

УДК 677.017

<https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2021.1.17>

Н.Н. ЯСИНСКАЯ

Витебский государственный технологический университет, Беларусь
ORCID: 0000-0003-2810-9916

Д.Б. РЫКЛИН

Витебский государственный технологический университет, Беларусь
ORCID: 0000-0003-2643-0343

Н.В. СКОБОВА

Витебский государственный технологический университет, Беларусь
ORCID: 0000-0001-8258-8634

М.А. ДЕМИДОВА

Витебский государственный технологический университет, Беларусь

В.М. АЗАРЧЕНКО

Витебский государственный технологический университет, Беларусь

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАНОВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ОТ СВОЙСТВ ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА

В статье рассмотрен перспективный способ получения новых видов текстильных материалов для медицины и косметологии – электроформование из растворов полимеров. В качестве волокнообразующего полимера использован 14%-ный водный раствор поливинилового спирта (ПВС) с функциональной гигроскопичной добавкой 85%-ного раствора глицерина. Содержание глицерина в формовочном растворе варьировалось от 4 до 10 массовых частей. Исследованы основные технологические свойства формовочного раствора: вязкость, поверхностное натяжение, удельная объемная электропроводность, интенсивность испарения за 30 мин. Установлено, что раствор ПВС и композиции с добавкой глицерина по параметру вязкости находятся за пределами верхней границы теоретически рекомендуемого диапазона, причем с увеличением содержания глицерина вязкость формовочного раствора полимера увеличивается и зависимость носит не прямолинейный характер. Значение поверхностного натяжения и электропроводности исследуемых прядельных растворов находится в рекомендованных диапазонах для осуществления процесса электроформования. Исследования процесса формирования нановолокнистого покрытия проводились на установке Fluidnatek LE-50 (Biopiscia, Испания). Для установления структуры полученных образцов использован метод сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Показано, что с увеличением содержания глицерина в прядельном растворе ПВС структура нановолокнистого покрытия значительно изменяется. Увеличивается диаметр образующихся волокон, уменьшается плотность покрытия. Получены нановолокна из ПВС, покрытые оболочкой гигроскопичного глицерина – волокно типа «ядро-оболочка». При содержании 10% глицерина волокна в местах контакта сливаются с образованием плоскостных структур. В результате статистической обработки экспериментальных данных получена формула, позволяющая прогнозировать диаметр волокон в материале, полученном методом электроформования в зависимости от содержания глицерина.

Ключевые слова: электроформование, поливиниловый спирт, глицерин, вязкость, электропроводность, интенсивность испарения, сканирующая электронная микроскопия.

Н.М. ЯСІНСЬКА

Вітебський державний технологічний університет, Білорусь
ORCID: 0000-0003-2810-9916

Д.Б. РИКЛІН

Вітебський державний технологічний університет, Білорусь
ORCID: 0000-0003-2643-0343

Н.В. СКОБОВА

Вітебський державний технологічний університет, Білорусь
ORCID: 0000-0001-8258-8634

М.А. ДЕМІДОВА

Вітебський державний технологічний університет, Білорусь

В.М. АЗАРЧЕНКО

Вітебський державний технологічний університет, Білорусь

ЗАЛЕЖНІСТЬ СТРУКТУРИ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО НАНОВОЛОКНИСТОГО МАТЕРІАЛУ ВІД ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРЯДИЛЬНОГО РОЗЧИНУ

У статті розглядається перспективний спосіб отримання нових видів текстильних матеріалів для медицини та косметології – електроформування з розчинів полімерів. У якості волокнуутворюючого полімеру використано 14%-ий водний розчин полівінілового спирту (ПВС) із функціональною гігроскопічною добавкою 85%-го розчину гліцерину. Вміст гліцерину у формовочному розчині змінювався від 4 до 10 масових частин. Досліджено основні технологічні властивості формовочного розчину: в'язкість, поверхнєве натягування, питома об'ємна електропровідність, інтенсивність випарювання за 30 хв. Встановлено, що розчин ПВС та композиції з додаванням гліцерину за параметром в'язкості знаходяться за межами верхньої границі теоретично рекомендованого діапазону, причому зі збільшенням вмісту гліцерину в'язкість формовочного розчину полімеру збільшується, а залежність має не прямолінійний характер. Значення поверхневого натягу і електропровідності досліджуваних прядильних розчинів знаходиться в рекомендованих діапазонах для здійснення процесу електроформування. Дослідження процесу формування нановолокнистого покриття проводилися на установці Fluidnatek LE-50 (Bionicia, Іспанія). Для встановлення структур отриманих зразків застосовано метод сканувальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Німеччина). Показано, що при збільшенні вмісту гліцерину в прямому розчині ПВС структура нановолокнистого покриття значно змінюється. Збільшується діаметр сформованих волокон, зменшується площа покриття. Отримано нановолокна з ПВС, покриті оболонкою гігроскопічного гліцерину – волокно типу «ядро-оболонка». При вмісті 10% гліцерину волокна в місцях контакту зливаються з утворенням площинних структур. В результаті статистичної обробки експериментальних даних отримана формула, яка дозволяє прогнозувати діаметр волокон в матеріалі, отриманому методом електроформування в залежності від вмісту гліцерину.

Ключові слова: електроформування, полівініловий спирт, гліцерин, в'язкість, електропровідність, інтенсивність випарювання, скануюча електронна мікроскопія.

N.N. YASINSKAYA

Vitebsk State Technological University, Belarus

ORCID: 0000-0003-2810-9916

D.B. RYKLIN

Vitebsk State Technological University, Belarus

ORCID: 0000-0003-2643-0343

N.V. SKOBOVA

Vitebsk State Technological University, Belarus

ORCID: 0000-0001-8258-8634

M.A. DEMIDOVA

Vitebsk State Technological University, Belarus

V.M. AZARCHENKO

Vitebsk State Technological University, Belarus

DEPENDENCE OF THE STRUCTURE OF A FUNCTIONAL NANOFIBROUS WEB ON THE PROPERTIES OF A SPINNING SOLUTION

The paper discusses an electrospinning as a promising method for producing new types of textile materials for medicine and cosmetology. 14% aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA) with a functional hygroscopic addition of 85% glycerin solution was used as a spinning solution. The content of glycerin in the solution varied from 4 to 10 parts by weight. The main technological properties of the spinning solution were investigated: viscosity, surface tension, specific volumetric electrical conductivity and evaporation rate in 30 min. It was found that the PVA solution and its composition with the addition of glycerin in terms of viscosity exceeds the upper limit of the theoretically recommended range and the glycerin content rising leads to the increasing of the spinning solution viscosity. This dependence is not straightforward. The value of the surface tension and electrical conductivity of the studied spinning solutions is in the recommended ranges for the implementation of the electrospinning process. Investigations of the process of forming a nanofibrous webs were carried out using machine Fluidnatek LE-50 (Bionicia, Spain). To establish the structure of the obtained samples we used the scanning electron microscope LEO 1420 (Carl Zeiss, Germany). It is shown that with increasing the glycerin content in the spinning solution of PVA the structure of the nanofibrous web changes significantly. The diameter of the electrospun fibers increases, the density of the web decreases. It was obtained core-shell structure of nanofibers, i.e. fibers from PVA covered with a shell of hygroscopic glycerin. With 10%

glycerin content the fibers merge at the contact points to form planar structures. As a result of statistical processing of experimental data a formula has been obtained that makes it possible to predict the fiber diameter in a material obtained by the method of electrospinning depending on the glycerin content.

Key words: electrospinning, polyvinyl alcohol, glycerin, viscosity, electrical conductivity, evaporation rate, scanning electron microscopy.

Постановка задачи

Необходимость создания новых видов текстильных материалов для медицины и косметологии является актуальной, ввиду того что выпускаемый в настоящее время ассортимент такого вида продукции явно недостаточен и основан в большинстве случаев на комбинации слоев марли, ваты, нетканых материалов и тканей различных структур. Однако традиционные материалы уже не всегда отвечают заданным требованиям и не обладают необходимым комплексом функциональных свойств.

Широкие возможности совершенствования ассортимента текстильных материалов для медицины и косметологии открываются при разработке текстильных композиционных материалов из нано-, ультратонких волокон, полученных способом электроформования из растворов полимеров [1, 2]. Достижение функциональных свойств может быть достигнуто как за счет применения различных технологических приемов, так и при варьировании состава волокнообразующего полимера и введении специальных добавок. Материал может состоять из нескольких слоев: внутренний слой выполнен из нано-, ультратонких функциональных волокон, а наружные слои играют роль подложки для электроформования и осуществляют защитную функцию.

Анализ исследований и публикаций

Существуют различные способы формирования полимерных нановолокон [2]. Наибольшее распространение для получения длинных полимерных нановолокон получило электроформование. Структура электроформованного материала определяет его ключевые характеристики, такие как время и характер биодegradации, функциональные возможности поверхности, механические свойства. В связи с этим, перед исследователями стоит задача получения материала с такой структурой, которая будет отвечать заданным требованиям в зависимости от функционального назначения. Например, электроформованный материал должен быть нетоксичным, электропроводящим, биодegradирующим в заданное время либо неподверженным биодegradации, бездефектным или с контролируемым дефектом и др. Свойства электроформованного материала зависят от его структуры и характеристик волокон, а те, в свою очередь, от параметров процесса и физико-химических свойств волокнообразующего раствора.

По мнению практических хирургов и косметологов, материал, используемый как раневые повязки или косметические маски, должен быть экологичным, антиаллергенным и атравматичным. Имеются особые требования к способности удерживать влагу, защищать поверхность кожи (раны) от высыхания.

Одним из наиболее распространенных полимеров, используемых для получения материалов медицинского назначения методом электроформования, является поливиниловый спирт (ПВС), что обусловлено его относительно низкой стоимостью и уникальными свойствами. Известно, что создание концентрированных растворов полимеров с лекарственными веществами различной природы приводит к получению эффективных лечебных средств для внутреннего и наружного применения. Благодаря нетоксичности поливиниловый спирт может применяться в медицине в качестве клеев, пластырей, стерильных салфеток, хирургических нитей, фармацевтических препаратов, для изготовления плазмозаменяющих растворов. Поэтому в данной работе в качестве волокнообразующего полимера использован поливиниловый спирт (ПВС) марки Arkofil PPL компании Archroma (Швейцария).

В ходе предварительных исследований установлена оптимальная концентрация ПВС в водном растворе, обеспечивающая стабильный процесс электроформования при расходе до 1500 мкл/ч – 14% [3].

Назначение получаемого материала определяется видом вводимых в волокнообразующий раствор функциональных добавок. Так, волокна с включенным активным компонентом широко используются в фармацевтике и регенеративной медицине, таргет-системах для лечения раковых опухолей [4], стоматологии, раневой терапии, тканевой инженерии [5] и т. д.

В качестве функциональной добавки, обладающей свойством впитывать и удерживать влагу, в данной работе выбран трехатомный спирт – глицерин. Известно, что глицерин, помимо собственно глубокого проникновения в кожу, способен всасывать влагу из окружающего воздуха, чтобы дальше транспортировать ее вглубь кожного покрова. Однако это возможно при влажности воздуха не ниже 65%. Рекомендуемое содержание глицерина в составе увлажняющих средств и материалов составляет 4 - 10%.

Цель исследований

Целью данной работы является определение влияния содержания глицерина в прядильном растворе ПВС на его технологические свойства и структуру нановолокнистого материала.

Основной материал

Исследования процесса формирования нановолокнистого покрытия проводились на установке Fluidnatek LE-50 (Bionicia, Испания) (рис.1). Электроформование осуществлялась при следующих технологических режимах [6, 7]:

- расход формовочного – 1300 мкл/ч;
- напряжение, подаваемое на эмиттер – 27 кВ;
- напряжение, подаваемое на коллектор – (-8) кВ.



Рис. 1. Внешний вид установки Fluidnatek LE-50

Важнейшие технологические свойства прядильных растворов, используемых для электроформования нанокompозитного материала медицинского назначения, представлены в таблице 1.

Можно отметить, что динамическая вязкость исследованных растворов характеризуется сильной корреляционной связью с их поверхностным натяжением ($r=0,962$) и удельной объемной электропроводностью ($r = -0,987$).

Из литературных данных известно [2, 8], что в процессе электроформования обычно используют растворы полимеров концентрацией до 20% с динамической вязкостью от 0,05 до 1 Па·с. Однако для некоторых низкомолекулярных полимеров возможны более высокие концентрации и вязкости [9]. Из полученных данных (табл.1) видно, что 14%-ный раствор ПВС, а также системы с добавкой глицерина по параметру вязкости находятся за пределами верхней границы теоретически рекомендуемого диапазона, причем с увеличением содержания глицерина вязкость формовочного раствора полимера увеличивается и зависимость носит не прямолинейный характер.

Таблица 1

Свойства исследуемых прядильных растворов

Состав прядильного раствора	Динамическая вязкость, Па с	Поверхностное натяжение, Н/м	Удельная объемная электропроводность, мСм/м	Интенсивность испарения за 30 мин, г/м ²
14% раствор ПВС	2,603	0,0626	0,497	0,0060
96 мас. ч. 14% раствора ПВС+4 мас.ч. глицерина	2,639	0,0618	0,483	0,0040
93 мас. ч. 14% раствора ПВС+7 мас.ч. глицерина	3,002	0,0621	0,475	0,0035
90 мас. ч. 14% раствора ПВС+10 мас.ч. глицерина	4,345	0,0676	0,424	0,0020

В результате статистической обработки получена следующая зависимость динамической вязкости η (Па с) от процентного содержания раствора глицерина в формовочном растворе при коэффициенте детерминации $R^2=0,999$:

$$\eta = 2,6 + \left(\frac{\beta}{8,7} \right)^4. \quad (1)$$

Аналізуючи отриману залежність, можна відзначити, що суттєвий ріст динамічної в'язкості розчину відбувається при вмісті в ньому розчину глицерину більше 8,7 %, що повністю збігається з даними, наведеними в таблиці 1.

Згідно з теоретичними передумовками, значення поверхнового натяження прядильного розчину для забезпечення стабільного процесу електроформування повинно знаходитися в межах ~ 50 мН/м [8, 9]. Для досліджуваних полімерних розчинів значення поверхнового натяження декілька вище.

Важливим впливаючим на процес електроформування властивістю прядильного розчину є його удільна електропровідність, яка, згідно з літературними даними, має широкий рекомендований діапазон – від 10^{-6} до 10^{-2} См/см [2, 6, 7]. Як видно з даних табл. 1, електропровідність досліджуваних прядильних розчинів знаходиться в рекомендованих діапазонах для здійснення процесу електроформування. При збільшенні вмісту глицерину в розчині електропровідність незначительно зменшується. З зменшенням удільної електропровідності зменшується кількість розщеплень дрейфуючої струї та ефективна швидкість волоконотворення.

При електроформуванні з розчинів полімерів швидкість випаровування розчинника впливає на швидкість отвердження волокна: надто велика швидкість випаровування призводить до раннього отвердження волокон та їх більшої товщини в кінцевому продукті, а мала швидкість випаровування призводить до того, що волокна в пластичному стані, близькі за властивостями до в'язких рідин, осідають на підложку та збираються в краплі. Встановлено, що в досліджуваному діапазоні вмісту гігроскопічного глицерину в прядильному розчині зменшується інтенсивність випаровування.

З досліджуваних прядильних розчинів були отримані зразки матеріалів при встановлених раціональних режимах роботи установки Fluidnatek LE-50 [7]. Для встановлення структури отриманих зразків використано метод скануючої електронної мікроскопії з допомогою мікроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Німеччина). Електронні знімки поверхності волоконистого матеріалу при збільшенні в 15000 разів наведені на рис.2.

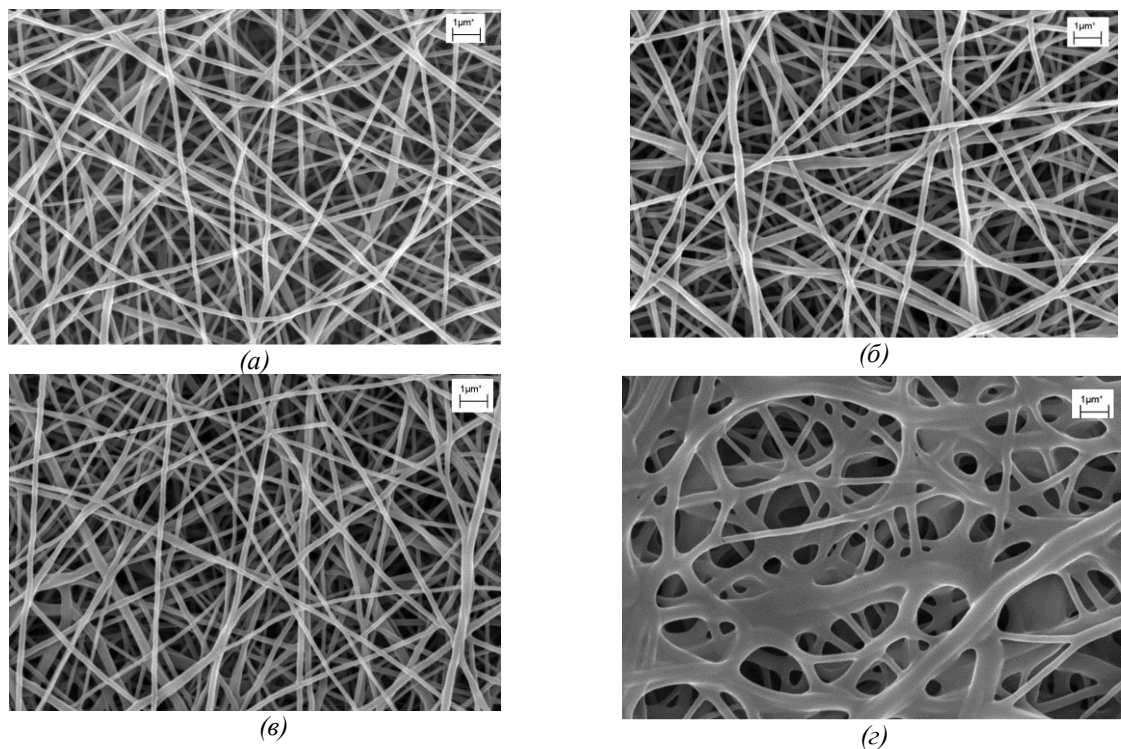


Рис. 2. Зображення нановолокнистого покриття, отриманого при збільшенні в 15000 раз:
a – прядильний 14%-ний водний розчин ПВС; *б* – прядильний розчин 96 мас.ч ПВС + 4 мас.ч глицерину; *в* – прядильний розчин 93 мас.ч ПВС + 7 мас.ч глицерину; *г* – прядильний розчин 90 мас.ч ПВС + 10 мас.ч глицерину

З представлених даних видно, що з збільшенням вмісту глицерину в прядильному розчині ПВС структура нановолокнистого покриття значно змінюється. Збільшується діаметр утворюваних волокон, зменшується густина покриття, що можна пояснити ускладненням розщеплення утворюваних при електроформуванні струї на більш тонкі. Нановолокна, утворені з ПВС, покриті оболочкою гігроскопічного глицерину, а при вмісті глицерину

10% волокна в местах контакта сливаются с образованием плоскостных структур. Необходимо отметить, что такие нановолокнистые структуры, содержащие значительное количество влаги получены впервые.

Корреляционный анализ полученных результатов показал, что свойства формовочных растворов оказывают существенное влияние на толщину получаемых волокон. Так, коэффициент корреляции динамической вязкости и диаметра волокон составляет 0,994. Данный факт может быть использован при проектировании структуры материалов, полученных из растворов поливинилового спирта исследованной марки и глицерина.

Для ориентировочных расчетов диаметра волокон в нанометрах может быть использована следующая формула ($R^2 = 0,993$):

$$d = 173 + \left(\frac{\beta}{2,9} \right)^4. \quad (2)$$

Как видно на рис. 3, формула (2) позволяет с достаточно точно прогнозировать диаметр волокон в материале, полученном методом электроформования в зависимости от содержания глицерина.

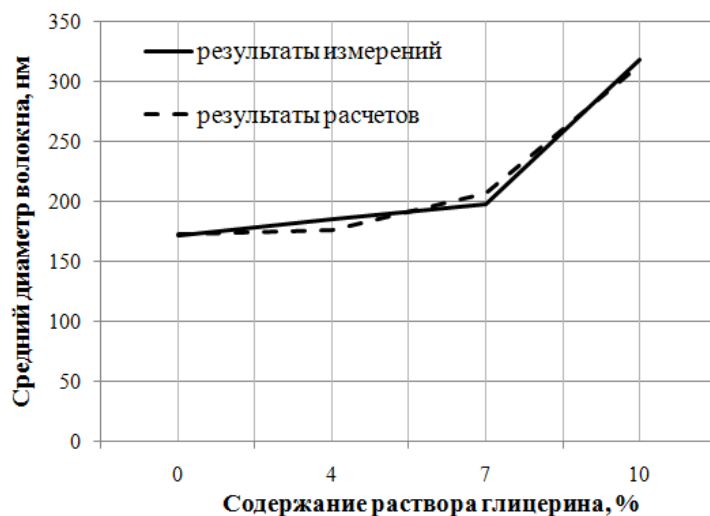


Рис.3. Влияние процентного содержания раствора глицерина в формовочном растворе на средний диаметр волокон

Выводы

Исследования свойств прядильного 14%-ного раствора ПВС с содержанием глицерина от 4 до 10 массовых частей показали, что значения динамической вязкости и поверхностного натяжения превышают рекомендованные для электроформования диапазоны, однако это не препятствует процессу устойчивого волокнообразования. Установлено, что при увеличении в исследуемом диапазоне содержания гигроскопичного глицерина в прядильном растворе снижается интенсивность испарения. Анализ структуры нановолокнистого покрытия выявил следующие особенности свойств прядильного раствора: увеличение содержания глицерина приводит к образованию новой структуры типа «ядро-оболочка» - нановолокна из ПВС покрыты оболочкой насыщенного влагой глицерина.

Список использованной литературы

1. Milašius R., Ryklin D., Yasinskaya N., Yeutushenka A., Ragaišiene A., Rukuižiene Ž., Mikučioniene D. Development of an electrospun nanofibrous web with hyaluronic acid. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2017, № 5 (25), pp. 8-12.
2. Матвеев А. Т., Афанасов И. М. Получение нановолокон методом электроформования. Москва, 2010.
3. Ясинская Н.Н., Скобова Н.В., Рыклин Д.Б. Получение нановолокнистых материалов медицинского назначения способом электроформования. Материалы международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2020), Москва, 2020, С. 110-113.

4. Mehnath, S.; Chitra, K.; Karthikeyan, K.; Jeyaraj, M.: Localized delivery of active targeting micelles from nanofibers patch for effective breast cancer therapy, *International Journal of Pharmaceutics*, 584 (2020), art. 119412.

5. Xie, X.; Chen, Y.; Wang, X.; Xu, X.; Shen, Y.; Khan, A.R.; Aldalbahi, A.; Fetz, A.E.; Bowlin, G.L.; El-Newehy, M.; Mo, X; Electrospinning nanofiber scaffolds for soft and hard tissue regeneration, *Journal of Materials Science & Technology*, 59 (2020), pp. 243-261.

6. Рыклин Д.Б., Ясинская Н.Н., Демидова М.А., Азарченко В.М., Скобова Н.В. Исследование влияния свойств растворов поливинилового спирта на структуру электроформованных материалов. *Вестник Витебского государственного технологического университета*, 2020, №2 (39), С. 90-98.

7. Рыклин, Д.Б., Азарченко, В.М. Демидова, М.А. Определение рациональных режимов электроформования с использованием прядильных головок различной конструкции. *Химические волокна*, 2019, № 4, С. 13-15.

8. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ- процесс). Москва, 2001.

9. Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Прищепенко Д.В., Меламед В.Д. Электроформование нановолокон из раствора хитозана (обзор). *Полимерные материалы и технологии*, 2015, № 2, С. 35-56.

References

1. Milašius R., Ryklin D., Yasinskaya N., Yeutushenka A., Ragaišiene A., Rukuižiene Ž., Mikučioniene D. Development of an electrospun nanofibrous web with hyaluronic acid. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2017, № 5 (25), pp. 8-12.

2. Matveev A. T., Afanasov I. M. Otrimannja nanovolon metodom elektroformuvannja. Moskva, 2010.

3. Yasinskaya N.N., Skobova N.V., Ryklin D.B. Otrimannja nanovolonistih materialiv medichnogo priznachennja sposobom elektroformuvannja. Materiali mizhnarodnoї naukovo-tehničnoї konferencії «Dizajn, tehnologії ta innovacії v tekstil'nij ta legkij promislovosti» (INNOVACIЇ-2020), Moskva, 2020, pp. 110-113.

4. Mehnath, S.; Chitra, K.; Karthikeyan, K.; Jeyaraj, M.: Localized delivery of active targeting micelles from nanofibers patch for effective breast cancer therapy, *International Journal of Pharmaceutics*, 584 (2020), art. 119412.

5. Xie, X.; Chen, Y.; Wang, X.; Xu, X.; Shen, Y.; Khan, A.R.; Aldalbahi, A.; Fetz, A.E.; Bowlin, G.L.; El-Newehy, M.; Mo, X; Electrospinning nanofiber scaffolds for soft and hard tissue regeneration, *Journal of Materials Science & Technology*, 59 (2020), pp. 243-261.

6. Ryklin D.B., Yasinskaya N.N., Demidova M.A., Azarchenko V.M., skobova N.V. Doslidzhennja vplivu vlastivostej rozchiniv polivinilovogo spirtu na strukturu elektroformovannih materialiv. *Visnik Vitebs'kogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu*, 2020, №2 (39), pp. 90-98.

7. Ryklin, D.B., Azarchenko, V.M. Demidova, M.A. Vznachennja racional'nih rezhimiv elektroformuvannja z vikoristannjam prjadil'nih golovok riznoї konstrukcїi. *Himichni volokna*, 2019, № 4, pp. 13-15.

8. Filatov Ju.M. Elektroformuvannja voloknistih materialiv (EFV- proces). Moskva, 2001.

9. Prokopchuk N.R., Shashok Zh.S., Prishhepenko D.V., Melamed V.D. Elektroformuvannja nanovolon z rozchinu hitozanu (ogljad). *Polimerni materialy ta tehnologії*, 2015, № 2, pp. 35-56.