

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 677.469

*В. В. МУЛЯРЧИК¹, В. Н. ДАНИШЕВСКИЙ¹, Е. С. МАЗОВКА¹,
Н. Р. ПРОКОПЧУК², П. Г. НИКИТЕНКО³*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН ИЗ ХИТОЗАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

¹ *Завод горного воска,*

² *Белорусский государственный технологический университет*

³ *Представительство Международной инженерной Академии РФ в Беларуси*

(Поступила в редакцию 26.11.2013)

Введение. Одним из самых перспективных направлений в области нанотехнологий является технология NANOSPIDER – электроформование из растворов полимеров нановолокон, отличающихся сверхразвитыми поверхностью и пористостью. Такая структура и наноразмерность волокон обуславливают их высокую эффективность использования в фильтрационных, сорбционных процессах и в биомедицинских целях: для фильтрации высокодисперсных аэрозолей в системах очистки газовоздушных выбросов и средствах защиты органов дыхания, для обеспечения антимикробных и противовирусных барьерных свойств, регулирования водо- и паропроницаемости, создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей различного генеза, длительно незаживающих ран и трофических язв [1, 2].

Перспективными являются полифункциональные «раневые покрытия» нановолокнистых материалов из хитозана, полученные методом электроформования. Хитозан обладает ранозаживляющим действием и бактерицидной активностью, нетоксичный, биосовместимый, биодеградируемый, а также является промышленным природным полимером [3, 4]. Недостаток существующих технологий электроформования нановолокон из хитозана – использование высокотоксичных растворителей и большого количества технологических добавок, ухудшающих биосовместимость перевязочного материала.

Достигнуты определенные успехи в усовершенствовании технологии электроформования волокнистых материалов на основе хитозана и других полимеров [5–8].

Созданный волокнистый нетканый материал успешно прошел клинические испытания, показавшие, что средний срок заживления ожогов II-III А степени сокращается с 25–30 до 12–10 сут [8]. Технология разработчиков компании «Русмарко» содержит ноу-хау, без знания которых нельзя добиться устойчивого электроформования нановолокон требуемой структуры и свойств. Кроме того, использовалась растворно-капиллярная технология [8].

Цель данной работы – получение впервые в Республике Беларусь нановолокна из хитозана по технологии NANOSPIDER при разработке формовочного раствора хитозана и оптимизации параметров процесса электроформования.

Объекты и методы исследований. Электроформование нановолокон проводили на лабораторной установке NS LAB 500 S производства «Элмарко» (Чешская Республика) по технологии NANOSPIDER, отличающейся рядом преимуществ от традиционной растворно-капиллярной (фильерной) технологии. Формующий электрод (цилиндрический или проволочный) вращается,

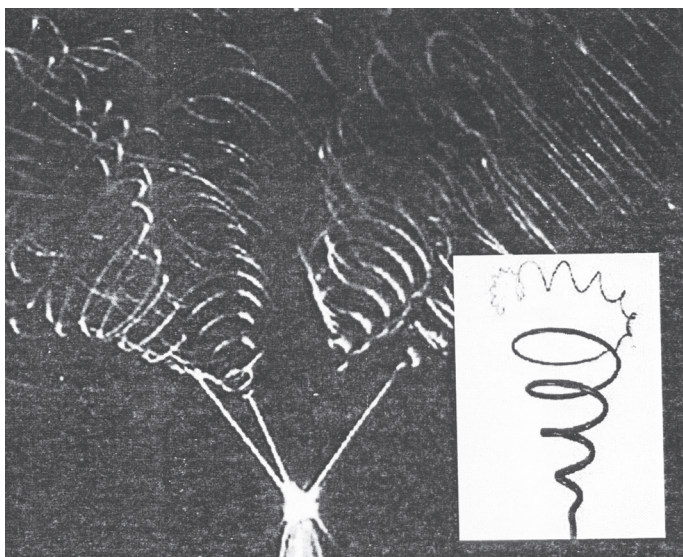


Рис. 1. Формирование нановолокон из растворов полимеров в электрическом поле

частично погружаясь в ванну с раствором полимера, расположенную внизу камеры установки. Сверху над ванной на расстоянии 150–180 мм с заданной скоростью вращается собирающий электрод, на который намотан подкладочный материал (ткань, бумага и т. п.). Между электродами создается высокое напряжение до 60 кВ. Формующий электрод заряжен положительно, а собирающий электрод – отрицательно. На поверхности формирующего электрода, вышедшего из ванны с раствором полимера, находится тонкий слой. Из последнего под действием электрического поля формируются положительно заряженные струйки, которые отталкиваются друг от друга, перемещаются и вибрируют. Их движение ускоряется, диаметр струи уменьшается до наноразмеров.

Внешне это выглядит как раскручивание спирали с вершиной конуса в капле раствора (конус Тейлора) на выходе из фильеры или на струне волокнообразующего электрода (рис. 1). Растворитель испаряется из струек, макромолекулы полимера сближаются, наблюдается фазовый переход из жидкого в твердое состояние, образовавшиеся нановолокна адсорбируются на отрицательно заряженном подкладочном материале (ткань, бумага и т. п.).

Электроформованные нановолокна хаотично ориентированы на подкладочном материале, т. е. имеют типичную структуру нетканых материалов. Технические параметры NS LAB 500 S: волокнообразующий электрод длиной 500 мм; ширина подкладочного материала 630 мм; напряжение 0–80 кВ; скорость подкладочного материала 0,13–1,56 м/мин.

Проведены исследования с хитозаном производства Республики Беларусь, Российской Федерации и Китайской Народной Республики.

В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина – N-ацетил-β-глюкозамина ацетильной группировки или реакция деацетилирования (рис. 2).

Реакция деацетилирования сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера. Таким образом, хитозан представляет собой полидисперсный по молекулярной массе полимер D-глюкозамина, содержащий 5–15% ацетамидных групп, а также до 1% групп, соединенных с аминокислотами и пептидами.

По внешнему виду хитозан представляет собой чешуйки размером менее 10 мм или порошки без запаха различной тонины помола, от белого до кремового цвета, часто с желтоватым, сероватым или розоватым оттенками. В процессе хранения хитозана на свету наблюдаются его потемнение до коричневого цвета, снижение растворимости. Хитозан представляет собой гигроскопичный материал,

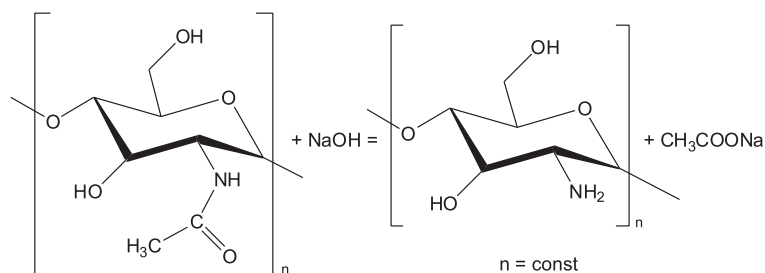


Рис. 2. Схема реакции превращения хитина в хитозан

порошковый хитозан может слеживаться при хранении в помещениях с повышенной влажностью или при перепадах температур. Поэтому его хранят герметично укупленным в светонепроницаемой упаковке. Оптимальным растворителем для хитозана является смесь уксусной кислоты и воды.

Таким образом, молекулярная структура хитозана имеет значи-

тельные отличия по длине макромолекул (степени полимеризации n), по количеству функциональных NH_2 -групп (степени деацетилирования хитина). Для электроформования нановолокон требуется его определенная молекулярная структура. Использовались подкладочные материалы: бинтовой материал ОАО «Лента» (г. Могилев), спанбонд РУП «СПО «Химволокно».

Результаты исследований. При создании технологии NANOSPIDER электроформования нановолокон из хитозана нами установлены следующие физико-химические и технологические аспекты:

наиболее подходящим растворителем для хитозана является смесь уксусной кислоты и воды;

концентрация хитозана в растворе может колебаться в зависимости от его молекулярной структуры (степеней полимеризации и деацетилирования) в пределах от 1,5 до 3,0 мас. %;

процесс растворения хитозана в смеси уксусной кислоты с водой должен быть оптимизирован (температура, время, скорость перемешивания и т. д.) и направлен на получение однородных, истинных растворов без флуктуаций плотности;

величины вязкости, поверхностного натяжения и электропроводности формовочного раствора оптимизированы и поддерживаются постоянными, при их завышении образуются дефекты («бусинки», «капли»);

срок хранения прядильных растворов ограничен одними сутками;

растворитель должен быть термодинамически совместимым с полимером. В «плохих» (термодинамически несовместимых) растворителях, слабовзаимодействующих с сегментами макромолекул, сольватация незначительна и макромолекулы без труда образуют плотные клубки небольшого размера, что ведет к уменьшению вязкости формовочного раствора.

В «хороших» (термодинамически совместимых) растворителях их молекулы хорошо сольватируются на звеньях полимерных цепей, препятствуют их сворачиванию в плотные клубки. Вязкость формовочного раствора увеличивается, так как макромолекулы имеют более вытянутые конформации и образуют большие рыхлые клубки. При электроформовании полимерные цепи легче вытягиваются электрическим полем из данных клубков формовочного раствора с об-

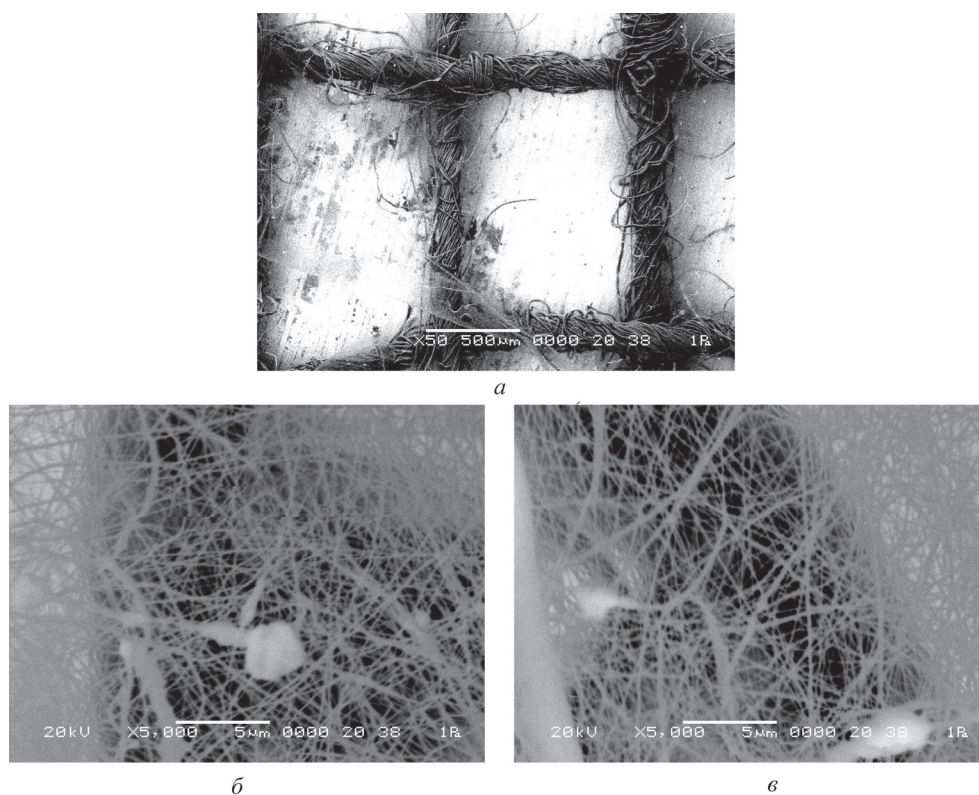


Рис. 3. Снимки поверхности хитозана: *а* – ячейка бинтового материала, *б*, *в* – мембраны из нановолокон хитозана производства Республики Беларусь и Китайской Народной Республики соответственно

разованием «хороших» конусов Тейлора. Это в свою очередь обеспечивает устойчивость процесса, равномерность нанесения нановолокон на подкладочный материал;

влажность воздуха, подаваемого в формовочную камеру, должна находиться в пределах 30–50 %, так как она влияет на электрическое поле камеры и на однородность слоя нановолокон на подкладочном материале. При завышенной влажности воздуха снижается адгезия нановолокон к подкладочному материалу;

температура воздуха в камере оптимизирована (40–60 °С), что обеспечивает постоянную скорость испарения растворителя и одинаковое утончение струек раствора хитозана;

расстояние между формирующим и собирающим электродами фиксируется: 150 или 180 мм;

диаметр нановолокон из хитозана регулируется в пределах 70–200 нм.

Структура нановолоконного слоя из хитозана, нанесенного на подкладочный бинтовой материал ОАО «Лента» (г. Могилев), исследована в Белорусском государственном технологическом университете на электронном микроскопе JSM-5610 LV Jed (Япония). На рис. 3 представлены ячейка бинтового материала (1×1,5 мм) (а), мембраны из нановолокон, полученных из хитозана различных производителей: Республика Беларусь (б), Китайская Народная Республика (в).

Видно, что структура нановолоконного слоя является типичной структурой нетканых материалов, нановолокна ориентированы хаотично. Их диаметр изменяется в основном в пределах 100–200 нм. Принципиальных различий в структуре нановолоконного слоя, сформированного из разных хитозанов в сравнимых условиях, не имеется. Варьируя свойства формовочного раствора хитозана и технологические параметры электроформования нановолокон, можно регулировать поверхностную плотность нановолоконной мембраны, диаметр нановолокон, величину распределения волокон по диаметру.

Заключение. Впервые в Республике Беларусь по технологии NANOSPIDER получены наномембраны из хитозана, нанесенные на бинтовой материал, – перспективная импортозамещающая продукция медицинского назначения.

Литература

1. Филатов Ю. Н. // Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М., 1997.
2. Матвеев А. Т., Афанасов И. М. // Получение нановолокон методом электроформования: Учеб. пособие для студентов специальности «Композиционные наноматериалы». М., 2010.
3. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М., 2002.
4. Riccardo A. A. Muzzarelli // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76 P. 167–182.
5. Dalton P. D., Grafahrend D, Klinkhammer K. et al. // Polymer, 2007. Vol. 48. P. 6823–6833.
6. Agawal S., Wendorff H., Greiner A. // Polymer. 2008. Vol. 49. P. 5603–5621.
7. Bhardwaj N., Kundu S. // Biotechnological advances. 2010. Vol 28. P. 325–347.
8. Дмитриев Ю. А. Технология электроформования волокнистых материалов на основе хитозана: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. М., 2011.

V. V. MULYARCHIK, V. N. DANISHEVSKI, Y. S. MAZOVKA, N. R. PROKOPCHUK, P. G. NIKITENKO

PRODUCTION OF CHITOSAN NANOFIBER BY ELECTROFORMING

Summary

For the first time in Belarus chitosan nanofibers are obtained using NANOSPIDER technology at the laboratory unit NS WAB 500 S produced by Elmarco s. r. o. (Czech Republic). The chemical composition is developed, rheological behavior of the forming solution is adjusted, the electroforming technology is designed, the structure of the nanofiber layer on the backing material is examined at electronic microscope JSM-5610 LV Jeol (Japan). Potentially successful use of chitosan nanofiber membranes in filtration and sorption healthcare and biology processes, particularly in burn injuries and indolent wounds treatment stressed is discussed.