

PAULINA ZDEBIAK, MIROSŁAWA EL FRAY¹⁾Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów
Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Formowanie włókien z terpoli(estro-etero-estrów) metodą przędzenia ze stopu lub elektroprzędzenia z roztworu^{*)}

Streszczenie — Otrzymano nowe terpoli(estro-etero-estry) (TEEE) zbudowane z segmentów sztywnych tworzonych przez poli(tereftalan butylenu) (PBT) oraz segmentów giętkich budowanych przez reszty kwasu dilynoleinowego (DLA) i poli(glikolu etylenowego) (PEG) o różnym ciężarze cząsteczkowym. Z wytworzonych materiałów formowano włókna metodą przędzenia ze stopu oraz elektroprzędzenia z roztworu. Zbadano wpływ ciężaru cząsteczkowego PEG, udziału organicznego stabilizatora termicznego — α -tokoferolu (VE), a także modyfikatora nieorganicznego — hydroksyapatytu (HAP) na wskaźniki szybkości płynięcia (MFR) oraz właściwości mechaniczne i włóknotwórcze TEEE. Metodą przędzenia ze stopu uformowano mikrowłókna hybrydowe z zastosowaniem układu zawierającego nanokrystaliczną ceramikę HAP. Stwierdzono, że ma ona podobne właściwości stabilizujące termicznie materiał jak VE. Terpolimery uzyskane z udziałem PEG o większym ciężarze cząsteczkowym (PEG₄₆₀₀) charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, uformowane zaś z nich włókna odznaczały się doskonałą elastycznością (duże wartości powrotów elastycznych).

Słowa kluczowe: terpoli(estro-etero-estry), mikrowłókna, nanowłókna, przędzenie ze stopu, elektroprzędzenie z roztworu.

PREPARATION OF FIBERS FROM TERPOLY(ESTER-ETHER-ESTER)S BY MELT SPINNING OR ELECTROSPINNING FROM THE SOLUTION

Summary — Novel terpoly(ester-ether-ester)s (TEEE) built of hard segments, formed by poly(butylene terephthalate) (PBT), and soft blocks built of dilynoleic acid (DLA) residues and poly(ethylene glycol) (PEG) of different molecular weights (Table 1) were prepared. The fibers were prepared from the materials obtained using the methods of melt spinning or electrospinning from the solution (Fig. 1 and 5). The effects of PEG molecular weight and addition of organic thermal stabilizer (α -tocopherol, VE) as well as of addition of inorganic modifier (hydroxyapatite, HAP) on melt flow rate (MFR) (Fig. 2) and on mechanical (Fig. 3) and fiber-forming properties of TEEE were studied. Hybrid microfibers were prepared by melt spinning from the system containing HAP nanocrystalline ceramics. It was found that this ceramics thermally stabilized the material similarly as VE did. Terpolymers prepared from PEG of higher molecular weight (PEG₄₆₀₀) showed very good mechanical properties and fibers prepared exhibited excellent elastic properties (high values of elastic recovery, Table 2).

Key words: terpoly(ester-ether-ester)s, microfibers, nanofibers, melt spinning, electrospinning from the solution.

Gwałtowny rozwój wiedzy dotyczącej elastomerów termoplastycznych (TPE) — materiałów klasyfikowanych jako odrębna grupa elastomerów — przyczynił się w ciągu dwóch ostatnich dekad do opracowania różnorodnych materiałów na ich podstawie. Wyróżniają się one doskonałymi właściwościami fizykochemicznymi, a wiele z nich charakteryzuje się dużą biogodnością z żywymi organizmami [1—4]. Budowa TPE a także możliwość regulowania udziału w nich fazy twardej (często

uporządkowanej i krystalicznej) oraz miękkiej (zazwyczaj bezpostaciowej) pozwalają na projektowanie właściwości już na etapie syntezy, w wyniku której otrzymuje się polimery od elastycznych (kautczukopodobne) do sztywnych o charakterze polimerów termoplastycznych [1]. Liczne tego typu układy, np. segmentowe poliuretany, są od lat znane jako biogodne i hemokompatybilne materiały polimerowe typu Pellethane® [5, 6]. Inny przykład stanowią poli(estro-etry) (PEE) (Polyactive®) zbudowane ze sztywnych segmentów poli(tereftalanu butylenu) (PBT) i oligoeterowych segmentów giętkich poli(glikolu etylenowego) (PEG) o zdefiniowanym stopniu polimeryzacji równym ok. 22 [7, 8]. Odpowiedni dobór rodzaju składników i ich ilościowego udziału, a

¹⁾ e-mail: mirfray@ps.pl

^{*)} Artykuł zawiera treść wystąpienia w ramach Konferencji Naukowej „Materiały polimerowe POMERANIA-PLAST”, Kołobrzeg, 23—25 maja 2007 r.

przede wszystkim fizyczny charakter węzłów sieci tworzącej się struktury (termicznie odwracalnej tak jak w klasycznych termoplastach), umożliwia otrzymanie wyrobów o różnej twardości i elastyczności, bez potrzeby stosowania plastyfikatorów.

Postęp w dziedzinie technologii materiałów polimerowych przyczynił się do szerokiego wykorzystywania ich w technikach medycznych, czego przykładem są omawiane tu TPE o specjalnych właściwościach (np. podatności na kontrolowaną biodegradację) — coraz bardziej poszukiwane przez producentów i cenione przez odbiorców (pacjentów) [9]. Elastomery termoplastyczne znalazły szereg medycznych zastosowań praktycznych, np. w rekonstrukcji tkanek lub w systemach kontrolowanego uwalniania leków [10]. Coraz częściej materiałów tego typu używa się w inżynierii tkankowej zajmującej się głównie manipulacją komórkami lub czynnikami wzrostu, na podłożach (m.in. polimerowych) stanowiących rusztowanie nowopowstającej tkanki [11].

O możliwościach zastosowań TPE w medycynie decydują nie tylko ich właściwości, ale również metody przetwarzania. Jedną z takich metod stanowi formowanie włókien i nanowłókien polimerowych.

Syntetyczne włókna najczęściej otrzymuje się na drodze przędzenia z roztworu polimeru („na mokro”) bądź przędzenia ze stopu. Technika przędzenia ze stopu wytwarza się m.in. włókna poliolefinowe, nylonowe lub poliestrowe, metodą przędzenia z roztworu formuje się zaś włókna z polimerów, których temperatura mięknienia jest zbliżona do temperatury rozkładu; są to m.in. włókna wiskozowe, poliakrylonitrylowe lub włókna z elastycznych poliuretanów. Tymi klasycznymi metodami wytwarza się włókna średnicy 2—500 mikrometrów [12, 13].

Ostatnio coraz częściej pojawia się zapotrzebowanie na nanowłókna (średnicy rzędu nanometrów) [14, 15]. Technologia przędzenia nanowłókien jest niezwykle perspektywiczna, ponieważ pozwala na otrzymywanie materiałów o zupełnie nowych cechach, bardzo odmiennych od właściwości włókien klasycznych.

Zastosowanie metody elektroprzędzenia umożliwia uzyskiwanie nanowłókien z roztworów polimerowych [16—18], najbardziej jednak obiecującą jest metoda elektroprzędzenia ze stopu [19, 20]. Technika ta pozwala m.in. na wyeliminowanie toksycznych z reguły rozpuszczalników, a ponadto — na formowanie nanowłókien z materiałów hybrydowych (organiczno-nieorganicznych).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości przetwórczych i mechanicznych terpoli(estro-etero-estrow) (TEEE) oraz przędzenia z tych nowych materiałów włókien ze stopu, a także elektroprzędzenia nanowłókien z roztworu, po uprzednim wprowadzeniu do terpolimeru związków organicznych (α -tokoferolu) bądź nieorganicznych (nanokrystalicznej ceramiki hydroksyapatytowej).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

TEEE otrzymano na drodze transestryfikacji i następnej polikondensacji w masie (por. ogólny schemat A w [4]). Transestryfikację tereftalanu dimetylowego (DMT, ZWCh „Elana”) za pomocą 1,4-butanodiolu (BD, BASF) prowadzono w stopionej masie w temp. ok. 180 °C, w obecności katalizatora, w atmosferze gazu obojętnego (N₂); stosunek molowy DMT:BD wynosił 1:2. Na następnym etapie (polikondensacji) do produktu tej reakcji — oligo(tereftalanu butylenu) — dodawano oligo(1,2-oksyetyleno)diol (PEG, BASF, Niemcy) o ciężarze cząsteczkowym 1000 (stopień polimeryzacji $P_x = 22$) lub 4600 ($P_x = 105$) i kwas dilynoleinowy (DLA, Uniqema Croda, Holandia) oraz stabilizator termiczny — α -tokoferol (VE, Medana Pharma Terpol Group) w ilości 1 % mas. i/lub modyfikator — hydroksyapatyt (HAP niekalcynowany o wymiarach 300—500 nm uzyskany z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Prof. A. Ślosarczyk) w ilości 0,5 % mas. Polikondensacja przebiegała w temp. 255—260 °C. Obydwa etapy procesu prowadzono w obecności katalizatora Mg-Ti otrzymywanego wg własnej receptury i stosowanego na każdym etapie w ilości po 2 ml. Opis sposobu postępowania w tej metodzie zawiera publikacja [7].

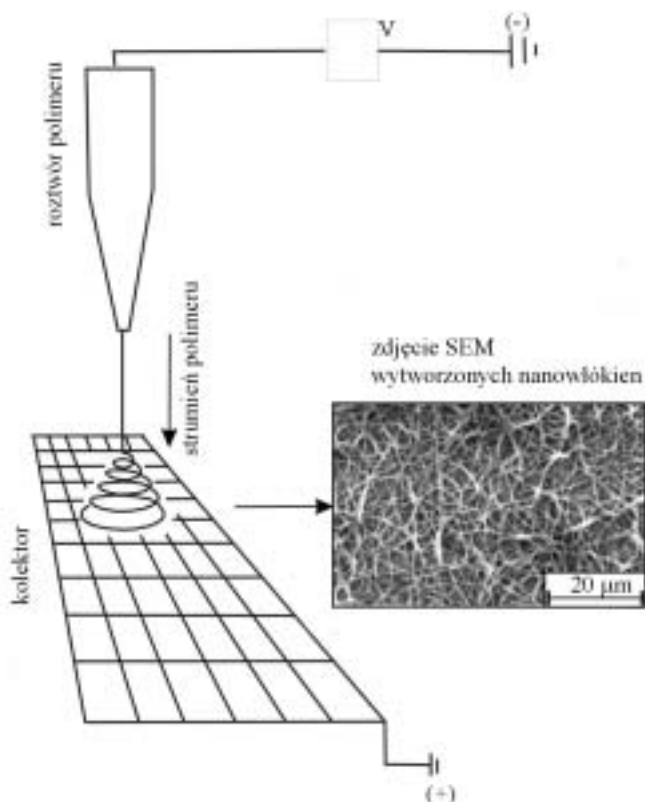
Formowanie włókien

Przędzenie ze stopu

Granulat TEEE, wysuszony uprzednio w suszarce próżniowej, dozowano do leja zasypowego maszyny przędzalniczej (konstrukcja własna Instytutu Polimerów Politechniki Szczecińskiej). Wartości temperatury w strefach grzania były wyższe o 10 stopni od temperatury topnienia przetwarzanego terpolimeru; temperatura ta, w zależności od udziału segmentów sztywnych, mieściła się w przedziale 110—135 °C. W maszynie przędzalniczej zastosowano ślimak o $L/D = 1:13,3$; średnica dyszy przędzalniczej D wynosiła 0,8 mm. Odbierane włókna poddawano orientacji i rozciągano w układzie galet.

Elektroprzędzenie z roztworu

Przygotowywano 5-proc. roztwór TEEE w heksafluoro-2-propanolu, a następnie wprowadzano go do strzykawki zakończonej stępią stalową igłą (średnica 0,8 mm) zamocowanej prostopadle do kolektora. W środku strzykawki umieszczano dodatnią elektrodę (z doprowadzeniem wysokiego napięcia 20 kV lub 25 kV), zanurzając ją w roztworze polimeru. Ujemną elektrodę przykładano do podłoża kolektora oddalonego od strzykawki o 25 cm lub 35 cm i obłożonego folią aluminiową. Wytworzone nanowłókna odbierano na szkiełka mikroskopowe lub folię aluminiową. Schemat procesu elektroprzędzenia przedstawiono na rys. 1.

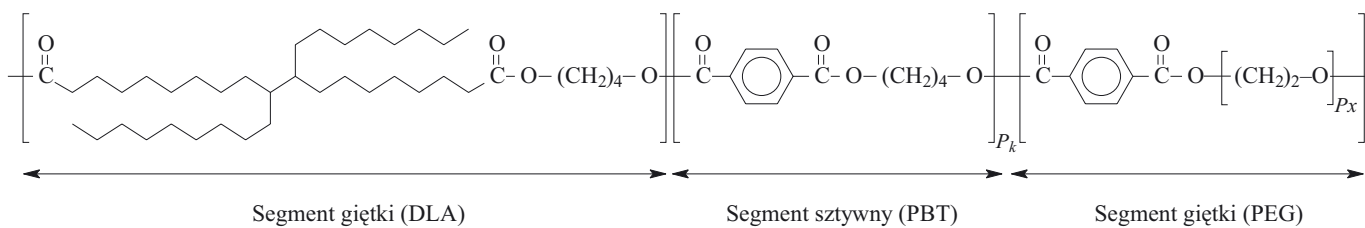


Rys. 1. Schemat elektroprzędzenia z roztworu
Fig. 1. Scheme of electrospinning from the solution

Metody badań

— Wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) oznaczano za pomocą aparatu Ceast 6841.000 w temp. 170 °C pod obciążeniem 2,16 kG.

— Próbki do badań wytrzymałościowych formowano z wysuszonego granulatu metodą prasowania — w każdym przypadku w temperaturze o 10 °C wyższej



P_k — stopień polikondensacji PBT = 1 lub 2,8

P_x — stopień polimeryzacji PEG = 22 lub 105

od temperatury topnienia użytego terpolimeru — otrzymując folie grubości 0,5 mm. Ciśnienie prasowania mieściło się w przedziale 15—20 MPa.

— Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu tak uzyskanych próbek oceniano przy użyciu maszyny Instron 1161, zgodnie z PN-EN ISO 527-1. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej, w warunkach stałej szybkości przesuwu głowicy = 100 mm/min.

— Wartości powrotów elastycznych (*elastic recovery*) włókien formowanych metodą stopową przy 50 %, 100 % i 150 % odkształcenia wyznaczano stosując urządzenie zaprojektowane i wykonane w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej.

— Średnice nanowłókien TEEE określano z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Philips XL30 ESEM (przyłożone napięcie 10 kV), postać zaś mikrowłókien obserwowano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclips E 400.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka terpolimerów

Budowę chemiczną TEEE uzyskanych w ramach pracy omawianej w niniejszej publikacji przedstawia wzór (I).

T a b e l a 1. Udział poszczególnych segmentów w łańcuchu terpoli(estro-etero-estrów) (TEEE)

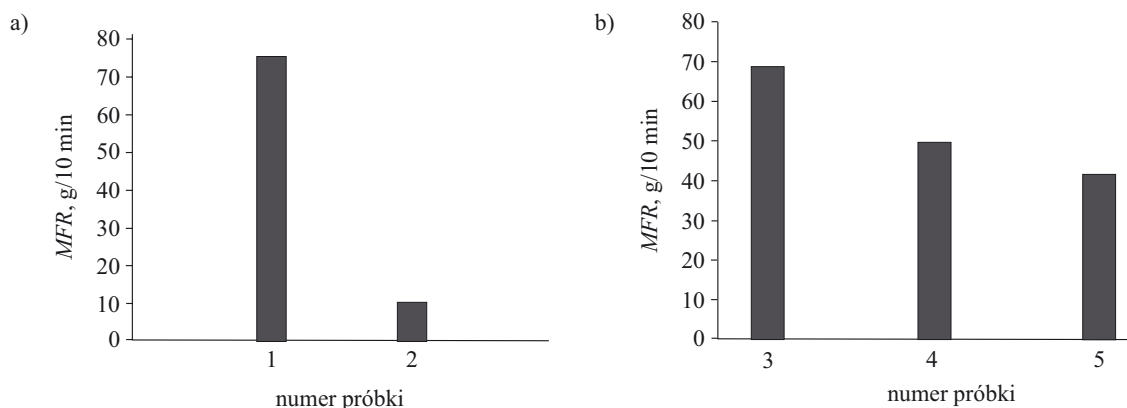
T a b l e 1. Parts of particular segments in the chains of terpoly(ester-ether-ester)s (TEEE)

Grupa	Nr próbki	Udział segmentów, % mas.					
		PBT	DLA	PEG	VE	HAP	
I	1	26	37	37	PEG ₁₀₀₀	+	—
	2				PEG ₄₆₀₀	+	—
II	3	45	19	36	PEG ₁₀₀₀	+	—
	4				PEG ₁₀₀₀	+	+
	5				PEG ₁₀₀₀	—	+

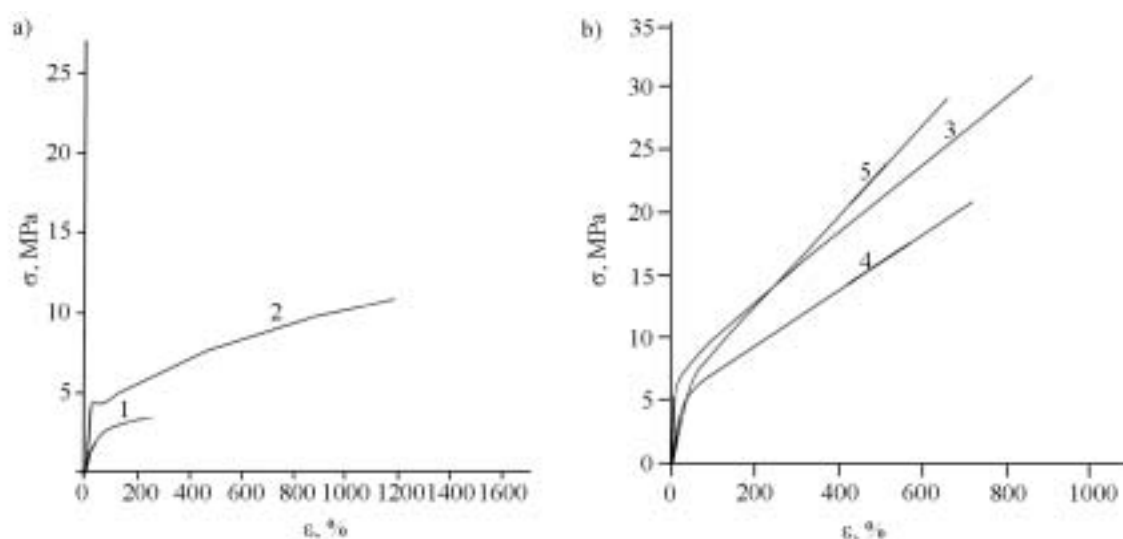
Otrzymano dwie grupy terpolimerów (tabela 1): grupa I obejmująca próbki 1 i 2 różniące się długością łańcucha

(I)

PEG, zawierające stały udział masowy segmentów sztywnych PBT i jednakowe udziały dwóch różnych segmentów giętkich (DLA i PEG) oraz grupa II — próbki 3—5 o stałej długości segmentów PEG i stałej lecz różniącej się liczbowo zawartości segmentów PBT, DLA oraz PEG. Polimery I grupy wytwarzano w obecności jednego stabilizatora — α -tokoferolu (VE), natomiast w syntezie polimerów grupy II użyto hydroksyapatytu (HAP) i/lub VE.



Rys. 2. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) TEEE: a) grupa I, b) grupa II; (numery próbek por. tabela 1)
 Fig. 2. Melt flow rate (MFR) of TEEE: a) group I, b) group II (numbers of samples — see Table 1)



Rys. 3. Właściwości mechaniczne terpolimerów TEEE: grupy I (a) i grupy II (b); (numery próbek por. tabela 1)
 Fig. 3. Mechanical properties of TEEE terpolymers: (a) group I, (b) group II (numbers of samples — see Table 1)

Oznaczone wartości MFR otrzymanych terpolimerów TEEE ilustruje rys. 2.

W I grupie (rys. 2a) zaobserwowano oczywisty spadek wartości MFR wraz ze wzrostem długości łańcucha PEG. Wprowadzenie do terpolimerów hydroksyapatytu (grupa II, rys. 2b, próbki 4 i 5) również powoduje zmniejszenie MFR. Mniejsze wartości wskaźnika szybkości płynięcia wykazują więc układy zawierające stabilizatory i z większym udziałem segmentów sztywnych (porównanie próbek 1 i 3).

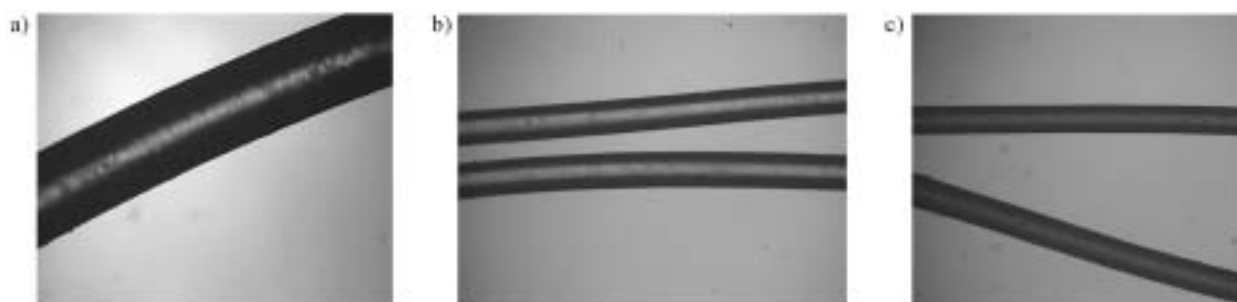
W wyniku badań właściwości mechanicznych próbek TEEE z grupy I (rys. 3a) z udziałem 26 % mas. segmentów sztywnych stwierdzono, że wartości naprężenia przy zerwaniu (σ) oraz wydłużenia (ϵ) materiału zawierającego PEG₄₆₀₀ (próbka 2) są większe niż zawierającego PEG₁₀₀₀ (próbka 1). Kompozyty hybrydowe zawierające dodatki stabilizujące bądź ceramikę hydroksyapatytową oraz 45 % mas. segmentów sztywnych (grupa II, rys. 3b) charakteryzują się większymi wartościami naprężenia przy umownej granicy plastyczności oraz przy zerwaniu niż terpolimery z grupy I. Wartości ϵ

wszystkich trzech próbek z grupy II są ze sobą porównywalne, natomiast w przypadku grupy I terpolimer PBT/DLA/PEG₄₆₀₀ (próbka 2, rys. 3a) osiąga wydłużenie przy zerwaniu równe ok. 1200 %, podczas gdy skrócenie giętkiego łańcucha PEG (próbka 1, PBT/DLA/PEG₁₀₀₀) powoduje wyraźne zmniejszenie ϵ .

Charakterystyka włókien

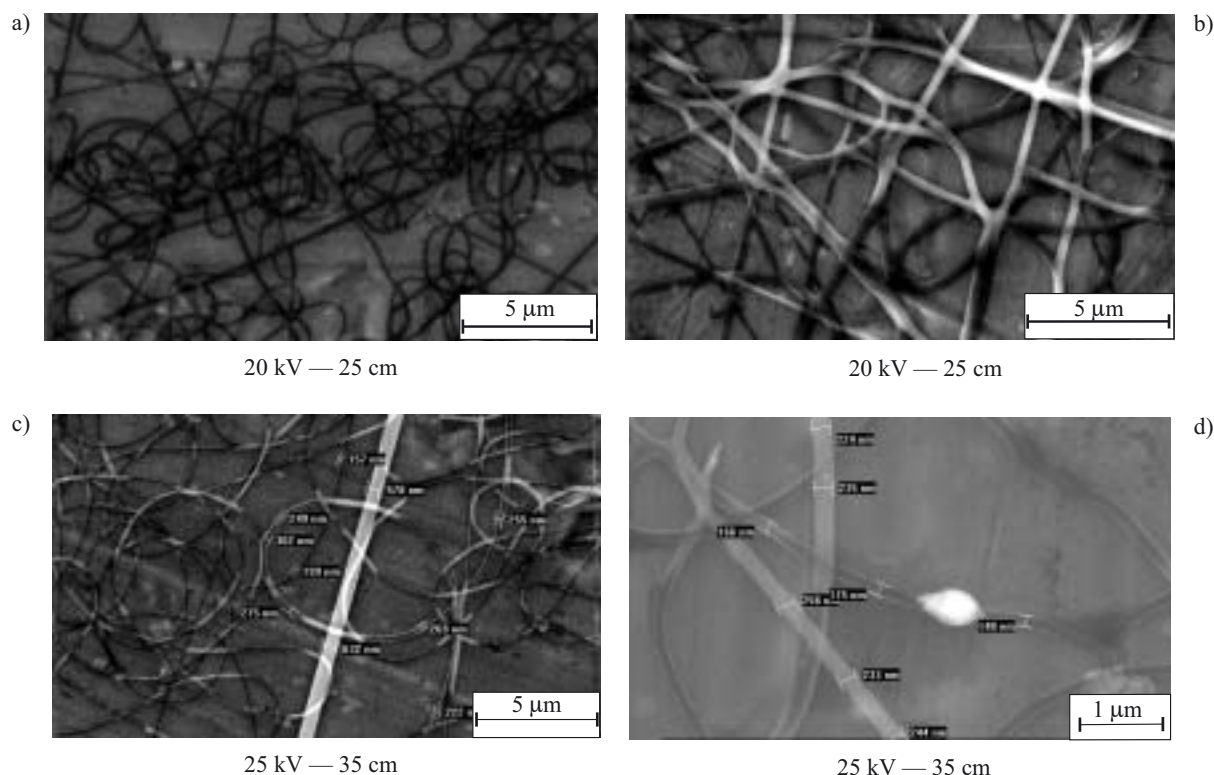
Przędzenie ze stopu — mikrowłókna

Klasyczną techniką przędzenia ze stopu uzyskano mikrowłókna średnicy ok. 150—230 μm . Terpolimer z grupy I o stosunkowo niedużym udziale segmentów sztywnych (26 % mas.) oparty na PEG₁₀₀₀ (próbka 1, rys. 4a) jest układem o wyjątkowo długim czasie krystalizacji w porównaniu z układem o takim samym udziale poszczególnych bloków lecz zawierającym PEG₄₆₀₀ (próbka 2, rys. 4b). Taki długi czas krystalizacji powodował problemy z odbiorem włókna oraz poddawaniem go orientacji i rozciąganiu. Wspomnianą metodę można z powodzeniem stosować do wytwarzania mikrowłó-



Rys. 4. Zdjęcia otrzymanych metodą przędzenia ze stopu mikrowłókien z terpolimerów TEEE; próbki wg tabeli 1: 1 — a, 2 — b, 5 — c; powiększenie 4×

Fig. 4. Photographs of microfibers prepared of TEEE terpolymers by melt spinning. The samples according to Table 1: 1 — a, 2 — b, 5 — c; magnification 4 times



Rys. 5. Zdjęcia SEM nanowłókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia z roztworu terpolimerów TEEE; próbki wg tabeli 1: 1 — a, 2 — b, 3 — c, 4 — d

Fig. 5. Photographs of nanofibers prepared of TEEE terpolymers by electrospinning from the solution. The samples according to Table 1: 1 — a, 2 — b, 3 — c, 4 — d

kien z kompozytów hybrydowych zawierających ceramikę (próbka 5, rys. 4c). Stwierdziliśmy ponadto, że dodatek modyfikatora HAP stabilizuje termicznie materiał, dzięki czemu układ zawierający niestabilny termicznie PEG₁₀₀₀ można było przetwarzać w wysokiej temperaturze bez dodatku stabilizatora organicznego, którym w naszych badaniach był α -tokoferol.

Włókna uzyskane w wyniku przędzenia ze stopu są elastyczne i wykazują zróżnicowaną zdolność do odkształcenia (różne wartości powrotów elastycznych, tabela 2). Stwierdzono, że włókna wytworzone z TEEE zawierającego 26 % mas. segmentów sztywnych z udziałem PEG₁₀₀₀ (próbka 1) są najsłabsze z badanych mate-

T a b e l a 2. Wartości powrotów elastycznych w warunkach zadanych odkształceń 50 %, 100 % i 150 %, odniesieniu do mikrowłókien otrzymanych z różnych próbek TEEE

T a b l e 2. Values of elastic recovery of microfibers obtained from various TEEE samples, at different deformations (50 %, 100 % or 150 %)

Numer próbki TEEE (wg tabeli 1)	Wartości powrotów elastycznych przy zadanym odkształceniu		
	50 %	100 %	150 %
1	0,92	zrywa się	—
2	0,94	0,88	0,68
3	0,85	0,63	0,34
4	0,82	0,58	0,31
5	0,88	0,66	0,36

riałów, ulegają bowiem zerwaniu w warunkach 100 % zadanego odkształcenia. Polimer ten, zawierający giętkie segmenty PEG o względnie krótkim łańcuchu, charakteryzował się również gorszymi właściwościami mechanicznymi przy zrywaniu statystycznym (rys. 3a). Największe wartości powrotów elastycznych dotyczą włókien uzyskanych z TEEE z udziałem PEG₄₆₀₀ (próbka 2). Terpolimery z dodatkiem HAP odznaczały się dobrymi właściwościami elastycznymi, a wartości powrotów elastycznych po 150 % odkształcenia mieściły się w przedziale 0,31—0,36.

Elektroprzędzenie z roztworu — nanowłókna

Zastosowanie techniki elektroprzędzenia z roztworu pozwoliło na otrzymanie nanowłókien średnicy od ok. 39 nm do 0,5 μ m (rys. 5).

Terpolimery z grupy I doskonale nadają się do formowania nanowłókien przy czym przedłużenie łańcucha PEG tworzącego segment giętki (próbka 2) ułatwia ten proces.

Z materiałów grupy II, z większym udziałem segmentów sztywnych PBT przedzono nanowłókna średnicy od 200 do 600 nm (próbka 3, rys. 5c) natomiast powstające z układu z hydroksyapatytem (próbka 4) nanowłókna charakteryzowały się nierównomierną średnicą; zjawisko to było spowodowane wytrąceniem HAP z terpolimeru pod wpływem rozpuszczalnika (rys. 5). Z tego względu, w kolejnej serii badań podejmiemy próby formowania nanowłókien z materiałów hybrydowych (polimerowo-ceramicznych) metodą elektroprzędzenia ze stopu.

PODSUMOWANIE

Otrzymano nowe terpoli(estro-etero-estry) (TEEE o budowie segmentowej PBT/DLA/PEG) na drodze transestryfikacji i następnej polikondensacji w fazie stopionej. Stwierdzono, że hydroksyapatyt (HAP) wykazuje właściwości stabilizujące termicznie porównywalne z właściwościami zastosowanego handlowego nietoksycznego stabilizatora termicznego α -tokoferolu (podobna temperatura przetwórstwa).

Właściwości mechaniczne terpolimerów o małym udziale segmentów sztywnych PBT silnie zależą od ciężaru cząsteczkowego użytego PEG (tworzącego segmenty giętkie) — lepsze właściwości wykazuje terpolimer z PEG₄₆₀₀ niż z PEG₁₀₀₀. Dodatek HAP do układu poprawia właściwości mechaniczne TEEE.

Uzyskane nowe układy polimerowe wykazują bardzo dobre zdolności włóknotwórcze w warunkach niewielkiej zawartości PBT — w celu otrzymania z nich mikrowłókien z powodzeniem można stosować technikę przedzienia ze stopu. Wytwarzane w ten sposób włókna są elastyczne i charakteryzują się dużymi wartościami powrotów elastycznych.

Omawiane materiały wykazują także doskonałą podatność na formowanie z nich nanowłókien metodą

elektroprzędzenia z roztworu. Jako biogodne i zdolne do biodegradacji (prace niepublikowane) mogą znaleźć zastosowanie w charakterze rusztowań w inżynierii tkankowej. Ponadto, przy użyciu techniki elektroprzędzenia z roztworu, można otrzymywać nanowłókna hybrydowe zawierające hydroksyapatyt w matrycy PBT/DLA/PEG; mogą one więc posłużyć w ortopedii jako materiał bioaktywnych implantów hybrydowych łączących się poprzez hydroksyapatyt z kością.

Autorzy dziękują Prof. H. D. Wagner z Weizmann Institute of Sciences, Rheovot, Izrael za umożliwienie przeprowadzenia prób elektroprzędzenia z roztworu podczas dwumiesięcznego stażu współautorki — P. Zdebiak.

LITERATURA

1. El Fray M.: „Nanostructured elastomeric biomaterials for soft tissue reconstruction”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej 2003.
2. Okada M.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 87.
3. Olędzka E., Sobczak M., Kołodziejki W. L.: *Polimery* 2007, **52**, 795.
4. Szymczyk A., Rosłaniec Z.: *Polimery* 2006, **51**, 627.
5. Praca zbiorowa: „Thermoplastic Elastomers” (red. Holden G., Legge N. G., Quirk R., Schroeder H. E.), Hanser Pub. New York 1996.
6. Słomkowski S.: *Polimery* 2006, **51**, 87.
7. Zdebiak P., El Fray M.: *Przem. Chem.* 2006, **85**, 986.
8. Deschamps A. A., Grijpma D. W., Feijen J.: *Polymer* 2001, **42**, 9335.
9. Grad S., Kupsik L., Gorna K., Gogolewski S., Alini M.: *Biomaterials* 2003, **24**, 5163.
10. Pluta J., Karolewicz B.: *Polimery w Medycynie* 2004, **2**, 3.
11. Zdebiak P., El Fray M.: *Inżynieria Biomateriałów* 2006, **54-55**, 27.
12. Włodarski G.: „Włókna chemiczne. Poradnik inżyniera i technika”, Warszawa 1977.
13. Kaczmarg J. W., Pach J., Kozłowski R.: *Polimery* 2006, **51**, 722.
14. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W. -E., Lim T. -C., Ma Z.: „An introduction to electrospinning and nanofibres”, Oxford Press 2005.
15. Pedicini A., Harris R. J.: *Polymer* 2003, **44**, 6857.
16. Reneker D. H., Chun I. C.: *Nanotechnology* 1996, **7**, 216.
17. Ioannis S., Chronakis N.: *J. Mater. Process. Tech.* 2005, **167**, 283.
18. Deitzel J. M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck N. C.: *Polymer* 2001, **42**, 261.
19. Ayutsede J. E.: „Regeneration of bombyx mori silk nanofibers and nanocomposite fibrils by the electrospinning process”, Drexel University, Praca doktorska 2005.
20. Huang Z. -M., Zhang Y. -Z., Kotaki M., Ramakrishna S.: *Compos. Sci. Tech.* 2003, **63**, 2223.