

Elektroispredanje – značajna tehnika 21. stoljeća

Dr.sc. **Emilija Zdraveva**, dipl.ing,
Eva Magovac, dipl.ing
Prof.dr.sc. **Budimir Mijović**, dipl.ing
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
Zagreb, Hrvatska
e-mail: emilija.zdraveva@ttf.hr
Prispjelo 13.5.2016.

UDK 677.012.12
Pregled

Posljednjih desetljeća zanimanje znanstvenika diljem svijeta za tehniku elektroispredanja u stalnom je porastu. Razlog tome je mogućnost dobivanja jedinstvenih svojstva materijala načinjenih od nanovlakana međusobno isprepletenih u strukturu visoke poroznosti. Zbog velike specifične površine, velike poroznosti, povezanosti pora, mogućnosti kontrole morfologije vlakana te mogućnosti ispredanja raznovrsnih materijala, elektroispredeni materijali imaju široku primjenu u područjima: pohrane energije, senzora, filtracije, zaštitnog tekstila, katalizatora, bioinženjerstva tkiva, prijenosu i oslobađanju funkcionalnih komponenti i sl. Kompleksnost postupka očituje se u nizu faktora koji mogu utjecati na izgled vlakana kao i njihovu namjenu. U radu se daje pregled postupaka elektroispredanja, počevši od načela procesa i prednosti, kratkoj povijesti, detalja o čimbenicima u procesu elektroispredanja, uz opise nekih značajnijih područja potencijalne primjene elektroispredanih materijala.

Ključne riječi: elektroispredanje, nanovlakna, čimbenici u procesu elektroispredanja, elektroispredeni materijali, potencijalna primjena

1. Uvod

Nanomaterijali imaju najmanje jednu dimenziju na nanoskali, tj. manju od 100 nanometra. Geometrijski nanovlakno je 1-dimenzionalni nanoelement, odnosno temeljem nanopromjera predstavlja nanomaterijal [1, 2]. Međutim, u novije vrijeme u nanovlakna se svrstavaju i vlakna promjera i do 1 mikrometar [3]. Neke od tehnika proizvodnje nanovlakana su:

- Kemijsko ispredanje vlakana iz taline pomoću vrućeg zraka – u odnosu na konvencionalni postupak modificiran je u tehničko-tehnološkoj izvedbi tako da omogućuje dobivanje vlakana promje-

ra manjeg od 1 mm, pri čemu ključnu ulogu ima istežanje vrućim zrakom [4];

- Razdvajanje bikomponentnih vlakana je složen postupak dobivanja iznimno finih vlakana iz višekomponentnih struktura (bikomponentnih vlakana), razdvajanjem komponenata, u pravilu tek nakon tvorbe plošnih tekstilnih struktura. Kod komercijalnih postupaka rezultirajuće finoće vlakana većinom su u području mikrovlakana (kod zvjezdasto i slojevito konjugiranih sustava), ali i u području nanovlakana (kod sustava „otoci u moru“) [5];

- Postupak ispredanja s trenutnim stvrdnjavanjem filamenata omogućava proizvodnju finih filamenata iz polimerne otopine nakon brzog isparavanja otapala zbog temperature veće od točke vrenja otapala i naglog pada tlaka kada otopina prolazi kroz mlaznicu [6];
- Kod fizičkog istežanja vlakna se oblikuju istežanjem polimerne otopine pomoću mikropipete. Istežanjem se proizvode pojedinačna vlakna, s finoćom usporedivom i sa ugljikovim nanocjevčicama [7];
- Postupak razdvajanja faza uključuje nekoliko koraka u proizvodnji

nanovlakana: 1) formiranje gela polimerne otopine, 2) zamjena otapala s vodom i 3) zamrzavanje i odstranjivanje vode ili liofilizacija (engl. freeze drying) [8].

- Samoorganizacija je postupak oblikovanja nanovlakana autonomnom organizacijom (interakcijom) molekula u kompleksnijem sustavu bez vanjskog djelovanja. Npr. oblikovanjem nanovlakana iz natrijeve karboksimetil-celuloze enzimatskom obradom [9].

Elektroispredanje se izdvaja kao specijalni postupak proizvodnje nanovlakana pomoću elektrostatskih sila. Zbog proizvodnje vlakana promjera većeg od mikrometra, elektroispredanje iz taline polimera nije toliko zastupljena tehnika u istraživanjima, već se više razmatra elektroispredanje iz otopine polimera.

Nanovlakna imaju veliki omjer površine i volumena, a elektroispredanjem se mogu dobiti ekstremno duga vlakna, i do nekoliko kilometara. Kod prikupljanja vlakana u obliku netkane strukture s nasumično raspoređenim vlaknima, oblikuje se velik broj međusobno povezanih pora. Visoka koncentracija naboja na nanovlaknu koji se nakupljaju nakon izbacivanja mlaza, omogućava lako

upravljanje putanjom vlakna djelovanjem vanjskog električnog polja, čime se može kontrolirati orijentacija vlakana. U procesu elektroispredanja naelektrizirani mlaz polimerne otopine vrlo se brzo isteže, pri čemu dolazi do brzog isparavanja (evaporacije) otapala. Zbog toga je vlakno podložno ekstremno jakoj torziji, koja uz brzo stvrdnjavanje ne dozvoljava da se molekularni polimerni lanci vrte u prvobitno relaksirano stanje. Tako oblikovana vlakna imaju veći udio kristalnog područja u strukturi vlakana od konvencionalnih, a visoka orijentacija molekula po duljini vlakna doprinosi i vlačnoj čvrstoći [10, 11].

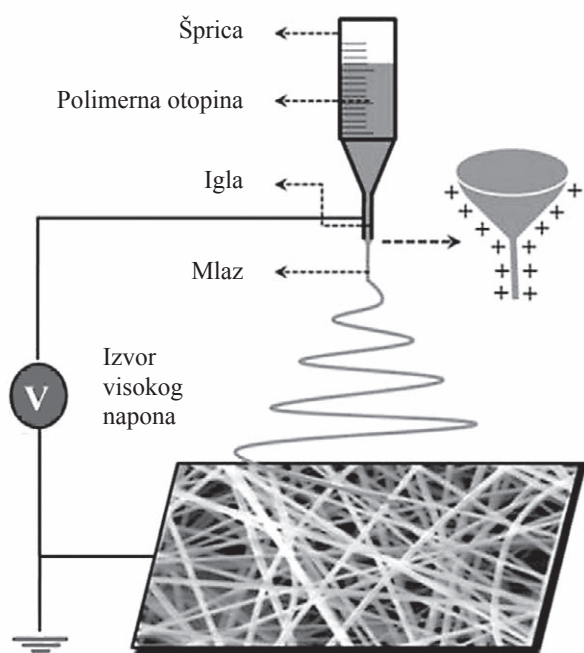
2. Najznačajniji događaji koji su obilježili početak elektroispredanja

Osnovno načelo na kojemu se temelji elektroispredanje je gibanje fluida pod utjecajem elektriciteta poznat još iz 1600. godine kada je W. Gilbert istaknuo da će se kapljica vode na suhoj površini istežati prema gore u obliku konusa, ako bi se na određenoj udaljenosti iznad nje postavio naelektrizirani jantar [12]. Ovaj je fenomen analizirao 1882. godine L. Rayleigh [13] i 1914. godine J. Zeleny [14], ali

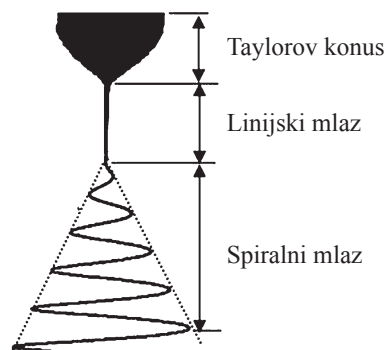
prvi patenti pripadaju J. F. Cooleyu [15-17] i W. J. Mortonu [18] iz 1900.-1903. godine. Od 1934. pa sve do 1944. godine A. Formhals je postavio niz patenata na tom području, počevši od postrojenja za elektroispredanje celulozних derivata pomoću nazubljenog diska, koji je predstavljao prvi pol električnog polja i gibajućeg vodljivog kolektora (npr. namotak, kolo, pokretna traka i sl.) koji je predstavljao drugi pol, a vlakna su se skupljala u paralelnom stanju [19]. Njegovi izumi su inspiracija za mnoge današnje sofisticiranije uređaje za elektroispredanje, a koji koriste beziglično ispredanje, ispredanje orijentiranih vlakana, i oblikovanje nanopreda. Fizičar i matematičar G. I. Taylor postavio je 1964. i 1969. godine matematički model za konusni oblik kapljice fluida pod utjecajem električnog polja. Utvrdio je da vodljivi fluid može opstati u obliku konusa pod utjecajem električnog polja s kutom od 49.3° , kada su sila površinske napetosti i sila električnog polja u ravnoteži. Prema njemu je konusni oblik kapljice nazvan Taylorov konus [20]. 1981. L. Larrondo i R. St. John Manley usredotočili su istraživanja na elektroispredanje iz polimerne taline, i to talina polietilena i polipropilena [21]. Istraživačka skupina D. H. Renekera često koristi pojam elektroispredanje 1990-ih godina, da bi nešto kasnije ova tehnika doživjela ekspanziju [22].

3. Načelo elektroispredanja

Osnovna izvedba uređaja za elektroispredanje uključuje: posudu s polimernom otopinom (najčešće šprica), mlaznicu (najčešće igla ravnog vrha) povezanu s izvorom visokog napona i kolektor vlakana povezan s drugim polom električnog polja, sl. 1. Kada se polimerna otopina podvrgne električnom polju, oblikuje se kapljica koja se nabija električnim nabojem na površini. S povećanjem intenziteta električnog polja dolazi do deformacije prvotne kapljice, te istežanje u obliku Taylorovog konusa. Razlika naboja



Sl.1 Osnovna izvedba uređaja za elektroispredanje [107]



Sl.2 Najčešća konfiguracija uređaja za elektroispredanje [23]

između polimerne otopine i suprotne elektrode rezultira silom suprotnoj sili površinske napetosti fluida. Kako se sila suprotna sili površinske napetosti povećava, te postaje veća od nje, mlaz polimerne otopine se isteže i postaje nestabilan. Gibanjem električki nabijenog mlaza dolazi do isparavanja otapala, te oblikovanja vlakna [22]. Prije konačnog oblikovanja nanovlakna polimerne otopina prolazi nekoliko faza, sl.2:

1. Istezanje kapljice i oblikovanje Taylorovog konusa;
2. Oblikovanje linijskog mlaza – stabilna faza;
3. Oblikovanje spiralnog mlaza – destabilizacija;
4. Stvrdnjavanje, oblikovanje vlakna [23].

3.1. Čimbenici u elektroispredanju iz polimerne otopine

Čimbenici u postupku elektroispredanja od ključne su važnosti za izgled dobivenih vlakana. Njihovim variranjem moguće je dobiti vlakna različitog promjera i morfologije. Promjeri mogu varirati od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, dok sama vlakna mogu biti: jednolika i glatka, porozna, spljoštena, slična vrpci, granata, spiralna i sl. Tri su skupine čimbenika u elektroispredanju:

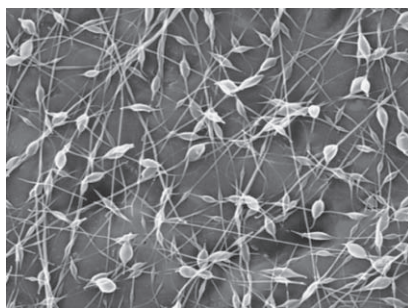
- a) Čimbenici polimerne otopine:
 - prosječna relativna molekularna masa polimera,
 - koncentracija i viskoznost polimerne otopine,

- površinska napetost,
 - elektrovodljivost otopine,
 - karakteristike otapala;
- b) Procesni čimbenici:
 - električni napon,
 - brzina toka polimerne otopine,
 - udaljenost između vrha mlaznice i kolektora;
 - c) Čimbenici okoline:
 - vlaga,
 - temperatura.

3.1.1. Čimbenici polimerne otopine

Prosječna relativna molekularna masa polimera određuje koncentraciju i viskoznost polimerne otopine. Manja molekularna masa polimera zahtijeva pripremu otopine veće koncentracije i obrnuto. Koncentracija i viskoznost polimerne otopine u direktnoj su vezi. S povećanjem koncentracije ili viskoznosti polimerne otopine raste i promjer elektroispredanih vlakana. Osim što koncentracija utječe na promjer pokazalo se da je i u direktnoj vezi s nastajanjem deformacija po duljini vlakna kao i s promjenom njihovog oblika.

Tako su Fong i sur. utvrdili da se kod ispredanja vodene otopine polietilenoksida (PEO) veće viskoznosti povećavaju promjer vlakana, zadebljanja po duljini vlakna i udaljenost između pojedinih zadebljanja, pri čemu deformacije prelaze iz sferičnog oblika u vretenasti, sl.3 [24]. Isti učinak koncentracije otopine poli-D-laktidne kiseline (PDLA) na elektroispredana vlakna su potvrdili i Zong i sur. Takav učinak se tumači time da su kod niske viskoznosti otopina, vlakna mokra kada padaju na kolektor, a



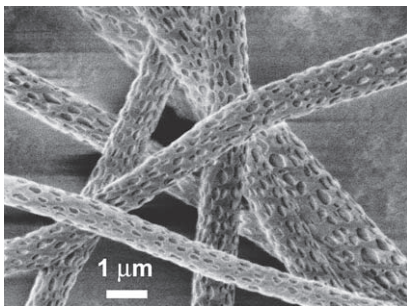
Sl.3 SEM slika elektroispredanih polietilenoksidnih (PEO) nanovlakana sa zadebljnjima [24]

stvrdnjavanje je rezultat sila površinske napetosti i relaksacije, pa zbog toga dolazi do deformiranja vlakna, dok su kod velike viskoznosti otopina vlakna već suha pri dolasku na kolektor, zbog toga ostaju jednolika i nedeformirana [25].

Dodatkom ionske soli u polimernu otopinu povećava se njena elektrovodljivost, a rezultira elektroispredanjem tanjih i jednoličnijih vlakana. Razlog tome su ioni koji povećavaju gustoću električnih naboja mlaza, što pak povećava silu koja djeluje na istezanje mlaza. Ovisno o vrsti soli, vlakna mogu biti većeg ili manjeg promjera. Soli s manjim atomskim polumjerom imaju veću gustoću naboja pa time i veću mobilnost, što rezultira i većim istezanjem mlaza. Tako su istraživanja pokazala da vlakna ispredana iz otopine PDLA-a s dodatkom 1 mas. % NaCl imaju promjer oko 210 nm, dok se s dodatkom 1 mas. % KH_2PO_4 dobio promjer vlakana oko 330 nm [25].

Kao što je već navedeno, istezanje mlaza polimerne otopine počinje u trenutku kada elektrostatska sila postane veća od sile površinske napetosti. Veća površinska napetost rezultira destabilizacijom mlaza tijekom elektroispredanja ili pojavom isprekidanog mlaza ili kapljica u slučaju niske viskoznosti otopine [26]. S dodatkom tenzida i s povećanjem njegove koncentracije smanjuje se površinska napetost i oblikuju se jednolika tanja vlakna bez deformacija. Ispredanjem poliviniliden fluorida (PVDF) iz N,N dimetilformamida i acetona s dodatkom tenzida (natrijevog dodecil sulfata (SDS), Triton X-100 i heksadecil trimetil amonijevog bromida (HTAB)) i povećanjem njihove koncentracije, autori utvrđuju smanjenje promjera vlakana kao i njegovu distribuciju. Tako je utvrđeno da je raspon promjera PVDF vlakana od 30 do 70 nm [27]. Svojstva otapala također su utjecajan čimbenik na morfologiju elektroispredanih vlakana. Jarunasonnwapoon i sur. su utvrdili da su povoljni uvjeti kod uspješnog elektroispredanja polistirena (PS) iz

različitih otapala: visok dipolni moment i elektrovodljivost otapala, te dovoljno visoka točka vrenja da ne dođe do prebrzog stvrdnjavanja vlakana [28]. Bognitzki i sur. proučavali su utjecaj razdvajanja faza, tj. polimera (poli-L-laktidne kiseline (PLLA), polikarbonata (PC) i polivinilkarbazola (PVK)) i brzoisparavajućeg diklormetana (DCM) kao otapala, na nastanak poroznih nanovlakana. Pore na površini vlakana nastale su zbog brzog isparavanja DCM-a i brzog stvrdnjavanja polimera. Nastale pore su bile različitog oblika (kružne ili eliptične) i različitih dimenzija (od 100 do 250 nm) ovisno o vrsti polimera, sl.4 [29]. Kod brzog isparavanja otapala Koombhongse i sur. su opisali ispredanje vlakana u obliku vrpca s različitim poprečnim presjecima, a kao rezultat oblikovanja tanke „ljuske“ na površini vlakna. Vlakna su bila pripremljena od različitih polimera, npr. PS otopljen u DMF-u, PVDF u mješavini DMF-a i dimetilacetamida, polieterimid u hexafluoro-2-propanolu itd. U početku kružni presjek prelazi u eliptični, a s daljnjim isparavanjem otapala vlakno se spljošti, a ponekad i zaobli



Sl.4 SEM slika elektroispredanih poroznih nanovlakana iz poli-L-laktidne kiseline (PLLA) [29]



Sl.5 Varijacije oblika poprečnog presjeka elektroispredanih vlakana od različitih polimera [30]

na rubovima (sl.5). Autori također opisuju savijanje i razdvajanje vlakana kao i grananje vlakana na više manjih (sl.6). Uz brzo isparavanje otapala, razlog takve morfologije vlakana su i mehanički efekti kao i električni naboj na površini otopine [30].

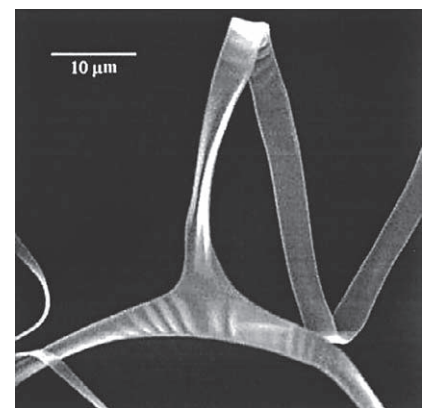
3.1.2. Procesni čimbenici

Među procesnim čimbenicima najutjecajniji je električni napon. Općenito, veći napon uzrokuje veće istežanje mlaza, brže isparavanje otapala i smanjenje promjera vlakana zbog veće količine naboja na površini polimerne otopine [31, 32]. Međutim, neka istraživanja su pokazala da se s povećanjem napona povećava i protok otopine pa se time povećava i promjer vlakana [33]. Iznad određene kritične vrijednosti napona nastaju deformacije (npr. zadebljanja ili grudice) pa s povećanjem napona dolazi do povećanja broja deformacije po duljini vlakana [34]. Druga istraživanja su pokazala suprotan efekt, zbog povećanja Coulumbove sile koja uzrokuje veće istežanje mlaza, a time i nestanak deformacija [28]. Napon se može dovesti i u vezu s kristaliničnošću elektroispredanih vlakana. Neki autori pokazali su da PLLA vlakna imaju niži stupanj kristalizacije u odnosu na PLLA smolu, a razlog tome bilo je brzo stvrdnjavanje polimera tijekom elektroispredanja [25]. Drugi autori su utvrdili da kod većeg napona dolazi do poboljšanja kristalne faze etil-cijanoetil celuloznih vlakana, ali uz dovoljno vremena (veća udaljenost do kolektora) kako bi se molekule poravnale po duljini vlakna [35]. U konačnici, kod optimalnog napona može se postići maksimalan stupanj kristalizacije [36].

Brzina toka polimerne otopine u jedinici vremena mora biti optimalna za napon na kojem se oblikuje stabilan Taylorov stožac. S povećanjem brzine toka mlaza, izbacuje se veća količina otopine, a time se povećava i promjer vlakana. Velika brzina toka mlaza također rezultira i deformacijama po duljini vlakna ili sljepljivanjem vlakana zbog nedovoljnog vremena za isparavanja otapala [37, 38]. Kada je udaljenost mlaznice od kolektora vlakana premala, dolazi do nastanka debljih i deformiranih vlakana. Kod premale udaljenosti povećava se intenzitet električnog polja, što dovodi do destabilizacije mlaza, tj. stvaranja deformacija po duljini vlakana [25, 39].

3.1.3. Čimbenici okoline

Temperatura utječe na povećanje brzine isparavanja otapala kao i na smanjenje viskoznosti otopine. S povećanom temperaturom povećava se i istežanje mlaza te se u konačnici oblikuju vlakna s manjim promjerom [40]. S promjenom vlage u zraku kod ispredanja polistirena (PS) iz različitih otapala dolazi do promjene promjera vlakana kao i do promjene izgleda površine vlakana u smislu nastanka pora. Općenito, s povećanjem vlage smanjuje se promjer vlakana i povećava se veličina pora na površini, međutim kod jako visoke vlage zabilježen je i suprotan efekt. U konačnici vrsta otapala, tj. točka isparavanja također je ključan čimbenik



Sl.6 Elektroispredeni poli(eterimid) iz heksafluoro-2-propanola s varijacijom morfologija [30]

kod pojave jednog ili drugog efekta pri promjeni vlage [41].

4. Uređaji za elektroispredanje na temelju vrste mlaznica

Kod osnovnog uređaja za elektroispredanje mlaz polimerne otopine sadržane u šprici proizlazi iz igle ravnog vrha. U svrhu povećanja proizvodnosti osnovni uređaj za iglično elektroispredanje se modificira dodavanjem više igala, pa su tako neki autori opisivali i više-iglični uređaj za elektroispredanje. Osim monokomponentnih vlakana ili vlakana iz polimernih mješavina, kod igličnog elektroispredanja mogu se proizvesti i bikomponentna vlakna, gdje se dvije komponente fizički ne miješaju. U tu svrhu koriste se uređaji za bikomponentno elektroispredanje. Ovisno o konfiguraciji šprice, tj. igala mogu se proizvesti bikomponentna vlakna različitih poprečnih presjeka, npr: vlakna jezgrastog tipa [42], vlakna s usporedno pozicioniranim komponentama [43], šuplja vlakna [44] i sl. Ovom metodom mogu se kombinirati dvije nekompatibilne polimerne otopine, kao i polimerne otopine i taline. U jezgru se mogu kapsulirati i medicinski lijekovi, biološke komponente, metalne nanočestice i sl. Šuplja nanovlakna dobivaju se naknadnim odstranjivanjem jezgre otapanjem u odgovarajućem otapalu ili termičkom obradom [44]. Za pripremu jezgrastog tipa i šupljih vlakana koriste se koaksijalne igle, dok su za pripremu vlakana s usporedno pozicioniranim komponentama, igle postavljene jedna uz drugu kako bi svaka komponenta zauzela polovicu vlakna.

U novije vrijeme u svrhu masovne proizvodnje, tj. potencijalne industrijalizacije procesa elektroispredanja, predloženi su uređaji za beziglično elektroispredanje. Za razliku od igličnog elektroispredanja, gdje se polimerna otopina isteže prema dolje, kod bezigličnog elektroispredanja istežanje mlaza polimerne otopine je najčešće prema gore.

Kod ovakvog uređaja više Taylorovih konusa oblikuje se na slobodnu površinu polimerne otopine bez utjecaja kapilarnog efekta kao u slučaju igličnog elektroispredanja. Mlaznica je najčešće polovično uronjena u polimernu otopinu, a formiranje vlakana je pod utjecajem jakog električnog polja [45]. Do sada su opisane rotirajuće mlaznice različitih oblika, npr: disk, cilindar, spirala [46], kugla [47] i sl, dok je kolektor vlakana iznad posude s polimernom otopinom. Varijacije valjkasto rotirajuće mlaznice koriste se u tehnologiji komercijalnih uređaja za beziglično elektroispredanje tvrtke Elmarco, Nanospider™ [48].

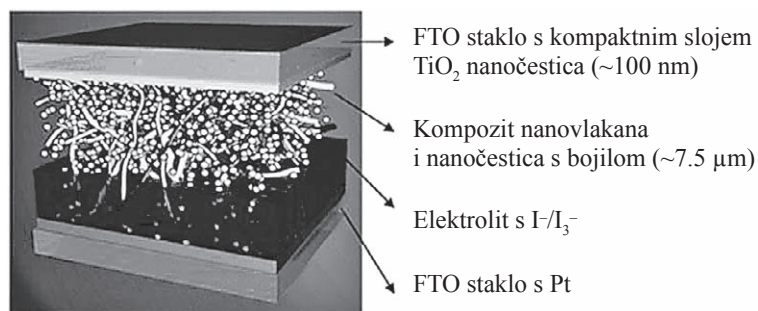
5. Neke od potencijalnih primjena materijala načinjenih od elektroispredanih vlakana

Zbog jedinstvenih svojstava elektroispredani materijali nalaze potencijalnu primjenu u mnogim područjima poput: pohrane energije, senzora, filtracije, katalizatora, zaštitnih tekstilija, bioinženjeringa tkiva, prijenosa i oslobađanja lijekova i bioloških komponenti sl.

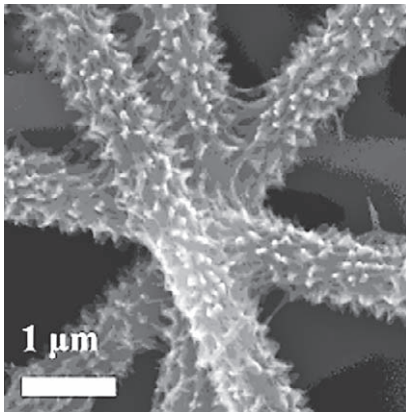
5.1. Elektroispredeni materijali za pohranu energije

Zbog sve veće zabrinutosti znanstvenika o iskorištenju energije, istraživanja elektroispredanih materijala u području pohrane energije obuhvaćaju njihovu primjenu u izradi: litij-ionskih baterija, gorivih ćelija, solarnih ćelija, superkondenzatora i piezoelektričnih sustava. S obzirom da se

Sunčeva energija smatra gotovo neiscrpnim izvorom energije, sustavi solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilom su izvrstan primjer pretvorbe Sunčeve u električnu energiju. Njihova funkcija se bazira na „umjetnoj fotosintezi“, tj. element koji služi za sakupljanje Sunčeve energije (bojilo) generira elektronske praznine nakon apsorpcije fotona, te ih ispušta kao slobodne elektrone i njihove analogne praznine, nakon čega slobodni elektroni nailaze na metalni oksid te se pokreću ka elektrodi. Morfologija elektroispredanih vlakana na bazi metalnih oksida pokazala se boljom kod provođenja elektronskih naboja [49]. Elementi solarne ćelije su: dvije elektrode načinjene tipično iz elektrovodljive staklene podloge s tankim slojem SnO_2/F (FTO-fluorine doped tin oxide glass) i nanočestica TiO_2 i platine (Pt), a između njih je tekući elektrolit. Primjer primjene elektroispredanih nanovlakana u strukturi solarne ćelije prikazan je na sl.7. Autori su pokazali da korištenjem fotoanode sačinjene od 15 % elektroispredanih TiO_2 nanovlakana i 85 % TiO_2 nanočestica po masi, solarna ćelija pokazuje 44 % veću efikasnost u sakupljanju Sunčeve energije bez kompromitiranja funkcije bojila [50]. Osim TiO_2 , drugi metalni spojevi korišteni u strukturi solarnih ćelija su: ZnO [51] ili neki polimeri poput: poli(viniliden fluorid-heksafluoro propilena) (PVDF-HFP) [52], polivinilpirolidona (PVP) [53] i sl. Aktivni materijal elektrode (kod superkondenzatora) je u obliku praha koji se mora vezati na nosač pomoću polimera. Upravo zbog vezivanja do-



Sl.7 Elektroispredena vlakna u strukturi solarne ćelije [50]



Sl.8 Ugljični nanovisker/grafitna elektroispredena nanovlakna karbonizirana na 700 °C [55]

lazi do povećanja ukupne mase elektrode, a smanjuje se učinkovitost, tj. povećava se unutarnji otpor. Prednost u odnosu na tradicionalne materijale imaju 3D elektroispredeni materijali kod kojih se eliminira navedeno vezivanje. 3D elektrode pripremljene elektroispredanjem pokazuju brže punjenje/praznjenje električnih naboja i veću snagu, jer elektrolit ima veću difuziju i permeabilnost kod poroznih struktura [54]. Primjer 3D elektrode prikazan je na sl.8, tj. ugljični nanovisker/grafitna elektroispredena nanovlakna karbonizirana na 700 °C. Materijal je pokazao specifični kapacitet od 176.5 Fg⁻¹, gustoću snage od 252.8 kW/kg i ponovljivost od 10 000 ciklusa [55].

Piezoeltrična svojstva temelje se na sposobnosti materijala (kristalne strukture) da stvara električne naboje na površini zbog deformacije, tj. nakon djelovanja mehaničke sile.

Ovo svojstvo nekih polimera, npr. poli(viniliden fluorid) (PVDF), nalazi potencijalnu primjenu kod malih električnih generatora koji se pak dalje mogu koristiti kod tekstila koji mogu sami sebe hladiti na temelju pretvorbe mehaničke u električnu energiju. Bolja učinkovitost PVDF-a kod ovakve primjene utvrđena je bezigličnim elektroispredanjem (pomoću diska). Poboljšana učinkovitost utvrđena je na temelju veće β kristalne faze vlakana i većeg postotka generirane električne energije [56]. Nanogeneratori su također pripremljeni

i iz elektroispredenog poliviniliden fluorid/trifluoroetilen (P(VDF-TrFE)) [57] koji, za razliku od PVDF-a, ima samo jednu feroelektričnu kristalnu fazu. Nanogenerator pripremljen iz elektroispredenih vlakana olovo-cirkonijevog titanata pokazao je napon od 1.63 V i snagu od 0.03 mW [58].

Nešto manje, ali ne i manje značajno, područje potencijalne primjene elektroispredenih materijala u okviru pohrane energije je područje pohrane toplinske energije temeljem materijala s promjenom stanja. Prilog ovom području je istraživanje autora Zdraveva E. i sur., gdje je pokazana pouzdanost sustava polivinil alkohol (PVA), kao matrice, i mješavine biljnih ulja, kao materijala s promjenom stanja i to nakon 100 ciklusa grijanja i hlađenja. Nadalje, stabilna struktura i postojanost morfologije vlakana potvrđena je nakon izlaganja visokim temperaturama, a elektroispredeni PVA s najmanjim postotkom materijala s promjenom stanja pokazuje gotovo nepromijenjena mehanička svojstva [59]. Prvi put autori koriste polikaprolakton u ulozi materijala s promjenom stanja zbog niske temperature tališta u poliviniliden fluoridnu matricu, a materijali pokazuju učinkovitost kapsulacije od gotovo 50 %, te pouzdanost u pohrani toplinske energije s entalpijom taljenja od 34.10 J/g. U usporedbi s filmovima istog sastava, elektroispredeni materijali također potvrđuju pouzdanost uz 8 °C manji efekt pothlađenja [60]. Uz dobra mehanička svojstva i izuzetno malu masu ovi su materijali namijenjeni za pasivnu pohranu energije ili kao materijali za specijalnu namjenu s mogućnošću termoregulacije.

5.2. Elektroispredeni materijali za izradu senzora

Prema istraživanjima autora pokazalo se da elektroispredeni materijali u odnosu na kontinuirano tanke filmove pokazuju veću osjetljivost i reaktivnost za potencijalnu primjenu u području senzora. Zahtjevi za učin-

kovitost senzora su visoka osjetljivost, dobra granica detekcije ili LOD vrijednost, širok raspon detekcije, selektivnost i brza reakcija [61].

Mješavina polianilina i polietilen oksida (PANi/PEO) u obliku elektroispredenih vlakana pokazala se kao senzor s većom osjetljivošću na kemikalije u odnosu na filmove. Isto je postignuto dodatkom metalnog titanijevog oksida (TiO₂), a bolja učinkovitost temelji se na povećanom omjeru površine i volumena kod elektroispredenih materijala [62].

Za detektiranje bakra Cu(II) elektroispredena su kompozitna nanovlakna s matricom od polimetilmetakrilata (PMMA) ili etilceluloze (EC) uz dodatak ionskog spoja. Kao fluorionofor korišteno je *N*-3-(4-(dimetilaminofenil)alilidien)izonikotinohidrazid bojilo, jer se bakar detektira na temelju promjene intenziteta fluorescencije bojila. Osjetljivost materijala utvrđena je u rasponu od 10⁻¹² do 10⁻³ mol/L za PMMA i u rasponu od 10⁻¹² do 10⁻² mol/L za EC elektroispredene materijale, uz reakciju u vremenu od 1 min i stabilnost senzora i do 6 mjeseci [61]. Slična učinkovitost zabilježena je i kod elektroispredenja PVA/ZnO nanovlakana za detekciju UV radijacije [63], PMMA i EC za detekciju srebra [64], PANi/PVB za detekciju vlage kod vrlo niskih vrijednosti, čak 0,5 % RH [65] i sl.

5.3. Elektroispredeni materijali za filtraciju

Zbog velike specifične površine, velike poroznosti i malih pora ovi materijali imaju potencijalnu primjenu za visokoučinkovite filtre kao što su filtri za penetrirajuće čestice aerosola, antimikrobni filtri za zrak, katalitički filtri, ultrafiltri velikog protoka, filtri s afinitetom visokoselektivnog razdvajanja, filtri za ionske izmjene i sl. [66].

Za filtraciju polistiren-lateks nanočestica pripremljeni su elektroispredeni PA 6 i PA 6.6 s različitim promjerima vlakana. Pokazalo se da je PA 6.6 s najmanjim promjerom vlakana između 62-66 nm imao veću učinkovitost

filtracije za veće nanočestice s promjerom od 300 nm, te manju učinkovitost za nanočestice od 100 nm. Tako je najveću filtracijsku učinkovitost od 90,9 % imao PA 6.6 za nanočestice od 300 nm, dok je PA 6 imao najveću filtracijsku učinkovitost od 87,7 % za nanočestice od 100 nm [67]. Elektroispredeni celulozni acetat (CA) s dodatkom nanočestica srebra pokazao je antibakterijska svojstva. Pozitivno nabijeni ioni srebra (Ag) vežu se za negativno nabijene membrane bakterijskih stanica i bakterijskih DNA što onemogućava njihov rast i stvaranje biofilma [68]. Elektroispredeni poliamid (PA) s dodatkom raznih biocida, npr. tiocianatomethyltiobenzotiazol, pokazao je 99.9998 % učinak u odstranjivanju mikroorganizama u filtraciji vode. Rezultat je poboljšan u odnosu na Ag čestice i tradicionalne filtracijske membrane [69]. Elektroispredani PU površinski modificiran kvaternim amonijevim solima pokazao je visoku antibakterijsku učinkovitost protiv gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija (*S. aureus* i *E. coli*) [70]. Elektroispredani polivinilfenol (PVPh) modificiran s pirosumpornom kiselinom i litijevim hidroksidom, pokazao je antibakterijska svojstva za uklanjanje gram-negativne (*E. coli* i *Salmonella choleraesuis*) i gram-pozitivne bakterije (*B. subtilis* i *S. aureus*), odnosno antigljivična svojstva za uklanjanje *A. niger*, *T. rubrum* i *C. albicans*. Čisti elektroispredeni PVPh pokazao je antibakterijska svojstva protiv *B. subtilis* [71]. Dodatkom β -ciklodekstrina (β -CD) u elektroispredani polistiren (PS) postignuto je učinkovito odstranjivanje organskih spojeva poput fenolftaleina na temelju formiranja kompleksa s β -CD-om [72].

5.4. Elektroispredeni materijali za zaštitnu odjeću

Elektroispredeni materijali imaju potencijalnu primjenu i kod zaštitne odjeće zbog male debljine, kontrolirane poroznosti i male veličine pora, koje omogućavaju nepropusnost tok-

sičnih kemikalija, uz propusnost vodene pare i topline, kako bi se sačuvala potrebna razina termofiziološke udobnosti [73]. Odjeća koja pruža udobnost, a istovremeno štiti od vanjskih uvjeta, mora biti načinjena od materijala koji odnosi znoj s tijela, a istovremeno ne dozvoljava prolaz vjetra ili vanjske vlage ka tijelu [74]. Tako je opisana izrada kompozitnog materijala načinjenog od netkanog poliester (PES) i elektroispredenog akrilnog (PAN) sloja direktno na PES, nakon čega je provedena impregnacija dvaju slojeva pomoću vodene otopine polieter-poliuretana (PEO-PU). Materijal je namijenjen za odjeću sa svojstvima prijenosa vlage [74]. Utvrđeno je da elektroispredeni nanos poliamida (vrlo tanak sloj) na poliuretansku pjenu s aktivnim ugljikom koja se koristi kod vojničke zaštitne odjeće, ne povećava njegovu masu, a omogućava visoku prozračnost, elastičnost i visoku razinu nepropusnosti aerosola [75]. Slično je istražen i utjecaj elektroispredenog PA 6 (promjer od 66-195 nm) nanesenog na viskozni netkani tekstil kako bi se spriječio prodor čestica NaCl-a (promjer od 15-300 nm). Za postizanje bolje adhezije između elektroispredenog sloja i netkanog tekstila provedeno je prešanje uz visoku temperaturu i kopolimer poliamida u obliku praha, korišten kao ljepilo. Tako pripremljeni kompozitni materijali pokazuju 80 % učinkovitosti u zaustavljanju čestica veličine od 20 nm i 50 % za čestice veličine od 200 nm, dok s povećanjem debljine elektroispredenog sloja učinkovitost raste i do 99 % [76].

Kada se poliamid (PA 6) elektroispreda s dodatkom TiO_2 nanočestica utvrđeno je da materijal ima povećanu hidrofilnost i mehaničku čvrstoću, a također istovremeno omogućuje antimikrobnu zaštitu i blokiranje UV zraka [77]. Slično, PA 6 s dodatkom nanočestica MgO je nanesen elektroispredanjem na merceriziran i izbijeljeni pamučni tekstil, te je pričvršćen prešanjem na temperaturi od 60 °C. Pripremljeni kompozitni materijal

pokazuje dobru otpornost na gorenje i antibakterijska svojstva za uklanjanje gram-negativne *E. coli* i gram-pozitivne *S. aureus*, a s potencijalnom primjenom kod izrade vojničke zaštitne odjeće [78].

Elektroispredeni PU materijali ispitani su u svrhu izrade odjeće koja istovremeno ima svojstvo nepropusnosti na vjetar, ali i svojstvo prozračnosti kako bi se održala toplinska udobnost. Autori su utvrdili da se s povećanjem debljine i mase elektroispredenog PU povećava otpor prolazu zraka, omogućava se i dobra vodonepropusnost, ali propusnost na vodenu paru ostaje ista, što je važno kod hlađenja tijela evaporacijom znoja [79].

5.5. Elektroispredeni materijali u ulozi katalizatora

Elektroispredeni materijali s ugrađenim katalizatorom omogućuju poboljšani katalitički učinak zbog velike specifične površine i povezanosti pora, što rezultira većim brojem aktivnih mjesta i učinkovitim interakcijom reaktanta i katalizatora [80].

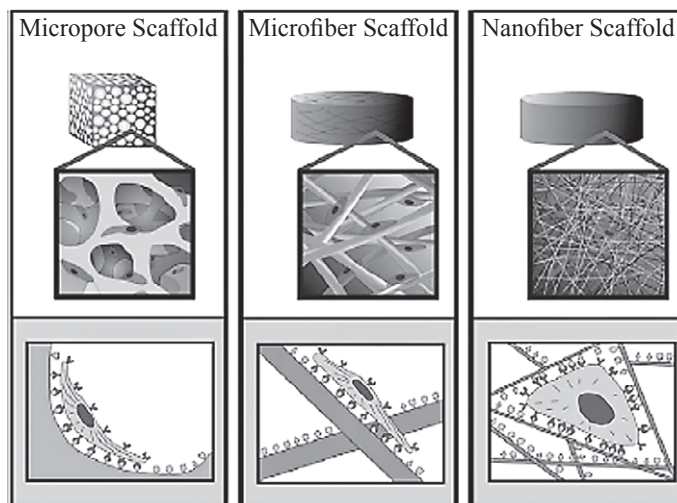
U istraživanju provedenom kod elektroispredenih nanovlakana iz kopolimera akrilonitrila i akrilne kiseline (PAN-AA) s enkapsuliranim paladijevima (Pd) nanočesticama, utvrđeno je da tako pripremljena vlakna imaju 4.5 puta veću katalitičku aktivnost nego tradicionalno korišteni prah aluminijevog oksida (Al_2O_3) s Pd-a [81]. Sličan poboljšani katalitički učinak utvrđen je kod silicijevih elektroispredenih vlakana modificirane površine nanosom od alkil-silicija s enkapsuliranom lipazom. Učinak je povećan za 1.8 puta u odnosu na fizički apsorbirane lipaze [82]. *In-situ* formulacije kobaltsulfidnih (CoS) nanočestica te ugradnja u PAN elektroispredena nanovlakna rezultiralo je dobrim katalitičkim učinkom kod dehidracije amonijevog borana kao i fotooksidacije metilenskog plavog bojila [83].

Fotokatalitička degradacija bojila rodamina B istraživana je i kod elektroispredanja PAN nanovlakana ugradnjom TiO_2 čestica. Rezultati su poka-

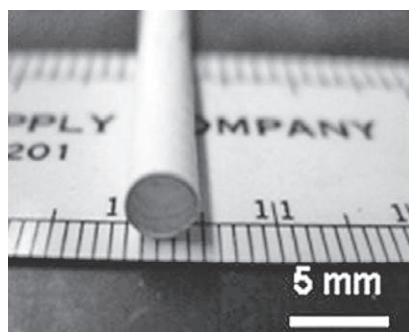
zali 80 % učinkovitog uklanjanja bojila kroz djelovanja od 38 sati [84].

5.6. Elektroispredeni materijali u bioinženjerstvu tkiva

Inženjerstvo tkiva se razvija zbog nedostatka donora za transplantaciju organa ili česte upale nakon transplantacije, a uključuje uzgoj tkiva ili potencijalno cijelog organa iz stanica pacijenta. Tako su se razvili materijali koji služe kao podloga za razvoj stanica tkiva i rekonstrukciju tkiva. Zbog jedinstvenih svojstava elektroispredanih materijala poput velikog omjera površine i volumena (nanovlakana), velike poroznosti i povezanosti pora, te sličnosti nano-geometrije sa izvanstaničnim matriksom koji povezuje stanice u tkivo, ovi materijali nalaze potencijalnu primjenu i u ovom području i to za uzgoj stanica kože, koštanog tkiva i hrskavice, krvnih žila, ligamenata i tetiva, nervnog sustava i sl. Velika specifična površina omogućuje veću apsorpcijsku moć proteina i veći broj veznih mjesta za receptore stanica. Proteini mijenjaju strukturnu konformaciju povećavajući broj veznih mjesta stanice, što je velika prednost u odnosu na tradicionalne podloge gdje se stanice ne uspiju „zadržati“ na njihovoj ravnoj površini, sl.9 [85]. Promatra li se elektroispredani materijal namijenjen za zacjeljivanje rana, evidentna su njegova svojstva s kojima je u prednosti u odnosu na klasične materijale. Neka od tih svojstava su: postizanje hemostaze, apsorpcija, semi-permeabilnost, prilagodljivost na ozlijeđene površine, multifunkcionalnost, mogućnost neostavljanja ožiljaka, slobodan protok zraka i sl. [86]. Najčešće korišteni polimeri za izradu podloga za uzgoj stanica su umjetni biorazgradljivi ili prirodni polimeri. Tako su Yoshimoto i sur. elektroispredali poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) za izradu umjetnog koštanog tkiva [87], dok su Boland i sur. elektroispredali kolagen i elastin za uzgoj stanice krvnih žila [88]. Elektroispredeni fibroin u obliku cijevi do 3 mm, tj. 6 mm promjera (sl.10), korišten je za za-



Sl.9 Razvoj i rast stanica na mikroporoznim, mikrovlaknastim i nanovlaknastim podlogama za razvoj tkiva [85]



Sl.10 Fibroinski nosač u obliku cjevčice za uzgoj stanica krvnih žila [89]

mjenju dijelova krvnih žila, te se pokazao uspješnijim u odnosu na izdržljivost tlaka krvnog toka, kao i kompatibilnost sa stanicama tkiva [89]. Za istu potencijalnu primjenu pripremljene su podloge tkiva elektroispredanjem iz sulfoniranog fibroina, gdje se fibroin obrađuje s otopinom klorosulfonske kiseline i piridina. Uspješno su primijenjeni za uzgoj endotelne i mišićne stanice svinjske aorte, te su pokazali bolja antikoagulacijska svojstva u odnosu na čisto fibroinske podloge za razvoj tkiva [90]. PCL je elektroispredan na geometrijski priređenim bakrenim elektrodama (u obliku mreža), čime se utječe na elastičnost podloge u određenim smjerovima, što su neki autori i istražili te utvrdili da djeluje na distribuciju progenitorskih srčanih stanica, tj. da je njihov raspored takav da se elastič-

nost stanica poklapa sa smjerom elastičnosti podloge [91].

Jedan od nedostataka elektroispredanih podloga za tkiva je unutarnja 2D struktura koja predstavlja problem za dublju penetraciju stanica. Prosječna veličina pora elektroispredanih podloga je najčešće nekoliko μm , što je puno manje u odnosu na veličine stanica. Kako bi se omogućila penetracija i daljnja kolonizacija stanica, mnogi su autori opisali izradu 3D podloga za tkiva. Za izradu 3D podloga korišteni su modificirani kolektori, npr. koagulacijske kupelji [92], porozni metalni kolektori [93], kolektori u obliku tanke igle [94] ili je postupak elektroispredanja kombiniran s drugom tehnikom npr: 3D tiska [95], laserska tehnika [96] i sl., a sve u svrhu pripreme rahlje strukture podloge za razvoj tkiva.

5.7. Elektroispredeni materijali za oslobađanje lijekova i bioloških komponenta

Elektroispredeni materijali uspješno su korišteni i za kapsulaciju lijekova i bioloških komponenta kao što su: DNA, RNA, proteini, stanični faktori rasta i sl. Zbog mogućnosti korištenja gotovo svih vrsta polimernih matrica kao i samih lijekova i bioloških komponenta, visoke učinkovitosti kapsulacije i kontroliranog oslobađanja ovisno o terapiji, ovi materijali poka-

zuju stanovitu prednost u odnosu na konvencionalne materijale [97]. Ovisno o brzini oslobađanja kapsulirane komponente opisano je nekoliko načina kapsulacije i to: elektroispredanje iz mješavine, gdje se polimerna matrica i kapsulirana komponenta direktno miješaju [98], elektroispredanje iz mješavine dvaju polimera i kapsulirane komponente [99], elektroispredanje iz emulzije [100], bikomponentno elektroispredanje [101], elektroispredanje polimerne matrice s nanopunilom u kojemu su kapsulirani lijekovi ili biološke komponente [102], elektroispredanje tzv. sloj po sloj postupkom, gdje se matrica po potrebi ispreda samostalno ili u mješavini s lijekom ili biološkom komponentom [103] i sl.

Metilensko plavilo i azo-kazein su uspješno kapsulirani u elektroispredenu mješavinu fibroina s želatinom u svrhu razvoja materijala za kontrolirano oslobađanje pozitivno i negativno nabijenih lijekova. Oslobađanje se temelji na elektrostatičkom naboju, tj. u fosforno-puferskoj otopini azo-kazein i fibroin/želatin su negativno nabijeni što će dovesti do odbijanja, tj. brzog oslobađanja azo-kazeina, obično u vremenu od 72 sata. U slučaju metilenskog plavila, koje je pozitivno nabijeno, dolazi do njegove adsorpcije na elektroispredenu materijalu, i to se pokazalo u roku od 2 sata [104]. Jedan od problema kod inženjerstva tkiva krvnih žila je začepljenje žila, što je prevenirano kapsuliranjem heparina u elektroispredani polikaprolakton otopljen u mješavini diklormetana i metanola. Ustanovljeno je da je oslobađanje heparina u tijeku 14 dana spriječilo upalno stanje krvnih žila [105].

Tempirano oslobađanje hidrofobnog kurkumina i hidrofилnog doksorubicina načinjeno je zasebnom pripremom micela kurkume s kopolimerom iz mono-metoksi poli(etilen glikol)-blok-poli(e-kaprolaktona) (mPEG-CL) i njihovim miješanjem s vodenom otopinom polivinil alkohola (PVA) i doksorubicina. Zbog hidrofилnosti doksorubicina, on ima brzo

oslobađanje nakon otapanja PVA matrice, dok se hidrofobni kurkumin oslobađa postupno temeljem difuzije. Opisani kompleksni sustav za oslobađanja lijekova predlaže se za potencijalnu primjenu kod kemoterapije tumora gdje je potreban sinergijski učinak više lijekova [106]. Slično, brzo i postupno oslobađanje faktora rasta stanica trombocitni faktor rasta (TFR-BB) i vaskularni endotelni faktor rasta (VEFR) je postignuto kapsuliranjem PDGF-BB-a u PLGA nanočestice i zajedno sa VEFR-om u elektroispredenu podlogu od kitozan/PEO. Brzim i postupnim oslobađanjem VEFR-a, odnosno TFR-BB-a opisano je ubrzano zacjeljivanje rana kože kod mišjeg modela [102].

6. Zaključak

Nesumnjivo je da postupak elektroispredanja posljednjih godina doživljava veliki napredak u odnosu na svoj početak. Mnoge istraživačke skupine dale su velik doprinos u smislu raznovrsnosti ispredenih materijala. Gotovo svi polimeri mogu se elektroispredati u nanovlakna, a istraživanja su proširena i na njihovu funkcionalizaciju, dodatnom obradom ili dodatkom metalnih spojeva, bioloških komponenata i sl. Veliki doprinos je zabilježen i u odnosu na točno definiranje utjecajnih čimbenika u procesu, koji su od izuzetne važnosti za morfologiju vlakana i karakteristike strukture koju oni čine. Kontinuiranim razvojem modificiranih uređaja za elektroispredanje utjecalo se i na strukturu vlakana i njihov raspored u elektroispredenu materijalu. Bezglučnim elektroispredanjem postavljeni su i temelji za industrijalizaciju, s obzirom na povećanu proizvodnost. Najveća ekspanzija je nesumnjivo obilježena konstantnim porastom potencijalne primjene ovih materijala u područjima: pohrane energije, elektronike, filtracije, kemije, tekstila, biomedicine i sl. Iako izazovi za poboljšanje učinaka namijenjenih elektroispredanih materijala i dalje postoje, sigurno je da je buduć-

nost ovih materijala opravdano očekivajuća.

Literatura:

- [1] Ramakrishna S. et al.: An introduction to electrospinning and nanofibers, World Scientific, Singapore 2005.
- [2] Pavlović G. et al.: Od kemije materijala do nanomaterijalike, *Tekstil: Journal of Textile & Clothing Technology* 57 (2008.) 12, 651-661
- [3] Zhou F.L. et al.: Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns, *Polymer International* 57 (2008.) 6, 837-845
- [4] Shambaugh R.L.: A macroscopic view of the melt-blowing process for producing microfibers, *Industrial & engineering chemistry research* 27 (1988.) 12, 2363-2372
- [5] Makoto K. et al.: Method for manufacturing fibrous configuration composed of a plurality of mutually entangled bundles of extremely fine fibers. US 3562374 A; 1971.
- [6] Ingersoll H.G. Fibrillated strand. US 3081519 A; 1963.
- [7] Ondarcuhu T., et al.: Drawing a single nanofibre over hundreds of microns, *EPL (Europhysics Letters)* 42 (1998.) 2, 215
- [8] Ma P. X. et al.: Synthetic nanoscale fibrous extracellular matrix, (1999.)
- [9] Chan Y.-T. et al.: Synthesis, characterization, and self-assembled nanofibers of carbohydrate-functionalized mono-and di (2, 2': 6', 2''-terpyridinyl) arenes, *Chemical Communications* (2009.) 45, 6928-6930
- [10] Baji A. et al.: Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties, *Composites Science and Technology* 70 (2010.) 5, 703-718
- [11] Li D. et al.: Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?, *Advanced Materials* 16 (2004.) 14, 1151-1170
- [12] Gilbert W.: On the Magnet, Basics Books, 1958.
- [13] Rayleigh L.: On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity, *Philosophical Magazine* 14 (1882.), 184-186

- [14] Zeleny J.: The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces, *Physical Review* 3 (1914.) 2, 69
- [15] Cooley J.: Improved methods of and apparatus for electrically separating the relatively volatile liquid component from the component of relatively fixed substances of composite fluids, Patent GB 6385 (1900.),
- [16] Cooley J. F. Apparatus for electrically dispersing fluids. Google Patents; 1902.
- [17] Cooley J. F. Electrical method of dispersing fluids. Google Patents; 1903.
- [18] Morton W.J.: Method of dispersing fluids. Google Patents; 1902.
- [19] Anton F.: Process and apparatus for preparing artificial threads. Google Patents; 1934.
- [20] Taylor G.: Electrically driven jets. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences: The Royal Society*; 1969. p. 453-475.
- [21] Larrondo L. et al.: Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19 (1981.) 6, 909-920
- [22] Doshi J. et al. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Industry Applications Society Annual Meeting, 1993, Conference Record of the 1993 IEEE: IEEE*; 1993. p. 1698-1703.
- [23] Angammana C. J., et al. A theoretical understanding of the physical mechanisms of electrospinning. *Proceedings of the ESA Annual Meeting on Electrostatics2001*.
- [24] Fong H. et al.: Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer* 40 (1999.) 16, 4585-4592
- [25] Zong X. et al.: Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes, *Polymer* 43 (2002.) 16, 4403-4412
- [26] Hohman M.M. et al.: Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory, *Physics of Fluids (1994-present)* 13 (2001.) 8, 2201-2220
- [27] Zheng J.-Y. et al.: The effect of surfactants on the diameter and morphology of electrospun ultra-fine nanofiber, *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014.), 8
- [28] Jarusuwannapoom T. et al.: Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers, *European Polymer Journal* 41 (2005.) 3, 409-421
- [29] Bognitzki M. et al.: Nanostructured fibers via electrospinning, *Advanced Materials* 13 (2001.) 1, 70-72
- [30] Koombhongse S. et al.: Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39 (2001.) 21, 2598-2606
- [31] Mo X.M. et al.: Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation, *Biomaterials* 25 (2004.) 10, 1883-1890
- [32] Katti D.S. et al.: Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: Optimization of fabrication parameters, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 70B (2004.) 2, 286-296
- [33] Demir M.M. et al.: Electrospinning of polyurethane fibers, *Polymer* 43 (2002.) 11, 3303-3309
- [34] Deitzel J.M. et al.: The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer* 42 (2001.) 1, 261-272
- [35] Zhao S. et al.: Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions, *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004.) 1, 242-246
- [36] Ero-Phillips O. et al.: Tailoring crystallinity of electrospun PLLA fibres by control of electrospinning parameters, *Polymers* 4 (2012.) 3, 1331-1348
- [37] Zargham S. et al.: The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 7 (2012.) 4, 42-49
- [38] Megelski S. et al.: Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers, *Macromolecules* 35 (2002.) 22, 8456-8466
- [39] Wang T. et al.: Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science* 102 (2006.) 2, 1023-1029
- [40] Mit-uppatham C. et al.: Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter, *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 (2004.) 17, 2327-2338
- [41] Park J.-Y. et al.: Relative humidity effect on the preparation of porous electrospun polystyrene fibers, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 10 (2010.) 5, 3473-3477
- [42] Nguyen T.T.T. et al.: Coaxial electrospun poly(lactic acid)/chitosan (core/shell) composite nanofibers and their antibacterial activity, *Carbohydrate Polymers* 86 (2011.) 4, 1799-1806
- [43] Lin T. et al.: Self-crimping bicomponent nanofibers electrospun from polyacrylonitrile and elastomeric polyurethane, *Advanced Materials* 17 (2005.) 22, 2699-2703
- [44] Rajala J.W., et al.: Core-Shell Electrospun Hollow Aluminum Oxide Ceramic Fibers, *Fibers* 3 (2015.) 4, 450-462
- [45] Lin T.: Needleless Electrospinning: A Practical Way to Mass Production of Nanofibers, *Journal of Textile Science & Engineering* 2012 (2012.),
- [46] Niu H., et al.: Upward needleless electrospinning of nanofibers, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 7 (2012.) 3, 17-22
- [47] Niu H. et al.: Needleless electrospinning: influences of fibre generator geometry, *Journal of the Textile Institute* 103 (2012.) 7, 787-794
- [48] Petrik S. et al. Production nozzleless electrospinning nanofiber technology. *MRS Proceedings: Cambridge Univ Press*; 2009. p. 1240-WW1203-1207.
- [49] Thavasi V. et al.: Electrospun nanofibers in energy and environmental applications, *Energy & Environmental Science* 1 (2008.) 2, 205-221

- [50] Joshi P. et al.: Composite of TiO₂ nanofibers and nanoparticles for dye-sensitized solar cells with significantly improved efficiency, *Energy & Environmental Science* 3 (2010.) 10, 1507-1510
- [51] Kim J.-H. et al.: Electrospun ZnO nanofibers as a photoelectrode in dye-sensitized solar cells, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 15 (2015.) 3, 2346-2350
- [52] Park S.-H., et al.: Dye-sensitized solar cells using polymer electrolytes based on poly (vinylidene fluoride-hexafluoro propylene) nanofibers by electrospinning method, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 8 (2008.) 9, 4889-4894
- [53] Tikekar N.M. et al.: Effects of humidity on titania-based polyvinylpyrrolidone (PVP) electrospun fibers, *Ceramics International* 38 (2012.) 5, 4057-4064
- [54] Wang G. et al.: A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews* 41 (2012.) 2, 797-828
- [55] He S. et al.: Supercapacitors based on 3D network of activated carbon nanowhiskers wrapped-on graphitized electrospun nanofibers, *Journal of Power Sources* 243 (2013.), 880-886
- [56] Fang J. et al.: Enhanced mechanical energy harvesting using needleless electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibre webs, *Energy & Environmental Science* 6 (2013.) 7, 2196-2202
- [57] Mandal D. et al.: Origin of Piezoelectricity in an Electrospun Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Nanofiber Web-Based Nanogenerator and Nano-Pressure Sensor, *Macromolecular rapid communications* 32 (2011.) 11, 831-837
- [58] Chen X. et al.: 1.6 V nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers, *Nano letters* 10 (2010.) 6, 2133-2137
- [59] Zdraveva E. et al.: Electrospun poly(vinyl alcohol)/phase change material fibers: morphology, heat properties, and stability, *Industrial & engineering chemistry research* 54 (2015.) 35, 8706-8712
- [60] Zdraveva E. et al.: Heat storing performance of polycaprolactone in electrospun phase change materials. 8th International Textile, Clothing & Design Conference, Magic world of Textiles 2016.
- [61] Ongun M.Z. et al.: Copper ion sensing with fluorescent electrospun nanofibers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 90 (2012.), 177-185
- [62] Flueckiger J. et al. Electrospun Electroactive Polymer and Metal Oxide Nanofibers for Chemical Sensor Applications. ASME 2010 International Mechanical Engineering Congress and Exposition: American Society of Mechanical Engineers; 2010. p. 583-589.
- [63] Anitha S. et al.: Fabrication of UV sensor based on electrospun composite fibers, *Materials Letters* 92 (2013.), 417-420
- [64] Kacmaz S. et al.: Emission based sub-nanomolar silver sensing with electrospun nanofibers, *Sensors and Actuators B: Chemical* 153 (2011.) 1, 205-213
- [65] Lin Q. et al.: Highly sensitive and ultrafast response surface acoustic wave humidity sensor based on electrospun polyaniline/poly (vinyl butyral) nanofibers, *Analytica chimica acta* 748 (2012.), 73-80
- [66] Barhate R.S. et al.: Nanofibrous filtering media: filtration problems and solutions from tiny materials, *Journal of membrane science* 296 (2007.) 1, 1-8
- [67] Matulevicius J. et al.: Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications, *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014.), 14
- [68] Son W. K. et al.: Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles, *Macromolecular rapid communications* 25 (2004.) 18, 1632-1637
- [69] De Vrieze S. et al.: Filtration performance of electrospun polyamide nanofibres loaded with bactericides, *Textile Research Journal* (2011.), 0040517511416273
- [70] Yao C. et al.: Surface modification and antibacterial activity of electrospun polyurethane fibrous membranes with quaternary ammonium moieties, *Journal of Membrane Science* 320 (2008.) 1, 259-267
- [71] Kenawy E.R. et al.: Antimicrobial properties of modified and electrospun poly (vinyl phenol), *Macromolecular bioscience* 2 (2002.) 6, 261-266
- [72] Uyar T. et al.: Molecular filters based on cyclodextrin functionalized electrospun fibers, *Journal of Membrane Science* 332 (2009.) 1, 129-137
- [73] Lee S. et al.: Use of electrospun nanofiber web for protective textile materials as barriers to liquid penetration, *Textile Research Journal* 77 (2007.) 9, 696-702
- [74] Huizing R. et al.: Impregnated electrospun nanofibrous membranes for water vapour transport applications, *Journal of Membrane Science* 461 (2014.), 146-160
- [75] Gibson P. et al.: Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187 (2001.), 469-481
- [76] Faccini M. et al.: Development of protective clothing against nanoparticle based on electrospun nanofibers, *Journal of Nanomaterials* 2012 (2012.), 18
- [77] Pant H.R. et al.: Electrospun nylon-6 spider-net like nanofiber mat containing TiO₂ nanoparticles: a multifunctional nanocomposite textile material, *Journal of hazardous materials* 185 (2011.) 1, 124-130
- [78] Nattanmai Raman D. et al.: Electrospun MgO/Nylon 6 Hybrid Nanofibers for Protective Clothing, *Nano-Micro Letters* 6 (2014.) 1, 46-54
- [79] Gorji M. et al.: Fabrication and characterization of polyurethane electrospun nanofiber membranes for protective clothing applications, *Journal of Applied Polymer Science* 125 (2012.) 5, 4135-4141
- [80] Fang J. et al.: Functional applications of electrospun nanofibers, InTech–Open Access Publisher, 2011.
- [81] Demir M.M. et al.: Palladium nanoparticles by electrospinning from poly (acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl₂ solutions. Relations between preparation conditions, particle size, and catalytic activity, *Macromolecules* 37 (2004.) 5, 1787-1792

- [82] Sakai S. et al.: An electrospun ultrafine fibrous silica catalyst incorporating an alkyl-silica coating containing lipase for reactions in organic solvents, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 83 (2012.), 120-124
- [83] Panthi G. et al.: Encapsulation of CoS nanoparticles in PAN electrospun nanofibers: effective and reusable catalyst for ammonia borane hydrolysis and dyes photodegradation, *Ceramics International* 39 (2013.) 2, 1469-1476
- [84] Im J.S. et al.: Preparation of PAN-based electrospun nanofiber webs containing TiO₂ for photocatalytic degradation, *Materials Letters* 62 (2008.) 21, 3652-3655
- [85] Stevens M.M.: Exploring and Engineering the Cell-Surface Interface, *Biophysical Journal* 100 (2011.) 3, 189a
- [86] Zahedi P. et al.: A review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages, *Polymers for Advanced Technologies* 21 (2010.) 2, 77-95
- [87] Yoshimoto H. et al.: A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering, *Biomaterials* 24 (2003.) 12, 2077-2082
- [88] Boland E.D. et al.: Electrospinning collagen and elastin: preliminary vascular tissue engineering, *Front Biosci* 9 (2004.) 1422, e32
- [89] Marelli B. et al.: Compliant electrospun silk fibroin tubes for small vessel bypass grafting, *Acta Biomaterialia* 6 (2010.) 10, 4019-4026
- [90] Liu H. et al.: Electrospun sulfated silk fibroin nanofibrous scaffolds for vascular tissue engineering, *Biomaterials* 32 (2011.) 15, 3784-3793
- [91] Traversa E. et al.: Tuning hierarchical architecture of 3D polymeric scaffolds for cardiac tissue engineering, *Journal of Experimental Nanoscience* 3 (2008.) 2, 97-110
- [92] Yokoyama Y. et al.: Novel wet electrospinning system for fabrication of spongiform nanofiber 3-dimensional fabric, *Materials Letters* 63 (2009.) 9, 754-756
- [93] Wang Y. et al.: Electrospun nanofiber meshes with tailored architectures and patterns as potential tissue-engineering scaffolds, *Biofabrication* 1 (2009.) 1, 015001
- [94] Leong W.S. et al.: Electrospun 3D multi-scale fibrous scaffold for enhanced human dermal fibroblast infiltration, *International Journal of Bioprinting* 2 (2016.) 1,
- [95] Xu T., et al.: Hybrid printing of mechanically and biologically improved constructs for cartilage tissue engineering applications, *Biofabrication* 5 (2012.) 1, 015001
- [96] Lim Y.C. et al.: Micropatterning and characterization of electrospun poly (ϵ -caprolactone)/gelatin nanofiber tissue scaffolds by femtosecond laser ablation for tissue engineering applications, *Biotechnology and bioengineering* 108 (2011.) 1, 116-126
- [97] Hu X. et al.: Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications, *Journal of Controlled Release* 185 (2014.), 12-21
- [98] Xie Z. et al.: Electrospun poly (D, L-lactide) fibers for drug delivery: The influence of cosolvent and the mechanism of drug release, *Journal of Applied Polymer Science* 115 (2010.) 1, 1-8
- [99] Tipduangta P. et al.: Electrospun Polymer Blend Nanofibers for Tunable Drug Delivery: The Role of Transformative Phase Separation on Controlling the Release Rate, *Molecular pharmaceuticals* 13 (2015.) 1, 25-39
- [100] Xu X. et al.: The release behavior of doxorubicin hydrochloride from medicated fibers prepared by emulsion-electrospinning, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 70 (2008.) 1, 165-170
- [101] Saraf A. et al.: Regulated non-viral gene delivery from coaxial electrospun fiber mesh scaffolds, *Journal of Controlled Release* 143 (2010.) 1, 95-103
- [102] Xie Z., et al.: Dual growth factor releasing multi-functional nanofibers for wound healing, *Acta Biomaterialia* 9 (2013.) 12, 9351-9359
- [103] Okuda T. et al.: Time-programmed dual release formulation by multi-layered drug-loaded nanofiber meshes, *Journal of Controlled Release* 143 (2010.) 2, 258-264
- [104] Okhawilai M. et al.: Preparation of Thai silk fibroin/gelatin electrospun fiber mats for controlled release applications, *International journal of biological macromolecules* 46 (2010.) 5, 544-550
- [105] Luong-Van E. et al.: Controlled release of heparin from poly(ϵ -caprolactone) electrospun fibers, *Biomaterials* 27 (2006.) 9, 2042-2050
- [106] Yang G. et al.: Electrospun Micelles/Drug-Loaded Nanofibers for Time-Programmed Multi-Agent Release, *Macromolecular bioscience* 14 (2014.) 7, 965-976
- [107] Raghavan P. et al.: Electrospun polymer nanofibers: the booming cutting edge technology, *Reactive and Functional Polymers* 72 (2012.) 12, 915-930

SUMMARY

Electrospinning – the significant technique of the 21st century

E. Zdraveva, E. Magovac, B. Mijović

Scientists around the world have gained huge interest in the technique of electrospinning in last decades. This is due to the unique properties of nanofibrous materials coming from their structure of high porosity. Due to the large specific surface area, high porosity, pores interconnectivity, the possibility to control fibers morphology and possibility of diverse materials usage, electrospun materials have wide application areas: energy storage, sensors, filtration, protective textiles, catalysts, tissue bioengineering, transfer and release of functional components and similar. Process complexity is reflected in the number of factors that can affect fibers appearance as well as their purpose. This paper gives a review of the process of electrospinning, starting from its principle and advantages, brief history, details on the factors in the process of electrospinning, and ultimately it describes some of the most significant areas of electrospun materials potential applications.

Key word: electrospinning, nanofibers materials, process parameters, electrospun materials, potential applications

University of Zagreb, Faculty of Textile Technology

Zagreb, Croatia

e-mail: emilija.zdraveva@ttf.hr

Received May 13, 2016

Elektrospinnen – eine bedeutende Technologie des 21. Jahrhunderts

Das Interesse der Wissenschaftler auf der ganzen Welt für die Technik des Elektrospinnens hat einen Aufwärtstrend in den letzten Jahrzehnten verzeichnet. Der Grund dafür sind die einzigartigen Eigenschaften von Materialien, die aus Nanofasern hergestellt werden und die miteinander in eine Struktur von hoher Porosität verflochten sind. Aufgrund großer spezifischer Oberfläche und hoher Porosität, Porenkonnektivität, möglicher Kontrolle der Fasermorphologie und des möglichen Spinnens von unterschiedlichen Materialien finden elektrogesponnene Materialien breite Anwendung auf dem Gebiet: Energiespeicherung, Sensoren, Filtration, Schutztextilien, Katalysatoren, Gewebe-Bioengineering, Übertragung und Freisetzung von funktionellen Komponenten und dergleichen. Die Komplexität des Prozesses zeigt sich in einer Reihe von Faktoren, die das Aussehen der Fasern sowie deren Zweck beeinflussen können. Dieser Beitrag gibt einen Überblick über das Elektrospinnverfahren, ausgehend von den Prinzipien des Prozesses und den Vorteilen, einer kurzen Geschichte, Details der Faktoren im Elektrospinnprozess, und schließlich beschreibt er einige der wichtigsten Bereiche der möglichen Anwendung von elektrogesponnenen Materialien.