

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРА И ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.С. Алексеев, С.Г. Степин, И.А. Дорошенко,
Н.И. Миклис

УДК 678.067.9

РЕФЕРАТ

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ, ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ, ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН, ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА, ИОНООБРАЗУЮЩАЯ ДОБАВКА, НАПРЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ, МЕЖЭЛЕКТРОДНОЕ РАССТОЯНИЕ, ВЯЗКОСТЬ

Целью работы является определение влияния электропроводности, напряжения электрического тока, межэлектродного расстояния и реологических характеристик растворов на структуру нетканых материалов и механические свойства полученных материалов.

*При проведении исследования влияния ионообразующей добавки на процесс электроформования выявлено образование капель при включении 1 % **NaCl**. Для ускорения получения волокон, не ухудшая их качества, целесообразно использовать 0,2 %–1 % ионообразующей добавки.*

Результаты показывают, что для стабильного волокнообразования оптимальным межэлектродным расстоянием будет промежуток 100–200 мм, напряжение 20–30 кВ.

При температуре 14–17 °С вязкость растворов изменяется незначительно. При увеличении температуры до 25 градусов и выше наблюдается существенное падение вязкости. Следовательно, с увеличением температуры можно использовать более концентрированные растворы полимеров при неизменной вязкости и тем самым увеличить производительность.

ABSTRACT

POLYVINYL ALCOHOL, ELECTROSPINNING, POLYVINYLPIRROLIDONE, POLYACRYLIC ACID, ION FORMING AGENT, THE ELECTRIC FIELD STRENGTH, ELECTRODE SPACING, THE VISCOSITY

*The aim of the article is to determine the influence of electroconductivity, electric current voltage, interelectrode spacing and rheological characteristics of solutions on the structure of non-woven materials and mechanical properties of the materials. When studying the influence of ion forming additives on the process of electrospinning the formation of droplets is revealed when adding the 1 % **NaCl**. To make faster the fiber production without impairing the quality it is advisable to use 0.2 %–1 % of ion additive.*

The results show that for optimum fiber forming stable interelectrode gap spacing is 100–200 mm, the voltage of 20–30 kV. At a temperature of 14–17 °C solution viscosity changes slightly. By increasing the temperature to 25 °C and above there is a significant drop in viscosity. Hence by temperature increasing more concentrated polymer solutions with a constant viscosity can be used to increase productivity. Analysis of the resulting materials structure shows that the obtained fiber thickness of 60–110 nm with the presence of droplet sizes ranges from 200 nm to 1800 nm.

На сегодня полимеры используются во всех сферах деятельности человека. Для производства всего многообразия необходимых полимерных изделий существует множество способов переработки исходного материала. В

данной работе рассматривается получение материала из нановолокон (НВ) электроформованием. Принцип электроформования заключается в следующем: при наложении электрического поля на металлический капилляр с жидкостью

(расплавом или раствором полимера) она заряжается. При определенных условиях, в частности, напряженность поля, вязкость, скорость подачи жидкости, поле начинает вытягивать ее в струйку, сечение которой оказывается меньше диаметра капилляра [1].

Размер их зависит от технологических параметров процесса получения наноразмерных волокон. Также от типа антисептических добавок зависит бактерицидная активность. В настоящее время нет четких представлений о точных параметрах и протекающих процессах при получении наноразмерных волокон требуемого диаметра и ориентации. Решение комплексной задачи, включающей в себя разработку формовочного раствора с минимальным содержанием технологических добавок, оптимизацию процесса электроформования волокон, а также получение нетканых материалов на основе ПВС [2] и исследование их физико-механических свойств позволит максимально эффективно решить проблему создания перевязочного материала нового поколения.

Целью работы является определение влияния электропроводности, напряжения электрического тока, межэлектродного расстояния и реологических характеристик растворов на структуру нетканых материалов и механические свойства полученных материалов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ФОРМУЮЩЕГО РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

Электропроводность существенно влияет на процесс электроформования – с ее ростом увеличивается число последовательных расщеплений еще не полностью отвержденной струи полимера, то есть скорость волокнообразования,

которая является показателем производительности.

Известно, что электропроводность раствора можно задавать двумя способами – сравнительно малыми включениями ионогенных веществ, если полимер и растворитель чистые, или их очисткой, если они сильно загрязнены ими [1].

Для нахождения необходимого количества ионогенных веществ, способствующих увеличению производительности процесса электроформования, проведены эксперименты.

В качестве ионообразующей добавки использован хлорид натрия ($NaCl$) – поваренная соль. Были приготовлены растворы поливинилового спирта (ПВС) в дистиллированной воде с добавлением 0,2 %, 0,5 %, 1 %, 2 %, 4 % и раствор без добавки. Влияние увеличения электропроводности наблюдалось визуально как изменение поведения неотвержденной струи раствора ПВС при формовании (табл. 1), а также по изменению структуры получаемых образцов (образование дефектов).

Далее представлены образцы, полученные из растворов с различной проводимостью (рис. 1–4).

При проведении исследования влияния ионообразующей добавки на процесс электропрядения выявлено образование капель при включении 1 % $NaCl$. В случае использования подобных материалов для медицинского и ветеринарного применения образование капель (рис. 3) является положительным эффектом, так как позволяет больший промежуток времени выделять действующие вещества из структуры материала из-за большего времени растворения капель [3]. Однако повышение проводимости осажденных волокон приводит к перезарядке осажденного слоя и приводит к вспуханию этого слоя, при этом пряди волокон приподнимаются

Таблица 1 – Поведение струи полимера с различной электропроводностью

Р-Р	Количество ионообразующей добавки ($NaCl$)				
	0,2 %	0,5 %	1 %	2 %	4 %
ПВС	Увеличение струи раствора	Значительное увеличение струи раствора	Значительное увеличение с разрывами струи и каплями	Разрывы струи без укладки волокон (поднимаются)	Капельный перенос без образования волокон

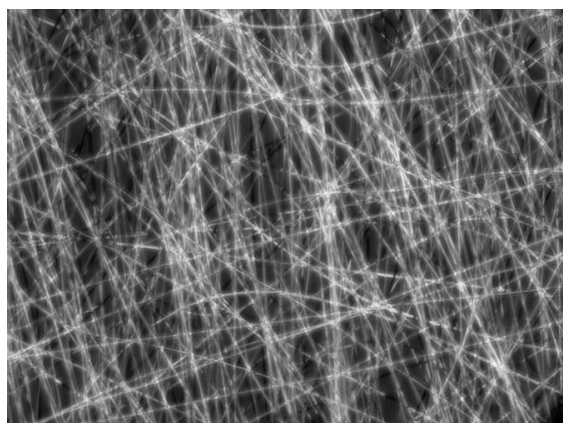


Рисунок 1 – Образец с содержанием ионообразующей добавки 0,5 %

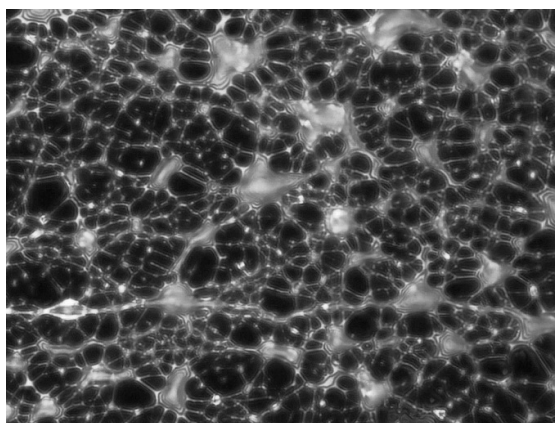


Рисунок 3 – Образец с содержанием ионообразующей добавки 2 %

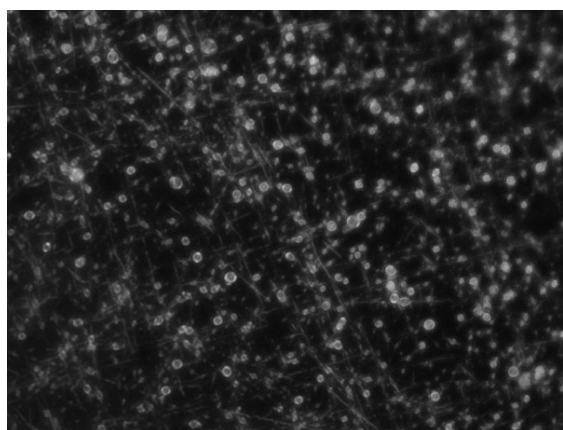


Рисунок 2 – Образец с содержанием ионообразующей добавки 1 %

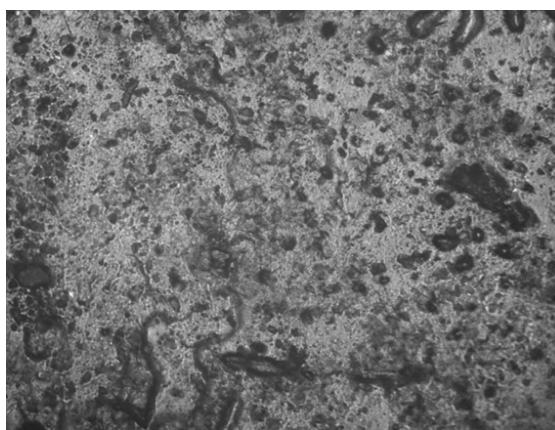


Рисунок 4 – Образец с содержанием ионообразующей добавки 4 %

и вытягиваются навстречу дрейфующим и спутываются с ними. Такой эффект возник при включении более 2 % ионообразующей добавки. При поднятые пряди осаждаются на выступающих кромках оборудования, образуя в пространстве установки волокнистую структуру, нарушая основные требования к качеству волокнистого материала: структура волокнистой продукции ухудшается, нарастает неоднородность по толщине. Для ускорения получения волокон, не ухудшая их качества, целесообразно использовать 0,2 %–1 % ионообразующей добавки.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА И МЕЖЭЛЕКТРОДНОГО РАССТОЯНИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

Радиус струи зависит от напряженности элект-

рического поля и массового расхода жидкости (формовочного раствора). Напряженность электрического поля нельзя повышать неограниченно, так как это приведет к коронному разряду или электрическому пробое.

Поэтому для получения сверхтонких волокон необходимо точное дозирование формовочного раствора при достаточно высоком напряжении, но без коронного разряда [4].

Для нахождения необходимого уровня напряжения были получены образцы волокнистого материала при различном значении напряжения, при оценке измерялись диаметры волокон с помощью программного обеспечения микроскопов. Напряжение изменяли ступенчато, использовали 7,5 кВ, 15 кВ, 22 кВ, 27 кВ, 32 кВ. Межэлектродное расстояние изменяли от 50 мм до 300 мм [5]. Результаты представле-

ны в таблице 2.

Измерения диаметров волокон проводились с помощью микроскопа МИ-1 с TV камерой (рабочий объектив 5 $\times$, 10 $\times$, 20 $\times$, 50 $\times$, 100 $\times$; окуляр 10 $\times$) и на электронном микроскопе. Фотография, полученная при измерении, показана на рисунке 5.

Также измерения проводились с помощью электронного микроскопа, образец приведен на рисунке 6.

Результаты показывают, что с увеличением расстояния и напряжения диаметр волокон уменьшается, однако при высоком напряжении возникает коронный разряд, нарушающий процесс электроформования, также с увеличением расстояния до 300 мм производительность существенно снижается.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ

Известно, что большей вязкости раствора соответствует более высокая концентрация полимера и, следовательно, большая производительность процесса, также повышается устойчивость струи раствора и прочностные свойства волокон. В процессе электроформования обычно используют растворы полимеров с концентрацией до 20 % и соответствующей динамической вязкостью от 0,05 до 1 Па $\cdot$ с (56 – 1120 мм²/с).

Определение вязкости проводили в вискозиметре капиллярном стеклянном ВПЖ-1 с диаметром капилляра 1,52 мм (ГОСТ 10028-81) и постоянной вискозиметра 0,2759. Ускорение

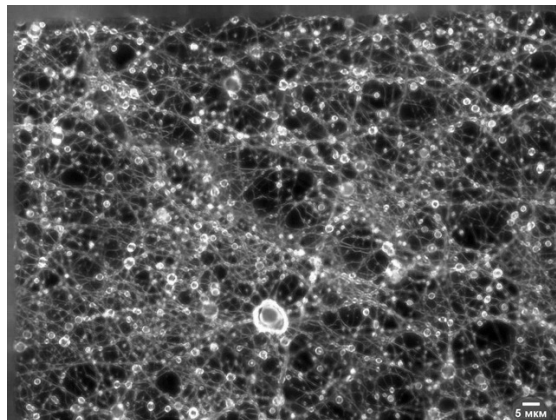


Рисунок 5 – Образец для измерения диаметра волокон на микроскопе МИ-1

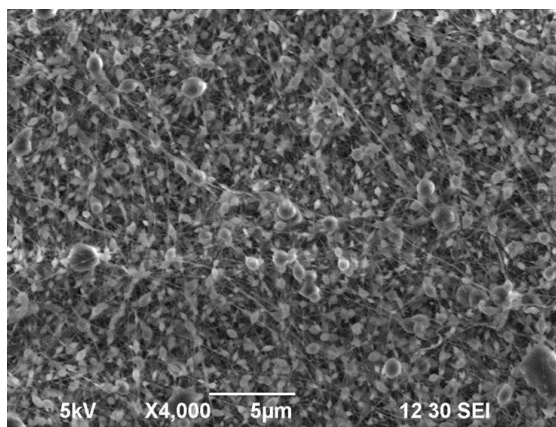


Рисунок 6 – Образец для измерения диаметра на электронном микроскопе

Таблица 2 – Диаметр волокон при различных напряжениях

Диапазон измеренных диаметров волокон, нм					
Напряжение, кВ	Межэлектродное расстояние, мм				
	50	100	150	200	300
7,5	520–740	400–530	–	–	–
15	–	400–480	220–280	200–220	–
22	–	320–400	140–200	100–150	80–160
27	н/и	–	120–150	80–140	60–150
32	н/и	–	–	100–120	к/р

Примечание: – нет стабильного волокнообразования;

н/и – не измеряли;

к/р – коронный разряд.

свободного падения для широты Витебска брали 9,8135 м/с². Вязкость рассчитывали по формуле

$$V = g / 9,807TK, \quad (1)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²; T – время истечения жидкости, с; K – постоянная вискозиметра.

Вискозиметр промывали ацетоном, водой, хромовой смесью, водой, дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу.

Вискозиметр заливали исследуемым раствором и измеряли время истечения заданного объема жидкости согласно паспорту прибора. При необходимости использовали термостатирование при выдержке в термостате не менее 15 мин.

Измерение проводили с точность 1 с. Для вычисления вязкости брали среднее значение из трех отличающихся друг от друга не более чем на 1 с:

1. Измерение вязкости раствора полиакриловой кислоты:

- температура 14 °С, среднее время истечения 23 мин 51 с, вязкость 395,1 мм²/с.
- температура 17 °С. Среднее время истечения 23 мин 49 с, вязкость 394,5 мм²/с.
- температура 25 °С. Среднее время истечения 14 мин 22 с, вязкость 238,0 мм²/с.

2. Измерение вязкости раствора поливинилового спирта:

- температура 16 °С. Среднее время истечения 23 мин 23 с, вязкость 387,4 мм²/с.

3. Измерение вязкости раствора поливинилпирролидона:

- температура 15,5 °С. Среднее время истечения 14 мин 25 с, вязкость 235,5 мм²/с.

Для получения волокон целесообразно использовать растворы с вязкостью в пределах 250–400 мм²/с. При температуре 14–170 °С вязкость растворов изменяется незначительно. При увеличении температуры до 25 градусов и выше наблюдается существенное падение вязкости.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Механические свойства являются достаточно важными в любой сфере применения. При этом

испытывают, как правило, 2D-материалы, а не механические характеристики индивидуальных волокон из-за сложности приготовления образцов отделенных волокон [1].

Решающее влияние на прочностные свойства материалов, помимо характеристик самих волокон, оказывает характер взаимного расположения и сцепления их друг с другом: прочность на разрыв 2D-материалов на порядок ниже, чем прочность индивидуальных волокон. Основная часть продукции состоит из достаточно сухих волокон, связанных в местах соприкосновения только адгезионными силами. Такие материалы практически не способны к обратимым упругим деформациям.

Для оценки прочности разрабатываемого материала образец разрывался с контролем прилагаемой силы и удлинения (рис. 7).

Результаты показывают, что образец материала разорвался при 1,7 Н. Так как особых требований к прочности изделий не предъявляется, достаточной будет прочность, позволяющая работать с образцами, не повреждая их. К тому же итоговое изделие многослойное, что увеличивает прочность пропорционально количеству слоев.

АНАЛИЗ РАЗМЕРА ПОР ОБРАЗЦОВ

Для оценки количества и размеров пор в полученных образцах (рис. 8) проведен компьютерный анализ фотографии с электронного микроскопа.

Результаты анализа отражены на рисунке 9 в виде гистограммы количества и размеров пор в образце.

По результатам анализа видно, что наибольшее количество пор – размером от 0,5 до 1 мкм, также достаточно большое количество пор – размером более 2,5 мкм, но так как анализ проводился по верхним слоям образца, то последующие слои волокон перекрывают крупные поры первых слоев, и можно предположить, что средний размер пор образца близок к самому массовому значению размеров – от 0,5 до 1 мкм. По полученным на электронном микроскопе изображениям образца (рис. 10) также можно определить диаметры волокон и размеры капель с действующими веществами.

Замеры частиц показали наличие капель раз-

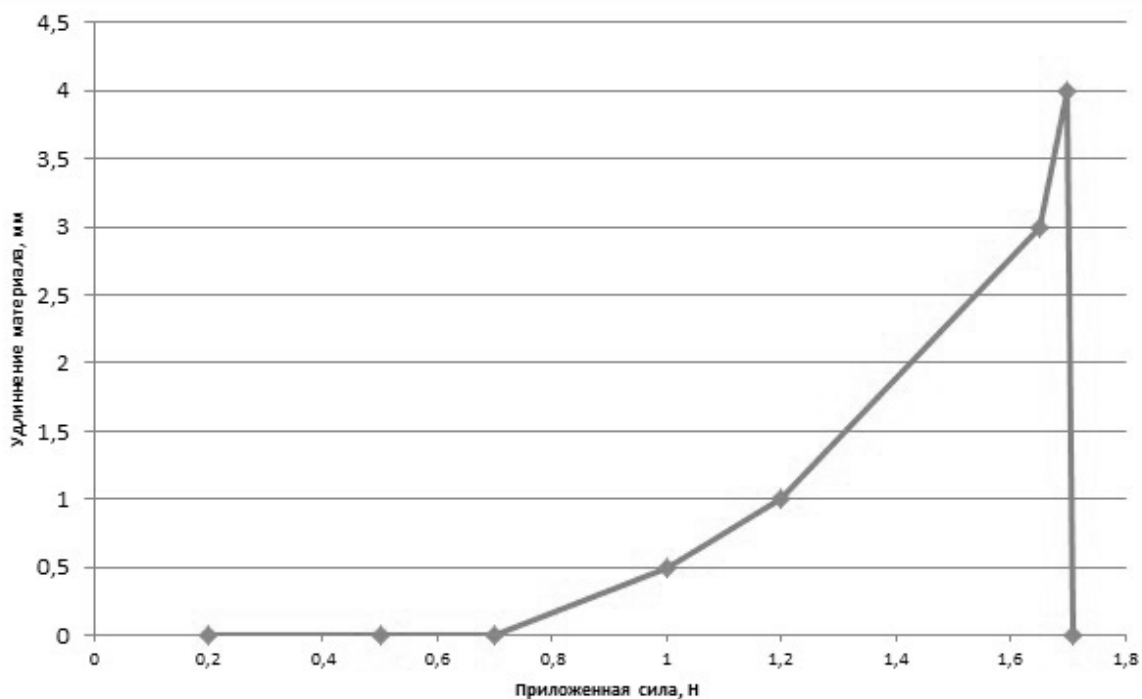


Рисунок 7 – Зависимость удлинения образца от силы

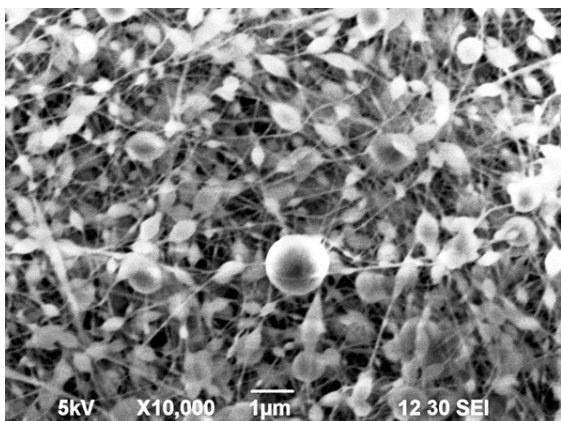


Рисунок 8 – Изображение образца материала

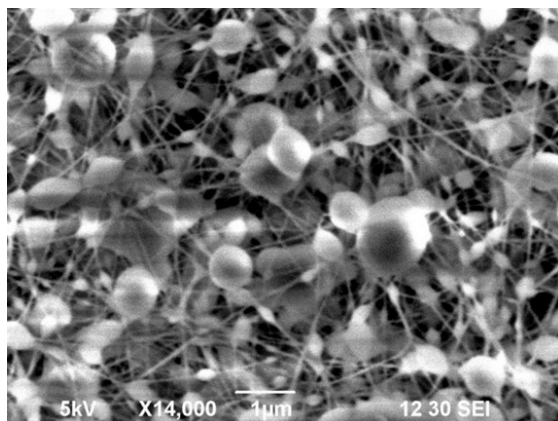


Рисунок 10 – Электронное изображение образца

мером от 200 нм до 1800 нм, размеры волокон в приведенном образце варьируются от 60 нм до 110 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении исследования влияния ионообразующей добавки на процесс электроформования выявлено образование капель при включении 1 % NaCl . В случае использования подобных материалов для медицинского и ветеринарного применения образование капель

является положительным эффектом, так как позволяет больший промежуток времени выделять действующие вещества из структуры материала из-за большего времени растворения капель. Для ускорения получения волокон, не ухудшая их качества, целесообразно использовать 0,2 %– 1 % ионообразующей добавки.

Результаты показывают, что с увеличением расстояния и напряжения диаметр волокон уменьшается, однако при высоком напряжении возникает коронный разряд, нарушающий про-

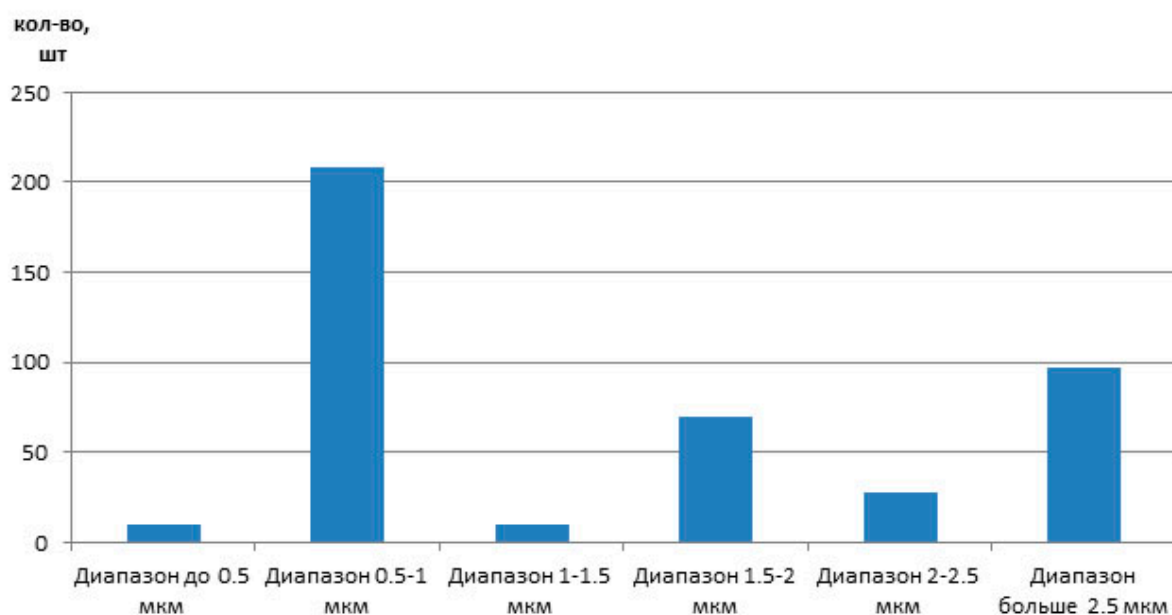


Рисунок 9 – Количество и размер пор в образце

цесс электроформования, также на расстоянии 300 мм производительность существенно снижается. Следовательно, для стабильного волокнообразования оптимальным межэлектродным расстоянием будет промежуток 100–200 мм, напряжение - 20–30 кВ.

Для получения волокон целесообразно использовать растворы с вязкостью в пределах 250–400 мПа·с. При температуре 14–17 °С вязкость растворов изменяется незначительно. При увеличении температуры до 25 градусов и выше

наблюдается существенное падение вязкости. Следовательно, с увеличением температуры можно использовать более концентрированные растворы полимеров при неизменной вязкости и тем самым увеличить производительность.

Анализ структуры полученного материала показывает, что получены волокна толщиной 60–110 нм с наличием капель размером от 200 нм до 1800 нм. По результатам анализа видно, что наибольшее количество пор – размером от 0,5 до 1 мкм.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Филатов, Ю.Н. (1997), *Электроформование волокнистых материалов* (ЭФВ-процесс), Москва, ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1997.
2. Ямсков, И.А., Буданов, М.В., Даванков, В.А. (1979), Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов, *Биоорганическая химия*, 1979, Т. 5, № 11, С. 1728-1734.
3. Tang, S., Zou, P., Xiong, H., Tang, H. (2008), Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films, *Carbohydrate Polymers*, vol. 72, p. 521, 2008.
4. Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, E.C., Zuwei, M. (2005), *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, Singapor, 2005.
5. Volova, T., Goncharov, D., Sukovatyi, A., Shabanov, A., Nikolaeva, E. (2013), Electrospinning of polyhydroxyalkanoate fibrous scaffolds: effects on electrospinning parameters on structure and properties, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Vol. 25, № 4, 370–393, 2013.

REFERENCES

1. Filatov, Ju.N. (1997), *Jelektroformovanie voloknistyh materialov* (JeFV- process), [Electro-fibrous materials (EFV- process)], Moscow, GNC RF NIFHI im. L. Ja. Karpova, 1997.
2. Jamskov, I.A., Budanov, M.V., Davankov, V.A. (1979), Gidrofil'nye nositeli na osnove polivinilovogo spirta dlja immobilizacii fermentov [The hydrophilic carriers on the basis of polyvinyl alcohol for the immobilization of enzymes], *Bioorganicheskaja himija*, [Bioorganic Chemistry], 1979, T. 5, № 11, S. 1728-1734.
3. Tang, S., Zou, P., Xiong, H., Tang, H. (2008), Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films, *Carbohydrate Polymers*, vol. 72, p. 521, 2008.
4. Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, E.C., Zuwei, M. (2005), *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, Singapor, 2005.
5. Volova, T., Goncharov, D., Sukovatyi, A., Shabanov, A., Nikolaeva, E. (2013), Electrospinning of polyhydroxyalkanoate fibrous scaffolds: effects on electrospinning parameters on structure and properties, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Vol. 25, № 4, 370–393, 2013.

Статья поступила в редакцию 04. 02. 2015 г.