

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА ДИЗАЙНА НА КОЛЕКТОРА ВЪРХУ МЕХАНИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА ЕЛЕКТРООВЛАКНЕНИ МАТЕРИАЛИ ОТ ПОЛИ (3-ХИДРОКСИБУТИРАТ)

Иrena БОРИСОВА, Olya СТОИЛОВА, Mariya СПАСОВА,
Nevena МАНОЛОВА, Iliya РАШКОВ

Лаборатория Биологично активни полимери, Институт по полимери, ю
Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 103А, 1113 София, България
e-mail: mspasova@polymer.bas.bg; stoilova@polymer.bas.bg

РЕЗЮМЕ

Получени са нови влакнести материали от поли (3-хидроксибутират) (PHB) чрез електроовлакняване върху колектори с различен дизайн, разработени с цел постигането на насочено подреждане на влакната върху колектора. Чрез вариране на скоростта на въртене на колекторите е постигнато допълнително подреждане на влакната по посока на въртене на колектора. Структурата на получения нетъкан текстил от PHB и морфологията на влакната са оценени чрез използване на сканираща електронна микроскопия. Здравината на нетъканите влакнести материали от PHB, получени чрез електроовлакняване върху различните видове колектори, е оценена чрез измерване на физикомеханичните им отнасяния при опън. Въпросът, засягащ определянето на механичните характеристики и посоката, в която пробните тела от нетъкан текстил е необходимо да бъдат изрязани, също е дискутиран.

Ключови думи: електроовлакняване, поли (3-хидроксибутират), дизайн на колектори, физикомеханични свойства.

STUDYING THE EFFECT OF THE COLLECTOR DESIGN ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF ELECTROSPUN POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) MATERIALS

Irena BORISOVA, Olya STOILOVA, Mariya SPASOVA,
Nevena MANOLOVA, Iliya RASHKOV

Laboratory of Bioactive Polymers, Institute of Polymers,
Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St, bl. 103A, BG-1113 Sofia, Bulgaria
e-mail: mspasova@polymer.bas.bg; stoilova@polymer.bas.bg

ABSTRACT

Novel fibrous materials from poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) were fabricated by electrospinning onto patterned collectors purposely designed in order to achieve targeted alignment of the fibers onto the collector. Additional fibers alignment in the collector rotation direction was achieved by varying the collector rotation speed. The structure of the obtained non-woven PHB textile and the morphology of the fibers were estimated by scanning electron microscopy. The strength of the non-woven PHB materials obtained by electrospinning onto patterned collectors was assessed by measuring their stress-strain behaviour. The issue concerning the determination of the mechanical behaviour and the direction in which the samples from a non-woven textile have to be cut was also discussed.

Keywords: electrospinning, poly (3-hydroxybutyrate), patterned rotating collectors, mechanical properties.

УВОД

Апаратурата за електроовлакняване, снабдена със статичен колектор, позволява получаването само на случайно разпределени и изотропни структури под формата на нетъкан текстил, което се дължи на хаотичното и камшично движение на струята [1, 2]. За да се преодолее това ограничение на апаратурата за електроовлакняване, редица изследователски групи са разработили различни приспособления, които позволяват получаването на влакнести материали с добре дефинирана и подредена структура и функционалност. В повечето случаи при конструирането им се цели модифициране на движението на струята чрез контролиране на разпределението на електрическото поле [3-5]. Съобщено е, че видът на повърхността на колектора влияе върху подреждането на влакната, както и върху архитектурата на самия нетъкан текстил [6]. При това, при нарастване на дебелината на отложния върху колектора материал, подредеността на влакната се нарушава. Прави впечатление обаче, че малко са статиите, в които се изследва влиянието на вида на колектора и подреждането на влакната върху механичните свойства на получаваните полимерни материали. Нещо повече, получаването на големи по площ и дебелина материали, изградени от подредени влакна е все още нерешен въпрос.

Механичните свойства на влакнестите материали, получени чрез електроовлакняване, зависят от редица параметри като: диаметър на влакната, наличие на дефекти по тяхната дължина или от степента на кристалност на полимера, изграждащ влакната. Ключов фактор е структурата на материалите - нетъкан текстил, изграден от подредени влакна, е по-здрав от такъв, изграден от беспорядъчно отложени влакна [7]. Следователно, постигането на определена подреденост на влакната, изграждащи нетъкания текстил в процеса на електроовлакняване, е една от възможностите за подобряване на здравината на нетъкания текстил.

По настоящем поли (3-хидроксибутиратът) (ПХБ) е многообещаващ хидрофобен и термопластичен полимер с физични свойства, подобни с тези на полипропилен, но за разлика от

него е напълно биоразградим, без при това да се отделят странични токсични продукти [8]. Има обаче проблем с неговата преработка, тъй като той се характеризира с твърде малка разлика в температурата на топене (180°C) и тази на разлагане (240°C), както и висока степен на кристалност, която обуславя лошите му механични свойства [8]. В това отношение, електроовлакняването на ПХБ върху колектори с различен дизайн, представлява едно алтернативно и перспективно решение, което е лесно осъществимо и може да доведе до получаването на нетъкан текстил със зададена структура.

В настоящото изследване е разгледано влиянието на дизайна на колектора върху механичните свойства на електроовлакнени материали от поли (3-хидроксибутират). Структурата и морфологията на получените видове нетъкан текстил от ПХБ са наблюдавани със сканираща електронна микроскопия (СЕМ). Здравината на влакнестите материали от ПХБ, получени чрез електроовлакняване върху различните видове колектори, е оценена чрез измерване на физикомеханичните им отнасяния при опън. Дискутиран е и въпросът, засягащ определянето на механичните характеристики и посоката, в която пробните тела от нетъкан текстил е необходимо да бъдат изрязани.

ОПИТНА ЧАСТ

Поли (3-хидроксибутират) (ПХБ, 330 000 g/mol), *N,N*-диметилформамид (ДМФ) и хлороформ (CHCl_3) бяха с аналитична чистота и използвани без допълнително пречистване. Приготвен беше 14% (w/v) предилен разтвор на ПХБ в смесен разтворител от $\text{CHCl}_3/\text{ДМФ} = 4/1$, получен при нагряване на обратен хладник. Електроовлакняването беше проведено с едно и също количество предилен разтвор при 25 kV приложено напрежение, 3 ml/h скорост на подаване на предилен разтвор, 25 cm разстояние от върха на капилярата до колектора и при две различни скорости на въртене на колекторите - 600 и 2200 об./мин. Използвани бяха три вида въртящи се колектори - гладък цилиндричен, ножовиден и мрежа.

Структурата и морфологията на получените материали беше наблюдавана със сканиращ

електронен микроскоп (СЕМ, Philips 515). Физикомеханични отнасяния на материалите при опън бяха тествани на едноколонна машина за физикомеханични изпитвания (Instron 3344), снабдена с клетка за натоварване с капацитет 50 N. Измерванията са проведени при скорост на сила на опън 20 mm/min при постоянна температура и влажност на въздуха. Пробните тела са изрязани с размер 20×60 mm и с дебелина около 200 μm . Изпитванията са провеждани при постоянна температура и влажност на въздуха, като за всеки влакнест ПХБ материал са проведени по 10 измервания.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За да се изследва влиянието на вида на колектора върху механичните свойства на електроовлакнени материали от поли (3-хидроксибутират) (ПХБ) беше получен набор от нетъкани влакнести материали от ПХБ чрез електроовлакняване върху въртящи се колекто-

ри с определен дизайн. За да се оптимизират възможностите за постигане на по-добра подреденост на влакната, бяха конструирани, изработени и пуснати в действие въртящ се ножовиден колектор и колектор тип "мрежа". Ножовидният колектор се състои от паралелно разположени едно спрямо друго стоманени остриета на разстояние 11 mm, а колекторът тип "мрежа" - от стоманена мрежа, монтирана по специален начин върху въртящ се колектор. Както се вижда от представените на **Фигура 1** снимки, чрез електроовлакняване на ПХБ върху въртящи се колектори с определен дизайн, успешно е постигнато насочено моделиране на структурата на получавания нетъкан текстил от ПХБ. Трябва да се отбележи и факта, че електроовлакняването върху различните колектори е извършено с едно и също количество предилен разтвор на ПХБ (10 ml), при което са получени сравнително големи по площ (600 cm^2) и дебелина ($\sim 300 \mu\text{m}$) материали.

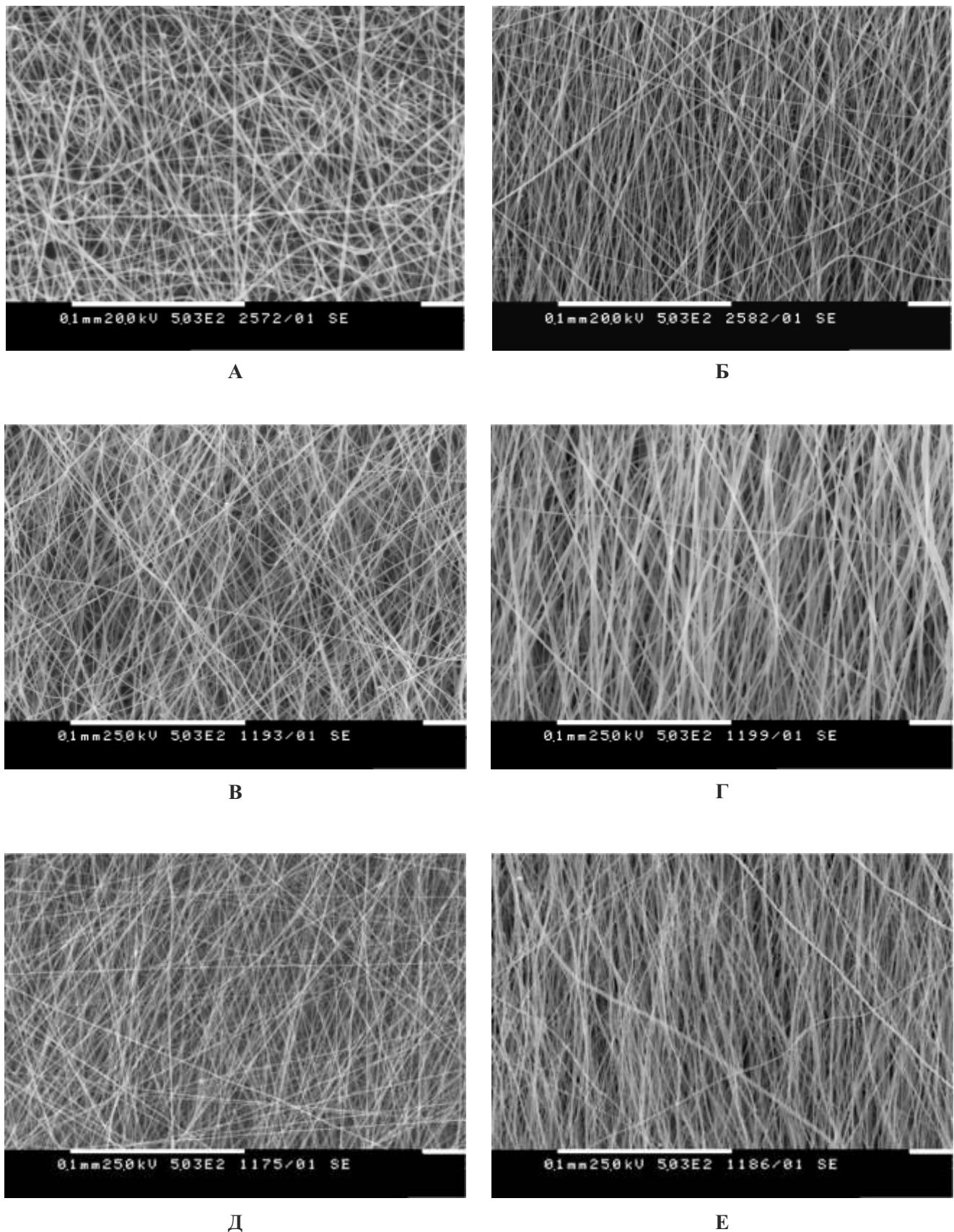


Фиг. 1 Снимка на влакнестите структури, получени върху различни видове въртящи се колектори: гладък цилиндричен (А), ножовиден (Б) и мрежа (В)

Различни изследователски групи са показвали възможността за получаване на подредени влакна чрез контролиране на скоростта на въртене на цилиндричен колектор [9-12]. При използването на тези колектори е постигната добра ефективност на отлагане на влакната, но степента на подреденост обаче е далеч под очакваната. Ето защо в настоящото изследване, за да се постигне желана подреденост на влакната от ПХБ, скоростта на въртене на колекторите беше варирана от 600 до 2200 об./мин.

Морфологията на повърхността на така по-

лучените различни по структура ПХБ материали беше изследвана с помощта на СЕМ. От представените на **Фигура 2** микрографии се вижда, че независимо от дизайна на колектора, при ниската скорост на въртене на колектора (600 об./мин.) влакната се отлагат безпорядъчно (**Фигура 2 А, В, Д**). Полученият при по-голяма скорост на въртене на колектора (2200 об./мин.) нетъкан текстил от ПХБ е с преобладаващо подредени влакна и специфична структура, дължаща се на дизайна на колектора (**Фигура 2 Б, Г, Е**).

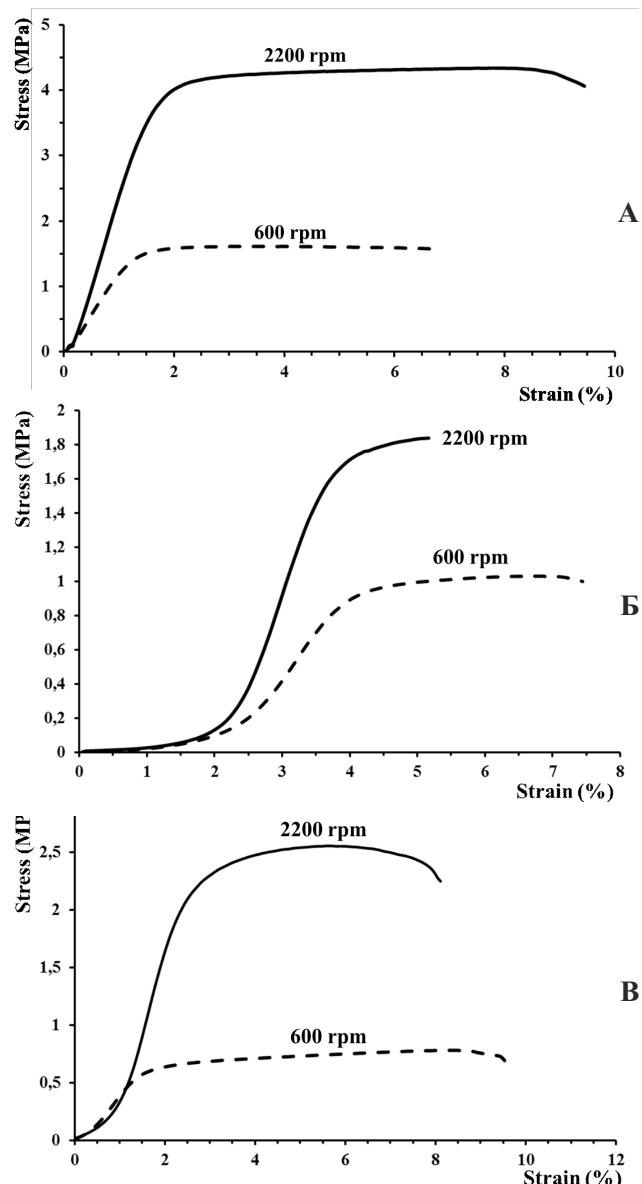


Фиг. 2 СЕМ микрографии на влакнести ПХБ материали, получени върху въртящи се колектори с различен дизайн и при различна скорост на въртене: цилиндричен 600 и 2200 об./мин. (А и Б), ножовиден 600 и 2200 об./мин. (В и Г) и мрежа 600 и 2200 об./мин. (Д и Е)

Влиянието на дизайна на колектора върху механичните свойства на получените влакнести ПХБ материали беше оценено чрез изпитване на здравината на нетъканите влакнести материали при опън. Основен проблем по отношение на провеждане на механичните изпитвания на нетъкан текстил, получен при електроовлакняване е липсата на изпитани стандарти при провеждането на тези тестове. Въпросът, засягащ определянето на механичните характеристики и посоката, в която пробните тела е необходимо да бъдат изрязани, е твърде малко дискутиран в научната литература. При преби, изрязани по посока на въртене на колектора, вероятността да се захване по-голям брой влакна между двете челюсти е по-голяма от тази за преби, изрязани под ъгъл 45° или 90° , което от своя страна води до отчитане и на по-добри механични показатели [12]. В настоящото изследване стандартизирането на провеждането на тези тестове, е постигнато чрез пригответяне на пробни тела с едни и същи размери ($20 \times 60 \text{ mm}$), изрязани по посока на въртене на колектора (0°).

Кривите напрежение-деформация (σ/ε), получени при опън на влакнестите ПХБ материали, получени върху колектори с различен дизайн и при различна скорост на въртене, са представени на **Фигура 3**. Прави впечатление, че и при трите вида колектори при скорост на въртене на колектора 600 об./мин. се постигат сравнително големи деформации при сравнително ниски стойности на напрежението. Този тип криви са характерни за пробите с неподредени влакна. С увеличаване на скоростта на въртене на колектора до 2200 об./мин., напрежението нараства по-бързо с увеличаване на деформацията, което е характерно за преби с по-голяма подреденост на влакната. В случая на влакнестите ПХБ материали, получени върху цилиндричен колектор (**Фигура 3А**), се наблюдава нарастване на деформацията с нарастване на напрежението, което след това остава почти постоянно, а пробните тела неколкократно увеличават дължината си. Характерно за влакнестите ПХБ материали, получени върху ножовиден колектор, е увеличаването на деформацията при сравнително ниски напрежения (**Фигура 3Б**), след което тя нараства с нарастване на напрежението. В случая на влакнестите ПХБ материали, получени върху колектор мрежа (**Фигура 3В**), при

ниската скорост на въртене на колектора кривите са подобни с тези на материалите, получени върху цилиндричен колектор, докато при високата скорост на въртене на колектора отнасянията са подобни с тези на материалите, получени върху ножовиден колектор.



Фиг. 3 Криви напрежение-деформация (stress-strain) на влакнести ПХБ материали, получени върху въртящи се колектори с различен дизайн и при скорост на въртене 600 или 2200 об./мин.: цилиндричен (А), ножовиден (Б) и мрежа (В). От получените криви напрежение-деформация, опитно

От получените криви напрежение-деформация, опитно бяха определени средните стойности за модула на еластичност (E , MPa), якост

на опън (σ , MPa) и на удължението при скъсване (ε , %), отговарящи за механичните отношения на влакнестите материали. В **Таблица 1** са представени резултатите, получени при провеждане на физикомеханичните изпитвания при опън. Прави впечатление, че материалите, получени при по-високата скорост на въртене на колектора показват по-високи стойности на модула на еластичност (E) и съответно по-високи стойности на якостта на опън (σ) спрямо тези, получени при по-ниската скорост на

въртене на колектора. Това е за очакване, тъй като с увеличаване на скоростта на въртене полученият влакнест нетъкан текстил от ПХБ е от подредени влакна. Нещо повече, нетъканият текстил от подредени влакна от ПХБ показва по-големи стойности на удължението при скъсване. Получените резултати показват, че структурата и дизайнът на нетъкания текстил от ПХБ може да се моделира насочено чрез умело комбиниране на колектори с различен дизайн и чрез вариране на тяхната скорост.

Таблица 1
Физикомеханични характеристики на влакнести ПХБ материали

Тип колектор и скорост на въртене		Модул на Юng (E, MPa)	Якост на опън (σ , MPa)	Удължение при скъсване (ε , %)
Цилиндричен	600 об./мин.	139,42	1,53	6,67
	2200 об./мин.	286,73	4,01	9,45
Ножовиден	600 об./мин.	57,74	0,93	5,78
	2200 об./мин.	120,24	1,84	7,95
Мрежа	600 об./мин.	49,93	0,67	11,11
	2200 об./мин.	138,14	2,04	8,17

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примера на електровлакняването на ПХБ беше показано, че дизайнът на колектора оказва влияние върху подредеността на влакната и върху механичните свойства на получените влакнести материали. Увеличаването на скоростта на въртене на колектора води до подобряване на механичните свойства. При това, при една и съща скорост на въртене на колектора, пробите, изрязани по посока на въртенето на колектора (0°), показват по-добри механични показатели спрямо тези, изрязани при 90° .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторите изказват своята благодарност на Фонд Научни изследвания за финансовата подкрепа по договор ДН 09/2 от 14.12.2016 г.

ЛИТЕРАТУРА

- J.-S. Kim, D. Reneker, Poly benzimidazole nanofiber produced by electrospinning, *Polym. Eng. Sci.*, 39(5), 849-854, 1999.
- D. Reneker, A. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer*, 49(10), 2387-2425, 2008.
- S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T. Yong, Z. Ma, R. Ramaseshan, Electrospun nanofibers: solving global issues, *Materials Today*, 9(3), 40-50, 2006.
- A. Greiner, J. H. Wendorff, Functional self-assembled nanofibers by electrospinning, *Adv. Polym. Sci.*, 219, 107-171, 2008.
- A. Toncheva, M. Spasova, D. Paneva, N. Manolova, I. Rashkov, Drug-loaded electrospun polylactide bundles, *J. Bioactive Compat. Polymers* 26(2), 161-172, 2011.
- D. Zhang, J. Chang, Patterning of electrospun fibers using electroconductive templates, *Adv. Mater.*, 19, 3664-3667, 2007.
- F. Chen, Y. Su, X. Mo, C. He, H. Wang, Y. Ikada, Biocompatibility, alignment degree and mechanical properties of an electrospun chitosan-P(LLA-CL) fibrous scaffold, *J. Biomat. Sci.*, 20, 2117-2128, 2009.
- Y. Poirier, D. E. Dennis, Ch. Nawrath, Ch. Somerville, Progress toward biologically produced biodegradable thermoplastics, *Adv. Mater.*, 5(1), 30-37, 1993.

9. E. Boland, G. Wnek, D. Simpson, K. Pawlowski, G. Bowlin, Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic processing techniques: a study of poly(glycolic acid) electrospinning, *J. Macromol. Sci. A*, 38(12), 1231-1243, 2001.
10. A. Subramanian, D. Vu, G. Larsen, H. Lin, Preparation and evaluation of the electrospun chitosan/PEO fibers for potential applications in cartilage tissue engineering, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, 16, 861-873 2005.
11. S. Park, K. Park, H. Yoon, J. G. Son, T. Min, G. H. Kim, Apparatus for preparing electrospun nanofibers: designing an electrospinning process for nanofiber fabrication, *Polym. Int.*, 56, 1361-1366, 2007.
12. M. Kancheva, A. Toncheva, N. Manolova, I. Rashkov, Enhancing the mechanical properties of electrospun polyester mats by heat treatment, *eXPRESS Polymer Letters*, 9(1), 49-65, 2015.