



Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Pracownia Fizyki Polimerów

● ● ●
| Wpływ warunków elektroprzewodzenia na strukturę i
| właściwości nanowłókien polimerowych
| stosowanych jako rusztowania do hodowli komórek

Promotor: doc. Paweł Sajkiewicz

Dorota Kołbuk

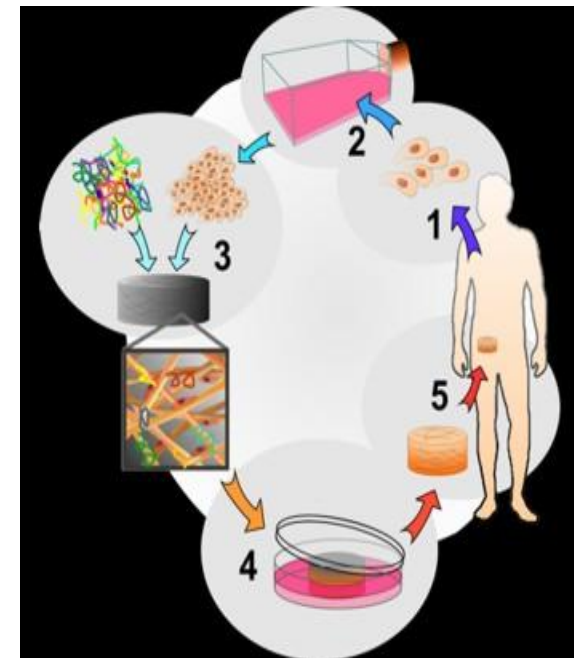
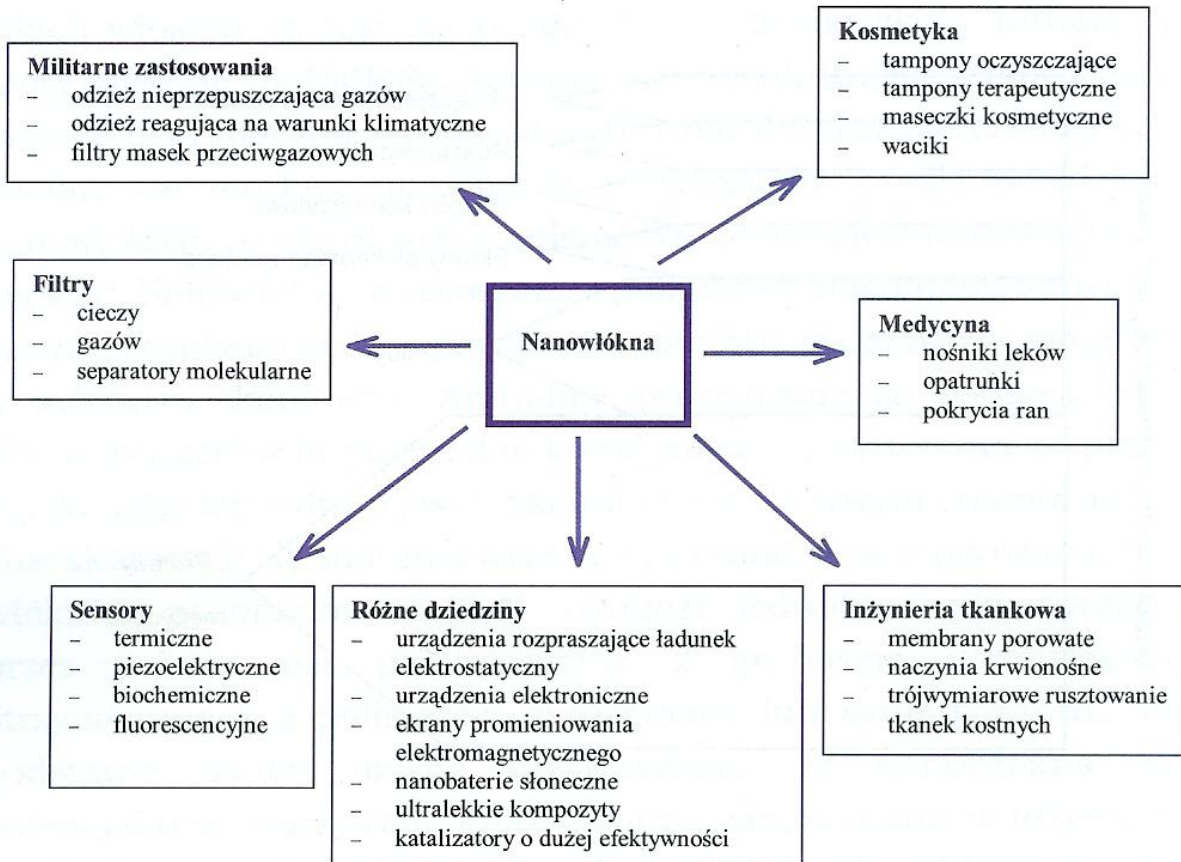
Plan prezentacji

- Wstęp i cel pracy
- Metoda wytwarzania materiału do badań
- Wytworzone próbki
- Wyniki badań: morfologii i budowy wewnętrznej
- Badania hodowli komórek
- Planowane badania



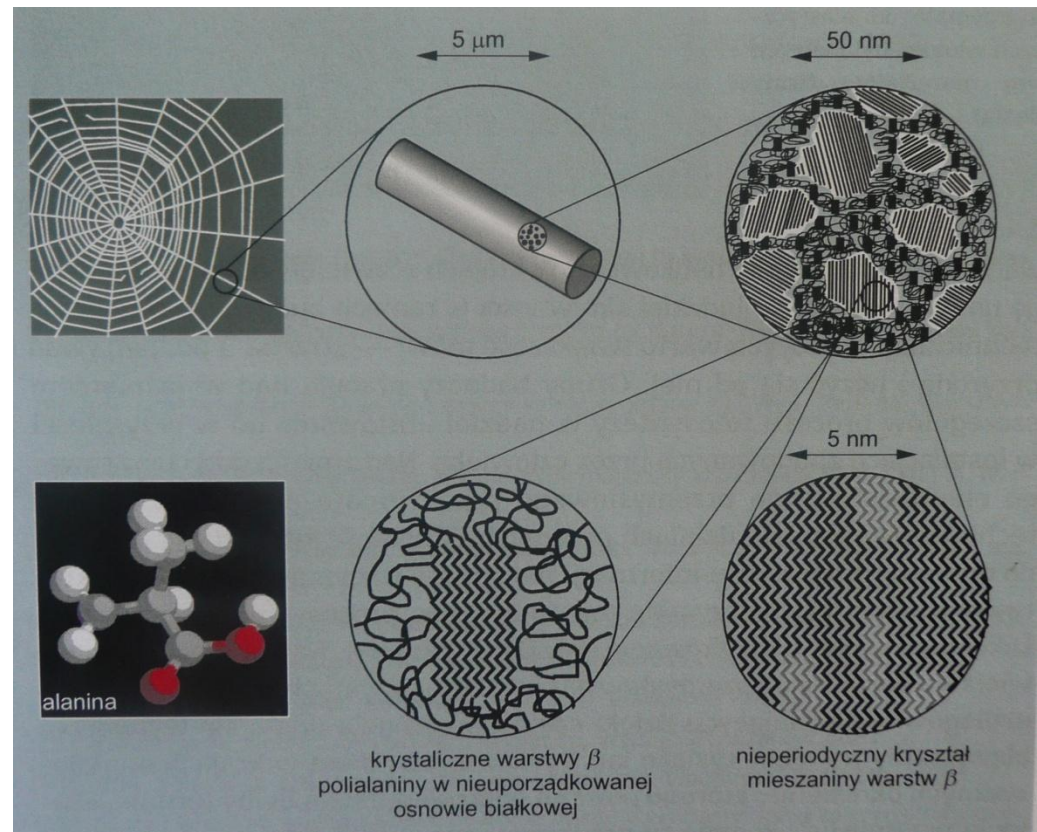
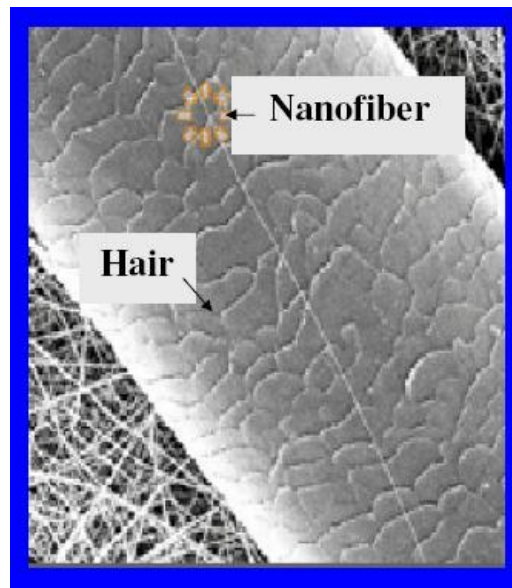
Wstęp

Elektroprądzenie jest jedną z najczęściej stosowanych metod wytwarzania nanowłóknien polimerowych.

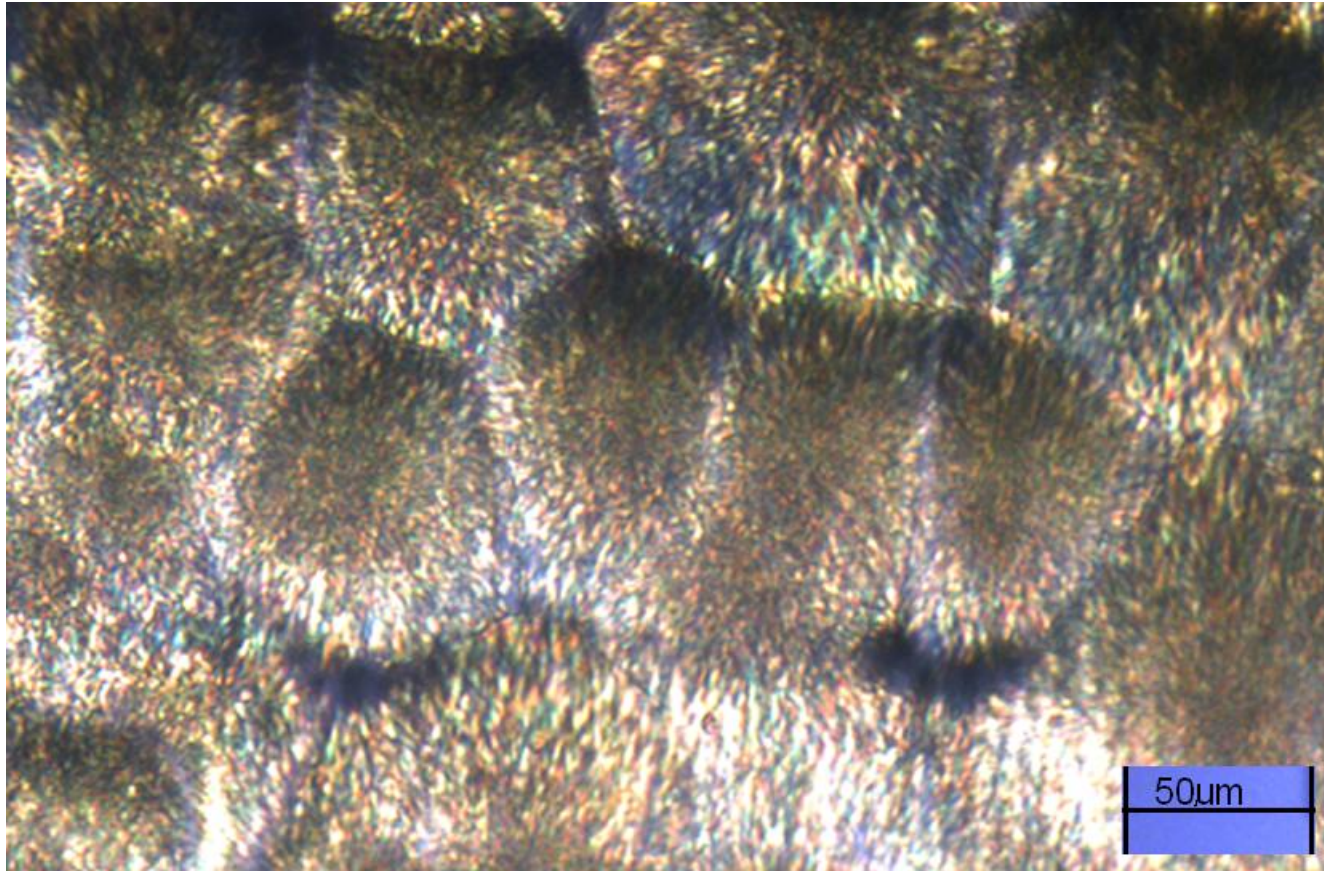


Cel pracy

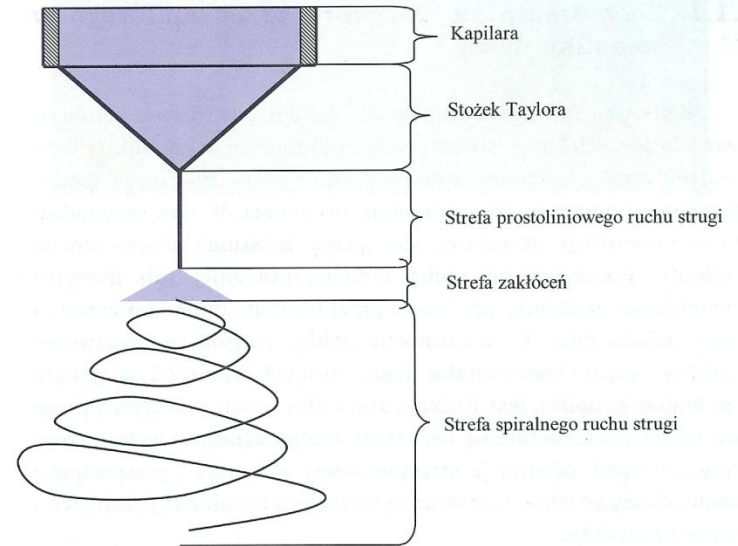
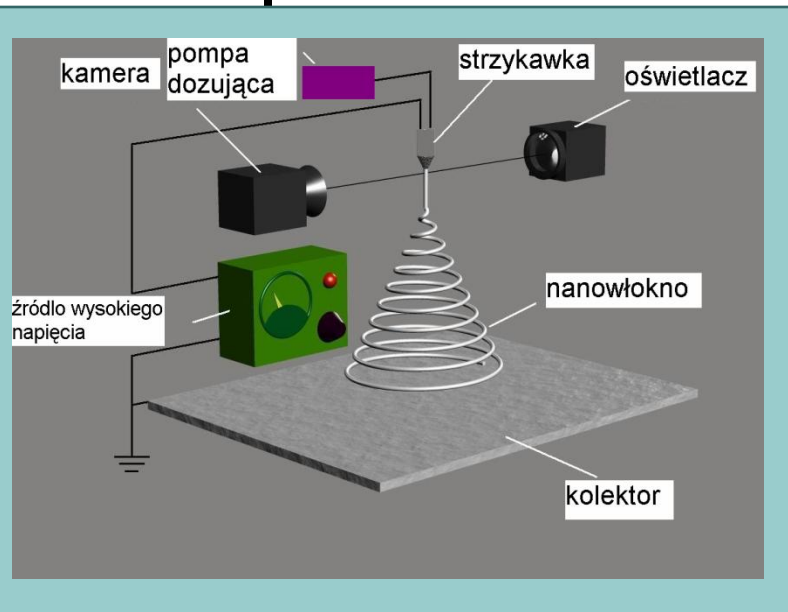
Celem pracy jest określenie zależności pomiędzy parametrami procesu elektroprzędzenia, strukturą molekularną (stopień orientacji molekularnej oraz krystaliczność) a funkcjonalnością jako rusztowań do hodowli komórkowej in vitro.



Sferolity PCL



Elektroprzędzenie- schemat układu i parametry



a) właściwości roztworu:

- lepkość,
- budowa chemiczna roztworu i rozpuszczalnika
- stężenie roztworu,
- masa cząsteczkowa,
- przewodność elektryczna,
- stała dielektryczna roztworu,
- napięcie powierzchniowe

b) warunki procesu:

- przyłożone napięcie,
- odległość igły od kolektora,
- długość igły,
- szybkość przepływu,

c) warunki zewnętrzne:

- temperatura,
- wilgotność,
- ciśnienie atmosferyczne



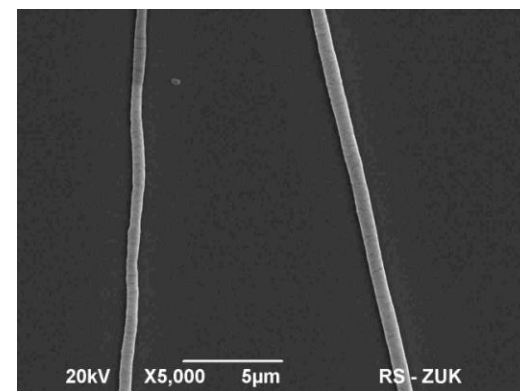
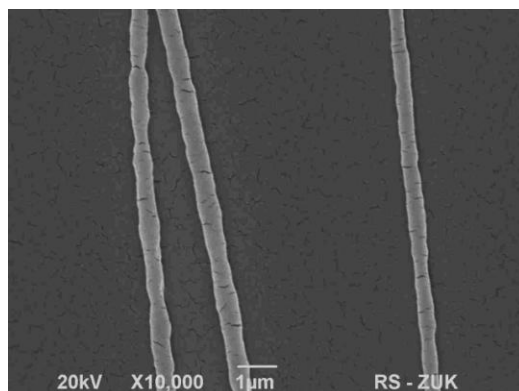
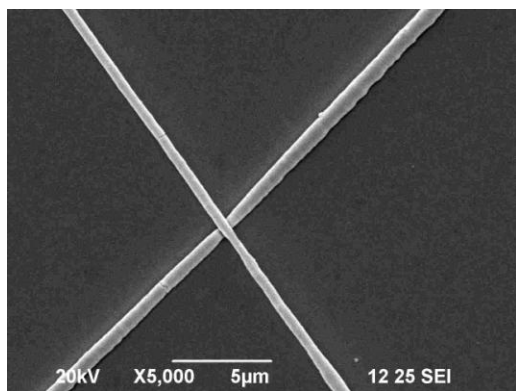
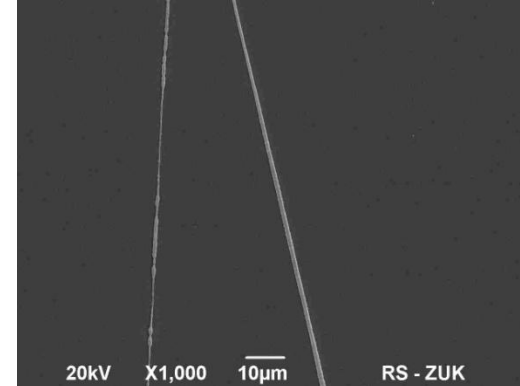
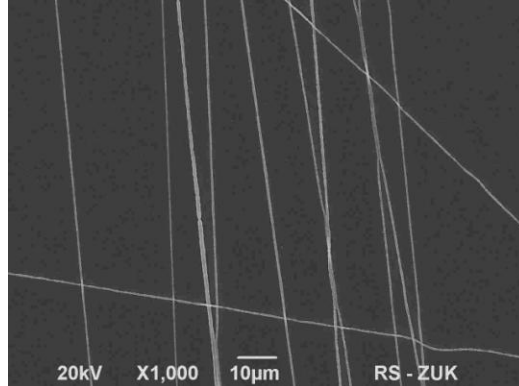
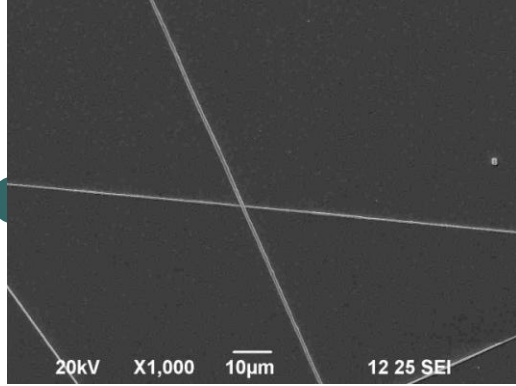


Wytworzone próbki

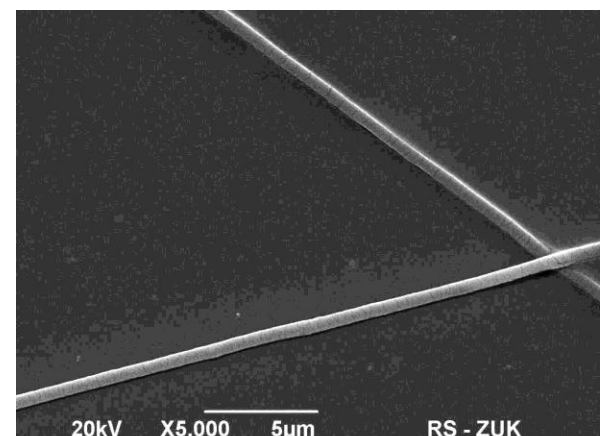
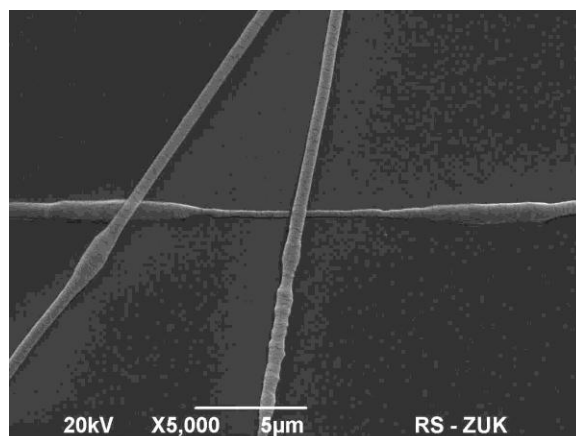
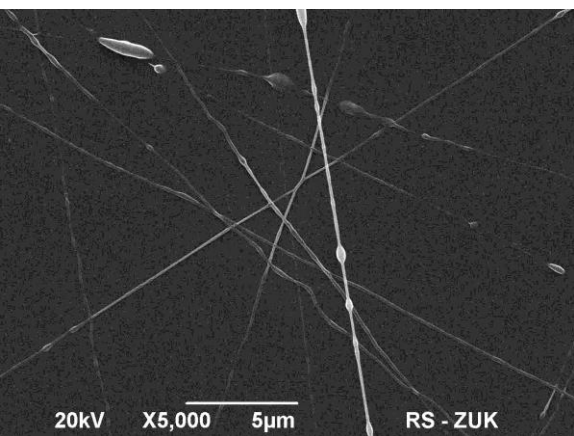
	polimer	roztwór	stężenie	napięcie [kV]	Uwagi
1	PCL poly(caprolacton)	chloroform / metanol	7-16%	5-25	<ul style="list-style-type: none">•grubość wzrasta wraz ze stężeniem polimeru,•grubość zależy od przyłożonego napięcia•widoczne bąble
2	PCL poly(caprolacton)	chloroform / DMF	7-10%	5-25	<ul style="list-style-type: none">•grubość wzrasta wraz ze stężeniem polimeru,•zróżnicowana grubość,•widoczne bąble

Badanie morfologii:

- MPI Biolar
- Nikon-50i
- SEM- JSM-6390LV
- AFM



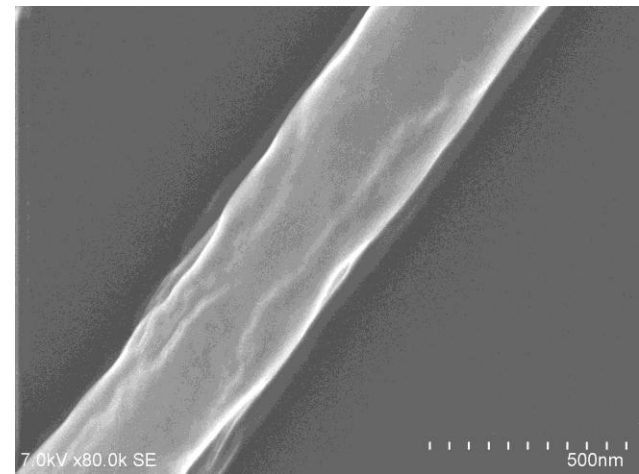
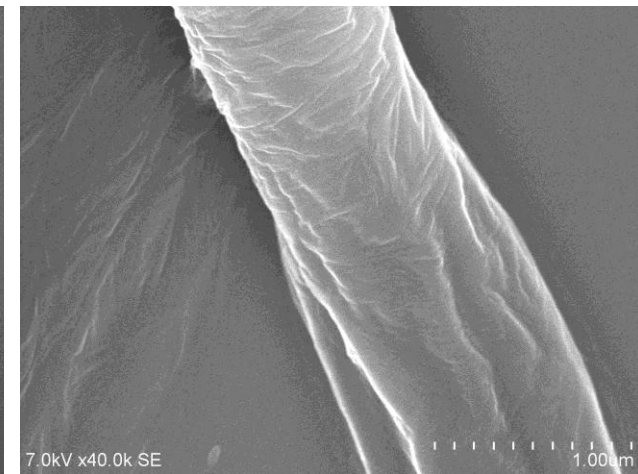
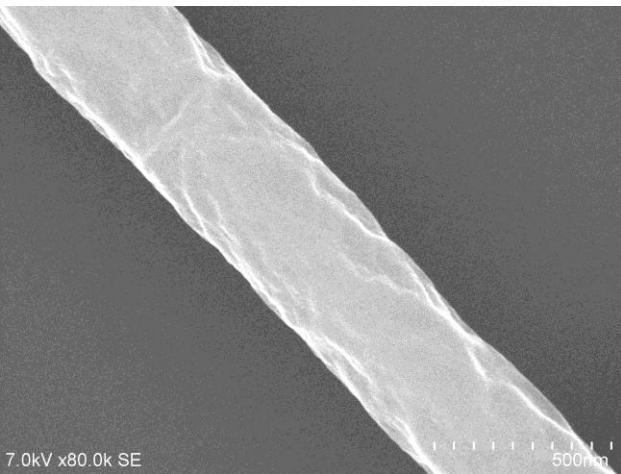
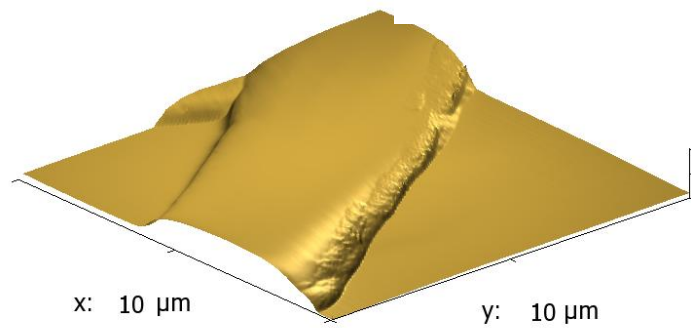
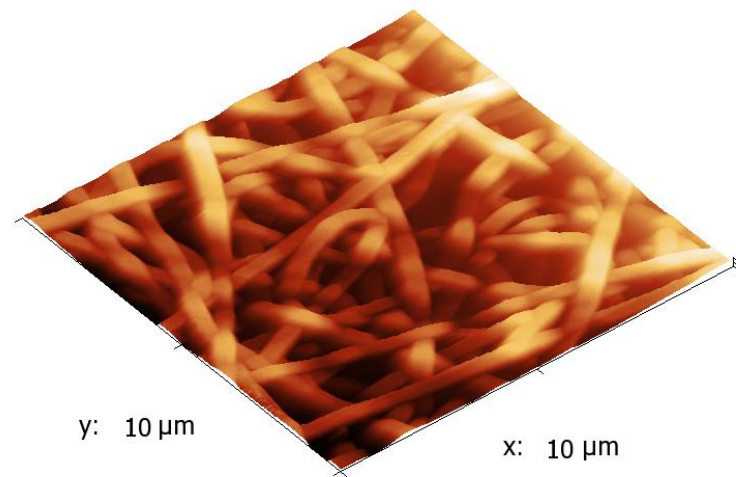
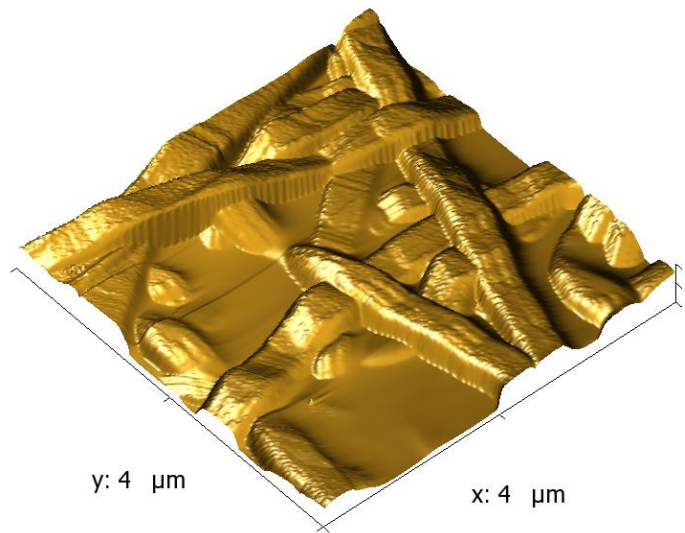
*PCL7%CHCL3/CH3OH 75/25 7,5kV *PCL8%CHCL3/CH3OH 75/25 7,5kV *PCL9%CHCL3/CH3OH 75/25 7,5kV



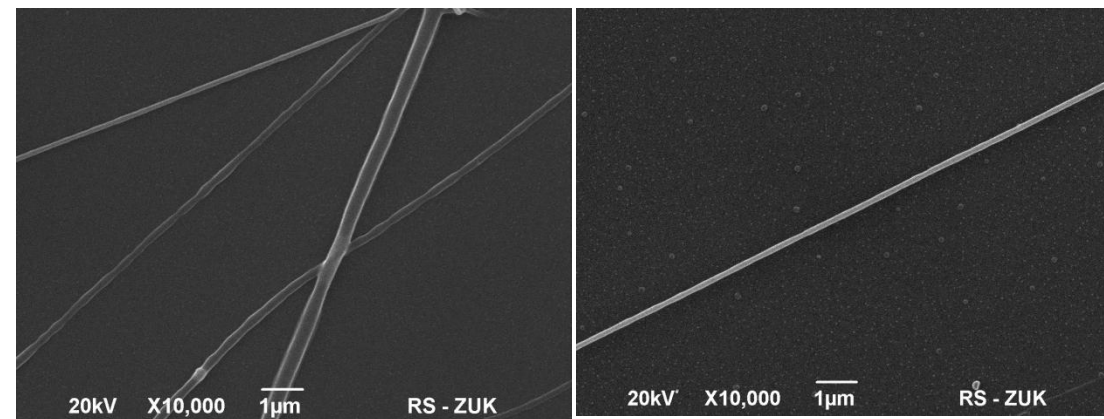
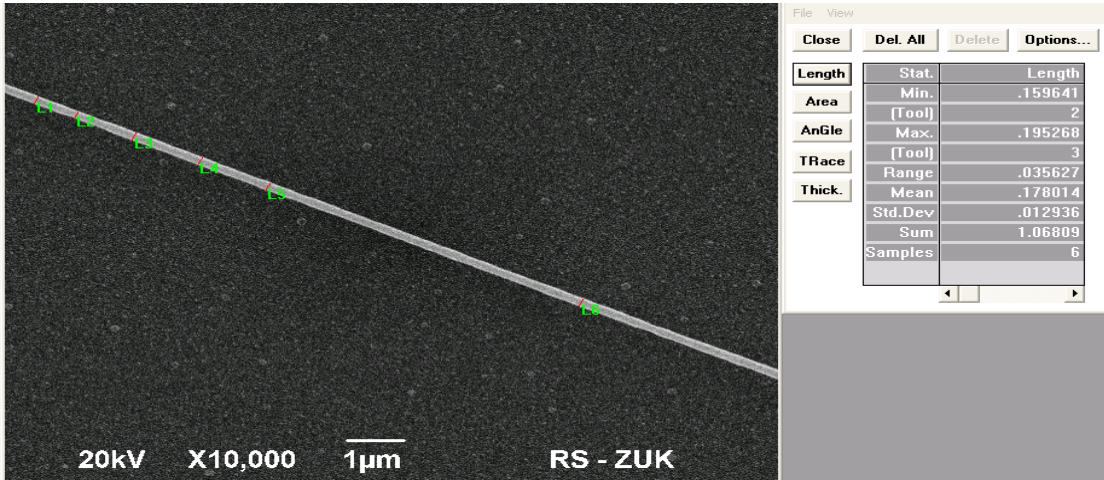
*PCL-07%, CHCl3/DMF 50/50 10kV

*PCL14%, CHCl3/DMF 75/25 7,5kV 0,3ml/h

*PCL14%, CHCl3/DMF 75/25 7,5kV 0,2ml/h

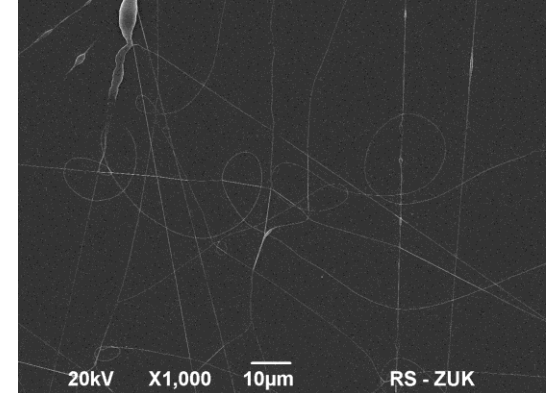
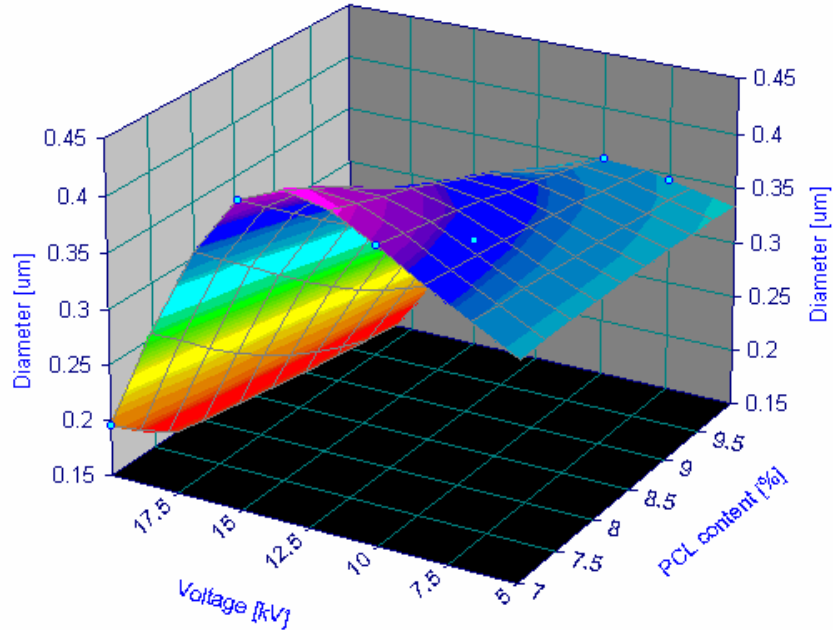


Pomiar grubości włókien



Oznaczenie próbki	Napięcie [kV]	Grubość [μm]	Odchylenie standardowe ±
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	7,5	0,643	0,140
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	8,5	0,739	0,409
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	10	1,183	0,416
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	15	0,784	0,387
PCL8% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	7,5	0,388	0,157
PCL8% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	8,5	0,812	0,050
PCL8% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	10	0,561	0,139
PCL9% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	10	0,624	0,216
PCL9% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	12,5	0,989	0,580
PCL9% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25	15	0,610	0,261
PCL7%, CHCl ₃ /DMF 50/50	10	0,410	0,268
PCL7%, CHCl ₃ /DMF 50/50	15	0,422	0,178
PCL7%, CHCl ₃ /DMF 50/50	20	0,196	0,052
PCL10%, CHCl ₃ /DMF 50/50	7,5	0,346	0,023
PCL10%, CHCl ₃ /DMF 50/50	10	0,353	0,133
PCL10%, CHCl ₃ /DMF 50/50	15	0,250	0,021
PCL0-7%, CHCl ₃ /DMF 50/50	7,5	0,568	0,669
PCL0-7%, CHCl ₃ /DMF 50/50	10	0,156	0,029
PCL14% CHCl ₃ /DMF 75/25	7,5	0,621	0,135
PCL14% CHCl ₃ /DMF 75/25	8,5	0,449	0,038

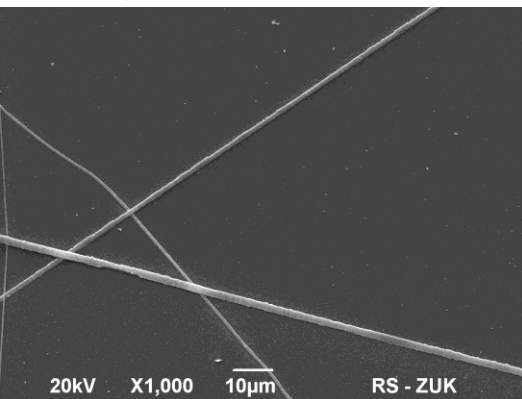
Fotografie włókien z roztworu PCL przy powiększeniu 10 000x :
a) i b) PCL10%, roztwór CHCl₃/DMF 50/50, 10kV i 7.5kV;



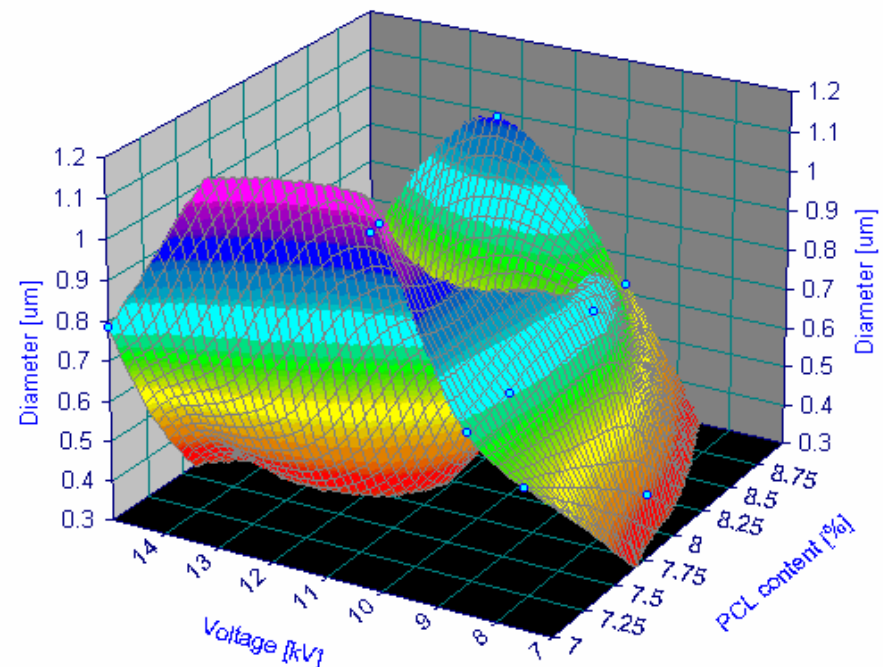
PCL 7% CHCl₃/DMF 50/50 10kV

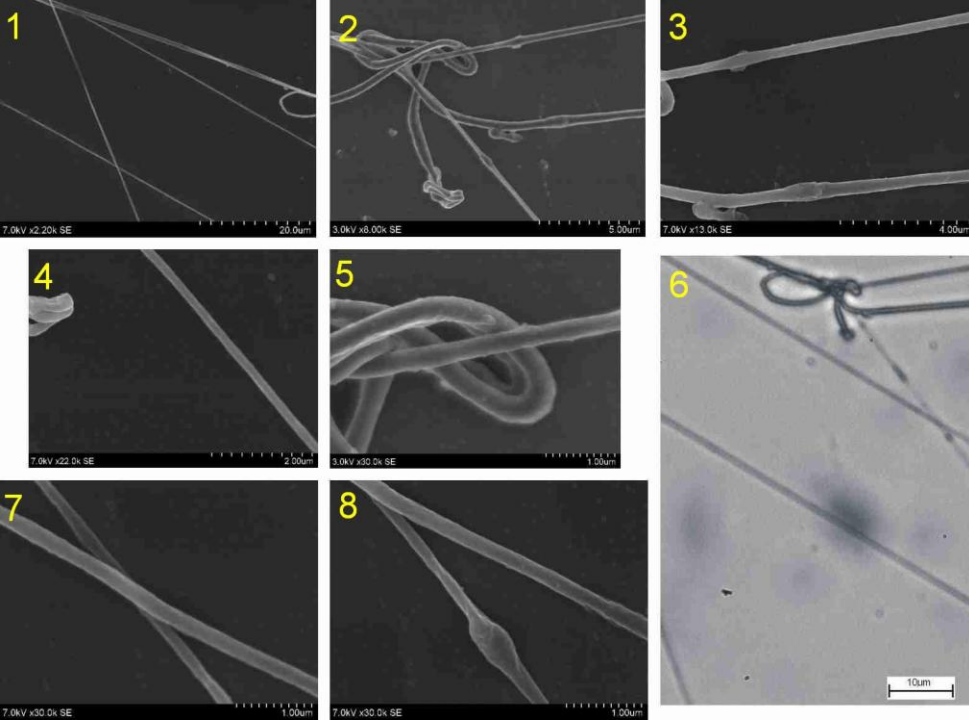
Zależność grubości od stężenia PCL i przyłożonego napięcia dla próbek przedzionych z roztworu CHCl₃/DMF 50:50.

Zależność grubości od stężenia PCL i przyłożonego napięcia dla próbek przedzionych z roztworu CHCl₃/CH₃OH 75:25.

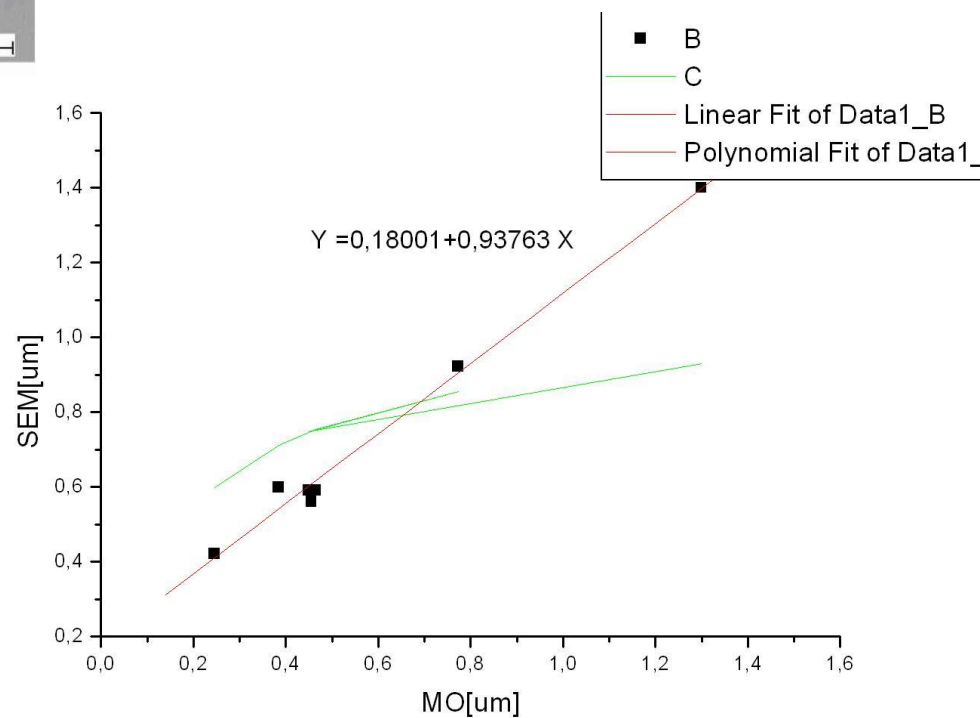
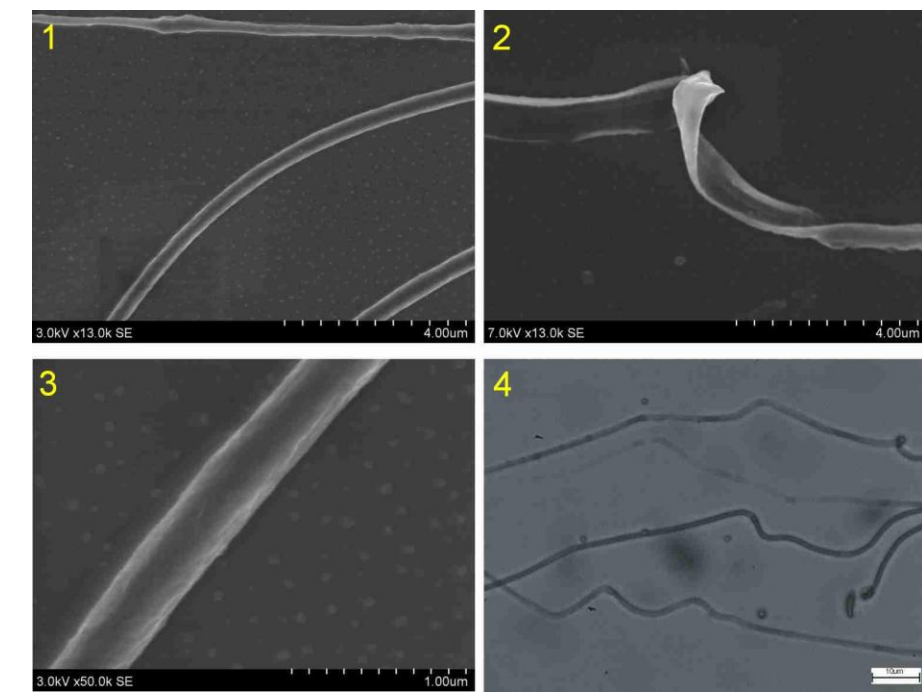


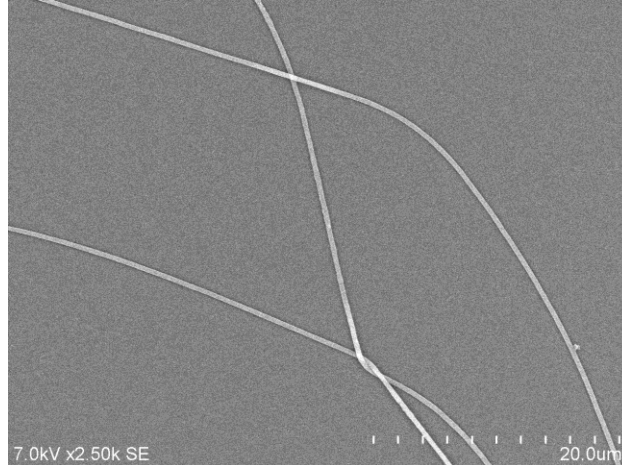
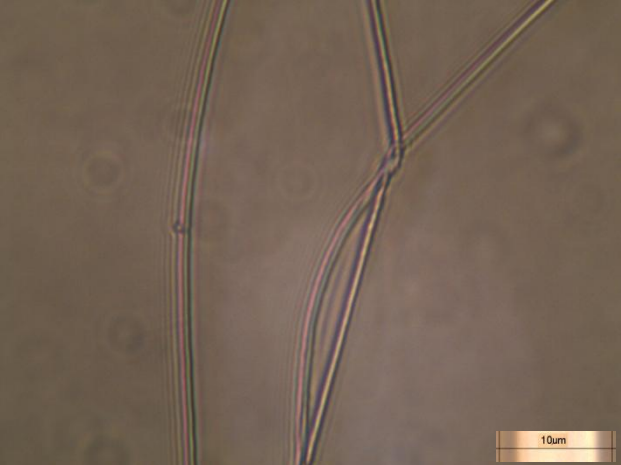
PCL 7% CHCl₃/CH₃OH 75/25 10kV



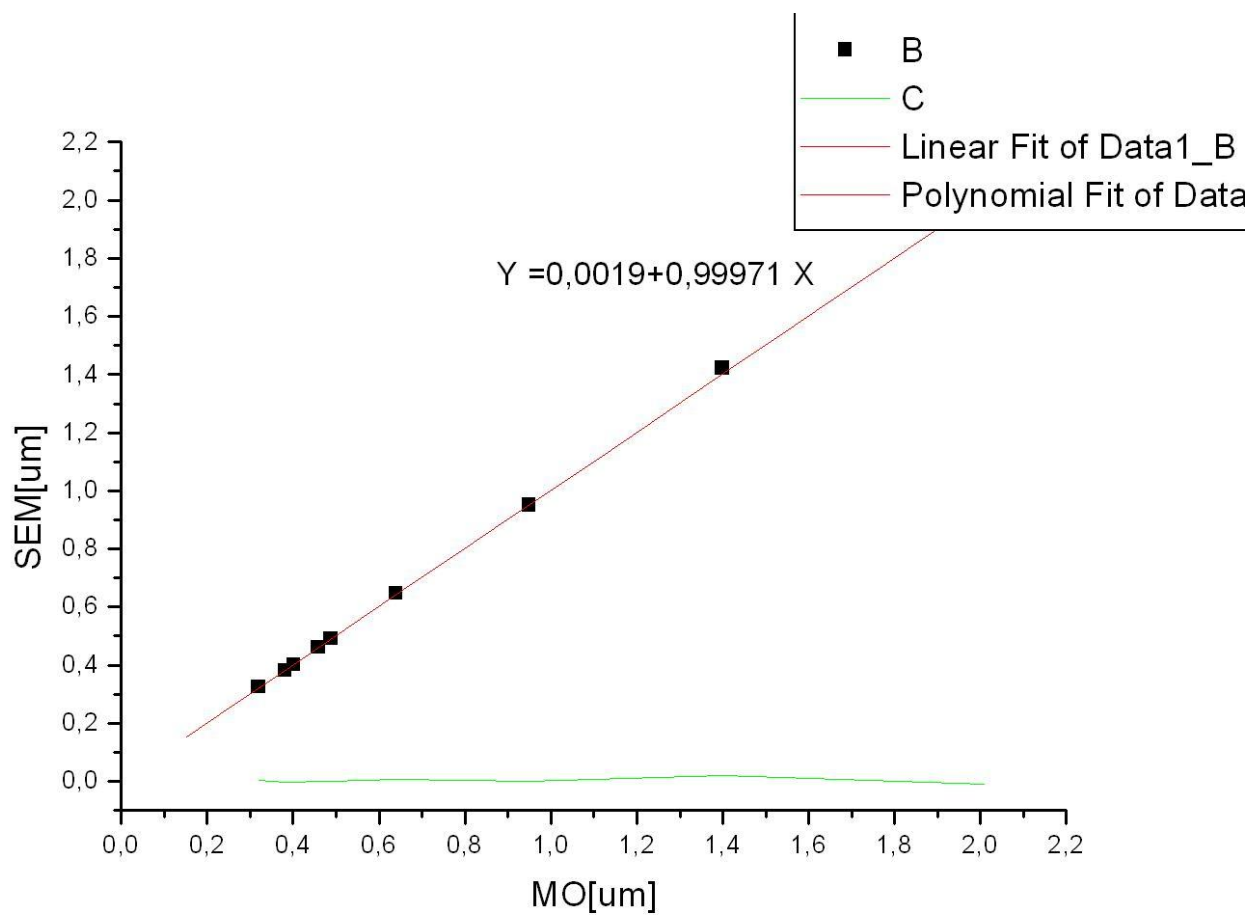
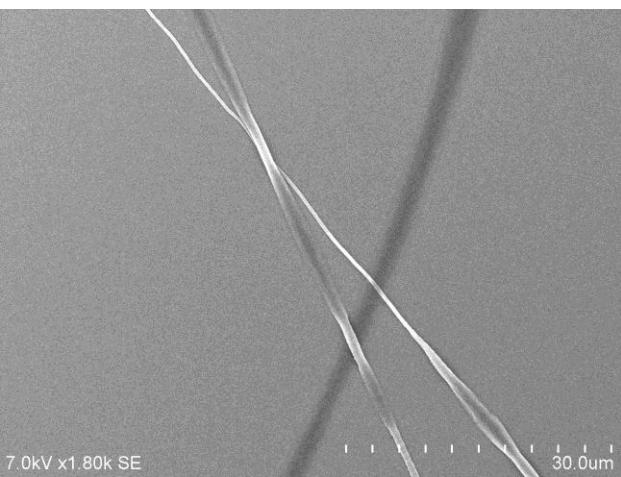
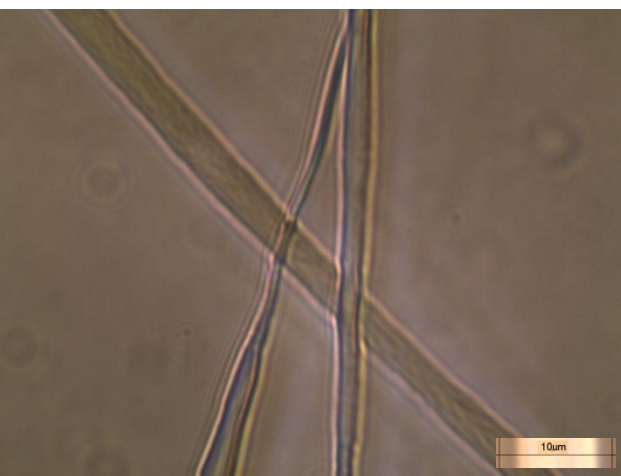


Obrazy z mikroskopów: skaningowego elektronowego (1-5,7,8) oraz optycznego (6) dla próbki 14%PCL CHCl_3/DMF 75/25.





Obrazy z mikroskopów:
skaningowego elektronowego
(2,4) oraz optycznego
interferencyjno polaryzacyjnego
(1,4) 14%PCL CHCl₃/DMF
75/25.

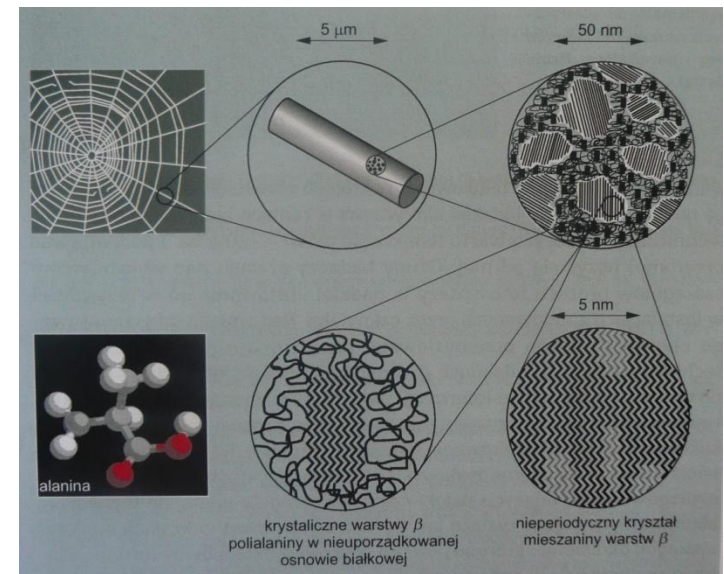


Wyznaczenie stopienia orientacji molekularnej- struktura wewnętrzna

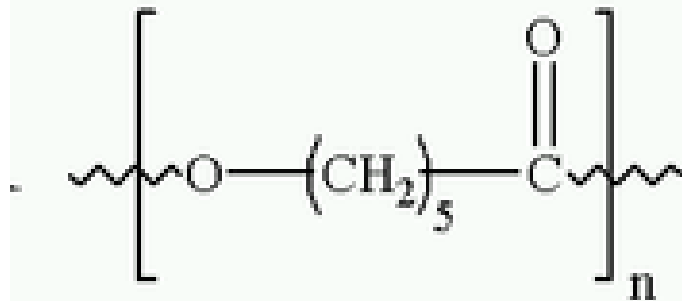
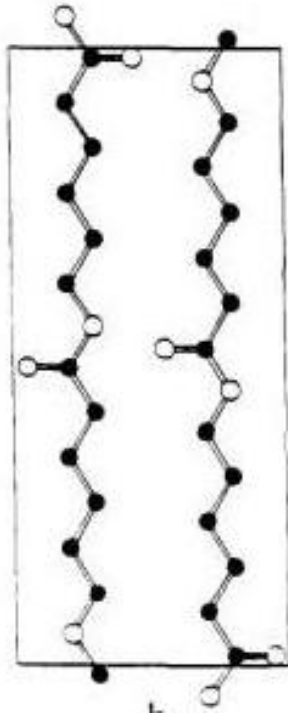
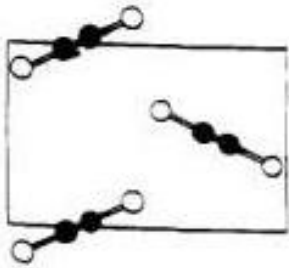
$$\Delta n = x_c \cdot f_c \cdot \Delta n_c^0 + (1 - x_c) \cdot f_a \cdot \Delta n_a^0$$

gdzie:

- Δn -dwojłomność
- Δn_a , Δn_c dwojłomność właściwa, idealnie zorientowanych obszarów amorficznych i krystalicznych
- f_a i f_c – czynniki orientacji fazy amorficznej i krystalicznej,
- X_c - wagowy stopień krystaliczności



Komórka elementarna policaprolactonu



PolyCaprolactone

Wyznaczenie dwójłomności właściwej

Polaryzowalność właściwa

$$\alpha_m = \sum b_{ti} * \sin^2 \theta + \sum b_{li} * \cos^2 \theta$$

gdzie:

- b jest łącznikiem polaryzowalności- bli równoległej, b_{li} prostopadłej do osi

Dwójłomność właściwa n_m

$$\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} = \frac{4\pi N \rho}{3M} \alpha_m$$

gdzie:

- N - liczba Avogadro
- M - masa cząsteczkowa na komórkę elementarną
- ρ - gęstość fazy krystalicznej

Dwójłomność fazy krystalicznej i amorficznej

$$\frac{\Delta n_c^0}{\Delta n_a^0} = \frac{\rho_c}{\rho_a}$$

gdzie:

- Δn_c dwójłomność fazy krystalicznej
- ρ_c – gęstość fazy krystalicznej
- Δn_{am} dwójłomność fazy amorficznej
- ρ_a – gęstość fazy amorficznej

	Wyznaczona wartość
n_a	1,231
n_b	1,1671
n_c	1,376
$\Delta n_c = n_c - (n_a + n_b)/2$	0,177
$\Delta n_{ca} = n_c - n_a$	0,146
$\Delta n_{cb} = n_c - n_b$	0,209
$\Delta n_{ba} = n_b - n_a$	-0,063
Δn_{am}	0,151

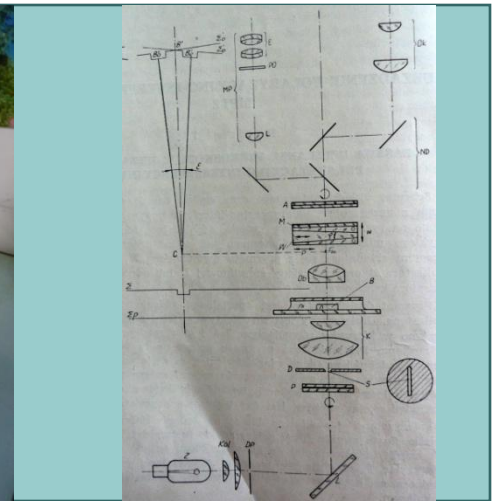
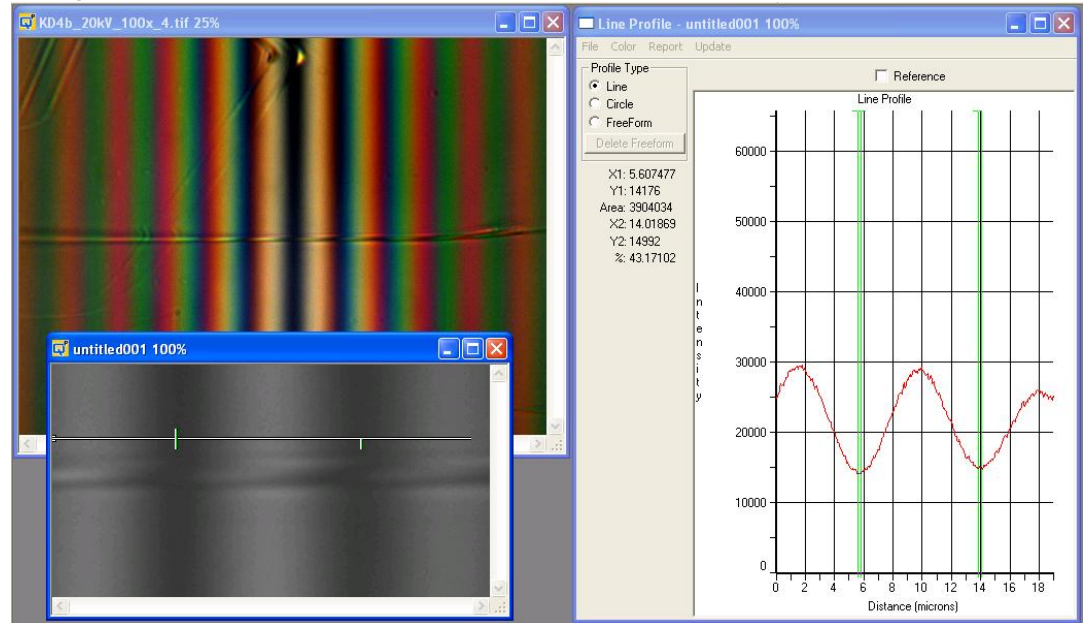
Pomiary dwójłomności optycznej w polu prążkowym

$$\Delta n = d\lambda/ht$$

gdzie:

- d- wychylenie prążka zerowego
- h- odległość międzyprążkowa
- λ - długość fali
- t- grubość włókna

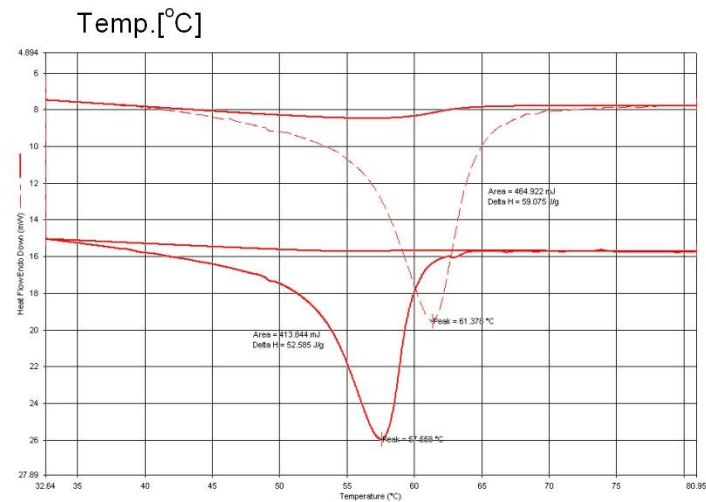
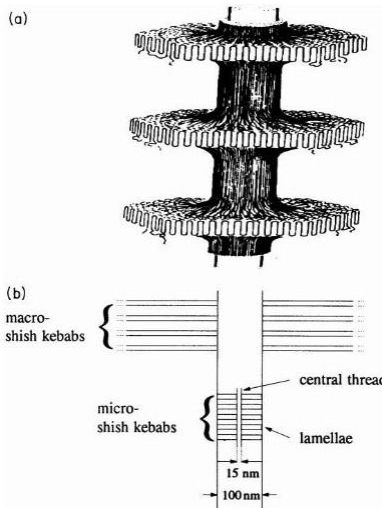
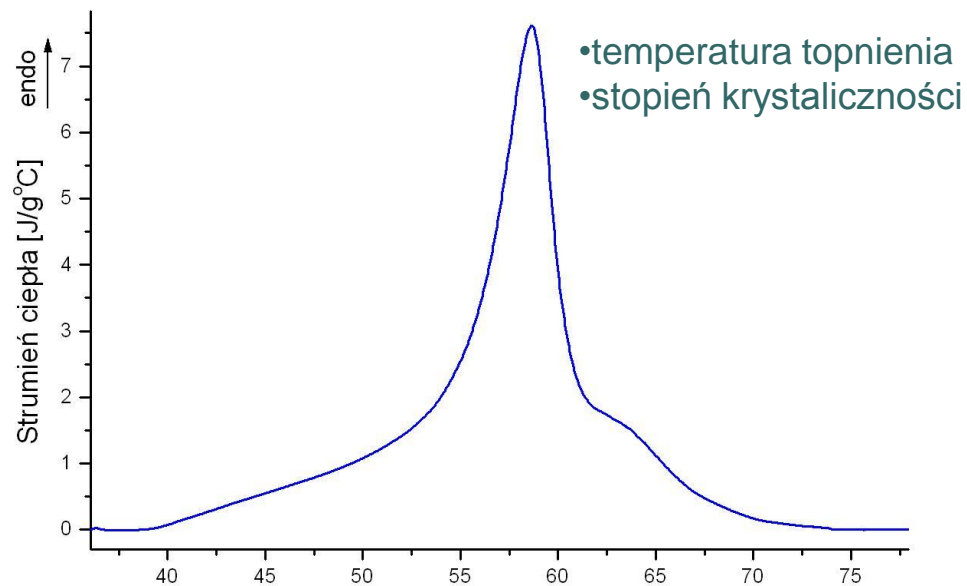
Przykłady materiałów	Δn
Lód H ₂ O	0,014
PCL7%, CHCl ₃ /DMF 50/50_10kV	0,046
PCL7%, CHCl ₃ /DMF 50/50_20kV	0,024
PCL10%, CHCl ₃ /DMF 50/50_15kV	0,124
PCL10%, CHCl ₃ /DMF 50/50_7,5kV	0,069
PCL8% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_7,5kV	0,079
PCL0-7%, CHCl ₃ /DMF 50/50_7,5kV	0,055
PCL9% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_10kV	0,072
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_15kV	0,074
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_12,5kV	0,072
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_10kV	0,071
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_8,5kV	0,057
PCL8% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_8,5kV	0,084
PCL14% CHCl ₃ /DMF 75/25_8,5kV	0,062

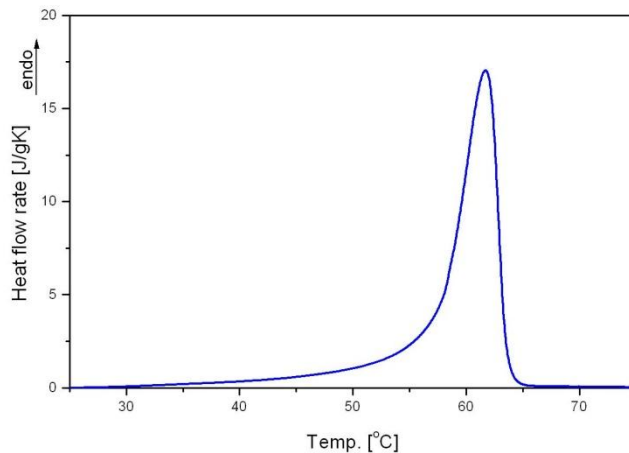
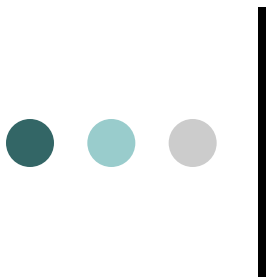


Skaningowa kalorymetria różnicowa

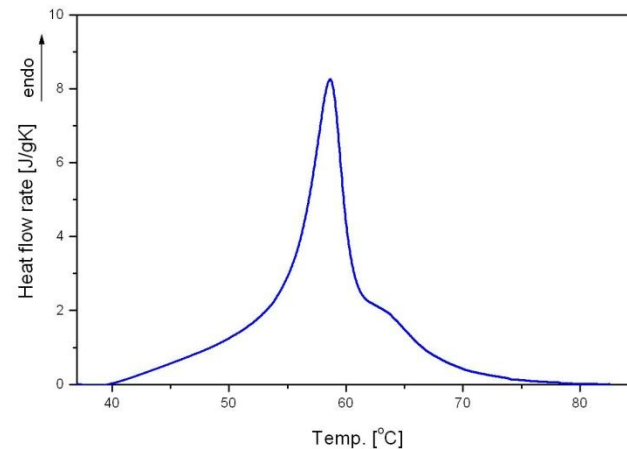


Zdjęcie kalorymetru różnicowego w PFP

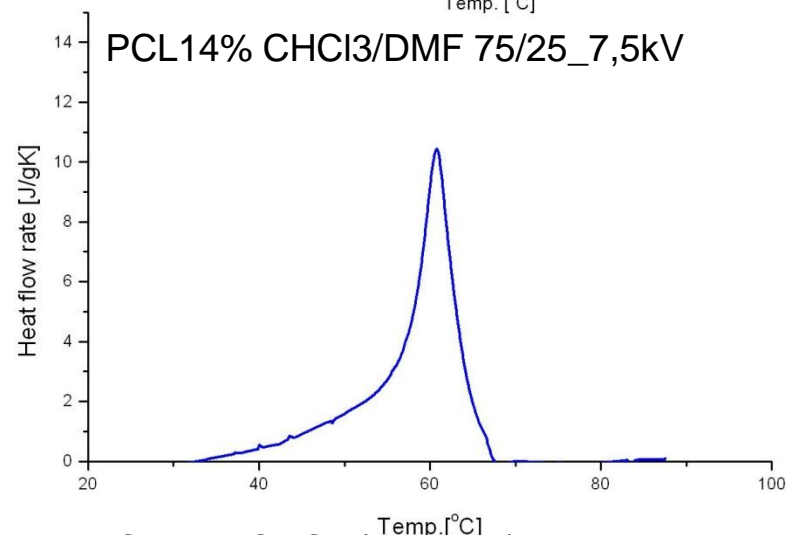




PCL14% CHCl₃/DMF 75/25 p \acute{l} atek



PCL14% CHCl₃/DMF 75/25_7,5kV



PCL12% CHCl₃/DMF 75/25_7,5kV

Some thermal characteristics of electrospun PBSu-DCH fiber mats and corresponding solvent-cast films as well as those of as-received PBSu-DCH pellets ($n = 3$).

Thermal property	Electrospun fiber mats	Solvent -cast films	As-received pellets
Melting temperature, T_m (°C)	113.6	111.2	114.1
Enthalpy of fusion, ΔH_f (J g ⁻¹)	73.9	96.9	85.1
Apparent degree of crystallinity (%) ^a	37.0	48.4	42.6
Degradation temperature, T_d (°C)	381.5	379.1	380.5

^a Based on the equilibrium enthalpy of fusion value of 200 J g⁻¹ [19].

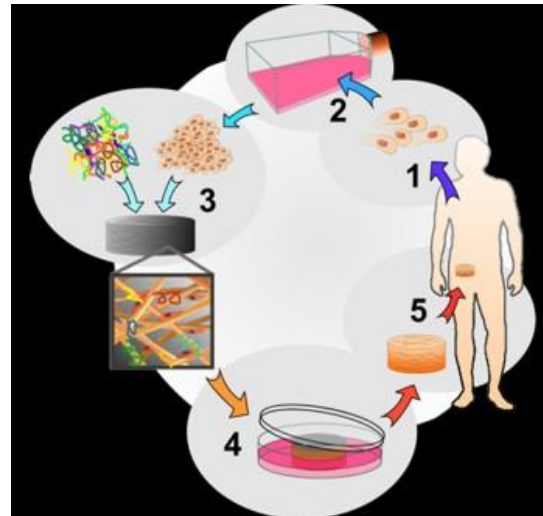
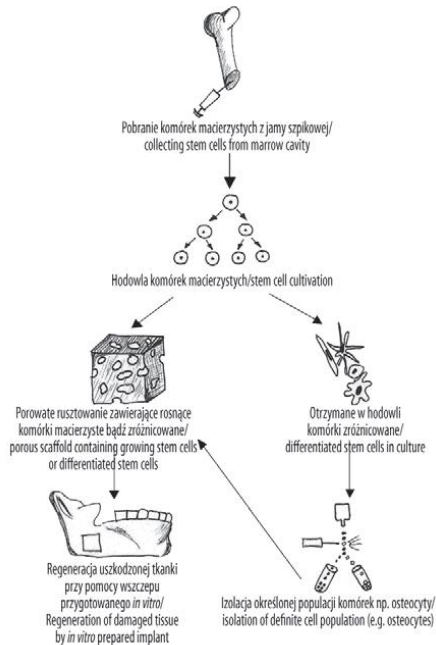
Electrospun 1,6-diisocyanatohexane-extended poly(1,4-butylene succinate) fiber mats and their potential for use as bone scaffolds

Sasipim Sutthiphong^{a,b}, Prasit Pavasant^c, Pitt Supaphol^{a,b,*}

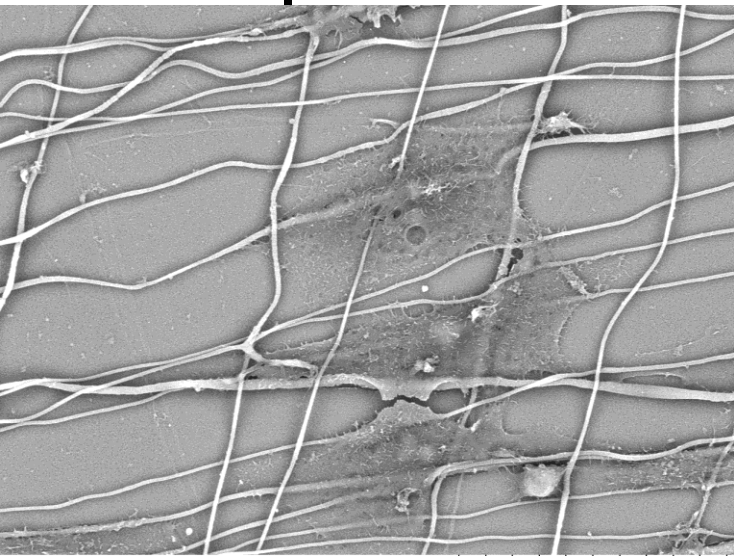
PCL7% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_7,5kV	58,8
PCL8% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_7,5kV	58,8
PCL9% CHCl ₃ /CH ₃ OH 75/25_7,5kV	61,1
PCL14% CHCl ₃ /DMF 75/25_5kV	58,3
PCL14% CHCl ₃ /DMF 75/25_7,5kV	58.0
PCL14% CHCl ₃ /DMF 75/25_12kV	58,2
PCL14% CHCl ₃ /DMF 75/25_15kV	58,2

Plany badań biologicznych

- Etap I: określenie szybkości wzrostu komórek w zależności od morfologii włókien
- Etap II: określenie wzrostu komórek od budowy wewnętrznej włókien

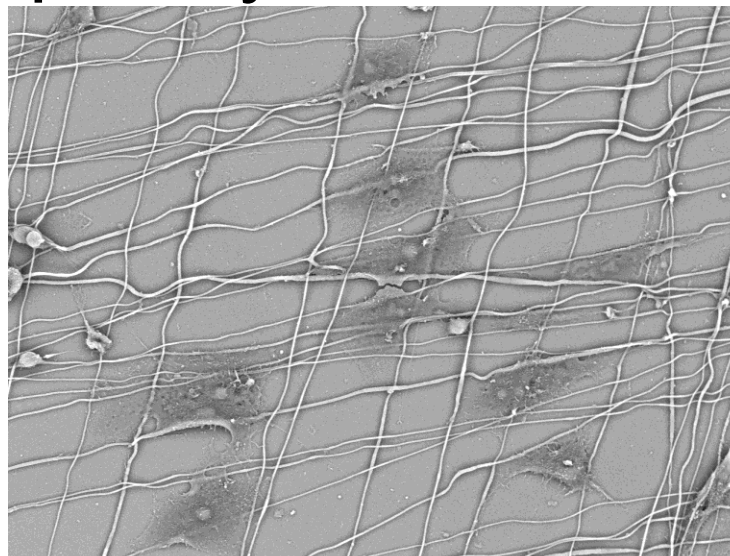


Hodowla hepatocytów



TM-1000_2480

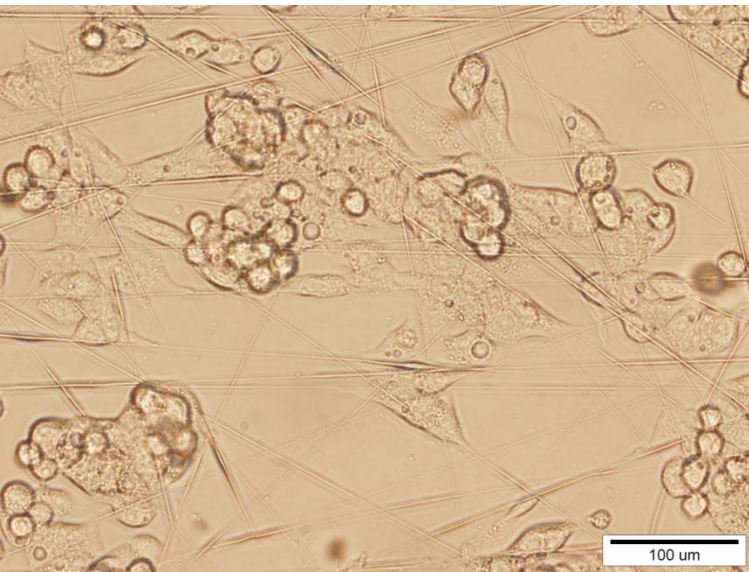
L x1,2k 50 um



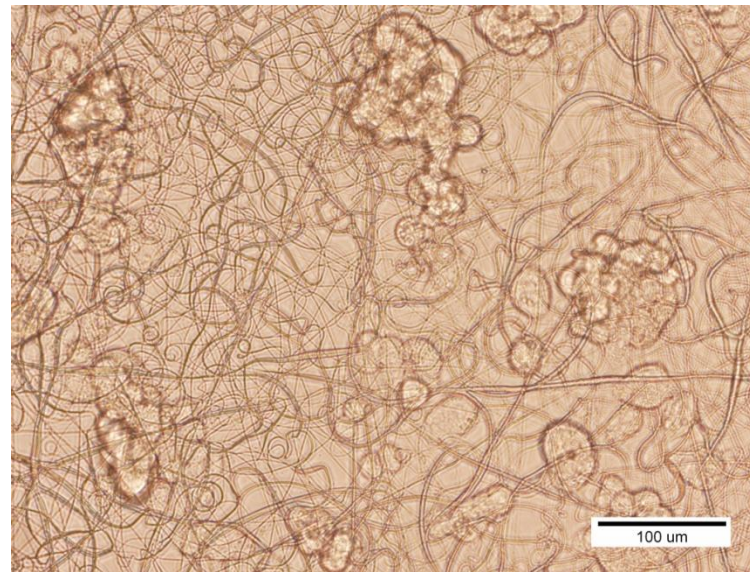
TM-1000_2479

L x600 100 um

PCL14%
CHCl₃/DMF 75/25



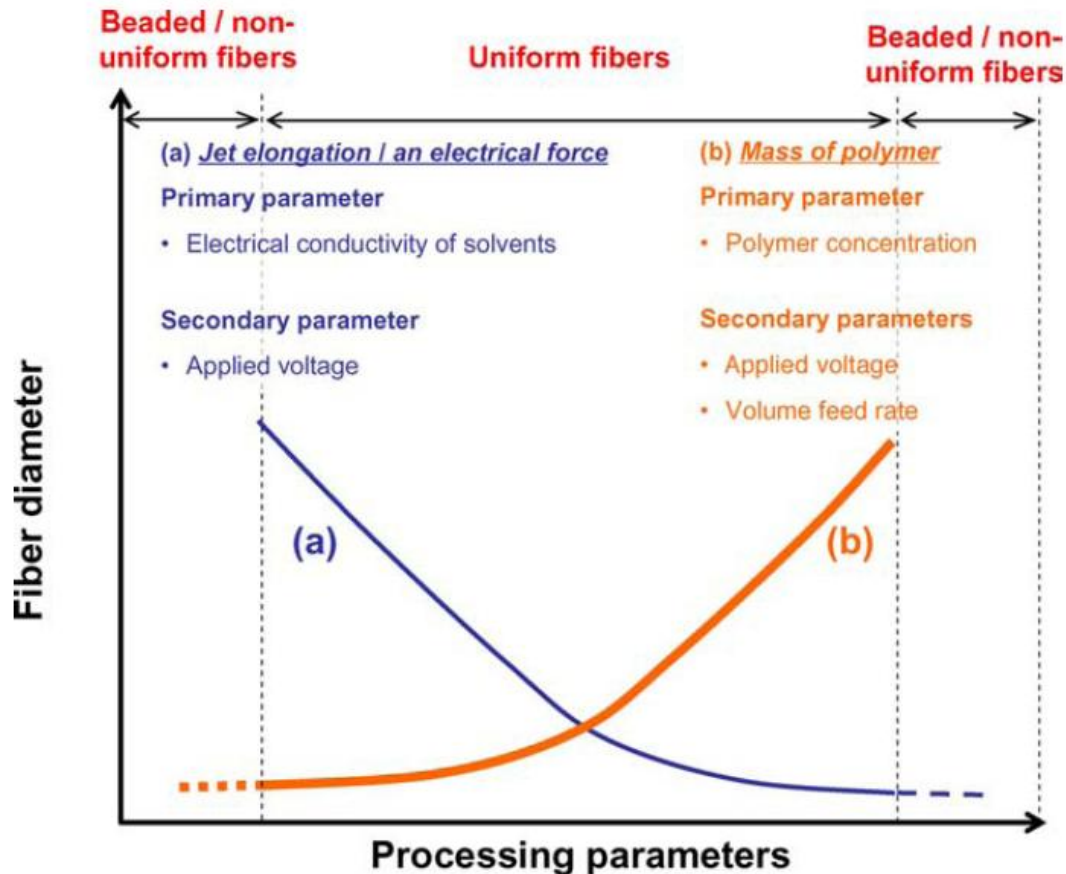
PCL7% CHCl₃/CH₃OH 75/25



PCL16% CHCl₃/DMF 75/25

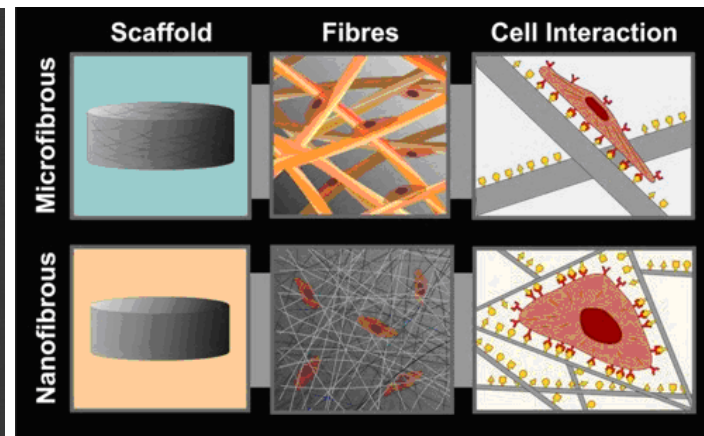
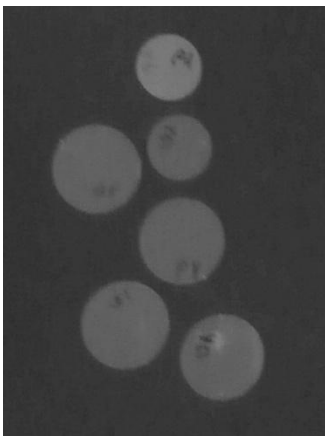
Podsumowanie

- Morfologia włókien zależy od budowy wewnętrznej roztworu, warunków przędzenia, warunków zewnętrznych,
- Stopień krystaliczności włókien jest niższy niż stopień krystaliczności polimeru krystalizującego w pokojowych warunkach.



Planowane badania

- o badania mikroskopowe, kalorymetryczne,
- o RTG,
- o wytworzenie nanowłókien z dodatkiem kolagenu,
- o hodowla komórek in-vitro: hepatocytów, fibroblastów.



• • •
|
Dziękuję





- **Biomaterials Companies**

- **BioForma Research & Consulting, Inc.**, fibrinolytic systems, protein-material interactions
- **Baxter International** develops technologies related to the blood and circulatory system.
- **Biocompatibles Ltd.** develops commercial applications for technology in the field of biocompatibility.
- **Carmeda** makes a biologically active surface that interacts with and supports the body's own control mechanisms
- **Collagen Aesthetics Inc.** bovine and human placental sourced collagens, recombinant collagens, and PEG-polymers
- **Endura-Tec Systems Corp.** bio-mechanical endurance testing of stents, grafts, and cardiovascular materials
- **Howmedica** develops and manufactures products in orthopaedics.
- **MATECH Biomedical Technologies**, development of biomaterials by chemical polymerization methods.
- **Medtronic, Inc.** is a medical technology company specializing in implantable and invasive therapies.
- **Molecular Geodesics Inc.**, biomimetic materials for biomedical, industrial, and military applications
- **Polymer Technology Group** is involved in the synthesis, characterization, and manufacture of new polymer products.
- **SurModics**, offers PhotoLink(R) surface modification technology that can be used to immobilize biomolecules
- **W.L. Gore Medical Products Division**, PTFE microstructures configured to exclude or accept tissue ingrowth.
- **Zimmer**, design, manufacture and distribution of orthopaedic implants and related equipment and supplies