

14.2

Механические свойства хитозановых нитей, полученных при различных условиях их формования по коагуляционному методу

© Е.Н. Маевская,¹ Е.Н. Дресвянина,^{1,2} А.Н. Юденко,² В.Е. Юдин^{1,3}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 191186 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ma.eka@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 15 января 2018 г.)

Получены нити из хитозана путем его осаждения (коагуляции) из водного раствора уксусной кислоты в спиртово-щелочную среду. Исследованы влияние молекулярной массы хитозана, скорости подачи раствора полимера, степени фильерной вытяжки на механические свойства получаемых нитей. Установлено, что вязкость растворов хитозана зависит от его молекулярной массы: с увеличением молекулярной массы вязкость раствора увеличивается и соответственно концентрация хитозана в растворе, необходимая для формования волокон, снижается. Определены оптимальные параметры процесса формования. Получены полифиламентные нити с различным диаметром элементарных нитей и их количеством.

DOI: 10.21883/JTF.2018.09.46422.15-18

Введение

Одним из наиболее перспективных полимеров для использования в биомедицине является хитозан, получаемый из природного полисахарида хитина путем его деацетилирования [1–3]. Хитозан обладает рядом уникальных свойств, таких как биосовместимость, биodeградируемость, бактерицидность, отсутствие цитотоксичности [4]. В настоящее время активно проводятся исследования по получению биоматериалов из хитозана, в том числе раневых тканевых покрытий, волокнистых, пленочных и блочных пористых материалов для клеточных технологий, а также биорезорбируемых хирургических нитей, позволяющих исключить повторные операции по их удалению [5].

Исследования по разработке способа получения волокон и нитей из хитозана было начато в работах [6,7]. Показано, что оптимальным растворителем для хитозана является 2%-водный раствор уксусной кислоты; осадителем — спиртово-щелочная смесь, подобраны скорости подачи и скорости сдвига раствора полимера, время осаждения, параметры сушки готового волокна. Кратко описаны структура и свойства получаемых монофиламентных нитей из хитозана.

Целью настоящей работы является исследование влияния молекулярной массы хитозана, скорости подачи раствора хитозана, величины фильерной вытяжки волокон в осадительной ванне на механические свойства получаемых моно- и полифиламентных нитей.

Методы и оборудования

Для получения нитей использовали хитозан фирмы „Биопрогресс“ (г. Мытищи) с молекулярной мас-

сой $65 \cdot 10^3$ и степенью деацетилирования 95%, а также хитозан фирмы „BiologHerpe“ (Германия) с молекулярной массой $210 \cdot 10^3$ и степенью деацетилирования 92%. Хитозан растворяли в 2%-м растворе уксусной кислоты, концентрация хитозана в растворе составляла от 5 до 7% для хитозана фирмы „Биопрогресс“ и 4% для хитозана фирмы „BiologHerpe“. Растворы были отфильтрованы и обезвоздушены в течение 24 h.

В работах [6–8] показано, что ориентированная структура волокон из хитозана формируется на стадии прохождения раствора хитозана через фильеру в результате возникающих в ней сдвиговых напряжений. Поэтому для выбора оптимальных параметров формования нитей, обеспечивающих его максимальные прочностные и упругие характеристики, были проведены исследования реологических свойств растворов хитозана. Реологические измерения проводились на реометре Physica MCR 301 фирмы Anton Paar при 20°C по методу „цилиндр в цилиндре“ в режиме сдвигового течения при скоростях сдвига $1–4000 \text{ s}^{-1}$.

Нити формовали по коагуляционному методу, осадителем являлась спиртово-щелочная смесь, содержащая 10%-й водный раствор NaOH и C₂H₅OH в соотношении 1 : 1 [9]. Формование полифиламентных нитей проводили с использованием фильер с количеством отверстий 12, 24, 30 и диаметром отверстий 200 μm, а также фильеры с количеством отверстий 100 и диаметром отверстий 100 μm. Для формования мононитей использовали фильеру диаметром 0.6 mm. Скорость подачи раствора зависела от типа фильеры и варьировала от 3 до 5.0 mm³/s, время осаждения составляло 150 s; степень фильерной вытяжки (λ) изменялась от –20 (усадка) до +120% (растяжение), пластификационная вытяжка составляла 20%. Нить промывали в дистилли-

рованной воде, во вторую промывочную ванну добавляли катионный ПАВ. Затем нити сушили на воздухе при температуре 50°C.

Измерения механических свойств (разрывного напряжения, модуля Юнга и деформации при разрушении) проводили с использованием комплекса для исследования механических свойств фирмы „Инстрон“ 5943. Зажимная длина составляла 100 mm. Перед испытаниями нити выдерживались при нормальных климатических условиях (относительной влажности 66%) не менее 24 h.

Результаты и обсуждения

Исследования реологических свойств (рис. 1) растворов хитозана показали, что исследуемые растворы

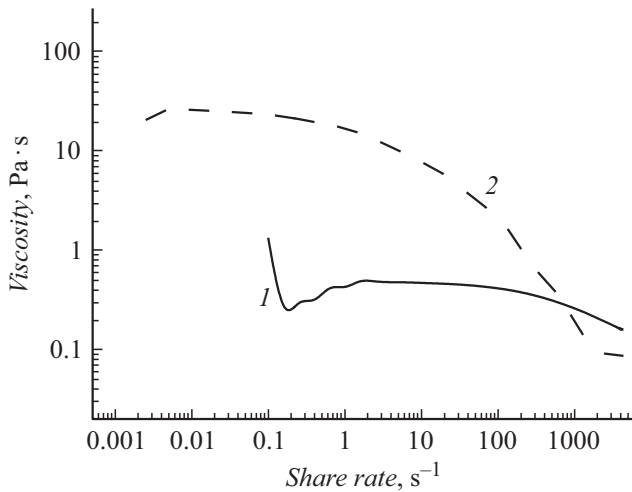


Рис. 1. Зависимости вязкости 4%-х растворов от скорости сдвига для хитозанов с молекулярной массой $65 \cdot 10^3$ (1) и $210 \cdot 10^3$ (2).

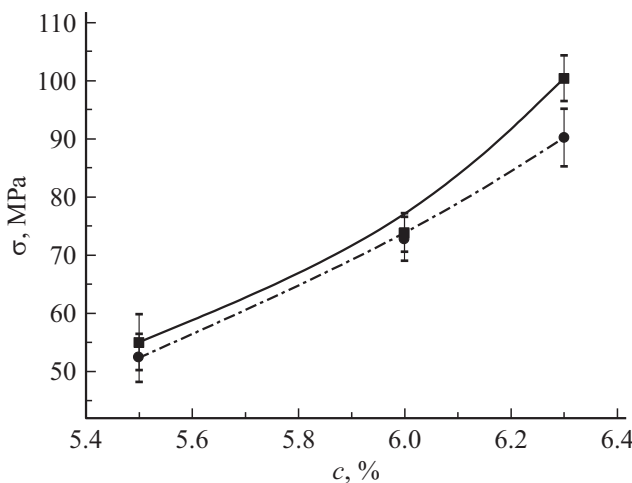


Рис. 2. Зависимость разрывного напряжения σ от концентрации c хитозана с молекулярной массой $65 \cdot 10^3$ в растворе при значениях фильерной вытяжки λ , равных 10% (штрихпунктирная линия) и 30% (сплошная линия), при скорости подачи раствора $v = 5 \text{ mm}^3/\text{s}$.

Таблица 1. Скорости сдвига раствора в зависимости от скорости его подачи и количества отверстий в фильтре

Тип фильеры	Скорость подачи, mm^3/s	Скорость сдвига, s^{-1}
$1 \times 600 \mu\text{m}$	5.0	118
$1 \times 600 \mu\text{m}$	3.3	77.8
$12 \times 200 \mu\text{m}$	1.7	90.23
$24 \times 200 \mu\text{m}$	3.3	87.58
$30 \times 200 \mu\text{m}$	3.3	70.06
$100 \times 100 \mu\text{m}$	1.7	86.62

являются неньютоновскими жидкостями; с увеличением скорости сдвига вязкость растворов уменьшается, что свидетельствует об ориентации макромолекул хитозана и формировании анизотропной структуры растворов под действием сдвигового поля [7]. При этом вязкость растворов возрастала при увеличении молекулярной массы хитозана и с увеличением концентрации хитозана в растворе. Так, растворы хитозана с небольшой молекулярной массой („Биопрогресс“) при концентрации хитозана менее 5 wt.% являются низковязкими жидкостями, при увеличении концентрации хитозана до 7 wt.% раствор представляет собой гель с высоким условным пределом текучести. Формование волокон и нитей из таких растворов невозможно. Растворы с содержанием хитозана 5.5–6.5 wt.% обладают необходимыми реологическими и гидродинамическими свойствами, позволяющими подавать их через фильеру, сохраняя ламинарность струи в осадителе. Механические свойства нитей, полученных из растворов хитозана с концентрациями 5.5, 6 и 6.3 wt.%, представлены на рис. 2. Очевидно, что разрывное напряжение нитей возрастает при увеличении концентрации хитозана в растворе, нити с наилучшими механическими свойствами были получены из растворов с концентрацией хитозана 6.3 wt.%.

Аналогичные исследования были проведены для хитозана с большей молекулярной массой (фирмы „BiologHerpe“). Установлено, что для данного полимера оптимальной является концентрация 4 wt.%.

В результате проведенных исследований было также показано, что скорость сдвига, возникающая при прохождении раствора через фильеру, и соответственно скорость подачи раствора влияют на механические свойства получаемых нитей. Авторами [7] ранее был определен диапазон скоростей сдвига $\dot{\gamma}$, возникающих в фильтре: от 20 до 190 s^{-1} . Используя формулу [7] $\dot{\gamma} = \frac{2Q}{\pi R^3}$, где Q — скорость подачи раствора, R — радиус фильеры, можно рассчитать необходимую скорость подачи раствора (табл. 1). При использовании фильеры радиусом $R = 0.3 \text{ mm}$ необходимая скорость подачи раствора будет находиться в интервале от 0.8 до $8 \text{ mm}^3/\text{s}$. На рис. 2 представлены значения механических свойств нитей из хитозана фирмы „Биопрогресс“, полученных при скоростях подачи раствора 3.3 и $5.0 \text{ mm}^3/\text{s}$, что соответствует скоростям сдвига 77.8 и 118 s^{-1} . Наилучшими прочностными характеристиками обладают нити, сформованные при скорости подачи $3.3 \text{ mm}^3/\text{s}$ (рис. 3).

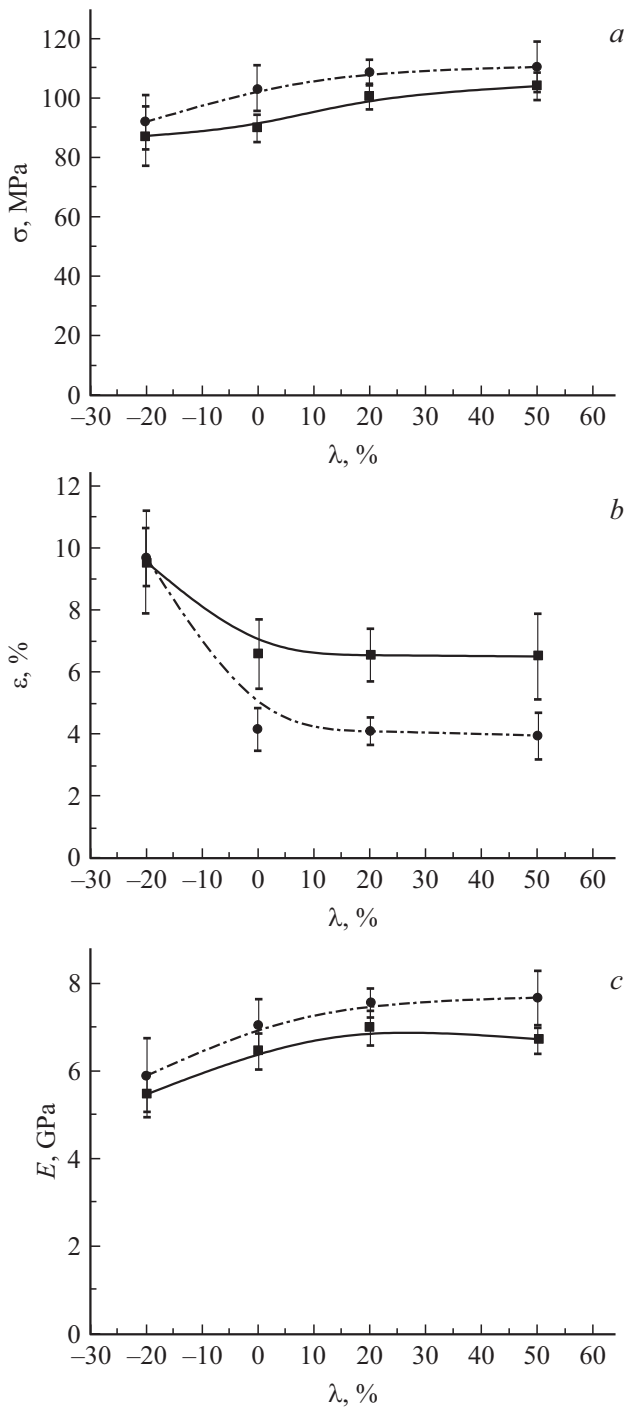


Рис. 3. Зависимости разрывного напряжения σ (a), относительной деформации ε (b) и модуля Юнга E (c) хитозана с молекулярной массой $65 \cdot 10^3$ от величины фильерной вытяжки λ для скоростей подачи раствора $v = 3.3$ (штрихпунктирная линия) и $5.0 \text{ mm}^3/\text{s}$ (сплошная линия).

Значительное влияние на механические свойства нитей оказывает величина фильерной (ориентационной) вытяжки λ . Структурирование раствора хитозана и ориентация макромолекул хитозана происходят при прохождении раствора через фильеру и, как следствие,

образуется упорядоченная анизотропная структура волокна, что характерно для полужестко- и жесткоцепных полимеров [6]. Для хитозана с небольшой молекулярной массой („Биопрогресс“) вытяжка 20–30% уже является достаточной для образования ориентированной структуры нити, дальнейшее увеличение вытяжки не сопро-

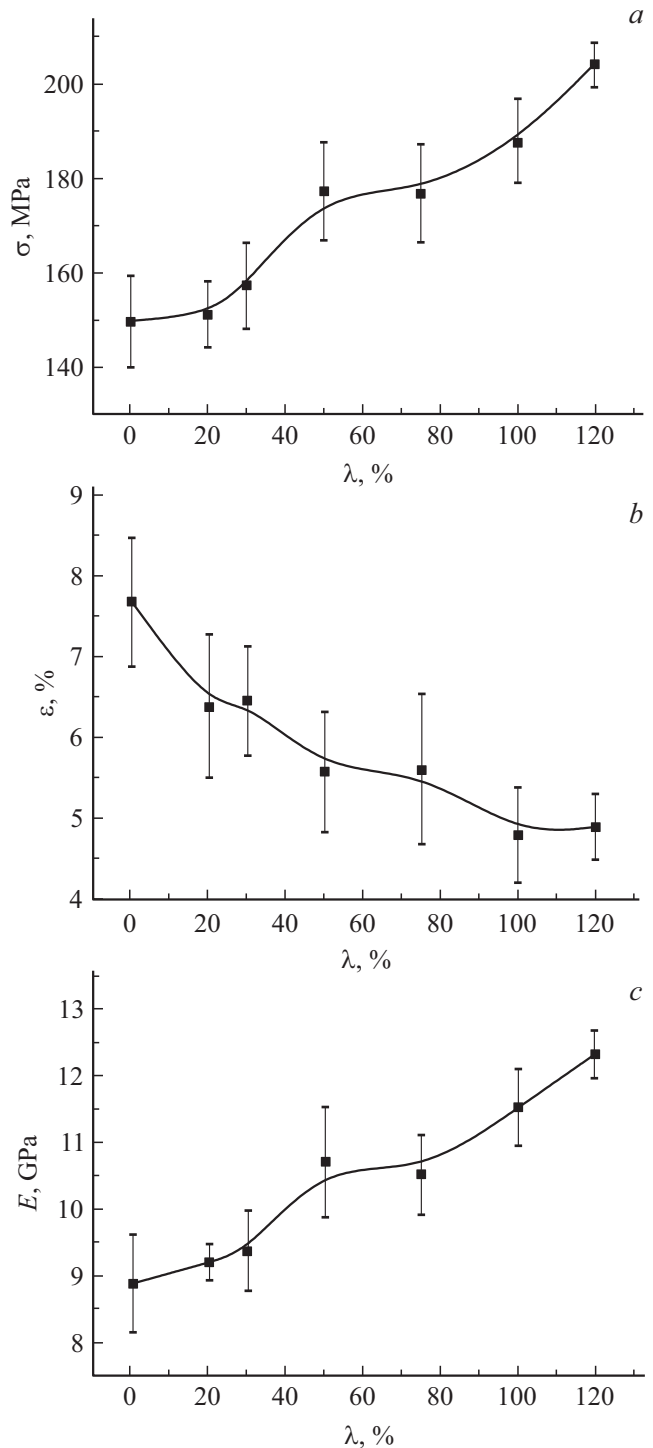


Рис. 4. Зависимости разрывного напряжения σ (a), относительной деформации ε (b) и модуля Юнга E (c) от величины фильерной вытяжки λ для хитозана с молекулярной массой $210 \cdot 10^3$. Скорость подачи раствора $v = 3.3 \text{ mm}^3/\text{s}$.

воздается улучшением механических свойств (рис. 3), а лишь приводит к обрыву нити при формовании. Иная ситуация наблюдается для хитозана с большей молекулярной массой (фирмы „BiologHerpe“). Механические свойства нитей из данного полимера в значительной степени зависят от величины фильерной вытяжки (рис. 4): ее увеличение приводит к росту разрывного напряжения σ и модуля Юнга E и снижению удлинения при разрыве ε . Максимальным значением вытяжки является $\lambda = 120\%$. При этом разрывное напряжение и модуль Юнга для нитей, сформованных из растворов хитозана с большей молекулярной массой, значительно выше, чем для нитей, полученных из хитозана с меньшей молекулярной массой.

Таким образом, в результате проведенных исследований были определены оптимальные условия формования хитозановых нитей коагуляционным методом: скорость подачи раствора $3.3 \text{ mm}^3/\text{s}$, что соответствует скорости сдвига раствора в фильере 77.8 s^{-1} , фильерная вытяжка 20–40% для хитозана с молекулярной массой $65\text{--}10^3$ и 100–120% для хитозана с молекулярной массой $210 \cdot 10^3$.

Учитывая подобранные условия формования, были получены полифиламентные нити (табл. 2). При формовании полифиламентных нитей скорость подачи устанавливалась таким образом, чтобы скорость сдвига раствора в фильере находилась в интервале $70\text{--}90 \text{ s}^{-1}$ (табл. 1). Фильерная вытяжка составляла 20% для хитозана с меньшей молекулярной массой („Биопрогресс“) и 50% для хитозана с большей молекулярной массой („BiologHerpe“).

Показано, что разрывное напряжение и модуль Юнга для полифиламентной нити ниже, чем для мононити, полученной при аналогичных условиях, вследствие неодновременности разрыва элементарных нитей в пучке. Количество элементарных нитей не оказывает существенного влияния на разрывное напряжение и модуль Юнга, при этом значение абсолютной разрывной нагрузки возрастала при увеличении количества элементарных нитей.

Выводы

Получены моно- и полифиламентные нити из водных растворов хитозана в 2%-й уксусной кислоте, осадитель — спиртово-щелочная смесь. Механические свойства полученных нитей зависят от молекулярной массы хитозана — с увеличением молекулярной массы прочность нити увеличивается. Механические свойства волокон зависят также от условий их формования. Так, максимальной прочностью обладают волокна, полученные при скорости подачи раствора $3.3 \text{ mm}^3/\text{s}$. Кроме того, прочность волокон растет с увеличением степени их вытяжки в осадительной ванне: максимальная вытяжка составляет 20–40% для хитозана с меньшей молекулярной массой и 120% для хитозана с большей молекулярной массой. Получены полифиламентные нити с различным количеством элементарных нитей и показано, что разрывное напряжение и модуль Юнга полифиламентной нити практически не зависят от количества элементарных нитей.

Таблица 2. Зависимость прочностных характеристик от молекулярной массы полимера и количества отверстий в фильере

Количество отверстий	Характеристики нити	„Биопрогресс“	„BiologHerpe“
12	Линейная плотность, tex	35.3	24.96
	Напряжение при разрыве σ , МПа	74.8	125.97
	Модуль Юнга E , GPa	4.9	9.16
	Относительная деформация ε , %	5.3	3.12
	Максимальная нагрузка, N	2.0	2.68
24	Линейная плотность, tex	51.6	44.95
	Напряжение при разрыве σ , МПа	88.5	155.57
	Модуль Юнга E , GPa	6.45	10.81
	Относительная деформация ε , %	3.6	4.66
	Максимальная нагрузка, N	3.5	5.14
30	Линейная плотность, tex	89.9	67.43
	Напряжение при разрыве σ , МПа	90.0	133.23
	Модуль Юнга E , GPa	5.9	9.63
	Относительная деформация ε , %	5.2	4.32
	Максимальная нагрузка, N	5.8	6.61
100	Линейная плотность, tex	55.8	27.3
	Напряжение при разрыве σ , МПа	86.54	121.63
	Модуль Юнга E , GPa	4.76	6.3
	Относительная деформация ε , %	7.6	6.57
	Максимальная нагрузка, N	7.6	2.44

Разрабатываемые моно- и полифиламентные нити могут быть использованы в качестве резорбируемых шовных нитей, а также в качестве матриц для клеточных и тканезамещающих технологий, восстановления поврежденной нервной ткани.

Исследование поддержано грантом РФФ № 14-33-00003.

Список литературы

- [1] *Немцев С.В.* Комплексная технология хитина и хитозана из панциря ракообразных. М.: ВНИРО, 2006. 134 с.
- [2] *Islam S., Rahman Bhuiyan M.A., Islam M.N.* // J. Polym. Environ. 2017. Vol. 25. N 3. P. 854–866. DOI: 10.1007/s10924-016-0865-5
- [3] *Abdou E.S., Nagy K.S., Elsabee M.Z.* // Bioresource Technol. 2008. Vol. 99. N 5. P. 1359–1367. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.01.051
- [4] *Furuike T., Nagahata H., Chaochai T., Tamura H.* // Fibers. 2015. Vol. 3. P. 380–393. DOI: 10.3390/fib3040380
- [5] *Агаджанян В.В., Пронских А.А., Демина В.А., Гомзяк В.И., Седуш Н.Г., Чвалун С.Н.* // Политравма. 2016. С. 85–93. [*Agadzhanyan V.V., Pronskikh A.A., Demina V.A., Gomzyak V.I., Sedush N.G., Chvalun S.N.* // Polytrauma. 2016. P. 85–93.]
- [6] *Дресвянина Е.Н., Добровольская И.П., Внучкин А.В., Попрыдухин П.В.* // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 11. № 1. С. 48–51.
- [7] *Dresvyanina E.N., Dobrovol'skaya I.P., Popryadukhin P.V., Yudin V.E., Ivan'kova E.M., Elokhevskii V.Y., Khomenko A.Y.* // Fibre Chem. 2013. Vol. 44. N 5. P. 280–283.
- [8] *Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Матушкина Н.Н., Герасимов В.И., Зезин С.Б., Оболонкова Е.С.* // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46. С. 2035–2041.
- [9] *Маевская Е.Н., Юденко А.Н., Дресвянина Е.Н., Юдин В.Е.* // Тез. докл. Просс. конф. с международным участием „Физика — наукам о жизни“. Санкт-Петербург, 2017. С. 108.