

УДК 677.469

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ХИТОЗАНОВЫХ ВОЛОКОН

*Е.Н. Дресвянина, И.П. Добровольская, П.В. Попрядухин, В.Е. Юдин,
Е.М. Иванькова, В.Ю. Елоховский, А. Ю. Хоменко*

*Учреждение Российской Академии наук Институт высокомолекулярных соединений
РАН, 199004 Санкт-Петербург, Большой пр.В.О., д.31*

Введение

Большой интерес к хитозану, производному природного полисахарида хитина, обусловлен его биосовместимостью, биodeградируемостью, бактерицидностью, высокими сорбционными характеристиками, а также экологичностью переработки [1-4]. Хитозан широко используется в фармакологии, косметологии, пищевой и текстильной промышленности [2,3,5]. Перспективными материалами на основе хитозана являются хирургические шовные нити, а также матрицы для клеточных технологий [6,7]. В текстильной промышленности применение смесовых нитей, содержащих хитозановые волокна, позволяет получить текстильные материалы и изделия с улучшенными гигиеническими характеристиками, повышенными бактерицидными свойствами.

В работах [3, 7-13] описаны структура и свойства волокон из хитозана, полученных коагуляционным методом. Показано, что оптимальным растворителем для хитозана является 2 % водный раствор уксусной кислоты; осадителем могут быть растворы NaOH, смеси спирта и воды, смеси спирта и водного раствора NaOH, водного раствора NaOH и серной кислоты.

Исследование влияния реологических свойств раствора хитозана на ориентацию макромолекул полимера и анизодиаметричных наночастиц наполнителя начато в работе [7], в которой приводятся данные о двухфазной структуре волокон из хитозана, содержащих кристаллиты С- (солевой) и О- (основной) форм. Эти волокна, а также композитные волокна, содержащие в качестве наполнителей нанотрубки Mg-хризотила, характеризуются анизотропной структурой – ориентацией как кристаллитов хитозана, так и частиц Mg-хризотила относительно оси волокна. Можно предположить, что двухфазность кристаллической структуры обусловлена недостаточностью времени осаждения волокна, при котором происходит переход С- формы хитозана в О-форму.

Поэтому необходимо определить оптимальное время пребывания свежесформованного волокна в осадительной ванне, в течение которого происходит полное осаждение волокна, образование кристаллитов О-формы полимера.

Целью настоящей работы является исследование влияния на структуру, прочностные и деформационные свойства волокон из хитозана технологических параметров формования: скорости подачи раствора полимера; времени осаждения, величины вытяжки.

Материалы и оборудование

Для получения хитозановых и композитных волокон использовали хитозан производства фирмы Fluka Chemie, BioChemika line, $M_n = 255$ кДа, степень деацетилирования 80 %, зольность 0.5%.

Хитозан растворяли в 2%-м водном растворе уксусной кислоты при постоянном перемешивании, не менее 120 минут, концентрация полимера в растворе составляла 4 мас.%. Полученные растворы фильтровали, затем обезвоздушивали в течение трех часов при давлении 0.1 атм.

Волокна формировали по коагуляционному методу на лабораторной установке ИВС РАН [14]. 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 10%-го водного раствора NaOH и C_2H_5OH в соотношении 1:1. Формование моноволокон проводили через фильеру диаметром 0,6 мм, скорость подачи раствора (Q) варьировали от 0,05 до 0,5 мл/мин, время осаждения - от 50 до 320 с. Степень фильерной вытяжки (λ) изменяли от отрицательных значений -40% (усадка волокна) до 120%. Волокно промывали в дистиллированной воде, затем сушили при температуре 50° С в течение 3 мин.

Микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra-55 VP фирмы Carl Zeiss. Исследования структуры проводили методом большеугловой рентгеновской дифракции на установке УРС - 2 с точечной коллимацией; использовалось $Cu K_{\alpha}$ - излучение.

Реологические свойства раствора хитозана в уксусной кислоте проводили на реометре MCR-301 фирмы Anton Paar в измерительном узле DG26.7-SN4044 (двойные коаксиальные цилиндры) в сдвиговом режиме испытаний.

Измерения механических свойств волокон проводили на установке УМИВ, база испытания - 15 мм, скорость нагружения – 1 мм/мин. Перед испытаниями волокна выдерживались при нормальных климатических условиях (относительной влажности 66 %) не менее 24 часов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости вязкости η растворов хитозана разной концентрации от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Видно, что зависимости имеют нелинейный характер - с увеличением скорости сдвига выше некоторого значения угол наклона кривых существенно увеличивается, что свидетельствует об уменьшении вязкости растворов при увеличении скорости сдвига. Уменьшение вязкости растворов в поле сдвиговых напряжений возможно при изменении структуры раствора, в частности при переходе от изотропного состояния к анизотропному – ориентации макромолекул хитозана. Формирования анизотропной структуры раствора под действием сдвигового поля характерно для большинства жесткоцепных полимеров [15].

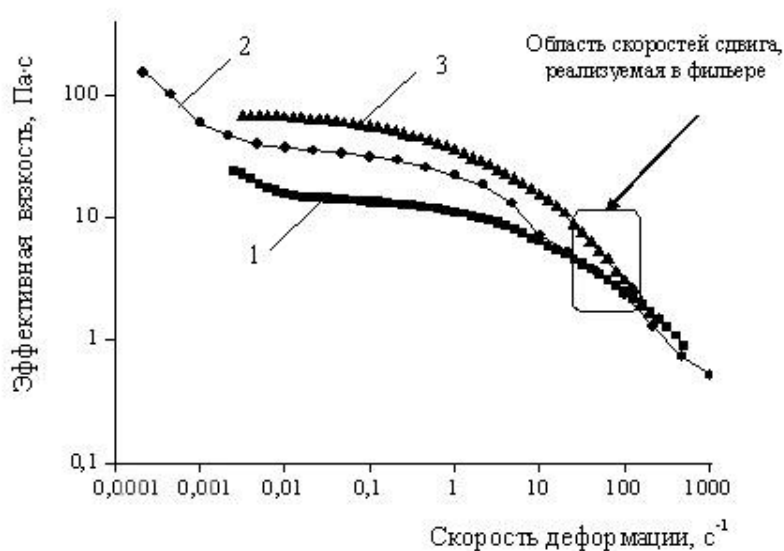


Рис. 1. Зависимость вязкости η растворов хитозана с концентрацией 3,0; 3,5 и 4,0 мас.% (кривые 1, 2, 3) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

Следует отметить, что с изменением концентрации полимера характер зависимости η ($\dot{\gamma}$) сохраняется. При повышении концентрации раствора хитозана

значения вязкости увеличиваются, максимальная концентрация хитозана в 2% растворе уксусной кислоты составляла 4 мас.%. Такой раствор обладал необходимыми гидродинамическими свойствами, позволяющими подавать его через фильеру в широком диапазоне скоростей, сохраняя ламинарность струи в осадителе.

В работе проведено исследование влияния скорости подачи раствора полимера Q , скорости сдвига раствора полимера при прохождении его через цилиндрическую фильеру $\dot{\gamma}$, времени осаждения, а также величины вытяжки волокна λ на свойства и структуру волокон хитозана. Из теории капиллярной вискозиметрии известно [16], что для капилляра радиусом R средняя скорость сдвига $\dot{\gamma}$ связана со скоростью подачи раствора полимера Q соотношением:

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

Подставив значения Q и радиуса фильеры $R= 0,3$ мм, нетрудно сосчитать величину скорости сдвига, возникающей в фильере при формировании волокна.

В таблице 1 приведены значения скорости подачи полимера Q , скорости сдвига $\dot{\gamma}$, времени осаждения t , величины вытяжки λ , при которых проводилось формирование волокон.

Таблица 1. Параметры получения волокон из хитозана

№ образца	Скорость подачи полимера, Q , мл/мин	Скорость сдвига, $\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Время осаждения, t , с	Вытяжка, λ , %
1	0,05	19,65	320	-40
2	0,1	39,3	160	-42
3	0,2	78,6	80	-40
4	0,5	196,5	35	-44
5	0,1	39,3	160	0
6	0,1	39,3	160	50
7	0,1	39,3	160	100
8	0,1	39,3	160	120

Изменение скорости подачи раствора полимера Q позволило варьировать как величину скорости сдвига, возникающей при прохождении раствора полимера через фильеру, так и время осаждения волокна. Из полученных данных следует, что при времени осаждения 160 с, поперечное сечение волокна однородно, отсутствует более

плотная оболочка и менее плотная сердцевина (ядро), соответствующие различным кристаллическим модификациям. Это видно на электронных микрофотографиях волокон, полученных при скорости подачи $Q = 0,1$ мл/мин, в равновесных условиях, и волокон, подвергнутых вытяжке $\lambda = 100\%$ (рис. 2).

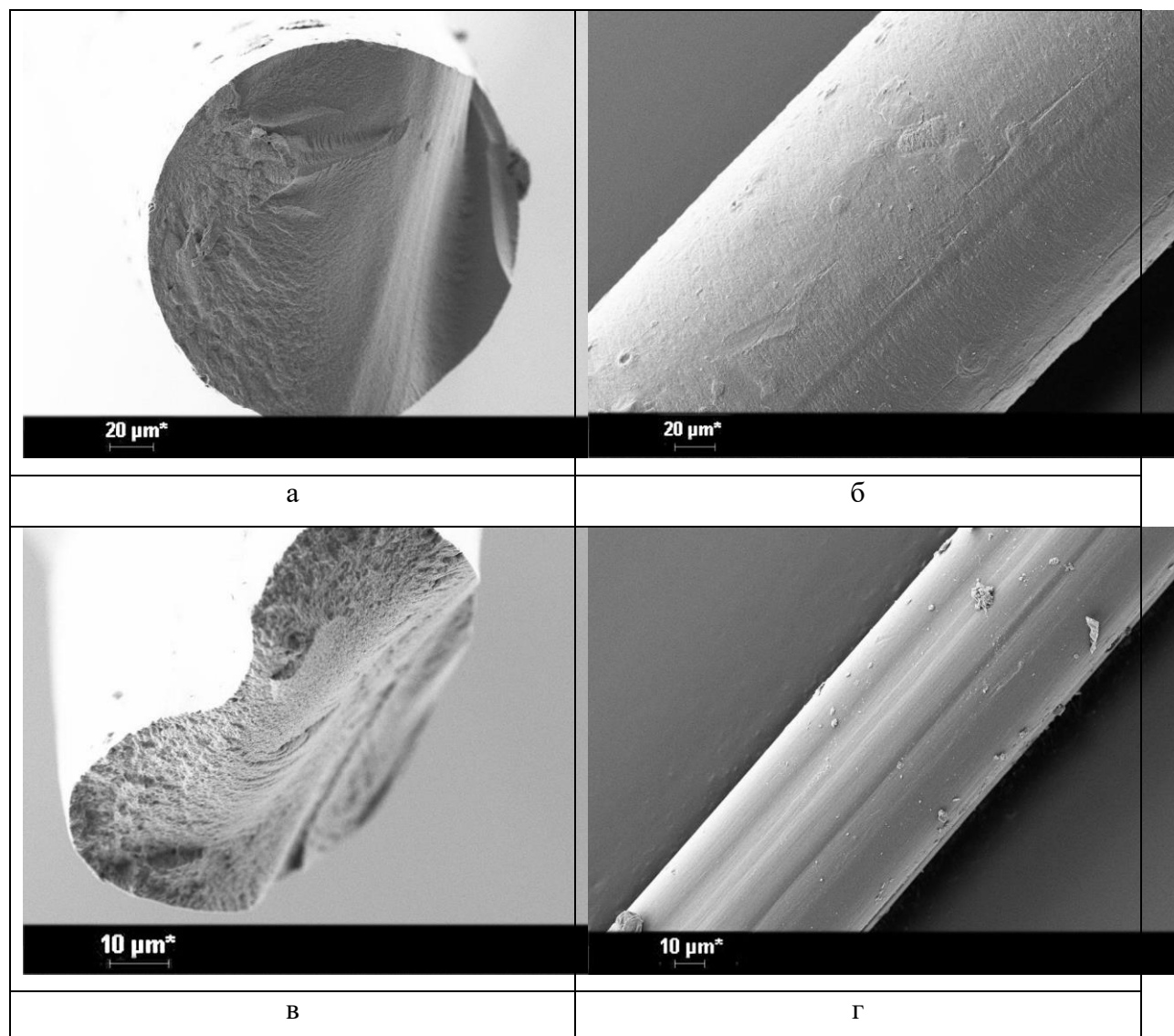


Рис. 2. Микрофотографии волокон хитозана, полученных при скорости подачи раствора $Q = 0,1$ мл/мин: а), б) – волокно получено в равновесных условиях (образец №2; в, г) – волокно с вытяжкой $\lambda = 100\%$ (образец № 7).

При получении волокон в равновесных условиях (№№ 1-4), в процессе осаждения, промывки и сушки на них не действовали растягивающие напряжения. Усадка (отрицательная вытяжка) при осаждении и сушке составляла 40–44 %. Полученные волокна обладают ровной, гладкой поверхностью, их поперечное сечение

однородно, имеет правильную круглую форму (рис. 2а, б). Это свидетельствует о полном осаждении волокна, равномерной коагуляции полимерной струи по всему объему.

Поверхность вытянутых волокон гладкая, просматривается образование фибрилл. Поперечное сечение волокон, полученных с вытяжкой, также гомогенно, но имеет бобовидную форму (рис. 2 в, г), последнее характерно для большинства волокон, получаемых коагуляционным методом. Это связано с действием на влажное волокно, находящимся на приемном ролике, сжимающих напряжений, возникающих при вытяжке.

Как показали исследования, с увеличением степени вытяжки до 100% уменьшается диаметр волокон d , увеличивается их прочность σ , уменьшается удлинение при разрыве ε (таблица 2). Дальнейшее увеличение степени вытяжки приводит к разрыву волокна при формовании, нестабильности процесса формования. Максимальная вытяжка при скорости подачи полимера $Q = 0,1$ мл/мин составляет 120%.

Таблица 2. Свойства волокон хитозана

№ образца	Диаметр d , мкм	Прочность, σ , МПа	Модуль, E , ГПа	Удлинение при разрыве, ε , %
1	150±	74±9	2,62±0,9	37,2±13,0
2	150±	102±16	3,36±0,7	44,9±10,4
3	160±	60±23	1,61±0,9	48,4±10,3
4	180±	58±14	2,24±0,6	31,4±11,1
5	120±	168±9	6,33±0,8	12,1±1,4
6	80±	218±25	7,46±2,3	8,3±1,3
7	70±	219±17	7,93±1,0	7,2±2,8
8	70±	225±18	7,20±0,9	4,9±0,8

Прочность волокон зависит от скорости подачи раствора полимера и, следовательно, скорости сдвига. Сопоставление значений механических характеристик (табл. 2) с данными реологических исследований (рис. 1) позволяет предположить, что при прохождении раствора полимера через фильеру за счет сдвиговых напряжений происходит ориентации макромолекул полимера. При осаждении образовавшаяся анизотропная структура фиксируется и как следствие, образуется упорядоченная ориентированная структура волокна. Следует отметить, что ориентация кристаллитов волокон хитозана практически не зависит от степени вытяжки. Такая картина характерна для средне- и жесткоцепных полимеров [15].

Наличие ориентации кристаллитов подтверждают данные рентгеноструктурного анализа. Стягивание рефлекса (020) к экватору рентгенограммы в виде дуги указывает на наличие преимущественной ориентации кристаллитов хитозана относительно оси волокна (рис. 3). Фактор ориентации, рассчитанный по рефлексу (020) по методу [17] составляет -0,3.

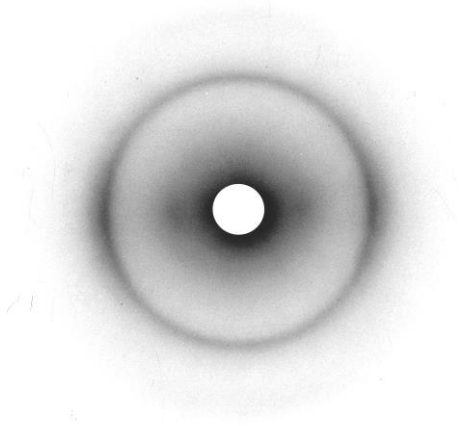


Рис. 3. Большеугловая рентгенограмма волокна из хитозана

Как правило, структурообразование происходит уже при небольших скоростях сдвига. Максимальной прочностью обладают волокна, полученные при скорости подачи раствора 0,1 мл/мин ($\dot{\gamma} = 39,3 \text{ c}^{-1}$). При формировании наблюдалось равномерное истечение струи полимера, время осаждения составляло 160 с. Формование волокон в этом режиме стабильно, без разрыва струи или осажденного волокна.

Увеличение скорости сдвига приводит к упорядочиванию его структуры, о чем свидетельствует уменьшение эффективной вязкости раствора. В то же время увеличение скорости сдвига сокращает время пребывания полимера в осадительной ванне, что несколько снижает их механические свойства. Дальнейшее увеличение скорости сдвига, более $196,5 \text{ c}^{-1}$, приводит к нарушению ламинарности струи раствора полимера вплоть до ее разрыва, что существенно осложняет процесс формирования волокна.

Результаты исследования позволяют получать волокна из хитозана, которые можно использовать в качестве резорбируемых шовных нитей, а также в качестве матриц для клеточных и тканезамещающих технологий: создания мышечной, хрящевой тканей, служить основой для создания сосудов и нервов.

- Получены волокна из 4% раствора хитозана в 2% уксусной кислоте, осадитель - спирто-щелочная смесь.
- Показано, что структурирование раствора хитозана происходит в поле сдвиговых напряжений, возникающих при прохождении его через фильеру; волокна из хитозана имеют анизотропную структуру с однородным сечением.
- Механические свойства волокон зависят от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Максимальной прочностью обладают волокна, полученные при $\dot{\gamma} = 39,3 \text{ с}^{-1}$.
- С увеличением степени вытяжки наблюдается увеличение прочности волокон, снижение удлинения при разрыве. Максимальная вытяжка составляет 120%.

Литература

1. Вихорева Г.А., Гольбрайх Л.С. – В сб.: Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. – М.: Наука. 2002. – С.254-278.
2. Агеев Е.П., Вихорева Г.А. и др. // Высокомогл. соед. Сер.А. Т.46. № 12. С. 2035-2041.
3. Tomura H., Tsuruta Yu. et al. // Carbohydr. Polymers. V.56. P.205-211.
4. Liu Y., Liu Z. et al. // Journ. of Macromol. Sci., B: Physics, 2008. V. 47. P.392–400.
5. Ravi Kumar M.N.V., Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A.J.// Chem. Rev. 2004, 104, 6017–6084
6. Попрядухин П.В., Добровольская И.П., и др.// Цитология. 2011. № 12. С. 952-958.
7. Добровольская И.П., Попрядухин П.В., и др. // Высокомогл. соед. Сер.А. 2011.Т.53. №5. С. 726-732.
8. Agboh O.C., Qin Y. // Polym. for Adv. Technol. 1997. V.8. P. 355-365
9. Ravi Kumar M.N.V. // Bull. Mater. Sci. 1999. Vol. 22. №5. P. 905-915.
10. Rathke D.T., Hudson S.M. // J. Macromol. Sci.-Macromol. Chem. Phys. 1994. C34, P. 375-437.
11. Илларионова Е.Л., Калинина Т.Н. и др. // Хим. волокна. 1995. № 6. С. 18-22.
12. Shigehiro Hirano // Macromol. Symp. 2001. № 168. P. 21-30
13. Tokura S., Nishimura S., Nishi N., et al // Sen-i-Gakkaishi. 1987. V. 43. №5. P. 288-293.
14. Михайлов Г.М., Лебедева М.Ф., Панарин Е.Ф., Розов С.М. Способ получения волокна. Пат. 2336095 РФ С2.
15. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. - М.: Химия. 1992. -199с.

16. *Перепелкин К.Е.* Физико-химические основы процессов формования химических волокон.-М.: Химия. 1978. С.55.

17. *Meyer K.H., Pankow G.W.* Helv. Chem. Acta. 1935. V.18. P. 589.

Резюме

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ХИТОЗАНОВЫХ ВОЛОКОН

Е.Н. Дресвянина, И.П. Добровольская, П.В. Попрядухин, В.Е. Юдин,
Е.М. Иванькова, В.Ю. Елоховский

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Получены волокна из хитозана по коагуляционному методу. Формование проводилось из 2% уксусно-кислотного раствора 4% полимера в спирто-щелочной среде. Проведено исследование влияния скорости подачи и скорости сдвига раствора полимера, степени ориентационной вытяжки на структуру и механические свойства волокон. Определены оптимальные параметры процесса формования. Волокна из хитозана обладают анизотропной структурой – преимущественной ориентацией макромолекул относительно оси волокна.

Ключевые слова:

Волокна из хитозана; коагуляционный метод формования; скорость сдвига раствора полимера; фильерная вытяжка; механические свойства.

Abstract

INFLUENCE OF SPINNING CONDITION ON THE PROPERTIES OF CHITOSAN FIBERS

Dresvyanina E.N., Dobrovol'skaya, I.P., Popryadukhin P.V., Yudin V.E., Ivan'kova E.M., Elohovskii V. Yu.

Institute of Macromolecular Compounds RAS, St. Petersburg

Obtained fibers of chitosan by coagulation method. Spinning was carried out from 2% acetic acid solution of the 4% polymer in ethanol-alkali medium. The influence of feed rate and a shear rate of the polymer solution, the drawing ratio on the structure and mechanical properties of fibers. The optimum parameters of the spinning process. Fibers of chitosan have anisotropic structure - the preferred orientation of the macromolecules with respect to the fiber axis.

Keywords:

Fibers of chitosan, the coagulation method of forming, the shear rate of the polymer solution; drawing ratio, mechanical properties.