

**ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРЫ ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА
НА СТРУКТУРУ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ***

**EFFECT OF THE SPINNING SOLUTION FORMULATION
ON THE STRUCTURE OF NANOFIBROUS MATERIALS
PRODUCED BY ELECTROSPINNING**

М.А. ДЕМИДОВА, Д.Б. РЫКЛИН

M.A. DEMIDOVA, D.B. RYKLIN

(Витебский государственный технологический университет, Республика Беларусь)

(Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus)

E-mail: demidova.mariya00@gmail, ryklin-db@mail.ru

В последние годы повышенный интерес исследователей, занимающихся вопросами получения электроформованных материалов, покрытий и конструкций, вызывает использование прядильных композиций на основе нетоксичных, более экологически чистых и водорастворимых полимеров. Одним из таких полимеров, востребованных со стороны медицины и косметологии, является поливиниловый спирт. На структуру и свойства нановолокнистых материалов существенное влияние оказывает рецептура прядильного раствора, в том числе содержание в нем волокнообразующего полимера и таргет-компонента. В связи с этим целью данной работы является установление влияния состава прядильного раствора на его динамическую вязкость и на структуру нановолокнистых материалов, полученных методом электроформования. В данной работе для производства водорастворимых медицинских материалов различной структуры с механизмом таргет-доставки лекарств предложено использовать глицерин. Электроформование нановолокнистых материалов проводилось на установке для получения нановолокон Fluidnatek LE-50. Изображения электроформованных материалов были получены с использованием электронного сканирующего микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Предложена математическая модель, описывающая влияние содержания компонентов формовочного раствора на его динамическую вязкость, а также модель, описывающая влияние расхода волокнообразующего раствора и таргет-компонента глицерина на диаметр волокна.

In recent years, researchers engaged in the development of electrospun materials, coatings and structures have been actively interested in the use of spinning compositions based on non-toxic, more environmentally friendly and water-soluble polymers. One of these polymers is polyvinyl alcohol which is used in medicine and cosmetology. The structure and properties of nanofibrous materials are significantly affected by the formulation of the spinning solution, including the content of the fiber-forming polymer and the target component. In this regard, the purpose of this work is to establish the influence of the spinning solution composition both on its

* Статья подготовлена по материалам доклада Международной научно-технической конференции «Инновации в текстиле, одежде, обуви (ICTAI-2022)», которая состоялась 23-24 ноября 2022 года в Учреждении образования «Витебский государственный технологический университет» (Республика Беларусь).

dynamic viscosity and the structure of nanofibrous materials obtained by electrospinning. In this work, it is proposed to use glycerol for the production of water-soluble medical materials of various structures with a mechanism of targeted drug delivery. The experiments were carried out on the machine Fluidnatek LE-50. Images of the electrospun webs were obtained using a scanning electron microscope LEO 1420 (Carl Zeiss, Germany). A mathematical model is proposed that describes the effect of the components content in the spinning solution on its dynamic viscosity, as well as a model that describes the effect of the consumption of the fiber-forming solution and the target component glycerol on the fiber diameter.

Ключевые слова: электроформование, поливиниловый спирт, водорастворимые полимеры, таргет-компонент.

Keywords: electrospinning, polyvinyl alcohol, target component, water-soluble polymers.

Электроформование считается относительно простым, экономически эффективным и технологически гибким методом, позволяющим производить непрерывные твердые волокна из полимерного раствора с использованием электростатических сил. Электроформованные нановолокна обладают такими характеристиками, как большая площадь поверхности на единицу массы, высокая пористость, малый размер межволоконных пор и высокая газопроницаемость. Эти свойства делают их эффективными с целью использования для нужд водоочистой и воздушной фильтрации, хранения энергии, косметической, электронной и сенсорной, фармацевтической, медицинской и упаковочной промышленности и многих других областей [1], [2].

Для получения волокон методом электроформования из раствора могут быть использованы различные типы материалов, включая как синтетические, так и природные полимеры и их комбинации. Среди полимерных материалов, используемых для получения формовочных растворов, выделяют следующие группы: синтетические полимеры, такие как полистирол, поливинилхлорид и поливиниловый спирт; биосовместимые и биоразлагаемые синтетические полимеры, такие как полимолочная кислота и полимолочно-гликолевая кислота; проводящие полимеры, такие как полианилин и полипиррол; природные полимеры, такие как хитозан, альгинат, коллаген и желатин [3...5]. При этом среди

наиболее используемых растворителей в литературе выступают следующие: спирты, дихлорметан, хлороформ, диметилформамид, тетрагидрофуран, ацетон, диметилсульфоксид, гексафторизопропанол и трифторэтанол [3]. В последние годы наблюдается растущий интерес к использованию нетоксичных и более экологически чистых материалов и растворителей. К ним относятся возобновляемые биополимеры и водорастворимые полимеры, поскольку они являются более экологичными вариантами по сравнению с синтетическими полимерами, при переработке которых часто используются токсичные растворители [6], [7].

Такие сферы, как медицина и косметология, проявляют наибольший интерес к получению различных терапевтических средств на основе водорастворимых полимеров, поскольку они обладают низкой токсичностью, не вызывают иммунного ответа у организма пациента, а также легко выводятся из организма в течение короткого периода времени. В связи с этим остро стоит вопрос получения водорастворимых нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций на основе нетоксичных полимеров, растворителем у которых выступает вода.

Характеристики электроформованных нановолокон напрямую зависят от основных факторов, оказывающих влияние на протекание процесса электроформования. Среди факторов, относящихся к используе-

мым прядильным растворам, выделяют концентрацию, молекулярную массу волокнообразующего полимера, вязкость, поверхностное натяжение, проводимость и термодинамические свойства. Наиболее значимым фактором формовочного раствора является его вязкость. Ее влияние на протекание процесса электроформования, а также структуру и морфологию получаемых нановолокон для различных полимеров является предметом изучения исследователей, занимающихся вопросами получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур.

Важнейшим свойством прядильного раствора является его динамическая вязкость. Определение оптимальной вязкости раствора является одной из основных задач, решаемых при разработке технологии производства материалов методом электроформования, так как слишком низкая вязкость приводит к отсутствию образования волокон, а повышенная вязкость – к затруднению выброса струй из раствора полимера.

Как правило, вязкость раствора можно регулировать путем изменения концентрации полимера в растворе. Различные вязкости раствора приводят к возникновению разных структур полимера, при этом диапазон вязкости у разных полимеров при электроформовании различен. Увеличение вязкости раствора или его концентрации приводит к электроформованию нановолокон с большим и более равномерным диаметром [8]. Существует минимальная концентрация, которая требуется в электроформовании для образования волокон, так как при очень низких концентрациях вместо электроформования происходит электрораспыление [9]. При низких концентрациях раствора получается смесь волокон и бисера – дефекта нановолокна, представляющего собой мелкодисперсные капли застывшего полимера. По мере увеличения концентрации полимера в растворе форма бисера изменяется от сферической к веретенообразной. При достижении специфической критической концентрации полимера в растворе начинается образование однородных волокон [8].

В процессе электроформования обычно используют растворы полимеров с весовой концентрацией до 20 % и соответствующей динамической вязкостью от 50 до 1000 мПа·с. Однако в литературе отмечается, что "...для некоторых низкомолекулярных полимеров возможны более высокие весовые концентрации, а для высокомолекулярных – более низкие вязкости" [10].

Таким образом, целью исследований было установление влияния рецептуры прядильного раствора на основе поливинилового спирта в чистом виде и с добавлением таргет-добавки глицерина на его динамическую вязкость, а также на структуру нановолокнистых материалов, полученных методом электроформования.

Одним из наиболее распространенных полимеров, используемых для получения материалов медицинского назначения методом электроформования, является поливиниловый спирт (ПВС), что обусловлено его относительно низкой стоимостью и уникальными свойствами [11]. Создание концентрированных растворов полимеров с лекарственными веществами различной природы приводит к получению эффективных лечебных средств для внутреннего и наружного применения. При этом в ряде случаев физиологическая активность полимеров проявляется в активизации процессов всасывания и проникновения лекарственных средств через слизистые оболочки, кожу и др. [12]. Благодаря нетоксичности поливиниловый спирт может применяться в медицине в качестве клеев, пластырей, стерильных салфеток, хирургических нитей, фармацевтических препаратов, для изготовления плазмозаменяющих растворов [13]. Одним из веществ, которые могут быть добавлены в формовочный раствор для получения водорастворимых материалов медицинского или косметологического применения, является глицерин. Он широко используется в качестве компонента при создании увлажняющих средств, выполняет функцию защиты кожи, так как сохраняет влагу в клетках, применяется в роли антисептика при комплексном лечении многих заболеваний, особенно кожных (способствует заживлению ран, пре-

пятствует заражению и гноению), обладает водопоглощающим эффектом, провоцирует дегидратацию и гибель болезнетворных бактерий [14].

Электроформование нановолокнистых материалов проводилось на установке Fluidnatek LE-50 [15]. Для проведения исследований из поливинилового спирта Arkofil фирмы Arhstoma и таргет-компонента глицерина было приготовлено 12 растворов с различной концентрацией компонентов:

- 3 водных однокомпонентных раствора волокнообразующего полимера ПВС с концентрацией 10, 12 и 14 %;

- 9 двухкомпонентных растворов, полученных в процессе добавления 10, 20 и 30% глицерина в каждый из исследуемых вариантов раствора ПВС.

Для измерения динамической вязкости использовался ротационный вискозиметр RM 100 Plus.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что с повышением доли ПВС в прядильном растворе без добавления глицерина его динамическая вязкость существенно увеличивается. При добавлении до 20 % глицерина вязкость прядильного раствора также значительно уменьшается, но при дальнейшем увеличении доли данного компонента имеет место незначительное возрастание вязкости, что может быть объяснено образованием ассоциатов между молекулами глицерина в растворе за счет межмолекулярных водородных связей. Данная тенденция выявлена для растворов с содержанием поливинилового спирта 12 и 14 %. Для раствора с содержанием 10 % ПВС уменьшение вязкости раствора было заметно во всем диапазоне изменения концентрации глицерина.

В результате статистической обработки результатов исследований была получена модель, описывающая влияние содержания ПВС x_1 в однокомпонентном растворе и глицерина x_2 в формовочном растворе на его динамическую вязкость:

$$\eta = 1154,5 + 396,1x_1 - 214,0x_2 - 157,6x_1x_2 - 268,9x_1^2. \quad (1)$$

Факторы x_1 и x_2 в модели (1) представлены в кодированных величинах с учетом выбранных диапазонов процентных содержаний компонентов.

Коэффициент детерминации составил $R^2=0,957$. График, отражающий зависимость динамической вязкости формовочных растворов от содержания в них компонентов, представлен на рис. 1.

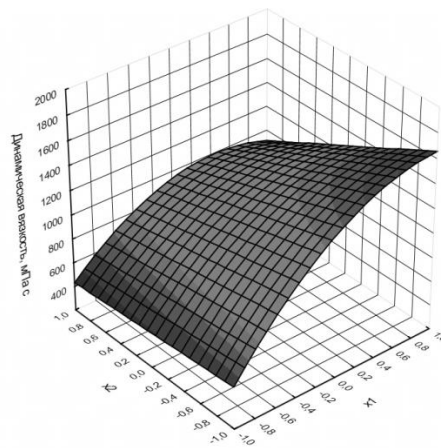


Рис. 1

Анализ поверхности отклика показал, что полученная модель (1) достаточно точно описывает выявленные тенденции, но не отражает повышение вязкости растворов при увеличении доли компонентов прядильных растворов.

Дальнейшие исследования показали, что стабильного процесса электроформования при получении нановолокнистых водорастворимых материалов из ПВС и глицерина можно добиться в том случае, если концентрация глицерина в формовочном растворе не превышает 10 %.

Так как наибольшего расхода волокнообразующего полимера удалось добиться при добавлении в раствор 14% ПВС, данная концентрация признана наиболее рациональной.

Сопоставляя полученные результаты с данными о свойствах прядильных растворов, можно отметить, что стабильным оказался процесс электроформования материалов из растворов исследуемых составов с динамической вязкостью не ниже 1200 мПа·с.

Таким образом, для получения нановолокнистых материалов было принято решение о приготовлении дополнительных образцов полимерных композиций на основе 14 %-ного ПВС с различным содержанием раствора глицерина (0, 4, 7 и 10 %).

Для установления структуры полученных образцов использован метод сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Электронные снимки поверхности волокнистого материала при увеличении в 15000 раз приведены на рис. 2.

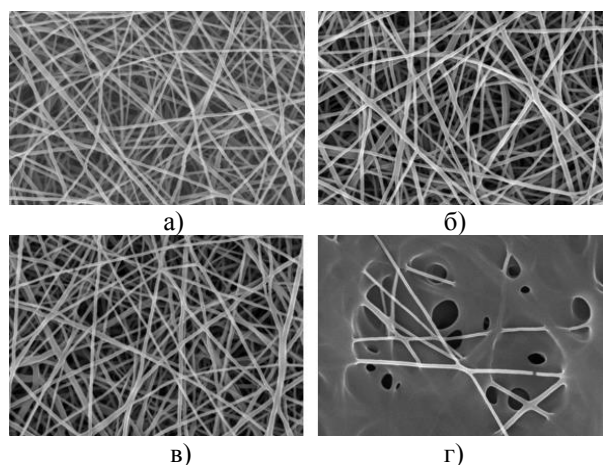


Рис. 2

Анализ полученных изображений позволил определить, что нановолокнистое покрытие, сформованное из раствора ПВС без добавления глицерина, практически не содержит явно видимых дефектов. При добавлении глицерина возникают следующие дефекты: застывшие капли прядильного раствора на поверхности полученного материала, а также пряди (агломераты), представляющие собой слипшиеся при осаждении нановолокна. Количество агломератов нановолокон повышается при увеличении процентного содержания глицерина в формовочном растворе.

Для дальнейших исследований при получении образцов нановолокнистых материалов были использованы те варианты растворов, при электроформовании которых получаемый нановолокнистый материал имел четкую структуру. С их использованием в различном сочетании расходов была осуществлена наработка 9 образцов

покрытий. Расход волокнообразующего полимера устанавливался на трех уровнях: 1,0, 1,3, 1,6 мл/ч. В качестве подложки использовалась бумага с нанесенным на принтере слоем черной краски. Электронные снимки поверхности волокнистого материала, полученные с использованием метода сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа LEO 1420 при увеличении в 15000 раз для расхода волокнообразующего полимера 1,6 мл/ч, приведены на рис. 3.

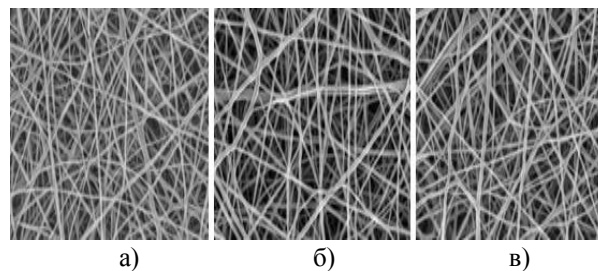


Рис. 3

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) показал, что изменение диаметров электроформованных нановолокон при росте расхода волокнообразующего раствора в чистом виде составляет 2...9%, при этом для растворов, содержащих таргет-добавку глицерина, диаметры нановолокон несущественно снижаются. При всех значениях расходов прядильного раствора с переходом от формования композиции из чистого ПВС к ПВС с таргет-добавкой глицерин наблюдается рост средних значений диаметра волокна, причем при расходе 1,0 мл/ч происходит наибольший рост – 26...35 %, при расходе 1,3 мл/ч прирост среднего значения диаметра составляет 8...15 %, при расходе 1,6 мл/ч – 6...4 %. Подобное изменение диаметров нановолокон связано с тем, что глицерин является гигроскопичным, он удерживает влагу, и при добавлении его в прядильный раствор снижает темпы испарения растворителя при проведении процесса электроформования. Коэффициент вариации средних значений диаметра волокна находится в схожем диапазоне (16...29 %), что свидетельствует об однородности получаемого нановолокнистого материала.

Т а б л и ц а 1

Концентрация	Расход, мл/ч	Среднее значение диаметра волокна, нм	Коэффициент вариации, %
14 % ПВС	1,0	157,45	29,92
	1,3	171,77	21,86
	1,6	175,60	23,54
14 % ПВС + 4% глицерин	1,0	212,44	16,10
	1,3	185,73	24,21
	1,6	186,39	28,29
14 % ПВС + 7% глицерин	1,0	198,36	24,46
	1,3	197,76	21,61
	1,6	182,19	24,28

В процессе статистической обработки результатов исследований в натуральных величинах была получена модель, описывающая влияние расхода волокнообразующего раствора на диаметр волокна без добавления таргет-компонента глицерина:

$$d = 138 + 24Q, \quad (2)$$

где d – диаметр волокна без добавления таргет-компонента глицерина, нм; Q – расход волокнообразующего полимера, мл/ч.

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1, показал, что диаметр волокон, полученных из растворов с добавлением глицерина, снижается в случае повышения их расхода. Этот факт может быть объяснен следующей гипотезой. Так как увеличение расхода сопровождается повышением напряжения, подаваемого на коллектор и эмиттер, одновременно повышаются электростатические силы, воздействующие на формируемую струю. В результате этого составляющая струи, состоящая из глицерина, в пространстве между электродами утоняется в большей степени, чем при минимальном расходе раствора.

Установлено, что изменение диаметра волокна за счет добавления таргет-компонента глицерина в формовочный раствор описывается следующей моделью:

$$\Delta d = \frac{270}{Q^3} \frac{\beta}{12+\beta^2}, \quad (3)$$

где Δd – изменение диаметра волокна за счет добавления таргет-компонента

глицерина в формовочный раствор, нм; β – процент глицерина в формовочном растворе, %.

На основании вышеуказанных моделей была построена следующая модель, описывающая влияние расхода формовочного раствора и содержание в нем таргет-компонента глицерина на среднее значение диаметра получаемых волокон:

$$D = d + \Delta d = 138 + 24Q + \frac{270}{Q^3} \frac{\beta}{12+\beta^2}, \quad (4)$$

где D – диаметр волокна, нм.

В Ы В О Д Ы

Для производства медицинских материалов с механизмом таргет-доставки лекарств может быть рекомендовано использовать глицерин. При этом, если целью стоит создание нанопористой сетки с механизмом таргет-доставки, рекомендовано добавление в формовочный раствор 8...10% таргет-компонента глицерина. В том случае, если требуется получение материала с четкой структурой, содержание таргет-компонента глицерина в формовочном растворе не должно превышать 8%. Анализ экспериментальных данных и математических моделей позволяет прогнозировать морфологические и структурные характеристики электроформованного нановолокнистого материала, получаемого из поливинилового спирта и таргет-компонента глицерина.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Okutan N., Terzi P., Altay F. Altay Affecting parameters on electrospinning process and haracterization of electrospun gelatin nanofibers // Food Hydrocoll. – 2014, 39. P. 19...26.
2. Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications // Chem. Rev. – 2019, 119 (8). P. 5298...5415.
3. Kerr-Phillips T., Travas-Sejdic J. Conducting Polymers: Electrospun Materials // Encyclopedia of Polymer Applications. – 2019. P. 602...623.
4. Chan E.W.C., Bennet D., Baek P., Barker D., Kim S., Travas-Sejdic J. Electrospun Polythiophene Phenylenes for Tissue Engineering // Biomacromolecules. – 2018, 19. P. 1456...1468.

5. Beikzadeh S., Akbarinejad A., Swift S., Perera J., Kilmartin P.A., Travas-Sejdic J. Cellulose acetate electrospun nanofibers encapsulating Lemon Myrtle essential oil as active agent with potent and sustainable antimicrobial activity // *React Funct Polym.* – 2020, 157. Art. 104769.

6. Kalantari K., Afifi A.M., Jahangirian H., Webster T.J. Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer // *Carbohydrate Polymers.* – 2019, 207. P. 588...600.

7. Etxabide A., Akbarinejad A., Chan E., Guerrero P., Caba K., Travas-Sejdic J., Kilmartin P.A. Effect of gelatin concentration, ribose and glycerol additions on the electrospinning process and physicochemical properties of gelatin nanofibers // *European Polymer Journal.* – 2022, 180. Art. 111597.

8. Bhardwaj N., Kundu, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique // *Biotechnology Advances.* – 2010, 28. P. 325...347.

9. Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N.C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles // *Polymer.* – 2001, 42. P. 261...272.

10. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. – М.: МГУ им. Ломоносова, 2010.

11. Дорошенко И.А. Влияние сшивающих агентов на набухание поливинилового спирта в воде // *Вестник ВГТУ, Химическая технология и экология.* – 2014, №27. С. 136...140.

12. Физиологически активные полимеры [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mplast.by/encyklopedia/fiziologicheski-aktivnyie-polimeryi/>. – Дата доступа: 10.10.2022.

13. Попова И.Н., Файнберг Е. Д., Лившиц Ю.Т. Экономика производства и применения полимеризационных пластмасс. – Л.: Химия, 1977.

14. Химия. Глицерин [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://himya.ru/glicerin.html>. – Дата доступа: 10.10.2022.

15. Рыклин Д.Б., Демидова М.А., Азарченко В.М., Скромная К.В. Обоснование закона распределения нановолокон по диаметру в материалах, полученных методом электроформования // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* – 2021, №4. С. 121...128.

4. Chan E.W.C., Bennet D., Baek P., Barker D., Kim S., Travas-Sejdic J. Electrospun Polythiophene Phenylenes for Tissue Engineering // *Biomacromolecules.* – 2018, 19. P. 1456...1468.

5. Beikzadeh S., Akbarinejad A., Swift S., Perera J., Kilmartin P.A., Travas-Sejdic J. Cellulose acetate electrospun nanofibers encapsulating Lemon Myrtle essential oil as active agent with potent and sustainable antimicrobial activity // *React Funct Polym.* – 2020, 157. Art. 104769.

6. Kalantari K., Afifi A.M., Jahangirian H., Webster T.J. Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer // *Carbohydrate Polymers.* – 2019, 207. P. 588...600.

7. Etxabide A., Akbarinejad A., Chan E., Guerrero P., Caba K., Travas-Sejdic J., Kilmartin P.A. Effect of gelatin concentration, ribose and glycerol additions on the electrospinning process and physicochemical properties of gelatin nanofibers // *European Polymer Journal.* – 2022, 180. Art. 111597.

8. Bhardwaj N., Kundu, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique // *Biotechnology Advances.* – 2010, 28. P. 325...347.

9. Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N.C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles // *Polymer.* – 2001, 42. P. 261...272.

10. Matveyev A.T., Afanasov I.M. Obtaining nanofibers by electrospinning. – Moscow: Moscow State University. Lomonosov, 2010.

11. Doroshenko I.A. Influence of cross-linking agents on the swelling of polyvinyl alcohol in water. *Vestnik VSTU, Chemical technology and ecology.* – 2014, № 27. P. 136...140.

12. Physiologically active polymers [Electronic resource]. – Access mode: <https://mplast.by/encyklopedia/fiziologicheski-aktivnyie-polimeryi/>. – Access date: 10.10.2022.

13. Popova I.N., Fainberg E.D., Livshits U.T. Economics of production and use of polymerization plastics // *Leningrad: Chemistry, 1977.*

14. Chemistry. Glycerol [Electronic resource]. – Access mode: <https://himya.ru/glicerin.html>. – Access date: 10.10.2022.

15. Ryklin D.B., Demidova M.A., Azarchenko V.M., Skrotskaya K.V. The law substantiation of nanofibers distribution by diameter in materials obtained by method electroformations // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* – 2021, № 4 (394). P. 121...128.

REFERENCES

1. Okutan N., Terzi P., Altay F. Altay Affecting parameters on electrospinning process and haracterization of electrospun gelatin nanofibers // *Food Hydrocoll.* – 2014, 39. – P. 19...26.

2. Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications // *Chem. Rev.* – 2019, 119 (8). P.5298...5415.

3. Kerr-Phillips T., Travas-Sejdic J. Conducting Polymers: Electrospun Materials // *Encyclopedia of Polymer Applications.* – 2019. P. 602...623.

Рекомендована организационным комитетом Международной научно-технической конференции "Инновации в текстиле, одежде, обуви (ICTAI-2022)". Поступила 01.11.22