Povrchová integrita z pohledu významných evropských pracovišť

1. mezinárodní podzimní školu povrchového inženýrství OP VK Systém vzdělávání pro personální zabezpečení výzkumu a vývoje v oblasti moderního trendu povrchového inženýrství – integrity povrchu.

Plazmové modifikace polymerních nanovláken – aplikace.

KATEDRA MATERIÁLU

ÚSTAV PRO NANOMATERIÁLY, POKROČILÉ TECHNOLOGIE A INOVACE

Technická univerzita v Liberci

Ing. Zbigniew Rożek, Ph.D.

http://cxi.tul.cz/

http://www.kmt.tul.cz/

evropský sociální fond v ČR

EVROPSKÁ UNIE

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost

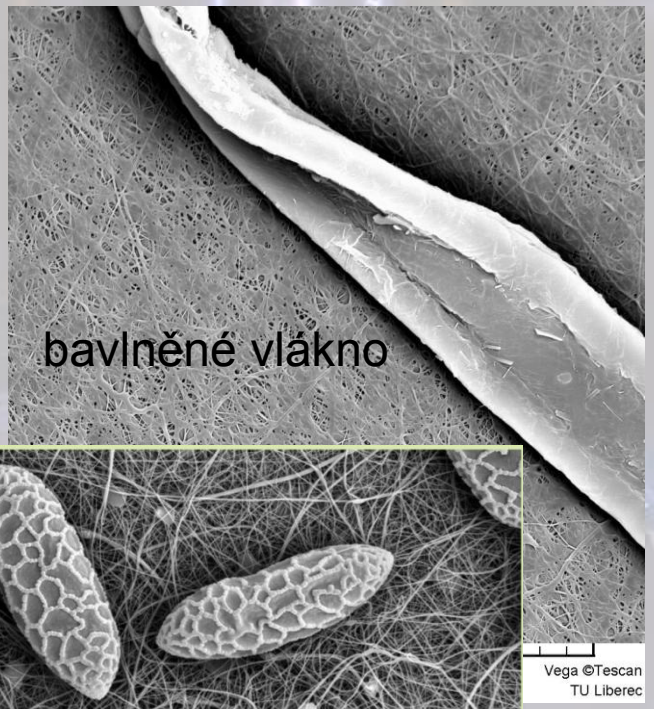
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

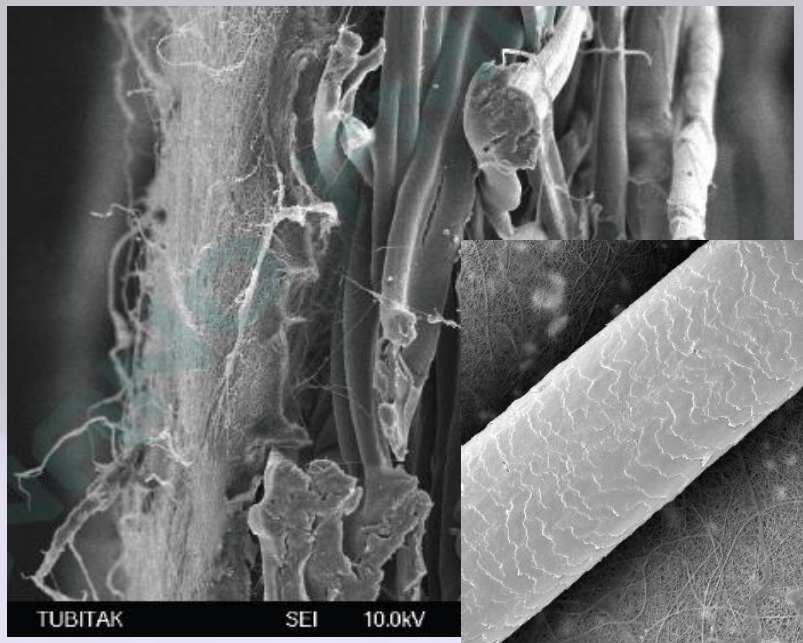
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

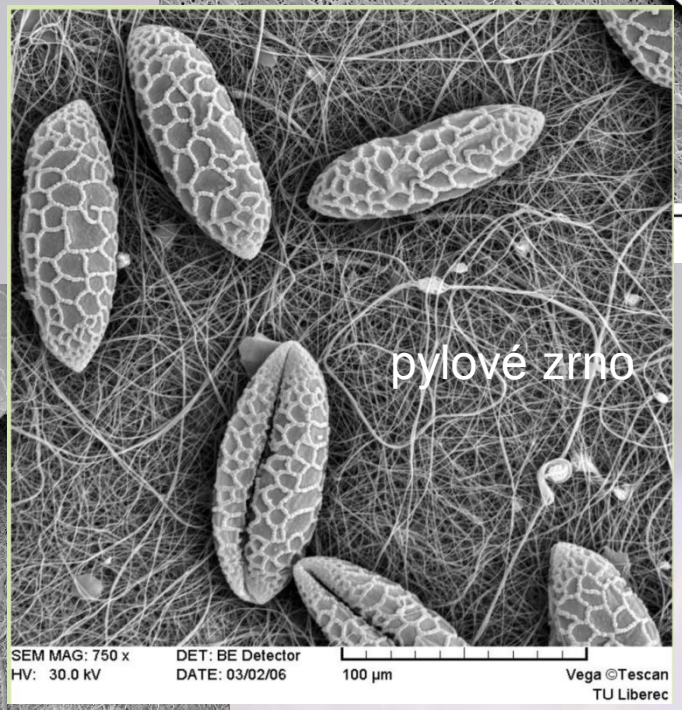
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

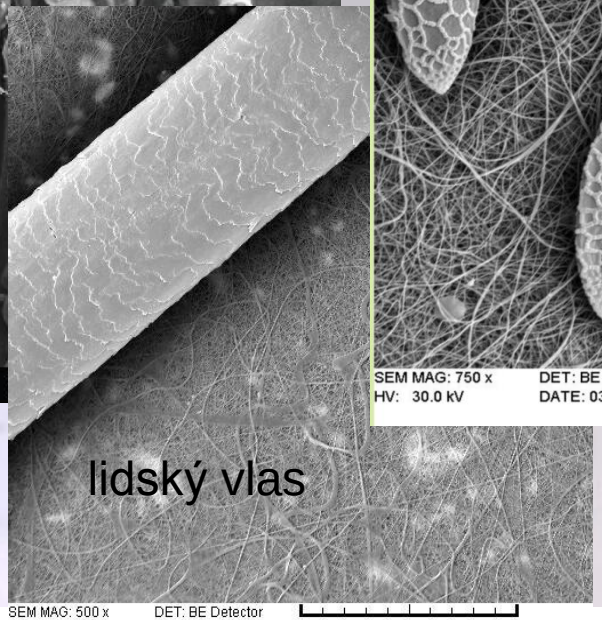
Co to jsou nanovlákna?

- obrovský měrný povrch
- vysoká pórovitost a malé velikosti pórů
- průměry vláken: 50 - 500nm
- plošná váha: 0,5 - 5g/m^2



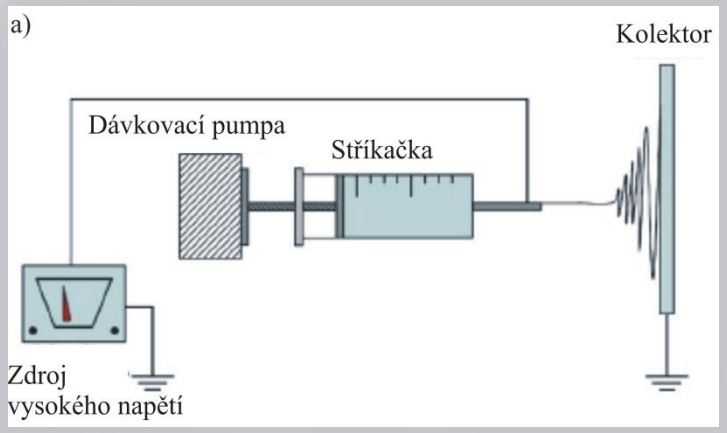


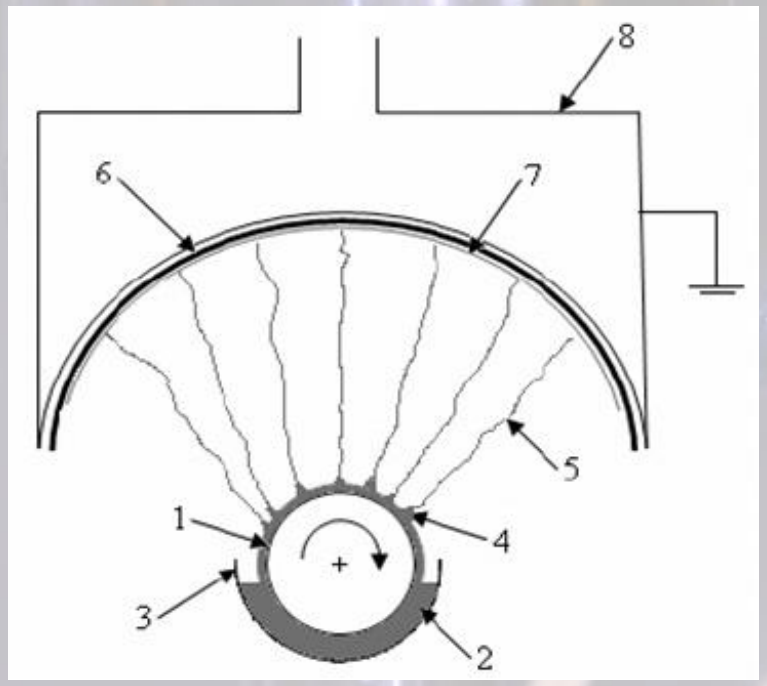


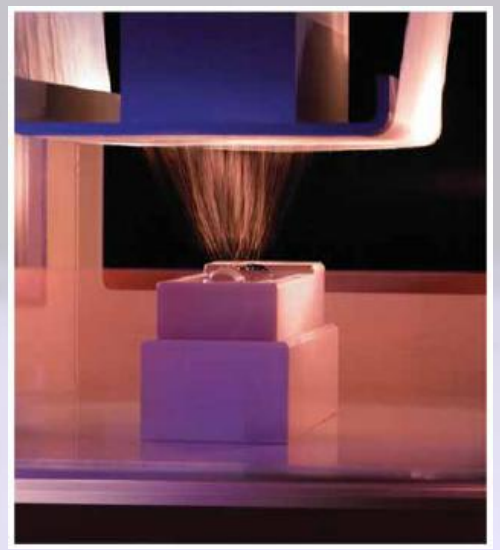


evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Výroba polymerních nanovláken







1 - ocelový válec
2 - roztoku polymeru
3 – nádrži
4 - Taylorovi kužele
5 - proudy roztoku
6 – spunbond
7 - síť polymerních mikro/nano vláken
8 - záporná elektroda

O. Jirsak, F. Sanetrnik, D. Lukas, V. Kotek, L. Martinova, J. Chaloupek, WO2005-024101 (2005), Czech. Pat.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Parametry elektrostatickeho zvlákňování

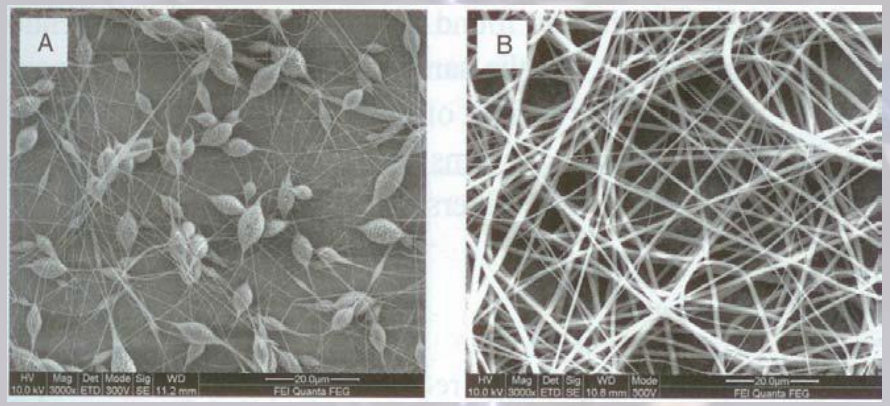
Vlastnosti polymerního roztoku

•viskozita

•elektrická vodivost

•povrchové napětí

•molekulová hmotnost polymeru



Řízené parametry

•vlastnosti polymeru, hlavně molární hmotnost;

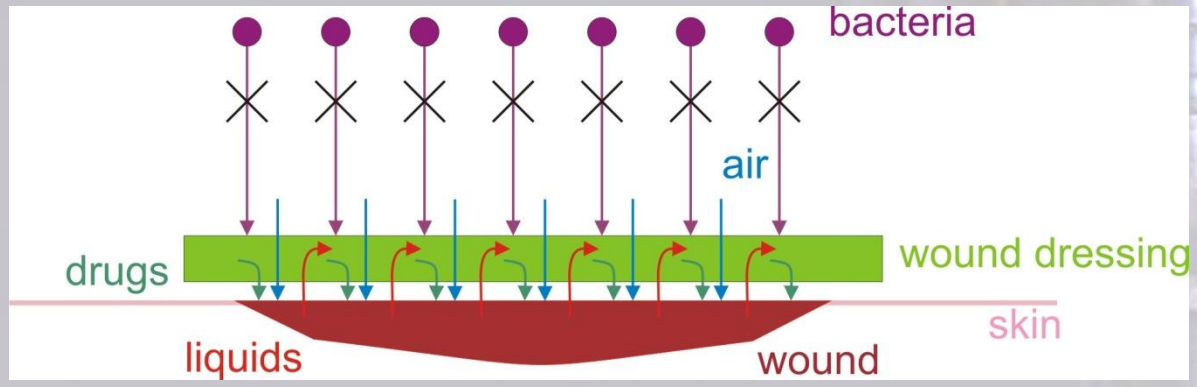
•vlastnosti roztoku (viskozita, povrchové napětí, elektrická vodivost);

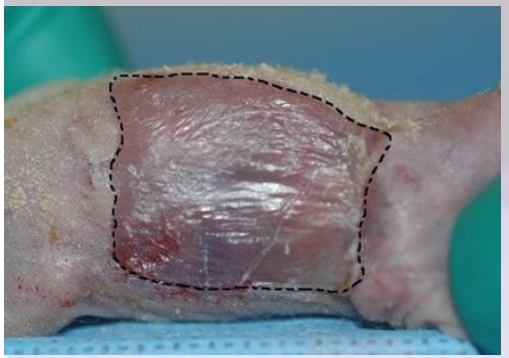
•podmínky procesu (napětí elektrického pole,
vzdálenost mezi elektrodami,
rychlost průtoku roztoku polymeru tryskou,
vlhkost, teplota).

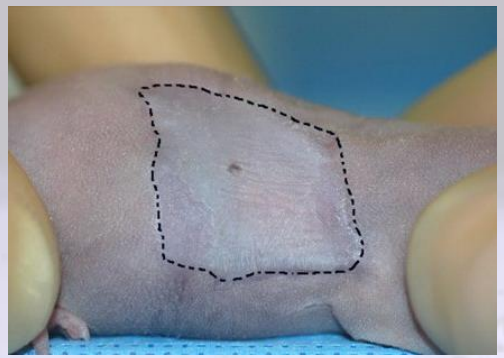
evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

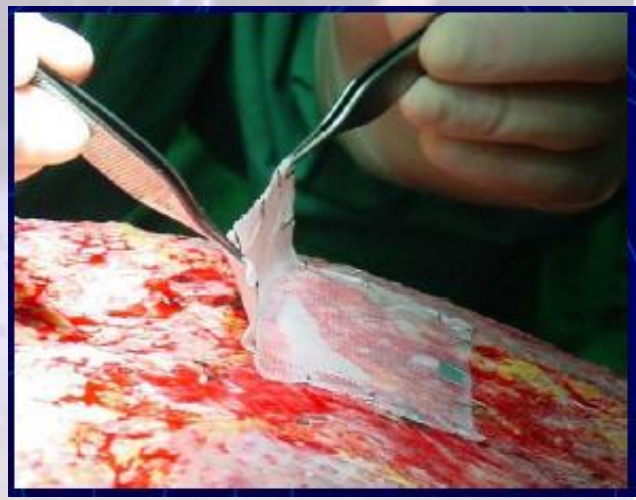
Aplikace polymerních nanovláken

Obvazové a krycí materiály









Kolagenní nanovlákenná vrstva použitá k regeneraci myší kůže: a) 2 týdny, b) 8 týdnů po implantaci

H. M. Powell, D. M. Supp, S. T. Boyce: *Influence of electrospun collagen on wound contraction of engineered skin substitutes*, Biomaterials 29 (2008) 834–843.

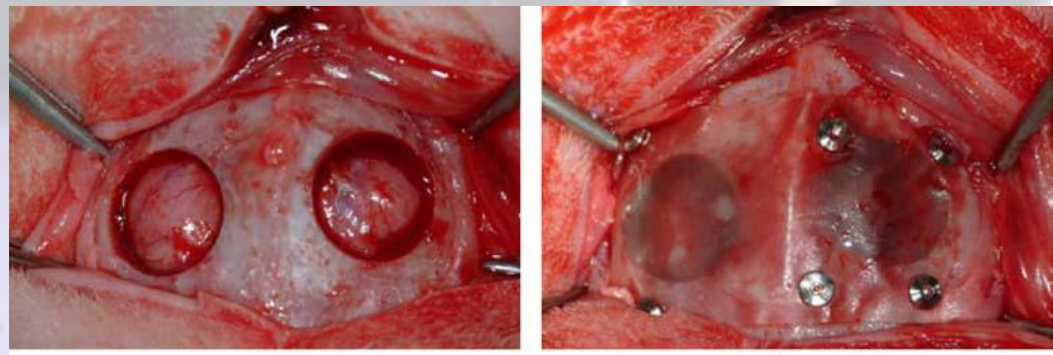
evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Regenerace kostní tkáně

Kloubní chrupavka vyvinutá z chondrocytů na polymerních vláknech vyrobených z kolagenu

Scott Sell, Catherine Barnes, Matthew Smith: Extracellular matrix regenerated: tissue engineering via electrospun biomimetic nanofibers, Polym Int 56:1349–1360 (2007)

Fragment králičí kosti s viditelnými vadami (nanovláken na báz i hedvábí):
a) před implantací, b) po implantaci hedvábné nanovlákenné vrstvy

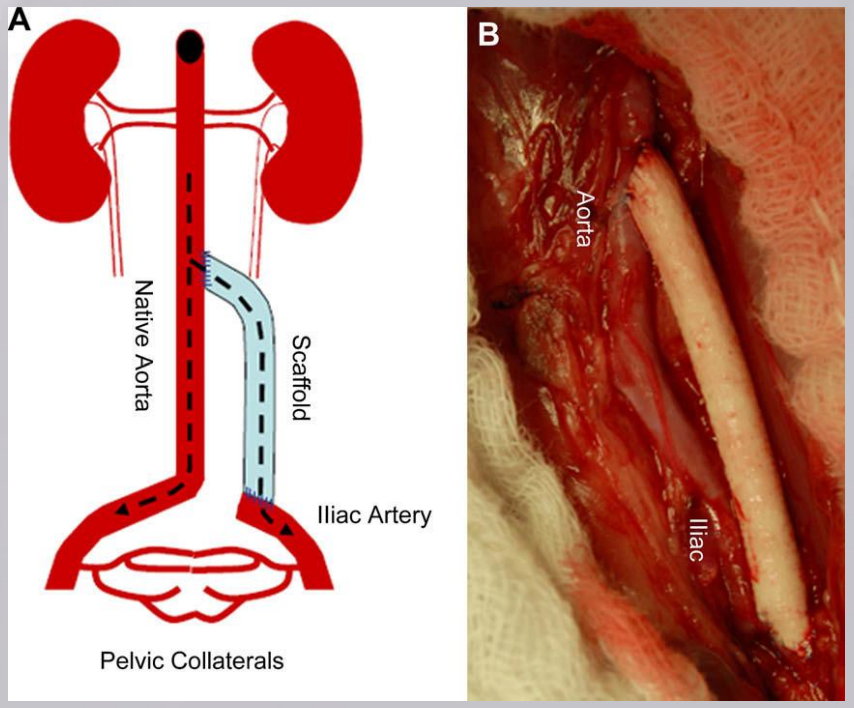


(A) (B)

K.-H. Kim, L. Jeong, H.-N. Park, S.-Y. Shin, W.-H. Park, S.-C. Lee, T.-I. Kim : Biological efficacy of silk fibroin nanofiber membranes for guided bone regeneration, Journal of Biotechnology 120 (2005) 327–339.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Tkáňové inženýrství náhrad cév

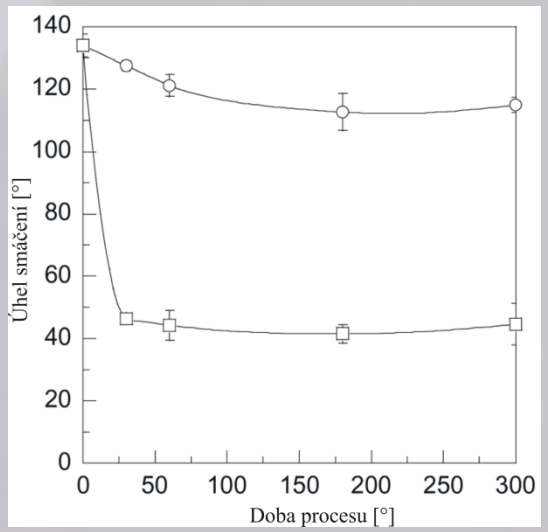


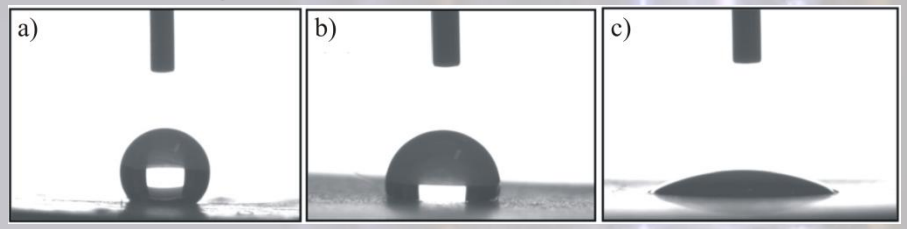
Rekonstrukce kyčelní aorty u králíka vyrobené z nanovlákenného materiálu PCL/kolagen: a) schéma cévního spojení,
b) snímek implantátu uvnitř králíka
PCL - polykaprolakton

B. W. Tillman, S. K. Yazdani, S. J. Lee, R. L. Geary, A. Atala, J. J. Yoo: *The in vivo stability of electrospun polycaprolactone-collagen scaffolds in vascular reconstruction*, Biomaterials 30 (2009) 583–588.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

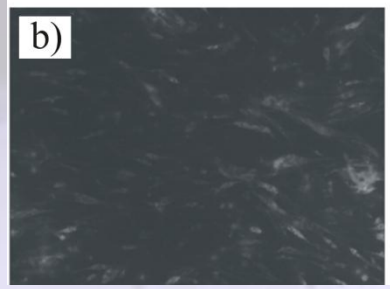
Plazmové modifikace polymerních nanovláken

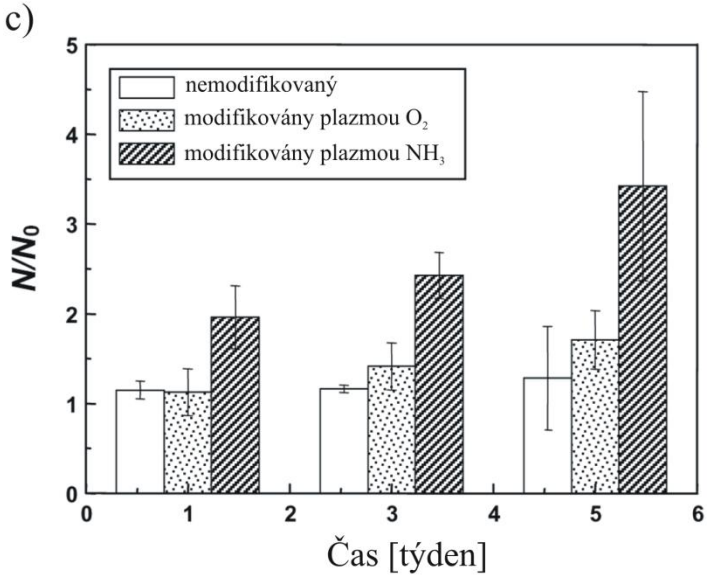




Snímky kapky vody na povrchu nanovlákenné vrstvy PLGA: a) vzorek nemodifikovaný plazmou; vzorky po modifikaci b) v kyslíkové plazmě, c) v plazmě buzené v amoniaku

Závislost úhlu smáčení na době plazmové modifikace nanovlákenné vrstvy PLGA (kopolymer kyseliny mléčné a glykolové): □ plazma buzená v amoniaku , ○ kyslíková plazma



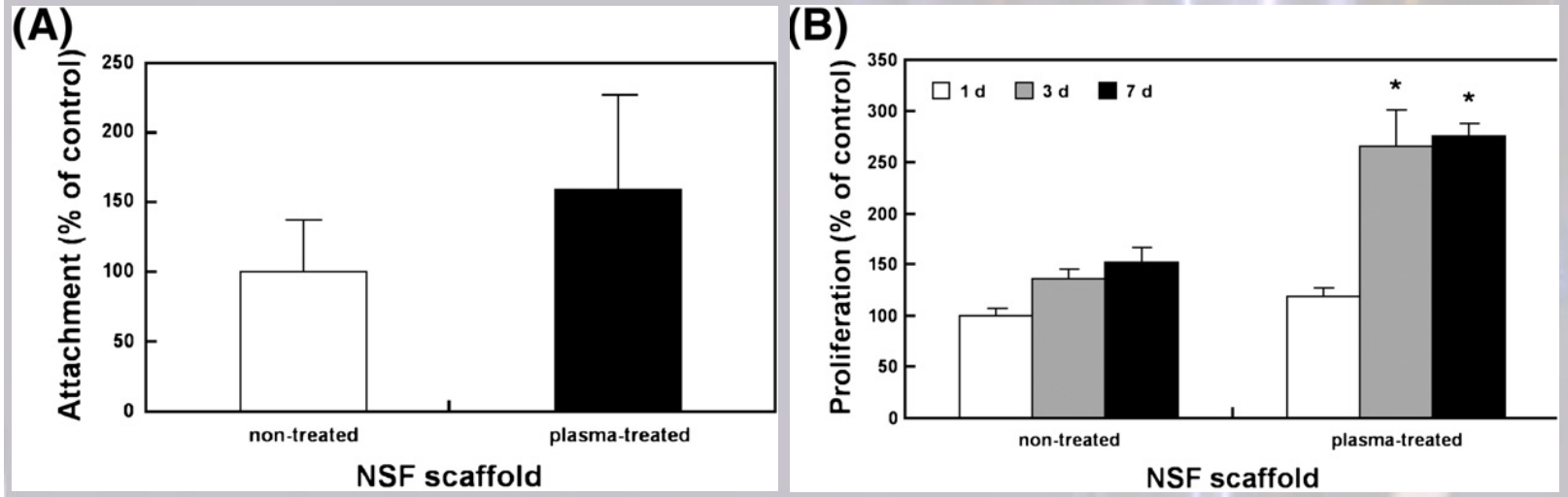


Výsledky zkoumání adheze myších fibroblastů do povrchu nanovlákenné vrstvy PLGA: a) nemodifikované plazmou b)modifikované pomocí plazmy buzené v amoniaku; c) rozvoj fibroblastů v 1, 3 a 5 dni pěstování na povrchu nanovlákenné vrstvy nemodifikované a modifikované plazmou

H. Park, K. Y. Lee, S. J. Lee, K. E. Park, W. H. Park: *Plasma-treated poly(lactic-co-glycolic acid) nanofibers for tissue engineering*, Macromolecular Research, Vol. 15, No. 3, pp 238-243 (2007).

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Plazmové modifikace polymerních nanovláken (argon)



Výsledky zkoumání adheze a proliferace buněk chondrocytů na povrchu nanovlákenné vrstvy vyrobené z hedvábí:

Hyun S.B., Young H. P., Chang S. K., Jong-Chul P., Dong K.R.: Enhanced chondrogenic responses of articular chondrocytes onto porous silk fibroin scaffolds treated with microwave-induced argon plasma, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5794–5797

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Plazmové modifikace polymerních nanovláken (metan)

Stanoviště RF PACVD

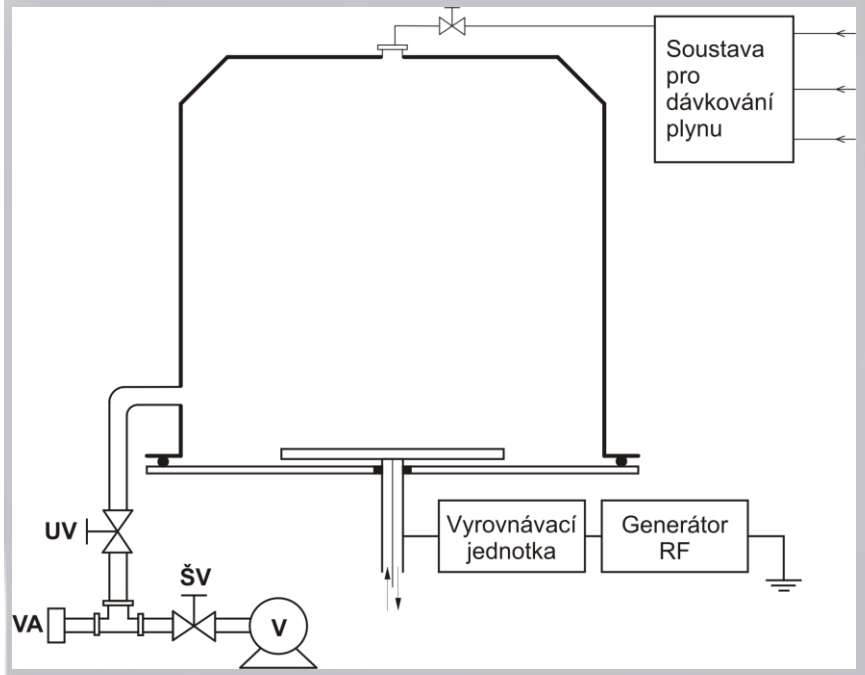


Schéma stanoviště RF PACVD; (UV – uzavírací ventil; VA- vakuometr; ŠV - škrtící ventil; V - vývěva).

Pohled na stanoviště RF PACVD

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Volba parametrů modifikace nanovlákenné vrstvy chitosan/PEO

Při realizaci tohoto úkolu bylo provedeno mnoho procesů s využitím širokého spektra parametrů, k nejdůležitějším z nich patří:

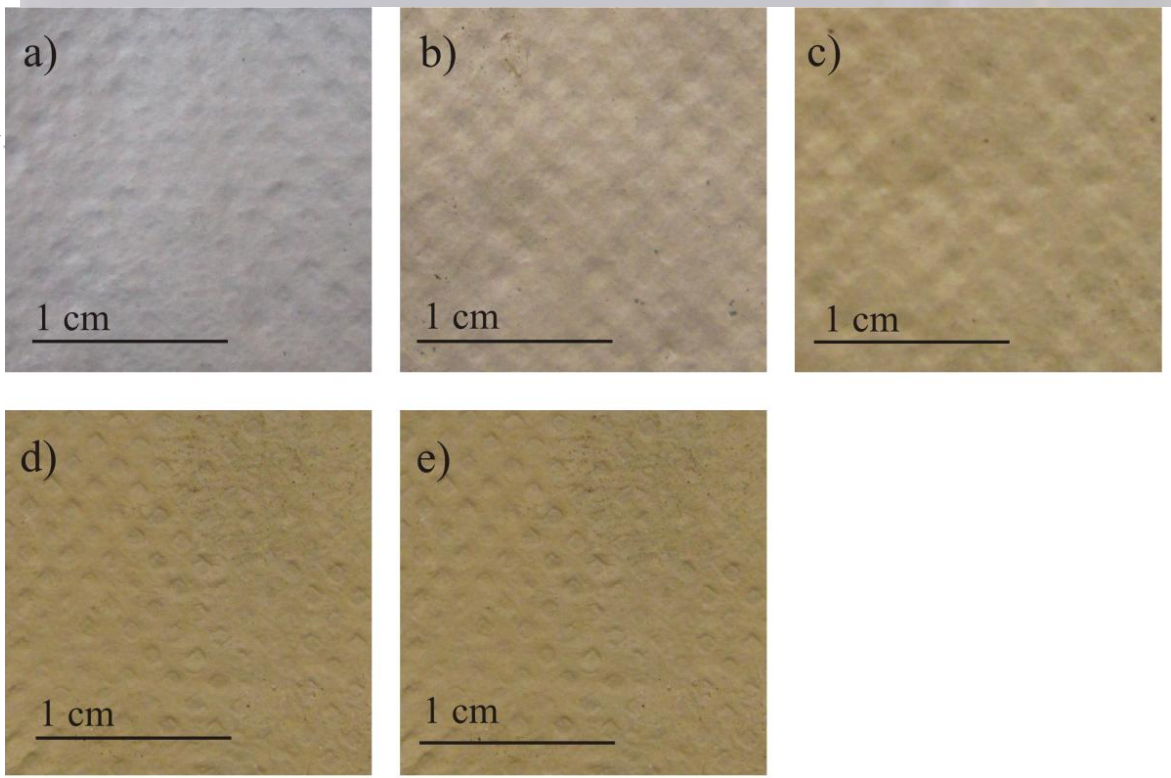
- záporný potenciál autopolarizace;
- tlak v pracovní komoře;
- množství plynu dodávaného do pracovní komory;
- doba procesu.

Rozsah parametrů depozice uhlíkové vrstvy na vybraných vzorcích nanovláken chitosan/PE0

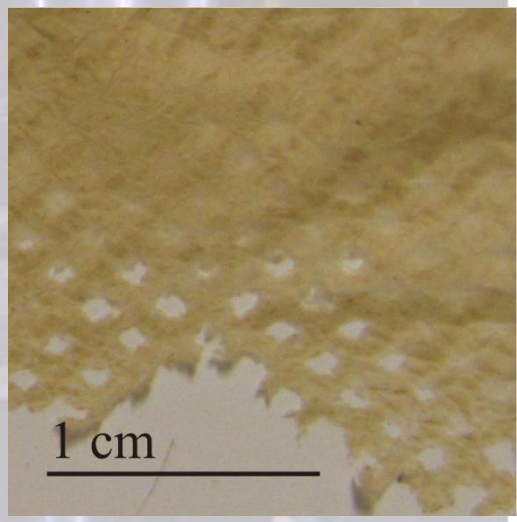
Záporný potenciál autopolarizace V_B [V]	Tlak [Pa]	Čas [min]	Průtok metanu [sccm]
-100 do -600	20 – 100	2,5 – 12,5	5 – 50

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Výsledky zkoumání vlastností nanovlákenné vrstvy chitosan/PEO



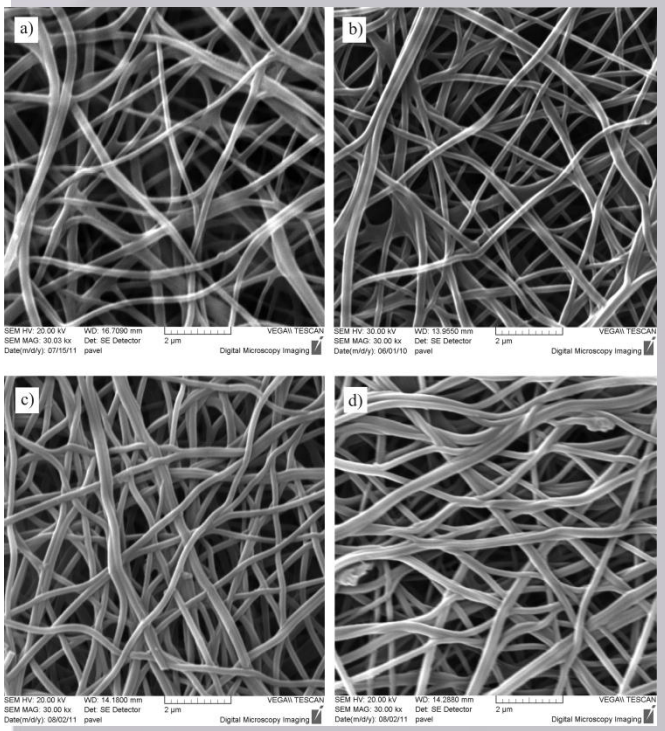
Změna barvy nanovlákenné vrstvy po modifikaci v metanové plazmě: a) nemodifikovaný vzorek, po modifikaci při záporném potenciálu autopolarizace b) -100 V, c) -200 V, d) -400 V, e) -600 V; další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa.



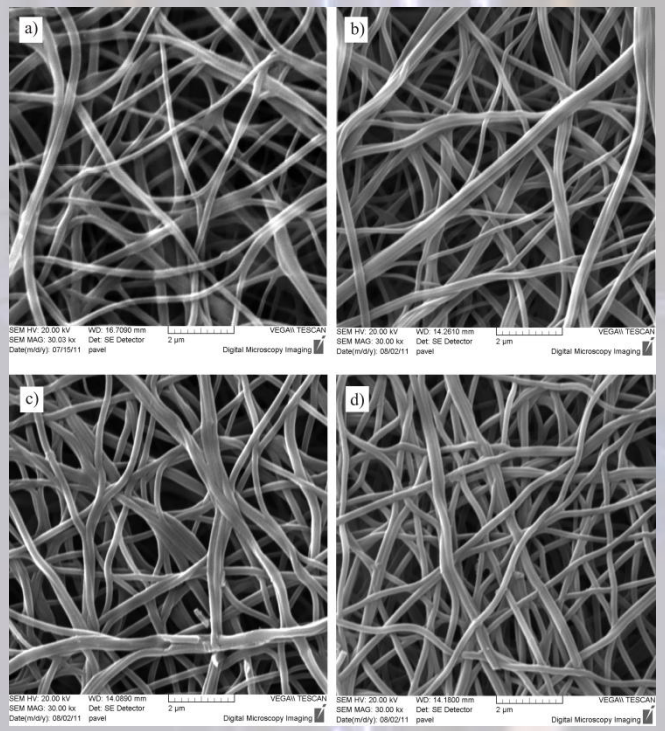
Degradace nanovlákenné vrstvy po modifikaci při záporném potenciálu autopolarizace -700V; další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtok metanu 25 sccm.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Výsledky zkoumání pomocí SEM



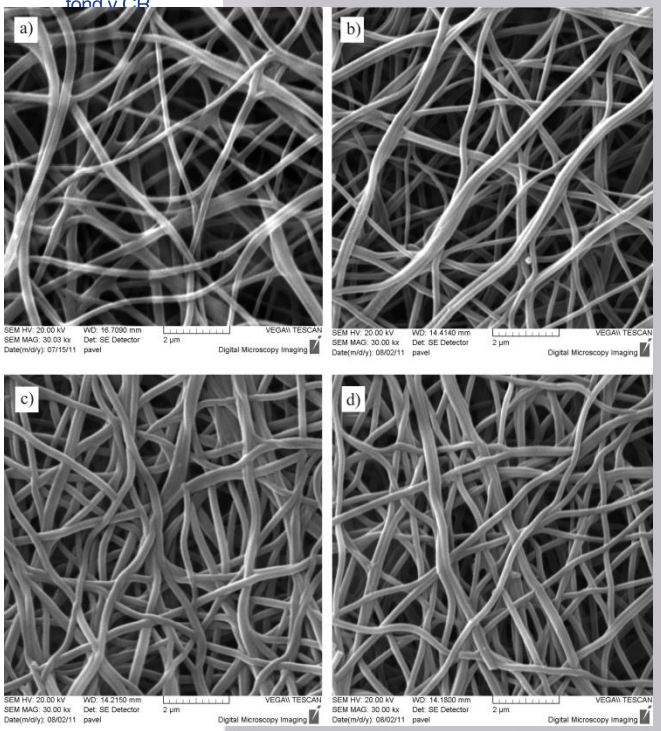
Snímky SEM nanovlákenné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikovaná; modifikovaná při tlaku a záporném napětí: b) 30 Pa/-200 V; c) 20 Pa/-300 V; d) 80 Pa/-300 V; doba modifikace 5 min, průtok metanu 25 sccm.



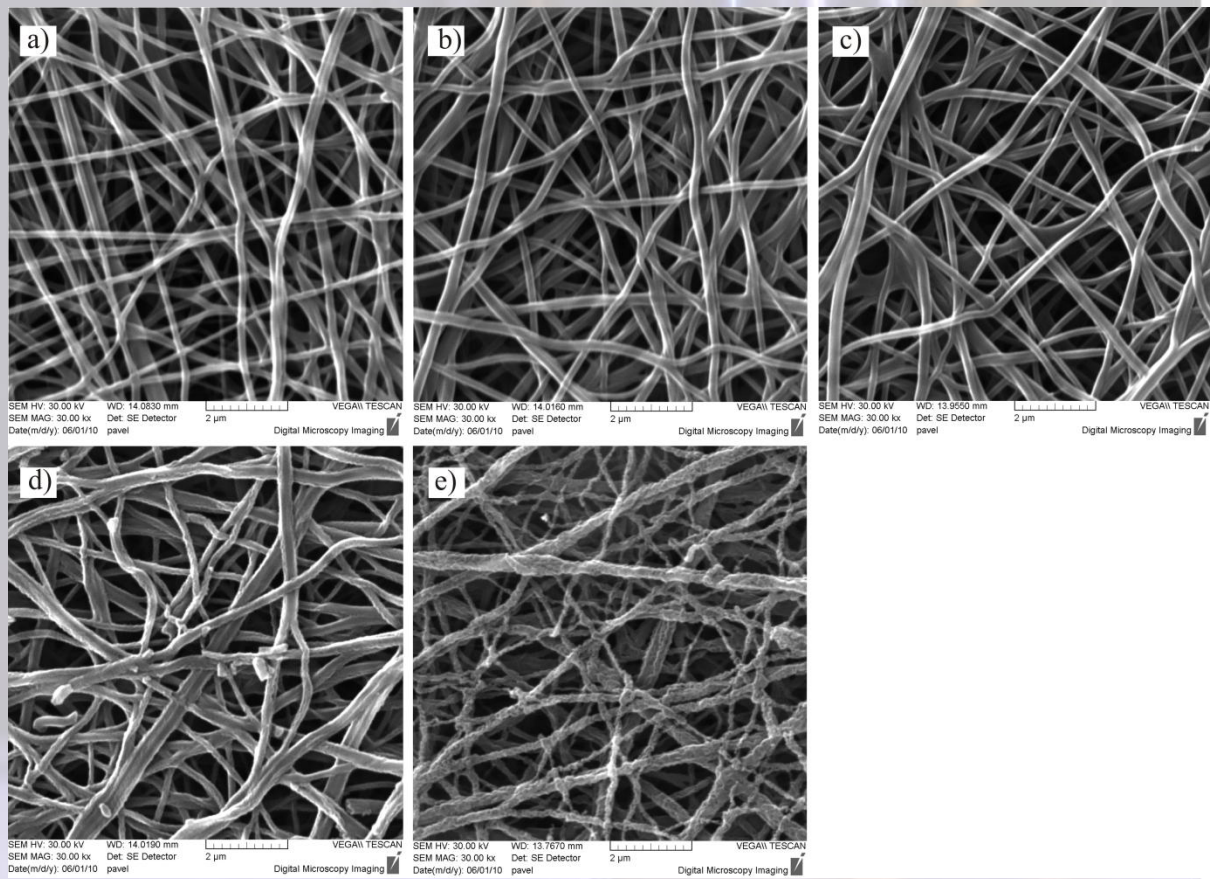
Snímky SEM nanovlákenné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikované; modifikované při průtoku metanu a záporném napětí: b) 15 sccm/-200 V; c) 50 sccm/-200 V; d) 25 sccm/-300 V; doba modifikace 5 min, pracovní tlak 30 Pa.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Výsledky zkoumání pomocí SEM

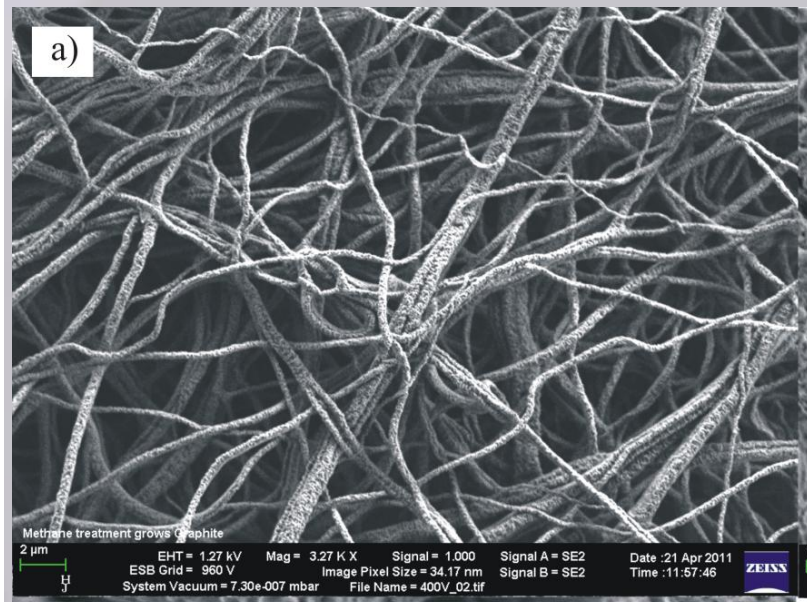


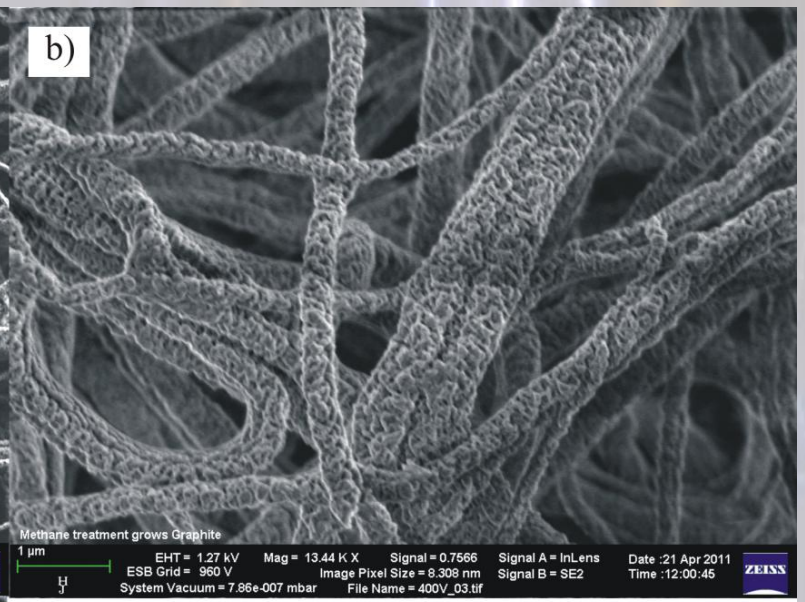
Snímky SEM nanovlákenné vrstvy chitosan/PEO: a) nemodifikovaná; modifikovaná po dobu a při záporném napětí: b) 2,5 min/-200 V; c) 12,5 min/-200 V; d) 5 min/-300 V; průtok metanu 25 sccm, pracovní tlak 30 Pa.

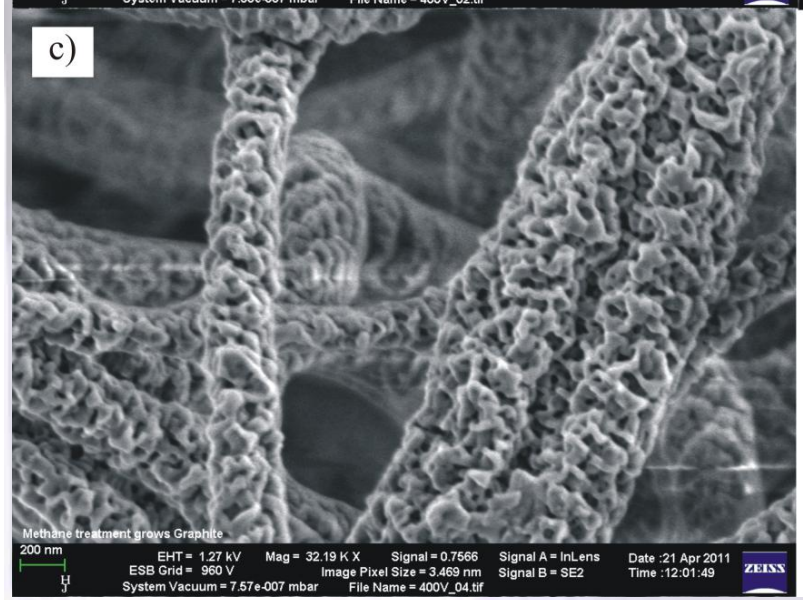


Snímky SEM polymerních nanovlákenných vrstev: a) nemodifikovaných a modifikovaných v metanové plazmě při záporném napětí: b) -100V, c) -200V, d) -400V, e) -600V, další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtoku metanu 25sccm.

Výsledky zkoumání pomocí SEM



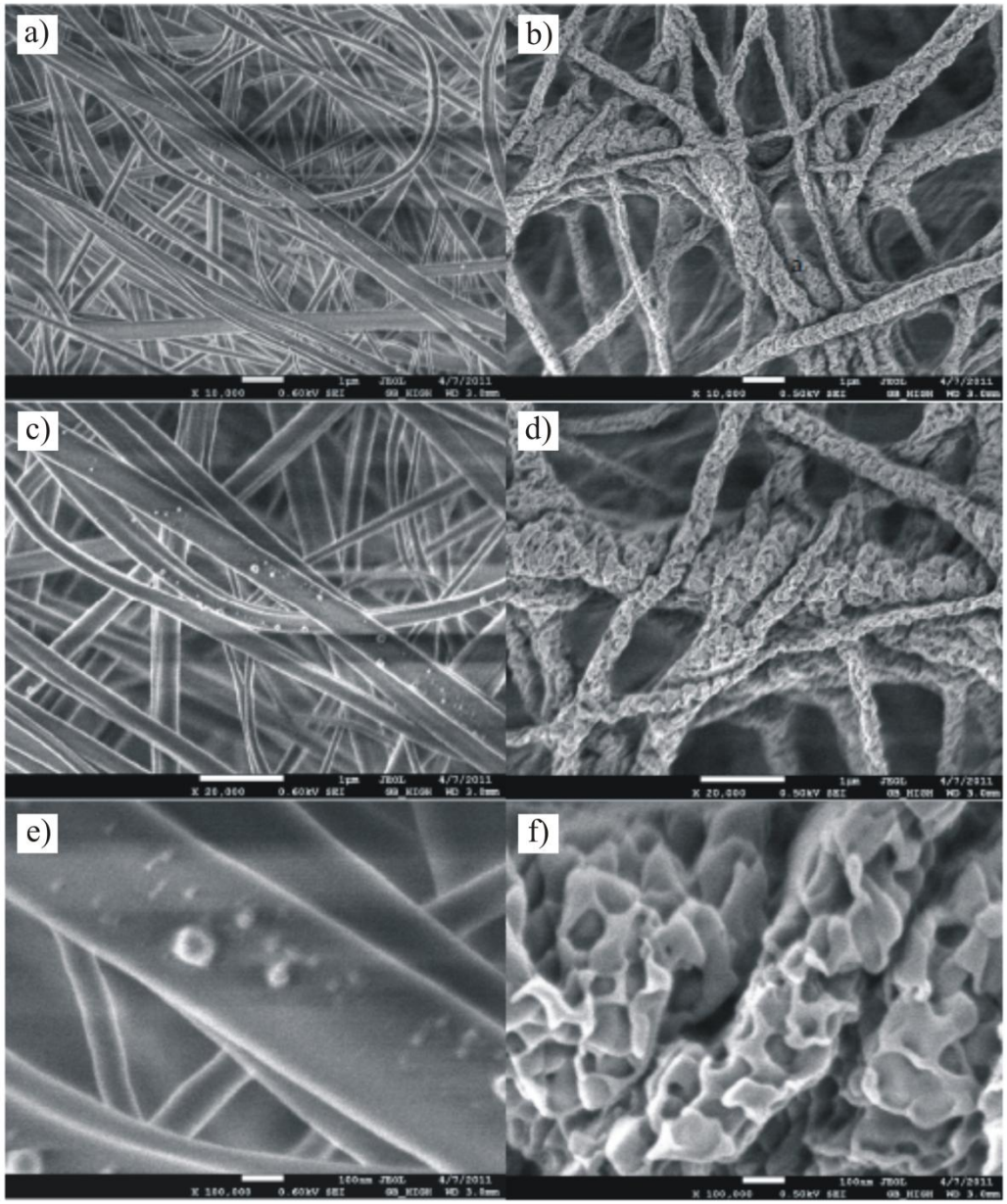




Snímky SEM nanovláken modifikovaných v metanové plazmě při záporném napětí -400 V, při různých zvětšeních, další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtoku metanu 25sccm.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

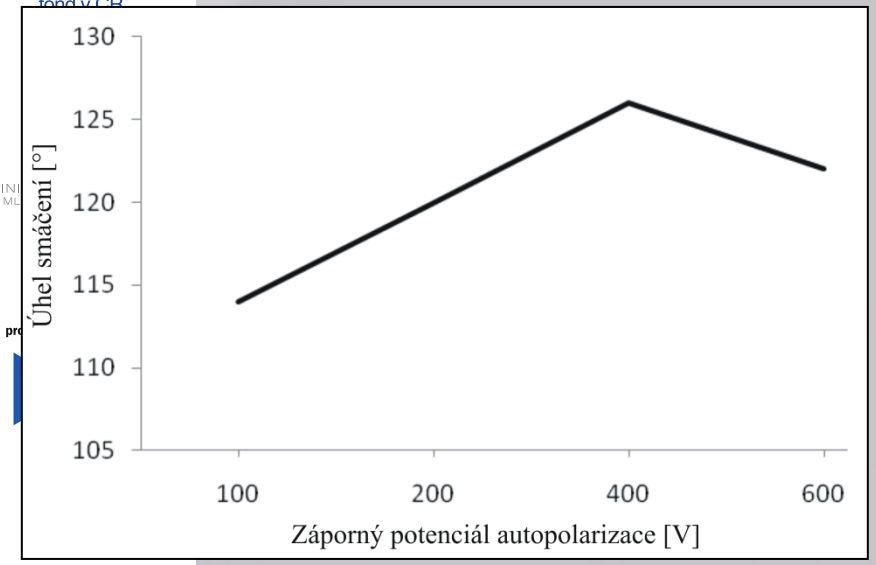
Výsledky zkoumání pomocí SEM

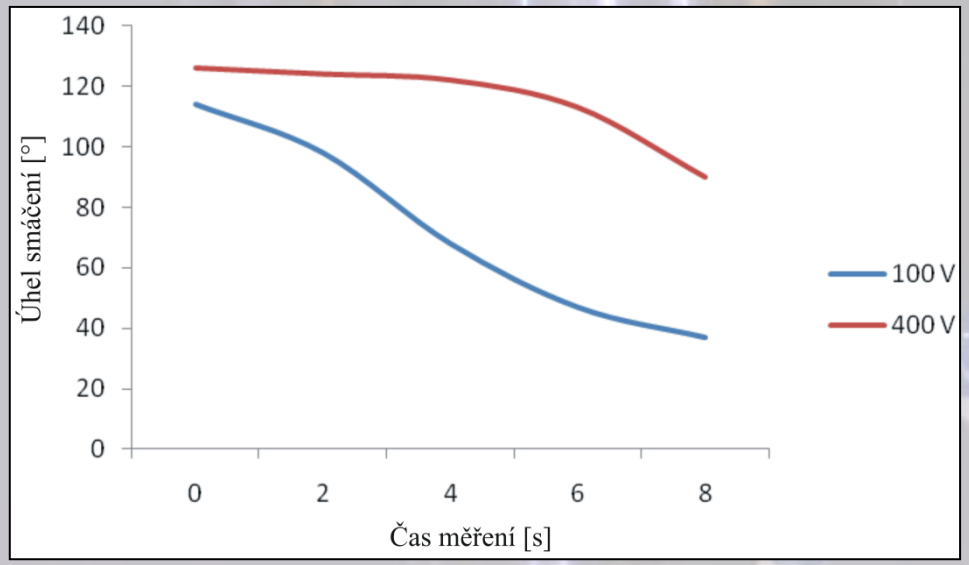


Snímky SEM nanovláken, na levé straně jsou uvedené snímky nemodifikovaného vzorku a na pravé straně jsou snímky vzorku modifikovaného v metanové plazmě při záporném napětí -600 V, při různých zvětšeních, další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtoku metanu 25sccm.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Výsledky zkoumání smáčivosti

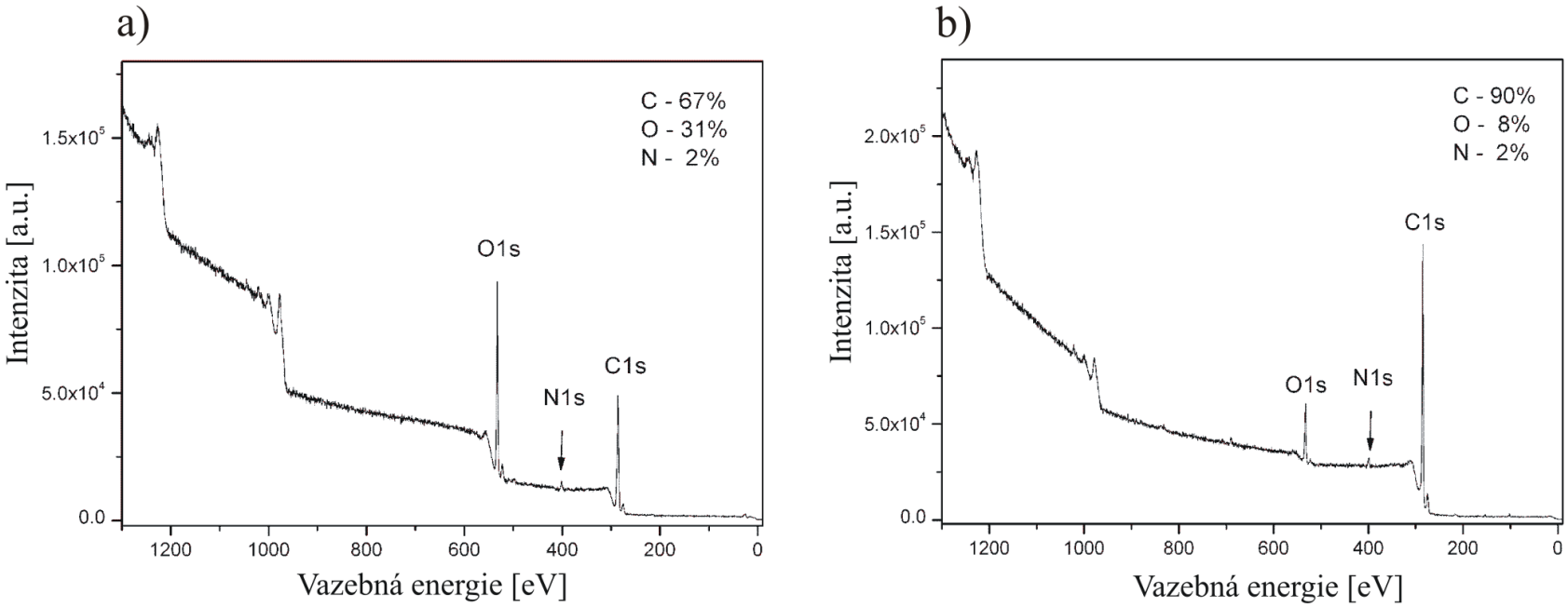




Závislost úhlu smáčení na hodnotě záporného napětí, další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtoku metanu 25sccm.

Závislost úhlu smáčení na čase, další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtoku metanu 25sccm.

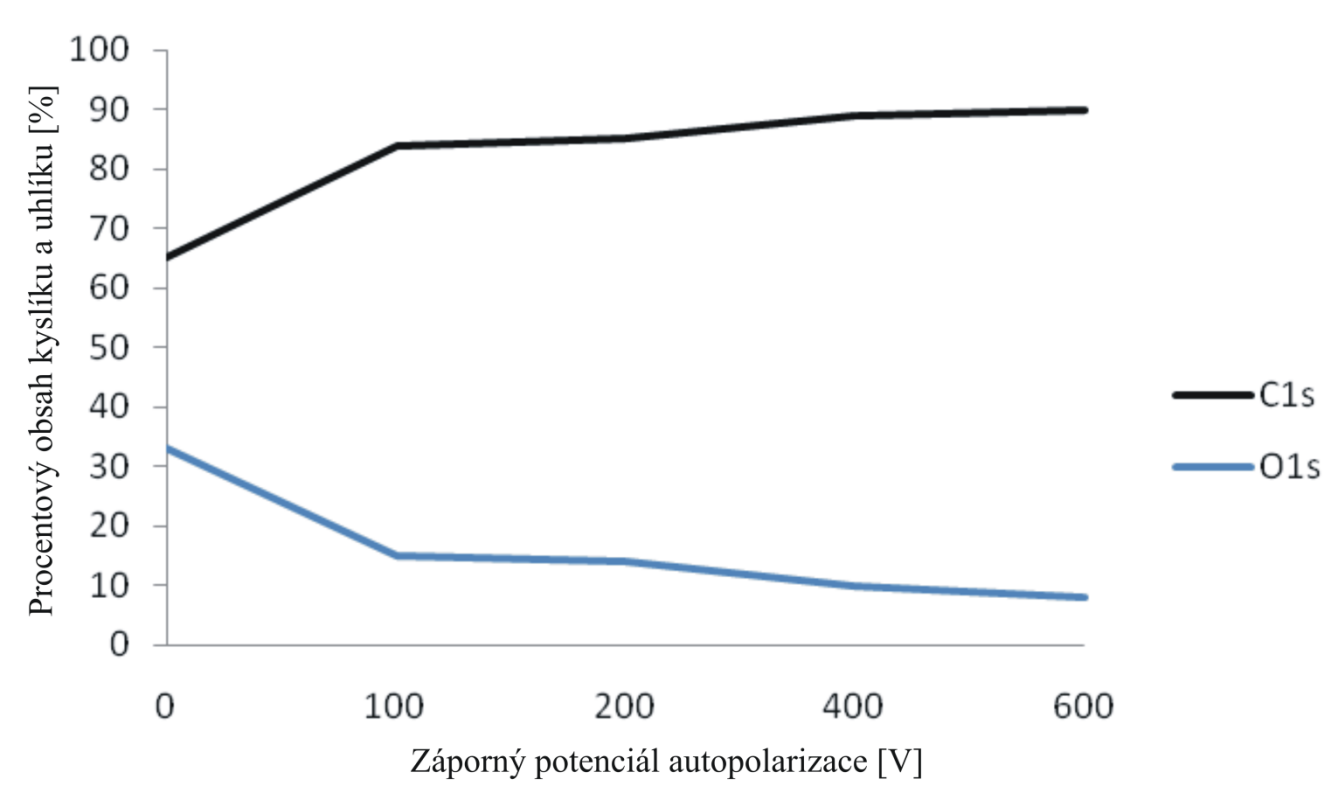
Výsledky zkoumání pomocí Rentgenové Fotoelektronové Spektroskopie (XPS)



Přehledová spektra XPS: a) nemodifikovaný vzorek, b) vzorek modifikovaný v metanové plazmě se záporným napětím – 600 V, další parametry procesu: doba modifikace 5 min, tlak 30 Pa, průtoku metanu 25sccm.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

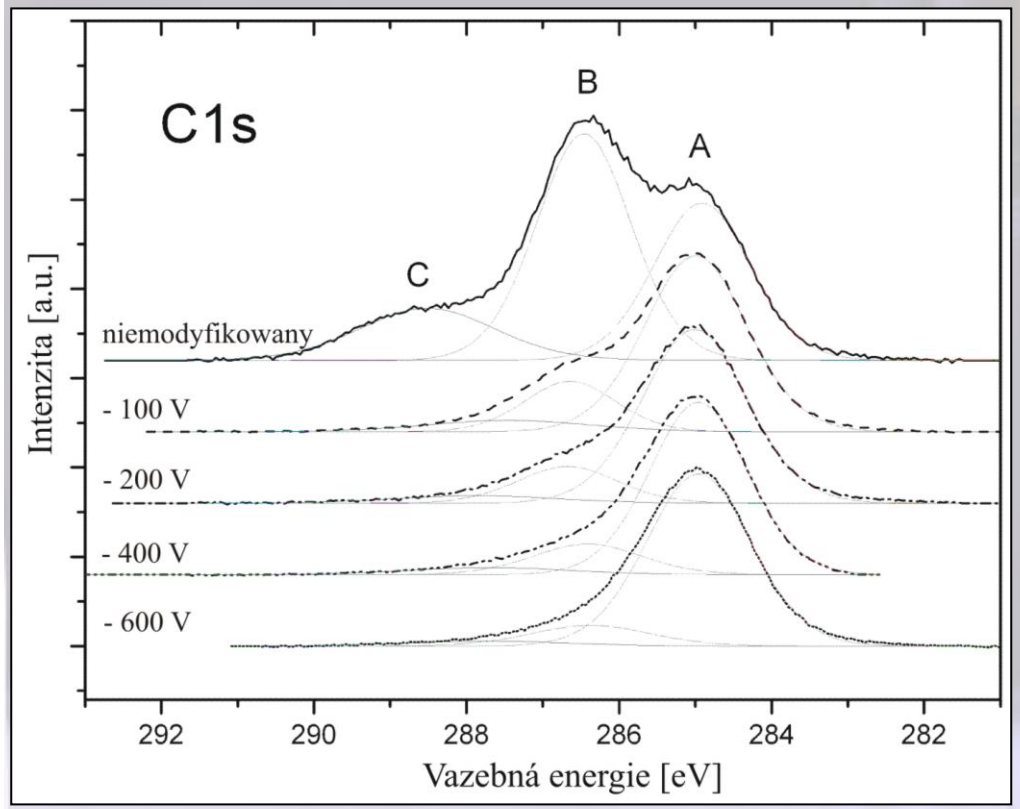
Výsledky zkoumání pomocí Rentgenové Fotoelektronové Spektroskopie (XPS)



Procentový obsah kyslíku a uhlíku v nanovlákenné vrstvě chitosan/PEO po modifikaci v metanové plazmě, v závislosti na hodnotě použitého záporného napětí.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

Výsledky zkoumání pomocí Rentgenové Fotoelektronové Spektroskopie (XPS)



A- komponent může být přiřazen C-C nebo C-H vazbě.

B- klomponent může být spojen s C-O, C-OH nebo C-N vazbami [1,2].

C- komponent je spojen se skupinami O-C-O a O=C-N, které se vyskytují v chemické struktuře chitosanu.

XPS spektra s vysokým rozlišením vzorků nemodifikovaných a modifikovaných metanovou plazmou s různými hodnotami záporného napětí.

1. J. Kang, H. Liu, Y.-M. Zheng, J. Qua, J. P. Chen: *Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan*,
2. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 344, No.1., 2010, 117-225. D. Briggs, J. Grant: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publication, 2003.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

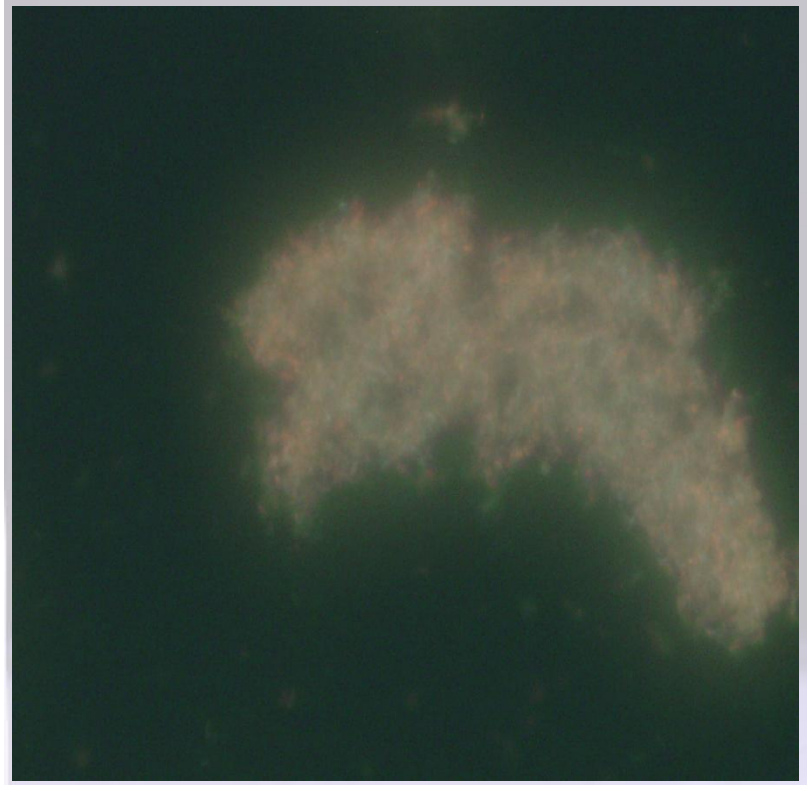
Testování přežití bakterie Escherichia coli po kontaktu s nanovlákennou vrstvou chitosan/PEO

Na krycí sklíčko byla nanesena suspenze bakterií Escherichia coli v množství 20 µl. Na takto připravené sklo byl nanesen fragment nevlákenné vrstvy chitosan/PEO o rozměrech 6 mm na 6 mm. Vzorek byl vždy nanášen způsobem, kdy jeho strana modifikovaná v metanové plazmě byla v kontaktu s povrchem skla. Po době inkubace 30 min při teplotě 37° C byl vzorek sundán a do bakteriální suspenze se přidávalo fluorescenční barvivo: 0,5 µl bis-benzylidyn (dále BB), a 0,3 µl propidium jodidu (dále PJ). Použití těchto barviv umožňuje posouzení chování bakterií na povrchu nanovlákenné vrstvy pomocí testu barvení live/death.

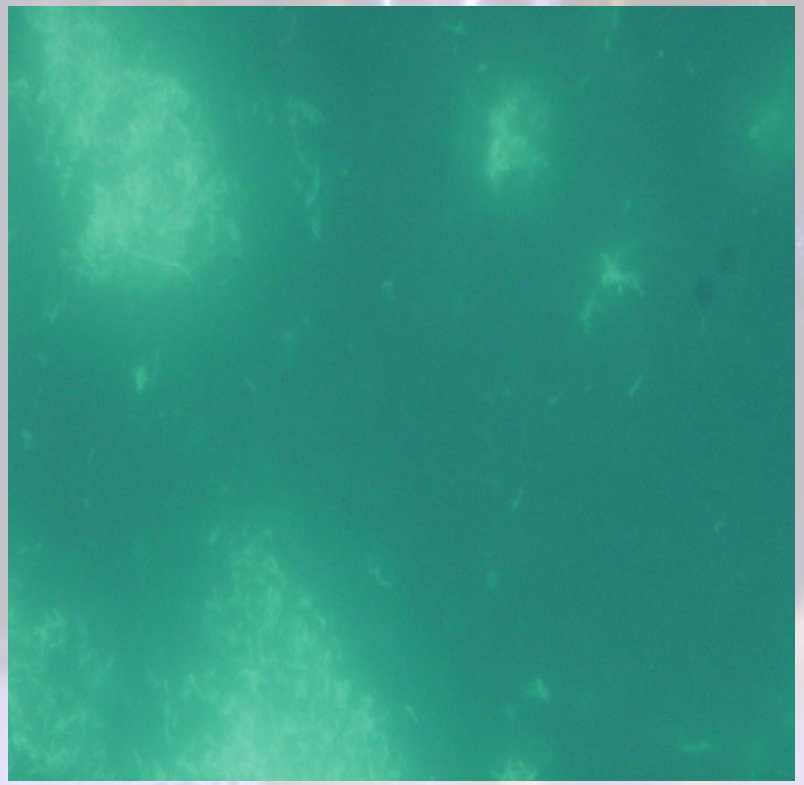
V případě testu live/death barviva pronikají do DNA, a excitace UV zářením způsobuje jejich fluorescenci. Barvivo BB emituje světlo v bílo/modré barvě, zatímco barvivo PJ v červené barvě. Tato metoda je založena na volném pronikání barviva BB buněčnou membránou, čímž je docíleno možnosti zobrazení živých buněk, zatímco barvivo PJ se dostává do buněk již mrtvých nebo umírajících, což umožňuje odlišit je od buněk živých.

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Testování přežití bakterie Escherichia coli po kontaktu s nanovlákennou vrstvou chitosan/PEO



- 600 V



- 100 V

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Testování přežití bakterie Escherichia coli po kontaktu s nanovlákennou vrstvou chitosan/PEO

Přežití bakterií Escherichia coli po kontaktu se vzorky modifikovanými při různých hodnotách záporného napětí V_B.

V_B	Živé	Mrtvé	Součet	Procento živých	Průměrné přežití	Směrodatná odchylka
0	167	0	167	100		
	221	0	221	100		
	182	1	183	99,45355		
	267	1	268	99,62687	99,7701	0,274728
100V	77	1	78	98,71795		
	125	2	127	98,4252		
	496	6	502	98,80478		
	560	6	566	98,93993	98,72196	0,21791
200V	278	1	279	99,64158		
	112	1	113	99,11504		
	73	0	73	100		
	292	1	293	99,6587	99,60383	0,365284
400V	69	16	85	81,17647		
	179	29	208	86,05769		
	184	54	238	77,31092		
	95	23	118	80,50847	81,26339	3,614082
600V	83	192	275	30,18182		
	62	156	218	28,44037		
	79	201	280	28,21429		
	45	97	142	31,69014	29,63165	1,629739

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI

evropský sociální fond v ČR

EVROPSKÁ UNIE

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Děkuji za pozornost

FAKULTA STROJNÍ ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY V PLZNI