

# Определяне на влиянието на вида на добавката върху повърхностното напрежение на разтвори предназначени за електроовлажняване

Елена Генинска, Маргарита Незнакомова,  
ТУ–София

Научните изследвания, резултатите от които са представени в настоящата публикация, са финансирани от договор № 122 ПД 0032-02

## Determining the influence of the additive type on the surface tension of solutions for electrospinning

**Abstract:** The influence of additives on the properties of PVA solution for electrospinning of nanofibers has been investigated. Some of the properties of the solutions have been determined – viscosity, electrical conductivity, surface tension. The wetting ability of these solutions has been studied as well on five types of materials, used as mats for nanofibers.

**Резюме:** Изследвано е влиянието на добавки върху свойствата на разтвор от ПВА, предназначен за получаване на нановлакна чрез електроовлажняване. Определени са някои от свойствата на разтворите – вискозитет, електропроводимост, повърхностно напрежение. Също така е определена омокрящата способност на тези разтвори върху пет вида подложки, използвани за носители на нановлакна.

### Увод

Електроовлажняването е процес на получаване на нановлакна с използване на електрически зареден полимерен разтвор или стопилка. Параметрите на отлаганите влакна до голяма степен зависят от свойствата на разтвора. Когато се използват полимери с ниско молекулно тегло и концентрация, което води и до намаляване на вискозитета, повърхностното напрежение играе съществена роля за морфологията на получаваните влакна. То е причина за образуването на т.нар. „вретеновидни“ дефекти във влакната [1, 2]. За да започне процесът електроовлажняване, е необходимо електрически зареденият разтвор да преодолее повърхностното си напрежение [3]. Желателно е то да е по-ниско, тъй като по този начин се намалява критичното напрежение, необходимо за изтегляне на струя от конуса на Тейлър [4].

Под повърхностно напрежение се разбира способността на течността да се свива до възможно най-малката площ (капка), за да постигне възможно най-ниска свободна енергия, което ѝ позволява да се противопостави на действащите външни сили.

Повърхностното напрежение на течности възниква на границата на две фази – течност/въздух или течност/твърдо тяло. Състоянието на молекулите, разположени вътре в течността, се различава от състоянието им на границата между двете фази. Молекулите от повърхностния слой винаги взаимодействат по различен начин с всяка една от съседните фази, което се дължи на тяхната природа, агрегатно състояние и различни физични свойства. В резултат молекулите на повърхността изпитват притегляне в посока към вътрешността

на разтвора, който се стреми да се свие до минималните възможни размери [5, 6].

При процеса на електроовлажняване от значение са и свойствата на използваната подложка (гладкост/развласеност, хидрофилност/хидрофобност, морфология, плътност и т.н.). Така при избора на колектор трябва да се вземе предвид и омокрянето на повърхността му.

Омокрянето е повърхностно явление, което възниква в резултат на междумолекулното взаимодействие при контакт между три фази – течна, твърда и газообразна. Формата на капката и контактният ъгъл между допирателната, прекарана към нейната повърхност и повърхността на твърдото тяло, е мярка за способността на дадена течност да омокри дадена повърхност. Когато този ъгъл е по-голям от  $90^\circ$  се приема, че течността не омокря повърхността, т.е. спрямо нея повърхността е хидрофобна, ако се касае за воден разтвор. Омокряне има когато ъгълът между течността и повърхността е нула или е близък до нула, така че тя лесно се разлива [6].

Целта на настоящата работа е да се намери начин за определяне на влиянието на добавки с различен характер към матрицата от базов полимер при получаване на хибридни нановлакна. Изследвани са два основни параметъра на разтворите, предназначени за електроовлажняване - повърхностното им напрежение и омокрянето на повърхността на колектора, които имат определящо значение за процеса на изтегляне на полимерната струя. Във връзка с това е разработена методика, адаптирана както за изследваните високовискозни разтвори, така и към повърхностите, използвани за колектори на изтеглените влакна.

### Експериментална част

За изследванията са използвани водни разтвори на поливинилалкохол (ПВА) с концентрация 9%. Към част от тях са добавени sol-gel силоксанови полимери с включени части на природни биоактивни продукти. Количеството на добавките е 1% от това на сухия ПВА, използван за получаване на полимерния разтвор. Използваните разтвори са дадени в таблица 1:

Таблица 1

Използвани разтвори

Разтвор	Описание
PVA	9% ПВА с молекулно тегло 72 000
PVA+BEE	9% ПВА с добавка продукт, съдържащ пчелен восък
PVA+SPA	9% ПВА с добавка на микроемулсия, съставена от силикони и копринен протеин

С помощта на кондуктометър (Hanna-EC/TDS) е измерена електропроводимостта на разтворите, а чрез ротационен вискозиметър (Fungilab Expert) - вискозитетът.

Повърхностното напрежение е определено по тегловен метод. Използвана е бюрета от 10ml, поставена на стойка във вертикално положение. Чрез електронна везна е измервана масата на 20, 30, 40 и 50 капки от всеки разтвор. Повърхностното напрежение е изчислено по формула 1.

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r} \cdot k, \text{ mN/m} \quad (1)$$

където:  $m$  – масата на една капка, g;  
 $g$  – земното ускорение,  $\text{cm/s}^2$ ;  
 $r$  – радиус на капиллярата, cm;  
 $k=1,097$  – корекционен коефициент [7].

Изчислена е средната стойност за повърхностното напрежение в зависимост от броя на капките.

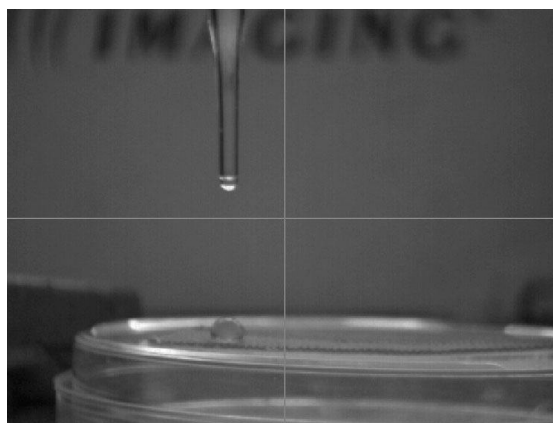
Ъгълът на омокряне е определен за всеки един разтвор върху пет вида подложки, като са извършвани по 5 измервания. Видът на подложките е даден в таблица 2. Използвана е бюрета от 10ml, поставена вертикално над пробата на разстояние 2 cm. Падането на капката и поведението ѝ върху подложката е заснето чрез високоскоростна камера Fastec Imaging. От направените снимки (фиг.1) са измерени височината и диаметъра на капката. Ъгълът на омокряне  $\theta$  е изчислен по формула 2:

$$\theta = 2 \arctg\left(\frac{2h}{d}\right) \quad (2)$$

където:  $h$  – височина на капката, mm;  
 $d$  – диаметъра на капката по линията на контакт с твърдата повърхност, mm.

Таблица 2  
 Използвани подложки за определяне на контактен ъгъл на омокряне

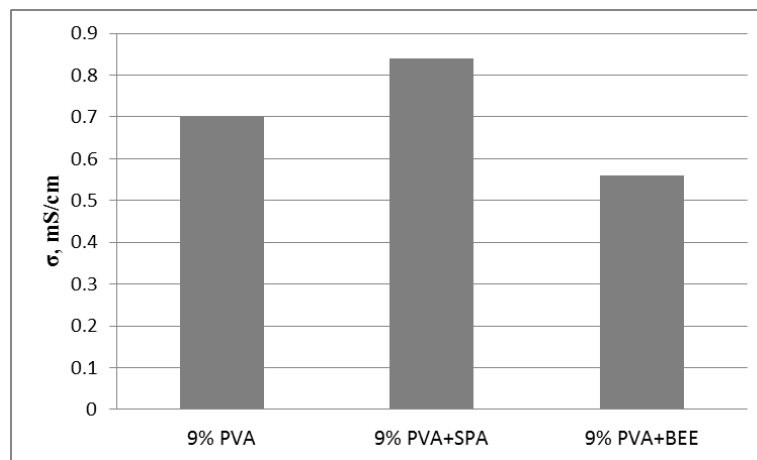
Име	Тип	Параметри
Материал 1	Тъкан тип „Деним“	100% П; площна маса: $380 \text{ g/m}^2$
Материал 2	Подлепващ нетъкан текстилен материал	100% ПЕТ; площна маса: $45 \text{ g/m}^2$ ; меш: $78 \text{ точки/cm}^2$
Материал 3	Точково свързан термопресован материал	100% ПЕТ; площна маса: $40 \text{ g/m}^2$ ; меш: $30,6 \text{ точки/cm}^2$
Материал 4	Адхезивно свързан плоскостен нетъкан текстилен материал	ПЕТ влакна, свързани с полиакрилатна дисперсия; площна маса: $34 \text{ g/m}^2$
Материал 5	Алуминиево фолио	Площна маса: $27 \text{ g/m}^2$



Фиг. 1. Снимка на капка от ПВА разтвор върху тъкан „Деним“

## Анализ на получените резултати

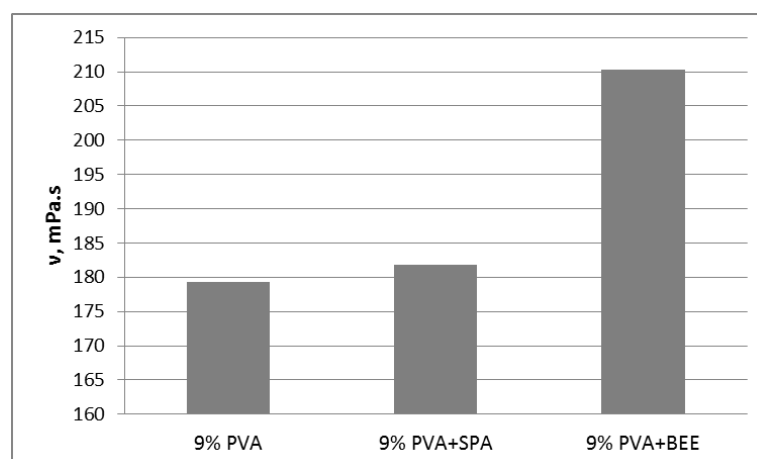
Резултатите от измерването на електропроводимостта на разтворите са представени на фигура 2:



Фиг. 2. Електропроводимост на изследваните разтвори

Както се вижда от графиката, добавките променят електропроводимостта на разтвора. С прибавянето на добавка SPA, тя се повишава, докато при добавяне на добавка BEE - намалява. По литературни данни, гладкостта на влакната се подобрява с увеличаване на електропроводимостта на овлажнявания разтвор, намаляват диаметърът на влакната и склонността към образуване на вретеновидни дефекти [3].

Както може да се види от представените по-долу резултати, видът на добавката оказва влияние и върху вискозитета на разтвора (фигура 3). Повисокият вискозитет, до определена критична стойност, води до сближаване на макромолекулите в разтвора, което е необходимо за запазване на непрекъснатостта на струята по време на процеса. При по-нисък вискозитет повърхностното напрежение на разтвора има доминиращо влияние, а това е причина за образуване на дефекти във влакната и понякога за електронапръскване, а не овлажняване.

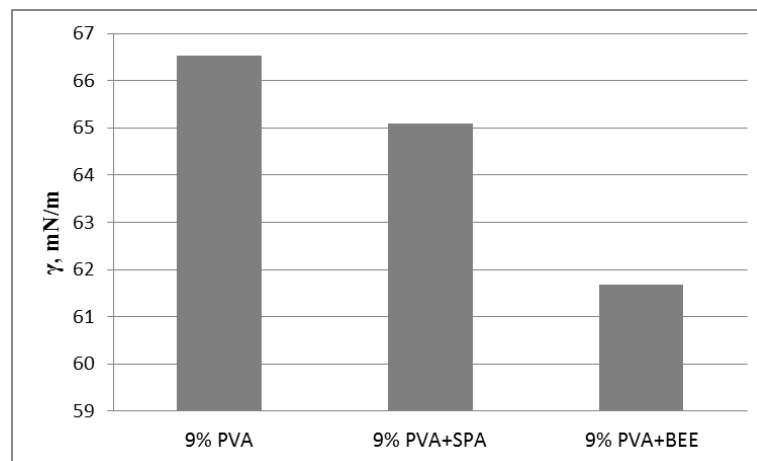


Фиг. 3. Вискозитет на разтворите

Резултатите, представени на фигура 3 показват, че промяната на вискозитета с добавка SPA е малка и би трябвало да не се отрази върху

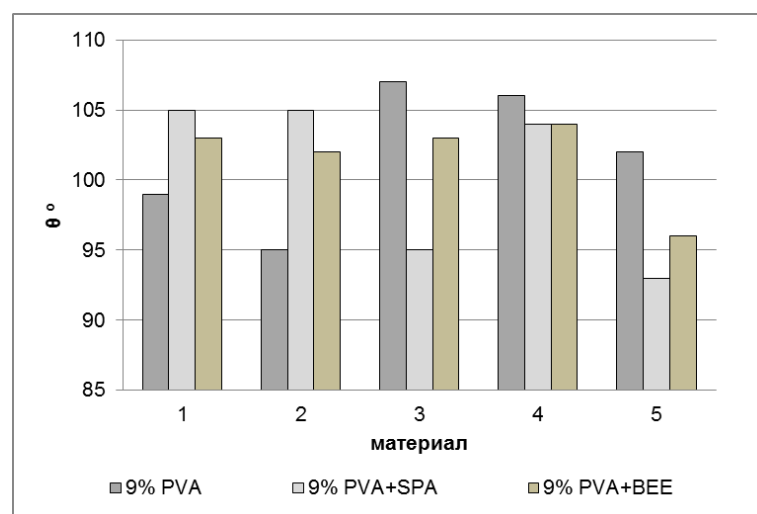
параметрите на овлажняването. Във всички случаи обаче тези резултати трябва да се разглеждат съвместно с получените за електропроводимостта. При добавка SPA, както вече бе показано, тя расте. За разлика от това, добавка ВЕЕ значително повишава вискозитета, но намалява електропроводимостта. Това се дължи на различния химичен строеж на двата използвани продукта.

На фигура 4 е показано повърхностното напрежение на разтворите. Както се вижда от графиката, то зависи основно от вискозитета. Чрез добавките се променят параметрите на ПВА разтвора – увеличава се вискозитета, респективно намалява повърхностното напрежение, което води до подобряване на предилната способност на разтвора. Най-ниско повърхностно напрежение се наблюдава при разтвора с добавка ВЕЕ, който е и с най-голям вискозитет и най-ниска електропроводимост.



Фиг. 4. Повърхностно напрежение на разтворите

Резултатите от определянето на контактния ъгъл на омокряне при различни видове подложки са представени на фигура 5. И петте вида материали запазват хидрофобните си свойства независимо от използваните разтвори.



Фиг. 5. Контактен ъгъл на омокряне при различните подложки

Повърхността на тъканта от 100% памук изненадващо не се омекря от полимерните разтвори, предназначени за електроовлажняване. Това вероятно се дължи на факта, че тя е претърпяла пълен цикъл на заключително облагородяване, обагрена е с купни багрила, а самите разтвори, които се изпитват, са високовискозни. При пробите от алуминиево фолио се наблюдава по-малък контактен ъгъл за разтворите с добавки в сравнение с останалите материали, което се дължи на разтичането на капката по повърхността. Добавките също оказват влияние. Във всички наблюдавани случаи, омекрянето зависи едновременно от вида на добавката и вида на повърхността. Може да се каже, че при тяхното влагане в базовия разтвор, в повечето случаи ъгълът на омекряне намалява, с изключение на подложка памучна тъкан и подлепващ материал. Получените резултати трябва да се вземат пред вид при електроовлажняването до нановлакна и на този етап не могат да бъдат тълкувани еднозначно. Това се дължи на едновременното изменение в различна посока на измерените електропроводимост и вискозитет на полимерните разтвори, както и на изменението на изчисленото по разработената в случая методика за определяне на повърхностното напрежение на капка.

### **Заклучение**

В заключение може да се каже, че добавките оказват влияние върху свойствата на разтвори от ПВА. Вискозитетът се увеличава, а повърхностното напрежение намалява. Може да се очаква подобряване на параметрите на получаваните чрез електроовлажняване нановлакна, което ще бъде изследвано в една следваща работа. Влагането на продукта, включващ пчелен восък, води до най-голямо изменение на свойствата на разтвора, поради тази причина първоначално ще се изследва именно процеса на електроовлажняване с тази добавка.

### **Използвана литература:**

1. Deitzel, J.M., J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan, The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer* 42 (2001), pp. 261-272;
2. Thompson, C.J., G.G. Chase, A.L. Yarin, D.H. Reneker, Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model, *Polymer* 48 (2007), pp. 6913-6922;
3. Ramakrishna, S., K. Fujihara, WE Teo, TC Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005;
4. Koski, A., K. Yim, S. Shivkumar, Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, *Materials Letters*, 58 (2004), pp. 493-497;
5. Birdi, K. S., *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed., CRC Press INC, 2009;
6. Adamson, A. W., A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, 1997;

7. Lee, B.B., P. Ravindra, E.S. Chan, New drop weight analysis for surface tension determination of liquids, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 332 (2009), pp. 112-120.

**За контакт:**

проф. д-р М. Незнакомова – [mneznakomova@tu-sofia.bg](mailto:mneznakomova@tu-sofia.bg)

маг. инж. Е. Генинска – [egeninska@tu-sofia.bg](mailto:egeninska@tu-sofia.bg)