

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра теоретичної та прикладної хімії

«До захисту допущено»

В. о. завідувача кафедри
Людмила ПОНОМАРЬОВА

_____ 2024 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття освітнього ступеня бакалавр

зі спеціальності 102 «Хімія»,
освітньо-професійної програми «Прикладна хімія»,
на тему: «Формування полімерних мембран методом електроспінінгу для
біомедичного застосування».

Здобувачки групи ПХ-01 Радченко Олександри Ігорівни

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень.
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на
відповідне джерело.



(підпис)

Олександра РАДЧЕНКО

Керівник Доцент кафедри ТПХ, к.х.н., Яновська Г.О. _____
(підпис)

РЕФЕРАТ

Бакалаврська кваліфікаційна робота складається з переліка умовних позначень, вступу, 3 розділів, загальних висновків і додатків. Загальний обсяг роботи складає 52 сторінки, зокрема 25 рисунків, 6 таблиць, 2 формули та 65 літературних джерел.

Предметом бакалаврської кваліфікаційної роботи є вплив параметрів електроспінінгу та хімічного складу розчинів на властивості отриманих мембран.

Робота складається з трьох частин: 1. Загальний теоретичний огляд біополімерів та їх властивостей, теоретичний аналіз методу електроспінінгу. 2. Матеріали і методи дослідження. 3. Формування полімерних нановолокон методом електроспінінгу, дослідження впливу різних факторів на даний процес.

Об'єкт дослідження – формування мембран на основі полімолочної кислоти (PLA).

Головна мета цієї кваліфікаційної роботи полягає у дослідженні впливу параметрів процесу електроспінінгу на морфологію утворення нанорозмірних волокон мембран.

У роботі виконано дослідження впливу параметрів процесу електроспінінгу та параметрів полімерного розчину на властивості утвореної мембрани (товщину фібрил).

Ключові слова: біополімери, мембрани, полімолочна кислота (PLA), електроспінінг, параметри процесу, полімерний розчин, фібрили, нановолокна.

ABSTRACT

The bachelor's thesis contains abstract, a list of keywords, an introduction, three sections, general conclusions, and appendices. The total volume of the work is 52 pages, including 25 figures, 6 tables, 2 formulas, and 65 references.

The subject of the bachelor's thesis is the influence of electrospinning parameters and the chemical composition of solutions on the properties of obtained membranes.

The thesis consists of three parts: 1. A general theoretical overview of biopolymers and their properties, along with a theoretical analysis of the electrospinning method. 2. Description of research materials and methods employed. 3. Investigation of polymer nanofibers formation using the electrospinning method, exploring the impact of various factors on this process.

The object of study is the formation of membranes based on polylactic acid (PLA).

The primary objective of this qualification work is to explore the influence of electrospinning process parameters on the morphology of nanoscale membrane fiber formation.

In this work the effects of electrospinning process parameters and polymer solution characteristics on membrane properties, particularly fibril thickness were investigated.

Keywords: biopolymers, membranes, polylactic acid (PLA), electrospinning, process parameters, polymer solution, fibrils, nanofibers.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ -----	5
ВСТУП -----	6
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД-----	8
1.1. Біополімерні структури (волокна і мембрани), їх класифікація -----	8
1.2. Медичне застосування біополімерних мембран -----	10
1.3. Вплив вибору полімеру на властивості мембран -----	11
1.3.1. Мембрани на основі полімолочної кислоти-----	12
1.3.2. Мембрани з додаванням інших полімерних матеріалів до PLA -----	14
1.4. Метод електроспінінгу та вплив його параметрів на структуру мембран-----	15
1.4.1. Вплив параметрів приготованого розчину на структуру утвореної мембрани-----	16
1.4.2. Вплив параметрів процесу на структуру утвореної мембрани-----	18
1.4.3. Вплив параметрів середовища на структуру утвореної мембрани -----	20
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ -----	21
2.1. Основи процесу електроспінінгу -----	21
2.2. Методика приготування розчину полімеру-----	23
2.3. Дослідження морфології мембран -----	26
2.4. Дослідження поверхневих властивостей мембран -----	29
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ -----	32
ВИСНОВКИ-----	43
ДОДАТКИ-----	45
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ-----	46

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

PLA – полімолочна кислота

SEM – Скануюча електронна мікроскопія

PA – поліамід

PU – Поліуретан

PS – Полістирол

PEO – Поліетиленоксид

PET – Поліетилентерефталат

PP – Поліпропілен

PVP – Полівінілпіролідон

PCL – Полікапролактон

PVA – Полівініловий спирт

PES – Поліефірсульфон

PAN – Поліакрилонітрил

PVDF – Полівініліденфлуорид

AgNP – Наночастинки срібла

CHL – Хлороформ

AC – Ацетон

DMF - Диметилформамід

ВСТУП

Розробка біомедичних мембран є об'єктом зростаючого наукового інтересу. Мембрани, отримані з різних матеріалів (полімерних, неорганічних, органічних) із застосуванням різних методів їх виготовлення, мають потенціал до застосування в різноманітних біомедичних галузях, таких як гемодіаліз, загоєння ран, біосепарація, формування електропровідної тканини, по типу нервової та інші. Сучасні стратегії кісткової та тканинної регенерації висувають високі вимоги до використання мембран під час хірургічних втручань. Ці мембрани, виконуючи бар'єрну функцію, не лише заважають проникненню м'яких тканин в зону кісткового аугментату, але й ефективно утримують пластичний матеріал.

Одним із надзвичайно актуальних підходів до виготовлення мембран є метод електроспінінгу. Зростання інтересу до даного методу обумовлено можливістю отримання матеріалів з нанорозмірними властивостями із застосуванням великої кількості різноманітних полімерів, що розширює застосування мембран [1].

Швидкий розвиток нанотехнологій сприяв значним досягненням у виготовленні електропрядених мембран та нановолокон, які мають численні переваги: висока пористість, можливість створення тривимірних структур та високе співвідношення площі поверхні до об'єму. З урахуванням цих переваг, мембрани можуть бути ефективно використані для очищення відходів/стічних вод, медичних процедур, доставки ліків, фільтрації повітря та зберігання енергії [2].

Техніка електроспінінгу відрізняється своєю простотою, універсальністю, економічною ефективністю, високою продуктивністю та важливістю в промислових та біомедичних дослідженнях.

Вона дозволяє виготовляти субмікронні або нанорозмірні надтонкі полімерні волокна без високої температури або високого тиску, що призводить до утворення матеріалів з великою питомою поверхнею та характеристиками поверхні, які легко змінювати.

Однак є також деякі недоліки. Традиційні процеси електроспінінгу мають такі обмеження, як низька швидкість виробництва нановолокон, низький вихід продукту та відносно висока вартість.

Мета дипломної роботи полягає у дослідженні впливу параметрів процесу електроспінінгу на морфологію утворення нанорозмірних волокон мембран.

Для здійснення зазначеної мети були визначені наступні завдання:

1. Проаналізувати літературу на тему впливу параметрів процесу електроспінінгу на якість утвореної мембрани;
2. Визначити основні параметри, які впливають на утворену мембрану;
3. З'ясувати залежність морфології отриманих мембран від встановлених параметрів процесу електроспінінгу;
4. Дослідити вплив складу вихідних розчинів на гідрофільність отриманих мембран.

Об'єкт дослідження – формування мембран на основі полімолочної кислоти (PLA) методом електроспінінгу.

Предмет дослідження – вплив параметрів електроспінінгу та хімічного складу розчинів на властивості отриманих мембран.

Методи дослідження:

У роботі використовували метод електроспінінгу для створення мембран; Дослідження структури мембран визначали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM). Дослідження поверхневих властивостей здійснювали шляхом вимірювання контактного кута методом сидячої краплі.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Біополімерні структури (волокна і мембрани), їх класифікація

За останні десятиліття розробка біоматеріалів і елементів на їх основі суттєво зросла через велику кількість пацієнтів, які потребують хірургічного втручання [3].

Біоматеріали - це матеріали, які використовують для біологічних цілей, наприклад для лікування травм або вирощування біологічних клітин, вони є біосумісними і при введенні їх в організм стимулюють розвиток і відновлення власних тканин [4].

Біоматеріали прийнято класифікувати за походженням на три категорії – вони бувають біологічними, синтетичними, або виготовленими з декількох компонентів – комбінованими (Рисунок 1.1).

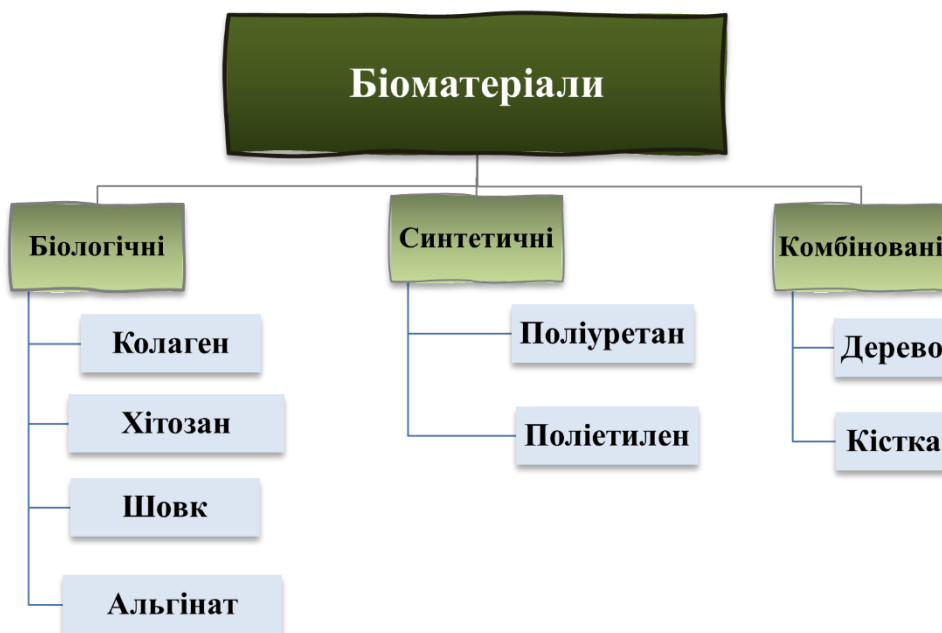


Рисунок 1.1 – Класифікація біоматеріалів за походженням матеріалу

Окрему увагу у сфері медицини привертають саме синтетичні біоматеріали, які мають свою окрему детальну класифікацію. Їх розділяють на різні групи на основі їх кристалічної структури, типу зв'язків та макроструктури. Якщо говорити про класифікацію за типом зв'язку, біоматеріали можна поділити на три категорії: метали, кераміку та полімери (Рисунок 1.2) [5, 6].



Рисунок 1.2 – Класифікація біоматеріалів за типом зв'язку [3].

Біополімери представляють собою високомолекулярні органічні сполуки, що присутні в природних джерелах. Вони складаються з багаторазово повторюваних груп атомів, або ланцюгів (мономерів), з'єднаних між собою міцними валентними зв'язками. Термін біополімер походить від грецьких слів «біо», що означає «природа» та «полімер», що означає «організм». Встановлено, що біополімери є біосумісними та, здебільшого, здатними до біологічного розкладання, що робить їх корисними в різних сферах застосування [7, 8].

Біополімерні структури представлені волокнами або мембранами. Для практичного застосування волокон, їх переплітають між собою, утворюючи мембрани — це дискретна тонка поверхня, яка забезпечує проникнення хімічних речовин, що контактують з нею. Ця межа розподілу може бути молекулярно однорідною або хімічно/фізично неоднорідною, наприклад, складатися з шаруватої структури [9]. Мембрани можна класифікувати на основі природи самої мембрани, природи використовуваного полімеру для виготовлення мембрани, морфології мембрани, геометрії або конфігурації, методів виготовлення, механізму дії (Рисунок 1.3).

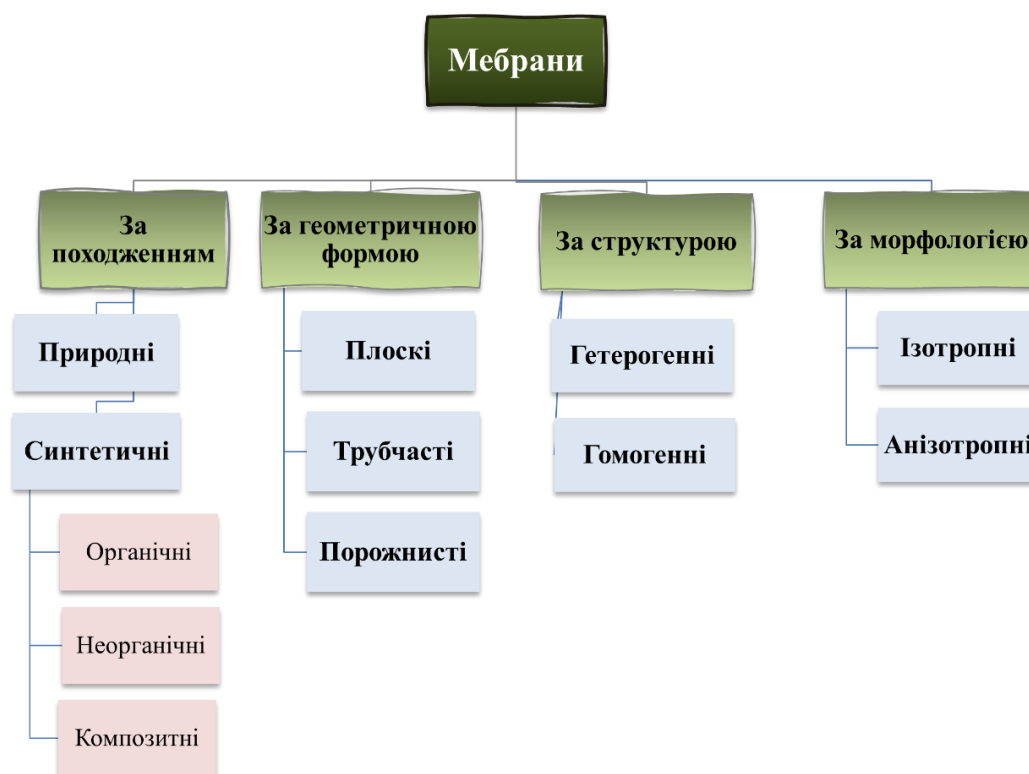


Рисунок 1.3 – Загальна класифікація мембран за різними критеріями [10].

1.2. Медичне застосування біополімерних мембран

Мембранна технологія широко застосовується в медицині, зокрема в ряді методів лікування, що рятують життя [11, 12]. Полімерні мембрани є селективними матеріалами, які використовуються для процесів розділення, зокрема для відокремлення патогенних організмів [13]. Значна частина медичного ринку включає мембрани для гемодіалізу і тканинної інженерії [14]. Мембрани знаходять своє застосування також у доставці ліків до органів і тканин, де їх вивільнення досягається шляхом дифузії діючої речовини через полімерну мембрану, у регенерації тканин, діагностичних пристроях, як покриття для медичних пристроїв, для підвищення оптимальної функціональності органів тощо.

Крім того, електроспінені нановолокна застосовуються для лікування ран або опіків шкіри людини завдяки їх високій пористості, яка забезпечує газообмін, і волокнистій структурі, яка захищає рани від інфекції та зневоднення. Вони також знаходять своє застосування й у косметичному догляді, наприклад,

для загоєння шкіри [15]. Схематичне зображення сфер застосування мембран представлено на рисунку А.1. (Додаток 1) [16].

Мембрани для біомедичного застосування мають широке коло важливих характеристик, якими повинні володіти: відсутність токсичності, повторюваність, біологічна сумісність та здатність до біодеградації.

Біосумісність - це відсутність реакцій з боку імунної системи, що приводить до відторгнення поміщеного в тіло матеріалу. Такі реакції серйозно впливають на роботу біоматеріалів в тілі людини [17].

На сьогоднішній день у медицині широко використовуються як біодегратовані, так і небіодегратовані мембрани. Кожна з них має свої переваги та недоліки, проте небіодегратована мембрана потребує проведення ще одної операції для її видалення, тоді як біодегратована мембрана розсмоктується паралельно з періодом формування нових тканин [18].

1.3. Вплив вибору полімеру на властивості мембран

Вибір полімеру є одним із найважливіших параметрів в техніці електроспінінгу, і обумовлений конкретним застосуванням виготовлених нановолокон [19]. На сьогоднішній день для отримання електроспінених волокон використовується понад 200 типів різних матеріалів, включаючи природні полімери, синтетичні полімери та композитні суміші.

Природні полімери, такі як колаген, желатин, альгінат, хітин, фібриноген та хітозан, отримують з біологічних джерел. У сфері медицини природні полімери показали кращу біосумісність і знижену імуногенність на відміну від синтетичних полімерів, так як мають властиву спорідненість до клітин через унікальну структуру білка, що робить їх перспективними для технології тканинної інженерії. Тканинні каркаси на основі природного полімеру краще функціонують у клінічних умовах.

Синтетичні полімери, такі як поліетиленоксид (PEO), полівініловий спирт (PVA), полімолочна кислота (PLA), полікапролактон (PCL), поліуретан (PU) і поліамід (PA), цінні завдяки чудовим механічним властивостям, таким як

міцність і в'язкопружність, вища швидкість деградації, однорідність, а також нижча вартість сировини. Враховуючи все вищезазначене, синтетичні полімери підходять для широкого спектру застосувань, включаючи тканинну інженерію, доставку ліків і фільтрацію [20, 21, 22].

Існує кілька властивостей полімерів, які безпосередньо впливають на процес електроформування та кінцеву нановолокнисту структуру. Одним з найважливіших параметрів є молекулярна маса полімеру. Більша молекулярна маса, як правило, сприяє кращому поєднанню ланцюгів, що полегшує утворення волокон під час процесу електроспінінгу, тоді як розчин полімеру з низькою молекулярною масою може розпадатися на краплі або утворювати кульки. Також існують специфічні характеристики полімеру, які спричиняють відмінності в цілісності нановолокнистої сітки (в'язкість, вибір розчинника для полімеру) [23].

Не менш важливою характеристикою біомедичних мембрани є її гідрофільність або гідрофобність. Гідрофільні полімери швидко розчиняються та повністю вивільняють інкорпоровані лікарські речовини. З іншого боку, гідрофобні полімери будуть більш стійкими у водному середовищі, спричиняючи повільніше вивільнення активних компонентів. Більшість полімерів, які використовуються для електроспінінгу, є гідрофобними, розчиненими в органічних розчинниках (хлороформі, метанолі тощо) [24].

Загалом, успіх формування полімерних нановолокон під впливом електричного струму з полімерного розчину, а також їх структура та морфологія визначаються набором параметрів, пов'язаних із полімером, розчинником, розчином полімеру, параметрами обробки та умовами навколишнього середовища [25].

1.3.1. Мембрани на основі полімолочної кислоти

Клас поліальфагідроксикислот становить групу полімерів, які були ретельно вивчені та мають гарну біосумісність. У цій групі окреме місце займає

полімолочна кислота (PLA), через її низьку вартість виробництва, нетоксичність і високу механічну міцність. [26, 27]

Полімолочна кислота — універсальний аліфатичний полієфір, який присутній у трьох ізомерних формах (D), (L) і рацемічній (D, L), структурні формули яких представлені на Рисунку 1.4. P(L)LA та P(D)LA є напівкристалічними твердими речовинами, які легко піддаються обробці. Для більшості застосувань вибирають саме (L)-ізомер, оскільки він переважно метаболізується в організмі [28].

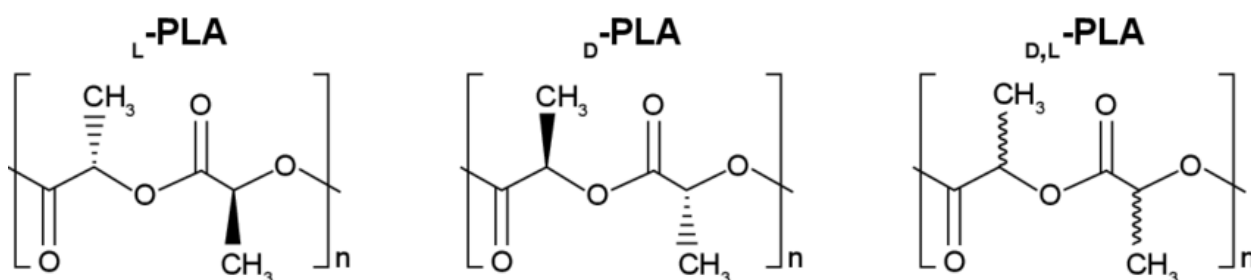


Рисунок 1.4 – Ізомерні форми полімолочної кислоти [29].

Молочна кислота (LA) є складовим мономером для синтезу PLA. Для виробництва застосовуються два поширених способи синтезу: за допомогою прямої поліконденсації або полімеризації з розкриттям кільця молочної кислоти. Сировиною для її синтезу, зазвичай є цукрова тростина або кукурудзяний крохмаль. Для промислового виробництва в основному використовується полімеризація з розкриттям циклу.

PLA є біодеградованим матеріалом, який здатен стимулювати клітини до регенерації тканин та вивільнення ліків, що є основою тканинної інженерії. PLA є біоабсорбованим матеріалом; він не токсичний як у твердому стані, так і при розпаді. Порівняно з іншими подібними полімерами, PLA легко піддається термічній обробці та вимагає низького споживання енергії під час процедури електроспінінгу волокна.

Враховуючи ці характеристики, матеріали на основі PLA вважаються придатними для біомедичних застосувань, які були схвалені Управлінням з харчових продуктів і медикаментів США (FDA) і можуть ефективно відповідати

вимогам до застосування у медичних імплантованих пристроїв; у якості штучних кровоносних судин, ранових пов'язок, каркасів тканинної інженерії і носіїв для доставки ліків [30].

1.3.2. Мембрани з додаванням інших полімерних матеріалів до PLA

Оскільки біосумісність мембрани не можна розглядати з точки зору одного біохімічного шляху через взаємозв'язок між системами комплементу, коагуляції та запалення, важко досягти оптимальних результатів з одним єдиним полімером. Було з'ясовано, що переваги природних і синтетичних полімерів можна поєднати, використовуючи обидва в процесі електроспінінгу.

Композитні матеріали - це конструкційні матеріали, виготовлені шляхом поєднання двох або більше складових матеріалів із різними властивостями. Були проведені різні дослідження комбінацій полікапролактону, покритого желатином, суміші шовку/поліетиленоксиду та гіалурону, полі-L-молочної кислоти або суміш природних полімерів, таких як колаген і хондроїтинсульфат, колаген і хітозан, колаген і еластин з желатином [31].

На сьогоднішній день існує вже доволі багато прикладів модифікації мембрани на основі PLA іншими речовинами. Наприклад срібло, природний антибіотик, широко використовується як протимікробний засіб. Allizond та ін. займалися розробкою мембран на основі PLA, що містять наночастинки срібла (AgNP), які можуть надати чудові антибактеріальні властивості. Було продемонстровано, що срібло ефективно проти різних штамів бактерій, однак висока ціна та токсичність срібла обмежують його використання як антибактеріального засобу [32].

PLA має високий модуль пружності (3,5–3,8 ГПа) і міцності на розрив (48–110 МПа), проте крихкість і низька міцність обмежують його застосування. Саме тому полімерні суміші, такі як PLA-фосфати, PLA-гідроксиапатит і PLA-хітозан, орієнтовані на отримання корисних властивостей, оскільки хітозан є біосумісним полімером зі структурою, подібною до глюкозаміну позаклітинного матриксу. Він виявляє антимікробну активність, а

його гідрофільна поверхня сприяє адгезії, проліферації та диференціації клітин [33].

Окрім вищезазначених модифікаторів мембран, велика кількість статей та оглядів присвячена композитам на основі полікапролакону (PCL) та PLA, для збільшення гідрофільності зв'язків, зниження змочуваності, підвищення міцності [34].

1.4. Метод електроспінінгу та вплив його параметрів на структуру мембран

Електроспінінг було відкрито ще у минулому столітті, але особливої популярності він набув на початку XXI століття, коли дослідники з усього світу почали виявляти інтерес до нанорозмірних властивостей та технологій. Термін «електроспінінг» запроваджений у 1994 році, тоді як до цього використовували термін «електростатичний спінінг» (запатентований компанією Formhals).

У порівнянні з іншими методами, в останнє десятиліття метод електроспінінгу використовувався частіше, оскільки він може утворювати широкий спектр полімерних волокон і має кілька переваг, таких як здатність генерувати волокна на субмікронний рівень. Гнучкість поверхні, невеликий діапазон розмірів, високе співвідношення поверхні до об'єму та економічні переваги були основними причинами застосування електросформованих нановолокон у різних галузях [35]. Проте використання летких розчинників у полімерному розчині призводить до проблем із здоров'ям та безпекою, що суттєво обмежує масштабованість процесу на промисловому рівні [36].

Робочі параметри електроспінінгу, які впливають на морфологію утвореного волокна, можна поділити на три групи: параметри розчину полімеру, параметри безпосереднього процесу електроспінінгу та параметри навколишнього середовища (Рисунок 1.5).

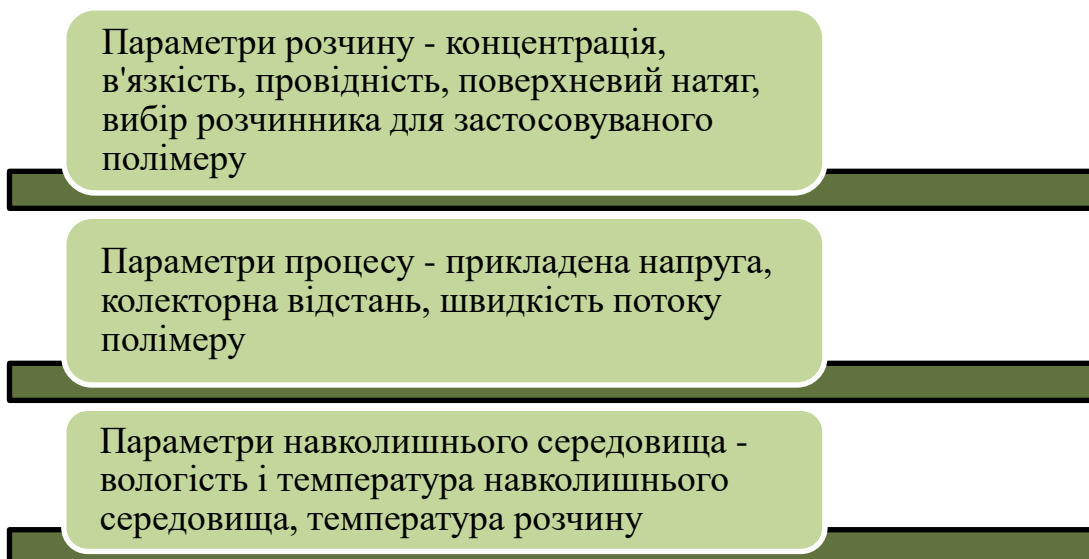


Рисунок 1.5 – Групи параметрів процесу електроспінінгу [37].

1.4.1. Вплив параметрів приготованого розчину на структуру утвореної мембрани

а) Концентрація і в'язкість

Коли твердий полімер розчиняється в розчиннику, в'язкість розчину пропорційна концентрації полімеру. Таким чином, концентрація полімеру в розчині впливає як на в'язкість, так і на поверхневий натяг рідини, що в кінцевому підсумку вирішує здатність розчину електроформувати нановолокна зі збільшеним діаметром у міру збільшення концентрації полімеру.

При низьких концентраціях полімеру, замість електроспінінгу відбувається процес електророзпилення - заряджений струмінь фрагментується на дискретні краплі, перш ніж досягти колектора, у результаті чого утворюється суміш волокон і кульок. При підвищеній концентрації полімеру, у міру збільшення в'язкості, форма вкраплень полімеру на мембрані змінюється від сферичної до веретеноподібної, покращується переплетення полімерних ланцюгів і утворюються нановолокна.

Однак при концентраціях, що перевищують певну межу, в'язкість розчину стає надзвичайно високою, порушуючи потік розчину полімеру через капіляр і

електричні заряди можуть не генерувати достатньої сили для розтягування розчину з утворенням волокон.

Під час приготування розчину для електроспінінгу число сплутування може використовуватися для прогнозування утворення волокон, яке визначається за формулою 1.1:

$$(n_e)_{soln} = \frac{M_w}{(M_e)_{soln}} = \frac{(\phi_p M_w)}{M_e} \quad (1.1)$$

Де M_w — молекулярна маса,

M_e — молекулярна маса розчину,

ϕ_p — об'ємна частка полімеру.

Дослідження Shenou et al показало, що коли значення n_e більше 3,5, гладкі волокна утворюються для полістиролу та полімолочної кислоти, розчинених у відповідному розчиннику. Коли $2 < n_e < 3,5$, утворюється суміш бісеру та волокон, а при $n_e < 2$ волокна не утворюється.

б) Провідність розчину

Провідність розчину в основному визначається типом полімеру, використовуваним розчинником і наявністю іонізованих солей. Загалом було помічено, що збільшення провідності розчину призводить до суттєвого зменшення діаметра нановолокна; було показано, що радіус струменя нановолокна обернено пропорційний кубічному кореню з електропровідності розчину.

Додавання солей до розчину полімеру підвищує електропровідність та поверхневу щільність заряду розчину. Це також має перевагу у зниженні критичної напруги, необхідної для ініціювання процесу електроспінінгу. Однак це вводить домішки в кінцевий полімерний продукт [38].

в) Поверхневий натяг

Для початку процесу електроспінінгу необхідною умовою є подолання поверхневого натягу розчину. При низькому поверхневому натягу відбувається

сильніша взаємодія між полімерами та молекулами розчинника, як наслідок, молекули розчинника намагаються поширитися на переплутані молекули полімеру, що призводить до утворення волокон без «бісеру», а при вищому поверхневому натягу молекули розчинника прагнуть набути сферичної форми, тому очікується утворення кульок.

Щоб зменшити поверхневий натяг, можна використовувати розчинник з низьким поверхневим натягом або додавати в розчин поверхнево-активну речовину. Однак не обов'язково нижчий поверхневий натяг розчину завжди буде придатним для процесу електроспінінгу [39].

з) Вибір розчинника

Двома важливими параметрами для вибору розчинника є розчинність полімеру в розчиннику та температура кипіння розчинника як показник його леткості. Як правило, леткі розчинники є кращим варіантом, оскільки вони полегшують дегідратацію нановолокон під час траєкторії від кінчика голки до поверхні колектора через їх нижчу температуру кипіння і, отже, швидку швидкість випаровування. Однак слід уникати летких розчинників із дуже низькою температурою кипіння, оскільки вони можуть випаровуватися на кінчику капіляра, що призведе до закупорювання та перешкоджання швидкості потоку розчину полімеру. Натомість розчинники з високими температурами кипіння можуть не повністю зневоднюватися до того, як досягнуть колектора, що призводить до морфології плоских нановолокон у вигляді стрічки. Тому для досягнення бажаної пористості та топографії нановолокна можна використовувати суміш двох розчинників з різними температурами кипіння.

1.4.2. Вплив параметрів процесу на структуру утвореної мембрани

а) Швидкість потоку

Швидкість потоку полімерного розчину через капіляр впливає на діаметр нановолокна, пористість і геометрію електроспінених нановолокон. Щоб зберегти форму конуса Тейлора на кінчику капіляра та уникнути дефектів

кульок, потрібна мінімальна швидкість потоку полімеру, аби забезпечити достатньо часу для випаровування розчинника.

В дослідженні, проведеному Зонгом і його колегами було показано, що чим нижча швидкість потоку розчину, тим менший діаметр утворюваних електроволокон і дефектів кульок.

б) Колекторна відстань

Відстань від капіляра до колектора впливає на розмір і морфологію утворених нановолокон, однак його вплив відносно менш глибокий порівняно з іншими обговорюваними змінними обробки. Необхідно підібрати оптимальну відстань між капіляром і колектором, так як по обидві сторони цього діапазону може спостерігатися утворення кульок або електророзпилення замість електроспінінгу. Як правило, зі збільшенням відстані між капіляром і колектором діаметр електроспінінгованих нановолокон зменшується [40].

в) Напруга

Прикладена напруга є вирішальним фактором у електроспінінгу, оскільки порогова напруга має бути перевищена, щоб заряджені струмені викидалися з конуса Тейлора. Як правило, для ініціювання струменя потрібна прикладена напруга понад 6 кВ. Після її досягнення відбувається утворення волокна, яке разом із електричним полем викликає необхідні зміни в розчині та запускає процес електроспінінгу. Це порогове значення прикладеної напруги змінюється залежно від типу розчину полімеру. Існує оптимальний діапазон прикладеної напруги або напруженості електричного поля для даної системи полімер-розчинник, у якому бажано утворювати нановолокна. Електричне поле, яке може бути слабшим або сильнішим за це критичне значення, призведе до утворення “полімерних кульок” або навіть пригнічення ініціювання струменю полімеру.

Зі збільшенням прикладеної напруги понад критичне значення, діаметр нановолокна спочатку зменшується, а потім збільшується після певної точки. Початкове зменшення діаметра нановолокна пояснюється вищим

ступенем розтягування струменя у зв'язку зі збільшенням відштовхування заряду всередині струменя та сильним зовнішнім електричним полем як наслідок збільшення прикладеної напруги [41].

Напруга також впливає на розташування молекул волокна. При високій напрузі через електростатичне ослаблення молекул полімеру вони стають більш упорядкованими, що покращує кристалічність волокон.

з) Діаметр голки

Нановолокна, електроспінені з малими діаметрами голок, тонші, гладкіші, не містять бісеру та мають більшу пористість волокон, ніж з використанням голок великого діаметру. Як зазначалося вище, більш висока прикладена напруга, менший діаметр голки та нижча швидкість потоку призводять до більш тонких електроспінених нановолокон [42].

1.4.3. Вплив параметрів середовища на структуру утвореної мембрани

Параметри навколишнього середовища, такі як вологість і температура, також впливають на діаметр і морфологію волокна. Підвищена температура призводить до нижчої швидкості випаровування розчинника, тому зарядженому струменю знадобиться більше часу для затвердіння. Також вона може вплинути на зменшення в'язкості розчину полімеру, через що викликає більш високе розтягування волокон, у результаті чого, їх товщина зменшується.

Підвищення вологості під час електроспінінгу призводить до утворення дрібних круглих пор на поверхні волокна. Подальше підвищення вологості може спричинити утворення волокна з неоднорідною структурою. Тоді як при низькій вологості видалення розчинника з кінчика голки відбувається повільніше, ніж швидкість випаровування розчинника, що спричиняє засмічення кінчика голки та припинення процесу електроспінінгу [39].

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

2.1. Основи процесу електроспінінгу

Електроспінінг є унікальною технологією, яка забезпечує операційну простоту експлуатації і недорогу вартість, що дозволяє виготовляти полімерні волокна як з суцільним, так і з порожнистим простором, надзвичайно довгі, однорідні за діаметром і різноманітні за складом.

Основний принцип формування дуже тонких волокон за допомогою електроспінінгу полягає в одновісному розтягуванні або подовженні в'язкопружного струменя, отриманого з розчину або розплаву полімера в безперервні волокна з розмірами від мікронів до нанометрів. Цей метод схожий на промисловий процес витягування мікрОВОЛОКОН, але він використовує електростатичне відштовхування між поверхневими зарядами для безперервного зменшення діаметра в'язкопружного струменя або склоподібної нитки, а не механічну силу або силу зсуву.

Типова установка для електроспінінгу складається з трьох основних компонентів: високовольтного джерела живлення, спінеретки (металевої голки) і колектора (переважно металевого) (Рисунок 2.1).

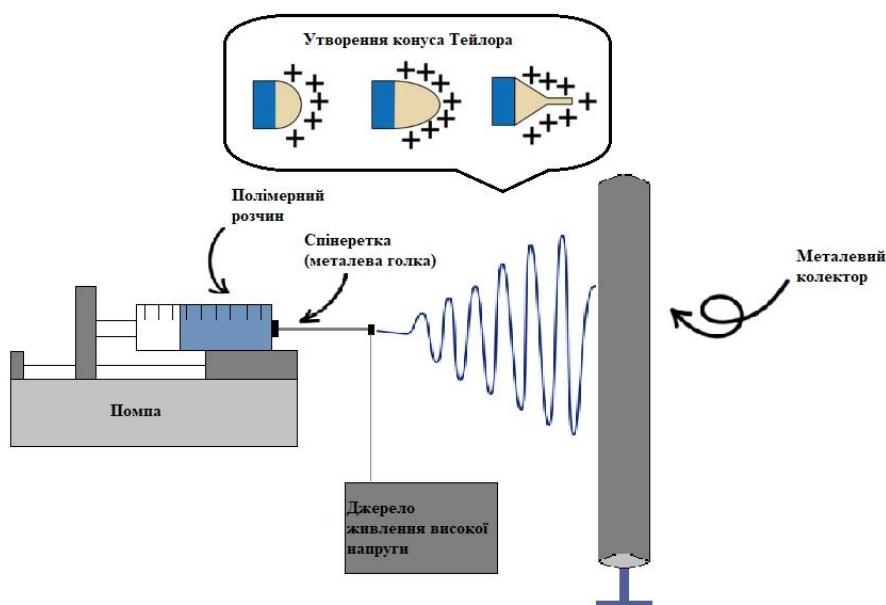


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення процесу голчастого електроспінінгу

Розчин полімеру подається через сопло-спінеретку, яке одночасно діє як електрод, до якого прикладається високе електричне поле. У процесі електроспінінгу розчин полімеру, який утримується поверхневим натягом на кінці капілярної трубки, піддається дії електричного поля, завдяки чому, на поверхні рідини створюється заряд. Взаємне відштовхування зарядів викликає силу, прямо протилежну поверхневому натягу. Із збільшенням напруженості електричного поля напівсферична поверхня розчину на кінчику капілярної трубки подовжується, утворюючи конічної форми, відомої як конус Тейлора. Коли електричне поле досягає критичного значення, при якому електрична сила відштовхування перемагає силу поверхневого натягу, з вершини конуса Тейлора викидається струмінь розчину. Оскільки цей струмінь заряджений, його траєкторію можна керувати електричним полем. Коли струмінь рухається в повітрі, розчинник випаровується, залишаючи заряджене полімерне волокно, яке неупорядковано лягає на колекторі [43, 44, 45].

Традиційно, застосовується лише одна порожниста металева голка, проте часто, такий тип ускладнює процес контролю внутрішньої пористості, морфології та структури волокнистих матеріалів. Таким чином, волокна, вироблені за допомогою звичайної спінеретки, часто мають обмежене застосування в більшості біомедичних областей [46]. Тим не менш, електроспінінг з одинарною голкою є одним з найпоширеніших типів електроспінінгу і саме він буде застосовуватись для виготовлення мембран у цій дипломній роботі.

У даній роботі використовувалась машина для електроспінінгу Linari RT Advanced (Італія), яка є найбільш технологічно передовою електропрядильною машиною для промислового виробництва та передових досліджень. Особливістю цієї системи є те, що колектор залишається нерухомим, а шприци рухаються по вертикальній осі. Ця технологія, у поєднанні з вертикальним колектором і вагою машини 300 кг, дозволяє досягати

швидкості до 5000 об / хв, не викликаючи коливань і залишаючись тихим пристроєм.

Перевагами цього приладу, у порівнянні з іншими машинами електроспінінгу, що представлені на ринку, є:

- Можливість заміни колекторів;
- Безшумність;
- Використання промислових компонентів Omron Electronics для керуючої електроніки гарантує максимальну надійність системи навіть у важких умовах експлуатації;
- Безпека: відкриття прядильної камери блокується при наявності високої напруги. Наявна також система активного контролю для усунення високовольтних розрядів [47].

2.2. Методика приготування розчину полімеру

Полімолочна кислота (PLA) - це термопластичний поліестер, який вважається перспективним екологічно чистим біополімером, оскільки синтезується з нетоксичної відновлюваної молочної кислоти, яку отримують із продуктів бродіння цукрів [48].

Фізичні властивості PLA мають значення в перспективі промислового застосування. PLA полімери варіюються від аморфного склоподібного полімеру до напівкристалічного та високоткристалічного полімеру з температурою кристалізації 60–65°C, температурою плавлення 130–180°C і модулем Юнга 2,7–16 ГПа. Термостійка PLA може витримувати температуру 110 °C. Загалом, механічні властивості PLA залежать від її напівкристалічної структури, аморфної структури та кристалічності, на що у свою чергу, також впливає молекулярна маса полімеру. Наприклад, при збільшенні молекулярної маси PLA кристалічність знижується за рахунок утворення довгого полімерного ланцюга [49, 50].

Полімерні розчини для електроспінінгу готували шляхом розчинення PLA (GoodFellow) в хлороформі (CHL) (CHEMPUR) і системі бінарних розчинників

ацетону (AC) (WARCHEM) та диметилформаміду (DMF) (CHEMPUR) у різних об'ємних співвідношеннях для отримання 5 та 10% мас./об. концентрації полімеру. Використані реактиви представлені на рисунку 2.2.



Рисунок 2.2 – Використовувані реактиви для процесу електроспінінгу: PLA (GoodFellow, England), хлороформ (CHEMPUR, Poland), ацетон (WARCHEM, Poland) та диметилформамід (CHEMPUR, Poland).

Для приготування всіх розчинів розчинники додавали до попередньо зваженої кількості полімеру в скляній колбі, накритуою чашкою петрі. Всі розчини перемішували магнітною мішалкою при кімнатній температурі (20-22°C) протягом 2 годин до повного розчинення полімеру (Рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Приготовані полімерні розчини PLA у розчинниках
У результаті отримали наступні полімерні розчини для електроспінінгу:

Зразок 1: 5% розчин PLA розчинений у CHL, з додаванням АС та DMF у співвідношенні 1:1;

Зразок 2: 5% розчин PLA розчинений у CHL, з додаванням АС;

Зразок 3: 5% розчин PLA розчинений у CHL, з додаванням АС та DMF у співвідношенні 7:3;

Зразок 4: 5% розчин PLA розчинений у CHL, з додаванням АС та DMF у співвідношенні 3:7;

Зразок 5: 10% розчин PLA розчинений у CHL, з додаванням АС та DMF у співвідношенні 1:1.

Дослідження показують, що використання лише одного розчинника має негативну тенденцію у структурі виготовлених нанониток: зразки виготовлені на основі хлороформу утворюють кілька нановолокон з великою кількістю полімерних включень (Рисунок А.2 (а)); зразки з розчинником диметилформамідом (Рисунок А.2 (b)) (Додаток 1) не можуть утворювати нановолокна взагалі, ймовірно, через вищі діелектричні константи, утворюючи лише згустки крапель на колекторі. Диметилформамід також має вищу температуру кипіння, що може бути можливою причиною того, що полімерний струмінь не мав достатньо часу для повного висихання на шляху до колектора. Лише ацетон (Рисунок А.2 (c)) (Додаток 1) може виробляти достатню кількість волокон для утворення нановолокнистої структури через його високу діелектричну проникність, провідність та низький поверхневий натяг [51].

Полімолочна кислота, з усіх перерахованих вище полімерів, добре розчиняється лише у хлороформі, тоді як у ацетоні та диметилформаміді вона має низьку розчинність. Не зважаючи на те, що вищеперераховані розчинники є непридатними для виробництва бездефектних нановолокон, вони показали непогані результати у суміщенні між собою. Основні властивості вищезазначених розчинників перераховані у таблиці 2.1 [52, 53].

Таблиця 2.1 – Властивості розчинників (η – в'язкість за температури 25°C, ϵ – діелектрична проникність за температури 20°C, σ – поверхневий натяг за температури 20°C) [53]

Розчинник	Тип	$T_{\text{кип}}$ (°C)	η (мПа·с)	ϵ	σ (мН/м)
Ацетон (АС)	Полярний	56	0,308	20,6	23,3
Диметилформамід (DMF)	Полярний	153	0,920	36,7	35,0
Хлороформ (CHL)	Неполярний	61	0,563	4,80	27,2

Саме тому у даній роботі була використана комбінація трьох різних розчинників для створення розчину, з якого в подальшому будуть виготовлятися нановолокна: хлороформу, ацетону та диметилформаміду.

2.3. Дослідження морфології мембран

Для дослідження морфології отриманих мембран використовується скануюча електронна мікроскопія (SEM), що забезпечує відмінну роздільну здатність [54].

SEM вважається найпопулярнішим із мікроскопічних методів через легкість підготовки зразків і загальну простоту інтерпретації зображень. Цей вид мікроскопічного аналізу дає дані про морфологію та топографію готових мембран. Крім того, SEM можна використовувати для визначення розміру пор у випадку пористої мембрани.

Більшість зразків мембран потребують підготовки перед використанням SEM. По-перше, зразки повинні бути твердими і не перевищувати площу 10 на 4 см. Якщо зразок більший, його необхідно розрізати на менші частини. По-друге, враховуючи те, що електрони взаємодіють з атомами зразків, створюючи сигнали, що містять інформацію про топографію поверхні зразка, вони повинні бути електропровідними, щоб мати хорошу якість зображення. Через слабку провідність більшості полімерів, поверхню мембрани необхідно покрити провідним матеріалом, таким як золото або паладій. Зазвичай, зразок

покривається за допомогою пристрою для напилення для утворення тонкої плівки золота. Окрім покращення якості аналізованих зображень, покриття також зменшує термічне пошкодження зразка внаслідок накопичення заряду.

Крім того, спостереження повинно проводитися у вакуумі, щоб запобігти розсіюванню електронів на молекулах повітря, що блукають. По суті, зразок із покриттям поміщають у камеру SEM, викачуючи повітря з камери, створюючи вакуум. Потім промінь електронів високої енергії випускається електронною гарматою, розташованою у верхній частині установки, яка рухається вниз по колоні через серію магнітних лінз, щоб сфокусувати промінь у дуже тонку точку. Сфокусований промінь потрапляє на поверхню зразка, створюючи вторинні електрони, які притягуються та збираються детектором, а потім перетворюються на сигнали. Потім ці сигнали посилюються, аналізуються та перетворюються на зображення рельєфу поверхні зразка [55].

SEM має переваги та обмеження. До переваг даного методу відносять те, що він характеризує мембрану шляхом надання практичної та прямої структурної інформації про мембрану, що призводить до вражаючих аналітичних результатів. Обмеження SEM полягає у проблемах дослідження дуже маленької площі та необхідність висушування перед аналізом, що у деяких зразках призводить до небажаного руйнування структури [56].

Це пояснюється тим, що аналіз SEM виконується у вакуумі, що у разі вологої мембрани, може призвести до випаровування зразка. Слід зазначити, що для вимірювання розміру пор SEM можна використовувати у випадку, якщо вони мають діаметр десятків мікрометрів. Вимірювання тонких плівок товщиною менше 10 нм не рекомендуються через нижчу роздільну здатність SEM [57].

У даній роботі для дослідження структури мембрани використовувався скануючий електронний мікроскоп (SEO-SEM Inspect S50-B) з енергодисперсійним спектрометром AZtecOne обладнаним детектором X-MaxN20 (Oxford Instruments plc.). (Рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Скануючий електронний мікроскоп SEO-SEM Inspect S50-B

Важливими параметрами та перевагами цього мікроскопа є:

- Енергодисперсійний спектрометр AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc);
- Джерело електронів: вольфрамовий катод з термоелектричною емісією;
- Можливість електромагнітного регулювання отвору променя без встановлення блоку механічних діафрагм;
- Автоматичний вибір оптимального струму катодного нагрівача та автоматичне фокусування електронної гармати;
- Восьмиполюсна конструкція стигматора з функцією збереження параметрів для роботи при різних збільшеннях і прискорювальних напругах;
- Електромагнітна система позиціонування колони;
- Автоматичне регулювання струму електромагнітних лінз та електрооптичної системи з можливістю ручного регулювання налаштувань [58].

Для збільшення електропровідності, перед аналізом зразки були покриті золотим напиленням з використанням пристрою Cressington 108auto (Рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Апарат для нанесення покриття Cressington 108auto

2.4. Дослідження поверхневих властивостей мембран

Змочуваність - це фізичний параметр, який виражає здатність твердого тіла до змочування рідиною при конкретній температурі. Змочуваність є важливим параметром для мембрани, яка має контактувати зі складною рідиною та тканиною *in vivo* та впливає на клітинну адгезію, проліферацію та деградацію мембрани [59].

Даний параметр можна охарактеризувати шляхом вимірювання контактного кута. Він визначається геометрично як кут, утворений рідиною на трифазній межі, де перетинаються рідина (L), газ (G) і тверде тіло (S) (Рисунок 2.6). Міжфазний натяг, утворює рівноважний контактний кут змочування (θ), що виражається рівнянням Юнга (Формула 2.1).

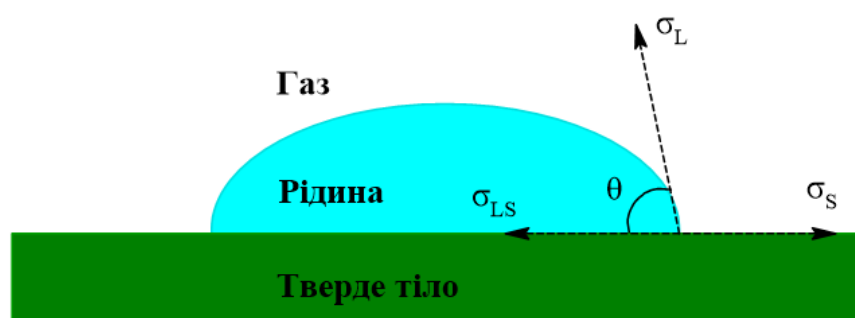


Рисунок 2.6 – Схематичне зображення для розуміння кутів у рівнянні Юнга

$$\cos\theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (2.1)$$

Де σ_S — поверхневий натяг тверда речовина-газ,

σ_{LS} — поверхневий натяг тверда речовина-рідина;

σ_L — поверхневий натяг рідина-газ.

Низькі значення контактного кута вказують на те, що рідина добре розподіляється по поверхні, тоді як високі значення контактного кута показують поганий розподіл. Якщо кут контакту менший за 90 градусів, це означає що рідина змочує поверхню, тобто вона є гідрофільною. Якщо контактний кут перевищує 90 градусів, кажуть, що поверхня не змочується цією рідиною, або є гідрофобною.

Деякі важливі параметри можуть впливати на значення контактного кута мембрани, як рН, який впливає на заряд як поверхні мембрани, так і макромолекул рідини.

Так як поверхня нановолокон або нановолокнистих композитів не є ідеально плоскою, результати вимірювання контактного кута на нановолокнистих мембранах слід інтерпретувати дуже обережно, як функцію змочуваності нановолокон [60, 61].

Для вимірювання контактного кута поверхні існує низка методів, таких як: метод Вільгельмі, метод голки, метод меніска та метод сидячої краплі, який серед усіх перерахованих є найбільш використовуваним.

У методі сидячої краплі рідина з відомим поверхневим натягом поміщається на тверду поверхню за допомогою шприца. Діаметр краплі має бути від 2 до 5 мм; це гарантує, що крайовий кут не залежатиме від діаметра. Після чого вимірюється безпосередньо кут між твердою поверхнею і рідиною в точці контакту трьох фаз [62].

Для вимірювання контактного кута необхідний спеціальний прилад – гоніометр. Це оптичний пристрій лабораторного призначення, який розрахований на виконання вимірювань кутів, що утворюються між плоскими гранями, які здатні відбивати світлові промені [63].

Для дослідження поверхневих властивостей у даній роботі використовувався метод сидячої краплі; вимірювання реалізовувалось за

допомогою гоніометру data physics OCA 15 EC, серія GM-10-474 V-5.0 (Data Physics, Filderstadt, Germany) (Рисунок 2.7), який є вимірювальним пристроєм початкового рівня для професійного вимірювання контактного кута та аналізу форми краплі.



Рисунок 2.7 – Гоніометр data physics OCA 15EC

Основні риси гоніометру OCA 15EC:

- Має столик для зразків, що рухається по горизонталі (магнітна система ковзання) і регулюється по вертикалі;
- Високоєфективний 6,5-кратний зум-об'єктив;
- Вбудований безперервний точний фокус і регульований кут огляду;
- Відеовимірювальна система з камерою USB.

Діапазон вимірюваних значень крайового кута складає $0-180^\circ$ з точністю $\pm 0,1^\circ$; поверхнева вільна енергія: $0,01 - 2000$ мН/м з точністю $0,01$ мН/м [64, 65].

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Вибір полімерів, розчинників та параметрів електроспінінгу

Першим етапом було приготування розчинів для подальшого процесу електроспінінгу. Полімолочну кислоту послідовно розчиняли в хлороформі (CHL), ацетоні (АС) та диметилформаміді (DMF). Співвідношення компонентів в отриманих розчинах наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Співвідношення полімеру, розчинників та активних компонентів в розчинах для електроспінінгу

Номер зразку	PLA	CHL	АС	DMF
1	5%	10 мл	5 мл	5 мл
2	5%	10 мл	10 мл	-
3	5%	10 мл	7 мл	3 мл
4	5%	10 мл	3 мл	7 мл
5	10%	10 мл	5 мл	5мл

При повному розчиненні полімолочної кислоти в розчинниках отримано прозорий в'язкий розчин (Рисунок 3.1).

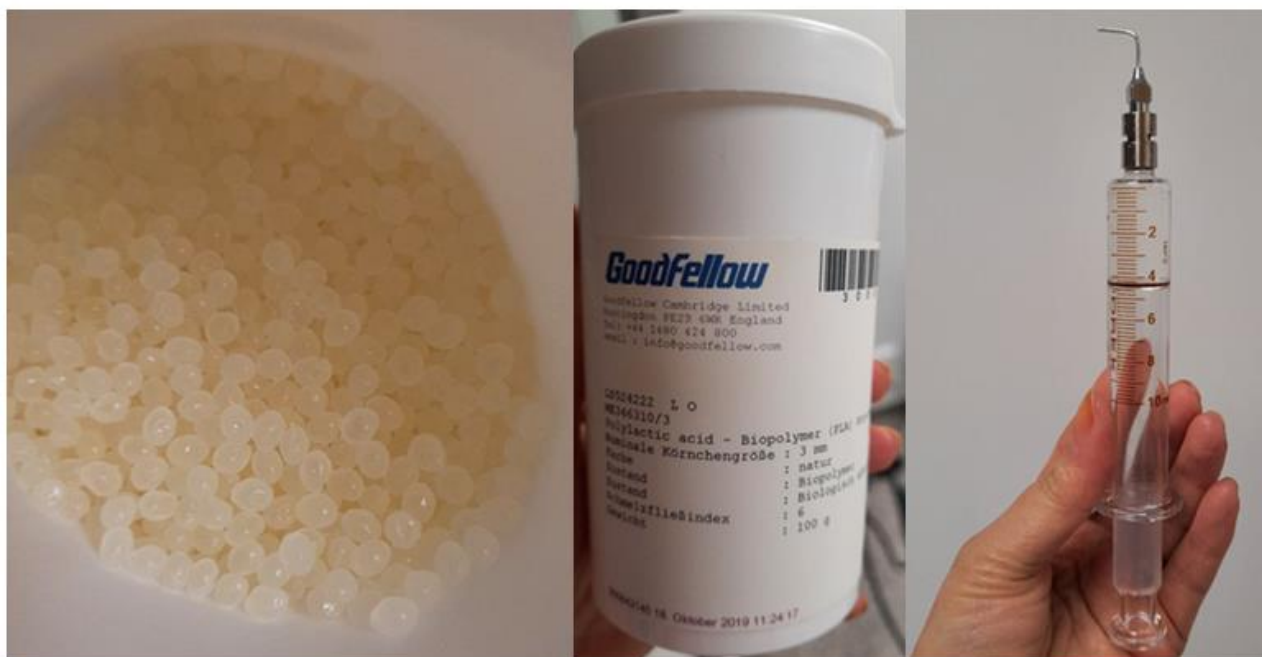


Рисунок 3.1 – Полімолочна кислота (гранули), та розчин в шприці отриманий після її повного розчинення

Стабілізований розчин наночастинок срібла AgNP (NanoPure, Польща) з концентрацією 3 г/л додавали до готових полімерних розчинів після повного розчинення полімолочної кислоти в концентраціях зазначених в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Співвідношення полімеру, розчинників та наночастинок срібла в розчинах для електроспінінгу

Номер зразку	PLA	CHL	AC	DMF	AgNPs
1	5%	10 мл	5 мл	5 мл	2 мл
2	5%	10 мл	10 мл	-	2 мл
3	5%	10 мл	7 мл	3 мл	1 мл
4	5%	10 мл	3 мл	7 мл	1 мл
5	10%	10 мл	5 мл	5мл	-

Для введення полімеру в процесі електроспінінгу, як ємність для полімерних розчинів використовували спеціальний скляний шприц ємністю 10 мл та металеву голку з соплом діаметром 1 мм (Рисунок 3.2).

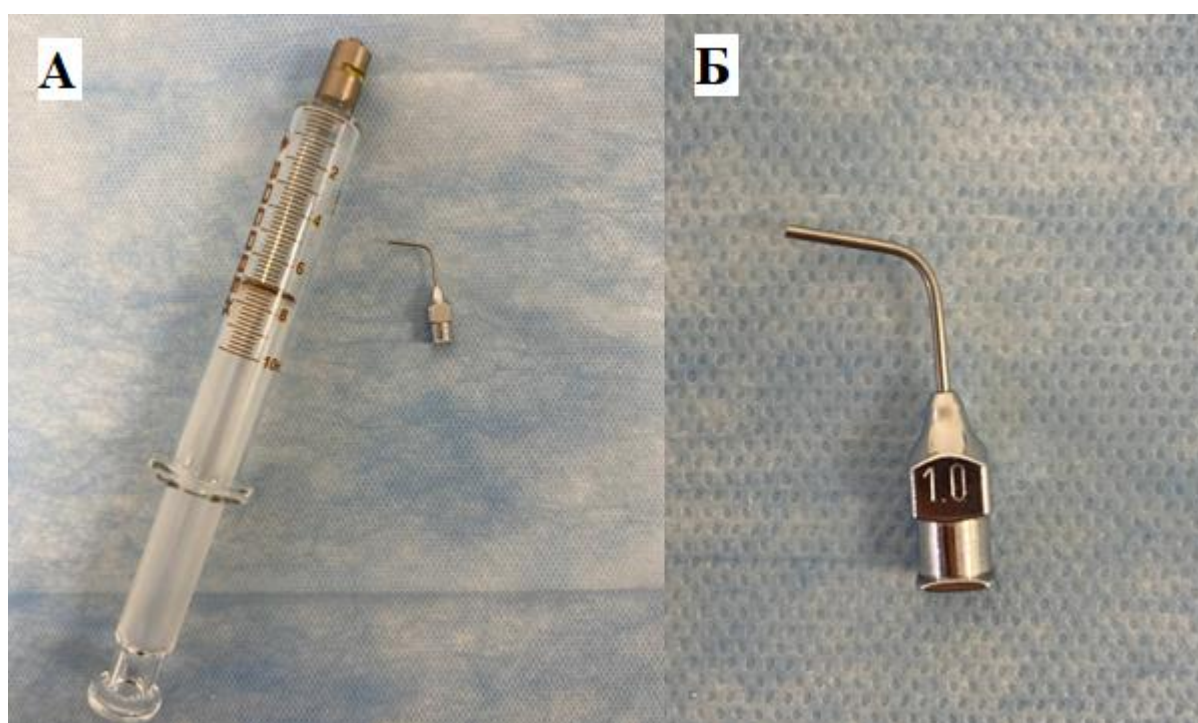


Рисунок 3.2 – а) скляний шприц для подачі розчину полімеру; б) металева голка

Шприц наповнювали відповідним розчином полімеру, після чого наповнений шприц з голкою, до якої під'єднувався електрод, поміщали на

станцію, за допомогою якої реалізовувалась подача полімерного розчину (Рисунок 3.3).



Рисунок 3.3 – Електрод під'єднаний до голки шприця

Крім того, використовували колектор з алюмінієвого сплаву з висотою 25 см та діаметром 20 см, який попередньо обгортали операційною серветкою з нетканого матеріалу для полегшення відшарування виготовленої мембрани (рисунок 3.4).

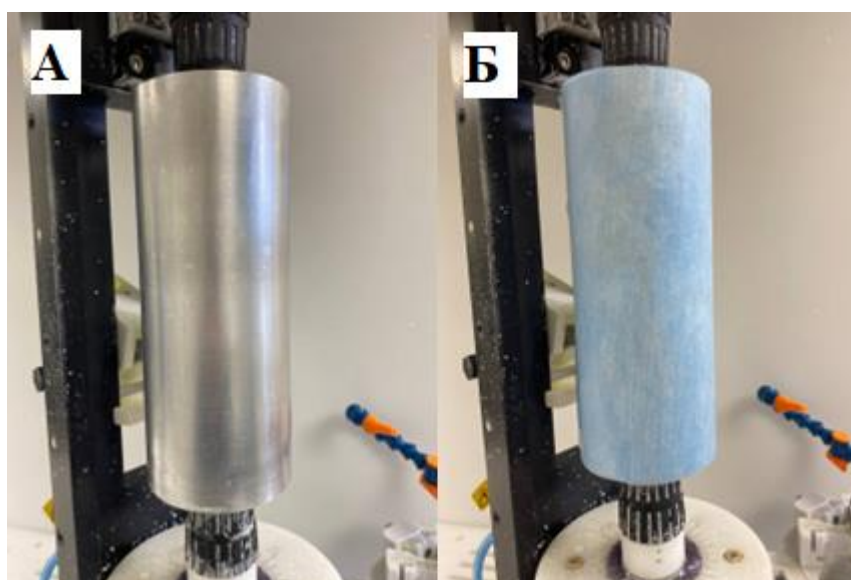


Рисунок 3.4 – Колектор з алюмінієвого сплаву а) без серветки; б) з серветкою

Також був встановлений обдув носика голки, для обривання утвореної нитки та очищення від надлишкової кількості полімеру кожні 60 секунд

тривалістю по 2 секунди. На рисунку 3.5 представлено процес електроспінінгу та утворена мембрана, а також програмне забезпечення.

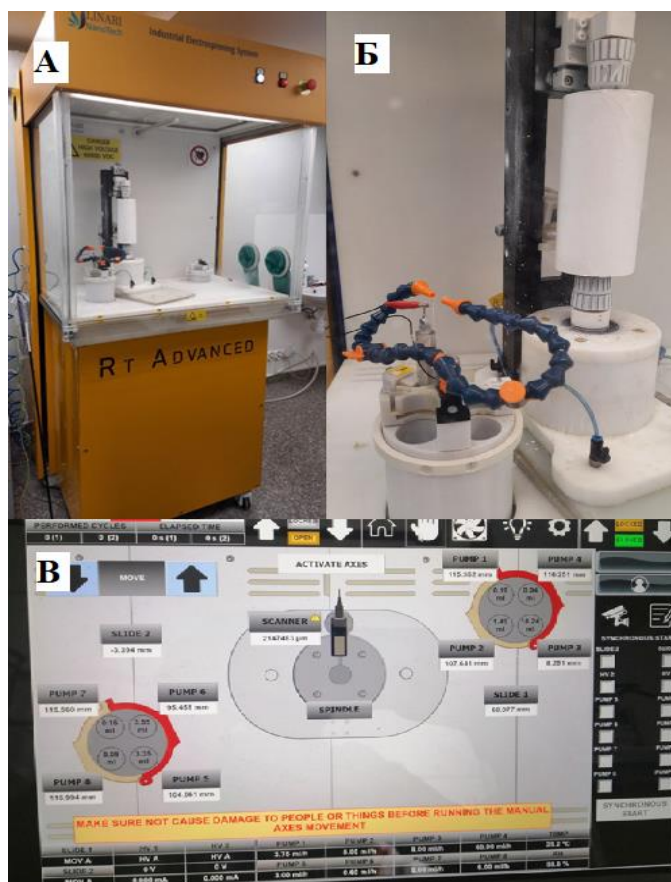


Рисунок 3.5 – а) прилад для електроспінінгу, б) система подачі полімеру, обдув і колектор, в) програмне забезпечення для встановлення параметрів експерименту

В програмі налаштування станції були задані наступні параметри, зазначені у таблиці 3.3:

Таблиця 3.3 – Параметри експериментів

Назва параметру	Встановлене значення
Висота підйому станції	80 мм
Початкова позиція станції	0 мм
Швидкість руху станції	20 мм/с
Швидкість обертання колектора	800 об/хв-1000 об/хв

Усі виготовлені розчини полімеру спінили при сталих атмосферних параметрах навколишнього середовища тривалістю по 60 хвилин кожен.

3.2. Дослідження морфології одержаних мембран

У результаті було утворено мембрани з візуально рівномірним покриттям серветки, які мали відносно однаковий вигляд (Рисунок 3.6).

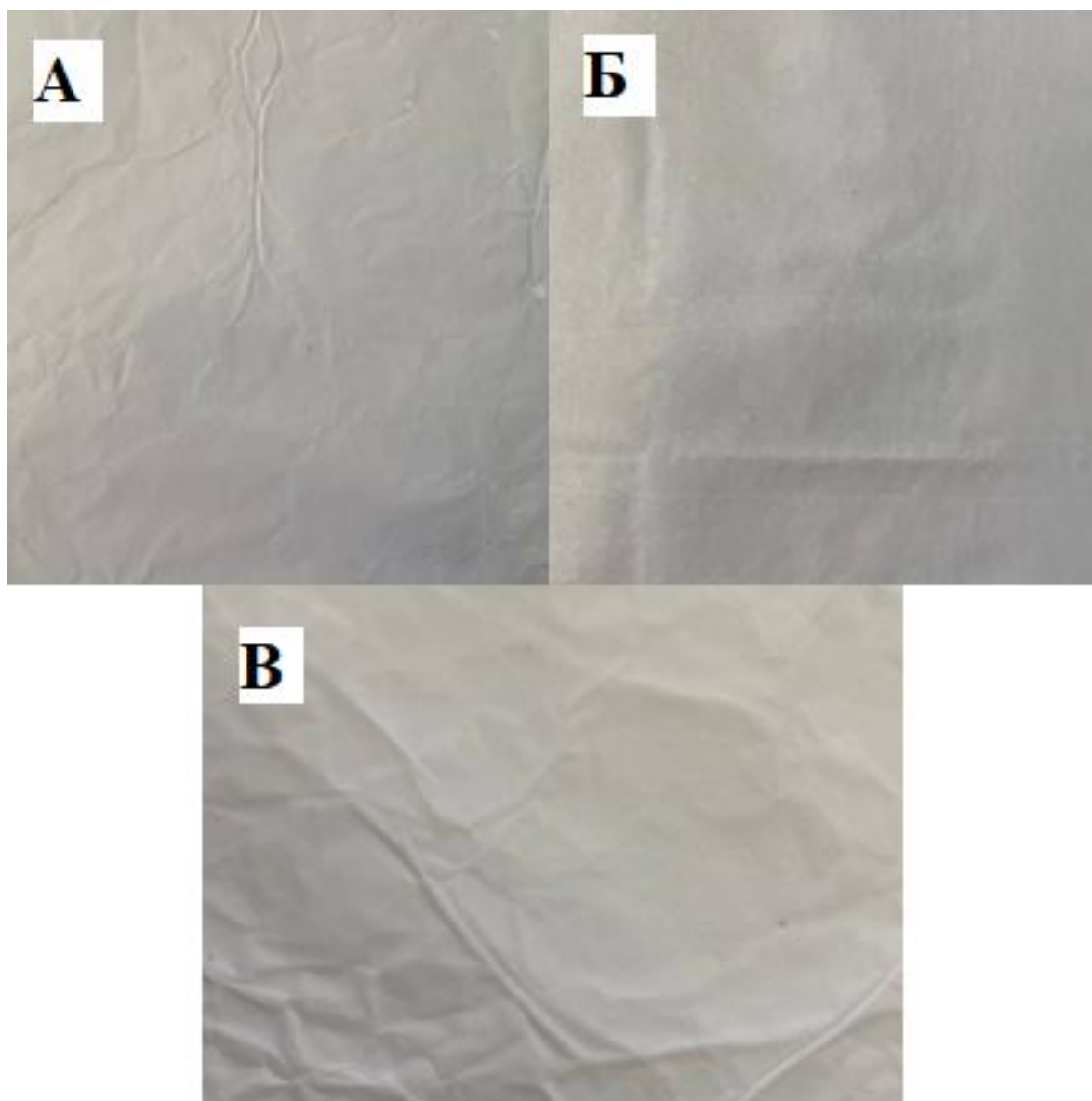


Рисунок 3.6 – Утворені мембрани а) зразок 1; б) зразок 2; в) зразок 5.

Самі параметри процесу електроспінінгу, які подані у таблиці 3.4, було підібрано таким чином, щоб візуально можна було побачити утворення конуса Тейлора та полімерної нанонитки, що виходить з нього.

Таблиця 3.4 – Параметри процесу електроспінінгу зразків на основі PLA

Номер зразку	Назва параметру	Встановлене значення
Зразок 1	Подана напруга	35 кВ
	Швидкість потоку	20 мл/год
	Відстань від голки до колектора	14 см
	Швидкість обертання колектора	800 обертів/хв
Зразок 2	Подана напруга	20 кВ
	Швидкість потоку	5 мл/год
	Відстань від голки до колектора	14 см
	Швидкість обертання колектора	800 обертів/хв
Зразок 3	Подана напруга	15 кВ
	Швидкість потоку	2 мл/год
	Відстань від голки до колектора	12 см
	Швидкість обертання колектора	1000 обертів/хв
Зразок 4	Подана напруга	14 кВ
	Швидкість потоку	2 мл/год
	Відстань від голки до колектора	12 см
	Швидкість обертання колектора	1000 обертів/хв
Зразок 5	Подана напруга	35 кВ
	Швидкість потоку	2 мл/год
	Відстань від голки до колектора	12 см
	Швидкість обертання колектора	1000 обертів/хв

Дослідження морфології поверхні отриманих мембран, структури волокон, їх орієнтації було проведено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEO-SEM Inspect S50-B) з енергодисперсійним спектрометром AZtecOne обладнаним детектором X-MaxN20 (Oxford Instruments plc.). Параметри процесу: робоча відстань приблизно 7,3 мм і прискорювальна напруга 10 кВ, збільшення від x500 до x25000. Для збільшення електропровідності, перед аналізом зразки

були покриті золотим напиленням з використанням пристрою Cressington 108 auto протягом 60 секунд.

Морфологія поверхні зразків 1 і 2 представлена на рисунку 3.7.

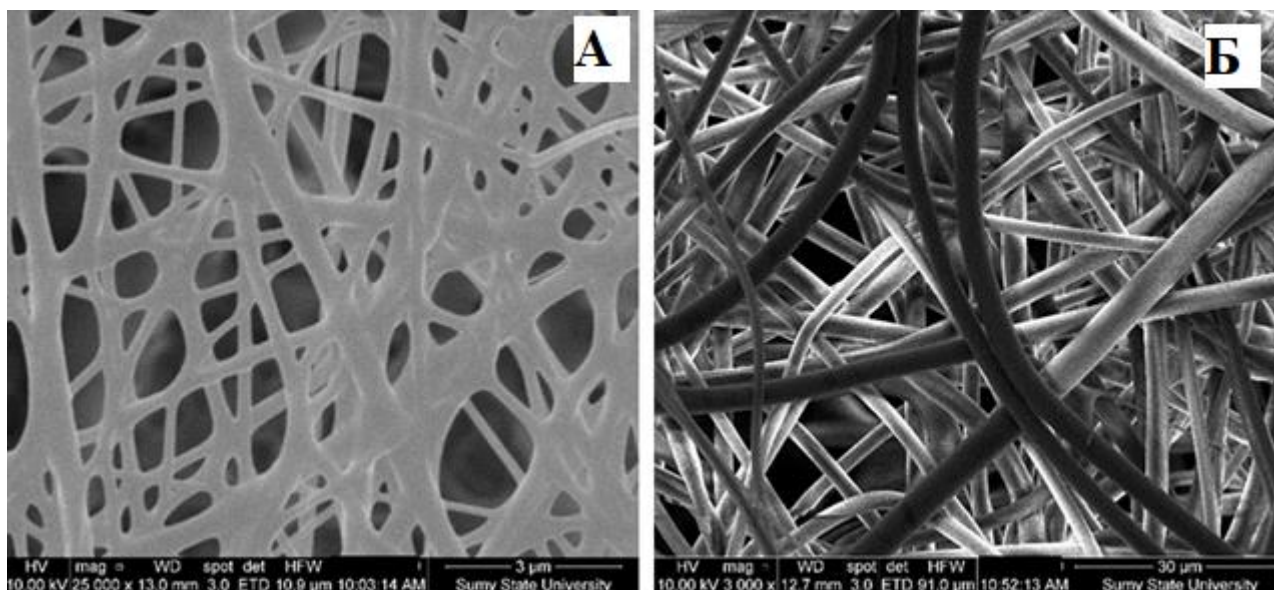


Рисунок 3.7 – Мембрани а) зразок 1 (напруга 35 кВ, швидкість потоку 20 мл/год, відстань від колектора 14 см, швидкість обертання колектора 800 обертів/хв) збільшення $\times 25000$; б) зразок 2 (напруга 20 кВ, швидкість потоку 5 мл/год, відстань від колектора 14 см, швидкість обертання колектора 800 обертів/хв), збільшення $\times 3000$

В даному випадку на морфологію отриманих зразків впливають напруга і швидкість потоку. При збільшенні вольтажу зменшується діаметр фібрил.

Морфологія поверхні зразків 3 і 4 представлена на рисунку 3.8.

Оскільки розбіжність в напрузі, що подається на колектор є незначною, то діаметр отриманих фібрил відрізняється несуттєво. Зразок 4 характеризується більшою впорядкованістю фібрил. Це пов'язано з хімічним складом розчину, а саме зменшенням концентрації ацетону в порівнянні зі зразком 3, де міститься більша кількість диметилформаміду.

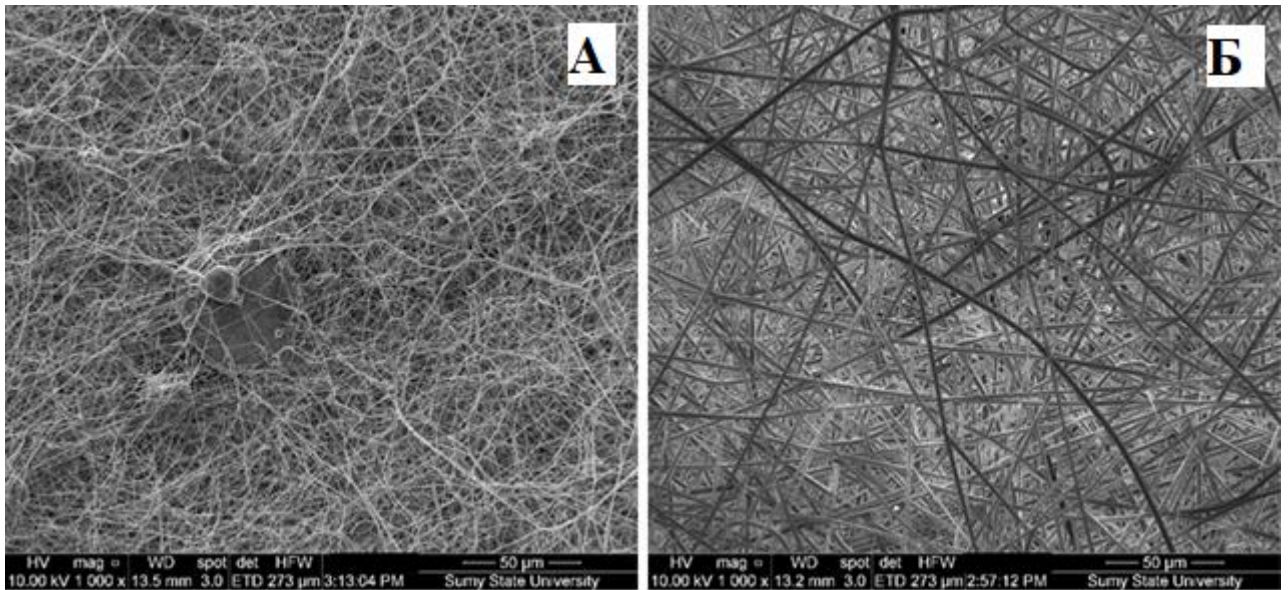


Рисунок 3.8 – Мембрани а) зразку 3 (напруга 15 кВ, швидкість потоку 2 мл/год, відстань від колектора 12 см, швидкість обертання колектора 1000 обертів/хв) збільшення $\times 1000$; б) зразку 4 (напруга 14 кВ, швидкість потоку 2 мл/год, відстань від колектора 12 см, швидкість обертання колектора 1000 обертів/хв), збільшення $\times 1000$

Збільшення концентрації полімолочної кислоти до 10% (зразок 5) призводить до суттєвого зростання діаметру фібрил (Рисунок 3.9), до того ж в даному зразку була збільшена напруга до 35 кВ, що також призводить до тих самих наслідків.

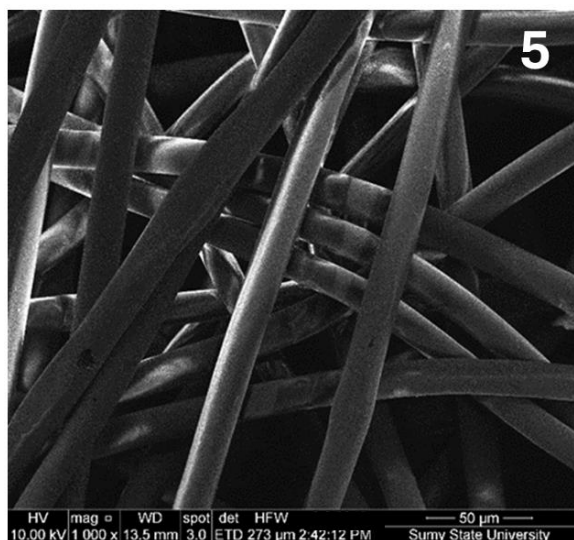


Рисунок 3.9 – Мембрана, зразок 5 (напруга 35 кВ, швидкість потоку 2 мл/год, відстань від колектора 12 см, швидкість обертання колектора 1000 обертів/хв)

Отже, варіюючи концентрацію розчинів та параметри експерименту електроспінінгу можливо отримати мембрани з певним чином орієнтованими фібрилами та заданим діаметром.

3.3. Одержання мембран на основі полімолочної кислоти з додаванням наночастинок срібла

Для покращення антибактеріальних властивостей мембран в маточні розчини полімеру безпосередньо перед проведенням електроспінінгу були додані наночастинки срібла (Рисунок 3.10), як описано в таблиці 3.2.

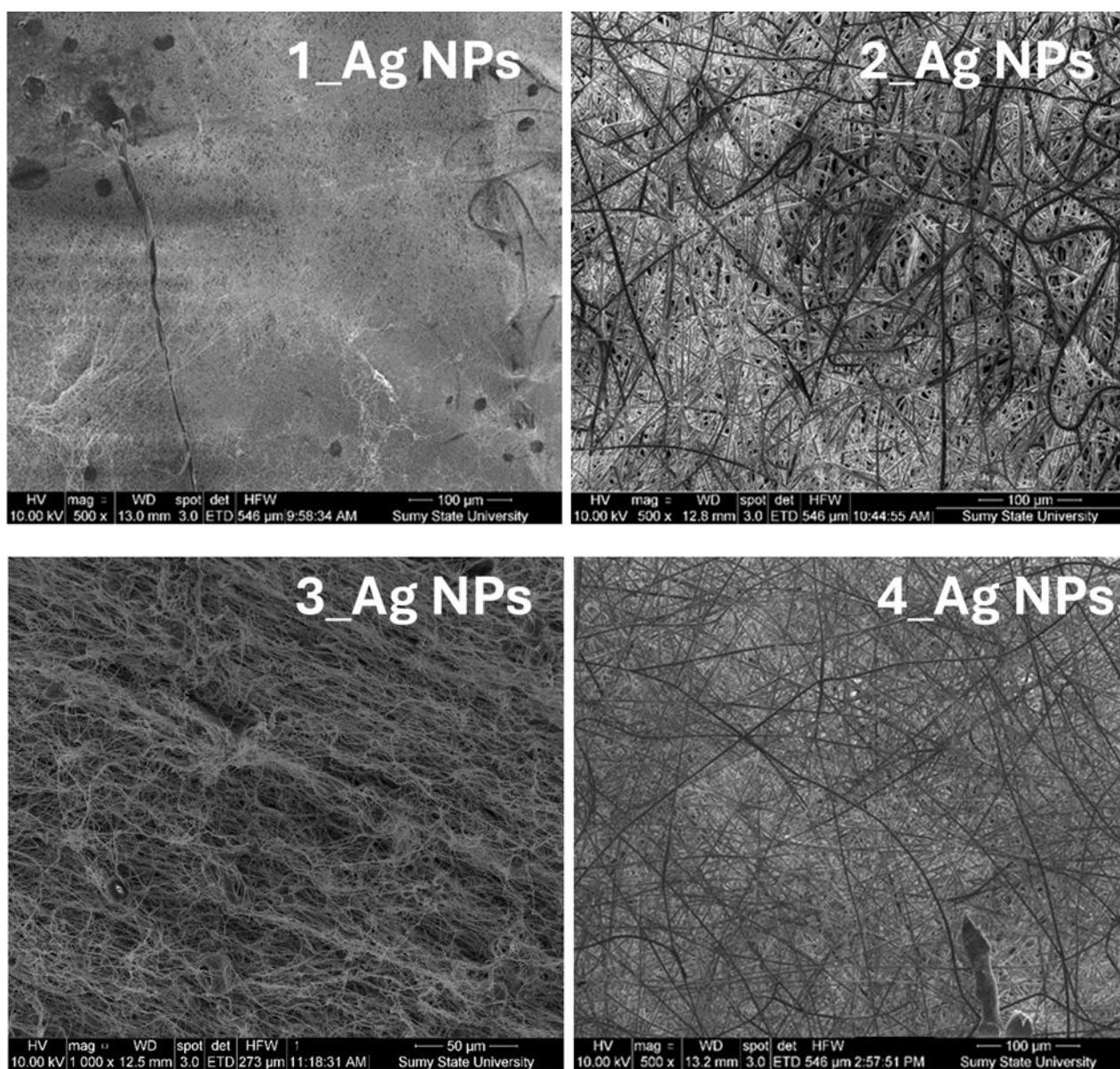


Рисунок 3.10 – Мембрани полімолочної кислоти з додаванням наночастинок срібла, зразки 1-4: в зразках 1 і 2 концентрація AgNPs є вдвічі більшою.

В зразку 3 при змішуванні полімеру з розчином AgNPs, наночастинки розподілились рівномірно і є візуально непомітними в отриманих мембранах. Для зразку 4 в полімерному розчині AgNPs були у вигляді рівномірно розподілених вкраплень. Збільшення концентрації наночастинок срібла вдвічі у полімерних розчинах призводить до отримання плям і вкраплень, що особливо характерно для зразку 1. Отже морфологія отриманих мембран, показує що додавання 1 мл AgNPs до полімерних розчинів перед процесом електроспінінгу є оптимальною концентрацією. Але питання концентрації наночастинок срібла що додається до розчину полімеру потребує подальших досліджень, та тестування антибактеріальних властивостей для подальших біомедичних досліджень.

3.4. Дослідження поверхневих властивостей мембран

Суттєвим аспектом є гідрофільність поверхні утворених мембран, зокрема для застосування у стоматології. Було проведене вимірювання контактного кута методом сидячої краплі (Рисунок 3.11), яке реалізовувалось за допомогою гоніометру data physics OCA 15EC, серія GM-10-474 V-5.0 (Data Physics, Filderstadt, Germany). У якості рідини для проведення вимірювання використовували краплю дистильованої води об'ємом 5 мкл.

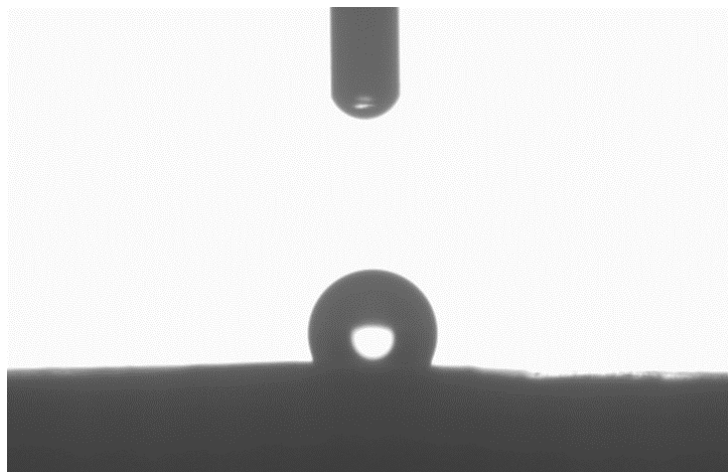


Рисунок 3.11 – Дослідження мембрани полімолочної кислоти (зразок 5).

Для зразків 1-4 отримані зображення поверхні при вимірюванні контактного кута змочування є ідентичними, отже вони в роботі не наводяться.

Дослідження виміру контактного кута проводилось послідовно три рази, за допомогою програмного забезпечення автоматично розраховувався контактний кут, після чого визначалось середнє арифметичне усіх трьох значень. Результати вимірювань контактного кута (зразок 5) наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Результати вимірювань контактного кута зразку 5

№	CA(L) [°]	CA(M) [°]	CA(R) [°]	Err [μm]
1	121,34	121,38	121,42	3,47
2	118,34	118,43	118,52	2,95
3	124,41	124,46	124,51	2,64
Середнє значення	121,42			
Стандартне відхилення	2,6124			

Згідно теоретичними даними, поверхня є гідрофільною, якщо контактний кут є меншим за 90° ; отже, проведене дослідження показало, що отримані мембрани є гідрофобними, тому подальший напрямок роботи буде пов'язаний у тому числі із збільшенням гідрофільних властивостей варіюванням хімічного складу полімерних розчинів.

ВИСНОВКИ

1. Виявлено основні закономірності, що впливають на процес електроспінінгу та з'ясовано, що як робочі параметри, так і внутрішні властивості полімерного розчину мають значний вплив на формування волокна.

2. Дослідження організації фібрил у мембранах виявило багатогранний взаємозв'язок, де ключову роль відігравали не лише експериментальні параметри, але й хімічний склад розчину.

3. Була встановлена кореляція між прикладеною напругою на голці та розміром фібрил, що вказує на помітне зменшення розмірів фібрил із зростанням показника напруги.

4. Аналіз швидкості потоку полімеру підкреслив його вплив на діаметр фібрили, причому помітна тенденція до зменшення розміру фібрили, що спостерігалася одночасно зі зменшенням швидкості подачі полімеру.

5. Оптимальна відстань між голкою та колектором стала критичною детермінантою для досягнення рівномірного формування фібрил. Відхилення від цієї оптимальної відстані призводило до неправильних структур із небажаними включеннями, а не однорідних фібрил.

6. Процес електроспінінгу вимагає систематичного коригування різних параметрів, пристосованих до конкретних розчинів, включаючи варіації концентрації полімеру та співвідношення розчинників. Ці налаштування модулюють поверхневий натяг, щільність і провідність, тим самим впливаючи на характеристики фібрил. Отже, ретельне налаштування параметрів є обов'язковим для отримання фібрил, позбавлених полімерних включень і бажано зі зменшеним діаметром.

7. Майбутні дослідження будуть спрямовані на дослідження впливу хімічних складів полімерних розчинів на гідрофільність отриманих мембран, розширюючи їх сферу застосування в стоматології.

8. Визначено оптимальний об'єм AgNPs до полімерних розчинів, за якого наночастинки розподілились рівномірно у вигляді розподілених крапель.

Але питання концентрації наночастинок срібла, що додається до розчину полімеру потребує подальших досліджень, та тестування антибактеріальних властивостей для подальших біомедичних досліджень.

ДОДАТКИ

Додаток А



Рисунок А.1 – Сфери застосування біополімерних мембран [16]

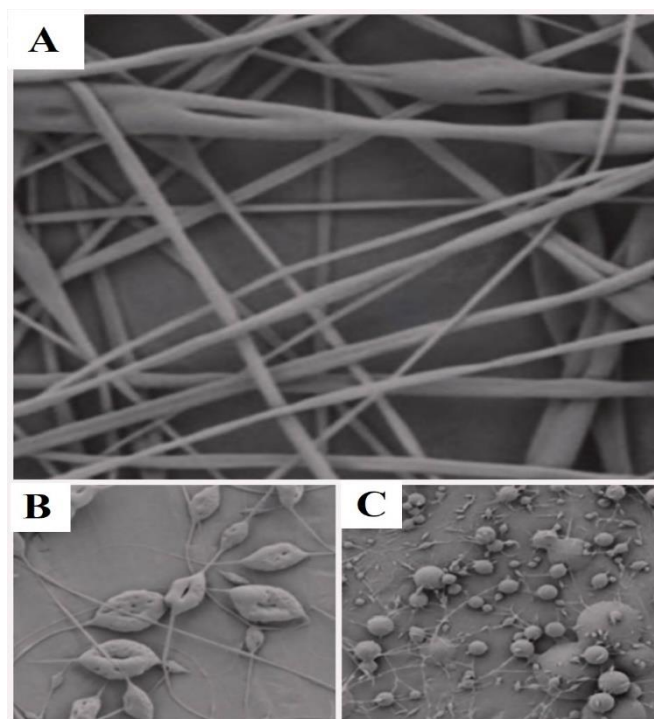


Рисунок А.2 – Розчин полімеру з одним розчинником та морфологія виготовлених з них нанониток: а) з розчинником ацетоном; б) з розчинником хлороформом; с) з розчинником диметилформамідом [52]

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Pham Q. N., Sharma U., Mikos A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. *Tissue engineering*. 2006. Vol. 12, no. 5. URL: <https://doi.org/10.1089/ten.2006.12.1197>.
2. Matsuura T., Shirazi M. M. A. Principles of electrospinning and nanofiber membranes. *Electrospun and nanofibrous membranes*. 2023. P. 3–25. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823032-9.00016-7>.
3. Bio-active glass coatings manufactured by thermal spray: a status report / J. Henaoui et al. *Journal of materials research and technology*. 2019. Vol. 8, no. 5. P. 4965–4984. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.011>.
4. What is a biomaterial?. Penn State College of Agricultural Science. URL: <https://aese.psu.edu/teachag/curriculum/modules/biomaterials/what-is-a-biomaterial>.
5. Tissue engineering: principles, recent trends and the future: state of the art and recent trends / A. Mathew et al. *Nanomedicine and tissue engineering*. 2016. P. 31–82. URL: <https://doi.org/10.1201/b19867-3>.
6. Bose S., Bandyopadhyay A. Chapter 1 - introduction to biomaterials. *Characterization of biomaterials*. 2013. P. 1–9. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415800-9.00001-2>.
7. Biopolymer: a sustainable material for food and medical applications / J. Baranwal et al. *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 5. P. 983. URL: <https://doi.org/10.3390/polym14050983>.
8. Корнелюк О. І. Біополімери. Енциклопедія сучасної України. URL: <https://esu.com.ua/article-35336>.
9. Baker R. W. *Membrane technology and applications*. 2004. 537 p. URL: <https://doi.org/10.1002/0470020393>.
10. Zhongde Dai Z., Ansaloni L., Deng L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: a review. *Green Energy & Environment*. 2016. Vol. 1, no. 2. P. 102–128. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.08.001>.

11. Кириленко С. Розробка передумов генерації упорядкованих та рандомноорієнтованих 2d-матриць із електропровідного/природного полімерного розчину (поліпірол, поліанілін/хітозан, колаген) у комбінації з фібриновим біогелем : звіт про науково-дослідницьку роботу. Суми, 2021. 39 с.
12. Medical applications of membranes: drug delivery, artificial organs and tissue engineering / D. F. Stamatialis et al. *Journal of membrane science*. 2008. Vol. 308, no. 1-2. P. 1–34. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.059>.
13. Granicka L. H., Piątkiewicz W. Membrane systems for biomedical engineering. *Membranes*. 2022. Vol. 13, no. 1. P. 41. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes13010041>.
14. Medical applications of membranes: drug delivery, artificial organs and tissue engineering / D. F. Stamatialis et al. *Journal of membrane science*. 2008. Vol. 308, no. 1-2. P. 1–34. URL: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.059>.
15. Lu P., Ding B. Applications of electrospun fibers. *Recent patents on nanotechnology*. 2008. Vol. 2, no. 3. URL: <https://doi.org/10.2174/187221008786369688>.
16. Radu E. R., Voicu S. I., Thakur K. Polymeric membranes for biomedical applications. *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 3. P. 619. URL: <https://doi.org/10.3390/polym15030619>.
17. Беспалова О. Біоматеріали та біосумісність: Навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Мед. інженерія» «Рег / ред. Л. Є. Калашнікова. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 97 с.
18. Biodegradable polymer membranes applied in guided bone/tissue regeneration: a review / J. Wang et al. *Polymers*. 2016. Vol. 8, no. 4. 115.
19. Electrospun nanofibers: materials, synthesis parameters, and their role in sensing applications / S. Kailasa et al. *Macro molecular materials and engineering*. 2021. Vol. 306, no. 11. URL: <https://doi.org/10.1002/mame.202100410>.

20. Electrospinning: current status and future trends / S. M. Moghadam et al. Nano-size polymers: preparation, properties, applications. 4th ed. 2016. P. 89–154. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-39715-3_4.
21. Polymers used in electrospinning. Infinitalab. URL: <https://infinitalab.com/non-destructive-testing/polymers-used-in-electrospinning/>.
22. Al-Abduljabbar A., Farooq I. Electrospun polymer nanofibers: processing, properties, and applications. *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 1. 65. URL: <https://doi.org/10.3390/polym15010065>.
23. Polymer properties. ElectrospinTech. URL: <https://electrospintech.com/polymer.html>.
24. Electrospun fibers: versatile approaches for controlled release applications / S. K. Afshar et al. *International journal of polymer science*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1155/2022/9116168>.
25. Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications / J. Xue et al. *Chem rev*. 2019. Vol. 119, no. 8. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>.
26. Biodegradable electrospun membranes for sustainable industrial applications / P. Hazarika et al. *ACS omega*. 2024. Vol. 9, no. 10. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09564>.
27. Electrospun membranes of poly(lactic acid) (PLA) used as scaffold in drug delivery of extract of *sedum dendroideum* / L. Santos et al. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2013. Vol. 13, no. 7. URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7194>.
28. Herrero-Herrero M., Gómez-Tejedor J., Vallés-Lluch A. PLA/PCL electrospun membranes of tailored fibres diameter as drug delivery systems. *European polymer journal*. 2018. Vol. 99. P. 445–455. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.045>.
29. Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications / R. Song et al. *Drug design, development and therapy*. 2018. Vol. 12. URL: <https://doi.org/10.2147/DDDT.S165440>.

30. Poly(lactic acid)-based electrospun fibrous structures for biomedical applications / H. Maleki et al. *Appl. sci.* 2022. Vol. 12, no. 6. 3192. URL: <https://doi.org/10.3390/app12063192>.
31. Electrospun polymer nanofibers. *Scholarly Community Encyclopedia*. URL: <https://encyclopedia.pub/entry/40002>.
32. Preparation and antibacterial properties of pla-based composite nanofiber membrane material loaded with preparation and antibacterial properties of pla-based composite nanofiber membrane material loaded with cationic antibacterial agent by electrospinning cationic antibacterial agent by electrospinning / H. Gong et al. *Coatings*. 2023. Vol. 13, no. 10. 1686. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings13101686>.
33. Nanoporous PLA/(chitosan nanoparticle) composite fibrous membranes with excellent air filtration and antibacterial performance / H. Li et al. *Polymers*. 2018. Vol. 10, no. 10. 1085. URL: <https://doi.org/10.3390/polym10101085>.
34. Lu Y., Chen Y.-C., Zhang P.-H. Preparation and characterisation of polylactic acid (PLA)/polycaprolactone (PCL) composite microfibre membranes. *Fibres and textiles in eastern europe*. 2016. Vol. 24, no. 3. P. 17–25. URL: <https://doi.org/10.5604/12303666.1196607>.
35. Ekrami E. Biomedical applications of electrospun nanofibers in industrial world: a review. *International journal of polymeric materials*. 2022. Vol. 72, no. 7. P. 1–15. URL: <https://doi.org/10.1080/00914037.2022.2032705>.
36. A mini-review: needleless electrospinning of nanofibers for pharmaceutical and biomedical applications / I. Partheniadis et al. *Processes*. 2020. Vol. 8, no. 6. 673. URL: <https://doi.org/10.3390/pr8060673>.
37. Karakaş H. *Electrospinning of nanofibers and their applications*. Istanbul : Istanbul Technical University. 35 p
38. Solution properties. *ElectrospinTech*. URL: <https://electrospintech.com/solution.html>.

39. Islam M. S., Chin Ang B., Andri Andriyana & Amalina Muhammad Afifi. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. *Discover applied sciences*. 2019. Vol. 1. 1248. URL: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1288-4>.
40. A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications / V. Pillay et al. *Journal of nanomaterials*. 2013. URL: <https://doi.org/10.1155/2013/789289>.
41. Effect of electrospinning parameters on production of polyvinyl alcohol/polylactic acid nanofiber using a mutual solvent / R. Fatahian et al. *Polymers and polymer composites*. 2021. Vol. 29, no. 95. URL: <https://doi.org/10.1177/09673911211027126>.
42. Govind Kumar Sharma, Nirmala Rachel James. *Electrospinning: the technique and applications. Recent developments in nanofibers research*. 2022. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105804>.
43. Unnithan A. R., Arathyram R., Kim C. S. Chapter 3 - electrospinning of polymers for tissue engineering. *Nanotechnology applications for tissue engineering*. 2015. P. 45–55. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-32889-0.00003-0>.
44. Recent progress of the preparation and application of electrospun porous nanofibers / P. Wang et al. *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 4. 921. URL: <https://doi.org/10.3390/polym15040921>.
45. Doshi J., Reneker D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of electrostatics*. Vol. 35. P. 151–160. URL: [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](https://doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8).
46. Electrospinning spinneret: a bridge between the visible world and the invisible nanostructures / W. Song et al. *Innovation*. 2023. Vol. 4, no. 2. URL: <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2023.100381>.
47. RT advanced. Linari Nanotech. URL: <https://www.linarinanotech.com/products/rt-advanced>

48. Chapter17 - Applications of nanotechnology in food sensing and food packaging / P. C. Nath et al. *Nanotechnology applications for food safety and quality monitoring*. 2023. P. 321–340. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85791-8.00006-9>.
49. Critical review on polylactic acid: properties, structure, processing, biocomposites, and nanocomposites / L. Ranakoti et al. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 12. 4312. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15124312>.
50. Biodegradable polylactic acid and its composites: characteristics, processing, and sustainable applications in sports / Y. Wu et al. *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 14. 3096. URL: <https://doi.org/10.3390/polym15143096>.
51. Poly lactic acid (PLA) fibres: different solvent systems and their effect on fibre morphology and diameter / A. Jahangir et al. *American journal of chemistry*. 2017. Vol. 7, no. 6. P. 177–186. URL: <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20170706.01>.
52. Casasola R., Thomas N. L., Georgiadou S. Electrospinning of poly(lactic acid): theoretical approach for the solvent selection to produce defect-free nanofibers. *Journal of polymer science part B polymer physics*. 2016. Vol. 54, no. 15. URL: <https://doi.org/10.1002/polb.24042>.
53. Konta A. A., García M., Serrano D. R. Personalised 3D printed medicines: which techniques and polymers are more successful?. *Bioengineering*. 2017. Vol. 4, no. 79. P. 1–16. URL: <https://doi.org/10.1089/ten.2006.12.1197>.
54. Membrane technology for water treatment applications / D. Zioui et al. *Digital Proceeding of ICCES, Istanbul, 24–25 May 2015*.
55. Michler G. H. *Electrospinning of polymeric nanofibers and nanocomposite materials: fabrication, physicochemical characterization and medical applications : zur Erlangung des akademischen Grades Doktor rerum naturalium*. 2011. 152 p.
56. Ladewig B. P., Al-Shaeli M. Membrane characterization techniques. *Fundamentals of membrane bioreactors*. 2017. P. 131–150. URL: https://doi.org/10.1007/978-981-10-2014-8_5.

57. Alqaheem Y., Alomair A. A. Microscopy and spectroscopy techniques for characterization of polymeric membranes. *Membranes*. 2020. Vol. 10, no. 2. 33. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes10020033>.
58. Core facilities center. Sumy State University. URL: <https://int.sumdu.edu.ua/en/facilities/infrastructure-of-research-activity/core-facilities-centers.html>.
59. Study on hydrophilicity and degradability of chitosan/poly lactide-co-polycaprolactone nanofibre blend electrospun membrane / R. Dorati et al. *Carbohydrate polymers*. 2018. Vol. 199. P. 150–160. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.050>.
60. Kertész S., De Freitas T. B., Hodúr C. Characterization of polymer membranes by contact angle goniometer. *Analecta technica szegedinensia*. 2015. Vol. 8, no. 2. P. 18–22. URL: <https://doi.org/10.14232/analecta.2014.2.18-22>.
61. Polini A., Yang F. Physicochemical characterization of nanofiber composites. *Nanofiber composites for biomedical applications*. 2017. P. 97–115. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100173-8.00005-3>.
62. Tiab D., Donaldson E. C. Wettability. *Petrophysics*. 2012. P. 371–418. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-383848-3.00006-2>.
63. Laurén S. What is a sessile drop method?. *Biolin Scientific*. URL: <https://www.biolinscientific.com/blog/what-is-a-sessile-drop-method>.
64. Optical contact angle measuring and contour analysis systems of the OCA series. *dataphysics*. URL: <https://www.dataphysics-instruments.com/products/oca/#!>.
65. Goniometr OCA 15EC. *Spectro-Lab*. URL: <https://www.spectro-lab.pl/produkt/goniometr-oca-15/>.