

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ДВУХСЛОЙНОГО НАНОВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА КОСМЕТОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF A DOUBLE-LAYER NANOFIBROUS MATERIAL FOR COSMETOLOGY APPLICATION

И.И. Черников, Д.Б. Рыклин
I.I. Chernikau, D.B. Ryklin

Витебский государственный технологический университет (Республика Беларусь)
Vitebsk Technological State University (Republic of Belarus)
E-mail: chernikov.st@mail.ru; ryklin-db@mail.ru

Обоснован выбор компонентов растворов для производства двухслойного нановолокнистого материала косметологического назначения, получаемого методом электроформования. На основе изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии проанализирована структура слоев полученного нановолокнистого материала. Определены основные параметры распределения нановолокон по диаметру в каждом слое нановолокнистого материала.

Ключевые слова: электроформование, нановолокнистый материал, фиброин, двухслойный материал, косметология.

The choice of the solution components for the production of a double layer nanofibrous material for cosmetic application obtained by electrospinning is substantiated. Based on images obtained by scanning electron microscopy the structure of the obtained nanofibrous material layers is analyzed. The main parameters of the diameter distribution of nanofibers in each layer of nanofibrous material are determined.

Keywords: electrospinning, nanofibrous material, fibroin, double layer material, cosmetology.

В последнее время наибольший интерес представляет технология получения нановолокнистых материалов способом электроформования, который является самым производительным из способов получения нановолокнистых материалов, а так же обладает гибкой настройкой параметров протекания процесса. Это, в свою очередь, позволяет получать функциональные нановолокнистые материалы сложной структуры с определенными свойствами, которые применяются в биомедицине и косметологии [1].

Подобные нановолокнистые материалы могут быть получены на установке Fluidnatek LE-50. Электроформование на данной установке осуществляется с использованием прядильной головки, на которую подается по капилляру прядильный раствор. Разность потенциалов индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю, которая впоследствии расщепляется на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Полученные струи отверждаются за счет испарения растворителя, превращаются в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к подложке, закрепленной на осадительном электроде.

Одним из перспективных природных полимеров для получения новых нановолокнистых материалов способом электроформования является фиброин шелка. Анализ литературных источников показал, что благодаря своим уникальным свойствам, таким как биоразлагаемость, проницаемость для воды и кислорода, свободное проникновение кислорода через нанопоры и поддержание необходимого уровня влажности на раневой поверхности, данный полимер представляет интерес для использования для изготовления нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций медицинского назначения [2-3].

Для приготовления прядильных растворов из фиброина шелка использовалась композиция из хлорида кальция, этилового спирта и дистиллированной воды.

На предварительном этапе исследований была осуществлена попытка получения нановолокнистого материала из полученного прядильного раствора фиброина. Однако процесс характеризовался высокой нестабильностью, что в значительной степени может объясняться его недостаточной вязкостью. Кроме того, получаемый материал обладал повышенной адгезией к подложке. В связи с этим было принято решение для получения материалов использовать растворы, сочетающие в себе фиброин и поливиниловый спирт (ПВС) марки Arkofil PPL. Поливиниловый спирт является одним из наиболее распространенных полимеров, используемых для получения материалов медицинского и косметологического назначения методом электроформования, что обусловлено его относительно низкой стоимостью и биосовместимостью с организмом человека [5].

На следующем этапе осуществлялось исследование влияния состава раствора содержащего фиброин шелка на его динамическую вязкость. Проанализировав результаты, было установлено: масса фиброина в пробе оказывает существенное влияние на вязкость только при высоком содержании ПВС в прядильном растворе; при увеличении содержания раствора ПВС в составе композиции, наблюдается увеличение динамической вязкости прядильного раствора практически независимо от массы используемого фиброина. Так же был осуществлен выбор рационального состава прядильного раствора, при котором процесс электроформования является стабильным. Однако, стоит отметить, что проблема высокой адгезии к подложке осталась нерешенной.

Исходя из этого, было принято решение о создании двухслойного материала косметологического назначения. Получение многослойных структур целесообразно в следующих основных случаях:

- при высокой адгезии нановолокнистого материала к подложке;
- при создании нановолокнистых материалов с механизмом таргет-доставки;
- при необходимости инкапсуляции высоколетучих веществ внутри нановолокнистых структур [6].

В чистом виде ПВС нейтрален к организму пациента, исходя из этого было принято решение расширить функциональность получаемого двухслойного нановолокнистого материала путем добавления активной добавки в нижний слой.

Одним из важных компонентов в косметологии и медицине является глицерин. Его можно назвать одним из самых дешевых увлажняющих средств. Он входит в состав многих кремов, мазей, мыла. Глицерин выполняет защитную функцию кожи, так как сохраняет влагу в клетках кожи. В медицине его используют в качестве антисептика при комплексном лечении многих кожных заболеваний. Водопоглощающий эффект провоцирует дегидратацию и гибель болезнетворных бактерий.

Учеными широко изучено применение глицерина в электроформовании для получения биоразлагаемых нановолоконных конструкций для инженерии нервной ткани, получение синтезированных электроформованных нановолокон из поливинилового спирта с добавлением глицерина в качестве пластификатора и меда, нановолоконных электроформованных пленок из глутена, содержащих монолаурат глицерина, отличающихся повышенной водостойкостью и превосходной антимикробной активностью [7]. Таким образом, очевидно, что глицерин применяется в инновационной биомедицине, где может выступать не только активным компонентом различных терапевтических средств, но и широко используется при производстве нановолокнистых материалов, покрытий и конструкций как в качестве основного лекарственного компонента, так и в качестве вспомогательного вещества.

Ранее было установлено, что волокнистое покрытие, сформованное из раствора ПВС без добавления глицерина, практически не содержит явно видимых дефектов. При этом если требуется получить материал с нановолокнистой структурой и четкими границами нановолокон, то рекомендуется, чтобы содержание глицерина в растворе не превышало 8 %.

Однако, если стоит цель наработать материал, состоящий из плотной сетки или пленки, содержащих наноразмерные поры, то рекомендуется производить электроформование из раствора, содержащего от 8 до 10% глицерина – превышение данных пороговых значений существенно влияет на структуру и морфологию получаемых нановолокнистых материалов, а также на сам процесс электроформования. Таким образом, для получения нанопористой сетки с механизмом таргет-доставки лекарства может быть рекомендовано добавление в формовочный раствор до 8 % таргет-компонента [8].

Получение нановолокнистого материала косметологического назначения проводилось в два этапа. Первоначально, в течение 30 минут на подложку наносился 14-% раствор поливинилового спирта с добавлением 4 % глицерина для снижения вероятности проникновения следующего слоя в подложку, что, в свою очередь, значительно повышает адгезию. Следующим этапом осуществлялось нанесение композиционного прядильного раствора с содержанием 40% раствора (0,2 г фиброина в пробе на 5,5 г) и 60% раствора 16% поливинилового спирта в течение 30 минут. Оба этапа осуществлялись на лабораторной установке для электроформования Fluidnatek LE-50.

В качестве подложки использовалась подкладочная полиэфирная ткань. Был осуществлен рациональный выбор параметров процесса электроформования при которых получение двухслойных нановолокнистых материалов косметологического назначения протекает стабильно.

Материалы для медицины и косметологии должны отвечать строгим требованиям по составу, времени и характеру биodeградации, а они, в свою очередь, зависят от структуры и морфологии нановолокнистого материала. Таким образом, важным вопросом является определения диаметра нановолокон и оценка закона его распределения, как для корректной статистической обработки экспериментальных данных, так и для анализа процесса электроформования. Для визуализации структуры и измерения диаметров нановолокон электроформованного материала были получены изображения верхнего и нижнего слоев при различном увеличении с использованием электронного сканирующего микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), которые представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

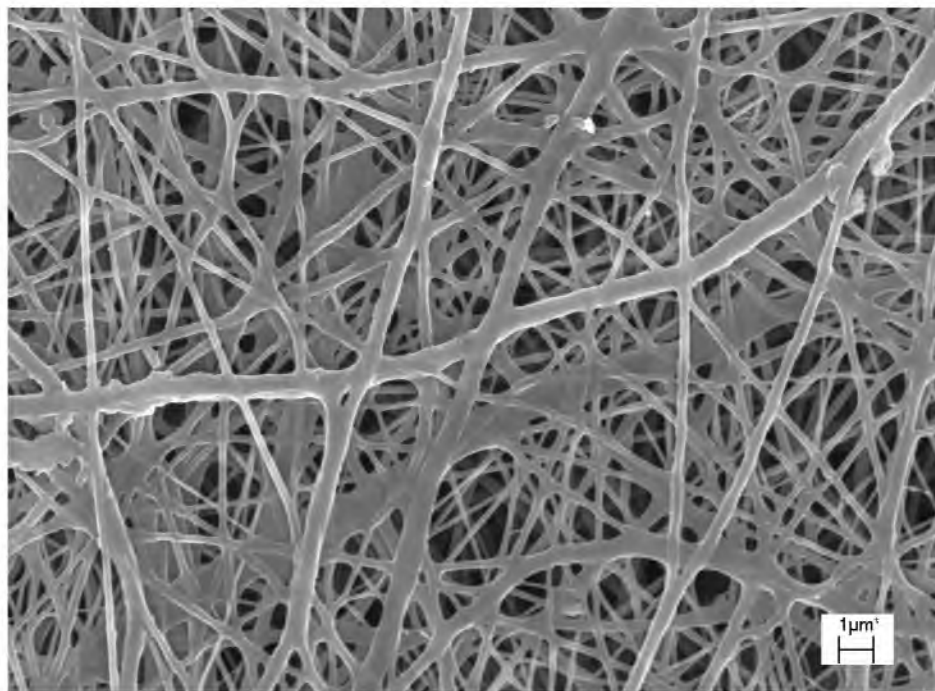


Рис. 1. Изображение верхнего слоя полученного наноматериала при увеличении в 15000 раз

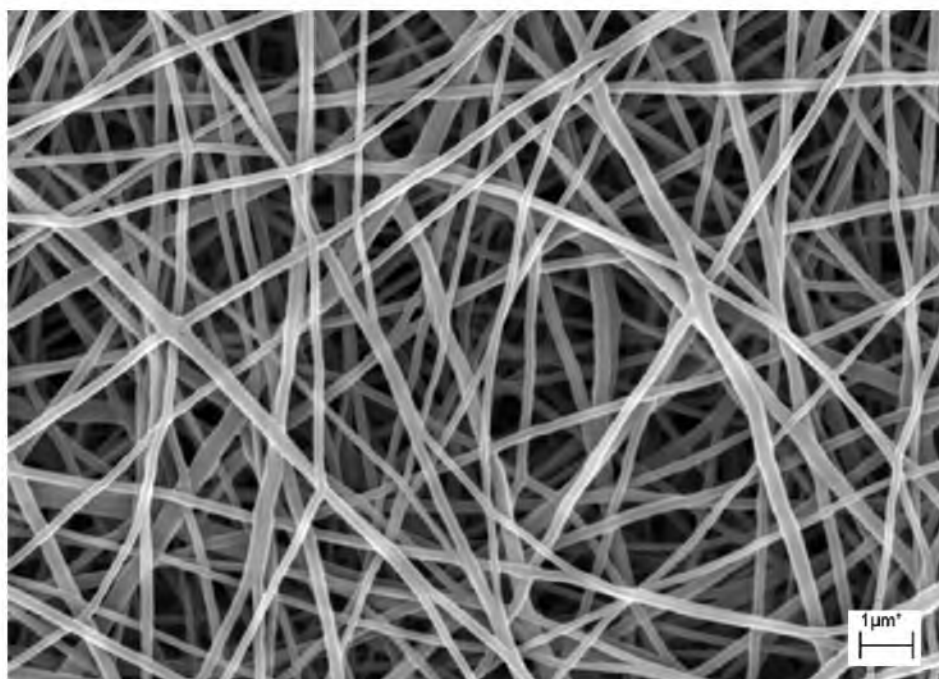


Рис. 2. Изображение нижнего слоя полученного наноматериала при увеличении в 15000 раз

Ранее было установлено, что расщепление полимерной струи в зоне между эмиттером и коллектором установки может рассматриваться по аналогии с процессом дробления частиц в других отраслях производства. Академик А.Н. Колмогоров предложил модель, аналитически доказывающую возникновение логнормального распределения размеров частиц при дроблении в случае отсутствия зависимости скорости дробления частиц от их размеров. В процессе формирования нановолокон расщепление струи прядильного раствора осуществляется не за счет взаимодействия отдельных струй, а вследствие воздействия на них электрического поля. Если считать процесс расщепления струи стационарным при условии постоянства скорости расщепления струй на всем пути от эмиттера до коллектора, то соответствие распределения логнормальному закону может использоваться в качестве одного из критериев стабильности процесса электроформования [9].

Гипотеза о том, что распределение диаметров волокон значений в образце подчиняется конкретному закону, принимается при условии, что расчетное значение критерия χ^2 меньше критического значения, определяемого с учетом доверительной вероятности и числа степеней свободы. Обработка результатов измерений осуществлялась с использованием программы Statistica for Windows. Значения критерия χ^2 сопоставлялись с критическими значениями $\chi^2_{кр}$ при заданной доверительной вероятности 0,99 и скорректированных значениях числа степеней свободы $f_{корр}$, установленных для каждого конкретного образца. Гистограммы распределения нановолокон по диаметру представлены на рисунках 3 и 4.

Таблица 1

Характеристика получаемых нановолокон

Слой	Средний диаметр волокон, нм	Коэффициент вариации по диаметру волокна %	Оценка соответствия распределения логнормальному закону		
			χ^2	$\chi^2_{кр}$	$f_{корр}$
Верхний (с добавлением раствора фибрина)	306,24	51,49	4,31	20,1	8
Нижний (с добавлением глицерина)	187,30	30,11	3,22	6,64	1

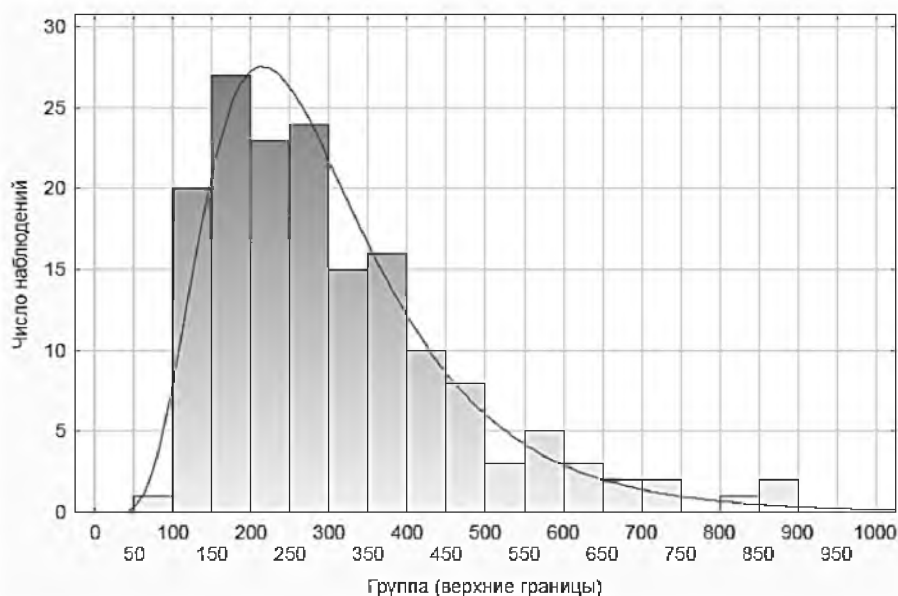


Рис. 3. Гистограмма распределения нановолокон по диаметру в верхнем слое наноматериала

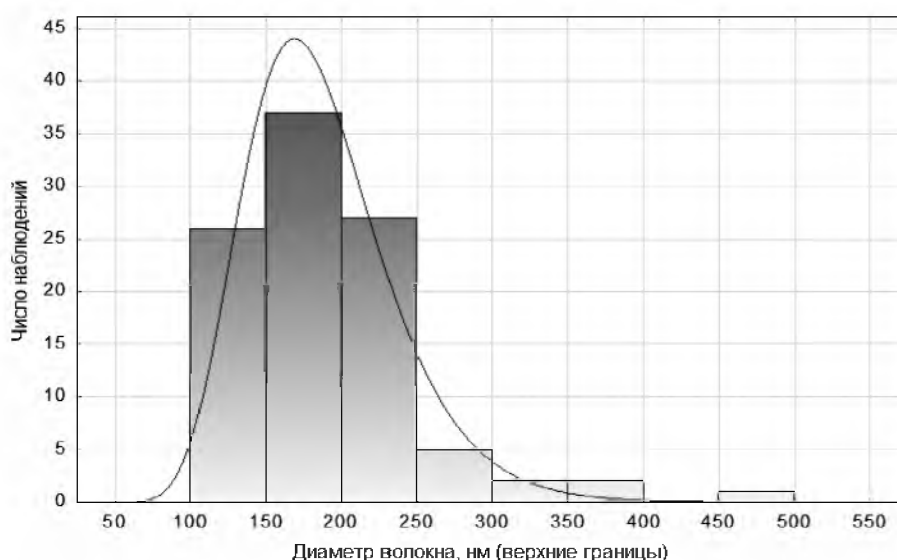


Рис. 4. Гистограмма распределения нановолокон по диаметру в нижнем слое наноматериала

В результате анализа структуры двухслойного нановолокнистого материала установлено, что распределение волокон по диаметру соответствует логнормальному закону. Это в свою очередь может свидетельствовать о том, что процесс электроформования двухслойного наноматериала протекает стабильно. Можно отметить, что повышение концентрации поливинилового спирта в формовочном растворе, а также добавление в него раствора фибрина приводит к увеличению диаметра волокон, более чем в 1,5 раза, и соответствующему повышению неравномерности волокон по диаметру. При этом важно обратить внимание на то, что указанный факт не повлиял существенно на скорость растворения получаемого материала.

Так же, проанализировав полученные изображения, стоит отметить, что наличие значительного количества соли хлорида кальция влияет на морфологию отдельных волокон, а то есть образует утолщения, которые вполне вероятно, являются микрогранулами данной соли. В целом, поверхность полученного материала равномерна, без выраженных дефектов.

Присутствие частиц соли на отдельных волокнах материала, в данном случае, не рассматривается в качестве дефекта. Хлорид кальция широко применяется в медицине и оказывает на организм человека гемостатическое, дезинтоксикационное, противовоспалительное действия. Так же хлорид кальция применяется и в косметологии, как

средство для механического и химического пилинга. При взаимодействии хлорида кальция со щелочами, образуются гранулы соли карбоновых кислот, которые в свою очередь выступают как скраб для кожи.

В свою очередь, фиброин шелка, также используется в косметологии и выступает как влагоудерживающее средство для любого типа кожи. Глицин, который является основной аминокислотой фиброина, за счет своей низкой молекулярной массы легко абсорбируется кожей и вызывает ускорение метаболизма клеток кожи, что в свою очередь ускоряет заживление микротрещин на коже. Так же обладает антиоксидантными свойствами, то есть проникая в глубинные слои кожи, он защищает клеточные мембраны от окисления свободными радикалами. Таким образом, такой двухслойный наноматериал можно применять как косметологическое средство для удаления ороговевшего слоя кожи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). // Под редакцией В.Н. Кириченко. - М.: ГНЦ РФ НИФХИ им.Л.Я. Карпова, 1997.
2. Kundu, B. Silk fibroin biomaterials for tissue regenerations / B. Kundu, R. Rajkhowa, S.C. Kundu, X. Wang // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2013. – Vol. 65. – P. 457-470.
3. Wen, D.L. Recent progress in silk fibroin-based flexible electronics / D.L. Wen, D.H. Sun, P. Huang, W. Huang, M. Su, Y. Wang, M.D. Han, B. Kim, J. Brugger, H.X. Zhang, X.S. Zhang // *Microsyst. Nanoeng.* – 2021. – Vol. 7. – P. 35-60.
4. Петров А.В. Критериальные параметры оценки растворов полимеров для электроформования волокон / А.В. Петров, И.Д. Симонов-Емельянов, Ю.Н. Филатов // *Вестник МИТХТ.* – 2012. – Том 7. - №5. – с. 103-107.
5. Попова, И. Н. Экономика производства и применения полимеризационных пластмасс / И. Н. Попова, Е. Д. Файнберг, Ю. Т. Лившиц. – Ленинград : Химия, 1977. – 200 с.
6. Рыклин, Д.Б. Получение многослойных нановолокнистых материалов методом электроформования / Д.Б. Рыклин, Н.Н. Ясинская, М.А. Демидова, В.М. Азарченко // *Международный научно-технический симпозиум «Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности» в рамках 3-го Международного Косыгинского форума / РГУ им. Косыгина.* – Москва, 2021. – С. 168 – 172.
7. Zhang, Y., Deng, L., Zhong, H., Pan, J., Li, Y., Zhang, H. Superior water stability and antimicrobial activity of electrospun gluten nanofibrous films incorporated with glycerol monolaurate // *Food Hydrocolloids.* – 2020. – V. 109. – Art. 106116.
8. Рыклин, Д.Б. Оценка влияния добавки глицерина в прядильный раствор на структуру электроформованных материалов / Д.Б. Рыклин, Н.Н. Ясинская, М.А. Демидова, В.М. Азарченко // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX).* – 2020. – №1. – с. 88-93.
9. Рыклин Д.Б. Обоснование закона распределения нановолокон по диаметру в материалах, полученных методом электроформования / Д.Б. Рыклин, М.А. Демидова, В.М. Азарченко, К.В. Скроцкая // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* – 2021, № 4. С. 121...128.