

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ВОЛОКОН ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS POLYMERS SOLUTION ON ELECTROSPINNING OF POLY-3-HYDROXYBOUTYRATE FIBERS

А.А. Ольхов^{1,2,3}, О.В. Староверова², А.Л. Жулькина², Е.Л. Кучеренко²,
Ю.Н. Зернова², А.Л. Иорданский²
А.А. Olkhov^{1,2,3}, O.V. Staroverova², A.L. Zhul'kina², E.L. Kucherenko²,
Yu.N. Zernova², A.L. Iordanskii²

¹ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, (Москва)

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, (Москва)

³ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук, (Москва)

¹ Plekhanov Russian University of Economics, (Moscow)

² Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, (Moscow)

³ Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, (Moscow)

E-mail: aolkhov72@yandex.ru

В настоящей работе изучено влияние технологических параметров раствора поли-3-гидроксibuтирата на процесс электроформования ультратонких волокон. Установлено, что электропроводность и вязкость полимерного раствора в значительной степени определяют геометрию и морфологию ультратонких волокон. Модификация растворов ионогенным электролитом и гидролитическим агентом снижает исходную молекулярную массу полимера и приводит к возрастанию вязкости системы. Полученные волокна найдут применение в биомедицине.

Ключевые слова: электроформование, волокно, поли-(3-гидроксibuтират), полимерный раствор, вязкость, электропроводность.

In the present work, the influence of technological parameters of a solution of poly-3-hydroxybutyrate on the process of electroforming of ultrathin fibers has been studied. It is established that the electrical conductivity and viscosity of a polymer solution largely determine the geometry and morphology of ultrathin fibers. Modification of solutions with ionic electrolyte and hydrolytic agent reduces the initial molecular weight of the polymer and leads to an increase in the viscosity of the system. The obtained fibers will find application in biomedicine.

Key words: electrospinning, fiber, poly-(3-hydroxybutyrate), polymer solution, viscosity, electrical conductivity.

Одним из экономически целесообразных и технологичных методов формирования наноразмерных и ультратонких полимерных волокон является метод электроформования (ЭФ) [1]. К основным преимуществам ЭФ относятся сравнительно низкая стоимость аппаратуры и простота инструментального оснащения, варибельность условий получения волокон, а также многообразие различных типов волокон и изделий на их основе [2]. Формование полимерных нановолокон в условиях электродинамических взаимодействий и вязкоэластичных деформаций позволяет варьировать их разнообразные структурно-морфологические характеристики, создавать высокую удельную поверхность, регулировать механические свойства и пористость, а также использовать широкий диапазон диффузионных параметров.

В работе использовали поли-(3-гидроксibuтират) (ПГБ) с молекулярной массой 300 и 460 кДа фирмы BIOMER (Германия) Тетрабутиламмоний йодид $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}]\}$ применяли в процессе электроформования в качестве добавки для увеличения электропроводности

формовочного раствора. Муравьиную кислоту добавляли для регулирования вязкости и электропроводности.

ЭФВ нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ осуществляли на опытной лабораторной установке ЭФВ-1 (Россия) при динамической вязкости раствора 9 Пз (0,9 Па*с), удельной объемной электропроводности $\sim 10^{-3}$ (Ом·м)⁻¹, объемном расходе формовочного раствора $10-12 \cdot 10^{-5}$ г/сек, напряжении электрического поля 15 кВ, расстоянии между электродами 18 см, диаметре капилляра 0,1 мм.

Распределение волокон из раствора полигидроксibuтирата (ПГБ) в ХФМ/МК (0.9:0.1) с ТБАИ по диаметрам исследовано методом световой микроскопии (оптический микроскоп МБИ-6). Теплофизические и термические (температуры начала термо- и термоокислительной деструкции) характеристики волокон на основе ПГБ получены с помощью дифференциально сканирующих калориметров ДСМ-2 (Россия) и Perkin Elmer Pyris 6 DSC (США).

Большое число факторов, ответственных за различные стадии электроформования, ставит перед исследователями и технологами задачу выявления среди них наиболее значимых, доминирующих характеристик, изменение которых в наибольшей степени сказывается на структуре, морфологии, пористости и геометрии волокна. В процессе ЭФ высоковольтное электрическое поле создает свободные ионные заряды, мигрирующие вдоль струи полимерного раствора от одного электрода к другому. В органических неионогенных полимерных растворах с низкой диэлектрической проницаемостью концентрация таких ионов крайне мала, что определяет низкие значения электропроводности формовочной системы. К подобным системам относятся растворы ПГБ [3].

Предварительно нами было изучено влияние электропроводности и вязкости на процесс ЭФ бинарного раствора ПГБ в хлороформе (ХФМ) [4]. В частности, было установлено, что низкая электропроводность раствора ПГБ препятствует образованию однородных по толщине волокон, что достаточно наглядно демонстрируется на рис. 1 А,Б.

В связи с неоднородностью диаметра волокна и его характерными утолщениями, представляющими спорадически возникающие эллипсо-подобные структуры, для увеличения электропроводности в полимерный раствор вводили соль тетрабутиламмоний иодида (ТБАИ), что позволило получить цилиндрические волокна без заметных узлов и утолщений. Однако высокое содержание электролита относительно концентрации полимера в растворе приводило к изменению свойств ПГБ и росту дефектности формируемых волокон ПГБ. Чтобы снизить концентрацию ТБАИ в качестве дополнительной модифицирующей добавки в формовочный полимерный раствор была добавлена муравьиная кислота (МК), что позволило снизить содержание соли в системе приблизительно в 5 раз. В данном случае введение МК, как органического электролита, приводило не только к возрастанию электропроводности раствора, но и создавало сольватирующий эффект, который усиливал диссоциацию соли и повышал электропроводность системы более чем на 400%, см. рис. 1.

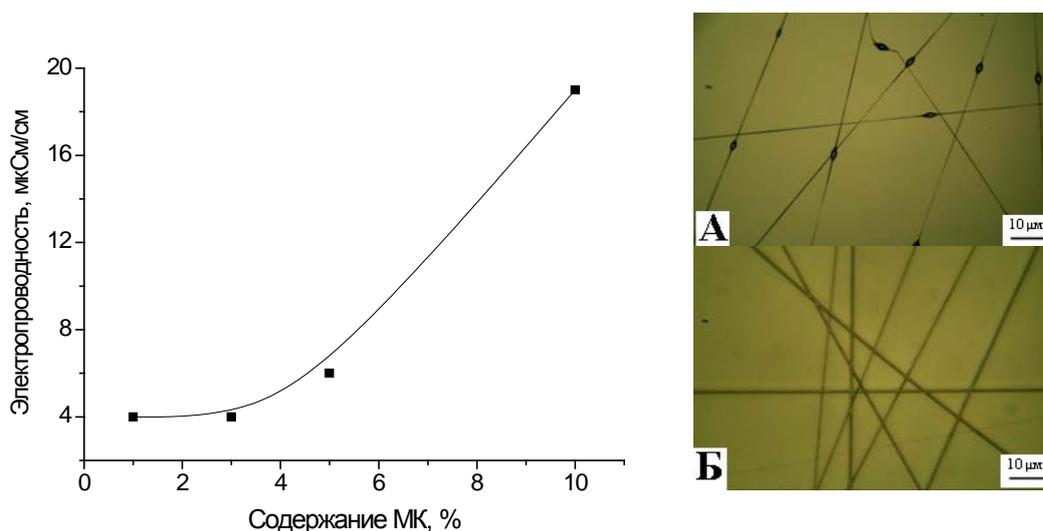


Рис. 1. Зависимость электропроводности раствора ПГБ в хлороформе от содержания муравьиной кислоты. Оптические микрофотографии волокон ПГБ, полученных методом ЭФВП из 4 масс. % раствора полимера в хлороформе как в отсутствии (А), так и в присутствии тетрабутиламоний иодида, 5 г/л (Б).

Однако следует учесть, что введение кислоты, как гидролитического агента, в полимерный раствор приводит к развитию кислотного гидролиза ПГБ, разрыву основной цепи и, следовательно, к изменению его молекулярной массы. Для получения однородного по сечению волокна необходима оптимизация значений электропроводности путем подбора соответствующего электролита и его концентрации в формируемом растворе полимера, что было продемонстрировано нами на примере пары электролитов ТБАИ-МК.

На рис. 2 представлена зависимость диаметра волокна ПГБ от его электропроводности в хлороформе в присутствии электролита ТБАИ. В качестве агента, усиливающего электропроводность, использовалась МК. Для двух различных концентраций кислоты на кривых 1 и 2 наблюдаются минимумы зависимости среднего диаметра волокна от электропроводности, где наблюдается наиболее совершенная, цилиндрическая форма волокна с наименьшим диаметром.

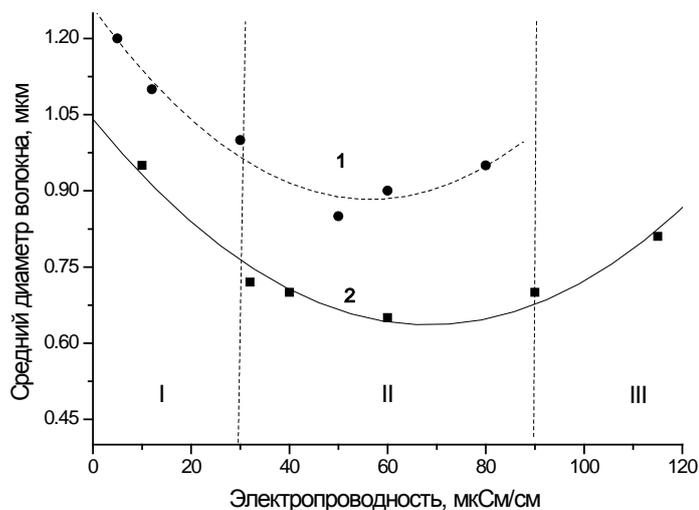


Рис. 2. Зависимость среднестатистического диаметра ультратонких волокон от электропроводности формовочного раствора ПГБ-хлороформ-электролит (ТБАИ) в присутствии МК: 1 – 3.2 % и 2 – 5.3%

Область значений электропроводности, расположенная слева от минимума < 30 мкСм/см (I), не позволяет получить строго цилиндрическую геометрию волокна, тогда как область значений этой характеристики справа от минимума > 90 мкСм/см (III) характеризуется формированием волокон ПГБ деформированного извилистого вида. Область значений электропроводности вблизи максимума для обеих кривых 50 и 70 мкСм/см (II), соответственно, обеспечивает формирование однородных по толщине волокон с минимальным количеством дефектов.

Одной из ключевых характеристик процесса является вязкость формовочного раствора [5]. При низких значениях вязкости, в области концентраций ниже 4 мас. %, в процессе ЭФ образовывалась смесь волокон и сферических частиц, тогда как повышение вязкости, соответствующей концентрации 10 мас. % приводило к прекращению процесса ЭФ. При использовании в качестве дополнительного электролита, муравьиной кислоты (МК), следует учитывать ее гидролитическое действие на ПГБ даже в условиях неводной среды, т.е. в органическом растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью. Действительно, рис. 3 показывает достаточно резкое снижение вязкости раствора ПГБ в присутствии МК. Как и следовало ожидать, в отсутствие данного гидролитического агента вязкость ПГБ в хлороформе остается постоянной в течение более 1200 часов (кривые 4 и 5).

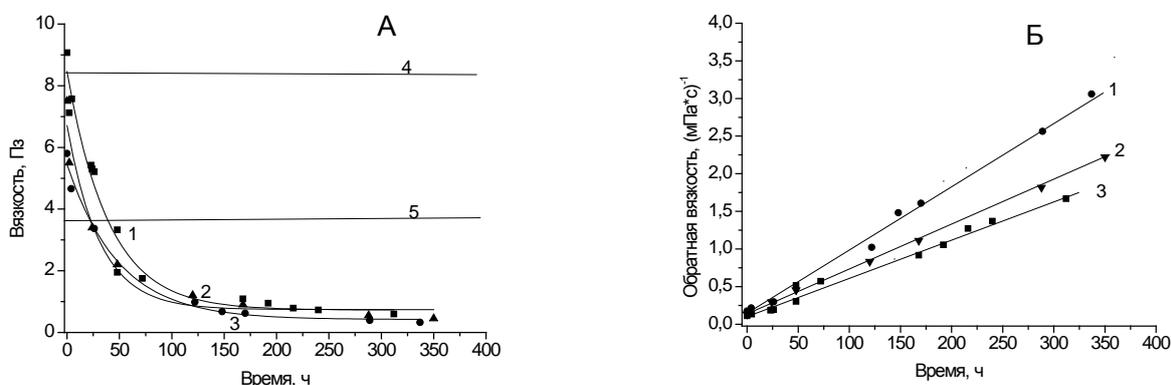


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (а) и ее обратной величины (б) от времени для раствора ПГБ в ХФМ-МК-ТБАИ смеси (1 – ММ=350 кДа, 2 – ММ=450 кДа и 3 – 850 кДа) и в ХФМ (4 – 850 кДа и 350 кДа).

Кинетические кривые падения вязкости системы позволяют с учетом конечного времени получения волокна (от 30 до 45 минут) оценить падение средневязкостной молекулярной массы полимера, при завершении процесса ЭФ, т.е. к моменту времени, когда ультратонкие волокна уже сформировались, а летучие компоненты, в том числе и гидролитический агент (МК), удалены в результате их испарения. Остаточное содержание ХФМ и МК в ультратонких волокнах составляло 0,011 и 0,014 мас. %, соответственно.

Линейный характер обратной величины зависимости вязкости от времени (Рис. 3 Б) показывает, что кинетика гидролитической деструкции ПГБ в присутствии МК подчиняется уравнению 1-го порядка, что достаточно часто наблюдается при кислотном катализе расщепления сложноэфирных связей, принадлежащих природным и синтетическим полиэфирам в квазигомогенной среде. В процессе разрыва сложноэфирных связей в поли- α -гидроксикислотах (ПЛА, ПГА, ПЛГА) и в поли- β -гидроксикислотах (ПГБ, ПГБВ) молекулярная масса уменьшается, в частности, в соответствии с уравнением (1):

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n0}} + \frac{1}{M_0} kt \quad (1)$$

где M_n и M_{n0} – среднечисловая молекулярная масса полиэфира в момент времени t и в начальный момент времени, соответственно, k – константа, связанная с константой гидролиза

полиэфира в гомогенной среде, M_0 – коэффициент перехода от средневязкостной к среднечисловой молекулярной массе. Падение молекулярной массы ПГБ связано с изменением динамической вязкости непосредственно через уравнение Марка – Хаувинка – Куна. Для исследуемого раствора ПГБ в хлороформе это соотношение имеет вид степенного уравнения с показателем, приближающимся к 1 ($0,82 \pm 0,14$).

$$[\eta] = 7,7 \cdot 10^{-5} \times M_{\eta}^{0,82} \quad (2)$$

Путем подстановки уравнения 2 в уравнение 1 можно получить близкую к линейной зависимость между обратной величиной вязкости и временем контакта полимера с раствором МК в хлороформе, что и наблюдается на рис. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристики полимерного раствора в значительной степени определяют геометрию и морфологию ультратонких волокон ПГБ, полученных методом ЭФ. Переход от капле-подобного продукта к фибриллярным структурам зависит от таких важных свойств формовочного раствора как электропроводность и вязкость. Для получения цилиндрических волокон в раствор ПГБ в хлороформе вводили ряд модифицирующих низкомолекулярных добавок, таких как ТБАИ и МК, увеличивающих электропроводность системы. Кроме того, возрастание вязкости растворов путем увеличения концентрации и/или ММ полимера также приводит к улучшению однородности волокон по толщине и влияет на диаметр и ширину распределения ультратонких волокон по диаметру. Модификация растворов ионогенным электролитом (ТБАИ) и гидролитическим агентом (МК) снижает исходную ММ полимера и приводит к возрастанию вязкости системы как отклик на гидролитический процесс. Полученные волокна нашли свое применение в биомедицине.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова и государственного задания (ИХФ РАН), тема 0082-2014-0009 “Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения”, АААА-А17-117040610309-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim I.-D. // Macromol. Mater. Eng. 2013. V. 298. P. 473.
2. Ольхов А.А., Карпова С.Г., Иорданский А.Л., Староверова О.В., Роговина С.З., Берлин А.А. // Химические волокна. 2014. №5. С. 50.
3. Terada M., Marchessault R.H. // Intern. J. Biol. Macromol. 1999. V. 25. P. 207.
4. Ol'khov A.A., Staroverova O.V., Filatov Yu.N. et al. // Research progress in chemical physics and biochemical physics: pure and applied science / Eds. Zaikov G.E., Berlin A.A., Majewski K., Pimerzin A.A. N.Y.: Nova Science Publishers, 2014. P. 319.
5. Nezarati R.M., Eifert M.B., Cosgriff-Hernandez E. // Tissue Eng Part C Methods. 2013. V. 19. № 10. P. 810.