

Рыщенко Игорь Михайлович, доктор технических наук, профессор, кафедра общей и неорганической химии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

Русинов Александр Иванович, кандидат технических наук, доцент, кафедра общей и неорганической химии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

Блинков Микола Андрійович, аспірант, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Рищенко Ігор Михайлович, доктор технічних наук, професор, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.
Русинов Олександр Іванович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Blinkov Nikolai, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com.

Rushenko Igor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Rusinov Olexandr, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine

УДК 677.494.6

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.76522

**Ищенко О. В.,
Плаван В. П.,
Ковальчук О. В.,
Ляшок І. О.,
Власенко В. І.**

ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ БІОСУМІСНИХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОФОРМУВАННЯ

Досліджено процеси отримання нетканих функціональних полімерних матеріалів методом електроформування на лабораторній установці капілярного типу. Визначені основні параметри електроформування і морфологічні характеристики одержаних волокон. Встановлено, що частина полімерних волокон у нетканому матеріалі характеризуються нанорозмірами, що відкриває перспективи отримання біосумісних нановолокон з антисептичними та фунгіцидними властивостями.

Ключові слова: електроформування волокон, полімерні біосумісні волокна, неткані нановолокнисті матеріали, діаметр волокон.

1. Вступ

Електроформування, як метод формування волокон (ЕФВ) з полімерних розчинів або розплавів під дією постійного струму високої напруги, застосовується для отримання ультратонких волокон та нановолокнистих матеріалів [1, 2]. Через інтереси військово-промислового комплексу різних країн, в рамках якого проводилася і переважно використовувалася продукція ЕФВ-процесу, теоретичне підґрунтя цієї перспективної технології недостатньо висвітлюється у вітчизняній науковій літературі. У зв'язку з цим актуальним є дослідження закономірностей отримання волокон нанометрового діапазону з різних полімерів та їх сумішей способом електроформування і визначення областей їх застосування.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження — біосумісні нановолокнисті неткані матеріали з антисептичними та фунгіцидними властивостями, отримані методом електроформування.

В даний час застосовуються дві основні схеми процесу електроформування: капілярна і безкапілярна. На рис. 1 наведена схема капілярного пристрою для здійснення процесів електроформування і електророзпилення.

Установка для безкапілярного формування (рис. 2) також складається з ізольованої від електродів безперервно вентильованої камери, в середині якої в горизонтальній площині знаходиться формувальний електрод, який обертається, частково занурений в розчин полімеру, і осаджувальний електрод.

Формувальний електрод являє собою циліндричне тіло з гладкою або рельєфною поверхнею, також він може складатися з струн, натягнутих на каркас. Джерело високої напруги підключене до розчину. Осаджувальний електрод, як правило, заземлений. Формувальний електрод при обертанні покривається шаром полімерного розчину, який постійно оновлюється завдяки обертанню. Безліч конічних утворень, так званих конусів Тейлора [1], постійно виникає на його поверхні, утворюючи струмені, при розщепленні і затвердінні яких утворюються нановолокна, які потім дрейфують під впливом електричного поля до осаджувального електроду і укладаються щільним шаром. Осаджувальний електрод в установках безкапілярного електроформування завжди розташований над формувальним електродом, так як при іншому розташуванні важко домогтися простоти конструкції, яка забезпечила б рівномірне змочування формувального електроду полімерним розчином. Як правило, лист допоміжного тканого або нетканого матеріалу розташовується над осаджувальним електродом, вкриваючись шаром нановолокон, внаслідок чого процес електроформування може здійснюватися безперервно [3].

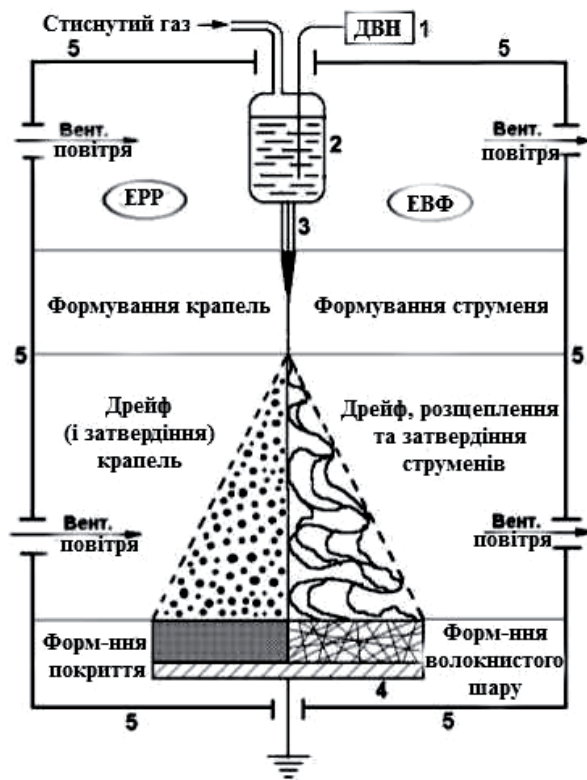


Рис. 1. Схема капілярного пристрою для здійснення процесів електроформування і електророзпилення: 1 — джерело високої напруги; 2 — ємність з робочою рідиною; 3 — сопло; 4 — осаджувальний електрод; 5 — захисна камера

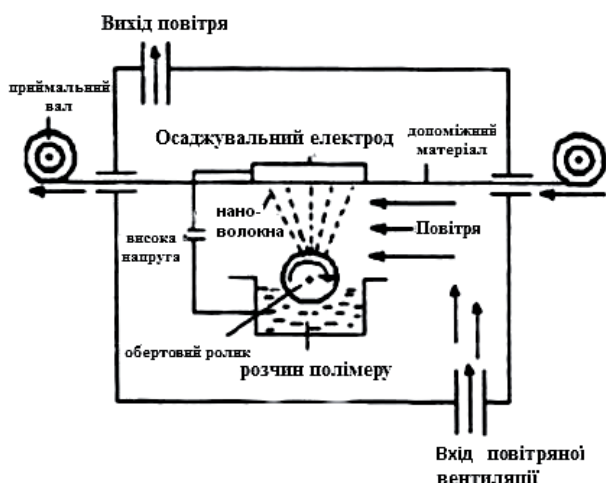


Рис. 2. Схема безкапілярного пристрою для здійснення процесу електроформування

В даний час технологія безкапілярного електроформування, запатентована компанією Elmarco (Чехія) і відома під торговою маркою Nanospider™ [4]. Перевага волокнистих матеріалів, одержуваних за технологією Nanospider™, полягає у вузькому розподілі волокон за діаметром. Це забезпечує виробництво виробів із прогнозованими властивостями.

На відміну від всіх інших способів отримання нанота субмікроволокон, електроформування найбільш продуктивний процес, що має потенціал в промисловому масштабі як по капілярній, так і по безкапілярній технології [1, 5]. Хоча теоретичне обґрунтування цих перспективних технологій зроблено недостатньо.

Представляє інтерес дослідження можливості застосування електроформування для переробки біосумісних полімерів з добавками бактерицидних та фунгіцидних препаратів, які з тих чи інших причин не перероблялись цим способом в волокна раніше, або вимагали для такої переробки дуже високих енергетичних і фінансових витрат.

3. Мета та задачі дослідження

Мета роботи — розробка технології отримання біосумісних полімерних нановолокнистих нетканих матеріалів методом електроформування капілярного типу, визначення основних параметрів електроформування та морфологічних характеристик одержаних волокон, основних напрямків їх застосування.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Визначити вплив технологічних параметрів електроформування для розчинів ПВС з декасаном на динамічні характеристики струменя для одержання нетканих волокнистих матеріалів із прогнозованими властивостями.
2. Дослідити морфологічні особливості отриманих волокон методом оптичної поляризаційної мікроскопії.
3. Визначити статистичний розподіл полімерних волокон у нетканому матеріалі за діаметром.

4. Аналіз літературних даних

В роботі [6] описані особливості структури (діаметр — до 1000 нм) і властивості нетканих волокнистих матеріалів, які одержані способом електроформування та дають можливість застосовувати їх в якості фільтрів для високоефективної очистки газів від аерозолів. В першу чергу це так звані еко-охоронні технології, що виконують функції захисту природного середовища існування людей і забезпечення їх здоров'я.

Використання нанорозмірних полімерних волокон можливо також і для доставки ліків. Відомо, що при пероральному прийомі ліків пацієнти змушені приймати набагато більшу, ніж потрібно, їх кількість. Можливе зовнішнє застосування у вигляді пов'язок, що накладаються на рани або на відкриті ділянки шкіри для їх захисту від можливого негативного впливу навколишнього середовища з одночасною безперервною терапією за рахунок наночастинок лікувальної речовини [3].

Авторами роботи [7] розроблена ЕФВ-технологія отримання з водних розчинів високо біосумісних волокон на основі натурального шовку і поліетиленоксиду. Матриці з електросформованих нановолокон також використовуються в тканинній інженерії та клітинній терапії для спрямованої доставки клітин. В цьому випадку недостатньо біологічної сумісності нановолокон, вони повинні бути ще й здатні біологічно руйнуватися, або бути біопроникними.

Іншим варіантом біорозкладаної і біологічно сумісної позаклітинної матриці є нановолокна, отримані з суміші кополімера молочної та гліколевої кислот, з желатином (денатурований колагеном) і еластином (еластичним фібрилярним білком), що надає такій матриці підвищену еластичність [8, 9].

Область фільтрування є однією з найстаріших областей застосування нановолокнистих матеріалів, отриманих електроформуванням. В першу чергу такі матеріали

почали використовуватися для фільтрування в засобах індивідуального захисту органів дихання – в протигазах і респіраторсах.

Авторами [10] досліджено можливість застосування електроформування для розчинів целюлози в метилморфоліноксиді. В даний час електроформування целюлози зі ступенем полімеризації понад 1000 здійснено при кімнатній температурі з використанням її розчину з концентрацією від 3 до 8 % по масі в етилендіаміні з добавкою роданіду калію з концентрацією, яка становить від 10 до 75 % від концентрації насичення даної речовини в етилендіаміні.

В [3] розроблені технологічні основи безфільтрального електроформування хітозанмістких нановолокнистих матеріалів зі змішаних розчинів хітозану і полівінілового спирту (ПВС) в 30 %-ій оцтовій кислоті, що містить етанол, визначені оптимальні умови термообробки нановолокнистих матеріалів із сумішч хітозану і ПВС з метою переведення їх у водонерозчинний стан. Широко використовується підхід, що базується на розміщенні нанорозмірних частинок лікарського засобу в нетканих матеріалах з нановолокон при стентуванні (установці спеціальних металевих або пластикових конструкцій, що мають форму циліндричного каркаса, в просвіт порожнистих органів (артерій, стравоходу, кишечника тощо), що забезпечує розширення ділянки, звуженої будь-яким патологічним процесом. Стенти покриваються декількома шарами нановолокон, що містять частки лікарської речовини, в результаті чого забезпечується тривале її виділення.

5. Матеріали та методи дослідження

В роботі досліджено використання 8–10 % розчину полівінілового спирту (ПВС) марки PVA-17-99 з додаванням 1 % декасану (0,2 мг/мл) МНВЦ «Біосан», м. Вінниця, для отримання біосумісних нановолокнистих нетканих матеріалів з антисептичними та фунгіцидними властивостями, методом електроформування по капілярній технології для застосування в медицині в якості покриття для ран.

Полівініловий спирт широко застосовується в багатьох областях, зокрема в медицині та фармакології. Вибір полівінілового спирту обумовлений його основними властивостями. Полівініловий спирт є фізіологічно нейтральною речовиною, абсолютно не токсичний, без запаху, чудово переносить вплив розчинників, жирів і масел. Полімер володіє високою міцністю при розтягуванні і гнучкістю, проявляє склеювальні та плівкоутворювальні властивості.

Декасан – це відомий антимікробний протигрибковий препарат, високоактивний відносно мікроорганізмів, стійких до антибіотиків. Декасан справляє виражений бактерицидний вплив на стафілококи, стрептококи, дифтерійну та синьогнійну палички та фунгіцидну дію на дріжджі, дріжджоподібні гриби, деякі види плісневих грибів. Крім того, введення декасану дало змогу знизити напругу електричного поля з 60 до 30 кВ.

Для дослідження морфологічних особливостей отриманих волокон в роботі використовувався метод оптичної поляризаційної мікроскопії (мікроскоп «Біолам С-11»). Для визначення розмірних характеристик волокон використовували метод аналізу цифрових зображень з наступною статистичною обробкою отриманих даних.

6. Результати дослідження

За допомогою лабораторного пристрою капілярного електроформування волокон з напругою електричного поля 30 кВ, створеного на кафедрі прикладної екології, технологій полімерів та хімічних волокон КНУТД, були отримані неткані волокнисті матеріали з полівінілацетату та полівінілового спирту з додаванням декасана. Встановлено, що оптимальна відстань між електродами становить 13–15 см. При даних параметрах електроформування отримуються волокна з діаметром від 0,9 до 6,6 мкм. На рис. 3 наведено мікрофотографію, отриману на оптичному мікроскопі у поляризаційному світлі, волокон ПВС з додаванням декасана.

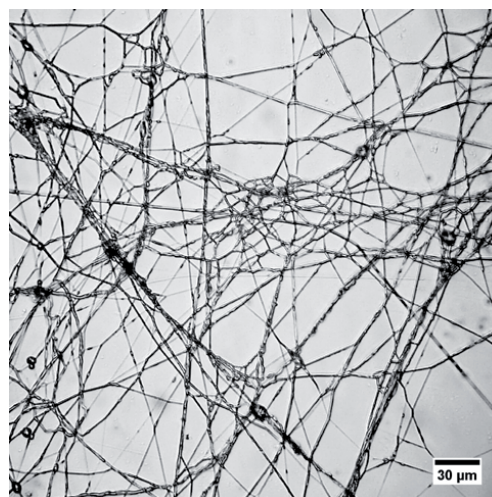


Рис. 3. Мікрофотографія нетканого волокнистого матеріалу, отримана методом оптичної поляризаційної мікроскопії (мікроскоп «Біолам С-11»), з ПВС з додаванням декасана

В результаті визначення статистичного розподілу полімерних волокон у нетканому матеріалі за діаметром встановлено, що 56 % волокон мають діаметр 2,6–3,8 мкм (рис. 4).

Діаметр волокна, мкм = $149 * 0,5765 * \text{normal}$
($x; 3,2756; 1,0818$)

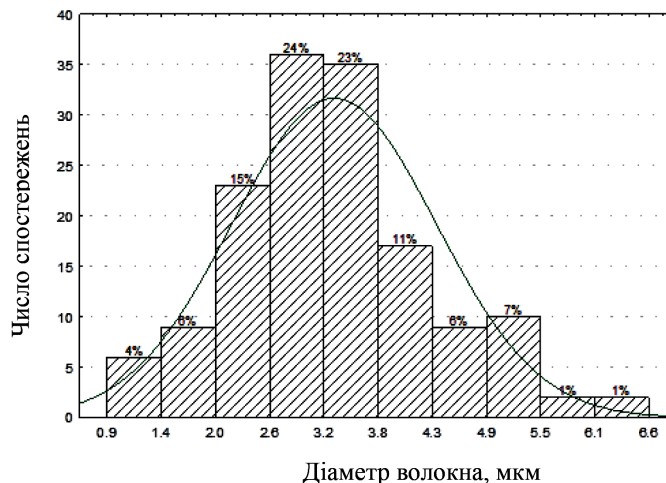


Рис. 4. Статистичний розподіл діаметру волокон ПВС з декасаном, отриманих капілярним методом електроформування

За визначенням Елмарко [9], нановолокна — це високотехнологічні волокна з діаметром менше 500 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-3} \text{ мкм}$). Частина волокон, отриманих на лабораторному пристрої капілярного електроформування, відповідають області нанорозмірів, що відкриває перспективи отримання біосумісних нановолокон з антисептичними та фунгіцидними властивостями.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Перевагою розробленого методу електроформування є можливість отримання нетканних матеріалів з нанорозмірними діаметрами волокон зі спеціальними властивостями.

До недоліків методу електроформування капілярним способом можна віднести низьку продуктивність. Використання металевого капіляру з трьома отворами дозволяє підвищити продуктивність.

Виробництво полімерних біосумісних нетканних матеріалів методом електроформування, відкриває перспективи для їх використання при створенні перев'язувальних засобів.

Широкому впровадженню розроблених технологій у виробництво перешкоджає відсутність вітчизняного обладнання і водночас висока вартість імпортного обладнання. Крім того, специфічність властивостей одержаних матеріалів вимагає додаткових умов для їх виробництва і застосування, наприклад, наявності «clean room» у виробничих чи лабораторних приміщеннях.

8. Висновки

1. Досліджено процеси отримання нетканних функціональних полімерних матеріалів методом електроформування на лабораторній установці капілярного типу. Визначено параметри отримання волокон із біосумісного полівінілового спирту з додаванням дексану. Встановлено оптимальну напругу електричного поля 30 кВ та відстань між електродами 13–15 см.

2. В результаті досліджень морфологічних особливостей отриманих волокон методом оптичної поляризаційної мікроскопії доведено, що при визначених параметрах електроформування отримуються волокна з діаметром від 0,9 до 6,6 мкм.

3. В результаті визначення статистичного розподілу полімерних волокон у нетканому матеріалі за діаметром встановлено, що 56 % волокон мають діаметр 2,6–3,8 мкм. Частина волокон, отриманих на лабораторній установці капілярного електроформування, відповідають області нанорозмірів, що відкриває перспективи отримання біосумісних нановолокон з антисептичними та фунгіцидними властивостями.

Подяка

Висловлюємо подяку за допомогу в обробці отриманих результатів кандидату технічних наук, доценту кафедри прикладної екології, технології полімерів і хімічних волокон КНУТД Будашу Юрію Олександровичу.

Література

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВпроцесс) [Текст] / Ю. Н. Филатов. — М.: Машиностроение, 2001. — 231 с.

- Megelski, S. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers [Text] / S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, J. F. Rabolt // *Macromolecules*. — 2002. — Vol. 35, № 22. — P. 8456–8466. doi:10.1021/ma020444a
- Burger, C. Nanofibrous materials and their applications [Text] / C. Burger, B. S. Hsiao, B. Chu // *Annual Review of Materials Research*. — 2006. — Vol. 36, № 1. — P. 333–368. doi:10.1146/annurev.matsci.36.011205.123537
- Технология Nanospider™ [Электронный ресурс] // Элмарко. — Режим доступа: \www/URL: <http://www.elmarco.com/electrospinning/electrospinning-technology/>. — 15.07.2016.
- Brown, P. J. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles [Text] / by ed. P. J. Brown, K. Stevens. — Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2007. — 518 p. doi:10.1016/b978-1-84569-105-9.50021-2
- Fong, H. Beaded nanofibers formed during electrospinning [Text] / H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker // *Polymer*. — 1999. — Vol. 40, № 16. — P. 4585–4592. doi:10.1016/s0032-3861(99)00068-3
- Silk biomaterials and methods of use thereof [Electronic resource]: Patent US 7674882 B2 / Kaplan D. L., Jin H.-J., Rutledge G., Fridrich S. — Appl. № 11/020,650. Filed 24.06.2002. Published 09.03.2010. — Available at: \www/URL: <https://www.google.com/patents/US7674882>
- Cell delivery system comprising a fibrous matrix and cells [Electronic resource]: Patent US 6790455 B2 / Chu B., Hsiao B. S., Hadjiaryrou M., Fang D., Zong X., Kim K. — Appl. № 09/953,114. Filed 14.09.2001. Published 14.09.2004. — Available at: \www/URL: <https://www.google.com/patents/US6790455>
- Electrospun blends of natural and synthetic polymer fibers as tissue engineering scaffold [Electronic resource]: Patent US 8048446 B2 / Lelkes P. I., Li M., Mondrinos M., Ko F. — Appl. № 11/431,484. Filed 10.05.2005. Published 01.11.2011. — Available at: \www/URL: <https://www.google.com/patents/US8048446>
- Cellulose solution in novel solvent and electrospinning thereof [Electronic resource]: Patent US 20050247236 A1 / Frey M. W., Joo Y. L. — Appl. № 10/834,041. Filed 29.04.2004. Published 10.11.2005. — Available at: \www/URL: <https://www.google.com/patents/US20050247236>

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Исследованы процессы получения нетканых функциональных полимерных материалов методом электроформирования на лабораторной установке капиллярного типа. Определены основные параметры электроформирования и морфологические характеристики полученных волокон. Установлено, что часть полимерных волокон в нетканном материале характеризуются наноразмерами, что открывает перспективы получения биосовместимых нановолокон с антисептическими и фунгицидными свойствами.

Ключевые слова: электроформование волокон, полимерные биосовместимые волокна, нетканые нановолокнистые материалы, диаметр волокон.

Ищенко Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент, кафедра прикладной экологии, технологий полимеров та хімічних волокон, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна.

Плаван Вікторія Петрівна, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної екології, технологій полімерів і хімічних волокон, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, e-mail: pavan.zp@knuutd.com.ua.

Ковальчук Олександр Васильович, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, кафедра фізики, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна.

Ляшок Ірина Олександрівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра прикладної екології, технологій полімерів та хімічних волокон, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна.

Власенко Вікторія Іванівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технологій та конструювання швейних виробів, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна.

Иценко Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент, кафедра прикладной экологии, технологий полимеров и химических волокон, Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина.

Плаван Виктория Петровна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии, технологии полимеров и химических волокон, Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина.

Ковальчук Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, кафедра физики, Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина.

Ляшок Ирина Александровна, кандидат технических наук, доцент, кафедра прикладной экологии, технологий полимеров и химических волокон, Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина.

Власенко Виктория Ивановна, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии и конструирования швейных изделий, Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина.

Ishchenko Elena, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine.

Plavan Viktoriia, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine, e-mail: plavan.vp@knutd.com.ua.

Kovalchuk Olexandr, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine.

Liashok Irina, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine.

Vlasenko Viktoriia, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine.

УДК 539.193+541.65+661.721.42

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.76528

Целіщев О. Б.,
Лорія М. Г.,
Носач В. О.

ДОСЛІДЖЕННЯ КАВІТАЦІЙНОГО СПОСОБУ ПЕРЕТВОРЕННЯ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Досліджено процес кавітаційної переробки бензину з метою покращення його якісних показників. Визначена дія перекису водню на процес кавітаційної переробки бензину. Встановлено, що в наслідок кавітаційної обробки низькооктанового бензину у присутності перекису водню в бензині утворюється метанол та толуол. Доведено, що бензин, що оброблено кавітаційним способом з перекисом водню, можна використовувати для двигунів внутрішнього згорання, що серійно випускаються.

Ключові слова: кавітаційна переробка бензину, октанове число, метанол, толуол, перекис водню.

1. Вступ

Відомо, що одним зі способів покращення якості моторних палив, які фактично являють собою суміш вуглеводнів, є додавання спеціальних присадок [1]. Найбільш розповсюдженими з них є метанол, метилтретбутиловий ефір, толуол. Створення простого та дешевого способу синтезу цих сполук з компонентів бензину, наприклад, прямогонного, з метою покращення якісних показників моторного палива є важливою та актуальною задачею [2]. Для вирішення цієї задачі запропоновано використати кавітаційний вплив на вуглеводневу суміш у присутності водного розчину перекису водню [1, 3–6].

2. Об'єкт дослідження і його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є процеси ізомеризації вуглеводнів та синтезу кисень вмісних органічних сполук в кавітаційному полі.

Характерною особливістю запропонованого процесу є те, що він відбувається лише в кавітаційному полі. Для створення кавітаційного поля в роботі запропоновано використати динамічну кавітацію. При проходженні бензину через кавітаційне поле реактора відбувається часткове руйнування лінійних вуглеводнів з утворенням алкільних радикалів і подальша рекомбінація цих

радикалів. За рахунок цього відбувається ізомеризація лінійних вуглеводнів. В наслідок цього октанове число бензину, що пройшов кавітаційну обробку збільшується на 2–5 одиниць.

Недоліком цього способу є те, що збільшення октанового числа на 2–5 одиниць не вирішує проблему покращення якості, наприклад, прямогонного бензину. Для збільшення ефективності кавітаційного способу в роботі запропоновано в потік бензину ввести перекис водню. Як відомо, перекис водню при динамічній кавітації розкладається на два гідроксильних радикали, які здатні взаємодіяти з молекулами алканів з утворення метанолу. Метанол — це одна з найпоширеніших присадок, що уводять в склад низькоякісного бензину з метою покращення його якісних показників.

У роботі для вивчення процесів, що відбуваються при кавітаційній обробці бензинів, використана установка, яку наведено на рис. 1.

У якості сировини був використаний прямогонний бензин. Для одержання загальної картини процесів, що відбуваються в бензині, були проведені експериментальні дослідження, мета яких була визначити вплив дії перекису водню на хід кавітаційного процесу. В якості форсунок були використані звуваючі пристрої, форма каналу в яких була близька до дозвукового сопла Лавалля. Діаметр форсунок становив 0,5, 0,7 і 1,0 мм. Моторне паливо подавалося з напірної ємності об'ємом 80 л,