

Ćwiczenie 1 i 2

Otrzymywanie i analiza właściwości nanowłóknin polimerowych

Wprowadzenie

W ostatniej dekadzie XX wieku nanowłókna polimerowe zyskały dużą popularność w różnych gałęziach nauki i przemysłu. Nanowłókna, wykonane z polimerów zarówno syntetycznych jak i naturalnych, otrzymywane są na drodze wielu technik, z których za wiodące obecnie można uznać elektroprzędzenie (ang. *electrospinning*), rozdmuch roztworu polimeru (ang. *solution blow spinning*), przędzenie odśrodkowe (ang. *centrifugal spinning*), czy ciągnięcie (ang. *drawing*) [1].

Wymienione powyżej sposoby otrzymywania materiałów nanowłóknistych z polimerów wymagają zastosowania polimerów stopionych lub rozpuszczonych w odpowiednich rozpuszczalnikach lub ich mieszaninach. W zależności od stosowanej techniki, stop lub roztwór polimeru musi spełniać szereg kryteriów związanych z jego właściwościami. W przypadku technik, w których stosowane są roztwory polimerów najistotniejszymi właściwościami takich roztworów wpływającymi na otrzymywane materiały są m.in. stężenie polimeru w roztworze, masa cząsteczkowa polimeru, rodzaj rozpuszczalnika (wszystkie te parametry wpływają jednocześnie na lepkość roztworu, gęstość roztworu, napięcie powierzchniowe roztworu, czy prężność pary nasyconej), a w niektórych przypadkach również właściwości elektryczne roztworu (dla procesu elektroprzędzenia). Koniecznym jest więc takie dobranie polimeru, rozpuszczalnika oraz stężenia polimeru w roztworze, aby uzyskać roztwór o właściwościach włóknotwórczych (tzw. roztwór przędzalny, ang. *spinnable solution*) [2].

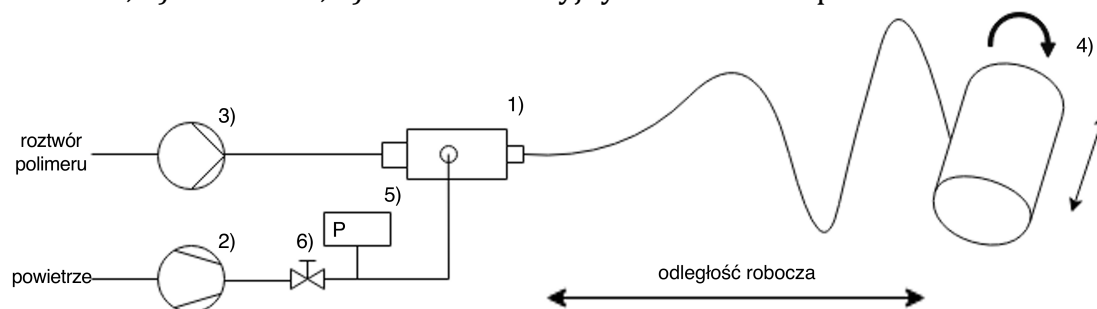
Wzrost zainteresowania zastosowaniem nanowłókien polimerowych w pracach naukowych i procesach technologicznych jest ściśle związany z rozwojem technik ich wytwarzania. Opracowana w latach trzydziestych XX wieku technika elektroprzędzenia miała duże znaczenie w przypadku popularyzacji badań nad nanowłóknami polimerowymi i materiałami nanowłóknistymi. Mimo wczesnego opracowania tej technologii, wykonanie pierwszych eksperymentów wytwarzania i obserwacji nanowłókien było możliwe dopiero po opracowaniu metod mikroskopowych o wysokiej rozdzielczości, takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscopy*). Obecnie, rozwój sposobów wytwarzania nanowłókien jest realizowany nie tylko poprzez udoskonalanie znanych metod wytwarzania nanowłókien i nanowłóknin (dostępne są już komercyjnie produkowane maszyny do procesu elektroprzędzenia, np. <https://www.contipro.com/nanotechnology>), ale również przez opracowywanie nowych technologii wytwarzania tych materiałów.

W przypadku badań naukowych, nanowłókna polimerowe znajdują zastosowanie w większości dziedzin wykorzystujących wyjątkowe właściwości produktów nanotechnologicznych. Wyróżnić tutaj możemy przede wszystkim: elektronikę, inżynierię biomedyczną, w tym medycynę regeneracyjną, katalizę chemiczną i inne [3]. W zależności od proponowanego zastosowania

nanowłókien polimerowych, konieczny jest dobór odpowiednich polimerów oraz technik wytwarzania nanowłókien. Dodatkowo, dobranie odpowiednich wartości parametrów procesowych pozwala na wytworzenie nanowłókien o pożądanych właściwościach. Szczególnie istotnymi cechami nanowłókniny polimerowej są m.in. średnia średnica włókna i rozkład średnic włókien, rozmiar porów, porowatość włókniny oraz kąt zwilżania materiału. W wielu zastosowaniach istotne są również właściwości mechaniczne wytwarzanych materiałów.

Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie otrzymywania nanowłókien z jednego z biodegradowalnych polimerów stosowanych w inżynierii tkankowej będzie realizowane na stanowisku badawczym do prowadzenia procesu rozdmuchu roztworu polimeru (lab. 048B), które schematycznie przedstawiono na rys. 1. Główne elementy stanowiska to: 1) układ koncentrycznych dysz – wewnętrzna dla roztworu polimeru, zewnętrzna dla powietrza, 2) pompa powietrza, 3) pompa infuzyjna, 4) obracający się i poruszający się ruchem posuwisto-zwrotnym cylindryczny kolektor, 5) manometr, 6) zawór redukcyjny z osuszaczem powietrza.



Rys. 1 Schemat stanowiska do produkcji nanowłókien metodą rozdmuchu roztworu polimeru:
 1) układ koncentrycznych dysz, 2) pompa powietrza, 3) pompa infuzyjna, 4) kolektor,
 5) manometr, 6) zawór redukcyjny z osuszaczem powietrza.

Proces przedzenia włókien z użyciem techniki rozdmuchu roztworu polimeru zachodzi poprzez wyciągnięcie kropli roztworu polimeru podawanego dyszą wewnętrzną układu koncentrycznych dysz w strumieniu powietrza rozprężającego się u wylotu z dyszy wewnętrznej. Zgodnie z zasadą Bernoulliego, sprężony gaz na wylocie z dyszy ulega rozprężeniu, a co za tym idzie również przyspieszeniu. Powietrze o wysokiej prędkości wchodzi w interakcje lepkościowe z powierzchnią kropli roztworu polimeru i powoduje jej rozciągnięcie do struktury włókna. W czasie procesu rozciągania dochodzi również do odparowania rozpuszczalnika. Tak powstałe nanowłókna deponowane są na powierzchni kolektora [4]. W przypadku stanowiska przygotowanego na ćwiczenie, kolektorem jest obracający się cylinder poruszający się ruchem posuwisto-zwrotnym w kierunku osiowym. Taki kolektor ma zapewnić jednorodność właściwości otrzymywanych nanowłókien polimerowych. Ze względu na brak konieczności stosowania wysokiego napięcia czy gorącego powietrza proces rozdmuchu roztworu polimeru umożliwia zbieranie nanowłókien na dowolnych powierzchniach, np. płaskich,

cylindrycznych, powierzchniach cieczy, powierzchni skóry, czy też powierzchni organów (przy zachowaniu sterylności procesu) [5-7].

Aparatura wykorzystywana na ćwiczeniu

1. Układ do przędzenia włókien techniką rozdmuchu roztworu polimeru
2. Waga analityczna
3. Napyłarka do preparatyki mikroskopowej
4. Skaningowy mikroskop elektronowy
5. Goniometr
6. Maszyna do badań wytrzymałości na rozciąganie

Materiały wykorzystywane na ćwiczeniu

1. Roztwory polimeru biodegradowalnego (przygotowane przez prowadzącego zajęcia)

Czynności do wykonania ćwiczenia

W ramach wykonywanego ćwiczenia badana będzie zależność średniej średnicy nanowłókna w funkcji stężenia roztworu polimeru. Będzie również sprawdzana przędzalność roztworu o najniższym stężeniu polimeru.

Każda z przygotowanych nanowłókniń zostanie poddana charakterystyce obejmującej określenie średniej średnicy włókna, odchylenia standardowego, błędów standardowych, mediany, mody oraz wartości najmniejszej i największej zmierzonej średnicy włókna, rozkładu średnic włókien, wartości porowatości włókniny, zwilżalności oraz właściwości wytrzymałościowych.

Instrukcja wykonania ćwiczenia

1. W ćwiczeniu wykorzystane zostaną roztwory poli(ϵ -kaprolaktonu) (PCL) w chlorku metylenu (dichlorometan, DCM) o stężeniach 4, 6 i 8 % masowych. Roztwory zostaną przygotowane dzień wcześniej przez prowadzącego ćwiczenie.
2. Należy pobrać co najmniej 10 ml roztworu PCL do strzykawki o objętości 20 ml oraz umieścić strzykawkę w pompie iniekcyjnej. Na pompie należy ustawić strumień podawanego roztworu na 30 ml/h oraz objętość 10 ml.
3. Na wylocie ze strzykawki należy umieścić dyszę układu do rozdmuchu roztworu polimeru, a następnie ustawić kolektor w odległości 30 cm od wylotu dyszy.
4. Na sterowniku oraz w programie sterującym układem kolektora należy zadać parametry pracy tego układu (parametry poda prowadzący ćwiczenie).
5. Przed rozpoczęciem podawania roztworu polimeru przez dyszę układu należy uruchomić sprężarkę, otworzyć zawór powietrza i ustawić ciśnienie pracy układu na 1 bar oraz uruchomić układ kolektora. Następnie należy uruchomić podawanie roztworu polimeru.
6. Proces przędzenia nanowłókien należy prowadzić do zużycia 10 ml roztworu polimeru.
7. Czynności opisane w punktach od 2 do 6 należy powtórzyć dla każdego roztworu polimeru dwukrotnie (co doprowadzi do otrzymania 6 materiałów nanowłóknistych, po 2 dla każdego stężenia roztworu polimeru).

Charakteryzacja otrzymanych nanowłóknin

1. Dla trzech nanowłóknin – po jednej dla każdego ze stężeń roztworu PCL – należy przygotować trzy próbki o wymiarach około 1 cm x 1 cm. Następnie przygotowane próbki należy dokładnie zmierzyć i zważyć z wykorzystaniem wagi analitycznej.
2. Z jednej z przygotowanych w punkcie 1 próbek należy odciąć pasek o wymiarach około 0,3 cm x 1 cm i umieścić na stoliku mikroskopowym do badania przekrojów próbek. Taką próbkę przygotować dla każdej z badanych nanowłóknin.
3. Przygotować po jednej próbce o wymiarach około 0,5 cm x 0,5 cm z każdej otrzymanej nanowłókniny i umieścić na stolikach mikroskopowych do badania powierzchni próbek (6 próbek).
4. Wszystkie przygotowane na stolikach próbki (3 próbki przekrojów oraz 6 próbek powierzchni) należy napylić warstwą metalu przewodzącego zgodnie z poleceniami prowadzącego ćwiczenie (lab. 048C). Tak przygotowane próbki gotowe są do badania na skaningowym mikroskopie elektronowym.
5. Dla każdej z próbek przekrojów nanowłóknin należy wykonać co najmniej 5 zdjęć mikroskopowych. Na każdym ze zdjęć należy wykonać 5 pomiarów grubości nanowłókniny korzystając z oprogramowania wskazanego na końcu instrukcji. Wykorzystując dane z pomiarów ze zdjęć oraz dane zebrane w punkcie 1 należy obliczyć porowatość nanowłóknin [8]:

$$\rho_{próbki} [g/cm^3] = \frac{m_{próbki} [g]}{A_{próbki} [cm^2] \times \delta_{próbki} [cm]}$$

$$\varepsilon [\%] = \left(1 - \frac{\rho_{próbki}}{\rho_{polimeru}} \right) \times 100\%$$

gdzie:

ρ – gęstość [g/cm^3];

m – masa [g];

A – powierzchnia [cm^2];

δ – grubość [cm];

ε – porowatość [%].

Gęstość poli(ε -kaprolaktonu) wynosi 1,145 g/cm^3 .

6. Dla każdej z próbek powierzchni nanowłókniny należy wykonać po jednym zdjęciu w powiększeniu około 1000x oraz co najmniej 10 zdjęć w powiększeniu 5000x lub 10000x. Korzystając ze zdjęć mikroskopowych oraz oprogramowania wskazanego na końcu instrukcji należy zmierzyć po 100 włókien dla każdej z wytworzonych i badanych nanowłóknin.
7. Dla trzech nanowłóknin – po jednej dla każdego ze stężeń roztworu PCL – należy przygotować próbkę o wymiarach około 1 cm x 3 cm. Próbkę należy przykleić do szkiełka mikroskopowego za pomocą taśmy dwustronnej oraz umieścić na goniometrze w celu pomiaru kąta zwilżania wodą. Pomiar należy wykonać zgodnie ze wskazówkami prowadzącego ćwiczenie. Wszystkie materiały do przygotowania próbek znajdują się w laboratorium 138A.

8. Dla trzech nanowłóknin – po jednej dla każdego ze stężeń roztworu PCL – należy przygotować trzy próbki o wymiarach około 1 cm x 10 cm. Korzystając z maszyny do badań wytrzymałości na rozciąganie oraz obliczonych wartości porowatości nanowłóknin należy zmierzyć właściwości wytrzymałościowe otrzymanych materiałów. Pomiar należy wykonywać zgodnie ze wskazówkami prowadzącego ćwiczenie.

Przygotowanie sprawozdania

W sprawozdaniu z wykonania ćwiczenia należy zawrzeć:

1. Krótki opis wykonywanego ćwiczenia.
2. Wyniki pomiarów średnic włókien oraz wzory i wyniki obliczeń prowadzące do uzyskania wartości: średniej średnicy włókna, odchylenia standardowego, błędu standardowego, mediany, mody oraz wartości najmniejszej i największej zmierzonej średnicy włókna. Przedstawić graficznie rozkłady średnic włókien (histogramy), wartości porowatości włókniny, zwilżalność oraz właściwości wytrzymałościowe otrzymanych materiałów w funkcji stężenia roztworu polimeru.
3. Wykres przedstawiający zależność średniej średnicy włókna w funkcji zmiany stężenia roztworu polimeru w procesie rozdmuchu roztworu polimeru.
4. Wnioski z wykonanych badań oraz propozycje sposobów powiększenia skali procesu rozdmuchu roztworu polimeru.

Zagadnienia do wejściówki

Treść instrukcji do ćwiczeń.

Literatura

- [1] Huang Y, Song J, Yang C, et al (2019) Scalable manufacturing and applications of nanofibers. *Mater Today* 28:98–113.
- [2] Palangetic L, Reddy NK, Srinivasan S, et al (2014) Dispersity and spinnability: Why highly polydisperse polymer solutions are desirable for electrospinning. *Polymer* 55:4920–4931.
- [3] Kenry, Lim CT (2017) Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Prog Polym Sci* 70:1–17.
- [4] Medeiros ES, Glenn GM, Klamczynski AP, et al (2009) Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *J Appl Polym Sci* 113:2322–2330.
- [5] Daristotle JL, Behrens AM, Sandler AD, Kofinas P (2016) A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. *ACS Appl Mater Interfaces* 8:34951–34963.
- [6] Lv J, Yin X, Li R, et al (2019) Superhydrophobic PCL/PS composite nanofibrous membranes prepared through solution blow spinning with an airbrush for oil adsorption. *Polym Eng Sci* 59:E171–E181.
- [7] Kern NG, Behrens AM, Srinivasan P, et al (2017) Solution blow spun polymer: A novel preclinical surgical sealant for bowel anastomoses. *J Pediatr Surg* 52:1308–1312.

[8] Tomecka E, Wojasinski M, Jastrzebska E, et al (2017) Poly(L-lactic acid) and polyurethane nanofibers fabricated by solution blow spinning as potential substrates for cardiac cell culture. Mater Sci Eng C 75:305–316.

Literatura dodatkowa

[1] „Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne”, red. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010. Rozdział 9 – Nanowłókna, str. 256 – 287.

[2] „Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers” A.L. Yarin, B. Pourdeyhimi, S. Ramakrishna, Cambridge University Press, 2014. Rozdział 4 – Melt- and solution blowing, str. 89-178.

Zalecane oprogramowanie

Proponowane oprogramowanie służące do pomiaru średnic włókien: Fiji, można znaleźć na stronie: www.fiji.sc