

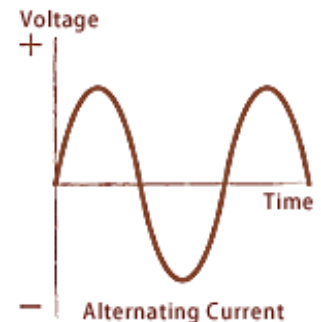
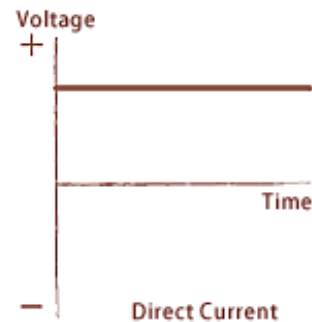
# Textilní nanomateriály

Podmínky ovlivňující elektrické zvlákňování

Materiálové podmínky

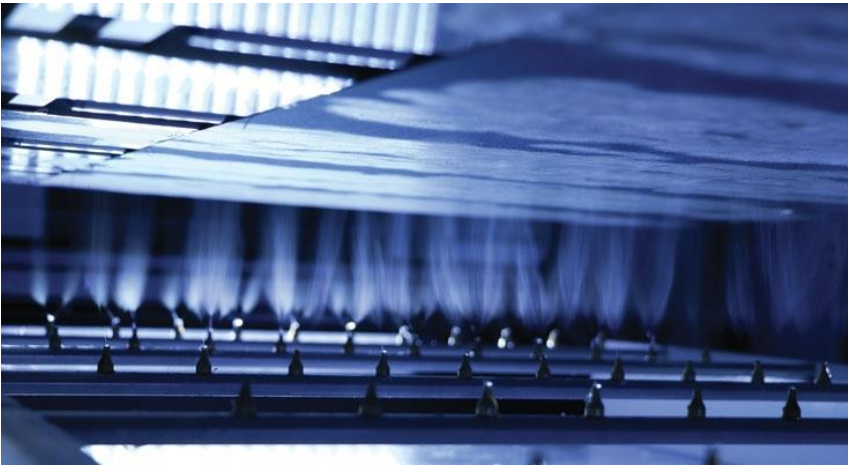
# Opakování

- Proces tvorby vláken účinkem elektrického pole
- Popisováno jako přetahování mezi elektrickými a kapilárními silami
- Stejnoseměrný zdroj vysokého napětí
  - V čase nemění svoji polaritu
  - Kladný / záporný
- Z roztoků nebo tavenin



# Opakování

Jehlové zvlákňování



Bezjehlové zvlákňování



Elektroda – nabitá / uzemněná

Kolektor – nabitý / uzemněný

# Podmínky ovlivňující elektrické zvlákňování

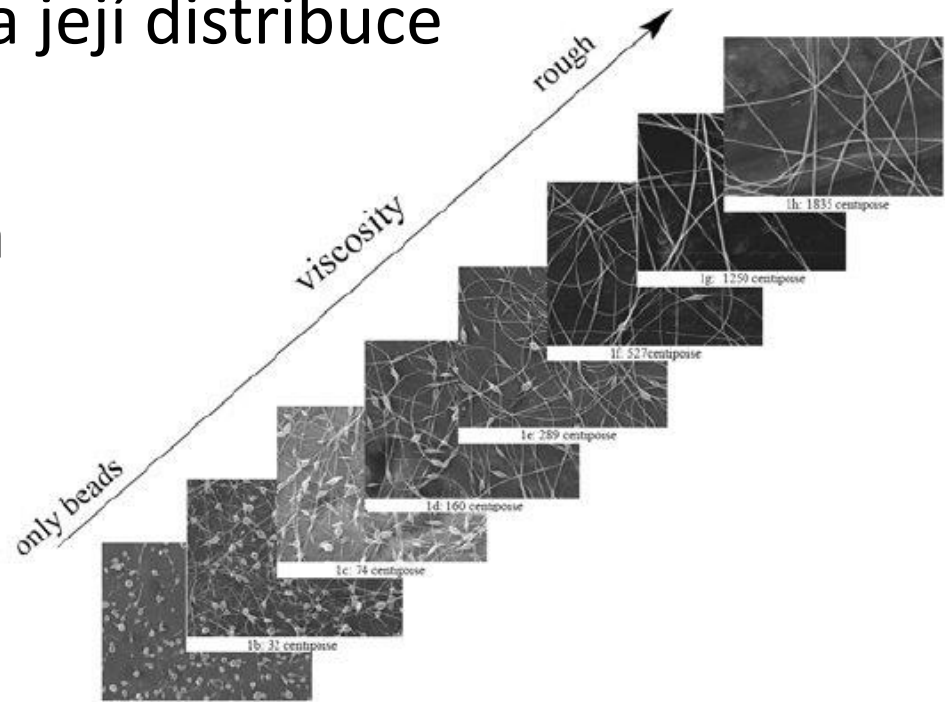
Procesní podmínky  $\times$  materiálové podmínky

# Procesní podmínky

- Uspořádání spinneru
- Elektrické napětí
- Vzdálenost kolektoru od elektrody
- Dávkování roztoku
- Podkladový materiál
- Teplota
- Vlhkost

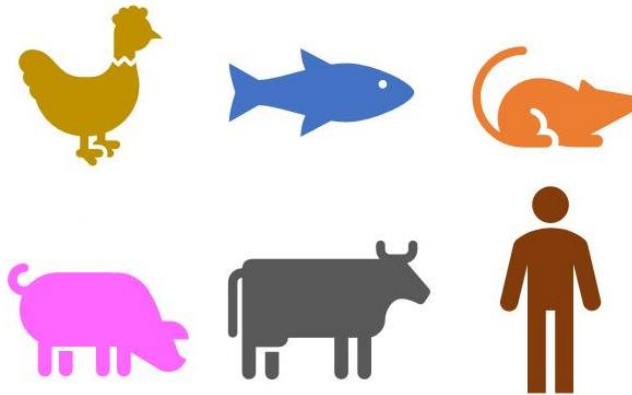
# Materiálové podmínky

- Typ polymeru
- Molekulová hmotnost a její distribuce
- Koncentrace
- Rozpouštědlový systém
- Viskozita
- Elektrická vodivost
- Povrchové napětí
- Aditiva



# Typ polymeru

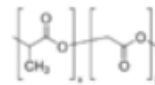
- Přírodní polymery
  - Z jakého zdroje?



- Syntetické polymery
  - Kopolymery

## Poly(D,L-lactide-co-glycolide)

7 Product Results | Match Criteria: Product Name



Synonym: **PLGA**

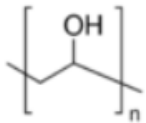
Linear Formula:  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2]_x[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2]_y$

<input type="checkbox"/> <b>P1941</b>	lactide:glycolide (75:25), mol wt 66,000-107,000
<input type="checkbox"/> <b>P2191</b>	lactide:glycolide (50:50), mol wt 30,000-60,000
<input type="checkbox"/> <b>P2066</b>	lactide:glycolide 65:35, $M_w$ 40,000-75,000

# Typ polymeru

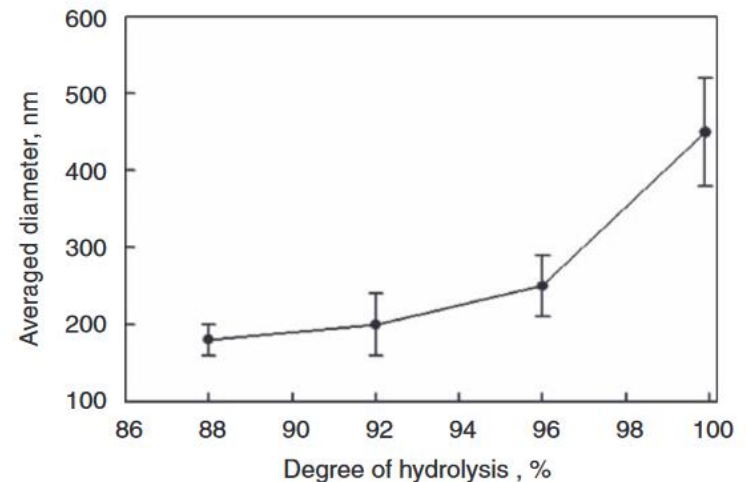
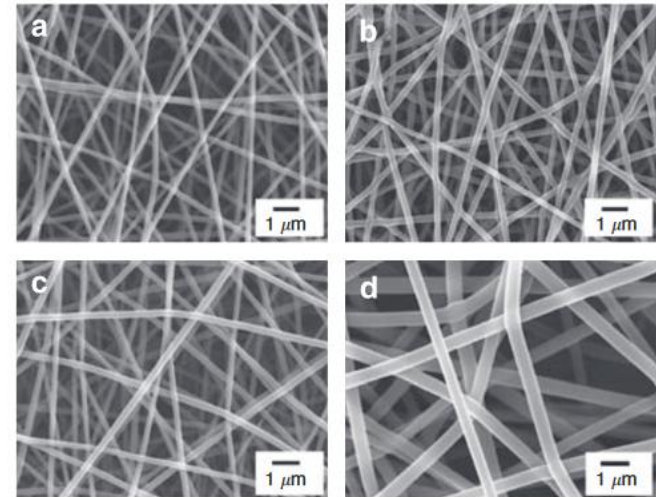
## Poly(vinyl alcohol)

16 Product Results | Match Criteria: Product Name



Linear Formula:  $[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$  | CAS Number: **9002-89-5**

<input type="checkbox"/> <b>341584</b>	$M_w$ 89,000-98,000, 99+% hydrolyzed
<input type="checkbox"/> <b>P8136</b>	87-90% hydrolyzed, average mol wt 30,000-70,000
<input type="checkbox"/> <b>360627</b>	$M_w$ 9,000-10,000, 80% hydrolyzed
<input type="checkbox"/> <b>363170</b>	$M_w$ 13,000-23,000, 87-89% hydrolyzed
<input type="checkbox"/> <b>363065</b>	$M_w$ 146,000-186,000, 99+% hydrolyzed
<input type="checkbox"/> <b>363146</b>	$M_w$ 85,000-124,000, 99+% hydrolyzed
<input type="checkbox"/> <b>363138</b>	$M_w$ 31,000-50,000, 98-99% hydrolyzed
<input type="checkbox"/> <b>363081</b>	average $M_w$ 85,000-124,000, 87-89% hydrolyzed



SEM images of electrospun PVA fibers with DH of (a) 88%, (b) 92%, (c) 96% and (d) 99.9% (top), and fiber diameters of the corresponding electrospun PVA fibers (bottom). The concentration of the PVA solution was 8.0wt%.



# Molekulová hmotnost

- Hmotnost látkového množství dané látky

$$M \text{ [g/mol]}$$

- Hmotnostně střední molekulová hmotnost

$$M_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \sum w_i M_i$$

- Číselně střední molekulová hmotnost

$$M_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i$$

# Molekulová hmotnost

- Směs vzorků s molekulovou hmotností:

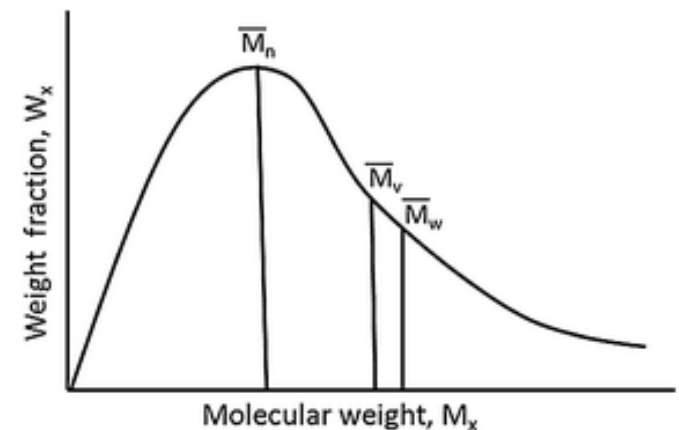
10 000; 10 000; 10 000; 100 000

- $M_n$  32 500;  $M_w$  79 230

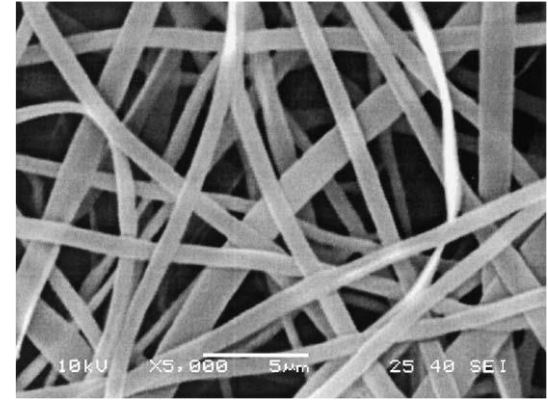
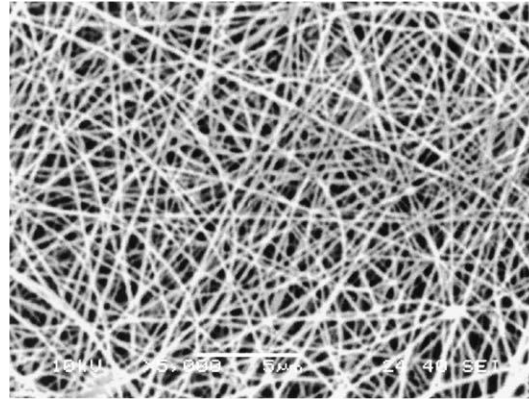
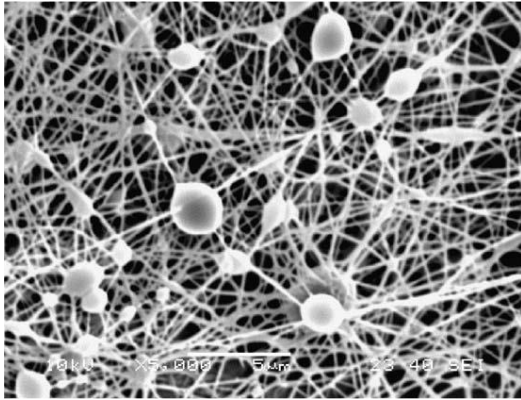
- Distribuce molekulové hmotnosti

- Index polydisperzity

$$PI = \frac{M_w}{M_n}$$



# Molekulová hmotnost

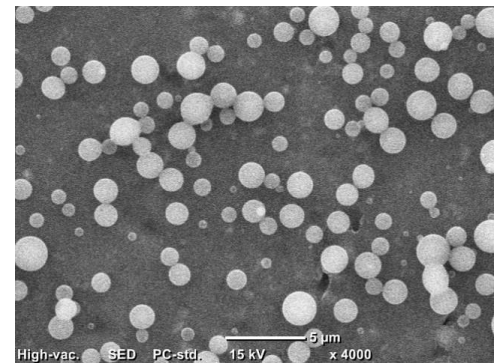
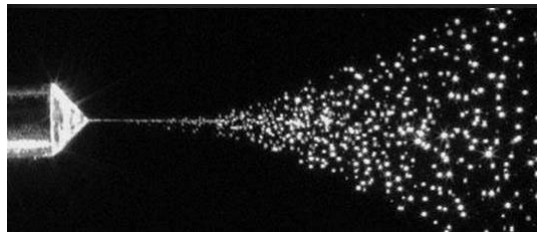
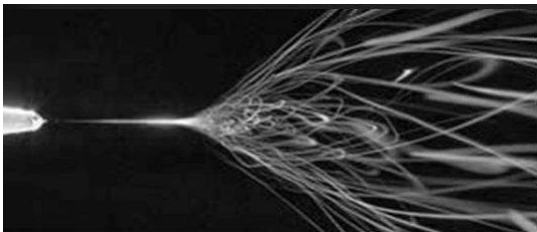


PVA (A) 9000–10,000 g/mol; (B) 13,000–23,000 g/mol; and (C) 31,000–50,000 g/mol (solution concentration: 25 wt.%).

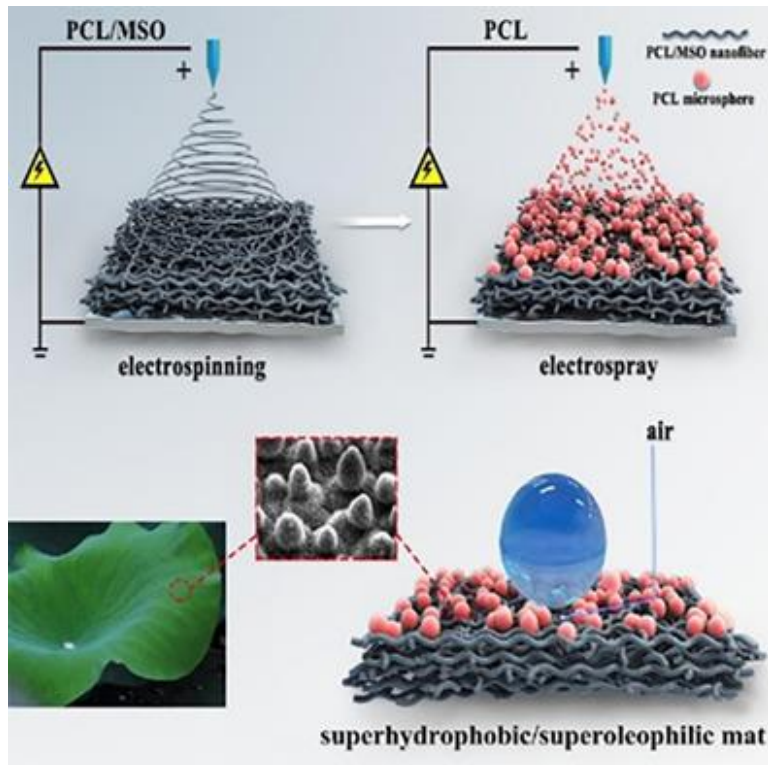
- Ovlivňuje průměry vláken
- Nutné upravit koncentraci roztoku

# Koncentrace

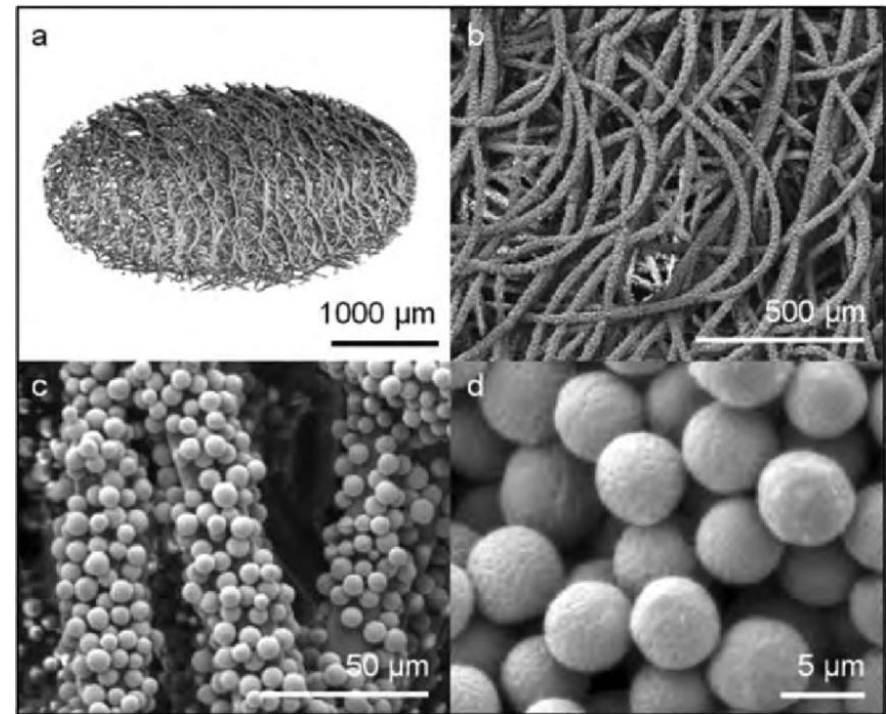
- Důležitá vlastnost, která ovlivňuje proces zvlákňování
- Ovlivňuje viskozitu, povrchové napětí a elektrickou vodivost
- Nízkou koncentrací můžeme vytvořit perličky
- Elektrospraying



# Koncentrace



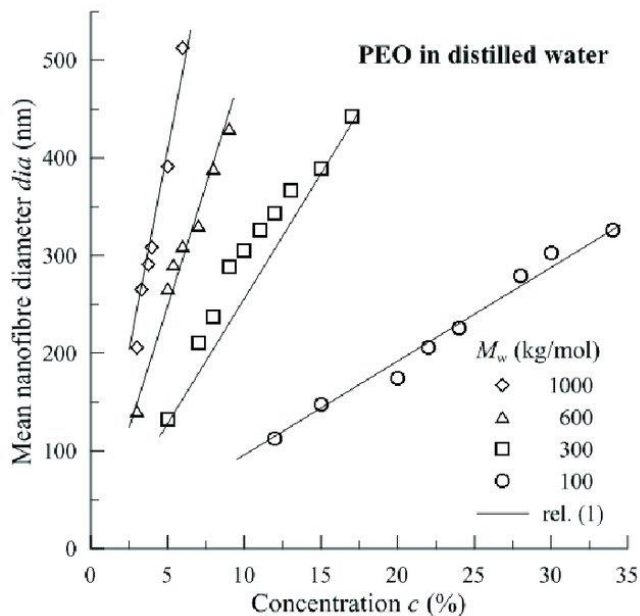
Schematic mechanism of superhydrophobic surface in PCL/MSO-PCL composite membrane



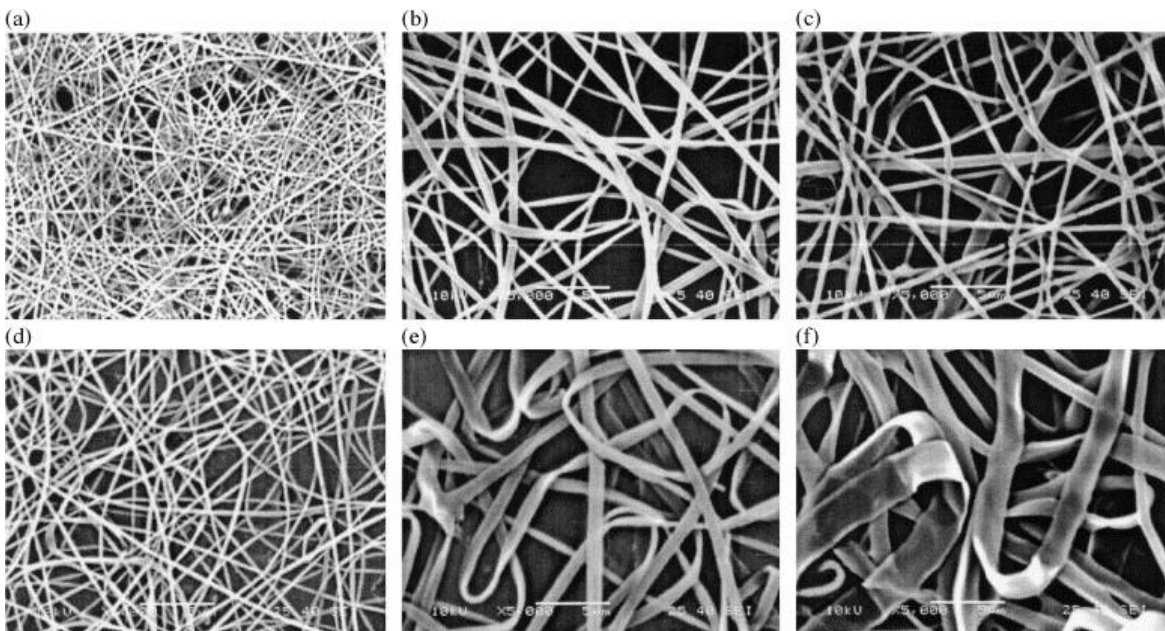
Overview of a PCL scaffold coated with electrospayed PLGA particles after 1 h of electrospaying (80 mg PLGA). (a) mCT, (b)-(d) SEM, at different magnifications.

# Koncentrace

- Změnou koncentrace dochází ke změně průměrů vláken

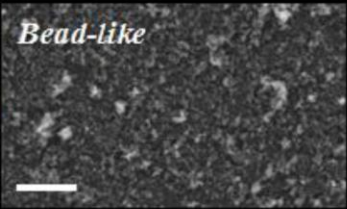

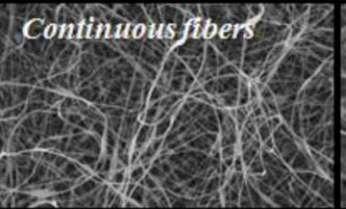
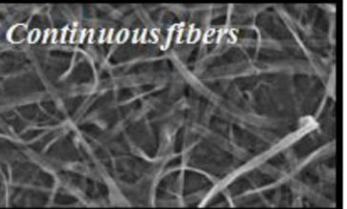



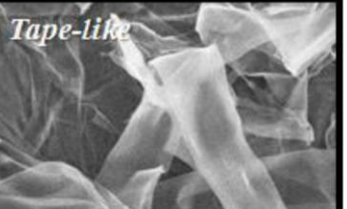

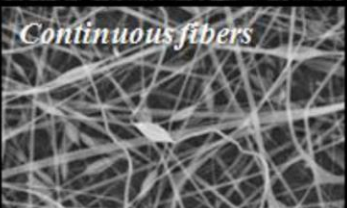
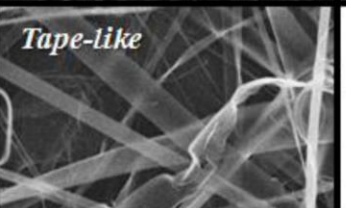
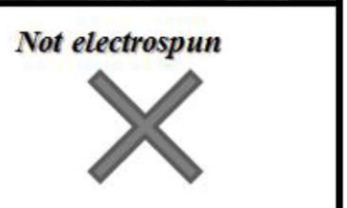
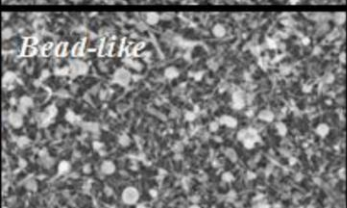
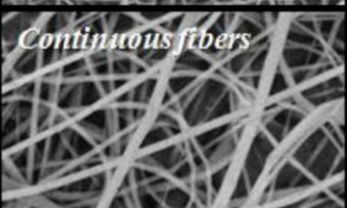
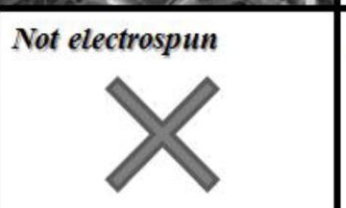
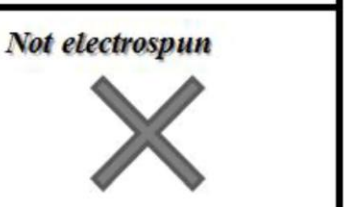


Dependence of mean nanofiber diameter on concentration (*c*) and molecular weight ( $M_w$ ).



Photographs showing the effect of solution concentration on the structure in the electrospun polymer. Molecular weight=13,000–23,000 g/mol; (a) 21 wt.%; (b) 27 wt.%; and (c) 31 wt.%. Molecular weight=50,000–89,000 g/mol; (d) 9 wt.%; (e) 13 wt.%; (f) 17 wt.%.

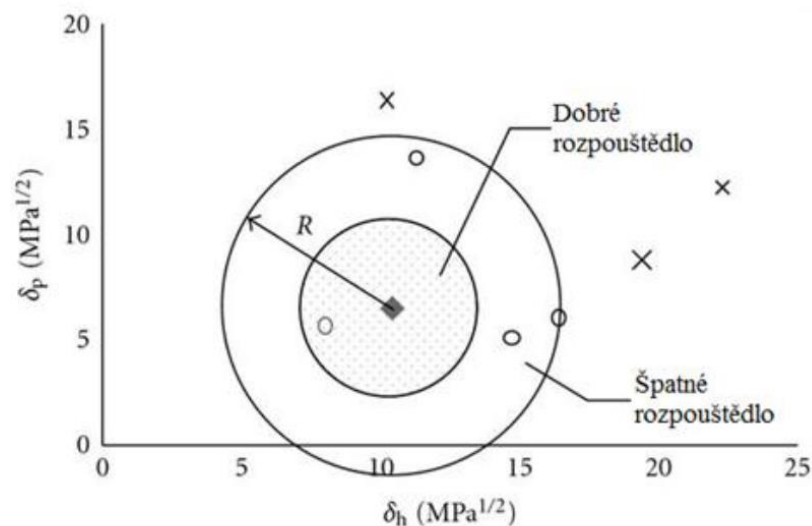
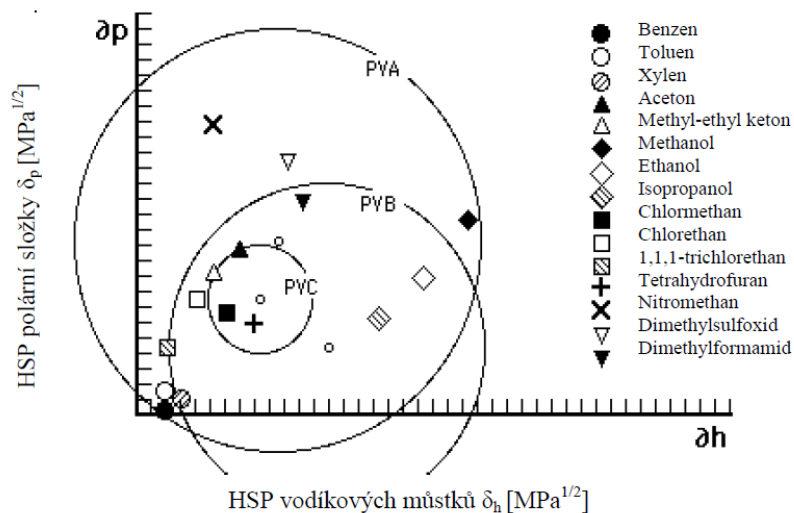
# Koncentrace

		Molecular weight ( $M_n$ )			
		10,200	17,100	231,000	538,800
Polymer concentration (wt%)	1.0	<i>Bead-like</i> 	<i>Bead-like</i> 	<i>Continuous fibers</i> 	<i>Continuous fibers</i> 
	3.0	<i>Bead-like</i> 	<i>Fibers with beads</i> 	<i>Continuous fibers</i> 	<i>Tape-like</i> 
	5.0	<i>Bead-like</i> 	<i>Continuous fibers</i> 	<i>Tape-like</i> 	<i>Not electrospun</i> 
	10.0	<i>Bead-like</i> 	<i>Continuous fibers</i> 	<i>Not electrospun</i> 	<i>Not electrospun</i> 

Effects of molecular weight and polymer concentration on the PNIPAAm fiber formation and morphologies (scale bar 10  $\mu$ m).

# Rozpouštědlový systém

- Parametry rozpustnosti polymeru a rozpouštědla
- Hansenovy parametry rozpustnosti



- ◆ Polymer
- Rozpouštědlo
- × Nerozpouštědlo

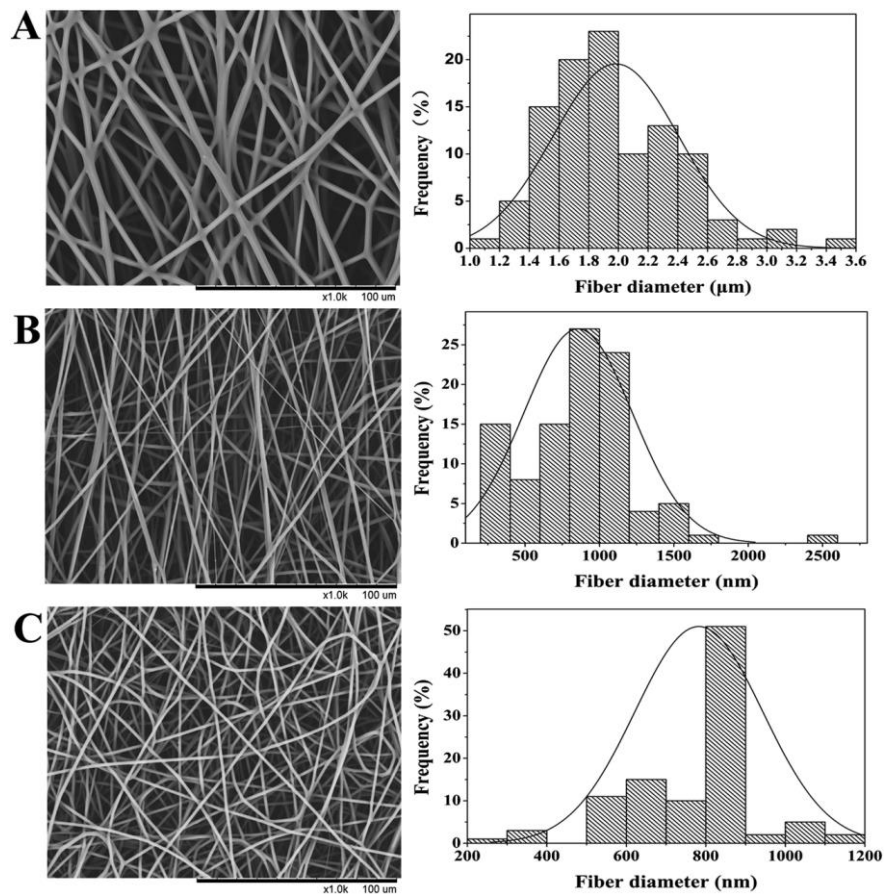


# Rozpouštědlový systém

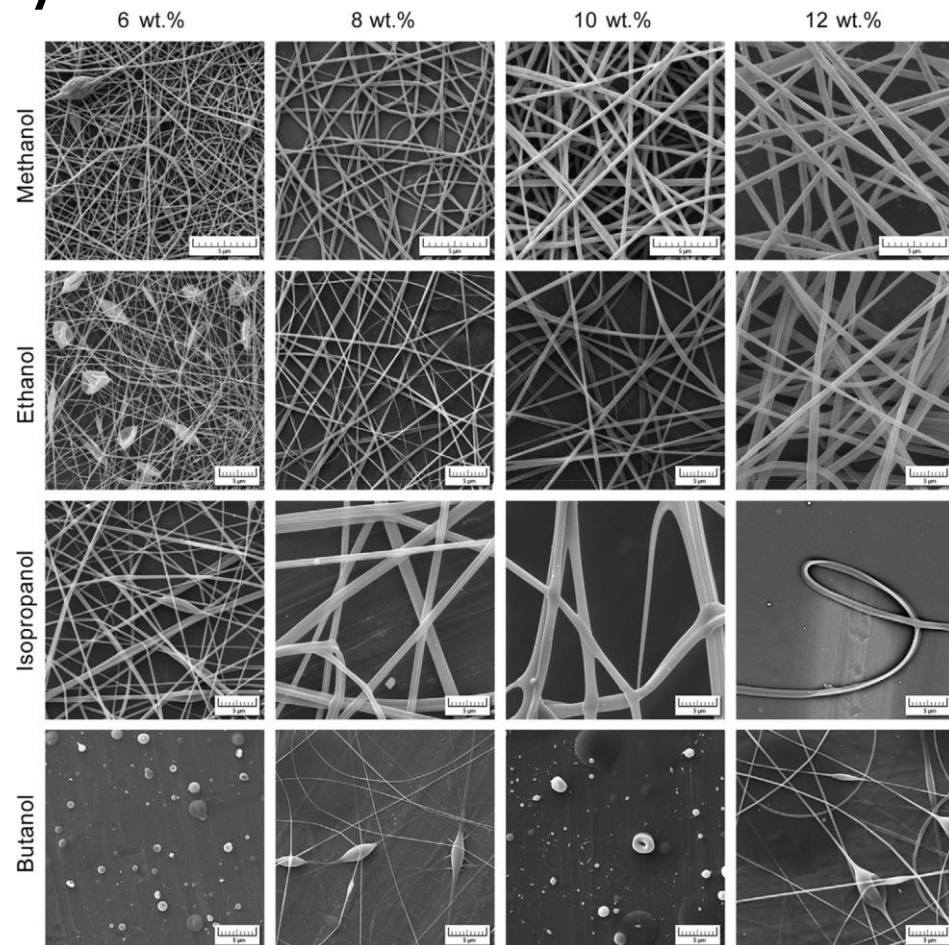
- Ovlivňuje elektrickou vodivost, viskozitu i povrchové napětí
- Ovlivňuje tedy proces elektrostatického zvlákňování a morfologii vláknenné vrstvy
- Odpařování rozpouštědla
- Zvolení s ohledem na následnou aplikaci



# Rozpouštědlový systém



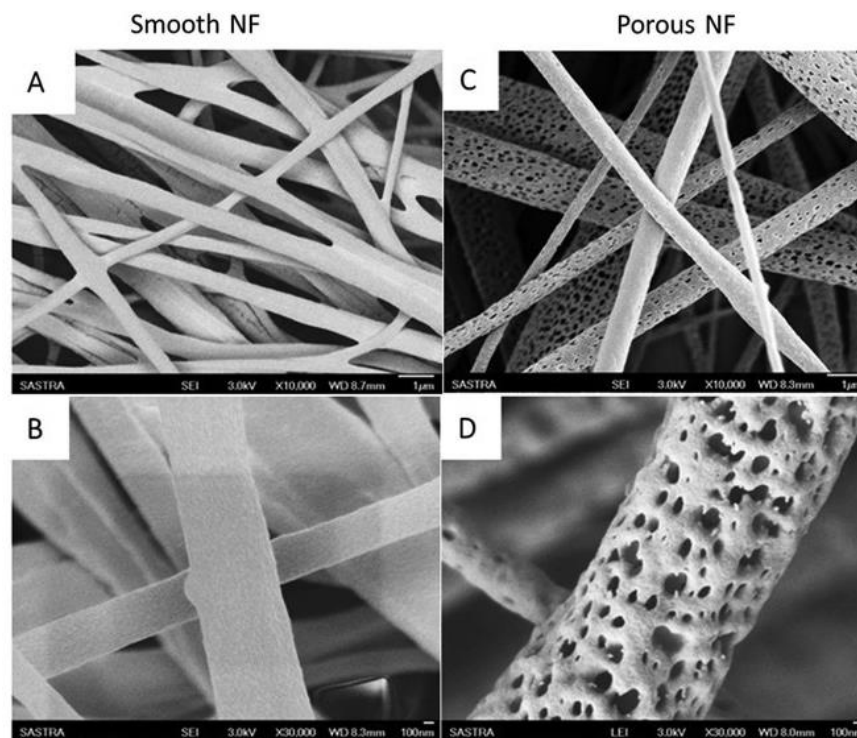
SEM images of PHBV/PEO electrospun fibers with fiber diameter distribution obtained from 10% (w/v) PHBV/PEO solution prepared by using different solvents: (A) Chloroform (B) Dichlormethane (C) Dichlormethane/etanol.



SEM images of PVB nanofibers

# Rozpouštědlový systém

- Ovlivnění morfologie povrchu
- Možnost vytvoření porézních nanovláken
- Velmi rychlé vypařování rozpouštědla
- Chloroform, aceton, ...

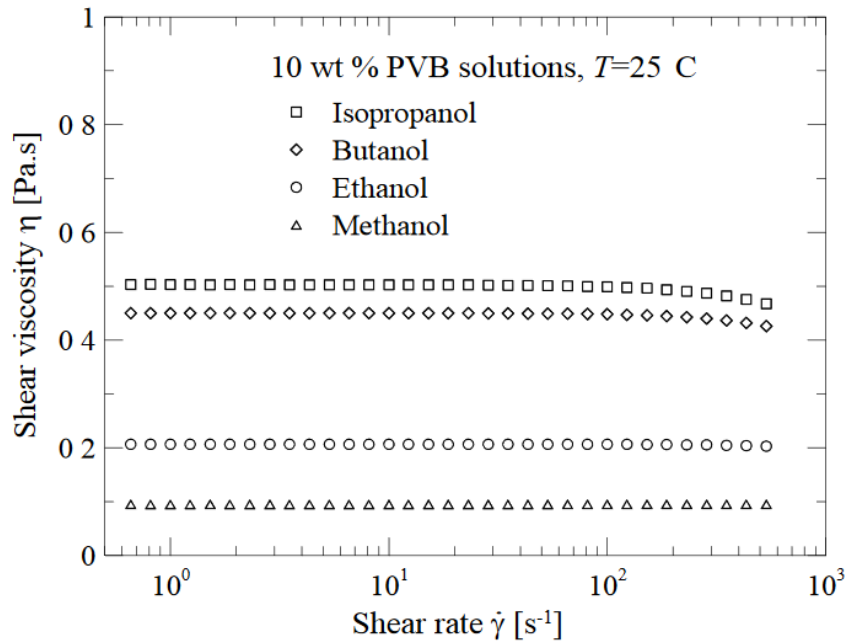


PLA nanofibers. The co-solvent mixture DCM/DMF yielded smooth structures (Fig. 3a, b) while DCM/acetone solvent mixture led to the formation of heterogeneous porous nano-features on nanofibers (Fig. 3c, d).

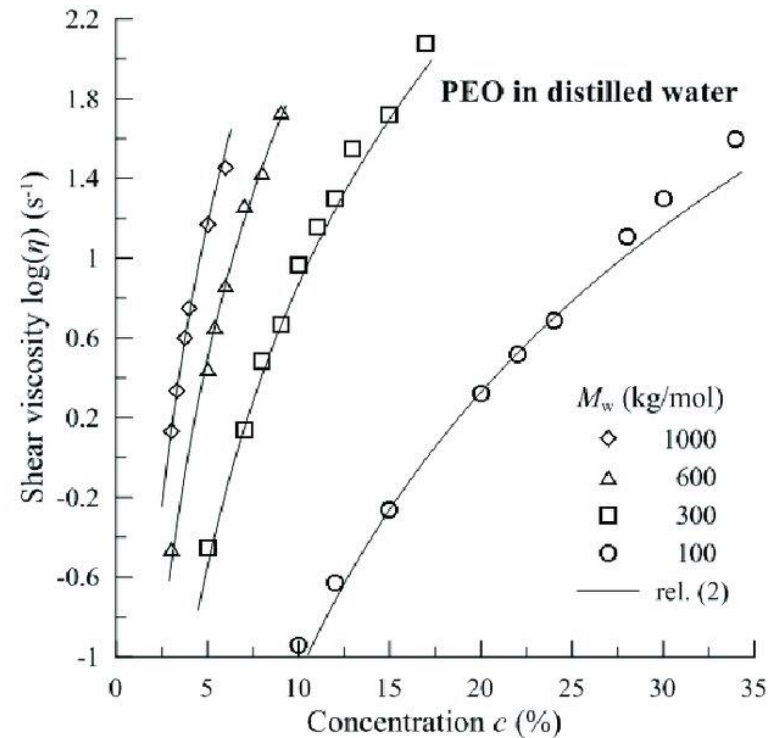
# Viskozita

- Charakterizuje vnitřní tření kapaliny  $\eta$  [Pa.s]
- Dynamická viskozita  $\tau = \eta \frac{dv}{dy}$
- Kinematická viskozita  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$
- Ovlivňuje ji:
  - Molekulová hmotnost
  - Koncentrace
  - Rozpouštědlový systém

# Viskozita

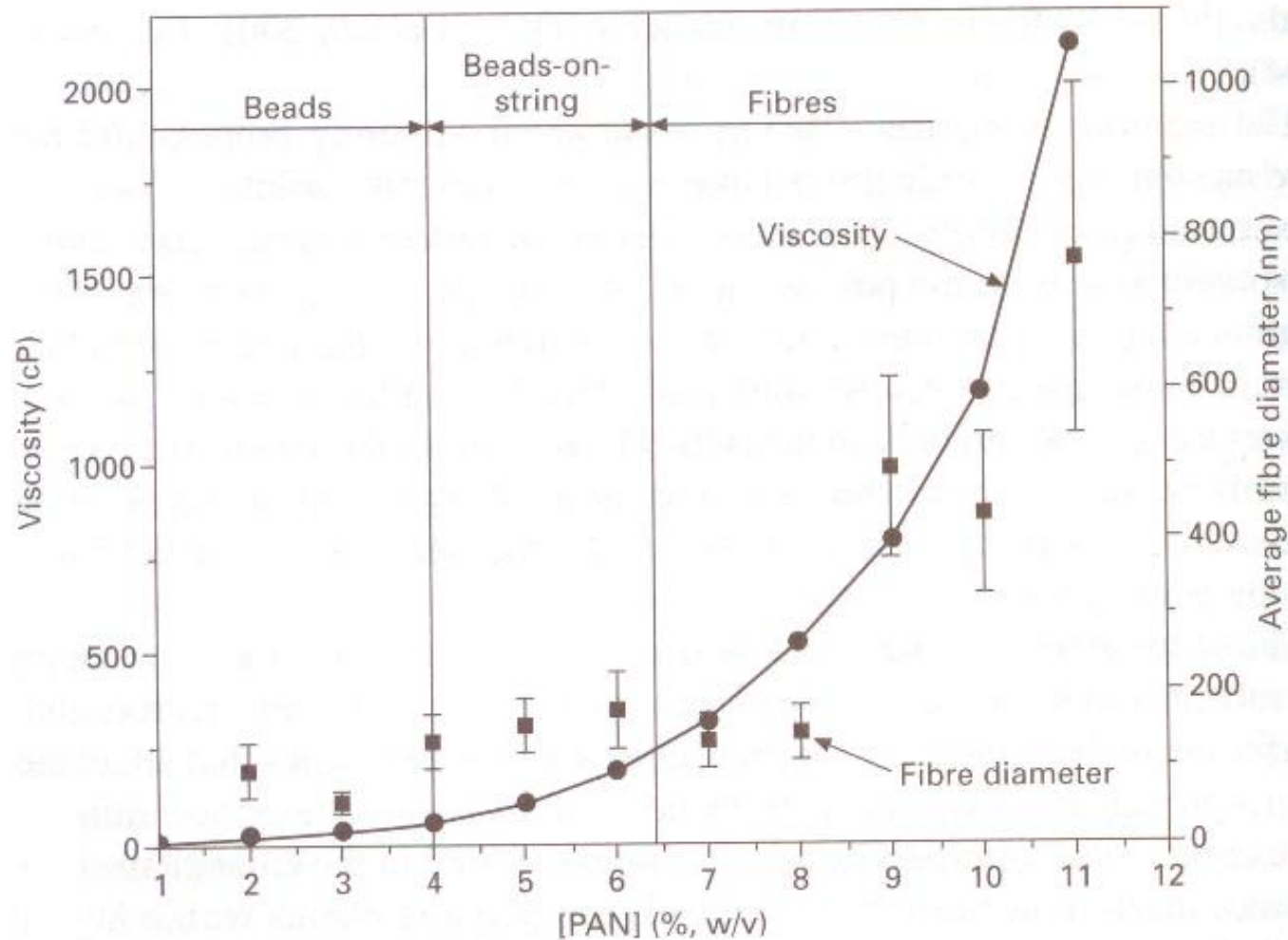


Shear viscosity of PVB solutions



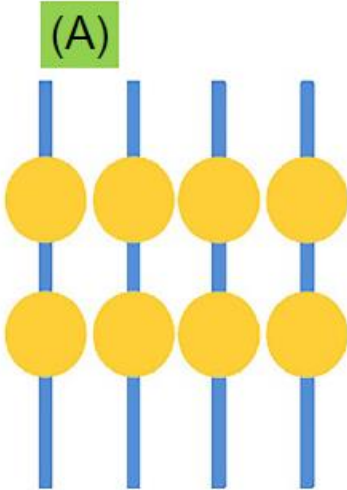
Dependence of shear viscosity ( $\log(\eta)$ ) on concentration ( $c$ ) and molecular weight ( $M_w$ ) in semi-log coordinates.

# Viskozita

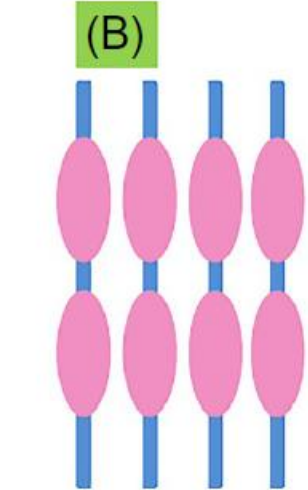


Relationship between polymer concentration, solution viscosity and diameter of electrospun polyacrylonitrile (PAN) fibres.

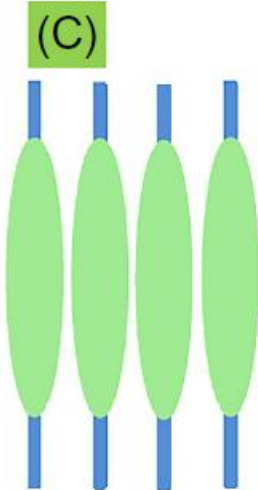
# Viskozita



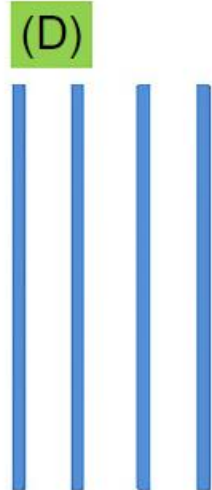
Droplet shape



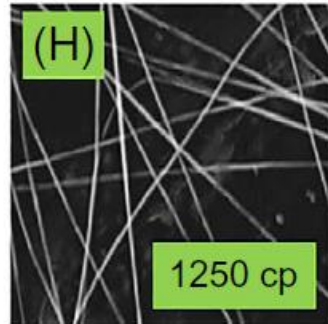
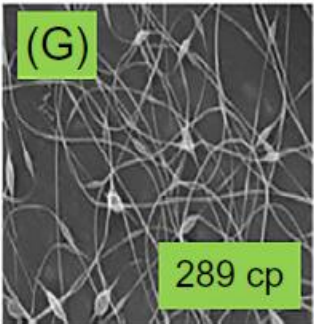
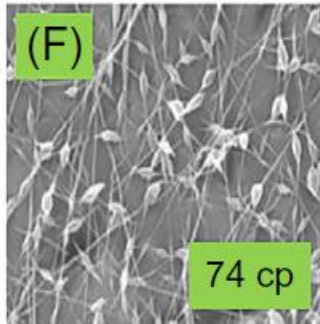
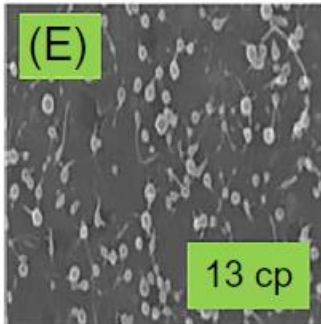
Elongated droplet



Stretched droplet



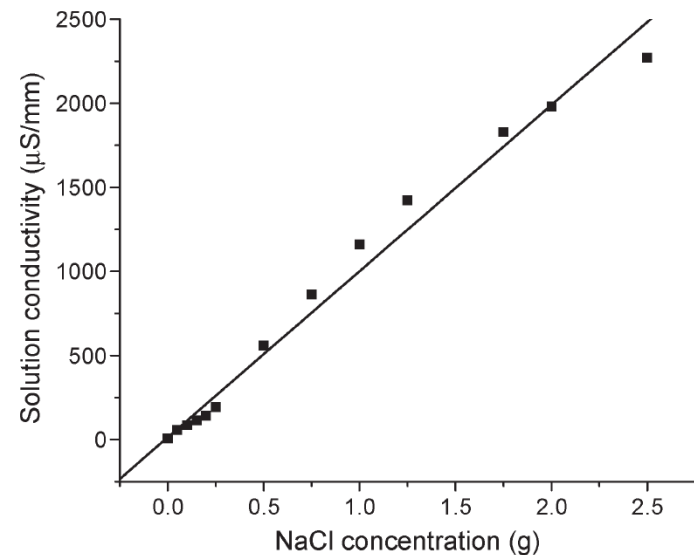
Nanofibers



# Elektrická vodivost

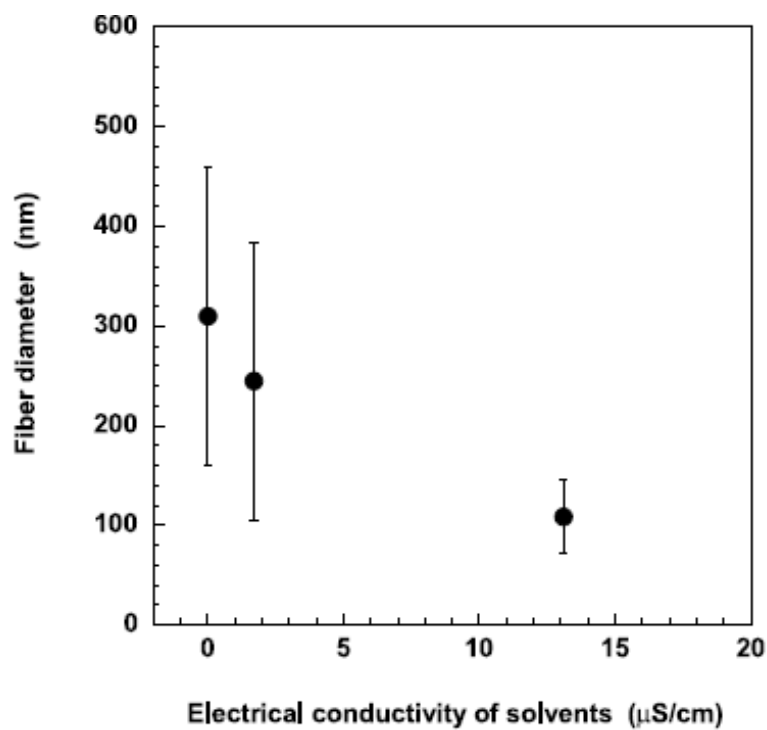
- Schopnost látky vést elektrický proud  $\sigma$  [S/m]
- Ovlivňuje ji:
  - Rozpouštědlový systém
  - Koncentrace
  - Aditiva

	Relative permittivity [-]	Specific conductivity [S/m]	Surface tension [mN/m]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]
Methanol	32.7	$1.5 \cdot 10^{-7}$	22.12	0.7899
Ethanol	24.5	$1.35 \cdot 10^{-7}$	21.9	0.785
Isopropanol	19.9	$58 \cdot 10^{-7}$	21.38	0.7813
Butanol	17.5	$9.12 \cdot 10^{-7}$	24.5	0.806
PVB	3.60	$1 \cdot 10^{-9}$	-	1.09

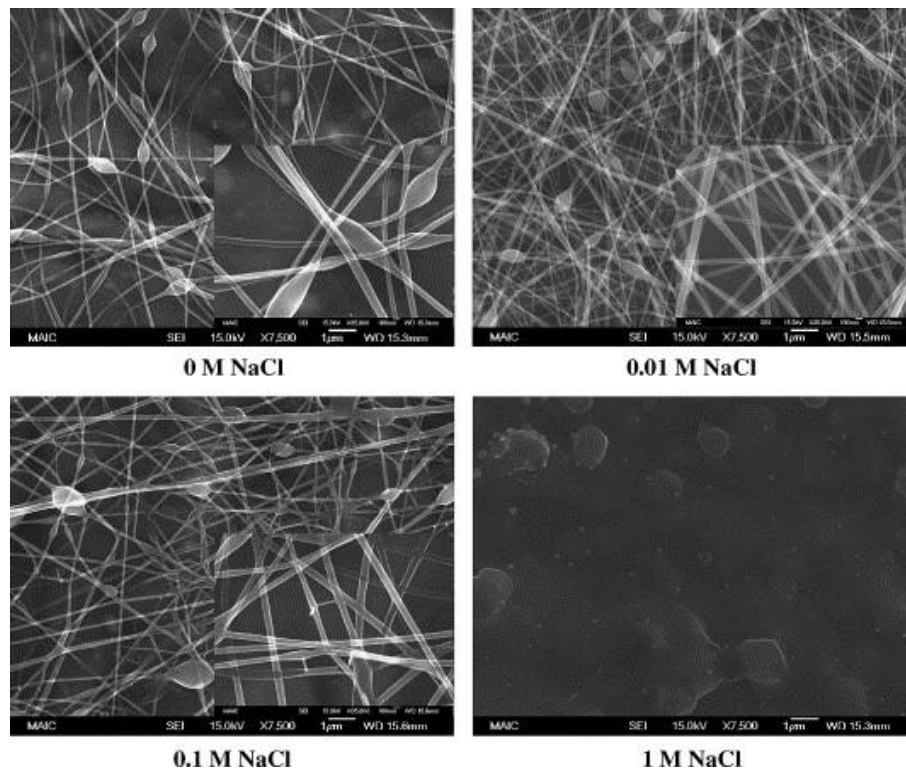




# Elektrická vodivost



Solution conductivity effects on the diameter of electrospun P(LLA-CL) (70/30 wt%) fibers



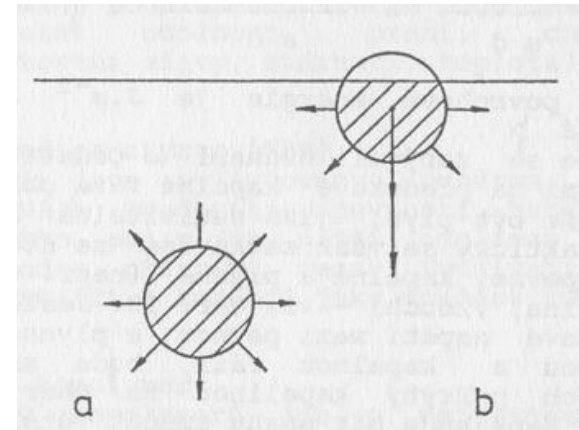
SEM images of PAA nanofibers with different NaCl concentrations

# Povrchové napětí

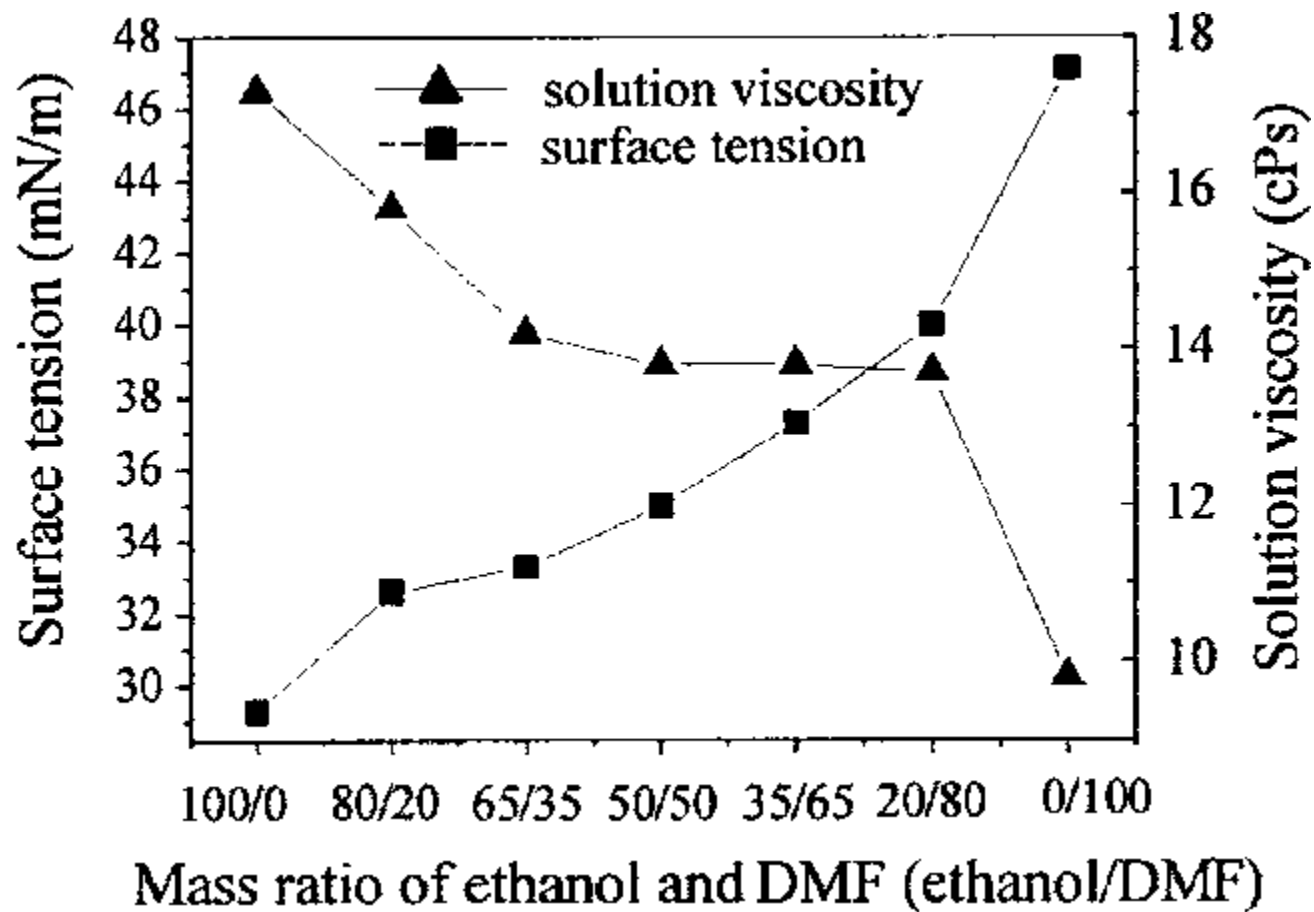
- Důsledek interakce sil molekul nebo atomů, z nichž se skládá povrchová vrstva
- Kapalina se snaží zaujmout co nejmenší plochu

$$\sigma = \frac{\Delta F}{\Delta l}$$

- Ovlivněno:
  - Rozpouštědlovým systémem
  - Koncentrací
  - Aditivy

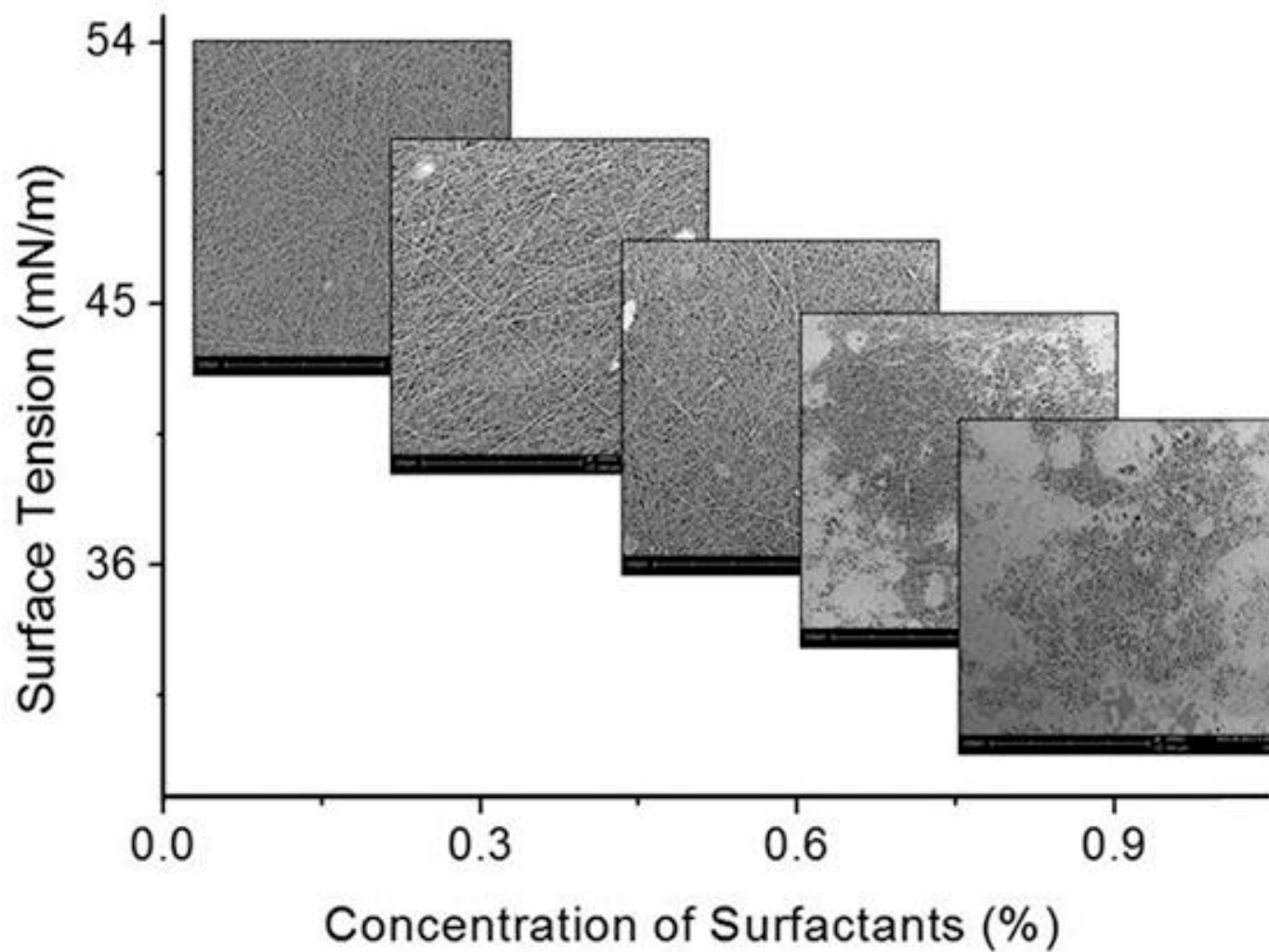


# Povrchové napětí



Surface tension and viscosity as functions of mass ratio of ethanol/DMF.

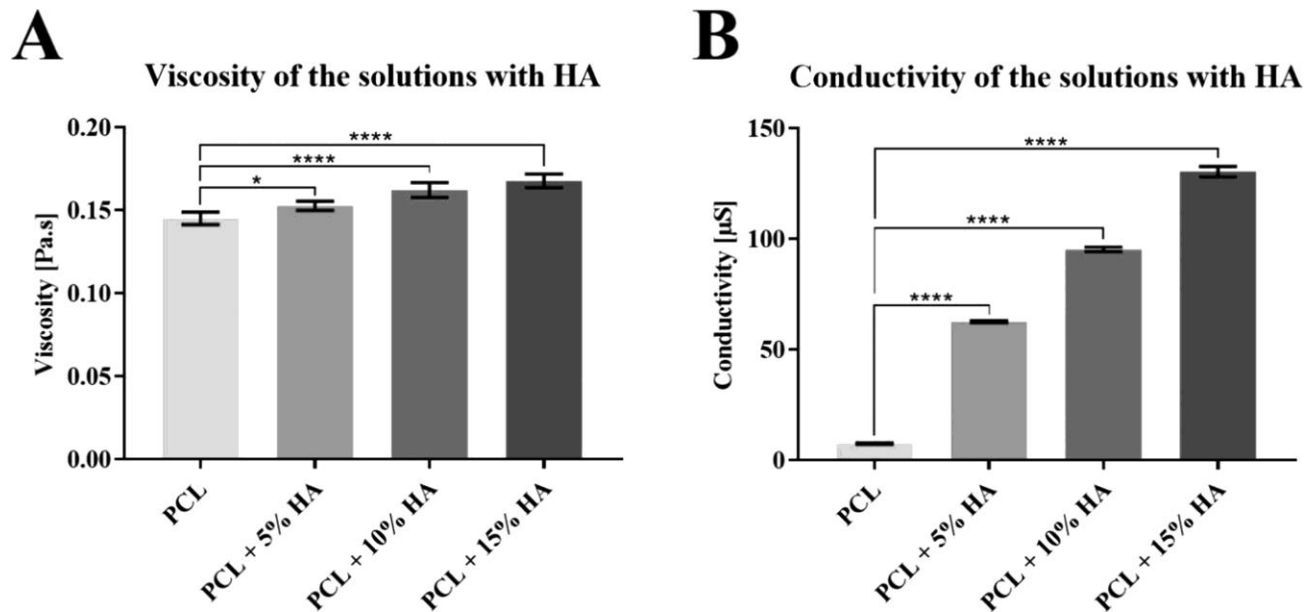
# Povrchové napětí



Effect of surface tension on the surface morphology of nanofibers

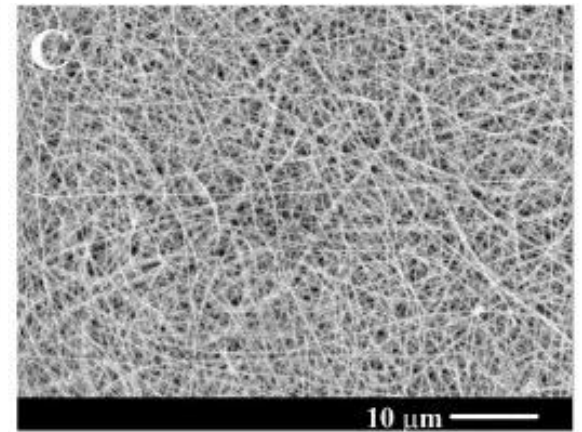
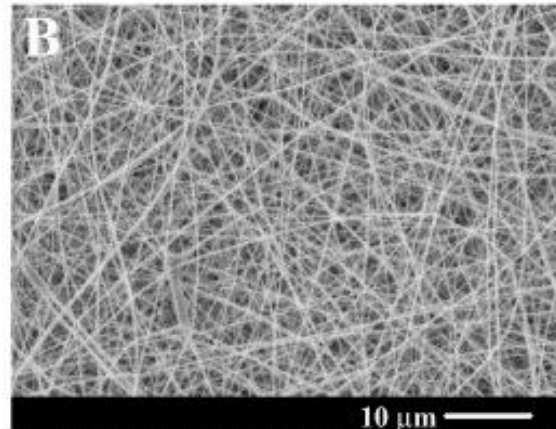
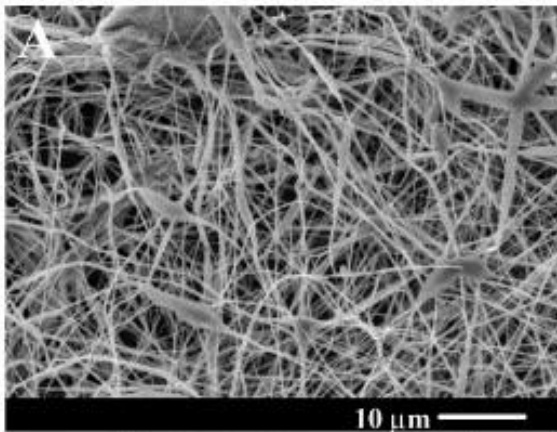
# Aditiva

- Ovlivňují povrchové napětí, viskozitu, elektrickou vodivost polymerního roztoku
- Všechny látky, které jsou přidány do roztoku



Parameters of the prepared PCL solutions with HA: (A) viscosity and (B) conductivity of the solutions.

# Aditiva

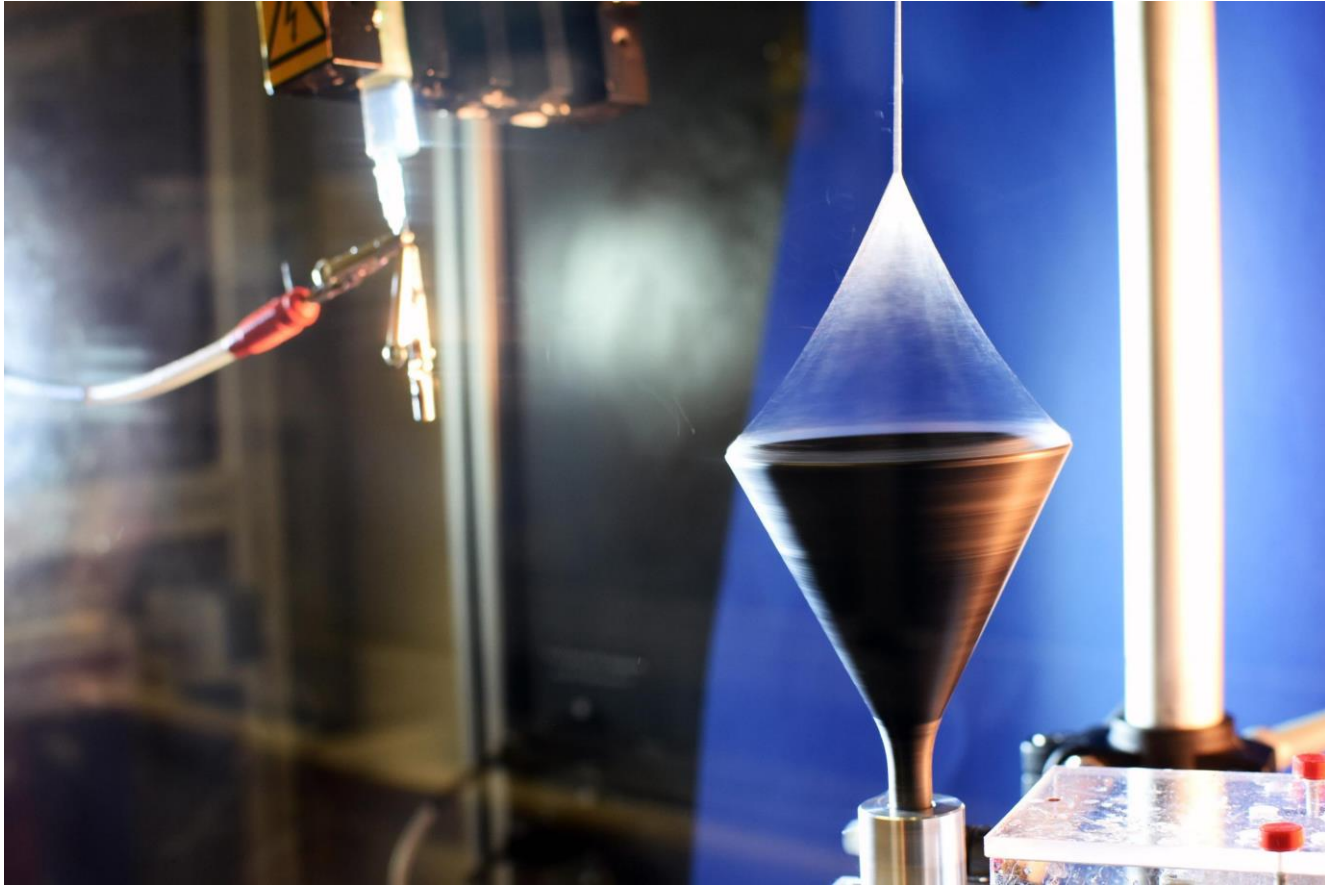


SEM images of PDLA membranes fabricated by electrospinning of a 30 wt% solution at voltage of 20 kV, feeding rate of 20  $\mu$ l/min and with 1 wt% of (A) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; (B) NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and (C) NaCl.

# Shrnutí

- Vlastnosti roztoku ovlivňují proces zvlákňování
- Pro optimální zvlákňování je nutné:
  - Najít soulad mezi molekulovou hmotností a koncentrací polymeru v roztoku
  - Zvolit vhodný rozpouštědlový systém
  - Zajistit optimální vodivost a povrchové napětí pro daný polymer a rozpouštědlový systém

Děkuji za pozornost!





# TEST

- Jaké materiálové podmínky ovlivňují proces zvlákňování?
- Jak molekulová hmotnost ovlivňuje koncentraci polymerního roztoku?
- Jak koncentrace polymerního roztoku ovlivňuje průměr vláken?
- Jaký vliv má koncentrace na viskozitu polymerního roztoku?