

Ante Agić
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Teorijske osnove i procesni parametri elektropredenja

ISSN: 0351-1871

UDK: 678.7:54:539

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 27. 10. 2004.

Prihvaćeno / Accepted: 7. 3. 2005.

Sažetak

Elektropredenje je uspješni postupak pravljenja nanovlakana iz mlaza kapljevine u elektrostatičkome polju. Postavljene su teorijske osnove razumijevanja fizikalnoga mehanizma elektropredenja uz prognozu procesnih parametara. Tečenje i deformacija nabijenoga mlaza promatra se kroz izduženi 1D model. Za stacionarno je elektropredenje profil mlaza određen numerički. Analiza stabilnosti mlaza određena je aksijalno simetričnom perturbacijom. Dinamički model savijanja mlaza promatran je kroz numerički model za poli(etilen-oksidi) PEO otopine. Primjer određivanja značajnijih optimalnih procesnih parametara pokazan je za funkciju cilja uz pomoć eksperimentalnih podataka. Navedene su i korisne radne karakteristike u prostoru određenom ovisnošću obujamnoga protoka o električnome polju.

KLJUČNE RIJEČI:

elektropredenje
nanotehnika
nanovlakna

KEYWORDS:

electrospinning
nanotechnology
nanofibers

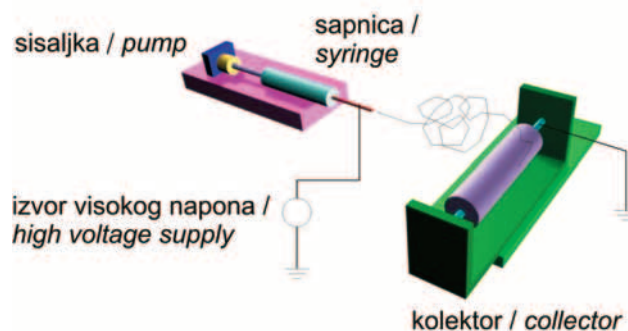
Electrospinning: theoretical foundations and processing parameters

Summary

Electrospinning is an efficient procedure for nanofibers fabrication from a liquid jet through a nozzle under the electrostatic field. A theoretical framework is established for the understanding of the physical mechanisms of electrospinning with parameter regimes prediction. A slender-body theory for stretched and charged jet was applied to this problem. For the steady electrospinning process, a jet profile was determined numerically. A linear stability analysis of axisymmetric perturbation of the electric jet is presented. The dynamics model of the jet bending is derived and solved numerically for the PEO solution. The important electrospinning processing parameters are optimised using the response surface methodology based on experimental data. Useful operating diagrams in volume flux-electric field space are discussed.

Uvod / Introduction

Ograničeni izvori prirodnih vlakana jedan su od poticaja intezivne proizvodnje i razvoja sintetskih vlakana i njihovih tvorevina. Sintetska vlakna nalaze primjenu u svim granama gospodarstva, medicine, kao i u svakodnevnome životu. Postoji niz postupaka za proizvodnju sintetskih vlakana, koji uglavnom ovise o materijalnoj skali.¹ Za pravljenje vlakana i mikrovlakana promjera od 10 do 100 μm rabe se uvriježeni postupci proizvodnje. Za nanovlakna promjera od 10 do 100 nm dolaze u obzir postupci svojstveni za nanotehniku. U ovome radu bit će riječi o elektropredenju kao jednome od najuspješnijih nanotehničkih postupaka u novije doba.¹ Elektropredenje je inovativni proces proizvodnje sintetskih vlakana, veoma malih dimenzija i ciljanih fizičko-kemijskih svojstava. Sam proces elektropredenja odvija se uvođenjem tijekom polimerne taljevine u elektrostatičko polje visokoga napona. Jedna se visoko naponska elektroda priključi na kapilarni uređaj za predenje, dok se druga elektroda priključi na zaslon za prikupljanje vlakana (slika 1). Djelovanjem se električnoga polja nabijeni mlaz ubrzava i stanjuje. Pod utjecajem elektrostatskih sila, a pri visokoj brzini deformacija, dolazi do stvaranja snopova iz nastalih vlakana, s karakterističnim morfološkim svojstvima za nanotvorevine. Zapaženo je da su promjeri tako načinjenih vlakana višestruko manjega promjera nego li uobičajena vlakna. Tvorevine nastale elektropredenjem zbog smanjenih dimenzija posjeduju posebnu mikrostrukturu, a time i specifična uporabna svojstva.



SLIKA 1. Shema postupka elektropredenja

FIGURE 1. The diagram of the electrospinning process

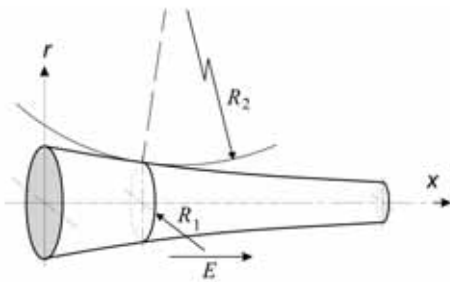
Razumijevanje procesa elektropredenja nalaže potrebu poznavanja načela predenja polimera i osnova elektrohidrodinamike neprekidnih sredina. Postupak je elektropredenja razvijen u posljednjih nekoliko godina, a uključuje obilje polimernih materijala, biomaterijala i nekih vrsta metala kao materijalnoga ulaza u proces. Elektropredenjem mogu se dobiti kombinacije materijala koje nije moguće načiniti drugim postupcima. Od posebnoga je značaja primjena procesa elektropredenja u medicini i elektronicima. Povećana potreba za nano- i mikrovlaknima i njihova jednostavnost pravljenja elektropredenjem poticaj su svekolikom razvoju nanotehnike. Elektropredeni ultratanki vlaknati skelet nastao od raznih tipova polimernih otopina može poslužiti za

izradbu raznovrsnih zaštitnih materijala. Elektropredenje je važno i za proizvodnju jedinstvenih transplantata i skeletnoga tkiva. Osim uobičajenoga postupka elektropredenja razvijeni su i novi elektropredilački postupci, kao višeslojno i višekomponentno elektropredenje ili koaksijalno predenje šupljih vlakana. Kombinacija netkanih i elektropredenih tvorevina rezultira mnogosvrhovitim vlaknastim skeletom hijerarhijske građe. Konstruktivne izvedbe kolektora vlakana omogućuju dobivanje ciljanih svojstava skeleta, npr. usmjerenost vlakna, funkcionalni raspored pora itd.

Teorijske osnove elektropredenja / The theoretical foundations of electrospinning

U suštini proces elektropredenja pripada području elektrohodinamike mlaza s intenzivnom brzinom deformacije. Problem mlaza u električnome polju razmatrali su Taylor³ i ostali.⁴ U novije vrijeme elektropredenje su eksperimentalno i teorijski raščlanjivali Hohman, Brenner i Rutledge.⁵ Geometrijski mlaz je rotacijsko simetrična tvorevina s prevladavajućom aksijalnom koordinatom, a fizičke veličine imaju svojstvo efektivnih veličina ovisnih o aksijalnoj koordinati x , (cilindrični koordinatni sustav, r i x , slika 2). Tijekom procesa elektropredenja stvara se mlaz čiji je polumjer zakrivljenosti u aksijalnom smjeru (x) dovoljno velik u usporedbi s poprečnim polumjerom zakrivljenosti, odnosno vrijedi:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\frac{d^2r}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dr}{dx}\right)^2\right]^{3/2}} \approx \frac{d^2r}{dx^2}, \frac{dr}{dx} \leq 1, R_2 \geq R_1 \quad (1)$$



SLIKA 2. Geometrijski oblik mlaza
FIGURE 2. Jet geometry

Osnove elektrohodinamike mlaza opisane su sljedećim jednačinama očuvanja mase, naboja i momenta količine gibanja:

Očuvanje mase / Mass preservation

$$\frac{\partial}{\partial t} (r^2 \pi) + \frac{\partial}{\partial x} (r^2 \pi v) = 0 \quad (2)$$

gdje je r – polumjer mlaza, v – efektivna brzina mlaza u aksijalnome smjeru.

Očuvanje naboja

$$\frac{\partial}{\partial t} (2r \pi \cdot q) + \frac{\partial}{\partial x} (2r \pi \cdot q \cdot v + r^2 \pi \cdot K \cdot E) = 0 \quad (3)$$

gdje je q – površinska gustoća naboja, K – električna provodnost polimerne otopine. Jednačbe očuvanja momenta količine gibanja imaju sljedeći oblik:

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot (\nabla \vec{v}) \right] = -\nabla p + \nabla \tau + \nabla \hat{\sigma} \quad (4)$$

gdje su: ρ – gustoća medija, p – hidrostatsko naprezanje, τ – tenzor smičnoga naprezanja.

Maxwellov tenzor naprezanja $\hat{\sigma}$ definiran je s pomoću vektora električnoga polja \vec{E} u sljedećem obliku

$$\hat{\sigma}_{ij} = \frac{1}{4\pi} \epsilon \left[E_i E_j - \frac{1}{2} (E_i \cdot E_j) \cdot \delta_{ij} \right] \quad (5)$$

gdje su: ϵ – permitivnost otopine, E_i ($i = 1, 2, 3$) – komponente vektora električnoga polja, a δ_{ij} – Kroneckerov simbol. Za mlaz kao rotacijsko simetričnu konfiguraciju Navier-Stokesove jednačbe (4) nakon procesa homogenizacije prelaze u 1D jednačbu oblika⁴

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \frac{\partial p}{\partial x} + \rho g + 2 \frac{qE}{r} + 3v \rho \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (6)$$

gdje je v – kinematička viskoznost otopine. Aksijalna os (x) usmjerena je u smjeru sile teže. Treći član na desnoj strani predstavlja tangencijalnu komponentu vektora električnoga polja (smična komponenta Maxwellova tenzora naprezanja). Ekvivalentni termodinamski tlak sastavljen je od tri komponente: hidrodinamičke, elektrostatičke i sile slobodnoga naboja te ima sljedeći oblik:⁴

$$p = \gamma \cdot \kappa - \frac{\epsilon - \bar{\epsilon}}{8\pi} E^2 - \frac{2\pi}{\epsilon} q^2 \quad (7)$$

gdje su ϵ i $\bar{\epsilon}$ permitivnost kapljevine i zraka, γ je površinska napetost mlaza, dok je κ dvostruka ekvivalentna zakrivljenost rotacijski simetrične površine mlaza (R_1 i R_2 su glavni polumjeri zakrivljenosti mlaza)

$$\kappa = 1/R_1 + 1/R_2 \quad (8)$$

Kako se polimerne otopine ponašaju kao nenjutnovske kapljevine, jednačba konstitucije, odnosno veza između smičnoga naprezanja τ_{ij} i tenzora smične brzine deformacije $\dot{\gamma}_{ij}$ nije linearna.

$$\tau_{ij} = \mu (l_2) \cdot \dot{\gamma}_{ij} \quad (9)$$

gdje je μ dinamička viskoznost, a l_2 druga invarijanta tenzora smične brzine deformacije. Problem se dodatno zamršuje jer je ponašanje materijala uslijed intenzivne brzine deformacije $\dot{\gamma}_{ij}$ bitno drugačije od uobičajenoga ponašanja.⁵ Raspored električnoga polja unutar mlaza određen je bilancom naboja na površini i uz pretpostavku postojanja efektivnoga linijskoga naboja duž aksijalne osi mlaza, pa vrijedi:⁵

$$E - \ln \left(\frac{r}{L} \right) \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon}{\bar{\epsilon}} - 1 \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (r^2 E) - \frac{4\pi}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial x} (\psi \cdot r) \right] = \hat{E} \quad (10)$$

gdje je \hat{E} vanjsko narinuto električno polje, L je karakteristična duljina doseg Coulombove sile, a ψ je linearna gustoća naboja.

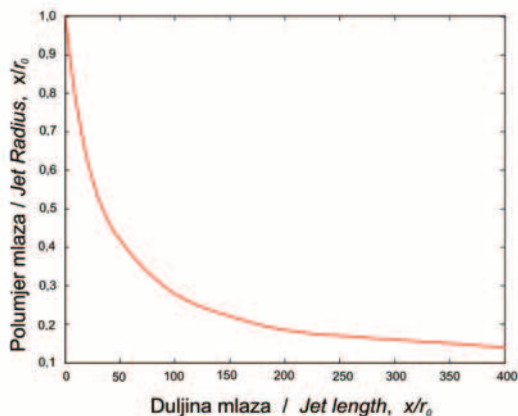
Profil mlaza / Jet profile

Pretpostavivši da je mlaz aksijalno simetričan čija se os poklapa s pravcem vektora električnoga polja \vec{E} , 3D problem svodi se na 1D problem. Jednačba ravnoteže mlaza u bezdimenzijskome obliku za stacionarno strujanje ima sljedeći oblik:

$$\frac{d}{dx} \left\{ \hat{r}^{-4} + We \frac{1}{\hat{r}} - \frac{1}{Eu} \hat{r}^2 - Re \left[\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\hat{r}^2} \right) \right] \right\} = 1 \quad (11)$$

gdje su redom We , Eu i Re – Weberov, Eulerov i Reynoldsov broj⁶. Nadalje je $\hat{x} = x/r_0$ – bezdimenzijska aksijalna koordinata mlaza i $\hat{r} = r/r_0$ – bezdimenzijski polumjer mlaza. Za već odabrani poli(etilen-oksud) (PEO), diferencijalna jednačba (11) je riješena s pomoću Runge-Kutteove metode numeričke integracije. Za zadane vrijednosti bezdimenzijskih značajki $We = 10$, $Eu = 0,1$ i $Re = 0,1$, na slici 3 prikazana je promjena polumjera mlaza u aksijalnome smjeru.

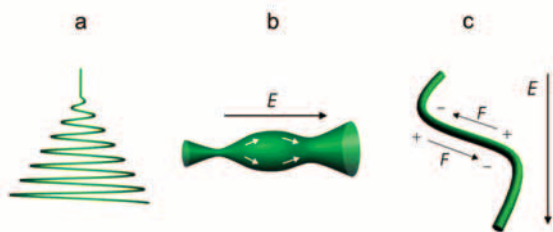
Za slučaj njutnovske kapljevine, promjena polumjera mlaza u aksijalnom smjeru, slijedi eksponencijalni oblik $\hat{r} \propto \hat{x}^{-1/4}$.⁶



SLIKA 3. Ovisnost polumjera mlaza o duljini mlaza
FIGURE 3. Jet radius dependence on longitudinal jet length

Stabilnost mlaza / Jet stability

Tečenje mlaza uslijed intenzivne brzine deformacije u električnom polju podložno je pojavi nestabilnoga ponašanja i sadržaj je istraživanja mnogih autora.^{5,7} Zbog izravnoga utjecaja nestabilnosti mlaza na strukturu vlaknastoga skeleta potrebno je definirati utjecajne parametre procesa prevladavajućih za tu pojavu. Razlikuje se tri oblika nestabilnosti: stvaranje petlje, bačvanje i šibanje mlaza. (slika 4.)



SLIKA 4. Oblici nestabilnosti mlaza: a – spiralni mlaz, b – bačvanje mlaza, c – šibajući mlaz
FIGURE 4. Jet instability forms: a – spiral jet, b – varicose jet, c – whipping jet

Na slici 4a prikazano je stvaranje spiralne petlje koja nastaje uslijed slabe savojne krutosti mlaza. Bačvanje mlaza uzrokuje neravnoteža površinske sile napetosti i električne sile (slika 4b). Pojava šibanja nastaje uslijed spreznoga momenta električne sile (slika 4c). Stabilitet mlaza analizira se tako da se pretpostavi da je važna mjerna, fizikalna i geometrijska veličina doživjela malu perturbaciju. Utjecajnim veličinama, kao što su polumjer mlaza r , otklon središnje osi mlaza w , aksijalna brzina v , površinski naboj q i vektor električnoga polja E , pridruži se mala smetnja (perturbacija) prema sljedećim izrazima:

$$r = r_0 + \hat{r} \cdot e^{\omega t + j k x} \quad (12a)$$

$$v = v_0 + \hat{v} \cdot e^{\omega t + j k x} \quad (12b)$$

$$w = w_0 + \hat{w} \cdot e^{\omega t + j k x} \quad (12a)$$

$$E = E_0 + \hat{E} \cdot e^{\omega t + j k x} \quad (12d)$$

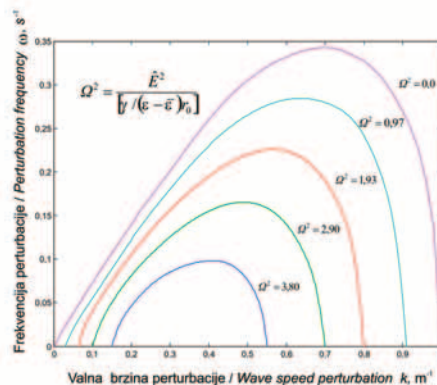
$$q = q_0 + \hat{q} \cdot e^{\omega t + j k x} \quad (12e)$$

gdje su \hat{r} , \hat{v} , \hat{w} , \hat{q} , i \hat{E} - amplitude smetnji (perturbacije), ω i k frekvencija porasta smetnje i valna brzina perturbacije. Uvrštenjem izraza (12a do 12e) u jednačbe očuvanja mase i naboja (2), (3),

jednačbu ravnoteže (6) i jednačbu elektrostatskoga polja (10) dobivamo sustav homogenih algebarskih jednačbi. Uvjet egzistencije rješenja novonastalih jednačbi rezultira disperzijskom jednačbom stabilneta za slučaj bačvanja u obliku kubne jednačbe

$$\omega^3 + a \omega^2 + b \omega + c = 0 \quad (13)$$

Koeficijenti a , b i c su funkcije parametara sustava.⁷ Na slici 5 prikazana je disperzijska jednačba za različite iznose električnoga polja u bezdimenzionalnom obliku Ω .⁵



SLIKA 5. Disperzijska jednačba⁵
FIGURE 5. Dispersion equation graph⁵

Šibanje mlaza nastaje savijanjem i otklonom središnje osi mlaza. Ravnoteža mlaza u poprečnom smjeru (vidi sliku 6) ima oblik:

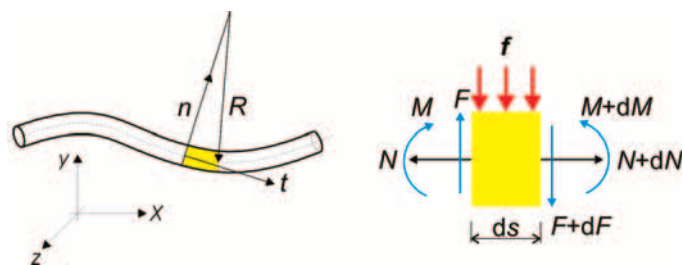
$$\rho A \frac{d^2 \hat{w}}{dt^2} = \frac{\partial F}{\partial s} + f \quad (14)$$

$$\frac{\partial M}{\partial s} = F \quad (15)$$

gdje je \hat{w} pomak poprečnoga presjeka, f vektor vanjskih sila na mlaz (napetost i električna sila na površini), dok je M moment unutrašnjih sila uslijed viskoznosti i djelovanja električnih sila. Koristeći jednačbu (14) moguće je dobiti izraz za promjer šibajućega mlaza u trenutku nastajanja:⁸

$$d = \left\{ \frac{2\epsilon}{\pi [2 \ln(R/r) - 3]} \right\}^{1/3} \cdot \gamma^{1/3} \cdot \left(\frac{Q}{l} \right)^{2/3} \quad (16)$$

gdje je R polumjer zakrivljenosti mlaza, Q je protok, a l naboj mlaza.



SLIKA 6. Proces šibanja mlaza
FIGURE 6. Jet whipping process

Primjer savijanja mlaza / Bending jet example

Od navedenih oblika nestabilnosti razmotrit će se model stvaranja spiralne petlje (slika 4a). Na slici 7 prikazan je izdvojeni segment spiralnoga mlaza kojeg će se promatrati u prirodnom koordinatnom sustavu, definiran jediničnim vektorima tangente \bar{t} ,

normale \bar{n} i binormale \bar{b} . Jednadžbe očuvanja mase i naboja za 1D geometriju mlaza imaju sljedeći oblik:⁷

$$\lambda_0 A_0 = \lambda A \quad (17)$$

$$\lambda_0 q_0 = \lambda q \quad (18)$$

gdje je: A – poprečni presjek mlaza, λ izduženje mlaza, a oznaka $()_0$ predstavlja referentno stanje.

Jednadžba ravnoteže diferencijalno maloga segmenta $ds = R d\varphi$ ima oblik:

$$\rho dV \frac{d\bar{v}}{dt} = A \cdot \left[\frac{\partial \sigma}{\partial s} \cdot \bar{t} + \sigma \cdot \frac{\partial \bar{t}}{\partial s} \right] \cdot \lambda ds - \rho g dV \cdot \bar{b} + dF_y \frac{\partial \bar{t}}{\partial s} + dF_v \cdot \bar{b} - dF_Q \cdot \bar{n} \quad (19)$$

gdje su: σ – naprezanje uslijed aksijalne krutosti mlaza, F_y – sila površinske napetosti, q – gustoća naboja na jedinicu površine, U – napon na elektrodama, F_Q – Coulombova sila, F_v – elektrostatska sila uslijed vanjskoga električnoga polja, h – udaljenost elektroda. Na površinu promatranoga elementa djeluje okolni naboj duž mlaza, te najveći utjecaj ima naboj u neposrednoj blizini, odnosno vrijedi izraz za Coulombovu silu u obliku:

$$dF_Q = -q^2 \ln\left(\frac{L}{R}\right) \frac{1}{R} \lambda ds \quad (20)$$

Izraz za površinsku silu i silu djelovanja izvanjskoga električnoga polja ima oblik :

$$dF_y = \pi r \cdot \gamma \cdot \lambda ds \quad (21)$$

$$dF_v = q \frac{U}{h} \cdot \lambda ds$$

gdje je R polumjer zakrivljenosti mlaza, L duljina mlaza gdje utjecaj naboja nije zanemariv. Vektorska jednadžba ravnoteže može se transformirati u pravokutni koordinatni sustav xyz , pa jednadžbe ravnoteže po komponentama imaju oblik:

$$\rho \lambda_0 A_0 \frac{\partial u}{\partial t} = t_x \frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\lambda}{R} \sigma \cdot n_x + \frac{\lambda}{R} \left[\pi r \gamma - q^2 \ln\left(\frac{L}{r}\right) \right] \cdot n_x$$

$$\rho \lambda_0 A_0 \frac{\partial v}{\partial t} = t_y \frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\lambda}{R} \sigma \cdot n_y + \frac{\lambda}{R} \left[\pi r \gamma - q^2 \ln\left(\frac{L}{r}\right) \right] \cdot n_y \quad (22)$$

$$\rho \lambda_0 A_0 \frac{\partial w}{\partial t} = t_z \frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\lambda}{R} \sigma \cdot n_z + \frac{\lambda}{R} \left[\pi r \gamma - q^2 \ln\left(\frac{L}{r}\right) \right] \cdot n_z - \rho g \lambda_0 A_0 - \lambda q \frac{U}{h}$$

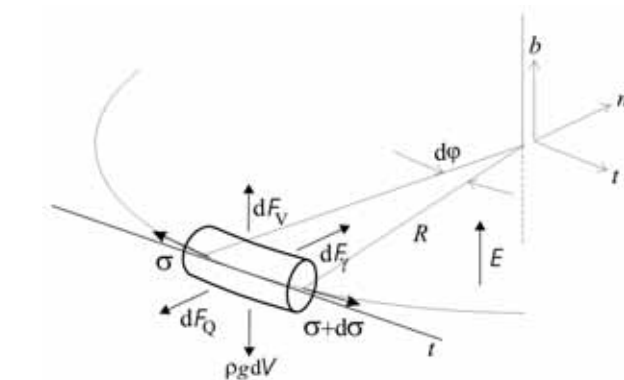
gdje su u , v i w – komponente brzine u pravokutnomu koordinatnom sustavu. Za putanju mlaza zadanu parametarski u obliku:

$$\begin{aligned} x &= x(s) \\ y &= y(s) \\ z &= z(s) \end{aligned} \quad (23)$$

vrijede izrazi za komponente jediničnih vektora tangente i normale

$$\begin{aligned} t_x &= \frac{1}{\lambda} \frac{\partial x}{\partial s} \\ t_y &= \frac{1}{\lambda} \frac{\partial y}{\partial s} \\ t_z &= \frac{1}{\lambda} \frac{\partial z}{\partial s} \\ n_x &= \frac{R}{\lambda} \frac{\partial t_x}{\partial s} \\ n_y &= \frac{R}{\lambda} \frac{\partial t_y}{\partial s} \\ n_z &= \frac{R}{\lambda} \frac{\partial t_z}{\partial s} \end{aligned} \quad (24)$$

(25)



SLIKA 7. Segment spiralnoga mlaza

FIGURE 7. Jet spiral segment

Jednadžba ravnoteže nema analitičko rješenje već se mora rješavati numerički. Primjenom metode konačnih razlika parcijalne diferencijalne jednadžbe moguće je prevesti u algebarske. Sustav algebarskih jednadžbi rješava se za svaki inkrement, te iz poznate konfiguracije za trenutak t_i dobiva se konfiguraciju prostornoga mlaza za trenutak t_{i+1} odnosno vrijedi;

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + \Delta x(t_i, \Delta t, \Delta s) \\ y_{i+1} &= y_i + \Delta y(t_i, \Delta t, \Delta s) \\ z_{i+1} &= z_i + \Delta z(t_i, \Delta t, \Delta s) \\ t_{i+1} &= t_i + \Delta t \end{aligned} \quad (26)$$

Inkrementi prirasta brzina Δu , Δv i Δw te pomaka Δx , Δy i Δz ovise o integracijskome postupku. Kao primjer odabran je poli(etilen-oksidi) PEO ($M_w = 400\,000$ g/mol), težinskoga udjela 6 %, otopljenoga u otopini 60 % vode i 40 % etanola, sa sljedećim parametrima procesa (tablica 1).^{8,9}

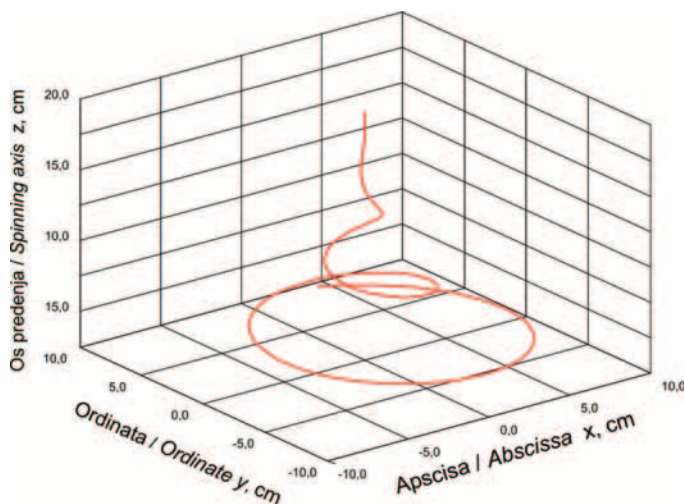
TABLICA 1. Parametri procesa

TABLE 1. Process parameters

Naziv parametra / Parameter name	Znak / Symbol	Jedinica / Unit	Vrijednost / Numerical value
Efektivna duljina / Effective length	L	mm	0,325
Gustoća / Density	ρ	kg /m ³	103
Površinska napetost / Surface tension	γ	kg /s ²	0,07
Dinamički viskozitet / Dynamic viscosity	μ	kg /ms	10 ³
Napon / udaljenost / Voltage / distance	U/h	kW/m	1,5
Polumjer mlaza / Jet radius	r	μ m	150

Viskoelastično ponašanje materijala aproksimirano je s Maxwellovim modelom viskoelastičnoga ponašanja. ($\mu/G = 10$ ms, gdje je G - smični modul).

Na slici 8 prikazan je oblik uobličavanja spirale mlaza kao vizualni oblik rezultata rješenja diskretiziranih jednadžbi.



SLIKA 8. Spiralna forma mlaza
FIGURE 8. Jet spiral

Relativno glatki spiralni oblik mlaza (slika 8) dobiven je usrednjavanjem izračunatih numeričkih rezultata. Numerički rezultati uspoređeni s eksperimentalnim podacima iz literature pokazuju dobro poklapanje u početnome stadiju spirale, dok uznapredovali stadij pokazuje značajna odstupanja.^{8,9}

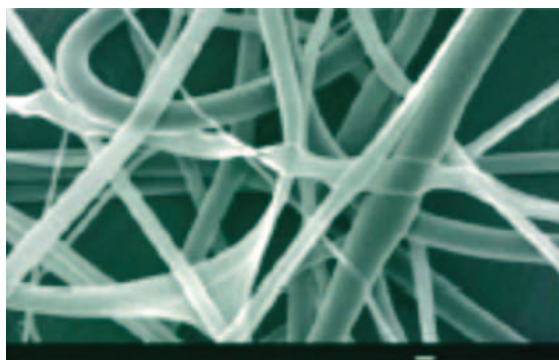
Uzrok odstupanja je zanemarivanje sila trenja i grubi model materijala, kao i izbor inkrementa vremena integracije Δt .

Karakterizacija materijala / Material characterization

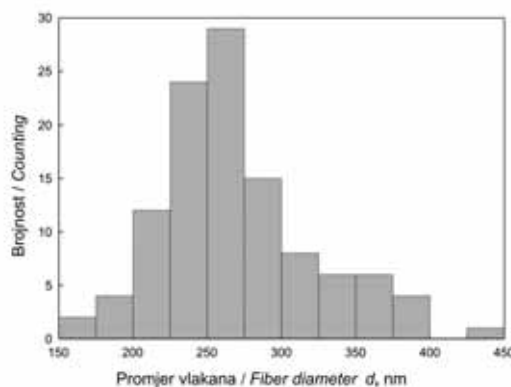
Kvantitativna se analiza procesa elektrospredjenja može podijeliti u tri razreda: reološka karakterizacija otopine, identifikacija procesnih parametara te određivanje morfoloških kvantifikatora vlaknastoga skeleta. U reološka svojstva otopine ubraja se gustoća, viskoznost, površinsku napetost, permitivnost, svojstva konvekcije i provođenja te ponašanje materijala pri visokoj smičnoj brzini. Nadalje, u procesne se parametre ubraja protok taljevine, jakost električnoga polja i gustoća površinskoga naboja. Vlaknasti skelet nastao elektrospredjenjem karakteriziran je morfološkim kvantifikatorima kao što su funkcija raspodjele orijentacije i promjera vlakana, površinom na jedinicu volumena (obujamnom ploštinom), raspodjelom pora itd. Određivanje morfoloških kvantifikatora kod nanotvorevina nastalih elektrospredjenjem zahtijeva inovativne instrumentalne metode kontrole kvalitete.¹¹ Kao primjer ilustracije na slici 9 pokazan je diskretni oblik funkcije raspodjele promjera elektrospredenoga vlaknatoga skeleta.¹⁰

Optimiranje procesnih parametara / Parameter optimisation

Nameće se potreba izbora optimalnih parametara procesa elektrospredjenja koji će rezultirati pravilnom mikrostrukturom ciljanih svojstava. Optimalne parametre moguće je dobiti s pomoću numeričkoga modela simuliranja procesa elektrospredjenja. Većina numeričkih modela mahom je temeljena na jednodimenzionalnome efektivnom modelu mlaza, te kao takvi ne mogu pouzdano poslužiti kao sigurna procjena procesnih parametara. Eksperimentalna analiza procesa elektrospredjenja za pravilan raspon parametara daje vjerniju sliku procesa elektrospredjenja. Za eksperimentalne podatke poznate iz izvora¹ za materijal svile (*bombyx mori silk*) određeni su optimalni procesni parametri procesa elektrospredjenja.



Elektronski mikrogram elektrospredenih vlakana / Scanning electron micrograph of electrospun fibers



SLIKA 9. Karakterizacija vlaknastoga skeleta¹⁰
FIGURE 9. Fibrous structure characterization¹⁰

U nizu procesa elektrospredjenja mijenjana je koncentracija otopine i jakost električnoga polja, dok su sve ostale veličine ostale nepromijenjene. Kao kriterij optimuma bio je promjer vlakna, odnosno

$$d = \min_{c,V} D(c,V) \text{ uz ograničenje } c \geq c_0 \quad (27)$$

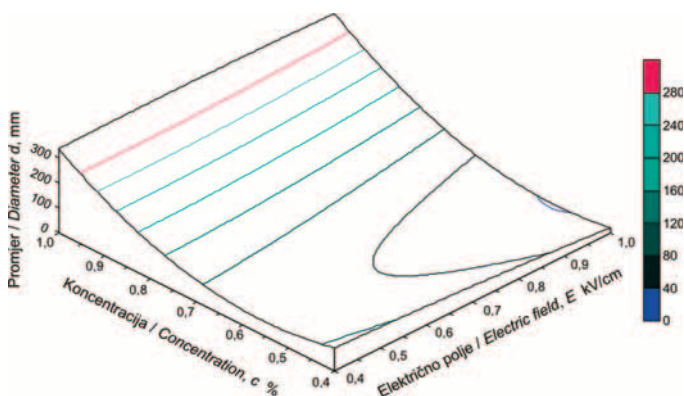
gdje je c koncentracija otopine, a V jakost električnoga polja. Kao funkcija cilja poslužila je interpolacijska ploha drugoga reda kroz eksperimentalne točke uz korištenje regresijske analize. Na slici 10 prikazan je grafički izgled funkcije cilja:

$$d = A_{00} + A_{01} \cdot \hat{c} + A_{02} \cdot \hat{c}^2 + A_{10} \cdot \hat{V} + A_{11} \cdot \hat{c} \cdot \hat{V} + A_{20} \cdot \hat{V}^2, \text{ s ograničenjem } c \geq 0,5$$

$$A_{00} = 542, A_{01} = -166, A_{02} = 1423,$$

$$A_{10} = -77,5, A_{11} = 166, A_{20} = -78, \text{ gdje su } \hat{c} = c / c_{maks} \text{ i } \hat{V} = V / V_{maks}$$

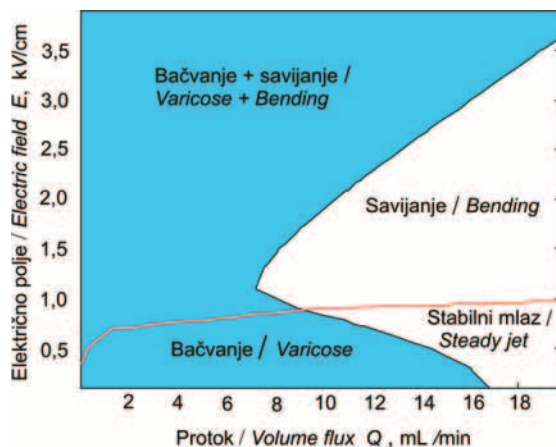
bezdimenzijske varijable.



SLIKA 10. Prikaz funkcije cilja
FIGURE 10. Response surface

Radne karakteristike procesa / Operating diagram of the process

Analiza stabilnosti daje vrijednosti procesnih parametara pri kojima će doći do nestabilnosti određenoga oblika. Kombinirajući dijagrame stabilnosti i eksperimentalne podatke za proces elektropredenja mogu se dobiti razne karakteristike. Jedna od karakteristika prikazana je na slici 11.⁹ Prevladavajuća nestabilna struktura ovisi o jakosti električnoga polja E i o protoku Q . Povećanjem protoka dolazi do izražaja spiralni oblik vlakana, tj. pri velikomu protoku i nižoj vrijednosti električnoga polja prevladava zona postojanoga stabilnoga mlaza.



SLIKA 11. Radni dijagram protok – jakost električnoga polja⁹
FIGURE 11. Operating diagram flow flux - electrical field⁹

Zaključak / Conclusions

Elektropredenje kao inovativni postupak dobivanja nanotvorenina, zbog svoje jednostavnosti našlo je široku primjenu u tehnici. Procjena parametara procesa zasniva se kako na eksperimentalnoj analizi sustava, tako i na numeričkome modeliranju procesa elektropredenja. Složeni problem elektropredenja potrebno je nadopuniti s preciznom materijalnom karakterizacijom i kompletnim trodimenzionalnim numeričkim modelom. Budući teoretski i numerički modeli elektropredenja moraju uzeti u obzir da ponašanje na nanoskali nije istovjetno ponašanju neprekidne sredine.^{14, 15} Dogradnjama procesa elektropredenja moguće je dobiti funkcio-

nalno građene tvorevine sa širokim spektrom tipova osnovnih komponenti materijala. Materijalna karakterizacija individualnih nanovlakana u novije vrijeme bilježi vidne napretke.

Zahvala / Acknowledgement

Zahvaljujem se recenzentima na korisnim savjetima i sugestijama, kao i prof. dr. sc. I. Čatiću na svesrdnoj korekciji preliminarnoga teksta.

LITERATURA / REFERENCES

1. Sukigara, S., Gandhi, M., Ayutsede, J., Micklus, M. and Ko, F.: *Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning*, Part 2. *Process optimization and empirical modeling using response surface methodology*, *Polymer*, 45(2004), 3701-3708.
2. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S.: *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, *Composites sci. and technology*, 63(2003), 2223-2253.
3. Taylor, G.: *Electrically driven jets*, *Proc. Roy. Soc. London A.*, 313(1969), 453-475.
4. Ganan-Calvo, A. M.: *On the theory of electrohydrodynamically driven capillary jets*, *J. fluid Mechanics*, 335(1997), 165-188.
5. Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G., Brenner, M. P.: *Electrospinning and electrically forced jets*, I & II, *Physics of Fluids*, 13(2001), 2201-2236.
6. Spivak, A. F., Dzenis, Y. A and Reneker, D. H.: *A model of steady state jet in the electrospinning process*, *Mechanics Research Communication*, 27(2000), 37-42.
7. Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H.: *Bending instability in electrospinning of nanofibers*, *Journal of Applied Physics* 89(2001), 3018-3026.
8. Fridrikh, S. V., Yu, J. H., Brenner, M. P., Rutledge, G. C.: *Controlling the fiber diameter during electrospinning*, *Phys. Review Letters*, 90(2003), 144502-144509.
9. Theron, S. A, Zussman, E., Yarin, A. L.: *Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions*, *Polymer*, 45(2004), 2017-2030.
10. Rutledge, G. C., Shin, M. Y., Warner, S. B, Bauer, A., Grimler, M., Ugbolue, S. C.: *A fundamental investigation of the formation and properties of electrospun fibers*, NTC Report, M98-DO1, 2000.
11. Luzhansky, D. M.: *Quality control in manufacturing of electrospun nanofiber composites*, Conference Proceeding, INTC 2003, Baltimore, 2003.
12. Dzenis, Y.: *Spining continuous fiber for nanotechnology*, *Science* 304(2001), 1117-1919.
13. Levit, N., Tepper, G.: *Supercritical CO₂ -assisted electrospinning*, *The J. of Supercritical Fluids*, 31(2004), 329-333.
14. Tan, E. P. S., Ng, S. Y., Lin, C. T.: *Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber*, *Biomaterials*, 26(2005), 1453-1456.
15. Buldum, A., Clemons, C. and Evans, E. A.: *Coating growth on nanofibers: Multiscale modeling, simulation and experiments*, *Nanotech 2004*, Vol.3, 346-349.
16. Stoneham, A. M.: *The challenges of nanostructures for theory*, *Material science and engineering C*, 23(2003), 235-241.

DOPIŠIVANJE / CORRESPONDENCE

Doc. dr. sc. Ante Agić
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19
HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
Tel.: +385-1-45-97-125, Fax: +385-1-45-97-142
E-mail: aagic@fkit.hr