

УДК 677.469

Е. Н. Древяснина^{1,2}, И. П. Добровольская¹, А. В. Внучкин², П. В. Попрядухин¹¹ Учреждение Российской Академии наук Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии наук 199004 РФ, Санкт-Петербург, Большой пр., 31² Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна 191186 РФ, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ ХИТОЗАНА

© 2011, Е. Н. Древяснина, И. П. Добровольская, А. В. Внучкин, П. В. Попрядухин

Получены хитозановые волокна из 4%-ого раствора полимера в 2%-ого уксусной кислоте, осадитель — спирто-щелочная смесь. Проведено исследование влияния скорости сдвига раствора полимера и степени фильерной вытяжки на механические свойства волокон. Определены оптимальные параметры процесса формирования волокон из хитозана ■

Ключевые слова ■ волокна на основе хитозана; коагуляционный метод формирования; скорость сдвига раствора полимера; фильерная вытяжка; механические свойства

Receipt and Behaviour of Chitosan Fibers

Chitosan fibers were obtained from 4 % of polymer solution in 2 % of acetic acid, where the coagulation bath was alcohol-alkali mixture. Effect of the shear rate of polymer solution and the level of draw plate on mechanical properties of fibers was obtained. Optimum parameters of chitosan fibres formation are defined ■

Key words ■ chitosan fibers; coagulation forming method; shear rate of polymer solution; draw plate; mechanical characteristics

Введение

Большой интерес к хитозану, производному природного полисахарида хитина, обусловлен его биосовместимостью, биодegradуемостью, бактерицидностью, высокими сорбционными характеристиками, а также экологичностью переработки [1–4]. Хитозан широко используется в фармакологии, косметологии, пищевой, текстильной, кожевенной промышленности и ряде других областей [2, 3]. Перспективными материалами на основе хитозана являются хирургические шовные нити, матрицы для клеточных технологий — адгезии, пролиферации и дифференцировки клеток.

В работах [3], [5–12] описаны структура и свойства волокон из хитозана, полученных коагуляционным методом. Установлено, что оптимальным растворителем является 2-й % водный раствор уксусной кислоты. Осаждение, как правило, проходит в растворах едкого натра, либо смеси спирта и воды, либо смеси спирта и водного раствора NaOH, водного раствора NaOH и серной кислоты в различных процентных соотношениях [5–12].

Целью работы является исследование влияния условий формирования: скорости сдвига при прохождении раствора хитозана через фильеру, величины фильерной вытяжки на прочностные и деформационные свойства волокон из хитозана.

Материалы и оборудование

Для получения хитозановых и композитных волокон использовали хитозан (поли-N-ацетил-D-глюкозамин), производства фирмы Fluka Chemie,

BioChemika line, MM 255 — кДа, степень деацетилирования — 80%, зольность 0,5%.

Хитозан растворяли в 2%-ом водном растворе уксусной кислоты при постоянном перемешивании, не менее 120 минут, концентрация полимера в растворе составляла 4 масс.%. Полученные растворы фильтровали, затем обезвоздушивали в течение трех часов при давлении 0,1 атм.

Волокна формировали по коагуляционному методу на лабораторной установке ИВС РАН (рис. 1). Установка позволяет получать поли- и монофиламентные нити, варьировать величины фильерной и пластификационной вытяжек, температуру и время сушки, скорости подачи раствора полимера и приемки готового волокна. Осадителем являлась спирто-щелочная смесь, содержащая 10%-й водный раствор NaOH и C₂H₅OH в соотношении 1:1. Формование моноволокон проводили через фильеру диаметром 0,6 мм, скорость истечения раствора из фильеры V варьировали от 0,05 до 0,5 мм/с, время осаждения — 80–200 с. Степень фильерной вытяжки λ изменяли от –40% до 120%. Волокно промывали в дистиллированной воде, затем сушили при T = 20 °C в течение трех часов.

Микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы Carl Zeiss (Supra-55 VP). Реологические свойства раствора хитозана в уксусной кислоте проводили на реометре MCR-301 фирмы Anton Paar.

Измерения механических свойств волокон проводили на установке УМИВ, база испытания — 15 мм, скорость нагружения — 1 мм/мин. Перед испытаниями

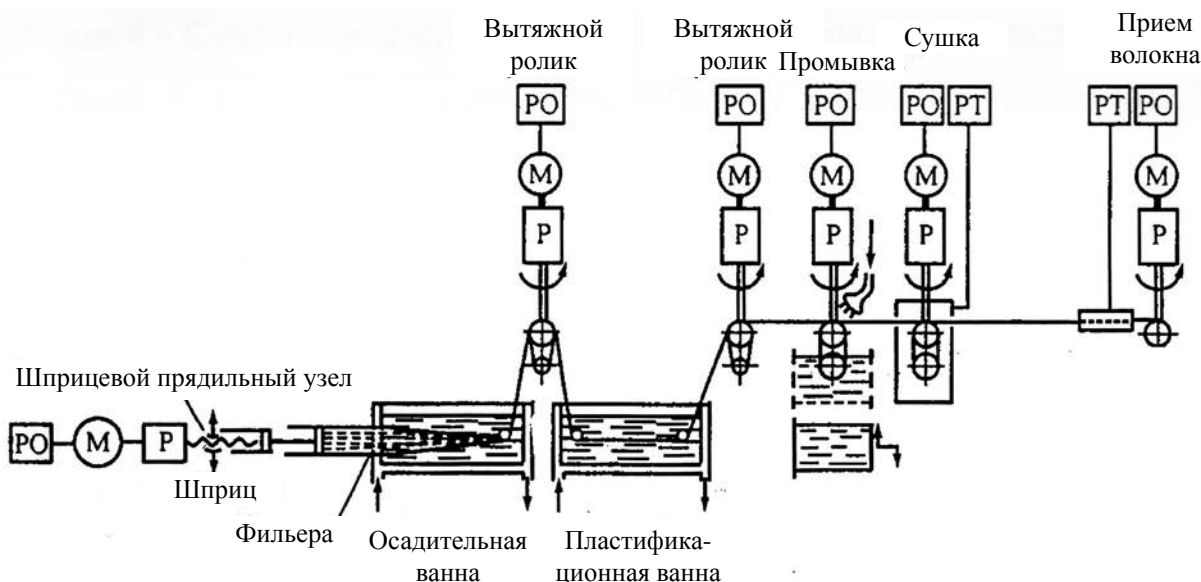


Рис. 1. Схема лабораторной установки ПИФМ-01

волокна были выдержаны при нормальных климатических условиях не менее 24 часов.

Результаты и их обсуждение

Зависимости условной вязкости η растворов хитозана разной концентрации от скорости сдвига ∇V приведены на рис. 2. Эти зависимости в широком интервале величин ∇V имеют сложный нелинейный характер, их вид близок для растворов разной концентрации.

С повышением содержания полимера в растворе значения вязкости увеличиваются, максимальная концентрация хитозана в 2%-ом растворе уксусной кислоты составляет 4 масс. %. Такой раствор обладает необходимыми гидродинамическими свойствами, позволяющими подавать его через фильеру в широком диапазоне скоростей, сохраняя ламинарность струи в осадителе.

В данной работе проведено исследование влияния скорости сдвига раствора полимера при прохождении его через фильеру ∇V , а также величины фильерной вытяжки волокна λ на их свойства и структуру.

Из соотношения скоростей подачи раствора и его истечения, а также толщины и диаметра фильеры по формуле (1) была оценена величина скорости сдвига раствора хитозана, возникающего при формировании волокна.

$$\nabla V = \left(\frac{D^2}{d^2} - 1 \right) V_1^2 / l, \quad (1)$$

где ∇V — скорость сдвига, D — диаметр шприца, d — диаметр отверстия фильеры, V_1 — скорость подачи полимера, l — толщина фильеры.

Подставив значения V_1 , $D=20$ мм, $d=0,6$ мм, $l=20$ мм, нетрудно сосчитать величину скорости сдвига, возникающего в фильере. В табл. 1 приведены значения ∇V , при которых проводилось формирование волокон, а также их свойства.

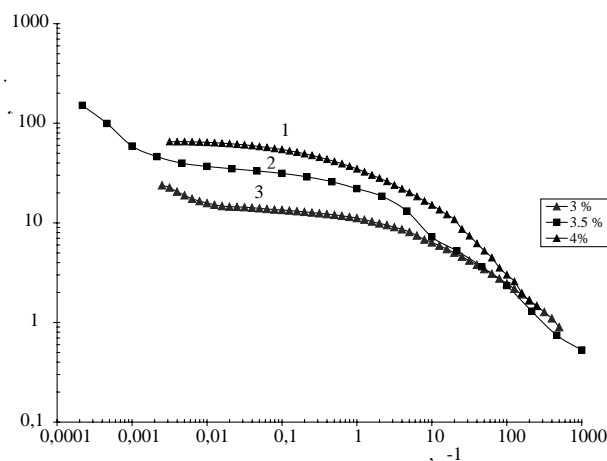


Рис. 2. Зависимости условной вязкости η растворов хитозана разной концентрации от скорости сдвига ∇V

Прочность получаемых волокон зависит от скорости сдвига раствора. Сопоставление полученных значений механических свойств с данными реологических исследований (рис. 2) свидетельствует в пользу структурирования раствора хитозана при прохождении его через фильеру, ориентации макромолекул полимера, и, как следствие, образования упорядоченной анизотропной структуры волокна, что характерно для средне- и жесткоцепных полимеров. Как правило, структурообразование происходит уже при небольших скоростях сдвига. Максимальной прочностью обладают волокна, полученные при $\nabla V=0,3$ с⁻¹ (скорости подачи раствора 0,1 мм/мин). При формировании наблюдается равномерное истечение струи полимера, время осаждения составляет 160 с.

Увеличение скорости сдвига приводит к упорядочиванию его структуры, о чем свидетельствует уменьшение эффективной вязкости раствора (рис. 2). Но в то же время увеличение скорости сдвига сокращает время пребывания полимера в осадительной ванне,

Таблица 1. Получение и свойства волокон хитозана

№	Скорость сдвига, ∇V , c^{-1}	Скорость подачи полимера, V , мм/мин	Фильтрная вытяжка, λ , %	Диаметр расчетный, d , мкм	Прочность, σ , МПа	Модуль, E кг/мм ²	Удлинение при разрыве, ε , %
1	0,15	0,05	-44	150	74	168	37,2
2	0,30	0,1	-44	150	102	336	44,9
3	0,60	0,2	-40	160	60	161	48,4
4	1,5	0,5	-42	180	58	214	31,4
5	0,3	0,1	0	120	168	683	12,1
6	0,3	0,1	50	80	218	746	8,3
7	0,3	0,1	100	70	240	511	5,5
8	0,3	0,1	120	70	225	720	4,9

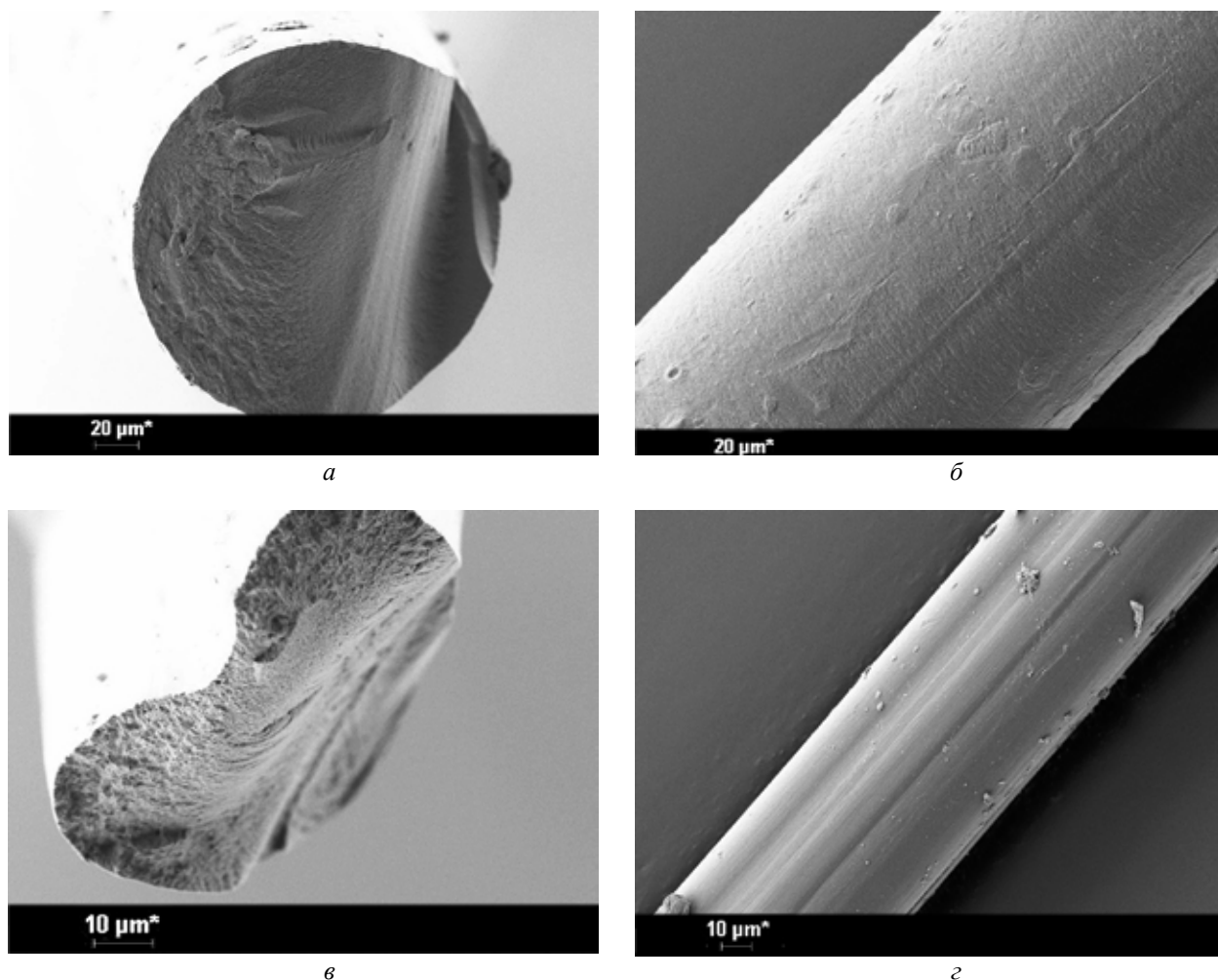


Рис. 3. Микрофотографии волокон хитозана: *а, б* — волокно получено в равновесных условиях при скорости сдвига $0,30 c^{-1}$; *в, г* — волокно получено с вытяжкой 100% при скорости сдвига $0,3 c^{-1}$

увеличивается неравномерность волокон, что несколько снижает механические свойства волокон.

Для изучения влияния величины фильтр­ной вытяжки на свойства волокон, формование велось при скорости сдвига $0,3 c^{-1}$ (скорости подачи раствора $0,1$ мм/мин).

Образцы № 1–4 получены в равновесных условиях, в процессе осаждения, промывки и сушки на них не действовали растягивающие напряжения. Усадка при осаждении составляла 40–44%. Полученные волокна обладают ровной, гладкой поверхностью,

их поперечное сечение однородно имеет правильную круглую форму (рис. 3). Это свидетельствует о полном осаждении волокна, равномерной коагуляции полимерной струи по всему объему.

С увеличением степени вытяжки до 100% уменьшается диаметр волокон d , увеличивается их прочность σ , уменьшается удлинение при разрыве ε (табл. 1). Изменение механических свойств носит экспоненциальный характер (рис. 4). Формование волокон в этом режиме идет стабильно, без разрыва струи или осажденного волокна. Дальнейшее увеличение

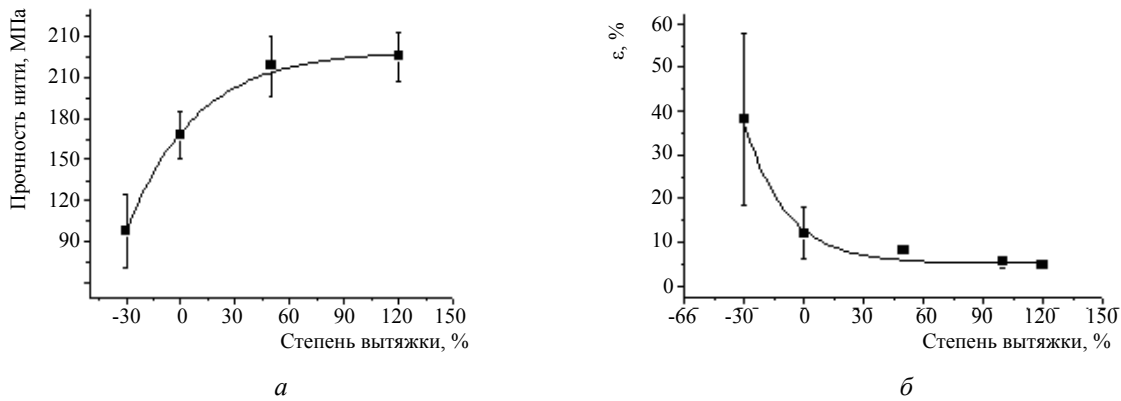


Рис. 4. Механические свойства волокон, полученных с разной вытяжкой: *a* — относительная разрывная нагрузка; *б* — удлинение при разрыве

степени вытяжки приводит к разрыву волокна при формовании, нестабильности процесса формования. Максимальная вытяжка при данной скорости сдвига составляет 120%.

Поверхность вытянутых волокон гладкая, просматривается образование фибрилл. Поперечное сечение волокон, полученных с вытяжкой, имеет бобовидную форму (рис. 3, в), что характерно для большинства волокон, получаемых коагуляционным методом. Это связано с действием на влажное волокно, находящееся в приемном ролике, сжимающих напряжений, возникающих при вытяжке.

Применение волокон на основе хитозана

Волокна на основе хитозана перспективны для получения рассасывающихся шовных нитей; матриц для клеточных технологий — адгезии, пролиферации и дифференцировки клеток. В текстильной промышленности применение смесовых нитей, содержащих хитозановые волокна, позволяет получить текстильные материалы и изделия с улучшенными гигиеническими характеристиками, повышенными бактерицидными свойствами.

Выводы

Получены волокна из хитозана из 4%-го раствора полимера в 2%-й уксусной кислоте, осадитель — спирто-щелочная смесь.

Структурирование раствора хитозана происходит в поле сдвиговых напряжений, возникающих при прохождении его через фильеру.

Механические свойства волокна зависят от скорости сдвига. Максимальной прочностью обладают волокна, полученные при $\nabla V = 0,3 \text{ с}^{-1}$.

С увеличением степени вытяжки наблюдается увеличение прочности волокон, снижение величины удлинения при разрыве. Зависимость изменения механических свойств носит экспоненциальный характер. Максимальная вытяжка при скорости сдвига $\nabla V = 0,3 \text{ с}^{-1}$ составляет 120%.

Волокна на основе хитозана имеют упорядоченную анизотропную структуру с однородным сечением.

Благодарности

Авторы благодарят В. Е. Юдина (ИВС РАН) за обсуждение результатов работы, а также Е. М. Ивановку, В. Ю. Елаховского (ИВС РАН) за помощь при выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П1273 от 09.06.2010 г.).

Список литературы

1. Вихорева Г. А., Гольбрайх Л. С. Пленки и волокна на основе хитина и его производных. // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. — М.: Наука, 2002. — С. 54–278.
2. Агеев Е. П./Вихорева Г. А., Зоткин М. А., Н. Н. Матушкина, В. И. Герасимов, С. Б. Зезин, Е. С. Оболонкова // Высокомолек. соед. — 2004. — Т. 46. — С. 2035–2041.
3. Tomura H./Tsuruta Yu, Itoyamak K., Worakitkanchanakulc W., Rujiravanitc R., Tokuraa S. // Carbohydrate polymers. — 2004. — V. 56. — P. 205–211.
4. Liu Y., Liu Z., Yu J., Hu Z. // Journ. of Macromolec. Science. — В: Physics, 2008. — V. 47. — P. 392–400.
5. Добровольская И. П./Попрядухин П. В., Хоменко А. Ю., Дресвянина Е. Н., Юдин В. Е., Елаховский В. Ю., Чвалун С. Н., Сапрыкина Н. Н., Масленникова Т. П., Корыткова Э. Н. // Высокомолек. соед. — 2011. — Т.15. — № 5. — С. 1–7.
6. Agboh O. C., Qin Y. // Polymers for Advanced Technologies. — 1997. — V.5. — P. 355–365.
7. Ravi M. N. V. Kumar Chitin and chitosan: A review // Bull. Mater. Sci. — 1999. — Vol. 22. — № 5, August. — P. 905–915.
8. Rathke D. T., Hudson S. M. // J. M. S. — Rev. Macromol. Chem. Phys. — 1994. — C.34 (3). — P. 375–437.
9. Илларионова Е. Л./Калинина Т. Н., Чуфарова Т. И., Хохлова В. А. // Хим. Волокна. — 1995. — № 6. — С. 18–22.
10. East G. C., McIntyre J. E. and Qin Y. // Elsevier Applied Science, London. — 1989. — P. 757–763.
11. Muzzarelli R. A. A. Natural Chelating polymers, Pergamon Press. — New York. — 1973. — P. 150.
12. Tokura S./Nishimura S., Nishi N., Nakamura K., Hasegawa O., Sashiwa H., and Sashiwa H., and Seo H. // Sen i Gakkaishi. — 1987. — V. 43 (6). — P. 288–293.