

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ВОЛОКОН
ИЗ РАСТВОРА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА * ****

**INFLUENCE OF SOLVENT ON THE ELECTROSPINNING
OF FIBERS FROM SOLUTION OF POLYELECTROLYTE**

Н.Р. КИЛЬДЕЕВА, Ю.В. КОСТИНА, Л.М. СИМАНЕНКОВА, В.В. СОКОЛОВ
N.R. KILDEEVA, YU.V. KOSTINA, L.M. SIMANENKOVA, V.V. SOKOLOV

(Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,
Федеральный центр двойных технологий "Союз")
(Russian State University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art))
A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS,
The Federal Center for Dual-Use Technologies "Soyuz")
E-mail:kildeeva@mail.ru

Изучена взаимосвязь свойств формовочных растворов аминоксодержащего полиэлектролита Eudragit E в растворителях различного состава и толщины волокон, полученных методом электроформования. Установлено, что использование смешанного растворителя 5%-ная уксусная кислота – этанол приводит к получению более тонких волокон. Методом ИК-спектроскопии исследованы структурные особенности полученных ультратонких волокон. Показано увеличение равновесной сорбции и скорости процесса извлечения ионов меди более тонким волокном Eudragit E по сравнению с волокном, полученным с использованием хлороформа.

The interrelation between properties of spinning solutions amino-containing polyelectrolyte Eudragit E in different solvents and thickness of the fiber obtained by electrospinning was studied. It is found that the use of a mixed solvent 5% acetic acid - ethanol enables to obtain finer fibers. The equilibrium sorption and the speed of the process for extraction copper ion for finer fiber Eudragit E increased compared to the fiber obtained by using a solvent of chloroform - ethanol. Structural features of ultrafine fibers were investigated by infrared spectroscopy.

Ключевые слова: электроформование, растворы полиэлектролитов, ультратонкие волокна, Eudragit E.

Keywords: electrospinning solutions of polyelectrolytes, ultrafine fibers, Eudragit E.

Развитие методов получения химических волокон позволяет создавать текстильные материалы специального назначения, сочетающие в себе свойства исходных полимеров с особенностями волокни-

стой структуры. Среди известных промышленных методов получения полимерных волокон наиболее динамично развивающейся технологией является электроформование. Сущность метода электроформо-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности на 2017-2019 гг., проект № 7554.

** По материалам пленарного доклада на XIX Международном научно-практическом форуме "SMARTEX-2016" (Иваново, ИВГПУ, май 2016 г.).

вания заключается в получении при создании разности электрических потенциалов ультратонких волокон из раствора полимера с последующим осаждением волокон. Под действием электрического поля происходит формирование тонкой струи со свободной поверхности раствора полимера на электроде, являющемся полюсом высокого напряжения, которая растягивается и расщепляется на множество более тонких струек. Из формируемых струй происходит испарение растворителя, и сухие волокна осаждаются на приемном электроде (транспортере) с образованием тонкого нетканого полотна [1]. Возможность осуществления процесса электроформования определяется свойствами формовочного раствора, основными из которых являются термодинамические свойства растворителя, поверхностное натяжение, электропроводность, концентрация и динамическая вязкость раствора [2], [3], и зависимыми от них технологическими параметрами.

В настоящее время достаточно детально изучены закономерности электроформования многих природных и синтетических полимеров, и установлены оптимальные ин-

тервалы варьирования указанных выше параметров процесса. Однако полиэлектролитная природа некоторых полимеров обуславливает существенные отличия свойств их растворов и поведения в условиях электроформования, так как наличие в полимере ионизованных или способных к ионизации функциональных групп драматически сказывается на электропроводности раствора и межфазном поверхностном натяжении.

Перспективными полимерами для получения биосорбентов и материалов медицинского назначения являются нетоксичные карбоцепные сополимеры на основе производных эфиров метакриловой и акриловой кислот, известные под торговой маркой Eudragit®. Аминосодержащий сополиметакрилат Eudragit E способен растворяться в целом ряде органических растворителей, таких как метиленхлорид, хлороформ, этанол, и обладает рН-зависимой растворимостью в воде (табл. 1). Этот факт открывает возможность получения на их основе волокнистых материалов методом электроформования из различных растворителей [4], [5].

Т а б л и ц а 1

Полимер	Формула элементарного звена	ММ, кДа	Растворители
Eudragit E	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_x \text{CH}_2 - \left[\underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_y$ <p>R = CH₃, C₄H₉ x=0,5; y=0,5</p>	150	метиленхлорид, хлороформ, спирты, этилацетат, водные растворы кислот

В работе использовали Eudragit E с молекулярной массой 150 кДа производства Evonik (Германия). Процесс электроформования осуществлялся на установке бесфильтрного электроформования NS-LAB 200 Nanospider™ (Elmarco, Чехия). Изучение реологических свойств формовочных растворов проводили с использованием вискозиметра Rheotest 2 (Германия). Диаметр волокон рассчитывали путем обработки микрофотографий, полученных с использованием сканирующего электронного

микроскопа Hitachi TM-1000. ИК-спектры поверхности (МНПВО) нетканого материала на основе нановолокон регистрировали на ИК-микроскопе Nupreion 2000, сопряженном с ИК-спектрометром IFS 66 v/s, в области 4000...600 см⁻¹, кристалл Ge.

Третичные аминогруппы Eudragit E способны присоединять протон только в водных растворах при рН<5, а в органических растворителях молекула Eudragit E не несет заряда, вследствие этого электропроводность и вязкость его эквипонцентрирован-

ных растворов – параметры, определяющие морфологию волокнистого материала, сильно различаются. Изучение процесса электроформования из растворов Eudragit E в водных растворах уксусной кислоты показало, что получение волокон возможно при значении поверхностного натяжения формовочного раствора менее 36 мН/м, что соответствует концентрации уксусной кислоты 70%. На основании изучения электропроводности и поверхностного натяжения растворителей и формовочных растворов Eudragit E был выбран ряд растворителей, пригодных для получения волокнистых материалов методом электроформования:

хлороформ и его смесь с этанолом, водные растворы уксусной кислоты высокой концентрации и водно-спиртовые растворы уксусной кислоты низкой концентрации [4], [5]. Введение этанола используют для улучшения стабильности электроформования разных типов волокон [6], [7]. Использование этанола позволило снизить поверхностное натяжение обоих растворителей: хлороформа и раствора уксусной кислоты. В результате оказалось возможным уменьшить концентрацию раствора уксусной кислоты с 70 до 5%.

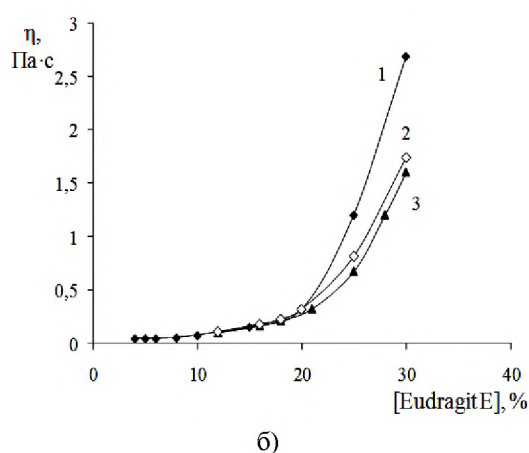
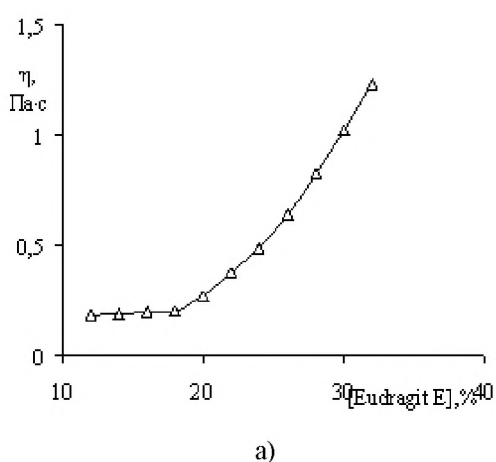


Рис. 1

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости вязкости растворов Eudragit E в смешанном растворителе этанол – хлороформ (60:40)(а) и в водных растворах уксусной кислоты различной концентрации (1б), в смешанном растворителе 5%-ная уксусная кислота – этанол 50:50 (2б) и в 70%-ной уксусной кислоте (3б). Так как в процессе электроформования вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость, то для проведения стабильного процесса электроформования и получения ультратонких бездефектных волокон необходимо использовать концентрированные растворы сополиакрилметакрилата, однако увеличение концентрации формовочного раствора приводит к увеличению толщины волокон свыше 1 мкм. Минимальная концентрация полимера, обеспечивающая устойчивое

формование на установке бесфильтрного электроформования при использовании в качестве растворителя системы этанол – хлороформ (60:40), составила 17%, а 5%-ная уксусная кислота – этанол (50:50) 18% (табл. 2).

Как видно из табл. 2, в зависимости от природы растворителя и концентрации раствора диаметр ультратонких волокон Eudragit E изменяется от 150 до 800 нм. Толщина волокон, полученных из растворов Eudragit E в смешанном растворителе 5%-ная уксусная кислота – этанол (50:50) в 2...3 раза ниже, чем полученных из растворов в смеси хлороформа с этанолом (табл. 2), что связано с влиянием ионизации третичных аминогрупп Eudragit E в водных растворах уксусной кислоты на электропроводность формовочного раствора.

№ п/п	Растворитель	Концентрация формовочного раствора, %	Средний диаметр волокон Eudragit E, нм
1	Хлороформ – этанол (60:40)	17...20	550...800± 50
2	70%-ная уксусная кислота	16...22	200...600± 50
3	5%-ная уксусная кислота – этанол (50:50)	18...20	150...420± 40

Примечание. *Расстояние между электродами 15 см, напряжение 45 кВ, температура в камере 22±2С°, влажность 50±10%.

Структурные особенности ультратонких волокон Eudragit E исследовали методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены две области ИК НПВО-спектров исходного полимера Eudragit E (спектр 1) и волокнистых материалов, полученных на

установке бесфильтрного электроформования NS-LAB 200 Nanospider™ из смешанных растворителей хлороформ – этанол (спектр 2) и 5 %-ная уксусная кислота – этанол (спектр 3).

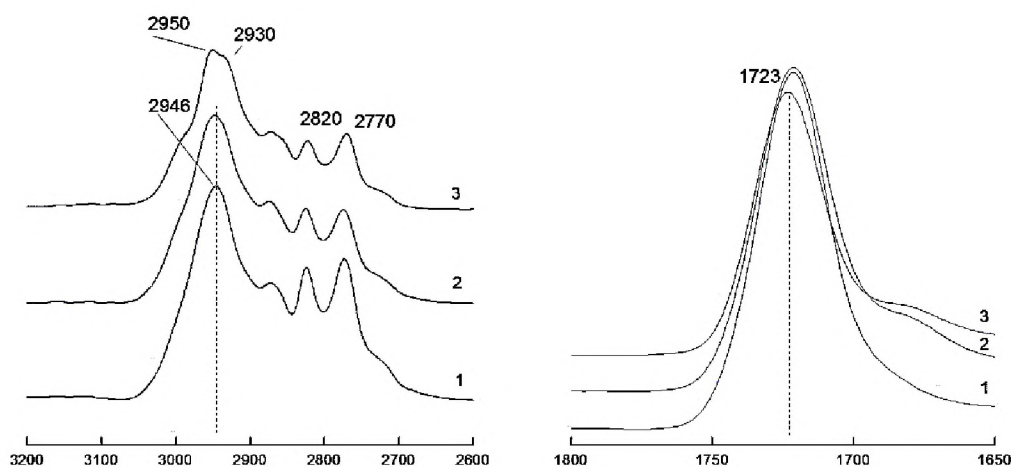


Рис. 2

В сравнении с исходным образцом Eudragit E при формировании нановолокон из смешанных растворителей хлороформ – этанол конформационные изменения в полимерной цепи вследствие нековалентных взаимодействий сложноэфирной группы с растворителем незначительные: максимум полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ сложноэфирной группы (при 1723 cm^{-1}) смещается в длинноволновую область, появляется коротковолновое плечо на полосе поглощения валентных колебаний ν_{CH_3} (2946 cm^{-1}). Формирование же нановолокон из раствора, содержащего уксусную кислоту, приводит к большей конформационной разнородности по полимерной цепи, и изменения затрагивают не только сложноэфирную группу. Длинноволновое плечо полосы поглощения антисимметричных ва-

лентных колебаний ν_{CH_3} (2946 cm^{-1}) становится ярко выраженным, максимум расщепляется на два (2950 и 2930 cm^{-1}), симбатно уширяется и полоса поглощения симметричных валентных колебаний ν_{CH_3} при 2870 cm^{-1} . Изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний CN при атоме N (2820 и 2770 cm^{-1}). Все это свидетельствует о более сильном взаимодействии Eudragit E с уксусной кислотой, причем возможно взаимодействие с частичной поляризацией как аминной группы, так и сложноэфирной группы с протоном от уксусной кислоты. Кроме конформационных изменений эти факты свидетельствуют об остаточном содержании солевой формы Eudragit E в этом образце волокнистого материала (спектр 3, рис. 2) за счет неполного удаления связанной уксусной кислоты.

Ультратонкие волокна, полученные из смешанных растворителей хлороформ – этанол (60:40) и 5 %-ная уксусная кислота – этанол (50:50), были испытаны в процессе выделения ионов меди. Результаты сорбции ионов Cu^{2+} волокнами Eudragit E из растворов CuSO_4 с концентрацией 10 ммоль/л приведены в табл. 3. Извлечение ионов меди при соотношении объем сорбата – масса сорбента 150 мл/г происходило настолько

быстро, что не представлялось возможным получить начальные участки кривых изменения электродного потенциала медьселективного электрода. Чтобы оценить величину начальной скорости сорбции и провести процесс сорбции в равновесных условиях при избытке сорбата, были проведены исследования сорбции ионов меди при увеличенном гидромодуле 450 мл/г.

Т а б л и ц а 3

Характеристика сорбента		Параметры процесса сорбции			
Растворитель	Средний диаметр волокон, нм	Гидромодуль, мл/г	Скорость сорбции $V_0 \cdot 10^5$, моль/л·мин	Равновесная адсорбция A_{max} , ммоль/г	Степень извлечения R, %
Хлороформ – этанол (60:40)	800± 50	150	-	1,37	88,8
Хлороформ – этанол (60:40)	800± 50	450	35,0	2,60	70,8
5%-ная уксусная кислота – этанол (50:50)	420± 50	150	-	1,64	99,0
5%-ная уксусная кислота – этанол (50:50)	420± 50	450	64,0	3,4	78,4

Экспериментальные данные показали увеличение значения равновесной сорбции и скорости процесса при сорбции более тонким волокном Eudragit E, полученным из раствора, содержащего уксусную кислоту, по сравнению с волокном, полученным с использованием растворителя хлороформ – этанол. Такой эффект связан с увеличением доступности аминогрупп при увеличении удельной поверхности волокнистого материала. Материал проявляет сорбционную способность, равную полной сорбционной емкости Eudragit E из расчета содержания аминогрупп и состава комплекса на одну аминогруппу 1:1. При этом максимальные значения адсорбции при высокой концентрации раствора достигаются всего за несколько минут.

ВЫВОДЫ

1. Изучение взаимосвязи концентрации и свойств формовочных растворов аминосодержащего сополиметакрилата Eudragit E в растворителях различного состава и толщины волокон, полученных методом

бесфильтрного электроформования, показало, что при использовании эквипонцентрированных растворов более тонкие волокна формируются из растворов в смешанном растворителе 5%-ная уксусная кислота – этанол (50:50), что связано с влиянием ионизации третичных аминогрупп Eudragit E в водных растворах уксусной кислоты на электропроводность формовочного раствора.

2. Обнаружены изменения в ИК-спектрах волокнистого материала на основе Eudragit E из растворов в смешанном растворителе 5%-ная уксусная кислота – этанол, свидетельствующие о взаимодействии Eudragit E с протоном уксусной кислоты, приводящем к частичной поляризации функциональных групп. Кроме конформационных изменений эти факты свидетельствуют об остаточном содержании солевой формы Eudragit E.

3. Установлено увеличение равновесной сорбции и скорости процесса извлечения ионов меди более тонким волокном Eudragit E, полученным из раствора, содержащего уксусную кислоту, по сравнению с

волокном, полученным с использованием растворителя хлороформ – этанол. Такой эффект связан с увеличением доступности аминогрупп при увеличении удельной поверхности волокнистого материала. При этом максимальные значения адсорбции при высокой концентрации раствора достигаются за несколько минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов (ЭФ-процесс) / Под ред. В.Н. Кириченко. – М.: "ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова", 2001.
2. *Bhardwaj N., Kundu C.* Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique // *Biotechnology Advances*. – № 28, 2010. P. 325...347.
3. *Theron S.A., Zussman E., Yarin A.L.* Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions // *Polymer*. – Vol. 45, 2004. P. 2017...2030.
4. *Симаненкова Л.М., Кильдеева Н.Р.* Получение ультратонких волокон из уксуснокислотных растворов аминоксодержащего полиэлектролита методом электроформования // *Химические волокна*. – 2012, № 4. С. 33...36.
5. *Соколов В.В., Кильдеева Н.Р., Филатов Ю.Н.* Получение ультратонких волокон из растворов сопоакрилметакрилата Eudragit E методом электроформования // *Химические волокна*. – 2011, № 6. С.2...16.
6. *Park J.Y., Lee I.H., Bea G.N.* Optimization of the electrospinning conditions for preparation of nanofibers from polyvinylacetate (PVAc) in ethanol solvent // *Industrial and Engineering Chemistry*. – Vol. 14, №6, 2008. P. 707...713.

7. *Zhang W., Huang Z., Yan E., Wang Ch., Xin Y., Zhao Q., Tong Y.* Preparation of poly(phenylene vinylene) nanofibers by electrospinning // *Materials Science and Engineering*. – Vol. 443, 2007. P. 292...295.

REFERENCES

1. *Filatov Ju.N.* Jelektroformovanie voloknistyh materialov (JeF-process) / Pod red. V.N. Kirichenko. – M.: "GNC RF NIFHI im. L.Ja. Karpova", 2001.
2. *Bhardwaj N., Kundu C.* Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique // *Biotechnology Advances*. – № 28, 2010. R. 325...347.
3. *Theron S.A., Zussman E., Yarin A.L.* Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions // *Polymer*. – Vol. 45, 2004. P. 2017...2030.
4. *Simanenkova L.M., Kil'deeva N.R.* Poluchenie ul'tratonkih volokon iz uksusnokislotnyh rastvorov aminosoderzhashhego polijelektrolita metodom jelektroformovanija // *Himicheskie volokna*. – 2012, №4. S.33...36.
5. *Sokolov V.V., Kil'deeva N.R., Filatov Ju.N.* Poluchenie ul'tratonkih volokon iz rastvorov sopoakrilmetakrilata Eudragit E metodom jelektroformovanija // *Himicheskie volokna*. – 2011, №6. S.2...16.
6. *Park J.Y., Lee I.H., Bea G.N.* Optimization of the electrospinning conditions for preparation of nanofibers from polyvinylacetate (PVAc) in ethanol solvent // *Industrial and Engineering Chemistry*. – Vol. 14, №6, 2008. P. 707...713.
7. *Zhang W., Huang Z., Yan E., Wang Ch., Xin Y., Zhao Q., Tong Y.* Preparation of poly(phenylene vinylene) nanofibers by electrospinning // *Materials Science and Engineering*. – Vol. 443, 2007. P.292...295.

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов РГУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 21.04.16.