УДК 677.494
DOI 10.47367/2413-6514_2020_1_88

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ ГЛИЦЕРИНА В ПРЯДИЛЬНЫЙ РАСТВОР НА СТРУКТУРУ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF GLYCERIN ADDITION IN THE SPINNING SOLUTION ON THE ELECTROSPUN WEBS STRUCTURE

Д.Б. Рыклин, Н.Н. Ясинская, М.А. Демидова, В.М. Азарченко
D.B. Ryklin, N.N. Yasinskaya, M.A. Demidava, V.M. Azarchenka

Витебский государственный технологический университет, (Республика Беларусь)
Vitebsk State Technological University, (Republic Belarus)
E-mail: ryklin-db@mail.ru, yasinskayann@rambler.ru,
demidova.mariya00@gmail.com, azarchenko22@mail.ru

В процессе экспериментальных исследований установлено, что для минимизации количества дефектов электроформование из растворов поливинилового спирта с добавлением глицерина целесообразно осуществлять с использованием стандартной прядильной головки, а содержание глицерина не должно превышать 8 %. Большая часть волокон в получаемых материалах имеет структуру «ядро-оболочка», при этом стержневой слой получен из ПВС, а наружный – из глицерина Диаметр волокон в электроформованных материалах зависит от содержания каждого из компонентов.

Ключевые слова: электроформование, поливиниловый спирт, глицерин, структура «ядро-оболочка»

During experimental researches it was found that electrospinning from solutions of polyvinyl alcohol with glycerin addition is expedient to carry out using a standard spinning head, and the glycerin content should not exceed 8% for defects number minimizing. Most of the fibers in the electrospun materials have a core-shell structure with the core layer obtained from PVA and the outer layer from glycerin. The diameter of the fibers in the materials depends on the content of each component.

Key words: electrospinning, polyvinyl alcohol, glycerin, core-shell structure

В настоящее время проводится огромное количество исследований, посвященных созданию микро- и нановолокон и частиц состоящих из двух и более компонентов для нужд биомедицины и косметологии. Волокна с включенным активным компонентом широко используются в фармацевтике и регенеративной медицине, таргет-системах для лечения раковых опухолей [1], стоматологии, раневой терапии, тканевой инженерии [2], для специфической постоперационной терапии [3], когда необходимо, чтобы материал с лекарственным средством оставался внутри пациента, продолжая своё действие, и при этом токсическая нагрузка и побочные эффекты были минимальными. Всё это приводит к тому, что медицина нуждается в материалах с точно спроектированными характеристиками, которые будут отвечать заданным качествам и дадут необходимый терапевтический эффект. Это возможно лишь в том случае, если понимание процесса взаимодействия волокнообразующего полимера с активным компонентом будет полным, а также характеристики и качество получаемого материала будут контролируемыми. Таким образом, оценка влияния добавочного компонента на структуру электроформовочного материала является важной и актуальной задачей.

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 [4]. 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. [5]. Благодаря нетоксичности поливиниловый спирт может применяться в медицине в качестве клеев, пластырей, стерильных салфеток, хирургических нитей, фармацевтических препаратов, для изготовления плазмозаменяющих растворов [6]. Поэтому в данной работе в качестве волокнообразующего полимера при проведении исследований было принято решение использовать именно растворы поливинилового спирта. При проведении исследований использовался ПВС марки Arkofil PPLgr компании Archroma (Швейцария),

В чистом виде ПВС не выполняет никакой медицинской функции, однако из него может быть сформирован нановолокнистый материал, содержащий в своей структуре различные лекарственные препараты и другие активные вещества, которые при растворении высвобождаются и впитываются в кожу или раневую поверхность.

Одним из веществ, которые могут быть добавлены в формовочный раствор для получения материалов медицинского или косметологического применения, является глицерин. Известно, что глицерин – один из важных компонентов в косметологии и медицине. Его можно назвать одним из самых дешевых увлажняющих средств. Он входит в состав многих кремов, мазей, мыла. Глицерин выполняет еще защитную функцию кожи, так как сохраняет влагу в клетках кожи. В медицине его используют в качестве антисептика при комплексном лечении многих заболеваний, особенно кожных (способствует заживлению ран, препятствует заражению и гноению) [7]. Водопоглощающий эффект провоцирует дегидратацию и гибель болезнетворных бактерий. Глицерин в медицине является эффективным растворителем таких химических веществ, как йод, фенол, тимол, бром [8].

Целью данной работы являлось определение влияния добавки глицерина в формовочный раствор на структуру электроформованных материалов на основе поливинилового спирта.

Исследования проводились на установке для формирования нановолокнистых материалов Fluidnatek LE-50. Как и на других установках, электроформование на которых осуществляется с использованием капилляров, электрическое напряжение прикладывается к раствору полимера, который при помощи дозатора подается на прядильную головку [9]. Высокое напряжение индуцирует в растворе 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 отверждаются за счет испарения растворителя, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, закрепленной на осадительном электроде.

Для электроформования установка оснащена прядильными головками двух конструкций [10]:

— стандартная головка, содержащая одну иглу (капилляр);
— коаксиальная головка, содержащая два капилляра, один из которых располагается концентрично внутри другого.

В литературе отмечается, что применение коаксиальной головки позволяет вырабатывать двухслойные нановолоконные конструкции со структурой «ядро – оболочка» [11]. В связи с этим одновременно с проведением исследований, направленных на достижение указанной цели, решалась задача оценки влияния конструкции прядильной головки на структуру электроформованных волокон.

Для проведения исследований были приготовлены 3 варианта растворов, составы которых приведены в табл. 1. С использованием 3 растворов в различном сочетании (табл. 2) осуществлена наработка 4 образцов покрытий на установке Fluidnatek LE-50. Суммарный расход растворов при наработке составил 1500 мкл/ч. При использовании коаксиальной головки устанавливались равные расходы растворов, подаваемых через каждую иглу.

В процессе электроформования при использовании коаксиальной прядильной головки наблюдалось смешивание растворов из внутреннего и внешнего капилляров на выходе из прядильной головки в конусе Тейлора до начала формирования полимерной струи. В связи с этим представляет интерес оценка влияния содержания различных компонентов в смешанном растворе на структуру волокнистого покрытия. С учетом одинакового расхода растворов, истекающих из внешнего и внутреннего капилляров коаксиальной головки, содержание каждого компонента в смешанном растворе может быть определено, как среднее значение для двух растворов, подаваемых в зону электроформования раздельно (табл. 2).

Таблица 1

Составы растворов, использованных при проведении исследований

№ раствора	Состав
1	Вода – 96 %, ПВС – 14 %
2	Водный раствор ПВС (14 %) – 90 %, водный раствор глицерина (85 %) – 10 %
3	Водный раствор ПВС (16 %) – 90 %, водный раствор глицерина (85 %) – 10 %

Таблица 2

Среднее содержание компонентов в растворах

№ образца	Стандартная головка	Коаксиальная головка		Среднее содержание компонента в растворах, %		
		Внутренний капилляр	Внешний капилляр	ПВС	глицерин	вода
1	Раствор 1	-	-	14,0	-	86,0
2	Раствор 3	-	-	14,4	8,5	77,1
3	-	Раствор 3	Раствор 2	13,7	8,5	77,8
4	-	Раствор 3	Раствор 1	14,2	4,3	81,5

Для оценки влияния состава формовочных растворов на структуру получаемых материалов были получены их изображения при различном увеличении с использованием электронного сканирующего микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия).

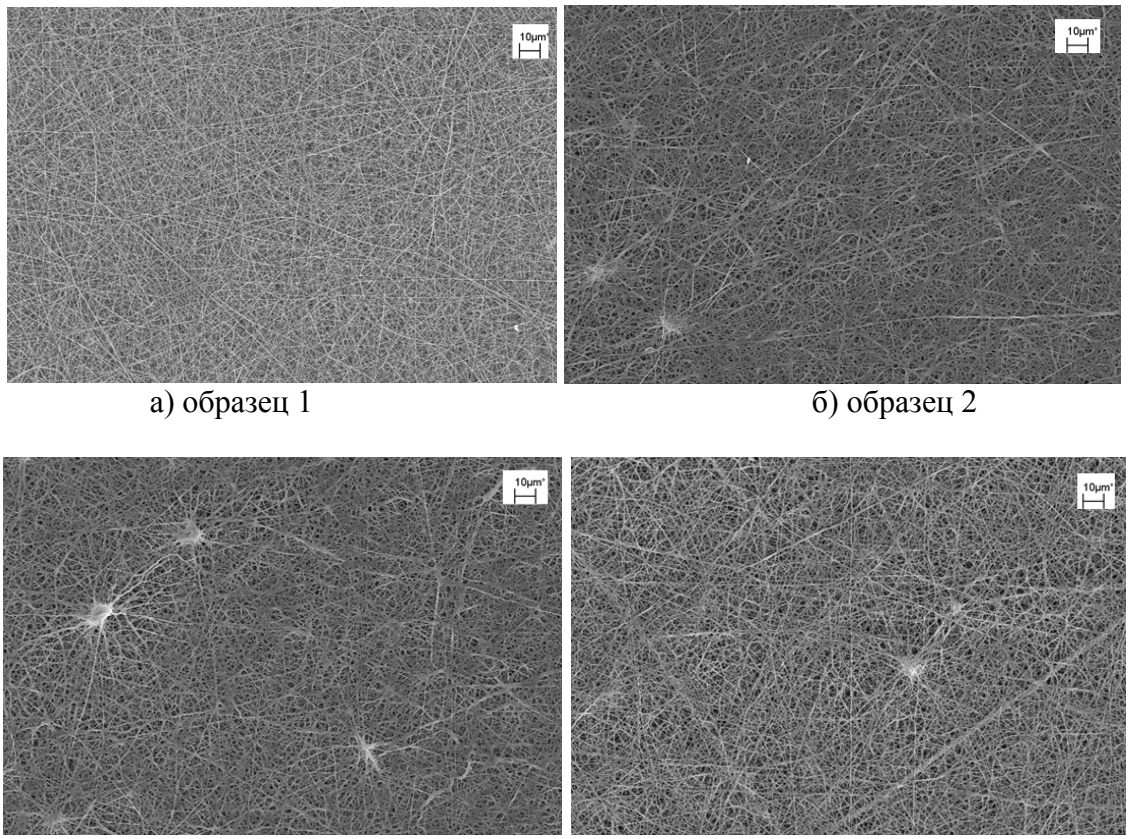
Анализируя изображения покрытий, полученные при увеличении в 1000 раз (рис. 1), можно отметить, что волокнистое покрытие, сформованное из раствора ПВС без добавления глицерина, практически не содержит явно видимых дефектов. Волокна располагаются хаотично, равномерно покрывая материал подложки.

При добавлении глицерина возникают два вида дефектов – застывшие капли формовочного раствора на поверхности материала, а также пряди (агломераты), состоящие из слипшихся при осаждении волокон, наличие которых часто объясняют как неполным высыханием волокон, так и с наличием в прядильном растворе нерастворившихся остатков волокнообразующего полимера и твердых добавок, а также воздушных пузырьков.

В случае добавления в раствор глицерина наличие агломератов объясняется первой причиной, так как глицерин хорошо растворяется в воде, но медленнее высыхает при движении струи от прядильной головки до коллектора. Использование стандартной головки существенно снижает количество дефектов в виде слипшихся волокон.

Количество застывших капель, приходящихся на 1 мм^2 электроформованного материала, определялось на основании анализа изображений, полученных при увеличении в 100 раз, которые в данной статье не представлены. Установлено, что количество дефектов данного вида повышается при использовании коаксиальной головки и при увеличении процентного содержания глицерина в формовочном растворе, что хорошо видно на гистограмме, представленной на рис. 2. Так, образцы 2 и 3 изготовлены из растворов, содержащих одинаковое количество глицерина, однако образец 2, полученный с использованием стандартной головки содержит почти в 2 раза меньше описанных дефектов, чем образец 3, выработанный с использованием коаксиальной головки. Сравнивая образцы 3 и 4, можно отметить, что уменьшение содержания глицерина в растворе в 2 раза приводит к

снижению количества дефектов почти в 4 раза. Образец 1, выработанный из раствора ПВС без добавления глицерина, содержит незначительное количество дефектов.



а) образец 1 б) образец 2

в) образец 3 г) образец 4

Рис. 1. Изображения электроформованных материалов разного состава, полученные при увеличении в 1000 раз

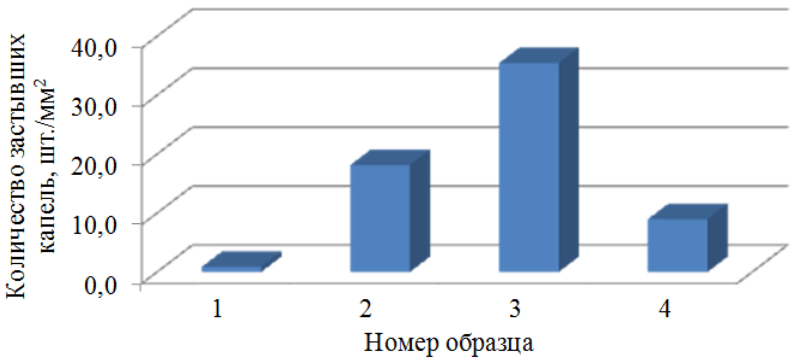
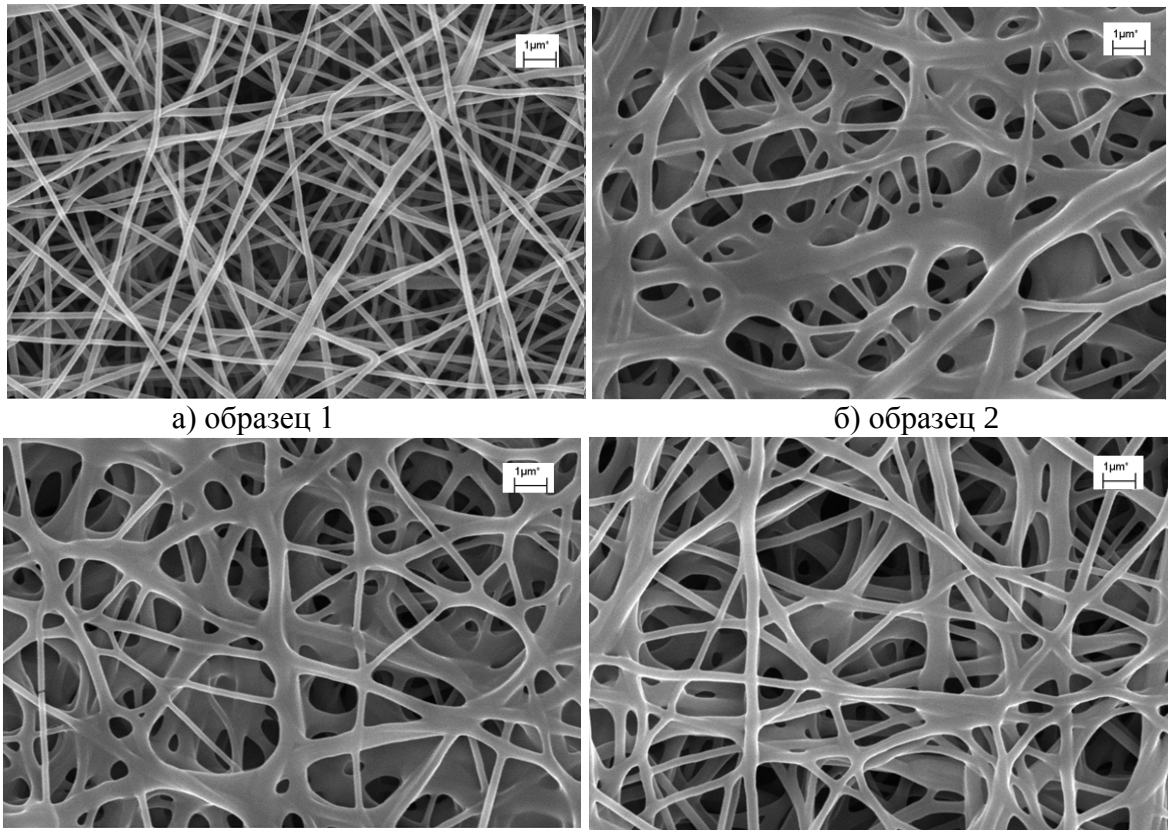


Рис. 2. Количество застывших капель, приходящихся на 1 мм^2 электроформованных материалов

Следовательно, можно сделать вывод о том, что данные дефекты в основном представляют собой сгустки глицерина. Размер сгустков не превышает 20 мкм.

Таким образом, для получения материалов с добавлением глицерина методом электроформования можно рекомендовать использовать стандартную головку с одним капилляром, а содержание глицерина в растворе не должно превышать 8 %.

Анализируя изображения волокнистых покрытий (рис. 3), полученные при увеличении в 15000 раз, можно отметить, что во всех образцах, полученных с добавлением глицерина, данный компонент фактически не формирует отдельных волокон, а обволакивает волокна, сформированные из ПВС.



а) образец 1 б) образец 2

в) образец 3 г) образец 4

Рис. 3. Изображения электроформованных материалов разного состава, полученные при увеличении в 15000 раз

Особенно наглядно это видно на тех участках, на которых пересекаются отдельные волокна. Некоторые участки волокон из ПВС не покрываются глицерином, о чем свидетельствует тот факт, что по диаметру и внешнему виду они соответствуют волокнам образца 1. Таким образом, можно утверждать, что получаемые волокнистые покрытия образцов 2, 3 и 4 состоят из волокон, большая часть которых имеет структуру «ядро-оболочка», то есть стержневой слой получен из ПВС, а наружный – из глицерина. По равномерности структуры участки покрытия, на которых отсутствует скопление глицерина, визуально отличаются друг от друга незначительно.

Определение диаметра электроформованных волокон и их неровномерности по толщине осуществлялось с использованием изображений, полученных при увеличении в 15000 раз. В табл. 3 представлены результаты расчетов характеристик толщины волокон, полученные по 50 измерениям.

Таблица 3

Влияние состава раствора на характеристики электроформованных волокон

№ образца	Средний диаметр волокна, нм	Коэффициент вариации по диаметру волокна, %
1	197,0	18,1
2	318,8	27,4
3	260,4	24,5
4	285,4	21,7

Анализируя полученные данные, можно отметить, что неравномерность волокон по толщине повышается с увеличением процентного содержания глицерина в смешанном растворе, а на среднее значение диаметра оказывает влияние содержание обоих компонентов.

Этот результат можно объяснить следующим образом. Известно, что диаметр волокна повышается с увеличением динамической вязкости растворов, которая, в свою очередь,

зависит от концентрации в нем полимера. Проведенные ранее исследования показали, что увеличение содержания в растворе ПВС марки Arkofil PPLgr приводит к увеличению диаметра волокна на 10 – 15 нм. Кроме того, с увеличением содержания глицерина растет и покрывающего волокна толщина наружного слоя. Сопоставление данных о свойствах растворов и диаметрах волокон, сформованных из них, показывает, что содержание ПВС оказывает несколько большее влияние на толщину волокна. Однако присутствие глицерина в растворе приводит к тому, что влияние содержания ПВС на диаметр волокна усиливается по сравнению с растворами, выработанными без добавления глицерина. Этот факт может быть доказательством того, что глицерин частично инкапсулируется во внутреннем слое волокна.

Выводы

1. В процессе экспериментальных исследований установлено, что для минимизации количества дефектов электроформование из растворов поливинилового спирта с добавлением глицерина целесообразно осуществлять с использованием стандартной прядильной головки, а содержание глицерина не должно превышать 8 %.
2. Большая часть волокон в получаемых материалах имеет структуру «ядро-оболочка», при этом стержневой слой получен из ПВС, а наружный – из глицерина. Диаметр волокон в электроформованных материалах зависит от содержания каждого из компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mehnath, S.; Chitra, K.; Karthikeyan, K.; Jeyaraj, M.: Localized delivery of active targeting micelles from nanofibers patch for effective breast cancer therapy, International Journal of Pharmaceutics, 584 (2020), art. 119412.
2. Xie, X.; Chen, Y.; Wang, X.; Xu, X.; Shen, Y.; Khan, A.R.; Aldalbahi, A.; Fetz, A.E.; Bowlin, G.L.; El-Newehy, M.; Mo, X; Electrospinning nanofiber scaffolds for soft and hard tissue regeneration, Journal of Materials Science & Technology, 59 (2020), pp. 243-261.
3. Ben-Nun, Y.; Fichman, G.; Adler-Abramovich, L.; Turk, B.; Gazit, E.; Blum, G.: Cathepsin nanofiber substrates as potential agents for targeted drug delivery, Journal of Controlled Release, 257 (2017), pp. 60-67.
4. Дорошенко, И.А. Влияние сшивающих агентов на набухание поливинилового спирта в воде / И.А. Дорошенко, И.С. Алексеев // Вестник ВГТУ, Химическая технология и экология. – 2014. – №27. – С. 136-140.
5. Физиологически активные полимеры [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://mplast.by/encyklopedia/fiziologicheski-aktivnyie-polimeryi/. – Дата доступа: 20.09.2020.
6. Попова, И. Н. Экономика производства и применения полимеризационных пластмасс / И. Н. Попова, Е. Д. Файнберг, Ю. Т. Лившиц. – Ленинград : Химия, 1977. – 200 с.
7. Химия. Глицерин [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://himya.ru/glicerin.html. – Дата доступа: 20.09.2020.
8. Глицерин в медицине [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://mplast.by/encyklopedia/fiziologicheski-aktivnyie-polimeryi/. – Дата доступа: 20.09.2020.
9. Матвеев, А. Т. Получение нановолокон методом электроформования: учебное пособие / А. Т. Матвеев, И. М Афанасов. — Москва : МГУ, 2010. — 83 с.
10. Рыклин, Д.Б. Определение рациональных режимов электроформования с использованием прядильных головок различной конструкции / Д.Б. Рыклин, В.М. Азарченко, М.А. Демидова // Химические волокна. – 2019. – № 4. – с. 13.
11. Sun, Z.C.; Zussman, E.; Yarin, A.L.; Wendorff, J.H. & Greiner, A.: Compound coreshell polymer nanofibers by co-electrospinning, Advanced Materials, 15 (2003), pp. 1929-1932.