

Formowanie włókien poli(kwasu mlekowego) metodą elektroprzędzenia z roztworu w różnych układach rozpuszczalników

Marlena Kwiatkowska¹⁾, Marek Kozłowski^{1), *}

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.480

Streszczenie: Metodą elektroprzędzenia z roztworu otrzymano włókniny z biodegradowalnego poli(kwasu mlekowego). W badaniach zastosowano różne układy rozpuszczalników. Odpowiedni ich dobór umożliwił wytworzenie włókien zarówno gładkich, jak i porowatych. Topografię powierzchni włókien określono na podstawie analizy mikroskopowej SEM.

Słowa kluczowe: proces elektroprzędzenia, topografia powierzchni włókien, poli(kwas mlekowy).

Manufacture of poly(lactic acid) fibres from different solvent mixtures by electrospinning method

Abstract: Electrospinning of biodegradable poly(lactic acid) fibrous materials has been performed from different solvent mixtures. The fibre surface topography was evaluated using scanning electron microscopy (SEM). By an appropriate selection of the solvent either the smooth or porous fibres have been obtained.

Keywords: electrospinning method, fibre surface topography, poly(lactic acid).

Włókna polimerowe można otrzymywać różnymi technikami, takimi jak: ciągnięcie, synteza wg szablonu, rozdzielanie faz, samoorganizacja molekularna, elektroprzędzenie [1]. Elektroprzędzenie z roztworu stanowi jedną z najbardziej obiecujących metod wytwarzania bardzo cienkich struktur z szerokiej gamy polimerów. Średnica uzyskiwanych włókien zawiera się w przedziale: 100 nm – 1 µm, długość sięga kilku kilometrów [1, 2].

Proces elektroprzędzenia został opatentowany przez A. Formhals w 1934 r. [3, 4]. Kilkadziesiąt lat później metodę tę uznano za jedną z najprostszych oraz najbardziej efektywnych ekonomicznie technik produkcji nanowłókien. Wzrastająca z roku na rok liczba prac badawczych świadczy o ciągłym zainteresowaniu tym procesem [2, 3].

Elektroprzędzenie polega na wytwarzaniu włókien ze stopionych polimerów lub ich roztworów w polu elektrycznym. Technologia ta pozwala otrzymywać włókna o dużym potencjale aplikacyjnym, wykorzystywane jako polimerowe maty do produkcji sensorów, materiałów do filtracji gazów, opatrunków, nośników leków i ruszto- wań tkankowych (ang. *scaffolds*) [1–5]. Parametrami procesu elektroprzędzenia można sterować w szerokim zakresie, dzięki czemu otrzymuje się materiały o unikatowych właściwościach (małym ciężarze właściwym, du-

żym stopniu rozwinięcia powierzchni, optymalizowa- nych wymiarach porów) [2]. Zaletą tego procesu jest możliwość wytwarzania struktur o odpowiedniej orien- tacji, często warstwowych, także na bazie polimerów bio- degradowalnych, np. polilaktydu (PLA), poli(kwasu gli- kolowego) (PGA) czy polikaprolaktonu (PCL). Materiały takie są wykorzystywane głównie do produkcji ruszto- wań tkankowych stosowanych jako implanty, w celu re- generacji uszkodzonych tkanek i narządów. Siatkowe nanostruktury, stanowiące substytut macierzy pozako- mórkowej, wysiewa się odpowiednio dobranym szcze- pem komórek, poddaje proliferacji i wszczepia w miejsce ubytku tkanki [1–6]. W celu zwiększenia adhezji na gra- nicy komórka – scaffold korzystne jest wytwarzanie kon- strukcji porowatych o znacznie rozwiniętej powierzchni właściwej. Aby uzyskać lepszą przyczepność stosuje się też chemiczną modyfikację powierzchni [1, 7, 8].

Do formowania włókien metodą elektroprzędzenia wykorzystuje się poziome lub pionowe zestawy aparatu- ry złożone z zasilacza wysokiego napięcia, kolektora i strzykawki zakończonej metalową igłą lub dyszą [1–7]. W zależności od końcowej aplikacji jest możliwe zastoso- wanie bardziej złożonych rozwiązań konstrukcyjnych [10].

Otrzymywanie nanowłókien polimerowych metodą elektroprzędzenia z roztworu polega na wydzielaniu po- limeru z jego roztworu w wyniku rozciągania w polu elektrycznym. W celu inicjacji procesu na końcu igły strzykawki/dyszy wytwarza się kroplę roztworu; kropla

¹⁾ Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wy- brzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: marek.a.kozlowski@pwr.edu.pl

ta dąży do osiągnięcia stanu o możliwie najniższej energii. W chwili, gdy do metalowej igły/dyszy oraz uziemionego kolektora zostaje przyłożone napięcie, powierzchnia kropli ulega polaryzacji dodatniej, kolektor natomiast jest ładowany ujemnie. Napięcie powierzchniowe cieczy (utrzymujące sferyczny kształt kropli) z jednej strony i oddziaływanie jonów z polem elektrycznym (powodującym destabilizację roztworu) – z drugiej strony – powoduje, że kropla ulega deformacji do kształtu stożka (ang. *Taylor cone*). Gdy wartość siły elektrostatycznej przekroczy wartość sił napięcia powierzchniowego, wówczas struktura stożkowa wydłuża się i przybiera postać nitki, co zapoczątkowuje płynięcie strugi polimeru. Przyciąganie pomiędzy różnoimiennymi ładunkami powoduje rozciąganie strugi, która w wyniku parowania rozpuszczalnika tężeje i formuje włókno. Początkowo jego trajektoria jest prostoliniowa, natomiast w trakcie zbliżania do kolektora na jej dodatnio naładowanej powierzchni pojawiają się lokalne niestabilności, będące efektem przyciągania i odpychania się ładunków, warunkowanego rosnącym natężeniem pola elektrycznego. W konsekwencji włókno oscyluje i przybiera kształt spirali, czemu towarzyszy znaczne rozciągnięcie i zmniejszenie jego średnicy [1–12]. Otrzymana struktura charakteryzuje się przypadkowym ułożeniem włókien. Zastosowanie odpowiedniego rodzaju kolektora (np. obrotowego) umożliwia uzyskanie wyższego stopnia uporządkowania [1, 2, 4].

Wytworzenie włókien o określonej strukturze (cylindrycznej, płaskiej, pustej w środku, gładkiej) jest możliwe na drodze odpowiedniego sterowania parametrami procesu elektroprzędzenia, co – ze względu na ich liczbę – nie jest proste. Do parametrów procesu zalicza się wielkości związane z roztworem (masa molowa polimeru, rodzaj rozpuszczalnika, lepkość roztworu), aparaturą (szybkość podawania roztworu, wielkość przykładanego napięcia, średnica dyszy/igły, odległość końcówki dyszy/igły od kolektora) oraz środowiskiem zewnętrznym (temperatura, wilgotność) [1–7]. Do optymalizacji procesu elektroprzędzenia wykorzystuje się metody eksperymentalne, a także modelowanie matematyczne [2].

Celem przedstawionej pracy było określenie parametrów procesu otrzymywania włóknin poli(kwasu mlekowego) o gładkiej lub porowatej strukturze powierzchni włókien. W szczególności badano wpływ składu mieszaniny rozpuszczalników na wytwarzanie struktur o założonych cechach topograficznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

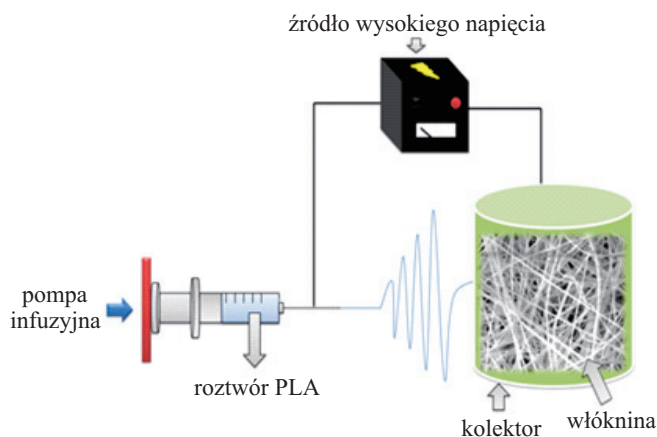
- Polilaktyd (PLA, NatureWorks®, USA), typ 2003D, MFR (210 °C, 2,16 kg) = 6 g/10 min;
- poli(winylopirolidon) (PVP, Scientific Polymer Products, USA), $\overline{M}_w = 360\ 000$;
- dichlorometan (DCM, Sigma Aldrich, Niemcy);

- chloroform (Sigma Aldrich, Niemcy);
- aceton (Sigma Aldrich, Niemcy);
- dimetyloformamid (DMF, Sigma Aldrich, Niemcy);
- dimetylosulfotlenek (DMSO, Sigma Aldrich, Niemcy).

Wytwarzanie włókien

Do otrzymywania włókien PLA zastosowano zestaw do elektroprzędzenia składający się z pięciu elementów (rys. 1):

- strzykawki zakończonej metalową igłą o średnicy wewnętrznej (ID) równej 0,8 mm;
- pompy infuzyjnej SP 101IZ (World Precision Instruments, Niemcy);
- dwóch elektrod;
- zasilacza wysokiego napięcia (Matsusada Precision, USA);
- cylindrycznego kolektora.



Rys. 1. Schemat budowy zestawu do elektroprzędzenia włókien PLA

Fig. 1. Schematic diagram of the setup used for electrospinning of PLA fibres

Roztwory przygotowane do elektroprzędzenia zawierały 100 lub 150 mg/cm³ PLA. Do ich sporządzenia wykorzystano rozpuszczalniki w różnym stosunku objętościowym. Komponenty starannie homogenizowano za pomocą mieszadła magnetycznego w ciągu 2 h. Proces elektroprzędzenia prowadzono w warunkach ściśle określonych parametrów, dobranych na podstawie badań wstępnych: temperatura 24 °C, wilgotność powietrza 17 %, prędkość podawania roztworu $16,4 \cdot 10^{-3}$ cm³/min, wartość przyłożonego napięcia 15–17,4 kV, odległość pomiędzy końcówką igły a powierzchnią kolektora 11 cm.

Metody badań

Morfologię otrzymanych struktur oceniano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego typu Quanta200 FEG (FEI, USA). Średnicę włókien określano

na podstawie średniej arytmetycznej stu losowo wybranych obiektów.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

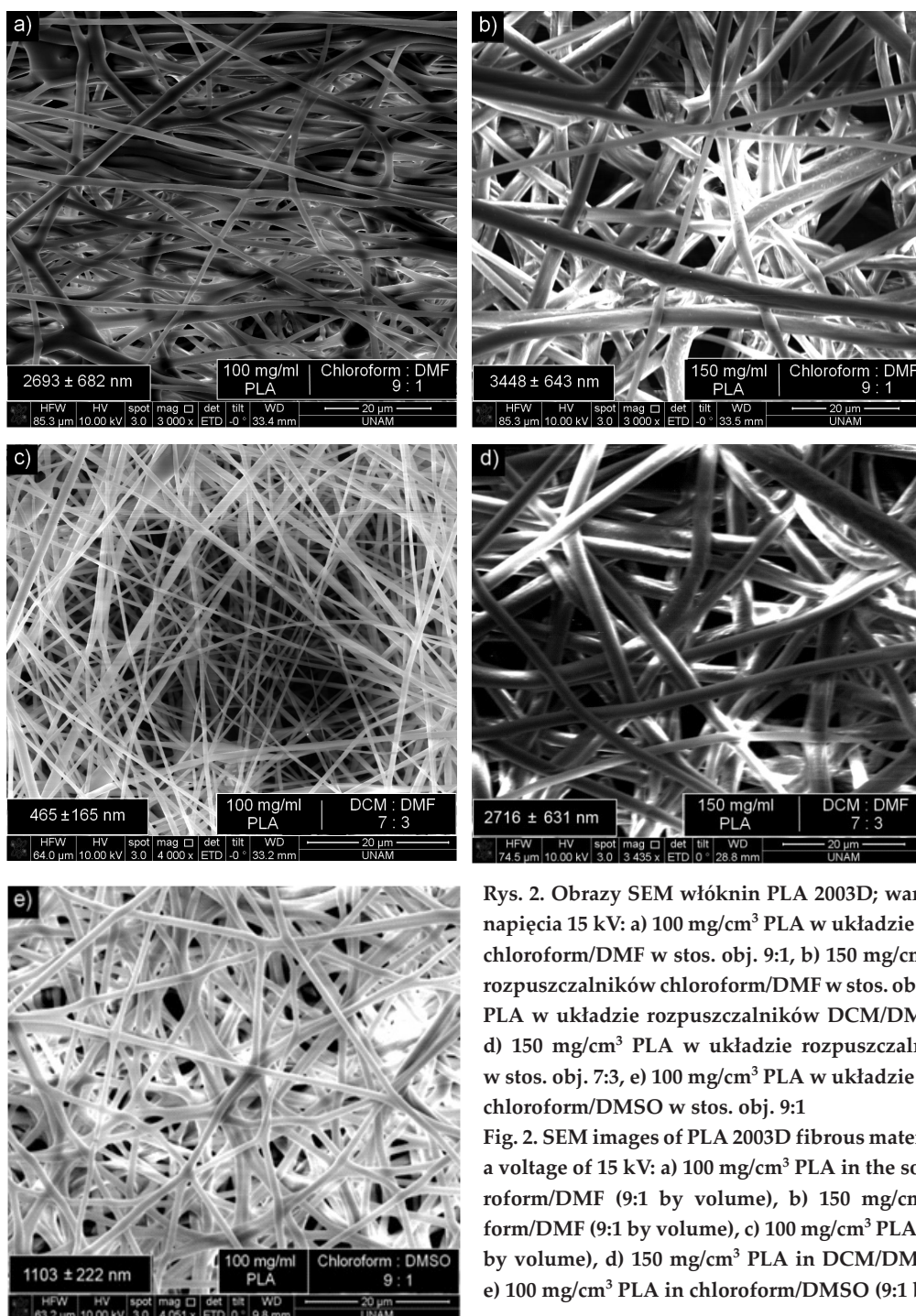
Włókna o powierzchni gładkiej

Włókna o powierzchni gładkiej wytworzono w procesie elektroprzędzenia z roztworów zawierających binarne układy rozpuszczalników, złożone z rozpuszczalnika o niskiej i rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia (tabela 1) [13, 14].

T a b e l a 1. Skład roztworów stosowanych do elektroprzędzenia włókien gładkich

T a b l e 1. Composition of the solutions used for electrospinning of smooth fibres

Stężenie PLA mg/cm ³	Układ rozpuszczalników		
	rodzaj	stosunek obj.	T_{wrz} °C
100	chloroform/DMF	9:1	61/153
150	chloroform/DMF	9:1	61/153
100	chloroform/DMSO	9:1	61/189
100	DCM/DMF	7:3	40/153
150	DCM/DMF	7:3	40/153



Rys. 2. Obrazy SEM włókien PLA 2003D; wartość przyłożonego napięcia 15 kV: a) 100 mg/cm³ PLA w układzie rozpuszczalników chloroform/DMF w stos. obj. 9:1, b) 150 mg/cm³ PLA w układzie rozpuszczalników chloroform/DMF w stos. obj. 9:1, c) 100 mg/cm³ PLA w układzie rozpuszczalników DCM/DMF w stos. obj. 7:3, d) 150 mg/cm³ PLA w układzie rozpuszczalników DCM/DMF w stos. obj. 7:3, e) 100 mg/cm³ PLA w układzie rozpuszczalników chloroform/DMSO w stos. obj. 9:1

Fig. 2. SEM images of PLA 2003D fibrous materials electrospun at a voltage of 15 kV: a) 100 mg/cm³ PLA in the solvent system chloroform/DMF (9:1 by volume), b) 150 mg/cm³ PLA in chloroform/DMF (9:1 by volume), c) 100 mg/cm³ PLA in DCM/DMF (7:3 by volume), d) 150 mg/cm³ PLA in DCM/DMF (7:3 by volume), e) 100 mg/cm³ PLA in chloroform/DMSO (9:1 by volume)

Optymalny pod względem efektywności procesu stosunek objętościowy rozpuszczalników wyznaczono doświadczalnie. Z roztworów o różnym stężeniu poli(kwasu mlekowego) otrzymano włókna o różnej średnicy.

Z roztworu o stężeniu 100 mg/cm^3 poli(kwasu mlekowego) w układzie rozpuszczalników chloroform/DMF wytworzono włókna o średnicy $2693 \pm 682 \text{ nm}$ (rys. 2a), natomiast z roztworu o takim samym zestawie rozpuszczalników i stężeniu PLA wynoszącym 150 mg/cm^3 otrzymano włókna o większej średnicy, wynoszącej $3448 \pm 643 \text{ nm}$ (rys. 2b). Podobną zależność zaobserwowano w przypadku zestawu rozpuszczalników DCM/DMF (rys. 2c–d).

W toku elektroprzędzenia zaobserwowano wyodrębnianie się ze strumienia głównego kilku strumieni dodatkowych, co doprowadziło do wytworzenia włókien rozgałęzionych (rys. 2a, e). Na skutek parowania rozpuszczalnika oraz wydłużania strumienia ładunek na powierzchni strugi ulegał zmianie, co powodowało zachwianie równowagi między siłami elektrycznymi i napięciem powierzchniowym i w konsekwencji niestabilność strumienia. Zmniejszenie lokalnego ładunku przypadającego na jednostkę powierzchni skutkuje wytworzeniem strumieni bocznych [1]. Szczególnie w przypadku włókien widocznych na rys. 2a obecność strumieni lateralnych wpłynęła negatywnie na jednorodność włóknistej polimerowej maty. Włókna o najmniejszej średnicy ($465 \pm 165 \text{ nm}$), a jednocześnie najbardziej jednorodne, otrzymano w wyniku elektroprzędzenia PLA z roztworu w układzie rozpuszczalników DCM/DMF, o stężeniu 100 mg/cm^3 (rys. 2c).

Włókna o powierzchni porowatej

Polimerowe maty z włókien o porowatej powierzchni wytworzono z roztworów o składzie przedstawionym w tabeli 2.

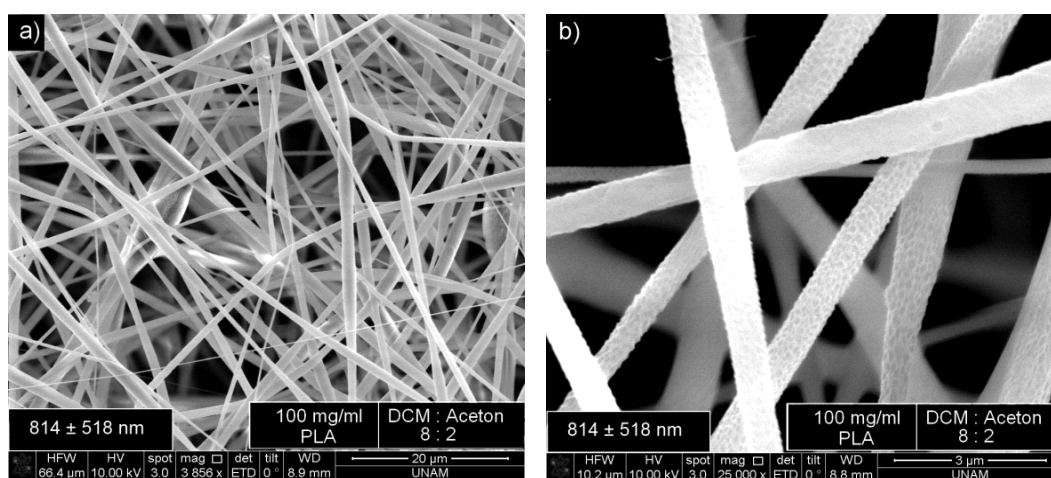
T a b e l a 2. Skład roztworów stosowanych do elektroprzędzenia włókien porowatych

T a b l e 2. Composition of the solutions used for electrospinning of porous fibres

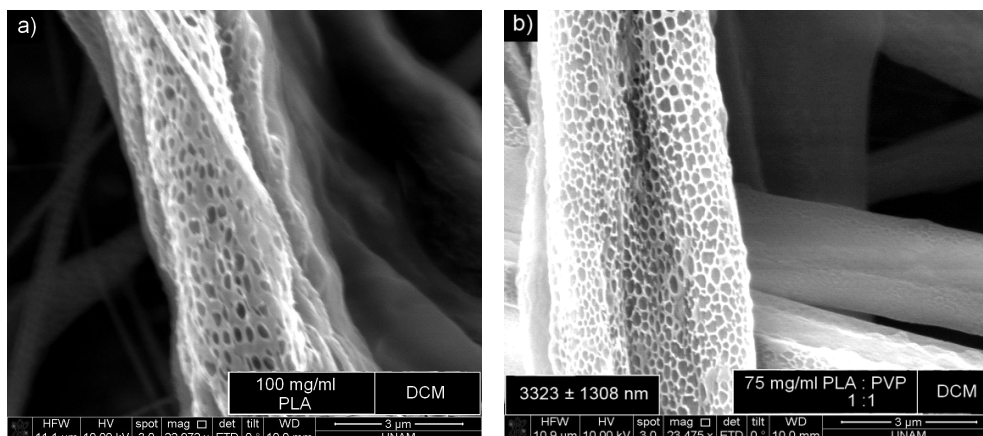
Stężenie PLA mg/cm^3	Układ rozpuszczalników		
	rodzaj	stosunek obj.	T_{wzrz} °C
100	DCM	—	40
100	DCM/acetone	8:2	40/56

W wyniku elektroprzędzenia PLA z roztworu DCM/acetone uzyskano włókna cylindryczne o średnicy $814 \pm 518 \text{ nm}$ i przekroju jednakowym na całej długości (rys. 3). Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego obserwowano pory na powierzchni włókien. Struktury porowate wytworzono także w przypadku roztworu PLA w rozpuszczalniku jednego rodzaju — dichlorometanu (rys. 4).

Powstawanie porów jest skutkiem zastosowania niskowrzących rozpuszczalników. Podczas procesu elektroprzędzenia równowaga istniejąca w roztworze polilaktydu ulega szybkiej destabilizacji. W obszarach, w których następuje szybsze odparowanie rozpuszczalnika jest więcej polimeru, szybko tworzącego fazę stałą. Na pozostałych obszarach polimer została się wolniej, co sprzyja powstawaniu porów [1, 3, 7, 15–18]. Według analogicznego mechanizmu tworzą się pory na powierzchni włókien formujących się z roztworu zawierającego dwa składniki polimerowe różniące się rozpuszczalnością w użytym rozpuszczalniku. Po rozpuszczeniu polilaktydu i poliwinylpiperolidonu (PVP) (parametr rozpuszczalności δ , odpowiednio, 9,8 oraz $11,4 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) w dichlorometanie ($\delta = 9,9 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) uzyskuje się roztwór, w którym — podczas parowania — zachodzi separacja faz, a w jej wyniku szybsze wyodrębnianie poliwinylpiperolidonu w postaci włókien z porowatą powierzchnią (rys. 4b).



Rys. 3. Obrazy SEM porowatych włókien PLA 2003D; wartość przyłożonego napięcia 16 kV: a) 100 mg/cm^3 PLA w układzie rozpuszczalników chlorometan/acetone w stos. obj. 8:2, b) 100 mg/cm^3 PLA w układzie rozpuszczalników chlorometan/acetone w stos. obj. 8:2
Fig. 3. SEM images of porous PLA 2003D fibrous materials electrospun at a voltage of 16 kV: a) 100 mg/cm^3 PLA in the solvent system chloromethane/acetone (8:2 by volume), b) 100 mg/cm^3 PLA in DCM/acetone (8:2 by volume)



Rys. 4. Obrazy SEM włókien PLA 2003D: a) 100 mg/cm³ PLA w rozpuszczalniku DCM, wartość przyłożonego napięcia 15 kV, b) 75 mg/cm³ PLA:PVP w stosunku masowym 1:1, rozpuszczalnik DCM, wartość przyłożonego napięcia 17,4 kV

Fig. 4. SEM images of PLA 2003D fibrous materials: a) 100 mg/cm³ PLA in DCM, applied voltage 15 kV, b) 75 mg/cm³ PLA:PVP (1:1 by weight), solvent DCM, applied voltage 17.4 kV

W badaniach stosowano napięcie z zakresu 15–17,4 kV. Przeprowadzenie procesu elektroprzędzenia w warunkach stałej wartości napięcia, wynoszącej 15 kV, było niemożliwe w przypadku układu rozpuszczalników DCM/acetone, gdyż roztwór zasychał na końcu igły strzykawki. Podobną sytuację zaobserwowano w układzie zawierającym poliwinylpirolidon. W celu zainicjowania procesu było konieczne zwiększenie napięcia do 17,4 kV. Dzięki odpowiedniemu doborowi wartości napięcia porowate struktury polimerowe otrzymywano w sposób zadowalający i powtarzalny.

PODSUMOWANIE

– Wykazano możliwość wytwarzania, w kontrolowany sposób, gładkich lub porowatych włókien PLA z roztworów odpowiednio dobranych rozpuszczalników. Włókna gładkie o najmniejszej średnicy (465 ± 165 nm) wytworzono w procesie elektroprzędzenia z roztworu PLA o stężeniu 100 mg/cm³ w układzie rozpuszczalników DCM/DMF.

– Włókna powierzchniowo porowate uzyskano z roztworu PLA w układzie rozpuszczalników o niskiej temperaturze wrzenia.

– Włókna porowate o jednorodnej średnicy wytworzono w wyniku elektroprzędzenia z roztworu PLA o stężeniu 100 mg/cm³ w układzie rozpuszczalników DCM/acetone.

– Włókna porowate otrzymano także z roztworów mieszaniny polimerów PLA/PVP.

Wytworzone w pracy włókniny polimerowe mogą stanowić materiał do wykorzystania w membranowych procesach filtracyjnych, szczególnie w procesie filtracji wody. Dowolność doboru materiałów do elektroprzędzenia sprawia, że do wytwarzania membran można wykorzystać przyjazny dla środowiska poli(kwas mlekowy). Dzięki takiemu rozwiązaniu uzyskane produkty, po zakończeniu cyklu życia, można

poddać biodegradacji. Prawdopodobnie występowanie porów na powierzchni włókien będzie przyspieszać proces filtracji. Dalsze prace będą dotyczyły właściwości użytkowych takich włókien, przeznaczonych do filtracji wody.

LITERATURA

- [1] Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W. i in.: "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific Publishing Company, Singapore 2005. <http://dx.doi.org/10.1142/9789812567611>
- [2] Rafiei S., Maghsoodloo S., Noroozi B., Mottaghtalab V.: *Cellulose Chemistry and Technology* **2013**, 47, 323.
- [3] Baranowska-Korczyc A.: „Półprzewodnikowe sensory oparte na nanowłóknach otrzymywanych metodą elektroprzędzenia”, Rozprawa doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2012.
- [4] Tomaszewski W., Kudra M., Ciechanska D., Szadkowski M.: *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **2012**, 20, 44.
- [5] Zdebiak P., El Fray M.: *Polimery* **2008**, 53, 581.
- [6] Tomaszewski W., Swieszkowski W., Szadkowski M., Kudra M.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 125, 4261. <http://dx.doi.org/10.1002/app.36569>
- [7] Kołbuk D.: „Wpływ warunków elektroprzędzenia na strukturę i właściwości jedno- i dwuskładnikowych nanowłókien polimerowych stosowanych w inżynierii tkankowej”, Rozprawa doktorska, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2012.
- [8] Yu Q.Z., Qin Y.M.: *eXPRESS Polymer Letters* **2013**, 7, 55. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.5>
- [9] Chiellini E.: *Polimery* **2013**, 58, 633.
- [10] Vaz C.M., van Tuijl S., Bouten C.V.C., Baaijens F.P.T.: *Acta Biomaterialia* **2005**, 1, 575. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2005.06.006>
- [11] Lyapchenko N., Schroeder G.: „Spektrometria mas – technika elektrorozpylania ESIMS”, Betagraf P.U.H, Poznań 2005.

- [12] Patrick A.E.: *Journal of Statistical Physics* **2011**, 142, 1085. <http://dx.doi.org/10.1007/s10955-011-0150-x>
- [13] Haroosh H.J., Deeptangshu S., Chaudhary D.S., Dong Y.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 124, 3930. <http://dx.doi.org/10.1002/app.35448>
- [14] You Y., Lee S.W., Youk J.H., Min B.M.: *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 90, 441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2005.04.015>
- [15] Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A. in: *Advanced Materials* **2001**, 13, 70. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1<70::AID-ADMA70>3.0.CO;2-H](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<70::AID-ADMA70>3.0.CO;2-H)
- [16] Park J., Lee I.: *Journal of Polymer Research* **2011**, 18, 1287. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-010-9531-0>
- [17] Bognitzki M., Frese T., Steinhart M., Greiner A.: *Polymer Engineering & Science* **2001**, 41, 982. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10799>
- [18] Zhang X., Yi X., Xu Y.: *Frontiers of Chemical Engineering in China* **2008**, 2, 276. <http://dx.doi.org/10.1007/s11705-008-0057-5>

Otrzymano 29 XI 2013 r.
Wersja skorygowana 23 IX 2014 r.