

Uticaj rastvarača na stabilnost procesa elektropredenja polimernih nanovlakana

IVANA M. RADOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

RADMANA. DUKALI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

OMER M. YERRO, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

DUŠICA B. STOJANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

PETAR S. USKOKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

VESNA J. RADOJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

RADOSLAV R. ALEKSIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.017/018 ; 544.2.056

U okviru ovog rada ispitivana je mogućnost dobijanja poli-(metilmetakrilat)nih (PMMA) vlakana metodom elektropredenja (electrosinining.) Primenom različitih procesnih parametara (rastvarača, koncentracije rastvora, protoka rastvora i rastojanja između vrha igle i kolektora bilo je moguće ispitati uticaj ovih parametara na ravnomernost prečnika i kvalitet dobijenih vlakana. Karakterizacija dobijenih vlakana izvedena je primenom FTIR metode, DSC metode, skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i metodom analize slike Image-pro. Na ovaj način određeni su najoptimalniji procesni parametri za dobijanje nanovlakana ravnomernog prečnika i bez poroznosti.

Ključne reči: elektropredenje, nanovlakna, poli-(metilmetakrilat)

1. UVOD

Među drugim nano strukturama polimerna nano vlakna su se istakla jer su jeftina i fleksibilna i kao takva nalaze primenu u funkcionalnim, optičkim i elektronskim kolima na nano skali [1-3]. Mogu se dobiti na više načina, ali elektro pređenje (electrospinning, ES) [4], predstavlja praktično jedinstvenu tehnologiju koja kombinuje nisku cenu i visok prinos. Vlakna dobijena elektropredjenjem pored izuzetno malog prečnika poseduju i visok odnos površina/zapremina. Zbog toga nalaze potencijalnu primenu u oblasti optičkih i

hemijskih senzora, nano kompozitnih materijala, nano vlakana sa specifičnom hemijskom površinom, pa sve do primena u skeletnim tkivima, lečenju rana, sistemima za otpuštanje lekova, filtraciju i zaštitnu odeću. Sa dodatkom aktivnih komponenti (nano čestica ili molekularnih uzoraka) u ES rastvor polimera mogu se dobiti kompozitna nano vlakna sa specifičnim funkcijama [3-6]. Zapravo, nedavno su napravljena nano vlakna koja emituju svetlost i trenutno se proučavaju zbog svojih talasnih svojstava, kao i zbog foto - i elektro-luminiscencije [5-8]. Ova nano vlakna se mogu sklopiti u uređene strukture i snopove [9, 10] i potencijalno mogu biti korišćena za realizaciju potpuno plastičnih, nano/mikro optičkih uređaja i kola.

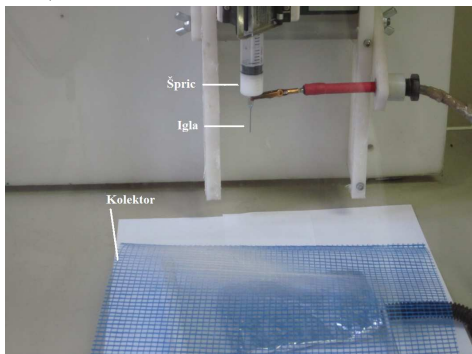
Elektropredenje je jedinstven proces za proizvodnju submikronskih polimernih vlakana sa prosečnim prečnikom od 100 nm do 5 μ m [11]. Vlakna proizve-

Adresa autora: Ivana Radović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegejeva 7

Rad primljen: 06.11.2013.

Rad prihvaćen: 16.12.2013.

dena ovom metodom su bar za jedan ili dva nivoa veličine manjeg poluprečnika u poređenju sa konvencionalnim vlaknima proizvedenim metodom ekstruzije [12]. Tokom tipičnog procesa elektro predenja (slika 1) na izlazu iz igle, sa površine naelektrisanog rastvora polimera mlaz se izbacuje kada primenjeno električno polje (a samim tim i sila elektrostatičkog odbijanja na površini tečnosti) prevaziđe površinski napon [13-15]. Izbačeni mlaz brzo putuje pod uticajem električnog polja do mete - kolektora koji je lociran na određenoj daljini od vrha igle i sakuplja se u formi čvrstih vlakana polimera dok se suše. Tokom puta do kolektora mlaz prolazi kroz seriju nestabilnosti usled savijanja koja su izazvana električnim poljem, što dalje za posledicu ima seriju kružnih i spiralnih pokreta [16-21]. U cilju smanjenja nestabilnosti uzrokovanih odbojnim elektrostatičkim silama, mlaz se izdužuje da bi podlegao značajnom plastičnom istezanju koje za posledicu ima smanjenje prečnika vlakna. Međutim, stepen orijentacije molekula u vlaknu ispredenom iz rastvora amornog polimera uglavnom nije preterano visok. Razlog za ovo je velika pokretljivost molekula u vlaknima koja i dalje sadrže malo rastvarača [22] (opuštanje lanaca je često brže od vremena koje je potrebno da bi rastvarač potpuno ispario iz vlakna).



Slika 1 - Vertikalna konfiguracija procesa elektrospredanja

Postoje brojni faktori koji utiču na na proizvodnju elektrospredanih vlakana za vreme procesa elektrospredanja: a) Svojstva rastvora polimera, kao što su, viskoznost, elastičnost, provodljivost i površinski napon; b) Parametri procesa, kao što su rastojanje između vrha kapilare i kolektora, primenjeni napon, i hidrostatički pritisak u posudi za rastvor; c) Spoljni faktori, kao što su temperatura, relativna vlažnost i strujanje vazduha.

Koncentracija polimernog rastvora je kritična za proces elektrospredanja. Iz veoma koncentrovanih polimernih rastvora dobijaju se vlakna bez prekida. Sa druge strane rastvori sa nedovoljnom viskožnošću vode ka elektrospreju rastvora umesto ka elektrospredanju. U okviru ovog rada izvedeno je elektro-

predenje PMMA vlakana primenom različitih procesnih parametara (rastvarača, koncentracije rastvora, protoka rastvora i rastojanja između vrha igle i kolektora), i ispitivan je uticaj ovih parametara na ravnomernost prečnika i poroznost dobijenih vlakana.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Napravljeni su rastvori poli (metil metakrilata) (PMMA) Acryrex[®] CM205 (Chi Mei Corp.) u dimetilformamidu (DMF) (Sigma-Aldrich) i i tetrahidrofuranu (THF), (Sigma-Aldrich) [23] različite koncentracije, kao što je prikazano u Tabeli 1. Uslovi procesa elektrospredanja su takođe prikazani u Tabeli 1. Rastvori su sipani u plastični špric od 20 ml na koji se stavlja metalna igla unutrašnjeg prečnika 1mm. Špric je postavljen vertikalno na pumpu (R-100 E, RAZEL Scientific Instruments), a vrh metalne igle je uklješten elektrodom od nerđajućeg čelika, povezanom sa visokonaponskim napajanjem (Spellman High Voltage Electronics Corporation, Model: PCM50P-120), koje može da generiše napon do 50 kV. Protok rastvora je variran od 0.5-5 ml/h, a primenjeni napon iznosio je 28 kV. Uzemljeni metalni kolektor, pravougaonog oblika, prekriven mrežicom od staklenih vlakana, korišćen je za prikupljanje netkanog mata. Rastojanje između vrha igle i kolektora je variralo od 14-17 cm. Čitava postavka za elektrospinning (Electrospinner CH-01, Linari engineering s.r.l.) zatvorena je u kapeli od pleksiglasa i proces je izvođen na sobnoj temperaturi u vertikalnom položaju (slika 1).

Tabela 1. Uslovi elektrospredanja PMMA rastvora sa različitim rastvaračima

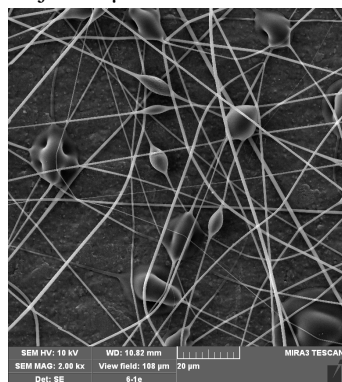
	C_{PMMA} , % mas	Rastvarač	Protok, ml/h	Rastojanje od kolektora, cm
1.	22	THF	5	15
2.	22	THF	0.5	15
3.	6	DMF+THF	5	17
4.	22	DMF	5	14
5.	22	DMF	0.5	15

SEM analiza dobijenih uzoraka naparenih zlatom izvedena je korišćenjem FESEM (TESCAN MIRA 3). Merenje prečnika dobijenih nanovlakana izvedena je metodom analize slike Image Pro Plus 4.0. Karakterizacija dobijenih uzoraka izvedena je FTIR analizom sa KBr diskom (Hartmann & Braun, MB-serija). FTIR spektar je sniman između 4000 and 400 cm^{-1} sa rezolucijom od 4 cm^{-1} . Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) izvedena je na uređaju TA Instruments, TA DSC Q10 kalibrisanom sa indijumom. Oblast temperatura je bila od 30 °C do 130 °C sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min uz protok azota od 50 mL/min. Uzorci su zagrevani do 130 °C, održavani na

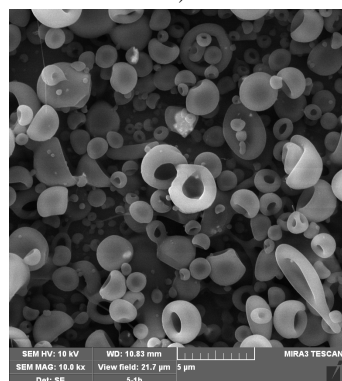
130 °C 5 min da bi se poništila temperaturna istorija, a zatim hlađeni do 30 °C istom brzinom hlađenja. Zatim je sprovedeno ponovno zagrevanje do 130 °C za svaki uzorak. Temperatura transformacije je određivana kao srednja tačka početnog prelaznog nagiba krive.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

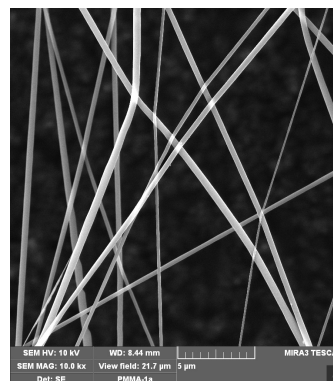
Pri elektropredenju sa rastvorom THF nisu dobijena vlakna već film na kolektoru, pa se prešlo na kombinaciju rastvarača THF+DMF (1:1). Rezultati su slični zbog uticaja THF i njegove veće isparljivosti. Pri elektropredenju 22 mas.% rastvora PMMA u DMF-u sa protokom rastvora od 5 ml/h, nakon kratkog vremena i male količine dobijenih vlakana počinju da se pojavljuju kapljice. Isti je slučaj i sa protokom od 1 ml/h. FESEM mikrofotografije dobijenih uzoraka sa različitim procesnim parametrima prikazani su na slici 2. Sa većim protokom pri istoj koncentraciji polimera u rastvoru dobijena su vlakna sa proširenjima (beds) dok se sa smanjenjem koncentracije dobijaju prstenovi [24]. Najbolji rezultati su dobijeni sa rastvorom PMMA u DMF-u sa protokom 0,5 ml/h (22 mas.%). Analizom slike dobijenih vlakana u DMF-u sa protokom 0,5 ml/h (22 mas%) Image Pro određen je prečnik vlakana i dobijena je srednja vrednost je 332 μm .



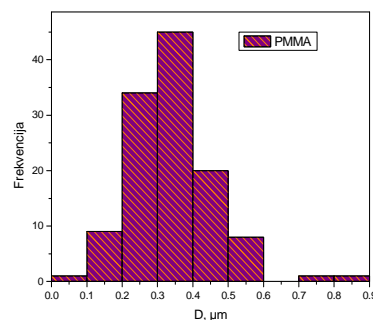
a)



b)



c)



d)

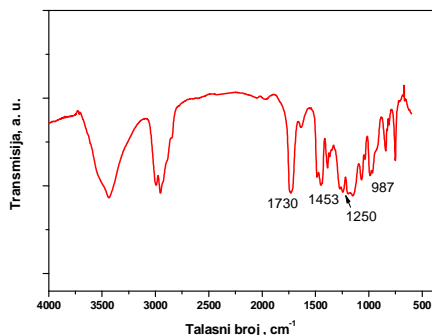
Slika 2 - FESEM fotografije dobijenih uzoraka:

- Čist PMMA u DMF-u sa protokom 5 ml/h (22mas%);
- Čist PMMA u smeši DMF+THF sa protokom 5 ml/h (6 mas%);
- Čist PMMA u DMF-u sa protokom 0,5 ml/h (22 mas%);
- Raspodela prečnika nanovlakana PMMA u DMF-u sa protokom 0,5 ml/h (22 mas%)

Na slici 3. je predstavljen FTIR spektar PMMA vlakana dobijenih u DMF-u sa protokom 0, 5 ml/h (22 mas%). Sa spektra se vide pikovi tipični za PMMA, na 987 i 1453 cm^{-1} koje odgovaraju savijanju i deformaciji O-CH₃ veze, pikovi na 1730 i 1250 cm^{-1} koje se pripisuju istezanju C=O grupe u PMMA, pik na 1065 cm^{-1} koji se može pripisati C-O istezanju i zona na 1197 cm^{-1} koja pripada vibraciji skelnog lanca. Pikovi koji se pojavljuju na 3000-2850 cm^{-1} , 1490-1275 cm^{-1} , 900-750 cm^{-1} regijama spektra odgovaraju različitim CH₃ i CH₂ vibrirajućim modovima [25, 26]. Široka intenzivna zona na 3433 cm^{-1} se povezuje sa O-H vibracijom istezanja hidroksilne grupe. Ova pojava se pripisuje apsorpciji vode od strane materijala.

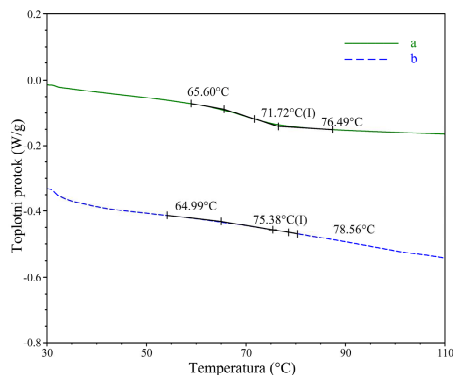
Nakon što su umešani rastvori PMMA u DMF-u jedan deo rastvora je korišćen za dobijanje nanovlakana elektropredenjem, a drugi deo za dobijanje fil-

mova livenjem iz rastvora. Rezultati analize su dati i za filmove i za nanovlakna.



Slika 3 - FTIR PMMA vlakana dobijenih u DMF-u sa protokom 0, 5 ml/h (22 mas%)

Sa slike 4. se vidi da filc od nanovlakana ima višu T_g od filma. Tako je za PMMA film $T_g = 71,72^\circ\text{C}$, dok je za filc od nanovlakana $75,38^\circ\text{C}$.



Slika 4 - DSC analiza za a) film b) vlakna dobijena u DMF-u sa protokom 0,5 ml/h (22 mas%)

4. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada utvrđeni su parametri procesa elektrospredanja optičkih mikro i nano vlakana PMMA. Ispitivana je mogućnost dobijanja vlakana od čistog PMMA primenom različitih procesnih parametara (rastvarača, koncentracija rastvora, protoka rastvora i rastojanja između vrha igle i kolektora). Sa većim protokom pri istoj koncentraciji polimera u rastvoru dobijena su vlakna sa proširenjima (beds) dok se sa smanjenjem koncentracije dobijaju prstenovi. Najbolji rezultati su dobijeni sa rastvorom PMMA u DMF - u sa protokom 0,5 ml/h (22mas%). Analizom slike Image Pro određen je prečnik vlakana i srednje vrednost je 332 nm.

Karakterizacija dobijenih vlakna izvedena je primenom metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), IR spektroskopije (FTIR), diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) FESEM analiza dobi-

jnih vlakana ukazuje da su dobrog kvaliteta, nisu porozna.

FTIR analiza je uočila karakteristične pikove za PMMA. U okviru DSC analize ispitivana su i vlakna i filmovi dobijeni od rastvora iste koncentracije. Uočeno je da vlakna pokazuju veću T_g od filmova. Ovi rezultati ukazuju na uticaj zaostalog rastvarača na termijska svojstva filmova i nanovlakana.

ZAHVALNOST

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, projekti TR 34 011, III 45 019

LITERATURA

- [1] Agrawal R., Ladavac K., Roichman Y., Yu G., Lieber C. M., Grier D.G., Opt. Express, 13, 22, 8906-8912, 2005.
- [2] Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W., Nature, 424, 824-830, 2003.
- [3] Li D., Xia Y., Adv. Mater., 16, 14, 1151-1170, 2004.
- [4] Lee K. J., Ho J. H., Kim Y., Jang J., Adv. Mater., 18, 17, 2216-2219, 2006.
- [5] Moran-Mirabal J. M., Slinker J. D., DeFranco J. A., Verbridge S. S., Ilic R., Flores-Torres S., Abruña H., Malliaras G. G., Craighead H. G., Nano Lett., 7, 2, 458-463, 2007.
- [6] Liu H., Edel J. B., Bellan L. M., Craighead H. G., Small, 2, 4, 495-499, 2006.
- [7] Camposeo, Benedetto F. Di, Stabile R., Cingolani R., Pisignano D., Appl. Phys. Lett., 90, 143115, 2007.
- [8] Kwak G., Fukao S., Fujiki M., Sakaguchi T., Masuda T., Chem. Mater., 18, 23, 5537-5542, 2006.
- [9] Li D., Ouyang G., McCann J. T., Xia Y., Nano Lett., 5, 5, 913-916, 2005.
- [10] Zussman E., Theron A., Yarin A. L., Appl. Phys. Lett., 82, 973, 2003.
- [11] Chabinyč M. L., Chiu D. T., McDonald J. C., Strock A. D., Christian J. F., Karger A. M., Whitesides G. M., Anal. Chem., 73, 18, 4491-4498, 2001.
- [12] Deitzel J. M., Kleinmeyer J. D., Hirvonen J. K., Beck Tan N. C., Polymer, 42, 19, 8163-8170, 2001.
- [13] Srinivasan G., Reneker D. H., Polymer International, 36, 2, 195-201, 1995.

- [14] Koombhongse S., Liu W., Reneker D. H., Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 39, 21, 2598-2606, 2001.
- [15] Matthews J. A., Wnek G. E., Simpson D. G., Bowlin G. L., Biomacromolecules, 3, 2, 232-238, 2002.
- [16] Matthews J. A., Boland E. D., Wnek G. E., Simpson D. G., Bowlin G. L., Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 18, 2, 125-134, 2003.
- [17] Reneker D. H., Yarin A. L., Fong H., Koombhongse S., Journal of Applied Physics, 87, 9, 4531-4547, 2000.
- [18] Yarin A. L., Koombhongse S., Reneker D. H., Journal of Applied Physics, 90, 9, 4836-4846, 2001.
- [19] Yarin A. L., Koombhongse S., Reneker D. H., Journal of Applied Physics, 89, 5, 3018-3026, 2001.
- [20] Hohman M. M., Shin M., Rutledge G., Brenner M. P., Physics of Fluids, 13, 8, 2221-2236, 2001.
- [21] Hohman M. M., Shin M., Rutledge G., Brenner M. P., Physics of Fluids, 13, 8, 2201-2220, 2001.
- [22] Fong H., Liu W., Wang C.-S., Vaia R. A., Polymer, 43, 3, 775-780, 2001.
- [23] Muller M., Brišova M., Rieser T., Powers A. C., Lunkwitz K., Materials Science and Engineering: C, 8-9, 163-169, 1999.
- [24] Rabasovic M. S., Sevic D., Terzic M., Marinkovic B.P., Nucl. Instr. Meth. B, 279, 16-19, 2011.
- [25] Socrates G., Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons Ltd, New York, 2001, 347p
- [26] Farag A. A. M., Yahia I.S., Optics Communications, 283, 21, 4310-4317, 2010.

SUMMARY

INFLUENCE OF SOLVENT ON THE STABILITY OF ELECTROSPINNING OF PMMA NANOFIBERS

In this paper the process of electrospinning of PMMA nanofibers was investigated. The influence of process parameters (type of solvent, solution concentration, flow rate, distance of needle and collector) on the nanofibers diameter uniformity and porosity was investigated. Characterization of obtained samples was performed by FTIR, DSC, SEM and Image-pro picture analysis. The optimal process parameters were defined.

Key words: *Electrospinning, nanofibers, PMMA*