

## **ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА РАСХОД ФОРМОВОЧНОГО РАСТВОРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

### **INFUENCE OF ELECTROSPLANTING PARAMETERS ON THE CONSUMPTION OF POLYVINYL ALCOHOL SPINNING SOLUTION**

М.А. Демидова, Д.Б. Рыклин  
M.A. Demidava, D.B. Ryklin

Витебский государственный технологический университет (Республика Беларусь)  
Vitebsk State Technological University (Republic of Belarus)  
E-mail: demidova.mariya00@gmail.com, ryklin-db@mail.ru

**Определены параметры электроформования, при которых процесс протекает стабильно. Получена модель, описывающая влияние электрического потенциала эмиттера и расстояния от эмиттера до коллектора на расход формовочного раствора при стабильном протекании процесса электроформования. Предложена модель, описывающее влияние на расход формовочного раствора электрического потенциала эмиттера, рекомендованная для упрощенных расчетов. Установлено, что при электроформовании нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций с добавлением таргет-компонентов характер полученных зависимостей сохраняется, однако при этом наблюдается снижение расхода раствора на 20 – 40 %.**

**Ключевые слова:** электроформование, нановолокна, формовочный раствор, поливиниловый спирт.

**The parameters of stable electrospinning are determined. A model has been obtained that describes the influence of the electric potential of the emitter and the distance from the emitter to the collector on the consumption of the spinning solution during stable electrospinning. For simplified calculations, a model is proposed that describes the effect of the emitter electric potential on the consumption of the casting solution. It has been established that during the electrospinning of nanofibrous materials, coatings and structures with the addition of target components, the nature of the obtained dependences is preserved, while the solution consumption is reduced by 20–40%.**

**Key words:** electrospinning, nanofibers, spinning solution, polyvinyl alcohol.

С ростом знаний о методах производства наноматериалов исследовательские группы по всему миру больше внимания уделяют разработке нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций для различных видов применения [1]. При уменьшении диаметра волокна до наноразмерной шкалы возможно увеличение удельной поверхности до уровня 1000 м<sup>2</sup>/г. Снижение размера нановолокон и увеличение площади поверхности сильно влияет на химическую, биологическую реакционную способность и электроактивность полимерных волокон. При снижении диаметра волокна с 10 мкм до 10 нм увеличение гибкости в миллион раз. В связи с признанными открытыми наноэффектами электроформование нановолокнистых материалов, покрытий и структур вызывает всё больший интерес со стороны исследователей [2]. Электроформование позволяет получать нановолокна, обладающие уникальными свойствами, благодаря чему позволяет производить различные материалы, покрытия и конструкции для использования в медицине, косметологии, фильтрации, создании сенсоров, доставке лекарств и других областях исследования.

Выработать необходимые по качественным характеристикам нановолокна можно управляя основными факторами электроформования, поскольку они непосредственно влияют на диаметр и морфологию получаемых волокон. В литературе приводятся основными требования, предъявляемые к производимым нановолокнам [3]:

- диаметры волокон должны быть согласованными и контролируемы;
- поверхность волокна должна быть бездефектной или иметь контролируемый дефект;

– получаемые непрерывные одиночные нановолокна должны быть собираемыми на коллекторе.

Характеристики электроформованных нановолокон определяются факторами, оказывающими влияние на протекание процесса электроформования, что доказано многочисленными исследованиями. Основными параметрами процесса электроформования при этом являются: подаваемое напряжение, расход волокнообразующего раствора, расстояние от эмиттера до коллектора.

Напряжение электрического поля в межэлектродном пространстве является решающим фактором в электроформовании, поскольку пороговое значение напряжения должно быть превышено для выброса заряженных струй из конуса Тейлора. После достижения порогового напряжения происходит образование волокон, что приводит к необходимым изменениям в растворе под действием электрического поля и начинается процесс электроформования [4, 5].

Влияние подаваемого напряжения на протекание процесса электроформования широко изучено, и существуют различные точки зрения на этот вопрос. Ренекер и другие показали, что при электроформовании полиэтиленоксида подаваемое напряжение не оказывает существенного влияния на диаметр волокна [6]. Группой ученых Китая при исследовании влияния напряжения на морфологию волокон поливинилового спирта в водном растворе и распределение их диаметров было установлено, что при более высоких значениях напряжения происходит больший выброс полимера, что способствует образованию большего диаметра волокна [7]. Некоторые другие исследователи отметили, что увеличение подаваемого напряжения способствовало сужению диаметра волокна, а также диаметр волокна уменьшается с увеличением напряжения из-за увеличения электростатической силы отталкивания на заряженной струе. Образование бисера также наблюдалось при более высоком напряжении [8, 9].

Расстояние между наконечником прядильной головки и коллектором входит в число параметров, влияющих на процесс электроформования, хотя его влияние на него не так существенно влияет на морфологию волокон по сравнению с другими параметрами процесса. Оптимальное расстояние должно быть выбрано для того, чтобы обеспечить испарение растворителя из раствора полимера.

Для описания количества получаемых электроформованием нановолокон, материалов, покрытий и конструкций в литературе используется параметр расхода волокнообразующего полимера. Объемный расход прядильного раствора, определяющий производительность процесса электроформования, можно менять в значительных пределах. Нижний предел ограничен, главным образом, требованием стабильности дозирования через прядильную головку, а верхний – временем отверждения волокон, то есть скоростью испарения растворителя и расстоянием между электродами [10]. Рекомендуется медленная подача полимера для того, чтобы обеспечить достаточное время для испарения растворителя. Высокий расход приводит к появлению бисера [4], при этом слишком низкий расход хотя и обеспечивает стабильность процесса, не позволяет проводить его рационально, поскольку требует существенных временных затрат для производства нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций.

С целью установления рациональных параметров работы установки для электроформования целесообразно получение математической модели, позволяющей прогнозировать расход волокнообразующего полимера при различных значениях напряжения и расстоянии от эмиттера до коллектора при обеспечении стабильного процесса.

Для проведения исследований был приготовлен 14%-ный раствор из поливинилового спирта (ПВС) марки Arkofil PPL. ПВС является одним из наиболее перспективных полимеров для получения нановолокнистых материалов, что связано с его доступностью, относительно невысокой стоимостью, растворимостью в воде, биосовместимостью, отсутствием токсического эффекта при использовании для производства нановолокнистых материалов, покрытий и структур, используемых в медицине и косметологии.

Исследования проводились на установке для формирования нетканых нановолокнистых материалов Fluidnatek LE-50. Электроформование на ней осуществляется с использованием капилляров, при этом электрическое напряжение прикладывается к раствору полимера, который при помощи дозатора подается на прядильную головку, имеющую положительный электрический потенциал. Высокое напряжение, создающееся за счет разности электрических потенциалов эмиттера и коллектора, индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. Нановолокна наносятся на материал подложки, закреплённой на вращающемся барабане (осадительный электрод), имеющем отрицательный электрический потенциал.

Вначале необходимо было установить такие значения параметров электроформования, при которых процесс протекал стабильно. Эксперимент проводился на трех различных расстояниях между электродами – 8, 10 и 12 см. Частота вращения коллектора составляла 250 мин<sup>-1</sup>.

Поиск оптимального сочетания потенциалов на эмиттере и коллекторе при определенном межэлектродном расстоянии осуществлялся следующим образом. Первоначально устанавливался расход раствора ПВС на уровне 0,1 мл/ч при минимальных значениях потенциалов и фиксировалось поведение капли раствора на кончике иглы: образование конуса Тейлора, его стабильность, рост или уменьшение размера капли. В процессе наблюдения определялось, происходило ли формирование волокон; выявлялся характер полимерной струи: её прерывистость или стабильность, наличие или отсутствие её расщепления на несколько более мелких струй. Затем напряжение в межэлектродном пространстве повышалось, и когда формирование струи прерывалось, что свидетельствовало недостаточности подачи электроформовочного раствора, его расход увеличивали.

Таким образом находили такое сочетание параметров процесса, при котором стабильное электроформование протекало бы при максимальном расходе. Также можно отметить, что для сохранения стабильности процесса повышение потенциала эмиттера приходилось сопровождать повышением абсолютного значения потенциала коллектора.

Взаимосвязь оптимальных значений электрических потенциалов эмиттера  $P_Э$  и коллектора  $P_К$  выражается следующим соотношением:

$$P_К = 26 - 11,5 \cdot \sqrt[3]{P_Э} \quad (1)$$

Общее количество исследованных сочетаний параметров электроформования составило 111, из которых 36 вариантов позволяли достигнуть высокой стабильности процесса. Некоторые варианты режимов электроформования и оценка стабильности процесса представлены в таблице 1.

В результате статистической обработки результатов исследований была получена модель, описывающая влияние электрического потенциала эмиттера и расстояния от эмиттера до коллектора на расход формовочного раствора при стабильном протекании процесса электроформования:

$$Q = 1,043527 - 0,136596 \cdot P_Э - 0,006654 \cdot L^2 + 0,004382 \cdot P_Э^2 + 0,005097 \cdot L \cdot P_Э, \quad (2)$$

где  $P_Э$  – электрический потенциал эмиттера, кВ;  
 $L$  – расстояние от эмиттера до коллектора, см.

Параметры процесса электроформования ПВХ

Электрический потенциал эмиттера (+) и коллектора (-), кВ	+20; -5	+22; -6	+24; -7	+26; -8	+28; -9	+29; -9	+29; -9
Максимальный расход полимера, мл/ч	0,4	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,8
Расстояние от эмиттера до коллектора, см	8	-	+	+	+	-	-
	10	-	+	+	+	+	-
	12	-	-	+	+	+	-

Примечание: «+» – стабильно, «-» – нестабильно.

Показатель электрического потенциала коллектора был исключен из модели, так как он коррелирует с показателем электрического потенциала эмиттера. Коэффициент детерминации модели составил  $R^2=0,992$ . Зависимость расхода формовочного раствора от электрического потенциала эмиттера и расстояния от эмиттера до коллектора представлена на рис. 1.

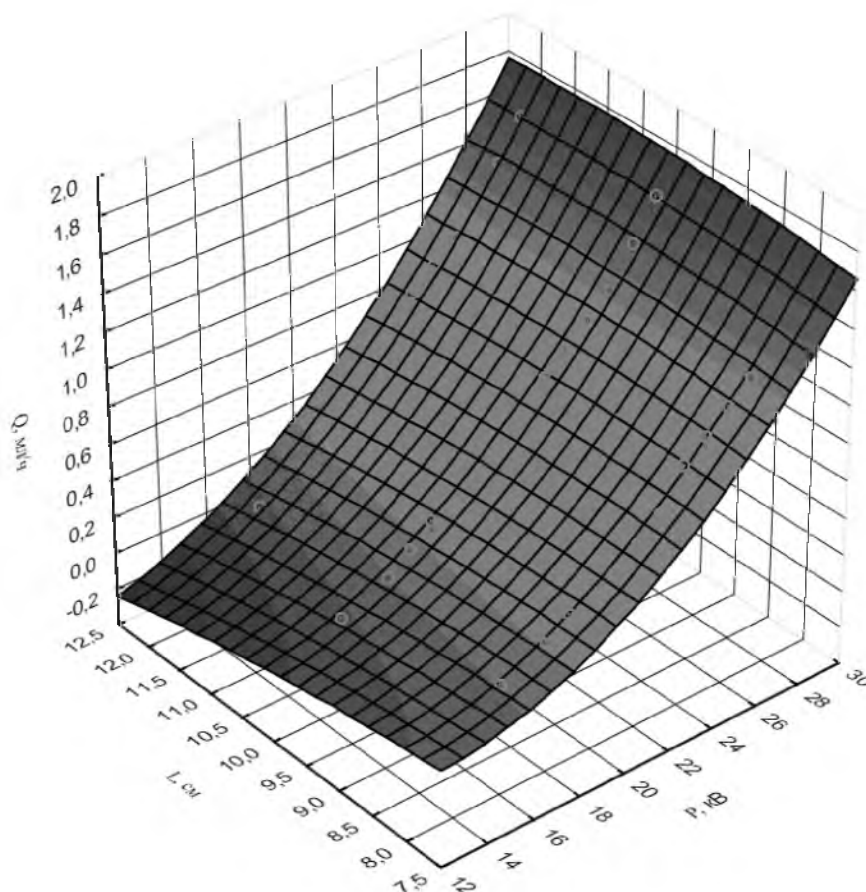


Рис. 1. Зависимость расхода формовочного раствора от электрического потенциала эмиттера и расстояния от эмиттера до коллектора

Для упрощенных расчетов, позволяющих определить значения расхода формовочного раствора может быть предложена модель, описывающее влияние на него только электрического потенциала эмиттера, поскольку фактор расстояния от эмиттера до коллектора влияет на значения расхода в незначительной степени:

$$Q = 0,85115 - 0,12926 \cdot P_3 + 0,00533 \cdot P_3^2 \quad (3)$$

Коэффициент детерминации составил  $R^2=0,984$ .

Полученные модели позволяют с достаточной для практических целей точностью предсказать расход формовочного раствора поливинилового спирта в чистом виде при проведении процесса электроформования нановолокнистых материалов в зависимости от параметров процесса. Исследования показали, что при электроформовании нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций с добавлением таргет-компонентов данные зависимости поведения расхода прядильного раствора от расстояния от эмиттера до коллектора и электрического потенциала эмиттера сохраняются, при этом наблюдается снижение расхода раствора на 20 – 40 %.

Так, при электроформовании нановолокнистого покрытия с четкой структурой при добавлении не более 8% глицерина максимальный расход полимерного раствора при стабильном процессе электроформования не снижается и составляет 1,6 мл/ч [11]. При добавлении в раствор гемостатических компонентов при получении материалов медицинского назначения – хлорида алюминия  $AlCl_3$  и хлорида железа  $FeCl_3$  – расход снижается на 18 – 20 % и составляет около 1,3 мл/ч [12]. Электроформование косметологических изделий с добавлением масла розового дерева в прядильный раствор приводит к снижению максимального значения расхода формовочного раствора на 37,5%, которое составляет 1,0 мл/ч [13]. Таким образом, можно заключить, что предложенные модели рационально использовать при прогнозировании расхода раствора поливинилового спирта в зависимости от основных параметров процесса электроформования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Haider A. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology / A. Haider, S. Haider, I. Kang // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 11. – P. 1165-1188.
2. Ko F. K. Nanofiber technology: bridging the gap between nano and macro world / F. K. Ko, Y. W. Lynn // *Nanoengineered Nanofibrous Materials*. – 2004. – P. 544.
3. Karakas H. Electrospinning of nanofibers and their applications / H. Karakas // *Materials Science*. – 2015. – P. 35.
4. Bhardwaj N. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique / N. Bhardwaj, S. C. Kundu // *Biotechnology Advances*. – 2010. – V. 28. – P. 325-347.
5. Li Z. One-dimensional Nanostructures, Electrospinning technique and Unique Nanofibers / Z. Li, C. Wang // *Springer*. – 2013. – ISBN 978-3642364266.
6. Reneker D.H. Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning / D.H. Reneker, I. Chun // *Nanotechnology*. – 1996. – V. 7. – P. 216-223.
7. Zhang C. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats / C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng, J. // *European Polymer Journal*. – 2005. – V. 41. – P. 423-432.
8. Demir M.M. Electrospinning of polyurethane fibers / M.M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – P. 3303-3309.
9. Beachley V. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length / V. Beachley, X. Wen // *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*. – 2009. – V. 29. – P. 663-668.
10. Матвеев, А.Т. Получение нановолокон методом электроформования / А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов. – Москва : Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2010. – 83 с.
11. Ryklin, D.B. Influence of glycerin adding on the electrospun nanofibers diameter / D.B. Ryklin, M.A. Demidova, V.M. Azarchenko, N.N. Yasinskaya, N.V. Skobova // *Материалы международной научно-технической конференции «Инновации в текстиле, одежде и обуви (ICTAI-2021)»*, Витебск, 8-10 июня 2021 г. / УО ВГТУ. – Витебск, 2021. – С. 030002-1 – 030002-8.

12. Демидова, М.А. Получение гемостатических пленок методом электроформования / М.А. Демидова, В.А. Новицкая, Д.Б. Рыклин, С.В. Гвоздев // материалов XXI Международного научно-практического форума «SMARTEX-2021» «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», Иваново, 12-14 октября 2021 г. / Текстильный институт ФГБОУ ВПО «ИВГПУ». – Иваново, 2021. – №1. – С. 181 – 186.
13. Рыклин, Д.Б. Получение многослойных нановолокнистых материалов методом электроформования / Д.Б. Рыклин, Н.Н. Ясинская, М.А. Демидова, В.М. Азарченко // Международный научно-технический симпозиум «Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности» в рамках 3-го Международного Косыгинского форума : в т. 2, Москва, 20-21 октября 2021 г. / Российский государственный университет им. Косыгина. – Москва, 2021. – Т. 2. – С. 168 – 172.