

Otrzymywanie nanowłókien

Wprowadzenie

W ostatniej dekadzie XX wieku, nanowłókna polimerowe zyskały dużą popularność w różnych gałęziach nauki i przemysłu. Nanowłókna otrzymywane z polimerów zarówno syntetycznych jak i naturalnych, otrzymywane są kilkoma znanymi w sztuce technikami, np. synteza według szablonu, rozdzielanie faz, samoorganizacja molekularna, czy elektroprzędzenie.

Wszystkie wymienione powyżej metody otrzymywania nanowłókien polimerowych zakładają wykorzystanie roztworów polimerów w procesie. Wytworzenie nanowłókien wymaga dobrania odpowiednich rozpuszczalników dla stosowanych polimerów w celu zapewnienia rozpuszczalności, jak również własności roztworu takich jak prężność pary nasyconej, przewodność właściwa i konduktywność. Rozpuszczanie polimerów w dowolnych rozpuszczalnikach powoduje znaczące zwiększenie lepkości cieczy w zależności od ilości rozpuszczonego polimeru. Stąd, koniecznym jest dobranie odpowiedniego stężenia roztworu polimeru przed przejściem do procesu wytwarzania nanowłókien. Dodatkowo, lepkość roztworu oraz tzw. przędzalność zależy również od polimeru dobranego do procesu, a dokładniej jego własności, m.in. masy cząsteczkowej oraz stopnia rozgałęzienia łańcucha polimeru.

Wzrost zainteresowania zastosowaniem nanowłókien polimerowych w pracach naukowych i procesach technologicznych jest ściśle związane z rozwojem technik ich wytwarzania. Opracowana w latach trzydziestych XX wieku technika elektroprzędzenia (ang. electrospinning) miała duże znaczenie w przypadku popularyzacji badań nad nanowłóknami polimerowymi. Mimo wczesnego opracowania, wykonanie pierwszych eksperymentów wytwarzania i obserwacji nanowłókien było możliwe dopiero po opracowaniu dokładnych metod mikroskopowych, takich jak elektronowa mikroskopia skaningowa (ang. scanning electron microscopy).

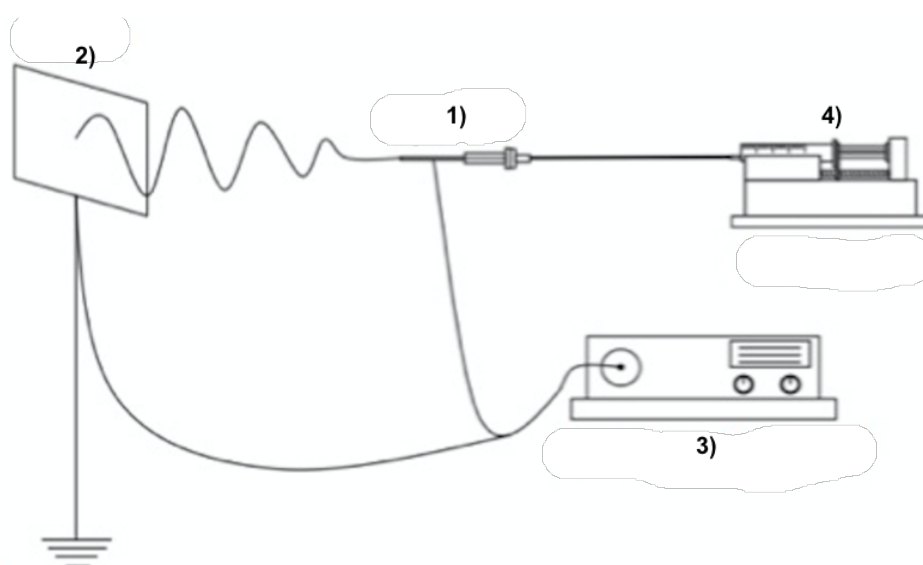
Uproszczony opis aparatury niezbędnej do wykonania nanowłókien polimerowych na za pomocą techniki elektroprzędzenia przedstawiono w części opisującej wykonanie ćwiczenia, natomiast schemat aparaturowy przedstawiono na rys. 1. Obecnie, dostępne są na rynku rozwiązania komercyjne pozwalające na wytwarzanie nanowłókien polimerowych w kontrolowanych warunkach, nie tylko procesowych, ale również otoczenia (patrz. <https://www.contipro.com/nanotechnology>)

W przypadku badań naukowych, nanowłókna polimerowe znajdują zastosowanie w większości dziedzin wykorzystujących nanotechnologię. Wyróżnić tutaj możemy przede wszystkim: elektronikę, inżynierię biomedyczną, w tym medycynę regeneracyjną, katalizę chemiczną, etc. 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 pożądanym własnościach. Szczególnie istotnymi parametrami produktu końcowego: nanowłókiny polimerowej są m.in. średnia średnica włókna i rozkład ich

rozmiarów, porowatość włókniny oraz kąt zwilżania materiału. Dodatkowo, w wielu zastosowaniach istotne są również własności mechaniczne wytwarzanych materiałów.

Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie realizowane będzie na stanowisku do elektroprzędzenia przygotowanym w Laboratorium Inżynierii BioMedycznej, przedstawionym na rys. 1. Główne elementy stanowiska do elektroprzędzenia to: 1) dysza (igła o ściętym końcu) podłączona do źródła wysokiego napięcia; 2) uziemiony kolektor; 3) generator wysokiego napięcia; 4) pompa strzykawkowa.



Rys. 1 Schemat stanowiska do elektroprzędzenia nanowłókien polimerowych: 1) dysza; 2) kolektor; 3) generator wysokiego napięcia; 4) pompa strzykawkowa

Proces elektroprzędzenia nanowłókien polimerowych zachodzi poprzez wyciągnięcie naładowanej kropli roztworu polimeru w polu elektrostatycznym o wysokim napięciu. Roztwór polimeru jest podawany do dyszy (1), w której zachodzi ładowanie powstającej kropli, poprzez wykorzystanie pompy strzykawkowej (4). Zwyczajowo, strumień podawanego roztworu wynosi od kilku dziesiątych do kilku mililitrów na godzinę (od około 0,1 do około 5 ml/h). Sterowanie wartością napięcia elektrostatycznego realizowane jest za pomocą generatora wysokiego napięcia (3). Produkt zbierany jest na uziemionej płytce aluminiowej (2) stanowiącej kolektor.

Wykonanie ćwiczenia obejmuje jeden z poniższych wariantów, wybrany przez prowadzącego zajęcia.

Wariant I

Zbadanie zależności średniej średnicy włókna w funkcji stężenia roztworu polimeru

Instrukcja wykonania ćwiczenia:

1. W ćwiczeniu wykorzystane zostaną roztwory polimeru poli-L-kwasu mlekowego (PLLA) w mieszaninie rozpuszczalników dichlorometanu i N,N-dimetyloformamidu w stosunku objętościowym 9:1. Roztwory zostaną przygotowane przez prowadzącego na dzień przed ćwiczeniem. Badane będą roztwory o stężeniach: 5, 6 oraz 7% masowych polimeru w roztworze.
2. Należy pobrać około 5 ml roztworu 5% PLLA do strzykawki o objętości 20 ml oraz umieścić strzykawkę w pompie strzykawkowej podając szybkość podawania roztworu polimeru (strumień): 2ml/h.
3. Następnie, strzykawkę należy połączyć z dyszą za pomocą drenu znajdującego się przy stanowisku.
4. Przed rozpoczęciem podawania roztworu polimeru do układu należy uruchomić generator wysokiego napięcia (generator należy obsługiwać tylko w obecności prowadzącego ćwiczenie) i nastawić wartość napięcia na 17 kV.
5. Po przygotowaniu stanowiska należy wypełnić dren łączący strzykawkę z dyszą zabezpieczając wylot dyszy, a następnie uruchomić pompę strzykawkową.
6. Proces elektroprzędzenia należy prowadzić do uzyskania produktu widocznego na kolektorze - około 5 minut.
7. Po uzyskaniu produktu, wykorzystując przygotowane przez prowadzącego materiały do pobrania próbek, należy pobrać fragment otrzymanego materiału do analizy mikroskopowej.
8. Czynności od punktu 2 do 7 należy powtórzyć dla roztworów 6% i 7% PLLA.
9. Wykonanie analizy mikroskopowej z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) należy przeprowadzić według wskazówek prowadzącego ćwiczenie i pod stałym jej/jego nadzorem.

Wariant II

Zbadanie wpływu zmiany napięcia pola elektrostatycznego na średnią średnicę włókna

Instrukcja wykonania ćwiczenia:

1. W ćwiczeniu wykorzystany zostanie roztwór polimeru poli-L-kwasu mlekowego (PLLA) w mieszaninie rozpuszczalników dichlorometanu i N,N-dimetyloformamidu w stosunku objętościowym 9:1. Roztwór zostanie przygotowany przez prowadzącego na dzień przed ćwiczeniem. Badany będzie roztwór o stężeniu 6% masowych polimeru w roztworze.
2. Należy pobrać około 15 ml roztworu 6% PLLA do strzykawki o objętości 20 ml oraz umieścić strzykawkę w pompie strzykawkowej podając szybkość podawania roztworu polimeru (strumień): 2ml/h.
3. Następnie, strzykawkę należy połączyć z dyszą za pomocą drenu znajdującego się przy stanowisku.
4. Przed rozpoczęciem podawania roztworu polimeru do układu należy uruchomić generator wysokiego napięcia (generator należy obsługiwać tylko w obecności prowadzącego ćwiczenie) i nastawić początkową wartość napięcia na 14 kV.
5. Po przygotowaniu stanowiska należy wypełnić dren łączący strzykawkę z dyszą zabezpieczając wylot dyszy, a następnie uruchomić pompę strzykawkową.
6. Proces elektroprzędzenia należy prowadzić do uzyskania produktu widocznego na kolektorze - około 5 minut.
7. Po uzyskaniu produktu, wykorzystując przygotowane przez prowadzącego materiały do pobrania próbek, należy pobrać fragment otrzymanego materiału do analizy mikroskopowej.
8. Czynności od punktu 2 do 7 należy powtórzyć zwiększając wartość napięcia na generatorze o 1, aż do osiągnięcia wartości 19kV.
9. Wykonanie analizy mikroskopowej z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) należy przeprowadzić według wskazówek prowadzącego ćwiczenie i pod stałym jej/jego nadzorem.

Przygotowanie sprawozdania

W sprawozdaniu z wykonania ćwiczenia, niezależnie od wariantu, należy zawrzeć:

1. Krótki opis wykonywanego ćwiczenia.
2. Wyniki pomiaru, dla każdej z analizowanych próbek, średnic włókien oraz wzory i wyniki obliczeń prowadzące do uzyskania wartości: średniej średnicy włókna, odchylenia

standardowego, błędu standardowego, mediany oraz wartości najmniejszej i największej zmierzonej średnicy włókna.

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

Proponowane oprogramowanie do obróbki statystycznej danych: Origin 8, można pobrać ze strony: <http://www.ci.pw.edu.pl/Uslugi/Dystrybucja-oprogramowania/Oprogramowanie-inzynierskie/ORIGIN>

Z oprogramowania Origin można również skorzystać na komputerze w laboratorium 138B. Licencja na program Origin jest aktywna tylko na komputerach w sieci PW.

3. Rozkłady średnic włókien w każdej analizowanej próbce w postaci histogramów.
4. W zależności od wariantu:
 - I. Wykres przedstawiający zależność średniej średnicy włókna w funkcji zmiany stężenia roztworu polimeru oraz propozycje powiększenia skali procesu elektroprzędzenia.
 - II. Wykres przedstawiający zależność średniej średnicy włókna w funkcji zmiany napięcia pola elektrostatycznego.
5. Wnioski z wykonanych badań i otrzymanych wyników.

Zagadnienia do wejściówki:

- treść instrukcji do ćwiczenia

Wymagana literatura (zaliczenie końcowe):

1. „Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne”, red. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010

Materiał obowiązkowy na zajęcia: Rozdział 9 – Nanowłókna, str. 256 – 287.

Literatura dodatkowa:

1. „An Introduction to Electrospinning and Nanofibers”, S. Ramakrishna i in., World Scientific, Singapur, 2005