

Efectos de los parámetros de electrospinning en las propiedades mecánicas y morfológicas de membranas compuestas de PCL-TrGO

Effects of electrospinning parameters on mechanical and morphological properties of composite PCL-TrGO membranes

MSc. Estefanía Correa Muñoz¹, Msc. Omar Darío Gutiérrez Flórez², PhD. María Elena Moncada Acevedo³

¹Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Chile, <https://orcid.org/0000-0002-6033-0170>, ecorrea@ing.uchile.cl

²Grupo de Investigación Química Básica, Aplicada y Ambiente – ALQUIMIA, Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia, <https://orcid.org/0000-0003-2955-6224>, omargutierrez@itm.edu.co

³Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía - MATyER, Instituto Tecnológico Metropolitano, Colombia, <https://orcid.org/0000-0002-7333-7582>, mariamoncada@itm.edu.co

Como citar: E. Correa, O. D. Gutiérrez y M. E. Moncada, "Efectos de los parámetros de electrospinning en las propiedades mecánicas y morfológicas de membranas compuestas de PCL-TrGO", *Revista Ingenio*, vol. 16, n°1, pp.43-49, 2019, doi: <https://doi.org/10.22463/2011642X.2387>.

Fecha de recibido: 16 de agosto de 2018
Fecha aprobación: 12 de noviembre de 2018

RESUMEN:

Palabras claves:

Electrospinning, fibras, nanocompuestos, óxido de grafeno reducido térmicamente, propiedades mecánicas.

En el presente trabajo se estudió los efectos de los parámetros de electrohilado sobre las propiedades morfológicas y mecánicas de membranas de policaprolactona (PCL) con óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO). TrGO se obtuvo a través del método de Hummers modificado. Para preparar las soluciones se usaron PCL, TrGO y acetona. La relación polímero - acetona fue del 10% p/v y la relación de polímero - TrGO fue del 1% p/p. Las membranas se prepararon bajo los siguientes parámetros: flujo (3 ml/hl y 6 ml/h), voltaje (10 kV y 15 kV) y distancia del colector a la punta (10 cm y 15 cm). La morfología de las muestras se observó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido y un Microscopio Óptico, y los ensayos de tracción se realizaron con una Máquina Universal. La presencia de cuentas fue evidente en las muestras con un flujo de 3 ml/h, esto afectó las propiedades mecánicas de las membranas. Los diámetros más grandes se obtuvieron para muestras con un flujo de 6 ml/h. Se observó un efecto negativo sobre el esfuerzo final para las membranas obtenidas con una distancia de 15 cm. Fibras secas antes de llegar al colector pueden ser la causa.

ABSTRACT:

Keywords:

Electrospinning, fibers, nanocomposites, thermally reduced graphene oxide, mechanical properties.

The present work studies the effects of the electrospinning parameters on the morphological and mechanical properties of composite polycaprolactone (PCL)-thermally reduced graphene oxide (TrGO) membranes. TrGO was obtained by the modified Hummers method. PCL, TrGO and acetone were used to prepare the solutions. The polymer - acetone ratio was 10% w/v and the TrGO-polymer ratio was 1% w/w. The membranes were prepared under the following parameters: flow rate (3 ml/h and 6 ml/h), voltage (10 kV and 15kV) and tip-collector distance (10 cm and 15 cm). The morphology of the samples was observed by a scanning electron microscope and an optical microscope and the stress tests were performed using a Universal Testing Machine. The presence of more beads was evident in the samples with flow rate of 3 ml/h, this affected the mechanical properties of the membranes. The largest diameters were obtained for samples with a flow rate of 6ml/h. A negative effect on the ultimate strength was observed for the membranes obtained with distance of 15 cm. Dry fibers before reaching the collector can be the cause.

1. Introducción

La técnica de electrospinning ha ganado mucha popularidad en la última década en la ingeniería de tejidos para la construcción de andamios poliméricos. Esta técnica permite obtener membranas poliméricas compuestas de fibras de diferentes diámetros de hasta tamaño nanométricos [1].

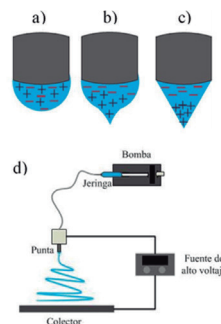


Figura 1. a) Gota esférica, b) deformación de gota expuesta a un campo eléctrico, c) formación del cono de Taylor y d) esquema del equipo

Autor para correspondencia

Correo electrónico: ecorrea@ing.uchile.cl (Estefanía Correa Muñoz)



La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña
Artículo bajo la licencia CC BY-NC (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.es>)

El principio de funcionamiento es muy básico, una gota es sometida a un campo eléctrico generando que la carga electrostática se acumule en la punta de la gota deformándola hasta obtener un cono, denominado cono de Taylor, donde luego se liberan hilos hacia un colector (Figura 1) [1]. La configuración básica del electrospinnig consta de tres componentes principales: una fuente de alimentación de alto voltaje, una bomba y un colector (Figura 1d)).

Por otro lado, la ingeniería de tejidos aplica los principios de las ingenierías y las ciencias de la salud para desarrollar reemplazos biológicos que permiten restaurar o mejorar la función de órganos o tejidos. En este campo se pretende obtener estructuras tridimensionales y porosas para mejorar el intercambio de nutrientes [2]. Por lo anterior, la técnica de electrospinnig es muy atractiva en esta área.

Los nanocompuestos han sido incorporados en el desarrollo de materiales para la ingeniería de tejidos, ya que pueden brindar o mejorar las propiedades de diferentes materiales. Se han incorporado grafeno, nanotubos de carbono, nanopartículas de oro, entre otros [3].

Actualmente se ha estudiado al grafeno y sus derivados debido a sus múltiples propiedades, alta conductividad eléctrica y térmica, baja densidad y alto Módulo de Young, lo que lo ha hecho atractivo para diversas aplicaciones [4-6]. El grafeno se ha mezclado con diferentes materiales para obtener compuestos con características específicas según las necesidades.

En el área de la ingeniería de tejidos el grafeno se ha mezclado con polímeros para ser electrohilados. Sin embargo, los parámetros como el flujo, el voltaje y la distancia colector punta influyen en las propiedades finales de las membranas compuestas (polímero-grafeno). Es en estos aspectos en los que se centra el presente estudio, específicamente para la mezcla PCL – 1%TrGO.

2. Materiales

Para la obtención del óxido de grafito (GO) se empleó grafito comercial H₂SO₄ (95%, Scharlau), KMnO₄ (99%, Sigma-Aldrich), H₂O₂ (50%, Químicos JM S.A) y NH₄OH (28%, J.T. Baker). El polímero empleado fue policaprolactona (PCL) (pm: 80 000 kDa, Sigma Aldrich) y se utilizó como disolvente acetona (99%, Merck).

3. Metodología

El óxido de grafito (GO) fue obtenido a partir de método Hummers modificado. Brevemente, el grafito fue dispersado y agitado en H₂SO₄ por 30 min. Luego se añadió gradualmente KMnO₄ y se dejó agitar por 1 hora para posteriormente adicionar peróxido. El GO obtenido fue lavado en NH₄OH y se dejó secar por 24 horas a 120°C. El óxido de grafito fue reducido térmicamente (TrGO) al someter el GO a 600 °C en un reactor tipo U en atmosfera de nitrógeno. La muestra obtenida fue caracterizada por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La obtención de las membranas de PCL- 1%TrGO se realizó mediante la técnica de electrospinning. La solución para electrohilar fue preparada dispersando el TrGO en acetona mediante baño de ultrasonido por 30 min. Luego se añadieron a la dispersión pellets de policaprolactona (PCL) y fue agitado con un poco de calentamiento para acelerar la disolución del polímero. La relación polímero - solvente fue de 10 %p/v mientras que la relación TrGO - polímero fue de 1 % p/p.

Se realizaron 8 membranas de PCL- 1%TrGO bajo diferentes parámetros de electrohilado. Los parámetros empleados fueron: flujo 3 ml/h y 6 ml/h, voltaje 10 kV y 15 kV, y una distancia de colector a punta de 10 cm y 15 cm. La solución es puesta en una jeringa y sometida a parámetros seleccionados para luego recolectar la membrana en una hoja de papel de aluminio.

La nomenclatura utilizada para las muestras está dada por el código FVD (Flujo, Voltaje, Distancia) según la Tabla 1, por ejemplo, la muestra denominada 3AB, fue obtenida con un flujo de 3 ml/h, un voltaje de 15kV y una distancia del colector a la punta de 10 cm.

Tabla 1. Nomenclatura empleada

	Flujo (F) ml/h	Voltaje (V) kV	Distancia (D) cm
Bajo (B)	3	10	10
Alto (A)	6	15	15

La morfología de las membranas fue observada a través de un Microscopio Óptico Carl Zeiss y un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL JSM-7100. El diámetro de las fibras fue medido con el programa ImageJ.

Ensayos de tensión fueron realizados en una Máquina Universal SHIMADZU AG-100NKX para obtener las propiedades mecánicas de las membranas. Para esto 5 muestras de 5 mm de ancho y 5 cm de largo de cada una de las membranas fue sometida a tensión

con una velocidad de 5 mm/min con una celda de carga de 50 N. El espesor de las membranas fue medido con un calibrador digital. El Módulo de Young, el esfuerzo final y el porcentaje de deformación fueron obtenidos de las curvas de esfuerzo-deformación de los ensayos.

4. Resultados y discusiones

4.1 Obtención del TrGO y las membranas de PCL-1%TrGO

En la Figura 2 se presentan los espectros FTIR del óxido de grafito y del TrGO. En el espectro del óxido de grafito, se presentan bandas características de adsorción correspondientes a estiramiento O-H (3412 cm^{-1}), estiramiento C-H (2922 cm^{-1} y 2846 cm^{-1}), vibraciones C-C aromático y flexión O-H (1627 cm^{-1}), vibraciones de moléculas de agua (1475 cm^{-1}), estiramiento C-O de grupo epoxi (1168 cm^{-1}) y estiramiento C-O de grupo alcoxi (1076 cm^{-1}) [7-8].

El espectro del TrGO presenta picos de menor intensidad en comparación al óxido de grafito lo cual indica que el proceso de reducción de grupos OH y grupos con oxígeno fue realizado exitosamente a través del tratamiento térmico para la exfoliación del grafito y obtención de nanolámina de grafeno [7-9].

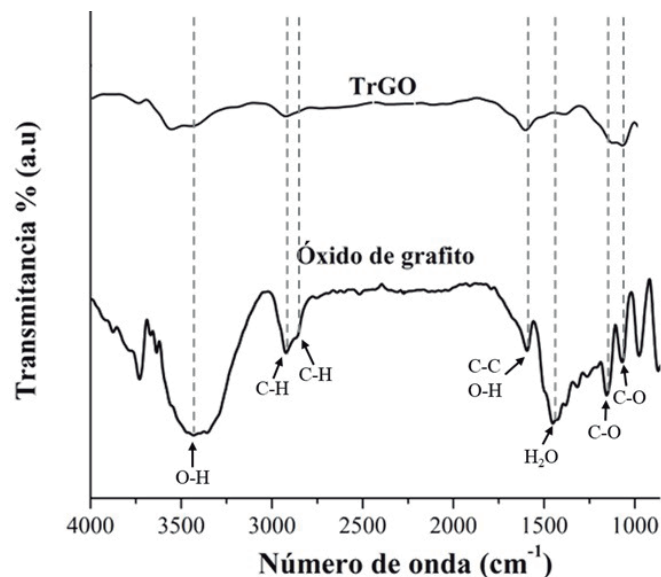


Figura 2. Espectros FTIR del óxido de grafito y TrGO

En la Figura 3a) se muestra la solución de PCL en acetona y con adición de TrGO. Es evidente que la solución transparente pasa a ser del color negro debido a que el TrGO se encuentra dispersado totalmente en la solución. La buena dispersión está relacionada con la exitosa exfoliación del TrGO y el tratamiento en el baño de ultrasonido. En la Figura 3b) se muestra un trozo de la muestra 3AB1 luego de ser removido del papel

aluminio. En general todas las muestras presentaron el mismo aspecto. Una tonalidad gris es observada en las membranas debido a la presencia del TrGO en comparación al color blanco característico de PCL

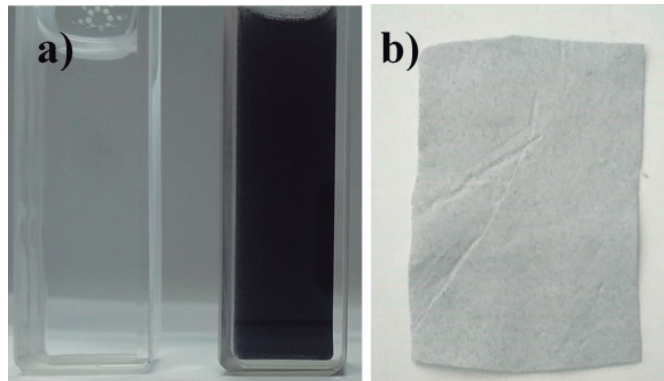
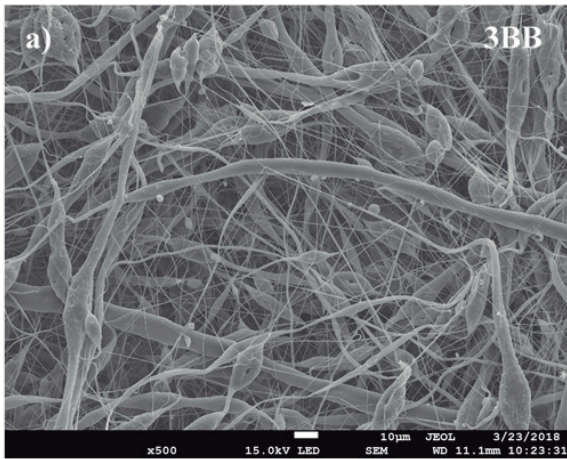


Figura 3. a) Solución de PCL en acetona y con TrGO y b) Trozo de la muestra 3AB1

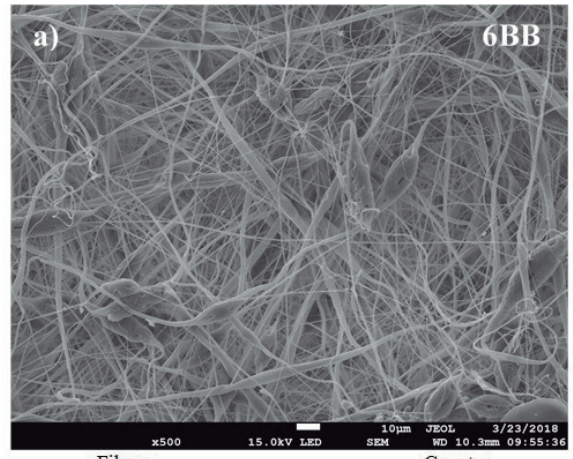
4.2 Morfología de las membranas de PCL-1%TrGO

En las Figuras de la 4 a la 7 se muestran micrografías SEM, fotografías en microscopio óptico e histogramas de diámetro de fibra de las muestras obtenidas. En general en todas las muestras se presentan fibras de diferentes diámetros dispuestas de forma aleatoria. En algunas de las muestras aparecen cuentas de varios tamaños. Para el caso de las muestras 3BB, 3AB, 6BB y 6AB, se evidenció un aumento en el diámetro las fibras cuando se aumenta el flujo de la solución como es de esperarse [1]. Sin embargo, este efecto no es observado en las muestras 6BA y 6AA. En este caso se cree que el efecto de la distancia entre el colector y la punta, al ser mayor que en los casos anterior, predomine y genere fibras de menor diámetro.

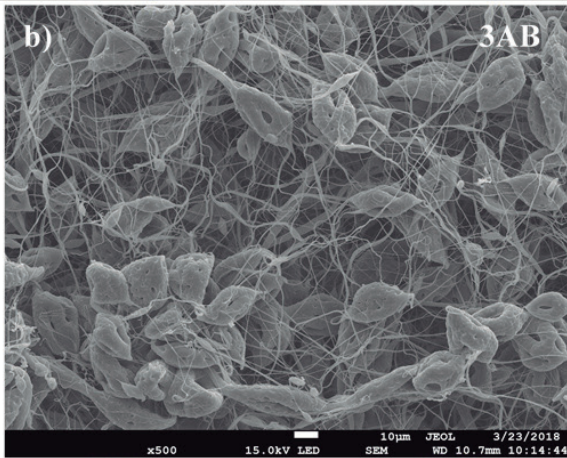
Aparecen con mayor frecuencia cuentas en las muestras obtenidas con un flujo de 3 ml/h. Esto indica que bajo este parámetro el cono de Taylor no logra establecerse ya que la escasez de flujo puede generar intermitencia en la expulsión del hilo, lo que conlleva a la evaporación del solvente superficial de la gota y precipitación del polímero generando estas cuentas[10-11].



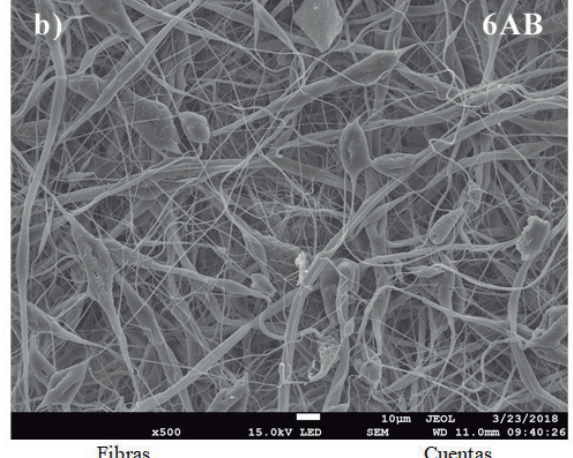
Fibras	Cuentas
$0.58 \pm 0.23 \mu\text{m}$	$7.46 \pm 2.25 \mu\text{m}$
$0.20 - 2.03 \mu\text{m}$	$2.12 - 11.77 \mu\text{m}$



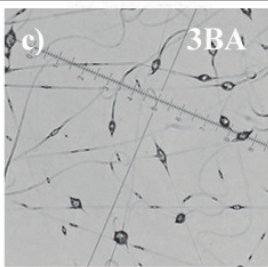
Fibras	Cuentas
$1.95 \pm 0.50 \mu\text{m}$	$9.24 \pm 2.71 \mu\text{m}$
$0.88 - 3.21 \mu\text{m}$	$5.21 - 13.15 \mu\text{m}$



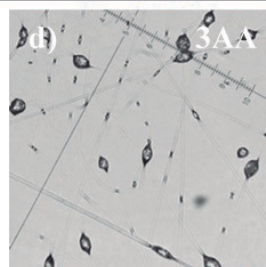
Fibras	Cuentas
$0.78 \pm 0.26 \mu\text{m}$	$8.55 \pm 2.17 \mu\text{m}$
$0.25 - 2.00 \mu\text{m}$	$6.91 - 15.99 \mu\text{m}$



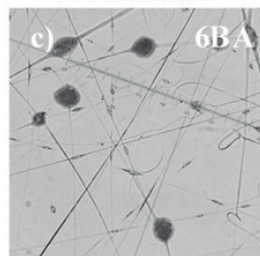
Fibras	Cuentas
$2.06 \pm 0.62 \mu\text{m}$	$9.76 \pm 1.22 \mu\text{m}$
$1.10 - 3.96 \mu\text{m}$	$7.49 - 11.26 \mu\text{m}$



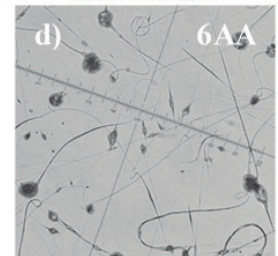
Fibras	Cuentas
$0.76 \pm 0.23 \mu\text{m}$	$6.18 \pm 1.93 \mu\text{m}$
$0.29 - 1.49 \mu\text{m}$	$1.49 - 9.78 \mu\text{m}$



Fibras	Cuentas
$0.61 \pm 0.16 \mu\text{m}$	$6.90 \pm 2.76 \mu\text{m}$
$0.28 - 1.11 \mu\text{m}$	$2.29 - 12.63 \mu\text{m}$



Fibras	Cuentas
$0.70 \pm 0.19 \mu\text{m}$	$7.22 \pm 4.71 \mu\text{m}$
$0.20 - 1.60 \mu\text{m}$	$0.55 - 15.80 \mu\text{m}$



Fibras	Cuentas
$0.52 \pm 0.20 \mu\text{m}$	$4.91 \pm 3.50 \mu\text{m}$
$0.17 - 1.36 \mu\text{m}$	$0.69 - 13.78 \mu\text{m}$

Figura 4. Micrografías SEM de las membranas a) 3BB y b) 3AB y fotografías de microscopio óptico de las membranas c) 3BA y d) 3AA.

Figura 5. Micrografías SEM de las membranas a) 6BB y b) 6AB y fotografías de microscopio óptico de las membranas c) 6BA y d) 6AA.

Las cuentas que se pueden apreciar en las micrografías SEM presentan pequeños orificios. Estos pueden ser generados como rutas de escape del solvente interno cuando se genera una capa superficial de polímero precipitado [10-12].

Las fuerzas de Van der Waals y la acumulación de carga en el cono de Taylor puede generar que las nano láminas de TrGO se aglomeren. Esto puede ocasionar fibras con diámetros variables y aparición de cuentas, en particular cuando el voltaje es alto, 15 kV [13].

Las nanoláminas de TrGO no pueden ser observadas debido a los límites de resolución de las técnicas empleadas. En la Figura 4b) se puede apreciar unas láminas aglomeradas.

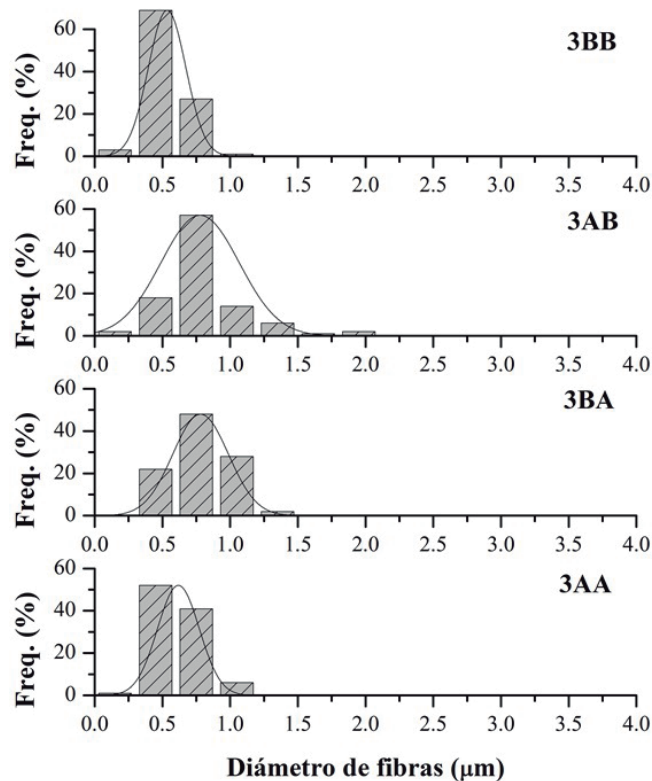


Figura 6. Histogramas del diámetro de fibras para las muestras 3BB, 3AB, 3BA Y 3AA.

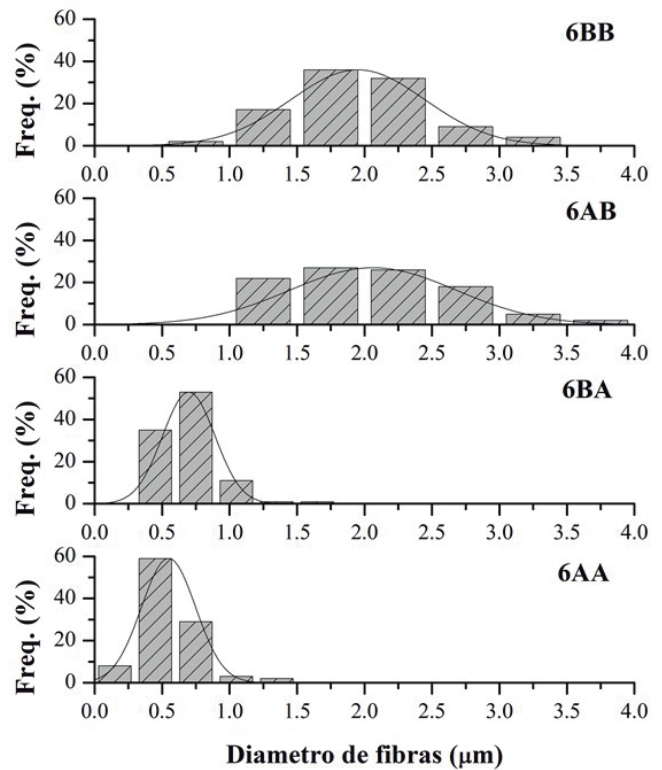


Figura 7. Histogramas del diámetro de fibras para las muestras 3BB, 3AB, 3BA Y 3AA.

4.3 Propiedades mecánicas

Las Figuras 8, 9 y 10 muestran el Módulo de Young, el esfuerzo final y el porcentaje de deformación antes de la ruptura de las membranas de PCL-1%TrGO obtenidas con diferentes parámetros de electrohilado. Las propiedades mecánicas de las membranas obtenidas con la técnica de electrospinning dependen de las propiedades de las fibras de forma individual y de su unión. Además pueden verse muy afectadas por el diámetro de las fibras, su porosidad, presencia de cuentas y poco homogeneidad [14].

En la Figura 8 se puede apreciar que las muestras obtenidas con un flujo de 6 ml/h obtuvieron mayor Módulo de Young que bajo 3 ml/h a excepción de la muestra 6AA. Esto puede ser debido a la obtención de fibras de mayor diámetro que cuenta con más presencia de TrGO por área transversal, lo cual puede jugar un papel muy importante en la restricción de la movilidad de las cadenas de polímeros, aumentando la rigidez del material. Por otra parte, las cuentas de mayor tamaño también pueden verse beneficiadas por el mismo efecto, tal como lo evidencia el resultado para la muestra 3AB, en el cual se obtuvo mayor frecuencia de cuentas con mayor tamaño [15-16].

Al igual que con el Módulo de Young, el esfuerzo final (Figura 9) también se ve favorecido a mayor flujo a excepción de la muestra 6AA. En este caso no solo el diámetro de las fibras es un factor importante en la resistencia a la tensión. Para la muestra 3AB la presencia de fibras de diámetro muy pequeño coexistiendo con cuentas de menor tamaño disminuye las áreas de contacto lo que se obtiene una unión débil entre los elementos.

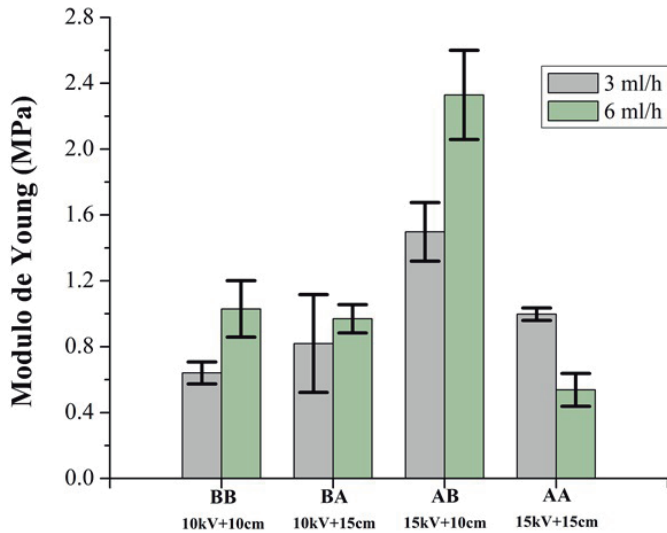


Figura 8. Módulo de Young de las membranas de PCL-1% TrGO.

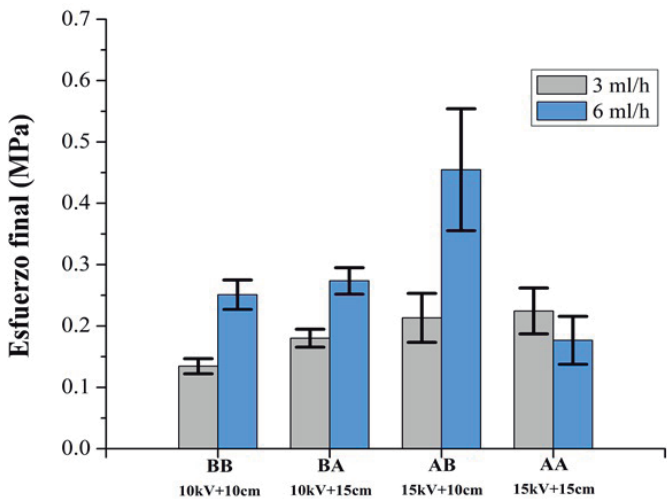


Figura 9. Esfuerzo final de las membranas de PCL-1% TrGO

Por otra parte, a mayor distancia entre el colector y la punta las fibras llegan al colector con menos solvente superficial disponible para ser empleado

como pegamento de unión entre las fibras como se ve reflejado en las membranas AA [14].

Con respecto a la deformación de las muestras (Figura 10), las membranas construidas con un flujo de 3 ml/h presentaron menor porcentaje de deformación, 2 a 3 veces menor, 3BB: 46.6%, 3BA: 59.4%, 3AB: 39.8% y 3AA: 71.9%, en comparación a las membranas construidas con un flujo de 6 ml/h, 6BB: 70.2%, 6BA: 96.5%, 6AB: 100.2% y 6AA: 58.9% a excepción de la muestra AA. Esto indica que la presencia de cuentas puede ser un factor muy importante. En particular para la muestra 3AB, la cual presentó mayor frecuencia de cuentas, presentó el menor porcentaje de deformación.

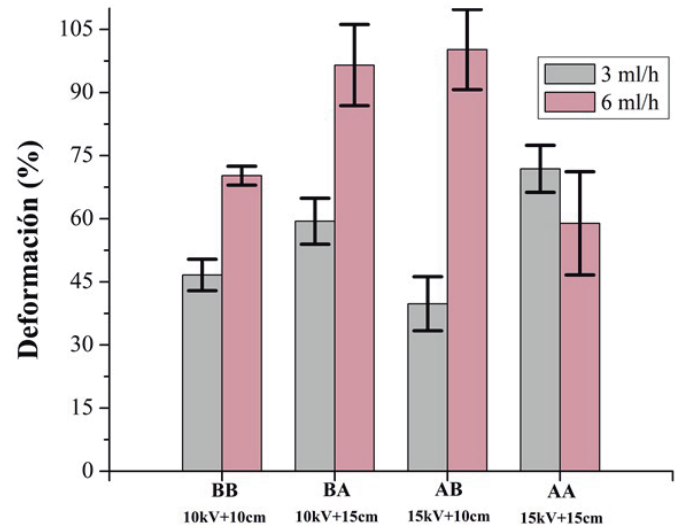


Figura 10. Porcentaje de deformación de las membranas de PCL-1% TrGO

5. Conclusiones

Membranas de PCL-1% TrGO fueron obtenidos a través de la técnica de electrospinnig. Se evaluaron los efectos de diferentes parámetros de electrospinning como el flujo, el voltaje y la distancia sobre la morfología y las propiedades mecánicas de las fibras. Se evidenció mayor presencia de cuentas en las membranas cuando se empleó un flujo de 3 ml/h. Por otra parte, se obtuvo diámetros de fibras mayores en las membranas preparadas con un flujo de 6 ml/h y una distancia del colector a la punta de 10 cm. Los defectos de cuentas generaron menores valores de las propiedades mecánicas en comparación a las membranas con menos frecuencia de cuentas. A mayor distancia entre el colector y la punta se genera una disminución en las propiedades mecánicas debido a que no se da una adecuada unión entre las fibras. Se debe continuar estudiando el efecto de diferentes concentraciones de TrGO en las propiedades de las membranas.

6. Referencias

- [1] G. R. Mitchell, *Electrospinning*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015.
- [2] M. B. Lyles, J. C. Hu, V. G. Varanasi, J. O. Hollinger, and K. A. Athanasiou, "5 - Bone tissue engineering BT - Regenerative Engineering of Musculoskeletal Tissues and Interfaces," Woodhead Publishing, 2015, pp. 97–134.
- [3] G. Michael and H. Sascha, "Nanocomposites for Tissue Engineering," *Nanotechnologies for the Life Sciences*. 15-Sep-2007.
- [4] S. Aznar-Cervantes et al., "Fabrication of electrospun silk fibroin scaffolds coated with graphene oxide and reduced graphene for applications in biomedicine," *Bioelectrochemistry*, vol. 108, pp. 36–45, 2016.
- [5] M. Ioniță, G. M. Vlăsceanu, A. A. Watzlawek, S. I. Voicu, J. S. Burns, and H. Iovu, "Graphene and functionalized graphene: Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials," *Compos. Part B Eng.*, vol. 121, pp. 34–57, 2017.
- [6] L. Yan et al., "Aligned Nanofibers from Polypyrrole/Graphene as Electrodes for Regeneration of Optic Nerve via Electrical Stimulation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 11, pp. 6834–6840, 2016.
- [7] K. Chandraker, R. Nagwanshi, S. K. Jadhav, K. K. Ghosh, and M. L. Satnami, "Antibacterial properties of amino acid functionalized silver nanoparticles decorated on graphene oxide sheets," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 181, pp. 47–54, 2017.
- [8] V. H. Pham et al., "Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3371–3377, 2011.
- [9] R. Miraftab, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, and M. Mahdavian, "An advanced approach for fabricating a reduced graphene oxide-AZO dye/polyurethane composite with enhanced ultraviolet (UV) shielding properties: Experimental and first-principles QM modeling," *Chem. Eng. J.*, vol. 321, pp. 159–174, 2017.
- [10] K. A. G. Katsogiannis, G. T. Vladislavljević, and S. Georgiadou, "Porous electrospun polycaprolactone (PCL) fibres by phase separation," *Eur. Polym. J.*, vol. 69, pp. 284–295, 2015.
- [11] J. L. Ferreira, S. Gomes, C. Henriques, J. P. Borges, and J. C. Silva, "Electrospinning polycaprolactone dissolved in glacial acetic acid: Fiber production, nonwoven characterization, and in Vitro evaluation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 22, pp. 37–39, 2014.
- [12] R. M. Nezarati, M. B. Eifert, and E. Cosgriff-Hernandez, "Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology," *Tissue Eng. Part C Methods*, vol. 19, no. 10, pp. 810–819, 2013.
- [13] S. Ramazani and M. Karimi, "Aligned poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide and reduced graphene oxide nanocomposite nanofibers: Morphological, mechanical and structural properties," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 56, pp. 325–334, 2015.
- [14] L. Huang, N. N. Bui, S. S. Manickam, and J. R. McCutcheon, "Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using humidity," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 24, pp. 1734–1744, 2011.
- [15] F. Yang, S. K. Both, X. Yang, X. F. Walboomers, and J. A. Jansen, "Development of an electrospun nano-apatite/PCL composite membrane for GTR/GBR application," *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 9, pp. 3295–3304, 2009.
- [16] M. Ionita, M. A. Pandele, and H. Iovu, "Sodium alginate/graphene oxide composite films with enhanced thermal and mechanical properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 94, no. 1, pp. 339–344, 2013.