

Влияние композиций электроформовочных растворов на их основные свойства

М.А. Демидова

Витебский государственный технологический университет, Республика Беларусь

E-mail: demidova.mariya00@gmail

Аннотация. Статья посвящена оценке свойств прядильных композиций из водорастворимого полимера для электроформования нановолокнистого материала медицинского назначения. Установлено влияние основных параметров раствора, оказывающих влияние на структуру и морфологию получаемых нановолокнистых материалов, покрытий и структур, а также протекание процесса электроформования. Предложены модели, описывающие влияние содержания поливинилового спирта в растворе и таргет-компонента глицерина на его динамическую вязкость, удельную объемную электропроводность и плотность, позволяющие с достаточной точностью спрогнозировать значения основных параметров прядильных растворов для проведения электроформования материалов для нужд медицины и косметологии.

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

Influence of Compositions of Electrospinning Solutions on their Main Properties

M. Demidova

Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus

E-mail: demidova.mariya00@gmail

Annotation. The article is devoted to the evaluation of the properties of spinning compositions from a water-soluble polymer to obtain a nanofiber material for medical purposes. The influence of the main parameters of the solution, which affect the structure and morphology of the obtained nanofibrous materials, coatings and structures, as well as the course of the electrospinning process, has been established. Models are proposed that describe the effect of the content of polyvinyl alcohol in the solution and the target component of glycerol on its dynamic viscosity, specific volumetric electrical conductivity and density, which make it possible to predict with sufficient accuracy the values of the main parameters of spinning solutions for electrospinning materials for the needs of medicine and cosmetology.

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

В настоящее время электроформование является эффективным и доступным, гибким методом получения микро- и нановолокон для различных нужд современной промышленности стран. Из-за разнообразия применений электроформованных нановолокон, особенно вырабатываемых из растворов полимеров, в этой области продолжается значительный объем работ, исследований и разработок. Работа в основном сосредоточена на расширении областей применения и конечного использования нановолокон.

Широкий спектр биodeградирующих полимеров может быть электроформован в материалы, покрытия, сетки и другие нановолоконные конструкции с определенным расположением волокон и структурной целостностью. Поверхность нановолокна может быть спроектирована таким образом, чтобы отвечать

конкретным биохимическим характеристикам. Метод электроформования очень удобен для производства нетканых материалов, покрытий и структур из натуральных полимеров и синтетических биосовместимых или биоабсорбируемых полимеров для медицинских нужд [1]. Электроформованные нановолокна также обладают многими преимуществами при использовании в медицине в качестве потенциального носителя для доставки лекарств, поскольку включение лекарственного средства в нановолокно может быть осуществлено посредством электроформования [2].

Анализ литературы позволил выделить целый блок исследований, посвященных созданию нановолокнистых материалов, покрытий и структур из водорастворимых полимеров. Интерес к их использованию связан с повышенным требованиям к безопасности, предъяв-

ляемым медициной к используемым средствам, среди которых можно выделить следующие: биосовместимость, нетоксичность, водорастворимость, химическая стабильность и др. Также использование водорастворимых полимеров позволяет создавать материалы с различным профилем растворения, что позволяет управлять его биодegradацией, обеспечить последовательное выделение веществ в соответствии с принципом таргетной доставки. Однако необходимо отметить, что использование водорастворимых полимеров накладывает определенные ограничения на процесс электроформования нановолокон из них, поскольку растворителем в таком случае выступает дистиллированная вода, являющаяся диэлектриком и затрудняющая процесс волокнообразования. Однако, несмотря на столь существенные сложности, создание водорастворимых нановолокнистых материалов, покрытий и структур имеет свои несомненные преимущества, широко описанные в литературе [3–7].

Характеристики полимерных нановолокон и стабильность протекания процесса электроформования определяются факторами, оказывающими влияние на протекание процесса электроформования, что доказано многочисленными исследованиями. К основным свойствам раствора, оказывающим влияние на протекание процесса электроформования, относятся концентрация, молекулярная масса волокнообразующего полимера, вязкость, поверхностное натяжение, проводимость и термодинамические свойства. Из литературных данных известно, что наиболее значимыми параметрами электроформования, обеспечивающими стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются вязкость и электропроводность, а также с точки зрения химии данного процесса интерес представляет оценка плотности прядильных растворов.

Таким образом, целью исследований была оценка свойств прядильных композиций из водорастворимого полимера для электроформования нановолокнистого материала медицинского назначения.

Для исследования приготовлены различные варианты прядильных растворов ПВС с добавлением 85%-ого раствора глицерина. Далее вместо 85%-ого раствора глицерина (далее глицерин). Приготовление растворов осуществлялось следующим образом: вначале на водяной бане готовился раствор ПВС с различной концентрацией полимера – 10, 12 и 14 %. Далее к нему добавлялось 10, 20 и 30 % 85%-ого раствора глицерина.

При проведении исследований также определялись свойства растворов ПВС, содержащих волокнообразующий полимер в тех же концентрациях, без добавления глицерина с целью оценки влияния процентного содержания данного таргет-компонента в расширенном диапазоне варьирования от 0 до 30 %.

Оптимальная вязкость раствора необходима для электроформования, так как очень низкая вязкость приводит к отсутствию образования волокон, а очень

высокая вязкость – к затруднению выброса струй из раствора полимера. Кроме того, вязкость влияет на морфологию волокон.

С точки зрения энергетики процесса электроформования на первой его стадии вязкость может выступать нежелательным фактором, поскольку она увеличивает потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе. Однако при этом необходимо отметить, что большим значениям вязкости соответствует более высокая концентрация полимера, которая отражает производительность процесса электроформования нановолокнистых материалов, покрытий и структур. Также вязкость способна гасить капиллярные волны, которые разрушают жидкую струю, что повышает ее устойчивость, способность противостоять деформационным нагрузкам и кавитации. В литературе для получения нановолокон методом электроформования обычно используются растворы полимеров с весовой концентрацией до 20 % и динамической вязкостью от 50 до 1000 мПа·с. Однако отмечается, что «для некоторых низкомолекулярных полимеров возможны более высокие весовые концентрации, а для высокомолекулярных – более низкие вязкости» [8].

Как правило, вязкость раствора можно регулировать путем изменения концентрации полимера в растворе. Различные вязкости раствора приводят к возникновению разных структур полимера. Диапазон вязкости у разных полимеров при электроформовании различен. Увеличение вязкости раствора или его концентрации приводит к электроформованию нановолокон с большим и более равномерным диаметром. Поверхностное натяжение является преобладающим фактором в растворах полимеров низкой вязкости, результатом его становится возникновение бисера и забисеренных волокон [9, 10].

Матвеев отмечает, что «принципиальное ограничение для удельной объемной электропроводности имеется только снизу и определяется временем релаксации в растворе свободных электрических зарядов под действием внешнего электрического поля». При этом чем быстрее требуется производить процесс отделения струи полимерного раствора от прядильной головки, тем выше должно быть значение его удельной объемной электропроводности. Верхний предел данного показателя ограничен порогом возникновения газового разряда со струи, нарушающего ее устойчивость, и составляет от 10^{-6} до 10^{-2} Ом⁻¹·м⁻¹. Электропроводность также оказывает существенное влияние на поведение электроформовочной струи: с увеличением данного показателя растет вероятность возникновения и число последовательных расщеплений дрейфующей жидкой струи, что положительно влияет на скорость волокнообразования и повышает производительность процесса [8].

Влиять на электропроводность раствора можно путем добавления ионогенных веществ в том случае, если полимер и растворитель достаточно чистые, или их очисткой от данных примесей, если используемый

полимер загрязнен [8]. В обычной ситуации у воды достаточно высокая диэлектрическая проницаемость, примерно равная 80, что может создавать определенные сложности при электроформовании растворов на её основе. Как правило, растворы с более высокой проводимостью позволяют вырабатывать электроформованные нановолокна меньшего диаметра.

Рекомендуемый диапазон электрической проводимости растворов – от 0,01 мСм/см до 10 мСм/см. Чем быстрее или интенсивнее требуется проводить деформацию, тем выше должна быть электропроводность прядильного раствора. При увеличении электропроводности раствора уменьшается диаметр нановолокон.

Для измерения динамической вязкости использовался вискозиметр ротационного типа RM 100 Plus фирмы Lamy Rheology Instruments (Франция). Электропроводность прядильных растворов χ (мкСм) измеряли с помощью кондуктометра HANNA 8733. Плотность прядильных растворов определяли с помощью пикнометра.

График, отражающий зависимость динамической вязкости формовочных растворов от содержания компонентов, представлен на рисунке 1.

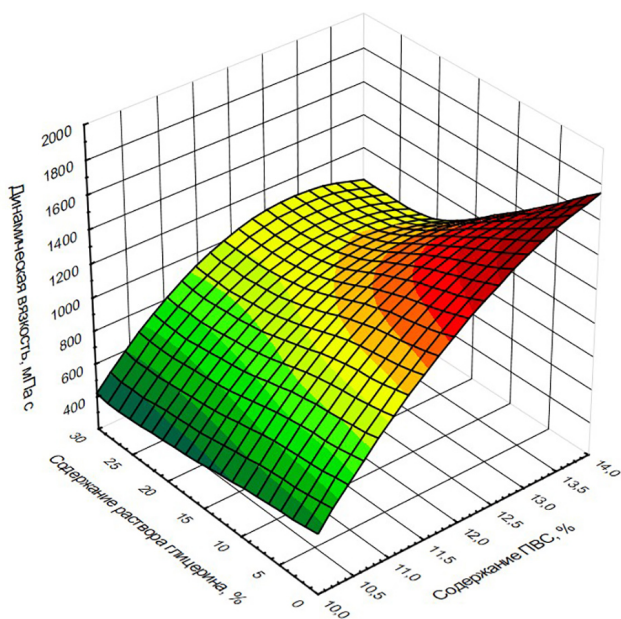


Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости раствора от содержания ПВС и глицерина

Анализ полученных данных показал, что увеличение содержания ПВС в формовочном растворе существенно повышает его динамическую вязкость независимо от содержания в нем глицерина. Имеет место постепенное снижение значений динамической вязкости по мере увеличения концентрации глицерина в растворе до 20 %. При дальнейшем увеличении доли данного компонента наблюдается незначительное возрастание вязкости, что может быть объяснено образованием ассоциатов между молекулами глицерина в растворе за счет межмолекулярных водородных свя-

зей. Наиболее ярко данная тенденция повышения динамической вязкости растворов проявляет себя в диапазоне концентраций ПВС от 12 до 14 %.

Установлено, что динамическая вязкость растворов с содержанием 20–30 % глицерина соответствует приведенным в литературе рекомендациям. Однако необходимо отметить, что окончательное решение о выборе используемых композиций из ПВС и глицерина следует принимать после проведения процесса электроформования, так как для некоторых полимеров возможны более высокие значения данного показателя.

В результате статистической обработки результатов исследований была получена модель (1), описывающая влияние содержания ПВС x_1 в растворе данного полимера и раствора глицерина x_2 в формовочном растворе на его динамическую вязкость:

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

Факторы x_1 и x_2 в модели (1) представлены в кодированных величинах с учетом исследованных диапазонов процентных содержаний компонентов. Коэффициент детерминации модели составил $R^2 = 0,957$. График, отражающий зависимость динамической вязкости формовочных растворов от содержания компонентов, представлен на рисунке 2.

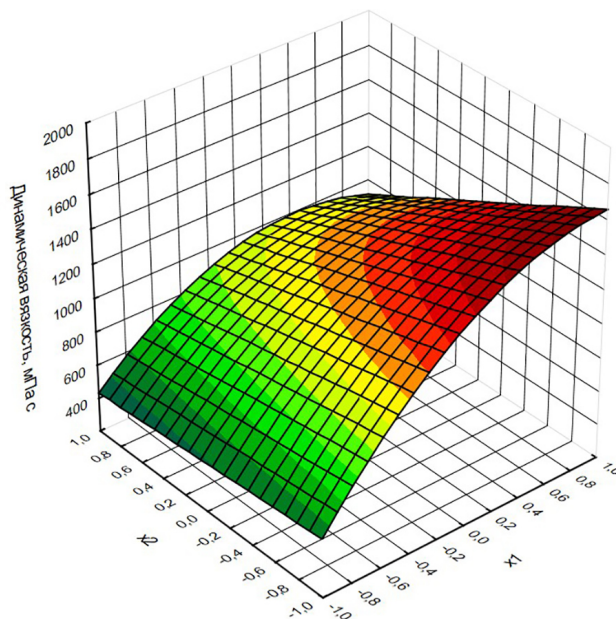


Рисунок 2 – Зависимость динамической вязкости раствора от входных факторов эксперимента

Анализ поверхности отклика показал, полученная модель (1) достаточно точно описывает выявленные тенденции, но не отражает повышение вязкости растворов при увеличении доли компонентов прядильных растворов, описанной выше и нашедшей свое отражение в рисунке 1. В результате статистической обработки результатов исследований удельной объемной

электропроводности в натуральных величинах была получена модель, описывающая влияние содержания ПВС x_1 в растворе данного полимера и раствора глицерина x_2 в формовочном растворе на данный показатель:

$$\eta = 324,500 + 41,000 \cdot x_1 - 131,234 \cdot x_2. \quad (2)$$

Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,965$. График, отражающий зависимость динамической вязкости формовочных растворов от содержания компонентов, представлен на рисунке 3.

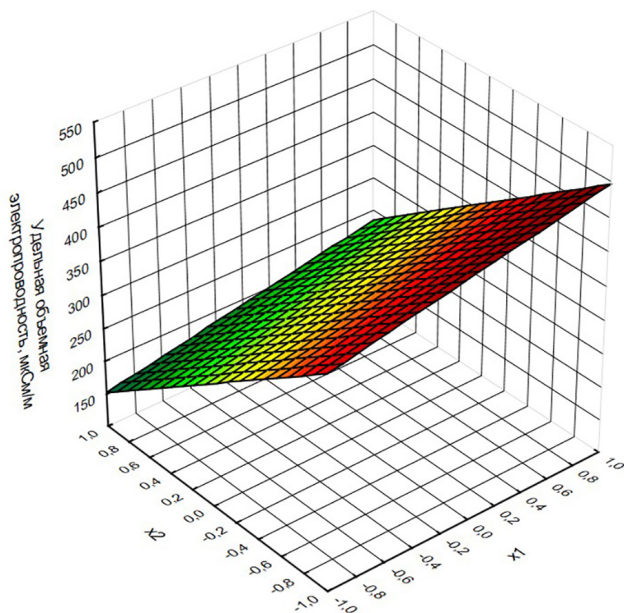


Рисунок 3 – Зависимость удельной объемной электропроводности раствора от входных факторов эксперимента

Анализ полученной зависимости показал, что с увеличением содержания ПВС в формовочном растворе электропроводность его повышается. Связано это с тем фактом, что дистиллированная вода, выступающая в данном случае растворителем, обладает крайне низкой электропроводностью. Добавление в неё веществ, обладающих значительной электропроводностью, повышает значения данного показателя для раствора. Как видно на рисунке 3, электропроводность раствора повышается пропорционально количеству добавленного в него ПВС. Поскольку глицерин является диэлектриком, влияние его на показатель удельной объемной электропроводности прядильных растворов противоположно: при увеличении концентрации глицерина в растворах электропроводность их пропорционально снижается.

Аналогично получена модель (3), описывающая влияние содержания ПВС x_1 в растворе данного поли-

мера и раствора глицерина x_2 в формовочном растворе на его плотность:

$$\rho = 1068,278 + 7,458 \cdot x_1 + 28,612 \cdot x_2. \quad (3)$$

Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,905$. График, отражающий зависимость динамической вязкости формовочных растворов от содержания компонентов, представлен на рисунке 4.

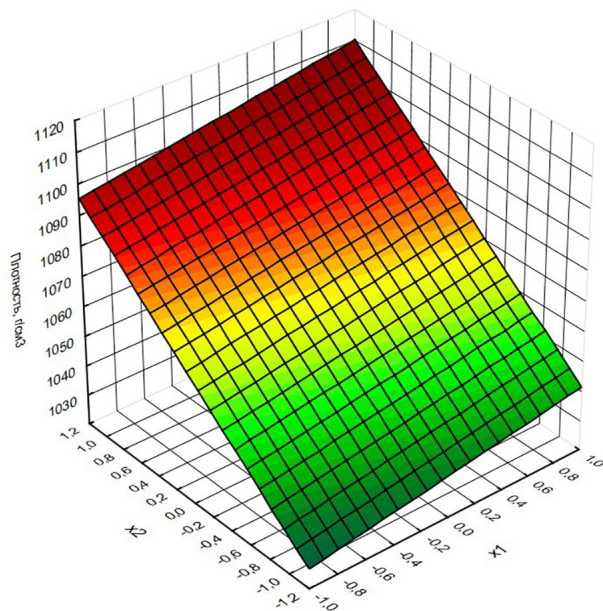


Рисунок 4 – Зависимость плотности раствора от входных факторов эксперимента

Анализ позволяет заключить, что увеличение содержания ПВС в исследуемом диапазоне незначительно влияет на плотность формовочных растворов, а концентрация глицерина в растворе существенно увеличивает плотность композиции, при этом наибольшим значениям данного показателя соответствуют наибольшие концентрации обоих компонентов.

Таким образом, свойства прядильных растворов полимеров значительно изменяются в зависимости от концентрации индивидуальных компонентов и их содержания в композиции. Полученные модели позволяют с достаточной точностью спрогнозировать значения основных параметров прядильных растворов для проведения электроформования нановолокнистых материалов, покрытий и структур и могут быть использованы для проведения инженерных расчетов при составлении композиций на основе ПВС и таргет-компонента глицерина. Окончательное решение об используемых для получения нановолокнистых материалов, покрытий и структур композиций прядильных растворов следует принимать после проведения электроформования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Venugopal, J., Ramakrishna, S. Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology / J. Venugopal, S. Ramakrishna. – *Applied Biochemistry and Biotechnology* 125, 2005. – p. 147–157.
2. Fang, J., Wang, X., Lin, T. Functional applications of electrospun nanofibers – production, properties and functional applications / J. Fang, X. Wang, T. Lin. – *Intech*, 2011. – p. 287–326.
3. Gao, Z., Su, C., Wang, C., Zhang, Y., Wang, C., Yan, H., Hou, G. Antibacterial and hemostatic bilayered electrospun nanofibrous wound dressings based on quaternized silicone and quaternized chitosan for wound healing / Z. Gao, C. Su, C. Wang, Y. Zhang, C. Wang, H. Yan, G. Hou. – *European Polymer Journal* 159, 2021. – Art. 110733.
4. Pillai, M. M., Dandia, H., Checker, R., Rokade, S., Sharma, D., Tayalia, P. Novel combination of bioactive agents in bilayered dermal patches provides superior wound healing / M. M. Pillai, H. Dandia, R. Checker, S. Rokade, D. Sharma, P. Tayalia. – *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2021. – Art. 102495.
5. Huang, C., Dong, J., Zhang, Y., Chai, S., Wang, X., Kang, S., Yu, D., Wang, P., Jiang, Q. Gold Nanoparticles-Loaded Polyvinylpyrrolidone/Ethylcellulose Coaxial Electrospun Nanofibers with Enhanced Osteogenic Capability for Bone Tissue Regeneration // *Materials & Design*. – 2021. – V. 212. – Art. 110240.
6. Jin, S., Gao, J., Yang, R., Yuan, C., Wang, R., Zou, Q., Zuo, Y., Zhu, M., Li, Y., Man, Y., Li, J. A baicalin-loaded coaxial nanofiber scaffold regulated inflammation and osteoclast differentiation for vascularized bone regeneration / S. Jin, J. Gao, R. Yang, C. Yuan, R. Wang, Q. Zou, Y. Zuo, M. Zhu, Y. Li, Y. Man, J. Li. – *Bioactive Materials* 8, 2022. – p. 559–572.
7. Hajikhani, M., Emam-Djomeh, Z., Askari, G. Fabrication and characterization of mucoadhesive bioplastic patch via coaxial polylactic acid (PLA) based electrospun nanofibers with antimicrobial and wound healing application / M. Hajikhani, Z. Emam-Djomeh, G. Askari. – *International Journal of Biological Macromolecules* 172, 2021. – p. 143–153.
8. Матвеев, А. Т., Афанасов, И. М. Получение нановолокон методом электроформования / А. Т. Матвеев, И. М. Афанасов. – Москва, 2010. – 83 с.
9. Bhardwaj, N., Kundu, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique / N. Bhardwaj, S. C. Kundu. – *Biotechnology Advances* 28, 2010. – p. 325–347.
10. Li, Z., Wang, C. One-dimensional Nanostructures, Electrospinning technique and Unique Nanofibers / Z. Li, C. Wang. – New York: Springer, 2013. – 150 p.

REFERENCES

1. Venugopal, J., Ramakrishna, S. Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology / J. Venugopal, S. Ramakrishna. – *Applied Biochemistry and Biotechnology* 125, 2005. – p. 147–157.
2. Fang, J., Wang, X., Lin, T. Functional applications of electrospun nanofibers – production, properties and functional applications / J. Fang, X. Wang, T. Lin. – *Intech*, 2011. – p. 287–326.
3. Gao, Z., Su, C., Wang, C., Zhang, Y., Wang, C., Yan, H., Hou, G. Antibacterial and hemostatic bilayered electrospun nanofibrous wound dressings based on quaternized silicone and quaternized chitosan for wound healing / Z. Gao, C. Su, C. Wang, Y. Zhang, C. Wang, H. Yan, G. Hou. – *European Polymer Journal* 159, 2021. – Art. 110733.
4. Pillai, M. M., Dandia, H., Checker, R., Rokade, S., Sharma, D., Tayalia, P. Novel combination of bioactive agents in bilayered dermal patches provides superior wound healing / M. M. Pillai, H. Dandia, R. Checker, S. Rokade, D. Sharma, P. Tayalia. – *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2021. – Art. 102495.
5. Huang, C., Dong, J., Zhang, Y., Chai, S., Wang, X., Kang, S., Yu, D., Wang, P., Jiang, Q. Gold Nanoparticles-Loaded Polyvinylpyrrolidone/Ethylcellulose Coaxial Electrospun Nanofibers with Enhanced Osteogenic Capability for Bone Tissue Regeneration // *Materials & Design*. – 2021. – V. 212. – Art. 110240.
6. Jin, S., Gao, J., Yang, R., Yuan, C., Wang, R., Zou, Q., Zuo, Y., Zhu, M., Li, Y., Man, Y., Li, J. A baicalin-loaded coaxial nanofiber scaffold regulated inflammation and osteoclast differentiation for vascularized bone regeneration / S. Jin, J. Gao, R. Yang, C. Yuan, R. Wang, Q. Zou, Y. Zuo, M. Zhu, Y. Li, Y. Man, J. Li. – *Bioactive Materials* 8, 2022. – p. 559–572.
7. Hajikhani, M., Emam-Djomeh, Z., Askari, G. Fabrication and characterization of mucoadhesive bioplastic patch via coaxial polylactic acid (PLA) based electrospun nanofibers with antimicrobial and wound healing application / M. Hajikhani, Z. Emam-Djomeh, G. Askari. – *International Journal of Biological Macromolecules* 172, 2021. – p. 143–153.
8. Matveev, A. T., Afanasov, I. M. Preparation of nanofibers by electrospinning / A. T. Matveev, I. M. Afanasov. – Moscow, 2010. – 83 p.
9. Bhardwaj, N., Kundu, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique / N. Bhardwaj, S. C. Kundu. – *Biotechnology Advances* 28, 2010. – p. 325–347.

10. Li, Z., Wang, C. One-dimensional Nanostructures, Electrospinning technique and Unique Nanofibers / Z. Li, C. Wang. – New York: Springer, 2013. – 150 p.

SPISOK LITERATURY

1. Venugopal, J., Ramakrishna, S. Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology / J. Venugopal, S. Ramakrishna. – *Applied Biochemistry and Biotechnology* 125, 2005. – p. 147–157.
2. Fang, J., Wang, X., Lin, T. Functional applications of electrospun nanofibers – production, properties and functional applications / J. Fang, X. Wang, T. Lin. – *Intech*, 2011. – p. 287–326.
3. Gao, Z., Su, C., Wang, C., Zhang, Y., Wang, C., Yan, H., Hou, G. Antibacterial and hemostatic bilayered electrospun nanofibrous wound dressings based on quaternized silicone and quaternized chitosan for wound healing / Z. Gao, C. Su, C. Wang, Y. Zhang, C. Wang, H. Yan, G. Hou. – *European Polymer Journal* 159, 2021. – Art. 110733.
4. Pillai, M. M., Dandia, H., Checker, R., Rokade, S., Sharma, D., Tayalia, P. Novel combination of bioactive agents in bilayered dermal patches provides superior wound healing / M.M. Pillai, H. Dandia, R. Checker, S. Rokade, D. Sharma, P. Tayalia. – *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2021. – Art. 102495.
5. Huang, C., Dong, J., Zhang, Y., Chai, S., Wang, X., Kang, S., Yu, D., Wang, P., Jiang, Q. Gold Nanoparticles-Loaded Polyvinylpyrrolidone/Ethylcellulose Coaxial Electrospun Nanofibers with Enhanced Osteogenic Capability for Bone Tissue Regeneration // *Materials & Design*. – 2021. – V. 212. – Art. 110240.
6. Jin, S., Gao, J., Yang, R., Yuan, C., Wang, R., Zou, Q., Zuo, Y., Zhu, M., Li, Y., Man, Y., Li, J. A baicalin-loaded coaxial nanofiber scaffold regulated inflammation and osteoclast differentiation for vascularized bone regeneration / S. Jin, J. Gao, R. Yang, C. Yuan, R. Wang, Q. Zou, Y. Zuo, M. Zhu, Y. Li, Y. Man, J. Li. – *Bioactive Materials* 8, 2022. – p. 559–572.
7. Hajikhani, M., Emam-Djomeh, Z., Askari, G. Fabrication and characterization of mucoadhesive bioplastic patch via coaxial polylactic acid (PLA) based electrospun nanofibers with antimicrobial and wound healing application / M. Hajikhani, Z. Emam-Djomeh, G. Askari. – *International Journal of Biological Macromolecules* 172, 2021. – p. 143–153.
8. Matveev, A. T., Afanasov, I. M. Polucheniye nanovolokon metodom elektroformovaniya / A. T. Matveyev, I. M. Afanasov. – Moskva, 2010. – 83 s.
9. Bhardwaj, N., Kundu, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique / N. Bhardwaj, S. C. Kundu. – *Biotechnology Advances* 28, 2010. – p. 325–347.
10. Li, Z., Wang, C. One-dimensional Nanostructures, Electrospinning technique and Unique Nanofibers / Z. Li, C. Wang. – New York: Springer, 2013. – 150 p.

Статья поступила в редакцию 09.12.2022.