



PRACE INSTYTUTU MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH

Analiza wpływu parametrów procesu elektroprzędzenia na morfologię włókien poli (kwasu mlekowego)

A. Kapica ^a, W. Matysiak ^a, T. Tański ^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wiktormatysiak@polsl.pl

Streszczenie: Niniejszy artykuł skupia się na wytworzeniu nanowłókien polimerowych z poli(kwasu mlekowego) przy zastosowaniu metody elektroprzędzenia, czyli techniki formowania włókien w polu elektrostatycznym. Głównym celem publikacji była analiza wpływu odległości pomiędzy elektrodami na morfologię otrzymanych jednowymiarowych materiałów polimerowych. W części praktycznej pracy wytworzono roztwory polilaktydu w acetonie oraz mieszaninie chloroform/dimetyloformamid (DMF). Po 72-godzinnym mieszanym roztworów, nie udało się uzyskać roztworów jednorodnych, dlatego też przygotowano roztwór składający się z polilaktydu rozpuszczonego w chloroformie, do którego celem rozrzedzenia mieszaniny dodano dimetyloformamid. Analizy morfologii otrzymanych nanostruktur dokonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), wyposażonego w przystawkę - spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), która pozwoliła na przeprowadzenie analizy składu chemicznego wytworzonych nanowłókien. Metoda elektroprzędzenia zastosowana do otrzymania włókien cechuje się dużą uniwersalnością – daje ona możliwość wytworzenia włókien z szerokiej gamy polimerów. Elektroprzędzenie jest również metodą ekonomiczną, a przędzone włókna wykazują szeroki potencjał aplikacyjny. Nanowłókna otrzymane metodą elektroprzędzenia z wytworzonego wcześniej roztworu, bez względu na zastosowaną odległość dyszy od kolektora (10 czy 20 cm) nie wykazywały dużej rozbieżności w wartościach mierzonych średnic. Włókna otrzymane przy zwiększonej odległości między elektrodami (20 cm) charakteryzują się mniejszą wartością średnią średnic, lecz różnica jest niewielka, wahająca się w granicach 48-49 nm. W przypadku próbki powstałej podczas elektroprzędzenia przy odległości dysza – kolektor równej 10 cm oraz próbki wytworzonej przy odległości zwiększonej dwukrotnie nie zaobserwowano defektów struktury otrzymanych nanowłókien. Analiza zdjęć topografii powierzchni wytworzonych w ramach pracy nanostruktur nie wykazała znaczącego wpływu odległości dyszy i kolektora na średnicę włókien. Brak defektów w strukturze otrzymanych jednowymiarowych materiałów polimerowych pozwala stwierdzić, iż odległość dyszy i kolektora w zakresie 10-20 cm jest optymalnym parametrem procesu elektroprzędzenia pozwalającym uzyskać gładkie, niesplątane włókna. Wytworzone włókniste maty polimerowe otrzymane podczas procesu elektroprzędzenia polilaktydu mogą zostać zastosowane, jako materiały na odzież ochronną, jako systemy dostarczania leków, jako rusztowania tkankowe oraz jako membrany filtracyjne.

Abstract: The Article focuses on the production of polymer nanofibres from poly(lactic acid) using the electro-spinning method, i.e. the technique of forming fibres in an electrostatic field. The main aim of the publication was to analyze the influence of the distance between electrodes on the morphology of one-dimensional polymeric materials obtained. In the practical part of the study solutions of polylactide in acetone and a mixture of chloroform/dimethylformamide (DMF) were produced. After 72 hours of mixing, no homogeneous solutions were obtained, therefore a solution consisting of a polylactide dissolved in chloroform was prepared, to which dimethylformamide was added in order to dilute the mixture. The morphology of the nanostructures obtained was analyzed by means of a scanning electron microscope (SEM) equipped with an X-ray energy dispersion spectrometer (EDS), which allowed to analyze the chemical composition of the nanofibres produced. The electro-spinning method used to obtain fibers is characterized by high versatility - it gives the possibility to produce fibers from a wide range of polymers. Electro-spinning is also an economic method, and spun fibers have a wide application potential. Nanofibres obtained by electro-spinning from the previously produced solution, regardless of the distance between the nozzle and the collector (10 or 20 cm) did not show any significant discrepancies in the values of measured diameters. Fibers obtained at increased distance between electrodes (20 cm) are characterized by a smaller average diameter value, but the difference is small, fluctuating between 48-49 nm. In the case of the sample formed during electro-spinning at the distance of the nozzle - collector equal to 10 cm and the sample produced at the distance doubled, no defects in the structure of the obtained nanofibres were observed. The analysis of topographic images of surfaces produced in the course of nanostructures' work did not show any significant influence of the distance between the nozzle and collector on the diameter of fibres. No defects in the structure of one-dimensional polymer materials obtained allowed to state that the distance between the nozzle and the collector in the range of 10-20 cm is the optimal parameter of the electro-spinning process allowing to obtain smooth, untangled fibres. The fibrous polymer mats obtained during the electro-spinning process of polylactide can be used as protective clothing materials, as drug delivery systems, as tissue scaffolding and as filtration membranes.

Słowa kluczowe: nanowłókna polimerowe, poli(kwas mlekowy), polilaktyd, PLA, elektroprzędzenie.

1. WSTĘP

Na przestrzeni ostatnich lat rola nanotechnologii we współczesnym świecie znacznie wzrosła; jej wykorzystanie w różnorodnych dziedzinach życia od medycyny do budownictwa, transportu czy też telekomunikacji sprawia, że jest niezwykle atrakcyjną dziedziną badawczą, wartą zainteresowania i zgłębienia. Dziedzina nauki, jaką jest nanotechnologia skupia się na analizie materiałów na poziomie molekularnym, co pozwala na lepsze poznanie materiału, a także na modyfikację struktury cząsteczkowej znanych materiałów inżynierskich. Modyfikacja struktury wewnętrznej materiału wpływa bezpośrednio na jego własności fizyczne [1-3]. Niniejsza praca skupia się na temacie wytworzenia jednowymiarowych, syntetycznych struktur, zwanych nanowłóknami, z poli (kwasu mlekowego). Struktury te, wytworzone przy wykorzystaniu metody elektroprzędzenia, znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach życia [4].

Istnieją różnorakie techniki wytwarzania włókien polimerowych. Najpopularniejsze z nich to ciągnięcie, rozdzielanie faz, samoorganizacja molekularna, synteza według szablonu, elektroprzędzenie [4-7]. Proces elektroprzędzenia jest procesem zyskującym coraz większą popularność przez wzgląd na możliwość uzyskania submikronowych włókien. Technika polega na wytworzeniu włókien z polimerów lub ich roztworów w polu elektrostatycznym. Włókna otrzymane tą metodą charakteryzuje szeroki potencjał aplikacyjny – sensory, nośniki leków, rusztowania tkankowe czy też membrany filtracyjne [4-9]. Poli (kwas mlekowy) (PLA) jest biopolimerem wykazującym bardzo dobre właściwości mechaniczne (zwłaszcza wysoką wytrzymałość na rozciąganie, zginanie oraz wysoki moduł Younga) przewyższające polimery termoplastyczne tj. polistyren, polietylen czy też polipropylen. Porównując PLA do klasycznych polimerów syntetycznych, można stwierdzić, iż cechuje się on zwiększoną kruchością. Polimer ten jest niezwykle cennym materiałem, ze względu na wysoką biodegradowalność, biogodność oraz zdolność pamięci kształtu [5-7,10-13].

Celem artykułu jest wytworzenie i zbadanie morfologii nanowłókien PLA otrzymanych przy zmiennych parametrach procesu elektroprzędzenia. Projekt obejmuje wytworzenie biodegradowalnych, biogodnych włókien, a następnie zbadanie ich morfologii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz przeprowadzenie mikroanalizy składu chemicznego za pomocą spektrometru dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX, EDS), wchodzącego w skład mikroskopu elektronowego.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Roztwór użyty do wytworzenia nanowłókien był 10% mieszaniną polilaktydu, chloroformu oraz dimetyloformamidu. Wykorzystane odczynniki pochodziły z firmy dostarczającej materiały oraz produkty laboratoryjne POCH. W pierwszym etapie sporządzono roztwór składający się z 2,5g PLA oraz 22ml chloroformu. Przygotowany materiał mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego. Po upływie doby zdecydowano się na dodanie 4 ml dimetyloformamidu celem rozcieńczenia powstałej bardzo gęstej i kleistej cieczy. Po dodaniu odczynnika roztwór mieszano, ponownie przy wykorzystaniu mieszadła magnetycznego, kolejne 15 minut. Po upływie zadanego czasu otrzymano jednorodną mieszaninę o odpowiedniej gęstości.

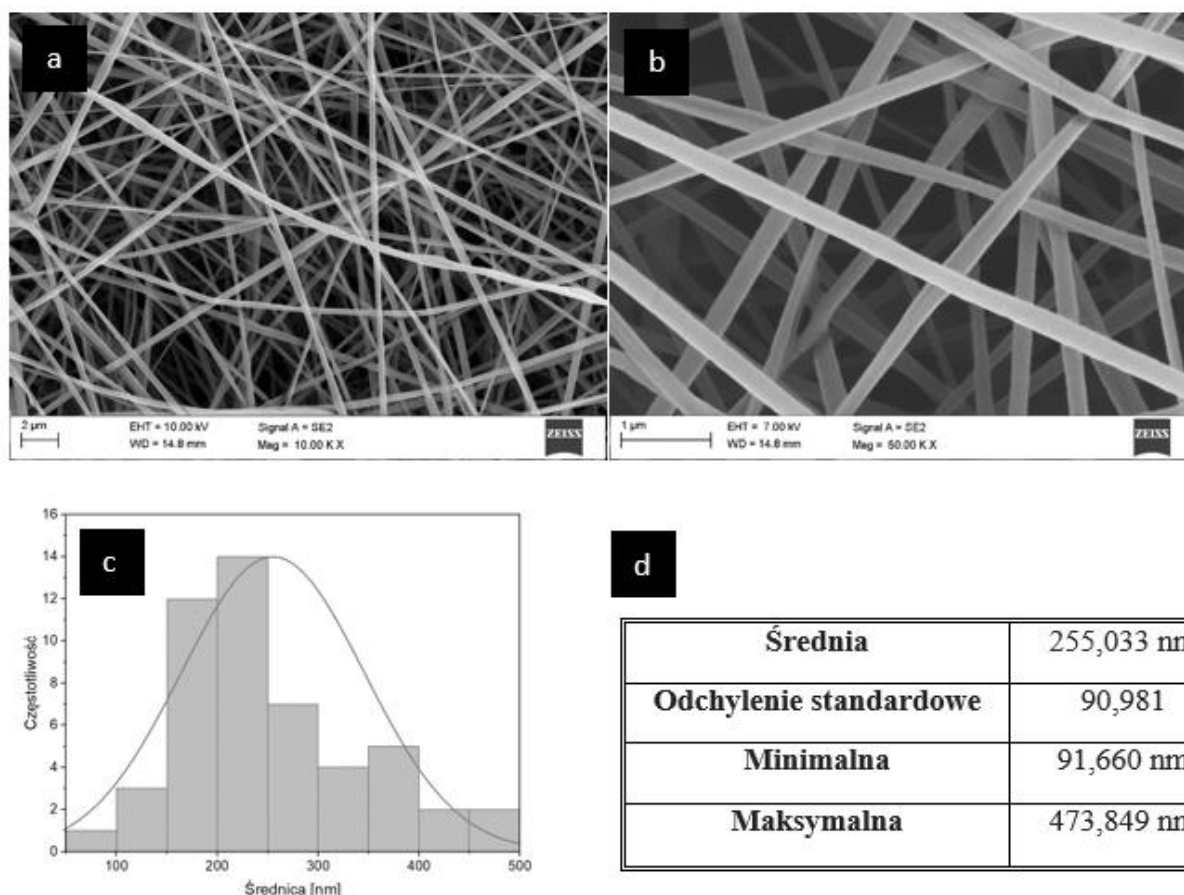
Proces elektroprzędzenia nanowłókien przeprowadzono na stanowisku wyposażonym w aparaturę do wytwarzania nanowłókien polimerowych marki FLOW – Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0-500. Z otrzymanego roztworu wyprodukowano dwie próbki wytworzone przy użyciu odmiennych parametrów procesu. W przypadku obu próbek prędkość podawania roztworu przez dyszę wynosiła 2,5 ml/h, a różnica potencjałów pomiędzy elektrodą górną, a dolną (dyszą i kolektorem) wynosiła 15 kV. Nanowłókna formowane były w temperaturze pokojowej wynoszącej w przybliżeniu 22°C przy wilgotności powietrza 30-40%, w czasie 15 minut. Zmiennym parametrem była jedynie odległość dyszy od kolektora, która w przypadku pierwszej próbki wynosiła 10 cm, natomiast w przypadku drugiej próbki odległość zwiększono dwukrotnie. Nanowłókna osadzały się na płaskim kolektorze pokrytym folią aluminiową.

W kolejnej części badań dokonano analizy powierzchni oraz składu chemicznego otrzymanych nanowłókien za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) marki Zeiss Supra 35 wyposażonego w spektrometr TRIDENT XM4 (EDAX). Skanowania powierzchni dokonano w trybie detekcji sygnałów pochodzących z elektronów wstecznie rozproszonych, analiza składu chemicznego powstała w wyniku odbioru przez detektor EDX

sygnałów dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Włókna przed analizą zostały poddane procesowi napyłania przeprowadzonego za pomocą metody sputteringu (metoda próżniowa PVD). Napyłona powłoka składała się z pierwiastków przewodzących Au-Pd. Proces napyłania przeprowadzono w temperaturze 18°C przy natężeniu prądu 40 mA i napięciu 520V w czasie 70s.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

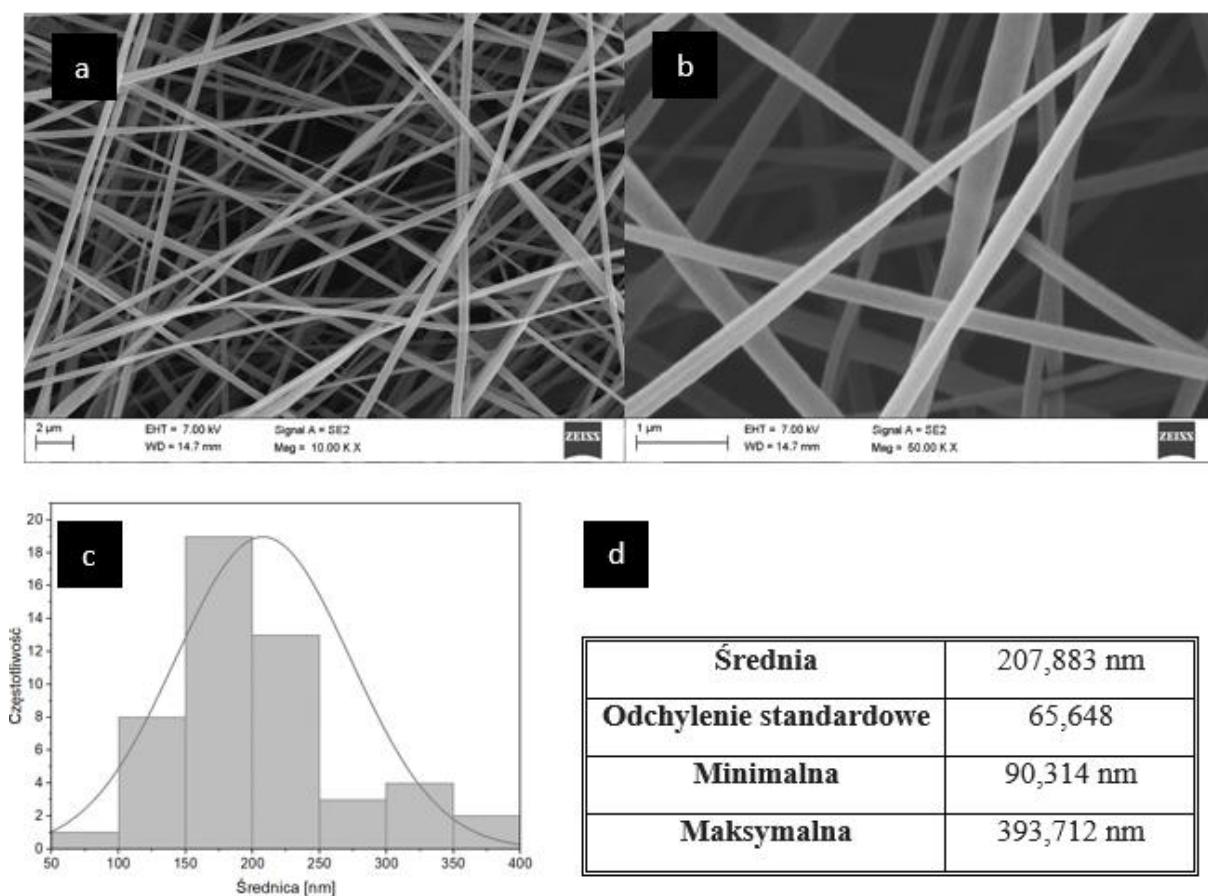
Celem zbadania struktury i morfologii nanowłókien PLA, wytworzonych podczas elektroprzędzenia z roztworu, dokonano obserwacji powierzchni otrzymanego materiału przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (Rys. 1 a,b-2 a,b). Nanowłókna z polilaktydu otrzymano stosując następujące parametry procesu elektroprzędzenia: dystans pomiędzy igłą i kolektorem równy w przypadku pierwszej wytworzonej próbki 10 cm, w przypadku drugiej natomiast 20 cm, różnica potencjałów przyłożona pomiędzy elektrodami wynosząca 15 kV oraz prędkość podawania roztworu polimerowego do dyszy rzędu 2,5 ml/h.



Rysunek 1. Obrazy SEM pierwszej badanej próbki: a) powiększenie 10 000x, b) powiększenie 50 000x,

c) histogram rozkładu średnic włókien, d) wybrane wartości zmierzonych średnic.

Figure 1. SEM images of the first test sample: a) magnification 10 000x, b) magnification 50 000x, (c) histogram of distribution of fibre diameters, (d) selected values of measured diameter.



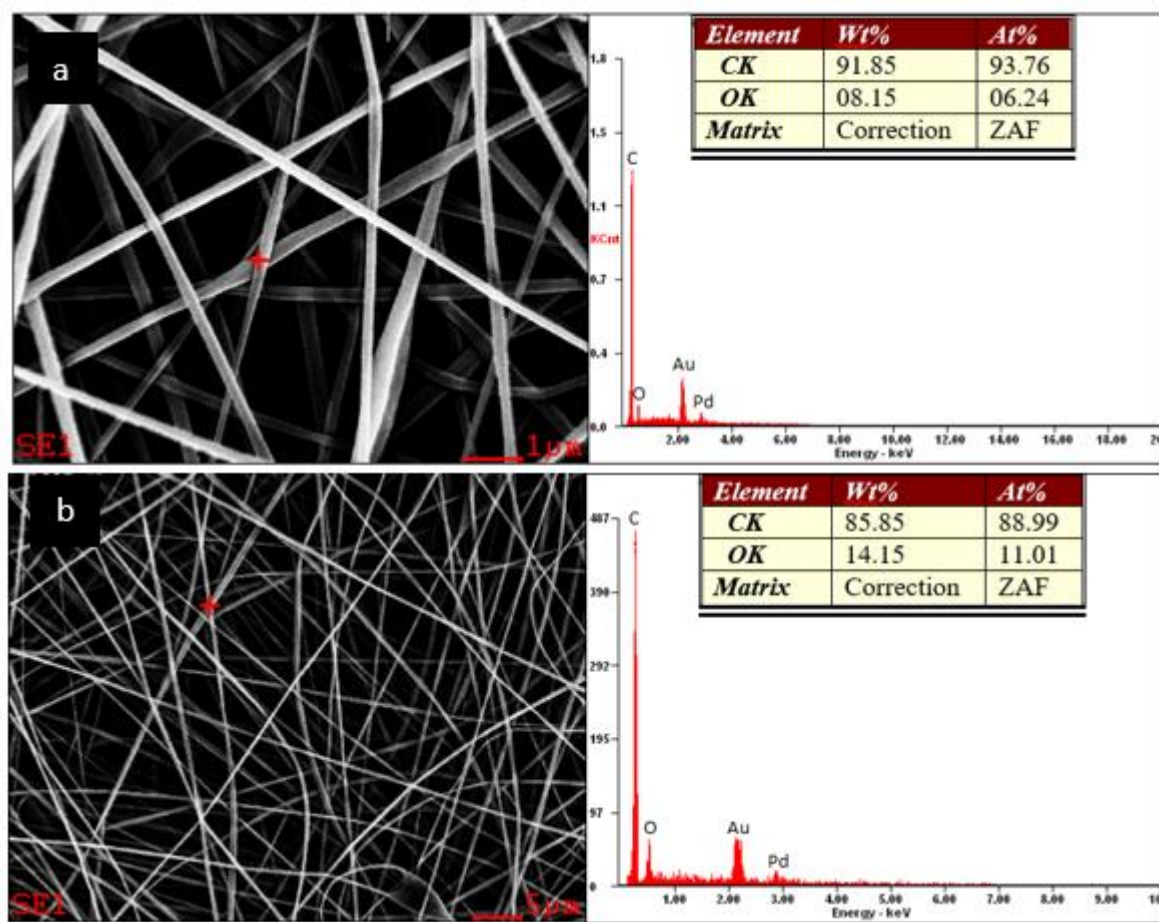
Rysunek 2. Obrazy SEM drugiej badanej próbki: a) powiększenie 10 000x, b) powiększenie 50 000x, c) histogram rozkładu średnic włókien, d) wybrane wartości zmierzonych średnic.

Figure 2. SEM images of the second sample tested: a) magnification 10 000x, b) magnification 50 000x, c) histogram of distribution of fibre diameters, d) selected values of measured diameters.

Na podstawie obrazów topografii powierzchni nanowłókien poli(kwasu mlekowego) wykonanych na skaningowym mikroskopie elektronowym przy powiększeniu 50000 razy (Rys. 1b, 2b) dokonano 50 pomiarów średnic losowo wybranych nanowłókien. Wyniki zebrano i przedstawiono w postaci histogramów (Rys. 1c, 2c) oraz tablic przedstawiających średnią wartość średnic, odchylenie standardowe oraz wartość najmniejszej i największej średnicy zmierzonych nanowłókien (Rys. 1d, 2d).

Celem zbadania składu chemicznego otrzymanych nanowłókien polilaktydowych dokonano mikroanalizy rentgenowskiej w obszarze, stanowiącym obraz topografii powierzchni włókien (Rys. 3).

Włókna wykonane podczas procesu elektroprzędzenia przy zastosowaniu odległości między dyszą i kolektorem równej 10 cm są gładkie, jednorodne, pozbawione defektów struktury, a wartości ich średnic mieściły się w przedziale od 91 nm do 473 nm. Średnia wartość średnic otrzymanych włókien oscyluje w granicach 255 nm. Najliczniejszą grupę stanowiły nanowłókna o wartościach średnic mieszczących się w granicach 200-250 nm.



Rysunek 3. Wyniki badania składu chemicznego otrzymanych nanowłókien, kolejno: punkt pomiarowy oraz wykres analizy EDX wraz z wykazem procentowej zawartości zidentyfikowanych pierwiastków: a) dla pierwszej próbki, b) dla drugiej próbki.

Figure 3. Results of the chemical composition of nanofibres obtained, successively: measurement point and graph of EDX analysis with a list of percentages of identified elements: a) for the first sample, b) for the second sample.

Próbka druga, otrzymana przy zwiększeniu odległości pomiędzy elektrodami do 20 cm składa się z ukierunkowanych, warstwowo ułożonych włókien, pozbawionych defektów. W przypadku włókien otrzymanych przy większej odległości pomiędzy dyszą i kolektorem można dostrzec mniejszą rozbieżność pomiędzy największą, a najmniejszą wartością średnicy niż w przypadku wartości średnic pierwszej próbki. Włókna otrzymane przy zwiększonej odległości między elektrodami charakteryzują się mniejszą wartością średnią średnic, lecz różnica jest niewielka, wahająca się w granicach 48-49 nm. Najliczniejszą grupę nanowłókien otrzymanych przy odległości między dyszą, a kolektorem równej 20 cm stanowiły nanowłókna o wielkości średnic 150-200 nm.

Różnica pomiędzy wielkościami otrzymanych średnic przy zmiennym dystansie pomiędzy dyszą i kolektorem (10 i 20 cm) jest jednak na tyle mała, iż wynikać może ona ze złożoności oddziaływania różnych parametrów i ich wpływu na morfologię otrzymanych włókien.

Analiza ilościowa składu chemicznego dla materiałów nanostrukturalnych może być zaburzona ze względu na duże oddziaływanie podłoża w postaci taśmy węglowej, jednak

analiza jakościowa składu chemicznego jest bardzo dokładna. Jak widać na zamieszczonym wykresie widma dyspersji promieniowania rentgenowskiego EDX, w skład badanego materiału wchodził węgiel oraz tlen, co potwierdza, że badanym materiałem był czysty polimer (przystawka nie jest w stanie zidentyfikować fazy pochodzącej od wodoru, ze względu na jego małą liczbę atomową – mniejszą niż 5). Na wykresie w pobliżu pików pochodzących od fazy tlenu widać dwa pików pochodzące od pierwiastków wchodzących w skład napylonej powłoki (złoto, pallad).

4. WNIOSKI

Bazując na analizie obrazów topografii powierzchni wytworzonych nanowłókien PLA wyciągnięto następujące wnioski: wytworzone włókna były gładkie i nie wykazywały defektów struktury, włókna wytworzone w procesie elektroprzędzenia przy zwiększonej odległości pomiędzy kolektorem i dyszą wykazywały większą skłonność do uporządkowania, odległość pomiędzy elektrodami podczas procesu elektroprzędzenia, pomimo dwukrotnego zwiększenia, nie wpłynęła znacząco na wielkość średnic wytworzonych nanowłókien. Brak defektów w strukturze otrzymanych nanowłókien polimerowych pozwala stwierdzić, iż odległość dyszy i kolektora w zakresie 10-20 cm jest optymalnym parametrem procesu elektroprzędzenia pozwalającym uzyskać gładkie, niesplątane włókna [14-17]. Wytworzone włókniste maty polimerowe otrzymane podczas procesu elektroprzędzenia polilaktydu mogą zostać zastosowane, jako materiały na odzież ochronną, jako systemy dostarczania leków, jako rusztowania tkankowe oraz jako membrany filtracyjne [17-15].

LITERATURA

1. M. L. Soriano, M. Zougagh, M. Valcárceld, Á. Ríos, *Analytical Nanoscience and Nanotechnology: Where we are and where we are heading*, *Talanta* 177 (2018) 104–121
2. P. Di Sia, *Nanotechnology among innovation, health and risks*, *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 237 (2017) 1076 – 1080
3. R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnologie*, 2008, PWN, Warszawa
4. B. Łaszkiwicz, P. Czarnecki, P. Kulpiński, B. Niekraszewicz, M. Rubacha, *Nanowłókna: wytwarzanie, właściwości i zastosowanie*, 2004, Politechnika Łódzka, Katedra Włókien Sztucznych, Łódź
5. Y. Ramo, M. Haim-Zada, A. J. Domb, A. Nyska, *Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers*, *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (2016) 153-162
6. M. Murariu, P. Dubois, *PLA composites: From production to properties*, *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (2016) 17-46
7. A. E. Moataz, K. Ki-Hyun, P. Jae-Woo, A. Deep, *Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 1346–1352
8. Z. Yang, J.-I. Si, Z. Cui, J. Ye, X. Wang, Q. Wang, K. Peng, W. Chen, S.-C. Chen, *Biomimetic composite scaffolds based on surface modification of polydopamine on electrospun poly(lactic acid)/cellulose nanofibrils*, *Carbohydrate Polymers* 174 (2017) 750–759
9. S. Ramakrishna, T.- Ch. Lim, K. Fujihara, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, 2005, World Scientific Publishing, USA

10. D. Kołbuk, Wpływ warunków elektroprzędzenia na strukturę i własności jedno- i dwuskładnikowych nanowłókien polimerowych stosowanych w inżynierii tkankowej, Rozprawa doktorska, 2012, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
11. M. Kwiatkowska, M. Kozłowski, Formowanie włókien poli(kwasu mlekowego) metodą elektroprzędzenia z roztworu w różnych układach rozpuszczalników, *Polimery* 60 (2015) 7-8
12. X. You, Ch. Ye, P. Guo, Electric field manipulation for deposition control in near-field electrospinning, *Journal of Manufacturing Processes* 30 (2017) 431–438
13. M. Kwiatkowska, M. Kozłowski, Polimerowe membrany do filtracji wody otrzymane metodą elektroprzędzenia, artykuł dostępny w Internecie: [bhttp://www.eko-dok.pl/2014/47.pdf](http://www.eko-dok.pl/2014/47.pdf)
14. N. Zhao, S. Shi, G. Lu, M. Wei, Polylactide (PLA)/layered double hydroxides composite fibers by electrospinning method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 1564–1568
15. B. K. Lee, Y. Yun, K. Park, PLA micro- and nano-particles, *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (2016) 176-191
16. V. Sencadas, C.M. Costa, G. Botelho, C. Caparrós, C. Ribeiro, J.L. Gómez-Ribelles, S. Lanceros-Mendez, Thermal properties of electrospun poly (lactic acid) membranes, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51(3) (2012) 411-424
17. X. Xu, Q. Yang, Y. Wang, H. Yu, X. Chen, X. Jing, Biodegradable electrospun poly (L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles, *European polymer journal* 42(9) (2006) 2081-2087
18. M. Żenkiewicz, J. Richert, Synteza, właściwości i zastosowanie polilaktydu, *Przetwórstwo Tworzyw 5* (wrzesień – październik) (2009)
19. A. H. Touny, S. B. Bhaduri, A reactive electrospinning approach for nanoporous PLA/monetite nanocomposite fibers, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 1304–1312
20. J. Xu, J. Zhang, W. Gao, H. Liang, H. Wang, J. Li, Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning, *Materials Letters* 63 (2009) 658-660
21. R. Nasrin, S. Biswas, T. U. Rashid, S. Afrin, R. A. Jahan, P. Haque, M.M. Rahman, Preparation of Chitin-PLA laminated composite for implantable application, *Bioactive Materials* (2017) 1-9
22. Y. Zhou, L. Lei, B. Yang, J. Li, J. Ren, Preparation of PLA-based nanocomposites modified by nanoattapulgit with good toughness-strength balance, *Polymer Testing* 60 (2017) 78-83
23. Q. Shi, Ch. Zhou, Y. Yue, W. Guo, Y. Wu, Q. Wu, Mechanical properties and in vitro degradation of electrospun bio-nanocomposite mats from PLA and cellulose nanocrystals, *Carbohydrate Polymers* 90 (2012) 301– 308
24. T.V. Toniatto, B.V.M. Rodrigues, T.C.O. Marsi, R. Ricci, F.R. Marciano, T.J. Webster, A.O. Lobo, Nanostructured poly (lactic acid) electrospun fiber with high loadings of TiO₂ nanoparticles: Insights into bactericidal activity and cell viability, *Materials Science and Engineering C* 71 (2017) 381–385
25. Y. Chen, J. Lin, Y. Fei, H. Wang, W. Gao, Preparation and characterization of electrospinning PLA/curcumin composite membranes, *Fibers and Polymers* 11(8) (2010) 1128-1131