

## Uređaji za elektroispredanje – vrata u nano dimenziju

Prof. **Dominique C. Adolphe**, Ph.D

University of Haute-Alsace, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles

Mulhouse cedex, Francuska

e-mail: dominique.adolphe@uha.fr

Prispjelo 5.10.2016.

UDK 677.021.12  
Izlaganje na skupu\*

*Nano tim u Laboratoriju za fizikalna i mehanička ispitivanja tekstila francuskog Sveučilišta Gornji Elzas (Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles - LPMT) razvija i istražuje od 2004. uređaje za elektroispredanje sa svrhom dobivanja filamentnih proizvoda promjera u nano dimenzijama. Da bi se to postiglo, provedena su istraživanja u različitim smjerovima, jedno u smjeru razvoja uređaja za elektroispredanje, drugo u smjeru razvoja uvjeta elektroispredanja i njihovog optimiranja, i treće u smjeru razvoja proizvoda posebnih svojstava s obzirom na strukturu i orijentaciju filamenata. Tako dobiveni proizvodi uglavnom su razvijeni za medicinske svrhe.*

**Ključne riječi:** elektroispredanje, optimiranje, nano dimenzija

### 1. Uvod

Laboratorij za fizikalna i mehanička ispitivanja tekstila (Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles-LPMT) francuskog Sveučilišta Gornji Elzas je od 2004. uključen u proizvodnju proizvoda izrađenih od elektroispredanih netkanih tekstila. Za proizvodnju takvih tekstila, provedena su istraživanja njihovih svojstava u različitim smjerovima. Prvo istraživanje usmjerilo se na razvoj laboratorijskog uređaja za elektroispredanje. Razvijene su tri generacije takvih uređaja i na kraju je konstruiran siguran i automatiziran uređaj, koji se dalje koristio za sva istraživanja u ovom polju. Paralelno s tim, provedena su istraživanja mogućno-

sti elektroispredanja otopina polimera i otapala. Ta su istraživanja ključna za ispitivanje novih polimera, čak i s najmanjom količinom materijala. Kod razvoja proizvoda uvaženi su zahtjevi kolega iz drugih polja istraživanja (s Elektrotehničkog fakulteta, Odjela za kemiju, Medicinskog fakulteta) i izrađeni su funkcionalni proizvodi prema njihovim zahtjevima. Pokazalo se da je kod nekih proizvoda potrebno proizvesti različite strukture unutar samog proizvoda, pa su istraživanja usmjerena tako da se mogu dobiti proizvodi željenih i specifičnih svojstava.

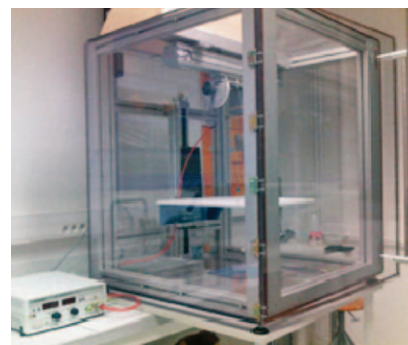
### 2. Uređaj (komora) za elektroispredanje

Kao što je navedeno u uvodu, u laboratoriju su izrađene različite komore, horizontalnog tipa, vertikalnog tipa s prolaskom od dna prema gore i vertikalnog tipa s prolaskom odozgo prema

ma dolje. Posljednji takav uređaj koji radi se o vertikalnoj proizvodnji odozgo prema dolje prikazan je na sl.1. Uređaj je pouzdan i siguran te ga mogu, bez ikakve opasnosti, koristiti svi istraživači [1, 2].

Komora se sastoji od:

- računalo upravljano XY uređaja za pokretanje kojim se upravlja kolektorskom pločom,



Sl.1 Komora za elektroispredanje vlakana vertikalnog tipa s prolaskom odozgo prema dolje

\*Plenarno predavanje na međunarodnoj konferenciji 8<sup>th</sup> INTERNATIONAL TEXTILE, CLOTHING & DESIGN CONFERENCE – Magic World of Textiles, 2.-5.10. 2016., Dubrovnik, Hrvatska

- izvora struje visokog napona (od 0 do 30 kV),
- crpke za dobavu otopine polimera i otapala,
- sigurnosnog sustava za izbjegavanje nezgoda i
- držača igle koji može rotirati kako bi se dobila željena proizvodnja.

### 3. Razvijeni proizvodi

U ovom su radu predstavljena dva različita proizvoda. Prvi je elektroispredani nanonetkani tekstil izrađen od poli(akrilonitrila) PAN i ugljikovih nanocjevčica za funkcionalizaciju, a drugi strukturirani sloj za podupiranje, odnosno podloga za oblikovanje tkiva.

#### 3.1. Elektroispredani nano netkani tekstil izradena od PAN funkcionaliziran ugljikovim nanocjevčicama

Ovaj se proizvod koristi uglavnom u elektronskim aplikacijama, npr. u

izradi superkondenzatora ili osjetila [3]. Poželjna svojstva su dobra električna vodljivost na površini i/ili u volumenu, odnosno promjenjivi otpor, ovisno o pritisku koji se primjenjuje. U ovom su istraživanju korišteni poli(akrilonitril) (PAN), molekularne mase  $M_w = 150000 \text{ g mol}^{-1}$ , N, čisti N-dimetilformamid (DMF), pročišćen višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama dobivenim taloženjem para na katalitičkoj podlozi, proizvod tvrtke Arkema, prosječnog vanjskog promjera od 11 nm i debljine od oko  $3.2 \pm 1 \text{ nm}$ .

Čim se čestice uvedu u postupak elektroispredanja, temeljni je problem dobra disperzija tih čestica kako bi se spriječilo nastajanje nakupina. Pripređeno je šest disperzija višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica u DMF-u, različitih postotaka (0,2; 0,4; 0,5; 0,7; 1,0 i 1,5 mas. %) korištenjem homogenizatora visokog smicanja (18000 o/min u trajanju od 15 min). Za ovu

se svrhu koristila vodena kupelj kako bi se izbjeglo pretjerano zagrijavanje nanocjevčica uzrokovanog miješanjem s visokim smicanjem. Uzorci su nakon toga obrađeni ultrazvukom u trajanju od 30 min na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

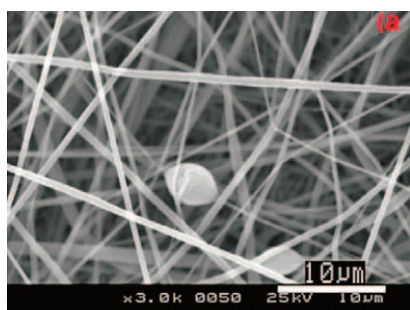
U pripremi koloida za elektroispredanje odgovarajuće količine PAN-a, ekvivalent koncentraciji 10 mas. % dodane su obrađenim disperzijama višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWNT) u DMF-u. Uzorci su miješani 24 sata na  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  kako bi se osigurala homogenost završne otopine polimera za ispredanje.

Priredena se otopina nakon toga elektroispredala na uređaju za elektroispredanje izrađenog na LPMT (sl.1). Primjenom prethodno opisanog proizvodnog postupka (tab.1) proizvedeni su uzorci prikazani na sl.2-7.

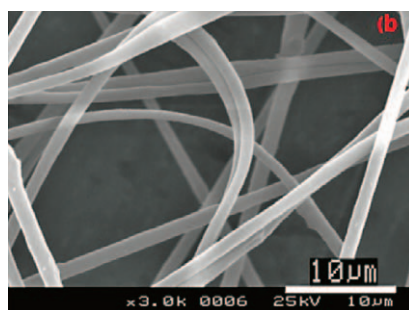
Dobiveni uzorci su snimljeni pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) kako bi se ocijenila njihova struktura (sl.2-7).

Tab.1 Uvjeti elektroispredanja (udaljenost igle i kolektora: 30 cm, vrijeme ispredanja: 60 min)

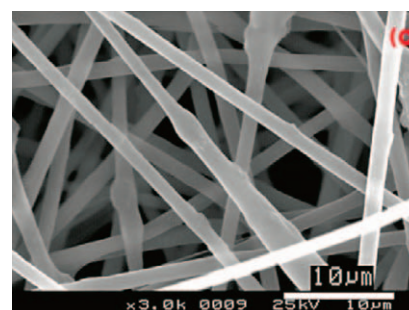
	10% PAN	10% PAN 0.2% CNT	10% PAN 0.4% CNT	10% PAN 0.5 % CNT	10% PAN 0.7 % CNT	10% PAN 1.0% CNT	10% PAN 1.5% CNT
Napon (kV)	11	12	12.5	11	14	14	12
Brzina snabdijevanja (mL/h)	0,354	0,212	0,212	0,283	0,424	0,424	0,283



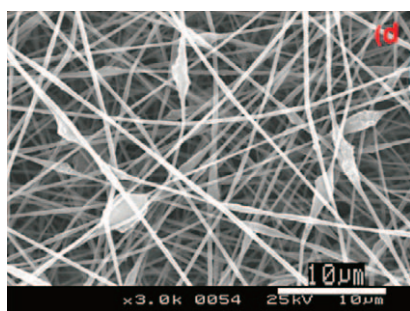
Sl.2 10% PAN



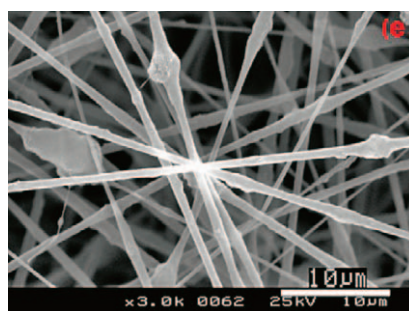
Sl.3 10% PAN – 0.2% CNT



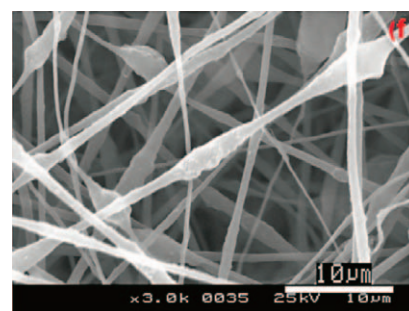
Sl.4 10% PAN – 0.4% CNT



Sl.5 10% PAN – 0.5% CNT



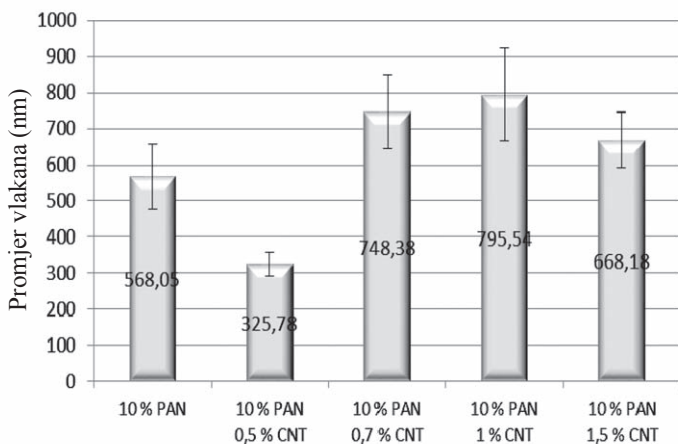
Sl.6 10% PAN - 0.7% CNT



Sl.7 10% PAN – 1.0 CNT

Može se primijetiti da su ugljikove nanocjevčice (CNT) vidljive na nanofilamentima netkanog tekstila. Što je viša koncentracija to se više uočavaju uz pojavu nakupina na filamentima.

Mjereno je 50 različitih vlakana svakog uzorka, korištenjem Photoshop 6.0 ME, kako bi se vrednovali njihovi promjeri. Na sl.8 prikazani su rezultati mjerenja promjera. Može se pretpostaviti



Sl.8 Promjer filamenta dobivenih elektroispredanjem otopina različitog sastava

da dodatak CNT-a povećava elektrovođljivost otopine pa su dobiveni filamenti ispočetka tanji. S povećanjem postotka CNT-a, nakupine postaju sve učestalije i dovode do povećanja promjera. CNT je uključen u ova ispitivanja kako bi se poboljšala elektrovođljivost uzoraka, a sama elektrovođljivost je ispitivana na drugi način, tab.2.

Provedene su dvije vrste mjerenja, mjerenje volumnog i površinskog otpora. Način mjerenja prikazan je na sl.9 i 10.

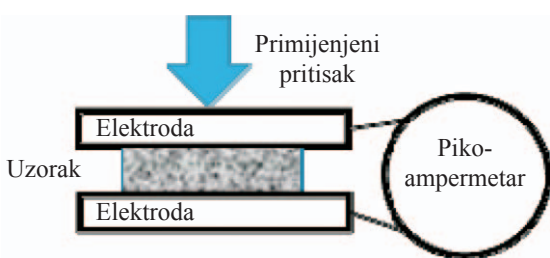
Dobiveni rezultati prikazani su na sl.11, 12 i 13.

Može se vidjeti da:

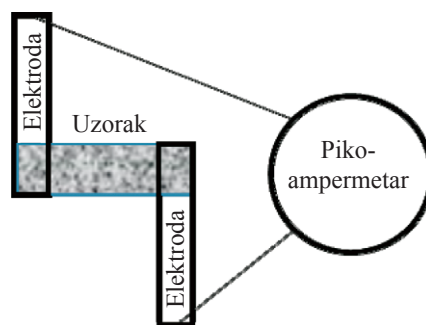
- se prag perkolacije za CNT, kod volumne elektrovođljivosti, nalazi između 0,4 i 0,5 mas. %,
- na volumni električni otpor izravno utječe primijenjeni priti-

Tab.2 Parametri mjerenja električnog otpora

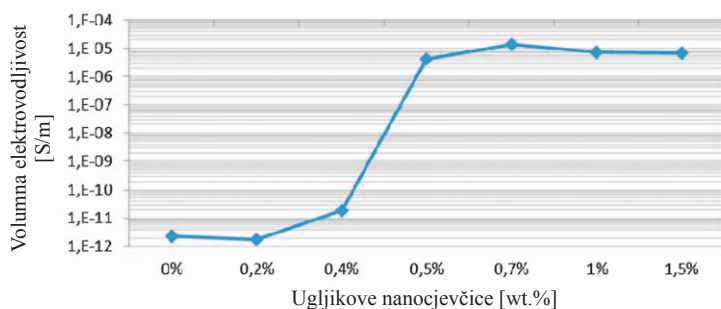
Oblik i dimenzije uzorka	Vrsta i dimenzije elektroda	Kondicioniranje uzorka	Uvjeti ispitivanja	Korišteni napon	Vrijeme elektrificiranja
Kvadrat 2 × 2 cm <sup>2</sup> Pravokutnik 2 x 6 cm <sup>2</sup>	Bakrene ploče metalizirane zlatom 2 × 2 cm <sup>2</sup>	Bez čišćenja Bez predsušenja 24 h kondicioniranja	20 ± 2 °C 60 ± 2 %RH	Površinski otpor: 500 V Volumni otpor: 10 V	2 min



Sl.9 Mjerenje volumne elektrovođljivosti



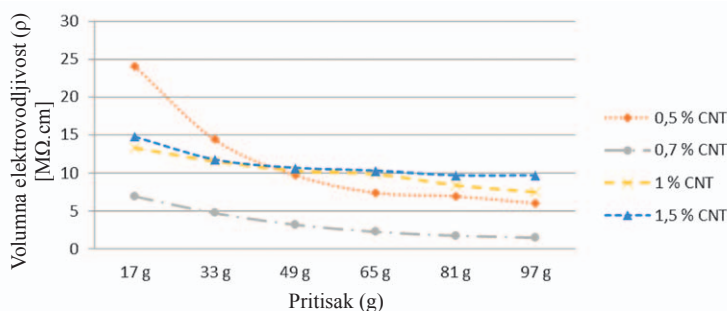
Sl.10 Mjerenje površinske elektrovođljivosti



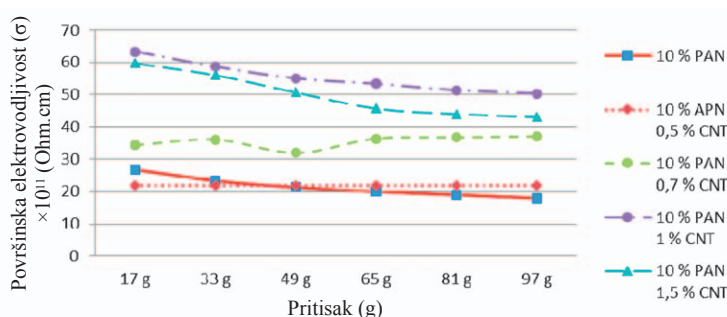
Sl.11 Volumna elektrovođljivost u ovisnosti o udjelu višestjenjanih ugljikovih nanocjevčica u otopini za ispredanje

sak, bez obzira na koncentraciju CNT-a,

- trenutačni sadržaj CNT-a ne dozvoljava utvrđivanje praga perkolacije kod površinskog električnog otpora, a primijenjeni pritisak ne mijenja vrijednost otpora. Dokaz je konstantna vrijednost električnog otpora, bez obzira na postotak CNT-a i primijenjeni pritisak.



Sl.12 Volumna elektrovodljivost u ovisnosti o primijenjenom pritisku



Sl.13 Površinska elektrovodljivost u ovisnosti o primijenjenom pritisku i udjelu CNT-a

### 3.2. Nova 3D strukturirana elektroispredena poliamidna podloga za tkivo

Elektroispredeni supstrati, zbog ključnog zanimljivog svojstva, velikom omjeru površine i volumena, sve su zanimljiviji biomedicinskoj znanstvenoj zajednici. Jedno od najvažnijih polja primjene je tkivno inženjerstvo, gdje se takav materijal koristi kao podupirući materijal (skele), koji oponaša prirodnu izvanstaničnu matricu (ECM) za rast stanica i tvorbu novog tkiva [5, 6]. Materijali od nanovlakana imaju odgovarajuća svojstva za tu vrstu primjene, a orijentacija vlakana je važan čimbenik

u prihvaćanju stanica i njihovom rastu [7].

Konstrukcija kolektora jedan je od najvažnijih parametara za postupak elektroispredanja jer utječe na strukturu i orijentaciju nanovlakana u elektroispredanom netkanom tekstilu. Razvijene su različite vrste kolektora, različitih konstrukcija, poput statične ploče, rotirajućeg bubnja, paralelnih elektroda, rotacijskog diska i slično [8]. Orijetacija nanovlakana može se mijenjati, ovisno o vrsti kolektora, od potpuno nasumične do rasporeda u kojem su vlakna visoko orijentirana [9, 10].

Za ovo su istraživanje, zahvaljujući tehnici 3D tiska, proizvedeni različiti

3D kolektori. Kolektori su se koristili u sustavu elektroispredanja (sl.1) za proizvodnju podupirućeg materijala od poliamida 6.6 (PA-66). Konstrukcija okvira također se može izraditi 3D printerom i koristi se za lakše fiksiranje podupirućeg materijala, tzv. skeli. Kao što je objašnjeno u literaturi, stanice se različito ponašaju tijekom rasta na elektroispredanoj nanoskeli, ovisno o orijentaciji nanovlakana. Da bi se provjerila učinkovitost ove metode korištena je kultura kondrocitnih stanica. Očekuje se da će biološki eksperimenti provedeni tijekom ovog istraživanja pokazati mogućnosti primjene 3D skele od PA-66 u podržavanju razvoja tkiva, odnosno rasta stanica.

Proizvedeno je šest kolektora s različitim uzorcima, kako bi se ispitao efekt geometrije kolektora na orijentaciju nanovlakana i njihovu građu.

U tab.3 su opisane različite geometrije kolektora.

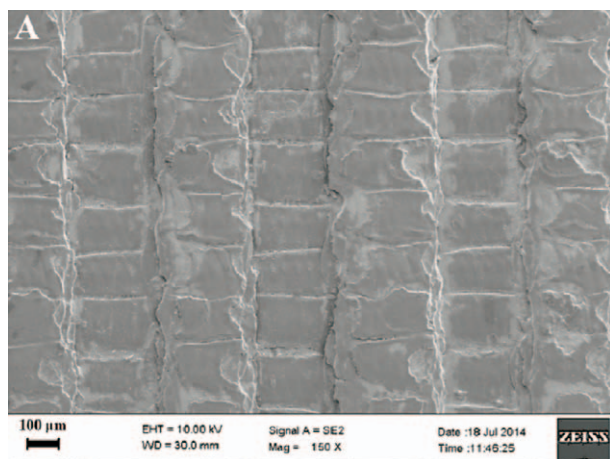
Kolektori su ispitani pretražnim elektronskim mikroskopom (Quanta 400F Field Emission, USA) od 50 kV da bi se ocijenila preciznost (0,1 mm) 3D tiska, a površinske i bočne slike kolektora memorirane su i analizirane. Analize slika su prikazane na sl.14, 15, 16 i 17.

PA-66 je odabran zbog svojih dobrih mehaničkih i fizikalnih svojstava. Uz to, dokazano je da je PA-66 biokompatibilan s ljudskim tkivom [15, 16]. Komercijalno dostupan poliamid 6.6 otopljen je u mravljjoj kiseline da bi se dobila polimerna otopina koncentracija: 15, 17, 20 i 25 mas. %. Otopina je zatim miješana magnetskom miješalicom 24 sata na temperaturi od 53 °C.

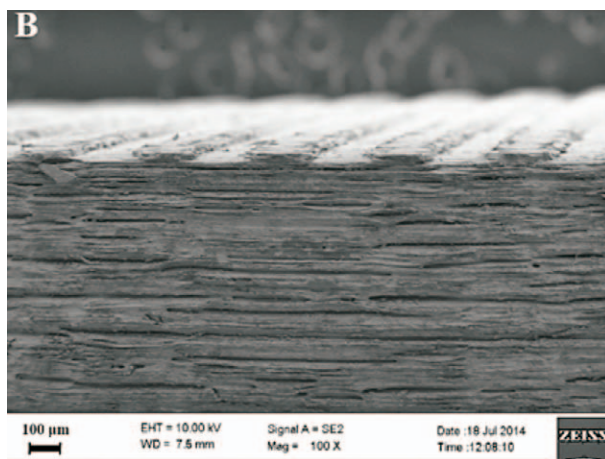
U tab.4 su prikazani rezultati mjerenja promjera nanovlakana u odnosu na koncentraciju polimerne otopine i udaljenost vrha igle i kolektora. Oda brani su sljedeći uvjeti u skladu s karakterizacijom nanovlakana: 17 % (w/w) koncentracija, udaljenost igle i kolektora od 30 cm i 20 % (w/w) koncentracija, udaljenosti igle i kolektora od 10 cm. Ti su uvjeti i parametri odabrani prema najmanjoj stan-

Tab.3 Različite dimenzije utora 

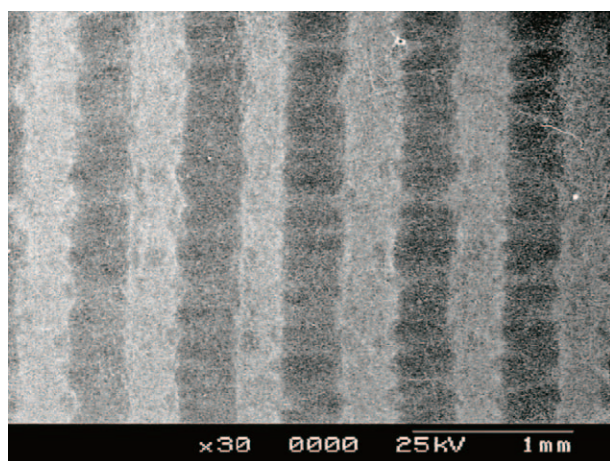
Uzorak utora	Širina (W) [mm]	Razmak između utora (D) [mm]
Malen (S1)	0,2	0,4
Malen (S2)	0,2	0,6
Malen (S3)	0,2	0,8
Srednji (M1)	0,4	0,4
Srednji (M2)	0,4	0,6
Srednji (M3)	0,4	0,8



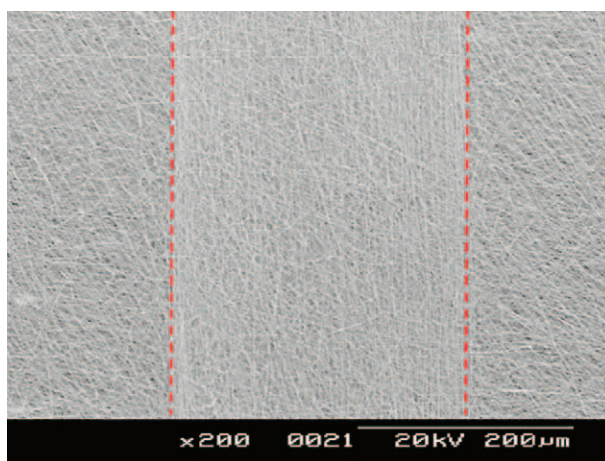
Sl.14 SEM slika kolektora S1



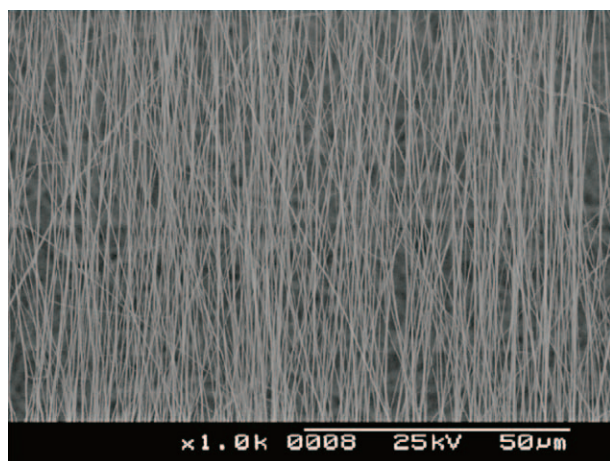
Sl.15 SEM bočna slika kolektora S1



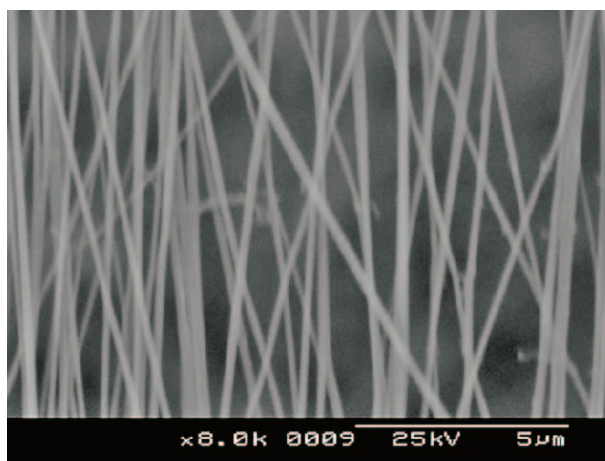
Sl.16 SEM slika netkanog tekstila od PP-66 nanovlakana 20 % (w/w)



Sl.17 Orijentirani i neorijentirani dijelovi podupirućeg materijala, odnosno skele od nanovlakana



Sl.18 Orijentirana nanovlakna



Sl.19 Orijentirana nanovlakna (veće uvećanje)

dardnoj devijaciji (SD) i najmanjem promjeru nanovlakana.

SEM slike prikazane na sl.16-19 prikazuju morfološka svojstva nanovlakana i njihovu strukturu u izrađenim podupirućim netkanim tekstilima,

odnosno tzv. skelama. Na sl.16-19 jasno se uočavaju orijentirani i neorijentirani dijelovi. Rezultati potvrđuju da strukturirani kolektori omogućavaju izradu podupirućih netkanih tekstila od nanovlakana za raz-

voj tkiva s naizmjeničnim rasporedom orijentiranih i neorijentiranih područja.

Kao što je prethodno spomenuto, promjenom konstrukcije kolektora u postupku elektroispredanja mogu se

Tab.4 Rezultati mjerenja promjera nanovlakana u odnosu na koncentraciju polimerne otopine i udaljenost vrha igle i kolektora (dva uvjeta odabrana za elektroispredanje)

Koncentracija (%)	15	17	20	25
Udaljenost vrha igle i kolektora 30 cm				
Prosječni promjer (nm)	98	<b>98</b>	118	129
SD	26,6	18,8	25,1	24,4
CV%	27%	19,20%	21,30%	18,90%
Udaljenost vrha igle i kolektora 10 cm				
Prosječni promjer (nm)	135	190	<b>194</b>	226
SD	39,9	62,9	59,3	101,6
CV%	29,50%	33,20%	30,50%	44,90%

postići različite razine slaganja i orijentacije nanovlakana proizvedenih elektroispredanjem. Te promjene geometrijske orijentacije vlakana mogu utjecati na rast stanica, kad se radi o materijalima za primjenu u tkivnom inženjerstvu.

Nakon karakterizacije SEM-om (sl. 16-19), rezultatima je utvrđeno da poliamidna 6.6 nanovlakna slijede geometriju i dimenzije izrađenih 3D kolektora. Nasumično položena nanovlakna uglavnom se nalaze na vrhu utora i na rubovima, a u dolinama utora nalaze se orijentirana nanovlakna.

#### 4. Zaključak

Ovim radom je predstavljen velik broj mogućih primjena elektroispredanih materijala, kroz dva posebna primjera, jedan u području elektrotehnike i razvoja senzora, a drugi u području medicine, kod oblikovanja skela od nanovlakana i proizvodnje ECM (vanstanične matrice). Dodavanjem funkcionaliziranog materijala u nanofilament otvaraju se nove funkcionalnosti i mogu se postići željena specifična svojstva materijala. Izmjenom oblika kolektora mogu se dobiti složene orijentacije filamenata, a ta se složena filamentna struktura može uobličiti tako da se olakša rast stanica i njihovo širenje.

Buduća istraživanja mogu krenuti u različitim smjerovima, a jedan od najvjerojatnijih je uključivanje drugih nanočestica, poput glina, mezoporoznih materijala, MOF-a i sl. Svaka dodana čestica dovest će do novih funkcionalnih svojstava koja se mogu standardizirati u skladu sa zahtjevima korisnika. Drugi bi smjer mogao biti oblikovanje elektroispredanog sloja kako bi se dobile neke posebne primjene kod kojih su oblik i struktura ključni za uspješan razvoj proizvoda.

#### Zahvala

*Svi ovi radovi i inovacije izvedeni su u okviru Nano-Team-a na LPMT, zahvala svim kolegama iz tog tima, a posebno prof. Laurence Schacher, dr.sc. Naby Khenoussi, dr.sc. Sliman AL Muhamed, i gospođama Neda Shah Hoseini i Elham Mohsenzadeh.*

#### Literatura:

- [1] Adolphe D.C. et al.: Electrospinning development at LPMT - From the basic to innovative products, 14<sup>th</sup> Autex World Textiles Conference, May 26<sup>th</sup> to 28<sup>th</sup> 2014, Bursa, Turkey (2014)
- [2] Khenoussi N. et al.: Nanofibers production - Study and development of electro-spinning device, *Experimental Techniques* 36 (2012) 1, 32-39, ISSN 1747-1567
- [3] Sander J. et al.: Room-temperature transistor based on a single car-

- bon nanotube, *Nature* 393, (1998), 49-52
- [4] Calin M. et al.: Electrical properties of Polyamide 6-CNT nanofibers obtained by electrospinning method, *Metalurgia International* 18 (2013) 2, 23-25, ISSN 1582-2214
- [5] Subramony S.D. et al: The guidance of stem cell differentiation by substrate alignment and mechanical stimulation, *Biomaterials* 34 (2013) 8, 1942-1953, ISSN 0142-9612
- [6] Pham Q.P., U. Sharma, A.G. Mikos: Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review; *Tissue engineering* 12 (2006) 5, 1197-1211, ISSN 2152-4947
- [7] Ng R. et al.: Three-dimensional fibrous scaffolds with microstructures and nanotextures for tissue engineering, *RSC Advances* 2 (2012) 27, 10110-10124, ISSN 2046-2069
- [8] Teo W.E., S. Ramakrishna: A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, *Nanotechnology* 17 (2006) 14, R89, ISSN 0957-4484
- [9] Lavielle et al.: Structuring and Molding of Electrospun Nanofibers: Effect of Electrical and Topographical Local Properties of Micro-Patterned Collectors, *Macromolecular Materials and Engineering* 297 (2012) 10, 958-968, ISSN 1439-2054
- [10] Wu Y. et al.: Template-assisted assembly of electrospun fibers, *Polymer*, 51 (2010) 14, 3244-3248. ISSN 0032-3861
- [11] Nirmala R. et al.: Lecithin blended polyamide-6 high aspect ratio nanofiber scaffolds via electrospinning for human osteoblast cell culture, *Materials Science and Engineering: C*, 31 (2011) 2, 486-493, ISSN 0928-4931
- [12] Xu Q. et al.: Tissue engineering scaffold material of porous nanohydroxyapatite/polyamide 66, *International journal of nanomedicine* 5 (2010), 331, ISSN 1178-2013

## SUMMARY

### The electro-spinning devices the opened door to the nano dimension

*D.C. Adolphe*

Since 2004, the Nano-team of LPMT has developed and investigated the electro-spinning facilities in order to produce products made of filament presenting a nano-size in diameters. In order to achieve these goals, the following studies have been carried out in different directions, one on the electro-spinning devices, one on the electro-spinning conditions and their optimisation and the last area to be studied has been the development of product with specific properties in terms of structure and filament orientations. These products are mainly developed for medical purposes.

**Key words:** electro-spinning, optimisation, nano dimension

*University of Haute-Alsace, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles*

*Mulhouse cedex, France*

*e-mail: dominique.adolphe@uha.fr*

*Received October 5, 2016*

### Elektrospinnvorrichtungen – Einstieg in die Nanodimension

Das Nano-Team an LPMT entwickelt und erforscht Elektrospinnvorrichtungen, um Filament-Produkte, deren Durchmesser im Bereich von Nanodimensionen liegt, zu erstellen. Zur Erreichung dieses Ziels wurden Forschungen in verschiedenen Richtungen durchgeführt, die eine in Richtung von der Entwicklung der Elektrospinnvorrichtungen, die zweite in Richtung von der Entwicklung von Bedingungen für Elektrospinnen und deren Optimierung und die dritte in Richtung von der Entwicklung von speziellen Eigenschaften der Filamentstruktur und –orientierung. Die auf diese Weise erstellten Produkte sind hauptsächlich für medizinische Zwecke entwickelt worden.