

Исследование получения нановолокон из водных растворов поливинилового спирта методом электроспиннинга

Анна В. Лебедева	¹	alebedeva2000@gmail.com	 0000-0002-4188-4450
Ньунг Т. Х. Ву	¹	vuhongnhungs@gmail.com	 0000-0002-8462-4923
Роман О. Олехнович	¹	r.o.olekhnovich@mail.ru	 0000-0002-6894-1224
Светлана Н. Морозкина	¹	i_norik@mail.ru	 0000-0003-0122-0251
Майя В. Успенская	¹	mv_uspenskaya@mail.ru	 0000-0003-2510-2639

¹ Центр Химической Инженерии, Университет ИТМО, Кронверкский пр., д.49, лит. А., г. Санкт-Петербург, 197101, Россия

Аннотация. Поливиниловый спирт (ПВС) относится к полимерам, которые обладают большим потенциалом применения в медицине и технике. Особенно большой интерес вызывает возможность его применения в медицине в составе нановолокон, из-за его хорошей растворимости в воде, высокой биологической совместимости и нетоксичности. ПВС используют для различных фармацевтических и биомедицинских целей, как носитель для доставки белковых и лекарственных препаратов, в качестве перевязочных материалов, материалов для фильтров и как искусственные органы. В настоящее время разработано множество систем доставки лекарств, таких как гидрогели или сложные электронные микрочипы. Наноструктурные материалы особенно выгодны для быстрого высвобождения лекарств из-за их высокого отношения площади поверхности к объему. Как натуральные, так и синтетические полимеры, могут быть использованы для производства нановолоконных материалов, но сочетание разных полимеров (синтетических и натуральных) и внедрение в них различных биологически активных веществ обеспечивает особые свойства готовым материалам. В работе были исследованы свойства водных растворов на основе поливинилового спирта: электропроводность, вязкость и pH. Было изучено влияние технологических параметров процесса электроформирования на получение нановолокон из водных растворов ПВС. Определена оптимальная концентрация ПВС для формирования наноструктур, равная 8 масс.%. При этой концентрации раствор ПВС имеет электропроводность, вязкость и pH равные 571 мкСм/см, 107,23 мПа·с и 6,14 соответственно. В рамках исследования получены параметры процесса электроформирования, обеспечивающие возможность получения нановолокон диаметром около 170 нм: расстояние между иглой и коллектором 140 мм, скорость подачи прядильного раствора 0,2 мл/ч и напряжение между иглой и коллектором 30 кВ.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, электроформование, технологические параметры, диаметр нановолокон, получение нановолокон

Investigation of the fabrication of nanofibers from aqueous polyvinyl alcohol solutions by electrospinning

Anna V. Lebedeva	¹	alebedeva2000@gmail.com	 0000-0002-4188-4450
Nhung T.H. Vu	¹	vuhongnhungs@gmail.com	 0000-0002-8462-4923
Roman O. Olekhnovich	¹	r.o.olekhnovich@mail.ru	 0000-0002-6894-1224
Svetlana N. Morozkina	¹	i_norik@mail.ru	 0000-0003-0122-0251
Maya V. Uspenskaya	¹	mv_uspenskaya@mail.ru	 0000-0003-2510-2639

¹ Chemical Engineering Center, ITMO University, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, St. Petersburg, 197101, Russia

Abstract. Polyvinyl alcohol (PVA) refers to polymers that have great potential for medical and technical applications. Especially, the possibility of its medical application in nanofibers is of great interest due to its good water solubility, high biocompatibility and non-toxicity. PVA is used for various pharmaceutical and biomedical purposes, as a carrier for the delivery of proteins and drugs, as dressings, filter materials, and as artificial organs. Currently, many drug delivery systems have been developed, such as hydrogels or complex electronic microchips. Nanostructural materials are particularly advantageous for rapid drug release due to their high surface area to volume ratio. Both natural and synthetic polymers can be used to produce nanofiber materials, but the combination of different polymers (synthetic and natural) and the incorporation of various biologically active substances into them provides special properties to the finished materials. In this work, the properties of aqueous solutions based on polyvinyl alcohol were investigated: electrical conductivity, viscosity and pH. The influence of technological parameters of electroforming process on obtaining nanofibers from aqueous solutions of PVA. The optimum PVA concentration for the formation of nanostructures was determined equal to 8 wt.%. At this concentration, the PVA solution has electrical conductivity, viscosity and pH equal to 571 μ S/cm, 107.23 mPa·s and 6.14 respectively. As part of the study, the electroforming process parameters were obtained to enable the production of nanofibers with a diameter of about 170 nm: distance between needle and collector 140 mm, spinning solution feed rate 0.2 ml/h and voltage between needle and collector 30 kV.

Keywords: polyvinyl alcohol, electrospinning, process conditions, nanofiber diameter, production of nanofibers

Для цитирования

Лебедева А.В., Ву Т.Х.Н., Олехнович Р.О., Морозкина С.Н., Успенская М.В. Исследование получения нановолокон из водных растворов поливинилового спирта методом электроспиннинга // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84. № 2. С. 210–220. doi:10.20914/2310-1202-2022-2-210-220

For citation

Lebedeva A.V., Vu T.H.N., Olekhnovich R.O., Morozkina S.N., Uspenskaya M.V. Investigation of the fabrication of nanofibers from aqueous polyvinyl alcohol solutions by electrospinning. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2022. vol. 84. no. 2. pp. 210–220. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2022-2-210-220

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Введение

В настоящее время разработано несколько способов получения полимерных нановолокон: вытягивание, темплатный синтез и электроформование. Одним из наиболее перспективных способов получения нановолокон и наночастиц из растворов полимеров является процесс электроформования. Электроформование – это процесс, который приводит к получению нановолокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава [1–2]. За счёт варьирования технологических параметров процесса электроформования можно получить структуры различной степени упорядоченности [2].

Одним из наиболее распространенных полимеров, используемых для получения материалов методом электроформования, является поливиниловый спирт (ПВС). Поливиниловый спирт (ПВС) является полукристаллическим гидрофильным полимером с хорошей химической и термической стабильностью [3–4]. Основным преимуществом ПВС является его биоразлагаемость в физиологических средах. ПВС является нетоксичным и биосовместимым материалом, не оказывает негативного воздействия на животных и не наносит никаких повреждений коже при контакте. Сочетание ПВС с другими биоразлагаемыми полимерами, такими как полисахариды, биополиэфиры и биоразлагаемые синтетические полиэфиры, может привести к производству универсальных композиций, на основе которых можно получить биоразлагаемые композиты с широким спектром свойств [5].

ПВС используют для различных фармацевтических и биомедицинских целях, как носитель для доставки белковых и лекарственных препаратов [6–9], в качестве перевязочных материалов [10–11], материалов для фильтров [12–13] и как искусственные органы [14]. В настоящее время разработано множество систем доставки лекарств, таких как гидрогели или сложные электронные микрочипы. Наноструктурные материалы особенно выгодны для быстрого высвобождения лекарств из-за их высокого отношения площади поверхности к объёму [15].

Как натуральные, так и синтетические полимеры, могут быть использованы для производства нановолоконных материалов, но сочетание разных полимеров (синтетических и натуральных) и внедрение в них различных биологически активных веществ обеспечивает особые свойства готовым материалам [16].

В статье [16] представлен обзор лекарственных растений, используемых при разработке

нановолокнистых структур методом электро-спиннинга для тканевой инженерии в качестве раневых повязок. В работах [15–19] рассматривается совместное применение нановолокон на основе ПВС с внедренными различными биологически активными веществами. В исследованиях [17–18] представлены результаты получения методом электроформования биосовместимых тканых материалов для тканевой инженерии на основе альгината натрия и жидкого экстракта алоэ вера с ПВС. Был исследован процесс высвобождения экстракта алоэ вера из полимерной матрицы.

Разработанные полимерные композиции на основе нановолокон потенциально могут использоваться в качестве средств для доставки лекарственных препаратов и БАВ благодаря их эффективности и способности к пролонгированному высвобождению лекарств. Морфология и свойства волокон зависят от трех основных параметров: параметры прядильного раствора, такие, как концентрация полимерного раствора; параметры получения, такие как напряжение и расход раствора; а также параметры окружающей среды, такие как температура и влажность [19].

Диаметр волокон, удельная площадь поверхности, размер и общий объем пор существенно влияют на диффузию жидкости, в которую погружены нановолокна, и оказывают влияние на высвобождение лекарственного средства и БАВ.

Преимущество нановолокнистых материалов заключается в том, что их структура, а именно, диаметр волокна, плотность и толщина слоя нановолокон могут контролироваться путем изменения параметров процесса [15].

В работах [2, 20–23] представлены результаты исследований по получению нановолокон из ПВС в концентрации от 7,5 до 12% [2, 20–21, 23], а в работе [22] были получены волокна из 25% водного раствора ПВС. Разброс значений диаметров в данных исследованиях составил 100–700 нм в зависимости от различных технологических режимов и концентраций прядильного раствора.

Целью работы явилось исследование процесса получения нановолокон на основе ПВС из водных растворов в зависимости от различных технологических параметров для улучшения свойств получаемых нановолокон и расширения области их применения.

Материалы и методы

Материалы

В работе использованы: поливиниловый спирт (ПВС) производства «ЛенРеактив» марки 16/1 (тех) ГОСТ 10779–78, дистиллированная вода ГОСТ 6709–72.

Методы получения

Для получения нановолокон были приготовлены водные растворы ПВС с концентрацией полимера от 5 до 9% по массе. Растворы готовили на магнитной мешалке при температуре 90 °С путём постепенного добавления навески ПВС в необходимый объём воды, общая масса раствора составляла 10 грамм. После добавления всей навески полимера перемешивание продолжалось до полного его растворения. Полученные растворы оставляли при комнатной температуре для охлаждения и деаэрации.

Формирование волокон проводили на приборе NANON-01A (MECC CO., LTD., Япония) путём контролируемого электроспиннинга водных растворов ПВС на предметные стёкла (25×75×1 мм), расположенных на плоском стальном коллекторе размером 150×200 мм. Рабочее напряжение варьировали в диапазоне от 16 до 30 кВ. Раствор подавался со скоростью от 0,1 до 0,4 мл/ч. Расстояние между иглой и коллектором изменялось от 100 до 150 мм. Нанесение волокон на предметные стёкла осуществлялось в течение 3–5 мин, после чего образцы сушили на воздухе в течение 24 ч. Условия окружающей среды: температура 28 ± 2 °С, влажность $30 \pm 2\%$.

Методы исследования

Электропроводность и pH прядильных растворов измеряли на кондуктометре WTW inoLab Cond 7110 и pH-метре SevenCompact pH/Cond S213 соответственно. На реометре MCR 502 исследовали вязкость растворов с различной концентрацией ПВС.

Исследование структуры полученных волокон проводили на оптическом измерительном микроскопе Olympus STM6. Для обработки и анализа микрофотографий, а также определения размеров, получаемых наноструктур была использована программа ImageJ. Гистограммы распределения диаметров полимерных нановолокон ПВС были получены с применением программного пакета OriginPro.

Результаты и обсуждение

1. Исследование параметров раствора

Известно, что наибольшее влияние на стабильность процесса электроформования и наличие

дефектов в получаемом материале оказывают такие свойства раствора, как динамическая вязкость, коэффициент поверхностного натяжения и удельная объемная электропроводность [1].

С одной стороны вязкость выступает, как нежелательный фактор, увеличивающий потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе, однако, в ряде случаев, это положительный и даже решающий фактор для достижения желаемого результата. Во-первых, увеличение вязкости соответствует более высокой концентрации полимера и, как следствие, большая весовая производительность процесса. Во-вторых, вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость. И, наконец, в-третьих, вязкость прядильного раствора связана с его реологическими и прочностными свойствами.

С ростом электропроводности раствора увеличивается вероятность и число последовательных расщеплений дрейфующей, но еще не полностью отвержденной струи, и, соответственно, эффективная скорость волокнообразования, то есть, в конечном счете, производительность процесса электроформования. С повышением электропроводности раствора степень ориентации молекулярных фрагментов в волокне увеличивается [1].

Результаты измерения вязкости, pH и электропроводности растворов представлены в таблице 1 и рисунке 1.

Из данных, представленных на графиках, видно, что с увеличением концентрации ПВС в растворе увеличивается как вязкость, так и электропроводность раствора, в то время как значения pH уменьшаются. Вязкость увеличивается за счет увеличения числа макромолекул полимера в растворе, pH раствора ПВС < 7 и постепенно снижается, что указывает на то, что раствор имеет кислую среду, т. е. молекулы ПВС диссоциируют на H^+ в растворе. Этим объясняется уменьшение значения pH и увеличение электропроводности с увеличением количества ПВС в растворе.

Таблица 1.

Свойства растворов на основе ПВС

Table 1.

Properties of solutions based on PVA

Концентрация ПВС, % PVA concentration, %	Вязкость (η), мПа·с Viscosity (η), mPa·s	Электропроводность, мкСм/см Electrical conductivity, μ S/cm	pH
5	23,868	413	6,16
7	62,853	522	6,15
8	107,23	571	6,14
9	176,35	625	6,13

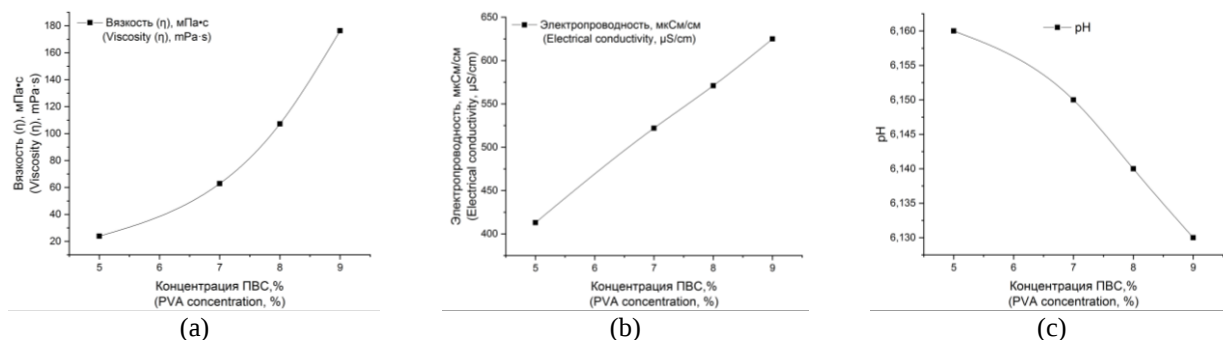


Рисунок 1. Свойства растворов на основе ПВС: (а) – вязкость, (б) – электропроводность, (с) – pH

Figure 1. Properties of solutions based on PVA: (a) – viscosity, (b) – electrical conductivity, (c) – pH

2. Влияние концентрации полимера на формирование волокон ПВС

Для исследования возможности изготовления нановолокон, были приготовлены растворы ПВС с концентрациями от 5% до 9%. Определение оптимальной концентрации для изготовления нановолокон ПВС было первоначально зарегистрировано путем наблюдения за процессом

электропрядения с изменяемыми параметрами, включая расстояние игла-электрод, скорость расхода прядильного раствора и напряжение между иглой и осадительным электродом.

Экспериментальные данные по образованию нановолокон ПВС в зависимости от концентрации представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты образования нановолокон в экспериментах по электроспиннингу ПВС из водных растворов

Table 2.

Results of formation of nanofibers in experiments on electrospinning of PVA from aqueous solutions

Расстояние между иглой и коллектором, мм Distance between needle and collector, mm	Скорость подачи раствора, мл/ч Spinning solution feed rate, ml/h	Концентрация ПВС, % PVA concentration, %	Напряжение, кВ Voltage, kV									
			16	18	20	22	24	26	27	28	29	30
150	0,1	5	-	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		6	-	O	O	+	+	+	+	+	+	+
		7	O	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		8	O	O	o	+	+	+	+	+	+	+
		9	-	O	O	+	+	+	+	+	+	+
	0,2	5	-	O	O	+	+	+	+	+	+	+
		6	-	O	O	+	+	+	+	+	+	+
		7	O	O	o	+	+	+	+	+	+	+
		8	-	O	O	+	+	+	+	+	+	+
		9	-	O	O	+	+	+	+	+	+	+
140	0,1	5	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
		6	-	-	O	+	+	+	+	+	+	+
		7	O	O	+	+	+	+	+	*	+	+
		8	-	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		9	-	O	O	+	+	+	+	*	+	+
	0,2	5	-	-	+	+	+	+	+	+	+	*
		6	-	-	O	+	+	+	+	+	+	+
		7	O	O	o	+	+	+	+	+	+	+
		8	-	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		9	-	-	O	+	+	+	*	+	+	+
120	0,1	5	-	-	+	+	+	+	+	*	+	+
		6	-	O	O	+	+	+	+	+	+	+
		7	O	O	+	+	+	+	+	*	+	*
		8	O	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		9	-	-	*	+	+	+	+	+	+	+
	0,2	5	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
		6	-	-	O	+	+	+	+	+	+	+
		7	O	O	o	+	+	+	+	+	+	+
		8	-	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		9	-	-	O	+	+	+	*	+	+	+
100	0,1	5	-	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		6	-	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		7	O	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		8	-	O	+	+	+	+	+	+	+	+
		9	-	-	O	+	+	+	+	+	+	+
	0,2	5	-	-	+	+	+	+	+	+	+	*
		6	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
		7	O	o	+	+	+	+	+	+	+	+
		8	-	O	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание: O – наблюдается много капель и мало волокон; o – наблюдаются капли и волокно; – – нановолокна не наблюдаются; + – наблюдается нановолокно, капли отсутствуют; * – процесс получения нановолокон идет нестабильно, прерывается.

Note: O – many drops and few fibers are observed; o – drops and fiber are observed; – – nanofibers are not observed; + – nanofibers are observed, there are no drops; * – the process of obtaining nanofibers is unstable, interrupted

На основании данных, представленных в таблице 2, можно заключить, что лучше всего нановолокна образуются из 8%-ного раствора ПВС во всем диапазоне изменений технологических параметров процесса. При этом, чем меньше расстояние между иглой и коллектором и чем выше напряжение, тем стабильнее процесс формирования волокон.

В таблице 3 представлены фотографии нановолокон, полученных для концентрации ПВС от 5 до 9% при технологических параметрах электроформования: расстояние между иглой и коллектором 120 мм, скорость подачи раствора 0,1 мл / ч, напряжение 30 кВ. Также в таблице 3 представлены гистограммы распределения и в таблице 4 – средние значения диаметра полученных нановолокон.

Таблица 3.
Фотографии нановолокон, полученных из растворов ПВС с концентрациями 5–9%.

Table 3.

Photos of nanofibers obtained from PVA solutions with concentrations of 5–9%.

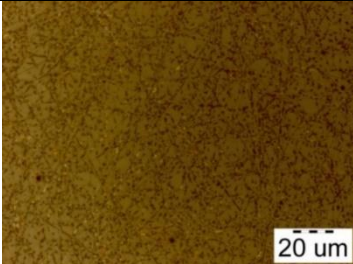
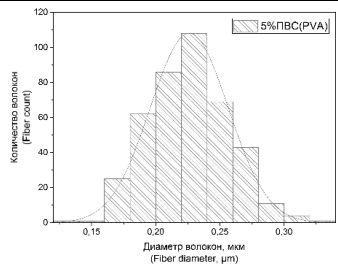
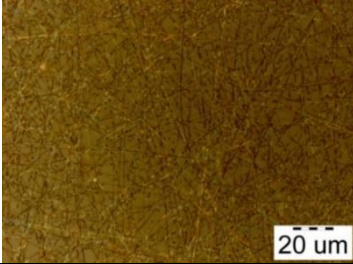
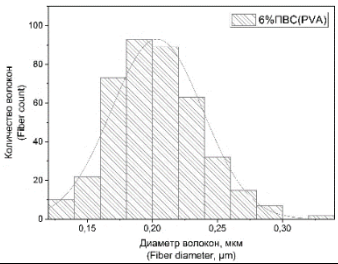
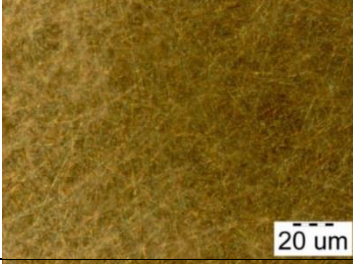
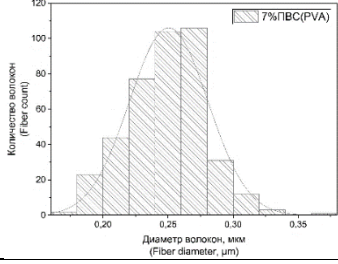
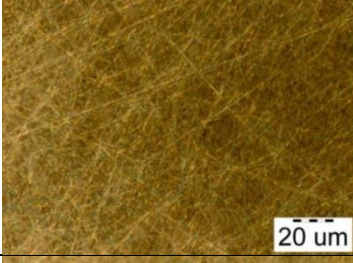
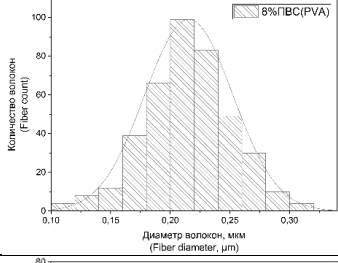
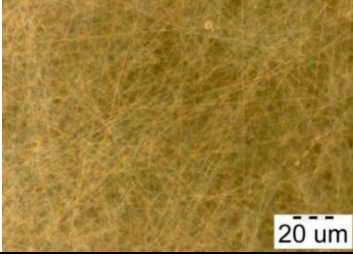
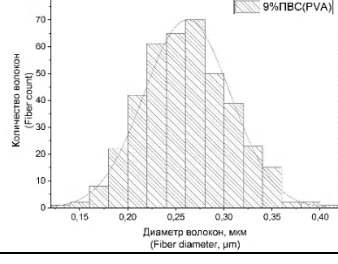
Концентрация ПВС, % PVA concentration, %	Фотография нановолокон (1000х) Photo of nanofibers (1000x)	Гистограмма распределения нановолокон по диаметрам Histogram of nanofibre distribution by diameter
5%		
6%		
7%		
8%		
9%		

Таблица 4.
Средний диаметр нановолокон ПВС
Table 4.
Average diameter of PVA nanofibers

	Концентрация ПВС (масс. %) PVA concentration (wt. %)				
	5	6	7	8	9
Средний диаметр нановолокон (нм) Average diameter of PVA nanofibers (nm)	226	204	250	215	262
Стандартное отклонение Standard deviation	30	35	30	37	45

Наименьший средний диаметр имеют волокна, полученные из 6% и 8% растворов ПВС. Однако на микрофотографиях волокон при концентрации 6% обнаруживаются дефекты «бусины» (утолщения волокон). Поэтому оптимальной концентрацией ПВС для формирования волокон в данных условиях электроспиннинга выбран 8% раствор, с диаметром волокон 215 ± 37 нм.

3. Влияние параметров электроформования на получение и характеристики нановолокон ПВС

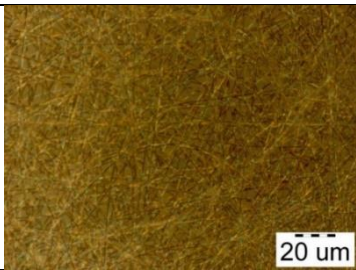
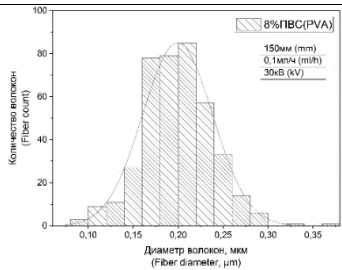
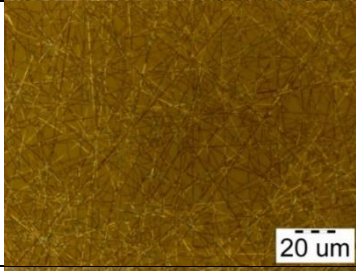
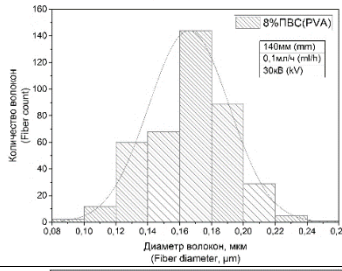
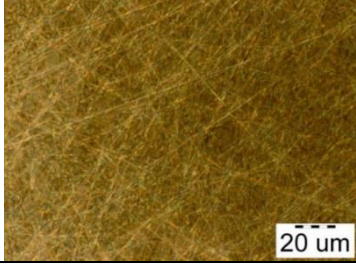
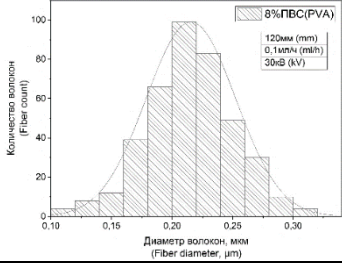
Было исследовано влияние параметров электроформования с целью поиска условий для изготовления нановолокон из водных растворов ПВС. Изучаемые параметры включают: расстояние от кончика иглы до коллектора (мм), скорость подачи прядильного раствора (мл/ч) и напряжение между иглой и коллектором (кВ).

3.1 Влияние расстояния от иглы до коллектора

Раствор ПВС 8% по массе в воде был электроформован в условиях: расстояние от иглы до коллектора 100–150 мм, скорость подачи раствора 0,1 мл / ч, напряжение 30 кВ. Фотографии нановолокон и гистограммы распределения при различном расстоянии между иглой и коллектором представлены в таблице 5. Значения среднего диаметра нановолокон ПВС, полученных при разном расстоянии иглы от коллектора, представлены в таблице 6.

Таблица 5.
Фотографии 8% ПВС волокон в зависимости от расстояния между иглой и коллектором
Table 5.

Photos of 8% PVA fibers depending from the distance between the needle and the collector

Расстояние между иглой и коллектором, мм Distance between needle and collector, mm	Фотография нановолокон (1000x) Photo of nanofibers (1000x)	Гистограмма распределения нановолокон по диаметрам Histogram of nanofibre distribution by diameter
1	2	3
150		
140		
120		

Продолжение таблицы 5 | Continuation of table 5

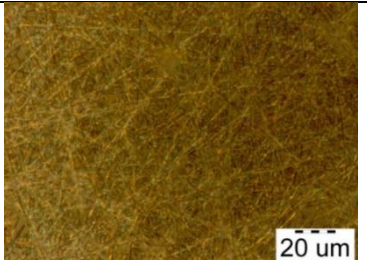
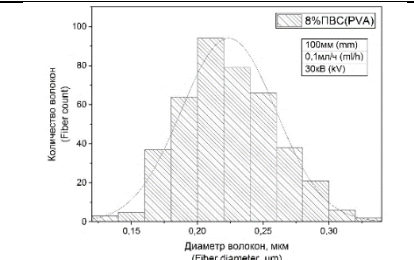
1	2	3
100		

Таблица 6.

Размер волокон ПВС в условиях электроспиннинга: скорость подачи раствора 0,1 мл/ч, напряжение 30 кВ

Table 6.

The size of PVA fibers in electrospinning conditions: spinning solution feed rate 0.1 ml/h, voltage 30 kV

	Расстояние между иглой и коллектором, мм Distance between needle and collector, mm			
	150	140	120	100
Средний диаметр нановолокон (нм) Average diameter of PVA nanofibers (nm)	199	166	215	224
Стандартное отклонение Standard deviation	39	25	37	36

При уменьшении расстояния между иглой и коллектором с 150 до 140, диаметр волокна уменьшается с ~200 нм до ~170 нм.

При дальнейшем уменьшении расстояния, диаметр волокна увеличивается. Это может быть объяснено следующими факторами: 1) при малом расстоянии между иглой и электродом у формирующейся струи мало времени на вытяжку; 2) недостаточно времени для испарения растворителя, из-за чего волокна могут склеиваться между собой.

Минимальный средний диаметр 166 нм имеют нановолокна, полученные при расстоянии между иглой и коллектором равному 140 мм.

3.2. Влияние скорости расхода раствора

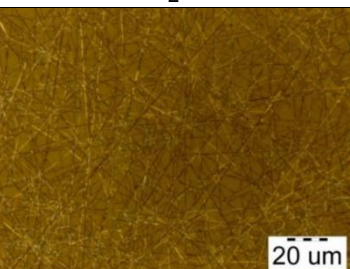
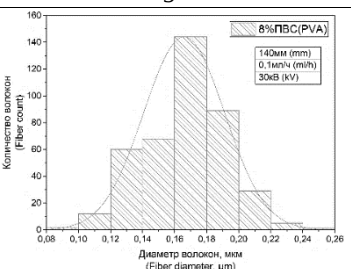
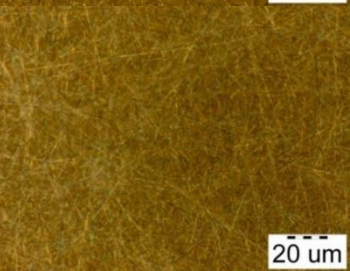
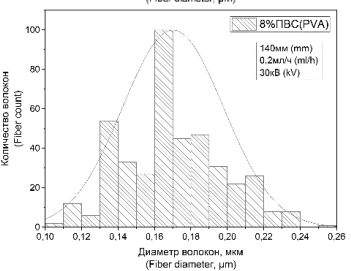
Раствор ПВС 8% по массе в воде был электроформован в условиях: расстояние между иглой и коллектором 140 мм, скорость подачи раствора 0,1–0,4 мл / ч, напряжение 30 кВ. В таблице 7 представлены фотографии нановолокон и гистограммы распределения диаметров волокон, полученных при скорости подачи раствора от 0,1 до 0,4 мл/ч. Средний диаметр нановолокон ПВС, полученных при варьировании скорости подачи раствора представлены в таблице 8.

Таблица 7.

Фотографии 8% ПВС волокон в зависимости от скорости подачи раствора

Table 7.

Photos of 8% PVA fibers depending on the speed of the solution supply

Скорость подачи раствора, мл/ч Spinning solution feed rate, ml/h	Фотография нановолокон (1000x) Photo of nanofibers (1000x)	Гистограмма распределения нановолокон по диаметрам Histogram of nanofibre distribution by diameter
1	2	3
0,1		
0,2		

Продолжение таблицы 7 | Continuation of table 7

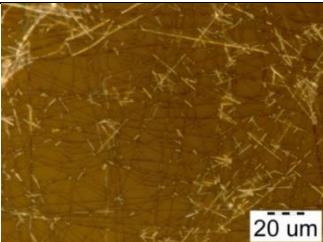
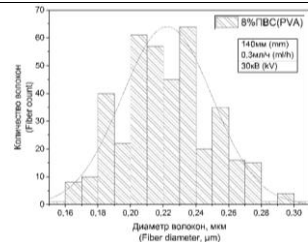
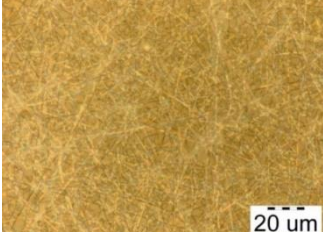
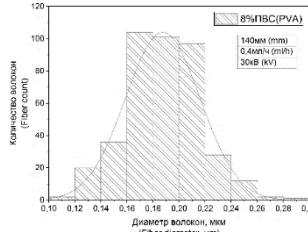
1	2	3
0,3		
0,4		

Таблица 7.
Средний диаметр волокна ПВС в зависимости
от скорости подачи раствора

Table 7.
Average diameter of the PVA fiber depending
on the feed rate of the solution

	Скорость подачи прядильного раствора, мл/ч Spinning solution feed rate, ml/h			
	0,1	0,2	0,3	0,4
Средний диаметр нановолокон (нм) Average diameter of PVA nanofibers (nm)	166	170	222	187
Стандартное отклонение Standard deviation	25	28	28	29

По мере увеличения скорости подачи раствора увеличивается средний диаметр волокна и, при этом, увеличивается количество дефектов.

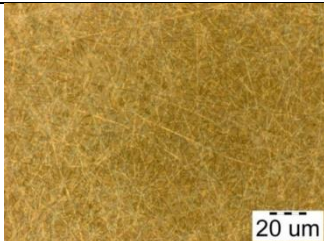
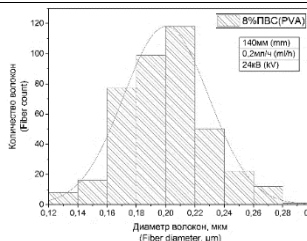
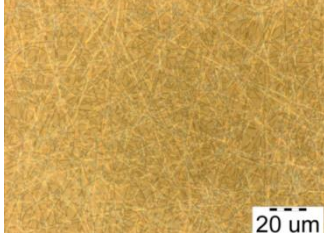
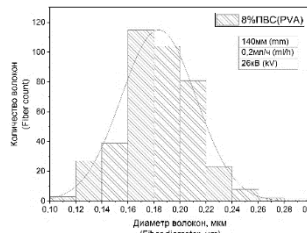
Минимальное значение среднего диаметра наблюдали при скорости расхода раствора 0,1 и 0,2 мл/ч. С точки зрения производительности выбран расход 0,2 мл/ч, так как при такой скорости процесс будет проходить быстрее, при этом диаметр волокон будет минимальным.

3.3. Влияние напряжения

Важным параметром процесса электро-спиннинга является напряжение между иглой и коллектором. Нановолокна были получены из 8% раствора ПВС при расстоянии между иглой и коллектором 140 мм, скорость подачи раствор 0,2 мл/ч, напряжение 24–30 кВ. Фотографии полученных нановолокон и гистограммы распределения нановолокон по диаметрам при напряжении от 24 до 30 кВ представлены в таблице 9. В табл. 10 – средние значения диаметров.

Таблица 9.
Фотографии 8% ПВС волокон в зависимости от напряжения между иглой и коллектором

Table 9.
Photos of 8% PVA fibers depending from the voltage between the needle and the collector

Напряжение, кВ Voltage, kV	Фотография нановолокон (1000x) Photo of nanofibers (1000x)	Гистограмма распределения нановолокон по диаметрам Histogram of nanofibre distribution by diameter
1	2	3
24		
26		

Продолжение таблицы 9 | Continuation of table 9

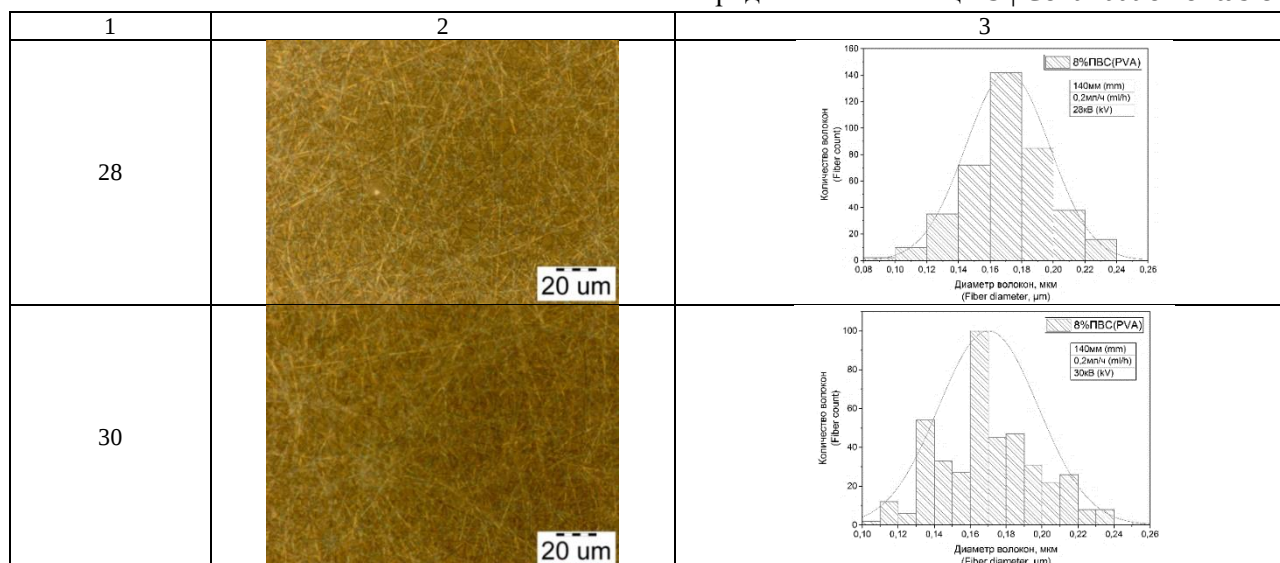


Таблица 8.
Средний диаметр волокна ПВС в зависимости
от напряжения между иглой и коллектором

Table 8.
Average diameter of the PVA fiber, depending on
the voltage between the needle and the collector

	Напряжение, кВ Voltage, kV			
	24	26	28	30
Средний диаметр нановолокон (нм) Average diameter of PVA nanofibers (nm)	200	184	171	170
Стандартное отклонение Standard deviation	29	29	27	28

По мере увеличения напряжения уменьшается средний диаметр волокна и количество дефектов («бусин» и капель).

Заключение

В работе исследованы условия получения нановолокна на основе водорастворимого и нетоксичного поливинилового спирта (ПВС). Определена оптимальная концентрация ПВС в воде для формирования нановолокон 8 масс.%. Раствор указанной концентрации имеет следующие параметры: электропроводность 571 мкСм/см, вязкость 107,23 мПа·с и pH 6,14. Определены – параметры процесса электроформования: расстояние между иглой и коллектором – 140 мм, скорость подачи прядильного раствора – 0,2 мл/ч и напряжение между иглой и коллектором – 30 кВ.

Литература

- 1 Перепёлкин К.Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. М.: Химия, 1978. 320 с.
- 2 Рыклин Д.Б., Ясинская Н.Н., Демидова М.А., Азарченко В.М. и др. Исследование влияния свойств растворов поливинилового спирта на структуру электроформованных материалов // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2020. № 2(39). С. 130–139. doi:10.24411/2079–7958–2020–13913
- 3 Qin X.–H., Wang S.–Y. Filtration properties of electrospinning nanofibers // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. P. 1285–1290. doi:10.1002/app.24361
- 4 Steinbu A., Matsumura S. Biopolymers. Cambridge: Wiley, Weinheim. 2002. 25 p.
- 5 Zeng J., Aigner A., Czubayko F., Kissel T., et al Poly(vinyl alcohol) Nanofibers by Electrospinning as a Protein Delivery System and the Retardation of Enzyme Release by Additional Polymer Coatings // Biomacromolecules 2005. V. 6. №. 3. P. 1484–1488. doi: 10.1021/bm0492576
- 6 Rahmani F., Ziyadi H., Baghali M., Luo H. et al Electrospun PVP/PVA nanofiber mat as a novel potential transdermal drug-delivery system for buprenorphine: a solution needed for pain management // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 2779. doi: 10.3390/app11062779
- 7 Vu T., Morozkina S.N., Olekhnovich R.O., Uspenskaya M.V. The effects of the solution parameters on electrospinning of poly vinyl alcohol // 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM-2020. 2020. №. 5.2. P. 151–160.
- 8 Raja K., Prabhu C., Subramanian K.S. et al. Electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers as carriers for hormones (IAA and GA3) delivery in seed invigoration for enhancing germination and seedling vigor of agricultural crops (groundnut and black gram) // Polym. Bull. 2021. V. 78. P. 6429–6440. doi:10.1007/s00289–020–03435–6
- 9 Singh B., Sharma V. Design of psyllium-PVA-acrylic acid based novel hydrogels for use in antibiotic drug delivery // International journal of pharmaceutics. 2010. V. 389. P. 94–106. doi: 10.1016/j.ijpharm.2010.01.022
- 10 Singh B., Pal L. Sterculia crosslinked PVA and PVA-poly(AAm) hydrogel wound dressings for slow drug delivery: mechanical, mucoadhesive, biocompatible and permeability properties // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2012. V. 9. P. 9–21. doi: 10.1016/j.jmbbm.2012.01.021

- 11 Tavakoli J., Tang Y. Honey/PVA hybrid wound dressings with controlled release of antibiotics: Structural, physico-mechanical and in-vitro biomedical studies // *Materials Science and Engineering*. 2017. V. 77. P. 318–325. doi: 10.1016/j.msec.2017.03.272
- 12 Sharma D.K., Li F., Wu Y. Electrospinning of Nafion and polyvinyl alcohol into nanofiber membranes: A facile approach to fabricate functional adsorbent for heavy metals // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. V. 457. P. 236–243. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.038
- 13 El-Aziz A.M., El-Maghraby A., Taha N.A. Comparison between polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber and polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber/hydroxyapatite (HA) for removal of Zn²⁺ ions from wastewater // *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. V. 10. P. 1052–1060. doi:10.1016/j.arabjc.2016.09.025
- 14 Wang X.-L., Oh I.-K., Lee S. Electroactive artificial muscle based on crosslinked PVA/SPTES // *Sens. Actuators B-Chem.* 2010. V. 150. P. 57–64. doi: 10.1016/j.snb.2010.07.042
- 15 Hrib J., Sirc J., Hobzova R., Hampejsova, Z. et al. Nanofibers for drug delivery – incorporation and release of model molecules, influence of molecular weight and polymer structure // *Beilstein journal of nanotechnology*. 2015. V. 6. P.1939–1945. doi: 10.3762/bjnano.6.198
- 16 Biruk F.A., Jing G., Abdul K.J., Degu M.K. A review of medicinal plant-based bioactive electrospun nano fibrous wound dressings // *Materials & Design*.2021. V. 209. doi: 10.1016/j.matdes.2021.109942
- 17 Sorour J., Farid N., Hassan E.-D. Preparation and Characterization of Sodium Alginate Polymeric Scaffold by Electrospinning Method for Skin Tissue Engineering Application // *RSC Adv*. 2021. V. 11. P. 30674–30688. doi:10.1039/d1ra04176b
- 18 Jegina S., Kukle S., Gravitis J. Evaluation of Aloe Vera Extract Loaded Polyvinyl Alcohol Nanofiber Webs Obtained via Needleless Electrospinning // In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. V. 459. doi: 10.1088/1757–899X/459/1/012016
- 19 El-Okaily M.S., EL-Rafei A.M., Basha, M., Abdel Ghani N.T. et al. Efficient drug delivery vehicles of environmentally benign nano-fibers comprising bioactive glass/chitosan/polyvinyl alcohol composites // *International journal of biological macromolecules*. 2021. V. 182. P. 1582–1589. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.079
- 20 Apinya R., Rapee U., Chaiwat R., Piya-on N. et al. Morphological and chemical characterization of electrospun silk fibroin/polyvinyl alcohol nanofibers // *AIP Conference Proceedings*. 2020. doi:10.1063/5.0023319
- 21 Linh N.T., Min Y., Song H., Lee B. Fabrication of polyvinyl alcohol/gelatin nanofiber composites and evaluation of their material properties // *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*.2010. V. 95. №. 1. P. 184–191. doi: 10.1002/jbm.b. 31701
- 22 Alwan T.J., Toma Z.A., Kudhier M.A., Ziadan K.M. Preparation and Characterization of the PVA Nanofibers produced by Electrospinning // *Madridge J Nanotechnol Nanosci*. 2016. V. 1. №. 1. P. 1–3. doi:10.18689/mjnn.2016–101
- 23 Yeum J., Yang S., Sabina Y. Fabrication of Highly Aligned Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibers and its Yarn by Electrospinning // In S. Haider, & A. Haider (Eds.), *Electrospinning – Material, Techniques, and Biomedical Applications*. IntechOpen. 2016. doi: 10.5772/65940

References

- 1 Perepelkin K.E. Physico-chemical bases of the processes of forming chemical fibers. M.: Chemistry. 1978. 320 p. (in Russian)
- 2 Ryklin D.B., Yasinskaya N.N., Demidova M.A., Zakharchenko V.M. et al. Investigation of the influence of the properties of polyvinyl alcohol solutions on the structure of electroformed materials. *Bulletin of the Vitebsk State Technological University*. 2020. no. 2(39). pp. 130–139. doi:10.24411/2079–7958–2020–13913 (in Russian)
- 3 Qin X.-H., Wang S.-Y. Filtration properties of electrospinning nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci*. 2006. vol. 102. pp. 1285–1290. doi:10.1002/app.24361
- 4 Steinbu A., Matsumura S. *Biopolymers*. Cambridge: Wiley, Weinheim. 2002. pp.25.
- 5 Zeng J., Aigner A., Czubyko F., Kissel T., et al Poly(vinyl alcohol) Nanofibers by Electrospinning as a Protein Delivery System and the Retardation of Enzyme Release by Additional Polymer Coatings. *Biomacromolecules* 2005. vol. 6. no. 3. pp.1484–1488. doi: 10.1021/bm0492576
- 6 Rahmani F., Ziyadi H., Baghali M., Luo H. et al Electrospun PVP/PVA nanofiber mat as a novel potential transdermal drug-delivery system for buprenorphine: a solution needed for pain management. *Appl. Sci*. 2021. vol. 11. pp. 2779. doi: 10.3390/app11062779
- 7 Vu T., Morozkina S.N., Olekhovich R.O., Uspenskaya M.V. The effects of the solution parameters on electrospinning of poly vinyl alcohol. 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM-2020. 2020. no. 5.2. pp. 151–160.
- 8 Raja K., Prabhu C., Subramanian K.S. et al. Electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers as carriers for hormones (IAA and GA3) delivery in seed invigoration for enhancing germination and seedling vigor of agricultural crops (groundnut and black gram). *Polym. Bull*. 2021. vol. 78. pp. 6429–6440. doi:10.1007/s00289–020–03435–6
- 9 Singh B., Sharma V. Design of psyllium-PVA-acrylic acid based novel hydrogels for use in antibiotic drug delivery. *International journal of pharmaceutics*. 2010. vol. 389. pp. 94–106. doi: 10.1016/j.ijpharm.2010.01.022
- 10 Singh B., Pal L. Sterculia crosslinked PVA and PVA-poly(AAm) hydrogel wound dressings for slow drug delivery: mechanical, mucoadhesive, biocompatible and permeability properties. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2012. vol. 9. pp. 9–21. doi: 10.1016/j.jmbbm.2012.01.021
- 11 Tavakoli J., Tang Y. Honey/PVA hybrid wound dressings with controlled release of antibiotics: Structural, physico-mechanical and in-vitro biomedical studies. *Materials Science and Engineering*. 2017. vol. 77. pp. 318–325. doi: 10.1016/j.msec.2017.03.272
- 12 Sharma D.K., Li F., Wu Y. Electrospinning of Nafion and polyvinyl alcohol into nanofiber membranes: A facile approach to fabricate functional adsorbent for heavy metals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. vol. 457. pp. 236–243. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.038

- 13 El-Aziz A.M., El-Maghraby A., Taha N.A. Comparison between polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber and polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber/hydroxyapatite (HA) for removal of Zn²⁺ ions from wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. vol. 10. pp. 1052–1060. doi:10.1016/j.arabjc.2016.09.025
- 14 Wang X.-L., Oh I.-K., Lee S. Electroactive artificial muscle based on crosslinked PVA/SPTES. *Sens. Actuators B-Chem.* 2010. vol. 150. pp. 57–64. doi: 10.1016/j.snb.2010.07.042
- 15 Hrib J., Sirc J., Hobzova R., Hampejsova, Z. et al. Nanofibers for drug delivery – incorporation and release of model molecules, influence of molecular weight and polymer structure. *Beilstein journal of nanotechnology*. 2015. vol. 6. pp.1939–1945. doi:10.3762/bjnano.6.198
- 16 Biruk F.A., Jing G., Abdul K.J., Degu M.K. A review of medicinal plant-based bioactive electrospun nano fibrous wound dressings. *Materials & Design*. 2021. vol. 209. doi: 10.1016/j.matdes.2021.109942
- 17 Sorour J., Farid N., Hassan E.-D. Preparation and Characterization of Sodium Alginate Polymeric Scaffold by Electrospinning Method for Skin Tissue Engineering Application. *RSC Adv.* 2021. vol. 11. pp. 30674–30688. doi:10.1039/d1ra04176b
- 18 Jegina S., Kukle S., Gravitis J. Evaluation of Aloe Vera Extract Loaded Polyvinyl Alcohol Nanofiber Webs Obtained via Needleless Electrospinning. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. vol. 459. doi: 10.1088/1757-899X/459/1/012016
- 19 El-Okaily M.S., EL-Rafei A.M., Basha, M., Abdel Ghani N.T. et al. Efficient drug delivery vehicles of environmentally benign nano-fibers comprising bioactive glass/chitosan/polyvinyl alcohol composites. *International journal of biological macromolecules*. 2021. vol. 182. pp. 1582–1589. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.079
- 20 Apinya R., Rapee U., Chaiwat R., Piya-on N. et al. Morphological and chemical characterization of electrospun silk fibroin/polyvinyl alcohol nanofibers. *AIP Conference Proceedings*. 2020. doi:10.1063/5.0023319
- 21 Linh N.T., Min Y., Song H., Lee B. Fabrication of polyvinyl alcohol/gelatin nanofiber composites and evaluation of their material properties. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*. 2010. vol. 95. no. 1. pp.184–191. doi: 10.1002/jbm.b. 31701
- 22 Alwan T.J., Toma Z.A., Kudhier M.A., Ziad K.M. Preparation and Characterization of the PVA Nanofibers produced by Electrospinning. *Madridge J Nanotechnol Nanosci*. 2016. vol. 1. no. 1. pp. 1–3. doi:10.18689/mjnn.2016–101
- 23 Yeum J., Yang S., Sabina Y. Fabrication of Highly Aligned Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibers and its Yarn by Electrospinning. In S. Haider, & A. Haider (Eds.), *Electrospinning – Material, Techniques, and Biomedical Applications*. IntechOpen. 2016. doi: 10.5772/65940

Сведения об авторах

Анна В. Лебедева магистр, центр химической инженерии, Университет ИТМО, Кронверкский пр., д.49, лит. А., г. Санкт-Петербург, 197101, Россия, alebedeva2000@gmail.com
 <https://orcid.org/0000-0002-4188-4450>

Ньунг Т. Х. Ву аспирант, центр химической инженерии, Университет ИТМО, Кронверкский пр., д.49, лит. А., г. Санкт-Петербург, 197101, Россия, vuhongnhungs@gmail.com
 <https://orcid.org/0000-0002-8462-4923>

Роман О. Олехнович к.т.н., доцент, центр химической инженерии, Университет ИТМО, Кронверкский пр., д.49, лит. А., г. Санкт-Петербург, 197101, Россия, r.o.olekhnovich@mail.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-6894-1224>

Светлана Н. Морозкина к.х.н., доцент, центр химической инженерии, Университет ИТМО, Кронверкский пр., д.49, лит. А., г. Санкт-Петербург, 197101, Россия, i_norik@mail.ru
 <https://orcid.org/0000-0003-0122-0251>

Майя В. Успенская д.т.н., профессор, центр химической инженерии, Университет ИТМО, Кронверкский пр., д.49, лит. А., г. Санкт-Петербург, 197101, Россия, mv_uspenskaya@mail.ru
 <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

Вклад авторов

Анна В. Лебедева планирование и проведение экспериментов, обработка результатов, подготовка статьи
Ньунг Т. Х. Ву планирование и проведение экспериментов, обработка результатов, подготовка статьи
Роман О. Олехнович обсуждение результатов, подготовка статьи, исправление
Светлана Н. Морозкина обработка и осуждение результатов, подготовка статьи, исправление
Майя В. Успенская планирование работы

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Anna V. Lebedeva master student, Chemical Engineering Center, ITMO University, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, St. Petersburg, 197101, Russia, alebedeva2000@gmail.com
 <https://orcid.org/0000-0002-4188-4450>

Nhung T.H. Vu postgraduate student, Chemical Engineering Center, ITMO University, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, St. Petersburg, 197101, Russia, vuhongnhungs@gmail.com
 <https://orcid.org/0000-0002-8462-4923>

Roman O. Olekhovich Cand. Sci. (Engin.), associate professor, Chemical Engineering Center, ITMO University, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, St. Petersburg, 197101, Russia, r.o.olekhnovich@mail.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-6894-1224>

Svetlana N. Morozkina Cand. Sci. (Chem.), associate professor, Chemical Engineering Center, ITMO University, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, St. Petersburg, 197101, Russia, i_norik@mail.ru
 <https://orcid.org/0000-0003-0122-0251>

Maya V. Uspenskaya Dr. Sci. (Engin.), professor, Chemical Engineering Center, ITMO University, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, St. Petersburg, 197101, Russia, mv_uspenskaya@mail.ru
 <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

Contribution

Anna V. Lebedeva planning and conducting experiments, processing results and preparing an article
Nhung T.H. Vu planning and conducting experiments, processing results and preparing an article
Roman O. Olekhovich discussion of the results, preparation of the article, corrections
Svetlana N. Morozkina processing and discussion of the results, preparation of the article, corrections
Maya V. Uspenskaya work planning

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 18/04/2022	После редакции 11/05/2022	Принята в печать 01/06/2022
Received 18/04/2022	Accepted in revised 11/05/2022	Accepted 01/06/2022