



Вера ОБРАДОВИЋ, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, Карнегијева 4, 11120 Београд (e-mail: vobradovic@tmf.bg.ac.rs)

ЕЛЕКТРОСПИНИНГ ТЕХНОЛОГИЈА

Електроспининг представља технологију добијања нановлакна која све више постаје актуелна у 21. веку. Још увек није у потпуности истражена и њено истраживање представља велики изазов за научнике широм света. Електроспининг је веома распрострањена технологија за електростатичко формирање влакана при утичењу електричних сила. Производе се полимерна влакна са пречницима у интервалу од 2 nm до неколико микрометара коришћењем полимерних раствора или раствора природних и синтетичких полимера.

Овај рад обухвата историју електроспининга и опис делова апаратуре за електроспининг. Поштом су наведени утицаји процесних параметара и параметара раствора на морфологију произведених влакана после којих су представљени резултати изведеног експеримента са PVB-SiO₂ композиционим влакнима. На крају је дајан пример примене електроспинованих влакана.

УВОД У ЕЛЕКТРОСПИНИНГ

Електроспининг технологија је доживела огромни раст у истраживању као и комерцијалну примену у току последње деценије. Помоћу ње се могу производити влакна у субмикронском интервалу које је иначе тешко добити уз помоћ уобичајених спининг (енглески термин *spinning* - извлачење влакана) техника. Са мањим порамма и већом површином у односу на регуларна влакна, електроспинована влакна се успешно примењују на разним пољима као што су нанокатализа, скафолди (енглески термин *scaffold* -

мреже, носачи, подлоге (нпр. за лекове)) у инжењерству ткива, заштитна одећа, филтрација, биомедицина, фармација, оптичка електроника, биотехнологија, одбрана и безбедност и инжењерство животне средине. Уопште, ово је моћна и релативно једноставна техника за производњу нановлакна из различитих полимера. Спинована нановлакна такође пружају више предности као што су изузетно висок однос површине наспрам запремине, складна порозност, њихова растељивост при којој се од њих могу направити разне величине и облици, и могућност контролисања састава нановлакна због постизања жељених резултата из њихових својстава и функционалности [1].

ИСТОРИЈА ЕЛЕКТРОСПИНИНГА

Електроспининг је стара техника. Први пут је посматрана од стране Рејлија, (Rayleigh) детаљно истраживана код Зеленија (Zeleny, 1914) на електроспреју, и патентирана од стране Формхалса (Formhals). Тејлоров рад (Taylor, 1969) који се односи на електрично управљање млазева је поставио основе за електроспининг. Назив „електроспининг“ води порекло од „електростатичког спининга“, и користи се однедавно (отприлике од 1994.-те године), али заправо потиче од пре више од шездесет година. Од 1934.-те до 1944.-те године, Формхалс је публиковао серије патената, описујући експериментални уређај за производњу полимерних нити коришћењем електростатичких сила.

Први патент (US патент број: 2116942) за електроспининг је био предмет за производњу текстилних нити

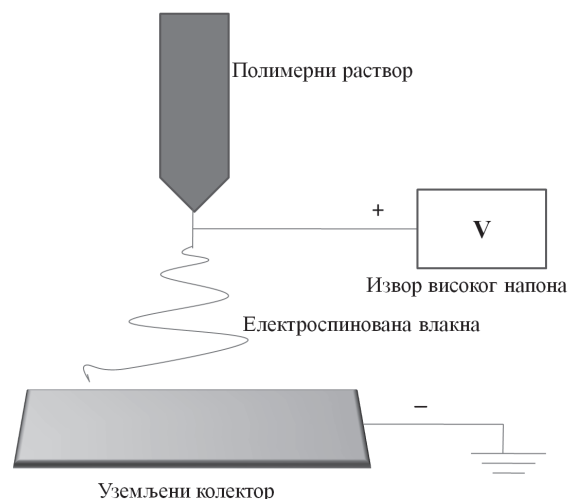
употребом напона од 57 kV за електроспининг целулозног ацетата коришћењем растварача ацетона и монометил етра етилен гликола. Овај процес је патентирао Антонин Формхалс (Antonin Formhals) 1934.-те године. Формхалсов процес спининга се састоји од покретног уређаја за сакупљање нити у истегнутом стању, као што је то цилиндар у уобичајеном спинингу. Од 1980.-их година, а нарочито последњих година, процес електроспининга је задобио више пажње вероватно због повећаног интересовања у нанотехнологији, пошто се веома танка влакна влакнастих структура разних полимера, са пречницима од субмикронских до нанометарских, могу једноставно произвести овим процесом [1].

ПРОЦЕС ЕЛЕКТРОСПИНИНГА

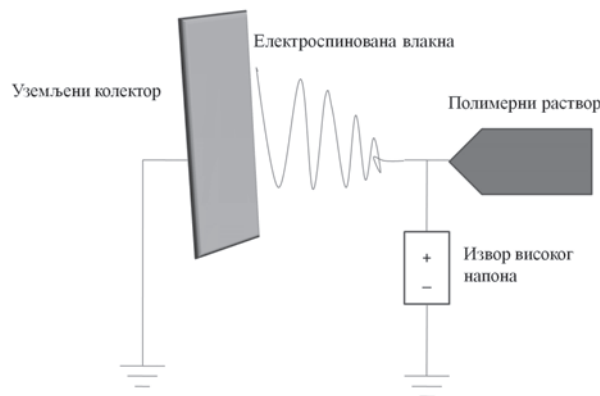
Електроспининг, као спининг техника, представља јединствен приступ који користи електростатичке силе за производњу танких влакана из полимерних раствора или растопа, и тако произведена влакна имају мањи пречник (од нанометра до микрометра) и већу површину у односу на влакна добијена помоћу уобичајених спининг процеса. Поред овога, напон од неколико десетина киловолта је неопходан да изазове електроспининг. Разне технике као што су електростатички преципитатори и спрејеви пестицида раде слично процесу електроспининга који је углавном базиран на принципу јаких, заједничких одбојних електричних сила које могу да надјачају слабије силе површинског напона електрисане полимерне течности. Тренутно постоје два стандардна уређаја за електроспининг – вертикални и хоризонтални (Слика 1 и Слика 2). Са ширењем ове технологије, неколико истраживачких група је усавршило сложеније системе за ефикаснију и више контролисану производњу комплексних структура нановлакна. У те системе, између осталих спадају: вишеслојни електроспининг и мешани електроспининг, израда нановлакна са унутрашњим језгром и електроспининг техника са удубавањем.

Електроспининг се углавном изводи на собној температури под атмосферским условима [1]. Апарат за електроспининг на Технолошко-металуршком факултету у Београду је приказан на Слици 3.

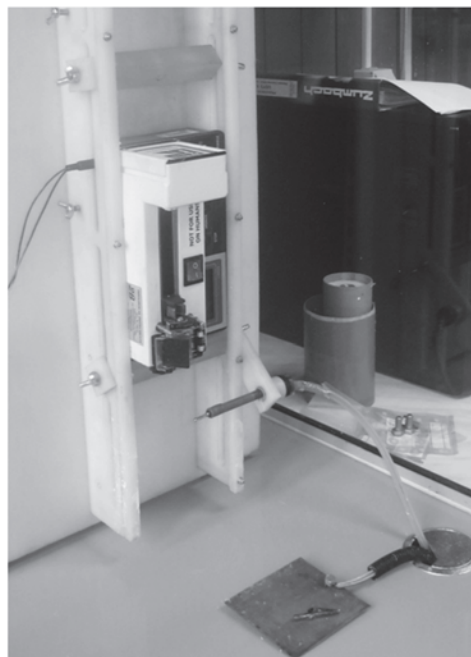
Систем за електроспининг чине три главне компоненте: извор високог напона, млазница (нпр. врх пипете) и уземљена колекторска плоча (што је углавном метални екран, плоча или ротирајућа осовина). Овај систем користи извор високог напона за убацивање наелектрисања одређене поларности у полимерни раствор или растоп, који је потом одвучен ка колектору супротног наелектрисања. Већина ових полимера је растворена у неким растварачима пре електроспининга, и када се у потпуности растворе, формирају полимерни раствор. Полимерни флуид се затим уводи у капиларну цев за електроспиновање. Догађа се да неки полимери могу да емитују непријатне или чак штетне мирисе, тако да процес мора да се обавља у коморама са вентилационим системом. Код процеса електроспининга, полимерни раствор који се одржава помоћу сопственог површинског напона на крају капиларне



Слика 1. Најчешће коришћени уређај за електроспининг



Слика 2. Хоризонтални електроспининг уређај



Слика 3. Уређај за електроспининг на Технолошко-металуршком факултету у Београду

цеви је подвргнут електричном пољу и електрично наелектрисање је индуковано на површини течности због електричног поља. Када примењено електрично поље достигне критичну вредност, одбојне електричне силе превазилазе силе површинског напона. На крају, наелектрисани млаз раствора је избачен из врха Тејлорове купе и нестабилни, брзи удари млаза почињу да се појављују у простору између капиларног врха и колектора што доводи до испаравања растварача, остављајући за собом полимер на колектору [1].

ЕФЕКТИ РАЗЛИЧИТИХ ПАРАМЕТАРА НА ЕЛЕКТРОСПИНИНГ

Процес електроспининга је под утицајем бројних параметара, који се деле на параметре раствора, процесне параметре и амбијенталне параметре. У параметре раствора, између осталих, спадају вискозност, проводљивост, молекулска маса и површински напон раствора. Процесне параметре чине примењено електрично поље, растојање између врха млазнице и колектора и проток напајања. Сваки од ових параметара значајно утиче на морфологију влакана добијених електроспинингом и одговарајућим подешавањем ових параметара добијају се нановлакна жељених пречника и морфологије. Поред ових променљивих, амбијентални параметри обухватају влажност и температуру окружења што игра важну улогу у одређивању морфологије и пречника електроспинованих нановлакна (Табела 1) [1].

Табела 1. Утицај различитих параметара на процес електроспининга

| Параметри који утичу на процес електроспининга | |
|--|--|
| Параметри раствора | Молекулска маса, вискозност, концентрација, напон паре, површински напон растварача, поларност, кристаличност, температура остакљивања |
| Процесни параметри | Проток напајања, примењени напон, растојање између врха шприца и колектора, пречник игле, геометрија и кретање колектора |
| Амбијентални параметри | Температура, влажност, проток ваздуха |

Параметри раствора

Код електроспининга процеса потребна је минимална **концентрација раствора** за формирање влакана. Требало би да постоји оптимална концентрација раствора за процес електроспининга јер се при ниским концентрацијама формирају грануле уместо влакана, док се при високим концентрацијама не формирају континуална влакна због немогућности добијања тока раствора на врху игле, што доводи до стварања већих влакана.

Молекулска маса полимера јако утиче на реолошка и електрична својства као што су вискозност, површински напон, проводљивост и диелектрична чврстоћа. Ово је други важан параметар раствора који погађа морфологију електроспинованих влакана и углавном се већа молекулска маса полимерних раствора користи у електроспинингу јер обезбеђује жељену вискозност

за стварање влакана. Уочено је да сувише мала молекулска маса полимерних раствора тежи више ка формирању гранула него влакана док већа молекулска маса раствора даје влакна већих пречника у просеку.

Вискозност раствора има важну улогу у одређивању величине влакана и њихове морфологије у току спининга полимерних влакана. Откривено је да са веома малом вискозношћу нема формирања континуалних влакана, док се код веома велике вискозности јавља тешкоћа при избацивању млаза из полимерног раствора. Повећање вискозности или концентрације раствора доводи до раста и униформности пречника влакана. Код раствора мале вискозности, доминантни фактор је површински напон и формирају се једино грануле или грануласта влакна, док се изнад критичне концентрације добија континуална влакнаста структура и на њену морфологију утиче концентрација раствора.

Површински напон, као функција састава растварача игра пресудну улогу у процесу електроспининга и његовим смањивањем код нановлакнастог раствора се могу добити влакна без гранула. Различити растварачи могу допринети различитим површинским напонима. Углавном велики површински напон раствора успорава процес електроспининга због нестабилности млазева и стварања капљица у спреју. Он се одупире истезању површине наелектрисаног млаза јер тежи томе да је смањи [1]. Површински напон се може мењати додатком сурфактаната или јонских соли, што помаже формирању глатких влакана. Облик Тејлорове купе и добијеног млаза, као и брзина депоновања влакана веома зависе од вредности површинског напона [2].

Код диелектричних материјала, са пар изузетака, полимери спадају у највише проводне и наелектрисани јони полимерног раствора имају велики утицај на формирање млаза. **Проводљивост раствора** је углавном одређена врстом полимера, растварачем који се користи и расположивошћу јонизованих соли. Откривено је да се са повећањем електричне проводљивости раствора значајно смањује пречник електроспинованих влакана при чему код раствора ниске проводљивости долази до недовољног издужења млаза изазваног електричном силом који би произвео униформно влакно, тако да се стварају грануле [1].

Избор растварача је кључан за способност формирања влакана, као и њихове порозности. Неопходна је употреба **испарљивог растварача** како би он испарио у довољној количини на путу од врха млазнице до колектора. За формирање влакана је неопходан растварач са високим напонам паре, као што је алкохол. Системи који користе воду као растварач се добро понашају, међутим, уколико напон паре није довољно велики тада се влакна не стварају [3].

Процесни параметри

У процесу електроспининга, пресудан елемент представља **примењени (електрични) напон** у раствору. Само се после постизања прага напона јавља формирање влакана и ово индукује неопходна наелектрисања

трисања на раствору дуж електричног поља и иницира процес електроспининга [1]. Електрични градијент представља покретачку силу за овај процес. Недовољни потенцијал наелектрисања не може да надмаши површински напон полимерне капљице како би се формирала електроспинована влакна. Електроспининг влакана настаје при електричном пољу које је вредности изнад $0,3 \text{ kV/cm}$. Даље повећање напона смањује димензије влакана, да би при јачини поља већој од $1,2 \text{ kV/cm}$ престало то смањење влакана и почело варирање у њиховој величини због растуће нестабилности млаза [4]. Заправо, промене у примењеном напону ће се одразити на облик капљице на отвору млазнице, њено површинско наелектрисање, брзину капања, брзину флуида који тече, и самим тим на морфологију електроспинованих влакана [5].

Проток напајања полимера из шприца је важан процесни параметар који утиче на брзину млаза и проток преноса материје. Пожељнији је мањи проток напајања јер ће растварач имати довољно времена за испаравање. Увек би требало да постоји минимални проток раствора. Откривено је да се са већим протоцима добијају гранулисана влакна због недовољног времена за сушење влакана до спуштања на колектор [1].

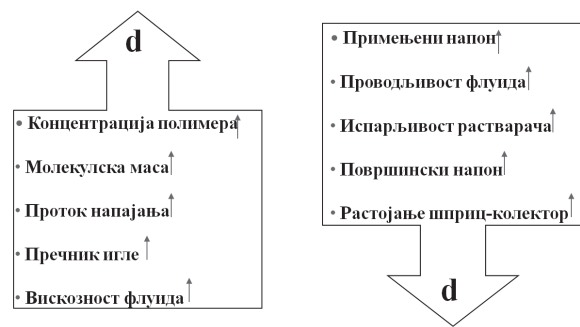
Важан аспект процеса електроспининга је **тип колектора** који се користи. У овом процесу је колектор у служби проводљиве подлоге на којој се нановлакна сакупљају. Углавном се алуминијумска фолија користи као колектор, међутим због тешкоћа код преноса сакупљених влакана и због потребе за уређеним влакнима код разних примена, други колектори као што су проводљиви папир, жичана мрежа, игла, ротациона шипка, ротациони точак, итд. представљају уобичајене типове колектора данашњице [1]. Густина влакана по јединици површине колектора и њихово уређење су под утицајем степена нестајања наелектрисања у односу на депоновање влакана. Употреба металних и проводљивих колектора помаже осипању наелектрисања и смањеном одбијању између влакана. Из тих разлога су влакна глатка и густо пакована. У супротном случају, влакна која су се депоновала на колекторима који нису проводљиви не губе наелектрисања и тиме су расута јер се међусобно одбијају [6].

Раздаљина између врха млазнице и колектора се проучава као други начин за контролисање пречника влакана и њихове морфологије. Откривено је да је неопходно минимално растојање које ће даги влакнима довољно времена за сушење пре него што додирну колектор, иначе ће са дистанцама које су сувише близу или сувише далеко доћи до стварања гранула [1].

Приказ утицаја више важних параметара на димензије пречника влакана дат је Сликаом 4.

Амбијентални параметри

Поред параметара раствора и процесних параметара, постоје и амбијентални параметри у које спадају влажност, температура, атмосферски притисак, итд. Са порастом температуре производе се влакна смањеног пречника. Проучавано је мењање влажности у току



Слика 4. Утицај параметара електроспининга на пречник формираних влакана (пораст : ↑) [2]

спининга раствора полистирена и показало се да се са повећањем влажности појављују мале кружне поре на површини влакана; даље повећање влажности доводи до коалесценције пора. Откривено је да при веома малој влажности растварач испарава брзо [1].

Формирање йоли(винил бутирал)/силика (PVB/SiO₂) наноконтролних влакана

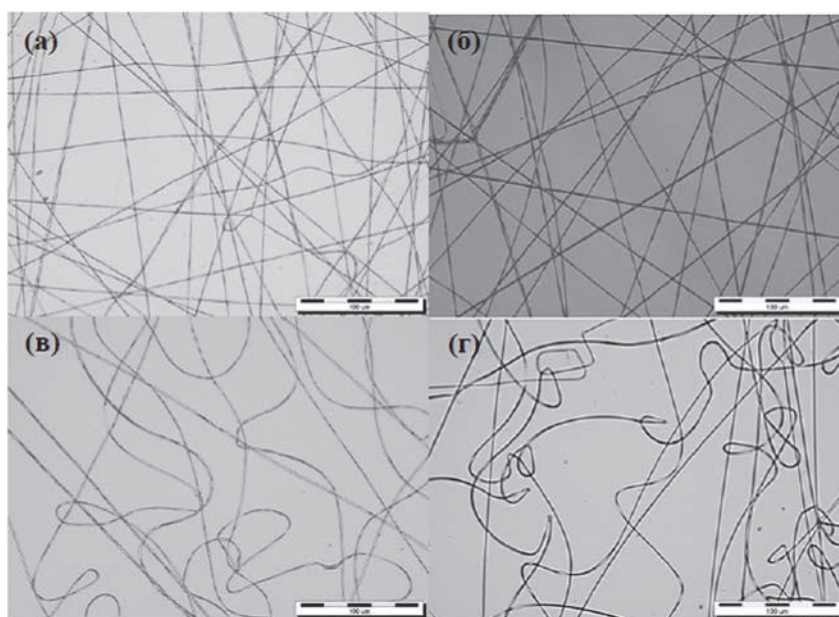
На електроспининг апаратури (Слика 3) су изведени експерименти са производњом поли(винил бутирал)/силика (PVB/SiO₂) композитних влакана код којих се испитивала њихова морфологија са променом њиховог састава и променом процесних параметара.

Силика наночестице су додаване у раствор PVB праха у етанолу (10 мас. %). За експерименте се користио PVB раствор без силика честица, као и са њима (при чему су честице биле немодификоване или модификоване АМЕО силаном, у различитим садржајима). Истраживао се утицај процесних параметара електроспининга које су чинили примењени напон и проток раствора. Сет експеримената се изводио при напонима од 16, 20, 24, 28 и 30 kV, при чему је проток раствора све време био $Q = 1 \text{ mL/h}$. Код друге серије експеримената протоци раствора су износили 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8 mL/h, док је примењени напон имао вредност $V = 20 \text{ kV}$. У току електроспининг процеса, произведена нановлакна су се депоновала на равну алуминијумску фолију која је била у служби колектора. У свим случајевима је растојање између врха шприца и колектора било $h = 10 \text{ cm}$.

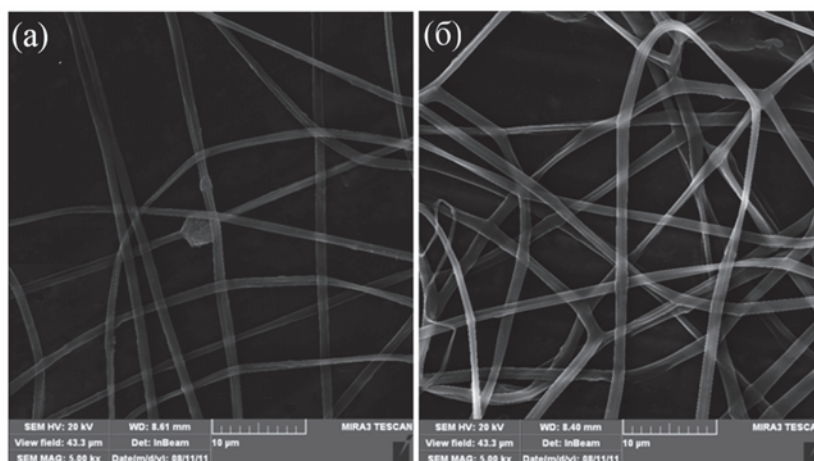
При напонима од 16 kV и 20 kV влакна су била претежно праволинијска (Слика 5(a) и Слика 5(b)), док су се произведена влакна увртала код примењених напона од 24 до 30 kV (Слика 5(v)). Спирална структура формираних влакана је такође уочена при смањењу протока раствора (Слика 5(г)).

Одговарајућа модификација површине силика наночестица се изводила употребом АМЕО силана, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$. Модификација представља хидролизу силана са губитком алкокси група и њиховом реакцијом са хидроксилним групама на површини силика честица.

Слике са скенирајућег електронског микроскопа (SEM микроскопа) су показале појаву да су се силика наночестице које нису модификоване АМЕО силаном



Слика 5. Сlike влакана са оптичког микроскопа (скала 100 μm): (а) PVB са 1 мас.% SiO_2 честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 16 \text{ kV}$), (б) PVB са 3 мас.% модификованим SiO_2 честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 20 \text{ kV}$), (в) PVB са 5 мас.% SiO_2 честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 24 \text{ kV}$), (г) PVB ($Q = 0,4 \text{ mL/h}$, $V = 16 \text{ kV}$)



Слика 6. Сlike влакана са електронског микроскопа (SEM микроскопа): (а) PVB са 5 мас.% SiO_2 немодификованим честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 30 \text{ kV}$); (б) PVB са 5 мас.% модификованим SiO_2 честицама ($Q = 1 \text{ mL/h}$, $V = 30 \text{ kV}$)

међусобно спајаје и формира велике агрегате (Слика 6(а)), док су се модификоване силика честице равномерно распоређивале унутар влакана (Слика 6(б)).

ПРИМЕНЕ ЕЛЕКТРОСПИНОВАНИХ ВЛАКАНА

Помоћу електроспининг методе се могу добити разноврсне особине материјала одабиром полимерних, керамичких, металних или композитних нановлакна. Овакав неспецифичан одабир материјала за електроспининг је могућ зато што било какав раствор или течност, који у себи носи наелектрисања и довољно је вискозан да би се истегло без распарчавања у капљице, има потенцијал да буде електроспинован у влакна. Електроспинована нановлакна су углавном на бази по-

лимера, зато што таква влакна не захтевају додатни третман, за разлику од керамичких и металних. Данас се нано честице користе као ојачање матрице у нано-композитима. Међутим, познато је да таква врста ојачања не може поднети велика оптерећења и традиционални композити употребљавају влакна као ојачање. Разлог распрострањене употребе ојачања у виду наночестица је у томе што је друга наноојачања теже произвести. Лакоћа с којом се производе нановлакна коришћењем електроспининг методе је пружила истраживачима могућност да истражују ефективност ојачања у виду нановлакна [1].

Нановлакна пружају везу између нано света и макро света, пошто су њихови пречници реда величине неколико нанометра, док су им дужине у километрима.

Самим тим, нано машине захтевају адекватне структуралне елементе. Познато је да шипке са униформним попречним пресеком имају широку употребу у пројектовању стубова, носача и каблова за постизање већег притиска, слично томе ће се такве особине тражити и у нано структурама [7].

Електроспинована структура се проучава за разновразне биомедицинске апликације, као што су давање лекова организму (до сада је било уобичајено да се лекови уносе орално, или путем инјекција, међутим, сада је могуће давање хемотерапијских агената директно на тумор, на тај начин спречавајући евентуално тровање лековима, пре него што стигну на циљно место), превијање рана и инжењерство ткива. Од горе набројаних области, инжењерство ткива је највише било проучавано. Електроспининг омогућава производњу нановлакнасте основе која опонаша ванћелијску матрицу [8].

Упркос бројним предностима ових влакана, постоје и извесна ограничења. Највећи изазов на који се наишло у употреби електроспинованих матова и скафолда у инжењерству ткива је недостатак миграције ћелија у скафолду са повећањем дебљине приликом засејавања. Исход ћелијске инфилтрације у структуру влакана веома привлачи пажњу захваљујући свом потенцијалу који стагнира у даљим применама електроспинованих мрежа или скафолда у инжењерству ткива. Са коришћењем уобичајених техника електроспининга нановлакна се добијају на начин који је једноставан и није скуп. Како год, овим методом се временом изграђује мрежа са великом густином влакана. Саопштено је да са смањењем пречника електроспинованог влакна расте број међусобних контаката влакана по јединици дужине, као и да опада средњи пречник пора у мрежи. Због свих ових фактора, ствара се велико неслагање у величини између малих пора у структури и већих величина ћелија што онемогућава ћелије да мигрирају и населе унутрашњост скафолда. Ова ограничења могу да спрече развој и примену електроспинованих влакана, нарочито код 3D ткива и органа [1].

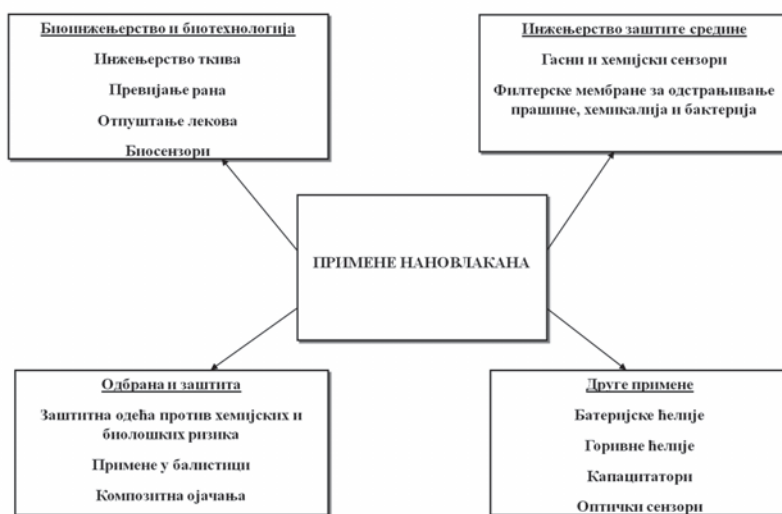
Иако се неткане мембране произведене електроспининг поступком већ неколико деценија користе у филтрацији ваздуха, тек су се недавно почеле проучавати за употребу у третману воде. Разлог вероватно лежи у томе што се доводило у питање да ли су тако направљене мембране способне да издрже високе притиске примењиване у третману воде. Недавно је показано да су електроспиноване мембране јако делотворне као микрофилтери. Више од 99% честица већих од 6 μm је било задржано на мембрани са могућношћу поновне употребе без смањеног флукса.

За заштиту је потребан материјал са разноврсним функцијама. Функције које се уграђују у композите подразумевају детекцију био-хемијских ризика, контакт са ризиком и коначно, неутрализацију ризика. Композит мора, такође, деловати у различитим условима у окружењу и поседовати тражене механичке особине.

Мултифункционално предиво мора бити састављено од нановлакна која су довољно механички јака да издрже процесе плетења и ткања. Јаки наноматеријали се могу уградити у срж нановлакна да би се добила тражена јачина, без ометања функција спољашњих слојева. Пошто је пречник сржи величине једне десетине или једне стотине нанометра, адитиви морају бити још мање величине. Да би се детектовало оштећење предива, корисно је да срж има флуоресцентну активност. Тзв. квантне тачке су познате по својој стабилној флуоресцентној активности, те су тако добар кандидат за њихову инкорпорацију у нановлакна.

Док срж обезбеђује механичку потпору, спољашњи слој има антимикуробну или детоксификациону улогу. Површина нановлакна се може модификовати да функционише као сензор, тако да се било која промена у окружењу може брзо детектовати [8].

Разноврсност примена електроспинованих влакана је илустрована Сликаом 7, у којој су наведене и апликације које нису поменуте у тексту [9].



Слика 7. Шематски приказ различитих примена нановлакна

Abstract

ELECTROSPINNING TECHNOLOGY

Vera Obradović, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia

Electrospinning represents a technology for producing polymer nanofibers which is becoming popular in 21st century. It has not yet been investigated completely and its research is a great challenge for scientists around the world. Electrospinning is a widely used technology for electrostatic formation of fibers with the usage of electrical forces. The produced polymer fibers are in diameter between 2 nm and several micrometers, and they are obtained from polymer solutions or melts of natural and synthetic polymers.

The history of electrospinning and the description of the set-up parts for electrospinning are included in this work. The impact of the process parameters and solution parameters on the fiber morphology and the results of the performed experiments with the PVB-SiO₂ composite fibers are presented here. In the end, the summary of the applications of electrospun fibers is given.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bhardwaj, S.C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 325-347.
2. J. J. Stanger, Master Thesis, University of Canterbury, 2008.
3. S. Zhnag, Master Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2009.
4. S. Chakraborty, I. Liao, A. Adler, K. W. Leong, Electrohydrodynamics: A facile technique to fabricate drug delivery systems, *Advanced Drug Delivery Reviews* 61 (2009) 1043-1054.
5. V. Jacobs, R. D. Anandjiwala, M. Maaza, The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science* 115(5) (2010) 3130-3136.
6. A. Baji, Y. Mai, S. Wong, M. Abtahi, P. Chen, Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 703-718.
7. D. H. Reneker, I. Chun, Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology* 7 (1996) 216-223.
8. W. Teo, S. Ramakrishna, Electrospun nanofibers as a platform for multifunctional, hierarchically organized nanocomposite, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 1804-1817.
9. S. Karra, Master Thesis, Texas A&M University, 2007.

