

Badania nad otrzymywaniem nanowłókien polimerowych metodą elektrospinningu

Firma Flukar realizuje wysoce zaawansowane pod względem technicznym i ekologicznym przedsięwzięcie, mające na celu opracowanie innowacyjnej technologii pozwalającej na uzyskanie emulsji asfaltowych modyfikowanych nanostrukturami z polimerów odpadowych. Mają się one cechować lepszymi parametrami w stosunku do obecnie stosowanych w drogownictwie.

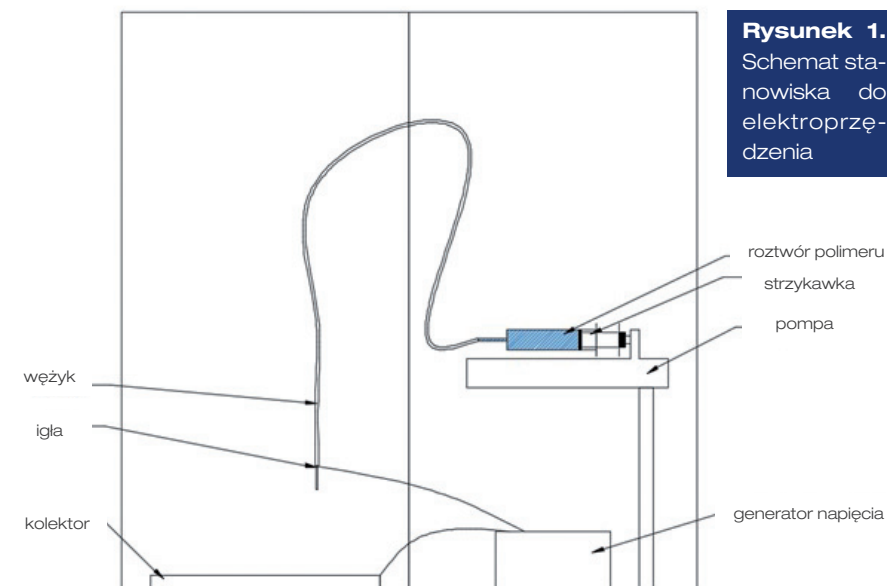
Wprowadzenie nanowłókien polimerowych wytworzonych z polimerów odpadowych do końcowego etapu produkcji emulsji asfaltowej winno przyczynić się do wzrostu odporności niskotemperaturowej, która jest jedną z głównych przyczyn odspojenia górnych warstw nawierzchni drogowej oraz przyczynić się do poprawy właściwości mechaniczno-sprężystych w kierunku wzdłużnym i poprzecznym. Przewiduje się, że w wyniku wdrożenia nowego sposobu wytwarzania emulsji asfaltowej modyfikowanej recyklatem polimerowym i nanonapełniaczami mineralnymi (MMT, nanokrzemionka) nastąpi wydłużenie cyklu życia nawierzchni asfaltowej i poprawa bezpieczeństwa ruchu drogowego.

Zarys problemu

Szeroko rozumiana ochrona środowiska naturalnego, jedno z największych wyzwań dla współczesnego świata, stymuluje szereg działań, których celem jest wdrożenie i komercjalizacja proekologicznych technologii. Wytwarzanie na ogromną skalę różnego typu odpadów, w tym odpadów polimerowych, będące wynikiem dynamicznego rozwoju przemysłu tworzyw sztucznych, staje się obiektem szczególnego zainteresowania już nie tylko międzynarodowych organizacji ekologicznych, instytucji państwowych i pozarządowych, ale również przedsiębiorców. Omówione poniżej prace badawcze nad wykorzystaniem odpadów tworzyw polimerowych do wytwarzania modyfikowanych emulsji asfaltowych, charakteryzujących się lepszymi parametrami wytrzymałościowo-szczepnymi w stosunku do obecnie stosowanych w drogownictwie, ma pokazać potencjał naukowy i biznesowy tego obszaru.^[1]

Istota electrospinningu

Elektroprzędzenie (ang. *electrospinning*) jest metodą wytwarzania włókien polimerowych z roztworu polimeru. Proces polega na wyciąganiu włókna z kropli polimeru na czubku kapilary za pomocą silnego pola elektromagnetycznego. Pod wpływem naładowania roztworu jednym ładunkiem i



Rysunek 1. Schemat stanowiska do elektroprzędzenia

wytworzenia przeciwnego ładunku na kolektorze w pewnej odległości, pod wpływem pola elektromagnetycznego, przeciwdziała się siłom napięcia powierzchniowego i z kropli odrywa się – w postaci włókna – cienka struga płynu. Punkt, w którym kropla polimeru na końcu kapilary zaczyna odkształcać się, formując stożek, z którego następnie odrywa się włókno, nosi nazwę stożka Tylora. W miarę odparowywania rozpuszczalnika z przedzonej substancji, będącej coraz cieńszą, ładunek przenosi się na powierzchni włókna. Powoduje to gwałtowne rozciąganie materiału w polu elektromagnetycznym, co daje możliwość osiągnięcia grubości włókna na poziomie nanometrycznym.^[2]

Nanowłókna należy zdefiniować jako włókna o średnicy poniżej 100 nm. Cechują się one podwyższoną wytrzymałością w stosunku do włókien o wymiarach mikrometrycznych. Duży stosunek powierzchni do masy sprawia, że posiadają wysoką chłonność wilgoci. Cechują się również niskim wydłużeniem zrywającym. Nanowłókna możemy podzielić ze względu na strukturę, gdzie każda cechuje się innymi właściwościami i otrzymywana jest w inny sposób. Zasadniczo różni się nanowłókna płaskie lub wstążkowe; nanowłókna rozgałę-

zione; nanowłókna wydrążone; nanowłókna o różnej kompozycji; nanowłókna ukierunkowane.

Warto zaznaczyć, że istnieje obecnie wiele metod wytwarzania nanowłókien polimerowych, m.in.^[3] analog metody pneumatycznej, wirówka ultraszybko-obrotowa, pole elektromagnetyczne, ciągnięcie, synteza według szablonu, rozdzielanie faz czy samoorganizacja molekularna. Niniejszy artykuł skupia się jednak na omówieniu procesu elektroprzędzenia.

Stanowisko badawcze

Typowe stanowisko do electrospinningu (**Rysunek 1**) składa się z generatora wysokich napięć, pompy, strzykawki połączonej wężykiem z igłą oraz kolektora dla gotowego produktu. Napięcie z generatora podłączone jest do igły i do uziemionego kolektora.

Napięcia stosowane przy electrospinningu zawierają się zazwyczaj w zakresie 5-30kV, ale w zależności od możliwości i potrzeb można stosować większe.^[4] Dalsze zwiększenie napięcia powoduje jednak konieczność zastosowania dodatkowych środków bezpieczeństwa. Podniesienie napięcia zwiększa tempo wyciągania polimeru z kropli, przez co cały proces może ulec przyspieszeniu. Równoległe zwiększenie szybkości

pracy pompy zapobiega oderwaniu się całej kropli. Należy pamiętać, że tempo pracy pompy musi być dostosowane do grubości igły, napięcia generowanego między igłą a kolektorem oraz gęstości roztworu. Jeśli będzie zbyt niskie, wówczas przędzony materiał będzie za bardzo cienki, gdy będzie zbyt duże, może ulec przerwaniu.

Przeprowadzono już szereg badań nad wykorzystaniem różnych polimerów do otrzymywania włókien metodą elektroprzędzenia. Efekty wielu z tych eksperymentów dały oczekiwane rezultaty. Często wykorzystywanym w metodzie electrospinningu polimerem jest polilaktyd^[5], wytwarzane są również nowe materiały w postaci membran, kompozyty z nanorurkami węglowymi oraz materiały porowate.^[6]

Równie często stosowanym materiałem w technice electrospinningu jest polistyren, a otrzymane z niego włókna wciąż poddawane są badaniom określającym ich właściwości i zastosowanie.^[7] Nierzadko wytwarza się również materiały o szerokim przeznaczeniu przemysłowym, jak np. nanokompozyty z włóknami celulozowymi lub nanoporowate włókna.^[8]

Wyzwanie badawcze w aspekcie zastosowania metody elektroprzędzenia stano-

wią kopolimery i terpolimery składające się z bloków hydrofilowych oraz hydrofobowych, które wymagają wykorzystania odpowiednio dobranej mieszaniny rozpuszczalników. Polimery te pozwalają jednak na tworzenie cennych włókien porowatych. W badaniach, dla których zasadnicze kryterium stanowi czystość włókien, możliwe jest stopienie polimeru i przedzielenie go ze stopu. Pojawia się jednak kłopotliwy warunek utrzymania stałej temperatury w aparaturze, co zwiększa nakład kosztów energetycznych i wymaga droższego oprzyrządowania posiadającego odporność na działanie podwyższonej temperatury.^[9]

Cel i zakres prac badawczych

Warto przywołać wyniki prac, których celem było wytypowanie odpowiednich polimerów, ocena ich przydatności pod kątem procesu elektroprzędzenia oraz określenie optymalnych parametrów procesu. W ramach prac badawczych przeprowadzono kontrolne badania analityczne próbek odpadów polimerowych, potwierdzając ich przydatność z punktu widzenia:

- procesowego – w kontekście eliminacji ryzyka poprzez wykluczenie polimerów błędnie dobranych i nie nadających się do

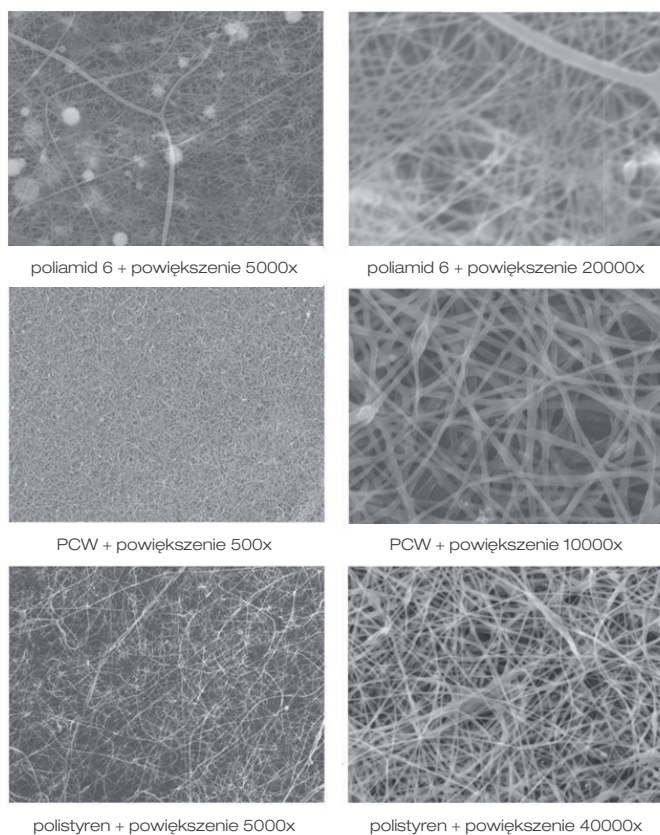
zastosowania z punktu widzenia ich rozkładu lub upłynnienia w toku procesu wytwarzania emulsji,

- technologicznego – w kontekście przydatności do procesu elektroprzędzenia, wydajności procesu, zmienności parametrów jakościowych w zależności od rodzaju użytego odpadu bądź mieszaniny odpadów polimerowych.

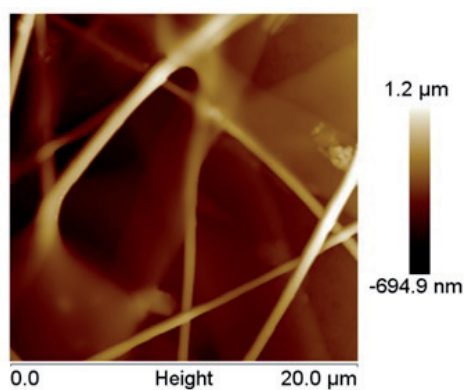
Przeprowadzono badania gęstości, rozpuszczalności, zawartości fazy krystalicznej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz struktury i morfologii polimerów odpadowych z wykorzystaniem metod spektroskopii w podczerwieni, skaningowej mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej, weryfikujące własności polimerów odpadowych. Stabilność polimerów i zawartość stałej pozostałości po dekompozycji określono przy wykorzystaniu metody termogravimetrycznej.

Metodyka badań

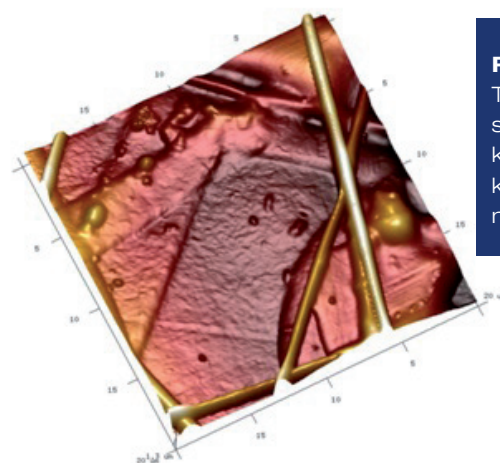
W pierwszym etapie strzykawkę napelniano roztworem polimerowym i umieszczano ją w pompie dozującej. Do strzykawkki podłączano wężyk do HPLC, odporny na działanie rozpuszczalnika. Na końcu wężyka zamontowana została igła. Podczas prac ba-



Rysunek 2. Fotografie SEM włókien PA6, PCW oraz PS



Rysunek 3. Obrazy AFM topografii włókien PCW otrzymanych metodą elektroprzędzenia



Rysunek 4. Topografia struktury włókien PCW wykonana techniką AFM

dawczych przetestowano różne średnice, jak i długości igieł od 0,6 mm do 1,2 mm grubości oraz od 12 mm do 80 mm długości. Okazało się, że cieńsza igła pozwalała otrzymać stabilniejszą nitkę (nano)włókna, zapobiegając tym samym rozpryskiwaniu i przeciekaniu rozpuszczalnika/roztworu na ściankach układu, jak i kolektora. Do igły został przylutowany przewód doprowadzający napięcie z generatora. Kilka centymetrów pod igłą znajdował się kolektor w postaci nieruchomej metalowej ramki lub metalowego walca obrotowego, napędzany silnikiem elektrycznym i uziemiony osobnym przewodem. Otrzymanie włókien w postaci maty polegało na odpowiednim dozowaniu roztworu polimeru do igły, do której zostało doprowadzone wysokie napięcie w zakresie od 0,1 do 25 kV.

Pod wpływem działania wysokiego napięcia rozpuszczalnik ulegał odparowaniu, wytrącając jednocześnie polimer w postaci włókna o przynajmniej jednym wymiarze w skali nanometrycznej. Wytworzona różnica potencjałów pozwala na orientowanie się włókien na szybko obracającym się walcu. Odpowiedni dobór prędkości obrotowej walca, odległości igły od kolektora, stężenia roztworu, prędkości dozowania, średnicy igły, generowanego napięcia oraz użytego rozpuszczalnika umożliwił otrzymanie nanowłókna polimerowego zorientowanego równolegle, poprzecznie, skłębionego, w formie splątanej bądź w postaci lameli.

Wyniki

Do zobrazowania morfologii włókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia użyto skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol JSM-6010LA. Zdjęcia otrzymano po naniesieniu na przygotowane próbki warstwy złota, przy napięciu przyspieszającym 8-20 kV oraz przy powiększeniach 40000x, 20000x, 10000x, 5000x, 1500x, 1200x, 1000x i 200x. Na Rysunku 2 przedstawiono zdjęcia SEM wybranych włókien otrzymanych metodą electrospinningu. We wszystkich przypadkach otrzymano strukturę włókien splątanych.

Najbardziej rozseparowane włókna (na powierzchni taśmy węglowej) otrzymano z 5% roztworu polistyrenu w tetrahydrofuranie. Takie włókna polistyrenowe cechowały się zróżnicowaną średnicą, co obrazuje powiększenie 5000 razy. Włókna poli(chloru winylu) cechowały się największym upakowaniem i splątaniem w porównaniu do włókien poliamidowych oraz polistyrenowych. Wyróżnia je stabilna średnica i łatwość formowania. Zostały one otrzymane z 5% roztworu PCW w tetrahydrofuranie. Włókna poliamidowe otrzymane z 5%

roztworu PA6 w stężonym kwasie mrówkowym charakteryzują się najmniejszą średnicą spośród prezentowanych włókien o wysokim stopniu splątania, porównywalnym do włókien PCW. Średnica włókien otrzymanych poprzez odbiór na ruchomym kolektorze waha się od <100 nm do kilkudziesięciu μm . Dla porównania średnica włókien otrzymanych w trybie stacjonarnym jest rzędu kilkunastu μm . Jest to spowodowane tym, iż włókna na obracającym się kolektorze są rozciągane i orientowane.

W sytuacji niedostatecznego odparowania rozpuszczalnika można zaobserwować tzw. efekt koralikowy. Na **Rysunkach 3** oraz **4** przedstawiono obrazy AFM włókien PCW otrzymanych metodą elektroprzędzenia. Analiza topologii włókien za pomocą techniki AFM pozwala określić zakres średnic włókien na kilkaset nm do 1,5 μm . Lokalnie mogą występować nieliczne defekty w postaci kulistych zgrubień lub zlepków włókien o średnicy około 3 μm .

Wnioski

Przeprowadzone prace badawcze pozwoliły na dobranie warunków otrzymywania włókien polimerowych metodą elektroprzędzenia. W toku prac eksperymentalnych znaleziono następujące zależności pozwalające ustabilizować proces elektroprzędzenia nanowłókien polimerowych z roztworu:

- im wyższe stężenie roztworu, tym trudniejsze dozowanie – jest to spowodowane ciągłą inkluzją igły i przerywaniem procesu przędzenia; powstają wówczas duże straty dozowanego roztworu; dlatego sugeruje się użycie roztworów o stężeniu nie większym niż 5%;
- im grubsza igła, tym większe elektrorozpryskiwanie roztworu kosztem elektroprzędzenia – dobór grubości igły jest ściśle związany z zastosowaniem odpowiedniej prędkości dozowania i generowanego napięcia;
- im grubsza igła, tym niższe prędkości dozowania, a wówczas powinno być stosowane niższe napięcie – jeżeli do grubej igły dobierze się zbyt dużą prędkość dozowania i zbyt duże napięcie, to przeciekający roztwór będzie tworzył warstwę przewodzącą, prowadząc do przebicia elektrycznego; sprzyja to również procesowi elektrorozpryskiwania;
- im cieńsza igła, tym stosowane napięcie powinno być większe – zastosowanie cienkich igieł 0,6 mm ogranicza prędkość dozowania do 10 ml/h, jednak pozwala na zastosowanie wyższego napięcia, przeciwdziałając rozpryskiwaniu się roztworu i prowadząc do

formowania włókien polimerowych;

- im większa odległość igły od kolektora, tym większe trudności z odbiorem włókna – choć większa odległość igły od kolektora sprzyja rozciąganiu i przędzeniu włókien należy pamiętać, iż z uwagi na ich średnicę, cyrkulacja powietrza generowana przez szybko obracający się walec może powodować zrywanie się nanowłókien;
- im większa prędkość obrotowa kolektora, tym bardziej regularne zorientowanie włókien – wysoka prędkość obrotowa powyżej 1000 obr./min pozwala na dość szybki odbiór włókien, które zostają rozciągnięte i zorientowane regularnie na powierzchni walca.

Podsumowanie

Wprowadzenie nanowłókien polimerowych wytworzonych z polimerów odpadowych do końcowego etapu produkcji emulsji asfaltowej winno przyczynić się do wzrostu odporności niskotemperaturowej, która jest jedną z głównych przyczyn odspojenia górnych warstw nawierzchni drogowej oraz przyczynić się do poprawy właściwości mechaniczno-sprężystych w kierunku wzdłużnym i poprzecznym. Przewiduje się, że w wyniku wdrożenia nowego sposobu wytwarzania emulsji asfaltowej modyfikowanej recyklatem polimerowym i nanonapełniaczami mineralnymi (MMT, nanokrzemionka) nastąpi wydłużenie cyklu życia nawierzchni asfaltowej i poprawa bezpieczeństwa ruchu drogowego. ■

GRZEGORZ NIERADKA

zastępca koordynatora projektu ds. technicznych w spółce Flukar

Literatura:

1. G. Nieradka, Emulsje asfaltowe modyfikowane nanostrukturami z polimerów odpadowych innowacją w drogownictwie i szansą dla środowiska naturalnego, Wiadomości Naftowe i Gazownicze, 5,6 (216)/2016,
2. D. Li, Y. Xia *Advanced Materials* 16, 2004
3. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lim, Z. Ma *An introduction to electrospinning and nanofibers*, wyd. 1, World Scientific, Singapore, 2005
4. S.R. Merritt, A.A. Exner, Z. Lee; H.A. von Recum *Advanced Engineering Materials* 14, 2012
5. L. Natarajan, J. New, A. New, A. Dasari, S. Yub, M.A. Manan *Surface morphology of electrospun PLA fibers: mechanisms of pore formation*, *RSC Adv.*, 4, 2014
6. D. Li, M.W. Frey, A.J. Baeumner *Journal of Membrane Science* 279, 2006
7. L.C. Casper *Macromolecules* 37, 2004
8. J. Lin, B. Ding, J. Yu *ACS Appl Mater Interfaces* 2010
9. G.M. Bayley, E.P. Mallon *Polymer* 53, 2012