

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТНОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE RATE OF ELECTROSPINNING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOFIBROUS WEB

УДК 677.494

М.А. Демидова, Д.Б. Рыклин*

Витебский государственный технологический университет

<https://doi.org/10.24412/2079-7958-2021-2-9-15>

M. Demidova, D. Ryklin*

Vitebsk State Technological University

РЕФЕРАТ

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ, НАНОВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ, СТРУКТУРА, ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Объект исследований – нановолокнистые материалы, получаемые способом электроформования. Цель работы – определение влияния частоты вращения коллектора на характер расположения волокон в получаемом материале, а также оценка влияния ориентации волокон на деформационные свойства электроформованных материалов. Доказано, что увеличение частоты вращения коллектора установки Fluidnatek LE-50 с 200 до 2000 мин^{-1} приводит к повышению степени ориентации электроформованных волокон без существенного изменения их среднего диаметра. При этом закон распределения угла наклона волокон изменяется с равномерного на экспоненциальный. При повышении степени ориентации волокон существенно повышается прочность электроформованных материалов и снижается их разрывное удлинение.

ABSTRACT

ELECTROSPINNING, NANOFIBER MATERIAL, STRUCTURE, DEFORMATION PROPERTIES

The object of research is electrospun nanofibrous webs. The aim of this work is to determine the effect of the collector rotation frequency on the fibers arrangement in the electrospun webs, as well as to assess the effect of fibers orientation on their deformation properties. It is proved that an increase in the frequency of rotation of the collector of the Fluidnatek LE-50 installation from 200 to 2000 min^{-1} leads to an increase in the degree of orientation of the nanofibers without a significant change in their average diameter. In this case, the distribution law of the angle of the fibers inclination changes from uniform to exponential one. With an increase in the degree of fibers orientation the strength of the electrospun web increases significantly and their breaking elongation decreases.

В связи с высоким интересом исследователей к разработке новых нановолокнистых материалов, получаемых методом электроформования, в настоящее время большое внимание уделяется исследованию влияния различных факторов на их структуру. Известно, что от структуры материалов, получаемых для нужд биомедицины и косметологии, зависят такие его свойства, как

скорость и характер биodeградации, характер взаимодействия с раневой поверхностью или тканью пораженного органа, особенности взаимодействия между органом и таргет-компонентом, заключенным в ориентированное волокно, скорость проникновения лекарственных средств через поверхностные слои нановолокнистого материала и др. [1, 2, 3].

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

Одной из характеристик структуры электроформованных материалов является характер расположения волокон, то есть их ориентация в одном или нескольких направлениях. От ориентации волокон зависит стабильность снятия материала с подложки. Также можно предположить, что материалы, состоящие из волокон, ориентированных в одном направлении, характеризуются более высокой прочностью. Получение непрерывных прямых и выровненных электроформованных нановолокон является необходимым для производства некоторых биомедицинских продуктов с анизотропными свойствами, таких как каркасы клеток человеческих тканей [4]. Хотя в тканевой инженерии обычно уместно случайное расположение волокон, так как оно хорошо имитирует структуру внеклеточного матрикса, в человеческом организме существуют структуры с выровненным расположением клеток, например, в естественных сосудах клетки гладких мышц выстраиваются по спирали в просвете. В связи с этим для производства каркасов данных клеток необходимо получение волокон с управляемой ориентацией, то есть волокна должны выравниваться в желаемом направлении и наноситься выровненными поверхностными слоями [5].

Таким образом, изучение способов управления ориентацией нановолокон и определение влияния её на свойства нановолокнистого материала или покрытия имеет важное практическое значение.

В процессе электроформования нестабильность изгиба струй волокнообразующего полимера приводит к непредсказуемому характеру осаждения, что является ограничивающим фактором при производстве распрямленных и ориентированных волокон [6].

Исследователи разных стран занимаются разработкой методов управления ориентацией волокон в электроформованных материалах. Разные методы достижения ориентации нановолокон предлагаются с учетом конструкций установок, на которых данные материалы вырабатываются.

В обзоре [7] описаны методы, которые включают модификацию коллектора для получения ориентированных волокон, например, с помощью вращающегося сердечника, а также регу-

лирование степени параллелизации получаемых нановолокон за счет изменения скорости коллектора. Ву и другие описали использование параллельных вспомогательных электродов, установленных за коллектором для получения выровненных нановолокон контролируемого диаметра. Установка вспомогательных электродов различной формы обеспечивает создание внешнего электрического поля для управления траекторией волокна и площадью осаждения волокон [8].

Волокна могут быть ориентированы в пространстве между двумя коллекторами. Такая технология получила название *gap method*. Эффект выравнивания нановолокон в таких пространствах ограничен толщиной осажденного слоя, поскольку ориентация становится более случайной по мере осаждения большего количества волокон. В модификации данного метода получения выровненных нановолокон используются два кольцеобразных коллектора для выравнивания волокна через пространство между ними.

Анализ проводимых в мире исследований по ориентации нановолокон показал, что наиболее простым методом получения параллелизованных электроформованных нановолокон является повышение частоты вращения осадительного электрода (коллектора). Этот способ применим при нанесении волокон на подложку, закрепленную на коллекторе, представляющем собой вращающийся барабан. Можно предположить, что в этом случае ориентация волокон в значительной степени зависит от частоты вращения осадительного электрода.

Целью данной работы было определение влияния частоты вращения коллектора на характер расположения волокон в получаемом материале, а также оценка влияния ориентации волокон на деформационные свойства электроформованных материалов.

Исследования проводились на установке Fluidnatek LE-50 [9]. Исследуемые образцы нановолокнистых материалов вырабатывались из водных растворов поливинилового спирта марки Arkofil PPL, содержащих 14 % волокнообразующего полимера. Нарботка материалов осуществлялась при трех значениях частоты вращения коллектора: 200 мин^{-1} , 1100 мин^{-1} и 2000 мин^{-1} .

Остальные параметры процесса для всех образцов оставались постоянными:

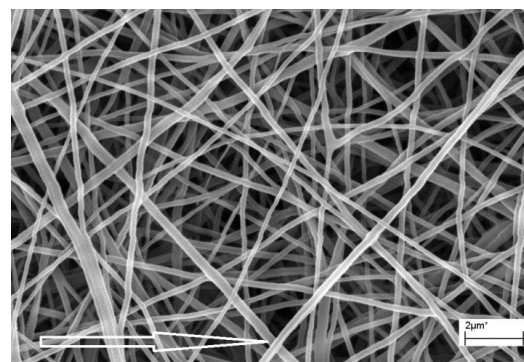
- время наработки образцов – 30 *мин*,
- расстояние от эмиттера до коллектора – 10 *см*,
- напряжение на эмиттере – 29 *кВ*,
- напряжение на коллекторе – -9 *кВ*,
- расход прядильного раствора – 1,3 *мл/ч*.

В качестве подложки использовалась бумага с нанесенным на принтере слоем черной краски. 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), при этом при получении фотографий образцы были сориентированы в направлении окружной скорости коллектора.

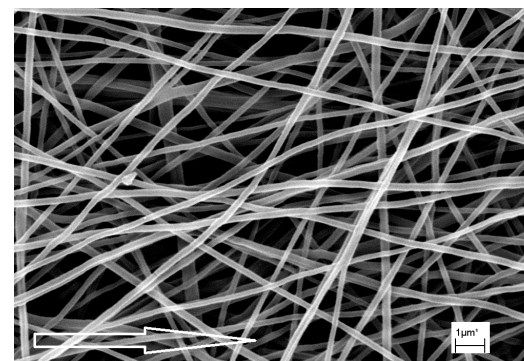
Для каждого образца осуществлены измерения диаметров получаемых волокон и угла их наклона относительно направления окружной скорости коллектора. Для проведения измерений использованы фотографии исследуемых образцов, полученные при увеличении в 15 000 раз, примеры которых представлены на рисунке 1. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Определение диаметра волокон осуществлялось по результатам 100 измерений, а измерение углов их наклона проводилось для всех волокон, попадающих на фотографии. С учетом различного расположения волокон в экспериментальных образцах их количество на полученных изображениях существенно зависело от частоты вращения коллектора. Поэтому количество фотографий, используемых при проведении измерений, было различным. Из-за того, что при частоте вращения коллектора 200 *мин⁻¹* было получено хаотичное расположение волокон, что подтверждается средним значением угла наклона, близким к 45°, на фотографии было видно существенно большее их количество, чем на остальных изображениях. В связи с этим для данной частоты вращения для измерения использованы 4 фотографии (494 волокна), а для частот вращения 1100 и 2000 *мин⁻¹* – 5 фотографий (250 и 268 волокон, соответственно).

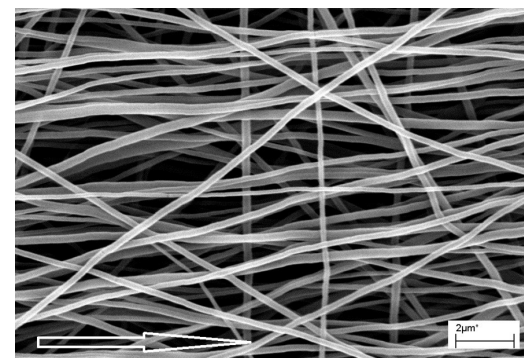
Анализируя данные таблицы 1, можно отметить, что частота вращения коллектора не оказы-



a



б



в

Рисунок 1 – Изображения структуры нановолокнистых материалов, выработанных при различной частоте вращения коллектора: а) 200 *мин⁻¹*; б) 1100 *мин⁻¹*; в) 2000 *мин⁻¹*

вает влияния ни на средний диаметр волокна, ни на его равномерность по диаметру. Полученные результаты различаются не более чем на 7 *нм* и находятся в пределах статистической ошибки.

В то же время можно обратить внимание на то, что с увеличением частоты вращения коллектора происходит заметная ориентация волокон вдоль направления окружной скорости кол-

Таблица 1 – Влияние частоты вращения коллектора на параметры структуры электроформованного материала

Частота вращения коллектора, мин^{-1}	Диаметр волокна, $\mu\text{м}$	Коэффициент вариации по диаметру, %	Средний угол наклона волокна, град
200	180,11	30,6	46,3
1100	175,72	23,1	39,4
2000	182,23	28,7	23,7

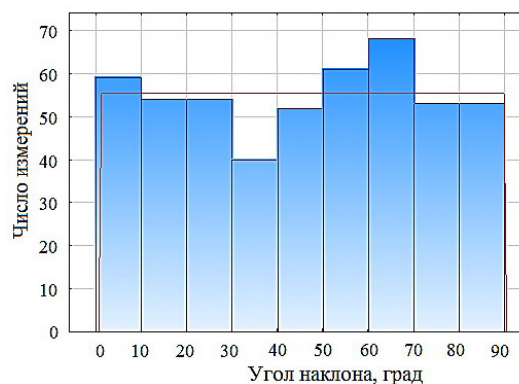
лектора. Так, при увеличении частоты с 200 до 2000 мин^{-1} среднее значение угла наклона волокон уменьшилось практически в два раза.

Также представляет интерес влияние скоростного режима процесса электроформования на законы распределения угла наклона волокон, представленные на рисунке 2. Можно отметить, что для частоты вращения 200 мин^{-1} распределение угла наклона волокон соответствует равномерному закону, в то время как с повышением частоты вращения распределение приближается к экспоненциальному закону. При частоте вращения коллектора 1100 мин^{-1} только 33 % волокон отклонено от направления окружной скорости не более чем на 20°, а при частоте 2000 мин^{-1} количество таких волокон возрастает почти вдвое и составляет 65 %. При хаотичном расположении количество таких волокон составляет около 22 %. Также существенно снижается количество волокон, располагающихся в поперечном направлении (70° – 90°): при 1100 мин^{-1} – 15 %, при 2000 мин^{-1} – 6 %.

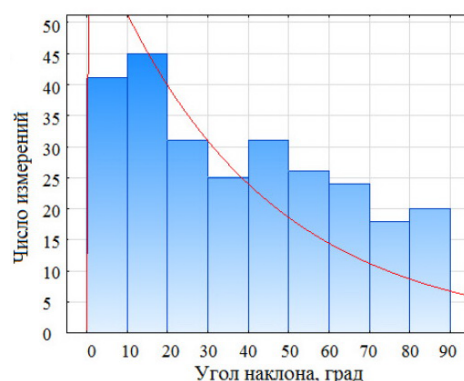
Кроме того, необходимо отметить, что полученные образцы визуально отличались друг от друга. Образец, выработанный при минимальной частоте вращения коллектора, характеризовался матовой поверхностью, а с увеличением скоростного режима образцы приобретали блеск, что также объясняется повышением степени ориентации волокон в их структуре.

На следующем этапе исследований была осуществлена оценка влияния ориентации полимерных нановолокон на разрывную нагрузку получаемого нановолокнистого материала.

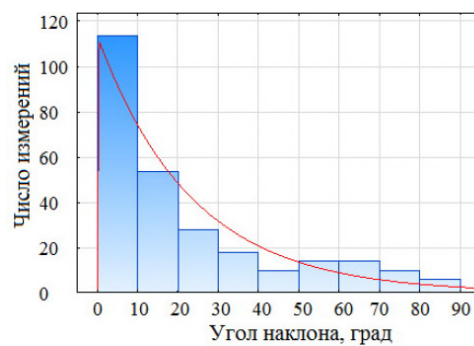
Для определения разрывной нагрузки и разрывного удлинения нановолокнистого материала использовалась разрывная машина серии Time WDW-20E. Испытания образцов производились при скорости деформирования, равной 50 мм/мин , и зажимной длине 10 см . Испыта-



а



б



в

Рисунок 2 – Распределение углов нановолокон в образцах с разной скоростью вращения коллектора: а) 200 мин^{-1} ; б) 1100 мин^{-1} ; в) 2000 мин^{-1}

ниям подвергались образцы нановолокнистых материалов шириной 10 см. В ходе эксперимента были получены кривые растяжения образцов,

представленные на рисунке 3. Определенные физико-механические свойства нановолокнистых материалов сведены в таблицу 2.

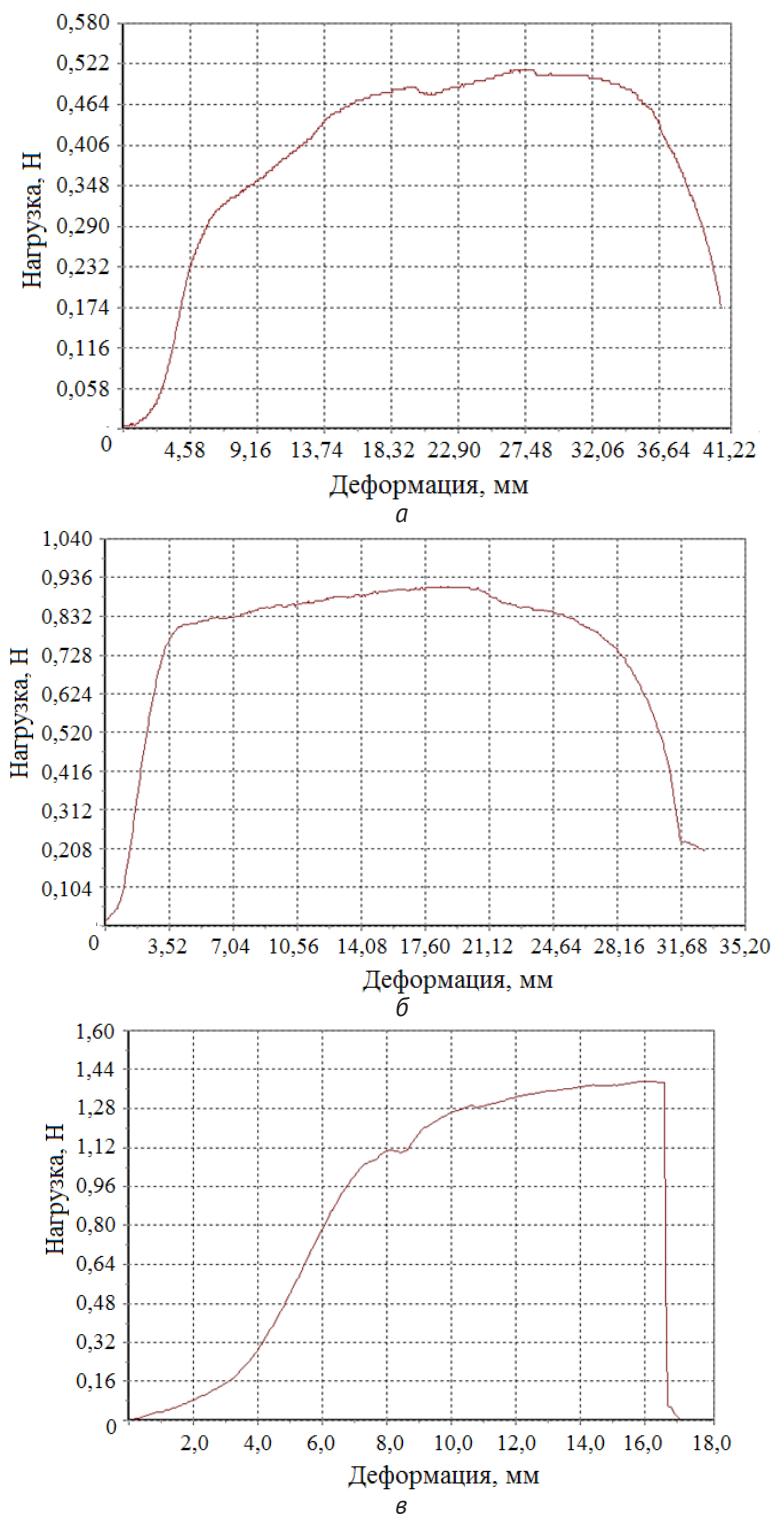


Рисунок 3 – Кривые растяжения нановолокнистых материалов, полученных при разной частоте вращения коллектора: а) 200 мин⁻¹; б) 1100 мин⁻¹; в) 2000 мин⁻¹

Таблица 2 – Влияние частоты вращения коллектора на параметры структуры электроформованного материала

Средний угол наклона волокна, град	Разрывная нагрузка материала, сН	Относительное разрывное удлинение, %
46,3	51,6	27,0
39,4	91,2	18,4
23,7	138,4	16,31

Анализируя полученные данные, можно отметить следующее. С увеличением степени ориентации волокон разрывная нагрузка материала существенно повышается с 51,6 сН до 138,4 сН, то есть в 2,7 раза, что практически соответствует увеличению в 3 раза доли волокон, отклоняющихся от основного направления на величину от 0 до 20°.

Таким образом, при проведении исследований доказано, что увеличение частоты вращения коллектора установки Fluidnatek LE-50 приводит к повышению степени ориентации электроформованных волокон, которая, в свою очередь, оказывает значительное влияние на характеристики получаемых материалов.

В связи с этим рекомендации по выбору скоростного режима процесса электроформования должны определяться на основании требований, предъявляемых к материалам с учетом их дальнейшего использования.

Если для исследователя стоит цель получить более пластичный нановолокнистый материал с сетчатой хаотичной структурой, при его разработке рекомендуется устанавливать более низкую частоту вращения коллектора. В то же время, если необходимо получить электроформованный материал с высокими прочностными показателями и выровненной вдоль образца структурой нановолокон, целесообразна его наработка при высокой частоте вращения коллектора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sakamoto, H., Fujiwara, I., Takamura, E., Suye, S. (2020), Nanofiber-guided orientation of electrospun carbon nanotubes and fabrication of aligned CNT electrodes for biodevice applications, *Materials Chemistry and Physics*, 2020, № 245, article 122745.
2. Dorati, R., Chiesa, E., Pisani, S., Genta, I., Modena, T., Bruni, G., Brambilla, C. R. M., Benazzo, M., Conti, B. (2020), The effect of process parameters on alignment of tubular electrospun nanofibers for tissue regeneration purposes, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2020, № 58, article 101781.
3. Rickel, A. P., Deng, X., Engebretson, D., Hong, Z. Electrospun nanofiber scaffold for vascular

REFERENCES

1. Sakamoto, H., Fujiwara, I., Takamura, E., Suye, S. (2020), Nanofiber-guided orientation of electrospun carbon nanotubes and fabrication of aligned CNT electrodes for biodevice applications, *Materials Chemistry and Physics*, 2020, № 245, article 122745.
2. Dorati, R., Chiesa, E., Pisani, S., Genta, I., Modena, T., Bruni, G., Brambilla, C. R. M., Benazzo, M., Conti, B. (2020), The effect of process parameters on alignment of tubular electrospun nanofibers for tissue regeneration purposes, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2020, № 58, article 101781.
3. Rickel, A. P., Deng, X., Engebretson, D., Hong, Z. Electrospun nanofiber scaffold for vascular tissue engineering (2021), *Materials Science and*

- tissue engineering (2021), *Materials Science and Engineering: C*, 2021, № 129, article 112373.
4. Eom, S., Park, S. M., Hwang, D. G., Kim, H. W., Jang, J., Kim, D. S. Fabrication of an align-random distinct, heterogeneous nanofiber mat endowed with bifunctional properties for engineered 3D cardiac anisotropy (2021), *Composites Part B: Engineering*, 2021, № 226, article 109336.
 5. Pozzobon, L. G., Sperling, L. E., Teixeira, C. E., Malysz, T., Pranke, P. Development of a conduit of PLGA-gelatin aligned nanofibers produced by electrospinning for peripheral nerve regeneration (2021), *Chemico-Biological Interactions*, 2021, № 348, article 109621.
 6. Lei, T., Peng, Q., Chen, Q., Xiong, J., Zhang, F., Sun, D. Alignment of electrospun fibers using the whipping instability (2017), *Materials Letters*, 2017, № 193, pp. 248–250.
 7. Arras, M. L., Grasl, C., Bergmeister, H., Schima, H. Electrospinning of aligned fibers with adjustable orientation using auxiliary electrodes (2012), *Sci. Technol. Adv. Mater*, 2012, № 13, article 035008.
 8. Li, L., Su, J., Wang, Y., Wang, G., Zhang, Z., Liu, X. Highly aligned PAN nanofiber bundles prepared via a novel Venturi tube high-speed airflow drafting (VAD) method (2021), *Materials Letters*, 2021, № 302, article 130383.
 9. Ясинская, Н. Н., Рыклин, Д. Б., Скобова, Н. В., Демидова, М. А., Азарченко, В. М. (2021), Исследование свойств прядильного раствора и структуры нановолокнистого покрытия для медицины и косметологии, *Дизайн и технологии*, 2021, С. 141–147.
 4. Eom, S., Park, S. M., Hwang, D. G., Kim, H. W., Jang, J., Kim, D. S. Fabrication of an align-random distinct, heterogeneous nanofiber mat endowed with bifunctional properties for engineered 3D cardiac anisotropy (2021), *Composites Part B: Engineering*, 2021, № 226, article 109336.
 5. Pozzobon, L. G., Sperling, L. E., Teixeira, C. E., Malysz, T., Pranke, P. Development of a conduit of PLGA-gelatin aligned nanofibers produced by electrospinning for peripheral nerve regeneration (2021), *Chemico-Biological Interactions*, 2021, № 348, article 109621.
 6. Lei, T., Peng, Q., Chen, Q., Xiong, J., Zhang, F., Sun, D. Alignment of electrospun fibers using the whipping instability (2017), *Materials Letters*, 2017, № 193, pp. 248–250.
 7. Arras, M. L., Grasl, C., Bergmeister, H., Schima, H. Electrospinning of aligned fibers with adjustable orientation using auxiliary electrodes (2012), *Sci. Technol. Adv. Mater*, 2012, № 13, article 035008.
 8. Li, L., Su, J., Wang, Y., Wang, G., Zhang, Z., Liu, X. Highly aligned PAN nanofiber bundles prepared via a novel Venturi tube high-speed airflow drafting (VAD) method (2021), *Materials Letters*, 2021, № 302, article 130383.
 9. Yasinskaya, N. N., Ryklin, D. B., Skobova, N. V., Demidova, M. A., Azarchenko, V. M. (2021), Investigation of the properties of a spinning solution and the structure of a nanofiber coating for medicine and cosmetology [Issledovaniye svoystv pryadil'nogo rastvora i struktury nanovoloknistogo pokrytiya dlya meditsiny i kosmetologii], *Dizayn i tekhnologii – Design and Technology*, 2021, pp. 141–147.

Статья поступила в редакцию 18. 10. 2021 г.