

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH VÀ CƯỜNG ĐỘ ĐIỆN ÁP TRONG QUÁ TRÌNH KÉO SỢI TĨNH ĐIỆN ĐẾN HÌNH THÁI HỌC CỦA MÀNG XƠ NANO

RESEARCH ON EFFECT OF SOLUTION CONCENTRATION AND VOLTAGE DENSITY IN ELECTROSPINNING PROCESS TO MORPHOLOGY OF NANOFIBERS MEMBRANE

Đào Anh Tuấn¹, Vũ Thị Ngọc Thủy², Nguyễn Thị Hồng Thái²

¹Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

²Trường Cao đẳng nghề Vĩnh Phúc

TÓM TẮT

Nồng độ dung dịch polymer và cường độ điện áp trong quá trình kéo sợi tĩnh điện là hai thông số quan trọng ảnh hưởng đến hình thái học của màng xơ nano. Trong bài báo này, các tác giả đã sử dụng dung dịch PVA ở các nồng độ 3%, 5%, 7%, 10%, và 15% thực hiện kéo sợi tĩnh điện ở điện áp 18kV, và thực hiện kéo sợi tĩnh điện với các cường độ điện áp 1kV/cm, 1,5kV/cm, 1,8kV/cm, 2,3kV/cm và 2,7kV/cm cho dung dịch PVA có nồng độ 10% nhằm đánh giá ảnh hưởng của nồng độ dung dịch polymer và cường độ điện áp đến hình thái học của màng xơ nano. Kết quả chỉ ra rằng, nồng độ dung dịch PVA tăng sẽ làm tăng đường kính của xơ và làm giảm số hạt beads trong màng xơ, hình dạng hạt beads chuyển từ dạng dài sang dạng hình cầu, còn khi tăng cường độ điện áp, đường kính xơ giảm, số hạt beads tăng lên, hình dáng của hạt beads chuyển từ dạng dài sang dạng cầu.

Từ khóa: Công nghệ kéo sợi tĩnh điện, nồng độ dung dịch, cường độ điện áp, hình thái học màng xơ nano.

ABSTRACT

Polymer solution concentration and voltage density in electrospinning process are two important parameters which effect to morphology of nanofibers membrane. In this paper, authors have two experiments. The first experiment, PVA solution with concentration of 3%, 5%, 7%, 10%, 15% and 18% were used to do electrospinning with voltage 18kV. The second experiment, 10% concentration of PVA solution was used to do electrospinning with different voltage densities of 1 kV/cm, 1,5kV/cm, 1,8kV/cm, 2,3kV/cm and 2,7kV/cm. The results show that when solution concentration increase, causing the diameter of nanofiber increase, the number of beads decrease, and the shape of beads changes from spindle-like into sphere. When increasing voltage density, results in decreasing of nano fiber diameter, increasing number of beads, changing the shape of beads from spindle-like into sphere.

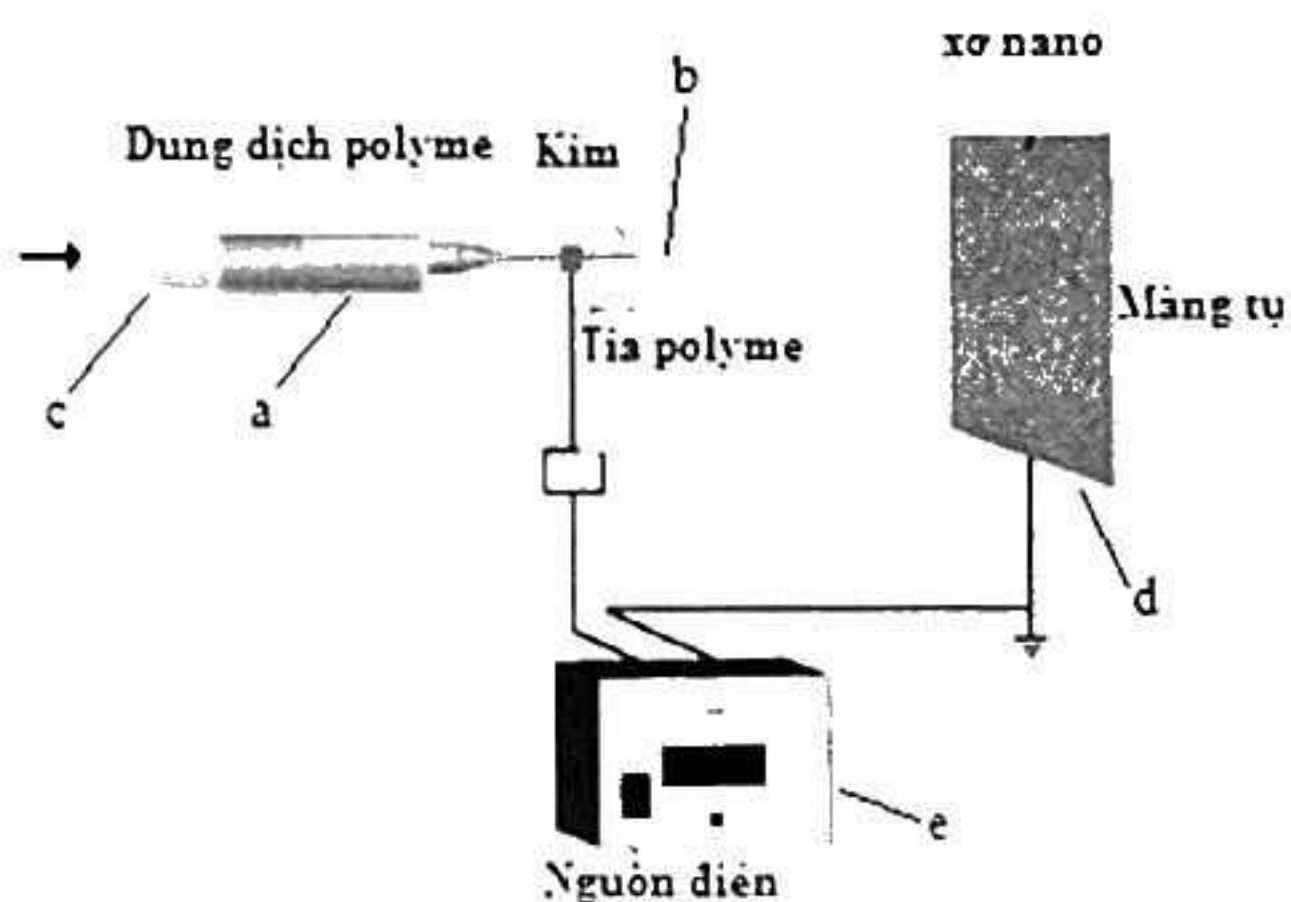
Keywords: Electrospinning, solution concentration, voltage density, morphology of nanofibers membrane

1. GIỚI THIỆU

Công nghệ kéo sợi tĩnh điện (Electrospinning) hiện đang được rất nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu. Sản phẩm của công nghệ này là màng xơ nano, nó có nhiều ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: Trong lĩnh vực quân sự, lĩnh vực y tế, lĩnh vực chăm sóc sức khỏe, làm đẹp, lĩnh vực may mặc...[1].

Trong công nghệ kéo sợi tĩnh điện có hai loại thiết bị tạo màng xơ nano, đó là thiết bị dùng kim và thiết bị dung trực. Do có thể sử dụng nhiều loại nguyên liệu khác nhau, nên thiết bị tạo màng xơ nano dùng kim được sử dụng nhiều.

Sơ đồ nguyên lý của thiết bị dùng kim như hình 1.1:



Hình 1.1: Thiết bị kéo sợi tĩnh điện dùng kim

Dung dịch Polymer (a) được chứa trong xylanh và được đẩy ra đầu kim bằng pitt tông (c) với tốc độ phù hợp. Nguồn điện cao thế (e) được nối với đầu kim phun và màng tụ (d). Với điện áp phù hợp, lực điện tích sẽ tác động vào giọt polymer ở đầu kim, tạo thành tia phun (b), đẩy dung dịch polymer từ tia phun đến màng tụ (d). Trong quá trình đi từ tia phun đến màng

thu, dung dịch polymer được kéo dài và bay hơi và sẽ tạo thành các xơ có kích thước nano, tụ lại trên màng tụ (d).

Trong quá trình kéo sợi tĩnh điện, có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tính chất và hình thái học của màng xơ nano được tạo ra, như ảnh hưởng của các thông số công nghệ gồm: Điện áp hay cường độ điện áp, tốc độ phun polymer, đường kính vòi phun, đặc tính môi trường... Hay như ảnh hưởng của các thông số dung dịch polymer sử dụng gồm: Loại polymer, nồng độ dung dịch, độ nhớt dung dịch, sức căng bề mặt, tốc độ bay hơi của dung môi,...

Trong các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất và hình thái học của màng xơ nano kể trên, thì nồng độ dung dịch và cường độ điện áp là hai thông số rất quan trọng. Có nhiều các công trình nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của hai thông số này đến tính chất màng xơ khi thực hiện kéo sợi tĩnh điện cho nhiều loại polymer khác nhau.

Rất nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, để tạo ra xơ nano hay màng xơ nano bằng công nghệ kéo sợi tĩnh điện thì nồng độ dung dịch không thể nào quá thấp. Bằng công nghệ này nếu dung dịch có nồng độ thấp dung dịch bao gồm các hạt beads và xơ. Hình dạng của các hạt beads thay đổi từ dạng hình cầu sang dạng hình bầu dục và đường kính của xơ nano sẽ tăng khi tăng nồng độ dung dịch [2- 6]. Mặt khác, nếu nồng độ dung dịch quá cao rất khó để tạo ra xơ vì độ nhớt của dung dịch cao. Nếu tạo ra xơ thì đường kính xơ rất lớn. Do vậy, cần phải tối ưu hóa nồng độ dung dịch trong quá trình kéo sợi tĩnh điện [7]. Các nhà nghiên cứu tìm ra mối quan hệ giữa nồng độ dung dịch và đường kính của xơ theo đó tăng nồng độ thì đường kính tăng. Về cường độ điện áp, Reneker và các cộng sự [8] đã chỉ ra rằng, không có nhiều ảnh

hường của cường độ điện áp đến đường kính xơ khi thực hiện kéo sợi tĩnh điện cho dung dịch polyethylene oxide. Một số nhà khoa học lại chỉ ra là: Nếu dùng điện áp cao hơn thì có thể tạo ra đường kính xơ lớn hơn [9,10]. Một số nhà khoa học khác lại chỉ ra rằng khi tăng cường độ điện áp thì đường kính của xơ nano lại giảm như [11,12].

Trong bài báo này, các tác giả sẽ thực hiện đánh giá ảnh hưởng của nồng độ dung dịch PVA và cường độ điện áp trong quá trình kéo sợi đến một số đặc tính hình thái học của màng xơ như: Đường kính xơ, số hạt beads, kích thước hạt beads và hình dạng của hạt beads.

2. THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu sử dụng:

Nguyên liệu sử dụng là polymer PVA Mowiol 8-88, khối lượng phân tử 67000 g/mol, nguồn gốc từ Đức, ở dạng hạt rắn. Polymer này được pha với nước cất, khuấy đều bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ 105°C trong khoảng thời gian 4 giờ đồng hồ, tạo thành dung dịch polymer có nồng độ 15%. Từ dung dịch này, thực hiện pha loãng bằng nước cất tạo thành các dung dịch có nồng độ 3%, 5%, 7%, 10%, khuấy đều trong 5 phút, và để trong 24 giờ đồng hồ trước khi thực hiện kéo sợi tĩnh điện.

Thiết bị sử dụng:

Tác giả thực hiện tạo màng xơ nano trên thiết bị NEU1 của Trung Quốc ở Viện ITIMS, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội. Sử dụng nguồn điện thường 220kV/60Hz.

Điện áp chuyên đổi để kéo sợi là điện cao thế 1 chiều, có dải điện áp từ 0 kV đến 50 kV. Trong quá trình tạo màng xơ nano, khoảng cách giữa hai cực được giữ cố định là 10 cm cho tất cả các thí mẩu.

Các dung dịch với nồng độ khác nhau sẽ được đem đi thực hiện tạo màng xơ trên thiết bị NEU1 với các cường độ điện áp khác nhau. Bảng dưới đây chú giải các mẩu màng xơ nano được tạo ra.

Bảng 2.1: Chú giải ký hiệu mẩu:

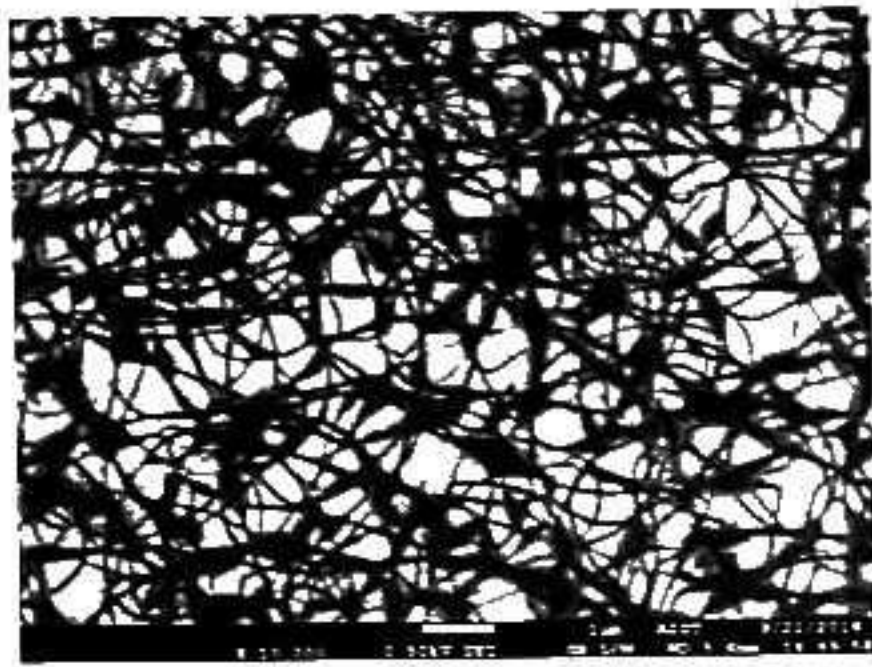
TT	Ký hiệu mẩu	Nồng độ dung dịch (%)	Điện áp kéo sợi (kV/cm)
1	3-18kV	3	1,8
2	5-18kV	5	1,8
3	7-18kV	7	1,8
4	10-18kV	10	1,8
5	15-18kV	15	1,8
6	10-10kV	10	1
7	10-15kV	10	1,5
8	10-23kV	10	2,3
9	10-27kV	10	2,7

Các màng xơ nano sau khi được tạo ra, sẽ được đem đi chụp ảnh SEM với độ phóng đại 10.000 lần, bằng máy chụp JEOL-JMS-7600F tại Viện AIST, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

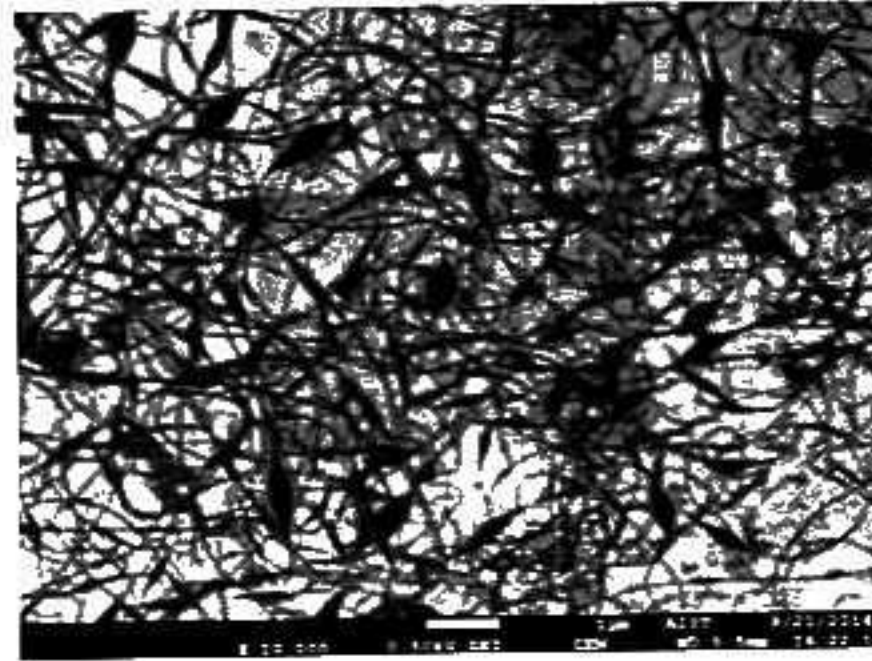
Từ ảnh SEM của các mẩu đã chụp, tác giả thực hiện đo đường kính trung bình xơ trong màng xơ của các mẩu được đo bằng phần mềm Perfect Screen Ruler.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

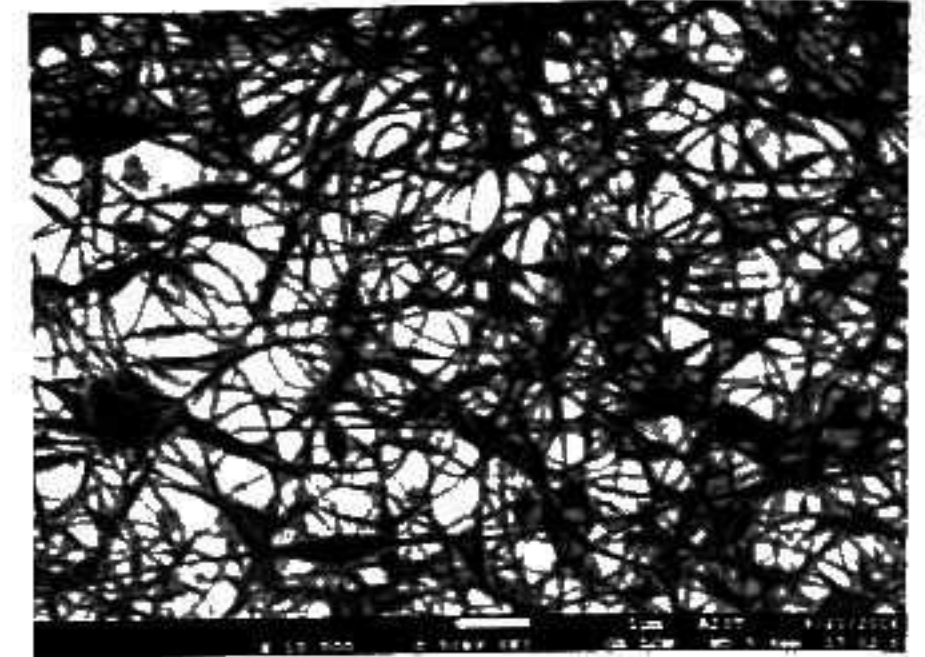
3.1. Kết quả đo ảnh SEM các mẫu



a. Ảnh SEM 3-18kV



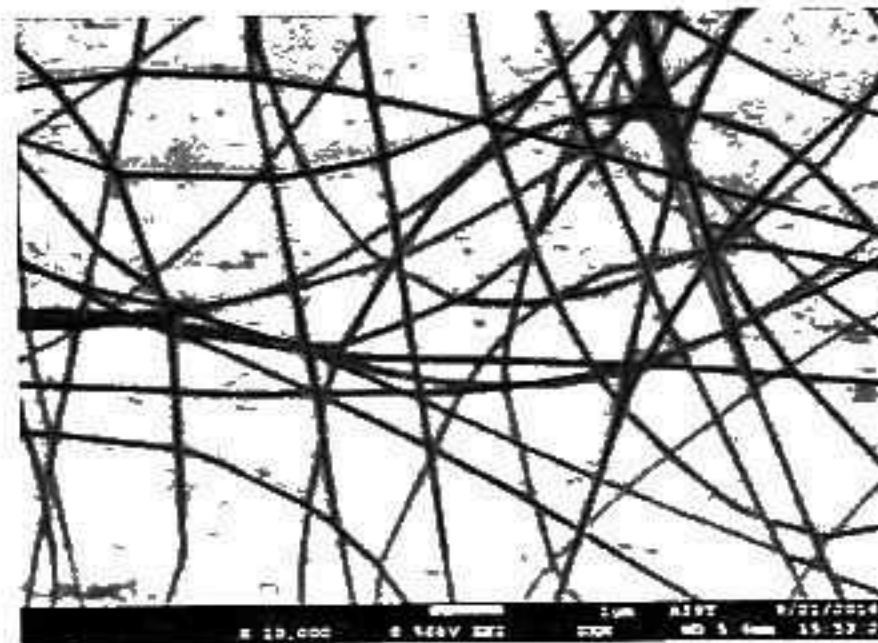
b. Ảnh SEM 5-18kV



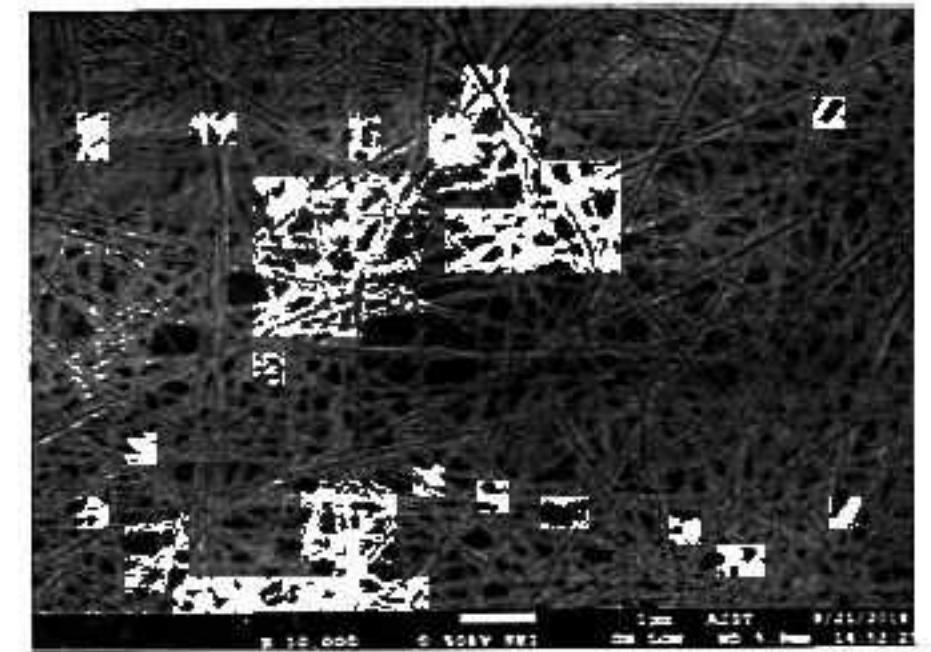
c. Ảnh SEM 7-18kV



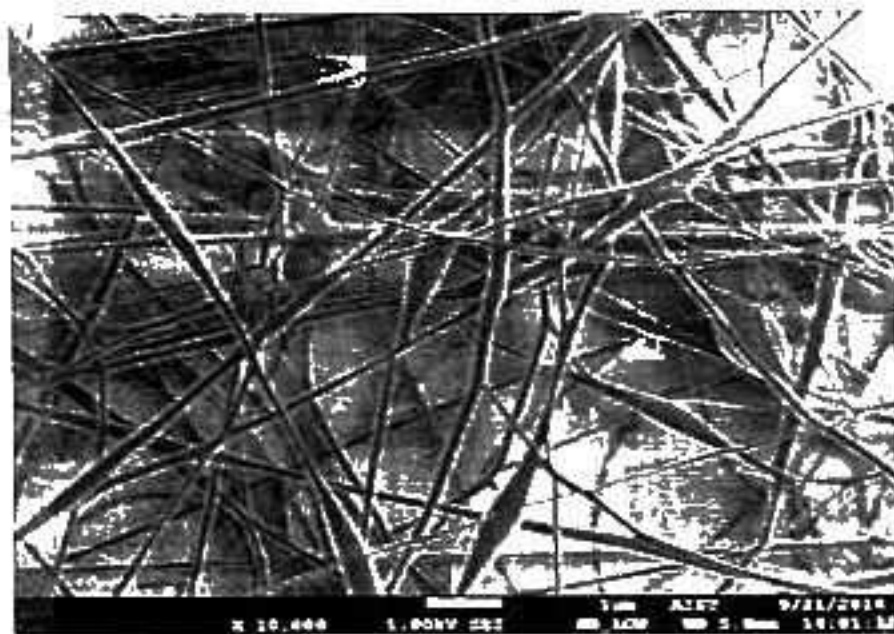
d. Ảnh SEM 10-18kV



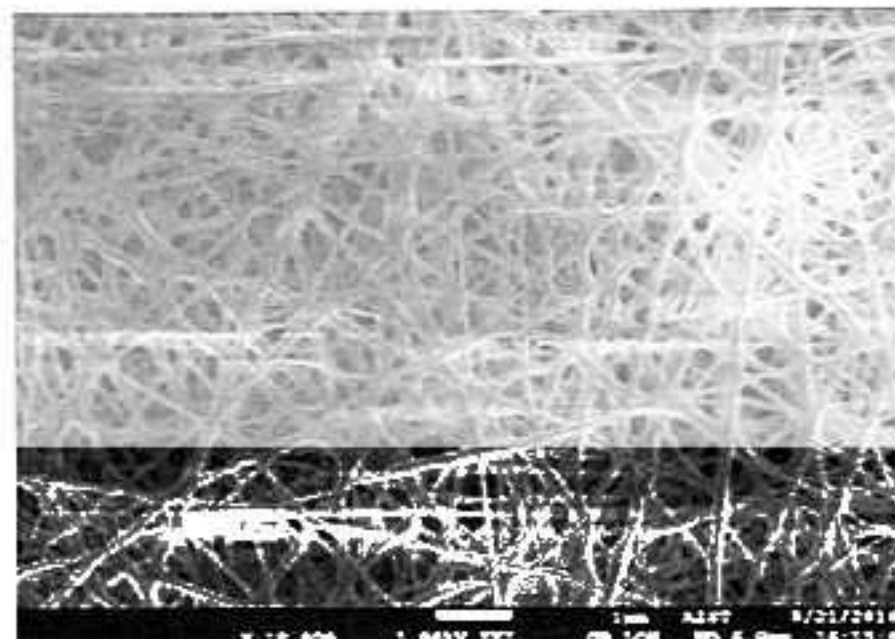
e. Ảnh SEM 15-18kV



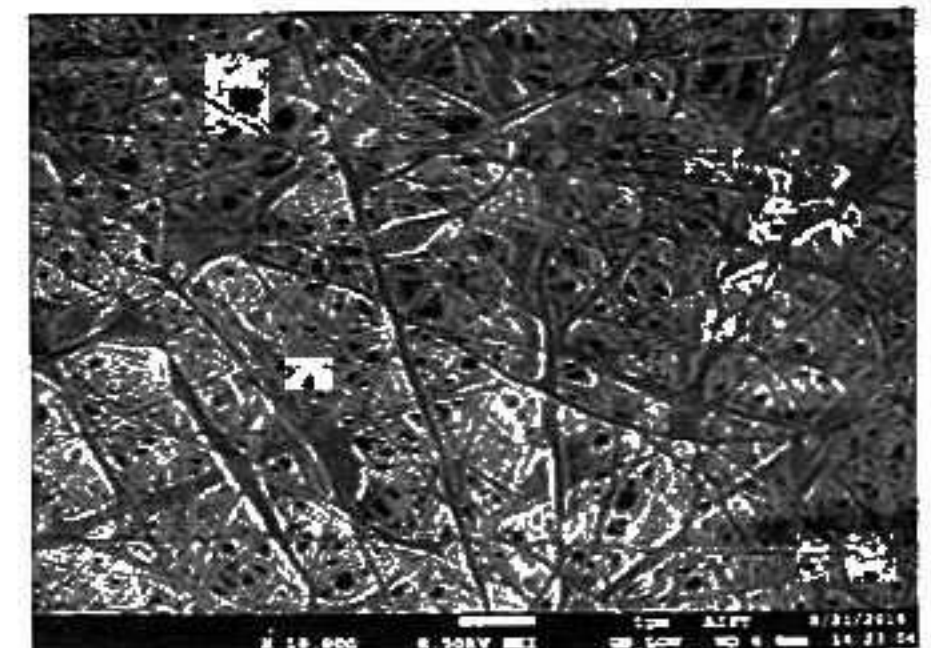
f. Ảnh SEM 10-10kV



g. Ảnh SEM 10-15kV



h. Ảnh SEM 10-23kV



i. Ảnh SEM 10-23kV

Hình 3.1: Kết quả chụp ảnh SEM các mẫu

Từ hình ảnh ảnh SEM các màng xơ, tác giả có một số nhận xét sau:

- Qua các hình ảnh SEM từ hình 3.1 a, đến hình 3.1 e: Khi nồng độ dung dịch tăng, số lượng hạt beads giảm. Điều này được giải thích như sau: Với điện áp là 18 kV thì lực điện tích tác động vào các đại phân tử polymer lớn hơn so với lực giữ của các phân đại phân tử. Khi nồng độ của dung dịch polymer PVA càng nhỏ, thì lực giữ (liên kết) của các chuỗi phân tử càng nhỏ, độ chênh lệch giữa lực

điện trường và lực giữ phân tử càng lớn. Điều này gây ra sự gián đoạn trong quá trình tạo xơ nano, nồng độ càng thấp thì tần suất gián đoạn càng cao, cơ hội gây ra các hạt beads càng lớn, và điều đó dẫn đến số lượng hạt beads càng nhiều khi nồng độ của dung dịch polymer kéo sợi càng nhỏ.

- Qua các hình ảnh này, ta thấy với nồng độ dung dịch 15% thì điện áp kéo sợi 18kV là phù hợp, vì với điện áp này, gần như không tạo ra hạt beads nào.

- Trên hình 3.1 f, g, d: Thì với cường độ điện áp 1 kV/cm (mẫu 10-10kV), quá trình kéo sợi tĩnh điện chỉ tạo ra xơ, không tạo ra hạt beads, còn với cường độ 1,5kV/cm (mẫu 10-15kV), và 1,8kV/cm (mẫu 10-18kV) thì màng xơ nano thu được có cả xơ và các hạt beads.

Với các mẫu tạo ra hạt beads (10-15kV, và 10-18kV): Cường độ điện áp càng cao thì số lượng hạt beads càng nhiều và hình dáng của hạt beads chuyển từ hình dạng hình thoi dài, sang dạng hình cầu.

- Với các quá trình kéo sợi tĩnh điện có cường độ điện áp cao hơn: 2,3kV/cm và 2,7 kV/cm (mẫu màng xơ 10-23kV, và 10-27kV), thì ta thấy sản phẩm thu được là các màng có dạng xơ, chưa thực sự là tập hợp của các xơ hoặc các hạt beads. Hình dạng thì giống các xơ, nhưng có kích thước to hơn. Đây thực sự là sản phẩm của quá trình tạo ra màng xơ, nhưng dung môi chưa được bay hơi hoàn toàn trong quá trình kéo sợi, do vậy, khi các polymer được kéo đến vị trí của màng thu thì nó vẫn còn một phần dung môi. Điều này làm cho thiết diện của các xơ không được tròn sau khi sấy và hình thái học của màng xơ có dạng như trên. Nguyên nhân của hiện tượng này được giải thích như sau: Nếu cường độ điện áp quá lớn, khoảng cách giữa hai cực của thiết bị tạo sợi tĩnh điện nhỏ, sẽ dẫn tới hiện tượng tổng lực điện tích tác dụng vào các phân tử polymer lớn, mang theo nhiều dung dịch polymer ra khỏi đầu phun hơn, hơn nữa, tốc độ của dung dịch polymer di chuyển từ tia phun đến màng thu nhanh hơn, thời gian để cho dung môi bay hơi ngắn hơn, gây lên hậu quả là các xơ nano khi đến màng thu vẫn còn chứa dung môi ở trong đó, làm biến dạng thiết diện của xơ sau khi được sấy khô như thể hiện trên hình SEM hai mẫu 10-23kV và 10-27kV.

Với nhận định như trên, khi tăng cường độ điện áp, cần điều chỉnh cự ly hai cực (kim phun và màng thu) của thiết bị kéo sợi tĩnh điện một cách hợp lý, thì sẽ tạo ra màng xơ

bao gồm có các xơ nano hoặc bao gồm các xơ nano và các hạt beads.

- Với nồng độ dung dịch polymer PVA 10%, cự ly hai cực điện 10cm thì cường độ điện áp phù hợp để tạo ra màng xơ chỉ bao gồm các xơ nano là 1 kV/cm.

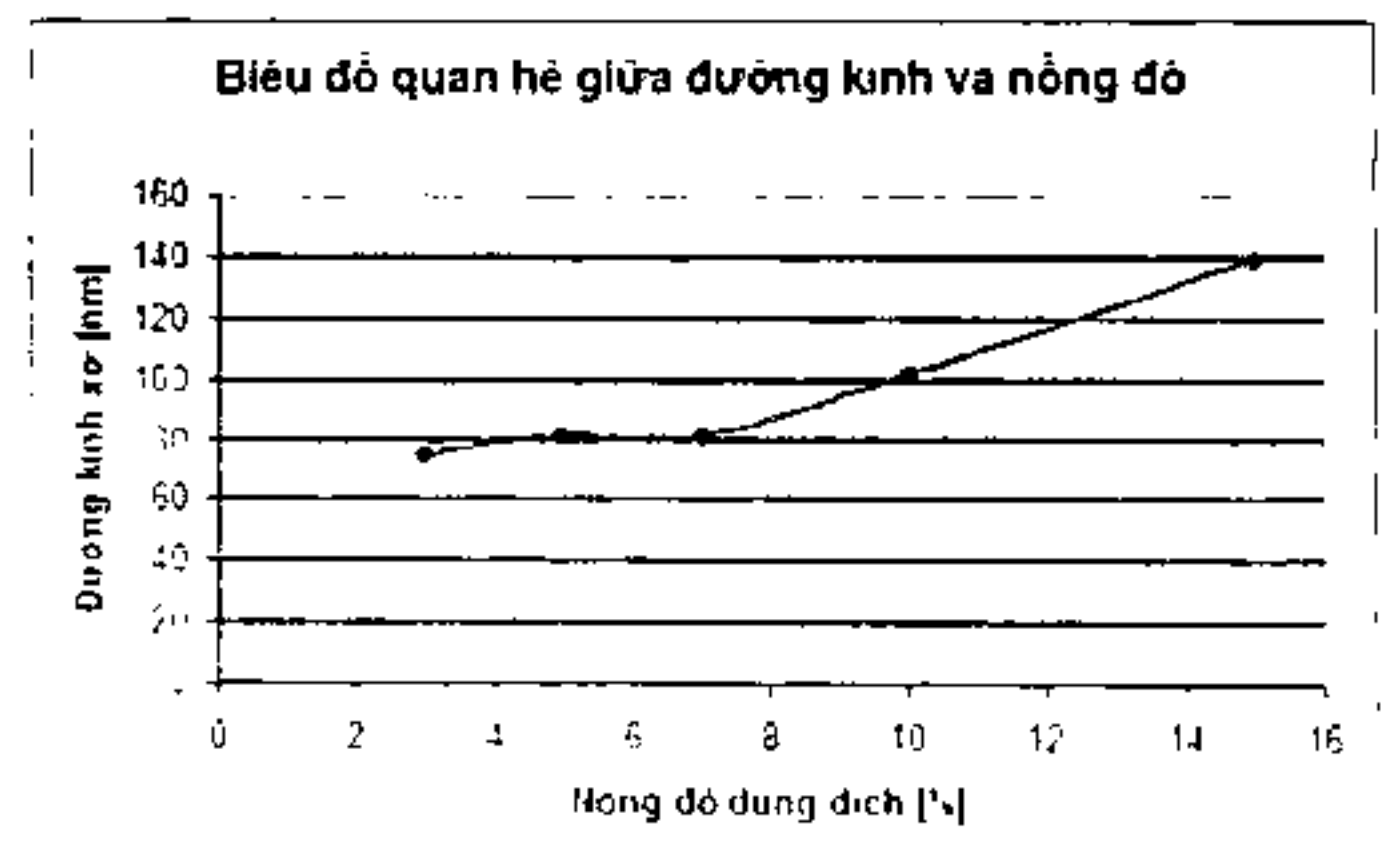
3.2. Kết quả đo đường kính xơ nano

Với ảnh SEM các mẫu đã chụp, tác giả thực hiện đo đường kính xơ nano bằng phần mềm Perfect Ruler Screen. Do hai mẫu 10-23kV và 10-27kV hình dáng xơ không chuẩn, nên tác giả không thực hiện đo. Các kết quả đo được thể hiện ở trong bảng 3.2.

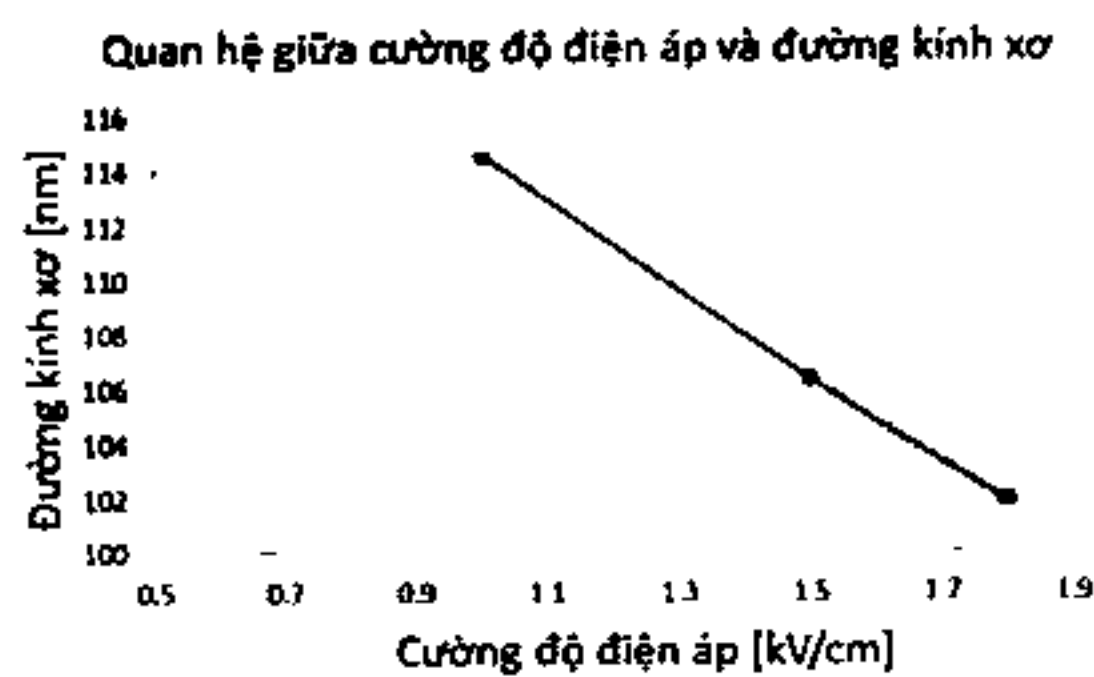
Bảng 3.2: Giá trị trung bình đường kính xơ các mẫu:

TT	TÊN MẪU	GIÁ TRỊ (nm)
1	3-18kV	74.886
2	5-18kV	81.033
3	7-18kV	81.279
4	10-18kV	101.876
5	15-18kV	139.205
6	10-10kV	114.593
7	10-15kV	106.376

Từ bảng số liệu trên, ta có biểu đồ thể hiện ảnh hưởng của nồng độ dung dịch và cường độ điện áp đến đường kính xơ như sau:



Hình 3.2 Biểu đồ quan hệ giữa đường kính xơ và nồng độ dung dịch



Hình 3.3. Biểu đồ quan hệ giữa cường độ điện áp và đường kính xơ

Từ biểu đồ hình 3.2 và hình 3.3 tác giả có nhận xét như sau:

Khi nồng độ dung dịch PVA tăng lên, thì đường kính của xơ tăng lên. Điều này cũng được các công trình nghiên cứu trước khẳng định.

Khi cường độ điện áp tăng, thì đường kính xơ tạo từ dung dịch polymer PVA giảm xuống. Điều này thống nhất với kết luận của các tác giả Liu Y, và Choktaweessap N [11,12].

4. KẾT LUẬN

Qua các kết quả ở trên tác giả có một số các kết luận như sau:

Nồng độ dung dịch và cường độ điện áp có ảnh hưởng đến hình thái học của màng xơ nano.

Nồng độ dung dịch càng cao thì đường kính xơ càng lớn, cường độ điện áp càng cao thì đường kính xơ càng nhỏ.

Khi tăng nồng độ dung dịch, số lượng hạt beads giảm xuống, hình dạng của hạt beads chuyển từ dạng dài sang dạng hình tròn.

Mỗi nồng độ dung dịch sẽ có một giá trị cường độ điện áp phù hợp để chỉ tạo thành

màng xơ, không tạo ra hạt beads. Với dung dịch PVA 67000 g/mol: Dung dịch nồng độ 10%, thì cường độ điện áp phù hợp là 10kV, dung dịch nồng độ 15%, thì điện áp phù hợp là 18kV. ❖

Ngày nhận bài: 08/9/2016

Ngày phản biện: 26/10/2016

Tài liệu tham khảo:

- [1]. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W Teo, T. Lim, and Z. Ma, An introduction to electrospinning and nanofibres, World Scientific Publishing Co., Singapor, 2005.
- [2]. Jiang HL, Fang DF, Hsiao BS, Chu B, Chen WL Optimization and characterization of dextran membranes prepared by electrospinning. Biomacromolecules 2004a;5: 326–33.
- [3]. Pham QP, Sharma U, Mikos AG. Electrospun poly (ϵ -caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration. Biomacromolecules 2006;7:2796–805
- [4]. Hayati I, Bailey AI, Tadros TF. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids. 1. Effect of electric-field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. J Colloid Interface Sci 1987;117:205–21.
- [5]. Baumgarten PK. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. J Colloid Interface Sci 1971;36:71–9.
- [6]. Zong X, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao BS, Chu B Structure and process relationship of electrospun bioadsorbable nanofiber membrane. Polymer 2002;43:4403–12
- [7]. Kim B, Park H, Lee SH, Sigmund WM Poly (acrylic acid) nanofibers by electrospinning. Mater Lett 2005;59:829–32.
- [8]. Li D, Ouyang G, McCann JT, Xia Y Collecting electrospun nanofibers with patterned electrodes Nano Lett 2005;5:913–6.
- [9]. Jalili R, Morshed M, Abdolkarim S, Ravandi H Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers. J Appl Polym Sci 2006;101:4350–7.
- [10] Geng X, Kwon OH, Jang J Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. Biomaterials 2005.26 5427–32
- [11] Liu Y, He JH, Yu JY. Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers, Polym Int 57:632–636 (2008)
- [12] Choktaweessap N, Arayanarakul K, Aht-Ong D, Electrospun gelatin fibers Effect of solvent system on morphology and fiber diameters. POLYMER JOURNAL 39-6 p622-631. 2007