

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СТРУКТУРУ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

INFLUENCE OF PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL SOLUTIONS ON THE STRUCTURE OF ELECTROSPUN MATERIALS

УДК 677.494.744

**Д.Б. Рыклин*, Н.Н. Ясинская, М.А. Демидова,
В.М. Азарченко, Н.В. Скобова**

Витебский государственный технологический университет

<https://doi.org/10.24411/2079-7958-2020-13913>

D. Ryklin*, N. Yasinskaya, M. Demidova,

V. Azarchenko, N. Skobova

Vitebsk State Technological University

РЕФЕРАТ

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ, ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ, ГЛИЦЕРИН, ВЯЗКОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ДИАМЕТР НАНОВОЛОКОН

Целью работы явилось изучение влияния содержания ПВС марки Arkofil PPL (Archroma, Швейцария) в формовочном растворе и его физико-химических свойств на структуру нановолокнистого материала медицинского, косметологического назначения. В результате экспериментального исследования установлено, что с увеличением содержания ПВС от 10 до 14 % вязкость формовочного раствора возрастает в 5 раз и значительно превышает рекомендуемые значения. Поверхностное натяжение и удельная объемная электропроводность практически не зависят от концентрации поливинилового спирта и соответствуют рекомендуемым значениям. Опытно-экспериментальная наработка образцов нановолокнистых покрытий и анализ электронных снимков их структуры доказали, что материал, сформированный из раствора содержащего 14 % ПВС, не содержит видимых дефектов и имеет равномерное распределение нановолокон по диаметру, что свидетельствует о целесообразности его использования в качестве волокнообразующего состава для получения материалов методом электроформования.

ABSTRACT

ELECTROSPINNING, POLYVINYLALCOHOL, GLYCERIN, VISCOSITY, SURFACE TENSION, ELECTRICAL CONDUCTIVITY, NANOFIBER DIAMETER

The aim of the paper was to research the influence of the content of polyvinyl alcohol Arkofil PPL (Archroma, Switzerland) in the electrospinning solution on the structure of nanofibrous material for medical and cosmetic purposes. As a result of an experimental study it was found that with an increase in the PVA content from 10 to 14 % the viscosity of the spinning solution increases 5 times and significantly exceeds the recommended values. Surface tension and specific volumetric electrical conductivity are almost independent on the concentration of polyvinyl alcohol and correspond to the recommended values. Experimental production of samples of nanofiber coatings and analysis of electronic images of their structure have proved that the material formed from a solution containing 14 % PVA does not contain visible defects and has a uniform distribution of nanofibers over the diameter. This indicates the advisability of using it as a fiber-forming composition for obtaining materials by the method of electrospinning.

В настоящее время учеными проводится огромное количество работ по созданию материалов, покрытий и структур из микро- и на-

новолокон и частиц для различных областей применения, в том числе для нужд медицины, косметологии [1, 2].

* E-mail: ryklin-db@mail.ru (D. Ryklin)

Подобный интерес со стороны мирового учебного сообщества нановолокна завоевали благодаря своим исключительным характеристикам, таким как высокое отношение площади поверхности к объему, разнообразие функций поверхности и превосходные механические свойства – всё это позволило решить ряд специфических задач, невозможных без использования нановолокнистых материалов и сделало их незаменимыми.

Существуют различные способы формирования полимерных нановолокон [2]. Наибольшее распространение для получения длинных полимерных нановолокон получило электроформование. Структура электроформованного материала определяет его ключевые характеристики, такие как время и характер биодеградации, функциональные возможности поверхности, механические свойства [3, 4]. В связи с этим перед исследователями стоит задача получения материала с такой структурой, которая будет отвечать заданным требованиям в зависимости от функционального назначения. Например, электроформованный материал должен быть нетоксичным, электропроводящим, биодергадирующим в заданное время либо неподверженным биодеградации, бездефектным или с контролируемым дефектом и др. [5]. Свойства электроформованного материала зависят от его структуры и характеристик волокон, а те, в свою очередь, – от параметров процесса и физико-химических свойств волокнообразующего раствора.

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. Известно, что создание концентрированных растворов полимеров с лекарственными веществами различной природы приводит к получению эффективных лечебных средств для внутреннего (таблетки, капсулы, растворы) и наружного (мази, растворы, аэрозоли, пленки) применения [6]. При этом в ряде случаев физиологическая активность полимеров проявляется в активизации процессов всасывания и проникновения лекарственных средств через слизистые оболочки, кожу и др. [7]. Благодаря нетоксичности поливи-

ниловый спирт может применяться в медицине в качестве клеев, пластырей, стерильных салфеток, хирургических нитей, фармацевтических препаратов, для изготовления плазмозаменяющих растворов [8]. Поэтому в данной работе в качестве волокнообразующего полимера при проведении исследований было принято решение использовать именно растворы поливинилового спирта.

Проведенные ранее исследования показали, что на протекание процесса электроформования существенное влияние оказывает не только концентрация ПВС в формовочном растворе, но и его марка. Так, в работе [7] представлены результаты исследований по оптимизации процесса электроформования из растворов, содержащих 15 % ПВС марки Selvol 205 компании Sekisui Specialty Chemicals Europe S.L. (США), с использованием прядильных головок нескольких конструкций. Исследования показали, что оптимальные режимы процесса не позволяют вырабатывать материал при расходе раствора более 600 *мкл/ч*, что существенно ограничивает производительность оборудования, используемого при электроформовании.

В связи с этим было принято решение выбора ПВС другой марки, обеспечивающего повышение расхода формовочного раствора при стабильной работе установки. Предварительно установлено, что одним из возможных вариантов является ПВС марки Arkofil PPL компании Archroma (Швейцария), использование растворов которого обеспечивают стабильный процесс электроформования при расходе до 1500 *мкл/ч*.

Целью данной работы является определение влияния содержания ПВС марки Arkofil PPL в формовочном растворе и его физико-химических свойств на структуру нановолокнистого материала.

Исследования проводились на установке для электроформования Fluidnatek LE-50, внешний вид которой представлен на рисунке 1. Как и на других установках, на которых осуществляется электрокапиллярное формирование волокнистых материалов, электрическое напряжение прикладывается к раствору полимера, который при помощи дозатора подается на прядильную головку [7]. Высокое напряжение индуцирует в растворе



Рисунок 1 – Внешний вид установки Fluidnatek LE-50

полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе электростатического вытягивания полимерной струи она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Полученные струи отвердевают за счет испарения растворителя, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, закрепленной на осадительном электроде.

В качестве подложки использовалась бумага с нанесенным на принтере слоем черной краски. Выбор данного материала связан с тем, что он имеет слабую адгезию к нановолокнистым материалам из поливинилового спирта, как было определено ранее, на черном фоне хорошо видны дефекты покрытия и его фрагменты, оставшиеся после снятия покрытия.

Известно, что в процессе электростатического вытягивания полимерной струи она может пре-

терпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов в волокне [2]. В связи с этим на первом этапе исследований осуществлена оценка влияния состава раствора на указанные его свойства, определяющие эффективность процесса электроформования и структуру получаемых материалов.

Известно, что наибольшее влияние на стабильность процесса электроформования и наличие дефектов в получаемом материале оказывают такие свойства, как динамическая вязкость, коэффициент поверхностного натяжения и удельная объемная электропроводность [2]. В исследованиях определение вязкости полимерных связующих проводилось в соответствии с ГОСТ 18249–72. Для определения поверхностного натяжения использован стагмометрический метод, который основан на определении веса капли, отрывающейся под действием силы тяжести от плоской поверхности торцевого среза капилляра [9]. Измерение электропроводности прядильных растворов выполнено кондуктометром HANNA HI 8733.

В литературе отмечается, что на первой стадии процесса вязкость выступает, как нежелательный фактор, увеличивающий потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе. Однако для последующих стадий вязкость рассматривается как положительный фактор для достижения желаемого результата. Так, вязкость прядильного раствора гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость. Через молекулярную массу и структуру полимера вязкость связана с его реологическими и прочностными свойствами раствора и способностью противостоять деформационным нагрузкам и кавитации. Для электроформования обычно используют растворы полимеров с молекулярной массой последних порядка нескольких десятков или сотен тысяч, весовой концентрацией до 20 % и соответствующей динамической вязкостью от 0,05 до 1 $\text{Па} \cdot \text{с}$ [2]. Однако для некоторых низкомолекулярных полимеров возможны и более высокие весовые концентрации, а для высокомолекулярных – более низкие вязкости. В ряде публикаций указывается, что вязкость применяемых растворов может достигать 3 $\text{Па} \cdot \text{с}$ [7].

На основании данных, представленных в таблице 1, можно отметить, что повышение концентрации ПВС с 10 до 14 % приводит к росту динамической вязкости прядильного раствора более чем в 5 раз, причем с увеличением концентрации ПВС интенсивность повышения вязкости возрастает. В связи с этим при подготовке прядильных растворов необходимо максимально точно дозировать компоненты и соблюдать технологические режимы. Так как растворы с содержанием более 12 % ПВС имеют вязкость, превышающую рекомендуемый предел (1 $\text{Па} \cdot \text{с}$), исследования процесса получения из них электроформованных материалов представляют зна-

чительный интерес.

Как указывалось выше, второй важной характеристикой прядильных растворов является коэффициент поверхностного натяжения, с уменьшением которого повышается устойчивость жидкой струи. Рекомендуемой считается величина коэффициента поверхностного натяжения менее 0,05 Н/м [2]. Поверхностное натяжение всех исследованных растворов (таблица 1) незначительно выше указанного значения. Однако в случае использования выбранного полимера снизить его можно только уменьшая его концентрацию, что нецелесообразно с технологической точки зрения. В связи с этим в ходе проведения исследований необходимо установить, насколько значимым является превышение значений данного показателя приводимой в литературе рекомендации.

Необходимо обратить внимание на то, что все исследуемые варианты растворов соответствуют установленным требованиям по удельной объемной электропроводности проводимости (от 0,1 до 10 мСм/см).

Из трех исследованных растворов были разработаны образцы материалов при выбранных рациональных режимах работы установки Fluidnatek LE-50 [10].

Для визуализации структуры волокнистого материала, полученного электроформованием, и определения диаметра волокон был использован метод сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Электронные снимки поверхности волокнистого материала при увеличении в 1000 раз приведены на рисунке 2. Анализ полученных снимков показывает:

– образец, выработанный из раствора с содержанием 10 % ПВС, содержит значительное количество затемненных участков, на кото-

Таблица 1 – Свойства прядильных растворов

Содержание ПВС в растворе, %	Плотность, кг/м^3	Динамическая вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$	Поверхностное натяжение, Н/м	Удельная объемная электропроводность, мСм/м
10	1026	0,478	0,06475	0,418
12	1029	1,148	0,07152	0,457
14	1035	2,603	0,06954	0,497

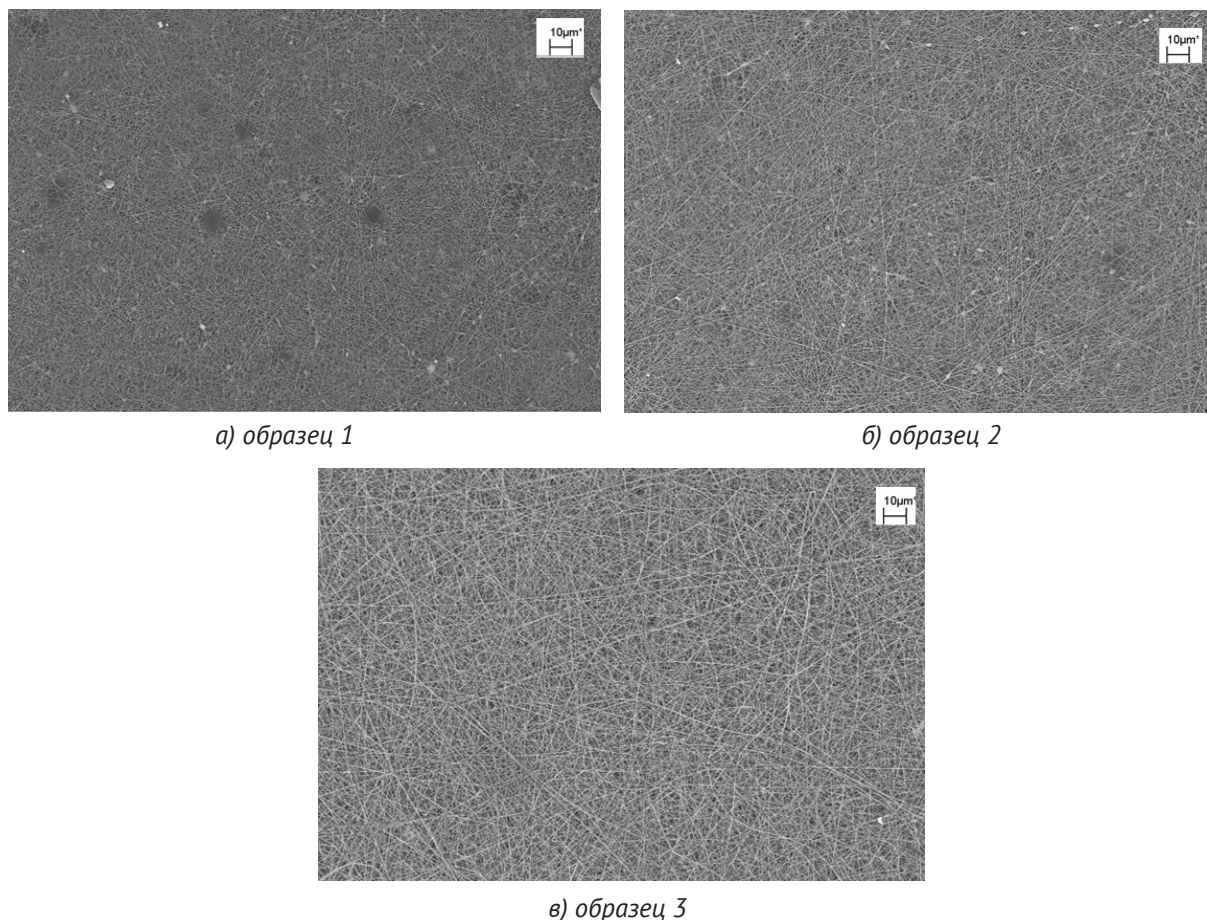


Рисунок 2 – Изображения электроформованных материалов разного состава, полученные при увеличении в 1000 раз

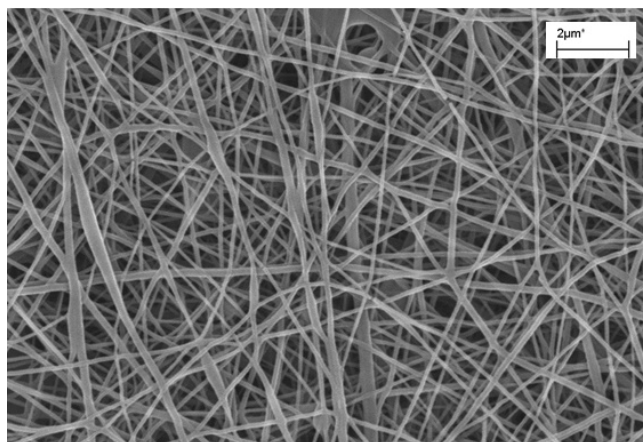
рых не полностью высохший формовочный раствор пропитывал подложку. Наличие подобных участков препятствует снятию материала с подложки без повреждения, что недопустимо;

– увеличение процентного содержания ПВС с 10 до 12 % позволило в значительной степени снизить количество подобных участков. Однако в данном образце присутствует большое количество дефектов в виде застывших капель полимера. Данный вид дефекта в литературе называют «бисером». Часть из них представляет собой веретенообразные утолщения на волокнах. В литературе отмечается, что данный дефект носит пороговый характер и возникает при снижении концентрации волокнообразующих полимеров до критического уровня, который тем ниже, чем больше молекулярная масса и гибкость цепей их макромолекул [2];

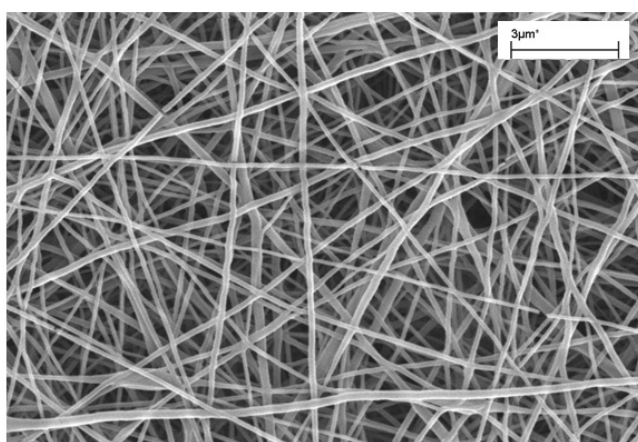
– волокнистое покрытие, сформованное из раствора, содержащего 14 % ПВС, практически не содержит явно видимых дефектов, что свидетельствует о целесообразности его использования в качестве волокнообразующего состава для получения материалов методом электроформования.

Определение диаметра электроформованных волокон и их неравномерности по толщине осуществлялось с использованием изображений, полученных при увеличении в 15000 раз, представленных на рисунке 3. В таблице 2 представлены результаты расчетов характеристик толщины волокон, полученных по 50 измерениям.

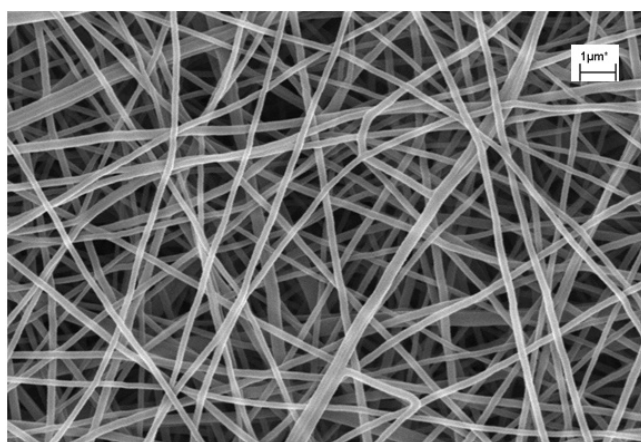
Анализируя полученные данные, можно отметить, что с увеличением процентного содержания ПВС в формовочном растворе толщина волокон увеличивается, а неравномерность по



а) образец 1



б) образец 2



в) образец 3

Рисунок 3 – Изображения электроформованных материалов разного состава, полученные при увеличении в 15000 раз

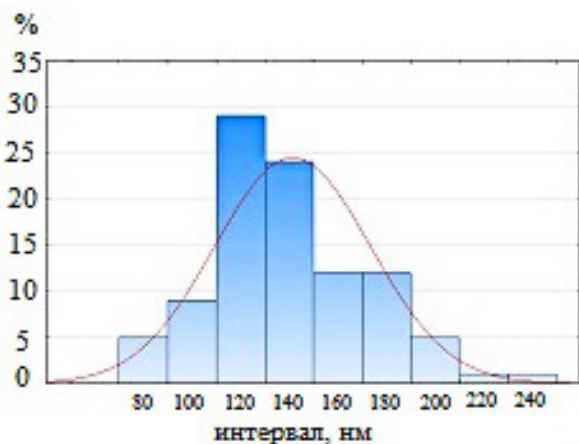
диаметру снижается. Увеличение толщины объясняется повышением динамической вязкости растворов. В то же время замечено, что диаметр электроформованных волокон увеличивается

в существенно меньшей степени, чем вязкость растворов, из которых они получены.

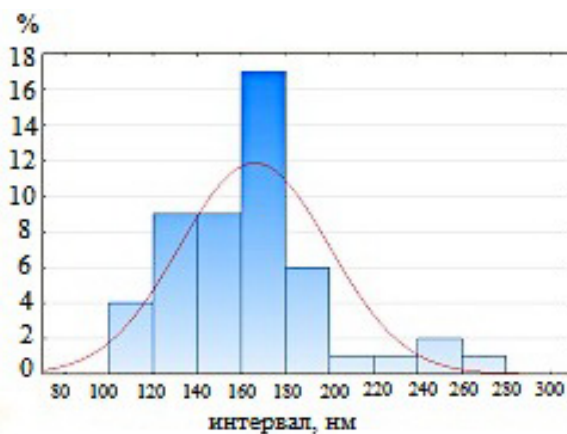
Анализируя гистограммы, представленные на рисунке 4, можно отметить, что распределения

Таблица 2 – Влияние состава раствора на характеристики электроформованных волокон

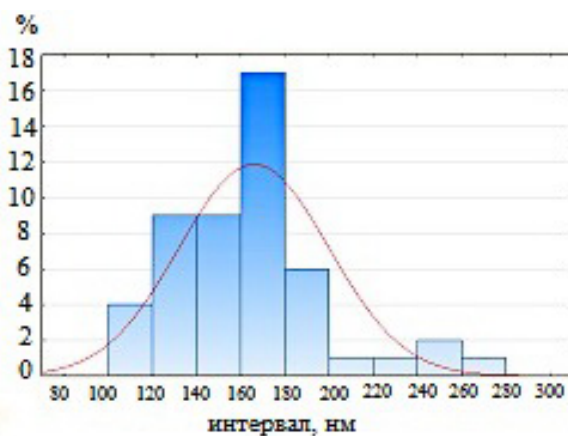
Содержание ПВС в формовочном растворе, %	Средний диаметр волокна, нм	Коэффициент вариации по диаметру волокна, %
10	150,8	21,2
12	165,4	20,4
14	197,0	18,1



а) образец 1



б) образец 2



в) образец 3

Рисунок 4 – Диаграммы распределения волокон по диаметру

волокон по диаметру близки к нормальному для всех исследованных растворов, что подтверждает влиянием большого числа случайных факторов на процесс формирования наноструктур.

С учетом того, что средний диаметр волокон в полученных образцах составляет 150–200 нм, возникает вопрос, можно ли отнести данные ма-

териалы к наноструктурированным объектам. Согласно ГОСТ ISO/TS 80004-1–2014 «Нанотехнологии. Часть 1. Термины и определения» нанодиапазоном считается диапазон линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм. Однако к данному определению имеется примечание, которое гласит, что «верхнюю границу этого

диапазона принято считать приблизительной, так как в основном уникальные свойства нанобъектов за ней не проявляются». В литературе также отмечается, что нановолокнами можно считать волокна с диаметром <500 нм, имея в виду именно практическое применение любых научных разработок [2]. Следовательно, нанобъектами в некоторых случаях можно считать объекты, размеры которых выходят за установленные пределы нанодиапазона, если материалы из них обладают наноразмерными эффектами или свойствами.

Материалы, получаемые из ПВС методом электроформования, существенно отличаются по свойствам от материалов аналогичного состава, размеры которых находятся в пределах микро- и макродиапазонов. Основным наноразмерным эффектом, достигаемым за счет уменьшения толщины волокон, является существенное повышение растворимости электроформованных материалов по сравнению с исходным гранулятом. В техническом описании утверждается, что гранулят Arkofil PPL только умеренно растворим в воде при комнатной температуре. Продукт медленно растворяется в теплой воде с образованием слегка желтоватого, непрозрачного, мутного раствора. Анализ гранулята показал, что размер гранул варьируется от 0,5 до 1,6 мм и в среднем составляет 1 мм. В то же время экспериментально установлено, что материалы, полученные методом электроформования из данного гранулята, растворяются в воде при комнатной температуре практически мгновенно, что и обеспечивает эффективность их использо-

вания в различных областях, например, в косметологии. Таким образом, получаемые материалы могут быть охарактеризованы как наноструктурированные или нановолокнистые.

ВЫВОДЫ

В результате экспериментального исследования влияния концентрации поливинилового спирта марки Arkofil PPL в формовочном растворе и его физико-химических свойств на структуру получаемого нановолокнистого материала установлено:

- с увеличением содержания ПВС от 10 до 14 % вязкость формовочного раствора возрастает в 5 раз и значительно превышает рекомендуемые значения. Поверхностное натяжение и удельная объемная электропроводность практически не зависят от концентрации поливинилового спирта и соответствуют рекомендуемым значениям;

- опытно-экспериментальная наработка образцов нановолокнистых покрытий и анализа электронных снимков их структуры доказала, что материал, сформированный из раствора, содержащего 14 % ПВС, не содержит видимых дефектов и имеет равномерное распределение нановолокон по диаметру, что свидетельствует о целесообразности его использования в качестве волокнообразующего состава для получения материалов методом электроформования.

Работа выполнена в рамках задания ГПНИ 2016-2020 «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Development of an electrospun nanofibrous web with hyaluronic acid Milašius R., Ragaišiene A., Rukuižiene Ž., Mikučioniene D., Ryklin D., Yasinskaya N., Yeutushenka A. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2017, T. 25, № 5, С. 8–12.
2. Матвеев, А. Т., Афанасов, И. М. (2010), *Получение нановолокон методом электроформования*,

REFERENCES

1. Development of an electrospun nanofibrous web with hyaluronic acid Milašius R., Ragaišiene A., Rukuižiene Ž., Mikučioniene D., Ryklin D., Yasinskaya N., Yeutushenka A. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2017, T. 25, № 5, pp. 8–12.
2. Matveev, A. T., Afanasov, I. M. (2010), *Poluchenie nanovolokon metodom jelektoformovanija* [Obta-

Москва, 83 с.

3. Zhu, L.; Liu, X.; Du, L.; Jin, Y.: Preparation of asiaticoside-loaded coaxially electrospinning nanofibers and their effect on deep partial-thickness burn injury, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 83 (2016), pp. 33–40.
4. Wei, Z.; Zhao, W.; Wang, Y.; Wang, X.; Long, S.; Yang, J.: Novel PNIPAm-based electrospun nanofibres used directly as a drug carrier for “on-off” switchable drug release, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 182, (2019), art. 110347.
5. Ateia, M.; Alalm, M.G.; Awfa, Johnson, M.S.; Yoshimura, C.: Modeling the degradation and disinfection of water pollutants by photocatalysts and composites: A critical review, *Science of The Total Environment*, 698 (2020), art. 134197.
6. *Физиологически активные полимеры* (2020), режим доступа: <https://mplast.by/encyklopedia/fiziologicheski-aktivnyie-polimeryi/>, (дата доступа 20.09.2020).
7. Рыклин, Д. Б., Ясинская, Н. Н., Евтушенко, А. В., Джумагулыев, Д. Д. (2016), Исследование раствора полиамида-6 для получения нановолокнистых покрытий методом электроформования, *Вестник Витебского государственного технологического университета*, №1 (30), 2016, С. 90–98.
8. Попова, И. Н., Файнберг, Е. Д., Лившиц, Ю. Т. (1977), *Экономика производства и применения полимеризационных пластмасс*, Ленинград, 200 с.
9. Савицкая, Т. А., Шиманович, М. П. (2003), *Практикум по коллоидной химии. В 2 ч. Часть 1. Поверхностные явления*, Минск: БГУ, 100 с.
10. Рыклин, Д. Б., Азарченко, В. М., Демидова, М. А. (2019), Определение рациональных режимов электроформования с использованием прядильных головок различной конструкции, *Preparation of nanofibers by electrospinning*, Moscow, 83 p.
3. Zhu, L.; Liu, X.; Du, L.; Jin, Y.: Preparation of asiaticoside-loaded coaxially electrospinning nanofibers and their effect on deep partial-thickness burn injury, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 83 (2016), pp. 33–40.
4. Wei, Z.; Zhao, W.; Wang, Y.; Wang, X.; Long, S.; Yang, J.: Novel PNIPAm-based electrospun nanofibres used directly as a drug carrier for “on-off” switchable drug release, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 182, (2019), art. 110347.
5. Ateia, M.; Alalm, M.G.; Awfa, Johnson, M.S.; Yoshimura, C.: Modeling the degradation and disinfection of water pollutants by photocatalysts and composites: A critical review, *Science of The Total Environment*, 698 (2020), art. 134197.
6. *Physiologically active polymers* (2020), available at: <https://mplast.by/encyklopedia/fiziologicheski-aktivnyie-polimeryi/>, (accessed 20.09.2020).
7. Ryklin, D. B., Yasinskaya, N. N., Evtushenko, A. V., Dzhumagulyev, D. D. Study of a solution of polyamide-6 for obtaining nanofibrous coatings by electrospinning [Issledovanie rastvora poliamida-6 dlja poluchenija nanovoloknistyh pokrytij metodom jelektroformovanija], *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta – Vestnik of Vitebsk State Technological University*, №1 (30), 2016, pp. 90–98.
8. Popova, I. N., Fainberg, E. D., Livshits, Yu. T. (1977), *Ekonomika proizvodstva i primenenija polimerizacionnyh plastmass* [Economics of production and use of polymerized plastics], Leningrad, 200 p.
9. Savitskaya, T. A., Shimanovich, M. P. (2003), *Praktikum po kolloidnoj himii. V 2 ch. Chast 1. Poverhnostnye yavleniya* [Workshop on Colloidal Chemistry. Part 1. Surface phenomena], Minsk: BGU, 100 s.

Химические волокна, 2019, № 4, с. 13.

10. Ryklin, D. B., Azarchenko, V. M., Demidova, M. A. (2019), *Opređenje racional'nyh rezhimov jelektroformovanija s ispol'zovaniem prjadil'nyh golovok razlichnoj konstrukcii* [Determination of rational modes of electrospinning using spinning heads of various designs], *Himicheskie volokna – Chemical Fibers*, 2019, No. 4, p. 13.

Статья поступила в редакцию 15. 10. 2020 г.