



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Nano-zuntz berri eta erabilgarrien
fabrikazioa electrospinning
jasangarriaren bidez**

*Mario Martinez Yubero eta
Edurne González*

193-199 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.24>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Nano-zuntz berri eta erabilgarrien fabrikazioa *electrospinning* jasangarriaren bidez

Mario Martinez, Edurne González

*POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea
UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Hiribidea 72, 20018 Donostia*

mario.martinez@polymat.eu

Laburpena

Lan honetan partikula tamaina ezberdineko metil metakrilato (MMA) eta butil akrilato (BA) latexak harilkatu dira *electrospinning* jasangarriaren bitartez polibinil alkohola (PVA) matrize polimeriko bezala erabilia. Hainbat teknika erabiliz, biskositatearen azterketa, *Ekorketa Bidezko Mikroskopia Elektroniko* (SEM) bidezko irudiak...ikusi da partikula tamainak, PVA kopuruak eta solido edukiak zuzenean eragiten diotela zuntzaren tamaina eta morfologia.

Hitz gakoak: *Electrospinning* jasangarria, latex zuntzak, PVA

Abstract

In this work methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) latexes with different particle sizes are spun by green electrospinning using poly (vinyl alcohol) (PVA) polymer as a template. Using different techniques, analysis of viscosity, pictures by Scanning Electron Microscope (SEM)...it was observed that the particle size, PVA amount and solid content have a direct impact on the size and morphology of the nanofibres.

Keywords: Green electrospinning, latex fibres, PVA

1. Sarrera eta motibazioa

Electrospinning (zuntzen elektro biraketa) eremu elektriko baten bidez ehunka nanometroko diametroa duten zuntzak lortzeko metodo moderno eta efiziente bat da. Metodo honen bidez lortutako zuntz ultra-finak ezaugarri bikainak dituzte, azalera bolumen erlazio izugarria, egitura porotsua, edo funtzionaltasun moldagarria esate baterako. Material hauek duten ezaugarriak esker aplikazio askotan erabilgarriak izan daitezke, ehun, filtro, medikamentu banaketan, zaurien sendaketan, sentsoare, ingurumenaren sendabide edo katalizatzaile bezala beste batzuen barruan. (Toriello et al., 2020; Xue et al., 2019)

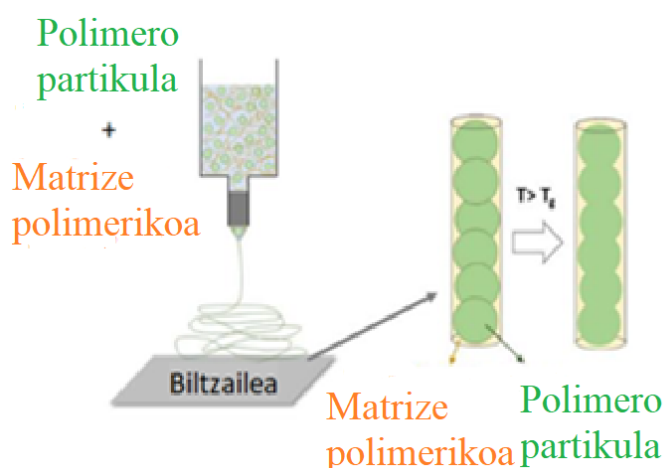
Gaur egun, gehien erabiltzen den *electrospinning* metodoa soluzio bidezkoa da; hala ere, aplikazio industrialetarako desabantaila nagusi batzuk ditu. Lehenik eta behin, organikoak diren disolbatzaile toxiko eta sukoiak erabilerak, problematikoak izan daitezkeelako produkzio industrialean ingurumen eta segurtasun arauketengatik. Honi aurre egiteko, ura erabili daiteke disolbatzaile bezala, baina uretan disolbagarriak diren polimeroak soilik harilkatu daitezke eta hau, desabantaila bat izan daiteke zenbait erabileretarako. Bigarren muga disoluzioan erabilitako polimeroaren kontzentrazioarekin erlazionatuta dago. Soluzio *electrospinning* bidez erabiltzen diren polimero disoluzioen kontzentrazioak %10-15 izaten da gehienez. Kontzentrazio altuagoak erabiliz gero, haril ezina den disoluzio oso likatsua lortzen da. Kontzentrazio muga honek produktibitatea nabarmenki murrizten du. (Agarwal eta Greiner, 2011)

Suspentsio *electrospinning* (edo *electrospinning* jasangarria) polimero dispertsio urtsu batean oinarritutako metodo berria da. Prozesu honetan polimero dispertsio urtsu bat (latex ere deitua) hariltzen da matrize polimeriko baten laguntzarekin (uretan disolbagarria den polimeroa). Metodo

honek ura erabiltzen duenez ingurune bezala *electrospinning* prozesurako, lehen aipatutako desabantaileri aurre egiten die. Ez hori bakarrik, polimero kontzentrazio handiagoak erabili daitezke eta beraz, prozesuaren produktibitatea asko handitu daiteke. (Agarwal eta Greiner, 2011; Crespy et al., 2012; Gonzalez et al., 2021)

Matrize polimerikoa beharrezkoa da polimero kateak katramilatzeko zuntzen formazioan zehar, gainera, itsasgarri bezala jokatzeko du polimero partikula artean. *Electrospinning* prozesuaren bukaeran, polimero partikulak zuntzek osatzen duten matrize polimerikoaren barruan paketatuko dira. Polimero partikulen beira trantsizio tenperatura (T_g) giro tenperatura baino baxuagoa bada, koaleszentzia jasango dute fase jarrai bat sortuz. Bestalde, polimeroaren T_g -a giro tenperatura baino handiagoa bada, partikulak esfera itxura mantenduko dute (1. irudia). Nahi izanez gero matrize polimerikoa zuntzetik kendu daiteke, zuntzak uretan sartuz. (Buruaga et al., 2010; Yuan eta Zhang, 2012)

1. irudia. *Electrospinning* jasangarria azaltzeko diagrama eta zuntzen formazioa



Harilkatzen den nahastearen biskositateak lortzen den zuntzen morfologian eragin zuzena duela ikusi da literatura. Nahastearen biskositatea handitzean, zuntz homogeneousagoak lortzen dira. Nahastearen biskositatea, matrize polimerikoaren masa molekularra eta kopurua aldatuz, solido edukia aldatuz edo tamaina ezberdineko partikulak erabiliz aldatu daiteke. Beraz aldagai hauek guztiak eragin zuzena izango dute lortzen den zuntzaren morfologian. (Gonzalez et al., 2021)

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Electrospinning jasangarriaren inguruko lehen lana Greiner eta lankideek argitaratu zuten 2007-an, geroztik lan ezberdinak atera dira matrize polimeriko/partikula ratio, partikula tamainak edo T_g -a balioak aldatuta. Hala ere, literaturan lan gutxi daude hasierako latexaren konposizioak, bukaeran lortzen diren zuntzen morfologian duen eragina sakon aztertu eta ulertzen dutenak. (Stoiljkovic et al., 2007)

Lan honetan, partikula tamaina ezberdineko metil metakrilato/butil akrilato MMA/BA latexak erabili dira eta polibinil alkohola (PVA) erabili da matrize polimeriko bezala. Helburu ezberdinak egon dira, alde batetik partikula tamainak zuntzaren morfologian duen eragina aztertzea. Bestalde, PVA/partikula ratioak eta solido edukiaren eragina zuntzaren morfologian eta azkenik nahastean erabilitako PVA kopurua ahalik eta gehien murriztea.

3. Ikerketaren muina

3.1. Atal esperimentalak

Lan honetan emulsio polimerizazioz sintetizatutako hiru latexekin lortutako nano-zuntzen ezaugarrien analisia egin da. Horretarako, *electrospinning* prozesua egin ondoren aurrerago azaltzen diren teknikak erabiliz zuntzak aztertu dira.

3.1.1. Materialak

Partikula tamaina ezberdineko hiru MMA/BA latex erabili dira % 40 solido edukiarekin (1. taula). Mowiol 47-88 (PVA, Sigma-Aldrich) erabili da matrize polimeriko bezala, honen masa molekularra 138900 g/mol izanda. Ur destilatua erabili da nahaste guztien prestakuntzarako.

1. taula. MMA/BA latexak

Izena	Polimero partikulen batez besteko diametroa (nm)
L-100	100
L-200	200
L-300	300

3.1.2. *Electrospinning*-erako erabili diren nahasteen prestaketa

PVA/partikula eta solido eduki ezberdineko nahasteak prestatu dira. Horretarako, 250 ml-ko erreaktore batean latexa, PVA ur disoluzioa (% 10 masan) eta ur destilatua sartu eta 200 rpm-tan nahastu dira 15 minutuz.

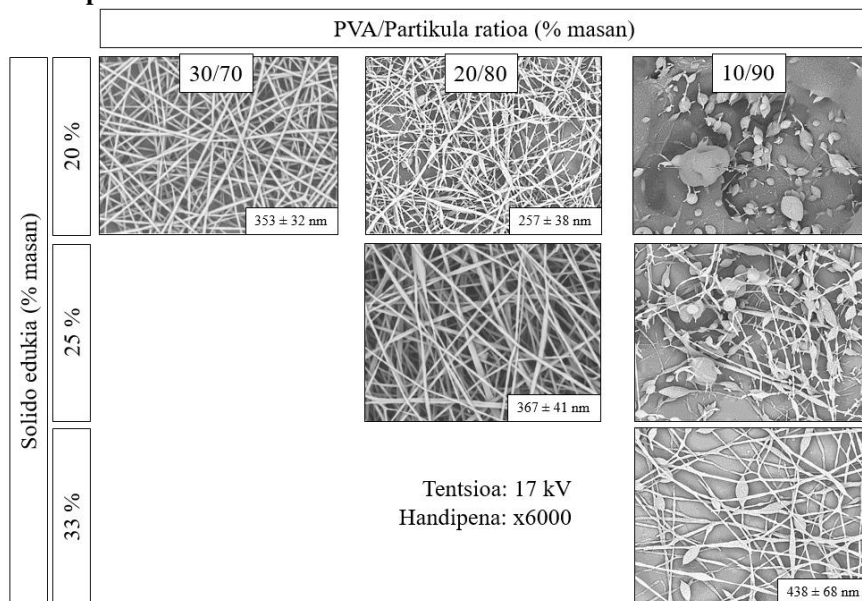
3.1.3. Karakterizazioa

Lortutako nahasteen biskositatea neurtu da 0,001-1000 s⁻¹-eko biratze abiaduran geometria zilindrikoa duen erreometroa (AR 1500) erabiliz. *Electrospinning* bidez lortutako zuntzen morfologiak *Ekorketa Bidezko Mikroskopia Elektronikoa* (SEM) erabiliz aztertu da. Zuntzen batez besteko diametroa kalkulatzeko 50 neurketa egin dira lagin bakoitzeko. Neurketa hauek laginaren gune ezberdinetan ateratako hiru irudietan egin dira ImageJ software-a erabilita.

3.2 Emaitzak eta ondorioak

Lehenik eta behin hiru PVA/partikula ratio ezberdinak dituzten laginak harilkatu eta aztertu dira: 30/70, 20/80 eta 10/90. Erabilitako latexa L-200 izan da. 2. irudian SEM erabiliz lortutako zuntzen irudiak agertzen dira.

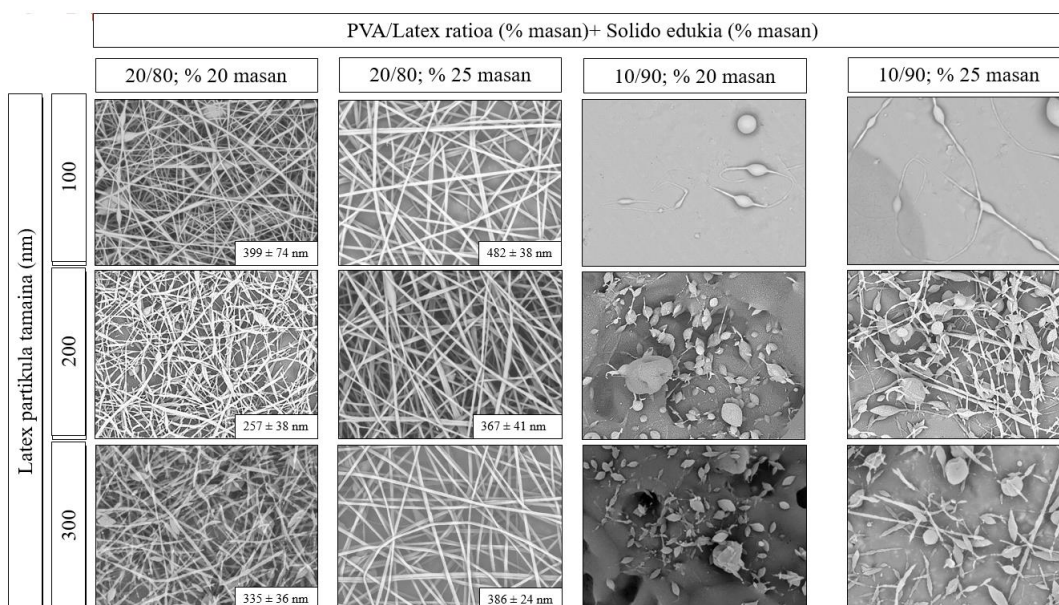
2. irudia. PVA/partikula ratio eta solido eduki ezberdinekin lortutako zuntzen SEM irudiak



Ikusi daitekeen bezala, solido eduki baterako, PVA kopurua handitzean zuntz homogeneousak lortu dira. Honen arrazoiak PVA kopurua handitzean harilkatuko den nahastearen biskositatea handitzen dela da. Gainera, geroztik eta PVA kantitatea handiagoa izan, solido eduki konstante batean, lortutako zuntzen diametroa handitzen da. Bestalde, PVA/partikula ratioa konstante mantentzean (20/80) eta solido edukia igotzean zuntzen morfologia hobetzen da eta diametroa handitzen da. PVA/partikula 10/90 ratioan, nahiz eta solido edukia asko igo, ezin izan da zuntzen morfologia homogeneousoa lortu. Honen arrazoiak harilkatu den nahastearen biskositate falta izan daiteke, izan ere, zuntzak lortzeko nahasteak biskositate minimo bat izan behar dute, 0,13-0,24 Pa·s tartean (200 s^{-1} -tan neurtuta), hortik beherako biskositatea duten nahasteek morfologia ez homogeneousoko zuntzak sortzen dituzte.

Esperimentu berdina errepikatu da beste partikula tamainako latexekin, lortutako emaitzak 3. irudian agertzen dira.

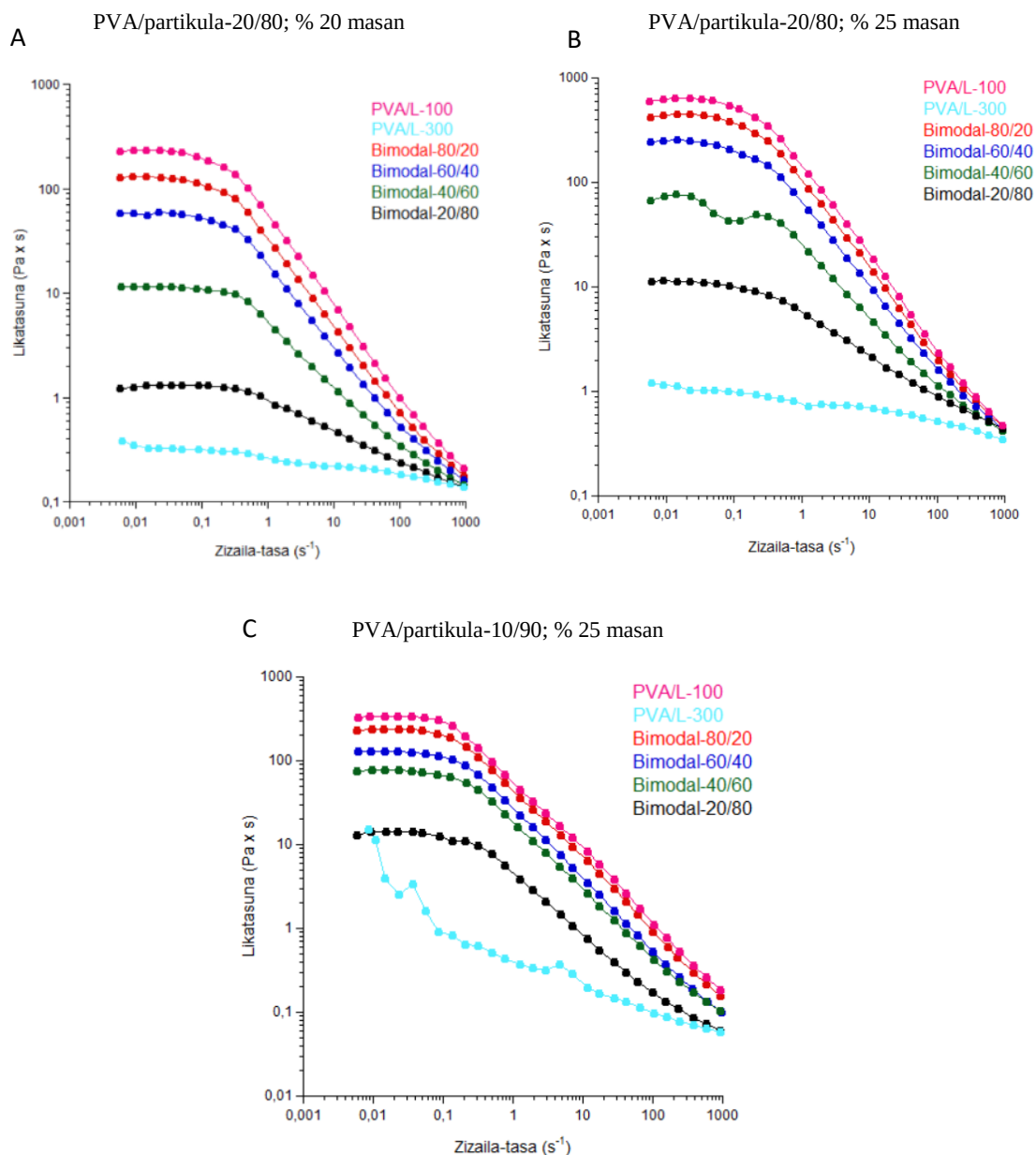
3. irudia. Partikula tamaina ezberdineko latexak erabiliz lortutako zuntzak. PVA/partikula ratio eta nahastearen solido edukia aldatuz



Irudiak aztertuz, PVA/partikula ratioa 20/80 den kasuan, solido edukia handiagoa denean zuntzen diametroa handitzen da eta gainera morfologian hobekuntza nabaritzen da. Partikula tamainaren eragina aztertuz, zuntzen diametroak analizatuz ez da ikusten erlazio zuzenik partikula tamaina eta zuntzen diametroaren artean. Bi solido edukietan, zuntz lodienak L-100 latexarekin lortu dira. L-200 latexa erabiltzean zuntzen diametroa txikitu egiten da eta L-300 erabiltzean berriz ere handitu. Bestalde, PVA kantitatea % 10-era jaisten bada zuntzen morfologia galtzen da nahiz eta solido edukia % 25-era igo.

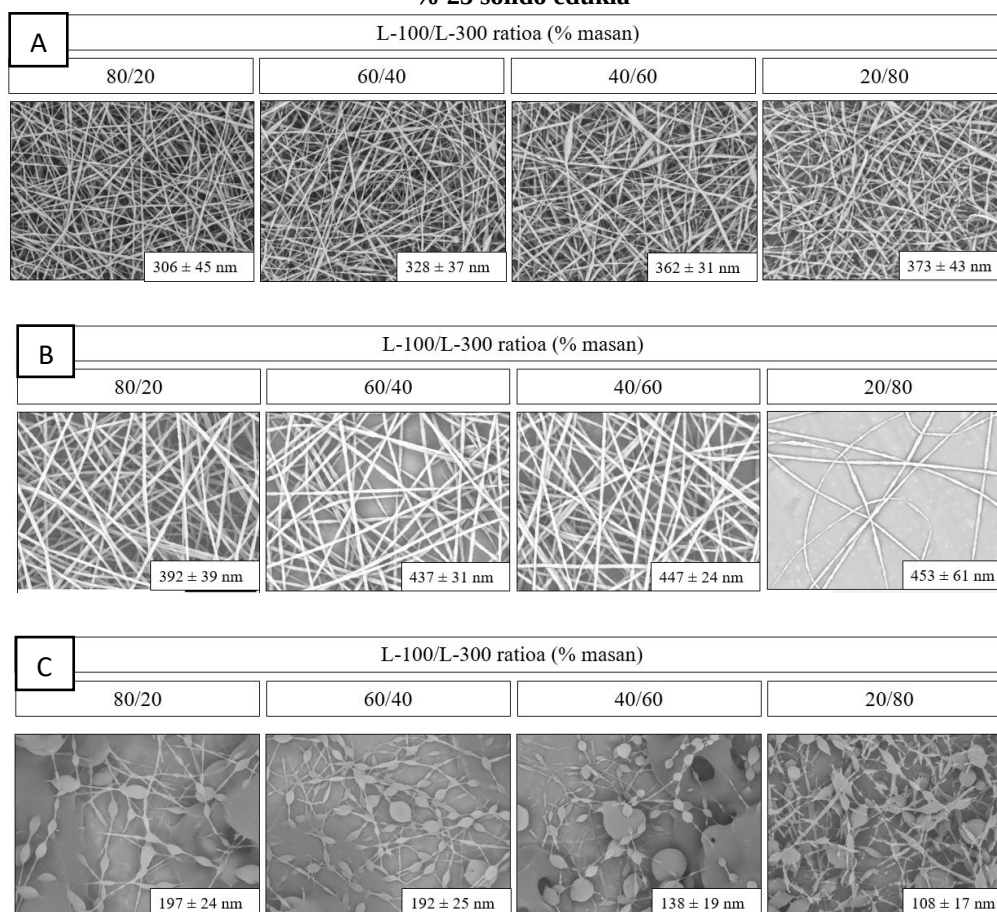
Latex bimodalaren eragina zuntzen morfologian ere aztertu da. Horretarako L-100 eta L-300 latexak nahastu eta lau latex bimodal lortu dira. L-100/L-300 ratio ezberdinak erabili dira: 80/20, 60/40, 40/60 eta 20/80 (% partikula masan). Latex bimodal hauek PVA disoluzioarekin nahastu dira 20/80 eta 10/90 PVA/partikula ratioan eta %20 eta % 25 solido edukiekin. 4. irudian latex bimodalekin lortutako nahasteen biskositateak biratze abiaduraren aurrean erakusten dira.

4. irudia. PVA/partikula bimodalekin lortutako biskositateak



Grafikoak aztertuta ondorio nagusi bat atera daiteke, latex bimodalaren biskositateak bi latex monomodalaren biskositateen artean daude. Hiru kasuetan PVA/L-100 nahasteak biskositate altuena dauka, eta aurkakoa gertatzen da 300 nm-ko partikulak dituen nahasteekin, biskositate txikienak lortuz. Latex bimodalaren artean, L-100 latexaren ratioa handitzean biskositatea handiagoa izango du nahasteak. 5. irudian *electrospinning* eta gero lortutako zuntzak ikus daitezke.

5. irudia. Latex bimodalekin lortutako zuntzak. (A)- 20/80 PVA/partikula ratioa, % 20 solido edukia; (B) 20/80 PVA/partikula ratioa, % 25 solido edukia; (C) 10/90 PVA/partikula ratioa, % 25 solido edukia



PVA/partikula ratioa 20/80 duten laginak konparatuz gero hobekuntza nabarmena ikusten da nahaste monomodaletatik (3. irudia) bimodaletara (5. irudia). Ez hori bakarrik, bi solido edukietan (%20 eta %25) lortu diren zuntzen diametroa handitu egiten da L-300 kopurua handitzean nahiz eta nahastearen biskositatea txikitu. Bukatzeko, PVA kantitatea % 10-era jaitsi denean lortu diren zuntzen morfologia ez da homogeneoa izan nahiz eta solido edukia % 25 izan.

6. Ondorioak

Lan honetan MMA/BA kopolimeroz osatuko latex partikulak harilkatu dira PVA matrize polimeriko bezala erabiliz. Latexaren partikula tamaina, partikulen bimodaltasuna, PVA/partikula ratioa eta nahastearen solido edukia aldatu dira eta parametro huen eragina zuntzen morfologian aztertu da. Biskositateak zuntzen morfologian eragina zuzena duela ikusi da. PVA kopurua eta solido edukia handitzean, biskositatea handitzen da eta ondorioz zuntz homogeneagoak lortzen dira diametro handiagoekin. Partikula monomodalekin, ez dugu erlazio zuzen bat ikusi partikula tamaina eta zuntzen tamainaren artean. Partikula bimodalekin, zuntzen diametroa partikula txikien eta handien arteko ratioaren arabera dela ikusi dugu. Bukatzeko, erabili dugun PVA-

rekin, PVA kopurua % 10-era murriztean, biskositatea asko txikitzen da eta ondorioz ezin ditugu zuntz homogeneoak lortu.

7. Etorkizunean planteatzen den norabidea

Egindako lana oinarri moduan hartuta, interesgarria izango litzateke erabilitako PVA matrizearen masa molekularra handitzea, likatasun handiagoko nahasteak lortzeko eta PVA kopuru txikiagoa duten zuntzak lortzeko. Horrez gain, zuntzei PVA kentzean lortuko liratekeen zuntzen morfologia aztertzea interes handikoa izango litzateke.

8. Erreferentziak

Agarwal, S., & Greiner, A. (2011). On the way to clean and safe electrospinning-green electrospinning: emulsion and suspension electrospinning. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(3), 372-378. 10.1002/pat.1883

Buruaga, L., Sardon, H., Irusta, L., González, A., Fernández-Berridi, M. J., & Iruin, J. J. (2010). Electrospinning of Waterborne Polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(2), 1176-1179. 10.1002/app.31219

Crespy, D., Friedemann, K., & Popa, A. (2012). Colloid-Electrospinning: Fabrication of Multicompartment Nanofibers by the Electrospinning of Organic or/and Inorganic Dispersions and Emulsions. *Macromolecular Rapid Communications.*, 33(23), 1978-1995. 10.1002/marc.201200549

Gonzalez, E., Barquero, A., Muñoz-Sanchez, B., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2021). Green Electrospinning of Polymer Latexes: A Systematic Study of the Effect of Latex Properties on Fiber Morphology. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 11(3), 706. 10.3390/nano11030706

Stoiljkovic, A., Ishaque, M., Justus, U., Hamel, L., Klimov, E., Heckmann, W., Eckhardt, B., Wendorff, J. H., & Greiner, A. (2007). Preparation of water-stable submicron fibers from aqueous latex dispersion of water-insoluble polymers by electrospinning. *Polymer (Guilford)*, 48(14), 3974-3981. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.050>

Toriello, M., Afsari, M., Shon, H., & Tijing, L. (2020). Progress on the Fabrication and Application of Electrospun Nanofiber Composites. *Membranes (Basel)*, 10(9), 204. 10.3390/membranes10090204

Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials and Applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>

Yuan, W., & Zhang, K. (2012). Structural Evolution of Electrospun Composite Fibers from the Blend of Polyvinyl Alcohol and Polymer Nanoparticles. *Langmuir*, 28(43), 15418-15424. 10.1021/la303312q

9. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) eta POLYMAT-eri laguntza ekonomikoarengatik. Baita nire zuzendariari, proiektua aurrera ateratzeagatik eta niri egiteko aukera emateagatik.