo jiné byly zjišťovány informace o možném zneužívání skryté reklamy.

Ve druhé části bylo zjišťováno využití skryté reklamy, konkrétně zda se prodejci v obchodech snaží skrytě podporovat zboží, které je propagované v médiích.

1.1 Product placement a advertorial

První část se zabývá product placementem (PP) a advertorialem u oděvů a textilních doplňků jako jedním z druhů skryté reklamy. Na několika příkladech byl ukázán PP a advertorial u oděvů a textilních doplňků. Všechny uvedené příklady byly veřejně prezentovány v médiích.

Ukázky byly vybrány z těchto médií: z televize, jakožto zástupce tradičního média, a z nových forem médií byl zvolen - internet a také sociální média, která byla spojena s dalšími reklamními nástroji. Výběr médií byl proveden na základě vlastního dotazníkového šetření (viz 2. Vlastní marketingový výzkum). Navíc byly získány informace o možném zneužití skryté reklamy. U dvou z deseti příkladů nebylo řádně označeno, že obsahují product placement. Pozorný divák tedy snadno rozpozná výrobky, které mají zřetelná loga či jiné charakteristické prvky. Jednalo se především o značky Adidas a Nike.

1.2 Průzkum trhu

Tato část průzkumu byla zaměřena na prodejní místa. Byl proveden průzkum trhu, který měl za cíl objasnit, zda obchodníci skrytě podporují zboží, které je propagované v médiích, tedy využití advertorialu. Byla vybrána tato média: internetové, tištěné, jehož prvotní účel není reklamní propagace výrobků, a tištěné, jehož prvotní účel je reklamní propagace výrobků. Tato tři reklamní média byla vybrána na základě vlastního dotazníkového šetření.

Byla stanovena hypotéza, že prodejci v obchodě skrytě podporují zboží propagované v médiích. Průzkum byl zaměřen na maloobchodní prodejny v Liberci. Dohromady bylo vybráno 51 druhů oděvů a textilních doplňků, které byly podrobeny výzkumu v celkem 20 prodejnách v OC Nisa a Forum Liberec. Kromě toho byly získány informace, které objasňují, zda se výrobky nabízené v daných médiích dají skutečně zakoupit v obchodech, dále jestli jejich vzhled a cena, odpovídají skutečnosti, a kde se tyto výrobky nejčastěji na prodejně nalézají.

Zástupcem tištěného média, jehož prvotním účelem je reklamní propagace výrobků, byl zvolen *Magazín OC NISA*, s distribucí zdarma a s platností magazínu od 14. 5. – 30. 6. 2014. Na stránkách magazínu prezentují a zároveň propagují své zboží prodejci působící v OC NISA. Důvodem zvolení tohoto konkrétního propagačního média bylo široké lokální působení. Samotný průzkum trhu probíhal dne 19. 5. 2014, tedy 5. den platnosti magazínu. Vybráno bylo 26 oděvů a textilních doplňků.

Za tištěná média, jejichž prvotním účelem není reklamní propagace výrobků, byly zvoleny týdeníky zacílené na ženy – *Blesk pro ženy*, ročník 12, číslo 7/2015, vydaný 9. února 2015, dále *Tina*, ročník 23, číslo 6, vydaný 4. února 2015. V těchto týdenících se často nalézá skrytá reklama v podobě advertorialu. Průzkum byl proveden dne 12. února 2015, tedy 3. a 8. den od vydání. Vybráno bylo 15 oděvů a textilních doplňků.

Posledního zástupce médií představoval internet, konkrétně byl zvolen server *www.prozeny.cz*, zabývající se různorodými tématy, včetně módy. Ze článku (advertorialu) *Stylová dámská sáčka: Do práce i do společnosti*, bylo vybráno 10 výrobků. Článek byl uveřejněn dne 4. listopadu 2014. Odkaz na tento server nalezneme na hlavní stránce vyhledávače *www.seznam.cz*, který je jedním z nejnavštěvovanějších v ČR. Průzkum proběhl 13. listopadu 2014, 9. den od zveřejnění.

Z celkového počtu 51 zkoumaných oděvů a textilních doplňků bylo na prodejně dostupných 69 % (35), nedostupných bylo 31 % (16). Nejčastějším důvodem pro nedostupnost bylo vyprodání výrobků bez možnosti dalšího dodání výrobků na prodejnu. Vzhledem ke krátké době mezi vydáním či zveřejněním propagovaných výrobků v médiích je poměr nedostupných výrobků vysoký. Nejvíce vybraných výrobků, tj. 22 z 26 by si zákazník mohl koupit z tištěného média, jehož prvotním účelem je reklamní propagace výrobků, tedy z *Magazínu OC NISA*. Z tištěného média, jehož prvotním účelem není reklamní propagace výrobků, by zákazník našel v obchodech 8 z 15 vybraných výrobků. U internetového média byla úspěšnost dostupnosti vybraných výrobků poloviční, tj. 5 dostupných vybraných výrobků z 10.

Stanovená hypotéza, že prodejci v obchodě skrytě podporují zboží propagované v médiích, se nepotvrdila. Z celkového počtu 35 dostupných vybraných výrobků, které byly propagovány v médiích, byla pouze u 37% (13) produktů, zjištěna skrytá podpora v místě prodeje. Nejčastějším způsobem podpory bylo vystavení produktu na figuríně a umístění na viditelném místě tak, aby si ho zákazník po příchodu do prodejny všiml. Zbýlých 63 % (22) prodejců žádným způsobem dále nepropaguje vybrané výrobky. Tím se nezvyšuje efektivnost reklamního sdělení uveřejněného v médiích, a není tak dosaženo efektivnějšího využití vynaložených finančních prostředků.

Shodnost ilustračních obrázků výrobků, které jsou propagovány v médiích, a skutečná podoba výrobků nabízených zákazníkům v místech prodeje, byla 83 % (29) z 35 dostupných vybraných výrobků. Neshodných bylo 17 % (6), důvodem byla především odlišná barva.

Dalším kritériem bylo, jestli uvedená cena v médiích, odpovídá skutečné ceně u vybraných dostupných výrobků. U 77 % (27) vybraných výrobků odpovídala skutečná cena ceně uvedené v médiích. Jen u 23 % (8) neodpovídala. Pouze v jednom případě byla cena vyšší, v 7 případech byla cena nižší, což má jistě pozitivní vliv na zákazníky, kteří jsou citliví na cenu.

Při průzkumu trhu bylo dále zjišťováno umístění vybraných dostupných výrobků v místě prodeje. Nejčastěji se výrobky nacházely v přední části či u vchodu do prodejny, to celkem 46 % (16) případů, což souvisí s jejich skrytou podporou na místě prodeje. Ve střední části prodejny bylo umístěno 31 % (11) produktů, v zadní části bylo jen 23 % (8) výrobků.

2 Vlastní marketingový výzkum

Cílem marketingového výzkumu bylo zjistit, zda reklama v obecném měřítku ovlivňuje respondenty a jejich chování při nákupním rozhodování, dále byl zjišťován vliv product placementu jako podmožiny skryté reklamy. Na základě definovaného cíle výzkumu byly stanoveny hypotézy:

Nákupní chování respondentů ovlivňuje reklama.

Respondenti neznají zkratku označující snímek, který obsahuje product placement.

Respondenti při nákupu oděvů jednájí impulzivně.

Nejvhodnější metodou, pro sběr primárních dat byla zvolena metoda dotazování. Tato metoda patří k nejpoužívanějším metodám určeným pro získávání dat pro marketingový výzkum. Nejoptimálnější technikou dotazování bylo zvoleno dotazování elektronické. Z důvodů jednoduchosti vyplňování, rychlosti získání požadovaných informací, minimální finanční náročnosti a především pro rychlé šíření dotazníku mezi respondenty. V neposlední řadě také pro minimální vliv zadavatele výzkumu.

Dotazník byl umístěn na webových stránkách Vyplnto.cz, které umožňují veřejně a zcela zdarma realizovat vlastní dotazníková šetření. Tyto stránky umožňují tvorbu, grafickou úpravu dotazníků a následné zpracování sesbíraných informací. Nespornou výhodou Vyplnto.cz je získání respondentů bez nutnosti jejich oslovení ze strany zadavatele.

Z důvodu co nejrychlejšího a co nejefektivnějšího získání dat byl vytvořen dotazník na webových stránkách survio.cz, které oproti prvně zmíněným neumožňují získat respondenty bez předchozího kontaktu. Oslovení respondentů a zveřejnění odkazu na vyplnění dotazníku, probíhalo pomocí sociální sítě Facebook.com.

Dotazníkové šetření probíhalo v období od 7. 4. do 30. 4. 2014. Celkem bylo získáno 93 odpovědí od respondentů, kteří odpovídali celkem na 19 otázek. Orientační údaj o poměru zobrazených a vyplněných dotazníků, tedy návratnost dotazníků byla 60 %. Průměrná doba potřebná k vyplnění dotazníku se pohybovala okolo 4 minut a 35 vteřin.

Na základě výsledků marketingového průzkumu lze potvrdit či vyvrátit stanovené hypotézy.

První hypotéza, že nákupní chování respondentů ovlivňuje reklama, se nepotvrdila. Negativně (*Rozhodně ne* a *Spíše ne*) se vyjádřilo téměř 70 % dotazovaných, kteří neuvažují o koupi výrobků z reklamy. Rozhodují se spíše na základě oblíbenosti obchodu či slevových akcí, na základě reklamy se rozhoduje pouze 8 % dotazovaných. Jako nepřínosnou považuje reklamu 55 %. Představit si život bez reklamy dokáže necelých 80%.

Druhá hypotéza o neznalosti zkratky, která označuje snímek obsahující product placement se potvrdila. Správně pojem product placement definovalo 47 % dotazovaných, dalších 14 % uvedlo, že zná správný pojem, ale již ho nedefinovali. Neznalost zkratky product placementu přiznalo 55 % dotazovaných, dalších 10 % respondentů uvedlo špatné, neurčité či nepřesné odpovědi a 54 % dotazovaných nikde nezaznamenalo produkt placement.

76 % dotazovaných si myslí, že je PP jako druh reklamního sdělení neovlivňuje. Celkem 69 % si myslí, že product placement nepůsobí ani pozitivně ani negativně, zakomponováním produktu nebo značky do filmu se pro 56 % nezvyšuje jeho reálnost. Nejčastějšími ve filmu či seriálu identifikovanými oděvními značkami byly Adidas a Nike, uvedlo je shodně 20 respondentů, dále pak Louis Vuitton a Prada, především díky jasně rozeznatelným logům či charakteristickým prvkům, typickým pro dané značky.

Poslední stanovená hypotéza, že respondenti při nákupu oděvů jednají impulzivně, se nepotvrdila. Jen 20 % respondentů (*Ne, nikdy* a *Výjimečně*) nákupy oděvů neplánuje, v polovině případů jedná neplánovaně 24 %. Obchod si nejčastěji vybírá dle oblíbenosti 31 %, dle slevových akcí 24 % či dle doporučení 20 %, jen 9 % dá na vnější prostředí prodejny (výlohu, reklamní poutače), na reklamu dá 8 % respondentů. Nejdůležitější vlastností byla pro dotazované kvalita oděvů (26 %) a jejich cena (23 %), přičemž 48 % není věrno (*Nikdy* a *Výjimečně*) jedné značce či výrobkové řadě oblečení.

3 Návrh na zviditelnění vybraných značek

Poslední část práce byla věnována návrhům na zviditelnění vybraných značek, které působí na českém trhu. Cílem návrhů je vyvolat u spotřebitele propojení symbolů a log s danými značkami. Tak aby na první pohled poznal, že oděv či doplněk je produktem

konkrétní značky. To vše za účelem snadnější rozeznatelnosti při použití výrobků jako product placement. Návrhy byly vytvořeny na základě vlastního průzkumu médií a dotazníkového šetření, kde respondenti nejčastěji uváděli značky, které mají výrazná loga či jiné prvky.

Nejprve bylo uvedeno několik příkladů značek, které mají svá loga, symboly a jiné prvky. Dále byly u tří společností, které těmito prvky nedisponují u všech výrobků, prezentovány vlastní návrhy.

3.1 Příklady vybraných značek

Již existuje nespočet značek, které dokázaly svá loga, symboly nebo jiné charakteristické prvky umístit na produkt, a staly se tak jeho neodmyslitelnou součástí.

Jako příklad bude uvedeno pět světoznámých módních značek, s podrobnějším popisem vzniku jejich názvu, původu a případným popisem vzniku typických symbolů a log.

Adidas

Název Adidas je složen z domácího jména majitele společnosti Adi Dasslera. Jednoznačnou identifikaci značky Adidas tvoří již několik desetiletí tři pruhy. Nejprve se firma zaměřovala na výrobu sportovní obuvi, později došlo k rozšíření sortimentu o sportovní oblečení. [1]

Nike

K přejmenování společnosti na Nike a následnému vytvoření firemního loga, došlo až několik let po vzniku společnosti. Samotný název Nike je odvozen od řecké bohyně vítězství Niké. Logo představuje pohyb a dynamiku, která souvisí s firemním zaměřením na sportovní oděvy, obuv a doplňky. [2]

Lacoste

Po ukončení úspěšné sportovní dráhy založil René Lacosta oděvní firmu. Za vznikem loga zeleného krokodýla stojí Lacosteho tenisoví fanoušci, kteří mu tak přezdívali, již během jeho sportovní kariéry. Typickým výrobkem Lacoste se stává polo tričko, určené nejen na tenisové kurty. V současnosti značka kromě kvalitního oblečení produkuje i boty, kabelky nebo parfémy. [3]

LV

Symbol LV znamená iniciály jména Louis Vuitton, slavného zakladatele značky. Produkty LV v dnešní době představují velice luxusní a prestižní výrobky. V produkci pod značkou Louis Vuitton nalezneme kožené zboží (kabelky, kufry, zavazadla, atd.), které tuto značku proslavilo, dále pak oblečení pro muže a ženy. Typický vzhled „Vuittonek“ je tvořen drobným kostkovaným vzorem, označeným jako danier canvas, nebo monogramem LV ve vzoru spolu se čtyřlístkem a květem. [4]

Burberry

Světoznámá značka Burberry se stala synonymem pro nadčasovou eleganci a nejvyšší kvalitu. Název firmy je odvozen od jejího zakladatele Thomase Burberryho. Výrobky jsou na první pohled rozeznatelné díky nezaměnitelné tkanině ve vzoru tartanové kostky, která je již řadu desetiletí ochrannou známkou. Od roku 1901 zdobí logo společnosti rytíř na koni ve zbroji a nesoucí slovo prorsum, což znamená vpřed, které znázorňuje inovaci a pokrok. [5]

3.2. Vlastní návrhy značek

Společnosti, které nemají na lícní straně u všech oděvů umístěné výrazné symboly, loga či jiné charakteristické prvky. Tyto vybrané firmy mají pobočky po celé České republice. Každá z nich má obchod i v Liberci. Všechny firmy mají dlouhotrvající tradici a bohatou historii. Nabízejí dámský, pánský a dětský (mimo JTX) sortiment a dále různé doplňky. Nabízené oděvy jsou určeny k různým příležitostem.

Některé z nabízených produktů nemají umístěnou značku, tak aby byla viditelná při běžném nošení. Obsahují pouze loga či nápisy, natisknuté či našité na rubní straně výrobku.

Z tohoto důvodu bylo navrženo několik symbolů, které byly následně aplikovány na obrázky oděvů, pocházejících od vybraných značek.

C&A

Nadnárodní společnost vlastníci řetězce obchodů s oděvy. Původ dvojice písmen, tvořící v současnosti firemní logo, pochází ze zkrácení jmen zakladatelů společnosti Clemense a Augusta Brenninkmeijerových. Celkem společnost nabízí dvanáct vlastních značek, například Yessica, Yessica pure Clockhouse. [6]



Obrázek 1 současné logo C&A [7]



Obrázek 2 vlastní návrh loga C&A



Obrázek 3 aplikace loga C&A

H&M

Podobně jako předchozí společnost vlastní H&M řetězce prodejen po celém světě. Firma vznikla pod názvem Hennes ve Švédsku v 40. letech 20. století se zaměřením na prodej dámské módy. V 60. letech, koupí firmy Mauritz Widforss, byl zahájen prodej pánského sortimentu. Název H&M, jak ho známe dnes, tvoří opět zkratku dvou slov, Hennes, znamenající ve švédštině její nebo také pro ni, a Mauritz. Sortiment společnosti zahrnuje dámskou, pánskou i dětskou módu, má i vlastní kolekce doplňků, obuvi nebo kosmetiky. Má několik vlastních značek a spolupracuje i se slavnými osobnostmi. [8,9]



Obrázek 4 současné logo H&M [10]

Hennes a Mauritz

Obrázek 5 vlastní návrh loga H&M



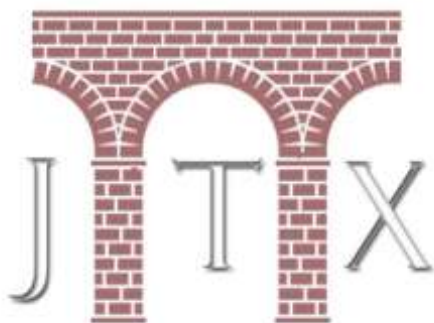
Obrázek 6 aplikace loga H&M

JTX

Společnost Jihočeská textilní Písek s. r. o. nabízí produkty české tradiční značky JITEX a vlastní značky JTX. Od roku 2011 již používá pouze značku JTX. Kromě distribuce do velkoobchodů a maloobchodu má firma i několik desítek vlastních obchodů. Značka JTX je složeninou ze slov Jihočeská textilní. [11]



Obrázek 7 současné logo JTX [11]



Obrázek 8 vlastní návrh loga JTX I



Obrázek 9 vlastní návrh loga JTX II



Obrázek 10 aplikace loga JTX I [12]



Obrázek 11 aplikace loga JTX II [13]

4 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo využití skryté reklamy u oděvů a textilních doplňků, se zvláštním zaměřením na jednotlivé druhy skryté reklamy, konkrétně na product placement, advertorial.

První praktická část se věnovala vlastnímu průzkumu v médiích. Na několika různých příkladech oděvů a textilních doplňků byl ukázán product placement a advertorial. U dvou z deseti příkladů nebylo řádně označeno, že obsahují product placement. Šlo zejména o značky Adidas a Nike. Tyto produkty jsou bystrými pozorovateli snadno rozpoznatelné, mají totiž zřetelná loga či jiné charakteristické prvky.

Následující část vlastního průzkumu trhu byla zaměřena na prodejní místa. Tato část se obzvláště zaměřila na využití advertorialu jako jednoho z druhů skryté reklamy, tedy zda se prodejci snaží skrytě podporovat zboží, které je propagované v médiích.

Průzkum probíhal v Liberci a bylo celkem navštíveno 20 obchodů. Zkoumáno bylo celkem 51 vybraných oděvů a textilních doplňků. Byla stanovena hypotéza, že prodejci v obchodě skrytě podporují zboží propagované v médiích, která však byla vyvrácena. Z celkového počtu 35 dostupných vybraných výrobků, byla pouze u 37 % (13) výrobků shledána skrytá podpora. Tyto výrobky byly umístěny tak, aby si jich potenciální zákazník po příchodu do obchodu všiml. Prodejci, kteří své výrobky žádným způsobem skrytě nepodporovali, dále nezvyšovali efektivnost reklamního sdělení uveřejněného v médiích a nemohli tak dosáhnout efektivnějšího využití finančních prostředků vynaložených na tento advertorial.

Druhá praktická část byla zaměřena na spotřebitele. Byl proveden vlastní marketingový výzkum, který měl za cíl objasnit vliv reklamy na respondenty a jejich chování při nákupním rozhodování a vliv product placementu jako jednoho z druhů skryté reklamy. Na základě tohoto cíle byly stanoveny tři hypotézy, které měl marketingový výzkum potvrdit či vyvrátit.

První hypotéza, že nákupní chování respondentů ovlivňuje reklama, nebyla potvrzena. Téměř 70 % dotazovaných se vyjádřilo negativně, tedy že se na základě reklamy o koupi výrobku nerozhodují. To potvrdila i otázka, na základě čeho se respondenti rozhodnou navštívit obchod s oděvy. Pouze v 8 % případů je to reklama. Dokonce za nepřínosnou ji považuje 55 % dotazovaných a necelých 80 % si dokáže představit život bez reklamy.

Druhá hypotéza, že respondenti neznají zkratku, kterou se označuje product placement, byla potvrzena. Celkem 55 % respondentů přiznalo neznalost zkratky product placement a dalších 10 % ji uvedlo nesprávně, neurčitě či nepřesně. Správně pojem definovalo 47 % dotazovaných, dalších 14 % uvedlo, že pojem znají, ale neuvedli již jeho definici, a to i přesto, že k tomu byli vyzváni. Přes znalost pojmu ho nikde nezaznamenalo 54 % respondentů. Nejvíce zmiňovanými značkami z oděvního průmyslu byly shodně uvedeny Adidas a Nike, dále pak Louis Vuitton a Prada. Většina značek je celosvětově známých a mají svá charakteristická loga, symboly nebo jiné prvky, díky kterým jsou spotřebitelem jednoznačně rozpoznatelné.

Poslední stanovená hypotéza, se zaměřila na nákupní chování respondentů. Tvrzení předpokládalo, že respondenti při nákupu oděvů jednájí impulzivně, tato hypotéza však nebyla potvrzena. Nákup oděvů neplánuje nikdy, nebo jen výjimečně, pouze 20 % dotazovaných, v polovině případů je to 24 %. Při nákupu oděvů si nejčastěji vybírají oděv na základě oblíbenosti 31 %, slevových akcí 24 % nebo na doporučení 20 % a nejdůležitější při nákupu oděvů je pro respondenty kvalita (26 %) a cena (23 %) produktů. Nikdy nebo jen výjimečně není věrno jedné značce nebo výrobkové řadě oblečení celkem 48 % dotazovaných.

Poslední praktická část práce byla zaměřena na vytvoření návrhu na zviditelnění vybraných značek. Cílem návrhů bylo u spotřebitele vyvolat propojení symbolu a log s vybranými značkami. Návrhy jsou zaměřeny především na výrobky, které se vyskytují v audiovizuálních dílech jako product placement, a to za účelem jejich lepší rozeznatelnosti. Vybrány byly značky, které působí na českém trhu a nemají na většině svých výrobků žádné charakteristické prvky, které by je spojovaly s danou značkou a jsou viditelné při běžném nošení. To je také důvod, proč obecně vznikají charakteristické prvky spojující výrobky se značkou.

Nejprve byly vybrány příklady značek, které mají na všech svých výrobcích umístěna výrazná loga, symboly či jiné charakteristické prvky. Poté byly u vybraných společností, vytvořeny vlastní návrhy log, ty byly následně, pro lepší názornost, aplikovány na obrázky

oděvů, které pocházejí od daných značek. Spotřebitel nemusí tento způsob označování oděvů a textilních doplňků považovat přímo za reklamu, ale je jí ovlivněn. Každý člověk, který nosí oblečení, se stává chodícím médiem, díky kterému se reklamní sdělení dále šíří.

Prezentované návrhy log, by dané firmy mohly použít v praxi, zvýšila by se tak hodnota značek, společnosti by tak své výrobky snadno odlišily od konkurence. Spotřebitel by tak při pohledu na osobu oblečenou v oděvu dané značky okamžitě spojil daný výrobek s konkrétní značkou. Jelikož oděv nereprezentuje jen člověka, ale i značku, která stojí za jeho původem.

Literatura

- [1] *funstyle.cz*. [online], poslední revize 8.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://www.funstyle.cz/Historie-firmy-a-znacky-adidas-je-vice-nez-bohata>
- [2] *alsami.cz*. [online], poslední revize 8.12.2014 [cit. 2014-12-8]. Dostupné z WWW: <http://www.alsamisport.cz/znacka-nike>
- [3] *Mall.cz*. [online], poslední revize 8.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://www.mall.cz/znacka/lacoste>
- [4] *Worn*. [online], poslední revize 8.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://www.worn.cz/encyklopedie/modni-znacka/louis-vuitton/>
- [5] *Apro Delta*. [online], poslední revize 8.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://www.aprodelta.cz/parfemy-burberry>
- [6] SENDREIOVÁ MARTINA. *Vliv módních přehlídek na prodejnost módního oblečení: kvalifikační práce*. Liberec: Technická univerzita, 2014. 80 s. Vedoucí práce Pařilová Hana
- [7] *The Branding Source*. [online], poslední revize 4.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://brandingsource.blogspot.cz/2011/04/new-logo-c.html>
- [8] *Worn*. [online], poslední revize 4.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://www.worn.cz/encyklopedie/modni-znacka/h-m/>
- [9] *Luxurymag*. [online], poslední revize 10.5.2015 [cit. 2015-05-10]. Dostupné z WWW: <http://www.luxurymag.cz/novinky/128/trendy-podzimni-kabaty-od-h-m/>
- [10] *BVD*. [online], poslední revize 4.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://bvd.se/hm/>
- [11] *jtx*. [online], poslední revize 4.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://eshop.jtx.cz/content/4-o-nas>
- [12] *jtx*. [online], poslední revize 4.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://eshop.jtx.cz/kolekce-jaro-leto-2014/461-delona.html>
- [13] *jtx*. [online], poslední revize 4.12.2014 [cit. 2014-12-4]. Dostupné z WWW: <http://eshop.jtx.cz/kolekce-jaro-leto-2014/494-nuda.html>

VÝVOJ NANOVLÁKENNÝCH KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ S INKORPOROVANÝM AKTIVNÍM UHLÍM PRO FILTRAČNÍ ÚČELY

Ulman Ivan

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 3. ročník
Bakalářský studijní program – NETKANÉ TEXTILIE

Abstrakt: Bakalářská práce se zabývá výrobou sorpčního materiálu s inkorporovaným aktivním uhlím, které je zachycováno mezi vrstvy elektricky zvlákněného polymeru, přichyceného na spunbond textilií. U výroby byla měněna rychlost dávkování aktivního uhlí, což určovalo jeho množství, přičemž byly použity dva rozdílné polymery, ze kterých byla vyráběna nanovláknena. V textu je popsán přístroj a technologie výroby, která byla postupem procesu měněna a zlepšována. Cílem práce bylo vyrobit filtrační materiál, který by měl lepší vlastnosti než stávající materiál a byl by schopný nahradit funkční vrstvy ochranných oděvů pro armádní či jiné účely.

Klíčová slova: Filtrace, aktivní uhlí, nanovláknena, elektrické zvláknění, kompozitní materiál

1. Rešerše

Článek s názvem „Development of chemical protective clothing“, se zabývá výrobou netkaných textilií s aktivním uhlím, který navazuje na patent Giglii. Gopalakrishnan a jeho spolupracovníci ale píší o pětivrstvé modifikované netkané textilií s inkorporovaným aktivním uhlím. První vrstvou jsou bavlněná či umělá vlákna, pokrytá voděodolnou vrstvou. Druhá, třetí a čtvrtá vrstva je tvořena takzvaným sendvičem, který je složen ze dvou vrstev netkaných textilií a mezi nimi je aktivní uhlí s pojivem, pro zabránění jeho úniku. Pátou vrstvou je zde podšívkový bavlněný materiál. Pojivem pro aktivní uhlí byla použita polyuretanová pěna nebo polyuretanová lepidla. I tento ochranný oděv byl díky pojivu málo prodyšný, proto byly vyrobeny selektivně propustné membrány, kterými došlo ke zlepšení prodyšnosti. Propustné membrány byly funkční, ovšem jejich výroba byla příliš drahá, a proto byly nahrazeny vpichovací technologií. Jde o průnik jehel, které svými hroty zpevní netkaná vlákna a pro lepší proudění vzduchu vytvoří v materiálu průduchy [1].

2. Výroba filtrů

Praktická část bakalářské práce se zaměřuje na samotnou výrobu filtrů a vývoj naprašovacího zařízení. Výroba filtrů směřuje především k přesnějšímu dávkování a rovnoměrnějšímu rozprostření aktivního uhlí, které je spojeno s naprašováním pomocí dávkovače a homogenizace sonotrodou.

2.1 Naprašovací zařízení

K výrobě jsme využívali laboratorní přístroj vedený pod názvem patentu „Způsob vytváření funkční nanovlákněné vrstvy a zařízení k provádění způsobu“ [2]. Zařízení se skládalo z naprašovacího zařízení, u kterého je možné regulovat frekvence a rychlost naprašování, sonotrody, která pomáhala rozprostřít aktivní uhlí po celé ploše vyráběného vzorku, otáčejícím se dopravníkem a zvláknovacím strunným válečkem, který byl ponořen ve vaničce s polymerním roztokem. Přístroj je znázorněn na obrázku 1. Dalšími částmi přístroje byly zdroje pro výrobu kladného a záporného vysokého napětí.



Obrázek 1: Laboratorní přístroj pro výrobu nanovlákněných filtrů. Přístroj se skládá z: 1) Dávkovací silo aktivního uhlí 2) Sonotroda 3) Dopravník s vyráběným filtrem 4) Strunný váleček ve vaničce s polymerem 5) Vibrační zařízení (dávkování aktivního uhlí)

2.2 Výroba vzorků

Nejprve bylo nutné najít vhodné nastavení geometrie zařízení pro správnou funkci a fungování celé technologie, zároveň byl naplněn zásobník na aktivní uhlí. Všechny části přístroje byly raději pro jistotu správného chodu znovu zkontrolovány. Frekvence kmitu zásobníku aktivního uhlí byla nastavena konstantně na 220Hz, neboť vykazovala nejlepší hodnoty. Amplituda dávkování aktivního uhlí byla měněna na přístroji Afag – PSG1 dle potřeby nebo podle vlastních uvážení. Posledním krokem příprav bylo natažení podkladové textilie na válečky dopravníku, její konce byly spojeny oboustrannou lepicí páskou. Pokrokem ve výrobě byla později navlékána na ten samý dopravník, který byl ovšem vylepšen obyčejným balicím papírem na pásový dopravník. Podkladem pro zachycení nanovláken byla použita pojená bikomponentní netkaná textilie typu spunbond od firmy Pegas nonwovens. Roztok polymeru byl vlit do vaničky s kladně nabitým a kontinuálně se otáčejícím strunným válečkem. Otáčením válečku byl polymer nanášen na jednotlivé struny, kde vytvářel tenký film a pomocí vysokého napětí byl zvláknován. Záporně nabitý drátek neboli elektroda, umístěná mezi válečky dopravníku, zajišťovala zachycování vláken na podklad. Kostra dopravníku byla uzemněna, aby se na něj nanovláknena nezachycovala. Při prvních pokusech výroby filtru bylo zjištěno, že aktivní uhlí nanesené přímo na spunbond textilií, skrz ni propadávalo. Tento problém byl snížen povlákněním podkladové textilie jedním cyklem otočení dopravníku. Zachycená nanovláknena tak svou vrstvou pokryla velké póry spunbondu a zamezila tím propadávání aktivního uhlí. Na spunbond textilií s vytvořenou vrstvou nanovláken bylo sypáno aktivní uhlí z již zmíněného naprašovacího zařízení, které bylo rozfoukáváno pomocí sonotrody upevněnou nad dopravníkem u dávkovače prášku. Dále vzorek procházel několika cykly naprašování a následným nanesením jedné nebo více vrstev polymerních vláken, které aktivní uhlí zachycovalo ve vrstvách a vytvořil se tak kompozitní materiál. Posledním krokem tohoto experimentu bylo nanesení nanovláken bez naprašování pro ukončení procesu a zamezení propadávání aktivního uhlí. Takto vyrobené vrstvy se následně laminovaly přidáním další spunbond textilie na poslední vrstvu nanovláken.

2.3 Vzorky I

První výroba vzorků byla čistě zkušební a byla prováděna především z důvodu nalezení vhodného technologického nastavení všech daných parametrů a jejich vzájemné kombinace. Dávkované aktivní uhlí padalo na sonotrodu nakloněnou pod úhlem 45°, která aktivní uhlí rozptylovala na menší kousky a homogenně nanášela po vyráběné textilií. Používaným polymerem byl polyvinylbutyral. Amplituda se s každým vyráběným vzorkem měnila na dohodnuté hodnoty.

Před započítáním výroby vzorku 1 byly do zásobníku nasypány silikagelové kuličky k vysoušení aktivního uhlí. Amplituda byla nastavena konstantně na 69%. Vzorek prošel počátečním zvlákněním, poté třemi průchody nasypávání aktivního uhlí za současného nanášení nanovláken a nakonec byl opět vrstven zvlákněním.

U vzorku 2 byla amplituda nastavena na 61%, silikagelové kuličky byly ponechány v zásobníku. Vzorek prošel procesem nanášení nanovláken, poté byl vzorek v hlavní části výroby podroben čtyřem cyklům průchodu pod nasypávajícím se aktivním uhlím a současným zvlákněním polymeru. Nanovláknena byla nakonec nanášena ještě po dobu jednoho otočení.

Před výrobou vzorku 3 došlo k vyjmutí většiny silikagelových kuliček. Amplituda byla nastavena na 64,5%. Nanovlákná byla nanášena s prvním a posledním otočením, aktivní uhlí bylo dávkováno po dobu tří průchodů za současného zvlákňování. Optická analýza materiálu prokázala lepší výsledky ohledně homogenity a struktury vytvořeného materiálu, na rozdíl od dvou předcházejících vzorků

Před započítáním výroby vzorku 4 bylo zásobní silo na aktivní uhlí vyčištěno od všeho uhlí a silikagelových kuliček. Na rozdíl od vzorků 1 – 3 bylo u tohoto vzorku do sila vsypáno aktivní uhlí, které bylo předem vysoušeno v laboratorní sušárně. S prvním průchodem byla opět nanášena nanovlákná. Amplituda tentokrát nebyla konstantně nastavena. Během pěti průchodů s nanášením aktivního uhlí a nanovláken byla amplituda sypání aktivního uhlí několikrát měněna z důvodu dosažení vyššího efektu sypání uhlí, které se i přesto hůře dávkovalo, což je znázorněno na obrázku 2. Průměrná hodnota amplitudy byla 67%.



Obrázek 2: Nerovnoměrné dávkování aktivního uhlí

2.4 Vzorky II

Zařízení s dávkovacím sílem a sonotrodou bylo v tomto případě natočeno o cca. 30° vůči dopravníku s podkladovou textilií a vyráběným filtrem, znázorněno na obrázku 13. Natočené dávkovací zařízení mělo teoreticky zvýšit stejnoměrnost nanášené vrstvy aktivního uhlí. Použit byl polymer polyvinylbutyral. Frekvence byla nastavena na 220Hz a hodnota amplitudy měněna.

První vzorek prošel pouze třemi průchody s nanášením nanovláken bez sypání aktivního uhlí. Tento vzorek byl kontrolní a byl vyráběn pro porovnávání se vzorky s aktivním uhlím a pro zjišťování odchylek při výrobě.

Při výrobě druhého vzorku přístroj dávkoval aktivní uhlí amplitudou 60%. Dávkování aktivního uhlí bylo v porovnání s předešlou výrobou plynulé. Vzorek prošel nejdříve nanášením nanovláken, poté bylo dávkováno aktivní uhlí s následným pokrytím nanovláknou po dobu čtyř průchodů a nakonec navíc nanášena vrstva nanovláken.

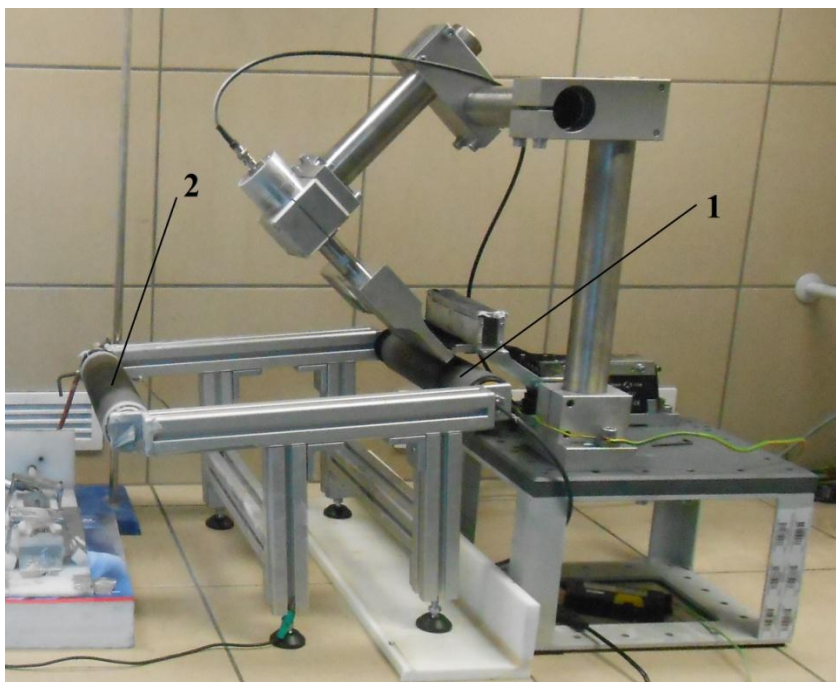
Při tvorbě třetího vzorku byla nanášena vrstva nanovláken a amplituda sypání aktivního uhlí nastavena na 60%, kdy docházelo k jeho nestejnémému nasypávání. Prvnímu průchodu byla tedy ponechána amplituda 60%, při druhém, třetím, čtvrtém a pátém průchodu s dávkováním aktivního uhlí a následným nanášením nanovláken byla nastavena až na 75%,

kdy přístroj dávkoval jako by byla nastavena nižší hodnota. Poslední průchod byl proveden s nanosením další vrstvy nanovláken.

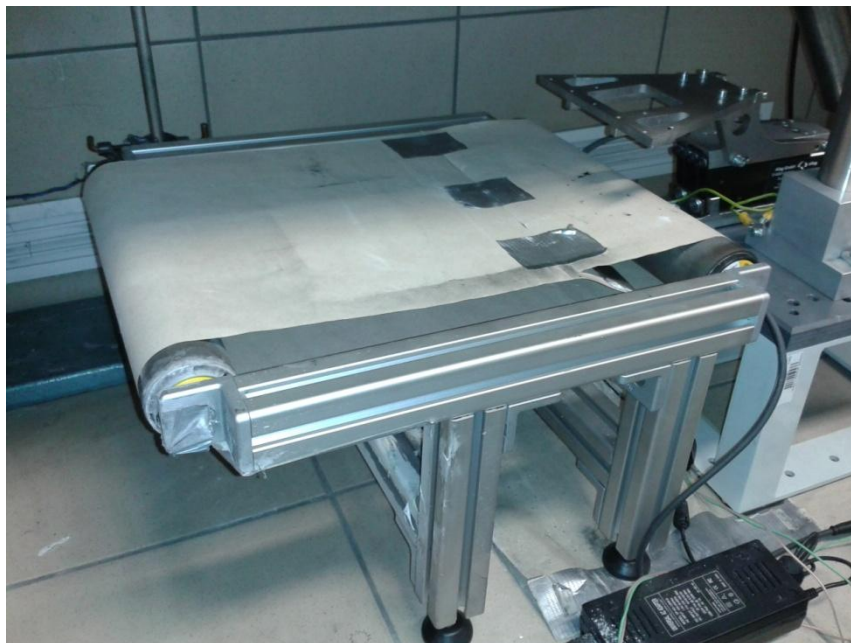
U čtvrtého vzorku bylo celkem 8 průchodů, kdy první a poslední průchod bylo jen s nanovláknem bez přítomnosti aktivního uhlí. Během zbylých šesti průchodů bylo na vyráběný vzorek nanášeno aktivní uhlí při nastavené amplitudě dávkování 75% a s následným navlákněním.

2.5 Vzorky III

Do této doby byla podkladová spunbond textilie instalována na dopravník skládajícího se ze dvou válečků – jeden poháněný a druhý nepoháněný (viz obrázek 3), vzdálených od sebe asi 50 centimetrů. Takto natažená spunbond textilie, přichycená oboustrannou lepicí páskou, se však v místech, kde neměla podporu, svažovala a vlnila. S tímto faktorem se aktivní uhlí shlukovalo v místech, kde zvlnění bylo pod úroveň výšky dopravníkových válečků. Proto byl na válečky dopravníku natažen obyčejný balicí papír, pomocí kterého byl dopravník modifikován na pásový dopravník a dosáhlo se tak lepšího rozmístění aktivního uhlí. Záporně nabitý drátek, doposud umístěný mezi válečky dopravníku, byl přemístěn nad dopravník.



Obrázek 3: Válečky dopravníku. 1) Poháněný váleček 2) Nepoháněný váleček



Obrázek 4: Modifikovaný dopravník

Zkušební vzorek prošel otočením s nanosenou vrstvou elektricky zvlákněného polymeru, poté byla amplituda sypání aktivního uhlí nastavena na 75%, kdy ovšem nastal první problém. Špatně skládaný papír na dopravníku měnil vzdálenost od sonotrody a docházelo tak k nerovnoměrnému rozložení aktivního uhlí. V důsledku toho bylo zjištěno, že tomu tak bylo celou dobu, kdy byl spunbond natahován na dopravník pouze z válečků. Spunbond textilie se vlnila a aktivní uhlí se shlukovalo v nižších místech. Sonotroda tudíž neměla stálou vzdálenost od aktivního uhlí a nebyla tak schopna zvýšit jeho homogenitu. Pro rovnoměrnější rozložení aktivního uhlí došlo k technologické úpravě zařízení, kdy pevná poloha sonotrody od materiálu byla nahrazena polohou proměnlivou. Toto bylo provedeno manuálně a docházelo k dynamickému působení sonotrody na technologický proces. Pojem dynamické působení se rozumí držení a hýbání sonotrody nejen do všech stran, ale i se změnami výšky od materiálu. Amplituda byla stále nastavena na 75% a vzorek prošel třemi průchody s nanosením aktivního uhlí. Pro zaslepení vzorku se nanášela nanovláknenná vrstva po dobu dvou průchodů dopravníku kolem vaničky s polymerem. Tento vzorek nebyl zvážen.

První vzorek byl vyráběn stejně jako zkušební. Prvním otočením byl pokryt vrstvou nanovláken, následně potom byly nanášeny částice uhlí s amplitudou 75%, které už byly rozfoukávány pomocí sonotrody dynamicky. Bylo zjištěno, že přitlačením dávkovacího zařízení k podkladu (laboratorní lince), přístroj lépe dodával aktivní uhlí, a proto byla v průběhu výroby amplituda změněna na 65%, kdy bylo permanentně tlačeno na zařízení. Přístroj dávkoval více, než bylo požadováno, ovšem amplituda mu byla ponechána. Aktivní uhlí bylo sypáno po dobu třech otočení dopravníku s následným navlákněním. Na přemístěném záporně nabitým drátku ulpívala nanovláknna a docházelo k deformaci elektrody, což mělo neblahý vliv na celý proces. Důsledkem toho musela být výroba přerušena. Záporně nabitá elektroda byla umístěna zpět mezi válečky dopravníku. Pro ukončení procesu byl vzorek pokryt nanovláknny po dobu dvou průchodů.

Druhý vzorek byl vyráběn obdobně jako první vzorek s tím rozdílem, že se aktivní uhlí nanášelo jen v intervalu dvou otočení dopravníku. Při výrobě bylo na aktivní uhlí působeno dynamicky pomocí sonotrody a přístroj přitlačován k laboratorní lince. Dávkovač aktivního uhlí sypal s amplitudou 65%.

2.6 Vzorky IV

Prvním vyrobeným vzorkem byl kontrolní vzorek, který byl tvořen osmi vrstvami nanovláken, bez přítomnosti aktivního uhlí.

Při tomto experimentu byly vyrobeny vzorky, které měly stejný počet vrstev nanovláken i aktivního uhlí, amplituda dávkování aktivního uhlí byla u vzorků měněna. Zařízení bylo přitlačováno k laboratorní lince pro lepší dávkování aktivního uhlí. Na počátku výroby byl aplikován nanovláknenný materiál na podkladovou textilií, následovalo naprášení pěti vrstev aktivního uhlí s navlákněním polymerních vláken, a v průběhu posledních dvou průchodů byla opět nanášena pouze nanovláknena bez sypání aktivního uhlí. Výroba byla ovlivněna pouze mechanickým rozmítáním aktivního uhlí pomocí sonotrody. Hodnoty amplitudy (dávkování) byly pečlivě vybrány, aby nedocházelo k malému či naopak přespřílišnému dávkování. Bohužel, přes všechny snahy bylo aktivní uhlí přerušovaně dávkováno a polymer byl zvlákňován ve shlucích, což způsobovalo nestejnorné rozložení nanovláknenného materiálu na podkladovou textilií.

2.7 Vzorky V

Doposud byl zvlákňováním polymerem polyvinyl butyral. Tyto vzorky byly ovšem vyráběny z polymerních nanovláken polyvinyliden fluoridu. Po nalití polymeru do vaničky s otáčejícím se válečkem a zapnutí vysokého napětí bylo okamžitě patrné, že se polymer zvlákňuje efektivněji. Amplituda byla u prvních dvou vzorků nastavena na 55%, třetí vzorek byl kontrolním, další dva vzorky byly vyráběny s amplitudou dávkování 60%. Vzorky byly vyrobeny s rozdílným počtem průchodů naprášení aktivního uhlí a nanášení nanovláken. Aktivní uhlí bylo po celém povrchu rozmítáno dynamickým působením sonotrody, kdy docházelo ke kontinuálnímu dávkování aktivního uhlí z práškovacího zařízení.

První vzorek byl vyroben z celkem sedmi vrstev. Prvním průchodem byla podkladová textilie pokryta polymerními nanovláknami. Druhým průchodem se již nasypávaly částice aktivního uhlí a následně nanášela nanovláknena, která byla v této výrobě zdvojnásobena, pro snížení porózy a zamezení propadávání aktivního uhlí mezi nanovláknenným materiálem. Znamená to tedy, že se na naprášeném aktivním uhlí vytvořily dvě vrstvy nanovláken, a poté se na tyto dvě vrstvy opět nasypávalo aktivní uhlí. Takto byly vyrobeny ještě další dvě vrstvy. Při tomto pokusu bylo zpozorováno zachycování polymerních vláken polyvinylidfluoridu na částech sypacího zařízení, která znemožňovala kontinuálnímu dávkování aktivního uhlí, což je znázorněno na obrázku 19. V průběhu výroby bylo tedy naprašovací zařízení očišťováno od vzniklých pavučinek polymerních vláken k docílení nepřetržitého sypání aktivního uhlí.

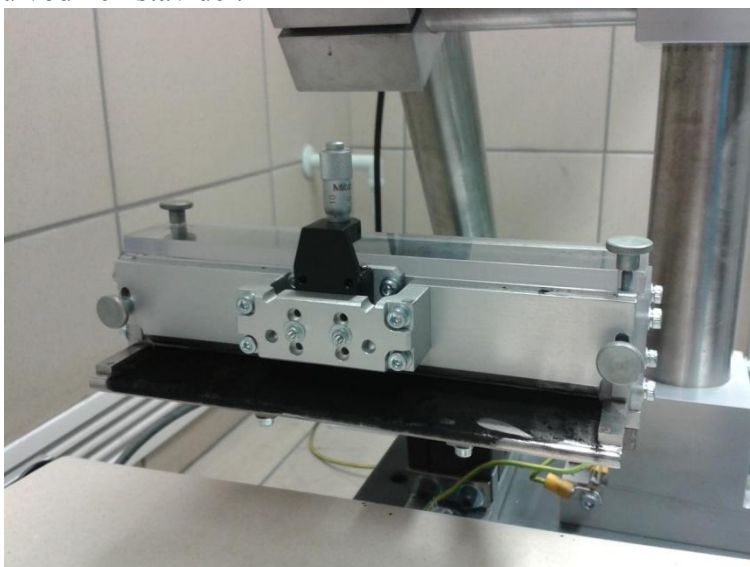
Druhý vzorek byl vytvořen k porovnání s prvním vzorkem. Vzorek tvořilo pět vrstev. První vrstvou byla nanosená nanovláknena, další tři vrstvy tvořilo naprášené aktivní uhlí s následným zaslepením nanovláknami a poslední vrstvou byla opět polymerní nanovláknena.

Třetím vzorkem byl vzorek kontrolní, pro porovnání hmotností a pozdějšímu zjištění množství nasypaného aktivního uhlí. Vzorek byl vytvořen pěti vrstvami nanovláken.

U čtvrtého vzorku byla amplituda nastavena na 60%. Správným dávkováním bylo sypáno více, než bylo požadováno, nicméně byla amplituda ponechána na dané hodnotě. Prvním průchodem byla nanosená nanovlákná, dalšími čtyřmi průchody naprášeno aktivní uhlí s navlákněním a při posledním průchodu dopravníku byla nanosená nanovlákná.

Poslední pátý vzorek byl vyroben obdobně jako vzorek první. Tento vzorek byl vytvořen k porovnání se čtvrtým vzorkem. Prvním průchodem byla spunbond textilie pokryta nanovlákná. U dalších průchodů se vrstva rozmítaného aktivního uhlí střídala s vrstvou nanovláken. Takto byl vyroben devíti vrstvený filtr, který obsahoval 4 vrstvy aktivního uhlí. Velký rozdíl hmotností u čtvrtého a pátého vzorku mohl být způsoben neopatrným dynamickým rozmítáním pomocí sonotrody, která nejspíše odfoukla značnou část aktivního uhlí z povrchu nanovláken.

Po konzultaci s Ing. Chvojkou Ph.D. byla podána žádost firmě Exactec sídlící v Liberci ke zhotovení modifikovaného zásobníku, zobrazeno na obrázku 5, pro zefektivnění dávkování aktivního uhlí. Starý zásobník měl frézované malé díry pro dávkování částic, naproti tomu má nový zásobník volnou celou spodní část a posuvné měřítko pro kontrolu dávkování, podobně jako je u vodních stavidel.



Obrázek 5: Modifikovaná část dávkovacího zařízení

2.8 Laminace vzorků

Laminací byl získán kompozitní materiál, který byl pevnější a odolnější vůči vnějším vlivům, jenž by jinak zdeformovaly nanovlákná, a docházelo by k degradaci a vysypávání aktivního uhlí.

2.9 Prodyšnost

Prodyšnost vzorků byla měřena na 3 vzorcích použitých z poslední vyráběné série. Testovaný filtr o velikosti 10cm² byl uchycen do přístroje, kde na něj bylo působeno průtokem vzduchu při konstantním tlakovém spádu 20mm H₂O, což je 196 Pa.

Po zprůměrování výsledků bylo zjištěno, že větší prodyšnosti dosahují vzorky s větším počtem vrstev. U prvních dvou vzorků se při výrobě střídala vrstva nanovláken s vrstvou aktivního uhlí, ovšem u třetího vzorku se střídala vrstva aktivního uhlí s dvěma vrstvami nanovláken. První vzorek s pěti vrstvami tedy dosáhl průměrné hodnoty 49,62 l/dm²/min, druhý vzorek s šesti vrstvami měl 99,72 l/dm²/min a poslední vzorek s celkem devíti vrstvami dosahoval průměrné hodnoty 117,9 l/dm²/min.

3. Analýza připravených materiálů

3.1 Porovnání rozdílných materiálů

K vizuálnímu porovnání byly použity tři vzorky, které byly analyzovány ze snímků pořízených na SEM mikroskopu docentkou Košťákovou. První dva vzorky byly vyrobené filtry na práškovacím zařízení. Třetím zkoumaným vzorkem byla vojenská bunda používaná AČR.

Prvním zkoumaným vzorkem byl laminovaný vzorek vyrobený z polymeru PVB, z kterého byla vyrobena většina nanovlákných vrstev. Vzorek byl vyráběn amplitudou naprášení aktivního uhlí 35%. Prvním průchodem byla nanosená nanovlákná na podkladový materiál, poté procházel pěti cykly naprášení aktivního uhlí s následným nanosením nanovláken, a v posledních dvou cyklech otočení byly nanášena nanovlákná.

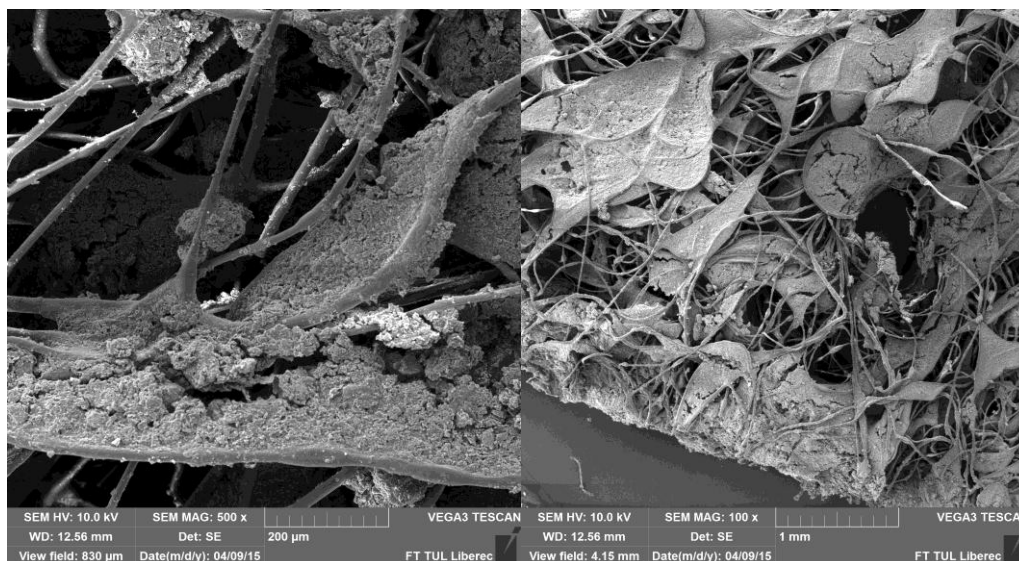
Důkladnější analýzou bylo zjištěno viditelné poškození nanovláken, která byla již v průběhu výroby nesprávně zvláknována. Po laminaci došlo k jejich potrhání a nanovlákná vrstva nezůstala celistvá. I větší částice aktivního uhlí ulpěly mezi vlákny spunbondu. Aktivní uhlí bylo viditelné i na povrchu podkladové textilie, což ale mohlo být způsobeno i neopatrnou manipulací se vzorkem u naprašovacího přístroje.

Druhým materiálem pro analýzu byl také laminovaný vzorek, tentokrát vyroben z PVDF polymeru, který byl použit pouze u poslední série vyráběných kompozitních vrstev. Vzorek byl vyroben celkem ze sedmi vrstev při amplitudě dávkování sypání aktivního uhlí 55%. Podkladový materiál byl nejprve pokryt nanovláknem, poté prošel jedním cyklem nanosení aktivního uhlí, s následným dvojitým pokrytím elektricky zvlákněného polymeru. Tímto způsobem byly vyrobeny celkem tři vrstvy s částicemi aktivního uhlí.

Analýzou nebylo zjištěno jakékoliv poškození nanovláken s inkorporovaným aktivním uhlím. Vrstva byla velmi dobře viditelná mezi póry spunbondu. Větším přiblížením byly zjištěny defekty nanovláken, jejich funkčnost však nebyla snížena a aktivní uhlí držela dobře.

Posledním vzorkem byla již zmíněná vojenská funkční bunda, vyrobená ze tří vrstev, kde spodní vrstvou byla podšívkovina, vrchní vrstva tvořena z bavlny s vodoodpudivou ochranou, a mezi nimi byla podle odhadů silná vrstva netkané textilie s inkorporovaným aktivním uhlím a pojivem, což je znázorněno na obrázku 6.

Na první pohled bylo zřejmé, že použité pojivo zachycuje aktivní uhlí k zabránění jeho sesypání. Pojivo ovšem zaslepuje póry netkané textilie a velmi tak snižuje prodyšnost materiálu. Ze SEM snímků byly zpozorovány díry po průniku jehel, které měli nejspíš zlepšit prodyšnost materiálu. Ochranný oděv je i tak málo prodyšný a svou konstrukcí poměrně těžký.



Obrázek 6: netkaná textilie s inkorporovaným aktivním uhlím a pojivem

4. Závěr

Praktická část se zabývala výrobou filtrů pro vylepšení funkční vrstvy s aktivním uhlím v ochranných oděvech proti bojovým chemickým látkám, které je aktivní uhlí schopné přeměnit na látky bezpečné. Výrobou filtrů byl dosažen pokrok nejen v technologii výroby vylepšením dopravníku, kontinuálním dávkování aktivního uhlí a změnou polohy sonotrody ale také v kvalitě vyrobených vzorků, a to hlavně rovnoměrnějším rozložení aktivního uhlí v ploše materiálu a uložení jeho částic v nanovlákněch. Právě upevněním částic aktivního uhlí mezi nanovláknem došlo k zamezení jejich sesypávání. Nakonec i laminace mezi spunbond textilií pomohla zamezit propadávání aktivního uhlí a vytvořila kompozitní materiál, který je lehký a odolný proti mechanickému namáhání.

Analýza snímků z elektronového mikroskopu potvrdila zvýšení stejnoměrnosti rozložení aktivního uhlí. Dobré výsledky byly i z testovacího přístroje na spalínové filtry, které také potvrdily správnou funkčnost filtrů i při úbytku hmotnosti aktivního uhlí do tří procent. I analýza prodyšnosti vykazovala dobré hodnoty. Ještě lepšího dávkování aktivního uhlí a jeho rozložení po ploše textilie by mohlo být dosaženo pomocí nového dávkovacího zařízení a zásobníku. Vyhodnocením zaplnění bylo zjištěno nesprávné zaplnění vrchní vrstvy aktivním uhlím, které bylo testováno pouze v ploše a pro správnost výsledku by bylo nutné provést test v celém objemu filtru.

Literatura :

- [1] GOPALAKRISHNAN, D., N. NITHIYAKUMAR a Arpita NAYAK. Development of chemical protective clothing. Dostupné z: <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/1/85/development-of-chemical-protective-clothing1.asp>
- [2] POKORNÝ, P., LUKÁŠ, D., MIKEŠ, P., VYSLOUŽILOVÁ, L., CHVOJKA, J., *Způsob vytváření funkční nanovlákněné vrstvy a zařízení k provádění způsobu* [patent]. CZ 302901 B6.

TEXTIL

navazující a doktorský studijní program

STANOVENÍ VLASTNOSTÍ TEXTILIE POMOCÍ VÍCEOSÉ NAPJATOSTI

Douša Martin

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 2. ročník
Navazující studijní program – TEXTILNÍ INŽENÝRSTVÍ

Abstrakt: Diplomová práce se zabývá stanovením mechanických vlastností netkané textilie používané pro tvarové lisování za tepla. Byla navržena metoda zkoušení materiálu, která byla vyhodnocena dle deformace vzorku na základě čtvercové sítě nanesené na textilií. Protože tato metoda nepodává vyčerpávající informace o mechanických vlastnostech materiálu, byl pro důkladnější analýzu materiálu vytvořen model řešený pomocí metody konečných prvků (MKP). Takto navržený model umožní např. simulaci tvarovacího procesu a případnou optimalizaci materiálových vlastností netkané textilie používané pro výrobu.

Klíčová slova: Netkané textilie, mechanické zkoušení materiálu, metoda konečných prvků (MKP), Ansys, numerická simulace.

Úvod

V současné době se stále zvyšuje použití textilních materiálů v rozličných oblastech průmyslu. S tím souvisí tlak společnosti na vysokou kvalitu při nejnižší možné ceně. Z těchto důvodů je v této oblasti nutný stálý pokrok. Ten se musí uplatňovat i na poli testování vlastností materiálů a dnes, vzhledem k pokročilému vývoji výpočetní techniky, i k jejich numerické simulaci. K zachování takového vývoje je třeba, aby se tyto metody staly rutinní záležitostí. Analýzy a experimentální měření jsou obecně omezeny jen na určité informace. Pomocí numerického modelování lze však získat další údaje pro srovnání, které právě při běžných experimentech a konvenčních zkoumání zůstávají "ukryty" uvnitř materiálů.

1 Popis rešeršní části

Rešeršní část práce se zabývá několika oblastmi, které spolu úzce souvisejí. První část popisuje zkoušení mechanických vlastností materiálů. Zde jsou popsány základní informace týkající se mechanického namáhání materiálů a možností jeho rozboru pomocí výpočetní techniky. Je zde popsáno mechanické chování materiálu a normované zkoušky používané pro zkoušení mechanických vlastností netkaných textilií. Dále jsou popsány zkoušky pro netextilní materiály, které vytvářejí zatížení, které se předpokládá při lisování a tvarování netkané textilie za tepla.

Druhá část rešerše se zabývá materiálovými modely, které chování materiálů popisují. Popsány jsou materiálové modely lineárních a hyperelastických materiálů, které využívají softwary podporující metodu konečných prvků (MKP).

Třetí část rešerše se zabývá metodou konečných prvků (MKP), zejména popisem základního principu MKP a její aplikace pro řešení různých úloh. Uvedeny jsou softwary, které pracují s touto výpočetní metodou a je popsán i obecný postup tvorby MKP modelu.

Závěr rešerše je věnován popisu technologie tvarování netkaných textilií za tepla a tlaku, kterou je polotovar použitý v této zpracováván.

2 Experimentální část

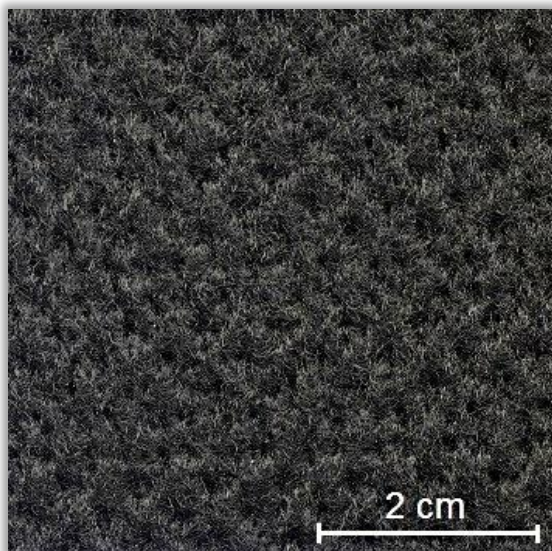
Tato kapitola se zabývá popisem testovaného materiálu. Dále jsou uvedena získaná data ze statické zkoušky tahem a statické zkoušky protržením a je uvedeno jejich zpracování.

2.1 Popis materiálu

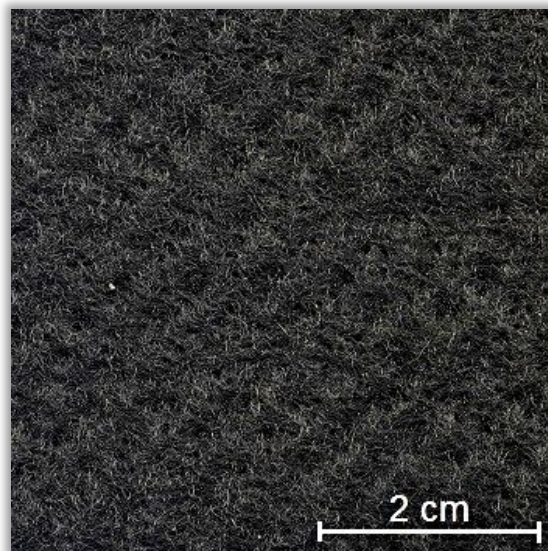
Materiál Propylat® poskytnutý společností Borgers s.r.o. je vyráběn pro společnost BMW, kde je použit pro výrobu zadních nadkolí. Materiálem je netkaná textilie vyráběná technologií vpichování. Jedná se o směs polyesterových a polypropylenových vláken. Po tepelném zpracování polotovaru vzniká z materiálu kompozit s polypropylenovou matricí a s polyesterovou výztužnou složkou. Synergický efekt zaručí zlepšení mechanických vlastností. Polypropylenová složka ovlivňuje tvrdost výsledného výlisku, zatímco polyesterová složka společně s množstvím vpichů ovlivní tažnost materiálu. Použití příčného kladení rouna vede k tomu, že podélný směr má výrazně nižší tažnost a vyšší pevnost. Parametry vpichování uvádí tabulka (Tabulka 1). Fotografie na obrázcích Obr. 2.1 a Obr. 2.2 vyobrazují detailní pohled na netkanou textilií.

Tabulka 1 : Parametry výroby netkané textilie

Výrobní parametry Propylatu®	
Složení	51,3% PES / 48,7% PP
Počet vpichů	90 cm ⁻²
Hloubka vpichu	16 mm
Tloušťka materiálu	7,83 mm



Obr. 2.1 Propylat® (líc)



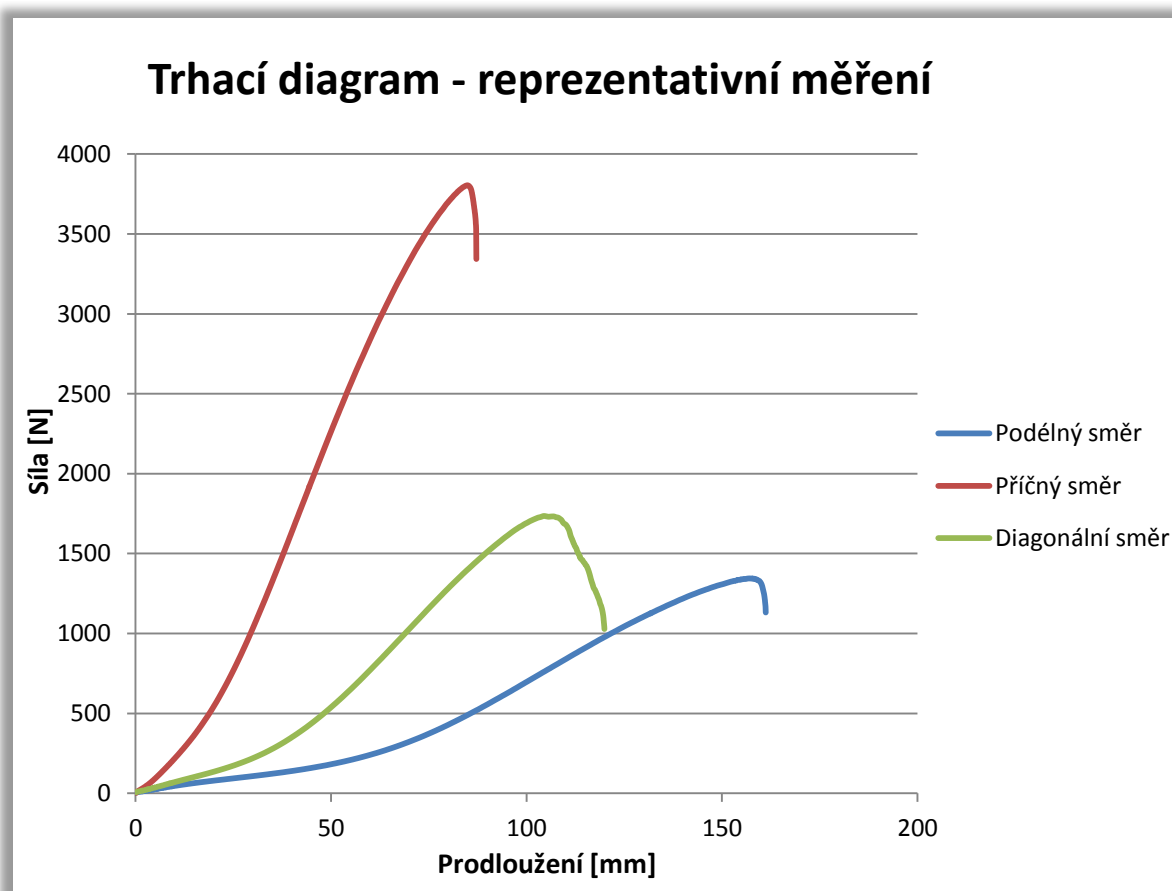
Obr. 2.2 Propylat® (rub)

2.2 Statická zkouška tahem

Zkoušení pevnosti v tahu v podélném směru bylo provedeno dle normy ČSN EN 29073-3. Předepsaná délka vzorku byla, jak umožňuje norma, z původních 200 mm zkrácena na polovinu. Bylo provedeno osm zkoušek v každém směru. Statistické zpracování dat je uvedeno v tabulce (Tabulka 2). Graf závislosti zatěžovací síly na prodloužení ve všech směrech uvádí Obr. 2.3.

Tabulka 2: Výsledné hodnoty trhací zkoušky

Podélný směr					
	\bar{x}	s^2	s	v [%]	IS (95%)
Zatížení [N]	1357,8	1384,9	37,2	2,7	1332,0 - 1383,5
Protažení [mm]	157,6	22,6	4,8	3	154,3 - 160,9
Příčný směr					
	\bar{x}	s^2	s	v [%]	IS (95%)
Zatížení [N]	3758,5	29305,3	171,2	4,6	3639,1 - 3877,1
Protažení [mm]	82,8	9,3	3,0	3,7	80,7 - 84,9
Diagonální směr					
	\bar{x}	s^2	s	v [%]	IS (95%)
Zatížení [N]	1846	17086	130,7	7,1	1755,4 - 1936,6
Protažení [mm]	110,7	82,5	9,1	8,2	104,4 - 117,0



Obr. 2.3 Závislost zatěžovací síly na prodloužení u reprezentativních vzorků

Ze zjištěných hodnot statickou zkouškou tahem byly vypočítány základní parametry netkané textilie. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (*Tabulka 3*).

Tabulka 3: Vypočítané parametry materiálu

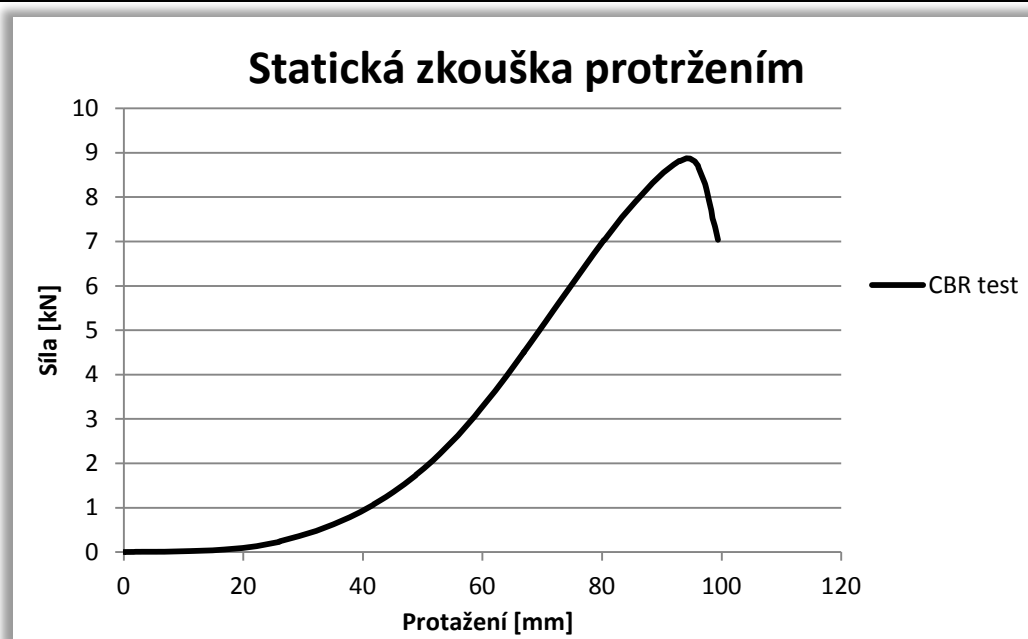
Zaplnění		15,1 %
Plošná hmotnost		1292 g.m ⁻²
Objemová hmotnost		208 kg.m ⁻³
Maximální napětí	Podélný směr	3,5 MPa
	Příčný směr	9,7 MPa
	Diagonální směr	4,7 MPa
Maximální napětí vztahené k vláknům	Podélný směr	18,5 MPa
	Příčný směr	51,5 MPa
	Diagonální směr	25,1 MPa
Youngův modul	Podélný směr	2,2 MPa
	Příčný směr	11,6 MPa
	Diagonální směr	4,3 MPa
Poissonovo číslo	Podélný směr xy	0,19
	Příčný směr xy	0,59
Smykový modul	Podélný směr xy	0,9 MPa
	Příčný směr xy	3,7 MPa

2.3 Statická zkouška tahem (CBR test)

Statická zkouška protřením byla provedena dle normy ČSN EN ISO 12236. Bylo provedeno osm měření. Statisticky zpracované výsledky měření uvádí *Tabulka 4*. Závislost zatěžovací síly na prohloubení uvádí graf na *Obr. 2.4*. Na materiál byla nanášena síť na které bylo sledováno namáhání v průběhu zatěžování.

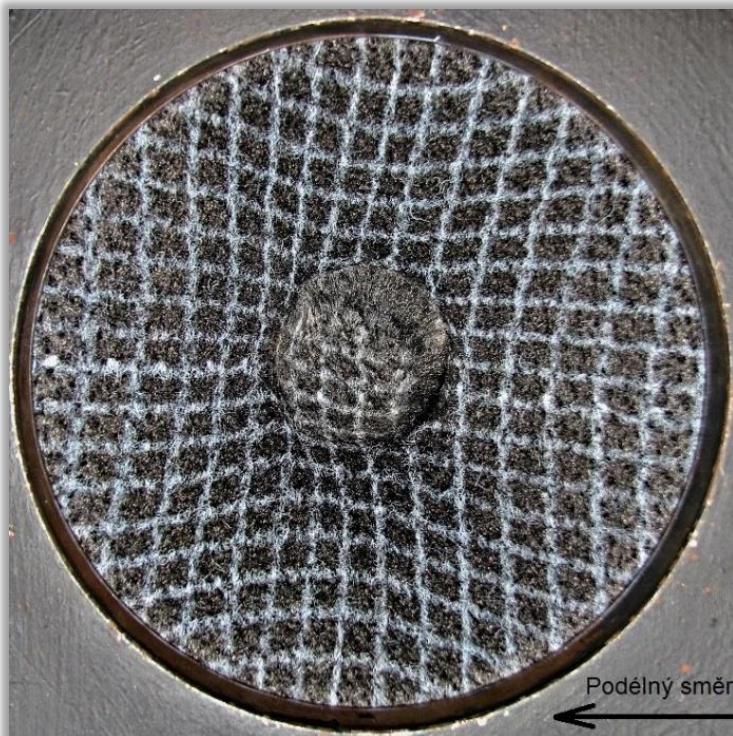
Tabulka 4: Výsledné hodnoty statické zkoušky protřením

	\bar{x}	s^2	s	v [%]	IS (95%)
Zatížení [N]	9181	209881	458	5,0	9498 - 8863
Prohloubení [mm]	94,3	20,6	4,5	4,8	97,4 - 91,1



Obr. 2.4 Závislost zatěžovací síly na prohloubení u statické zkoušky protřením

Namáhání materiálu při zkoušení bylo velmi ovlivněné anizotropním chováním materiálu. Pohled na materiál upnutý v čelistech bezprostředně po protřžení uvádí *Obr. 2.5*. Půlkruhové protřhnutí nastalo vždy ve směru příčném, který je méně tažný.



Obr. 2.5 Náhled na zdeformovanou síť po odlehčení při CBR testu

3 Numerická simulace

Z důvodu malého množství získaných informací z nanesených sítí na vzorky bylo provedeno modelování materiálu v programu pracující s numerickým řešením metody konečných prvků. Toto řešení by mělo přinést obsáhlejší informace o dění v materiálu pro namáhání.

Pro vytvoření modelu byl vybrán software Ansys Workbench společnosti ANSYS Inc. Program pracuje s rozmanitou nabídkou řešičů, materiálových modelů a možnost variabilního vytvoření sítí. Nabízí také relativně příjemné pracovní prostředí pro běžného uživatele a velké množství palet pro výběr modulu řešení a materiálových modelů. Použit byl také z důvodu přítomnosti licence na Univerzitě.

3.1 Zpracování dat a volba materiálového modelu

Z důvodu nekonvenčních vlastností zkoušené netkané textilie v porovnání např. s ocelí nebo pryží, není v programech MKP navrhnut řešič ani materiálový model, který by byl ideální pro popis chování textilního materiálu. Pomocí modelu budou získána data, která konvenční mechanické zkoušky neumožňují. Jedná se například o zjištění výskytu kritických míst nebo možnost porovnání deformace v odlišných směrech.

Pro řešení namáhání Propylatu® byl vybrán lineárně elastický ortotropní model. Tento model byl zvolen jako kompromis, protože zkoušený materiál nevykazuje hookovskou elasticitu po celé zatěžovací křivce. Další modely, které byly uvažovány, sice modelují nelineární elasticitu, slouží ovšem k modelování pryží a vykazovaly pro náš případ méně shodných vlastností.

Byl zaveden předpoklad, že materiál je při výrobě namáhaný do deformace 50 %, která odpovídá vzdálenosti 50 mm (viz. Obr. 2.3). Při modelování za použití lineárního ortotropního materiálového modelu budeme uvažovat závislost zatěžující křivky na prodloužení do této deformace za lineární. Hodnoty síly při této deformaci jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 5).

Tabulka 5: Hodnoty zatěžující síly při 50% deformaci

Síla [N]	\bar{x}	s^2	s	v	IS (95%)
Podélný směr	184,3	3,7	1,9	1,0	183,0 - 185,7
Příčný směr	2302,8	17312,7	131,6	5,7	2211,4 - 2394,0
Diagonální směr	529,9	9861,2	99,3	18,7	461,1 - 598,7
CBR test	2844,8	104857	323,8	11,4	2620,4 - 3069,2

3.2 Tvorba modelu

Na základě experimentálních dat byly vytvořeny materiálové modely nutné pro vytvoření MKP modelů. Pro ověření správnosti materiálových modelů byly vymodelovány modely zkušebních vzorků simulující tahovou zkoušku v podélném, příčném a diagonálním směru. Porovnáním silové odezvy modelů na tahovou deformaci a také geometrie přetvoření s reálně provedenými zkouškami, byla potvrzena správnost vytvořených materiálových modelů. Takto vytvořený model materiálu byl tedy vhodný pro vytvoření dalšího simulačního modelu - statické zkoušky protržením (CBR test), který popisuje chování textlie při protlačování průbojníkem. Tato zkouška by měla dát informaci o chování materiálu při víceosém tahovém namáhání. Dle normy je výchozím parametrem CBR testu posuv průbojníku do protržení materiálu. Pomocí numerické simulace byly získány podrobnější informace o šíření napětí v materiálu při jeho deformování.

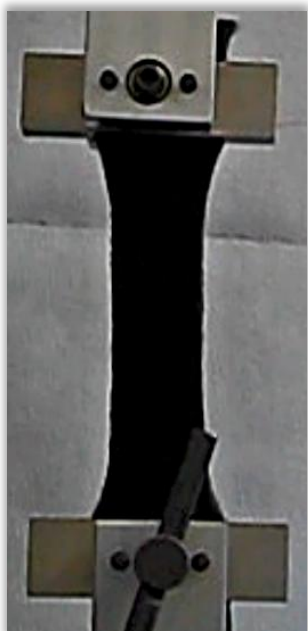
3.2.1 Model statické zkoušky tahem

Maximální hodnoty sil i napětí a tvar přetvoření v příčném a podélném i v diagonálním směru jsou v dobré shodě s hodnotami získanými v experimentu. Mírné odchýlení od napětí získaného v experimentu nastává v diagonálním směru (viz Tabulka 6).

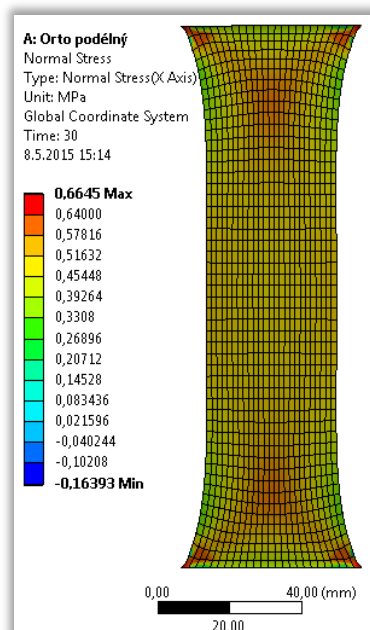
Tabulka 6: Hodnoty napětí a Youngova modulu při 50% deformaci

Směr namáhání	Youngův modul E [MPa]	Napětí při experimentu σ [MPa]	Napětí v simulaci σ_s [MPa]
Podélný	0,9	0,5	0,7
Příčný	11,6	5,8	6,0
Diagonální	2,8	1,4	2,3

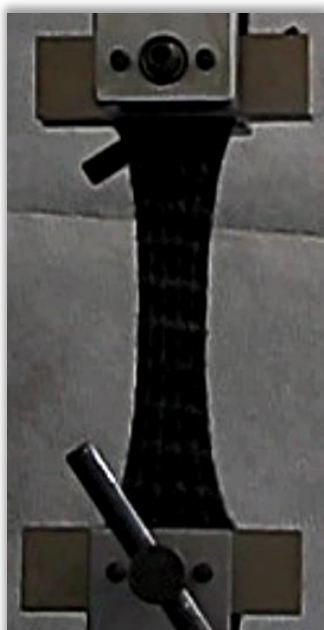
Na obrázcích níže jsou uvedeny pro porovnání vzorky vyfotografované kamerou při experimentu společně s výsledky numerické simulace tahové zkoušky. Modely ukazují napětí vždy ve směru osy namáhání. Obr. 3.1 a Obr. 3.2 ukazují deformaci materiálu v podélném směru. Na Obr. 3.3 s Obr. 3.4 jsou ukázány zkoušení materiálu v příčném směru.



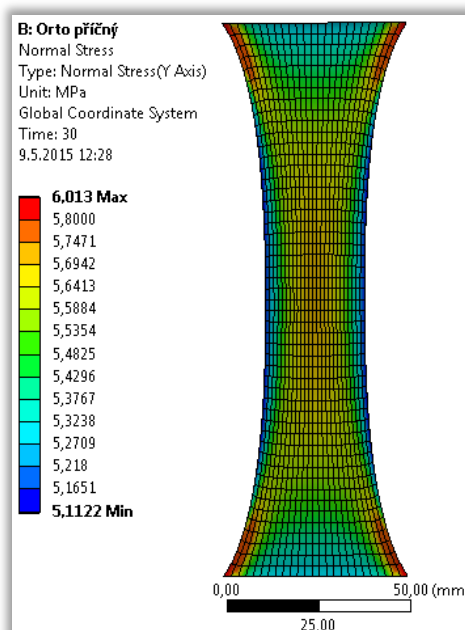
Obr. 3.1 Namáhání materiálu v podélném směru (deformace - 50 mm)



Obr. 3.2 Model namáhání materiálu v podélném směru (deformace - 50 mm)



Obr. 3.3 Namáhání materiálu v příčném směru (deformace - 50 mm)



Obr. 3.4 Model namáhání materiálu v příčném směru (deformace - 50 mm)

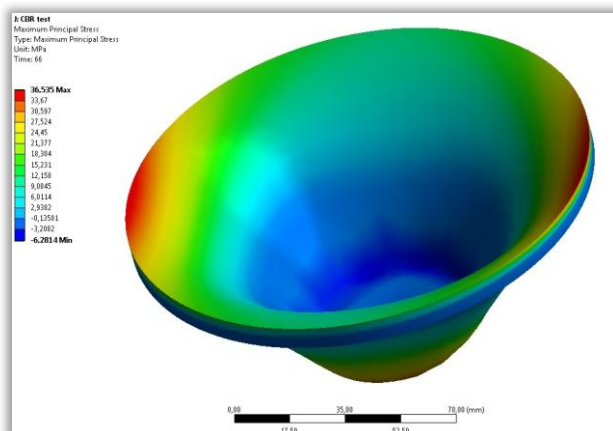
3.2.2 Model statické zkoušky protržením (CBR test)

Při modelování CBR testu byla vytvořena geometrie odpovídající geometrii reálného testovacího přípravku dle příslušné normy. Velikost posuvu průbojníku byla stanovena na 55 mm. Tato hodnota odpovídá uvažované 50% deformaci při tahové zkoušce. Materiál průměru 150 mm byl upevněn pevnou vazbou po obvodu, který představoval upínací čelisti.

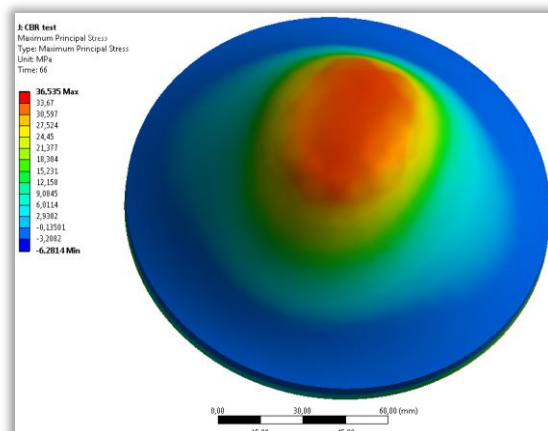
Na následujících stránkách jsou ukázány výsledky numerické simulace. Obrázky (Obr. 3.5) a (Obr. 3.6) uvádí rozložení hlavního napětí (Maximum Principal Stress) zobrazující maximální napětí v daném směru. Na obrázku (Obr. 3.7) je představeno vyobrazení

ekvivalentního napětí (Equivalent stress, von-Mises). Toto napětí je získáváno ze vztahu (3.1) a zobrazuje celkové napětí. [1]

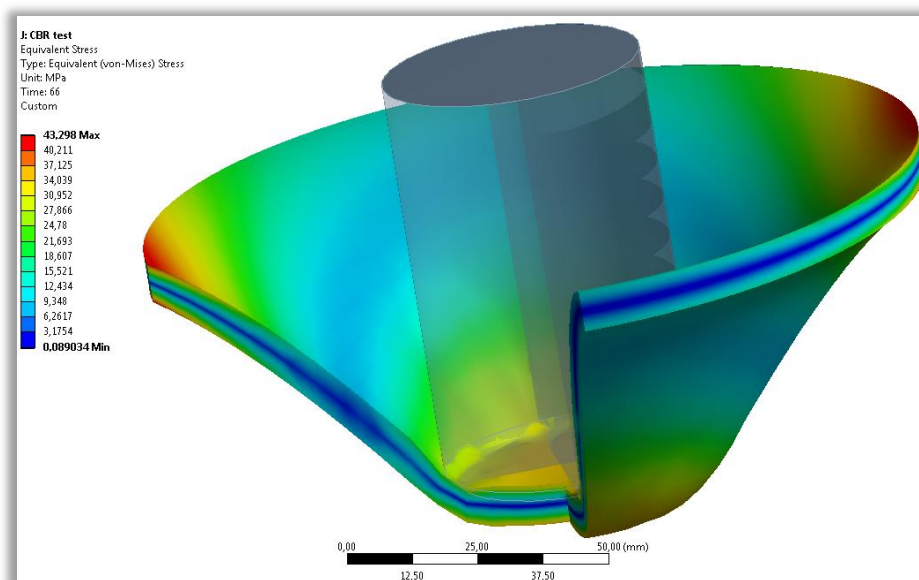
$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2] + 3(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)} \quad (3.1)$$



Obr. 3.5 CBR test - Maximum Principal Stress (pohled 1)



Obr. 3.6 CBR test - Maximum Principal Stress (pohled 2)



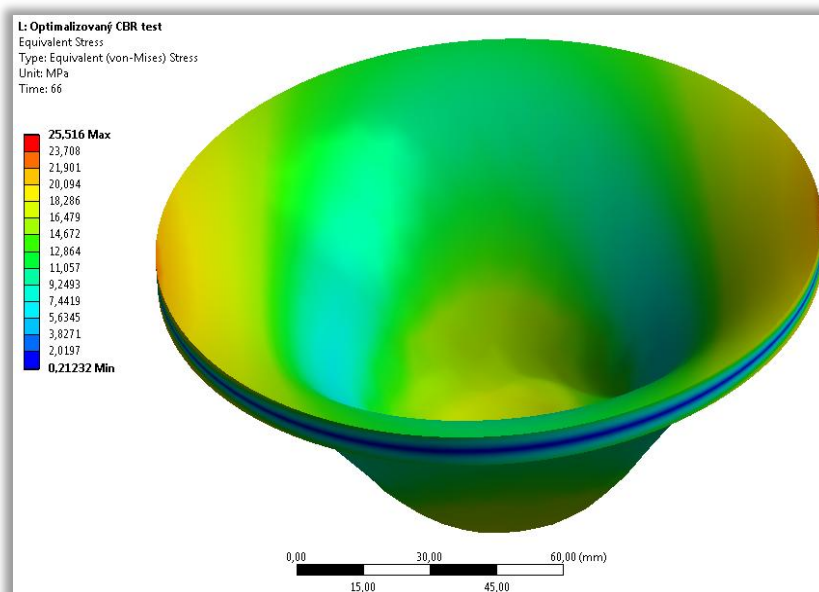
Obr. 3.7 CBR test - Equivalent Stress (von-Mises)

3.3 Příklad využití MKP modelu pro optimalizaci materiálových vlastností

Výrobce zaznamenal při kontrole kvality výrobků výskyt optických vad. Jednalo se o místa s malými poloměry deformace a plochy, kde docházelo k velké deformaci materiálu. Z tohoto důvodu byla navržena optimalizace materiálu snížením Youngova modulu pružnosti o 40 % (viz *Tabulka 7*). Vizualizace výsledků ukazující ekvivalentní napětí je uvedena na *Obr. 3.8*. Bylo zaznamenáno snížení maximálního ekvivalentního napětí o 40 % (z 43,3 MPa na 25,5 MPa) a potřebná zatěžující síla (*Tabulka 5*) klesla o 30 % na hodnotu 1984 N.

Tabulka 7: Optimalizované hodnoty Youngova modulu

Směr namáhání	Youngův modul E [MPa]	Optimalizovaný Youngův modul E [MPa]
Podélný	0,9	0,9
Příčný	11,6	7,0



Obr. 3.8 CBR test - optimalizace

4 Výsledky a diskuze

Z fotografií a modelů statické zkoušky tahem (viz *Obr. 3.1* až *Obr. 3.4*) je zřejmé, že maximální napětí, získaná z numerického modelu, odpovídají napětím, která byla určena z experimentálních dat. Hodnoty napětí v numerickém modelu jsou mírně vyšší (viz *Tabulka 6*), protože vypočtené posuvy jsou při stejném zatížení obecně menší, než jsou posuvy skutečné. Toto způsobuje monotónní konvergence výsledku zdola [2] a z toho plyne, že je diskretizovaný model tužší než reálný materiál.

U zkoušení materiálu statickou zkouškou protržením (CBR test) došlo k narušení vzorku vždy v příčném směru v okolí vnějšího obvodu průbojníku (viz *Obr. 2.5*). V místě protržení materiálu byla u jednotlivých vláken materiálu zaznamenána změna povrchu. Vlákna byla lesklá, což vede k předpokladu, že v tomto místě nastávají extrémně vysoké lokální hodnoty tlaku. Při vyhodnocování tvaru nanesené hrubé sítě byl zpozorován rozdíl mezi deformací v podélném a příčném směru materiálu. Při vyhodnocování modelu simulace byl tento výsledek potvrzen. U modelu CBR testu bylo zobrazované napětí v příčném směru výrazně vyšší než ve směru podélném (viz *Obr. 3.7*). Největší napětí bylo zaznamenáno v okolí styku průbojníku s materiálem. Další oblast, která projevovala velké zatížení, byla v okolí upevnění v čelistech v příčném směru. Na *Obr. 3.5* a *Obr. 3.6* je zobrazen výskyt hlavního napětí a je zde možné pozorovat oblasti s výskytem tahového a tlakového napětí. *Obr. 3.7* ukazuje rozložení ekvivalentního napětí. Uvnitř materiálu se vyskytuje neutrální plocha, ve které se nachází minimální napětí.

Využití numerického modelu bylo ukázáno na optimalizaci. Bylo navrženo optimalizační řešení pro větší rozložení napětí v materiálu. Dle modelu je možné toho dosáhnout zvýšením tažnosti a snížením pevnosti v příčném směru. Následkem toho nastane snížení maximálního napětí při namáhání a tím i omezení rizikových míst z důvodu nízké tažnosti a poměrně velké pevnosti. V experimentu byla optimalizace řešena snížením Youngova modulu v tahu v příčném směru o 40 % (viz *Tabulka 7*). Materiál poté vykazoval v kritických místech nižší napětí a napětí bylo i více rozloženo po celé ploše. Bylo zaznamenáno i snížení potřebné zatěžující síly o 30 %. Je třeba konstatovat, že by bylo možné dosáhnout detailnějších výsledků zavedením jemnější sítě a tím zvýšení počtu prvků v modelu. Vypočítané napětí by v místě styku průbojníku s materiálem bylo přesnější. Toto však nebylo s použitým hardwarem realizovatelné. Např. velikost poloměru hrany

průbojníku (2,5 mm) by vyžadovala velice jemné síť. Takové zmenšení rozměrů sítě by vedlo k mnohonásobnému navýšení výpočetního času.

5 Závěr a doporučení

Materiál Propylat® poskytnutý společností Borgers s.r.o. je používán pro výrobu zadních nadkolí. Pro výrobce je vhodné znát nastavení mechanických parametrů polotovaru pro výrobu dostatečně kvalitních produktů. K tomu je nutno využít vhodné metody, která popisuje zatěžování ve více směrech současně. Navržena tedy byla metoda statické zkoušky protržením (CBR test). Tato zkouška byla vybrána k testování, protože vhodně napodobuje namáhání materiálu v průběhu výroby a pomocí sítě nanesené na materiál umožňuje zkoumat lokální deformace materiálu. Tato metoda je schopna poskytnout určité informace, ne však komplexní popis chování materiálu. Důvodem je např. vratná deformace po protržení, nemožnost sledovat síť z rubní strany materiálu nebo v místě kontaktu textilie s průbojníkem. Proto byla realizována MKP. Provedením statické zkoušky tahem byly získány základní vlastnosti materiálu, které sloužily jako vstup pro tvorbu materiálové modelu v programu MKP, aby bylo dosaženo odpovídajícího přetvoření a mechanických vlastností materiálu. Poté následovalo modelování CBR testu.

Pomocí zjištění vlastností v numerické simulaci CBR testu, které není možné zaznamenat konvenčními přístroji, lze lépe poznat chování materiálu při namáhání. Následně je možné vyvodit závěry a vlastnosti materiálu optimalizovat. U materiálu bylo zjištěno výrazné anizotropní chování, kdy je výsledný modul pružnosti v tahu pětikrát vyšší v příčném směru výroby než ve směru podélném. To může být příčinou vzniku nežádoucího chování materiálu při výrobním procesu. Pomocí optimalizace materiálu v MKP bylo navrženo snížení modulu v příčném směru (viz Obr. 3.8). Jak je z výsledků numerického modelu zřejmé, tato úprava přináší výrazné snížení anizotropie vzorku, což může zlepšit chování materiálu při lisování. V experimentu bylo uvažováno snížení modulu pružnosti v tomto směru o 40 %. Nastalo nejen snížení napětí na rizikových místech, ale docházelo i k jeho vhodnému rozložení po celé namáhané ploše.

Doporučení:

- Z výsledků vyplývá, že statická zkouška protržením je vyhovující pro posouzení vlivu zatížení na materiál. Je vhodné před zkoušením nanést na vzorek síť pro lepší možnost pozorování deformací (viz Obr. 2.5).
- Umožnit pozorování materiálu i ze spodu, vytvořením výřezů do spodní části lisovací nádoby nebo instalací jednoduché kamery. Bude tak možné zaznamenat a analyzovat celý zatěžovací proces včetně kritických míst v materiálu.
- Snížit anizotropii vlastností textilie pro získání homogenního chování při zatěžování a tedy i výsledných lisovaných materiálů.
- Zohlednit tvarové uspořádání formy, zejména orientaci výztužných prvků vzhledem k anizotropním vlastnostem materiálu (prolisy) a vkládat materiál do formy vzhledem k této orientaci.
- Do budoucna využít MKP pro simulaci celého lisovacího a tvarovacího procesu materiálu.

Literatura použitá v referátu

- [1] MCGINTY, Bob a . Von Mises Stress. *Continuum Mechanics* [online]. 2014 [cit. 2015-03-03]. Dostupné z: <http://www.continuummechanics.org/cm/vonmisesstress.html>
- [2] VAVERKA, Michal a Martin VRBKA. Metoda konečných prvků. *Ústav konstruování* [online]. Brno: VUT, 2006 [cit. 2015-03-03]. Dostupné z: http://old.uk.fme.vutbr.cz/kestazeni/MKP/prednaska12_mkp.pdf

HODNOCENÍ DRSNOSTI POVRCHU TEXTILIÍ S VYUŽITÍM GRADIENTNÍCH POLÍ

Jan Hornych

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 2. ročník
Magisterský studijní program – ŘÍZENÍ JAKOSTI

Abstrakt: Tato práce se zabývá objektivním bezkontaktním hodnocením drsnosti povrchu textilie s využitím metody gradientních polí. Základní myšlenkou je tvorba gradientu šikmým osvětlením textilie ze čtyř stran. 3D povrch je zrekonstruován na základě speciálního algoritmu pouze ze dvou gradientních obrazů. Následně byly ze získaného 3D povrchu počítány jednotlivé povrchové charakteristiky. Pro zjištění efektivnosti byly výsledky navržené metody porovnány s výsledky dalších dvou metod pro kontaktní i bezkontaktní měření drsnosti povrchu textilie.

Klíčová slova: drsnost povrchu, obrazová analýza, 3D rekonstrukce povrchu textilií, gradientní pole, subjektivní a objektivní hodnocení drsnosti povrchu textilie.

1 Úvod

V textilním průmyslu se dříve nejčastěji pro hodnocení drsnosti povrchu používala subjektivní metoda. Postupem času byla subjektivní metoda nahrazena objektivními měřicími přístroji. V této době se v textilním průmyslu nejčastěji používají objektivní metody hodnocení drsnosti povrchu textilií. Objektivní metody se dají rozdělit na bezkontaktní a kontaktní. Výhodou kontaktních metod je jednoduchost a časová nenáročnost, ale nevýhodou je přístrojová náročnost, možná deformace textilie v průběhu měření a vysoká citlivost čidla na nerovnosti povrchu. Hlavní součástí zařízení pro kontaktní měření je snímač, který kopíruje profil povrchu textilie a zaznamenává nerovnosti textilie. Výhodou bezkontaktních metod je nedestruktivnost měřeného povrchu textilie a tudíž je možné měřit téměř jakékoli materiály. Nevýhodou je časová a přístrojová náročnost měření. Měření drsnosti povrchu bezkontaktní metodou je založené na principu světelného řezu, šikmého řezu nebo měření nosného podílu. Cílem této práce bylo navrhnout metodu pro objektivní hodnocení drsnosti povrchu textilií [1], [2].

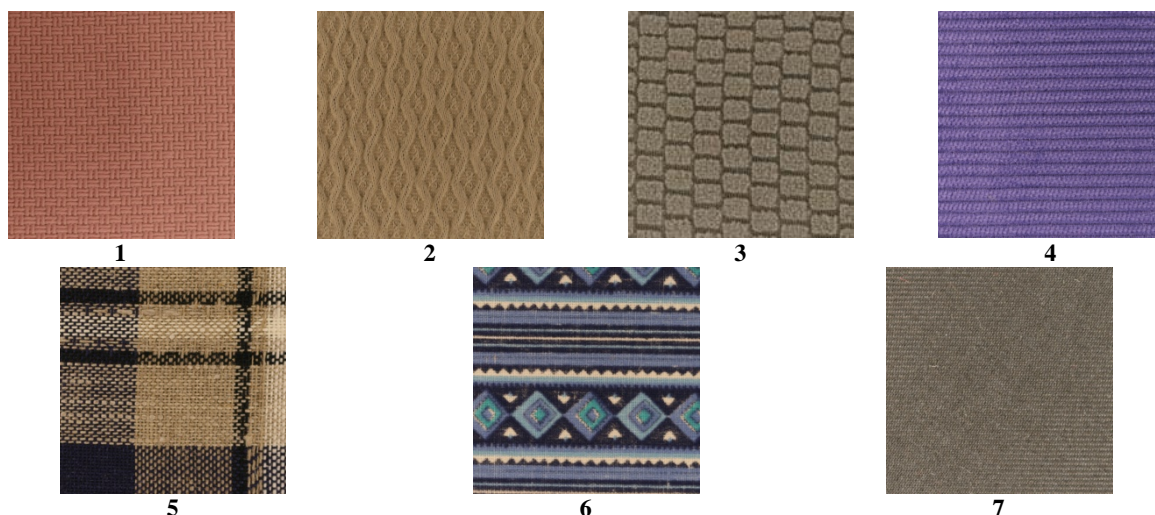
2 Návrh objektivní metody

Cílem této práce je navrhnout efektivní metodu pro hodnocení drsnosti povrchu textilie, která nebude časově ani přístrojově náročná. Nejdůležitější částí metody je 3D rekonstrukce povrchu textilie. Ta je realizována v této práci pomocí metody gradientních polí. Z jednotlivých profilů 3D povrchu textilie jsou pak počítány základní povrchové charakteristiky. Tyto hodnoty byly následně zprůměrovány pro zjištění povrchových charakteristik pro celý povrch textilie. Algoritmus pro hodnocení drsnosti povrchu textilie byl navržen v programu MATLAB za využití knihoven *Image Processing Toolbox*. Výsledky metody jsou pro zjištění její přesnosti dále porovnány s výsledky dalších dvou metod - kontaktní a bezkontaktní.

2.1 Obrazová sada vzorků

Pro objektivní hodnocení drsnosti povrchu textilie na základě navržené metodiky byla vybrána reprezentativní sada 30 vzorků. Sada vzorků byla vybrána tak, aby zahrnovala jak vzorky s

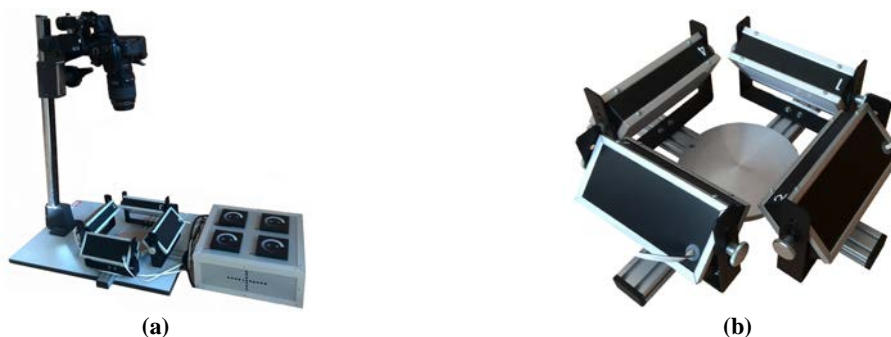
výraznou strukturou povrchu, tak i vzorky s hladším povrchem, ale i vzorky jednobarevné a vzorované. Různorodé vzorky v reprezentativní sadě byly vybrány za účelem ověření efektivity navržené metody na odlišných typech textilií. Za účelem porovnání navržené metody se zmíněnými metodami bylo z reprezentativní sady vybráno sedm vzorků. Mezi vybrané vzorky patří vzorky 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Vzorky 1, 2, 3, 4 a 5 patří mezi jednobarevné vzorky a vzorky 6 a 7 patří mezi vzorované vzorky. Na obrázku 1 je uvedena sada sedmi vzorků 1 - 7, která byly vybrána pro porovnání efektivity navržené metody.



Obrázek 1 Vvbraná sada vzorků pro porovnání efektivity testovaných metod.

2.2 Princip snímání povrchu

Pro možnost použití metody gradientních polí bylo zapotřebí vytvořit gradient povrchu pomocí šikmého osvětlení. Proto byl každý vzorek postupně šikmo osvětlen ze 4 stran a při jednotlivém osvětlení byl povrch vzorku vždy nasnímán. Tímto způsobem vznikla pro každý vzorek sada čtyř obrazů. Obrazy byly pořízeny fotoaparátem značky Canon EOS 400D. Vzorky byly umístěny na střed podložky, na které byly připevněny čtyři světelné zdroje rozptylového typu o velikosti 160 x 69 mm s několika řadami LED pásek uvnitř. Světla byla umístěna tak, aby mezi sebou svírala úhel 90° pro zachování identických podmínek snímání. Na obrázku 2 (a) je zobrazen snímací systém a (b) ukázka speciálního světelného systému, který byl využit pro osvětlení vzorku během snímání jeho povrchu. Snímání obrazů probíhalo v temné místnosti z důvodu dodržení stejných světelných podmínek.

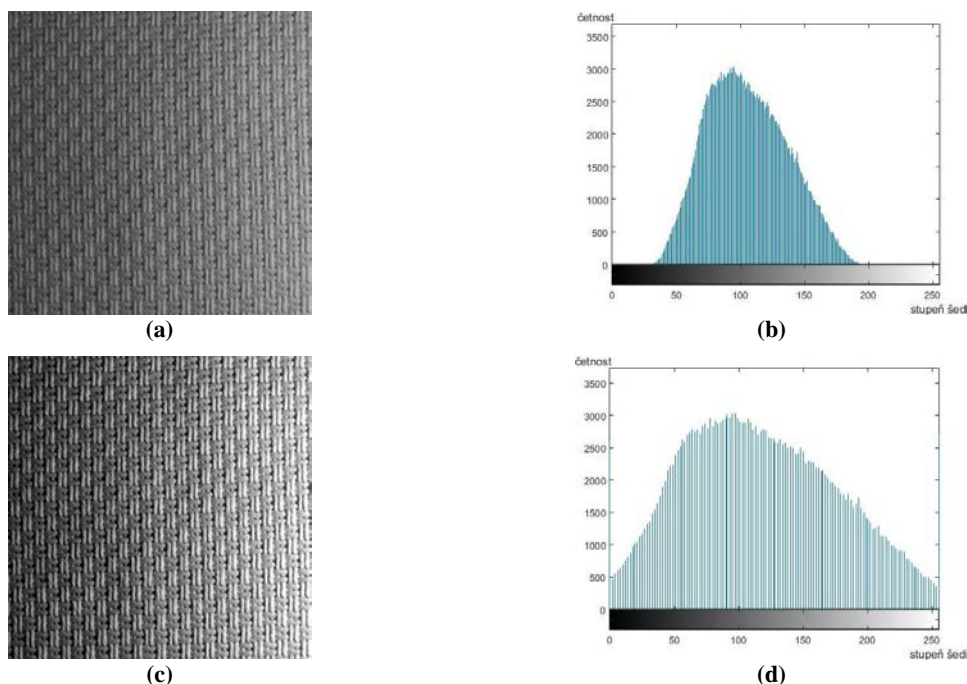


Obrázek 2 (a) Reálný snímací systém obrazu a (b) speciální světelný systém.

2.3 Předzpracování obrazů vzorků textilií

Po nasnímání sady čtyř obrazů pro každý vzorek bylo třeba obrazy vzorků před 3D rekonstrukcí povrchů předzpracovat. Každý obraz byl oříznut z původních 3888 x 2592 pixelů (12,5 x 8,35 cm) na 2000 x 2000 pixelů (6,5 x 6,5 cm). Dalším krokem bylo převedení barevných obrazů na obrazy šedotónové použitím funkce *rgb2gray.m*.

Pomocí funkce *imadjust.m* byl upraven kontrast obrazu. Funkce přiřadí 1 % hodnot, které mají minimální intenzitu jasu obrazu, hodnotu 0 a 1 % hodnot s maximální intenzitou jasu přiřadí hodnotu 255. Zbytek hodnot jasu obrazu lineárně interpoluje přes celou stupnici šedi. Touto úpravou se zvýšil kontrast obrazu. Na obrázku 3 (a) - (d) je zobrazen původní obraz vzorku 1, jeho histogram, dále obraz vzorku po zvýšení kontrastu a jeho histogram.



Obrázek 3 Jasové transformace obrazu vzorku 1; (a) původní šedotónový obraz textilie vzorku, (b) histogram šedotónového obrazu, (c) obraz po zvýšení kontrastu (d) histogram upraveného obrazu.

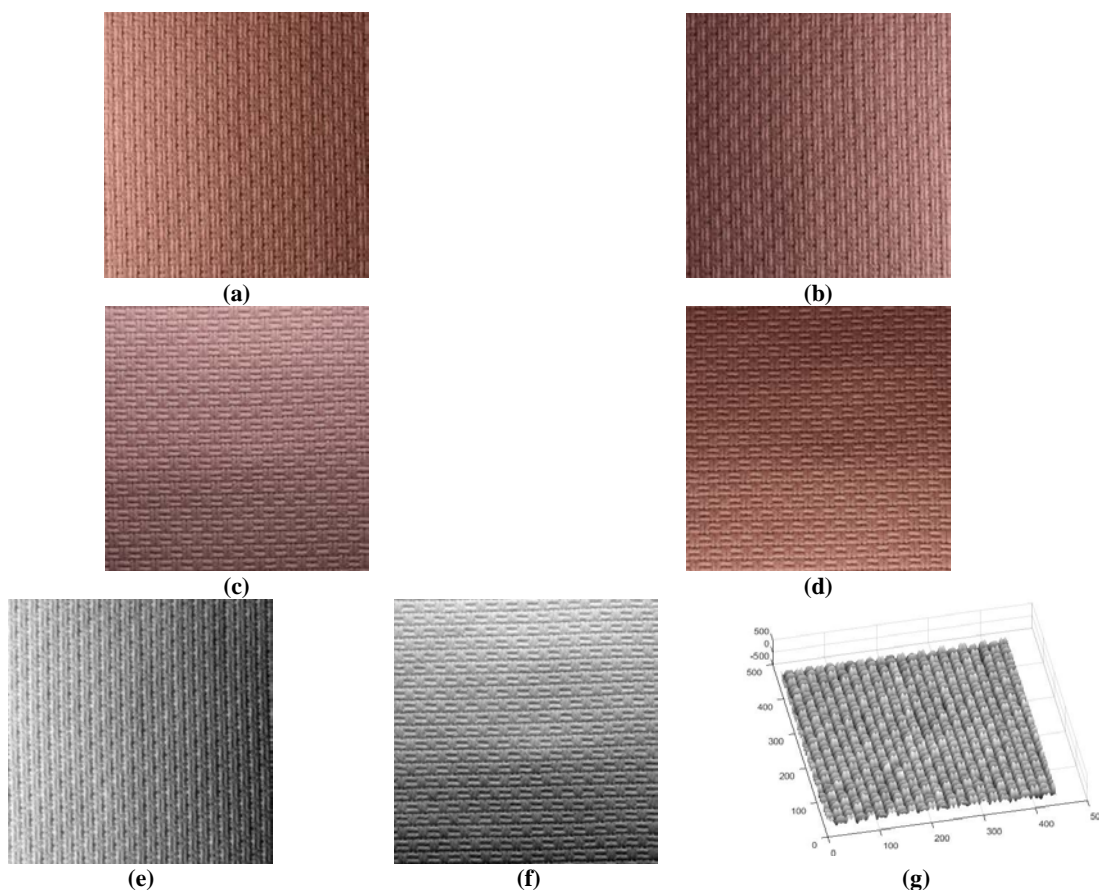
2.4 3D rekonstrukce povrchu vzorků

Po zvýšení kontrastu obrazu jednotlivých vzorků následovala 3D rekonstrukce povrchu. 3D rekonstrukce povrchu je založena na metodě gradientních polí, jež vychází z práce autorů [3], kteří se zabývali blíže danou metodou. Metoda gradientních polí je založena na vzniklém stínu, který je vytvořený šikmým osvětlením textilie ze čtyř stran. Gradient obrazu se všeobecně vypočítá derivací obrazu ve směru osy x a y . V praxi bývají gradientní pole nulová a neintegrovatelná. K zjištění hodnot je potřeba zajistit jejich integrovatelnost pomocí jednotlivých funkcí. Pokud byla zajištěna integrovatelnost těchto hodnot, je možné vytvořit rekonstruovaný 3D povrch. V této práci byl použit Frankot - Chellappův algoritmus pro rekonstrukci, který se snaží, aby gradientní pole bylo integrovatelné. Pokud je integrovatelné, pak lze získaný povrch zobrazit ve 3D. Celý matematický postup pro získání integrovatelnosti gradientní pole je blíže popsán v práci [3].

Po nasnímání sady čtyř obrazů pro každý vzorek a jejich předzpracování následuje odhad dvou gradientních obrazů - gradient g_x ve směru osy x a gradient g_y ve směru osy y . Odhady dvou gradientních obrazů byly získány odečtením obrazu I_a textilie osvětlené zleva od obrazu

I_b textilie osvětlené zprava pro gradient g_x ve směru osy x . Odečtením obrazu I_c osvětleného shora od obrazu I_d osvětleného zdola vznikl gradient g_y ve směru osy y . Autoři práce [3] testovali metodu na různých předmětech jako je váza, socha apod.

Na obrázku 4 (a) - (g) je uvedena sada čtyř obrazů vzorku 1, který je šikmo osvětlen zleva, zprava, shora a zesponu, dále gradientní obraz ve směru x a y a zrekonstruovaný povrch 3D vzorku.



Obrázek 4 (a) levé, (b) pravé, (c) horní, (d) spodní nasvícení vzorku 12, (e) gradientní obraz ve směru osy x , (f) gradientní obraz ve směru osy y , (g) zrekonstruovaný 3D povrch vzorku.

2.5 Extrakce jednotlivých charakteristik z 3D povrchu vzorků

Jedním z hlavních cílů této práce byl výpočet povrchových charakteristik vzorků textilie. Charakteristiky drsnosti povrchu slouží pro jeho popis. V práci byly použity následující povrchové charakteristiky dle norem ČSN EN ISO 25178, EUR 15178N a ČSN EN ISO 12781 [4], [5] pro měření drsnosti povrchu:

- normalizované charakteristiky

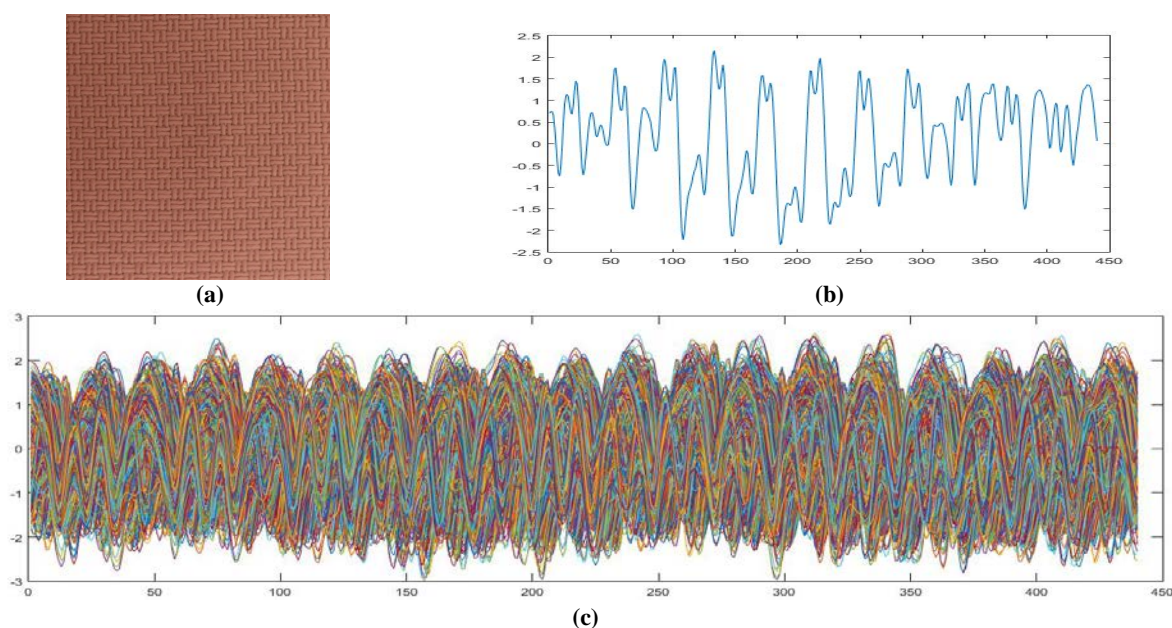
MAD	střední aritmetická odchylka profilu
$S10z$	výška nerovností počítána z deseti hodnot profilu
R_m	největší výška nerovností profilu
Z_m	střední rozteč nerovností profilu
Z	střední rozteč místních výstupků profilu
t_p	nosný podíl
MP	průměrná výška vrcholů

MV průměrná hloubka prohlubní

- nenormalizované charakteristiky - tyto charakteristiky se nevyskytují v normě, ale slouží pro detailnější popis drsnosti povrchu textilie

SD střední kvadratická odchylka profilu
CV variační koeficient výšky profilu
PSC průměrný čtverec směrnice profilu
PC průměrná křivost profilu
MS průměrná směrnice profilu

Z jednotlivých profilů povrchu byly počítány výše zmíněné charakteristiky. Výsledná hodnota charakteristik představovala průměrnou hodnotu z hodnot získaných z jednotlivých profilů povrchu. Tyto charakteristiky byly počítány pomocí vytvořeného algoritmu v MATLABU. Algoritmus byl navrhnut tak, že všechny povrchové charakteristiky byly počítány jenom po osnově a to jak u navrhované metody, tak i u obou metod, se kterými byla navrhovaná metoda porovnávána. Z důvodu neznámé výšky profilu se všechny hodnoty původního obrazu převedené na normální normované rozdělení. Na obrázku 5 (a) - (c) je znázorněn barevný obraz vzorku 1, jeho náhodný profil a graf se všemi jeho profily.



Obrázek 5 (a) vzorek 1 (b) náhodný profil vzorku 1, (c) celkový profil vzorku 1.

3 Porovnání navrhované metody s ostatními metodami

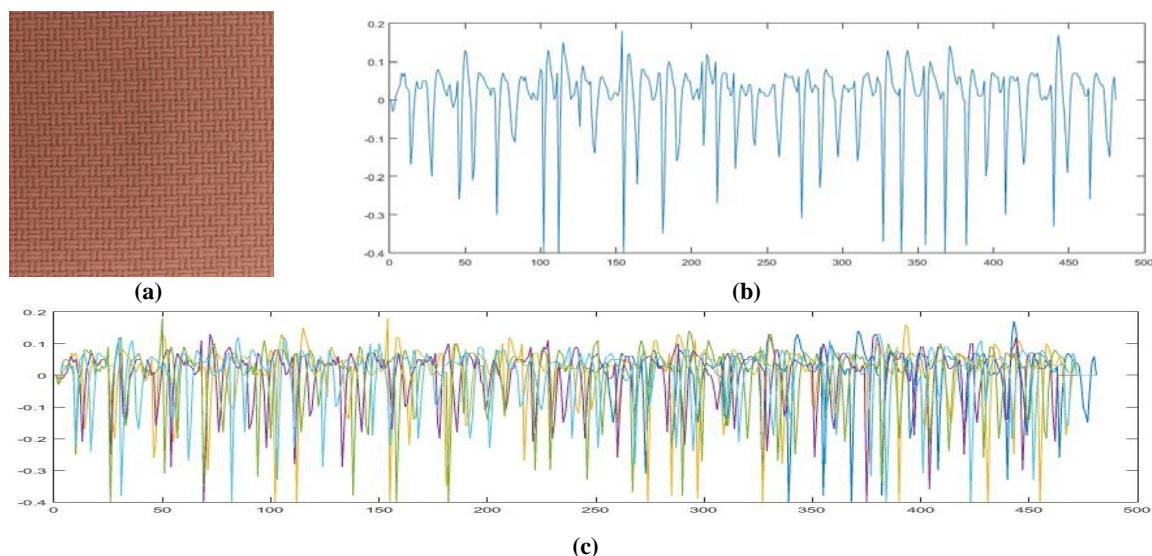
Pro zjištění přesnosti navrhované metody byly její výsledky porovnány s dalšími metodami pro měření drsnosti povrchu textilie. Mezi vybrané metody pro testování efektivnosti navržené metody patřil systém KES, který je zde zástupcem kontaktních metod, a přístroj Talysurf, který představuje bezkontaktní metodu snímání povrchu. Navrhovaná metoda byla porovnána jak s kontaktní, tak i bezkontaktní metodou. Jednotlivé metody měří odlišnou plochu či úseky textilie, ale to by nemělo mít vliv na naměřené výsledky. V následující části jsou uvedeny detaily snímání povrchu vzorků v rámci vybraných metod pro porovnání efektivnosti navržené metody.

Tabulka 1 Hodnoty naměřené navrhovanou metodou pro reprezentativní sadu vzorků.

	jednobarevné textilie					vzorované textilie	
	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6	vzorek 7
MAD	0,8444	0,8723	0,8435	0,8	0,8495	0,7823	0,783
Sp	2,6156	2,148	2,4062	4,0524	2,614	4,2359	5,2794
Sv	1,6058	1,0663	1,3945	0,846	0,5773	1,0848	0,7272
S5p	2,598	2,117	3,858	2,5144	2,359	4,1249	4,7107
S5v	-0,4933	-1,7607	-0,4272	-0,4234	-0,7932	-0,4254	-0,6631
S10z	2,1047	0,3563	3,4308	2,091	1,5658	3,6995	4,0476
Rm	4,2214	3,2143	3,8007	4,8984	3,1913	5,3207	6,0066
Šikmost	-0,0706	0,108	-0,5306	-0,1188	-0,0985	0,1911	-0,119
Špičatost	2,1907	1,8081	2,3189	3,0074	2,133	3,2847	3,4061
Zm	21,1974	32,8205	51,7521	19,1073	17,1757	11,7262	10,7155
CV	1,1843	1,1464	1,1855	1,25	1,1772	1,2783	1,2771
Z	13,0508	23,7479	10,5616	12,4236	11,9865	9,904	9,8745
tp	0,4932	0,4657	0,5906	0,5131	0,493	0,482	0,5
MP	1,0708	1,3716	0,8703	0,9094	0,8201	1,0008	0,824
MV	-1,1029	-1,2073	-1,2231	-0,9724	-1,0062	-0,9993	-0,8669
PSC	0,3055	0,195	0,1581	0,3145	0,3754	0,4541	0,5036
PC	0,174	0,638	0,0961	0,232	0,3729	0,3343	0,5921
MS	0,2456	0,1654	0,1234	0,2537	0,3091	0,376	0,4189

3.1 KES - kontaktní metoda měření drsnosti povrchu textilie

Pro porovnání výsledků navržené metody s kontaktní metodou byl nejdříve vybrán a testován systém KES. Postup pro snímání povrchu vzorku je následující. Vzorek o velikosti 20 x 20 cm byl upevněn v přístroji, který byl předem kalibrován pro měření povrchových charakteristik. Dotkový hrot se posouval po náhodně vybraných dvoucentimetrových úsecích, a to vždy třikrát po osnově i po útku. Naměřené hodnoty byly poté transformovány do MATLABU a počítány stejným algoritmem jako u navrhované metody. Obdobně byla provedena normalizace dat pro účely porovnání efektivnosti navrhované metody. Na obrázku 6 (a) - (c) je uveden barevný obraz vzorku 1, dále jeho náhodný profil a jeho šest profilů naměřených přístrojem KES. V tabulce 3 jsou uvedeny naměřené hodnoty přístrojem KES pro vzorek 1 a 12.



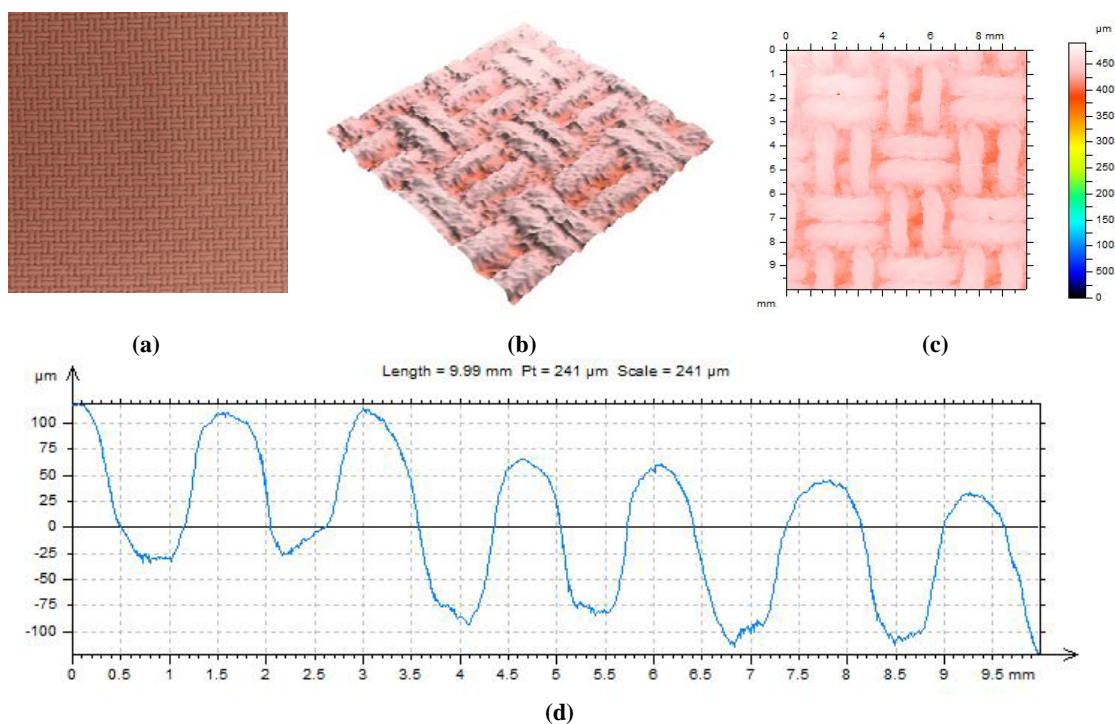
Obrázek 6 (a) obrázek vzorku 1, (b) jeden profil měřený přístrojem KES, (c) 6 naměřených profilů naměřených přístrojem KES.

3.2 Talysurf - bezkontaktní metoda měření drsnosti povrchu textilie

Pro porovnání výsledků s bezkontaktní metodou byl vybrán přístroj Talysurf. Parametry snímání povrchu vzorku pomocí přístroje Talysurf byly následující:

- velikost snímané plochy 1 x 1 cm
- rychlost snímání 2 mm/s
- rozlišení vzorku 1000 x 1000 dpi
- čas měření vzorku 2 hodiny 47 minut

Po nasnímání povrchu vzorků byly získané hodnoty opět jako v případě přístroje KES transformovány do programu MATLAB. Následně se hodnoty charakteristik opět normalizovaly. Byl proveden výpočet charakteristik stejně jako u obou předchozích metod. Talysurf umožňuje vykreslit naměřený 3D povrch, ze kterého lze vyextrahovat jednotlivé profily podobně jako u navržené metody. Profily vzorku 1, získané z přístroje Talysurf, jsou uvedené na obrázku 7 (a) - (c). Získané hodnoty naměřené přístrojem Talysurf pro vzorek 1 jsou uvedeny v tabulce 2.



Obrázek 1 (a) obrázek vzorku 1, (b) 3D povrch vzorku 1 získaný Talysurfem, (c) profil vzorku 1 seshora (d) profil vzorku 1 získaný Talysurfem

3.3 Statistické zpracování výsledků

Po naměření jednotlivých charakteristik pro všechny metody měření drsnosti povrchu textilie následovalo porovnání těchto charakteristik mezi sebou. Pro porovnání metod hodnocení drsnosti povrchu textilií byla použita dvoufaktorová analýza rozptylu bez opakování pro každou charakteristiku. V této části práce byly uvažovány dva faktory:

- faktor X : použitý vzorek,
- faktor Y : metody měření drsnosti povrchu textilie.

Pro zjištění efektivnosti navrhované metody byl důležitý faktor Y . Z tohoto důvodu budou dále uváděny výsledky pro tento faktor.

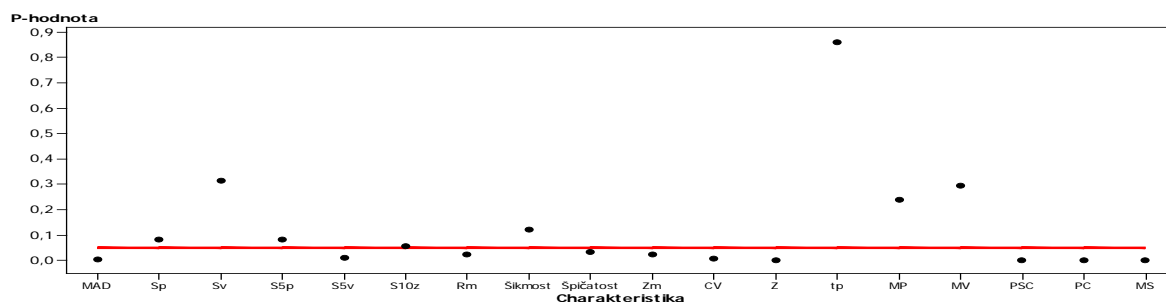
Byla zavedena nulová a alternativní hypotéza v tomto tvaru:

- H_0 : mezi metodami není významný rozdíl,
- H_1 : mezi metodami je významný rozdíl,

Pokud p -hodnota byla větší než 0,05, hypotézu H_0 nezamítáme a metody jsou mezi sebou srovnatelné. Pokud p -hodnota byla menší než 0,05, nulovou hypotézu H_0 zamítáme a metody mezi sebou nejsou porovnatelné. To znamená, že metody dávají odlišné výsledky charakteristik povrchu. Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovávány v programu Minitab. Zjištěné p -hodnoty jsou uvedené v tabulce 2 a znázorněné v grafu na obrázku 8 pro jednobarevné vzorky, v grafu na obrázku 9 pro vzorované vzorky.

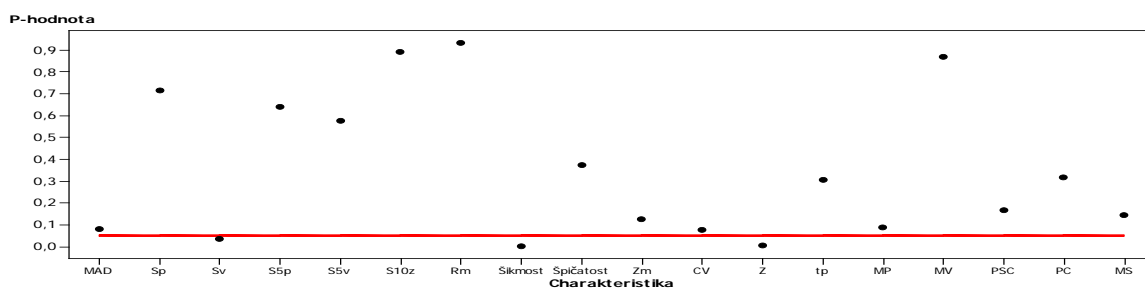
Tabulka 2 P -hodnoty jednotlivých charakteristik.

	jednobarevné vzorky	vzorované vzorky
MAD	0,002388	0,079858
Sp	0,082948	0,714729
Sv	0,316115	0,034136
S5p	0,263358	0,638669
S5v	0,038453	0,576981
S10z	0,142011	0,893534
Rm	0,024966	0,933663
Šikmost	0,121466	0,001473
Špičatost	0,033036	0,374316
Zm	0,049778	0,124096
CV	0,005893	0,077765
Z	0,10164	0,004026
tp	0,862791	0,307478
MP	0,239343	0,088805
MV	0,294987	0,869673
PSC	5,1E-05	0,165412
PC	0,000225	0,317314
MS	0,000344	0,145728



Obrázek 8 Znáznornění p-hodnot pro jednotlivé charakteristiky pro sadu jednobarevných textilií, kde červená linie hodnotu $\alpha = 0,05$.

Metody jsou mezi sebou srovnatelné pro jednobarevné vzorky u těchto charakteristik: Sp, Sv, S5p, S10z, Šikmost, tp, MP, MV. Ostatní charakteristiky byly dále statisticky zpracovány pro zjištění rozdílu mezi jednotlivými metodami.



Obrázek 9 Znáznornění p-hodnot jednotlivých charakteristik pro vzorované textilie, kde červená linie představuje hodnotu $\alpha = 0,05$.

Metody jsou mezi sebou srovnatelné pro vzorované vzorky u těchto charakteristik: MAD, Sp, S5p, S5v, S10z, Rm, Špičatost, Zm, CV, tp, MP, MV, PSC, PC, MS. Ostatní charakteristiky byly dále statisticky zpracovány pro zjištění rozdílu mezi jednotlivými metodami.

3.4 Diskuze k získaným výsledkům

Z výsledků znázorněných v tabulce 2 a v grafech na obrázcích 9 a 10 je patrné, že u jednobarevných textilií se metoda prokázala jako efektivní u osmi charakteristik. Zbylé charakteristiky byly následně dále statisticky porovnány t-testem pro zjištění shody středních hodnot. T-testem bylo zjišťováno, která metoda se liší ve výsledcích od ostatních pro jednotlivé povrchové charakteristiky. Z výsledků vyplývalo, že ve většině případů se odlišuje zejména systém KES. Příčinou může být odlišný způsob měření od zbylých dvou testovaných metoda. Může to být také tím, že systém KES se řadí mezi metody kontaktní na rozdíl od obou ostatních metod použitých v této práci. V tabulkách 3 a 4 jsou uvedeny jednotlivé povrchové charakteristiky a který přístroj se liší ve výsledcích od ostatních. Z tabulky 3 je patrné, že u jednobarevných vzorků se nejvíce lišil právě z příčin uvedených výše. Z tabulky 4 vyplývá, že u vzorovaných textilií se lišila navrhovaná metoda u jedné charakteristiky a u zbylých dvou charakteristik se lišil Talysurf.

Tabulka 3 Porovnání metod pro jednotlivé charakteristiky pro jednobarevné vzorky 1, 2, 3, 4, 5.

Charakteristika	Neliší se	Liší se
MAD	Navrhovaná metoda - Talysurf	KES
S5v	Navrhovaná metoda - Talysurf	KES
Rm	Talysurf - KES	navrhovaná metoda
Špičatost	Talysurf - KES	navrhovaná metoda
Zm	Navrhovaná metoda - Talysurf	KES
CV	Navrhovaná metoda - Talysurf	KES
PSC	Navrhovaná metoda - Talysurf	KES
PC	Navrhovaná metoda - Talysurf	KES
MS	Navrhovaná metoda - Talysurf	KES

Tabulka 4 Porovnání metod pro jednotlivé charakteristiky pro vzorované vzorky 6, 7.

Charakteristika	Neliší se	Liší se
Sv	Talysurf - KES	Navrhovaná metoda
Šikmost	Navrhovaná metoda - KES	Talysurf
Z	Navrhovaná metoda - KES	Talysurf

4 Závěr

V této práci byla navržena a testována efektivita metody hodnocení drsnosti povrchu textilií s využitím metody gradientních polí. Pro výpočet jednotlivých povrchových charakteristik byla použita obrazová analýza v programu MATLAB. Z porovnání vyplývá, že navržená metoda vykazuje dobré výsledky jak pro jednobarevné, tak i vzorované textilie. Z výsledků také vyplývá, že systém KES svým odlišným způsobem měření vykazoval rozdílné hodnoty měření od obou ostatních použitých metod.

Literatura

- [1] Semnani, D., Hasani, H., Behtaj, S., Ghorbani, E.: Surface Roughness Measurement of Weft Knitted Fabrics Using Image Processing, *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 19, s. 55-59, May/June 2011.
- [2] Militký, J., Mazal, M.: Image analysis method of surface roughness evaluation, *International Journal of Clothing Science and Technology*, Vol. 19, s. 186-193, 2007.
- [3] Agrawal, A., Chellappa, R.: An Algebraic Approach to Surface Reconstruction from Gradient Fields. 8th European Conference on Computer Vision. Vol. 1, s. 174-181, USA, 2005.
- [4] ČSN EN ISO 25178-601 Geometrické požadavky produktu (GPS) - Textura povrchu: Plocha - Část 601: Jmenovité charakteristiky dotykových (hrotových) přístrojů. Praha: Český normalizační institut.
- [5] ČSN EN ISO 25178-602 Geometrické požadavky produktu (GPS) - Textura povrchu: Plocha - Část 601: Jmenovité charakteristiky bezdotykových přístrojů (konfokální chromatická sonda). Praha: Český normalizační institut.

Odhad průměru vláken ve vlákenných systémech s využitím nástrojů obrazové analýzy

Bc. Jan Jelínek

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 2. ročník
Navazující studijní program – PRŮMYSLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

Abstrakt: V této práci jsou rekonstruovány objektivní automatické metody odhadů průměru vláken ve vlákenných systémech s využitím nástrojů obrazové analýzy. Veškeré použité algoritmy byly nejprve testovány na sadě simulovaných obrazů s generovaným známým průměrem vláken pro ověření jejich funkčnosti a efektivnosti. Následně byly tyto algoritmy aplikovány na reálné snímky PVA nanovláken. Výsledky odhadnutých průměrů automatickými metodami jsou porovnávány s manuální metodou odhadu průměru vláken. Dále je v této práci navržen algoritmus pro objektivizaci manuální metody, který lze aplikovat rovněž na některé automatické metody odhadu průměru vláken ve vlákenných systémech.

Klíčová slova: Obrazová analýza, průměr vláken, distanční matice, místa křížení vláken

1 Úvod

V současné době vzrůstají nároky na přesnost odhadů charakteristik vláken ve vlákenných systémech. Jednou z hlavních geometrických charakteristik je průměr vláken. S rozvojem materiálů, které jsou tvořeny vlákny, jejichž průměr není měřitelný běžnými nástroji, nachází stále větší uplatnění obrazová analýza. Ta využívá možnosti zápisu obrazu jako matice dat, a umožňuje tak nalezení objektů zájmu v digitalizovaném obrazu a vypočítání hledaných charakteristik. I přes existenci některých objektivních automatických metod se stále využívá velmi subjektivní manuální metody, která je zároveň časově velmi náročná. Osoba pověřená měřením průměrů vláken z obrazu si podvědomě vybírá k měření především ta místa, kde lze snadno provést odhad průměru vlákna. Zároveň si vybírá pouze vlákna dobře rozeznatelná proti pozadí. Oproti manuální metodě jsou automatické metody značně rychlejší a objektivnější, nicméně tyto metody nejsou schopny citlivě posuzovat problémy, které při odhadech průměru vláken vznikají. Mezi tyto problémy patří především měření průměru v místech křížení vláken, kdy je obtížné správně odhadnout okraje vláken.

2 Experimentální část

V experimentální části jsou nejprve uvedeny sady obrazů, na kterých byly algoritmy testovány. Nejprve byla vytvořena sada simulovaných obrazů se známým generovaným průměrem. V další části je uvedena sada reálných snímků PVA nanovláken. Následně je provedeno manuální měření nejprve na sadě simulovaných obrazů a poté na sadě reálných snímků. Dále je navržen algoritmus pro objektivizaci manuální metody a výsledky jsou porovnány s manuální metodou. Následně jsou zrekonstruovány automatické metody odhadu průměru vláken ve vlákenných systémech a jejich výsledky porovnány s manuální metodou.

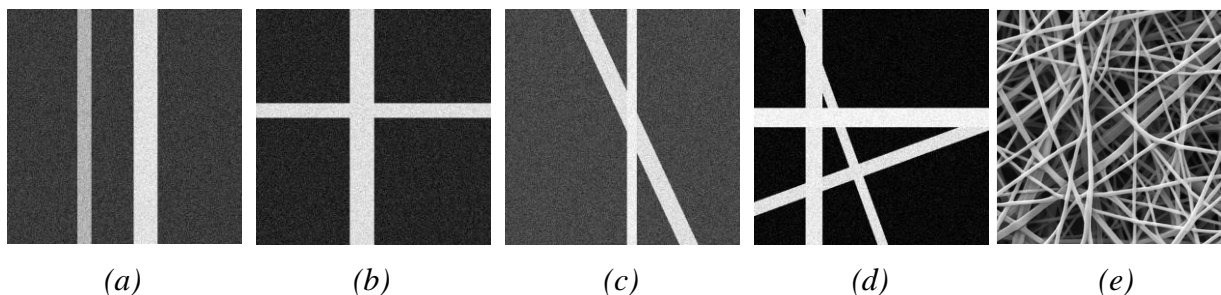
2.1 Sady testovaných obrazů

Sady simulovaných obrazů

Pro ověření funkčnosti a efektivnosti byly vytvořeny dvě sady simulovaných obrazů s generovanými průměry vláken. První sada obsahuje 6 obrazů s různým počtem vláken a různou orientací, aby byla co nejlépe zachycena podstata problematiky měření průměru délkových útvarů. Průměr všech vláken v první sadě byl generován na 31 μ m. Druhá sada obsahuje 4 obrazy, ovšem průměry vláken v obrazech se navzájem liší. Obrazy byly vytvořeny v programu MatLab v toolboxu pro obrazovou analýzu. Velikost obrazů je 500 \times 500 pixelů ve formátu png. Zvolená kalibrace je stanovena na 1px = 1 μ m. Na obr. 1 (a) – (d) je uvedena pro názornost sada šedotónových obrazů s přidáním Gaussovským šumem s různými generovanými průměry vláken.

Sada reálných obrazů PVA nanovláken

Elektronovou mikroskopií byly pořízeny snímky polymerních vláken s 10% koncentrací polyvinylalkoholu (dále PVA), které byly vytvořeny elektrostatickým zvlákňováním s napětím 27,7 kV ze vzdálenosti 8cm s dávkováním 0,2ml/hod. V této práci je pro demonstraci všech metod použit snímek PVA nanovláken uvedený na obr. 1 (e).



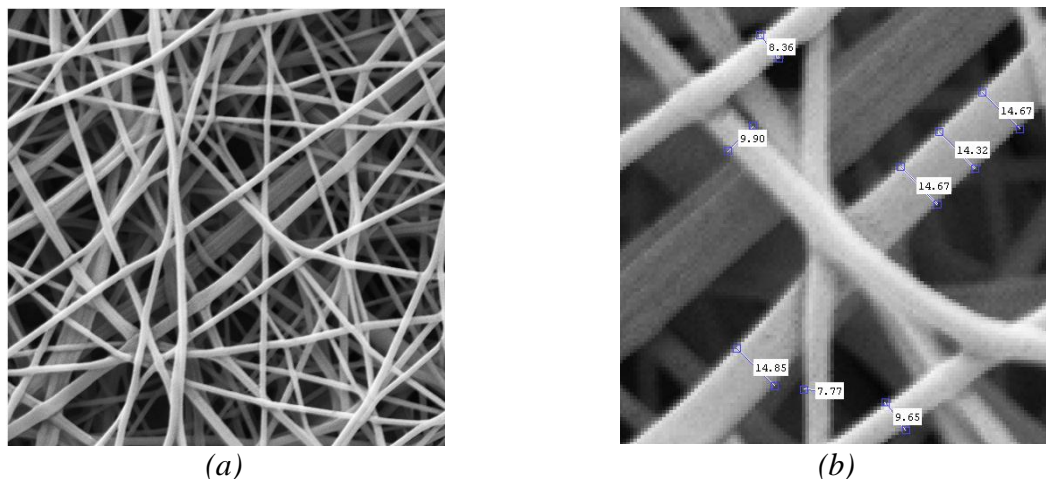
Obr. 1 Příklad sady testovaných obrazů. Snímky (a) - (d) jsou obrazy vláken s různým generovaným průměrem se stupni šedi a s přidáním Gaussovským šumem. Na obrázku (e) je testovaný snímek PVA nanovláken, použitý pro demonstraci následujících metod.

Tab. 1 Tabulka generovaných průměrů vláken z obr. 1.

Obraz	Počet vláken	d_g [px]
(a)	2	31;52
(b)	2	36;51
(c)	2	21;36
(d)	4	21;28;36;41

2.2 Manuální měření

Nejběžnější, ale zároveň nejnáročnější metodou odhadu průměrů vláken pomocí obrazové analýzy, je subjektivní manuální měření. V této práci je manuální měření provedeno pomocí měřicího nástroje (*distance tool*) v programu MatLab. Průměr vlákna je stanoven jako kolmá vzdálenost mezi okraji vlákna. Osoba pověřená měřením subjektivně nalezne v obrazu okraj vlákna avztyčí kolmicí od zvoleného bodu v okraji vlákna k druhému okraji. Výsledky měření jsou uváděny v pixelech, je tedy nutné provést kalibraci dat pro získání reálného odhadu průměrů vláken. Pro demonstraci této metody je použit reálný snímek PVA nanovláken z obr. 1 (e). Bylo provedeno 100 měření s kalibrací 1px = 20,833nm.



Obr. 2 (a) Původní snímek PVA nanovláken, (b) výřez původního snímku a znázornění manuálního měření průměru vláken.

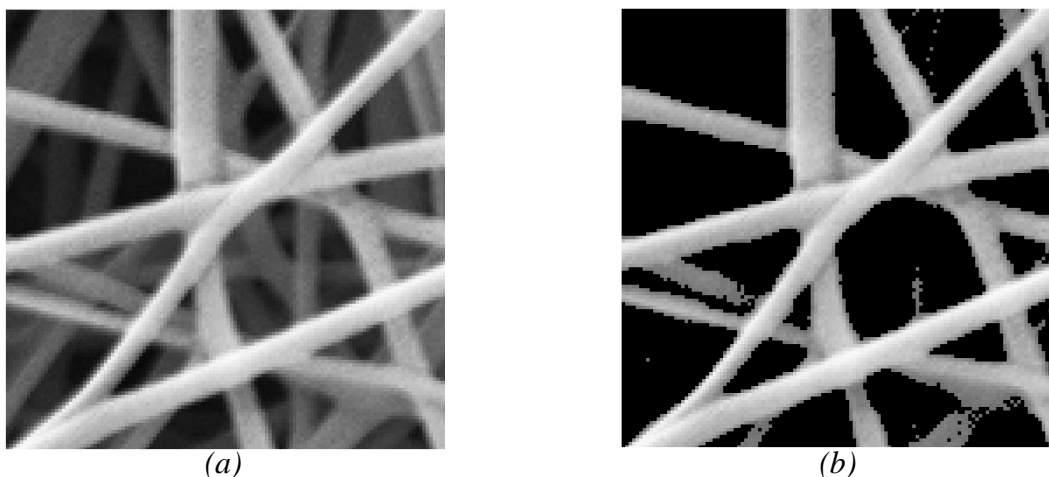
2.3 Objektivizace manuálního měření

Manuální měření průměrů ve vlákenných vrstvách je vždy velmi subjektivní. V důsledku nepřehlednosti a špatné viditelnosti některých vláken si člověk - operátor intuitivně vybírá k měření pouze ta vlákna, jejichž okraje jsou dobře rozeznatelné od okolí. Naopak vlákna hůře viditelná jsou často z měření záměrně nebo omylem vynechána.

Cílem následujícího postupu je objektivizace subjektivního měření. Problémem manuálního měření je nerovnoměrné rozložení měření v rámci celého obrazu. Principem navrhované metody je odstranění této nerovnoměrnosti. Výsledky dávají přesnější informaci o distribuci průměrů ve vlákenné struktuře. Pro demonstraci navržené metody byl použit snímek reálných PVA nanovláken. Bylo provedeno 100 měření s kalibrací $1\text{px} = 20,833\text{ nm}$.

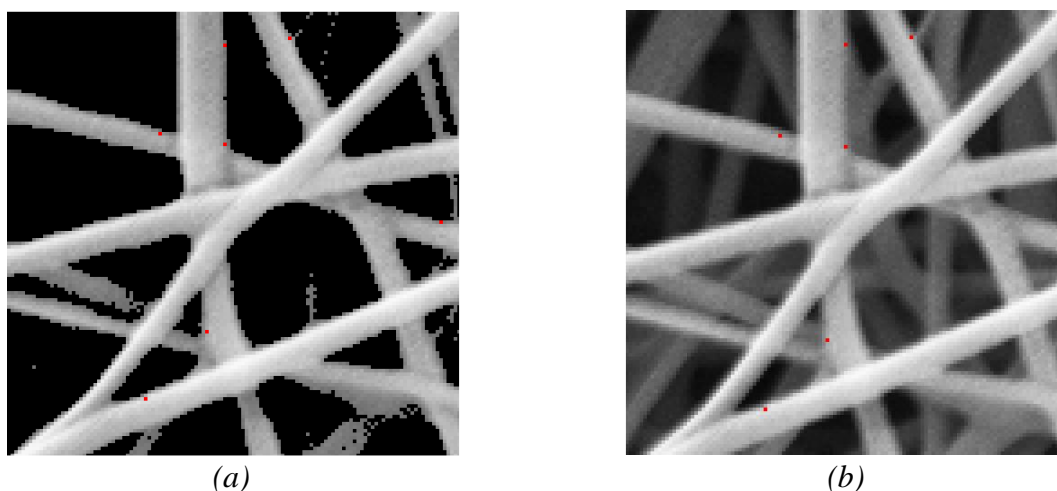
Princip je založen na generování náhodných čísel z rovnoměrného rozdělení v intervalech $R(1,M)$ a $R(1,N)$. Tato čísla udávají souřadnice bodů v ploše obrazu, tj. v souřadnicích (x,y) . Základem této metody je rozhodnout, zda náhodně generovaný bod leží v předem definované oblasti, tj. ve vlákenné. Pokud platí, že generovaný bod leží v místě, jehož úroveň šedi je vyšší nebo rovna prahové hodnotě, je tento bod vybrán jako kandidát na následné měření průměru. V případě, že hodnota pixelu, na kterém leží generovaný bod, je nižší než prahová hodnota, algoritmus bod nezapíše do obrazu (červeně zvýraznění bodu) a generuje nový bod, dokud není dosaženo 100 náhodně rozmístěných bodů.

V prvním kroku je načten snímek PVA nanovláken. Na následujících obrázcích je metoda demonstrována na zvětšeném výřezu z celého snímku. Dále je obraz manuálně jednostranně oprahován, čímž jsou z obrazu odstraněna hůře viditelná vlákna na pozadí vlákenné struktury, jak ilustruje obr. 3 (b).



Obr. 3 (a) Výřez původního snímku PVA nanovláken, (b) jednostranně oprahovaný obraz.

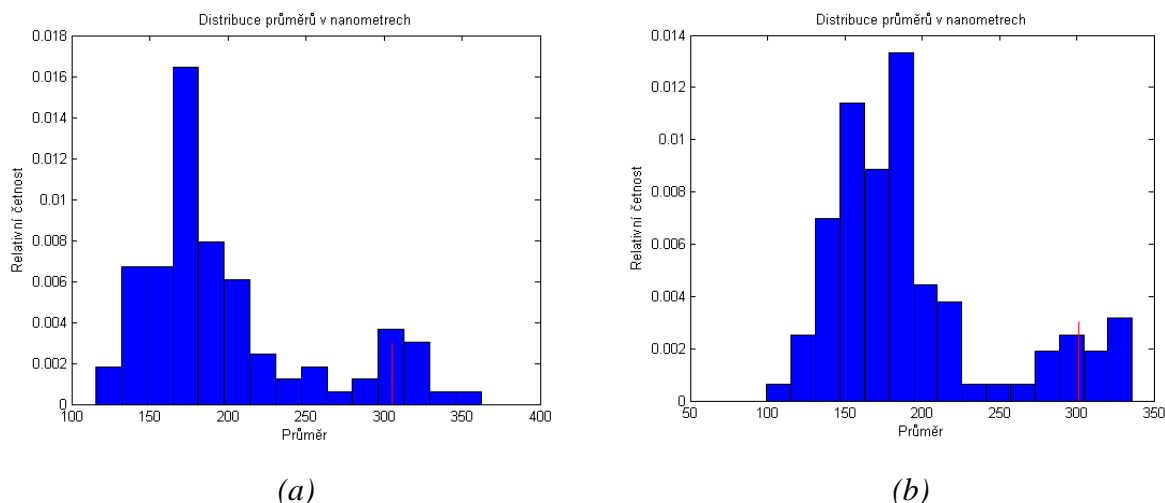
Následně jsou generovány náhodné body (červeně zvýrazněné) z rovnoměrného rozdělení. Jak již bylo popsáno, jsou do obrazové matice zapsány pouze ty body, které leží ve vláknech. V předposledním kroku jsou náhodně generované body zobrazeny v původním snímku vláken (obr. 4. (b)). Osoba pověřená měřením manuálně změří průměr vláken v místech, vyznačených těmito body, čímž je zaručena objektivita při rovnoměrném rozložení měření v rámci snímku a při výběru vláken vhodných pro měření.



Obr. 4 (a) Jednostranně oprahovaný obraz vláken s červeně zvýrazněnými náhodně generovanými body ve vláknech, (b) zobrazení generovaných bodů na výřezu původního snímku nanovláčkové struktury.

Vyhodnocení

Na obr. 5 jsou zachyceny dva histogramy, kde (a) je histogram pro manuální metodu a (b) pro navrhou objektivitaci manuální metody. Při pohledu na histogram na obr. 5 (a) lze identifikovat dva vrcholy, které značí, že v obrazu jsou zastoupena vlákna s průměry kolem hodnoty 180nm a dále menší skupina vláken s průměry kolem 300nm. Srovnáním histogramů naměřených hodnot průměrů vláken manuální metodou (obr. 5 (a)) s navrženou objektivitací manuální metody (obr. 5 (b)) dochází obě metody k podobným výsledkům. Ovšem oba vrcholy jsou v druhém případě výraznější a zároveň se snížilo rozpětí naměřených hodnot.

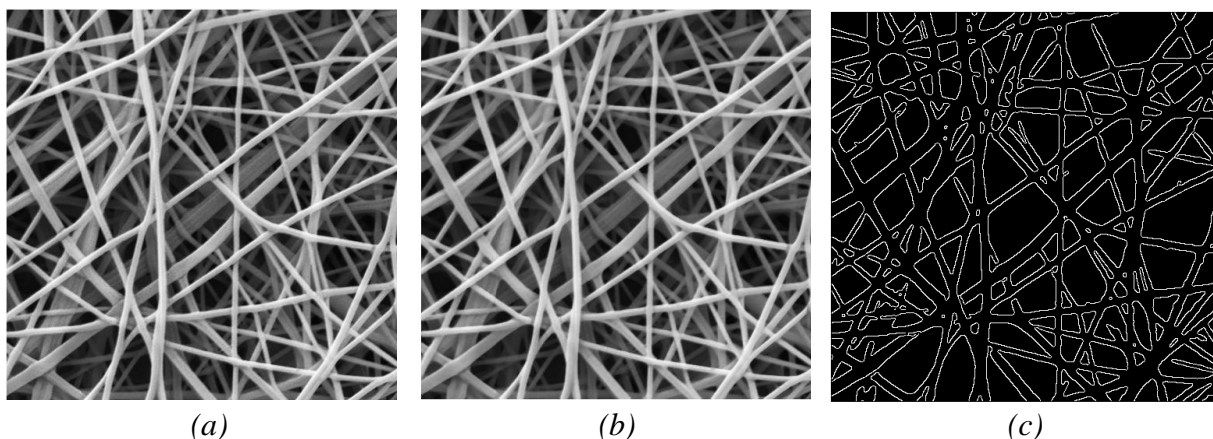


Obr. 5 (a) Histogram distribuce průměrů vláken v obraze získaných manuální metodou, (b) histogram distribuce průměrů vláken v obraze získaných objektivizací manuální metody.

2.4 Pourdeyhimiho metoda

První použitou automatickou metodou je postup, který popisuje Pourdeyhimi ve své práci [1]. Pourdeyhimiho metoda spočívá ve vytvoření distanční matice v kombinaci s kostrou vláken (skeletonem). Jedná se o první případ využití distanční mapy pro nalezení průměrů netkaných vláken. Pixely, jež jsou identifikovány jako součást skeletonu, zastupují střed vláken. Tyto pixely nesou při vynásobení s distanční maticí konkrétní číselnou informaci o vzdálenosti k okraji vláken, tedy poloměru, a prostým vynásobením dvěma, je získán průměr vláken [1].

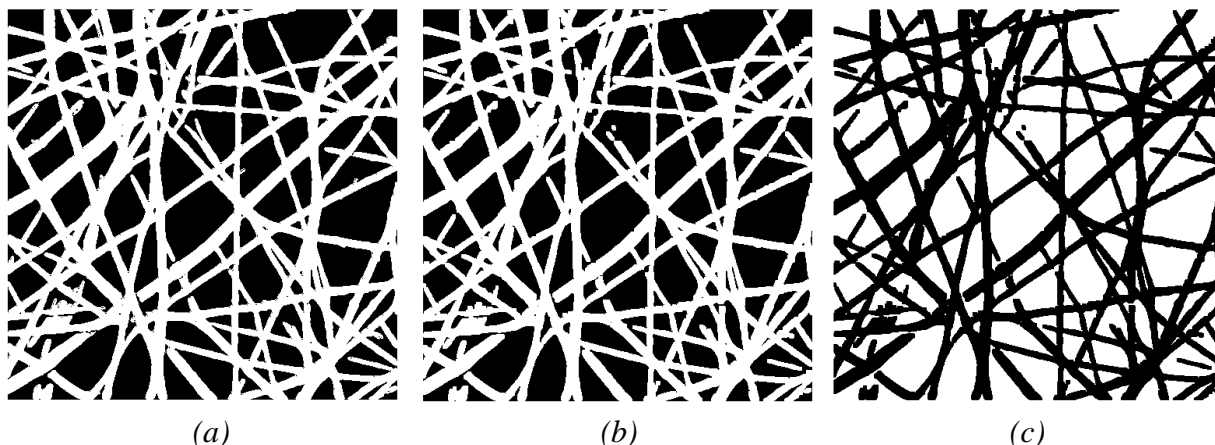
Nejprve je načten původní snímek PVA nanovláken a proveden výřez 500×500 px. Následně je provedena mediánová filtrace pro potlačení případného šumu v obraze. Výsledný obraz (obr. 6 (b)) je vstupním obrazem pro nalezení hran objektů Cannyho hranovým operátorem.



Obr. 6 (a) originální snímek PVA nanovláken, (b) potlačení šumu mediánovou filtrací, (c) nalezení okrajů vláken Cannyho hranovým detektorem.

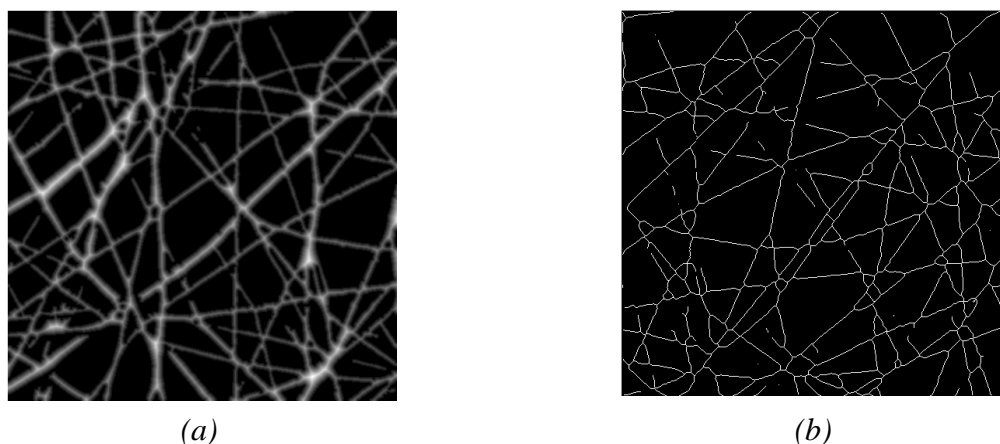
Následně je snímek globálně oprahován pomocí Otsuovy metody. Prahování ovšem může pozměnit hrany vláken, proto jsou obr. 6 (c) a obr. 6 (a) spojeny a rozdíly mezi hranami vyplněny pomocí morfologické operace otevření. Tato operace odstraní z obrazu miniaturní objekty, např. pozůstatky vláken po prahování, zbývající šum, apod. (obr. 7 (b)). V dalším kroku je obraz převeden na negativ, ze kterého je vypočítána distanční matice. Ta udává vzdálenost každého nulového pixelu (na negativu jsou nulovými pixely znázorněna vlákna)

k prvnímu nenulovému pixelu, který zastupuje pozadí. Ve středu vlákna je tato vzdálenost k pozadí nejvyšší a je stejná jako poloměr vlákna obr. 8 (a).



Obr. 7 (a) globálně oprahovaný obraz vlákenné struktury, (b) provedení operace morfologického otevření pro odstranění miniaturních objektů, (c) negativ obrazu.

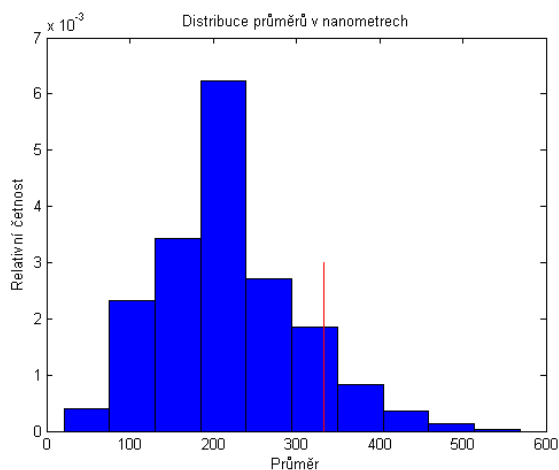
Nyní je důležité získat z obrazu ty pixely, jejichž hodnota vyjadřuje poloměr vláken. Toho je dosaženo skeletonizací. Výsledkem skeletonizace je binární kostra vláken, kde hodnota pixelů ve středu vlákna je rovna jedné a pixely na pozadí jsou nulové (obr. 8 (b)). Po vynásobení distanční matice a skeletonu je výsledným obrazem opět skeleton, ovšem pixely kostry vláken nyní nesou informaci o poloměru vláken. Prostým vynásobením poloměru dvěma, je získán průměr vláken.



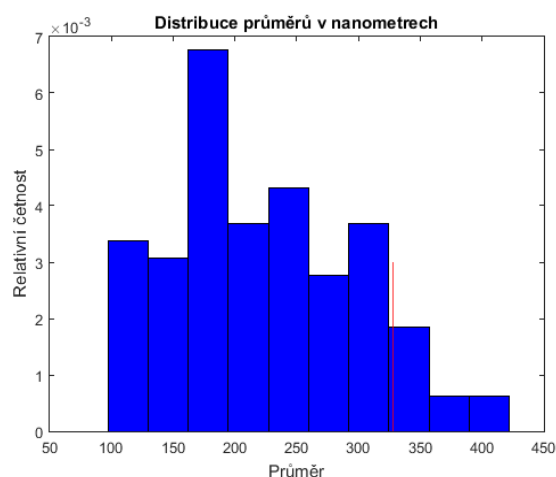
Obr. 8 (a) distanční matice, (b) skeleton vláken.

Vyhodnocení

Histogram na obr. 9 (a) zahrnuje extrémní hodnoty nižší než 100nm a vyšší než 400nm. Tyto průměry jsou v obrazu zastoupeny s nízkou četností a celková informace je poměrně zkreslená proti manuálnímu měření, kde byly v histogramu identifikovány dva vrcholy četnějších průměrů. Na Pourdeyhimihovu metodu byl aplikován algoritmus pro generování náhodných bodů v obrazu, jehož výsledky jsou vyobrazeny na histogramu obr. 9 (b). Zde se distribuce průměrů blíží více rovnoměrnému rozdělení, ovšem graf více odpovídá histogramu z manuálního měření.



(a)



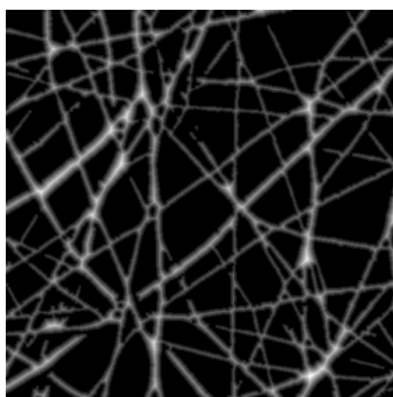
(b)

Obr. 9 (a) Histogram distribuce průměrů vláken získaných Pourdeyhimiho metodou, (b) histogram distribuce průměrů vláken získaných aplikací algoritmu pro generování náhodných bodů ve vláknech na Pourdeyhimiho metodu.

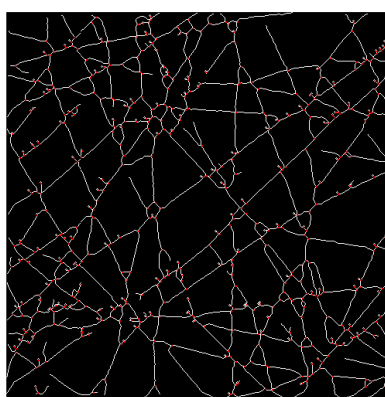
2.5 Ziabariho metoda

Výchozí metodou pro Ziabariho je Pourdeyhimiho metoda s užitím distanční matice. Ziabari v práci [2] navrhuje řešení problému odhadu průměrů vláken v místech, kde se vlákna kříží. Hodnoty z těchto míst nepředstavují správně naměřené průměry. Ve středu místa, kde se vlákna protínají, je tedy vykreslen kruh, jehož průměr je dán průměrem křížících se vláken. Algoritmus postupně identifikuje všechna místa křížení vláken a vzniklým kruhům přiřadí barvu pozadí, čímž tyto kruhy z obrazu společně s jejich obsahem odstraní [2].

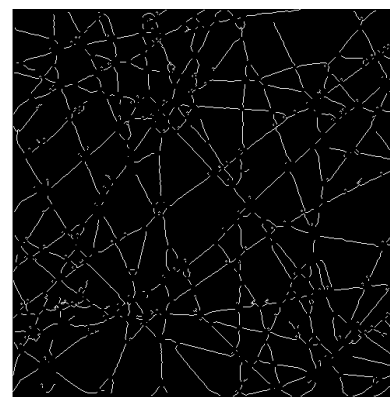
Na následujících obrázcích je zobrazena pouze stěžejní část Ziabariho postupu, kterým Ziabari upravil Pourdeyhimiho metodu. Z distanční matice je pořízen skeleton, ve kterém jsou červenými body označena místa křížení vláken (obr. 10 (b)). Na obr. 10 (c) je výsledný skeleton po odstranění míst křížení. Po následném vynásobení distanční matice se skeletonem na obr. 10 (c) již výsledky nezahnují průměry z míst křížení vláken.



(a)



(b)

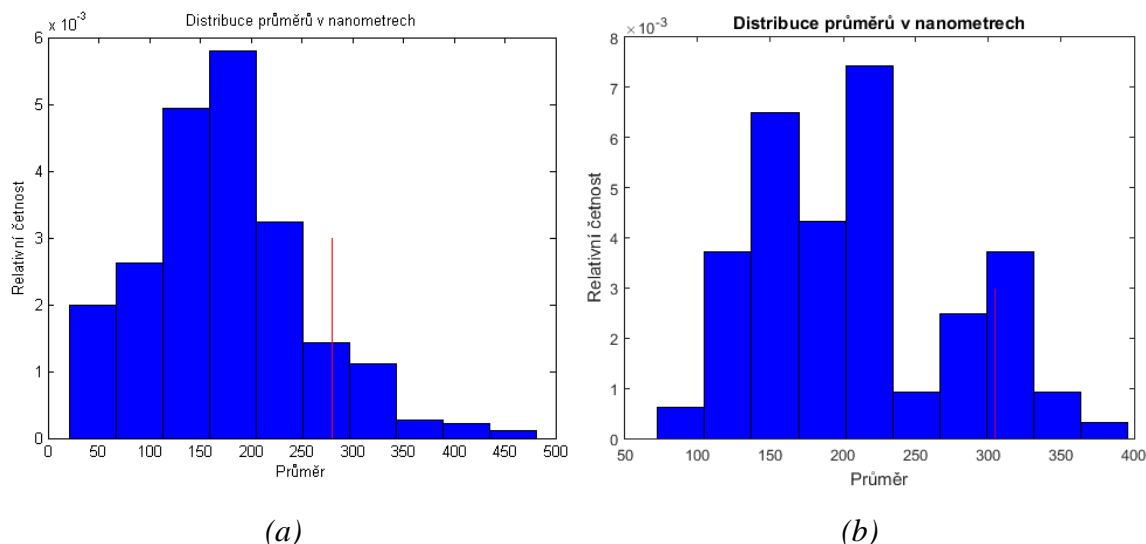


(c)

Obr. 10 (a) distanční matice, (b) skeleton s identifikovanými místy křížení vláken a zvýrazněnými červenými body, (c) odstranění míst křížení vláken ze skeletonu.

Vyhodnocení

Výsledky uvedené formou histogramu na obr. 11 (a) se stále podobají výsledkům získaným Pourdeyhimiho metodou. Nicméně i na tento algoritmus byl aplikován postup pro generování náhodných bodů a jeho výsledky jsou uvedeny v histogramu na obr. 11 (b). Tento histogram již velmi těsně odpovídá dvouvrcholovému rozdělení průměrů pořízených manuální metodou. Takto upravený postup Ziabariho metody lze již považovat za velmi dobrý výsledek, který se shoduje s manuální metodou.



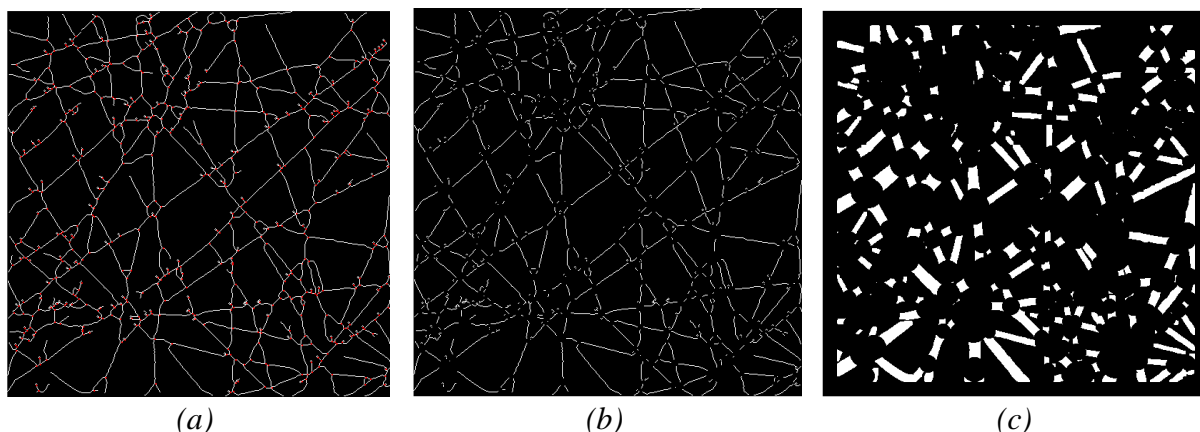
Obr. 11 (a) Histogram distribuce průměrů vláken získaných Ziabariho metodou, (b) histogram distribuce průměrů vláken získaných aplikací algoritmu pro generování náhodných bodů na Ziabariho metodu.

2.6 Zhangova metoda

Poslední testovanou metodou uvedenou v této práci je Zhangova metoda, popsaná v [3]. Ta spočívá v proložení profilů vláken čtyřúhelníky. Vzdálenost dvou rovnoběžných stran čtyřúhelníků udává průměr vláken. V algoritmu je zaimplementována podmínka, že poměr vzdáleností mezi dvěma rovnoběžnými stranami je roven dvěma, z čehož kratší vzdálenost označuje průměr, aby algoritmus vybral správnou vzdálenost rovnoběžných stran čtyřúhelníku.

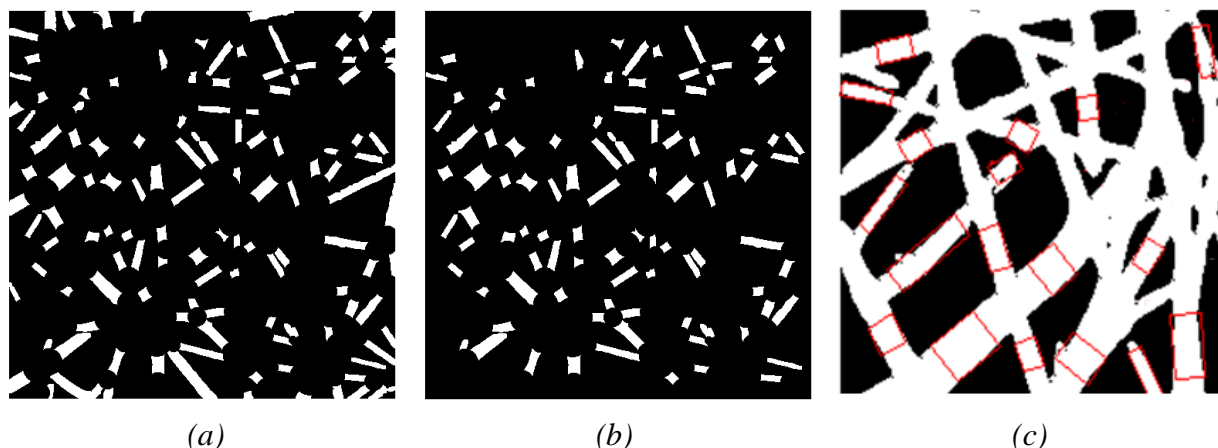
Pro rekonstrukci a ověření Zhangovy metody jsou z obrazu nejprve odstraněna všechna místa křížení vláken a vznikají tak jednotlivé navzájem oddělené objekty. Pro zajištění přesnosti jsou z obrazu odstraněny objekty, které leží na okrajích obrazu a miniaturní objekty, které zbyly po odstranění míst křížení, a které nemají žádnou informační hodnotu. Zbylým objektům je možné opsat čtyřúhelníky a spočítat vzdálenosti mezi všemi rovnoběžnými stranami čtyřúhelníků. Ze všech získaných rozměrů pro každý čtyřúhelník je obvykle kratší z obou vzdáleností průměr vlákna.

Rekonstruovaná metoda navazuje na Ziabariho postup odstranění míst křížení vláken. Tato část algoritmu je ovšem aplikována na segmentovaný obraz vláken. Ve vlákenném systému tak zbudou jen krátké úseky vláken připomínající obdélníky, jak znázorňuje obr. 12 (c).



Obr. 12 (a) skeleton vláken se zvýrazněnými místy křížení vláken, (b) odstranění míst křížení vláken ze skeletonu, (c) odstraněná místa křížení vláken z oprašovaného obrazu vláken.

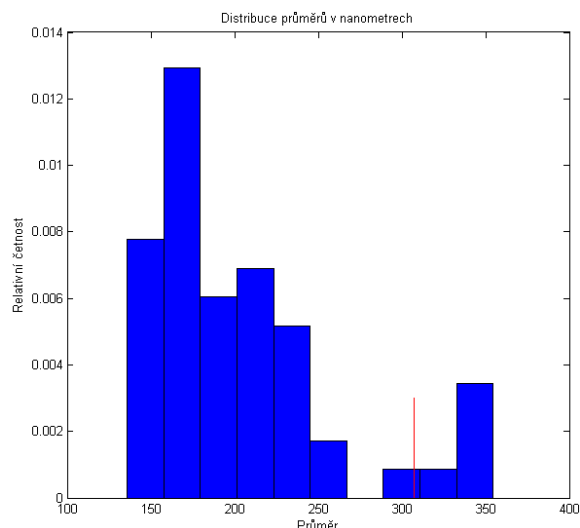
V následující sekvenci kroků jsou odstraněna vlákna na okrajích obrazů a miniaturní objekty, zbytky po odstranění míst křížení vláken (obr. 13 (a) a (b)). Výsledným objektům jsou opsány nejmenší možné čtyřúhelníky, které jsou zobrazeny na segmentovaném snímku vláken (obr. 13 (c)). Kratší ze vzdáleností mezi dvěma rovnoběžnými stranami pak zastupuje informaci o průměru vláken. Pro jistotu je v algoritmu zaimplementována podmínka zachování poměru mezi stranami 2:1. Pokud vzniklý čtyřúhelník splňuje tuto podmínku, je kratší z jeho stran zapsána do výsledků jako průměr vlákna.



Obr. 13 (a) zbylé úseky vláken s odstraněním miniaturních objektů, (b) zbylé profily vláken po odstranění objektů na okrajích obrazu, (c) aplikace nejmenších možných čtyřúhelníků do oprašovaného obrazu.

2.7 Vyhodnocení

Z histogramu na obr. 14 lze snadno vyčíst, že algoritmus rovněž identifikoval dva vrcholy, tedy dvě skupiny vláken, kde četnější skupina obsahuje vlákna s průměrem kolem 200nm a druhá skupina se skládá z vláken o průměru kolem 300nm. Nevýhodou této metody je, že lze vytvořit jen omezený počet čtyřúhelníků. V tomto případě algoritmus našel pouze 53 čtyřúhelníků. S rostoucím průměrem vláken dále roste riziko odhadnutí nesprávného průměru ze strany, která nezastupuje průměr vláken.



Obr. 14 Histogram distribuce průměrů vláken získaných Zhangovou metodou.

3 Závěr

Obecně lze vyvodit závěr, že automatické metody detekují extrémní hodnoty, které následně zkrusují některé výběrově charakteristiky. Manuální metoda pro odhad průměrů vláken je dostatečnou metodou, nicméně časově náročnou a velmi subjektivní. Jisté míry objektivizace manuální metody bylo dosaženo navržením algoritmu generování náhodných bodů v obraze v místech, která představují vlákna. Tento algoritmus se osvědčil jako užitečný nástroj při odhadu průměrů vláken rovněž při implementaci do automatických algoritmů pro Pourdeyhimiho a Ziabariho metodu. Ve spojení se Ziabariho metodou lze dosáhnout objektivních výsledků shodných s manuálním měřením.

Pourdeyhimiho algoritmus je poměrně dostačující metodou, ovšem neřeší základní problém při měření průměrů vláken, tj. místa, kde se vlákna kříží. Značné zlepšení přináší Ziabariho příspěvek k Pourdeyhimiho metodě. Ten zbavuje původní algoritmus nepřesností v místech křížení vláken přidáním funkce odstranění těchto míst. Ziabariho metoda se prokazuje jako dostatečnou metodou pro odhad průměrů vláken ve vlákenných systémech. Zhangova metoda prokládání čtyřúhelníků do profilů vláken je vhodným způsobem, jak předejít měření průměrů vláken v místech jejich vzájemného křížení, nicméně nevýhodou této metody je omezený počet měření. Algoritmus funguje nejlépe jen za určitých podmínek, jako jsou rovnoběžnost hran vláken a konstantní průměr vláken.

Literatura

- [1] B. Pourdeyhimi, R. Dent, Measuring Fiber Diameter Distribution in Nonwovens, *Textile Research Journal*, 69, 233, 1999.
- [2] M. Ziabari, V. Mottaghitlab, S. T. McGovern, A. K. Haghi. Measuring Electrospun Nanofibre Diameter: a Novel Approach. *Nanoscale Res Lett*, 2, 597-600, 2007.
- [3] X. M. Zhang, R. W. Wang, B. W. Hai, Xu B. G. Automated Measurements of Fiber Diameters in Melt-blown Nonwovens. *Journal of Industrial Textiles*, 43, s. 593-605 2014.

STATICKÁ A DYNAMICKÁ PEVNOST ŠVŮ PRO SPECIÁLNÍ APLIKACE

Kovalova Natalia

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 2. ročník
Doktorský studijní program – TEXTILNÍ INŽENÝRSTVÍ

Abstrakt: Pevnost švu je jedním z hlavních parametrů kvality textilních výrobků. Ohledně problematiky technologického procesu šití, tento výzkum by měl podpořit testování pevnosti švu v tahu. Pevnost švu je vlastnost, která se projevuje při působení vnějších sil. V předložené práci čtyři druhy polyesterových a polyamidových nití byly použité pro přípravu laboratorních vzorků prostřednictvím šití. Pomocí přístroje Instron Testing Machine - zkušební stroj pro zjištění statické pevnosti a zařízením vyrobeným pro měření dynamické pevnosti byl získán průměr pevnosti švu v závislosti na způsobu namáhání. Tento výzkum je zaměřen na jeden hlavní cíl: zjistit rozdíl mezi statickou a dynamickou pevností švů pomocí různých metod měření.

Klíčová slova: pevnost, šev, namáhání, numerický model, vysokorychlostní kamera

1. Úvod

Tato práce je řešená v oblasti technických textilií, kde hlavní část výrobního procesu je šití. Během procesu použití výrobku, materiál a šité spoje jsou vystaveny na variabilní zatížení, což vede k různým deformacím. Pevností švu je jedním z hlavních ukazatelů kvality textilních hotových výrobků, které závisí na různých technických a technologických parametrech, jako jsou: typ tkaniny (nebo materiálu), typ šicí nitě, šicí jehly, typ a hustota stehu, typ švů atd.

Pevnost švů je stanovena fyzikální a mechanické proměnné a je nejdůležitějším parametrem, pokud jde o bezpečnostní vlastnosti technických textilií. Kromě toho, v některých případech lidský život může být v nebezpečí, kvůli nefunkčnosti těchto produktů (padáky, airbagy, bezpečnostní pásy...).

Předložené práce je zaměřena na zjištění rozdílu v pevnosti švů potahu automobilových sedaček v závislosti na zvoleném způsobu namáhání. V současné době pro stanovení pevnosti švu jsou definované standardní experimentální metody měření příčného namáhání ve statickém režimu. Pro stanovení dynamické pevnosti šitých švů neexistuje žádná fixovaná standardní metoda měření, a proto je nezbytné zkonstruovat zařízení, které může měřit sílu švů v rámci dynamickému namáhání.

2. Metody a měření

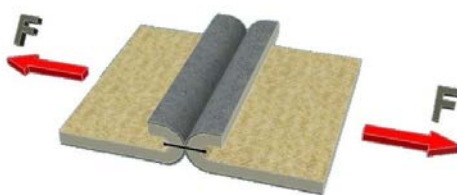
Testování mechanických vlastností materiálů hraje jedinečnou roli v kontrole technologie výroby, kontroly jakosti, přijímání polotovarů a vývoj nových materiálů. Experimentální identifikace pevnosti šitých švů je založeno na mechanických zkouškách.

2.1 Teoretická pevnost švu

Pevnost švu je nejběžnější stanovovanou fyzikálně mechanickou veličinou a zároveň je nejdůležitější vlastností z hlediska bezpečnostních charakteristik hotových výrobků.

Pevnost švu v příčném směru je podstatný parametr materiálů, který charakterizuje odolnost spoje vůči okolnímu namáhání. Příčná pevnost švu vyjadřuje sílu působící kolmo ke švu, kterou je třeba překročit, aby došlo k porušení švu nevratnou změnou – to znamená přetržení nitě, přetržení nití spojovaného materiálu, případně posunutí nití ve švu. Příčná pevnost švu charakterizuje odolnost švu k namáhání, které působí kolmo k orientaci švu. To představuje sílu, která je potřebná pro destrukci švu a nevratné změny (destrukce švu, šicích nitě nebo posuvu nití ve švu). Příčné namáhání švu způsobuje poškození nití v celé šířce vzorku a závisí na:

- druhu použité šicí nitě;
- pevnosti šicí nitě;
- druhu stehu a švu;
- pevnosti šitého materiálů, resp. jeho sklonu k poškození při šití;
- hustotě stehů.



Obrázek 1 - Příčná pevnost švu

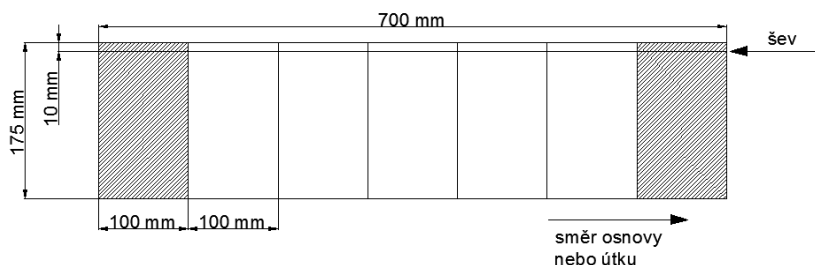
Podle [3] teoretická pevnost švu v příčném směru je maximální hodnota, kterou lze dosáhnout a je vyjádřena jako lineární funkce pevnosti nití ve smyčce a počtu vazných bodů vhodné délky švu:

$$F_{s(t)} = F_{nk} \cdot n \quad (1)$$

- kde: F_{nk} ... pevnost nití v kličce [N]
 $F_{s(t)}$... teoretická pevnost švu [N]
 n počet vazných bodů

2.2 Příprava vzorků

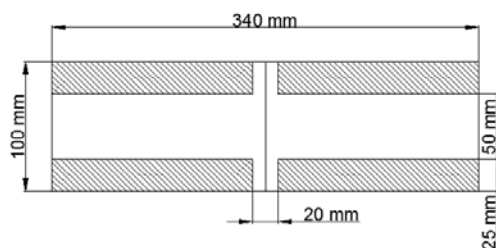
Vzorky jsou připraveny podle normy ČSN EN ISO 13935-1 totéž pro statické a dynamické zkoušky. Laboratorní vzorek (obr. 2), je vyroben z materiálu pro potahy autosedaček o velikosti 700 mm x 350 mm, který je složen tak, že hrana přehybu je rovnoběžná s kratší stranou vzorku. Ve vzdálenosti od přehybu (10 mm) je tvořen požadovaný šev. Z obou bočních stran (na vyšrafované ploše) laboratorního vzorku (obr. 2) je odstřiženo 100 mm do odpadu (tyto části se nehodnotí z důvodu zrychlení a zpomalení šicího stroje při



Obrázek 2 - Laboratorní vzorek pro statické a dynamické zkoušky

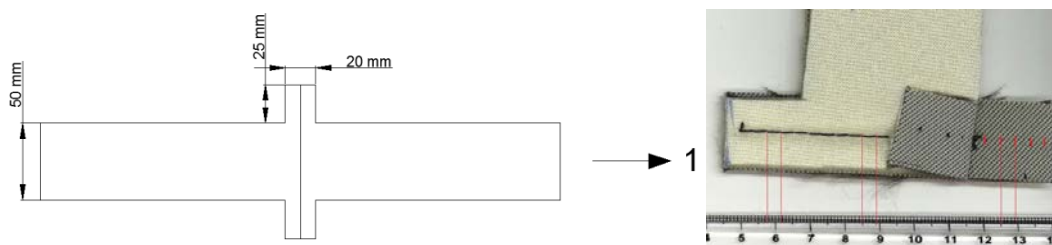
Z obou bočních stran (na vyšrafované ploše) laboratorního vzorku (obr. 2) je odstřiženo 100 mm do odpadu (tyto části se nehodnotí z důvodu zrychlení a zpomalení šicího stroje při

rozjezdu a dojezdu). Podle obr. 3 ze zbývající části je pro každý experiment připravena sada z pěti zkušebních vzorků, které jsou vystřížením upraveny na požadovaný tvar.



Obrázek 3 - Zkušební vzorek

Podle obrázku 3 se každý zkušební vzorek čtyřikrát nastříhne ve vzdálenosti 10 mm od švu do hloubky 25 mm. Vyšrafovaná plocha na obrázku 3 je vystříhnuta tak, aby skutečná šířka zkušebního vzorku byla 50 mm. Na ploše do 10 mm od švu se ponechá celá šířka 100 mm. Tvar zkušebního vzorku připravený pro zkoušku je znázorněn na obrázku 4.



Obrázek 4 - Zkušební vzorek připravený pro zkoušku

1 – Směr působení síly

2.3 Postup měření

Pro experiment bylo nutné provést klimatizace vzorků podle normy číslo ČSN 80 0061 - klimatizace textilních surovin. Vzorky byly vyrobeny ve společnosti Johnson Controls, s.r.o. Mechanické zkoušky statické vyjadřují chování materiálu za působení klidných spojitých vnějších sil. Provádějí se zpravidla za normální teploty, v menším rozsahu při zvýšených nebo snížených teplotách. Při statických zkouškách se většinou zatěžují zkušební vzorky jen jednou. Zatěžující síla se zvětšuje postupně rychlostí menší než je rychlost šíření plastických deformací za normálních podmínek, až do porušení zkoušeného materiálu. Obvykle se používá namáhání v tahu, tlaku, ohybu, stříhu a krutu.

Podstatou zkoušky je to, že zkušební vzorek plošné textilie o učených rozměrech se švem uprostřed je protahován kolmo ke švu při konstantní rychlosti až do přetrhu švu. Parametry měření jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1: Parametry měření pevnosti švu.

Parametry	Statická zkouška	Dynamická zkouška
Rychlost posuvu čelisti	100 mm/min	500 mm/s
Vzdálenost mezi čelistmi	200 mm	200 mm

Při statických zkouškách byla stanovena maximální síla nutná na přetrh švu pomocí metody Strip. To je zkouška tahem, ve kterém plná šířka zkušebního vzorku je upevněna do čelistí zkušebního stroje. Pneumatický přístroj pro zkoušení pevnosti v tahu opatřen jednou svorkou,

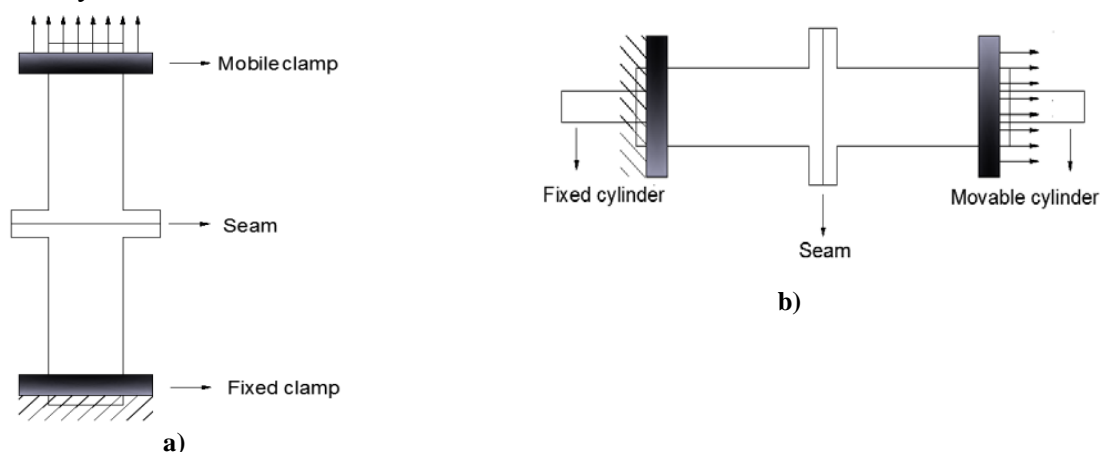
kteřá je stacionární a další svorkou, která se pohybuje s konstantní rychlostí během celé doby zkoušky (obr. 4a). Celý testovací systém je prakticky bez průhybu.

Mechanické zkoušky dynamické slouží k zjišťování, jak se chová materiál při náhlém vzrůstu namáhání. Při dynamických zkouškách rázových působí na zkoušený předmět vnější síla rychlé nárazem cizího tělesa o určité rychlosti dopadu. U tohoto způsobu namáhání působí v činných částech zkušebního stroje značné setrvačné síly. Při zkoušce rázem se obvykle zjišťuje velikost práce spotřebované k porušení, popř. k deformaci zkoušeného předmětu.

Pro experimentální zjišťování pevnosti švu při dynamickém namáhání není stanovena norma, návrh této metody je uveden dále.

Pro dynamickou zkoušku byla použita vysoká rychlost hydraulického válce Inova AG 25_100, který je schopen dosáhnout extrémně rychlosti téměř 15 ms⁻¹. Aby bylo možné měření aktuální velikost síly byl použit axiální siloměr GTM KAK 2.5kN.

Podstatou zkoušky je to, že zkušební vzorek plošné textilie v učených rozměrech (stejných jako při zkouškách statických) se švem uprostřed je protahován kolmo ke švu při konstantní rychlosti až do přetrhu švu. Určuje se maximální síla nutná k přetrhu švu. Zkušební vzorek je upevněn jedním koncem k čelisti s pohyblivým válcem a druhým koncem ke stacionární uchopovací čelisti dynamometru (obr. 4b). V případě statických zkoušek čelisti jsou rozmístěny ve svislém směru, ale v experimentech měření dynamického namáhání švu čelisti jsou nasazeny vodorovně.



Obrázek 4 - Vzorek na dynamometru, namáhání švu v příčném směru (a) - statická zkouška, b) - dynamická zkouška)

3. Experimentální výsledky a vyhodnocení

V tabulce 2 jsou znázorněny charakteristiky použité šicí nitě, který byl použit pro výrobu vzorků švů, tabulka 3 uvádí základní parametry materiálu.

Tab. 2 – Charakteristika šicích nití

Vlastnost	Typ B	Typ C	Typ H	Typ M1
Materiálové složení	PA 6.6 multifilní	PA 6.6 multifilní	PES multifilní	PES multifilní
Jemnost [tex]	104 ± 15	77 ± 9	90 ± 5	77 ± 8
Počet jednotlivých nití	3	3	3	3
Zákrut [1/m]	340 ± 40	400 ± 50	370 ± 35	400 ± 40

Tab. 3 – Základní parametry materiálu

Horní materiál	
Složení:	Polyester
Technologie:	Tkanina
Plošná hmotnost [g/m ²]:	330 (± 30)
Pěna	
Typ:	Polyesterová na bázi polyuretanové pěny
Hustota [kg/m ³]:	45
Podložka	
Technologie:	Pletenina
Plošná hmotnost [g/m ²]:	Min 38
Celkové parametry materiálu	
Počet vrstev	3
Celková šířka [mm]:	1800 (-0/+20)
Plošná hmotnost [g/m ²]:	490 ± 50
Tloušťka [mm]:	4.5 ± 0.5

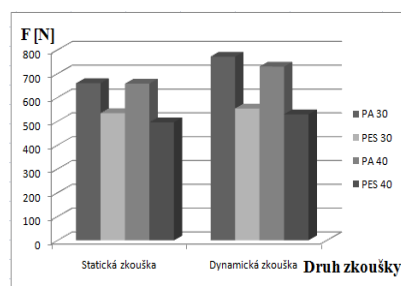
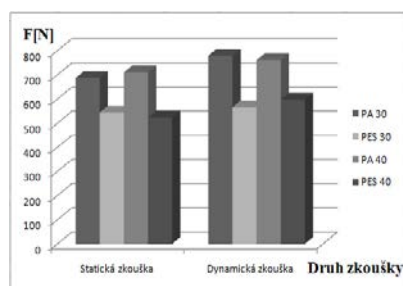
Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovány a porovnání mezi sebou. Výsledky pevnosti švu ve směru osnova a útku jsou uvedeny v tabulce 4.

Tab. 4 – Střední hodnota pevnosti švu v závislosti na způsobu namáhání (a – ve směru osnova, b – ve směru útku)

a)	Statická zkouška				Dynamická zkouška			
	PA		PES		PA		PES	
Nm	30	40	30	40	30	40	30	40
Průměr pevnosti [N]	686,84	709,82	544,21	522,84	779,19	761,05	565,31	597,77

b)	Statická zkouška				Dynamická zkouška			
	PA		PES		PA		PES	
Nm	30	40	30	40	30	40	30	40
Průměr pevnosti [N]	659,7	657,92	533,78	495,26	771,3	729,68	533,62	529,24

V předložené práci byl určen rozdíl v pevnosti švů v závislosti na druhu použité nitě. Tyto výsledky jsou uvedeny na obrázcích 5a i 5b.



Obrázek 5 – Rozdíl v pevnosti švů v závislosti na druhu nitě a způsobu namáhání (a - osnova, b - útek)

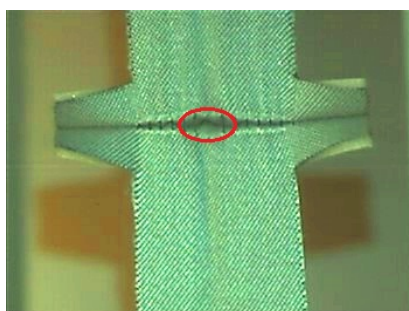
4. Sledování místa přetrhu švu pomocí vysokorychlostní kamery

Pro lepší rozumění a znázornění principu přetrhu pevnosti švu průběh zkoušek statických a dynamických byl sledován pomocí vysokorychlostní kamery I-SPEED 3. Je to nejnovější přírůstek do produktové řady Olympus i-SPEED, a byl navržen tak, aby pokračoval specifikace zajišťovali vysoké rozlišení, extrémní nízkou citlivost na světlo a až do 150.000 nahrávání snímků za sekundu, takže je ideální přístroj pro analýzu a výzkum na vysoké úrovni.

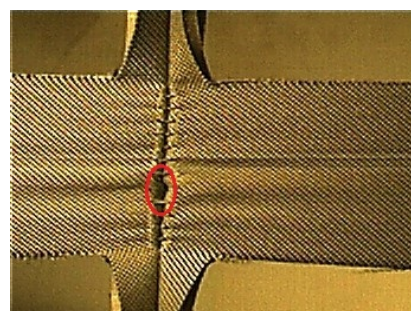


Obrázek 6 - Vysokorychlostní kamera Olympus i-SPEED 3

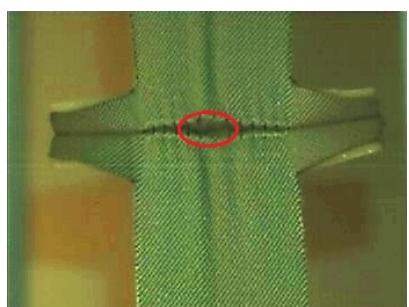
Příklady sledování přetrhu švu při statických a dynamických zkouškách pomocí vysokorychlostní kamery I-SPEED 3 jsou uvedeny dále (obr. 7a, 7b, 7c, 7d). Byla nastavená rychlost snímání 20000 snímků/sek. Na snímkách je velmi srozumitelně vidět místo trhání švu.



a)



c)



b)



d)

Obrázek 7 – Místo přetrhu švu při statických a dynamických zkouškách (a,b - statické zkoušky; c,d - dynamické zkoušky)

5. Závěr

V tomto výzkumu průměrná pevnost švu byla vypočtena s použitím zkušebního stroje Instron pro statické zkoušky a přístroje, který byl vyroben pro měření pevnosti při dynamickém namáhání. Cílem této studie bylo zjistit rozdíl mezi statické a dynamické pevnosti švu pomocí různých metod měření.

Během experimentu, byl zkoumán rozdíl mezi statické a dynamické pevnosti švu v potahách automobilových sedaček. Používala jsem čtyři různé druhy šicích nití polyesterových a polyamidových, ze kterých byly sešity vzorky. Výsledky získané pomocí různých metod měření (statická a dynamická zkouška), zobrazují rozdíly v pevnosti šitých švů. Z uvedených grafů (obr. 5a a 5b) je patrné, že existuje rozdíl mezi statickou a dynamickou pevností švů v závislosti na druhu šicích nití, směru působení síly (osnova a útek) a zvoleném způsobu namáhání. Převážně dynamická pevnost švu je větší, než statická a je to proto, že je závislá nejen na velikosti působící síly, ale také na rychlosti změny její velikosti, tzn. na rychlosti, jíž je materiál deformován. Při větší rychlosti deformace se materiál trhá při vyšších hodnotách napětí.

Průběh zkoušek statických a dynamických byl sledován vysokorychlostní kamerou Olympus i-SPEED 3 z rychlosti 20000 snímků/sek, pomocí které se podařilo přesně vidět místo přerhu švu.

Literatura

- [1] Kržová, J.: Vliv parametrů šicích nití a tvorby stehu na pružnost šitých spojů u pletenin, DP, TU Liberec 2003
- [2] DOSEDĚLOVÁ, Ivana. Analysis of the properties of the seam of technical ready-made products with respect to the method of straining. Liberec, 2010. DP. TUL.
- [3] KUNZ, O. K problematice vlastností švů ve vztahu k vlastnostem šitého materiálu. Informativní přehled. VÚP Brno, 1979, č.1, s. 41
- [4] Norma ČSN EN ISO 13935-1. Seam tensile properties of fabrics and made-up textile articles: Determination of maximum force to seam rupture using the strip method. European Committee for Standardization, 2014.
- [5] P. Kulhavý, N. Kovalova, J. Vosáhlo EAN Journal To be printed
- [6] N. Kovalová, P. Kulhavý, A. Havelka: Static and dynamic strength of sewing seams for a special application, Clotech 2015, To be printed
- [7] KOMENDA, Jan; NOVÁK, Miroslav. Co je vysokorychlostní kamera?. Ruce vzhůru [online]. 2010, 1, [cit. 2011-04-05]. Dostupný z WWW: <http://www.rucevzhuru.cz/index.php/component/content/article/53-rychllokamery/133->
- [8] I-SPEED 3 The ideal high-speed camera for laboratory and engineering. High-Speed Video Cameras [online]. 2015 [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://www.ix-cameras.com/i-SPEED3/>

ENZYME IMMOBILIZATION ON MICROFIBROUS AND NANOFIBROUS MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS IN BIOTECHNOLOGY

Milena Maryšková

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 2. ročník
Magisterský studijní program – TEXTILNÍ INŽENÝRSTVÍ

Abstrakt: Tato diplomová práce popisuje vývoj vhodných laboratorních postupů pro imobilizaci enzymů na nanovláknenné nosiče. Dále popisuje analytické metody pro rychlé a snadné stanovení jejich katalytické aktivity. Výzkum se zabývá různými technikami imobilizace a změnami parametrů procesu za účelem dosažení nejlepšího výsledku, kterým je kompromis mezi aktivitou a stabilitou imobilizovaného enzymu. Nejvyšší aktivity přes 150 U/g bylo dosaženo při kovalentním navázání lakázy z *Trametes versicolor* na nanovláknenné směsi polyamid 6/chitosan a polykaprolakton/silk fibroin. Nejvyšší aktivitu vykazovala lakáza imobilizovaná na polyamid 6 adsorpci následovanou zesítním. Vybrané vzorky byly použity pro degradaci dvou modelových endokrinních disruptorů (BPA a EE2). Tyto vzorky prokázaly výbornou katalytickou aktivitu během několika degradačních cyklů. Nanovláknna se osvědčila jako vhodný nosič pro imobilizaci enzymů s aplikací na čištění odpadních vod.

Klíčová slova: lakáza, imobilizace, nanovláknna, chitosan, polyamid 6, silk fibroin, polykaprolakton, čištění odpadních vod

Introduction

Wastewater management has to deal with increasing concentrations of hazardous compounds including endocrine disrupting chemicals (EDCs). Very low concentrations of EDCs such as pharmaceuticals, polychlorinated biphenyls, dioxins, pesticides or plasticizers may interfere with the endocrine system of humans and other animal species mimicking the effect of hormones (Diamanti-Kandarakis et al. 2009). The main problem with EDCs is in their persistence in water system and difficult break down to harmless compounds. Therefore, there is an enormous worldwide effort to improve the wastewater treatment in order to clean such polluted water.

Recently, a promising approach to remove the EDCs from wastewaters was proposed to be the use of specific enzymes capable of catalyzing oxidations of these chemicals. The most studied enzyme has been laccase which is a multi copper oxidase produced by fungi such as white rot fungus *Trametes versicolor*, *Pleurotus* or *Pycnoporus sanguineus* (Ramírez-Cavazos et al., 2014). Laccase belongs to the group of enzymes catalyzing the oxidation of organic and inorganic substrates including EDCs (Madhavi and Lele, 2009).

However, free enzyme is very sensitive to pH, temperature changes and presence of inhibitors in the water environment. These factors may cause conformational changes in enzymes molecules or their direct inhibitions. Immobilization of active enzymes onto various materials might overcome these problems. Enzyme immobilization is a method that specifically fixes the structure of attached molecules which increases their stability and resistivity in time for easier and repeated applications compared to that of the soluble enzyme. (Tisher and Wedekind, 1999).

Materials in form of nanoparticles such as modified silica, carbon, chitosan and other biopolymers or metal oxides commonly used for laccase immobilization with very good results in residual activity and stability in time and repeated catalysing cycles of the immobilized enzyme (Hudson et al. 2008; Xiao et al., 2006; Jiang et al., 2005). However,

there are several disadvantages of nanoparticles that complicate their application in the wastewater treatment. In some cases these materials might represent a certain health and environmental risk during the immobilization process as well as their final applications because of their size and high reactivity allowing them to interact with living systems (Alenius et al., 2014). Reasonable alternative to nanoparticles could be involvement of nanofibers.

This diploma thesis disserts on the immobilization of laccase from a fungus *Trametes versicolor* on specially designed and modified nanofibers formed by synthetic polymers and biopolymers. Activity and stability of the immobilized enzyme is studied upon different operational conditions and various parameters of the immobilization process. The last part focuses on a verification of enzymatic degradation of selected EDCs by materials with the best achieved results.

1 Methods

1.1 Enzyme activity assay

The catalytic activity of the laccase from *Trametes versicolor* was measured according to Arnold and Georgiou (2003) and Hassani et al. (2013) at 25°C using a microplate reader BioTech Synergy HTX (Figure 1). The substrate for the catalytic reaction was 0,5 mM ABTS and the buffer was 100 mM McIlvaine's with pH 3. The activity of the soluble laccase was measured in 96-well plates where the contents were following:

- 160 µl of buffer
- 20 µl of the laccase solution
- 20 µl of 0,5mM ABTS

From the moment ABTS was added in the reaction mixture it began to be oxidized by the laccase producing the stable cation radical ABTS⁺ with green color which was measured by absorbance at 420 nm. The activity was expressed as 1 U which corresponds to the amount of laccase that converts 1 µmole of ABTS per 1 minute. The formula for the expression of 1 U is derived from the Lambert-Beer law; $Abs = c \cdot \epsilon \cdot d$ (Abs stands for absorbance, c is concentration, ϵ is a molar extinction coefficient and d is a path length of the beam passing through the testing material or the thickness of the layer).

The molar extinction coefficient for ABTS cation at 420 nm is 0,036 µmol⁻¹cm⁻¹ (Zapata-Castillo, 2012), the layer thickness of 200 µl of the reaction solution using 96-well plate was measured to be 0,6 cm and df represents the dilution factor.. With the slope deducted from the linear part of the absorbance growth in time the final formula for the activity measurement was following:

$$1 \text{ U} = \frac{\text{slope} \left[\frac{\text{Abs}}{\text{min}} \right]}{\epsilon [\mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \cdot d [\text{cm}]} \cdot V [\text{L}] \cdot df [-]$$

The activity of the immobilized laccase was measured likewise using either DR 6000 UV-Vis spectrophotometer (Hach) with cuvette or the microplate reader with 6-well plate (Figure 2). The cuvette had a volume of 3 ml. The volume of the sample was neglected so the reaction mixture consisted of 2,7 ml of buffer and 300 µl of ABTS. Nanofibers with the



Figure 1 Synergy HTX microplate reader

immobilized laccase were placed on the bottom of the cuvette and weighed down by a stainless steel wire so that the sample did not float and deflect the beam during measurement.

On the other hand; the 6-well plate had 6 beakers with the volume of 10 ml and the beam coming top down through the plate. The reaction mixture consisted of 7,2 ml of the buffer and 800 μ l of ABTS. Nanofibers were attached to the wall of the beaker by a stainless steel wire and the reaction was attended by linear shaking which insured sufficient distribution of the oxidation product. The thickness of the layer d was 1 cm in both methods.



Figure 2 Measurement of the catalytic activity of the immobilized laccase using a cuvette (a) and a 6-well plate (b)

The efficiency of the immobilization procedure was expressed by three values (IY, AY and loading). The first one was the immobilization yield (IY). This value is given by following formula:

$$IY [\%] = \frac{\text{initial [U]} - SN [U]}{\text{initial [U]}} \cdot 100$$

The “initial” represents the activity of the laccase initially added to the reaction and the “SN” is the activity of the laccase remaining in the supernatant after the nanofibers are removed from the immobilization bath. IY represents the amount of laccase immobilized on the nanofibers. The second value is the activity yield (AY). It represents the actual activity of the laccase immobilized on the matrix. This value predicates the catalytic activity of the final product. It is given by following formula:

$$AY [\%] = \frac{\text{activity on the NFs [U]}}{\text{initial [U]}} \cdot 100$$

The last value is the loading and it stand for the amount of laccase immobilized on 1 gram of the matrix. Usually the activity is measured just in milligrams of the samples so the final loading is given by the activity [U] on the matrix divided by the mass of the sample [g]. In other studies all these values can vary in their symbols as well as in their meanings.

1. 2 Preparation of PA6/CHIT nanofibrous matrix

Spinning solution

Polyamide 6 (B24) pellets were dissolved in a mixture of formic acid and acetic acid (2/1 v/v) at 80°C to make a 12,5% solution. Meanwhile chitosan 5 was dissolved

in the same mixture of formic and acetic acid with the fixed concentration at 8wt% at room temperature overnight. Final spinning solution consisted of PA6/CHIT blend in the ratio 4/1 (w/w).

Electrospinning

Nanospider™ NS 1WS500U
Scanning electron microscope (SEM,
Vega 3 SB)
VEGA TC software

- Applied Voltage..... -30/60 kV
- Wire speed..... 0,2 mm/s
- Distance between electrodes..... 175 mm
- Air flow..... 90/100 m3/h
- The size of the girder, \varnothing 0,7
- Substrate take up speed.... 15 mm/min
- Carriage speed..... 480-530 mm/s on 500 mm distance
- Substrate..... paper with silicon
- Temperature..... 23 °C
- Humidity..... 40%
- Average fiber diameter.... 185 nm
- Surface density..... 3 g/m²

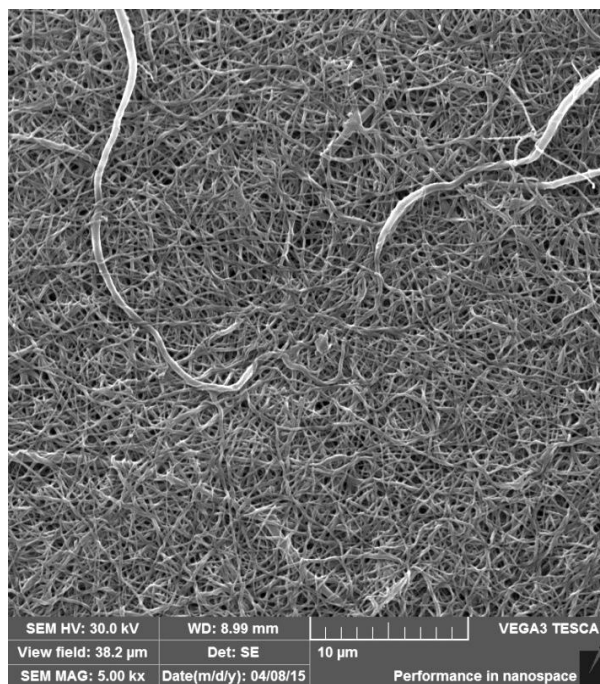


Figure 3 PA/CHIT (10wt%) nanofibers, SEM image, scale bar 10 μ m

After-treatment

Fiber sheets were stabilized at 105°C for 15 minutes. Then they were immersed in 0,1M NaOH for 30 minutes to remove the acidic residues. Eventually they were washed with distilled water two times and dried at room temperature. The final material is shown in Figure 3.

1. 3 Immobilization methods

Selected enzymes were immobilized on different nanofibrous materials using different immobilization techniques according to the chemical morphology of chosen matrix. There were two main strategies – *enzyme adsorption on the nanofibrous layer followed by crosslinking* and *covalent attachment on a modified nanofibrous layer*. Adsorption technique required mainly optimal mechanical properties, hydrophilicity, chemical resistance and certain biocompatibility while materials for covalent binding were chosen according to the presence of specific reactive groups within the chemical structure.

Enzyme is a protein sensitive to chemical compounds therefore only nanofibrous materials with sufficient biocompatibility and chemical stability (polyamide 6, polycaprolactone and polyvinylpyrrolidone/polyvinylbutyral) were selected for the adsorption method. However; only polyamide 6 appeared to be suitable enough and so the other materials were soon denied.

Polymers for covalent attachment were selected mainly for their free amine groups (chitosan, silk fibroin), enabling a modification via glutaraldehyde, or for the presence of carboxylic groups (polyacrylic acid) modified by EDAC and S-NHS. Amine groups showed to be more promising because of an effective modification via glutaraldehyde. Nanofibers

from polyacrylic acid tended to swell in the aqueous environment which was not acceptable for enzyme attachment.

Figure 4 shows a schema of different applied immobilization techniques with described chemicals used for the matrix activation and enzyme attachment.

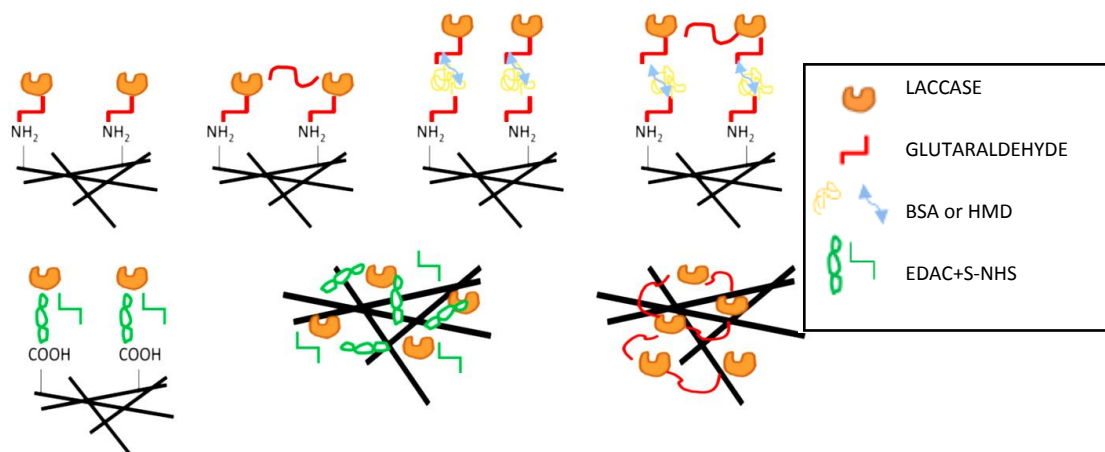


Figure 4 Schema of different applied immobilization techniques

Bovine serum albumin worked as a biocompatible layer that separated the immobilized enzyme from a direct contact with the nanofibrous matrix and in substance it extended the linkage together with two molecules of glutaraldehyde. The main reason for making a longer linkage from the matrix was to provide a larger space for the biocatalyst molecule with a more flexible attachment. Before the BSA was applied it was denatured by heat (100°C, 1 hour) in order to fix its structure and prevent it from its conformational changes that could damage the attached enzyme molecule (Da Silva, 1991).

Hexamethylenediamine had a similar role to extend the linkage with the enzyme. This reactive molecule did not provide a biocompatible environment however it did not require any treatment before it was applied (Da Silva, 1991).

1. 4 Degradation of endocrine disrupting chemicals

Selected samples with immobilized laccase from *Trametes versicolor* were tested for the degradation of a micropollutant mixture. The mixture consisted of 50µM bisphenol A and 50µM 17α-ethinylestradiol. 500µM stock solutions of these two chemicals were prepared separately by dissolving in methanol. These two solutions were mixed together and diluted with ultrapure water.

All prepared samples with immobilized laccase (1 mg of each, 2 replicates of each) were placed into glass vials with 3 ml of micropollutant mixture and these vials were constantly shaken in a water bath at 37°C. Blank samples that were prepared alike to the actual “samples” but in their case the immobilized laccase was inhibited by 10% sodium azide. The blanks were tested for possible absorption of the endocrine disruptors into the nanofibers. Additional vials contained certain amount of free laccase that approximately corresponded to the units of laccase immobilized on the samples.

In selected time intervals the supernatant from all vials was collected and measured by HPLC. The sampling consisted of 70 µl of the supernatant diluted by 140 µl of methanol and 1,5 µl of 2,8% sodium azide which was added in order to stop the degradation in case some of the laccase was collected within the supernatant.

After the first use all samples were removed from the reaction mixture, washed and stored in the ultrapure water at 4°C until they were used for the next trial.

The degradation of endocrine disrupting chemicals (bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol) by PA6/CHIT samples was measured by HPCL Dionex Ultimate 3000 with a detector Ultimate 3000 Diode Array Detector. The column Phenomenex was 15 cm long with the diameter of 4,6 mm and pentafluorophenyl stationary phase containing core-shell particles of 2,7 μ m. The temperature in the column was set on 40°C. The mobile phase consisted of ultrapure water as an aqueous phase and a mixture of methanol and acetonitrile 10:90 as an organic phase.

2 Results

Nanofiber sheets were cut into circles with the diameter of 120 mm. Each sample weighed $1 \pm 0,2$ mg. Samples were washed with ethanol and distilled water and chemically modified. Modified nanofibers were inserted into the enzyme solution for certain time.

Table 1 Variable parameters for covalent attachment on silk fibroin/PCL nanofibers

Buffer	Mcllvaine	molar concentration	20 mM – 100 mM
		pH	3 – 7,8
Enzyme	Tram. versicolor	concentration in the solution	2 mg/ml
		solution volume	0,5 – 1 ml
Modification of NFs	GA	concentration	12.5% – 25% v/v
		reaction time	2 – 4 h
	BSA	concentration	1 mg/ml
		reaction time	3 – 5 h
	HMD	concentration	0,1 M
		reaction time	2 – 4 h
Combinations	GA-BSA-GA; GA-HMD-GA;		
Time of the enzyme attachment	20 h		
Temperature	4°C and 20°C		

The immobilization procedures using PA6/CHIT (10wt%) as a matrix were based on the best results collected from immobilization procedures using PA 6, PA6/CHIT (20wt%) and PCL/SF matrices. The nanofibrous layers were fabricated specially for the purposes of the enzyme immobilization. The developed material combined mechanical properties of PA 6 and PA6/CHIT (20wt%) nanofibers with an enhanced specific surface area compared to the PA6/CHIT matrix prepared by rod electrospinning.

Table 2 Selected results – covalent attachment on PA6/CHIT nanofibers

Modification	Enzyme solution	Time/ °C	Cross- linking	Time/ °C	IY [%]	AY [%]	Loading [U/g]
GA(2h, 20°C, pH 7.8, 12.5%v/v)- BSA(3h, 20°C, pH 7.8, 5 mg/ml)- GA(2h, 20°C, pH 7.8, 12.5%v/v)	1 ml <i>T. versicolor</i> , 2 mg/ml, 50mM Mcllvaine, pH 3	20h, 20°C	-	-	30,1 \pm 8,3	0,35 \pm 0,03	60,8 \pm 9,3
GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- BSA(3h, 20°C, milli-Q, 1 mg/ml)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	1ml <i>T. versicolor</i> , 2mg/ml, 20mM Mcllvaine, pH 3	20h, 4°C	-	-	3,43 \pm 1,7	16,2 \pm 3,2	150,8 \pm 21,6
GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- BSA(3h, 20°C, milli-Q, 1 mg/ml)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5 ml <i>T. versicolor</i> , 2mg/ml, 20mM Mcllvaine, pH 3	20h, 4°C	-	-	50,9 \pm 6,9	6,4 \pm 1,3	150 \pm 13,1
GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- BSA(3h, 20°C, milli-Q, 1 mg/ml)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5 ml <i>T. versicolor</i> , 2mg/ml, 20mM Mcllvaine, pH 3	20h, 4°C	GA(10% v/v)	2h, 20°C	63,9 \pm 8,5	1,8 \pm 0,9	18,5 \pm 2,1

GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- HMD(3h, 20°C, milli-Q,0,1M)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	1ml T. versicolor , 2mg/ml, 20mM Mcllvaine, pH 3	20h, 20°C	-	-	61,3 ± 12,9	0,6 ± 0,03	117,2 ± 12,7
GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- HMD(3h, 20°C, milli-Q,0,1M)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5ml T. versicolor , 2 mg/ml, 20mM Mcllvaine, pH 3	20 h, 4°C	-	-	46,3 ± 3,9	7,3 ± 2,1	148 ± 21,3
GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- HMD(3h, 20°C, milli-Q,0,1M)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5ml <i>T. versicolor</i> , 2 mg/ml, 20mM Mcllvaine, pH 3	20 h, 4°C	GA(5% v/v)	2h, 20°C	50 ± 8,3	4,3 ± 1,7	42,7 ± 11,1
GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- HMD(3h, 20°C, milli-Q,0,1M)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5ml <i>T. versicolor</i> , 2 mg/ml, 20mM Mcllvaine, pH 3	20 h, 4°C	GA(10% v/v)	2h, 20°C	61,6 ± 3,5	0,9 ± 0,11	8,9 ± 2,1
GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- HMD(3h, 20°C, milli-Q,0,1M)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5ml <i>T. versicolor</i> , 2 mg/ml, milli-Q	20 h, 4°C	-	-	31,4 ± 3,4	11,5 ± 4,2	220,5 ± 5,9

PA6/CHIT (10wt%) nanofibers were the best matrix for laccase immobilization. They had sufficient mechanical properties over a long period and the best results excelled the PCL/SF samples in their immobilization efficiency. The highest loading reached 220,5 U/g of the matrix using non-buffer solution for the enzyme attachment. This result can be compared with the study by Bayramoglu et al. (2010) where the maximum loading reached 260 U/g using magnetic chitosan particles as a matrix for immobilization of the laccase from *Trametes versicolor*.

2. 1 Stability of the immobilized enzyme

Storage stability is an important indicator of the enzyme ability to stay active and attached to the matrix during certain time of incubation. During this time of storage in ultrapure water at 4°C there was no mechanical or chemical treatment so there was no other factor but the time influencing their activity.

Table 3 Samples selected for the operational and/or storage stabilities

#	NFs	Modification	Enzyme	Time, °C	IY [%]	AY [%]	Loading [U/g]
1	PA6/ CHIT (20%)	GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- BSA(3h, 20°C, milli-Q,1 mg/ml)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5ml, 2 mg/ml, 20 mM Mcllvaine, pH 3	20 h, 4°C	50,9 ± 6,9	6,4 ± 1,3	150 ± 13,1
2	PA6/ CHIT (20%)	GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- HMD(3h, 20°C, milli-Q,0,1M)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5ml, 2 mg/ml, 20 mM Mcllvaine, pH 3	20 h, 4°C	46,3 ± 3,9	7,3 ± 1	148 ± 21,3
3	PA6/ CHIT (20%)	GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)- HMD(3h, 20°C, milli-Q,0,1M)- GA(2h, 20°C, milli-Q, 12.5%v/v)	0,5ml, 2 mg/ml, milli-Q	20 h, 4°C	31,4 ± 3,4	11,5 ± 4,2	220,5 ± 5,9

Three samples were tested (Table 3) by measuring their activity after certain time of storage. Sample number 3 showed the most significant activity drop after 20 days of storage which again suggests that the laccase was immobilized rather via some weak intermolecular interactions or that it was inactivated during the storage. On the

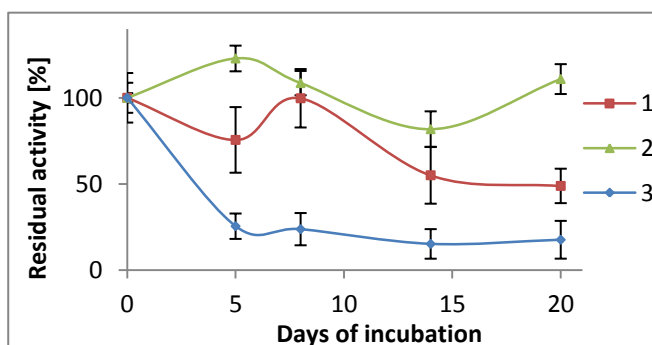


Figure 5 Storage stabilities of selected samples

other hand, the sample number 2 did not show decreasing trend of the residual activity after 20 days although there was about 20% of activity drop after 14 days which was probably caused by the dispersion of the data. Therefore; this sample is considered to be stable for 20-day period (Figure 5).

These results can be compared to the storage stability of the laccase solution. The laccase stock solution (10 mg of laccase in 5 ml of ultrapure water) lost about 51% of its initial activity after 14 days of incubation. The immobilization procedure successfully enhanced the storage stability of the laccase.

2. 2 Degradation of bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol

Several selected samples (Table 3) and five solutions with different concentrations of the free laccase were tested for the degradation of micropollutant mix containing 50 μ M BPA and 50 μ M EE2.

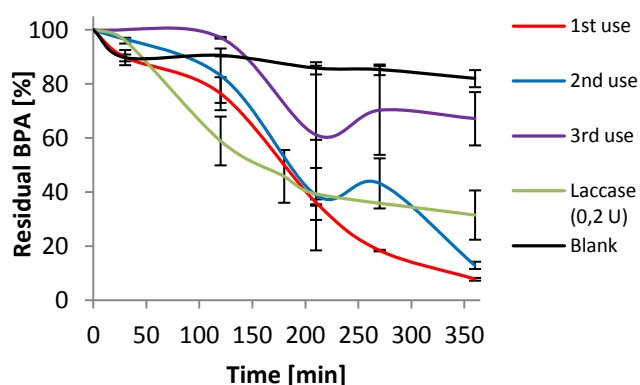


Figure 6 Degradation of BPA by the sample number 1 (PA/CHIT; 150 U/g)

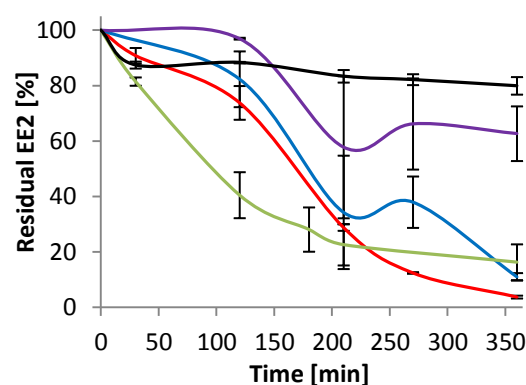


Figure 7 Degradation of EE2 by the sample number 1 (PA/CHIT; 150 U/g)

The first sample showed very good results in the degradation of both BPA (Figure 6) and EE2 (Figure 7). There was a very low concentration of the micropollutants remaining after six hours of incubation of the first use (only 8% of BPA and 4% of EE2). The experiment was repeated the next day and although the degradation curve had a different shape almost 87% of BPA and 89% of EE2 was degraded. The catalysis of the EDCs became slower at the third use one week after the first day of degradation with the concentration of bisphenol A decreasing to 67,1% and EE2 to 62,7% after 360 minutes. The blank samples proved that the decrease in the concentrations of BPA and EE2 was not caused only by their absorption into the structure of nanofibers. When we compare the degradation curves of the first sample usage with the immobilized laccase of the activity of 0,15 U and the degradation progress of the free laccase with 0,2 U we can observe that the immobilized laccase was more efficient. In six hours the free laccase degraded 23% less of BPA and 12% less of EE2 than the immobilized enzyme.

All tested samples showed more rapid degradation than the free laccase. This finding was not expected because the free laccase had an advantage against the immobilized enzyme. This advantage was its solubility in the micropollutant mixture offering the laccase to constantly catalyze the degradation in the whole volume of the liquid. On the other hand; the immobilized laccase was attached to the square matrix with the diameter of only 1 cm and this piece of textile was haphazardly floating in the 3 ml of the liquid. The higher catalytic effectiveness of the modified nanofibers might be explained by an increased stability of the immobilized laccase at 40°C and constant shaking of 120 rpm compared to the free enzyme which could have lost its activity at these conditions.

It is very difficult to compare obtained results with the literature. Most of the studies focused on the degradation of EDCs deal with biocatalysts immobilized on nanoparticles using different substrates for the degradation and different conditions of the reaction. Songulashvili et al. (2012) covalently attached laccase from *C. unicolor* on porous silica beads and used it for the elimination of 50 μ M BPA. In this study the immobilized laccase of 120 U per 50 ml (7,2 U/3 ml) of the micropollutant mixture eliminated about 90% of BPA after 60 minutes. Although their samples were 36 times more active the degradation rate was only 3 times more efficient compared to the PA6/CHIT samples with only 0,2 U.

Conclusions

After the immobilization and measurement techniques had been developed the screening of parameters of the immobilization process began in order to find an optimal sample with high activity and satisfactory stability. The variable parameters included type and modification of nanofibers and parameters of the immobilization (time, temperature, concentration of the enzyme, type of buffer, molar concentration and pH).

The adsorption method on PA 6 nanofibers followed by crosslinking via glutaraldehyde was the fastest procedure. It took only seven hours to prepare a sample and it did not require any modification steps of the nanofibers, changing liquid or washing the matrix between each step of a modification. This method provided a very good operational stability of the immobilized laccase with almost no activity loss after 3 catalytic cycles. However; the highest activity reached only around 26 U/g of the support. This low activity yield was probably caused by multiple covalent bindings causing conformational changes of the enzyme molecules.

Many studies refer about activity of the immobilized laccase of hundreds of units (Bayramoglu et al., 2010; El-Aassar, 2013; Shi et al., 2014; Xiao et al., 2006; Zheng et al., 2012 etc), nevertheless each strain of laccase is different and there are various methods to express their activities. There are also various matrices for enzyme immobilization providing different surface densities. Therefore the immobilization efficiency expressed in units per gram of nanoparticles cannot be equal to the same U/g of nanofibers with perhaps ten times lower surface density and hence much lower immobilization capacity.

Satisfactory activity of the immobilized laccase was achieved when using PCL/SF and PA6/CHIT nanofibers for the covalent attachment. Both materials showed very similar results over 150 U/g although their chemical structures and mechanical properties were different. The highest achieved activity was around 220 U per gram of the PA6/CHIT nanofibers when using a modification consisting of glutaraldehyde-hexamethylenediamine-glutaraldehyde and 20-hour immobilization step. Although this procedure was longer than the adsorption technique, the result was almost ten times better.

Nanofibers used for this research appeared to be valuable carriers for the immobilization of laccase because they had sufficient mechanical properties, hydrophilicity and chemical stability. Their major advantage against matrices in form of particles in a suspension is the feasibility to handle them as a textile. They can be produced continuously by the electrospinning technique which allows fabrication into various structures with adjustable shapes and parameters.

Whereas there must be developed unique reactor systems for the particle-matrices allowing their safe use in a water environment, nanofibers could be applied as a component of established water filtering systems. These filters might be in future dedicated for a treatment of effluents coming from facilities known for their high production of EDCs that end up in the wastewater (e.g. hospitals, industrial facilities).

References

- ALENIUS, H. et al. (2014) *Chapter 3 – Nanomaterials and Human Health*. Handbook of Nanosafety: 59–133
- ARNOLD, F.H. and GEORGIU, G. (2003) *Directed Enzyme Evolution: Screening and Selection Methods*. Methods in Molecular Biology, vol. 230. ISBN-13: 978-1588292865
- BAYRAMOGLU, G. (2010) *Preparation and characterization of epoxy-functionalized magnetic chitosan beads: laccase immobilized for degradation of reactive dyes*. Bioprocess and Biosystems Engineering 88: 2227–2232
- DA SILVA, M.A. et al. (1991) *Immobilization of Glucose Oxidase on Nylon Membranes and Its Applications in a Flow-Through Glucose Reactor*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 29: 275–279
- DIAMANTI-KANDARAKIS, E. et al. (2009) *Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement*. Endocrine Reviews, 30(4): 293–342
- EL-AASSAR, M.R. (2013) *Functionalized electrospun nanofibers from poly (AN-co-MMA) for enzyme immobilization*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 85–86: 140–148
- HASSANI, T. et al. (2013) *Formation of enzyme polymer engineered structure for laccase and cross-linked aggregates stabilization*. Bioresource Technology 128: 640–645
- HUDSON, S. et al. (2008) *Proteins in Mesoporous Silicates*. Angew. Chem. Int. Ed., 47: 8582–8594
- JIANG, D.-S. et al. (2005) *Immobilization of Pycnoporus sanguineus laccase on magnetic chitosan microspheres*. Biochemical Engineering Journal 25: 15–23
- MADHAVI, V., Lele, S. S. (2009) *Laccase: Properties and Applications*. BioResources Vol. 4, No. 4: 1694–1717
- RAMÍREZ-CAVAZOS, L.I. et al. (2014) *Purification and characterization of two thermostable laccases from Pycnoporus sanguineus and potential role in degradation of endocrine disrupting chemicals*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 108: 32–42
- SHI, L. et al. (2014) *Removal of sulfoamide antibiotics by oriented immobilized laccase on Fe₃O₄ nanoparticles with natural mediators*. Journal of Hazardous Materials 279: 203–211
- SONGULASHVILLI, G. (2012) *Immobilized laccase of Cerrena unicolor for elimination of endocrine disruptor micropollutants*. Fungal Biology 116: 883–889
- TISHER W. and F. WEDEKIND (1999) *Immobilized Enzymes: Methods and Applications*. Topics in Current Chemistry, 200: 96–123
- XIAO, H.-Y. et al. (2006) *Immobilization of laccase on amine-terminated magnetic nano-composite by glutaraldehyde crosslinking method*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 16: 414–418
- ZAPATA-CASTILLO, P. et al. (2012) *Purification and characterization of laccase from Trametes hirsuta Bm-2 and its contribution to dye and effluent decolorization*. Africal Jurnal of Biotechnology 11(15), 3603–3611
- ZHENG, X. et al. (2012) *Biomimetic synthesis of magnetic composite particles for laccase immobilization*. Industrial & Engineering Chemistry Research 51: 10140–10146

STUDIUM VYBRANÝCH CHARAKTERISTIK ELEKTROSTATICKY ZVLÁKNĚNÝCH VLÁKEN S OHLEDEM NA MATERIÁLOVÉ SLOŽENÍ ZVLÁKŇOVANÝCH ROZTOKŮ

Mašková Gabriela

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 2. ročník
Navazující studijní program – TEXTILNÍ INŽENÝRSTVÍ

Abstrakt: Práce se zabývá morfologií PCL vláken. Zkoumá krystalinitu materiálů vytvořených různými technologiemi (zvláknění ze struny – NanospiderTM, zvláknění z jehly, fólie a odstředivé zvláknění) z polymerních roztoků o různých molekulových hmotnostech, polymerních koncentracích a různých rozpouštědlových systémech. Použitou metodou pro zjištění krystalinity byla diferenční snímací kalorimetrie (DSC). Mimoto u všech vlákněných struktur byla měřena střední hodnota průměru vláken a hodnocena její závislost na krystalinitě. Jako poslední charakteristika byla zjišťována šířka v polovýšce píků.

Klíčová slova: PCL, krystalinita, průměr vláken, šířka v polovýšce píku

Úvod

Cílem této práce bylo zjistit vliv materiálového složení polymerních roztoků a technologie výroby na vnitřní strukturu vytvořených vlákněných struktur materiálů a fólií. Z hlediska morfologie, tj. vnitřní struktury, se práce zaměřuje především na studium krystalinity a průměr vláken. Krystalinitu je velice důležité znát z důvodů degradace daného materiálu. Při degradaci materiálu nejprve dochází k rozkladu amorfni fáze a poté k rozkladu krystalické fáze. Pokud tedy bude materiál obsahovat větší část krystalické fáze, bude degradace probíhat pomaleji. Dále je důležité, zda krystalická fáze je tvořena uniformními krystaly, či tyto krystaly mají různou velikost. Pokud jsou krystaly jednotné, degradace bude probíhat rychleji, než kdyby tomu tak nebylo.

K experimentu byl použit polymer polykaprolakton (PCL). V současné době se věnuje hodně pozornosti právě tomuto polymeru. Má potenciál zejména v oblasti materiálů pro medicínu, ale i v jiných odvětvích. Polykaprolakton byl v polymerních roztocích použit v různých koncentracích od 7 hm.% do 24 hm.% a o dvou různých molekulových hmotnostech ($M_n = 45\,000$ g/mol a $M_n = 80\,000$ g/mol). PCL byl rozpuštěn v různých rozpouštědlových systémech. Technologie výroby vlákněných struktur byly vybrány z hlediska nečastěji používaných způsobů výroby a dostupnosti strojů potřebných k provedení dané technologie na půdě univerzity. Jednalo se o elektrostatické zvláknění ze struny (NanospiderTM), elektrostatické zvláknění z jehly, výroba fólií a odstředivé zvláknění.

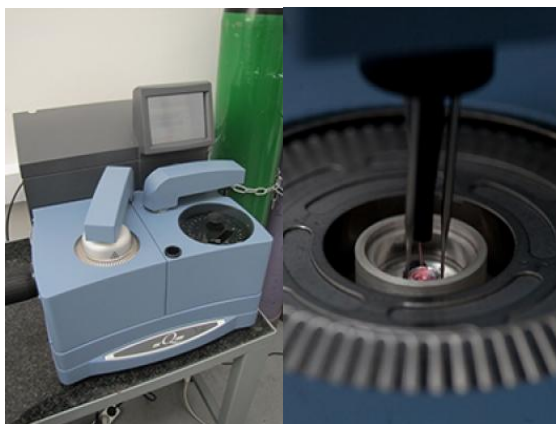
Oblast vlivu materiálového složení roztoků na vnitřní strukturu vláken není příliš prozkoumána, právě proto byla vytvořena tato práce. Jejím účelem je nastínit, které materiálové parametry mají největší vliv a které mají minimální vliv na vnitřní strukturu vláken.

1 Experiment zabývající se vnitřní strukturou materiálů

1.1 Měření krystalinity

Krystalinita stanovuje podíl krystalické fáze. Žádný polymerní materiál není nikdy zcela krystalický. Vždy je složen z amorfnní a krystalické fáze. Takové polymerní materiály nazýváme semikrystalické. Polymer v amorfnním stavu vykazuje neuspořádanou strukturu, oproti tomu krystalický podíl vykazuje uspořádanost. Krystalinita je velmi důležitý parametr při zkoumání degradace polymerních materiálů. Čím je krystalinita vyšší, tím bude degradace složitější a bude probíhat delší dobu [1]. Po iniciaci degradace (biodegradace) se na povrchu objeví krystaly, což je možné vysvětlit přednostní degradací amorfnní fáze polymeru [2].

Měření probíhalo pomocí metody diferenční snímací kalorimetrie (DSC) na přístroji DSC Q2000 (viz obr. 1) v laboratoři katedry polymerního inženýrství strojní fakulty Budapešťské univerzity technologie a ekonomie v Maďarsku.



Obr. 1 Přístroj DSC Q2000 s detailem měřicí hlavy [3]

Vzorky určené k měření na přístroji DSC jsou umístěny do hliníkové pánvičky a po přiložení víčka zalisovány. Hmotnost samotných vzorků byla 10 ± 1 mg. Tato hmotnost se považuje za optimální. Po zalisování vzorku bylo nutné vyleštit dno pánvičky papírovou utěrkou s acetonem, aby byl zajištěn dokonalý kontakt mezi pánvičkou a zahřívací ploténkou přístroje. Poté byly zalisované vzorky vloženy do přípravné hlavy přístroje, odkud byly pomocí podávacího ramene automaticky přeneseny do měřicí cely spolu s referenčním vzorkem. Přístroj byl ovládán pomocí softwaru TA Instruments. V tomto programu byly nastaveny všechny potřebné parametry měření. Byly uvedeny váhy referenčního vzorku (naprázdno zalisované pánvičky), váha zalisované kapsle a váha samotného vzorku. Dále byl zvolen proces heat/cool/heat (ohřev/ochlazení/ohřev) s teplotními režimy dle tab. 1.

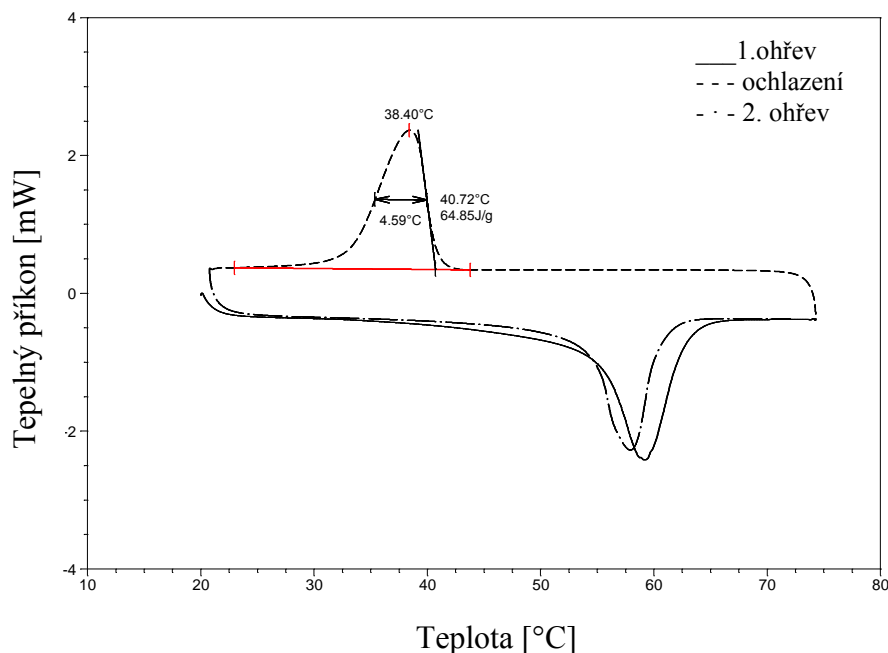
Tab. 1 Tabulka teplotních režimů při procesu měření na DSC přístroji

Počáteční teplota [°C]	Konečná teplota ohřevu [°C]	Konečná teplota ochlazení [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Rychlost chlazení [°C/min]
20 (nebo 0)*	75	20 (nebo 0)*	10	10

* Teplota byla v prvním cyklu měření zvolena 20 °C. Pokud pík vzniklý při ochlazování byl zobrazen celý v termogramech, byla tato teplota zachována i pro ostatní opakování měření, pokud ne, teplota byla zadána na 0 °C.

Počáteční teplota a konečná teplota ochlazení byla volena 0 nebo 20 °C v závislosti na poloze píku, který vznikl u prvního měření jednotlivých vzorků. Měření na přístroji probíhá v ochranné atmosféře. Pro tento experiment byl zvolen dusík a jeho rychlost přívodu byla 50 ml/h. Pro každý vzorek bylo měření provedeno v pěti opakováních.

Výstupem měření jsou DSC křivky, které byly dále analyzovány v příslušném programu. Pro vyhodnocení zjištěných DSC křivek byl použit program TA Universal Analysis, kde pomocí příslušných funkcí byly zjištěny hodnoty entalpií vztažených na hmotnost vzorku, teploty a šířky polovýšek píků (viz obr. 2).



Obr. 2 Příklad DSC křivky vzorku 24 hm.% PCL45 etylacetát/DMSO (8/2) vyrobeného pomocí NanospideruTM s vyhodnoceným píkem vzniklým při ochlazení vzorku v programu TA Universal Analysis

Aby byly zjištěny krystalické podíly ve zkoušených materiálech, bylo nutné využít přepočít entalpie na procentuální zastoupení krystalické fáze dle vzorce (1) [4]:

$$\chi_c = \frac{\int_0^{\infty} \frac{dH}{dt} dt}{\Delta H^0} \quad (1)$$

kde je:

χ_c ... krystalický podíl [%]

H... entalpie vztažená na hmotnost vzorku [J/g]

ΔH^0 ... entalpie tání 100 % krystalického PCL vztažená na hmotnost vzorku [J/g]

Hodnotu ΔH^0 bylo nutné získat z rešerše [5, 6]. Jedná se o hodnotu $\Delta H^0 = 139,5$ J/g.

1.1.1 Polymerní roztoky

Pro experimenty byl použit PCL o dvou různých molekulových hmotnostech. Polymerní granule PCL polymeru o obou molekulových hmotnostech byly dodány firmou Aldrich. Jednalo se o molekulové hmotnosti $M_n = 45\,000$ g/mol a $M_n = 80\,000$ g/mol.

Jako rozpouštědlo pro tento experiment byl zvolen chloroform, ethanol, methanol, etylacetát, dimethylsulfoxid (DMSO) a dimethylacetamid (DMAc). Z těchto rozpouštědel a polykaprolaktonu byly zhotoveny tyto roztoky:

- A - 16 hm.% PCL ($M_n = 45\,000$ g/mol) rozpuštěné v chloroformu/ethanolu (9/1),
- B - 10 (12) hm.% PCL ($M_n = 80\,000$ g/mol) rozpuštěné v chloroformu/ethanolu (9/1),
- C - 16 hm.% PCL ($M_n = 45\,000$ g/mol) rozpuštěné v chloroformu/methanolu (9/1),
- D - 7 hm.% PCL ($M_n = 80\,000$ g/mol) rozpuštěné v chloroformu/methanolu (3/1),
- E - 24 hm.% PCL ($M_n = 45\,000$ g/mol) rozpuštěné v etylacetátu/DMSO (8/2),
- F - 24 hm.% PCL ($M_n = 45\,000$ g/mol) rozpuštěné v etylacetátu/DMAc (8/2).

Pro kratší označení PCL o $M_n = 45\,000$ g/mol bylo použito označení PCL45 a pro PCL o $M_n = 80\,000$ g/mol označení PCL80.

1.1.2 Použité technologie výroby vzorků

Výše uvedené roztoky byly elektrostaticky zvlákněny pomocí zvláknování z jehly a pomocí NanospiderTM. Obě tato zařízení se nacházejí v laboratořích KNT FT TUL. Další technologií výroby vzorků byly fólie. Ty byly vytvořeny tak, aby nedošlo k jejich tepelnému ani mechanickému ovlivnění. Roztok byl nalit v množství 2 ml na hliníkovou fólii a zasychání pak probíhalo volně v digestoři při laboratorní teplotě. Dále roztoky A, B, C, D byly zvlákněny pomocí laboratorního zařízení technologií odstředivého zvláknování. Velikost elektrického napětí byla dle předchozích zkušeností zvolena 6 V, což odpovídá obvodové rychlosti na konci kotouče 26,66 m/s. U vzorku 7 hm.% PCL80 chloroform/methanol (3/1) bylo elektrické napětí navýšeno na 8 V odpovídající obvodové rychlosti na konci kotouče 39,49 m/s, protože nedocházelo k dostatečně rychlému odvodu vláken na sběrné vidlice.

Procesní podmínky zvláknování ze struny a z jehly (viz tab. 2) byly voleny tak, aby dané roztoky byly dobře zvláknitelné.

Tab. 2 Procesní parametry zvláknování

	Nanospider TM	Zvláknování z jehly
Teplota [°C]	23 ± 1	24 ± 2
Relativní vlhkost vzduchu [%]	34 ± 3	42 ± 5
Vzdálenost kolektoru a elektrody [cm]	19 ± 0,5	25 ± 2
Elektrické napětí [kV]	26 ± 4	20 ± 1

1.2 Výsledky měření

U vzorků byly vypočteny krystalinity. Měřeny byly průměry vláken a zjištěny střední hodnoty šířek v polov ýšce píků.

1.2.1 Vyhodnocení krystalinity

Pro porovnání jednotlivých technologií byla vytvořena tab. 3, která zobrazuje první ohřev měřicího cyklu ukazující vliv výrobní technologie. Z tabulky je patrné, že největší stupeň krystalinity mají vzorky, které vznikly bez tepelného a mechanického ovlivnění, tedy fólie. O zhruba 4 % nižší krystalinitu měly vzorky vyrobené technologií zvlákňování z jehly, oproti fóliím při použití PCL45. Při použití PCL80 byla krystalinita nižší o 7 %. Jedinou výjimkou byla fólie E zhotovená z 24 hm.% PCL45 etylacetát/DMSO (8/2). Krystalinita této fólie byla nižší o víc než 2 % na rozdíl od vzorku zvlákňového z jehly. Vzorky zhotovené NanospideremTM a zvlákňováním z jehly si jsou stupněm krystalinity velice blízké, ale i přesto lze říci, že krystalinita u technologie NanospiderTM je nepatrně vyšší přibližně o 1 %.

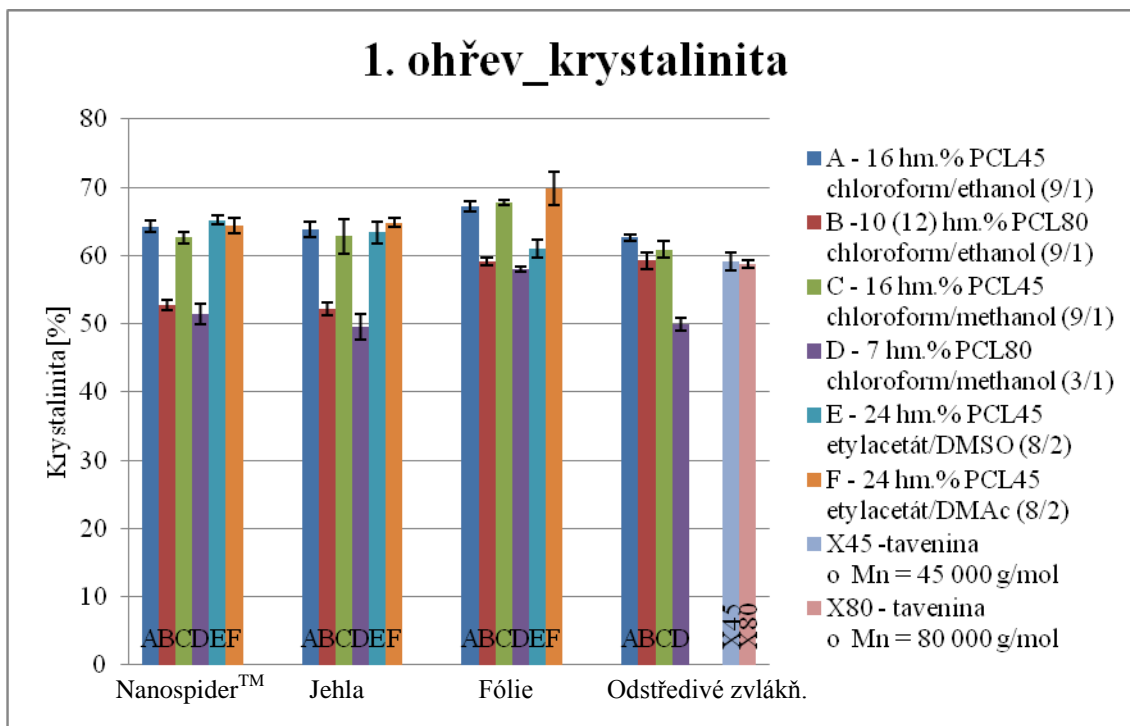
Tab. 3 Srovnání vzorků jednotlivých technologií při prvním ohřevu měřicího cyklu

Technologie	1. ohřev					
	A	B	C	D	E	F
Molekulová hmotnost PCL	45 000	80 000	45 000	80 000	45 000	45 000
Nanospider						
Střední hodnota krystalinity [%]	64.28	52.81	62.62	51.48	65.20	64.37
95 % interval spolehlivosti	0.83	0.75	0.88	1.50	0.71	1.13
Jehla						
Střední hodnota krystalinity [%]	63.83	52.19	62.86	49.55	63.39	64.85
95 % interval spolehlivosti	1.17	0.97	2.53	1.96	1.59	0.60
Fólie						
Střední hodnota krystalinity [%]	67.24	59.16	67.69	57.91	60.97	69.87
95 % interval spolehlivosti	0.79	0.62	0.36	0.38	1.31	2.43
	A	B	C	D	X45	X80
Molekulová hmotnost PCL	45 000	80 000	45 000	80 000	45 000	80 000
Odstředivé zvlákňování						
Střední hodnota krystalinity [%]	62.62	59.25	60.87	49.96	59.14	58.76
95 % interval spolehlivosti	0.42	1.28	1.25	0.92	1.22	0.59

A – 16 hm.% PCL45 chloroform/ethanol (9/1), B – 10 (12) hm.% PCL80 chloroform/ethanol (9/1),
 C – 16 hm.% PCL45 chloroform/methanol (9/1), D – 7 hm.% PCL80 chloroform/methanol (3/1),
 E – 24 hm.% PCL45 etylacetát/DMSO (8/2), F – 24 hm.% PCL45 etylacetát/DMAc (8/2),
 X45 – tavenina PCL o $M_n = 45\ 000$ g/mol, X80 – tavenina PCL o $M_n = 80\ 000$ g/mol

Krystalinita odstředivě zvlákněných vzorků si je velmi podobná s ostatními elektrostaticky zvlákněnými vzorky. Jedinou výjimku tvoří vzorek B. Ten se chová jako vzorky s $M_n = 80\,000$ g/mol. Vzorky odstředivě zvlákněné mají střední hodnotu krystalinity nižší o 1% oproti zvláknování z jehly a o 2 % oproti zvláknování ze struny – NanospiderTM.

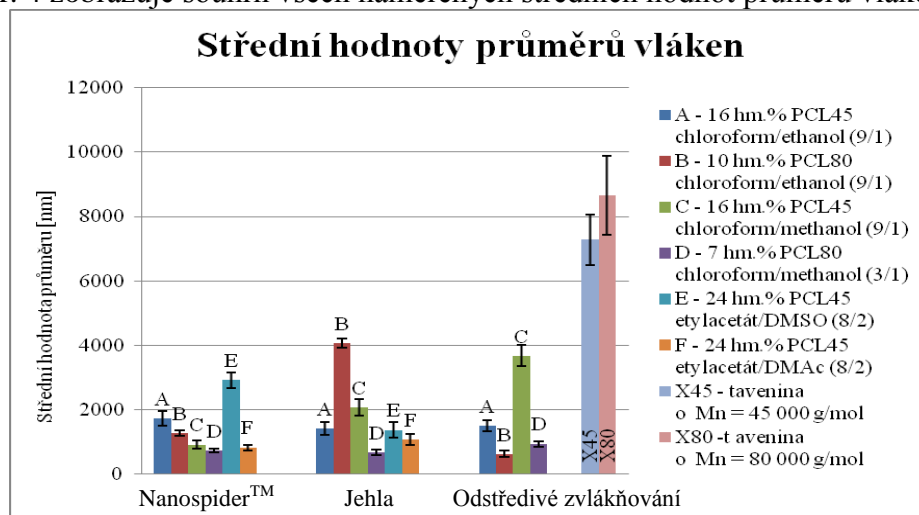
Vliv jednotlivých technologií na krystalinitu vláknenného materiálu je vidět v grafu obr. 3. Chybovými úsečkami je zobrazen 95% interval spolehlivosti jednotlivých měření.



Obr. 3 Společný graf pro jednotlivé technologie, chybové úsečky zobrazují 95 % interval spolehlivosti

1.2.2 Vyhodnocení středních hodnot průměrů vláken

Obr. 4 zobrazuje souhrn všech naměřených středních hodnot průměrů vláken.



Obr. 4 Společný graf středních hodnot průměru vláken pro jednotlivé technologie (NanospiderTM, zvláknování z jehly a odstředivé zvláknění), chybové úsečky znázorňují 95% interval spolehlivosti

Je patrné, že největší střední hodnota průměru vláken u vzorků zvlákněných z polymerních roztoků byla naměřena u vzorku B zvlákněvaného z jehly. U zvláknování ze struny – Nanospider™ byla naměřena největší střední hodnota průměru u vzorku E. Při zvláknování z jehly bylo dosaženo nejvyšší střední hodnoty průměru u vzorku B a u odstředivého zvláknování u vzorku C. Technologií odstředivého zvláknování nebyly ovšem vyrobeny vzorky E a F. Jinak u ostatních vzorků stejné molekulové hmotnosti ($M_n = 80\,000$ g/mol) jako u vzorku D byly naměřeny spíše nižší střední hodnoty průměrů vláken oproti vzorkům s $M_n = 45\,000$ g/mol. Dalo by se očekávat, že s nižší krystalinitou by vlákna měla být jemnější a naopak s vyšší krystalinitou hrubší, ale bylo zjištěno, že tomu tak není. Nebyla prokázána žádná závislost mezi stupněm krystalinity a průměry vláken. Výrazně nejvyšší střední hodnoty průměrů vláken byly naměřeny u vzorků odstředivě zvlákněných tavenin.

1.2.3 Vyhodnocení šířek v polovýšce píku

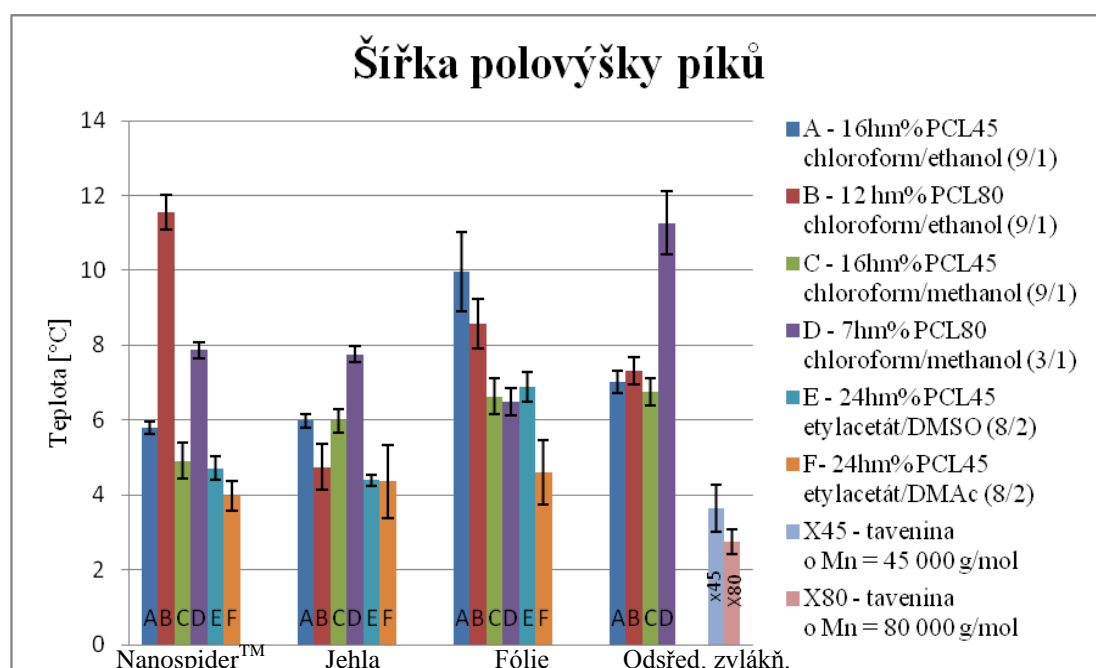
DSC metodou je možno získat nejen podíl krystalické fáze, ale je možno zjistit i povahu vnitřní struktury. O rozložení krystalů ve vnitřní struktuře lze usuzovat z šířky v polovýšce píku při ochlazovacím cyklu. Nejen o tom, zda jsou jednotlivé krystaly uniformní či naopak, ale i o rychlosti krystalizace.

Tab. 4 Střední hodnoty šířek v polovýšce píků v ochlazovacím cyklu

	A	B	C	D	E	F
Molekulová hmotnost PCL	45 000	80 000	45 000	80 000	45 000	45 000
Nanospider™						
Střední hodnota šířky polovýšky píku [°C]	5.79	11.55	4.92	7.87	4.71	3.98
95% IS	0.16	0.47	0.49	0.23	0.32	0.41
Jehla						
Střední hodnota šířky polovýšky píku [°C]	5.98	4.75	5.98	7.76	4.40	4.36
95% IS	0.18	0.63	0.32	0.22	0.15	0.98
Fólie						
Střední hodnota šířky polovýšky píku [°C]	9.96	8.58	6.63	6.49	6.89	4.60
95% IS	1.05	0.67	0.49	0.36	0.39	0.85
	A	B	C	D	X45	X80
Molekulová hmotnost PCL	45 000	80 000	45 000	80 000	45 000	80 000
Odstředivé zvláknování						
Střední hodnota šířky polovýšky píku [°C]	7.02	7.31	6.75	11.26	6.41	6.54
95% IS	0.30	0.36	0.35	0.84	0.59	0.31

A – 16 hm.% PCL45 chloroform/ethanol (9/1), B – 10 (12) hm.% PCL80 chloroform/ethanol (9/1), C – 16 hm.% PCL45 chloroform/methanol (9/1), D – 7 hm.% PCL80 chloroform/methanol (3/1), E – 24 hm.% PCL45 etylacetát/DMSO (8/2), F – 24 hm.% PCL45 etylacetát/DMAc (8/2), X45 – tavenina PCL o $M_n = 45\,000$ g/mol, X80 – tavenina PCL o $M_n = 80\,000$ g/mol

Naměřené střední hodnoty šířek polovýšek píků pro veškeré vzorky jsou uvedeny v tab. 4 a obr. 5, přičemž platí, čím je šířka polovýšky píku menší, tím užší je distribuce velikosti krystalů. Zároveň menší šířka polovýšky píku pravděpodobně ukazuje na větší rychlost krystalizace. Rychlost krystalizace se může zvýšit v důsledku zvýšené nukleace nebo snížit v důsledku adsorpce a imobilizace segmentů řetězce [7, 8]. Vliv molekulové hmotnosti na šířku polovýšky píku nebyl jednoznačně prokázán. U zvláknování ze struny - NanospiderTM a odstředivého zvláknování byly zaznamenány nejvyšší střední hodnoty šířky polovýšky píků u vzorků o $M_n = 80\,000$ g/mol. U zbylých technologií tento trend nebyl pozorován. Fólie měly ve většině případů (mimo D) větší střední hodnoty šířek polovýšky píků oproti ostatním vlákným technologiím. Je to pravděpodobně dáno tím, že u fólií je delší doba pro odpaření rozpouštědla, což znamená pomalejší krystalizaci, a zároveň i větší distribuci krystalů.



Obr. 5 Společný graf středních hodnot šířek polovýšek píků pro vzorky vyrobené různými technologiemi s chybovými úsečkami zobrazujícími 95 % interval společnosti

U vzorku B vyrobeného zvláknováním ze struny a vzorku D odstředivě zvlákněním jsou střední hodnoty šířek polovýšek píků nejvyšší ze všech měření. Oba vzorky mají molekulovou hmotnost $M_n = 80\,000$ g/mol. Tvar těchto ochlazovacích píků je specifický oproti ostatním. Má dva vrcholy, což ukazuje na dva typy krystalů, které při krystalizaci vznikly. Tyto vzorky při výrobě vláknenné struktury zasychaly, což by mohlo být příčinou vzniku dvou typů krystalů.

1 Závěr

Záměrem této práce bylo hodnocení vlivu materiálového složení polymerních roztoků určených k elektrostatickému zvlákňování na vnitřní strukturu vláken. Vyhodnocení vytvořených vzorků probíhalo metodou DSC a obrazovou analýzou NIS Elements. Bylo zjištěno, že technologie zvlákňování (zvlákňování ze struny – NanospiderTM, zvlákňování z jehly a odstředivé zvlákňování) nemají výrazný vliv na krystalinitu vláken. Jednotlivé vzorky vyrobené různou technologií se od sebe lišily o 1 % až 2 %. Mimo technologie výroby nebyl prokázán ani vliv námi zvolené polymerní koncentrace roztoků, ani rozpouštědlového systému na změnu krystalinity. Výrazný vliv byl prokázán u různé molekulové hmotnosti. Vlákna vyrobená z PCL o vyšší molekulové hmotnosti ($M_n = 80\,000$ g/mol) měla krystalinitu nižší přibližně o 10 % oproti vláknům z PCL s nižší molekulovou hmotností ($M_n = 45\,000$ g/mol).

Závislost mezi průměrem vláken a krystalinitou nebyla prokázána. Průměr vláken je různý pro každou technologii, ale krystalinity si jsou velmi podobné, např.: vzorek B – 10 (12) hm.% PCL80 chloroform/ethanol (9/1) má krystalinity rozdílné o 0,5 % u technologií zvlákňování ze struny a z jehly, ale střední hodnoty průměrů se liší o 2 788 nm. Jednoznačně největší byly průměry vláken u odstředivě zvlákněných tavenin, ale hodnoty krystalinit byly nejnižší ze všech použitých technologií.

Další možností DSC metody mimo měření krystalinity je zjištění šířek v polovýšce ochlazovacího píku. Tyto hodnoty vypovídají o distribuci velikosti krystalů a o rychlosti krystalizace. Čím menší je šířka v polovýšce píku, tím je užší distribuce velikosti vzniklých krystalů. Zároveň užší distribuce může být pravděpodobně způsobena větší rychlostí krystalizace. Nejmenší hodnotu šířky měly odstředivě zvlákněné taveniny. K nejvyšším hodnotám šířek v polovýšce píků měly tendenci vzorky s vyšší molekulovou hmotností.

Zkoumání vnitřní struktury je velmi důležité z důvodů předpovědi chování materiálu v daných aplikacích. Zjišťovaná krystalinita úzce souvisí s degradací materiálu. Platí mezi nimi přímá úměra. Čím je krystalinita vyšší, tím bude degradace probíhat delší dobu.

Literatura

[1] Dostupné na: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_04.pdf [cit. 2014-1-26].

[2] SHAH, A. A. et. al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology advances*, 2008 vol. 26, no. 3, p. 246-265.

[3] Dostupné na: <http://www.pt.bme.hu/gepadat.php?sorszam=76&l=a> [2015-03-25].

[4] KOLBUK, D. et. al.: Optical birefringence and molecular orientation of electrospun polycaprolactone fibers by polarizing-interference microscopy. *European Polymer Journal*, 2012, vol. 48, no. 2, p. 275-283.

[5] ALP, B., CESUR, S., BALKOSE, D.: Crystallization control of polycaprolactone (PCL) with inorganic and organic additives. Dostupné na: <http://www.aidic.it/isic18/webpapers/134Alp.pdf> [2015-03-24].

[6] Rosa, D.C., et. al.: Evaluation of thermal, mechanical and morphological properties of PCL/CA and PCL/CA/PE-g-GMA blends. *Polymer Testing*, 2007, vol. 26, no. 2, p. 209-215.

[7] NHAN, D. D., et al.: A DSC/TGA study of the heterogeneous nucleation of crystallization in polypropylene copolymer. *Vietnam Journal of Chemistry*, 2007, vol. 45, no. 5.

[8] McNALLY, T., PÖTSCHKE, P.: *Polymer-carbon nanotube composites*. Dostupné na: <https://books.google.hu/books?id=bnhwAgAAQBAJ&pg=PA566&lpg=PA566&dq=half+height+width+DSC+nucleating&source=bl&ots=W-4yEWSFSV&sig=cCEOx6pHQFG93d9qI10PIPC1opo&hl=hu&sa=X&ei=6bU7VYqyAYSqUdX7gagO&ved=0CE8Q6AEwBQ#v=onepage&q=half%20height%20width%20DSC%20nucleating&f=false> [2015-04-29].

IN VITRO TESTOVÁNÍ BIODEGRADABILNÍCH CÉVNÍCH NÁHRAD S MALÝM PRŮMĚREM

Pavlíková Tereza

Sekce - TEXTIL,
Fakulta textilní, 2. ročník
Magisterský studijní program – TEXTILNÍ INŽENÝRSTVÍ

Abstrakt: Tato práce se zabývá *in vitro* testováním biodegradabilních tkáňových nosičů určených pro malopřůměrové cévní náhrady. Komerční výroba z konvenčních materiálů u cév menších než 6 mm v současnosti selhává z důvodu trombogenního charakteru syntetických materiálů. Pro vyřešení tohoto problému se zdají být slibným kandidátem náhrady vyrobené z biodegradabilních materiálů. V této práci byly jako materiály pro cévní náhrady použity polykaprolakton a kopolymer kyseliny polymléčné a polykaprolaktonu, které byly elektrostaticky zvlákněny. Byly zkoumány jejich morfologické a materiálové vlastnosti. Práce se zaměřila na jejich kultivaci s fibroblasty a s endotelovými buňkami a na statickou a dynamickou inkubaci trombocytů. *In vitro* testy prokázaly míru vhodnosti těchto materiálů při použití ve vaskulárním tkáňovém inženýrství.

Klíčová slova: cévní náhrady, elektrostatické zvláknování, tkáňové inženýrství, fibroblasty, endotelové buňky, trombocyty, bioreaktor

Úvod

V současné době představují kardiovaskulární onemocnění zásadní problém, jelikož v jejich důsledku ročně umírají miliony lidí. Ti se setkávají s problémy, jako je ateroskleróza, hypertenze nebo diabetes, které způsobují často nevratné poškození krevních cév. Pak je nutno přistoupit k nahrazení cévy.

Současná medicína hojně využívá především komerčně vyráběné velkopřůměrové cévní náhrady. Ty mají vnitřní průměr od 7 mm výše. Roste ale také zájem o náhrady malopřůměrové (< 6 mm), jejichž výroba však není tak rozšířená. Při použití konvenčního materiálu používaného pro velkopřůměrové cévy se totiž zvyšuje především riziko vzniku krevních sraženin (trombů). Slibnou možností je pak cesta tkáňového inženýrství, která se zabývá výrobou tkáňových nosičů (scaffoldů) a jejich osazení buňkami. Výběr materiálu s vhodnými vlastnostmi důležitými pro cévní náhrady je pak zásadní otázkou v této problematice. Vychází z předpokladu, že cévní náhrada musí být navržena tak, aby byla co nejvěrnější kopií nativní cévy. Náhrada s takovou morfologií by věrně napodobila nativní extracelulární matrix (ECM) a umožnila tak vytvoření náhrady se všemi základními funkcemi. Výhodnou metodou jejich přípravy je technika elektrostatického zvláknování, která dokáže vyrobit vlákna v řádu nanometrů, což jsou i rozměry proteinových fibril v ECM. Takový scaffold má velký měrný povrch, což zaručuje více možných míst pro adhezi buněk.

Experimentální část práce

Obsahem této diplomové práce jsou především dva hlavní experimenty, které přinášejí výsledky o vhodnosti užití vybraných materiálů jako substrátu pro výrobu malopřůměrových cévních náhrad.

1. Experiment - porovnání PCL a PLC

Tento experiment porovnává dva biodegradabilní polymery polykaprolakton (PCL) a kopolymer polykaprolaktonu a kyseliny polymléčné (PLC) ve formě elektrostaticky zvlákněných vrstev z hlediska jejich materiálových vlastností. Polykaprolakton byl vybrán jako modelový polymer kvůli své biokompatibilitě, žádoucím mechanickým vlastnostem a netoxicitě. Kopolymer kyseliny polymléčné a polykaprolaktonu má dle literatury lepší smáčivost a biodegradabilitu, což by mělo mít lepší uplatnění na poli vaskulárního tkáňového inženýrství. Biologické testování těchto materiálů obnáší jejich osazování buňkami a zkoumání buněčné reakce na ně *in vitro* testy jako je MTT test buněčné viability, fluorescenční a elektronová mikroskopie.

1.1 Použité materiály a jejich charakterizace

Pro pokusy s fibroblasty a endotely byl použit polykaprolakton (PCL), který byl rozpuštěn v systému chloroform/etanol a kopolymer PLC ve vzájemném poměru 70:30 rozpuštěný v systému chloroform/etanol/kyselina octová (CHEKO). Tyto polymerní roztoky byly míchány při pokojové teplotě 2 hodiny a poté zvlákněny pomocí technologie NanospiderTM do podoby vlákněné vrstvy.

Pro statické testování trombogenicity byla k výše uvedeným materiálům navíc připravena vlákněná vrstva PCL v rozpouštědlovém systému CHEKO ve výsledné koncentraci 18 hm.%. Zvláknění bylo provedeno pomocí technologie NanospiderTM.

K dynamickému testování trombogenicity v bioreaktoru byly použity cévní náhrady zvlákněné na cévostroji z jehly o vnitřním průměru 6 mm. Byly vyrobeny dva typy: jednovrstvá cévní náhrada z PLC o koncentraci 10 hm.% a dvouvrstvá cévní náhrada z PCL, jejíž vnitřní stěnu tvořil 16 hm.% PCL rozpuštěný v systému CHEKO (8:1:1, v:v:v) a vnější stěnu 18 hm.% PCL rozpuštěný v chloroformu a etanolu (9:1, v:v).

K měření kontaktního úhlu byly připraveny 2 hm.% fólie z PCL a PLC jako materiál pro srovnání s vlákněnou strukturou získanou technologií NanospiderTM. Polymery byly rozpuštěny v chloroformu.

Plošná hmotnost, tloušťka vrstvy

Ke zjištění plošné hmotnosti a tloušťky vrstvy materiálu se připravilo 10 vzorků od každého materiálu ve velikosti 1x1 cm. Provedlo se měření pomocí digitálních vah a mikrometru.

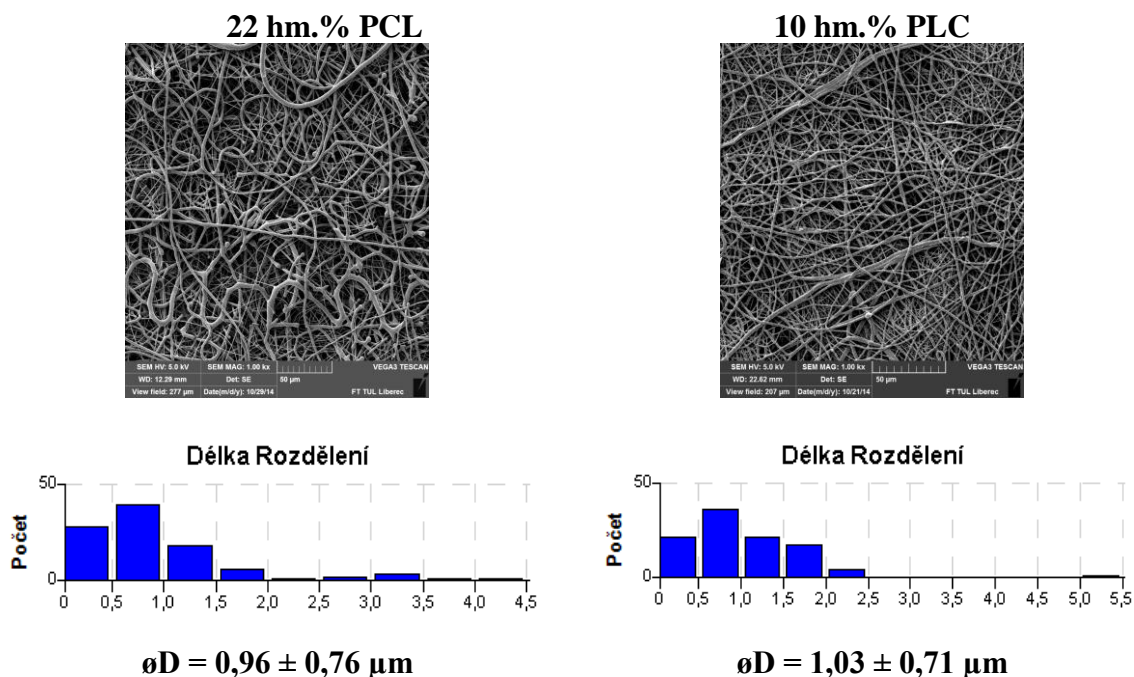
Tabulka 1 - Plošná hmotnost a tloušťka vrstev PCL a PLC.

	22% PCL	10% PLC
Plošná hmotnost [mg/cm²]	7,65 ± 1,18	3,71 ± 0,35
Tloušťka [μm]	289 ± 37	107 ± 8

Z výsledných hodnot vyplývá, že elektrostaticky zvlákněná vrstva z kopolymeru PLC byla více jak 2x tenčí než z PLC. S tím souvisí i její menší plošná hmotnost. Bylo zjištěno, že statisticky významné rozdíly mezi materiály jsou jak v jejich plošné hmotnosti, tak v tloušťce vrstev (p-hodnota < 0.05).

Morfologie vláken

Vzorky ze zvlákněných polymerních vrstev (PCL 22 hm.%, PLC 10 hm.%) byly pozlaceny a pozorovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) VEGA3 SB - Easy Probe (Tescan, Česká republika). Ze získaných snímků se provedlo měření průměrů vláken pomocí obrazové analýzy v programu NIS Elements.



Obrázek 1 - SEM snímky, histogramy a průměry vláken PCL a PLC.

Ve výsledcích nebyly nalezeny statisticky významné rozdíly mezi materiály (p -hodnota $< 0,05$) v průměru vláken. Dá se tedy říct, že míra homogenity vláken obou zvlákněných vrstev byla podobná. Vrstvy stejné morfologie je tudíž možné použít k hodnocení vlivu samotného polymeru, nikoli jeho struktury.

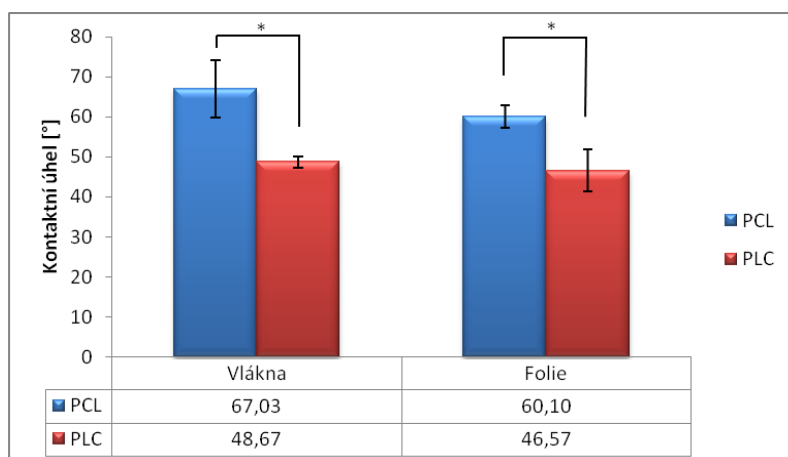
Porozita

Porozita byla stanovena podle výpočtu pro zaplnění, ve kterém se použila známá hustota materiálu od výrobce ($\rho_{\text{PCL}} = 1,145 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{PLC}} = 1,22 \text{ g/cm}^3$), naměřená hodnota tloušťky vrstvy a plošná hmotnost vzorku. Pro polymer PCL vyšla hodnota porozity 76,88 %, materiál z PLC je porézní méně, hodnota jeho porozity činí 71,58 %. Hodnoty obou materiálů jsou však podobné (70-80 %), můžeme tedy konstatovat, že obě vrstvy umožňují stejný transport živin a odpadních látek.

Smáčivost, kontaktní úhel

Kontaktní úhel byl měřen pomocí přístroje a softwaru SeeSystem (Surface Energy Evaluation System). Kontaktní úhel se zjišťoval na mikrovlákněných vrstvách a fóliích z PCL a kopolymeru PLC. Jako testovací kapalina se použila destilovaná voda a dávkovala se pipetou v objemu 10 μm . Každý materiál byl měřen 3x a z výsledků byla vypočtena střední hodnota a směrodatná odchylka.

Hodnota kontaktního úhlu polykaprolaktonu byla 67,03°. Naproti tomu u kopolymeru PLC byla naměřena hodnota nižší 48,66°. Z toho můžeme usoudit, že vrstva z kopolymeru PLC je více hydrofilní než vrstva PCL. Statisticky významně se materiály od sebe lišily jak v případě vlákně vrstvy, tak v případě fólií. Vliv vláken na metodu samotnou se však neprokázal, jelikož hodnoty kontaktního úhlu byly podobné jak pro vlákně vrstvy, tak pro fólie stejného materiálu.



Graf 1 - Výsledky měření kontaktního úhlu na vlákně a fólii z PCL a PLC. (Symbol * značí statisticky významný rozdíl na hladině významnosti $\alpha = 0,05$).

1.2 Metodika biologického testování

Příprava vzorků

Pro přípravu scaffoldů se použily zvlákněné vrstvy PCL a PLC popsané výše, které byly nastříhány do tvaru malých kruhů o průměru 6 mm. Vzorky se následně sterilizovaly v 70 % etanolu po dobu 30 minut a následovalo jejich trojitě promytí ve fosfátovém pufru (PBS, Phosphated buffer saline, Lonza).

K dynamickému testování v bioreaktoru se použily cévní náhrady zvlákněné na cévostroji o vnitřním průměru 6 mm, které byly upraveny na požadovanou délku 10 cm.

Buněčné kultury a nasazení buněk

3T3 myší embryonální fibroblasty (ATCC) byly kultivovány v médiu DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium, Lonza) doplněného o 10% FBS (Fetal Bovine Serum, Lonza) a 1% směsi antibiotik (penicilin/streptomycin/amfotericin B) (Lonza). Když se vrstva buněk stávala konfluentní, byly buňky zpasážovány. Následně byly nasazeny (19. pasáž) na scaffoldy umístěné v 96jamkové destičce v hustotě $5 \cdot 10^3$ buněk na každou jamku. Médium bylo měněno 3x týdně v průběhu 14denního experimentu.

Lidské umbilikální žilní endoteliální buňky (HUVEC, Human umbilical vein endothelial cells, Lonza) se kultivovaly v endoteliálním bazálním médiu (EBM-2, Lonza) doplněném o EGM-2 Single Quots (Lonza). Následná manipulace s buňkami se shoduje s předešlým postupem. Endotelové buňky (6. pasáž) byly následně nasazeny na scaffoldy umístěné v 96jamkové destičce (předem preinkubované v médiu po dobu 2 hodin pro usnadnění buněčné adheze) (6. pasáž) v hustotě $7,5 \cdot 10^3$ na každou jamku. Médium bylo měněno 3x týdně v průběhu 14denního experimentu

Roztok trombocytů (TRS, Thrombocyte Rich Solution) byl získán z periferní krve dárců ve spolupráci s Tranfuzním oddělením Krajské nemocnice v Liberci. Do každé jamky se sterilními a opláchnutými scaffoldy bylo napipetováno 200 μ l TRS. Toto množství obsahovalo $150 \cdot 10^6$ trombocytů. Takto připravené vzorky se nechaly inkubovat v inkubátoru při 37 °C a 5 % CO₂. První testování statické inkubace trvalo celkově 7 dní a vzorky byly analyzovány po 2 hodinách, 1, 4 a 7 dnech. Takovou kultivační dobu popisuje i Diaz-Gomez a kol. ve svém článku. Při dynamickém testování byly vzorky analyzovány pouze po 2 hodinách, což je dostatečný čas pro adhezi trombocytů dle Millereta a kol.

***In vitro* testování buněčné adheze a proliferace**

MTT test buněčné viability

Každý testovací den byly analyzovány 4 vzorky z každého materiálu.. Průměrná absorbance se vypočetla jako rozdíl absorbance při 570 nm a při referenční vlnové délce 690 nm. Data byla vyjádřena průměrem \pm směrodatná odchylka.

Fluorescenční mikroskopie

Pro barvení buněčných jader bylo použito barvení propidium jodidem (PI ředění 2g/1 PBS, Sigma Aldrich). K vizualizaci celé buňky a zhodnocení její morfologie se použilo nepřímé imunologické barvení phalloidin-fluorescein isothiokyanát (FITC). Aktinová filamenta buňky byla obarvena pomocí phalloidinu-FITC (Sigma Aldrich, ředění 1:1000). Kontrastní barvení buněčných jader bylo provedeno pomocí 2-(4-amidinofenyl)-1H-indol-6-karbocamidinu (DAPI 1 mg/ml, ředění 1:1000, Sigma Aldrich).

Na vzorky s trombocyty bylo využito imunofluorescenční barvení pomocí FITC-konjugované protilátky proti integrinu α IIb/ β 3 (CD 41) (ředění 1:50, Santa Cruz Biotechnology) v 0,1% BSA v PBS.

Takto obarvené buňky se pozorovaly pomocí invertovaného fluorescenčního mikroskopu Nikon Eclipse Ti-E.

Elektronová mikroskopie (SEM)

Pro analýzu rastrovací elektronovou mikroskopií se buňky na vzorcích zafixovaly a následně byly odvodněny působením vzestupné etanolové řady (60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 96 % a 100 %). Po odstranění vody byly scaffoldy přemístěny na terčík pro SEM, pozlaceny a analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) VEGA3 SB - Easy Probe (Tescan, Česká republika) případně SEM Phenom-World (FEI Company, USA).

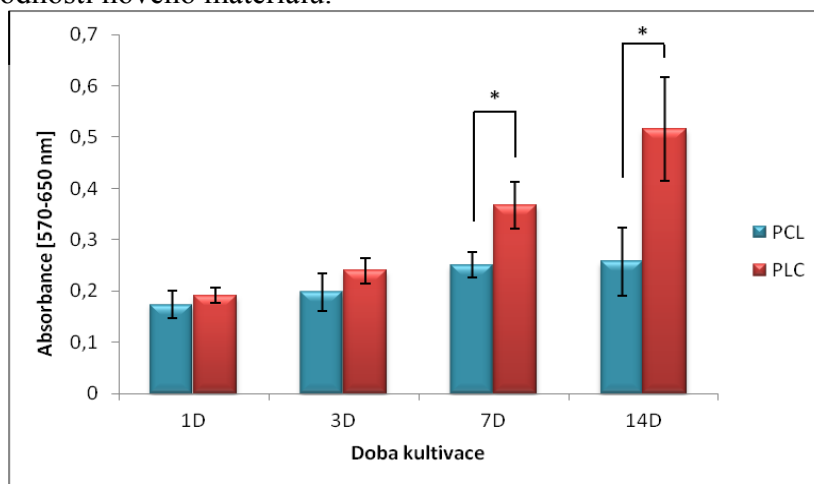
Statistické zhodnocení

Ke statistické analýze dat byl využit program Statistica. K testování byl vybrán párový Studentův t-test. Analýza probíhala na 95% intervalu spolehlivosti, hladina významnosti $p = 0,05$.

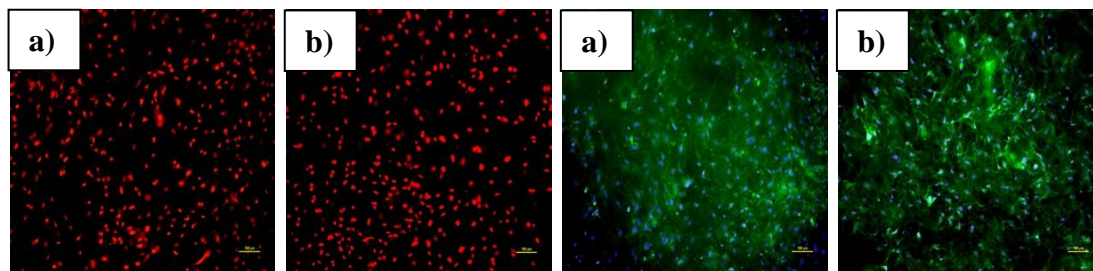
1.3 Výsledky

3T3 myší fibroblasty

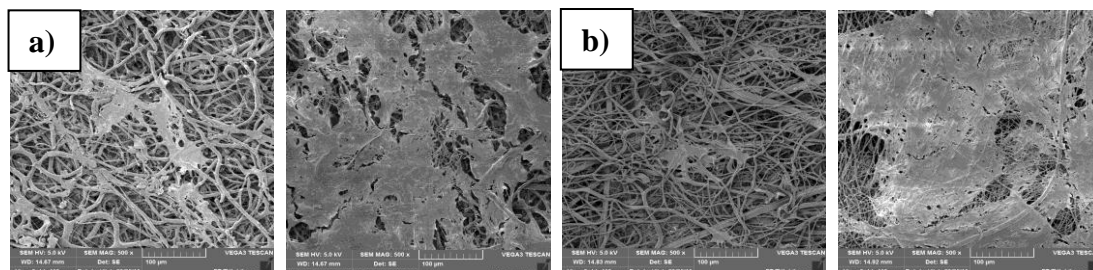
Pro buněčné testování byly nejprve použity 3T3 myší fibroblasty k obecnému zhodnocení vhodnosti nového materiálu.



Graf 2 - MTT test po 1, 3, 7 a 14 dnech kultivace 3T3 myších fibroblastů na scaffoldech z PCL a PLC. (Symbol * značí statisticky významný rozdíl na hladině významnosti $\alpha = 0,05$).



Obrázek 2 - Snímky z fluorescenčního mikroskopu jader 3T3 myších fibroblastů obarvených propidium jodidem a phalloidiniem-FITC (zelená) a DAPI (modrá) (14. den kultivace): a) PCL, b) PLC (měřítko 100 μm).

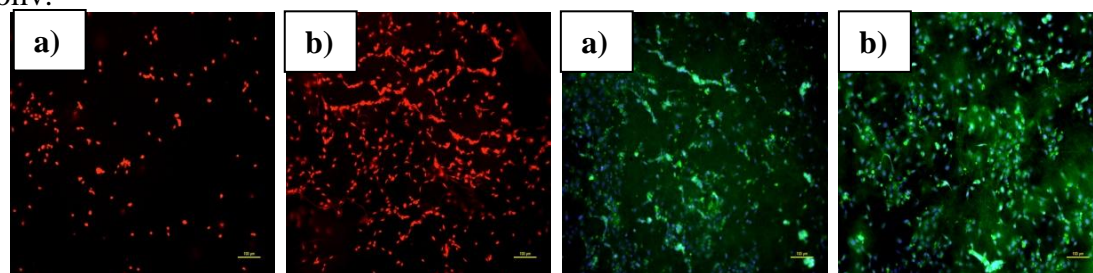


Obrázek 3 - SEM snímky 3T3 myších fibroblastů (1. a 14. den kultivace): a) PCL, b) PLC (zvětšení 1000x).

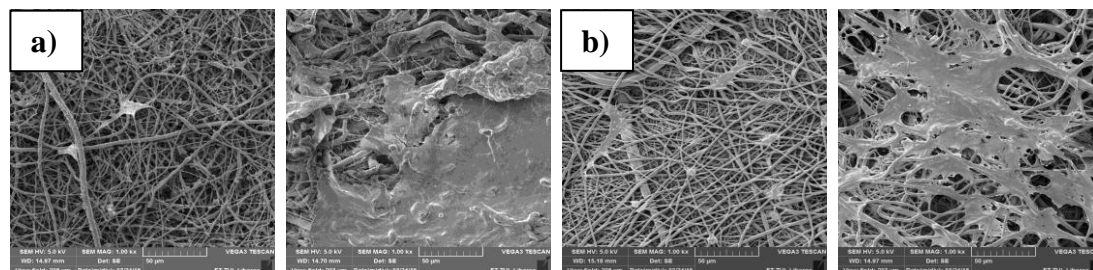
In vitro testy prokázaly velmi dobrou biokompatibilitu obou testovaných materiálů s 3T3 myšími fibroblasty. Mikroskopické techniky poskytly snímky, ze kterých je patrná dobrá buněčná adheze po 1 dni. V průběhu 2 týdnů následovala buněčná proliferace po povrchu scaffoldů. Buněčnou viabilitu nejvíce podporoval materiál z mikrovlákněného PLC, u kterého byla naměřena absorbance v MTT testu každý testovací den (1, 3, 7 a 14) vždy vyšší než u vzorků z PCL. Výsledky potvrdily předpoklad, že více hydrofilní materiály podporují buněčnou adhezi. Tento test byl opakován s podobnými výsledky, které zde nejsou uvedeny.

Endotelové buňky HUVEC

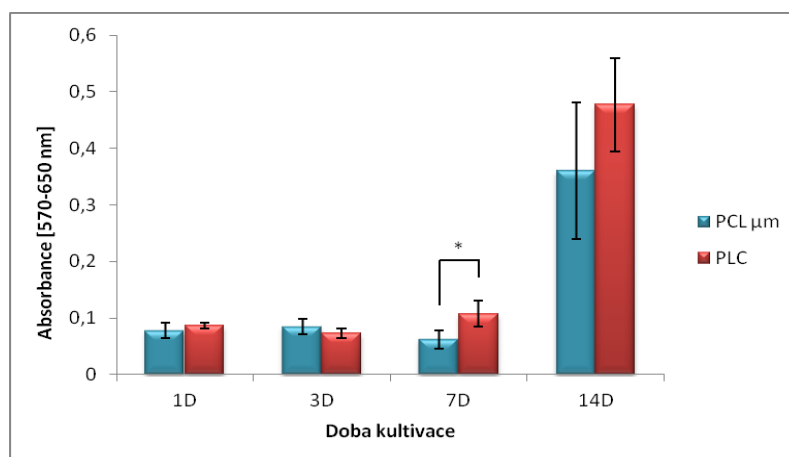
V tomto testování se nasazovaly lidské endotelové buňky HUVEC (Human umbilical vein endothelial cells) s cílem zjistit, zda oba zkoumané materiály podporují endotelizaci či nikoliv.



Obrázek 4 - Snímky z fluorescenčního mikroskopu jader endotelových buněk HUVEC obarvených propidium jodidem a phalloidiniem-FITC (zelená) a DAPI (modrá) (14. den kultivace): a) PCL, b) PLC (měřítko 100 μm).



Obrázek 5 - SEM snímky endotelových buněk HUVEC (1. a 14. den kultivace): a) PCL, b) PLC (zvětšení 1000x).

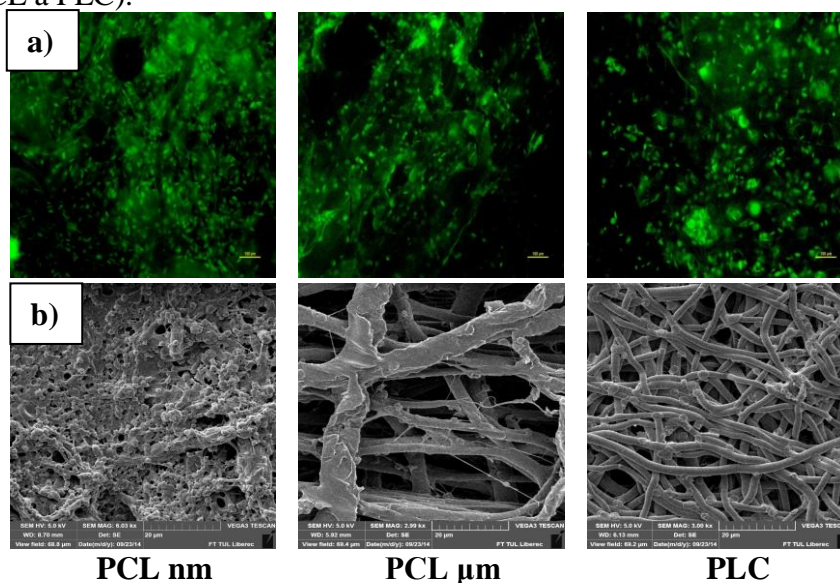


Graf 3 - MTT test po 1, 3, 7 a 14 dnech kultivace endotelových buněk HUVEC na scaffoldech z PCL a PLC. (Symbol * značí statisticky významný rozdíl na hladině významnosti $\alpha = 0,05$).

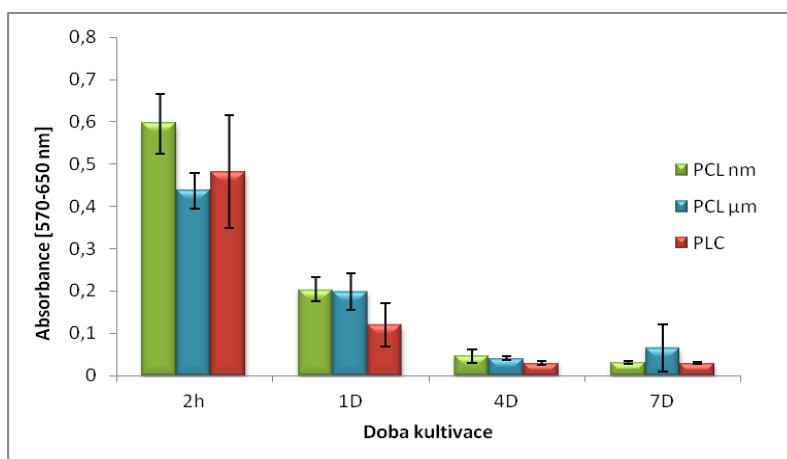
Výsledky *in vitro* testů poskytly velmi dobrou biokompatibilitu obou testovaných materiálů s lidskými endotelovými buňkami. Jak MTT test, tak mikroskopické techniky ukázaly uspokojivou buněčnou adhezi po 1 dni kultivace s následnou proliferací po povrchu scaffoldu během 14 dnů kultivace. I přesto, že hustota nasazených buněk byla nízká pro porovnání jejich viability v prvních dnech testování, po 7 dnech už byl rozdíl mezi testovanými materiály statisticky významný. Testovací techniky prokázaly, že kopolymer PLC více podporuje proliferaci endotelových buněk než materiál z PCL, jak tomu bylo již u pokusu s 3T3 myšimi fibroblasty. Celková proliferace endotelových buněk byla však oproti fibroblastům opožděná, což odráží obecně pomalejší proliferaci endotelových buněk.

Trombocyty - statická inkubace

Testování trombogenicity zjišťuje vliv povrchu scaffoldů na adhezi krevních destiček, jelikož akutní trombóza patří mezi hlavní příčiny selhání cévních náhrad po jejich implantaci do organismu. Adheze a aktivace krevních destiček závisí na morfologii povrchu scaffoldů a dalších vlastnostech jako je např. smáčivost povrchu, kde hrají roli hydrofilní vs hydrofobní vlastnosti. Porovnávaly se tedy stejné materiály z hlediska průměrů jejich vláken (PCL $\mu\text{m} = 0,96 \pm 0,76 \mu\text{m}$; PCL nm = $258,74 \pm 40,67 \text{ nm}$) a materiály s podobnou strukturou, jak tomu bylo již v předchozích experimentech, avšak s odlišnou smáčivostí povrchu (PCL a PLC).



Obrázek 6 - Snímky z fluorescenční a skenovací elektronové mikroskopie adherentních trombocytů po 2 hodinách statické inkubace.

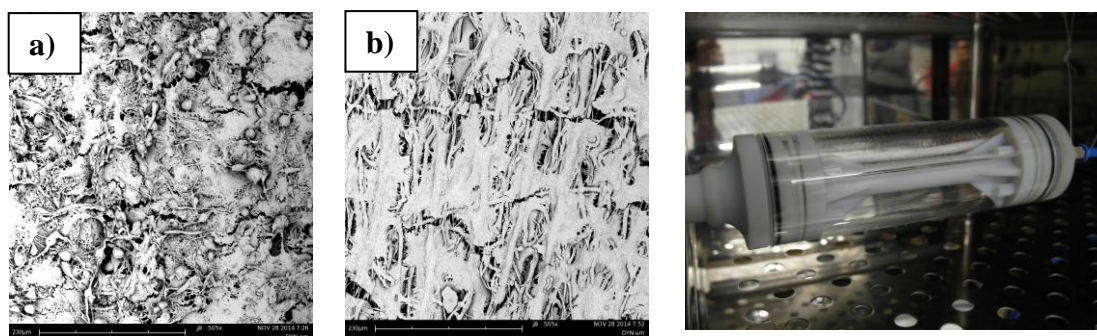


Graf 4 - MTT test po 2 hodinách, 1, 4 a 7 dnech statické kultivace trombocytů na scaffoldech z PCL a PLC.

In vitro testy materiálů se staticky inkubovanými trombocyty ukázaly nejvyšší množství adherentních trombocytů po 2 hodinách inkubace, což se vzhledem k životnosti trombocytu předpokládalo. Testování vlivu struktury povrchu na trombogenicitu ukázalo v tomto čase nejvíce trombocytů u materiálu tvořeného nanovláknem, což prokázal jak MTT test, tak mikroskopické techniky. Elektronová mikroskopie prokázala tendenci trombocytů pronikat dovnitř struktury (PCL μ m) či pokrýt povrch materiálu (PCL nm). Hodnocení trombogenicity z hlediska smáčivosti MTT testem ukázalo po 2 hodinách mírně větší metabolickou aktivitu na hydrofobním povrchu PCL než na hydrofilním PLC, rozdíl byl pozorován i v morfologii trombocytů, na PLC se vyskytovaly aktivované formy destiček.

Trombocyty - dynamická inkubace

Nevýhodou předešlého experimentu byly statické podmínky při inkubaci. Z toho důvodu další testování probíhalo za dynamické inkubace trombocytů v bioreaktoru. Tím se simulovaly *in vivo* podmínky v organismu. Inkubace trvala 2 hodiny, kdy cévními náhradami z dvouvrstvého PCL a z jednovrstvého mikrovláknenného PLC proudil trombocytový roztok rychlostí 10ml/min. Po 2 hodinách byly z cévních náhrad připraveny vzorky na SEM a následně pozorovány.



Obrázek 7 - Snímky ze SEM trombocytů po 2 hodinách dynamické inkubace: a) PCL nm, b) PLC μ m (zvětšení 505x). Zobrazení bioreaktoru v inkubátoru.

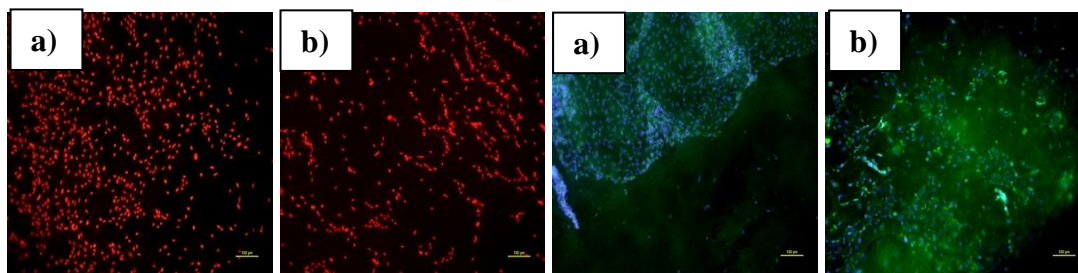
Z testování dynamické inkubace trombocytů na cévních náhradách byla zjištěna tendence destiček dilatovat po povrchu. Dále bylo vyzorováno, že destičky z proudícího roztoku se více aktivovaly a posléze adherovaly na nanometrovou vnitřní vrstvu cévy z PCL a tvořily tak souvislý povlak dilatovaných trombocytů. U jednovrstvé cévy z PLC byly též nalezeny adherentní destičky, byly však mezi nimi viditelné i destičky, které měly pseudopodia. Zároveň se dle SEM snímků předpokládá i výskyt přichycených plazmatických bílkovin.

2. Experiment - vliv oxidu dusnatého na endotelizaci

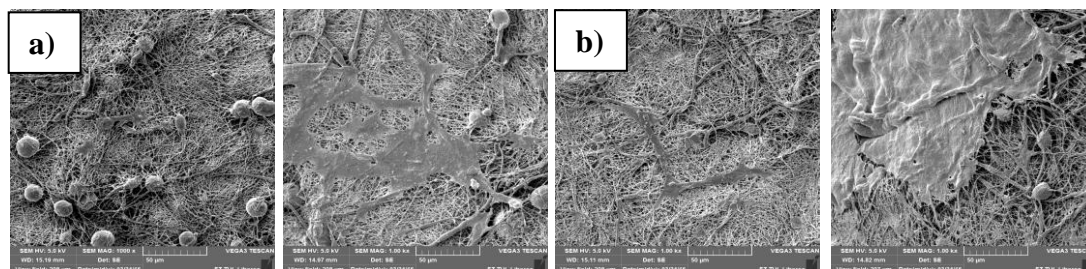
V dalším experimentu byl ke kontrolnímu PCL použit materiál PCL s přidanou složkou, která uvolňuje oxid dusnatý (NO). Na tyto materiály se poté nasadily endotelové buňky a byl zkoumán vliv NO na jejich adhezi a proliferaci. Oxid dusnatý, který, jak je známo z literatury, by měl podporovat proliferaci endotelových buněk a zamezovat trombogenezi.

Pro pokus s endotelovými buňkami byly použity materiály z PCL, z nichž jeden byl modifikován složkou uvolňující NO: cyclam-NAP-thiolactone komplex. Polykaprolakton byl rozpuštěn v systému chloroform/etanol/kyselina octová (8:1:1, v:v:v) s výslednou koncentrací 16 hm.% a ihned zvlákněn elektrostaticky z jehly. Parametry zvláknování byly následující: vzdálenost jehly a kolektoru 18 cm, napětí 15 kV, rychlost dávkování polymeru 3 ml/h, teplota v laboratoři 23 °C, relativní vzdušná vlhkost 40 %. Tato vlákenná vrstva PCL sloužila jako kontrola k vrstvě uvolňující NO. Při výrobě této vrstvy se do roztoku polymeru určeného ke zvláknování přidala složka cyclam-NAP-thiolakton komplex o koncentraci 0,002 hm.%.

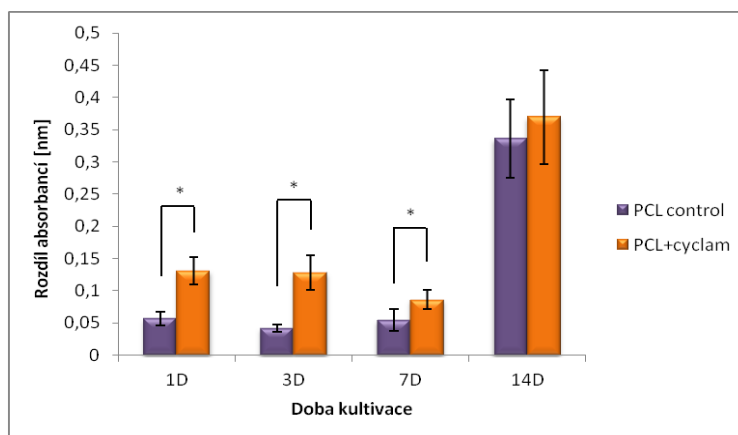
Pro tento pokus byly použity endotelové buňky HUVEC a jejich příprava je totožná s přípravou těchto buněk u předešlého experimentu. Připravené vzorky byly před nasazením buněk preinkubovány v médiu po dobu 2 hodin. Počet nasazených buněk byl $7,5 \cdot 10^3$ na každou jamku se scaffoldem.



Obrázek 8 - Snímky z fluorescenčního mikroskopu jader endotelových buněk HUVEC obarvených propidium jodidem a phalloidiniem-FITC (zelená) a DAPI (modrá) (14. den kultivace): a) PCL kontrol, b) PCL+cyclam.



Obrázek 9 - SEM snímky endotelových buněk HUVEC (1. a 14. den kultivace): a) PCLkontrol, b) PCL+cyclam (zvětšení 1000x).



Graf 5 - MTT test po 1, 3, 7 a 14 dnech kultivace endotelových buněk na scaffoldech z PCL a PCL+cyclam. (Symbol * značí statisticky významný rozdíl na hladině významnosti $\alpha = 0,05$).

Viabilita buněk na scaffoldech v tomto experimentu byla porovnávána v závislosti na účincích oxidu dusnatého. Jak test MTT, tak fluorescenční mikroskopie i elektronová mikroskopie ukázaly stimulační vliv oxidu dusnatého na endotelovou proliferaci. Adheze buněk k oběma materiálům byla patrná po 1. dnu a nejvyšších hodnot dosáhla 14. den kultivace. *In vitro* techniky prokázaly, že materiál PCL+cyclam se složkou uvolňující NO více podporuje proliferaci endotelových buněk než kontrolní PCL.

Závěr

Tato práce je zaměřena na *in vitro* testování biodegradabilních náhrad určených pro maloprůměrové cévní náhrady. To je doposud nevyřešený problém. Cílem bylo otestovat materiály z hlediska jejich vhodnosti pro využití ve vaskulárním tkáňovém inženýrství.

První experiment popisuje srovnání polykaprolaktonu (PCL) a kopolymeru polykaprolaktonu a kyseliny polymléčné (PLC) jako scaffoldů pro cévní náhrady, které byly připraveny elektrostatickým zvlákněním. *In vitro* testy bylo zjištěno, že oba typy buněk (3T3 myší fibroblasty, endotelové buňky HUVEC) lépe adherují k vrstvě z kopolymeru PLC. To je zřejmě způsobeno jeho hydrofilitou. Dále se zkoumala trombogenicita materiálů z hlediska jejich struktury a smáčivosti povrchu. *In vitro* testy po statické inkubaci s trombocyty ukázaly nejvíce adherovaných trombocytů po 2hodinové inkubaci u materiálu z nanometrového PCL. Elektronová mikroskopie navíc prokázala tendenci trombocytů pronikat dovnitř struktury (PCL μm) či pokrýt povrch materiálu (PCL nm). MTT test ukázal po 2 hodinách inkubace mírně větší metabolickou aktivitu na hydrofilním povrchu PLC než na hydrofobním PCL, rozdíl byl pozorován i v morfologii trombocytů, na PLC se vyskytovaly aktivované formy destiček. S přibývajícemi inkubačními dny klesala viabilita trombocytů, vzhledem k jejich omezené životnosti. Z testování dynamické inkubace trombocytů bylo zjištěno, že destičky z proudícího roztoku se více aktivovaly a adherovaly na nanometrovou vnitřní vrstvu cévy z PCL a tvořily tak souvislý povlak dilatovaných trombocytů.

Druhý experiment charakterizuje vliv účinků oxidu dusnatého (NO) na adhezi a proliferaci endotelových buněk. K tomuto pokusu byly použity z jehly elektrostaticky zvlákněné vrstvy polymeru PCL a polymeru PCL s přidanou složkou (cyclam-NAP-thiolactone komplex) uvolňující oxid dusnatý. Jak MTT test, tak mikroskopické techniky ukázaly stimulační vliv oxidu dusnatého na endotelovou proliferaci. Adheze buněk k oběma materiálům dosáhla nejvyšších hodnot 14. den kultivace. *In vitro* techniky prokázaly, že materiál PLC+cyclam se složkou uvolňující NO více podporuje proliferaci endotelových buněk než kontrolní materiál z PLC.

Oba tyto experimenty potvrdily většinu předpokladů. Kopolymer PLC v prvním případě, stejně jako PCL se složkou uvolňující NO v druhém případě jsou vhodnějšími materiály pro růst endotelových buněk.

Literatura

- DIAZ-GOMEZ, L., C. ALVAREZ-LORENZO, A. CONCHEIRO a kol. 2014. Biodegradable electrospun nanofibers coated with platelet-rich plasma for cell adhesion and proliferation. *Materials Science and Engineering: C*. **40**(12): 180-188.
- MILLERET, V., T. HEFTI, H. HALL a kol. 2012. Influence of the fiber diameter and surface roughness of electrospun vascular grafts on blood activation. *Acta Biomaterialia*. **8**(12): 4349-4356.
- CHLUPÁČ, J., E. FILOVÁ a L. BAČÁKOVÁ. 2010. Cévní protézy: 50 let vývoje od syntetických k tkáňovému inženýrství a buněčné terapii. *Rozhledy v chirurgii* [online]. **89**(1) [cit. 2015-03-18].

OPTIMALIZACE ROZPOUŠTĚDLA PRO POLYVINYLIDENFLUORID (PVDF) NA ZÁKLADĚ HANSENOVÝCH PARAMETRŮ

Bc. Monika Řebíčková

Sekce – TEXTIL,
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 2. ročník
Navazující studijní program – Nanotechnologie

Abstrakt: Práce se zabývá návrhem směsného rozpouštědla pro polyvinylidenfluorid za pomoci výpočtů Hansenových parametrů rozpustnosti. V prvním kroku byly pomocí Hansenových parametrů rozpustnosti navrženy směsi z tzv. dobrých a špatných rozpouštědel, které byly v dalším kroku testovány jako systém rozpouštědel pro elektrostatické zvlákňování z tyčky. Na závěr byly připravené nanovlákněné vrstvy hodnoceny pod elektronovým mikroskopem.

Klíčová slova: Polyvinylidenfluorid, PVDF, Hansenovy rozpouštěcí parametry, elektrostatické zvlákňování

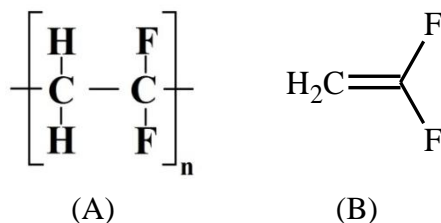
1 Úvod

V poslední době se procesu elektrostatického zvlákňování (EZ) začalo dostávat více pozornosti. Jde o poměrně starou technologii, protože první patent týkající se EZ podal Morton v roce 1900, ale technologie je ještě mnohem starší [1]. EZ využívá elektrostatických sil k výrobě jemných vláken z polymerních roztoků nebo tavenin. Takto vyrobená vlákna mají tenčí průměr, od několika nanometrů do mikrometru a tím větší specifický povrch než ty, které jsou získané konvenčními metodami zvlákňování [2]. Díky tomu, že nanovlákněné membrány (NM) mají nízkou plošnou hmotnost, vysokou permeabilitu a malou velikost pórů nachází využití v řadě aplikací. Vzhledem ke kombinaci dobrých vlastností a zpracovatelnosti je polyvinylidenfluorid (PVDF) široce používán jako membránový materiál. Z PVDF je možné připravit nanovlákněná metodou EZ a takováto NM může najít využití např. v membránové destilaci vody nebo v polymerních bateriích.

Hlavním cílem práce bylo pokusit se optimalizovat systém rozpouštědel na základě výpočtů Hansenových parametrů rozpustnosti. Práce má několik důležitých částí. První částí je navrhnout směs rozpouštědel pro PVDF. Druhou částí je pokusit se navržený systém zvláknit z tyčky. Na závěr jsou získané výsledky výsledky diskutovány.

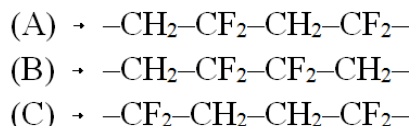
2 Polyvinylidenfluorid (PVDF)

PVDF je zástupcem částečně fluorovaný polymerů [3], který se využívá např. k opláštění kabelů, jako membránový materiál, v podobě piezoelektrický filmů atd..



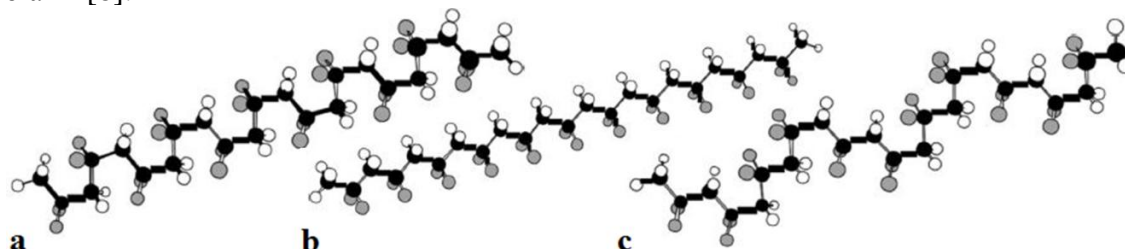
Obrázek 1: (A) struktura PVDF; (B) struktura VDF

Monomerem je vinylidenfluorid (VDF). VDF je bezbarvý, vysoce hořlavý plyn [5]. Jelikož má VDF velmi nízkou teplotu varu ($-84\text{ }^{\circ}\text{C}$) je nutné, aby polymerizace probíhala za vysokého tlaku a to radikálově suspenzně, nebo emulzně [6]. V průběhu propagace vzniká jak normální řetězec head-to-tail, tak vznikají defekty řetězce head-to-head a tail-to-tail (viz obrázek 2). Komerční PVDF většinou obsahuje 3–7 % defektů [7].



Obrázek 2: Schéma struktury PVDF: (A) head-to-tail, (B) head-to-head, (C) tail-to-tail

PVDF je semikrystalický polymer s dlouhými řetězci makromolekul, který má obvykle krystalinitu v rozmezí 35-70 %, v závislosti na přípravě a tepelně-mechanickém zpracování [8]. PVDF se vyskytuje nejčastěji ve třech krystalových modifikacích, které jsou α -, β - a γ -fáze [9]. Ve většině případů obsahuje zpracované PVDF α -fázi spolu s amorfni fází [4]. Tato α -fáze, která je zároveň kineticky nejvýhodnější, má monoklinickou krystalovou mřížku s konformací polymerních řetězců trans-gauche-trans-gauche'. (TGTG'), které jsou nepolární [8].



Obrázek 3: Tři krystalové struktury PVDF: černá, bílá a šedá barva představují atomy uhlíku, vodíku a fluoru. (a) α -fáze, (b) β -fáze, (c) γ -fáze (převzato z [8])

Další β -fáze je nejvíce termodynamicky stabilní strukturou, která má ortorombickou krystalovou mřížku s konformací polymerních řetězců TTT. Tato orientace je silně polární a dává fluoropolymeru jeho piezoelektrické vlastnosti [8, 9]. Poslední γ -fáze má jako α -fáze také monoklinickou krystalovou mřížku, ale s konformací polymerních řetězců TTTGTTTG', které jsou polární. Tato fáze je také elektricky aktivní, ale přítomnost G konformace tento efekt oslabuje [9].

Vlastnosti PVDF jsou závislé na krystalové modifikaci. PVDF je hydrofobní termoplast, který má velmi zajímavé piezoelektrické vlastnosti [5] má podstatně větší pevnost, odolnost proti opotřebení a tečení než PTFE [3]. PVDF je mimořádně odolný vůči mnoha chemikáliím. Při pokojové teplotě se rozpouští v silně polárních rozpouštědlech jako je např. *N, N*-dimethylformamid (DMF) [4]. PVDF síťuje při vystavení ionizujícímu záření, což vede k modifikaci jeho mechanických vlastností [3].

3 Rozpouštěcí parametry

Parametry rozpustnosti se někdy nazývají parametry kohezní energie, protože jsou odvozeny z energie potřebné k přeměně kapaliny na plyn. Energie odpařování je přímým měřítkem celkové (kohezní) energie držící molekuly kapaliny pohromadě [10]. Parametr rozpustnosti poprvé představili Hildebrand a Scott v roce 1950. Hildebrandův parametr rozpustnosti, δ , je definován jako odmocnina hustoty kohezní energie (ced) [10–12].

$$\delta = (ced)^{1/2} = (\Delta E/V)^{1/2} \quad [\text{MPa}^{1/2}] \quad (1)$$

$$\Delta E = \Delta H - RT \quad (2)$$

δ se obvykle nalezne vypočtením odmocniny z čísla, které vznikne vydělením energie vypařování, ΔE , molárním objemem, V , účastníci se kapaliny. Energie vypařování se vypočte pomocí rovnice č. (2), kde ΔH je skupenské teplo vypařování, R je univerzální plynová konstanta a T je absolutní teplota [11].

Vazby držící molekuly kapaliny pohromadě jsou rozděleny při vypaření, což znamená, že nepolární vazby, dipól-dipól vazby a vodíkové vazby jsou přerušeny při procesu vypařování, a to vše musí být obsaženo ve výparné energii. To vedlo k rozdělení Hildebrandova parametru rozpustnosti do tří tzv. Hansenových parametrů rozpustnosti (HSP) δ_D , δ_P a δ_H pro kvantitativní popis nepolárních interakcí (D), polárních interakcí (P) a vodíkových můstků (H) [10, 11].

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (3)$$

HSP je možné odhadnout. Mezi jednodušší postupy odhadu HSP se dají zařadit dvě metody, které jsou založeny na příspěvcích jednotlivých strukturních skupin: (i) metoda Hoftyzera a Van Krevelena a (ii) metoda podle Hoye [12].

3.1 Metoda podle Hoye

Jednotlivé výpočty pro metodu podle Hoye jsou shrnuty v tabulka 1. Tato metoda obsahuje čtyři aditivní funkce, několik pomocných rovnic, konečný výraz pro parametr δ a výpočty pro HSP. F_t je molární funkcí přitažlivosti, F_p je její polární složka, V je molární objem. Δ_T je Lydersenova korekce použitá v pomocných rovnicích. Odpovídající hodnoty této korekce pro polymery se trochu liší od hodnot pro nízkomolekulární kapaliny a byly odvozeny Hoyem ($\Delta_T^{(P)}$). Význam dalších veličin v pomocných rovnicích je následující: α je molekulární číslo agregace popisující asociaci molekul, n je počet opakujících monomerních jednotek a B je základní konstanta [12]. Hodnoty $F_{t,i}$, $F_{p,i}$, V_i , Δ_T a $\Delta_T^{(P)}$ pro řadu skupin lze najít v knize [12].

Tabulka 1: Rovnice pro odhad parametru rozpustnosti a HSP podle Hoye [12]

	Rozpouštědla (nízkomolekulární kapaliny)	Polymery
Aditivní molární funkce	$F_t = \sum N_i F_{t,i}$	
	$F_p = \sum N_i F_{p,i}$	
	$V = \sum N_i V_i$	
	$\Delta_T = \sum N_i \Delta_{T,i}$	$\Delta_T^{(P)} = \sum N_i \Delta_{T,i}^{(P)}$
Pomocné rovnice	$\log \alpha = 3,39 \log(T_b/T_{cr}) = 0,1585 - \log V$	$\alpha^{(P)} = 777 \Delta_T^{(P)} / V$
	$T_b = \text{bod varu}$	$n = 0,5 / \Delta_T^{(P)}$
	$T_{cr} = \text{kritická teplota}$	
	$T_b/T_{cr} = 0,567 + \Delta_T - (\Delta_T)^2$	
Rovnice pro výpočet parametru δ a HSP	$\delta = (F_t + B)/V$	$\delta = (F_t + B/n)/V$
	$B = 277$	
	$\delta_P = \delta \left(\frac{F_p}{\alpha(F_t+B)} \right)^{1/2}$	$\delta_P = \delta \left(\frac{F_p}{\alpha(F_t+B/n)} \right)^{1/2}$
	$\delta_H = \delta [(\alpha - 1)/\alpha]^{1/2}$	$\delta_H = \delta [(\alpha^{(P)} - 1)/\alpha^{(P)}]^{1/2}$
	$\delta_D = (\delta^2 - \delta_P^2 - \delta_H^2)^{1/2}$	

3.2 Metoda Hoftyzera a Van Krevelena

Snadnější metodou než je ta podle Hoye je metoda Hoftyzera a Van Krevelena. HSP lze odhadnout z příspěvků skupin, za použití následujících vztahů [12]:

$$\delta_D = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (4)$$

$$\delta_P = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (5)$$

$$\delta_H = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad (6)$$

kde E_{hi} jsou příspěvky vodíkových můstků, F_{di} jsou příspěvky disperzních sil a F_{pi} jsou příspěvky polárních sil. Jednotlivé příspěvky pro řadu skupin lze najít v knize [12].

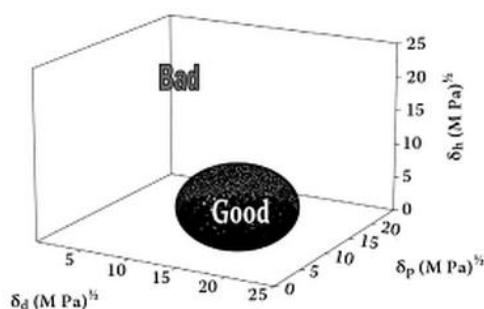
Výsledky těchto dvou zmiňovaných algoritmických metod pro odhad HSP (Hoftzyer-Van Krevelen a Hoy) mají přibližně stejnou přesnost, a proto nejbezpečnější způsob odhadu parametrů je používat obě metody a následně hodnoty zprůměrovat [12].

3.3 Vizualizace, počítání a přínos HSP

Nízkomolekulární látky (rozpouštědla) popisují tři hodnoty HSP δ_D , δ_P a δ_H . Pokud máme směs rozpouštědel, používá se pro výpočet HSP rovnice č. (7), kde v_i jsou objemové podíly složek i a δ_{Di} , δ_{Pi} a δ_{Hi} jsou jednotlivé HSP pro složky.

$$\delta_{směs}^2 = (\sum \delta_{Di}v_i)^2 + (\sum \delta_{Pi}v_i)^2 + (\sum \delta_{Hi}v_i)^2 \quad (7)$$

Pro polymery je nutné použít čtyři hodnoty δ_D , δ_P , δ_H a R_o , kde R_o je tzv. interakční poloměr. Nejnázornější vizualizací HSP je vykreslení 3D grafu v prostoru δ_D , δ_P a δ_H , kde HSP hodnoty polymeru jsou ve středu koule o poloměru R_o (viz obrázek 4).



Obrázek 4: 3D graf HSP (převzato z [10])

Makromolekuly lineárních polymerů (např. PVDF) se v roztocích vyskytují v podobě tzv. makromolekulárních klubek [13]. Stupeň svinutí makromolekulárního klubka v roztoku závisí na ohebnosti řetězců makromolekul a afinitě polymeru k rozpouštědлу. Toto klubko se chová jako částečně propustná koule [14]. V dobrých rozpouštědlech, která se nachází uvnitř koule [10], se makromolekula snaží vystavit působení rozpouštědla co nejvíce a objem klubka se zvětšuje tím, že do něj proniká více rozpouštědla [14]. Ve špatných rozpouštědlech, která se nachází mimo kouli [10], je klubko více svinuté, což je způsobeno tím, že dochází spíše k vytváření kontaktů mezi jednotlivými segmenty makromolekuly než k jejich styku s molekulami rozpouštědla [14].

Pro zjištění „vzdálenosti“ mezi materiály (R_a) slouží rovnice č. (8) [10].

$$(R_a)^2 = 4 * (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (8)$$

Dalším užitečným parametrem je RED číslo (Relative Energy Difference) počítané podle rovnice č. (9). RED číslo rovno nule ukazuje na nulový energetický rozdíl mezi látkami. RED menší než 1 naznačuje vysokou afinitu látek. RED číslo blízké se 1 je okrajová podmínka. Se zvyšující se hodnotou RED čísla se afinita látek snižuje [10].

$$RED = R_a/R_o \quad (9)$$

Pomocí HSP lze navrhnout dobré rozpouštědlo a v některých směsích rozpouštědel je možné nahradit toxické rozpouštědlo za méně toxické, ale to zda půjde roztok zvláknit

metodou EZ, závisí na mnoha dalších vlastnostech rozpouštědla, jako je např. permitivita, viskozita a teplota varu.

4 Experimentální část

Experimenty elektrostatického zvlákňování PVDF probíhaly z tyčky. Použitý PVDF měl molární hmotnost 573 000 g/mol. Během experimentů bylo zjištěno, že je nutné před zvlákňování zvýšit vodivost roztoku PVDF. Inspirovala jsem se Liaoem a kol. [15] a použila jsem pro zvýšení vodivosti sůl LiCl. Rozpouštění PVDF probíhalo při teplotě 50 °C ve vodní lázni.

Doba rozpouštění byla 2,5 h a nastavené otáčky na magnetické míchače byly 500 ot./min. Vzdálenost mezi tyčkou a kolektorem byla nastavena na 10 cm. Zvlákňování probíhalo ve všech případech při napětí přibližně mezi 32 a 35 kV. Při vyšším napětí roztok stříkal na podklad a na vrstvě byly viditelné kapky. Při nižším napětí zvlákňování probíhalo velice pomalu, nebo vůbec. Zvlákňovalo se obvykle do 2h po přidání LiCl. Okolní podmínky (relativní vlhkost a teplota) nešly při tomto způsobu zvlákňování ovlivnit.

4.1 Návrh rozpouštědel pomocí HSP

V dnešní době je velkou výhodou, že řada HSP jak polymerů, tak rozpouštědel je tabelovaných. Všechny hodnoty HSP v celé práci jsou z knihy [10]. Tabulkové hodnoty HSP lze snadno ověřit pomocí metod odhadu založených na příspěvcích jednotlivých skupin (viz kap. 3.1 a kap. 3.2), ale tyto metody nelze použít pro odhad všech rozpouštědel a polymerů. Problém těchto odhadů nastává např. u PVDF, protože se ve strukturní jednotce nachází příspěvková skupina -F. Metoda podle Hoye dává nesmyslné hodnoty. U metody Hoftyzer a Van Krevelena nejsou známy hodnoty pro E_{hi} a F_{pi} pro -F.

Tabulkové hodnoty HSP pro PVDF jsou zobrazeny v tabulka 2. Tabulkové hodnoty HSP rozpouštědel použitých pro návrhy směsných rozpouštědel pro PVDF jsou vypsány v tabulka 3, kde jsou tučně označena tzv. špatná rozpouštědla.

Tabulka 2: HSP pro PVDF

	δ_D [$MPa^{1/2}$]	δ_P [$MPa^{1/2}$]	δ_H [$MPa^{1/2}$]	Ro [$MPa^{1/2}$]
PVDF	17	12,1	10,2	4,1

Tabulka 3: HSP pro rozpouštědla

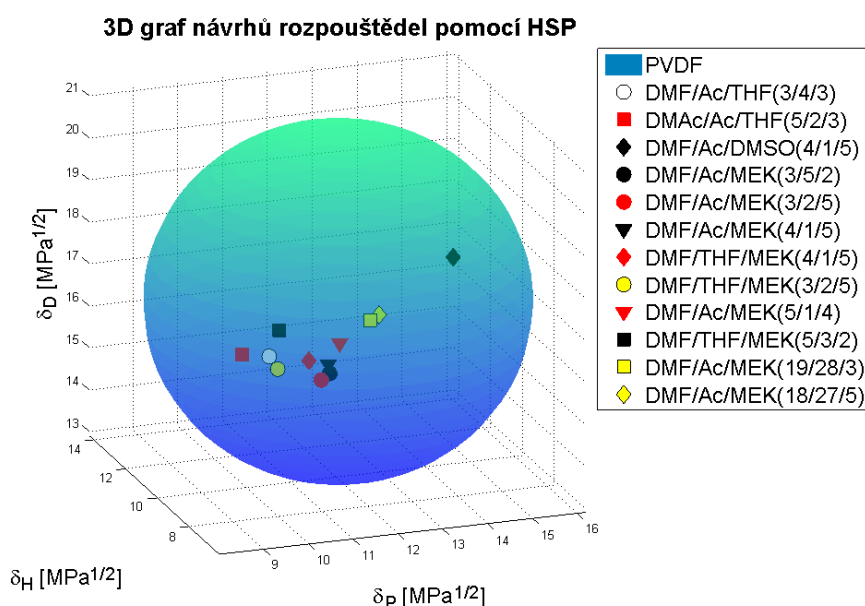
	δ_D [$MPa^{1/2}$]	δ_P [$MPa^{1/2}$]	δ_H [$MPa^{1/2}$]	Ra [$MPa^{1/2}$]	RED [-]
N,N-dimethylformamid (DMF)	17,4	13,7	11,3	2,10	0,51
N,N-dimethylacetamid (DMAc)	16,8	11,5	10,2	0,72	0,18
Aceton (Ac)	15,5	10,4	7,0	4,70	1,15
Tetrahydrofuran (THF)	16,8	5,7	8,0	6,78	1,65
Dimethylsulfoxid (DMSO)	18,4	16,4	10,2	5,13	1,25

V literatuře se objevuje řada rozpouštědel a směsí dvou rozpouštědel, ze kterých bylo PVDF zvlákňováno. Díky tomu je těžké hledat něco nového ve směsích dvou rozpouštědel na základě HSP, a proto vznikla idea navrhnout trojkombinaci rozpouštědel pro zvlákňování z tyčky. Návrhy rozpouštědel pomocí HSP jsou spolu s výsledky zvlákňování v tabulka 4. Vizualizaci navržených rozpouštědel zobrazuje graf 1.

Tabulka 4: Návrhy rozpouštědel pomocí HSP

Značení	Rozpouštědlo	Poměr obj.	c	δ_D	δ_P	δ_H	Ra	RED	Průběh EZ	Podm. RH [%];t [°C]
HSP1	DMF/Ac/THF	3/4/3	12	16,5	10,0	8,6	2,9	0,70	+ (G)	34,4; 20
HSP2			10						++	32,8; 20,7
HSP3			9						++	36,2; 21,4
HSP4			8						++	36,2; 21,4
HSP5	DMAc/Ac/THF	5/2/3	12	16,5	9,5	8,9	3,01	0,74	+	34,4; 20
HSP6			10						+	32,8; 20,7
HSP7	DMF/Ac/DMSO	4/1/5	12	17,7	14,7	10,3	2,98	0,73	-	34,4; 20
HSP8			10						-	32,8; 20,7
HSP9	DMF/Ac/MEK	3/5/2	12	16,2	11,1	7,9	3,01	0,73	+ (G)	34,4; 20
HSP10			10						++ (G)	32,8; 20,7
HSP11	DMF/Ac/MEK	3/2/5	12	16,3	10,7	7,3	3,51	0,86	G (++)	33; 20,1
HSP12	DMF/Ac/MEK	4/1/5	12	16,5	11,0	7,7	2,88	0,70	++ (G)	34,4; 20
HSP13			10						+ (G)	32,8; 20,7
HSP14	DMF/THF/MEK	4/1/5	12	16,6	10,6	7,8	2,93	0,71	++ (G)	34,4; 20
HSP15			10						+	32,8; 20,7
HSP16	DMF/THF/MEK	3/2/5	12	16,6	9,8	7,5	3,68	0,90	+ (G)	33; 20,1
HSP17			10						++ (G)	32,8; 20,7
HSP18	DMF/Ac/MEK	5/1/4	12	16,7	11,5	8,4	2,07	0,50	++ (G)	33; 20,1
HSP19			10						++	32,8; 20,7
HSP20	DMF/THF/MEK	5/3/2	12	16,9	10,4	9,1	2,09	0,51	++ (G)	33; 20,1
HSP21			10						++	32,8; 20,7
HSP22	DMF/Ac/DMSO	19/28/3	14	16,7	12,6	9,6	0,94	0,23	+	38; 20,2
HSP23			12						++	38; 20,2
HSP24			10						++	38; 20,2
HSP25			14						+	38; 20,2
HSP26	DMF/Ac/DMSO	18/27/5	12	16,8	12,8	9,6	0,95	0,23	++	38; 20,2
HSP27			10						++	38; 20,2

δ_D , δ_P , δ_H , Ra [$MPa^{1/2}$], c [hm. %], - - mokré, + - zvlákňuje, ale na podkladu jsou viditelné defekty, ++ - vyhovující proces i vrstva, G - při přípravě roztok zgelovatěl, (G) - roztok zgelovatěl do 24 h

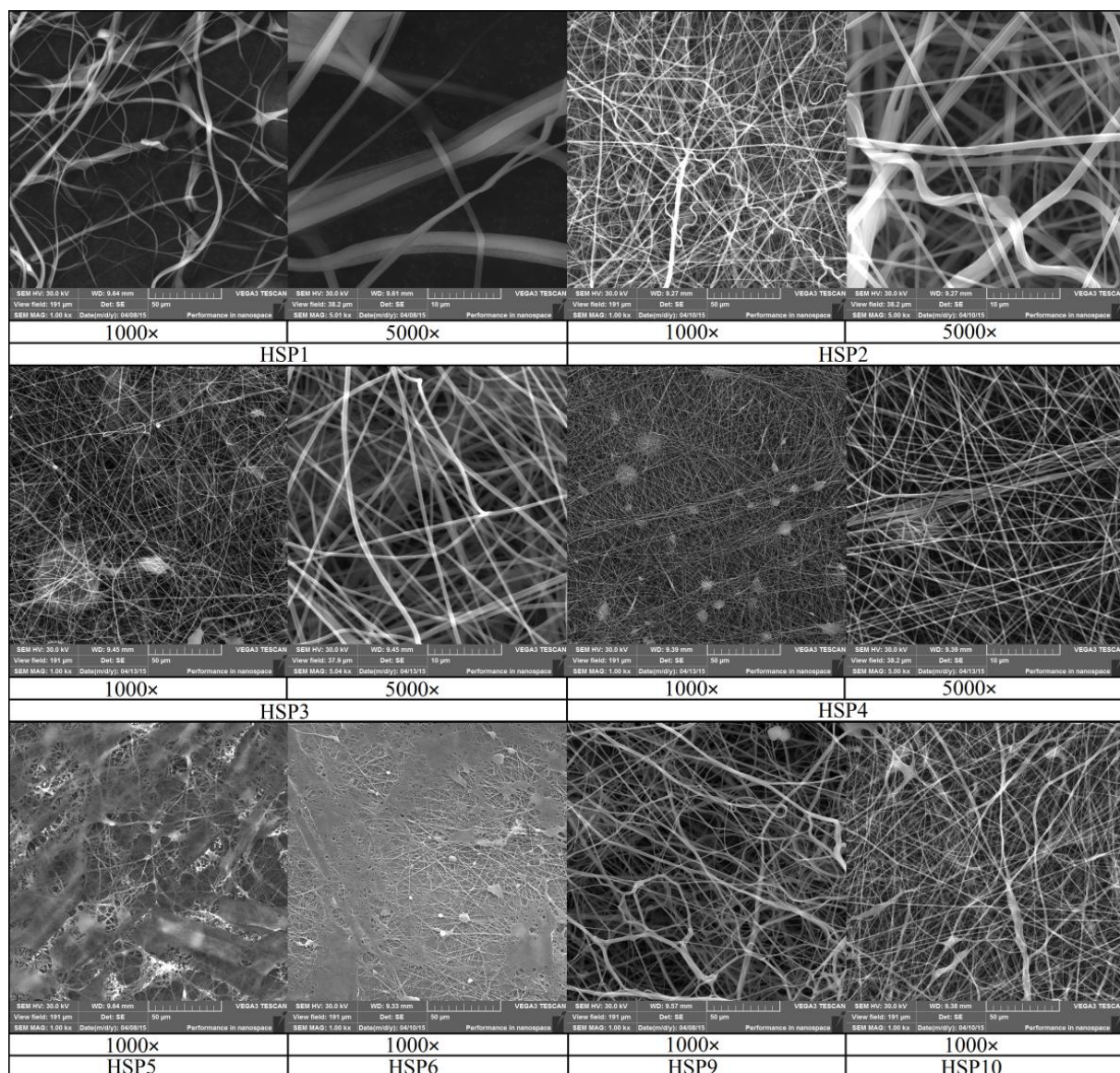


Graf 1: Zobrazení návrhů rozpouštědel pomocí HSP

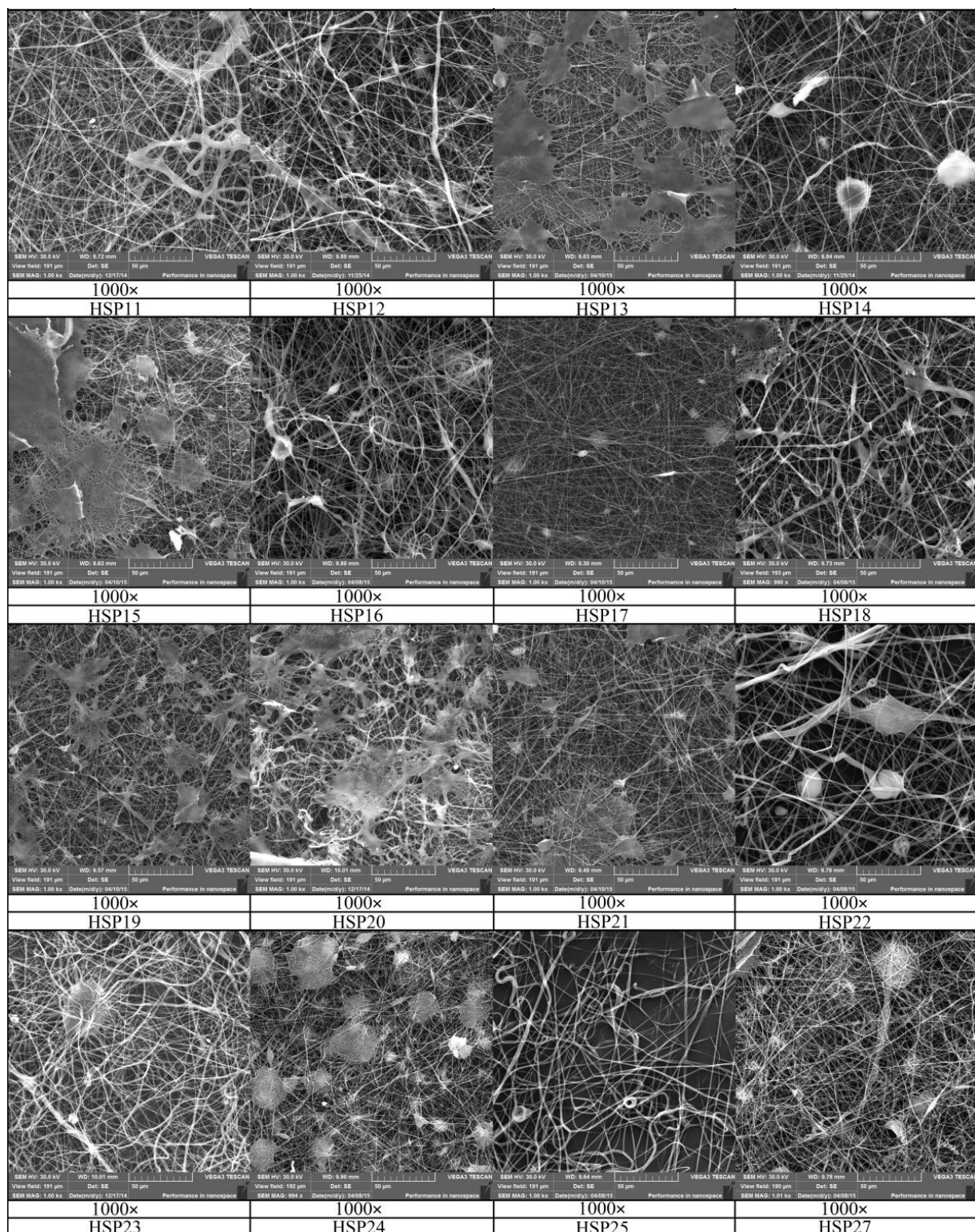
Ve všech případech, kromě HSP22–HSP27, byla první koncentrace roztoku volena na 12 hm. % a až poté byla snižována. Z velké části jsou návrhy směsí rozpouštědel blízko

k okraji rozpouštěcí sféry (HSP1–HSP17). V těchto případech došlo poměrně často k tomu, že roztok do 24 h zgelovatěl. V některých případech byl tento nežádoucí jev potlačen snížením koncentrace. Vzniklý gel lze převést zvýšením teploty zpět do podoby roztoku. Toto ohřátí a znovu převedení do podoby roztoku změni parametry roztoku jako je např. viskozita, která má vliv na zvláknění, a při takovémto zásahu se zhoršuje reprodukovatelnost celého postupu. Např. u HSP13 roztok zgelovatěl po ochlazení a přidání soli do 3 h, při ohřátí a převedení zpět do podoby roztoku, bylo možné tento roztok zvláknit, ale roztok poté zgelovatěl rychleji (cca 1h). To zda byla přidána sůl či nebyla, nemělo vliv na zgelovatění.

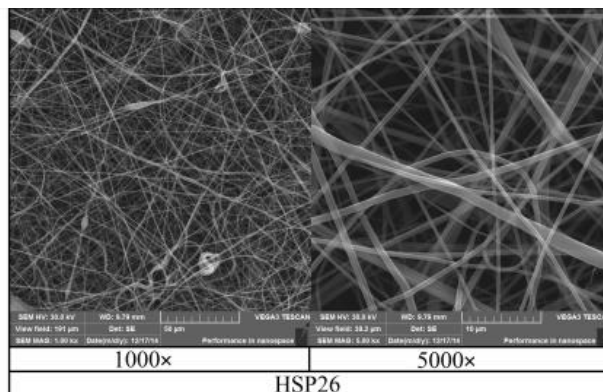
Pokud byl proces a vytvořená vrstva označena dvěma plusy (++), tak byla dále hodnocena na elektronovém mikroskopu (EM), ve výjimečných případech byla pozorována označená vrstva jedním plusem (+). Snímky z EM zobrazuje obrázek 5, 6 a 7. Na základě těchto snímků a výsledků z tabulka 4 byly za nejuspěšnější experimenty označeny HSP3, HSP4 a HSP26.



Obrázek 5: První série snímků



Obrázek 6: Druhá série snímků



Obrázek 7: Třetí série snímků

5 Závěr

Velkým problémem při elektrostatickém zvlákňování z tyčky bylo to, že nebylo možné řídit okolní podmínky zvlákňování, nešlo libovolně měnit relativní vlhkost a teplotu. Neřízené okolní podmínky mohly s velkou pravděpodobností za řadu defektů na připravených vrstvách, a také se díky tomu mohlo stát, že za daných okolních podmínek z určitého rozpouštědla nešlo zvlákňovat.

U navrhovaných směsí došlo ke zgelovatění roztoku, pokud se směs rozpouštědel nacházela mezi polovinou a okrajem rozpouštěcí sféry v 3D HSP prostoru. Snížením koncentrace roztoků došlo v některých případech k potlačení tohoto jevu. Pokud se navrhovaná směs nacházela blíže ke středu rozpouštěcí sféry, nedošlo ke zgelovatění roztoku. Pokud se navrhované směsné rozpouštědlo nacházelo za polovinou rozpouštěcí sféry, tak byla ve většině případů vhodnější spíše nižší koncentrace než v případech, že se rozpouštědlo nacházelo blíže ke středu rozpouštěcí sféry. Nejúspěšnějšími experimenty na základě vypočtených HSP byly: 9% a 8% roztoku PVDF ve směsi DMF/Ac/THF (3/4/3 obj.; HSP3 a HSP4) a 12% roztok ve směsi DMF/Ac/DMSO (18/27/5 obj.; HSP26).

Největší rozptyl v průměrech vláken a zároveň největší průměry vláken obsahovala vrstva HSP26, kde se objevují průměry vláken nad 2 μm ale i kolem 1 μm . Vrstva připravená z 9% roztoku PVDF ve směsi DMF/Ac/THF neměla tak viditelný rozptyl v průměrech vláken jako HSP26. U této vrstvy bylo dosaženo průměru vláken přibližně 500 nm. Poslední nejlépe hodnocená vrstva na základě snímků z EM, HSP4, také neměla tak velký rozptyl v průměrech vláken jako HSP26. Tato vrstva měla nejmenší průměry vláken, přibližně 250 nm.

Pokud dosažené hodnoty srovnáme s průměry v literatuře [16], kde bylo zvlákňováním z jehly dosaženo v závislosti na koncentraci průměrů vláken od 62 až 506 nm. Vrstvy s průměry vláken nižších jak 248 nm obsahovaly řadu defektů. Vyhovující vrstva dle autorů tohoto článku měla střední hodnotu průměru vláken $248,3 \pm 126,4$ nm, což je blízké hodnotě dosažené zvlákňováním 8% roztoku PVDF ve směsi DMF/Ac/THF (HSP4). Z toho vyplývá, že mnou připravená vrstva HSP4 má velice dobré průměry vláken a tato receptura byla označena za optimální navržený systém za pomoci Hansenových rozpouštěcích parametrů.

Literatura

- [1] LUKÁŠ, D., A. SARKAR, L. MARTINOVÁ, K. VODSED'ÁLKOVÁ, D. LUBASOVÁ, J. CHALOUPEK, P. POKORNÝ, P. MIKEŠ, J. CHVOJKA, et al. Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century). *Textile Progress* [online]. 2009, **41**(2): 59-140 [cit. 2015-12-28]. DOI: 10.1080/00405160902904641. ISSN 0040-5167. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00405160902904641>

- [2] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. 2010, **28**(3): 325-347 [cit. 2015-08-18]. DOI:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004. ISSN 07349750. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975010000066>
- [3] TENG, Hongxiang. Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry. *Applied Sciences* [online]. 2012, **2**(4): 496-512 [cit. 2014-02-08]. DOI: 10.3390/app2020496. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2076-3417/2/2/496/>
- [4] solef_hylar_2009.pdf [online]. [cit. 2014-02-25]. Dostupné z: http://www.equflow.com/sites/default/files/bijlagen/bestanden/solef_hylar_2009.pdf
- [5] AMÉDURI, B., B. BOUTEVIN a G. KOSTOV. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2001, **26**(1): 105-187 [cit. 2014-02-08]. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00044-7. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670000000447>
- [6] ELIAS, Hans-Georg. *Macromolecules*. Weinheim: WILEY-VCH, 2007, xxviii, 635 s. ISBN 978-3-527-31173-6.
- [7] AMEDURI, Bruno. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends †. *Chemical Reviews* [online]. 2009, **109**(12): 6632-6686 [cit. 2014-02-23]. DOI: 10.1021/cr800187m. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr800187m>
- [8] CUI, Zhaoliang, Enrico DRIOLI a Young Moo LEE. Recent progress in fluoropolymers for membranes. *Progress in Polymer Science* [online]. 2014, **39**(1): 164-198 [cit. 2014-02-25]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013000889>
- [9] NEPPALLI, Ramesh, Santosh WANJALE, Mallinath BIRAJDAR a Valerio CAUSIN. The effect of clay and of electrospinning on the polymorphism, structure and morphology of poly(vinylidene fluoride). *European Polymer Journal* [online]. 2013, **49**(1): 90-99 [cit. 2014-02-25]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.09.023. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305712003187>
- [10] HANSEN, Charles M. *Hansen solubility parameters a user's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 978-142-0006-834.
- [11] HANSEN, Charles M. 50 Years with solubility parameters—past and future. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2004, **51**(1): 77-84 [cit. 2015-01-26]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.05.004. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944004001298>
- [12] KREVELEN, D a K NIJENHUIS. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure :their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4th, completely rev. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009, xxvi, 1004 p. ISBN 0849315255.
- [13] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 205 s. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [14] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [15] LIAO, Yuan, Rong WANG, Miao TIAN, Changquan QIU a Anthony G. FANE. Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* [online]. 2013, **425-426**: 30-39 [cit. 2015-02-01]. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.09.023. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738812006941>
- [16] ESSALHI, M. a M. KHAYET. Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers: Effects of polymer concentration and desalination by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* [online]. 2014, **454**: 133-143 [cit. 2015-05-07]. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.11.056. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673881300954X>

Název	Studentská vědecká a odborná činnost 2015 - Textil
Autor	kolektiv autorů
Vydavatel	Technická univerzita v Liberci
Určeno pro	studenty
Schváleno	Rektorátem TUL dne 25.5.2015, čj. RE 32/15
Vyšlo	v květnu 2015
Vydání	1.
Počet stran	142
Tiskárna	Vysokoškolský podnik Liberec, spol. s r.o.
Číslo publikace	55-032-15

ISBN 978-80-7494-210-5