

## ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НАНОВОЛОКОН ИЗ ХИТОЗАНА

<sup>1</sup>Прокопчук Н.Р., <sup>2</sup>Рыбаков А.А., <sup>3</sup>Меламед В.Д., <sup>1</sup>Прищепенко Д.В.,  
<sup>1</sup>Шашок Ж.С., <sup>2</sup>Данишевский В.Н.

<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет»,

<sup>2</sup>ОАО «Завод горного воска»,

<sup>3</sup>УО «Гродненский государственный медицинский университет», Республика Беларусь

Одним из перспективных направлений в области получения нановолокон является технология Nanospider – электроформование из растворов полимеров. Электрическое напряжение от единиц до ста киловольт (типично: 10–60 кВ) прикладывается к раствору (расплаву) полимера, который при помощи дозатора подается через капилляр. На первой стадии процесса высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в непрерывную, стационарную, ускоряющуюся и утончающуюся свободную струю, ось которой совпадает с генеральным направлением электрического поля. В результате струя формируется в виде конуса, который в зарубежной литературе называют «конусом Тейлора» (рисунок 1) [1]. Вторая стадия состоит из нескольких процессов, протекающих одновременно: пространственно-временные флуктуации объёмной плотности электрических зарядов вызывают колебания напряженности электрического поля по величине и направлению, приводящие к отклонению зарядов от направления струи. В процессе электростатического вытягивания полимерной струи она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Одновременно резко интенсифицируется начавшееся еще на первой стадии процесса испарение растворителя. Следующая, третья стадия также состоит из двух, одновременно протекающих процессов: первого – укладки волокон на осадительный электрод параллельно его плоскости и второго – замыкающего электрическую цепь искрового газового разряда между осадительным электродом и формирующимся на нем волокнистым слоем. Струи, отверждаясь за счет испарения растворителя или в результате охлаждения, превращаются в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала. Полученные волокна отличаются сверхразвитой структурой и пористостью, что обуславливает их высокую эффективность в фильтрационных, сорбционных процессах, биомедицинских целях: для фильтрации высокодисперсных аэрозолей в системах очистки газовоздушных выбросов, средствах защиты органов дыхания; для обеспечения антимикробных и противовирусных барьерных свойств; регулирования водопроницаемости и паропроницаемости; создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей различного происхождения, незаживающих ран и трофических язв. Особенно перспективны «раневые покрытия» из хитозана, полученные методом электроформования [2–4].

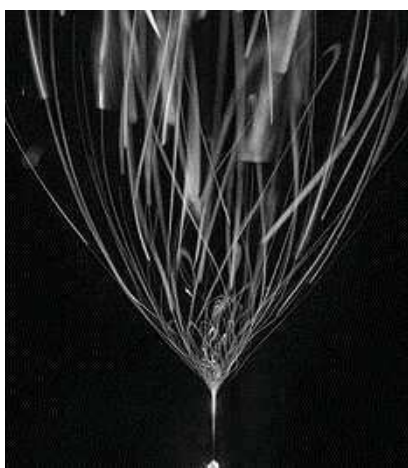


Рисунок 1 – Образование, вытягивание и расщепление конуса Тейлора.

На ОАО «Завод горного воска» имеется электроформовочная установка NS LAB 500S



Рисунок 2 – Установка для электроформования NS LAB 500S

производства фирмы «ELMARCO» (Чешская Республика). Начиная с 2012 года на данной установке ведется комплекс лабораторных исследований по получению нановолокон из растворов различных полимеров, в частности из растворов хитозана [5]. Данная установка позволяет получать широкий спектр нановолоконных материалов, в том числе и из растворов хитозана (рисунок 2). Электроформовочная установка NS LAB 500S работает по методу безкапиллярного формования – образование волокон происходит с поверхности раствора полимера, смачивающего волокнообразующий электрод [1].

По своему аппаратному оформлению и характеру техпроцесса электроформование волокон относится к сухому безфильерному методу, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляются исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве [6].

В последние годы широко осваивается производство материалов из нано/ультратонких волокон, используемых для изготовления медицинских изделий, в частности раневых покрытий, клеточных субстратов, медицинских масок, назальных фильтров, а также фильтров для воздушной и жидкостной фильтрации, сорбентов радионуклидов. Данные материалы состоят из нескольких слоев: внутренний слой выполнен из хитозановых нано/ультратонких волокон, а наружные слои играют роль подложки для электроформования и осуществляют защитную функцию. В частности, известен многослойный материал с хитозановым слоем из нано- и ультратонких волокон, используемый в медицине, где защитную функцию выполняет силиконизированная бумага или нетканый материал [7].

Ранее нами было установлено, что концентрация животного хитозана в формовочном растворе может колебаться от 1,5 до 3 % масс [8]. В рамках выполнения научно-исследовательской работы по разработке и выполнению производства ранозаживляющих, антибактериальных и кровоостанавливающих раневых покрытий на основе нановолокон природного биополимера хитозана было установлено, что при определенной концентрации природного биополимера в формовочном растворе наблюдается устойчивое формование нановолокна без видимых дефектов (рисунок 3).

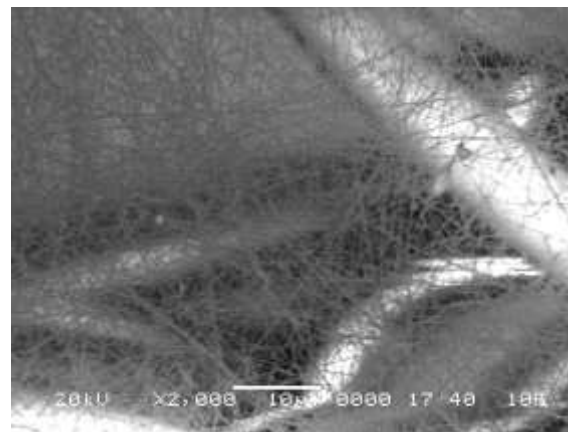
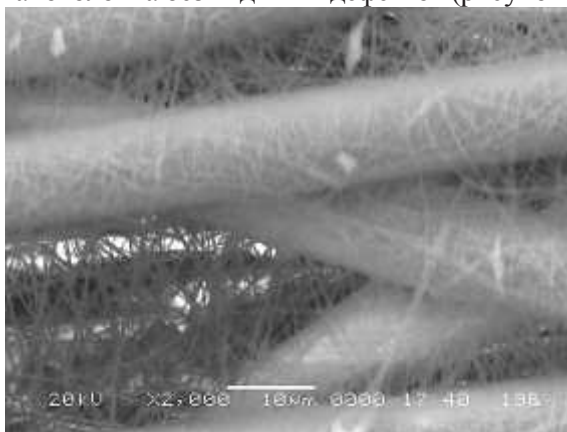


Рисунок 3 – Поверхность нетканого материала с нановолокном из хитозана

При более низких концентрациях не выявлено сплошности покрытия нановолокнами подкладочного материала, а при более высоких концентрациях покрытие характеризуется наличием большого количества дефектов в виде капель и веретенообразных утолщений.



На основании определения молекулярной массы хитозана, а также вязкости и удельной электрической проводимости формовочного раствора выявлено, что для выбранного полимера с данной молекулярной массой содержание его в растворителе будет способствовать обеспечению наибольшей производительности получения нановолоконного покрытия.

Исследование методом инфракрасной спектроскопии влияния уксусной кислоты на изменение степени деацетилирования хитозана при растворении в ней показало, что степень деацетилирования практически не изменяется, о чем свидетельствуют расчеты оптической плотности образцов по ИК-спектрам. Разработана методика определения степени деацетилирования хитозана методом инфракрасной спектроскопии, позволяющая контролировать качество поставляемого хитозана.

В результате исследований определено, что зависимость динамической вязкости от концентрации хитозана в интервале наиболее приемлемых для электроформования концентраций носит не прямолинейный характер, а описывается параболой.

Установлено, что увеличение концентрации хитозана в формовочном растворе до определенного значения приводит к повышению концентрации ионов, что, свою очередь и способствует снижению удельного сопротивления до такого значения удельной электропроводности формовочных растворов, которое увеличивает производительность процесса электроформования и при этом не приводит к пробоем газовой разряда со струи формируемого раствора при электроформовании нановолокон.

Выявлена концентрация хитозана в формирующем растворе, при которой коэффициент поверхностного натяжения имеет наименьшие значения, что обеспечивает значительную стабильность процесса волокнообразования, а также высокую производительность процесса электроформования.

На основании выполненных исследований показано, что использование растительного хитозана в составе формовочного раствора способствует получению нановолоконного покрытия с более высокой плотностью по сравнению с покрытиями, полученными с использованием животного, что соответствует данным, описанным в изобретении [7].

#### Литература

- 1 Ю.Н. Филатов Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, 2001.
2. Riccardo, A.A. Muzzarelli. Chitins and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone / Riccardo A.A. Muzzarelli // Carbohydrate Polymers. – 2009. – Vol. 76. – P.167–182.
3. Agawal, S. Use of elektrospinning technigue for biomedical applications / S. Agawal, H. Wendorffc A. Greiner // Poly mer. – 2008. –Vol. 49. – P. 5603–5621.
4. Bbardwaj, N. Elektrospinning: A fascinating fiber fabrication technigue / N. Bhardwaj, S. Kundu // Biotechnologi advances. – 2010. – Vol. 28. – P. 325–347.
5. Н.Р. Прокопчук, В.В. Мулярчик, В.Д. Меламед Нановолокна из природного биополимера хитозана: получение, свойства, применение // Материалы. Технологии. Инструмент. № 4, Т. 18, 2013. С 43–49.
6. А.Н. Сони́на Химические волокна. 6, С.11–17 (2010);
7. Патент РФ № 2522216 завл. 13.05.2013, опубл. 10.07.2014. Бил. № 19.
8. В.В. Мулярчик, В.Н. Данишевский, Н.Р. Прокопчук Получение нановолокон из хитозана методом электроформования // Вести НАНБ № 4, 2014. С 5–8.