

УДК 541.64:539.3:547.995.12

## ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И НАНОФИБРИЛЛ ХИТИНА<sup>1</sup>

© 2016 г. И. П. Добровольская\*,\*\*, И. О. Лебедева\*\*, В. Е. Юдин\*,\*\*,  
П. В. Попрядухин\*,\*\*, Е. М. Иванькова\*,\*\*, В. Ю. Елоховский\*

\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого  
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

E-mail: dobrov@hq.macro.ru (Добровольская Ирина Петровна).

Поступила в редакцию 25.06.2015 г.

Принята в печать 02.11.2015 г.

Методом электроформования получены композиционные нановолокна из хитозана, содержащие 20 мас. % нанофибрилл хитина и 10 мас. % ПЭО. Добавка 0.5–20.0 мас. % нанофибрилл хитина в растворы хитозана с концентрацией 3–7 мас. % в уксусной кислоте (70 об. %) незначительно повышает электропроводность, коэффициент поверхностного натяжения и вязкость такого смешанного раствора. Снижение вязкости растворов хитозана, содержащих нанофибриллы хитина при увеличении скорости сдвига свидетельствует о структурировании раствора, ориентации макромолекул хитозана и нанофибрилл хитина при сдвиговом течении. Воздействие на раствор хитозана, содержащий нанофибриллы хитина и ПЭО, сдвиговых напряжений и электрического поля высокого напряжения приводит к снижению дефектности композиционных нановолокон. Введение нанофибрилл хитина позволяет уменьшить содержание ПЭО в композиционных нановолокнах.

DOI: 10.7868/S230811201602005X

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка биорезорбируемых материалов на основе природных [1–6] или синтетических [7, 8] полимеров, которые могут быть использованы в тканевой инженерии в качестве матриц для клеточных технологий [9], а также раневых покрытий [1]. Материалы для тканевой инженерии должны обладать биосовместимостью, отсутствием цитотоксичности как самих материалов, так и продуктов их резорбции [10]. Для пролиферации клеток в объеме матрицы, формирования ткани, идентичной ткани реципиента, необходимо наличие пор размером десятки-сотни микрометров [11]. Для получения пористых полимерных материалов применяется ряд методов: облучение полимерных пленок высокоэнергетическими частицами [12], фазовое разделение растворов полимеров [8], введение различных поробразующих добавок [13].

В последнее время для получения материалов с размером пор от десятков до сотен микрометров используется метод электроформования нановолокон [14]. В работах [8, 15] показано, что стволо-

вые мезенхимные клетки хорошо закрепляются на поверхности материалов из нановолокон, и при этом наблюдается высокая скорость их пролиферации. Суть метода заключается в следующем. Раствор или расплав полимера подается через электрод-фильтру в поле высокого напряжения (15–30 кВ). Под действием электрического поля выходящая из фильеры струя разбивается на микроструи, которые осаждаются на коллекторе в виде волокон диаметром до сотен нанометров. Известно [14, 16], что на скорость формования, диаметр волокон и их дефектность существенное влияние оказывают электропроводность раствора полимера, его вязкость, а также величина поверхностного натяжения.

Полимером, который широко применяется для материалов биомедицинского назначения, является хитозан [1]. Это биосовместимый и биodeградируемый полимер, производный полисахарида хитина, макромолекулы которого состоят из  $\beta$ -(1-4)D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамина. Продукты биodeградации хитозана нетоксичны и включаются в естественные биохимические реакции организма. Известно, что процесс электроформования нановолокон хитозана крайне затруднен ввиду низкого электрического сопротивления его растворов по

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-03-00003).

сравнению с другими полимерами, что является следствием полиэлектролитных свойств хитозана. Для электроформования нановолокон на основе хитозана в раствор хитозана вводят водорастворимые полимеры, такие как ПЭО, ПВС, метилцеллюлоза, поливинилпирролидон [17–23]. Однако добавки гибкоцепных полимеров негативно влияют на свойства конечного материала: возрастает его гигроскопичность, снижаются механические свойства.

В работах [21, 22] методом бескапиллярного электроформования получен нановолокнистый материал из смеси хитозана и ПВС. Исследованы условия перевода его в нерастворимое состояние путем термообработки, а также влияние добавок соразстворителей (ДМСО и этанола) на электропроводность, поверхностное натяжение и структурно-реологические свойства формовочных растворов хитозана.

Как показано в работе [6], композиционные волокна на основе хитозана и наночастиц хитина, полученные коагуляционным способом, характеризуются повышенными прочностными и упругими характеристиками. Введение в раствор хитозана наночастиц хитина с диаметром 20 нм и длиной 600–800 нм [24] способствует ориентации макромолекул полимера в поле сдвиговых напряжений, которые возникают при прохождении смеси раствора с наночастицами через фильтр. Кроме того, введение наночастиц хитина в раствор хитозана обеспечивает ламинарное течение струи в фильтре и стабилизацию процесса формования волокон. Можно предположить, что введение наночастиц хитина в раствор хитозана будет способствовать эффективности электроформования композиционных нановолокон и позволит снизить содержание водорастворимого полимера в композиционных нановолокнах на основе хитозана.

Таким образом, цель настоящей работы – исследование влияния наночастиц хитина на электропроводность, величину поверхностного натяжения и вязкость растворов хитозана для оптимизации процесса электроформования композиционных нановолокон на основе хитозана и наночастиц хитина и уменьшения содержания водорастворимых полимеров в композиционных нановолокнах на основе хитозана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

В работе использовали хитозан с молекулярной массой  $M_w = 2.2 \times 10^5$ , степенью деацетилирования 80% производства Открытого акционерного общества “Биопрогресс” (Россия). ПЭО производства “Unioncarbait” имел  $M_w = 9 \times 10^5$ . Для получения смесевых растворов, содержащих хи-

тозан и наночастицы хитина, использовали водную дисперсию наночастиц хитина производства SRL “Mavi Sud”, (Италия), концентрация наночастиц хитина в водной дисперсии составляла 31.9 мг/мл, электропроводность  $\sigma = 116$  мкСм/см, рН 4.87. Уксусная кислота была производства Закрытого акционерного общества “Вектон” (Россия).

Растворы хитозана готовили по следующей схеме. В воду вводили порошок хитозана в количестве, обеспечивающем концентрацию полимера в растворе 3–7 мас. %. Водную дисперсию хитозана перемешивали в течение 40 мин со скоростью 200 об/мин до частичного набухания хитозана. Затем при постоянном перемешивании со скоростью 1000 об/мин вводили ледяную уксусную кислоту в количестве, обеспечивающем концентрацию растворителя 70 об. %. Согласно работе [23], такая концентрация уксусной кислоты снижает электропроводность раствора хитозана. Смесь хитозана с растворителем перемешивали в течение 40 мин со скоростью 500 об/мин. Перед формованием раствор выдерживали в течение 1 суток при 4°C.

Для получения смесевых растворов хитозана и ПЭО в количестве, обеспечивающем его концентрацию 5–20 мас. % по отношению к хитозану, ПЭО растворяли в воде, после чего вводили хитозан и смесь готовили по описанной выше схеме.

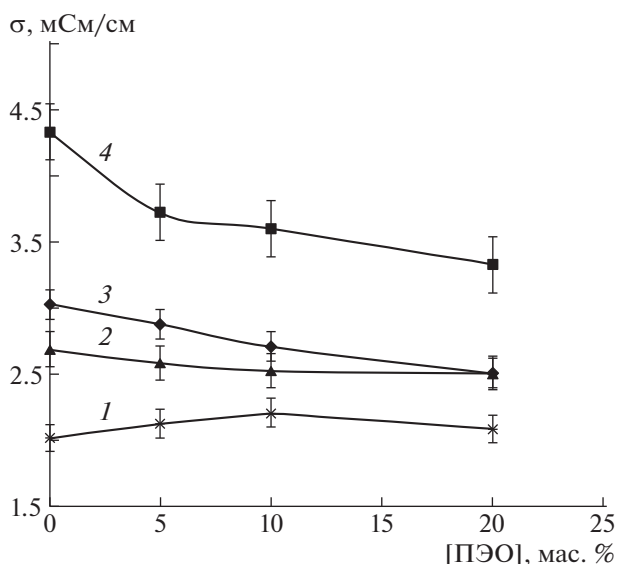
Формование композиционных нановолокон на основе хитозана и наночастиц хитина проводили из смеси водной дисперсии наночастиц хитина, содержащей наночастицы в количестве, обеспечивающем их концентрацию 0.1–20.0 мас. % по отношению к хитозану, которую подвергали ультразвуковой обработке в течение 40 мин. Затем в эту дисперсию вводили хитозан и/или ПЭО и далее раствор готовили по схеме, описанной выше.

### *Оборудование и методы измерений*

Диспергирование наночастиц хитина осуществляли на ультразвуковом диспергаторе УЗВ-1.3 (Россия) при частоте 40 кГц.

Реологические исследования выполняли на реометре “Physica MCR 301” (“Anton Paar”) при 20°C по методу “цилиндр в цилиндре”, в режиме сдвигового течения при скорости сдвига  $10^{-2}$ – $(4 \times 10^3)$  с<sup>-1</sup>. Для измерений в кювету помещали 5 мл раствора. Зависимость вязкости от скорости сдвига для всех образцов измеряли в режиме увеличения частоты вращения цилиндров.

Электропроводность растворов хитозана и их смесей определяли при помощи электрометра рН-метра “Seven Multi” (“Mettler Toledo Co.”, Швейцария). Поверхностное натяжение находили методом отрыва кольца (метод Дю Нуи) на ла-



**Рис. 1.** Зависимость электропроводности растворов хитозана концентрацией 3 (1), 4 (2), 5 (3) и 7 мас. % (4) от содержания ПЭО.

бораторной установке ИВС РАН [25]. Установку тарировали по стандартной жидкости (воде). Одну точку измеряли не менее пяти раз.

Структуру нановолокон исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Supra 55VP” фирмы “Carl Zeiss” (Германия).

Электроформование волокон выполняли на установке NANON-01A (МЕСС Со., Япония). Раствор с помощью инжекторного насоса подавали через электрод-фильтру радиусом 0.3 мм в электрическое поле с напряжением 18 кВ. Расстояние между электродом-фильтрой и приемным электродом, на котором происходило осаждение волокон, составляло 0.2 м.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Электропроводность растворов хитозана и их смесей с ПЭО и наноприбриллами хитина*

Известно, что для формирования нановолокон на основе хитозана в раствор добавляют водорастворимые волокнообразующие полимеры, в частности ПЭО, ПВС, метилцеллюлозу [11, 19–21]. В настоящей работе проведено исследование влияния ПЭО на электропроводность растворов хитозана. Результаты измерений представлены на рис. 1. Видно, что введение ПЭО вызывает небольшое снижение электропроводности раствора с концентрацией хитозана 7 мас. % и практически не влияет на электропроводность растворов с низким содержанием хитозана 3 и 4 мас. %. Эти данные согласуются с результатами работы [22]. Слабые изменения электропроводности растворов хитозана, содержащих ПЭО, связаны с отсут-

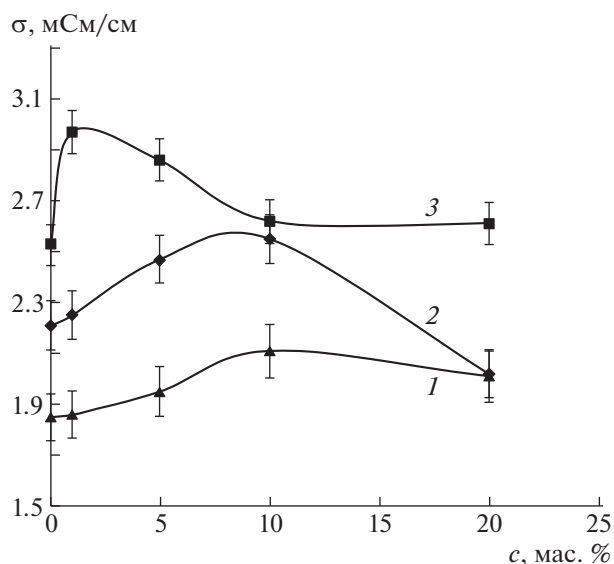
ствием ионогенных групп в макромолекуле ПЭО, которые могли бы блокировать ионогенные группы хитозана  $-NH_3^+$ .

Следует отметить, что полученные значения электропроводности на три–четыре порядка выше, чем аналогичные значения для полимера с хорошей формуемостью в электрическом поле, в частности, алифатического сополиамида, для которого величина  $\sigma = 16.61$  мкСм/см. Как было показано в работе [8], процесс электроформования нановолокон из раствора этого полимера характеризуется высокой стабильностью, пленочные и трубчатые образцы на основе нановолокон из алифатического сополиамида обладают бездефектной структурой.

Для повышения формуемости нановолокон на основе хитозана, в его раствор вводят полимеры алифатического строения, в частности ПЭО [16, 26–28]. Процесс электроформования нановолокон из водного раствора ПЭО характеризуется высокой стабильностью; пленочные материалы на основе нановолокон из ПЭО, как и из алифатического сополиамида, не содержат дефектов в виде капель и веретеноподобных образований. Введение в раствор хитозана ПЭО в количестве 10–40 мас. % позволяет сформировать нановолокна на основе хитозана в электрическом поле. В работе [28] приводятся данные о влиянии молекулярной массы ПЭО на формуемость нановолокон. Показано, что увеличение молекулярной массы до  $(2-5) \times 10^6$  дает возможность снизить содержание гибкоцепного полимера в композиции до 1 мас. %. Для дальнейших исследований была выбрана композиция на основе раствора хитозана с 10 мас. % ПЭО ( $M = 9 \times 10^5$ ) как наиболее доступного.

В работах [5, 6] показано, что введение наноприбрилла хитина в раствор хитозана способствует стабилизации процесса формирования методом коагуляции композиционных волокон на основе хитозана и наноприбрилла хитина, повышению их прочностных и упругих характеристик. Следовательно, можно предположить, что наноприбриллы хитина будут способствовать образованию нановолокон в процессе электроформования.

На рис. 2 представлена зависимость электропроводности раствора хитозана (4 мас. %) от содержания в нем наноприбрилла хитина. Видно, что зависимость носит немонотонный характер. В работе [6] показано, что энергетически наиболее выгодным является расположение макромолекул хитозана вдоль поверхности наноприбрилла хитина. Такой вывод был сделан на основе модельных расчетов методом молекулярной динамики, поэтому рост электропроводности композиции может быть связан с повышением упорядоченности раствора хитозана под действием анизодиаметричных наночастиц наполнителя и

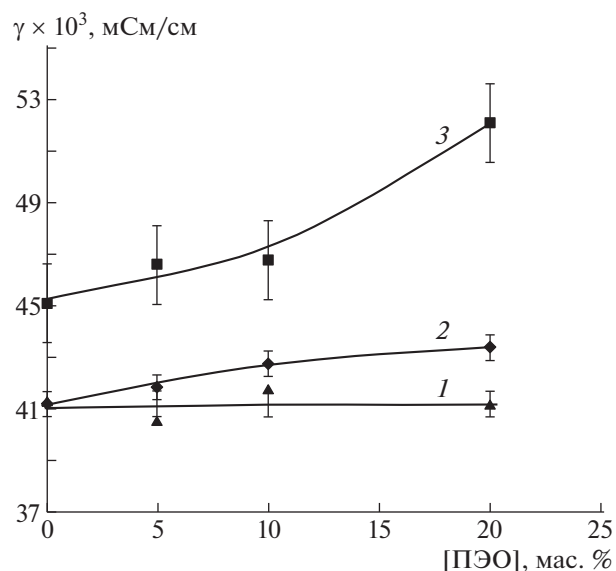


**Рис. 2.** Зависимость электропроводности от содержания  $s$  наночастиц хитина раствора хитозана с концентрацией 4 мас. % (1), а также растворов хитозана с концентрацией 4 (2) и 5 мас. %, содержащих 10 мас. % ПЭО (3).

ориентацией макромолекул хитозана на поверхности частиц наполнителя. Аналогичные нелинейные зависимости электропроводности от содержания наночастиц хитина наблюдаются и для растворов хитозана с концентрацией 4 и 5 мас. %, содержащих 10 мас. % ПЭО.

Можно предположить, что незначительное увеличение электропроводности в зависимости от содержания наночастиц, смещение максимума в сторону меньших концентраций хитина в растворе обусловлено адгезией макромолекул хитозана на поверхности анизодиаметричных частиц хитина, а также повышением их ориентации.

Таким образом, растворы хитозана в уксусной кислоте характеризуются высокой проводимостью  $\sigma = 2\text{--}4$  мСм/см. Введение в раствор хитозана ПЭО несколько понижает величину электропроводности смеси. Добавки наночастиц хитина в количестве 1–10 мас. % по отношению к хитозану также незначительно повышают электропроводность смешанного раствора. В связи с этим можно сделать следующий вывод: введение в 4–5%-ный раствор хитозана в 70%-ном растворе уксусной кислоты 10 мас. % ПЭО, а также наночастиц хитина от 5 до 20 мас. % не оказывают существенного влияния на электропроводность смешанного раствора; она остается в пределах 2–4 мСм/см, что на три–четыре порядка выше, чем аналогичные значения для полимера типа алифатического сополиамида с хорошей формуемостью в электрическом поле.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента поверхностного натяжения растворов хитозана концентрации 3 (1), 4 (2) и 5% (3) от содержания ПЭО.

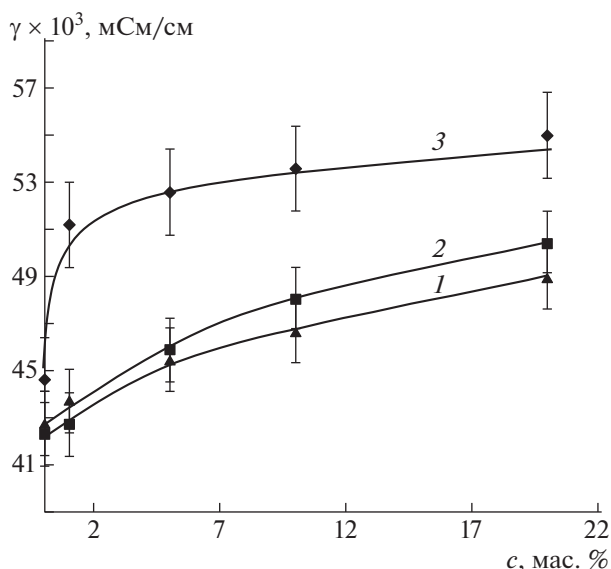
#### *Поверхностное натяжение растворов хитозана, содержащих ПЭО и наночастицы хитина*

Известно [14, 16], что способность раствора к электроформованию, также является важным параметром, определяющим величину коэффициента поверхностного натяжения. Поэтому в работе исследовали зависимость величины поверхностного натяжения растворов хитозана от содержания ПЭО, а также наночастиц хитина.

Зависимости коэффициента поверхностного натяжения растворов хитозана различной концентрации от содержания ПЭО представлены на рис. 3. Как видно, коэффициент поверхностного натяжения  $\gamma$  растворов хитозана с концентрацией 3 и 4 мас. % при увеличении содержания в них ПЭО практически не меняется (кривые 1 и 2). Для раствора, содержащего 5 мас. % хитозана (кривая 3), коэффициент поверхностного натяжения повышается с увеличением содержания ПЭО. Отметим, что эти значения выше, чем аналогичные значения для растворов ПЭО и алифатического сополиамида, для которых величина  $\gamma$  составляет  $\sim 30$  Н/м.

В работе [6] показано, что введение в раствор хитозана наночастиц хитина приводит к его структурированию в поле сдвиговых напряжений, т.е. ориентации наночастиц хитина и макромолекул хитозана вдоль направления силового поля. Это способствует стабилизации процесса мокрого формования волокон, повышению их прочности и модуля упругости.

Зависимость величины поверхностного натяжения 4%-ного раствора хитозана от содержания



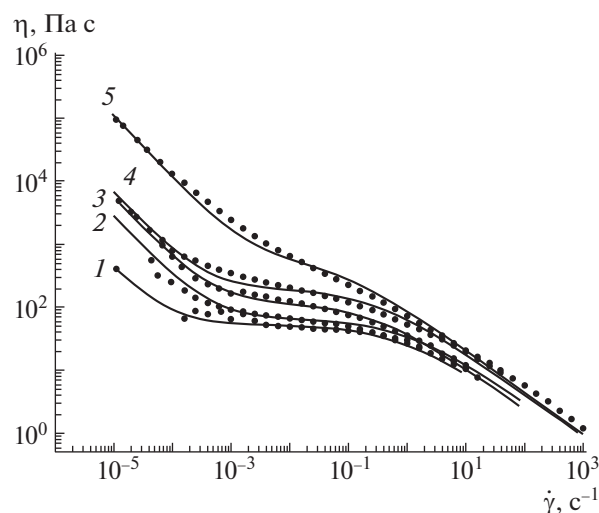
**Рис. 4.** Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от содержания  $c$  наночастиц хитина 4%-ного раствора хитозана (1), а также 4 (2) и 5%-ных (3) растворов хитозана, содержащих 10 мас. % ПЭО.

наночастиц хитина представлена на рис. 4. Видно, что увеличение содержания в растворе хитозана наночастиц до 10 мас. % заметно повышает величину поверхностного натяжения композиции, а дальнейший рост концентрации наполнителя до 20 мас. % слабо влияет на данный показатель. Увеличение поверхностного натяжения раствора хитозана, содержащего наночастицы хитина, как и рост электропроводности, вероятно, связано со структурированием раствора, адгезией макромолекул хитозана на поверхности наночастиц хитина.

Увеличение поверхностного натяжения наблюдается и при введении наночастиц хитина в раствор хитозана содержащий 10 мас. % ПЭО (рис. 4). Отметим, что введение 10 мас. % ПЭО в растворы хитозана с концентрацией 4 и 5 мас. % практически не изменяет величину коэффициента поверхностного натяжения смеси.

Из приведенных данных следует, что при повышении концентрации наночастиц хитина поверхностное натяжение растворов возрастает. Для 4%-ного раствора хитозана эта зависимость имеет монотонный характер, а при концентрации хитозана 5 мас. % она скачкообразно возрастает уже при введении 1 мас. % наночастиц хитина.

Таким образом, введение 10 мас. % ПЭО в раствор хитозана практически не влияет на величину поверхностного натяжения раствора хитозана. Вместе с тем, даже небольшое количество наночастиц хитина (1 мас. % по отношению к хитозану) заметно повышает величину коэффициента поверхностного натяжения. Полученные значе-



**Рис. 5.** Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора хитозана (1) и смесей с содержанием наночастиц хитина 1.0 (2), 7 (3), 10 (4) и 20 мас. % (5).

ния поверхностного натяжения растворов хитозана и их смесей с ПЭО и наночастицами хитина ( $\gamma = (45-55) \times 10^3$  Н/м) выше аналогичных значений для раствора алифатического сополиамида ( $\gamma = 33 \times 10^3$  Н/м), электроформование которого характеризуется высокой стабильностью.

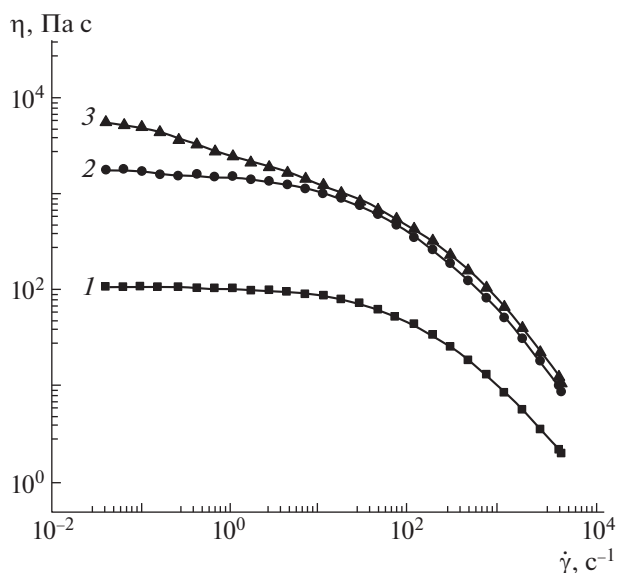
*Реологические свойства растворов хитозана и их смесей с наночастицами хитина и ПЭО*

В работах [27, 28] проведено исследование вязкости растворов хитозана и их смесей с другими полимерами. Проанализировано изменение характеристической вязкости, что важно для оценки молекулярных характеристик полимера. Анализ зависимости характеристической вязкости от концентрации растворов хитозана, свойств ПЭО и его содержания в растворе, влияние вязкости на диаметр нановолокон проведен в работе [28].

Для исследования структурирования раствора в сдвиговом поле, что существенно для волокнообразования, были рассмотрены зависимости вязкости от скорости сдвига. Были получены данные для растворов хитозана различной концентрации с добавками наночастиц хитина, а также ПЭО.

Наночастицы хитина были использованы в качестве наполнителя для получения резорбируемых композиционных нановолокон, а также для придания им большей влагостойкости. На рис. 5 представлена зависимость вязкости от скорости сдвига раствора хитозана и его смесей с наночастицами хитина.

Данные реологических измерений позволяют заключить, что зависимость вязкости от скорости



**Рис. 6.** Зависимость вязкости от скорости сдвига 4%-ного раствора хитозана (1), а также 4%-ного раствора хитозана, содержащего 10 мас. % ПЭО (2) и 10 мас. % ПЭО + 20 мас. % наночастиц хитина (3).

сдвига для всех исследуемых растворов носит нелинейный характер. Для раствора, не содержащего наполнитель (рис. 5, кривая 1), значимое уменьшение вязкости наблюдалось при скорости сдвига более  $10 \text{ с}^{-1}$ . Вязкость раствора хитозана увеличивалась с ростом содержания наночастиц хитина; особенно это заметно при содержании наполнителя более 1 мас. % (кривые 3–5). С повышением содержания наночастиц хитина пороговое значение скорости деформации смещается в сторону меньших значений  $\dot{\gamma}$ . Для смеси, содержащей 20 мас. % наполнителя, зависимость  $\eta(\dot{\gamma})$  приближается к линейной в широком диапазоне скоростей сдвига. Снижение вязкости при увеличении сдвиговых напряжений связано с разрушением исходной структуры раствора и созданием новой, ориентацией в растворе макромолекул хитозана и наночастиц хитина, что характерно, в частности, и для большинства жесткоцепных полимеров [29].

Повышение содержания наполнителя в растворе хитозана сопровождается ростом вязкости и напряжения сдвига, что особенно заметно при низких скоростях сдвига. Это свидетельствует о хорошем взаимодействии частиц хитина с макромолекулами хитозана, высокой адгезии наполнителя и матрицы. Низкое содержание наполнителя в растворе (менее 1 мас. %) мало влияет на реологические свойства раствора хитозана.

На рис. 6 представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для 4%-ного раствора хитозана, содержащего 10 мас. % ПЭО (кривая 1), и такой же композиции, в которую дополнительно

введено 20 мас. % наночастиц хитина (кривая 2). Как видно, введение наночастиц хитина увеличивает вязкость композиции при малых (менее  $1 \text{ с}^{-1}$ ) скоростях сдвига. Второе существенное отличие — уменьшение вязкости раствора, содержащего наночастицы хитина с повышением скорости сдвига в диапазоне  $0.05\text{--}5.0 \text{ с}^{-1}$  и отсутствие такой зависимости для композиции, не содержащей наночастиц. Уменьшение вязкости раствора в поле сдвиговых напряжений свидетельствует о «структурировании» раствора», т.е. об ориентации макромолекул хитозана и анизодиаметричных наночастиц хитина.

В работах [5, 6] показано, что ориентированная структура волокон из хитозана при коагуляционном способе получения формируется на стадии прохождения раствора или его смеси с наночастицами через фильеру. Ориентация частиц наполнителя и макромолекул полимера зависит от скорости подачи раствора полимера, диаметра фильеры, определяющих величину скорости сдвига, возникающей в фильере. Это значение скорости сдвига обеспечивают «структурирование» раствора при прохождении его через фильеру.

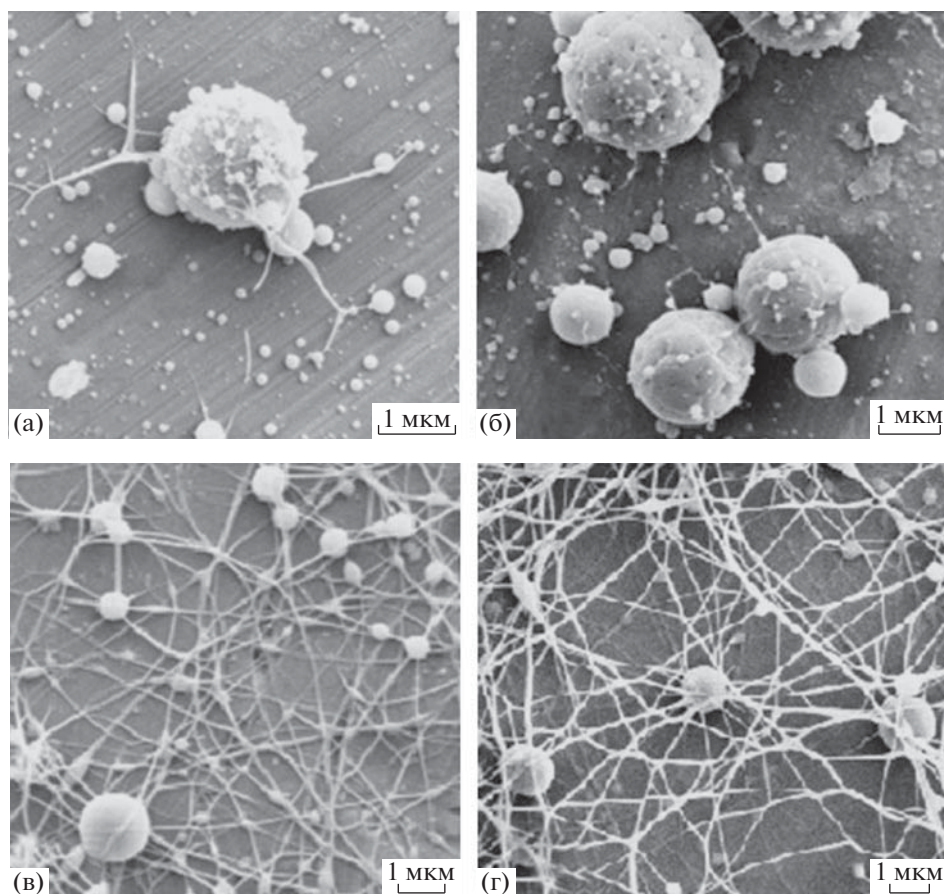
Режим формования волокна подбирался в соответствии с уравнением [30]

$$\dot{\gamma} = \frac{2Q}{\pi R^3},$$

где  $Q$  — скорость подачи полимера,  $R$  — радиус фильеры.

Следует отметить, что для «мокрого формования» волокон чистого хитозана значения  $\dot{\gamma}$  составляют  $10^1\text{--}10^2 \text{ с}^{-1}$ . Именно в этой области наблюдается наибольший угол наклона зависимостей вязкости от скорости сдвига (рис. 5). Формование таких волокон идет с достаточной большой скоростью  $Q = 0.1 \text{ мл/мин}$ . При электроформовании скорость подачи полимера существенно ниже ( $Q = (3\text{--}8) \times 10^{-4} \text{ мл/мин}$ ), при этом скорость сдвига  $\dot{\gamma} = 0.12\text{--}0.31 \text{ с}^{-1}$ . Как видно на рис. 6, в указанной области скоростей сдвига также существует наклон кривых, который отсутствует на аналогичных зависимостях для растворов, не содержащих наночастиц хитина.

Из рис. 5 и 6 следует, что значение вязкости растворов хитозана, содержащих наночастицы хитина, уменьшается в поле сдвиговых напряжений. Особенно это заметно при высоком содержании наночастиц (20 мас. %). Необходимо подчеркнуть, что добавка наночастиц в раствор хитозана, содержащий ПЭО, с одной стороны повышает значение вязкости, с другой — существенно усиливает зависимость ее от скорости сдвига по сравнению с растворами без наночастиц хитина.



**Рис. 7.** Микрофотографии материалов, полученных методом электроформования растворов хитозана с концентрацией 4 мас. % (а), а также смесей, содержащих 5 (б), 10 (в) и 20 мас. % ПЭО (г).

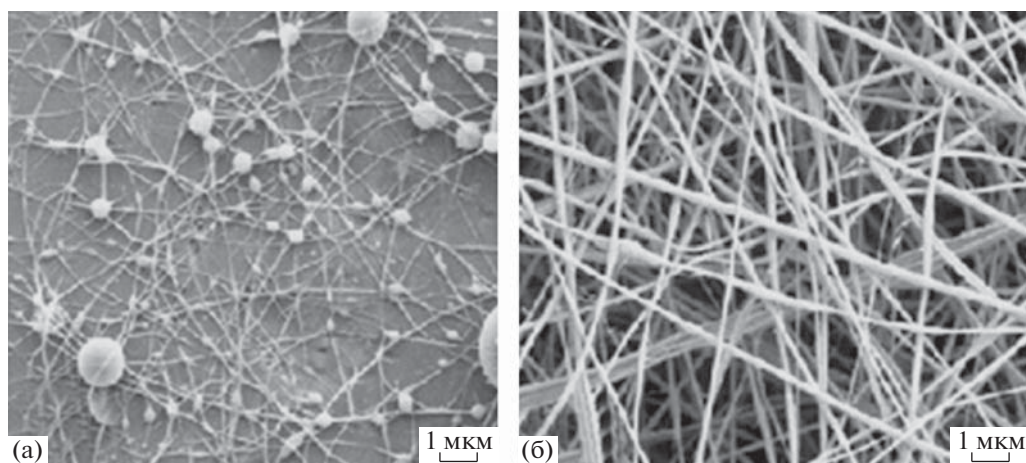
После прохождения через фильеру смесь, содержащая ПЭО и нановолокна хитина, попадает в электрическое поле. Поле высокого напряжения, воздействуя на трехкомпонентную смесь (хитозан–хитин–ПЭО), оказывает наиболее существенное влияние на макромолекулы ПЭО и нановолокна хитина, которые обладают хорошими диэлектрическими свойствами. В результате суммарного ориентационного воздействия сдвигового и электрического полей на раствор хитозана, содержащий ПЭО и нановолокна хитина, происходит формирование волоконной структуры, которая характеризуется отсутствием дефектов в виде капель.

Введение нановолокон хитина в раствор хитозана стабилизирует процесс электроформования волокон и позволяет снизить содержание водорастворимого ПЭО в нановолокнах. Можно полагать, что это окажет положительное влияние на свойства материалов, в первую очередь на их водостойкость.

*Структура композиционных нановолокон на основе хитозана, ПЭО и нановолокна хитина*

На рис. 7 представлены микрофотографии материалов, полученных методом электроформования растворов хитозана с концентрацией 4 мас. %, а также смесей, содержащих 5, 10 и 20 мас. % ПЭО. При электроформовании чистого раствора хитозана, а также смеси, содержащей 5 мас. % ПЭО (рис. 7а и 7б), возникают сферические частицы радиусом 0,5–2,0 мкм, волоконные структуры отсутствуют. Волокна диаметром 60–150 нм, а также сферы радиусом 1,0–2,0 мкм (рис. 7в) образуются при формовании раствора, содержащего 10 мас. % ПЭО.

Волокна диаметром 80–200 нм с включением небольшого количества сферических частиц радиусом 80–200 нм (рис. 7г) формируются из смеси, содержащей 4 мас. % хитозана и как минимум 20 мас. % ПЭО. При введении менее 20 мас. % ПЭО ( $M_w = 9 \times 10^5$ ) количество дефектов (капель, микросфер) на нановолокна заметно увеличивается (рис. 7а–7в). Более того, такие дефектные нановолокна образуются только при очень малой скорости подачи полимера, а увеличение скоро-



**Рис. 8.** Микрофотографии материалов, полученных методом электроформования 4%-ного раствора хитозана, содержащего 10 мас. % ПЭО (а) и 10 мас. % ПЭО + 20 мас. % наночитина (б).

сти приводит к образованию еще больших дефектов в виде капель и существенному уменьшению доли нановолокон.

Введение наночитина в раствор хитозана, содержащий 10 мас. % ПЭО, позволяет получить бездефектную структуру нановолокон. Как следует из рис. 8а, при электроформовании композиции без наночитина, наблюдается значительное количество дефектов в виде капель размером 1 мкм и менее. В то же время нановолокна, содержащие 20 мас. % наночитина, характеризуются практически бездефектной структурой (рис. 8б).

В работах [5, 6] показано, что при формовании композиционных волокон из раствора хитозана с наночитином коагуляционным методом происходит ориентация макромолекул хитозана и наночитина. Такое «структурирование» раствора обусловлено наличием сдвиговых напряжений, которые возникают при прохождении раствора через фильеру. В связи с этим при электроформовании раствора хитозана, содержащего наночитин, можно ожидать более легкого расщепления на микроструи, которые образуют нановолокна на поверхности приемного электрода. Растворы хитозана без наночитина в фильере практически не структурируются, и ориентации макромолекул хитозана не происходит. Помочь волокнообразованию хитозана при электроформовании может введение в раствор хитозана макромолекул ПЭО, как это уже было показано ранее в ряде публикаций (см., например, работу [28]). Высокомолекулярный ПЭО в силу своих диэлектрических свойств под действием электрического поля высокого напряжения способен к ориентации и волокнообразованию. В свою очередь ориентация макромолекул ПЭО может способствовать ори-

ентации макромолекул хитозана, что и способствует электроформованию хитозановых нановолокон. Тем не менее, уменьшение в растворе хитозана концентрации ПЭО с  $M_w = 9 \times 10^5$  (менее 20 мас. % по отношению к хитозану) приводит к формированию дефектных волокон. Восстановить качество формируемых нановолокон при снижении концентрации ПЭО удастся только при введении в раствор хитозана вместо ПЭО наночитина. Как показали наши исследования, введение в раствор хитозана наночитина в количестве вплоть до 20 мас. % заметно ускоряет процесс формирования нановолокон в электрическом поле, а также уменьшает их дефектность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электропроводность растворов хитозана, а также жидких смесей, содержащих ПЭО, составляет 2–4 мСм/см, что на три–четыре порядка выше, чем аналогичные значения для полимеров с хорошей формуемостью в электрическом поле (алифатических сополиамидов и ПВС). Величина поверхностного натяжения растворов хитозана с концентрацией 3–4 мас. % практически не изменяется при введении в них ПЭО. Добавка наночитина в раствор хитозана, содержащий 10 мас. % ПЭО, незначительно повышает электропроводность и поверхностное натяжение смеси. В то же время введение наночитина в раствор хитозана существенно влияет на зависимость вязкости раствора полимера от скорости сдвига, которая свидетельствует об ориентации наночастиц хитина и макромолекул хитозана в сдвиговом поле. В этой связи можно предположить, что именно реологические характеристики раствора хитозана с ПЭО и наночитином являются определяющими для того, чтобы



прогнозировать получение качественных нановолокон методом электроформования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Muzzarelli R.A.A., Morganti P., Morganti G., Palombo P., Palombo M., Biagini G. // Carbohydr. Polymers. 2007. V. 70. № 3. P. 274.
- Ok J., Lee J.M., Kim J.H., Kim J., Kweon H.Y., Jo Y.Y., Park Ch.H. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2012. V. 100. № 8. P. 2018.
- Shishatskaya E.I., Volova T.G., Efremov S.N. // J. Mater. Sci., Materials in Medicine. 2004. V.15. P. 719.
- Rahmanian-Schwarz A., Held M., Knoeller T., Stachon S., Schmidt T., Schaller H.-E., Just L. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2014. V. 102. № 4. P. 1173.
- Добровольская И.П., Дресвянина Е.Н., Юденко А.Н., Попрядухин П.В., Ивановка Е.М., Юдин В.Е. // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2014. № 4(206). С. 74.
- Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Neelov I.M., Dresvyanina E.N., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M., Elokhevskii V.Yu., Kasatkin I.A., Okrugin B.M., Morganti P. // Carbohydr. Polymers. 2014. V. 108. P. 176.
- Seyednejad H., Gawlitta D., Kuiper R.V., Bruin A., van Nostrum C.F., Vermonden T., Dhert W.J.A., Hennink W. E. // Biomaterials. 2012. V. 33. P. 4309.
- Dobrovolskaya I.P., Popryadukhin P.V., Yudin V.E., Ivan'kova E.M., Elokhevskiy V.Yu., Weishauptova Z., Balik K. // J. Mater.Sci. Mater. Med. 2015. V. 26. № 1. P. 1.
- Surrao D.C., Waldman S.D., Amsden B.G. // Acta Biomater. 2012. V. 8. P. 3997–4006.
- Shoichet M.S. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 581.
- Duan B., Dong C., Yuan X., Yao K. // J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 2004. V. 15. P. 797.
- Флеров Г.Н., Барашенков В.С. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. № 2. С. 351.
- Mulder M. // Basic Principles of membrane technology Center for Membrane Science and Technology. University of Twente, The Netherlands. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 564.
- Baumgartner P.K. // J. Coll. Inter. Sci. 1971. V. 36. V. 71.
- Попрядухин П.В., Добровольская И.П., Юдин В.Е., Ивановка Е.М., Смолянинов А.Б., Смирнова Н.В. // Цитология. 2011. № 12. С. 952.
- Ro@šic R., Pelipenko J., Kocbek P., Baumgartner S., Be@šter-Rog@ač M., Kristl J. // Eur. Polym. J. 2012. V. 48. P. 1374.
- Schiffman J.D., Schauer C.L. // Polym. Revs. 2008. V. 48. P. 317.
- Ohkawa K., Cha D., Kim H., Nishida A., Yamamoto H. // Macromol. Rapid Commun. 2004. V. 25. P. 1600.
- Spasova M., Manolova N., Paneva D., Rashkov I. // Preparation of Chitosan-containing Nanofibers by Electrospinning of Chitosan/poly(ethylene oxide) Blend Solutions// e-Polymers. 2004. V. 56. P. 1.
- Li L., Hsieh Y.-L. // Carbohydr. Res. 2006. V. 341. P. 374.
- Сонина А.Н., Вихорева Г.А., Велешко И.Е., Велешко, А.Н., Дроздова М.Г., Марквичева Е.А., Гальбрайт Л.С. // Хим. волокна. 2013. № 2. С. 20.
- Сонина А.Н., Вихорева Г.А., Моргунов Г.К., Гальбрайт Л.С. Химические волокна. 2012. № 2. С. 7–10.
- Хоменко А.Ю., Попрядухин П.В., Богомолова Т.Б., Добровольская И.П., Мамагулашвили В.Г., Шепелев А.Д., Чвалун С.Н., Юдин В.Е., Ивановка Е.М. // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 9–10. С. 41.
- Dobrovol'skaya I.A., Kasatkin I.A., Yudin V.E., Ivan'kova E.M., Elokhevskii V.Yu. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 1. P. 52.
- Лишанский И.С., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Комаровская Э.Э., Шубин В.Е., Сахаров Н.А. // Высокмолек. соед. Б. 1991. Т. 31. № 6. С. 413.
- Gatti J.W., Smithgale M.C., Parajape S.M., Rolfes R.J., Parajape M. // Biomed. Microdevices. 2013. V. 15. P. 887.
- Козырева Е.В., Дмитриев Ю.А., Шиповская А.Б., Коссович Л.Ю. // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Серия химия, биология, экология. 2011. Т. 11 Вып. 1. С. 22.
- Дмитриев Ю.А. Дис. ... канд. хим. наук. М: МИТХТ, 2011.
- Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М.: Химия, 1992.
- Перепелкин К.Е. // Карбоцепные синтетические волокна / Под ред. К.Е. Перепелкина. М.: Химия, 1973. С. 165.