

P1

DESARROLLO DE MATERIALES POLIMÉRICOS POROSOS MEDIANTE ELECTROHILADO

Cabrera, L., Felix, M., Perez-Puyana, V., De la Fuente, J. Tecnología y Diseño de Productos Multicomponentes (TEP-229). Departamento de Ingeniería Química. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Sevilla.

RESUMEN

Si el diámetro de las fibras que forman una matriz de polímero se reduce desde una escala micrométrica a nanométrica, se produce una serie de características extraordinarias. Entre estas características se encuentran un gran aumento en el área superficial (del orden de 1000 veces mayor), una mayor flexibilidad de la funcionalidad de la superficie y una mejor resistencia mecánica (por ejemplo, rigidez, resistencia a la tracción). Estas propiedades hacen que las matrices de polímeros nanofibrilares sean excelentes candidatos en muchas aplicaciones de gran importancia, que incluyen aplicaciones químicas, alimentarias, farmacéuticas, electrónicas o biomédicas.

Hay varios parámetros que están íntimamente relacionados con las propiedades y características de las fibras obtenidas mediante electrospinning, por lo que su control durante la ejecución del proceso es indispensable. Juegan un papel importante en la formación y estructura de las fibras.

En el siguiente trabajo, procedemos a estudiar tres variables del proceso de electrohilado; en primer lugar, se estudiará el efecto de la concentración del disolvente; en segundo lugar, se estudiará cómo las nanofibras obtenidas afectan a un cambio en el valor de la diferencia de potencial aplicada; y, finalmente, se estudiará el efecto producido por la humedad en el ambiente.

Palabras clave: *Electrohilado, escala nanométrica, concentración de la disolución, diferencia de potencial, humedad.*

ABSTRACT

If the diameter of the fibers that form a polymer matrix is reduced from a micrometric to nanometric scale, a series of extraordinary features take place. Among these features are a huge increase in surface area (in the order of 1000 times higher), a greater flexibility of the surface functionality and a better mechanical resistance (e.g. rigidity, tensile strength). These properties make nanofibrillary polymer matrices excellent candidates in many applications of great importance, including chemical, food, pharmaceutical, electronic or biomedical applications.

There are several parameters that are intimately related to the properties and characteristics of the fibers obtained by means of electrospinning, so their control during the execution of the process is indispensable. They play an important role in the formation and structure of fibers.

In the following work we proceed to study three variables of the electrospinning process; firstly, the effect of the concentration of the solvent will be studied; secondly, it will be studied how the nanofibers obtained affect a change in the value of the applied potential difference; and, finally, the effect produced by humidity in the environment will be studied.

Palabras clave: *electrospinning, nanometric scale, concentration, potencial, humidity.*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El proceso de electrohilado es relativamente innovador y permite la producción continua de fibras en un rango de diámetros que van de 3 nm a 1 μm . Este proceso se basa en la deformación uniaxial o elongación de una gota de líquido viscoelástico de un polímero (fundido o disuelto) para formar un filamento, que a diferencia del hilado mecánico, está formado por repulsiones electrostáticas inducidas por la aplicación de un campo eléctrico de alta tensión (del orden de 10-20 kV). La gota adopta una forma cónica (cono de Taylor) y se proyecta desde una aguja de jeringa en la dirección del colector, que permanece conectado a tierra y a una fuente de alimentación. La distancia entre los dos polos (la aguja

de la jeringa y el colector) se establece típicamente en 10-15 cm. Una membrana compuesta de fibras de diferentes diámetros entre 10 nm y unos pocos micrómetros se forma en la superficie del colector (Mogoşanu y col., 2016).

Hay varios parámetros que están íntimamente relacionados con las propiedades y características de las fibras obtenidas mediante electrospinning, por lo que su control durante la ejecución del proceso es indispensable. Juegan un papel importante en la formación y estructura de las fibras (Jacobs, Anandjiwala y Maaza, 2010). Por lo tanto, es difícil dar proporciones cuantitativas que puedan aplicarse en una amplia gama de polímeros y sistemas de disolventes. Habiendo aclarado esto, hay tendencias generales que son útiles para determinar las condiciones óptimas para un sistema dado:

Viscosidad: se ha demostrado que las fibras finas y continuas no pueden obtenerse con baja viscosidad porque la tensión superficial es el factor dominante y conduce a la formación de perlas, mientras que los niveles muy altos de viscosidad hacen que la inyección sea muy difícil. Un aumento en la viscosidad de la solución típicamente da lugar a un diámetro de fibra más grande y más uniforme.

Tensión superficial: se concluyó que la reducción de la tensión superficial de una solución de polímero podría generar fibras sin presencia de grumos (Reneker y Doshi, 1995). El coeficiente de tensión superficial depende del polímero y el disolvente. El uso de disolventes con menor tensión superficial implica una mejora en el flujo del proceso.

Conductividad de la disolución: las soluciones con alta conductividad tendrán una mayor capacidad para transportar cargas eléctricas que aquellas con baja conductividad. La adición de sales a la solución aumenta la conductividad y, por lo tanto, la fuerza eléctrica para estirar el chorro, lo que promueve una reducción en el diámetro de las fibras. Se ha encontrado que con el aumento en la conductividad eléctrica de la solución hay una disminución significativa en el diámetro de las fibras. Sin embargo, cuando la conductividad es baja, se observa un alargamiento insuficiente del chorro que impide la producción de fibras uniformes.

Voltaje: solo aplicando un voltaje por encima de un umbral es posible que las fibras salgan expulsadas del cono de Taylor. Los bajos voltajes implican que una gota está suspendida en la punta de la aguja y hay un goteo constante de gotas y gotas que pueden terminar en el colector por el efecto del campo eléctrico. El voltaje es uno de los parámetros más importantes en el proceso de electrohilado. Algunos autores afirman que la aplicación de altos voltajes hace que se transporte más fluido en el chorro, lo que da como resultado fibras con diámetros más altos (Ramakrishna et al., 2003), aunque otros afirman que un aumento en el voltaje disminuye el diámetro de las nanofibras (Correia Sencadas, 2012) y también aumenta la probabilidad de obtener fibras con cuentas. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, un campo eléctrico fuerte permite un mayor estiramiento de la solución debido a la presencia de mayores fuerzas electrostáticas de tipo Coulomb en el chorro, lo que promueve una reducción en el diámetro de las fibras.

Parámetros ambientales: existen numerosos estudios que examinan los efectos de los parámetros ambientales en el proceso de electrohilado. Mit-Uppatham et al. (2004) encontraron que el aumento de la temperatura producía un diámetro de fibra más pequeño, atribuyendo este resultado a la relación inversa entre la viscosidad de la solución y la temperatura. En cuanto a la humedad, siendo un factor variable, Casper et al. (2004) informaron que la tasa de evaporación del solvente aumentó a una humedad reducida. Por el contrario, la alta humedad típicamente da lugar a diámetros gruesos de fibra porque las cargas del chorro pueden neutralizarse y las fuerzas de estiramiento se vuelven pequeñas. Otros estudios también revelaron que a medida que aumentaba la humedad, se observaba la producción de pequeños poros circulares en las fibras (Pham et al., 2006).

En la bibliografía se describen diversos métodos para electrohilar el óxido de polietileno (PEO), sin embargo en la mayoría de ellos no se hace un análisis exhaustivo de dicho proceso, obviando en muchos casos algunas de estas variables que tanta importancia tiene en el proceso de electrohilado.

En este trabajo se ha analizado los factores que influyen en la técnica de electrospinning de PEO, con el fin de obtener fibras de este material de dimensiones nanométricas. De este modo, se ha estudiado la influencia de la concentración de ácido, la diferencia de potencial eléctrico y la humedad relativa en el electrohilado de PEO. Para determinar la influencia de estas variables inicialmente se estudió el pH, la tensión superficial, la conductividad y la viscosidad de las disoluciones. Posteriormente se obtuvieron las membranas que fueron analizadas mediante microscopía óptica de barrido.

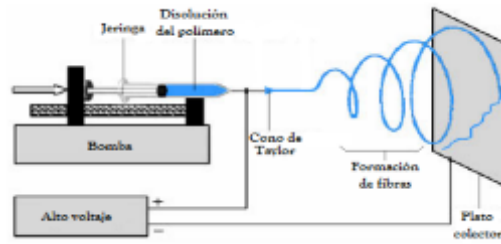


Figura 1: Dispositivo de electrohilado.

METODOLOGÍA

Para llevar a cabo el proceso de electrohilado se han empleado disoluciones de óxido de polietileno en ácido acético:

PEO: El polietilenglicol (PEG), también conocido como macrogol, y como óxido de polietileno (PEO) o polioxietileno (POE), es un poliéter ampliamente empleado en la industria. En la Figura 4 puede verse de forma simplificada cual es el monómero que se repite en la cadena polimérica del polioxietileno. El óxido de polietileno utilizado es de la marca SIGMA-ALDRICH y posee un peso molecular medio 600 kDa.

Ácido acético: Para la elaboración de las disoluciones de ácido acético en las concentraciones de 10% y 50% en volumen (10%AA y 50%AA) se ha utilizado ácido acético glacial de la marca Panreac.

La primera caracterización básica llevada a cabo en este estudio ha estado basada en la determinación del pH, tensión superficial, densidad y viscosidad de las disoluciones. Para la determinación del pH se ha utilizado un pH-metro CyberScan pH1500. Por otra parte, el equipo utilizado para la realización de estas medidas de tensión superficial fue el tensiómetro Sigma 701 Tensiometer. Se utiliza una placa Wilhelmy de geometría rectangular perfectamente conocida, suspendida verticalmente de una balanza de precisión. La viscosidad de las disoluciones se ha medido haciendo uso del densímetro portátil Densito 30PX, mientras el valor de la conductividad se ha determinado haciendo uso del equipo Crison EC-Meter Basic 30+. Por otra parte, para las medidas de viscosidad se ha utilizado el reómetro AR-2000, este equipo estaba equipado con una geometría de placas paralelas que habían sido sometidas a un baño de arena para evitar el fenómeno de deslizamiento. La viscosidad de las disoluciones se determinó mediante curvas de flujo de 0.1 a 10 s⁻¹. La temperatura se mantuvo constante en todo momento a 25°C haciendo uso de un sistema peltier.

Una vez se llevó a cabo la caracterización de las disoluciones, éstas se electrospinaron. En cuanto al dispositivo de electrospinning, se eligió una disposición en horizontal, tal y como se muestra en la Figura 1. Con ello se consigue evitar la llegada al colector de pequeñas gotas de disolución procedentes de la punta de la jeringa. La aguja conectada a la jeringa utilizada en el dispositivo de electrohilado es del calibre 22, por lo que su diámetro interno es $D = 0.5$ mm, mientras que el caudal de circulación impuesto por la bomba de jeringas es de 0.4 mL/h. Para analizar cada una de las disoluciones se han determinado diversas propiedades: pH, tensión superficial, densidad, conductividad y viscosidad. Todas las magnitudes fueron medidas a una temperatura igual a 25°C y se llevaron a cabo cada una de las medias al menos por triplicado.

Una vez obtenidas las membranas, se procedió a caracterizarlas mediante la visualización de su estructura en un microscopio electrónico de barrido (SEM). El equipo utilizado para obtener las imágenes de SEM es el JEOL 6460LV. El voltaje utilizado para la obtención de las imágenes ha sido de 10 kV y se han adquirido imágenes a diferentes aumentos. Mediante las imágenes obtenidas en SEM se podrán seleccionar o descartar sistemas en función a la forma y tamaño de las fibras obtenidas. Además, a partir de estas imágenes se determinarán el diámetro medio de dichas fibras y su desviación típica mediante el análisis de imagen llevado a cabo con el uso del software Image J.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Entre los diversos parámetros que afectan al proceso de electrohilado, se procede a estudiar el efecto que tiene la concentración del disolvente, el voltaje utilizado en el proceso de electrohilado y la humedad ambiental en las nanofibras que son electrohiladas.

Estudio del efecto del disolvente

Para la elección del disolvente se estudian dos disoluciones de óxido de polietileno con la misma concentración (4.0%), modificando el disolvente. En la Tabla 1 podemos ver los resultados obtenidos. La disolución más concentrada también presenta mayores valores de densidad y conductividad eléctrica. La presencia de acético también contribuye a reducir la tensión superficial, con respecto a la del agua (desde un valor de 72.8 mN/m a 20°C), tanto más cuanto mayor es su concentración.

Concentración de acético	pH	Densidad (g/mL)	Tensión superficial (mN/m)	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Viscosidad a 10s^{-1} (mPa·s)
50%AA	1.7	$1.046 \pm 0,004$	43 ± 3	692 ± 3	2400 ± 170
10%AA	2.3	$1.019 \pm 0,001$	53 ± 3	625 ± 3	770 ± 10

Tabla 6: Propiedades de las disoluciones de 4.0% PEO con distinta concentración de ácido acético

El efecto del contenido en acético ha provocado diferencias significativas en la obtención de las fibras, como se ha podido observar al analizar las imágenes de SEM. En la Figura 2 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para las disoluciones al 4.0% de PEO en ácido acético a distinta concentración. Analizando el diámetro de las fibras se obtienen valores de 163 ± 50 nm para las fibras que emplean como disolvente ácido acético al 50%, y 138 ± 11 nm para aquellas que utilizan como disolvente ácido acético al 10%. Por lo tanto, se elige la disolución de ácido acético al 10% como medio para disolver PEO.

Estudio del efecto de la diferencia de potencial eléctrico

Para determinar cuál es el voltaje idóneo para la realización del electrohilado se procede a examinar las imágenes obtenidas a partir de una disolución de óxido de polietileno al 3.5% en ácido acético al 10% utilizando diversos valores de voltaje. Las imágenes de SEM recogidas en la Figura 3 muestran la diferencia en la morfología de las fibras de una disolución de PEO al 3.5% como consecuencia de un cambio en el voltaje aplicado. En la Figura 3 se puede observar que una diferencia de potencial de 5kV no resulta suficiente para obtener nanofibras. Por tanto es necesario superar un voltaje mínimo para obtener membranas de nanofibras, como se observa para 10 y 15 kV. No obstante, un aumento del valor del voltaje produce una evolución hacia la formación de agregados no lineales (nano y micropartículas), que se aleja de la estructura de fibras de diámetro regular deseada. La elección del intervalo de diferencia de potencial se debe al análisis de estudios como el de Zonggang Chen y colaboradores (Chen y col., 2007), en el cual trabajan con voltajes de 10-15 kV.

El voltaje que se ha considerado idóneo para la realización del electrohilado de los sistemas estudiados es 10 kV dado que, como se ha explicado, las fibras presentan una menor formación de agregados en forma de esferoides oblatos.

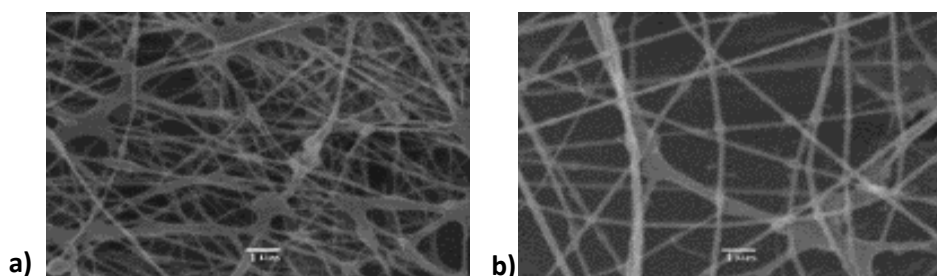


Figura 2: Imágenes de SEM (x10000) de disoluciones de PEO al 4.0% con distinta concentración de disolvente para dos aumentos: a) 50%AA; b) 10%AA. Barra de referencia 1 μm .

Estudio del efecto de la humedad

Para estudiar el efecto de la humedad, se ha estudiado un sistema, el C, que contiene un 3.5% de PEO en ácido acético al 10%. Se han realizado ensayos con humedades relativas que se encuentran por encima y por debajo del 44%, cuyas imágenes de SEM obtenidas tras electrohilado de la disolución C se presentan en la Figura 4.

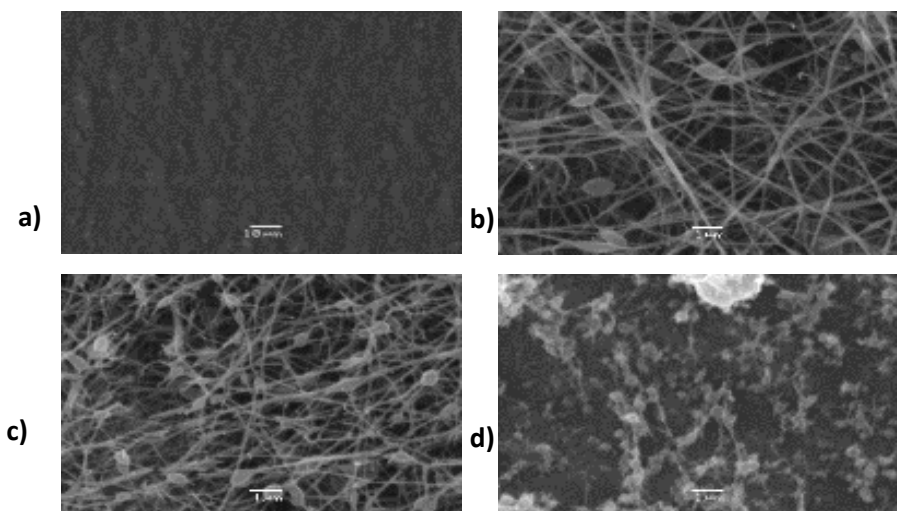


Figura 3: Imágenes de SEM (a:x2000; b,c,d:x10000) de una disolución de PEO al 3.5% a distintos voltajes: a) 5 kV; b) 10 kV; c) 15 kV; d) 20 kV. Barra de referencia a: 10 μ m; b, c, d: 1 μ m

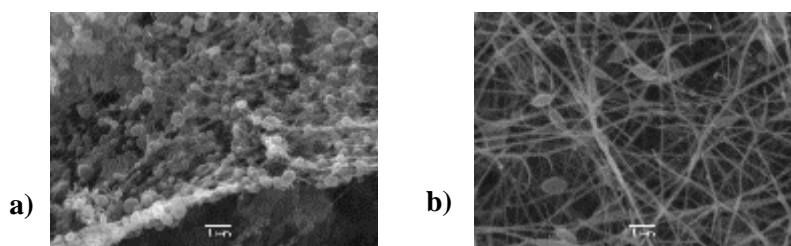


Figura 4: Imágenes de SEM (x10000) de fibras a partir de una disolución de PEO 3.5% en dos condiciones de humedades relativas distintas: a) >44%
b) <44%. Barra de referencia 1 μ m.

Como se puede observar en la Figura 4, un aumento de la humedad por encima de un 44% conduce a membranas formadas esencialmente por glóbulos, impidiendo que se formen las fibras, que si se obtienen por debajo de dicho valor de humedad relativa.

Por consiguiente la humedad relativa ambiental resulta determinante para el proceso de electrohilado, de tal forma que el proceso se ha realizado sólo cuando la humedad no ha sobrepasado el límite establecido.

Los resultados se asemejan a los obtenidos por Jan Pelipenko y colaboradores, los cuales muestran el efecto de la humedad en sistemas de PEO, PVA y otros (Pelipenko y col., 2013).

CONCLUSIONES

Entre otros parámetros, se ha descubierto que la humedad relativa (HR), el campo de potencial eléctrico y la viscosidad son esenciales para obtener esteras de nanofibras electrospun adecuadas:

Por encima del 44% de HR, se promueve la formación de ritmos en lugar de nanofibras. Por debajo del 44% de humedad relativa, se pueden obtener esteras de nanofibras electrospun bastante homogéneas.

Un valor de bajo potencial (por ejemplo, 5 kV) no conduce a la formación adecuada de filamentos, mientras que un valor alto (por ejemplo, 20 kV) promueve la formación de perlas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al ministerio de economía y competitividad la financiación otorgada a través del proyecto CTQ2015-71164-P. Además, los autores también agradecen al Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla por el acceso al microscopio SEM JEOL 6460LV.

BIBLIOGRAFÍA

- Chen, Z., Mo, X., Qing, F. (2006). Electrospinning of collagen-chitosan complex. *Elsevier*. 61, 3490-3494.
- Correia, DM., Sencadas, V. (2012). Determination of the parameters affecting electrospun chitosan fiber size distribution and morphology. *Carbohydrate Polymers*, 87,1295-1301.
- Jacobs, V., Anandjiwala, R. D., & Maaza, M. (2010). The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(5), 3130-3136.
- Mit-uppatham, C., M. Nithitanakul, & Supaphol, P. (2004). Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(17), 2327-2338.
- Mogoșanu, G.D., Grumezescu, A.M., Mogoantă, L., Bejenaru, L.E., Bejenaru, C. (2016). Chapter 4 - Applications of nanobiopolymers for soft tissue engineering. in: *Nanobiomaterials in Soft Tissue Engineering*, William Andrew Publishing, pp. 83-109.
- Pham, Q.P., Sharma, U. and Mikos, A.G. (2006). Mikos, Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. *Tissue Engineering*, 12(5), 1197-1211.
- Pelipenki, J., Kristl, J., Jankovic, B., Baumgartner, S., Kocbek, P. (2013). The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofiber. *International Journal of Pharmaceutics*, 456, 125-13
- Ramakrishna, S., Huang, Z.M., Kotaki, M. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composite Science Technology*, 63 (15):2223-2253.