

УДК: 677.076.49

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бокова Е.С., проф., Коваленко Г.М., доц., МIRONЦЕВА В.В., маг.
ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии»,
г. Москва, Российская Федерация

Ключевые слова: электроформование, биополимеры, коллаген, дибутрилхитин, полимер-полимерные комплексы.

Реферат. В работе рассмотрены аспекты технологии электроформования волокон из растворов водорастворимых полимеров, в том числе биополимеров, с целью получения на их основе перспективных нетканых материалов. В качестве объектов исследования были использованы биосовместимые полимеры, такие как: продукт растворения коллагена, производное хитина – дибутрилхитин, а также полимер-полимерные комплексы на основе полиакриловой кислоты и неионогенных полимеров. Для анализа процессов комплексообразования полимеров применяли метод турбидиметрического титрования (метод анализа оптической плотности) и метод вискозиметрии. Нетканые материалы были получены электроформованием волокон из растворов биополимеров в Научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова. Процесс электроформования проводили как электрокапиллярным, и электроаэродинамическим методами, так и по технологии Nanospider™. Доказана возможность формирования волокон и нетканых материалов из смесевых композиций на основе продукта растворения коллагена, поливинилового спирта и полиэтиленоксида. Подтверждена хорошая волокнообразующая способность природного полимера дибутрилхитина в широком диапазоне объёмных расходов. В результате электроформования из полимер-полимерных комплексов, обладающих уникальной структурой и свойствами «интеллектуальных» систем, были получены нетканые материалы с широким распределением волокон по размеру. Проведённые исследования показали потенциал технологии электроформования для переработки биополимеров и смесевых композиций на их основе.

Метод электроформования на сегодняшний день является одним из перспективных способов получения уникальных нано- и микроволокнистых структур для создания «smart materials» [1]. Среди широкого круга полимеров, перерабатываемых по технологии электроформования, одно из центральных мест занимают водорастворимые полимеры, в том числе биополимеры.

Целью работы являлась разработка научных подходов и создание нового класса композиционных материалов из ультратонких волокон санитарно-гигиенического и медицинского назначения.

В качестве объектов исследования использовали полиакриловую кислоту (ПАК) с молекулярной массой $2 \cdot 10^5$ (Россия), поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой $8,4 \cdot 10^4$ с содержанием ацетатных групп порядка 10% (США), полиэтиленоксид (ПЭО) с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ (США); дибутрилхитин (ДБХ) с молекулярной массой $132 \cdot 10^3$; продукт растворения коллагена в уксусной кислоте (ПРК) с молекулярной массой $3 \cdot 10^5$.

Нетканые материалы были получены электроформованием волокон из растворов биополимеров в Научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова. Исследование структуры нетканых материалов и отдельных волокон проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 1000 (Япония). Для анализа процессов комплексообразования полимеров применяли метод турбидиметрического титрования (метод анализа оптической плотности) и метод вискозиметрии.

Коллаген сочетает в себе положительные качества синтетического полимера и биологических тканей, и при этом лишен целого ряда их отрицательных свойств.

Из литературных данных известно, что растворы жёсткоцепных биополимеров, таких как хитозан, целлюлоза и коллаген нельзя формовать по технологии электроформования без добавления высокомолекулярной добавки, способствующей волокнообразованию [2]. Поэтому были использованы смесевые композиции ПРК-ПВС-ПЭО. Поливиниловый спирт выступал в роли высокомолекулярного пластификатора коллагена [3]. Процесс электроформования проводили по технологии Nanospider™.

Диаметр волокон, полученных из коллагенсодержащих растворов, составлял в среднем от 300 до 500 нм (рис.1).

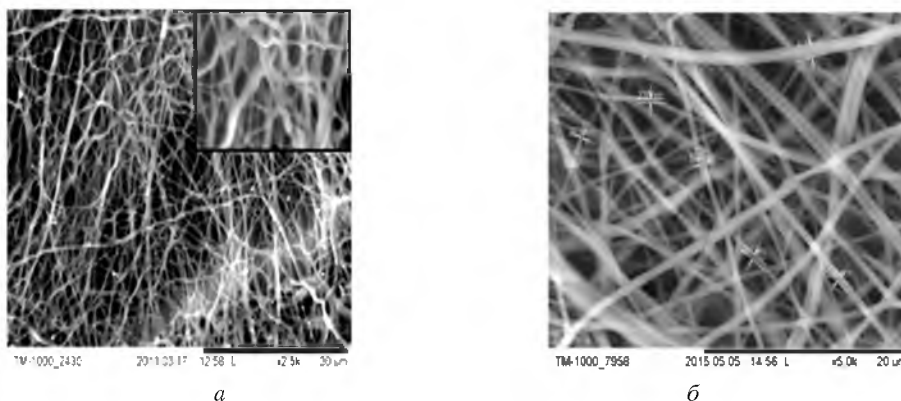


Рисунок 1 – Микрофотографии волокон, полученных по методу Nanospider™ из смеси растворов ПВС-ПРК-ПЭО : а – увеличение в 2500 раз, б – увеличение в 5000 раз.

Свойства природного полимера дибутрилхитина дают возможность производства широкого ассортимента биоматериалов, пригодных для медицинского применения. Исследования свойств продуктов на основе ДБХ показали его хорошую биосовместимость и способность ускорять заживление ран [4, 5, 6].

В работе проводили электроформование раствора дибутрилхитина в смеси этанола с н-пропанолом. Процесс осуществляли различными способами электроформования на аппарате Nanospider™.

Подтверждены ранее полученные результаты [7] о хорошей волокнообразующей способности ДБХ в широком диапазоне объемных расходов, а также возможность получения на его основе материалов с диаметром волокон от 150 до 300 нм (рис.2)

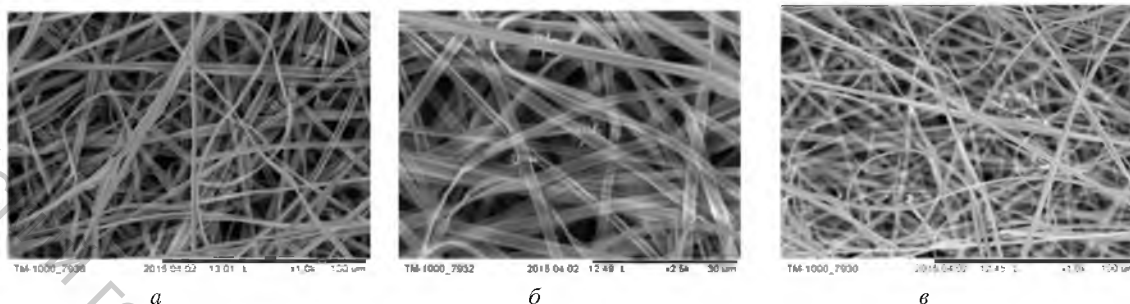


Рисунок 2 – Микрофотографии волокон, полученных по методу ЭФВ из 8%-го раствора ДБХ в смеси этанол-н-пропанол: а – электрокапиллярным (увеличение в 1000 раз); б – электроцентробежным (увеличение в 2500 раз); в – по технологии Nanospider™ (увеличение в 1000 раз).

Полимер-полимерные комплексы, образующиеся при кооперативном взаимодействии комплексообразующих полимеров, благодаря своей уникальной структуре обладают сверхвысокой транспортной активностью по отношению к парам воды, а также свойствами «интеллектуальных» систем, изменяя свой состав и структуру в зависимости от внешних условий [8].

В результате электроформования из комплексов были получены нетканые материалы с диаметром волокон от 120 до 400 нм и широким распределением волокон по размеру (рис. 3 а, б, в).

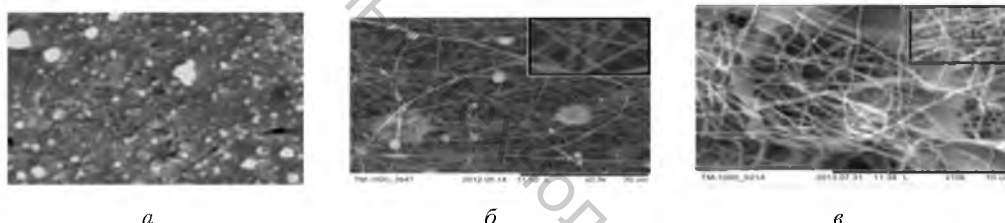


Рисунок 3 – Микрофотографии волокон и распределение их по размерам, полученных из прядильных растворов, содержащих ИПК: а – ИПК ПАК-ПВС, б – ИПК ПАК-ПВС с добавлением ПВС, в – ИПК ПАК-ПЭО с добавлением ПЭО

Таким образом, проведенные исследования показали потенциал технологии электроформования для переработки биополимеров и смесевых композиций на их основе. Применение различных способов электроформования (капиллярный, электроаэродинамический, электроцентробежный и бесфильтрный) позволяет направленно регулировать структуру и свойства нано- и микроволокон с целью получения широкого круга материалов и изделий: для медицины, санитарной гигиены, асептической упаковки, сельского хозяйства, и конечно обуви и одежды. В части коммерциализации представленных разработок, можно сказать о получении опытных партий медицинских пластырей на основе коллагена и хитозана, тогда как изучение ИПК являются фундаментальной составляющей работы.

Список использованных источников

1. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of Micro- and Nanofibers. Fundamentals in Separation and Filtration Processes, New York: Begell House Inc., 2007, 404 p.
2. Bokova E. S., Kovalenko G. M., Rylkova M. V. Electrospinning of fibrous materials from solutions of functionally active water-soluble polymers. Fibre Chemistry. 2014; 46, Issue 4, 211-216.
3. Васильев М.П., Вольф Л.А., Котецкий В.В. И др. Журнал прикладной химии. 1971; 44, № 3, 628
4. Szosland L., Cislo R., Krucińska I., Paluch D., Staniszevska-Kuś J., Pielka S., Solski L., Żywicka B. Dressings made from dibutylchitin and chitin accelerating wound healing. Proceedings of International Conference MEDTEX'2002, Łódź, Poland, 2002.
5. Szosland L., Krucińska I., Cislo R., Paluch D., Staniszevska-Kuś J., Solski L., Szymonowicz M. Synthesis of dibutylchitin and preparation of new textiles made from dibutylchitin and chitin for medical applications. Fibres & Textiles in Eastern Europe. 2001; (34), v.9, 54-57.
6. Pelka S., Paluch D., Staniszevska-Kuś J., Żywicka B., Solski L., Szosland L., Czarny A., Zaczynska E. Wound healing accelerating by a textile dressing containing dibutylchitin and chitin. Fibres & Textiles in Eastern Europe. 2003; v.11, 79-84.
7. Blasińska A., Krucińska I., Chrzanowski M. Dibutylchitin nonwoven biomaterials manufactured using electrospinning method. Fibres & Textiles in Eastern Europe. 2004; v.12, № 4(48), 51-55.

8. Ohno H., Nii A., Tsushida E. Solvent effect on the complex formation of poly (methacrylic acid) with proton-accepting polymers. *Macromolec. Chem.* 1980; B.181,1227-1235.

677.017.31

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАЗРЫВНОЙ НАГРУЗКИ ПРЯЖИ НА ОСНОВЕ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Большакова Е.В., асп., Рыклин Д.Б., проф., Соколов С.В., м.т.н.

*Витебский государственный технологический университет,
г. Витебск, Республика Беларусь*

Ключевые слова: имитационное моделирование, разрывная нагрузка, прогнозирование разрывных характеристик.

Реферат. Задачи проектирования состава смесей и достоверного прогнозирования свойств готовых изделий являются одними из наиболее важных задач проектирования прядильного производства. Однако существующие методики составления смесей не являются универсальными и в недостаточной степени учитывают особенности применяемого на предприятиях технологического оборудования. Новейшие информационные технологии позволяют более точно прогнозировать прочностные характеристики продуктов прядильного производства. Имитационное моделирование, используемое при проектировании разрывных характеристик пряжи, позволяет сократить затраты на ее производство. В данной работе проведено исследование степени влияния формы кривых растяжения волокон на результаты прогнозирования прочностных свойств пряжи по существующим методикам. Выявлено, что учет формы диаграмм растяжения позволяет повысить точность проводимых вычислений и совершенствовать методики прогнозирования. Кроме того, разработанная методика позволяет оценивать влияние свойств волокон и пряжи на значения разрывных нагрузок.

Основными факторами, определяющими качество пряжи, являются свойства сырья, из которого она вырабатывается, а также системы и планы прядения, температура и влажность воздуха, техническое состояние оборудования и др. [1]. Так как стоимость сырья в себестоимости пряжи составляет до 60 – 85 %, то большое значение имеет выбор оптимального состава сырья для получения пряжи требуемого качества. Для каждого вида пряжи определенного назначения, линейной плотности и качества следует подбирать смеси волокон с соответствующими свойствами.

Из свойств пряжи наиболее изучены ее разрывные характеристики. Показатель разрывной нагрузки пряжи не может полностью характеризовать качество пряжи, однако он позволяет осуществлять контроль производства, а также рассчитывать разрывные характеристики тканей [2].

Ввиду того, что одним из важнейших показателей качества пряжи выступает относительная разрывная нагрузка, ее прогнозирование является актуальной научной задачей. Использование имитационного моделирования при проектировании свойств пряжи позволяет существенно сократить материальные, технические и временные затраты на производство продуктов прядильного производства.

В работах [3, 4] описаны основные положения методики по расчету разрывных характеристик. Анализ данной методики показал, что при ее разработке не учитывалась форма кривых растяжения различных волокон. Следует отметить, что в литературе выделяют три основных типа диаграмм растяжения [5], учет формы которых может повысить точность проводимых вычислений. Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является совершенствование методики прогнозирования разрывной нагрузки пряжи посредством учета формы кривых растяжения волокон различных типов.

В ходе исследования математических моделей, представляющих зависимость разрывной нагрузки/напряжения от удлинения волокон, на основании универсальной математической модели [6] была разработана модель следующего вида:

$$\sigma_{Po} = \frac{I}{K_1} \left(\frac{K_2 \cdot \varepsilon_{Po}}{b_0 + b_1 \cdot K_2 \cdot \varepsilon_{Po}} + b_2 \cdot (K_2 \cdot \varepsilon_{Po})^2 \right), \quad (1)$$

где ε_{Po} – разрывное удлинение волокна, %; σ_{Po} – разрывное напряжение волокна, Па; b_0, b_1, b_2 – параметры модели, имеющие определенный физический смысл [6]; $K_1 = \sigma_P / \sigma_{Po}$, $K_2 = \varepsilon_P / \varepsilon_{Po}$ – масштабные коэффициенты, позволяющие строить семейства кривых растяжения для данного типа волокна; ε_P, σ_P – табличные значения разрывного удлинения и разрывного напряжения, взятые из справочной литературы.

Характеристики волокон (ε_{Po} и σ_{Po}) определяются при задании исходных данных для моделирования посредством выбора закона распределения значений нагрузки и удлинения волокна (нормальный, Вейбулла) либо задания постоянного значения по результатам испытания пучка волокон.

На первом этапе разработанной методики моделируемый образец пряжи разделяется на заданное количество участков, определяется количество волокон в сечении каждого из них, исходя из средней линейной плотности пряжи и линейной плотности волокна, коэффициента асимметрии, содержания компонентов и ворсистости. Коэффициент асимметрии характеризует отклонение закона распределения случайных величин от нормального.

На втором этапе для всех участков происходит расчет удлинения и нагрузки, при которых происходит разрыв каждого волокна во время растяжения. Далее осуществляется расчет удлинения и разрывной нагрузки участков пряжи с учетом расположения волокон под углом к ее оси.