

Исследование процесса электроформования волокнистого материала из растворов поливинилпирролидона и его методов сшивкиВ.Д. Рутенберг^{1,2}, Т.Х. Тенчурин¹¹ НИЦ Курчатовский Институт² Московский физико-технический институт (государственный университет)

Объектом исследования в данной работе является поливинилпирролидон и его растворы. Поливинилпирролидон (ПВП) - синтетический, растворимый в воде полимер. Методом электроформования был исследован процесс образования волокон из растворов ПВП различных молярных масс (35, 360, 1 300 кДа), в качестве растворителя использовали дистиллированную воду и дистиллированную воду/спирт (1:1). Данный метод позволяет получать материалы, которые по структуре и свойствам похожи на нативные ткани организма. Такие материалы находят широкое применение в медицине.

Один из способов получения материалов на основе ПВП это метод электроформования (ЭФ). ЭФ-процесс – формование волокон в электрическом поле в результате действия электростатических сил на струю полимерного раствора. Полимерный раствор с заданным объёмным расходом подается на капилляр, к которому подведено высокое напряжение (10-30 кВ). В результате действия электростатических сил на каплю полимерного раствора, она вытягивается в тонкую непрерывную струю, которая движется в направлении осадительного электрода. В процессе испарения растворителя с поверхности струи она превращается в волокна, которые затем осаждаются на электроде. Электроформование это удобный технологичный метод получения нетканого материала из волокон микронного и субмикронного диапазона. Преимущество данного метода заключается в том, что, изменяя параметры установки (напряжение, расход, межэлектродное расстояние) и параметры раствора (вязкость, электропроводность), можно влиять на морфологию полученного вещества.

Для того, чтобы подобрать оптимальные параметры процесса электроформования, были исследованы электропроводящие и реологические свойства растворов. Результаты реологических исследований показали зависимость вязкости раствора от концентрации полимера: при определенном значении концентрации полимера в растворе образуется межмолекулярная сетка зацеплений и вязкость раствора начинает сильно возрастать. При концентрации полимера выше критической в процессе электроформования образуются волокна. Концентрация, необходимая для начала процесса волокнообразования, также зависит от молекулярной массы полимера, с увеличением молекулярной массы она уменьшается. Для определения критической концентрации графики зависимости вязкости от концентрации были построены в двойном логарифмическом масштабе (Рис 1). Установлено, что вязкость растворов зависит также от типа растворителя. Результаты измерений электропроводности растворов показали зависимость электропроводности растворов от концентрации полимера в растворе, от типа растворителя и от молекулярной массы полимера.

В процессе выполнения работы удалось подобрать оптимальные значения параметров процесса электроформования, что позволило получить волокнистый материал на основе ПВП со средним диаметром волокон от 0.5 мкм до 4 мкм. Результаты электроформования отражены в таблицах 1-3. Проведенные исследования показали, что нетканый волокнистый материал на основе ПВП был получен из всех трёх молекулярных масс. Параметры процесса, приведённые в таблицах, оказывают влияние на диаметр волокон, морфологию материала, но на сам процесс волокнообразования не влияют. Здесь играют роль именно свойства раствора. Увеличение объёмного расхода не позволяло получить материал, так как волокна не успевали высохнуть во время дрейфа в межэлектродном пространстве. Результаты формования показывают, что при увеличении молекулярной массы полимера уменьшается значение концентрации ПВП в растворе, необходимое для начала процесса волокнообразования. Наиболее прочный и однородный материал получался из растворов ПВП с высокой молекулярной массой (360 000 г/моль и 1 300 000 г/моль), при концентрациях ПВП соответственно 15% и 8%. При формовании волокон из растворов, содержащих спирт, процесс волокнообразования начинался с меньших концентраций по сравнению с водными. Это связано с реологическими свойствами растворов. Поэтому наиболее оптимальным растворителем является в данном случае смесь воды и спирта 1:1.

Исследованы различные методы сшивки волокнистого материала на основе ПВП с целью его перевода в нерастворимое состояние: радиационная сшивка, сшивка путем ультрафиолетового

облучения, термическая сшивка. Изменения в структуре материала были обнаружены после термической сшивки. После помещения в воду материал сохраняет более 80% своей массы, волокнистая структура сшитого материала сохраняется, полученные материалы обладают высокой степенью влаговпитываемости (более 400%). С целью изучения механизма сшивания материала, были сняты ИК спектры образцов до и после сшивки (Рис 2). Обнаружено, что наблюдается новый пик 1765 см^{-1} , который свидетельствует о возникновении новой связи. Исходя из литературных справочников, можно предположить, что эта полоса отвечает за колебания -CO-O в составе сложной эфирной группы. То есть сшивка полимера привела к возникновению новой молекулярной связи.

Полученный материал близок по своей структуре и физико-химическим свойствам к децеллюляризованным тканям внеклеточного матрикса, поэтому такие материалы могут найти широкое применение в медицине в качестве ранозаживляющих повязок и компонентов тканеинженерных конструкций.

Таблица 1. Результаты формования ПВП (35 000 г/моль)

Концентрация, %	Вязкость, Па*с	Расход, мл/мин	Напряжение, кВ	Расстояние, см	Наличие волокон
Растворитель: вода					
15	0,01	0,5	20	25	-
25	0,05	0,2	30	25	-
30	0,1	0,8	31	34	+/-
35	0,15	0,8	28	34	+
40	0,34	0,1	30	30	+
Растворитель: вода/спирт					
15	0,03	0,5	20	25	-
25	0,09	0,5	25	25	-
30	0,15	0,8	26	34	+
35	0,42	0,8	28	34	+
40	0,78	0,3	30	25	+

Таблица 2. Результаты формования ПВП (360 000 г/моль)

Концентрация, %	Вязкость, Па*с	Расход, мл/мин	Напряжение, кВ	Расстояние, см	Наличие волокон
Растворитель: вода					
5	0,05	0,2	22	27	-
11	0,65	0,8	28	34	+
13	1,24	0,8	28	34	+
15	2,64	0,5	16,5	27	+
20	6,62	5	23	28	+
Растворитель: вода/спирт					
5	0,13	0,2	17	27	-
11	1,53	0,8	25	34	+
13	2,9	0,8	25	34	+
15	5,13	5	20	25	+
20	23,4	5	29	28	+

Таблица 3. Результаты формования ПВП (1 300 000 г/моль)

Концентрация, %	Вязкость, Па*с	Расход, мл/мин	Напряжение, кВ	Расстояние, см	Наличие волокон
Растворитель: вода					
10	0,195	5	20	25	-
16	1,27	5	27	30	+
Растворитель: вода/спирт					
8	-	2	19	30	+
10	-	5	19	23	+
12	-	5	17,3	37	+

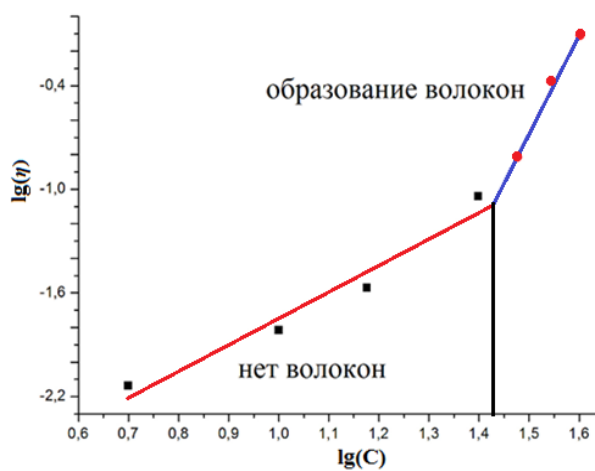
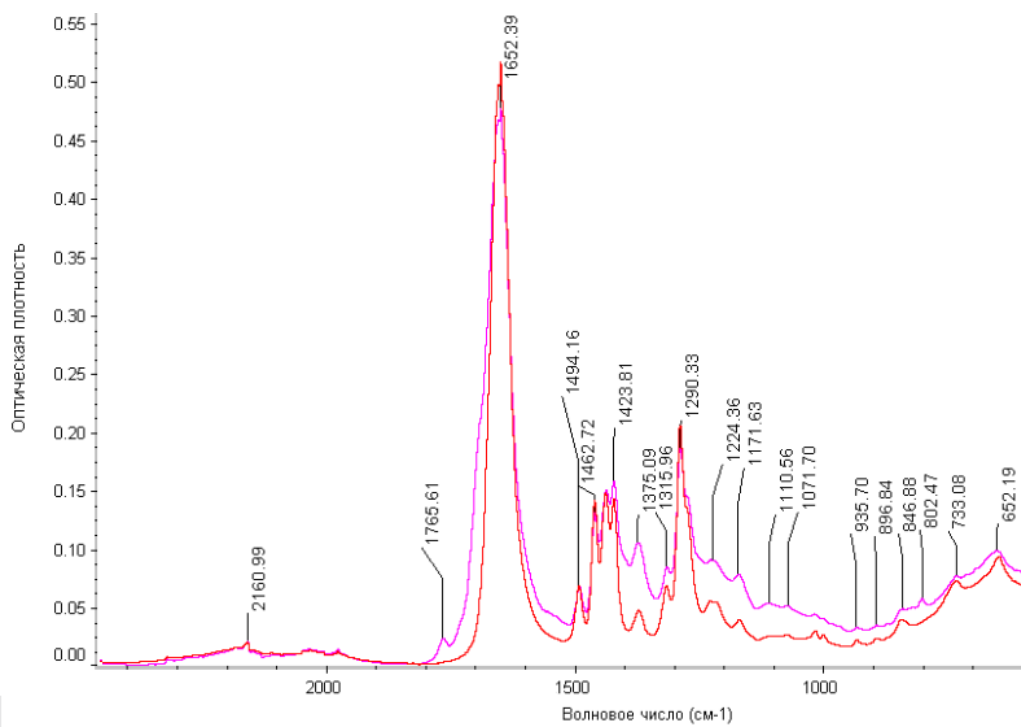
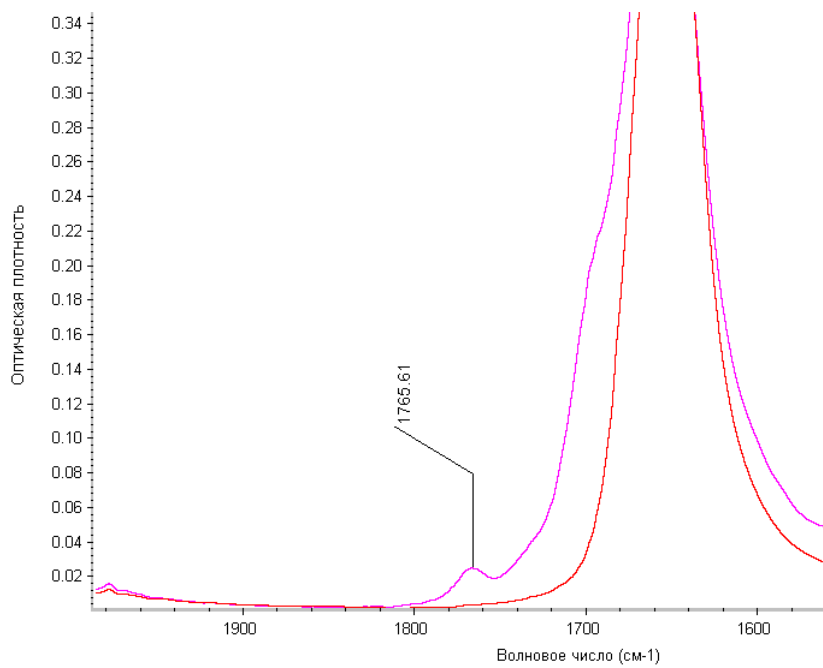


Рис 1. Зависимость вязкости от концентрации ПВП молекулярной массы 35 000 г/моль в растворе с дистиллированной водой/спиртом (1:1) в двойном логарифмическом масштабе



а)



б)

Рис 2. ИК-спектры поливинилпирролидона. а)-б) ПВП (360 000 г/моль) красным цветом исходный материал, фиолетовым сшитый