

nanovlákná a electrospinning

Monika Stupavská

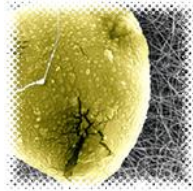
NANOROZMERY & NANOVLÁKNA

• Vlastnosti

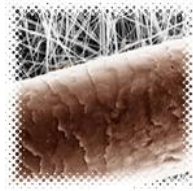
- priemer vlákien do 1000 nm (submikrónové vlákna), ideálne pod 100 nm
- malý priemer
- veľký povrchu vzhľadom k ich objemu → ohybné, katalyticky veľmi účinné
- vysoká poréznosť
- elektrostatické interakcie medzi vláknami a ich okolím



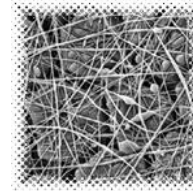
Červená krvinka



Peľ



Ľudský vlas

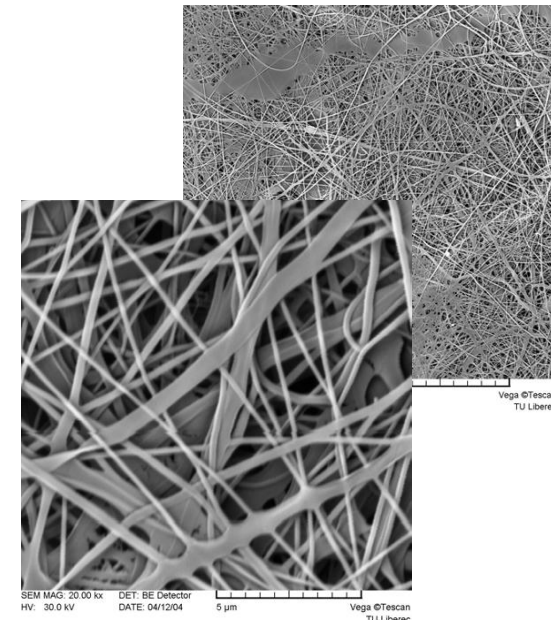


Leukocyt

Nanovláknno je také malé a ľahké, že len o trochu väčšie množstvo než jeden gram by opásalo Zem v oblasti rovníka.

• História

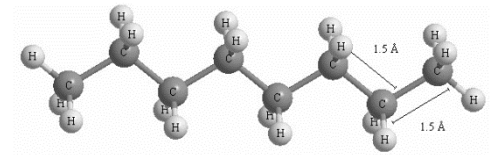
- 1. nanovláknna – koniec 19. stor.
- 1. patenty na el. zariadenia, ktoré produkovali polym. vlákna (USA, 1934-1944)
- 1952 – elektrické rozprašovanie (electrospraying)
- 1966 – elektrostatické zvlákňovanie (netkané textílie)
- **ČR, Technická univerzita v Liberci, prof. O- Jirsák - Nanospider**



NANOVLÁKNA, materiály pre prípravu nanovlákién

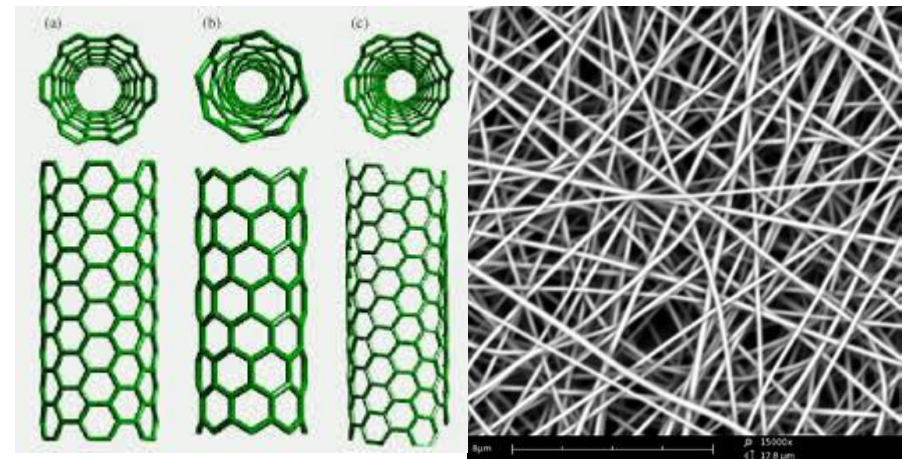
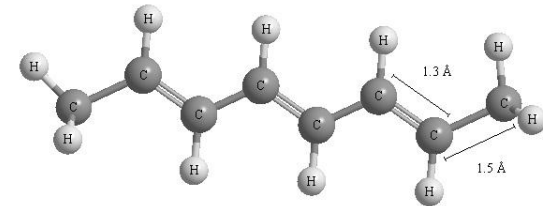
- Materiál

- polymérne roztoky (toxické rozpúšťadlá, PVA výnimka)
taveniny (najmä PE, PP, vysoká viskozita)



- biopolyméry – proteíny, DNA, bielkoviny
- polyméry so špeciálnymi vlastnosťami – elektrické, luminiscenčné apod.,
dôležité pre výrobu tzv. inteligentných textílií
- viac ako 50 polymérov

- uhlíkové vlákna, fullerénové trubičky
- sklené, kovové, keramické, plyny, gély
- kondenzované látky, iónové látky...



Elektrostaticky zvláknené polyméry - roztoky

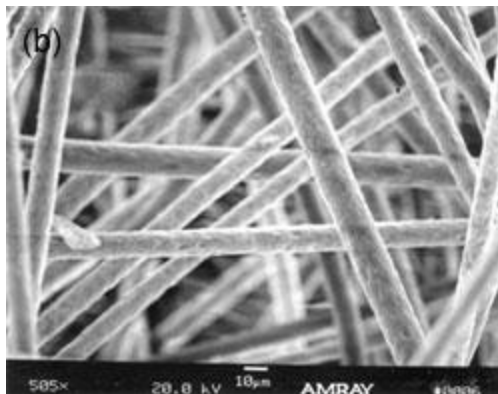
Polymer	Solvent	Perspective application
Nylon 6.6, PA 6.6	Formic acid	Protective clothing
Polyurethanes, PU	Dimethyl formamide	Protective clothing, electret filter
Polybenzimidazole, PBI	Dimethyl acetamide	Protective clothing, nanofiber reinforced composites
Polycarbonate, PC	Dimethyl formamide:tetrahydrofuran (1:1)	Protective clothing, electret filter
	Dichloromethane	Sensor, filter
	Chloroform, tetrahydrofuran	
Polyacrylonitrile, PAN	Dimethyl formamide	Carbon nanofiber
Polyvinyl alcohol, PVA	Distilled water	
Polylactic acid, PLA	Dimethyl formamide	adhesion
	Methylene chloride and dimethyl formamide	Same as <i>above</i>
	Dichloromethane	Sensor, Filter, Drug delivery system
Polyethylene-co-vinyl acetate, PEVA		Drug delivery system
PEVA/PLA		Drug delivery system
Polymethacrylate, (PMMA) /tetrahydroperfluorooctylacrylate (TAN)	Dimethyl formamide:toluen (1:9)	
Polyethylene oxide, PEO	Distilled water	
	Distilled water and ethanol or NaCl	
	Distilled water, distilled water and chloroform, distilled water and isopropanol	
	Distilled water:ethanol (3:2)	Microelectronic wiring, interconnects
	Distilled water, chloroform, acetone	
	Ethanol	
	Isopropyle alcohol + water	Electret filter
	Isopropanol:water (6:1)	
	Chloroform	
Collagen-PEO	Hydrochloric acid	Wound healing, tissue engineering, hemostatic agents
	Hydrochloric acid (pH = 2,0)	Wound healing, tissue engineering
Polyaniline (PANI) /PEO blends	Chloroform	Conductive fiber
	Camphorsulfonic acid	Conducting fiber
Polyaniline (PANI) /Polystyrene (PS)	Chloroform	Conductive fiber
	Camphorsulfonic acid	Conducting fiber
Silk-like polymer with fibronectin functionality	Formic acid	Implantable device
Polyvinylcarbazole	Dichloromethane	Sensor, filter
Polyethylene Terephthalate, PET	Dichloromethane and trifluoroacetic	
	Dichloromethane:trifluoroacetic acid (1:1)	

Elektrostaticky zvláknené polyméry - roztoky

Polymer	Solvent	Perspective application
Polyacrylic acid - polypyrene methanol, PAA - PM	Dimethyl formamide	Optical sensor
	Tetrahydrofuran, dimethylformamide, CS ₂ (carbon disulfide), toluene	
	Methylethylketone	Enzymatic biotransformation
	Chloroform, dimethylformamide	
	Dimethylformamide	(Flat ribbons)
Polystyrene, PS	Tetrahydrofuran	Catalyst, filter
Poly methacrylate, PMMA	Tetrahydrofuran, acetone, chloroform	
Polyamide, PA	Dimethylacetamide	Glass fiber filter media
Silk/PEO blend	Silk aqueous solutions	Biomaterial scaffolds
Polyvinylphenol, PVP	Tetrahydrofuran	Antimicrobial agent
Polyvinylchloride, PVC	Tetrahydrofuran/dimethylformamide (1:1) 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100 (vol.%)	
Cellulose acetate, CA	Acetone, acetic acid, dimethylacetamide	Membrane
Mixture of PAA - PM (polyacrylic acid - polypyrene methanol) and polyurethane	Dimethylformamide	Optical sensor
Polyvinyl alcohol (PVA)/Silica	Distilled water	
Polyacrylamide, PAAm		
PLGA	Tetrahydrofuran:dimethylformamid (1:1)	Scaffold for tissue engineering
Collagen	Hexafluoro-2-propanol	Scaffold for tissue engineering
Polycaprolactone, PCL	Chloroform:methanol (3:1), toluene:methanol (1:1), dichloromethane:methanol (3:1)	
Poly (2-hydroxyethyl methacrylate), HEMA	Ethanol:formic acid (1:1)	(Flat ribbons)
Poly (vinylidene fluoride), PVDF	Dimethylformamide:dimethylacetamide (1/1)	(Flat ribbons)
Polyether imide, PEI	Hexafluoro-2-propanol	(Flat ribbons)
Polyethylene glycol, PEG	Chloroform	
Nylon 4.6, PA - 4.6	Formic acid	Transparent composite
Poly (ferrocenyldimethylsilane), PFDMS	Tetrahydrofuran:dimethylformamid (9:1)	
Nylon 6 (PA 6)/montmorillonite (Mt)	Hexa-fluoroisopropanol (HFIP),	
	HFIP/dimethylformamide: 95/5 (wt.%)	
Poly (ethylene-co-vinyl alcohol), PEVA	Isopropanol/water: 70/30 (%v/v)	Biomedical
Polyacrylonitrile (PAN)/TiO ₂		Photovoltaic and conductive polymers
Polycaprolactone (PCL) /Metals: gold, ZnO, metal		ZnO: cosmetic use
Polyvinyl pyrrolidone, PVP		
Poly metha-phenylene isophthalamide		

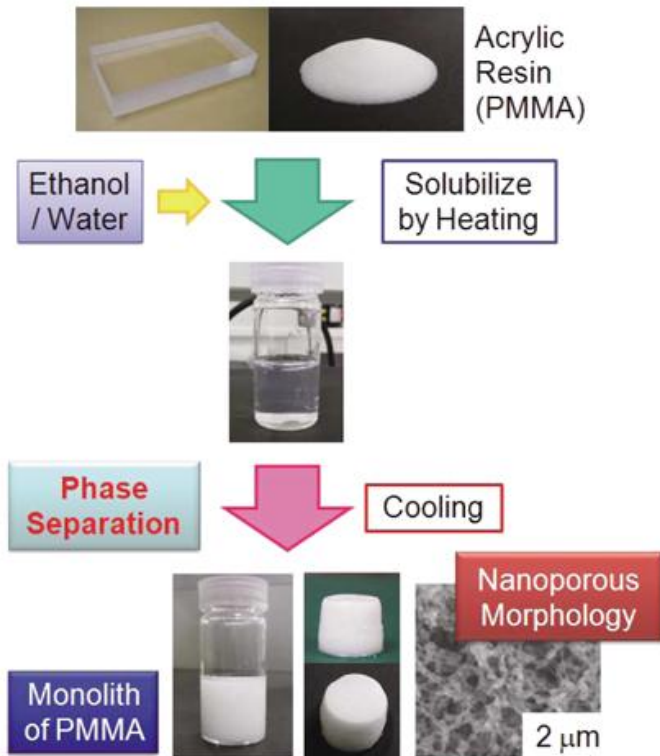
Elektrostaticky zvláknené polyméry - taveniny

Polymer	Processing temperature (°C)
Polyethylene, PE	200 - 220
Polypropylene, PP	220 - 240
Nylon 12, PA -12	220
Polyethylene terephthalat, PET	270
Polyethylene naphthalat, PEN	290
PET/PEN blends	290

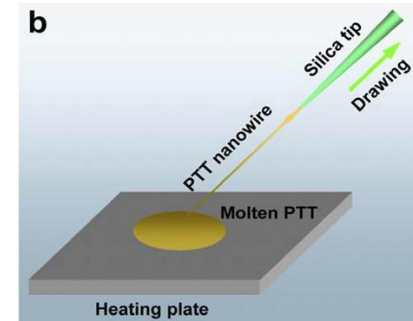


NANOVLÁKNA, metódy prípravy nanovlákien

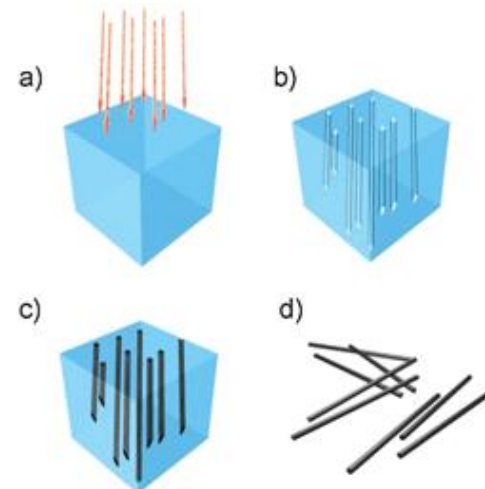
- **fázová separácia (phase separation)**
 - citlivosť polyméru na zmenu teploty, pH, zloženie ...
 - z pevného polyméru sa postupne stáva pórovitá pena
 - niekoľko fázových zmien, časovo náročné



- **ťahanie polymérov z kvapiek (drawing)**
 - dlhé samostatné vlákna

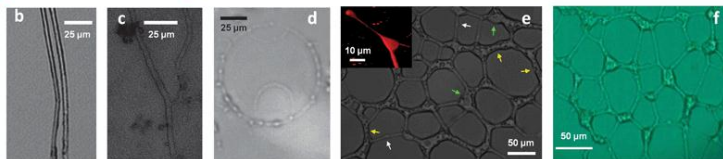
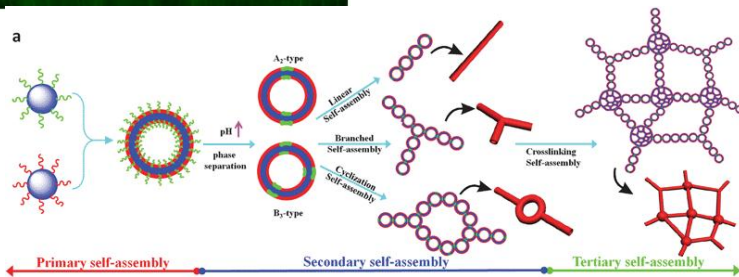
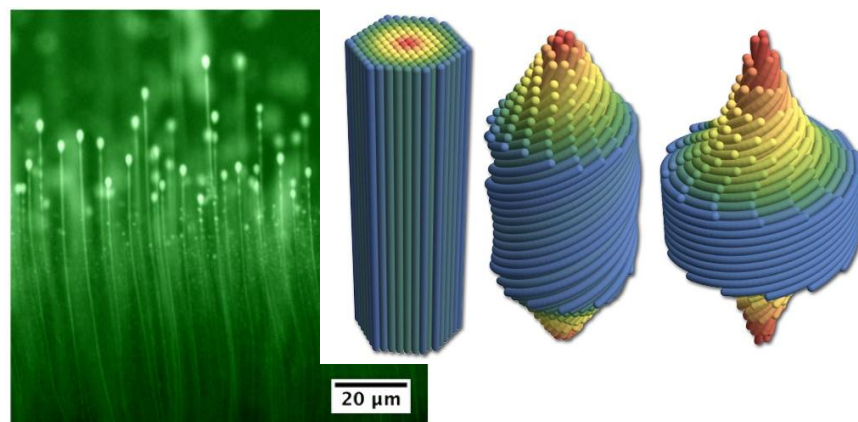


- **šablonová syntéza (template synthesis)**
 - membrána s nm pórmí
 - široká škála materiálov, nie samostatné vlákna

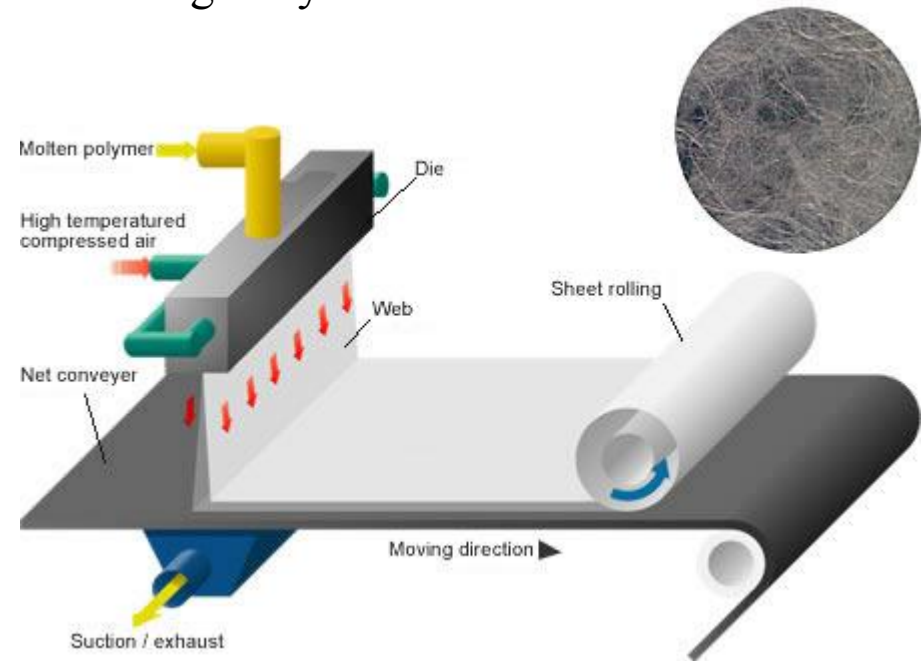


NANOVLÁKNA, metódy prípravy nanovlákien

- **samoorganizovanie (self-assembly)**
 - materiály sa samoorganizujú do požadovaných foriem s rôznymi funkciami
 - časovo náročné, bottom-up prístup



- **rozfukovanie z taveniny (melt blown)**
 - simultánne dva druhy vlákien s rôznymi priermi
 - (nano + mikro) → vrstvy s vlastnosťami inteligentných materiálov



- **Elektrostatické zvlákňovanie (electrospinning)**

Elektrostatické zvlákňovanie

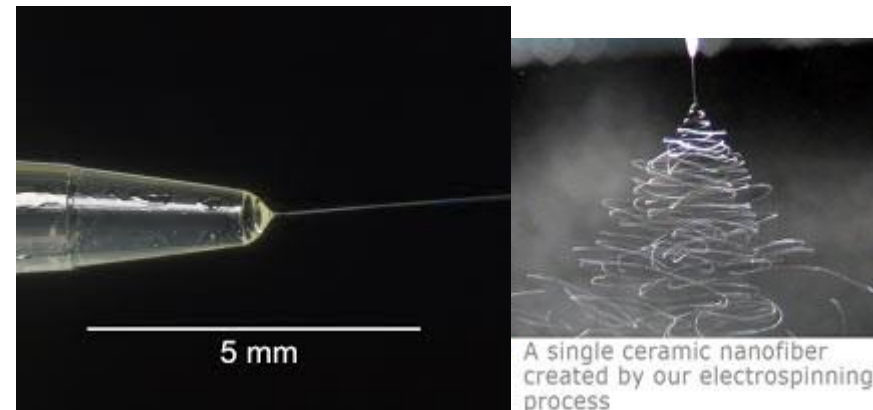
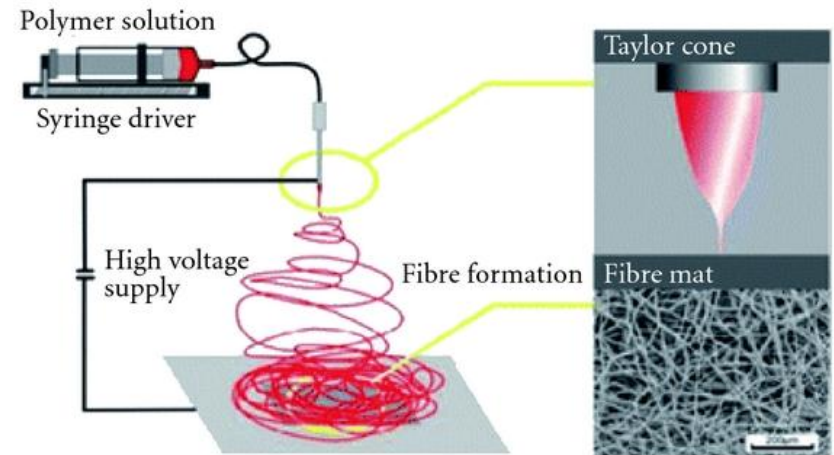
- vysoká vodivosť polym. roztokov a tavenín
- formovanie vlákien pôsobením elektrostatického poľa
- vzniknuté vlákna sú deponované na podložku
- proces prebieha medzi dvoma elektródami:
 1. zvlákňujúca tryska = kapilára,
 - vysoké napätie
 - vnútri je vytlačovaný roztok polyméru
 - priamy kontakt s elektródou
 - špička kapiláry – vznik **Taylorovho kužela**

Taylor stanovil, že v el. poli sa roznovážny stav kvapky deformuje do kónického tvaru.

Z neho sa potom v dôsledku zvyšovania el. napätia a znižovania povrchového napätia roztoku, tvorí prúd roztoku polyméru

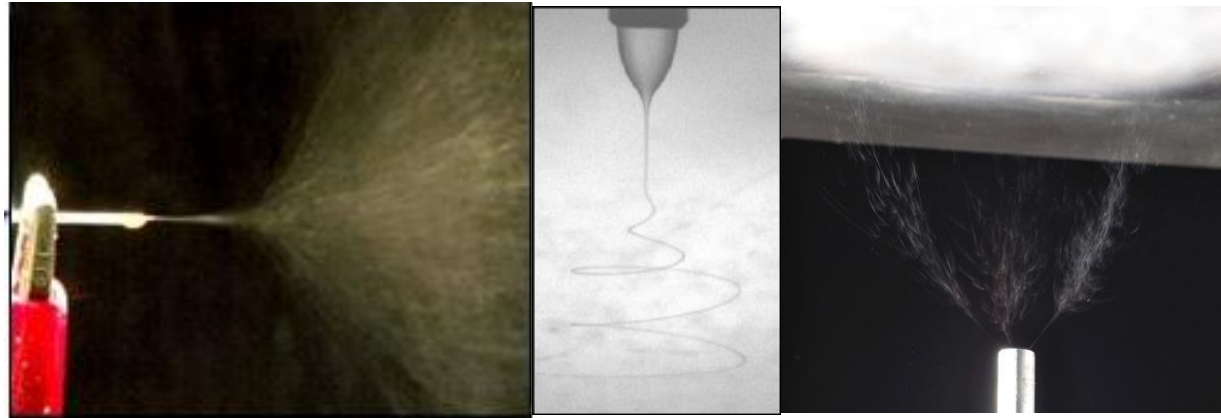
2. zemniaca elektróda = kolektor

- 1, zdroj vysokého napätia
- 2, zvlákňujúca tryska
- 3, kolektor



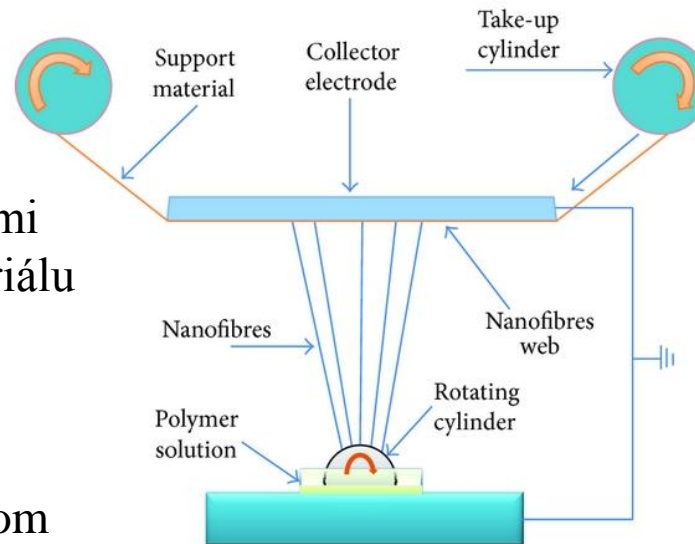
Elektrostatické zvlákňovanie

- rôzne technol. obmeny
- rôzne roztoky polymérov
- všetky vlákna majú v el. poli rovnaký náboj → tendencia vrstviť sa na miesto s čo najmenším pokrytím → vysoká plošná rovnomernosť



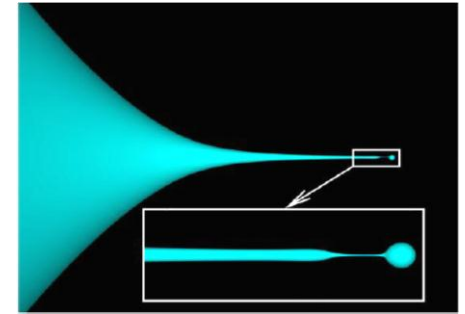
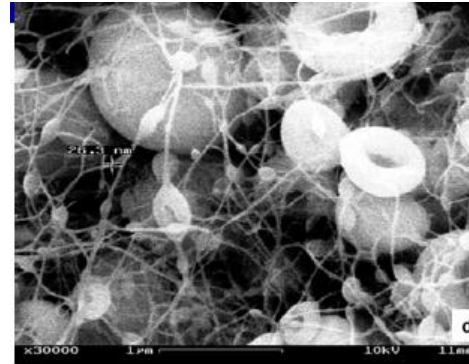
Nanospider

- TU Liberec
- beztryskový proces, na tvorbu Taylorovho kužela stačí len veľmi tenká vrstva polymérneho materiálu na povrchu sa vytvorí niekoľko Taylorových kužeľov naraz
- rotujúca valcovitá elektróda je umiestnená vo vaničke s roztokom



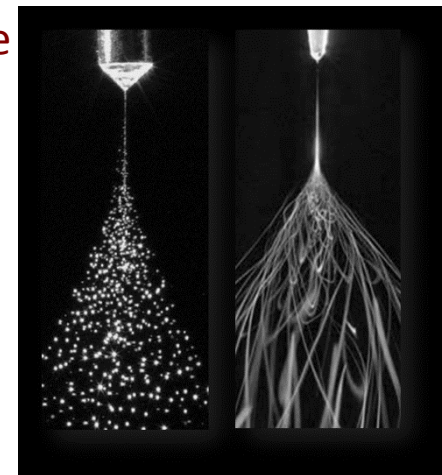
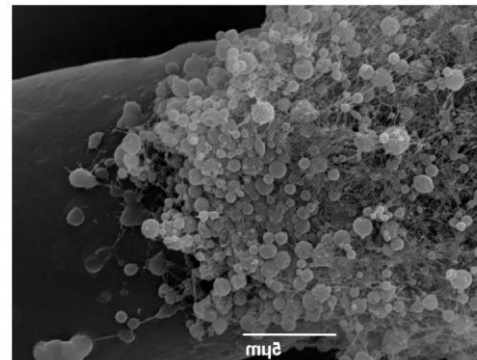
Faktory ovplyvňujúce tvorbu polymérnych vlákien

- Elektromechanické
 - el. napätie
 - vzdialenosť medzi elektródami
 - tvar a pohyb kolektora
- Chemické
 - druh rozpúšťadla
 - druh, koncentrácia polymeru,
- Reologické
 - viskozita
 - koncentrácia
 - povrchové napätie
- Externé
 - teplota vlhkosť prostredia, vákuum,



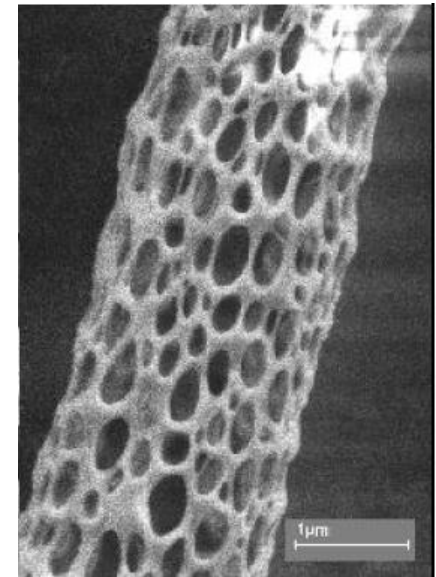
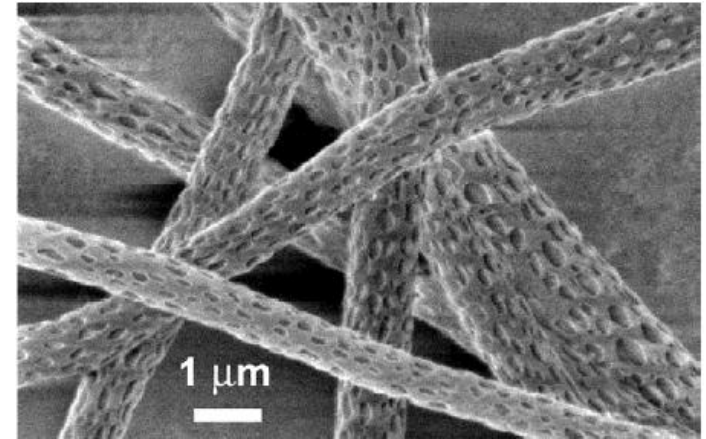
- pre formovanie vlákien → vyššia viskozita roztoku
- nízke hodnoty → tvorba nabitých kvapôčok = tzv. **perličkový efekt**

v extrémnych prípadoch:
elektrostatické rozprašovanie
(electrospraying)

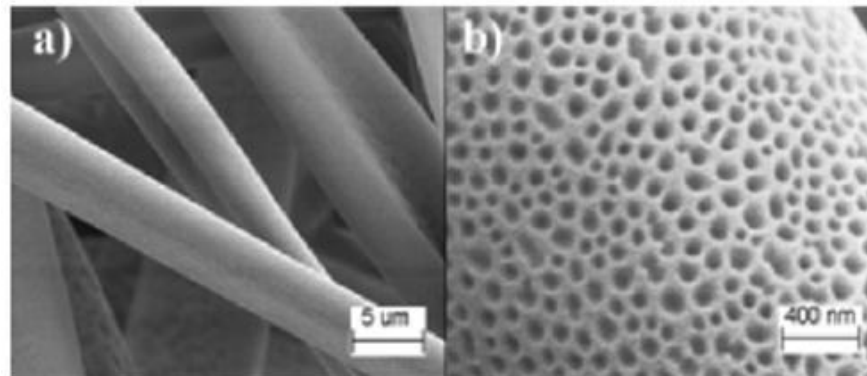


Morfológia povrchu polymérnych vlákien

- hladký povrch
- porézny povrch
- fázová separácia počas tvrdnutia vlákien
- veľmi rýchle odparovanie rozpúšťadla a kondenzácia vlhkosti na povrchu vlákien → tvorba nanopórov
- rast vlhkosti okolia → väčšie póry vo vláknach

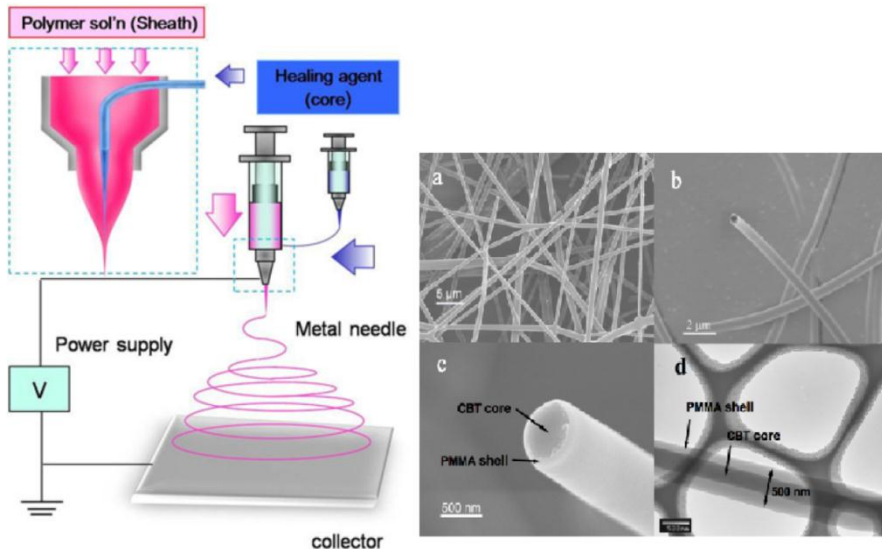


*najmä o polyméroch
s nízkou Mw*

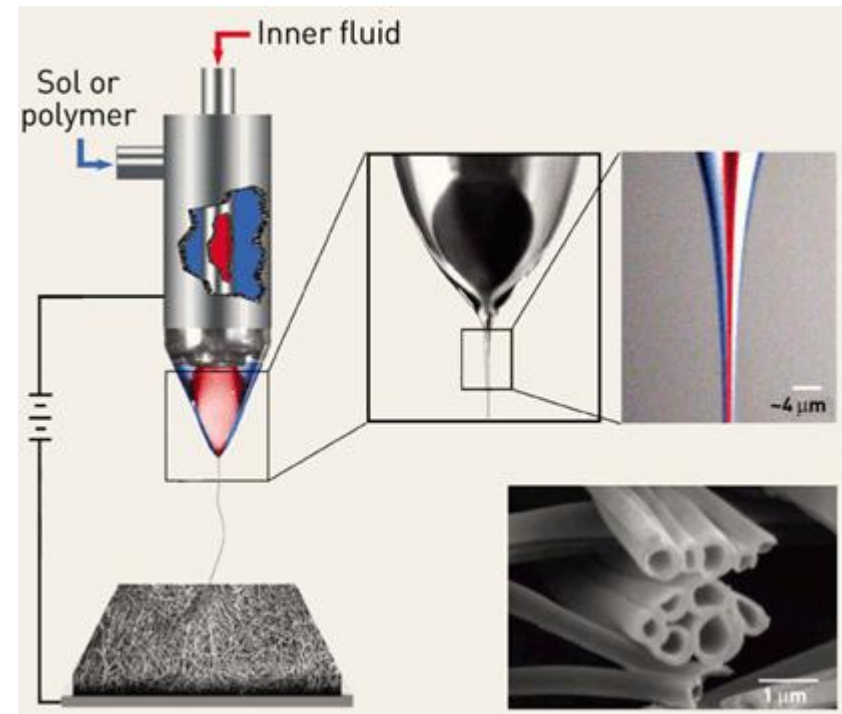


Zložené vlákna

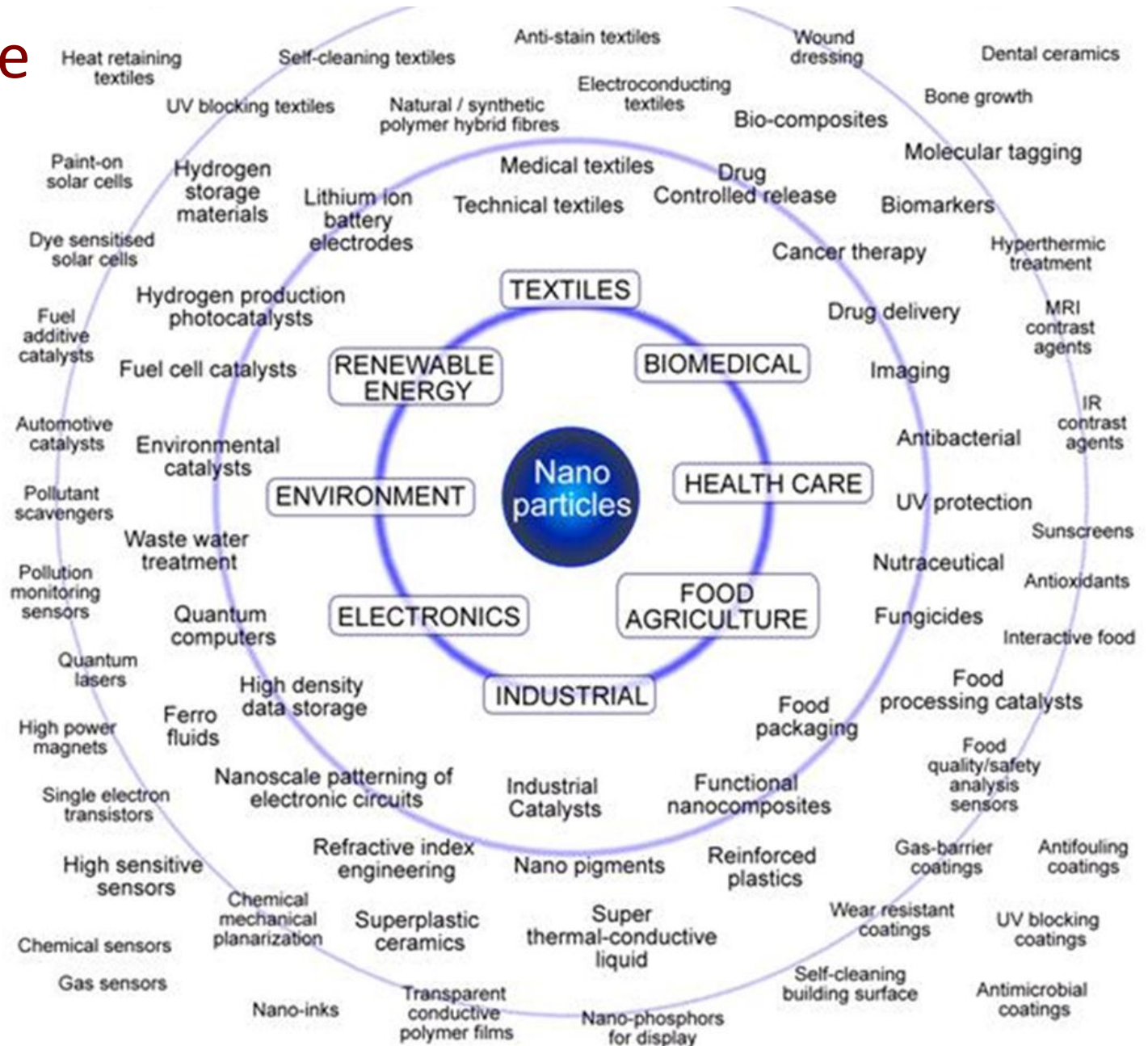
- biologické odvetvia, tkanivové inžinierstvo
- **zmesné nanovlákná**
 - vlákna s prísadami (Ag...)
 - k zvlákneniu nezvlákniteľného polyméru sa použije polymér dobre zvlákniteľný (PVA)
- **dvojkomponentné jadro (core-shell)**
 - jadro má iné zloženie ako vonkajší plášť



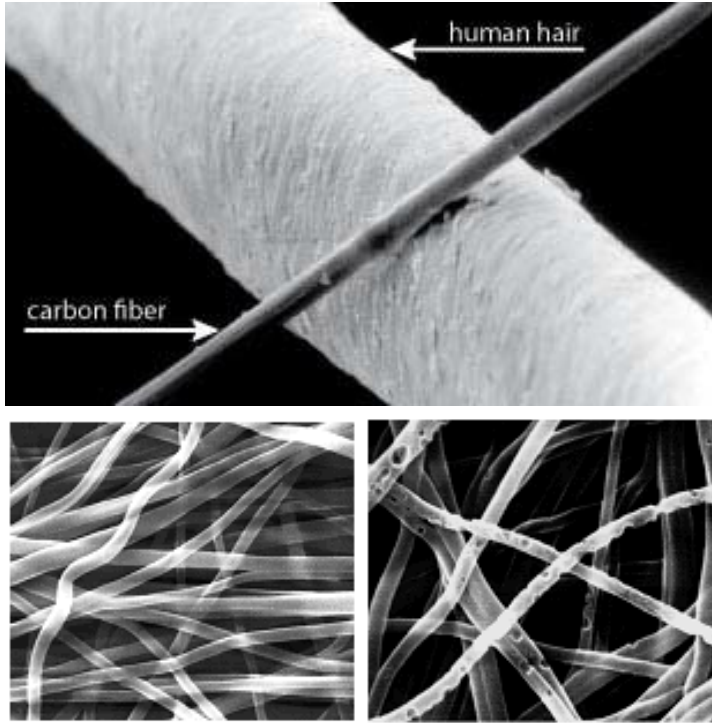
- **duté nanovlákná**
 - katalýza, uskladňovanie plynov
 - z core-shell vlákna odstránime jadro rozpustením alebo vymytím
 - nemiešateľné roztoky, počas formovania vlákna sa vnútorné „vlákno“ odparí



Aplikácie



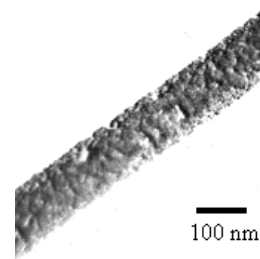
Uhlíkové nanovlákná



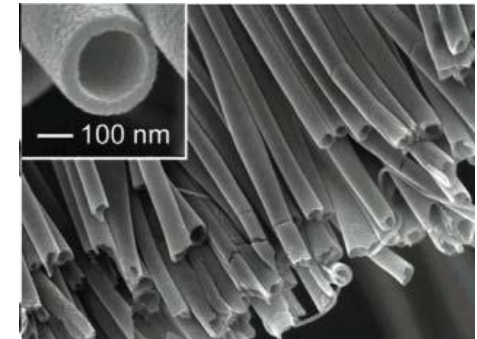
- výhradne z C atómov
- špecifické vlastnosti
- vysoké hodnoty E-modulu
- pevnosť až 10 Mpa
- nízke opotrebenie
- rozmerová stálosť
- krehkosť
- záporný koeficient dĺžkovej teplotnej rozťažnosti

Duté uhlíkové vlákna (*carbon nanotubes, CNT*)

- o 40% ľahšie
- priemer ~ 15-20 μm
- superelasticita – predĺženie o 300%



TEM image of a single carbon nanofiber made from PVA.



Biomedicínske aplikácie

- takmer všetky tkanivá v ľudskom organizme sú v nanovlákennej štruktúre
- nanovláknenné materiály = podložky pre rast tkanív
- Protetika, tkanivové inžinierstvo

Nervy

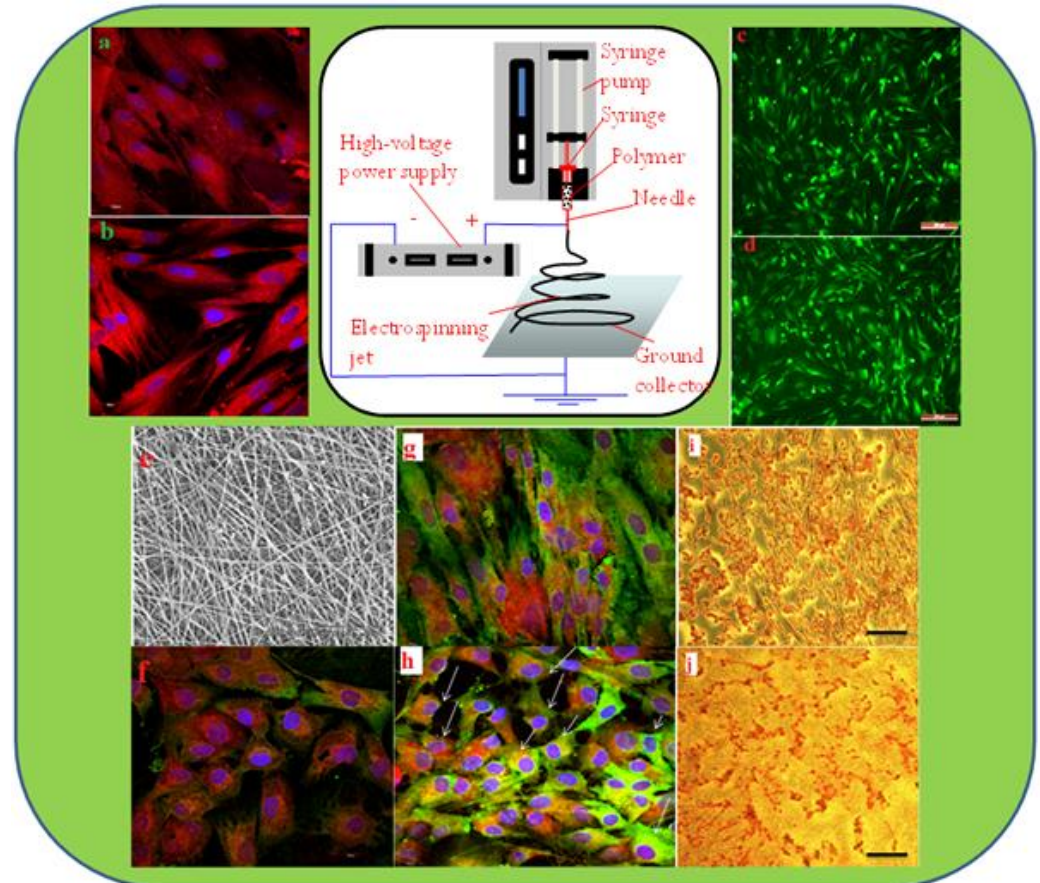
Kosti

Chrupavky

Kože

Krevní cévy

- požiadavky na materiál
- biokompatibilita
- biodegradabilita
- biosorbiteľnosť



Najmä prírodné polyméry: kolagén, želatína, fibrinogén, hodváb, kys. hyaluronová

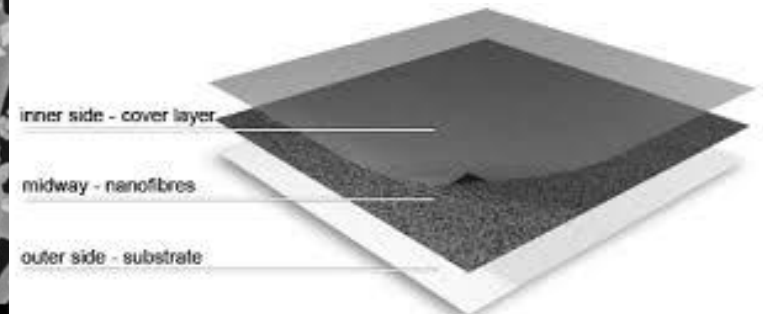
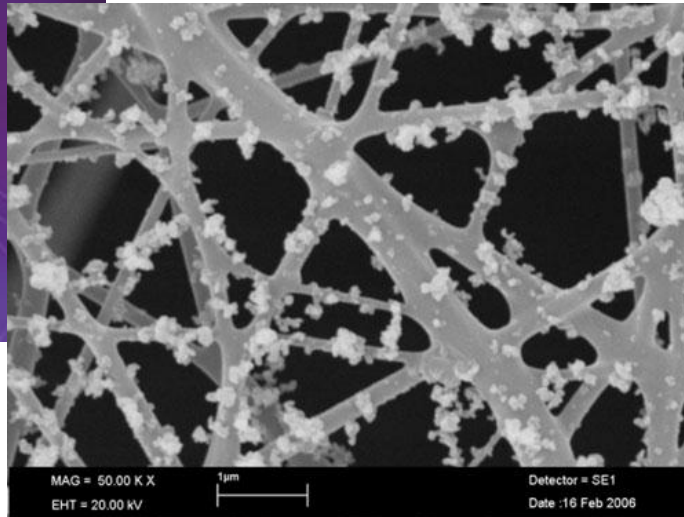
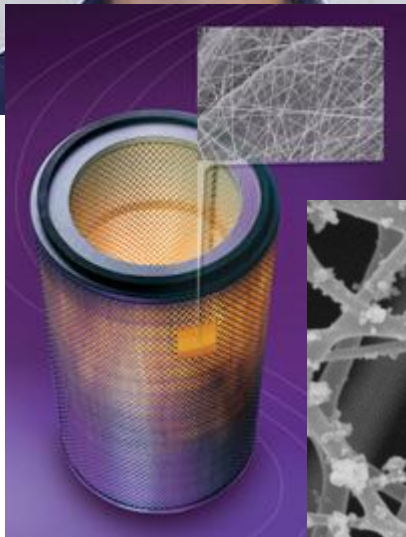
Využitie nanovlákien pri filtrácii



- veľmi jemné vlákenné štruktúry priepustné pre kyslík, dusík, zachycujú vírusy, baktérie, cigaretový dym...
- znižovanie priemeru vlákien zvyšuje ich účinnosť ale súčasne sa zhoršuje ich priepustnosť

- klasické respirátory
 - hrubá vlákenná vrstva
 - veľmi nepohodlné pri dlhodobom nosení

- nanovláknenný materiál pre masky
 - tenká nanovláknenná vrstva 2% materiálu + 98% vzduchu
 - čiastočky pod $0,5\mu\text{m}$
 - veľký povrch + vysoká povrchová príťažlivosť



Elektrické a optické aplikácie

- **nanovláknna + kvapaln  kryštály optick  clony**
 - moŹno ich v elektrickom poli prepínať
 - priesvitnoŹ
- **por zne nanovl kenn  membrány ako elektródy**
 - v ykonnejŹie batérie
 - veľk  povrch = veľké množstvo elektrochemických reakcie v batérii

