

Michał WOJASIŃSKI, Tomasz CIACH

e-mail: m.wojasinski@ichip.pw.edu.pl

Zakład Biotechnologii i Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Analiza porównawcza wpływu wybranych parametrów procesowych na strukturę nanowłóknin PLLA wytwarzanych metodą elektroprzędzenia i rozdmuchu roztworu polimeru

Wstęp

Pojawiające się w wyniku chorób lub urazów, uszkodzenia tkanek organizmu ludzkiego stawiają coraz wyższe wymagania materiałom inżynierskim stosowanym w leczeniu lub wspomaganiu leczenia tych uszkodzeń. Popularnym materiałem, wykorzystywanym ze względu na własności takie jak wysoka porowatość, duży stosunek powierzchni do objętości oraz rozmiar pojedynczego włókna, są nanowłókniny polimerowe [Lannutti i in., 2007]. Jest to materiał stosowany szeroko w inżynierii tkankowej, farmacji, przygotowaniu opatrunków, ale również w filtracji oraz jako katalizatory [Gupta i in., 2007].

Najszerzej wykorzystywaną i najlepiej poznaną metodą wytwarzania nanowłóknin polimerowych jest elektroprzędzenie roztworu polimeru ES (*ElectroSpinning*). Metoda ta pozwala na wytworzenie nanowłóknin o jednorodnych włóknach, a w zależności od stosowanego polimeru oraz warunków prowadzenia procesu, średnia średnica włókna może wynosić od około 100 nm do około 1 μm [Rutledge i Fridrikh, 2007]. Elektroprzędzenie, wprowadzane od lat 30. dwudziestego wieku, wciąż nie doczekało się opracowania do zastosowań przemysłowych [Tucker i in., 2012]. Ze względu na konieczność stosowania wysokiego napięcia jako siły napędowej procesu wytwarzania włókien, elektroprzędzenie sprawia wiele problemów przy powiększaniu skali. Również wydajność procesu jest niska.

W celu umożliwienia powiększenia skali oraz zwiększenia wydajności wytwarzania nanowłóknin polimerowych zaproponowano metodę rozdmuchu roztworu polimeru SBS (*Solution Blow Spinning*). Metoda stworzona na podstawie elementów elektroprzędzenia i rozdmuchu stopionych polimerów (*melt blowing*) bazuje na różnicy ciśnień jako sile napędowej wyciągania nanowłókien [Medeiros i in., 2009]. Zastosowanie strumienia gazu jako medium wyciągającego włókna znacząco zwiększa wydajność procesu w porównaniu do elektroprzędzenia. Jednakże morfologia uzyskiwanego produktu różni się od morfologii produktu procesu elektroprzędzenia. Nanowłókna są ze sobą poskręcane i sklezione.

Najważniejszym dla inżynierii biomedycznej polimerem jest poli-L-kwas mlekowy PLLA (*Poly-L-Lactic Acid*). Ze względu na swoją biogodność z tkankami organizmu ludzkiego, biodegradowalność i nieszkodliwość produktów jego degradacji, PLLA został zatwierdzony przez Amerykańską Agencję ds. Żywności i Leków FDA (*Food and Drug Administration*) jako biomateriał [Sabbatier i in., 2012]. Ze względu na wszystkie wymienione cechy PLLA jest polimerem najczęściej stosowanym do produkcji nanowłóknin wykorzystywanych w inżynierii biomedycznej [Gupta i in., 2007].

Celem prezentowanej pracy jest wykazanie, że nowa, bardziej wydajna metoda rozdmuchu roztworu polimeru może być stosowana do wytwarzania nanowłóknin z poli-L-kwasu mlekowego PLLA jako alternatywa dla procesu elektroprzędzenia. Dokonano analizy wpływu parametrów procesowych takich, jak napięcie i szybkość podawania roztworu polimeru dla procesu elektroprzędzenia oraz ciśnienie i szybkość podawania roztworu polimeru dla procesu rozdmuchu, na zmiany wskaźnika jakości otrzymywanych włókien – średniej średnicy włókna. Dodatkowo przedstawiono różnice w morfologii produktów wytwarzanych badanymi metodami.

Badania doświadczalne

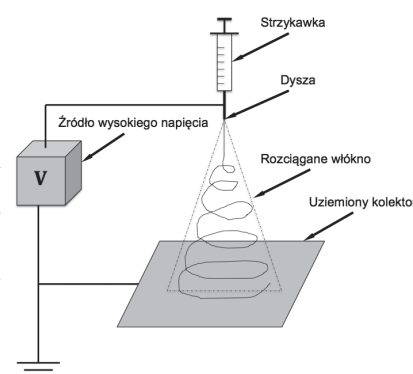
Wytwarzanie nanowłóknin

Materiały. Nanowłókniny badane w przedstawionej pracy wykonano z roztworów PLLA (*Biomer L9000*, $M_w > 200000\text{Da}$) o stężeniu

6% mas. Rozpuszczalnikiem stosowanym do przygotowania roztworu do procesu elektroprzędzenia była mieszanina dichlorometanu (DCM) oraz dimetyloformamidu (DMF) w stosunku objętościowym 9:1. Do przygotowania roztworu do procesu rozdmuchu wykorzystano mieszaninę chloroformu oraz acetonu w stosunku objętościowym 3:1. Użyto odczynniki o czystości analitycznej dostarczone przez *Carlo Erba Reagents* z Włoch.

Schemat aparatury do procesu elektroprzędzenia

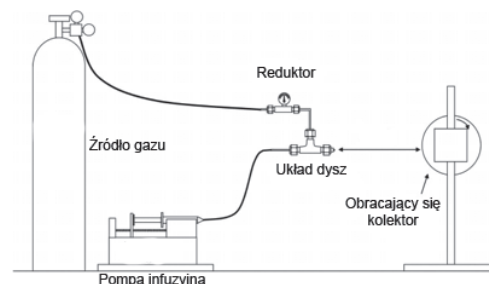
przedstawiono na rys. 1. Roztwór PLLA podano do dyszy podłączonej do źródła wysokiego napięcia pełniącej rolę elektrody. Następnie roztwór został wyciągnięty w polu elektrostatycznym wytworzonym pomiędzy dyszą, a kolektorem. W ten sposób dochodziło do odparowania rozpuszczalnika i utworzenia włókien na kolektorze.



Rys. 1. Schemat aparatury do procesu elektroprzędzenia

Schemat aparatury do procesu rozdmuchu roztworu polimeru

przedstawiono na rys. 2. Układ koncentrycznych dysz stanowił główny element aparatury. Do dyszy wewnętrznej podawano roztwór polimeru, a do dyszy zewnętrznej sprężone powietrze. Zgodnie z prawem *Bernoulli'ego* na wylocie z dysz dochodziło do rozprężenia powietrza, zwiększenia jego prędkości, a co za tym idzie wyciągnięcia kropli roztworu do utworzenia włókien [Medeiros i in., 2009]. Nanowłókniny zbierano na obracającym się bębnie.



Rys. 2. Schemat aparatury do procesu rozdmuchu roztworu polimeru [Medeiros i in., 2009]

Analiza mikroskopowa

Z wytworzonych nanowłóknin przygotowano prostokątne próbki 4 mm \times 8 mm i poddano je napyleniu 15 nm warstwą złota (*K550X Emitech*, USA). Tak przygotowane próbki zobrazowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (*FEI PhenomTM*, USA). Analizę zdjęć mikroskopowych przeprowadzono za pomocą narzędzia pomiarowego oprogramowania *Adobe Photoshop CS 5*.

Analiza statystyczna

Badania wytwarzania nanowłóknin z PLLA wykonano w oparciu o wygenerowany, za pomocą oprogramowania *STATISTICA*, plan frakcyjny badań 3^k(k-P). Założenia planu oraz wartości nastaw parametrów procesowych przedstawiono w tab. 1. Przedstawione badania powtórzono trzykrotnie. W tab. 1 zawarto również wyniki analizy zdjęć mikroskopowych w postaci średniej średnicy włókien oraz odchylenia standardowego z trzech powtórzeń. Dla każdego zestawu parametrów procesowych wykonano pomiar 50 włókien.

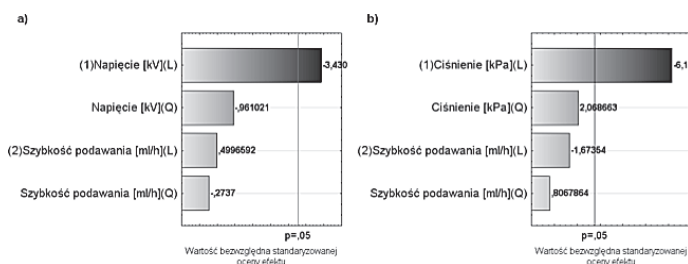
Tab. 1. Plan frakcyjny doświadczeń 3^k(k-P) oraz średnie wyniki pomiarów średnicy włókna; ES – elektroprądzenie, SBS – rozdmuch roztworu polimeru

Napięcie [kV]	Ciśnienie [kPa]	Szybkość podawania roztworu [ml/h]		Średnia średnica włókna ± odchylenie standardowe [nm]	
		ES	SBS	ES	SBS
12	500	1	15	305±16	184±20
12	500	2	30	323±12	177±39
12	500	3	45	302±19	171±14
15	1000	1	15	280±46	169±2
15	1000	2	30	249±13	178±32
15	1000	3	45	258±41	170±3
18	1500	1	15	224±25	157±18
18	1500	2	30	237±47	153±20
18	1500	3	45	277±13	151±13

Wyniki i ich analiza

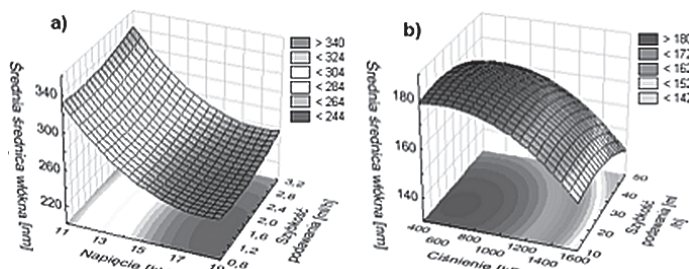
Przeprowadzone badania wpływu napięcia i szybkości podawania roztworu oraz ciśnienia i szybkości podawania roztworu na proces, odpowiednio elektroprądzenia i rozdmuchu roztworu polimeru, analizowano ocenając wpływ efektów tych parametrów na średnią średnicę włókna – wskaźnik jakości produktu.

Wpływ efektów zmian parametrów procesowych na oba procesy przedstawiono na rys. 3. Zaprezentowane wykresy *Pareto* efektów wskazują na silny wpływ parametrów procesowych generujących siłę napędową procesu. W obu przypadkach szybkość podawania roztworu polimeru nie wpływała znacząco na uzyskiwaną średnicę włókien.



Rys. 3. Wykres *Pareto* efektów: a) proces elektroprądzenia, b) proces rozdmuchu roztworu polimeru. L – model liniowy, Q – model kwadratowy

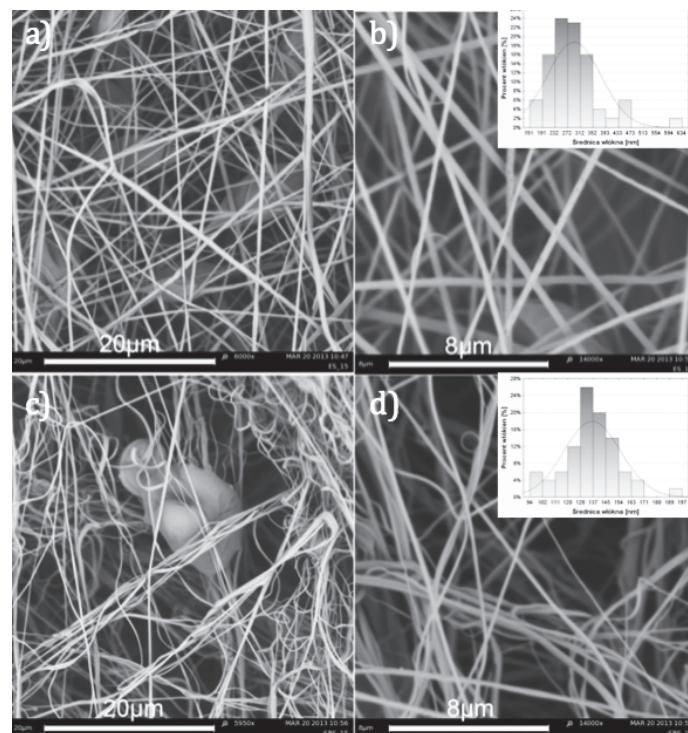
Wpływ jednoczesnych zmian obu parametrów wybranych do badań na produkty procesów elektroprądzenia i rozdmuchu roztworu polimeru przedstawiono na wykresach dopasowanych powierzchni na rys. 4. Zaobserwowana zależność pomiędzy wybranymi parametrami procesowymi, a wskaźnikiem jakości jest zbliżona dla obu procesów wytwarzania nanowłókien. Charakter tej zależności dla procesu elektroprądzenia jest znacznie bardziej stromy w obszarze niskich wartości napięcia wyciągającego włókna. Dla procesu rozdmuchu roztworu polimeru pojawia się ekstremum przy granicznych niskich wartościach ciśnienia powietrza.



Rys. 4. Wykresy powierzchni dopasowanych dla procesu a) elektroprądzenia, b) rozdmuchu roztworu polimeru

Otrzymywanie nanowłókien z PLLA zarówno metodą elektroprądzenia jak i metodą rozdmuchu roztworu polimeru pozwala na dokładną kontrolę średnic otrzymanych włókien. Jednakże, jakość włókien uzyskanych metodą elektroprądzenia jest znacząco wyższa niż uzyskiwanych metodą rozdmuchu roztworu.

Wybrane włókna wytworzone w obu procesach przedstawiono na rys. 5. Na włókninie z rozdmuchu roztworu polimeru widoczne są wtrącenia materiału polimerowego w postaci grudek. Dodatkowo, włókna nie są tak rozdzielone jak to ma miejsce w nanowłókninach z elektroprądzenia.



Rys. 5. Obrazy SEM nanowłókien wytworzonych metodą: a) i b) elektroprądzenia: 15 kV, 3 ml/h; c) i d) rozdmuchu roztworu polimeru 1000 kPa, 45 ml/h.

Wnioski

Zaproponowana nowa metoda wytwarzania nanowłókien polimerowych – rozdmuch roztworu polimeru – pozwala na uzyskiwanie nanowłókien z PLLA z co najmniej dziesięciokrotnie wyższą wydajnością, niż za pomocą elektroprądzenia.

Możliwości sterowania własnościami produktu są zbliżone dla obu metod, co pozwala na zaproponowanie metody rozdmuchu jako bardziej wydajnej alternatywy dla procesu elektroprądzenia. Wymagane są jednak badania wpływu innych parametrów procesowych na proces rozdmuchu oraz produkt tego procesu.

Zaobserwowane defekty produktu wytworzonego w wyniku rozdmuchu roztworu PLLA mogą ograniczać zastosowanie takich nanowłókien. Problemy z jakością produktu będą rozwiązywane w dalszych badaniach.

LITERATURA

Gupta B., Revagade N., Hilborn J., 2007. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progr. Polym. Sci.*, **32**, nr 4, 455–482. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005

Lannutti J., Reneker D., Ma T., Tomasko D., Farson D., 2007. Electrospinning for tissue engineering scaffolds. *Mat. Sci. Eng., C*, **27**, nr 3, 504–509. DOI: 10.1016/j.msec.2006.05.019

Medeiros E. S., Glenn G. M., Klamczynski A. P., Orts W. J., Mattoso L. H. C., 2009. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2322–2330. DOI: 10.1002/app

Rutledge G. C., Fridrikh S. V., 2007. Formation of fibers by electrospinning. *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **59**, nr 14, 1384–91. DOI: 10.1016/j.addr.2007.04.020

Sabbatier G., Le Nouën D., Chevallier P., Durand B., Laroche G., Dieval F., 2012. Air spun poly(lactic acid) nanofiber scaffold degradation for vascular tissue engineering: A 1H NMR study. *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, nr 8, 1520–1526. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.017

Tucker N., Stanger J.J., Staiger M.P., 2012. The History of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *J. Eng. Fibers Fabr. (Special Edition - Fibers)* **7**, nr 3, 63–73 (12.2013): <http://www.jeffjournal.org/papers/Volume7/7.2b.10N.Tucker.pdf>