

Optymalizacja procesu  
elektroprzędzenia  
nanowłókien polimerowych

Diana Lamparska

# W jakim celu optymalizujemy proces?

- **Kontrola morfologii otrzymywanych włókien**

(porowatość, defekty – ważne dla potencjalnych zastosowań, np. rusztowania komórkowe w biomedycynie)

- **Kontrola wymiarów otrzymywanych włókien - średnica**

(jak najcieńsze włókna – do symulacji przepływów łańcuchów białkowych; odpowiednia średnica dla wzrostu komórek)

- **Kontrola powierzchni pokrycia targetu włóknami**

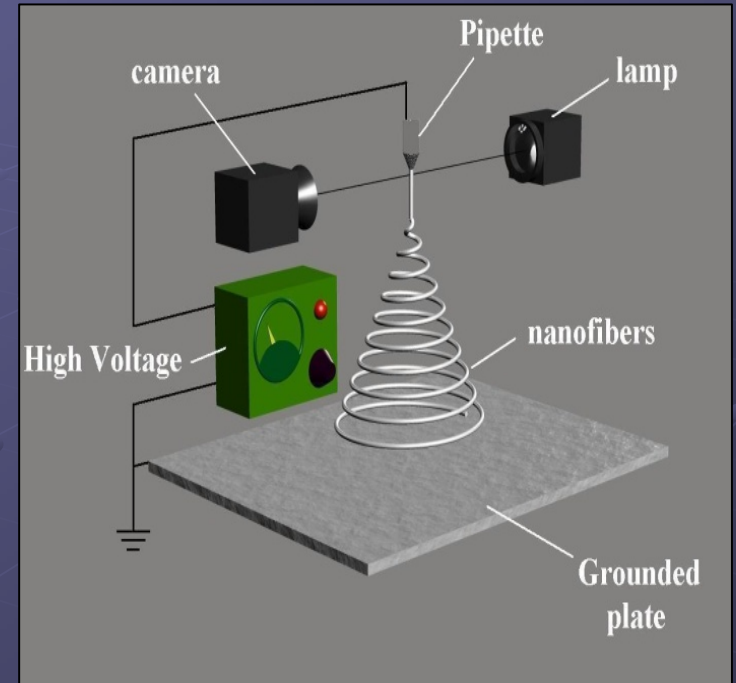
(ogniskowanie lub jak największy obszar pokrywany w możliwie krótkim czasie)

- **Sterowanie ułożeniem włókien na targacie**

(włókna równoległe w celu ułatwienia cięcia włókien do badań przepływów krótkich odcinków w mikrokanałach)

# Jakie parametry optymalizujemy?

1. Masa cząsteczkowa, architektura cząsteczki polimeru
2. Właściwości roztworu  
(lepkość, przewodność, napięcie powierzchniowe)
3. Stężenie polimeru w roztworze
4. Skład roztworu (rodzaj rozpuszczalnika, dodatkowa zawartość elektrolitu)
5. Potencjał elektryczny między dyszą a targetem
6. Prędkość podawania roztworu
7. Odległość między dyszą i powierzchnią targetu
8. Charakter i kształt targetu
12. Warunki zewnętrzne  
(temperatura otoczenia, wilgotność powietrza)

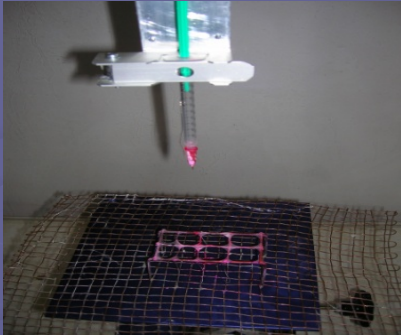


9. Kąt rozwarcia stożka Taylora
10. Długość odcinka prostego
11. Natężenie prądu przepływającego przez układ

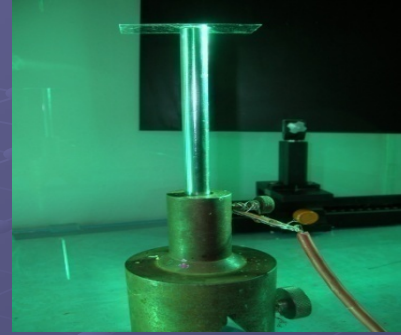
# Jakich informacji oczekujemy?

- Wpływ parametrów układu na kąt rozwarcia stożka Taylora
- Wpływ charakteru targetu na strukturę i ułożenie włókien

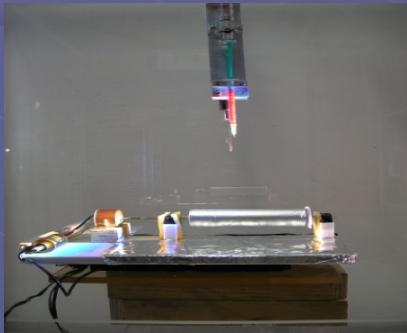
# Rodzaje stosowanych targetów



Układ standardowy



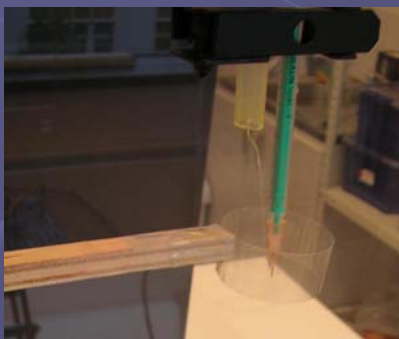
Metalowy pręt



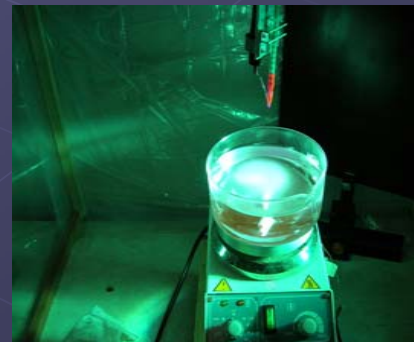
Obracający się walec



Dodatkowy pierścień o niezależnym źródle napięcia



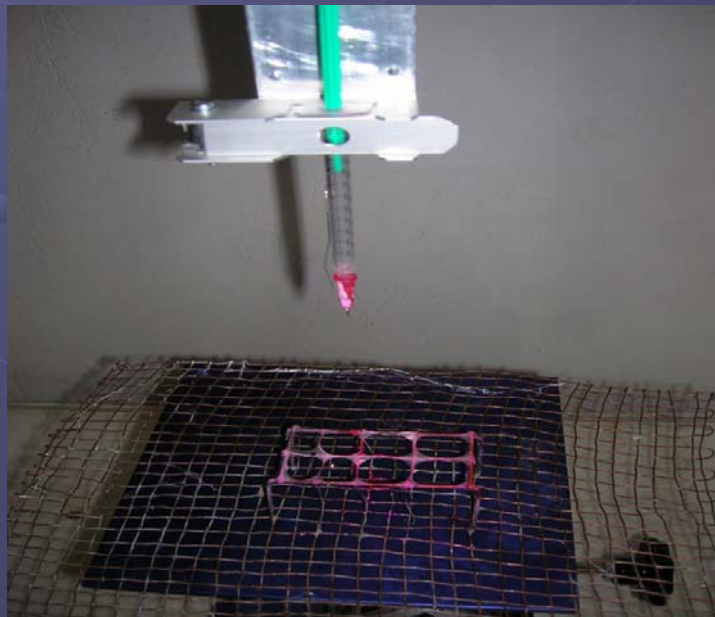
Dodatkowy walec z folii drukarskiej



Powierzchnia wody

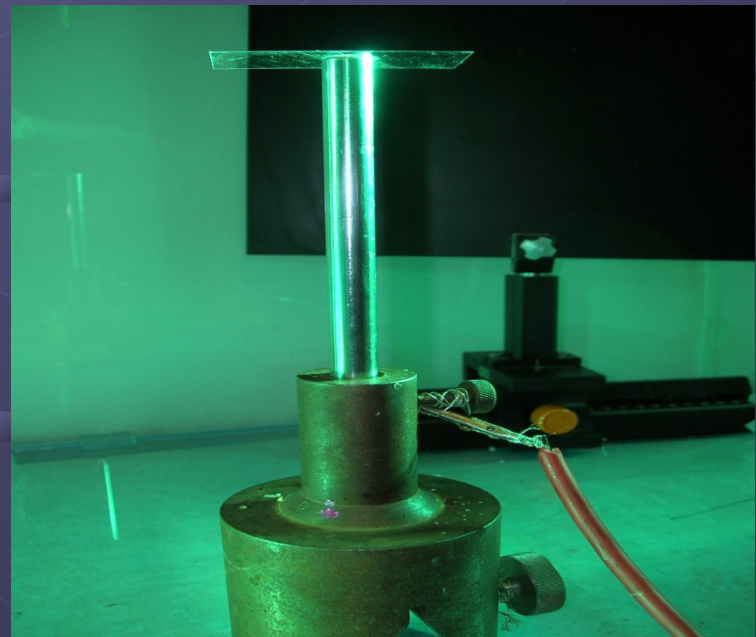
# Układ standardowy

- mikroskopowe szkiełko nakrywkowe, umieszczone na uziemionym rusztowaniu z krzyżujących się drutów
- optymalna odległość: 15 cm od wylotu z dyszy
- pozwala na w miarę równomierne pokrycie szkiełka włóknami

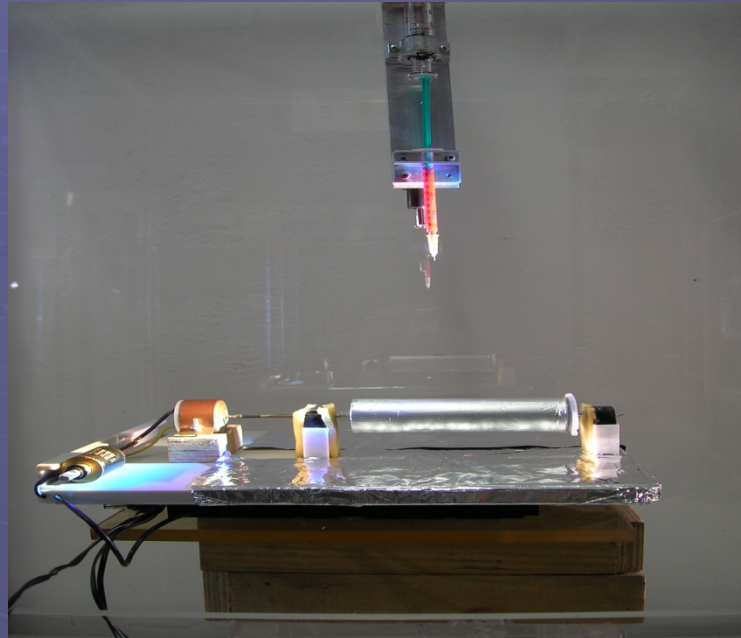


# Metalowy pręt o przekroju kołowym

- dodatkowe skoncentrowanie włókien na obszarze szkiełka znajdującym się bezpośrednio nad metalową powierzchnią pręta
- Bezpośrednio nad prętem uzyskuje się gęstą sieć włókien
- pozostałe obszary szkiełka pokrywane są włóknami w bardzo nieznacznym stopniu



# Ruchomy target – obracający się wałek

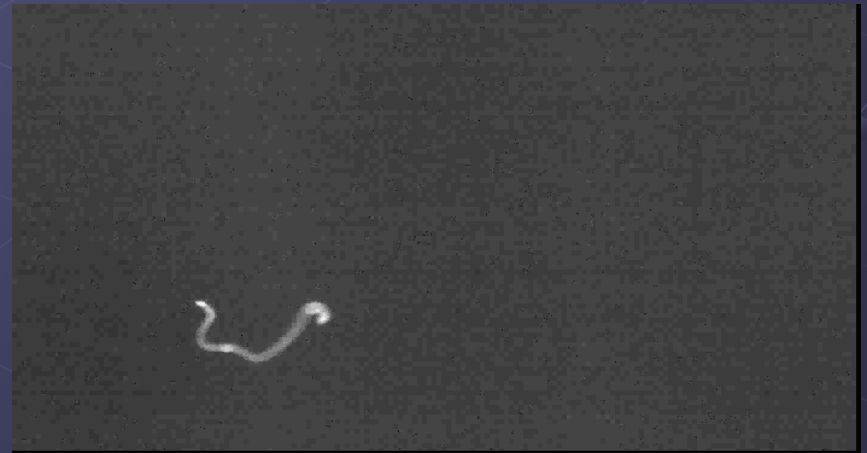
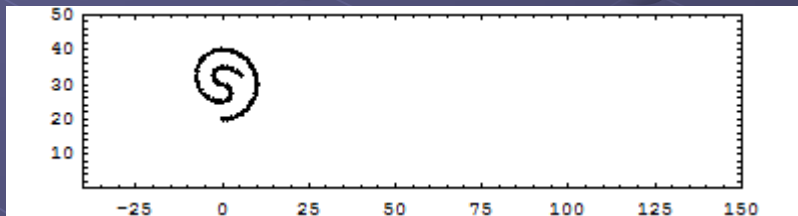


- możliwość przesuwania walca względem dyszy
- pozwala na równomierne pokrycie powierzchni folii
- uzyskiwanie możliwie pojedynczej warstwy włókien



# Układ równoległych drutów – otrzymywanie włókien równoległych

- uzyskanie sieci równoległych włókien
- znaczne ułatwienie cięcia włókien
- możliwość otrzymania odcinków o powtarzalnej, kontrolowanej długości
- do badania przepływów w mikrokanalach – weryfikacja symulacji numerycznych przepływów łańcuchów białkowych



### A. Motion of single fibers

The motion of a single fiber strand in Poiseuille flow shows a generic behavior. Independently of the initial configuration, it fairly rapidly (depending on its length and degree of entanglement), straightens out along the streamlines. It then begins a flipping or tumbling motion, which is almost periodic. Almost, not exactly, because the fiber has a tendency to migrate toward or away from the wall, moving through areas of different flow velocities. The direction of migration will be discussed further on.

Due to this generic behavior we will in this report concentrate on the analysis of the motion of fibers, which initially are aligned with the flow.

Fig. 3 and 4 show several typical snapshots of the evolution of a single fiber (top to bottom). In both cases the

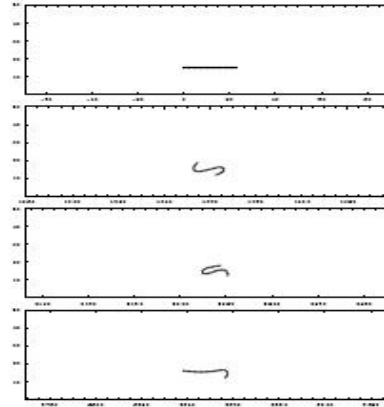


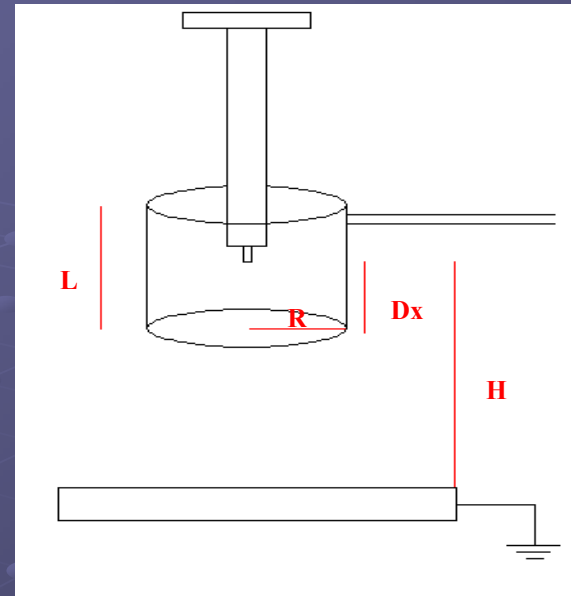
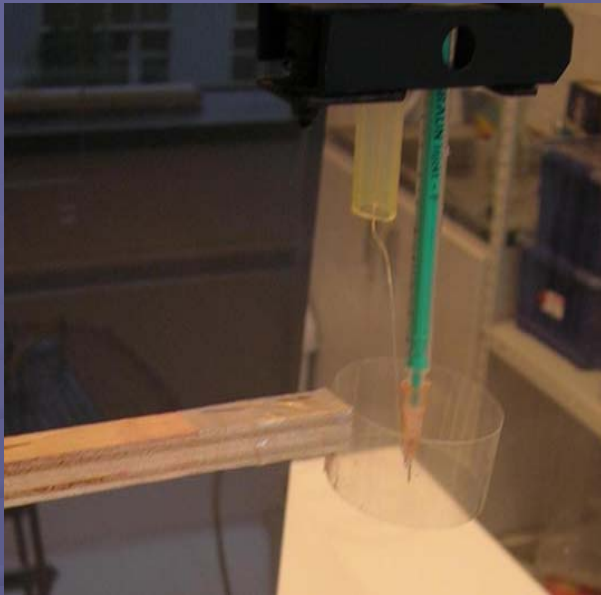
FIG. 3: Flipping/tumbling motion of a fiber. Characteristic ways of flipping, from top to bottom: initial fiber position ( $z = 15$ ), symmetric flip, semi-symmetric flip (head and tail both fold, but in an asymmetric way), head flip (only head folds).

fiber is aligned with the flow in the initial configuration but with different distance from the wall. Notice, that at  $z = 15$  (Fig. 3) the flipping motion is different from that observed, when the fiber is set initially at  $z = 20$  (Fig. 4). In general we have observed a tendency for fibers being closer to the wall to initiate its flip-over from the head, while fibers moving farther away from the wall, to flip once beginning from the head (bending it into areas of slower flow), once beginning from the tail (bending it into areas of faster flow). There is also an intermediate region, where symmetric (head and tail) or semi-symmetric flips occur.

### B. Dependence on initial position within the channel

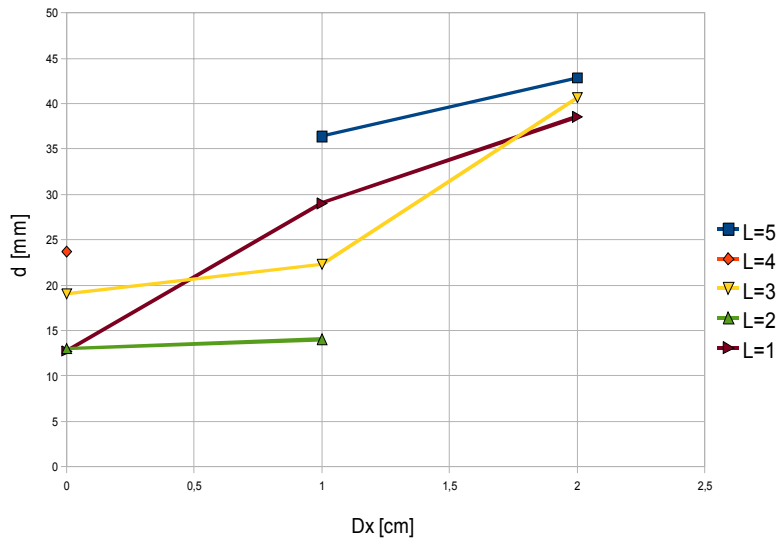
The analysis of the dependence of fiber dynamics on the initial position within the channel was performed for a fiber with  $N = 20$  segments and a stiffness given by  $A = 0.5$ . To quantify the change of position of the fiber in time,

# Dodatkowy walec skupiający strugę włókien

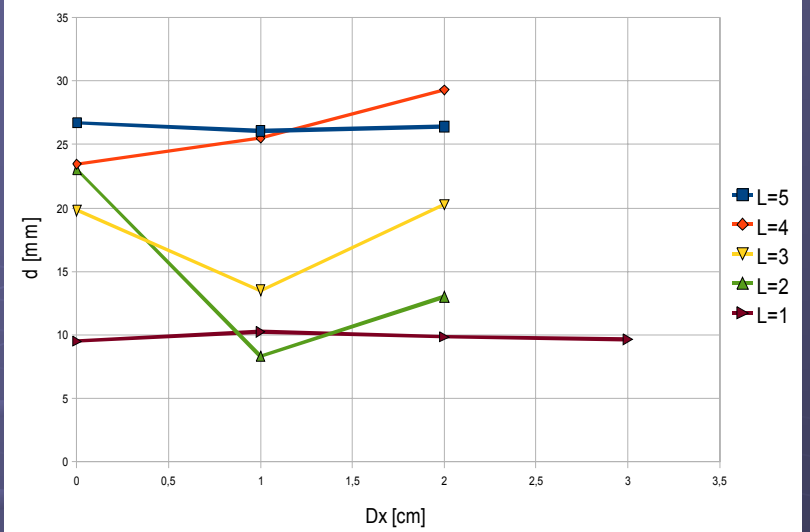


- walec z folii drukarskiej
- odpychanie elektrostatyczne strugi włókien – skupienie wiązki
- zmienne: wysokość i promień walca  
odległość wylotu z dyszy od dolnej krawędzi walca
- stałe: odległość wylotu z dyszy od targetu  
szybkość podawania roztworu
- mierzone: kąt rozwarcia stożka  
długość odcinka prostego

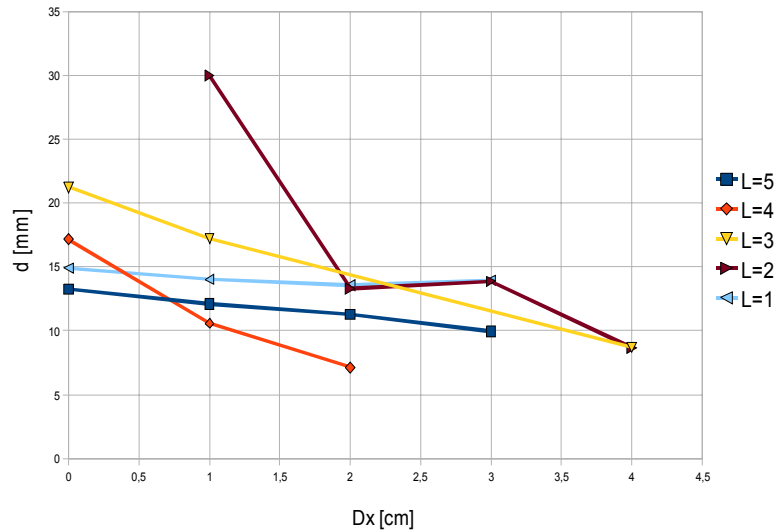
Wykres zależności długości odcinka prostego od odległości  $D_x$  dla  $R = 1$  cm



Wykres zależności długości odcinka prostego od odległości  $D_x$  dla  $R = 2$  cm



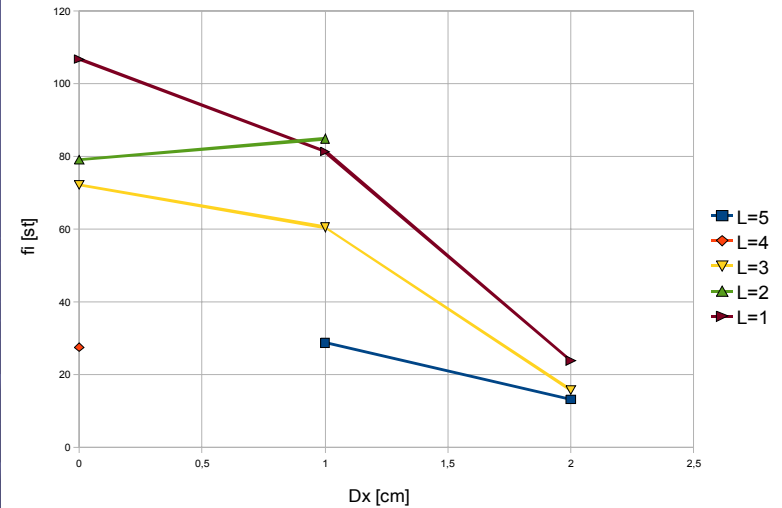
Wykres zależności długości odcinka prostego od odległości  $D_x$  dla  $R = 3$  cm



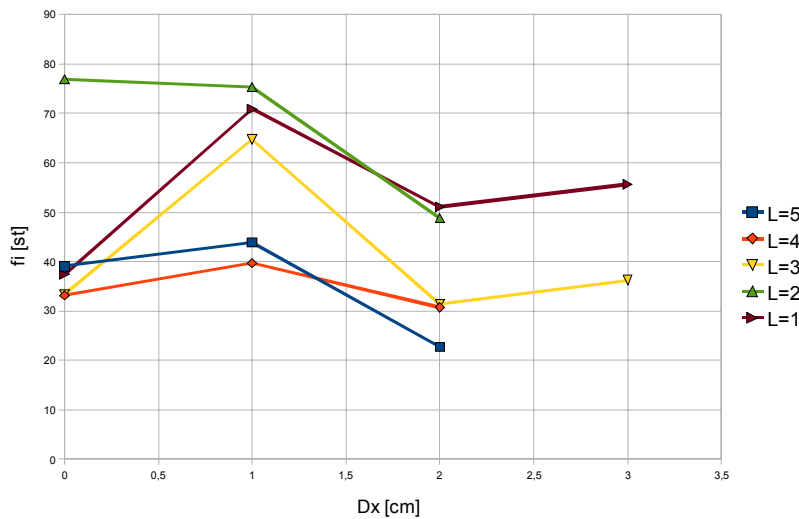
Bez dodatkowego walca: 60-70°

Możliwość zmniejszenia wartości kąta ponad 3x (poniżej 20°)

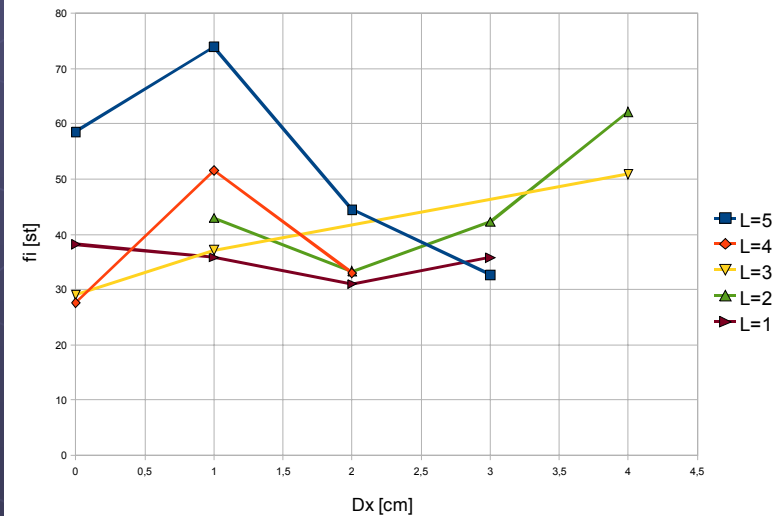
Wykres zależności wielkości kąta rozwarcia stożka od odległości Dx dla R = 1 cm



Wykres zależności wielkości kąta rozwarcia stożka od odległości Dx dla R = 2 cm

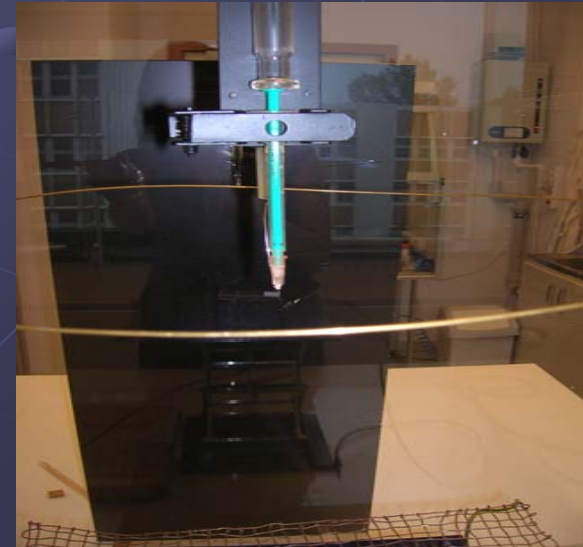


Wykres zależności wielkości kąta rozwarcia stożka od odległości Dx dla R = 3 cm

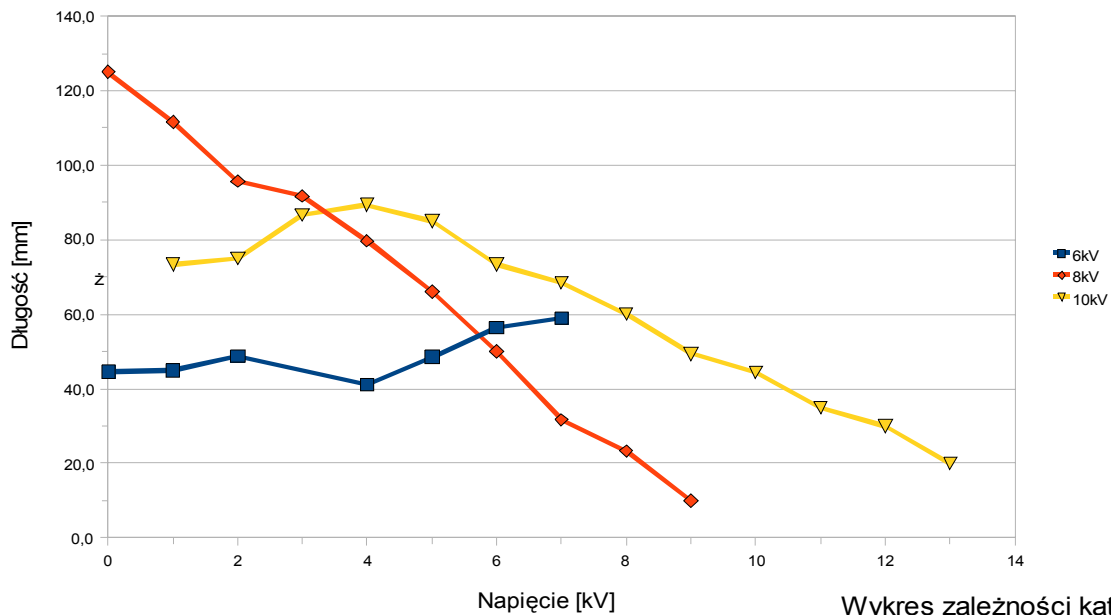


# Optymalizacja geometrii układu elektrod i pola elektrycznego

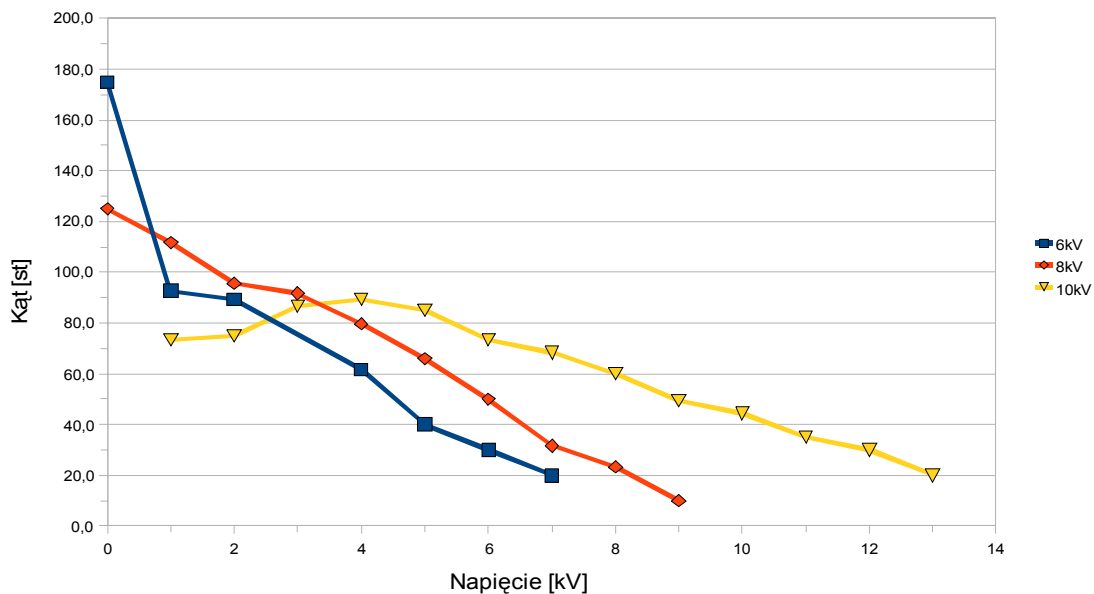
- dodatkowy pierścień, podłączony do niezależnego źródła napięcia
- zmienne: położenie pierścienia względem poziomu wylotu z dyszy  
średnica pierścienia  
napięcie pierścienia
- stałe: odległość wylotu z dyszy od targetu  
szybkość podawania roztworu
- mierzone: kąt rozwarcia stożka  
długość odcinka prostego



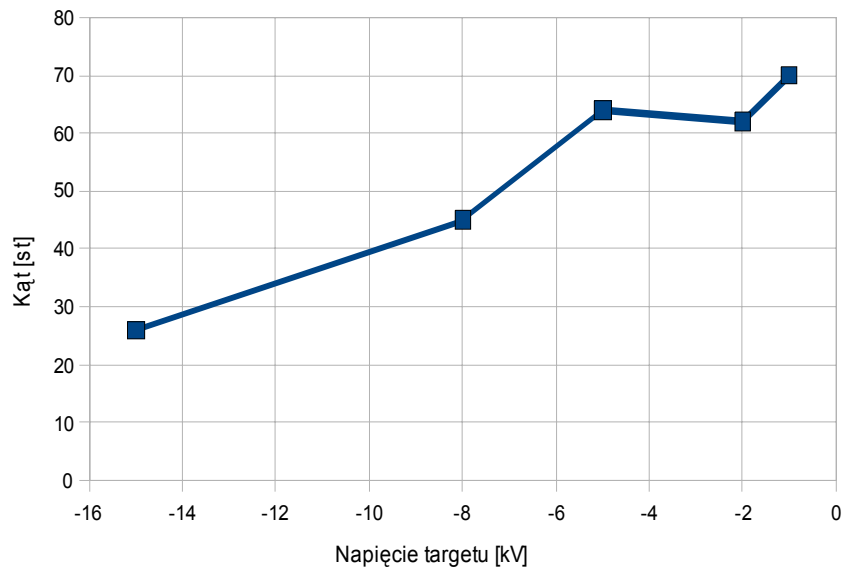
Wykres zależności długości odcinka prostego od napięcia dyszy przy różnych napięciach pierścienia



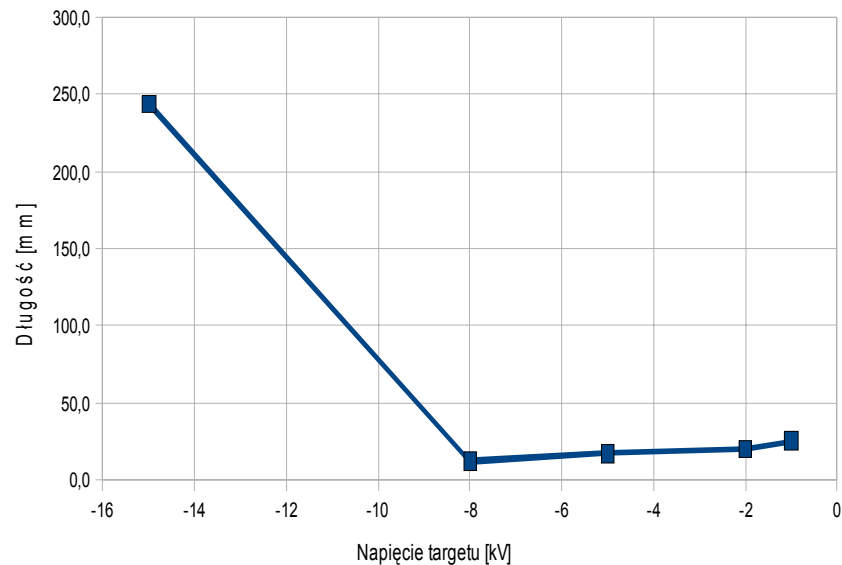
Wykres zależności kąta rozwarcia stożka od napięcia dyszy dla trzech różnych wartości napięcia pierścienia



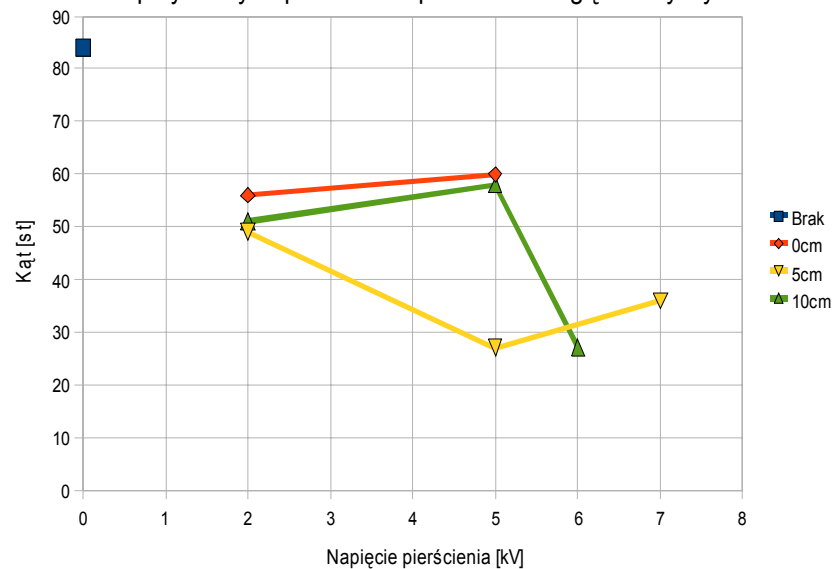
Wykres zależności kąta rozwarcia stożka od napięcia targetu



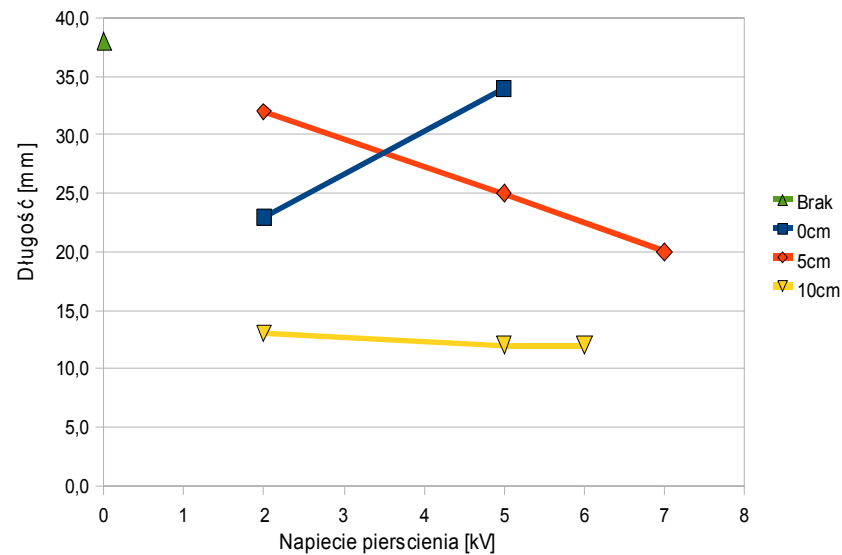
Wykres zależności długości odcinka prostego od napięcia targetu



Wykres zależności wielkości kąta rozwarcia stożka od napięcia pierścienia przy różnych położeniach pierścienia względem dyszy



Wykres zależności długości odcinka prostego od napięcia pierścienia przy różnych położeniach pierścienia względem dyszy

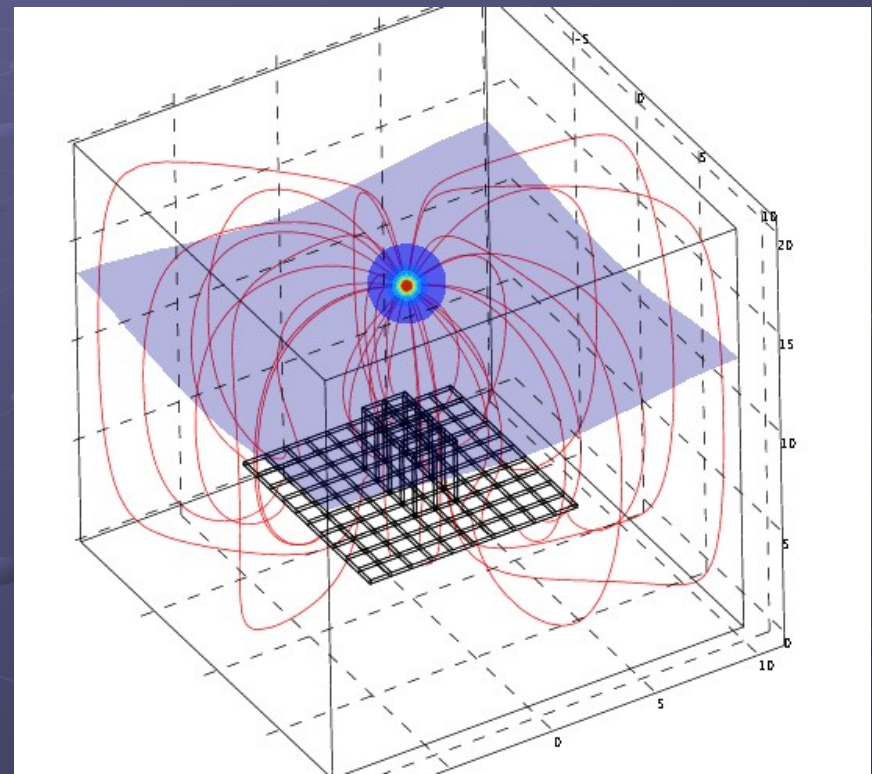
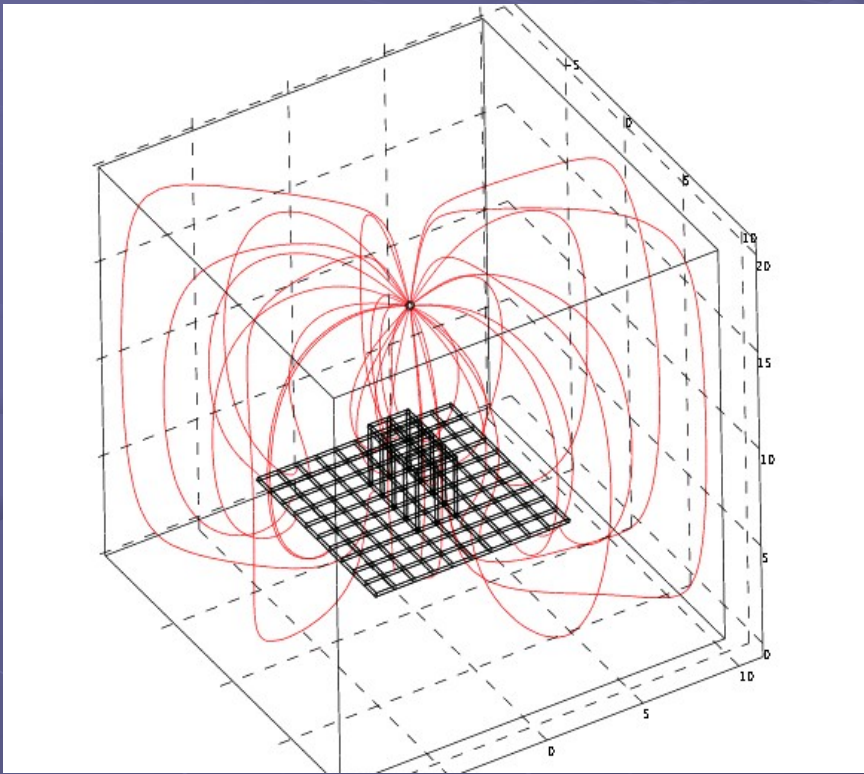




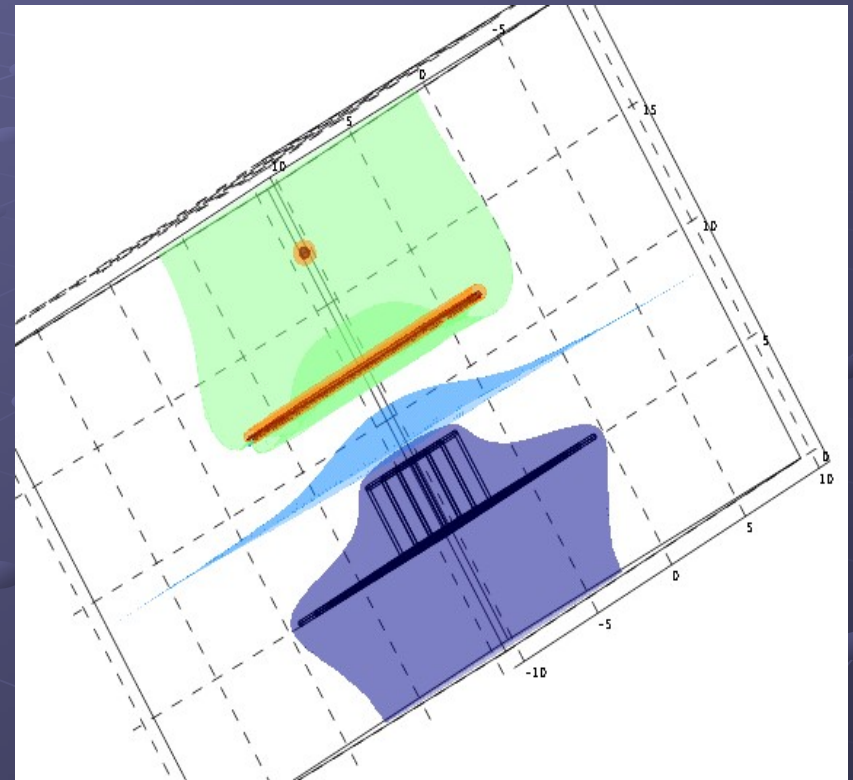
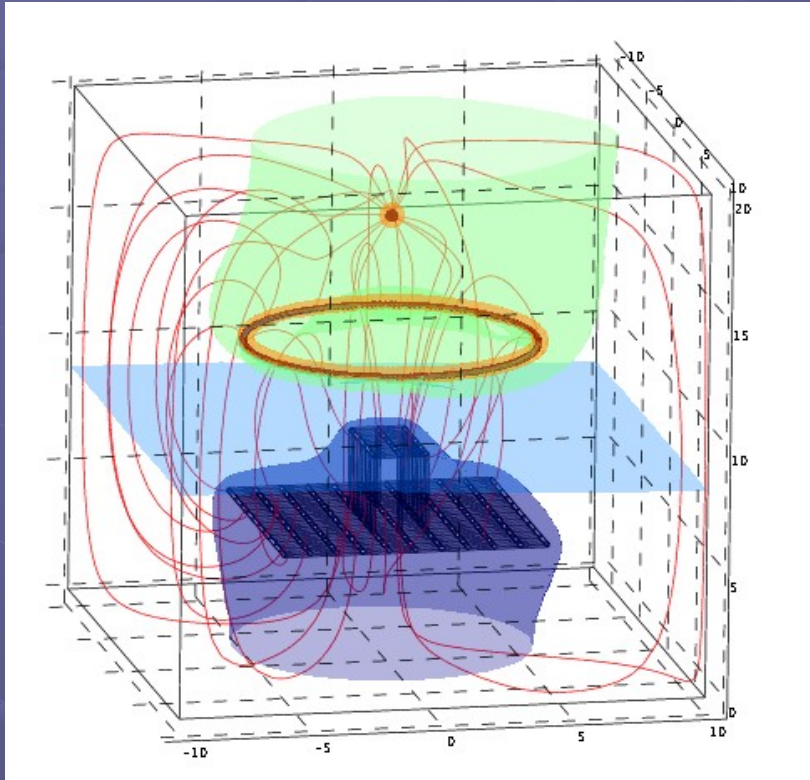
# Wnioski

- ze wzrostem napięcia przyłożonego do dyszy wzrasta długość odcinka prostego
- ze wzrostem napięcia przyłożonego do dyszy maleje wartość kąta rozwarcia stożka Taylora
- przy stałym napięciu przyłożonym do dyszy, ze wzrostem napięcia przyłożonego do pierścienia długość odcinka prostego rośnie
- przy stałym napięciu przyłożonym do dyszy, ze wzrostem napięcia przyłożonego do pierścienia wartość kąta rozwarcia stożka Taylora maleje
- włókna otrzymane w procesie przedzenia przy napięciach ujemnych są cieńsze niż włókna przedzone przy napięciu dodatnim, równym co do modułu napięciu ujemnemu

# Symulacje pola elektrycznego

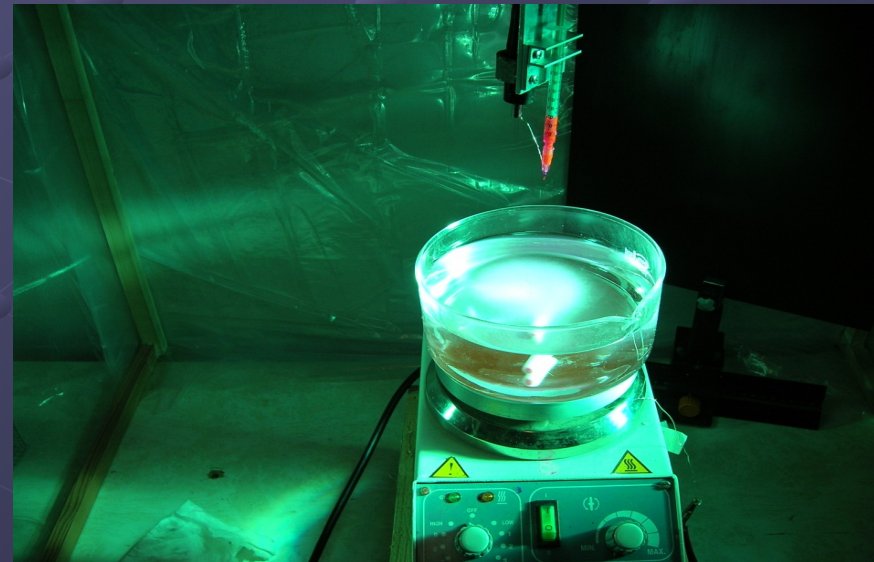


# Symulacje pola elektrycznego



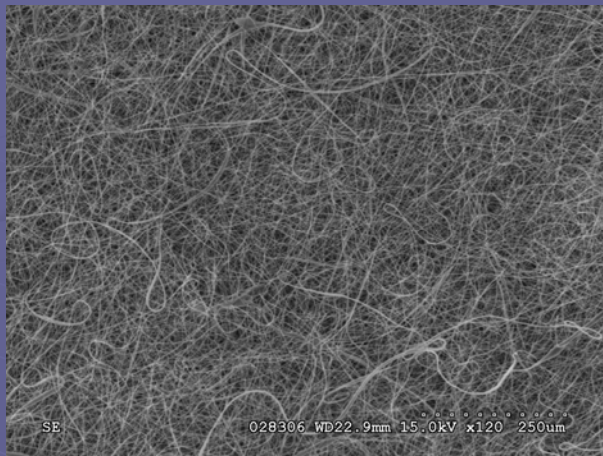
# Przędzenie na powierzchnię wody

- Przędzenie bezpośrednio na powierzchnię wody
- Dodatkowe mieszanie na mieszadle magnetycznym
- Roztwory: PCL/PEOX w  $\text{CHCl}_3$  – PEOX częściowo wymywany przez wodę  
PLLA w  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  – całkowicie nierozpuszczalny w wodzie
- Błoniaste struktury o regularnym kształcie i „porowatej” powierzchni.  
Nie przepuszczalne dla wody.
- Wielkości „porów” - odległości między włóknami sterowane ilością warstw (czasem przędzenia)
- Potencjalne zastosowanie: jako filtry lub membrany
- Trwają badania dyfuzji przez błonę z włókien

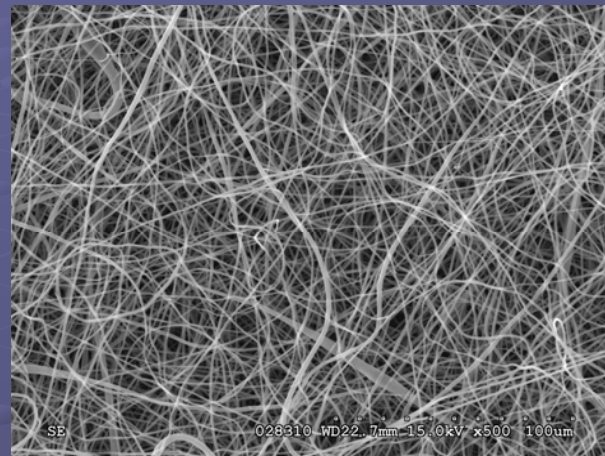


# SEM

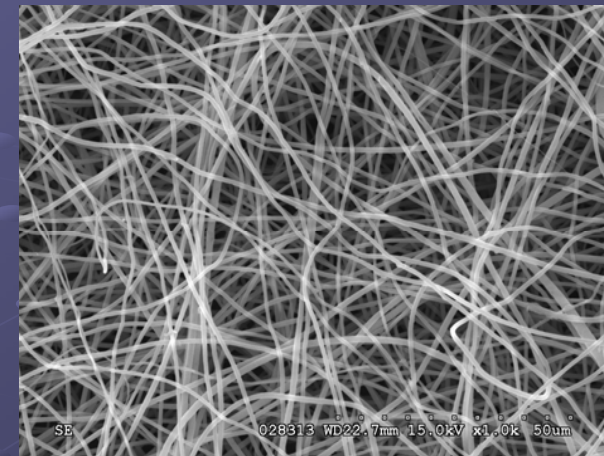
Średnice włókien: 0,3 – 5  $\mu\text{m}$



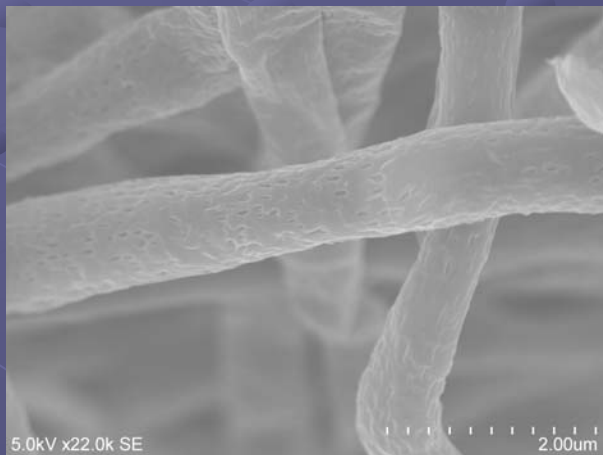
120x



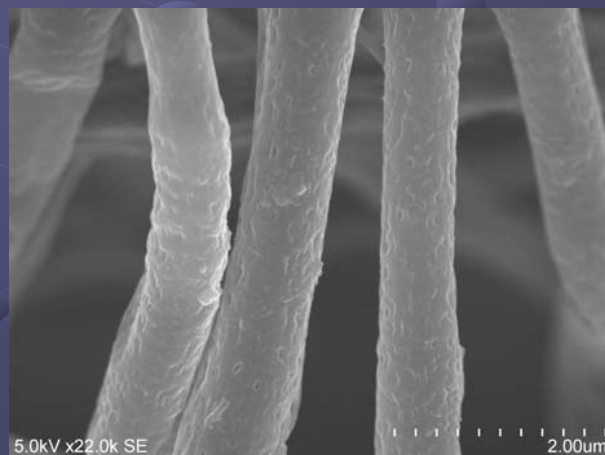
500x



1000x



22000x



22000x



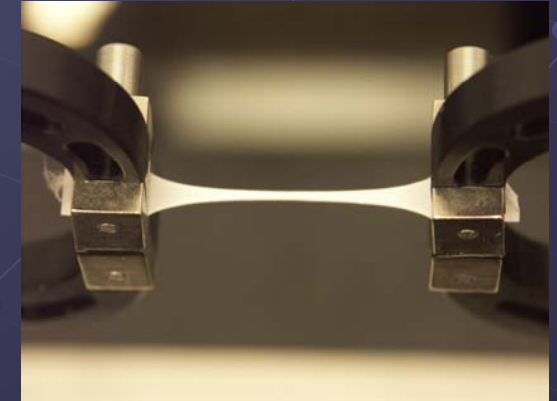
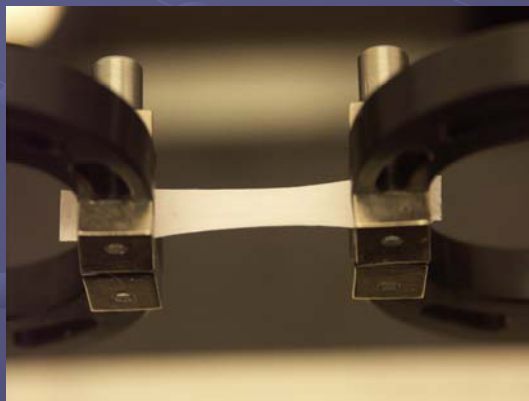
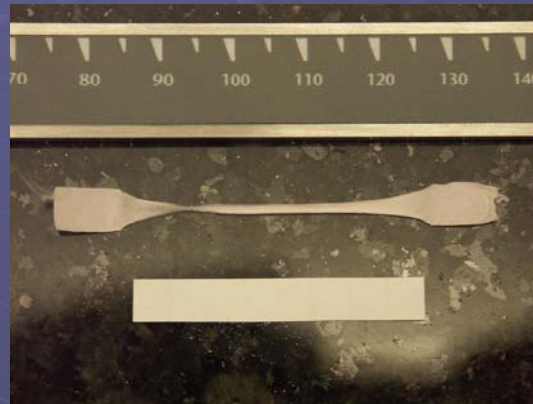
70000x

# Próby wytrzymałości

Maszyna wytrzymałościowa: MTS Tytron 250

Stała prędkość rozciągania: 4 mm/min

Wymiary próbek: 6 x 40 mm



# Wyniki prób wytrzymałościowych

Przebadano 5 próbek o wymiarach 6 x 40 mm

	Napężenie max [MPa]	Moduł Younga [MPa]
1	1,14	18,4
2	1,47	21,5
3	1,27	18,0
4	1,42	21,1
5	1,28	17,9
śr.	1,32	19,4

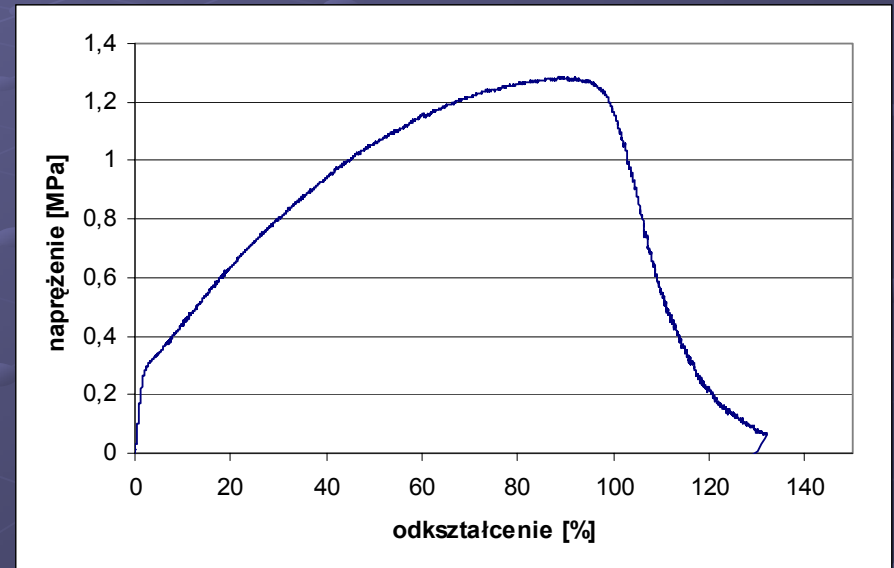
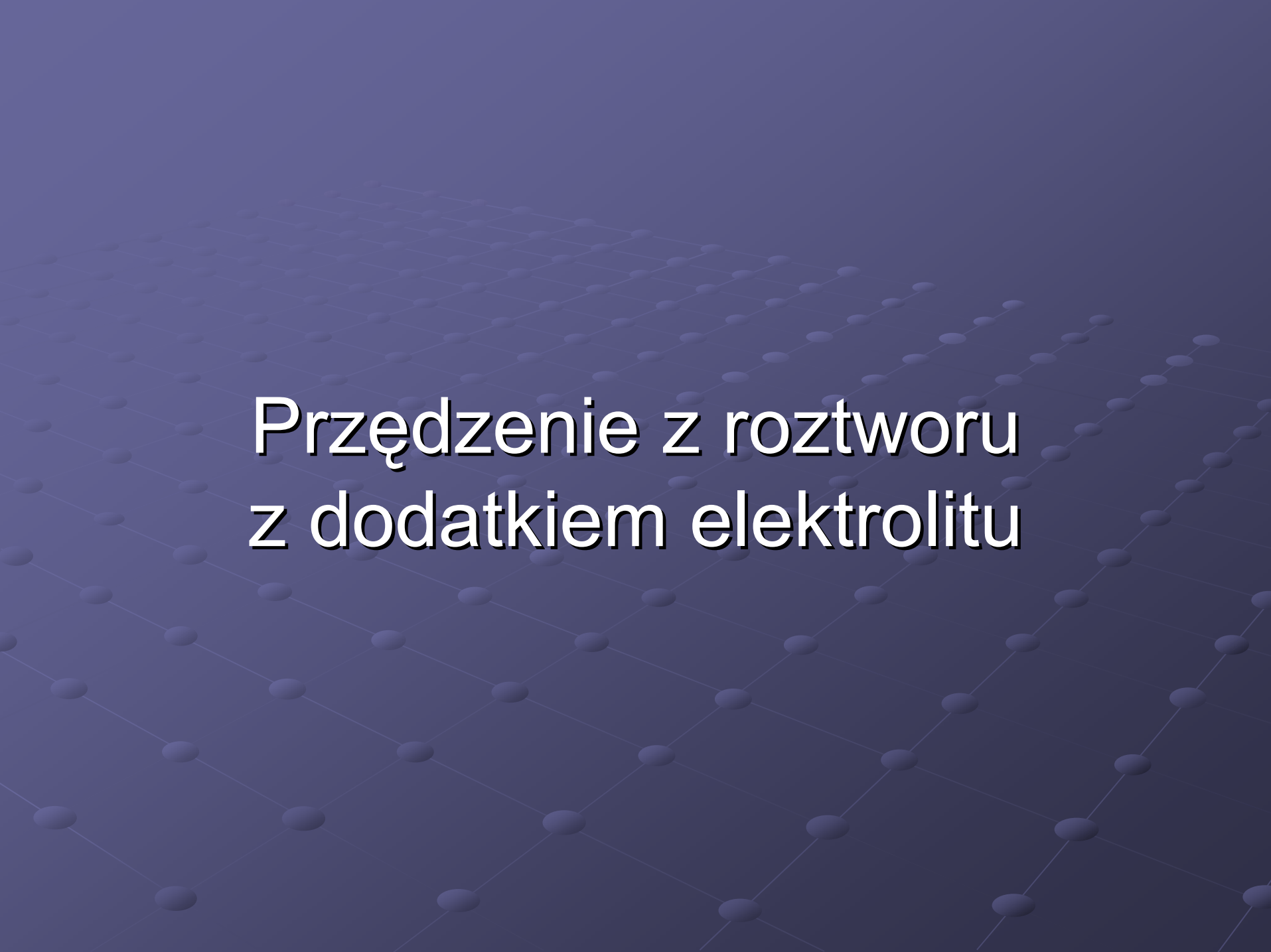


Table 1

Comparison of selected material properties of electrospun scaffolds to biological tissues. Values given for DNA scaffold are averaged from all samples ( $n=24$ ). DNA/polymer composite scaffolds have mechanical properties that approximate those of skin and cartilage

	DNA scaffold	Bone [22]	Skin [30]	Cartilage [30]
Elastic modulus	35 MPa	1–20 GPa	15–150 MPa	130 MPa
Ultimate strength	3.3 MPa	53–133 MPa	5–30 MPa	19 MPa
Ultimate strain (%)	45	3–5	35–115	20–120

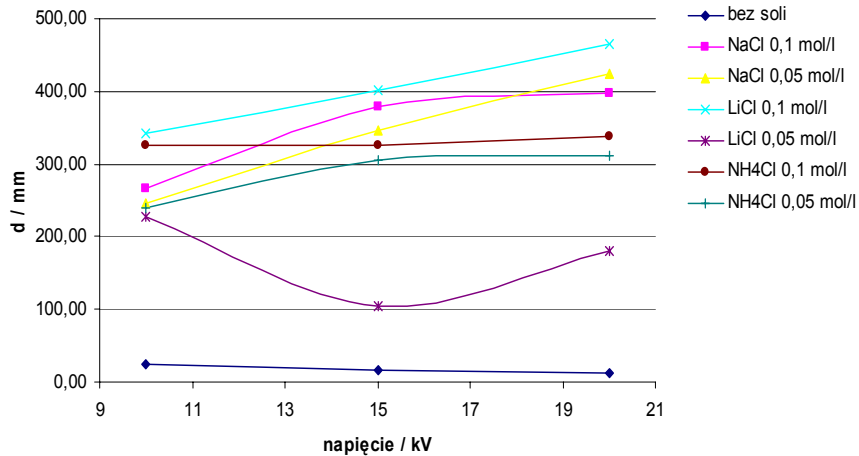


# Przewodzenie z roztworu z dodatkiem elektrolitu

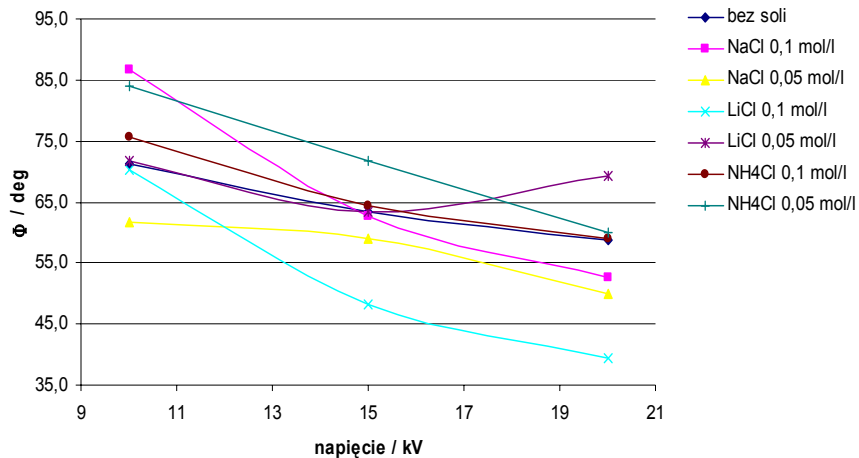


# Roztwór 3% PEOX w 40% EtOH

Wykres zależności długości odcinka prostego od napięcia dyszy dla różnych soli (roztwory 40% EtOH)



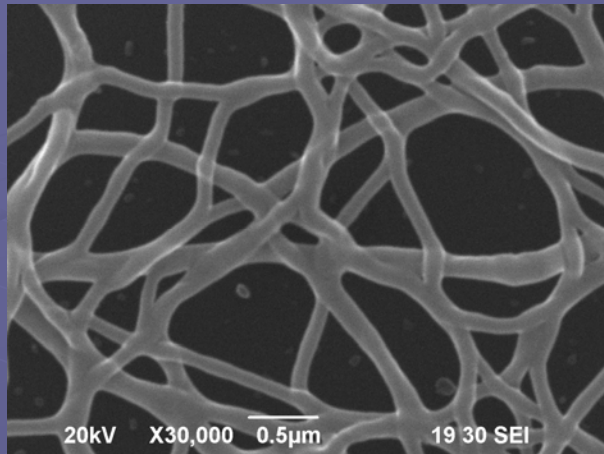
Wykres zależności kąta rozwarcia stożka od napięcia dyszy dla różnych soli (roztwory 40% EtOH)



sól	c [mol/L] S [ $\mu$ S/cm]	E [kV]	$\Phi$ [deg]	d [mm]
-	0,0	10	71	66
		15	63	47,19
		20	59	8,51
NaCl	0,01	10	87	265
		15	63	380
		20	53	467
NaCl	399	10	61	245
		15	59	346
		20	50	425
LiCl	0,01	10	70	342
		15	48	402
		20	39	362
LiCl	281	10	71	228
		15	63	104
		20	69	180
NH4Cl	0,01	10	75	325
		15	64	326
		20	59	337
NH4Cl	458	10	84	240
		15	71	305
		20	60	311
NH4Cl	0,02	10	84	240
		15	71	305
		20	60	311
NH4Cl	906	10	84	240
		15	71	305
		20	60	311

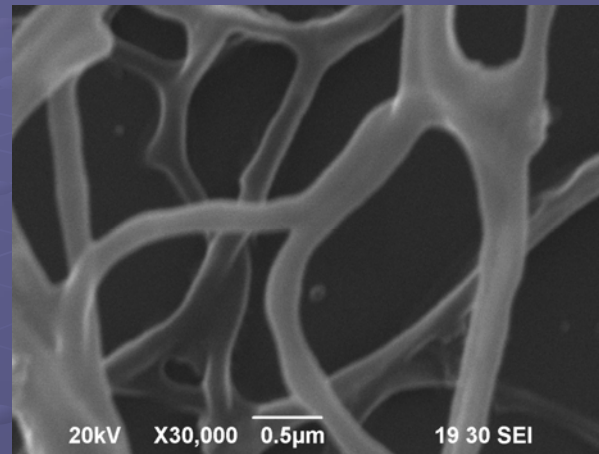
# Fotografie SEM włókien PEOX z dodatkiem soli:

NaCl



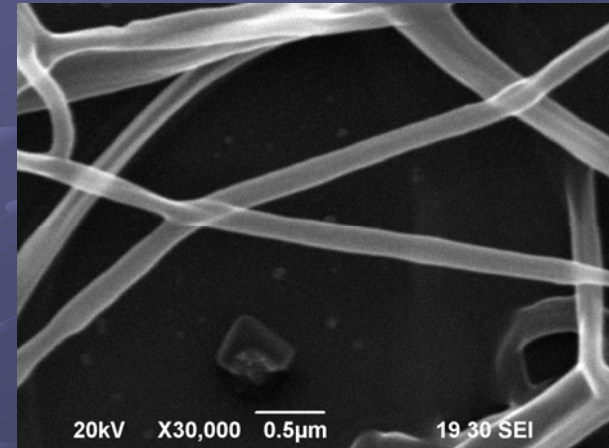
0,02 mol/L

LiCl

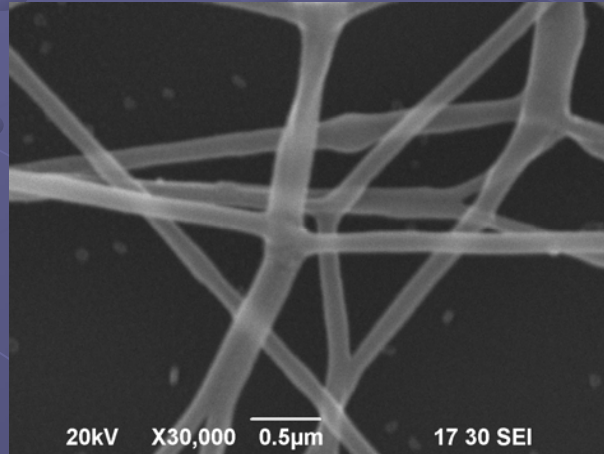


0,02 mol/L

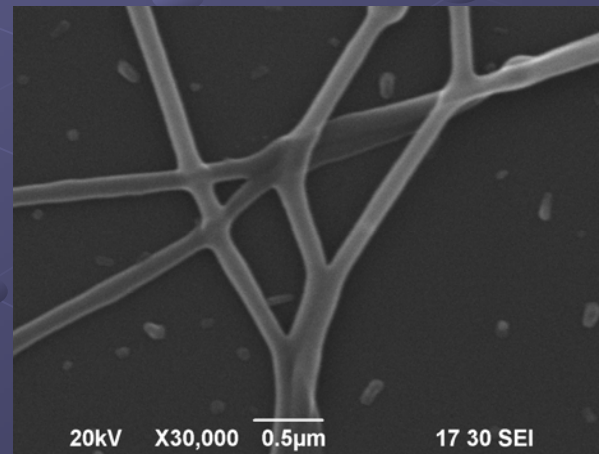
NH<sub>4</sub>Cl



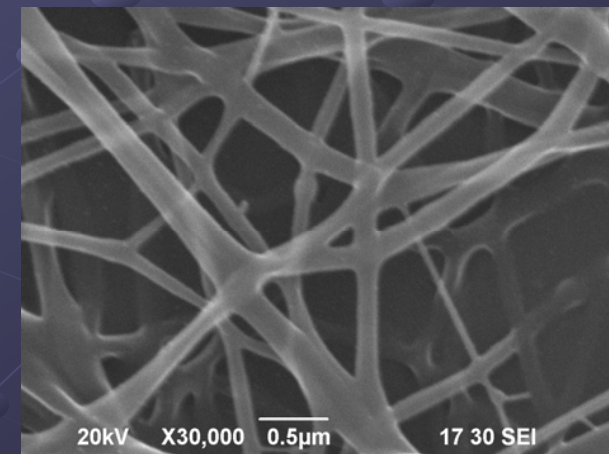
0,02 mol/L



0,01 mol/L



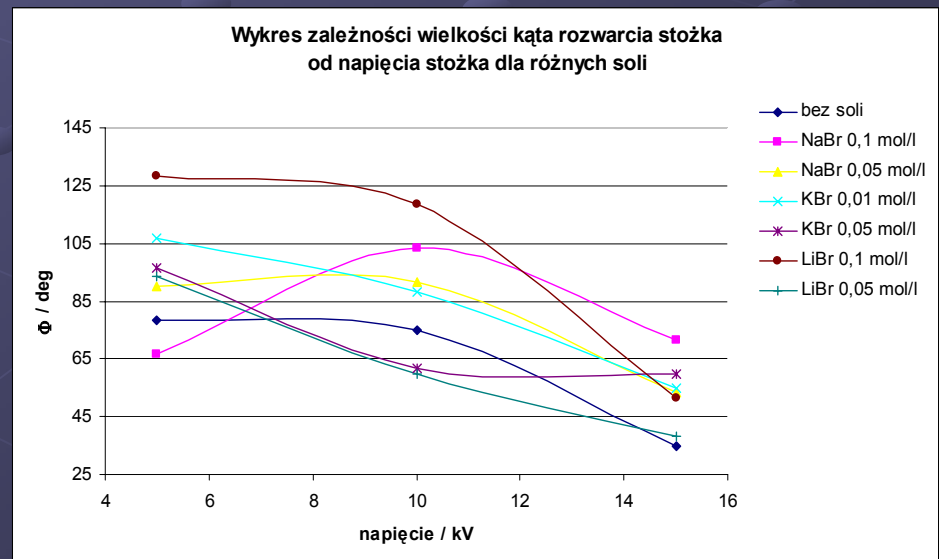
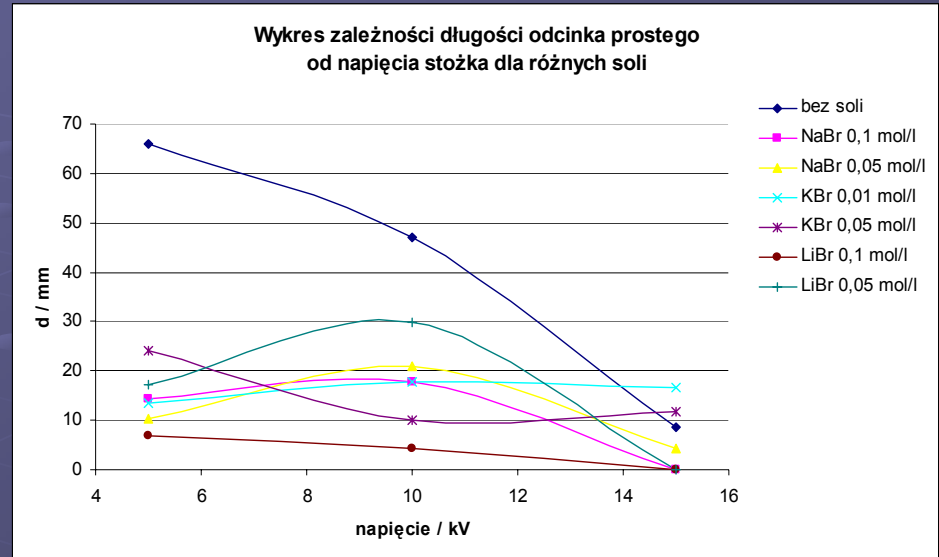
0,01 mol/L



0,01 mol/L

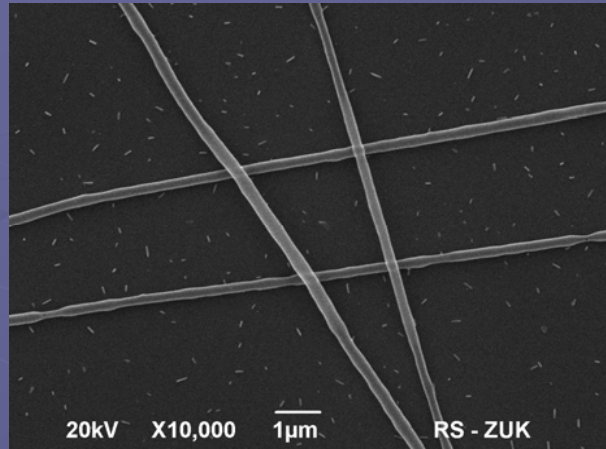
# Roztwór 3% PEOX w MeOH

sól	c [mol/L] S [ $\mu$ S/cm]	E [kV]	I [nA]	$\Phi$ [deg]	d [mm]
-	0,0 11,43333	5	30	78,333	66
		10	90	75	47,19
		15	650	35	8,51
NaBr	0,1 385	5	60	66,667	14,41
		10	394	103,33	17,93
		15	1680	71,667	0
NaBr	0,05 204	5	45	90	10,45
		10	295	91,667	21,01
		15	840	53,333	4,4
KBr	0,1 377	5	55	106,67	13,53
		10	338	88,333	17,82
		15	1045	55	16,72
KBr	0,05 195	5	48	96,667	24,2
		10	276	61,667	10,12
		15	770	60	11,88
LiBr	0,1 820	5	75	128,33	6,83
		10	660	118,33	4,44
		15	1690	51,66	0
LiBr	0,05 428	5	50	93,333	17,27
		10	360	60	29,7
		15	1080	38,333	0



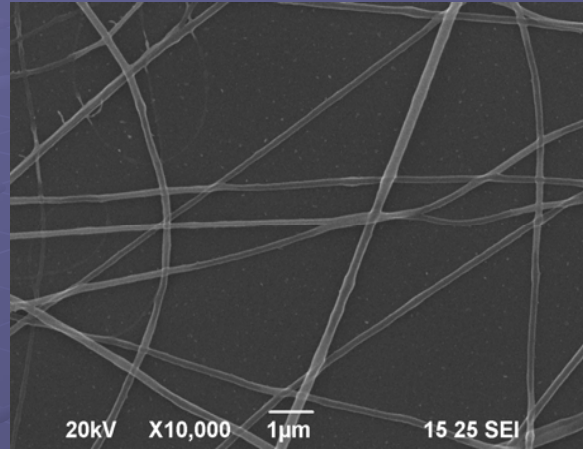
# Fotografie SEM włókien PEOX z dodatkiem soli:

NaBr



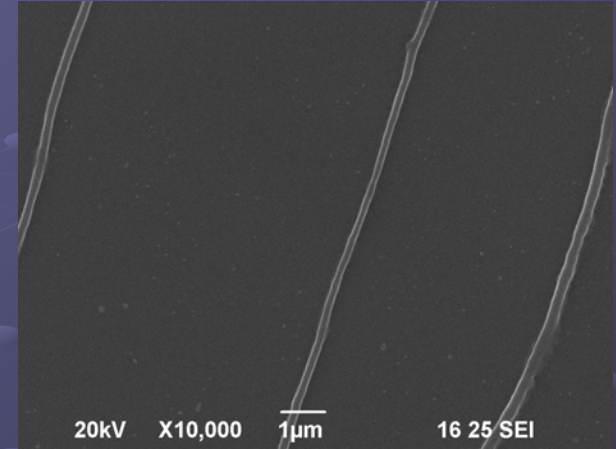
0,1 mol/L

KBr

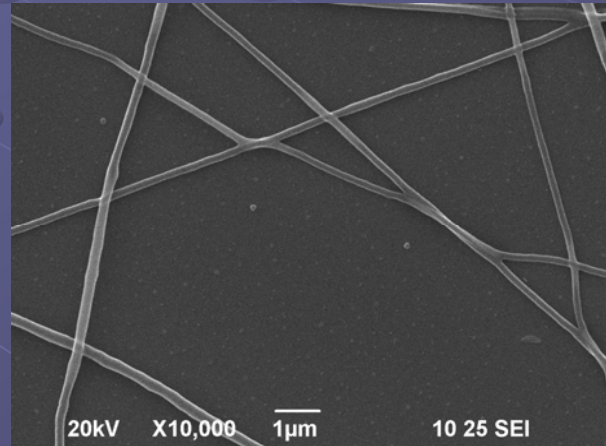


0,1 mol/L

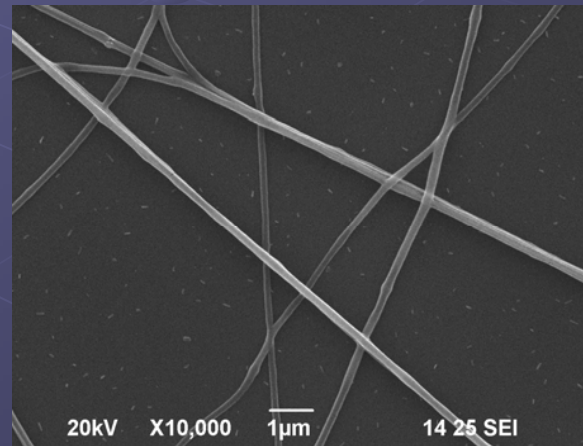
LiBr



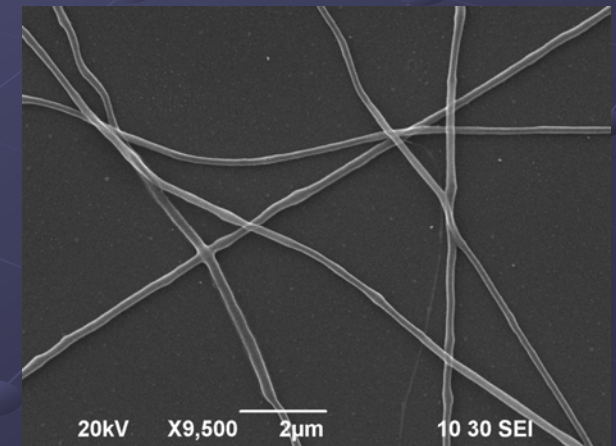
0,1 mol/L



0,05 mol/L



0,05 mol/L



0,05 mol/L

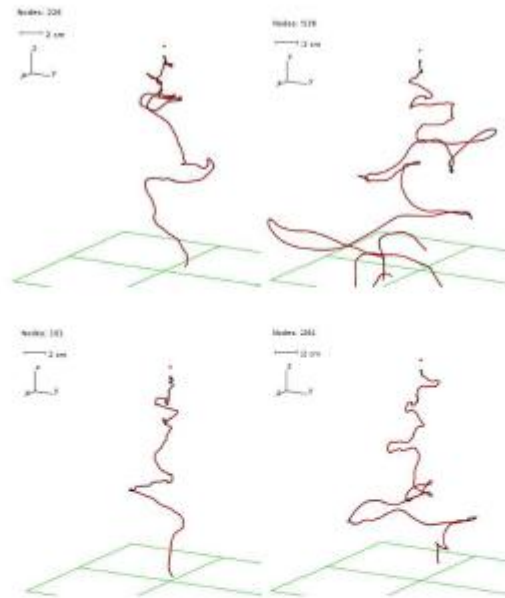


Fig. 4 Simulated jet paths at  $U_p = 10$  kV (upper row) and 15 kV (bottom row), for two charge densities  $10 \text{ C/m}^2$  (left) and  $20 \text{ C/m}^2$  (right).

on Figure 4. As we may find the model is unable to predict initial straight part of the jet. Hence we may only compare geometry of the spiral cone.

We may conclude that higher charge density evidently increases amplitude of the jet sweeps. It is only partly consistent with the experimental findings (compare Table 1), where the cone angle first increases for lower salt concentrations but again decreases for higher values. Obviously, secondary effects due to the salt-polymer interactions may play a role for higher concentrations.

# Planowane eksperymenty:

Electrospinning z wielu dysz jednocześnie  
(zwiększenie wydajności procesu)

**DZIĘKUJĘ**

**ZA**

**UWAGĘ**