

УДК 541.64:547.995

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИХ ХРИЗОТИЛ И ГАЛЛУАЗИТ

© 2011 г. И. П. Добровольская*, П. В. Попрядухин*, А. Ю. Хоменко**, Е. Н. Дресвянина*,
В. Е. Юдин*, В. Ю. Елоховский*, С. Н. Чвалун**, Н. Н. Сапрыкина*,
Т. П. Масленникова***, Э. Н. Корыткова***

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

** Федеральное государственное унитарное предприятие
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
105064 Москва, пер. Обуха, 3

*** Учреждение Российской академии наук
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
199034 Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, 2

Поступила в редакцию 25.10.2010 г.
Принята в печать 23.12.2010 г.

Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показано, что волокна из хитозана, полученные по коагуляционному методу формования в спирто-щелочную смесь, обладают двухфазной структурой, содержащей кристаллиты С- и О-форм. Эти волокна, а также композитные волокна, содержащие в качестве наполнителей нанотрубки галлуазита и Mg-хризотила, характеризуются анизотропной структурой – ориентацией как кристаллитов хитозана, так и частиц Mg-хризотила относительно оси волокна. Сопоставление скорости сдвига, возникающей при прохождении раствора полимера через фильеру, и данных реологических исследований позволило сделать вывод о структурировании раствора хитозана в поле сдвиговых напряжений, ориентации макромолекул полимера и нанотрубок наполнителя. Увеличение степени вытяжки при формовании волокон не способствует ориентации кристаллитов полимера, а, напротив, повышает дефектность поверхности, приводит к образованию продольных трещин, что снижает прочность волокна. Введение 5 мас. % Mg-хризотила в хитозановую матрицу существенно повышает механические характеристики композитных волокон, что связано с армирующим действием ориентированных нанотрубок наполнителя.

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 промышленности и ряде других областей [2, 3]. В последнее время хитозан применяется в клеточных технологиях для получения одно-, двух- и трехмерных матриц. Такие матрицы обладают хорошей адгезией к стволовым мезенхимным клеткам, на них эффективно происходят пролиферация и дифференцировка [5–9].

Одним из перспективных материалов на основе хитозана являются хирургические шовные нити. Такие нити должны обладать необходимой прочностью, эластичностью, сохранением этих свойств при контакте с водными средами. Из-

вестно [10–12], что материалы на основе хитозана, обладая высокой гидрофильностью, при взаимодействии с водой существенно снижают свои механические характеристики.

В работах [11, 12] описаны свойства и структура волокон из хитозана, полученных коагуляционным методом с использованием различных осадителей. Данных о структуре и свойствах волокон из хитозана крайне мало, информация о строении композитных волокон, содержащих гидросиликатные нанотрубки хризотила и галлуазита, отсутствует. Вместе с тем введение в полимерную матрицу наночастиц различной формы улучшает ее механические свойства вследствие армирующего эффекта наполнителя и возможного структурирования (кристаллизации) самого полимера [13]. Кроме того, отмечается улучшение барьерных свойств полимера при добавлении в него нанотрубок хризотила [14] или частиц монтмориллонита [15].

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

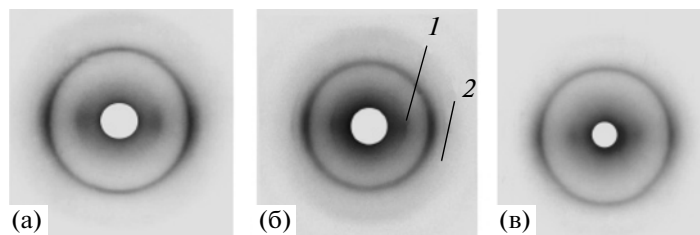


Рис. 1. Большеугловые рентгенограммы волокон хитозана (а) и композитных волокон, содержащих 5 мас. % хризотила (б) и галлуазита (в). 1, 2 – рефлексы хризотила 002 и 004 соответственно.

Можно предположить, что введение в хитозановую матрицу анизодиаметричных гидросиликатных наночастиц повысит прочностные и упругие свойства композитных волокон, а также их влагостойкость. Цель настоящей работы – исследование структуры и свойств волокон из хитозана, а также композитных волокон на его основе, содержащих в качестве наполнителей нанотрубки хризотила и галлуазита.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Для получения хитозановых и композитных волокон использовали хитозан (поли-N-ацетил-D-глюкозамин) производства фирмы “Fluka Chemie, BioChemika line”, с $M = 255 \times 10^3$, степень деацетилирования 80%, зольность 0.5%. Наполнителями служили анизодиаметричные трубки галлуазита ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$), средний диаметр которых составляет ~ 100 нм, длина 0.5–1.2 мкм, производства фирмы “Natural Nano, Inc.” (США) и нанотрубки хризотила ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), с диаметром 15–20 нм и длиной 100–200 нм, синтезированные в ИХС РАН [16]. Эти значения диаметра частиц хризотила совпадают с данными, полученными авторами статьи методом РСА по полуширине рефлекса 002 хризотила.

Для приготовления волокон хитозан растворяли в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты при постоянном перемешивании в течение не менее 120 мин. Концентрация полимера в растворе 4 мас. %. Для формования композитных волокон в раствор вводили частицы хризотила или галлуазита в количестве 1–7 мас. % по отношению к массе полимера. Наполнители предварительно подвергали УЗ-диспергированию в 2%-ном растворе уксусной кислоты в течение 4 ч.

Полученные растворы фильтровали, а затем при давлении 0.1 атм удаляли воздух в течение 3 ч. Волокна на основе хитозана, а также композитные волокна формовали по коагуляционному методу на лабораторной установке ИВС РАН [17]. Установка позволяет получать поли- и монофиламентные нити, варьировать величину фильерной и пластификационной вытяжек, температуру и

время сушки, скорость подачи раствора полимера и приемки готового волокна. В качестве осадителя использовали спирто-щелочную смесь, содержащую 10%-ный водный раствор NaOH и C_2H_5OH в соотношении 1 : 1. Формование проводили через фильеру диаметром 0.6 мм. Скорость истечения раствора из фильеры составляла 10 мм/с, время осаждения 120 с. Степень фильерной вытяжки варьировали от 30 до 270%, изменяя скорость вращения первого вытяжного ролика. Волокно промывали в дистиллированной воде, затем сушили при $20^\circ C$ в течение 3 ч.

Механические свойства моноволокон измеряли на установке УМИВ, база испытания 15 мм, скорость нагружения 1 мм/мин; диаметр волокон определяли на микрокиноустановке МКУ-1. Перед испытаниями волокна выдерживали в эксикаторе при относительной влажности воздуха 66% в течение 30 суток – времени, необходимом для достижения равновесной влажности волокна, величина которой составляла $20 \pm 2\%$.

Структуру исследовали методами большеугловой рентгеновской дифракции на дифрактометре “Bruker D8”, измерения проводили на просвет в режиме θ – 2θ и на установке УРС-2 с точечной коллимацией пучка. Использовали CuK_α -излучение. Количественную обработку фоторентгенограмм осуществляли с использованием программы Image-Pro Plus.

Микроскопические исследования выполняли с помощью электронного микроскопа JSM-35 (Япония). Реологические свойства раствора хитозана в уксусной кислоте проводили на реометре MCR-301 фирмы “Anton Paar”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлена характерная рентгенограмма волокна хитозана. Сужение рефлекса 020 к экватору рентгенограммы в виде дуги свидетельствует о наличии преимущественной ориентации кристаллитов относительно оси волокна. Фактор ориентации, рассчитанный по рефлексу 020, составляет -0.3 и, как показали проведенные измерения, практически не зависит от степени вытяжки волокон в диапазоне $\varepsilon \sim 20$ –270%.

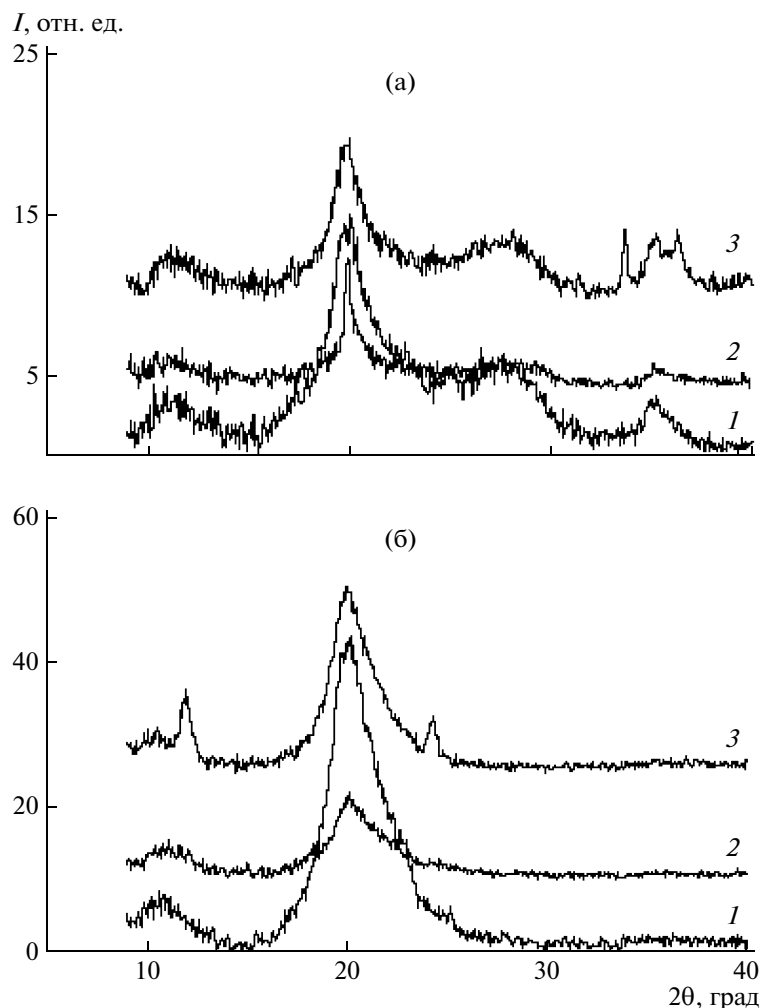


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы волокон из хитозана (1) и композитных волокон, содержащих 5 мас. % галлузита (2) и хризотила (3). Запись по меридиану (а) и экватору (б).

Результаты дифрактометрических измерений приведены на рис. 2. На рис. 2а наблюдаются экваториальные рефлексы О-формы хитозана 020, 200, 220 и 230 на углах $2\theta = 10.4^\circ$, 20.0° , 22.2° и 25.0° соответственно [18]. На дифрактограмме, измеренной в меридиональном направлении (рис. 2б), хорошо видны рефлексы первой слоевой линии 201 на угле $2\theta = 21.6^\circ$, а также второй слоевой линии 102, 112 на углах $2\theta = 19.8^\circ$, 20.4° . Группа рефлексов третьей слоевой линии расположена вблизи меридиана, рефлексы перекрывают друг друга в области 28° . Отчетливо проявляется рефлекс 004 ($2\theta = 35.9^\circ$). Необходимо отметить, что на дифрактограммах также имеются слабые рефлексы С-формы хитозана (в области углов $2\theta = 8.1^\circ$ и 16.2°). Значительно бóльшая интенсивность рефлексов О-формы свидетельствует о преобладании ее в изученных волокнах. С-форма образуется при взаимодействии хитозана с раствором уксусной кислоты и характеризуется наличием у протонированных

аминогрупп объемных ацетат-ионов [4, 19]. Затем при формировании волокна в спиртово-щелочной осадитель происходит практически полный переход из С-формы в О-форму кристаллической структуры хитозана.

На рентгенограммах композитных волокон, содержащих нанотрубки хризотила (рис. 1б, 2а и 2б, кривые 2), присутствуют не только рефлексы (020) и (200) хитозана, но и рефлексы наполнителя – хризотила. Рефлексы (002) и (004) наблюдаются лишь на экваториальных дифрактограммах, а рефлексы (202) и (130) – на меридиональных. Это свидетельствует о преимущественной ориентации относительно оси волокна и кристаллитов хитозана, и нанотрубок хризотила. Фактор ориентации частиц хризотила, как и кристаллитов хитозана, составляет 0.3. Размер кристаллитов, определенный из интегральной полуширины рефлекса 002 хризотила, равен 20 нм.

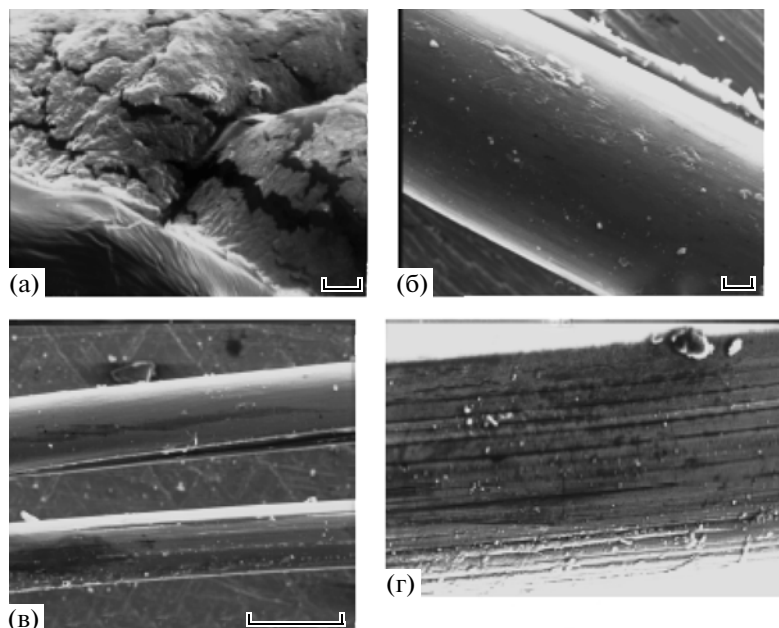


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии сечения волокна хитозана (а) и поверхности волокон со степенью вытяжки $\lambda = 20$ (б), 50 (в) и 160% (г).

Иная картина характерна для волокон, содержащих в качестве наполнителя нанотрубки галлуазита. На рентгенограмме этого композитного волокна отсутствуют рефлексы наполнителя, картина рентгеновской дифракции близка к рентгенограмме хитозанового волокна. Это может быть связано с отсутствием или слабой ориентацией нанотрубок галлуазита относительно оси волокна, что приводит к размытию рефлексов в азимутальном направлении, а также с меньшими размерами кристаллитов и большей их дефектностью по сравнению с кристаллитами хризотила. По-видимому, в случае волокон с галлуазитом играют роль оба фактора. Можно предположить, что существенно большие размеры диаметра и длины частиц галлуазита по сравнению с хризотилом препятствуют их ориентации в сдвиговом поле при прохождении жидкой композиции через фильеру.

Наличие ориентации волокон при малой вытяжке объясняется тем, что полисахариды, и хитозан в том числе, относятся к полужесткоцепным полимерам, величина сегмента Куна которых составляет 0.37 нм [20]. Высокая анизотропия структуры, возникающая при формировании волокон, характерна для большинства жесткоцепных полимеров [21], что объясняется ориентацией макромолекул в поле сдвиговых напряжений, возникающих в фильере.

На рис. 3 приведены зависимости эффективной вязкости η раствора от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, полученные при разной температуре. Как показали реологические исследования, раствор хитозана в

уксусной кислоте является неньютоновской жидкостью с наличием условного предела текучести. Это следует из характера зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ и $\tau(\dot{\gamma})$ (рис. 3 и 4); отсутствие предельно малого значения вязкости при бесконечно малых скоростях деформации в области изменений скорости сдвига от 0.1 с^{-1} до нуля.

Для вычисления величины условного предела текучести экспериментальные зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ (рис. 4) в области малых скоростей сдвига аппроксимировали уравнением Чейшнера [22]

$$\tau = \tau_0 + b\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^p, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, τ_0 – условный предел текучести, b и c – константы, величина b при $p > 0$ определяет наибольшую ньютоновскую вязкость в отсутствие условного предела текучести, c – отрицательная величина, p – показатель степени.

Уравнение (1) хорошо описывает зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ при $p = 1.22$ (рис. 3). Следует отметить, что при 70°C ввиду длительности измерения зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ при малых скоростях сдвига изменялась концентрация раствора вследствие испарения растворителя. Поэтому для оценки условного предела текучести при малых скоростях сдвига по уравнению Чейшнера использовали данные, полученные для области температур ниже 70°C . При 70°C величину условного предела текучести рассчитывали аналогичным методом для области скоростей сдвига $0.5 \text{ с}^{-1} < \dot{\gamma} < 50 \text{ с}^{-1}$.

В табл. 1 приведены значения условного предела текучести τ_0 , рассчитанные для области тем-



Рис. 4. Зависимости эффективной вязкости раствора хитозана от скорости сдвига при 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4) и 70 °С (5). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет.

ператур 10–70 °С и диапазона скоростей деформации $\dot{\gamma}_{min}$ – $\dot{\gamma}_{max}$.

Значение условного предела текучести, оцененное по формуле Чейшнера, слабо меняется в интервале 10–50 °С и существенно увеличивается при 70 °С. При этой температуре в хитозане возможно протекание химических реакций, приводящих к усилению межмолекулярного взаимодействия.

Уменьшение эффективной вязкости раствора с увеличением скорости сдвига (рис. 3) указывает на упорядочение его структуры. По соотношению скоростей подачи раствора и его истечения, а также по размерам фильеры по формуле (2) была оценена величина скорости сдвига раствора хитозана, возникающего при формировании волокна:

$$\nabla V = \left(\frac{D^2}{d^2} - 1 \right) v_1^2 / l, \quad (2)$$

Таблица 1. Значения условного предела текучести τ_0 для области температур 10–70 °С и диапазона скорости деформации $\dot{\gamma}_{min}$ – $\dot{\gamma}_{max}$

$T, ^\circ\text{C}$	$\dot{\gamma}_{min}, \text{c}^{-1}$	$\dot{\gamma}_{max}, \text{c}^{-1}$	$\tau_0, \text{Па}$
10	0.001	1.0	0.009
20	0.001	1.0	0.010
30	0.002	1.0	0.012
50	0.010	2.5	0.025
70	0.50	50.0	3.140

где ∇V – скорость сдвига, D – диаметр шприца, d – диаметр отверстия фильеры, v_1 – скорость подачи полимера, l – толщина фильеры.

Подставив значения $v_1 = 8 \times 10^{-3}$ мм/с, $D = 20$ мм, $d = 0.6$ мм, $l = 0.5$ мм, нетрудно найти, что скорость сдвига в фильере составляет 20 c^{-1} . Сопоставление полученного значения с данными реологических исследований (рис. 3) свидетельствует о возможности структурирования раствора хитозана при его прохождении через фильеру, в частности, об ориентации макромолекул полимера, и, как следствие, об образовании анизотропной структуры волокна. Дальнейшее воздействие растягивающих напряжений при формировании волокна не способствует ориентации кристаллических областей полимера ввиду высокой жесткости цепи. Напротив, фильерная вытяжка зачастую снижает прочность, что объясняют образованием дефектов в волокне и развитием деструкционных процессов.

На рис. 5 представлены электронно-микроскопические фотографии волокон из хитозана, полученных при различной вытяжке. Эти данные показывают, что при вытяжке 20% поверхность волокон является достаточно ровной и гладкой. В поперечном сечении наблюдается гетерогенность структуры: ярко выраженная оболочка и рыхлый внутренний слой. С увеличением степени вытяжки гетерогенность структуры возрастает и образуются продольные трещины. Такие дефекты могут приводить к снижению механических свойств. Поэтому для получения оптимальных механических свойств волокон целесообразно

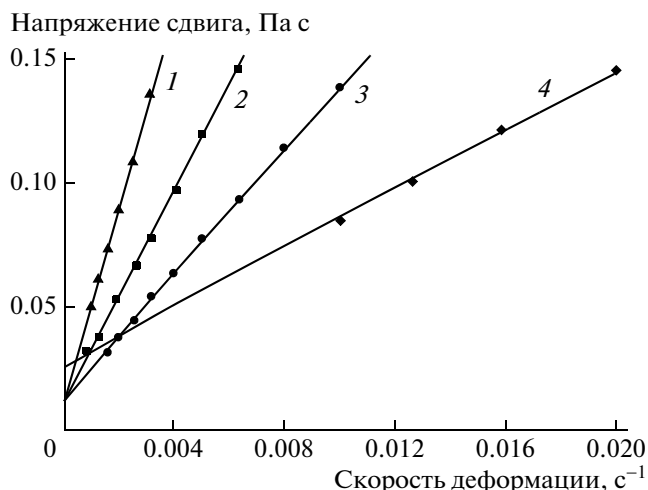


Рис. 5. Зависимость напряжения τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 50 (4). Точки — экспериментальные данные, прямые — расчет.

применение невысоких степеней вытяжки — до 30%.

Введение нанотрубок хризотила в раствор хитозана позволило получить волокна, прочность которых значительно выше, чем аналогичных волокон, не содержащих наполнитель. В табл. 2 приведены значения прочности P и разрывного удлинения ϵ волокон из хитозана с разной степенью вытяжки λ и композитных волокон, содержащих в качестве наполнителя нанотрубки хризотила и галлуазита. Из этих данных следует, что волокна из хитозана обладают сравнительно невысокой прочностью, а их механические свойства практически не зависят от величины вытяжки. При введении в состав композиции

Таблица 2. Механические свойства волокон на основе хитозана и наполнителей из хризотила и галлуазита

Состав	λ , %	P , сН/текс	ϵ , %
Хитозан	20	7.5	4.3
	30	7.4	5.4
	90	8.7	3.4
	160	7.7	3.7
Хитозан : хризотил (95 : 5)	30	14.6	6.3
	180	14.6	4.3
	270	12.3	3.6
Хитозан : галлуазит (97 : 3)	30	8.5	7.2
Хитозан : галлуазит (97 : 5)	30	9.1	7.5

5 мас. % хризотила прочность волокон существенно увеличивается. Добавка такого же количества частиц галлуазита незначительно изменяет прочность исходного волокна. Механические свойства композитных волокон зависят от типа наполнителя и его ориентации относительно оси волокна.

Прочность волокон, содержащих нанотрубки хризотила, значительно возрастает, что обусловлено ориентацией наночастиц наполнителя. Как было показано, частицы галлуазита существенно хуже ориентированы в хитозановой матрице, и, как следствие, эти композитные волокна имеют меньшую прочность, сопоставимую с прочностью исходных волокон без наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar R. // Bull. Mater. Sci. 1999. V. 22. P. 905.
2. Нудьга Л.А. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 141.
3. Вихорева Г.А., Гольбрайх Л.С. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 254.
4. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Матушкина Н.Н., Герасимов В.И., Зезин С.Б., Оболонкова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2035.
5. Hsieh Ch.-Y., Tsaia S.-P., Wang D.-M., Chan Y.-N., Hsieh H.-J. // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 1561.
6. Madhally S.V., Matthuw H.W. // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 1133.
7. Панарин Е.Ф., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Гофман И.В., Баклагина Ю.Г., Блинова М.И., Спичкина О.П., Юдинцева Н.М., Пинаев Г.П. // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2009. Т. 4. № 3. С. 42.
8. Михайлов Г.М., Лебедева М.Ф., Пинаев Г.П., Юдинцева Н.М., Блинова М.М., Панарин Е.Ф. // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2006. Т. 6. № 4. С. 56.
9. Howling G., Dettmar P., Goddard P., Hampson F., Dornish M., Wood E. // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 2959.
10. Tomura Hu., Tsurutaa Yu., Itoyamab K., Worakitkanchanakulc W., Rujiravanitc R., Tokuraa S. // Carbohydr. Polymers. 2004. V. 56. P. 205.
11. Liu Y., Liu Z., Yu J., Hu Z. // J. Macromolec. Sci. B. 2008. V. 47. P. 392.
12. Wang A., Ao Qi., Wei Yu., Gong K., Liu Xu., Zhao N., Gong Ya., Zhang Xi. // Biotechnol. Lett. 2007. V. 29. P. 1697.
13. Smirnova V.E., Gofman I.V., Yudin V.E., Dobrovol'skaya I.P., Shumakov A.N., Didenko A.L., Svetlichnyi V.M., Wachtel E., Shechter R., Harel H., Marom G. // Polym. Eng. Sci. 2009. V. 49. P. 217.

14. *Yudin V.E., Otaigbe J.U., Gladchenko S., Olson B.G., Nazarenko S., Korytkova E.N., Gusarov V.V.* // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 1306.
15. *Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E.* // *J. Comp. Mat.* 2006. V. 40. P. 1511.
16. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* // *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30. № 1. С. 72.
17. *Михайлов Г.М., Лебедева М.Ф., Панарин Е.Ф., Розов С.М.* Пат. 2336095 Россия. 2008.
18. *Robert J. Samuels* // *J. Polym. Sci.* 1981. V. 19. № 7. P. 1081.
19. *Богомолова Т.Б., Козлова Н.В., Чвалун С.Н.* // *Высокомолек. соед. Б*. 2009. Т. 51. № 9. С. 1695.
20. *Цветков В.Н.* // *Высокомолек. соед. А*. 1977. Т. 19. № 10. С. 2171.
21. *Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е.* *Армирующие химические волокна для композиционных материалов*. М.: Химия, 1992.
22. *Tscheuschner H.D.* *Rheologische Eigenschaften von Lebensmittelsystemen*. Hamburg, 1993. S. 75.