

УДК 667.022.34

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА И СТРУКТУРЫ НАНОВОЛОКНИСТОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ И КОСМЕТОЛОГИИ

канд. техн. наук, доц. Ясинская Н.Н., д-р техн. наук, проф. Рыклин Д.Б.,
канд. техн. наук, доц. Скобова Н.В, асп. Демидова М.А., асп. Азарченко В.М.
Витебский государственный технологический университет (Республика Беларусь)
e-mail: yasinskayann@rambler.ru

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 добавкой гигроскопичного глицерина. Исследованы технологические свойства прядильных растворов, структура нановолокнистого покрытия и его особенности.

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

Современный ассортимент текстильных материалов для медицины и косметологии 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.

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. 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 1300 мкл/ч – 14% [3]. В качестве функциональной добавки, обладающей свойством впитывать и удерживать влагу 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%.

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

Исследования процесса формирования нановолокнистого покрытия проводились на установке Fluidnatek LE-50 (Bionicia, Испания) (рис.1).



Рисунок 1. Внешний вид установки Fluidnatek LE-50

Электроформование осуществлялась при следующих технологических режимах [4, 5]:

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

Важнейшими технологическими свойствами прядильных растворов, используемых для электроформования нановолокнистого материала, являются [6, 7]: вязкость, поверхностное

натяжение, электропроводность, интенсивность испарения растворителя. Значения показателей свойств исследуемых прядильных растворов 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 [6, 7], 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 [8]. Из полученных данных (табл.1) видно, что 14%-ный раствор ПВС, а также системы с добавкой 85%-ного раствора 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. В результате статистической обработки получена следующая зависимость динамической вязкости η (Па с) от процентного содержания глицерина (β) в прядильном растворе при коэффициенте детерминации $R^2=0,999$:

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

Анализируя полученную зависимость, можно отметить, что существенный рост динамической вязкости раствора происходит при содержании в нем глицерина более 8,7 %, что вполне согласуется с данными, приведенными в таблице 1.

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% р-р ПВС	2,603	0,0626	0,497	0,0060
96 мас.ч. 14% р-р ПВС+4 мас.ч. 85% р-р глицерина	2,639	0,0618	0,483	0,0040
93 мас.ч 14% р-ра ПВС+7 мас.ч. 85% р-р глицерина	3,002	0,0621	0,475	0,0035
90 мас.ч 14% р-ра ПВС+10 мас.ч. р-р глицерина	4,345	0,0676	0,424	0,0020

Согласно теоретическим предположениям, значение поверхностного натяжения прядильного раствора для обеспечения стабильного процесса электроформования должно находиться в пределах ~ 50 мН/м [6, 7]. Для исследуемых растворов значения поверхностного натяжения несколько выше.

Важным свойством, влияющим на процесс электроформования прядильного раствора, является его удельная электропроводность, которая, согласно литературным данным, имеет широкий рекомендуемый диапазон – от 10^{-6} до 10^{-2} См/см [6, 7, 8]. Как видно (табл.1) электропроводность исследуемых прядильных растворов находится в рекомендованных диапазонах для осуществления процесса электроформования. При увеличении содержания глицерина в растворе электропроводность незначительно снижается. С уменьшением удельной электропроводности уменьшаются число расщеплений дрейфующей струи и эффективная скорость волокнообразования.

При электроформовании из растворов полимеров скорость испарения растворителя влияет на скорость отверждения волокна: слишком большая скорость испарения приводит к раннему отверждению волокон и их большей толщине в конечном продукте, а малая скорость испарения приводит к тому, что волокна в пластичном состоянии близкие по свойствам к вязким жидкостям осаждаются на подложку и собираются в капли. Установлено, что в исследуемом диапазоне содержания гигроскопичного глицерина в прядильном растворе снижается интенсивность испарения.

Из исследуемых прядильных растворов были наработаны образцы материалов при установленных рациональных режимах работы установки Fluidnatek LE-50 [5]. Для установления структуры полученных образцов использован метод сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Электронные снимки поверхности волокнистого материала при увеличении в 15000 раз приведены на рисунке 2, 3.

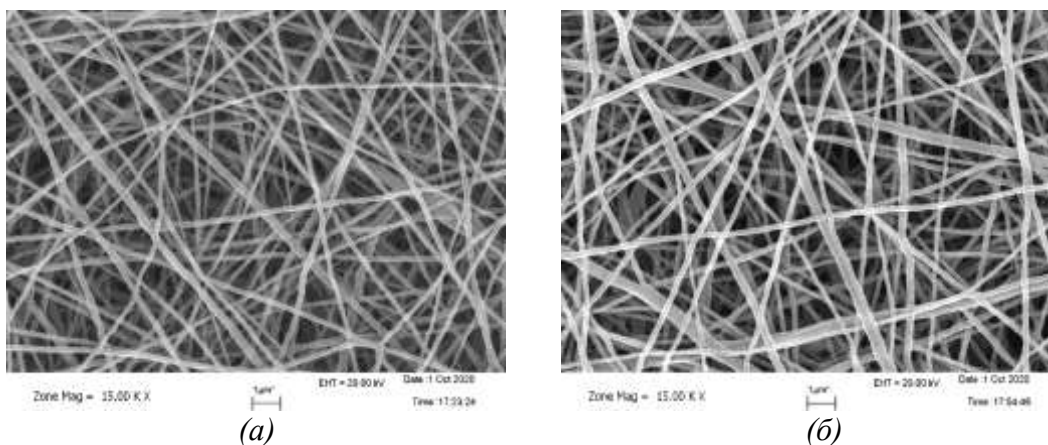


Рисунок 2. Изображения нановолокнистого покрытия, полученного при увеличении в 15000 раз: *а* – прядильный 14%-ный водный р-р ПВС; *б* – прядильный р-р 96 мас.ч 14%-ный ПВС + 4 мас.ч. 85%-ный глицерин

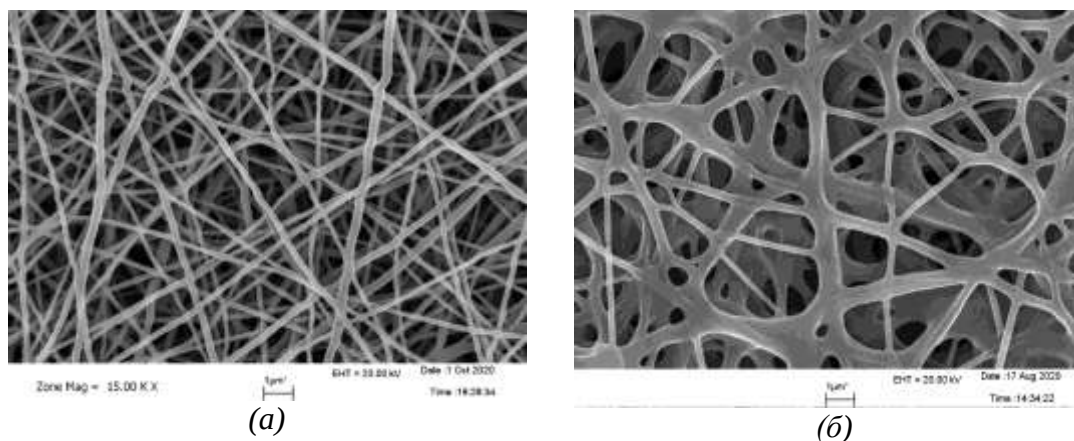
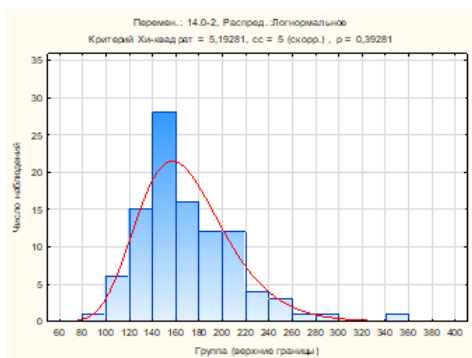


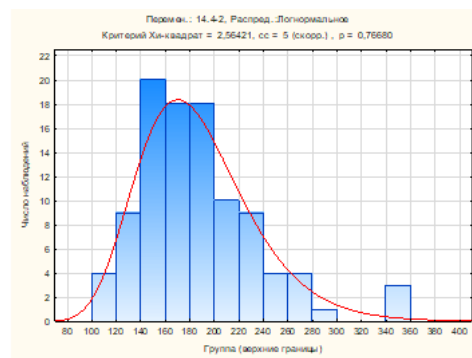
Рисунок 3. Изображения нановолокнистого покрытия, полученного при увеличении в 15000 раз: *а* – прядильный р-р 93 мас.ч 14%-ный ПВС+ 7 мас.ч. 85%-ный глицерин; *б* – прядильный раствор 90 мас.ч 14%-ный ПВС + 10 мас.ч. 85%-ный глицерин

Из представленных данных видно, что с увеличением содержания глицерина в прядильном растворе ПВС структура нановолокнистого покрытия значительно изменяется. Анализируя электронные снимки и гистограммы, представленные на рисунке 4 и 5, можно отметить, что увеличивается диаметр образующихся волокон, уменьшается плотность покрытия. Это можно объяснить затруднением рас-

щепления образующихся при электроформовании струй на более тонкие. Нановолокна, образующиеся из ПВС, покрыты оболочкой гигроскопичного глицерина, а при содержании глицерина 10% волокна в местах контакта сливаются с образованием плоскостных структур. Необходимо отметить, что такие нановолокнистые структуры, содержащие значительное количество влаги получены впервые.

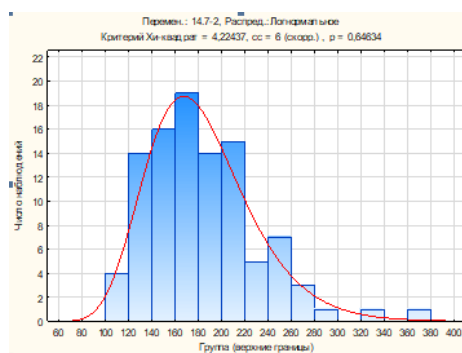


(а)

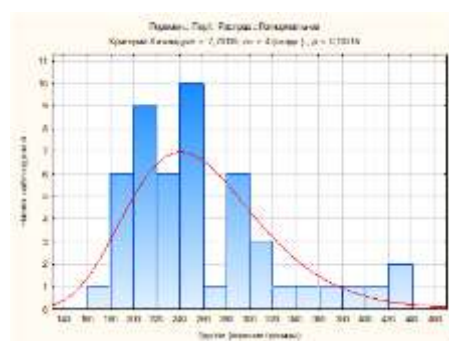


(б)

Рисунок 4. Влияние содержания глицерина на средний диаметр волокон
а – прядильный 14%-ный водный р-р ПВС; б – прядильный р-р 96
мас.ч 14%-ный ПВС + 4 мас.ч. 85%-ный глицерин



(а)



(б)

Рисунок 5. Влияние содержания глицерина на средний диаметр волокон
а – прядильный р-р 93 мас.ч 14%-ный ПВС+ 7 мас.ч. . 85%-ный глице-
рин; б – прядильный раствор 90 мас.ч 14%-ный ПВС + 10 мас.ч. 85%-ный
глицерин

Закключение. Исследования свойств прядильного 14%-ного раствора ПВС с содержанием 85%-ного раствора 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 ин-

тенсивность 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.

Работа выполнена в рамках задания ГПНИ Республики Беларусь 2016-2020 «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии».

Список литературы

1. **Milašius R., Ryklin D., Yasinskaya N., Yeutushenka A., Ragaišiene A., Rukuižienė Ž., Mikučionienė D.** Development of an electrospun nanofibrous web with hyaluronic acid [Text] // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. - 2017. - № 5 (Т. 25). - С. 8-12
2. **Матвеев А. Т., Афанасов И. М.** Получение нановолокон методом электроформования: учеб. пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / под ред. В.В. Авдеева, А.Ю. Алентьева, Б.И. Лазорьяк, О.Н. Шорниковой. – М.: МГУ, 2010. – 83 с.
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. **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 [Текст] // *Вестник Витебского государственного технологического университета*. – 2020. – №2(39). – с.90-98
5. **Рыклин, Д.Б., Азарченко, В.М. Демидова, М.А.** Определение рациональных режимов электроформования с использованием прядильных головок различной конструкции [Текст] // *Химические волокна*. – 2019. – № 4. – с. 13.
6. **Матвеев А.Т., Афанасов И.М.** Получение нановолокон методом электроформования: учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 83 с.
7. **Филатов Ю.Н.** Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ- процесс): монография /под ред. профессора В.Н. Кириченко. – Москва, 2001. – 231 с.
8. **Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Прищепенко Д.В., Меламед В.Д.** Электроформование нановолокон из раствора хитозана (обзор) [Текст]// *Полимерные материалы и технологии*. – 2015. – № 2. – С. 35-56.

**STUDY OF PROPERTIES OF SPINNING SOLUTION AND STRUCTURE OF
NANOFIBER COATING FOR MEDICINE AND COSMETOLOGY**

Yasinskaya N.N., Ryklin D.B., Skobova N.V., Demidova M.A., Azarchenka V.M.
Vitebsk State Technological University (Republic of Belarus)
yasinskayann@rambler.ru, skobova-nv@mail.ru, ryklin-db@mail.ru, demidova.mariya00@gmail.com, azarchenko22@mail.ru

The article discusses a promising method for producing new types of textile materials for medicine and cosmetology – electrospinning from polymer solutions. A 14% aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA) with a functional additive of hygroscopic glycerin was used as a fiber-forming polymer. The technological properties of spinning solutions, the structure of the nanofiber coating and its features have been investigated.

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