

УЛЬТРАТОНКИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА (ПГБ), МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

О.В. Староверова, аспирант, А.А. Ольхов, старший научный сотрудник,

С.В. Власов, профессор, *Г.М. Кузьмичева, профессор,

*Е.Н. Доморошина, научный сотрудник, **Ю.Н. Филатов, профессор

кафедра Химии и технологии переработки полимеров и композиционных материалов,

*кафедра Физики и химии твердого тела,

**кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: thalipha@mail.ru, galkuz@mitht.ru

Оптимизированы технологические характеристики формовочных полимерных растворов (вязкость, электропроводность) и параметры ЭФВ (электроформование волокнистых материалов) – процесса на основе поли-3-гидроксибутирата, модифицированных наноразмерным диоксидом титана. Композитные материалы изучены методами рентгенографии, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и физико-механического анализа (испытания на разрыв-удлинение). Установлено существенное улучшение их физико-механических характеристик (разрывная длина, относительное удлинение) и стойкости к старению.

The technological characteristics of spinning polymer solutions (viscosity, conductivity) and the parameters of the EPI – a process based on poly-3-hydroxybutyrate modified with nanoscale titanium dioxide were optimized. The composite materials were studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and physico-mechanical analysis (tensile test, elongation). A significant improvement in their physical and mechanical properties (breaking length, elongation) and resistance to the maturing were found.

Ключевые слова: полимерные композиционные микроволокнистые материалы, наноразмерный диоксид титана, полигидроксибутират, электроформование.

Key words: polymer composites, nanoscale titanium dioxide, polyhydroxybutyrate, electrospinning.

Сейчас особый интерес представляют композиты из полимеров и наноразмерных объектов, которые демонстрируют уникальный набор характеристик, наиболее перспективно в качестве нанообъектов применение образцов с наноразмерным диоксидом титана, что обусловлено образованием поверхностных гидроксильных групп с высокой реакционной способностью, самогенерирующихся при контакте с электролитами при уменьшении размеров кристаллитов до 100Å и ниже и высокой эффективностью окисления практически любых органических соединений или многих биологических объектов. Многие применения TiO₂ основаны на использовании модификации со структурой анатаза (одна из трёх природных полиморфных модификаций двуокиси титана), которая обладает минимальной поверхностной энергией и большой концентрацией на поверхности групп ОН. Наноразмерная η-модификация TiO₂, согласно [1, 2], по вышеописанным свойствам значительно превосходит анатаз. Управляющими характеристиками при использовании модификаций диоксида титана являются вид модификации TiO₂, размер наночастиц и кристаллитов (областей когерентного рассеяния), удельная поверхность, размер и объем пор. Данные объекты могут использоваться в качестве наполнителей полимеров, в частности,

полигидроксибутирата (ПГБ), для изменения их свойств.

ПГБ является наиболее распространенным представителем нового класса биоразрушаемых термопластов – полиоксикалкоанатов: он демонстрирует высокую прочность и способность к биоразложению в естественных климатических условиях, обладает высокой температурой плавления и кристаллизации, а также умеренную гидрофильность и нетоксичность (при биодеструкции разлагается на CO₂ и воду) [3]. Гомогенный ПГБ по механическим свойствам сходен с полипропиленом, но обладает лучшими газобарьерными свойствами, большей устойчивостью к УФ-облучению, хорошей водостойкостью и теплоустойчивостью, низкой проницаемостью для водяного пара [4, 5]. Благодаря этим свойствам, в особенности, биосовместимости и биоразлагаемости, ПГБ имеет тенденцию к замещению полиолефинов в биомедицинских целях, а также для упаковки. Но ряд его свойств (термическая стабильность, газопроницаемость, пониженная растворимость и стойкость к горению) недостаточны для широкомасштабного применения.

Электроформование (ЭФВ) является сухим бесфильтренным методом, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого

слоя осуществляется исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве. Материалы ФП (фильтры Петрянова), полученные этим методом, с успехом применяются в различных областях, в основном в промышленности для очистки воздуха и газов от аэрозолей. Или же в медицине и биохимии для стерилизации воздуха, очистки от бактерий и вирусов [6]. ПГБ, благодаря своим био-разлагаемости и биосовместимости, способен расширить применение этих материалов в медицине. Полученный в ходе данного исследования материал обладает потенциалом многофункционального использования в качестве основы для выращивания клеток, заплаток на внутренние органы, доставки лекарственных средств и их пролонгированного действия в результате постепенного высвобождения лекарства из волокнистого слоя. Модифицированный бактерицидным TiO_2 , нетканый волокнистый материал на основе ПГБ может применяться как раневое покрытие или повязка, а также как самостерилизующаяся упаковка для медицинских инструментов.

При электроформовании формовочных растворов используются различные добавки, кото-

рые по своему назначению можно разделить на технологические и эксплуатационные. Первые используются для регулирования вязкости и электропроводности формовочных растворов и скорости волокнообразования, а вторые предназначены для придания желаемых свойств волокнистой продукции. В данном исследовании в качестве технологической добавки использовалась соль тетрабутиламмоний йодид – ТБАИ (1%), а в качестве эксплуатационной – наноразмерные модификации диоксида титана со структурами анатаза и η -модификация TiO_2 (~0.01 %).

Цель работы – получение полимерных композиционных микроволокнистых материалов на основе полигидроксibuтирата и диоксида титана двух наноразмерных модификаций и установление роли наполнителя в проявлении эксплуатационных свойств полученных композитов.

Методика эксперимента

Образцы диоксида титана с наноразмерными модификациями анатаза (рис. 1а) и η - TiO_2 (рис. 1б) (VII и VI) синтезированы сульфатным способом из двух исходных реагентов $(\text{TiO})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{TiO})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) [7].

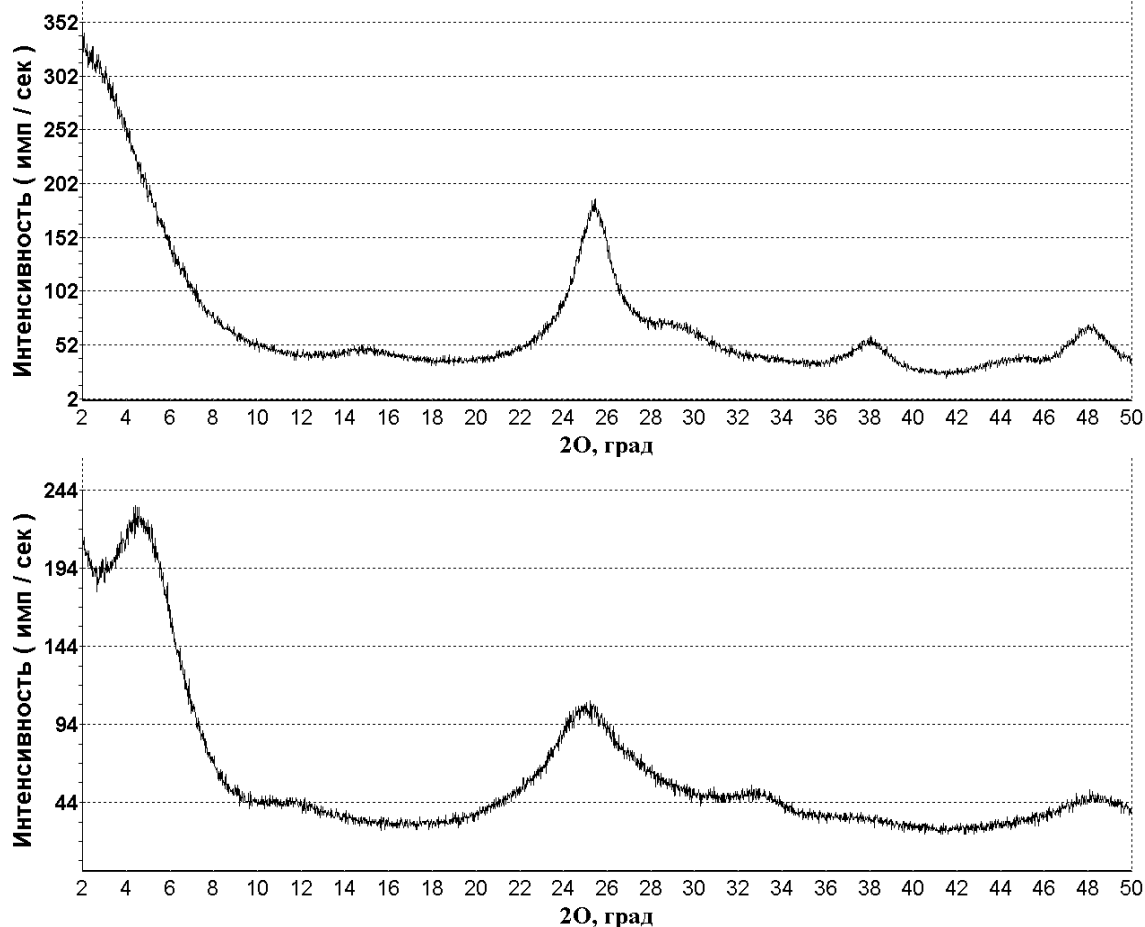


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, содержащих анатаз (а) и η - TiO_2 (б).

Образцы диоксида титана и полученных композиций с полимерами изучены рентгенографическим методом: дифрактометры HZG-4 (Ni-фильтр) и ДРОН-3М (графитовый плоский

монохроматор) на CuK_α излучении (съемка на отражение; интервал углов 2θ 2–80°, вращение образца, пошаговый режим: время набора импульсов 10 с, величина шага 0.02°). Обра-

ботка массива экспериментальных данных осуществлена по программе PROFILE FITTING V 4.0. Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием базы данных JCPDS PDF-2, структурного банка данных ICSD и оригинальных работ. В образце VII, содержащем анатаз, присутствует в качестве примеси очень малое количество β -TiO₂ (JCPDS 46-1238) (рис. 1а).

Размеры частиц (область когерентного рассеяния) для образцов с TiO₂ рассчитаны по формуле Селякова-Шеррера $L = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$, где

$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ – физическая ширина пика для изучаемой фазы (дифракционные отражения аппроксимированы функцией Гаусса), B – интегральная ширина пика, b – инструментальная поправка (в качестве эталона использовался α -Al₂O₃: $b \sim 0.14^\circ$), $k \sim 0.9$ – эмпирический коэффициент, λ – длина волны. Для расчета использовалось отражение при $2\theta \sim 25^\circ$. Стандартное отклонение $\pm 5\%$. Анализ полученных значений размеров областей когерентного рассеяния (величина L) образцов с η -TiO₂ и анатаза, показал, что величина L соответственно $L = 50(2)\text{Å}$ и $L = 100(5)\text{Å}$, т.е. размер кристаллитов для образцов с η -TiO₂ значительно меньше.

Исходный полигидроксibuтират (порошок ПГБ) с молекулярной массой 460 кДа получен компанией BIOMER (Германия) методом микробиологического синтеза. В качестве растворителя для приготовления формовочного раствора использовался хлороформ (ХФМ), а для регулирования вязкости и электропроводности и скорости волокнообразования – муравьиная кислота (МК, НСООН) и тетра-бутиламмоний йодид (ТБАИ, $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}]\}$) (рис. 2а).

Электроформование нанокомпозиционных волокон на основе ПГБ с диоксидом титана осу-

ществлено на опытной лабораторной установке. Динамическая вязкость растворов полимеров исследована на вискозиметрах Гепплера и Брукфильда в зависимости от концентрации ПГБ в ХФМ/МК. Электропроводность полимерных растворов измерена на приборе Е7-15.

Электроформование осуществлялось при динамической вязкости раствора 2-9 Пз, удельной объёмной электропроводности $\sim 10^{-3} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$, объёмном расходе формовочного раствора $10\text{--}12\cdot 10^{-5}$ г/с, напряжении электрического поля 15 кВ, расстоянии между электродами 18 см. Электроформование осуществлялось при динамической вязкости раствора 2-9 Пз, удельной объёмной электропроводности $\sim 10^{-3} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$, объёмном расходе формовочного раствора $10\text{--}12\cdot 10^{-5}$ г/с, напряжении электрического поля 15 кВ, расстоянии между электродами 18 см.

Распределение волокон из раствора ПГБ в ХФМ/МК (0.9:0.1) с ТБАИ по диаметрам исследовано методом микроскопии (оптический микроскоп МБИ-6; сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-1000). Ориентация волокон изучена методами двулучепреломления и поляризационной ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр SPECORD M 80). Теплофизические характеристики порошка (рис. 2б, в), плёнок ПГБ (рис. 2г) и волокон на основе ПГБ (рис. 2 д, е) (температура плавления и кристаллизации, степень кристалличности, температуры начала термо- и термоокислительной деструкции) получены с помощью дифференциально сканирующих калориметров ДСМ-2 и Perkin Elmer Pyris 6 DSC. Прочность волокнистых материалов из ПГБ изучена на разрывной машине РМ-3-1 по методике измерения механических свойств МИ-ЛА-4-07 [8], а кинетика УФ-старения – с использованием камеры искусственной погоды Feutron 1001 (Германия). Облучение осуществляли ртутной лампой высокого давления (мощность 375 Вт, расстояние до образцов – 30 см).

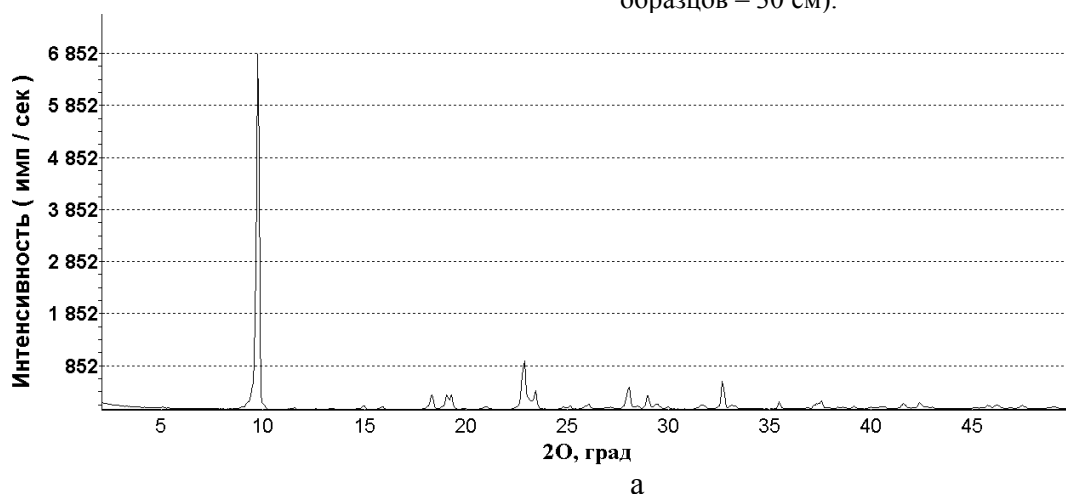
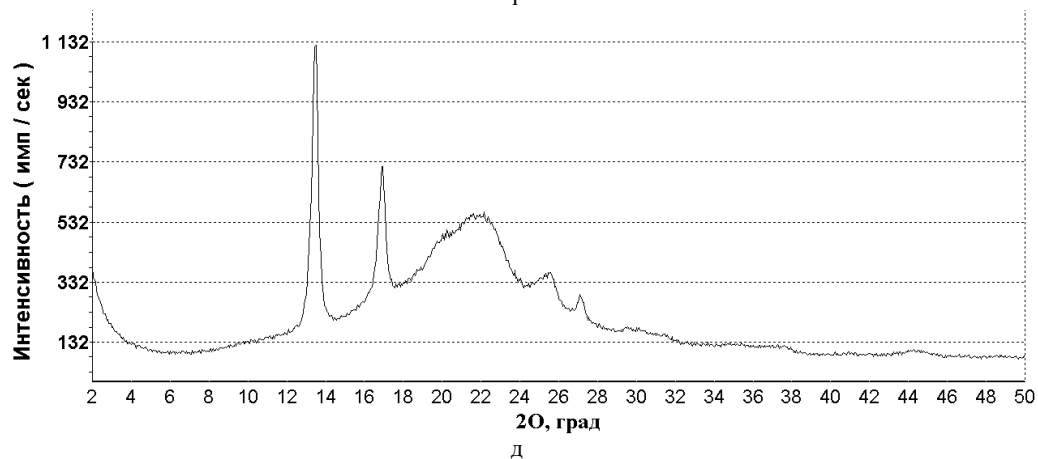
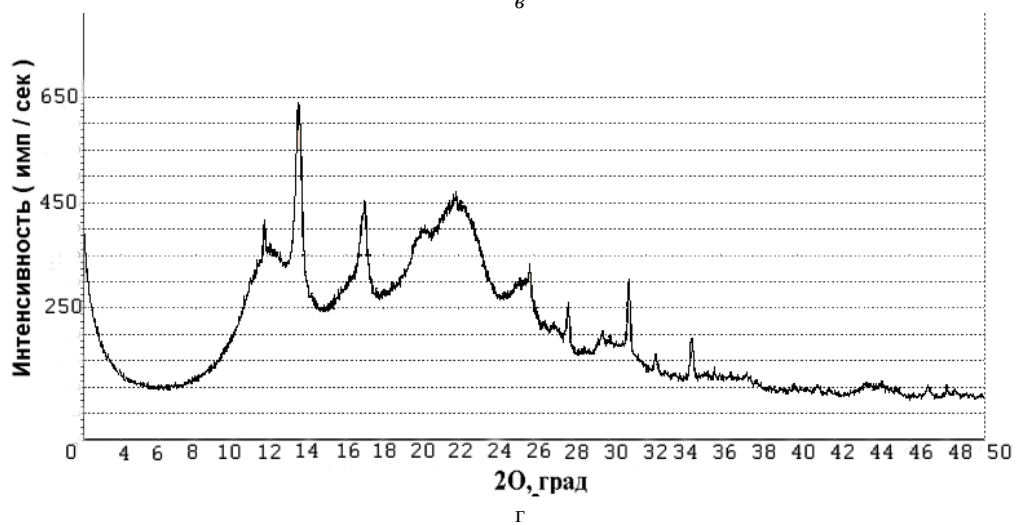
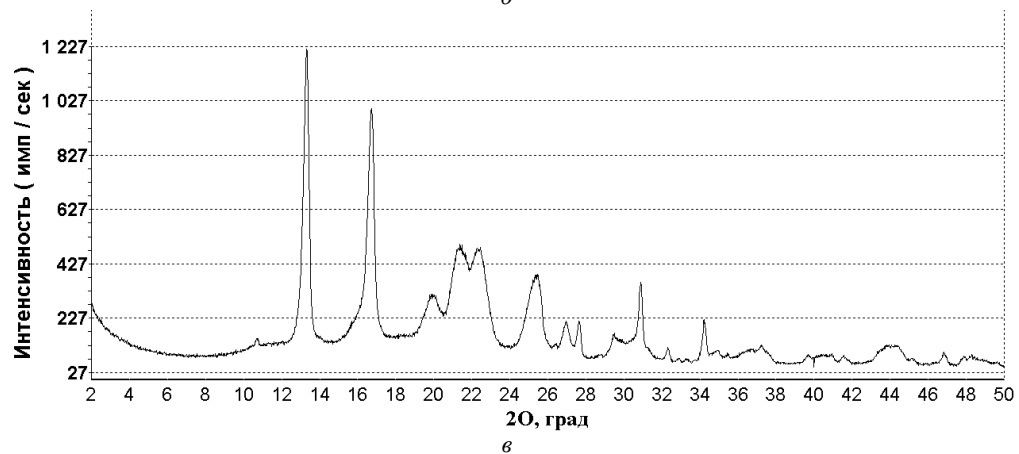
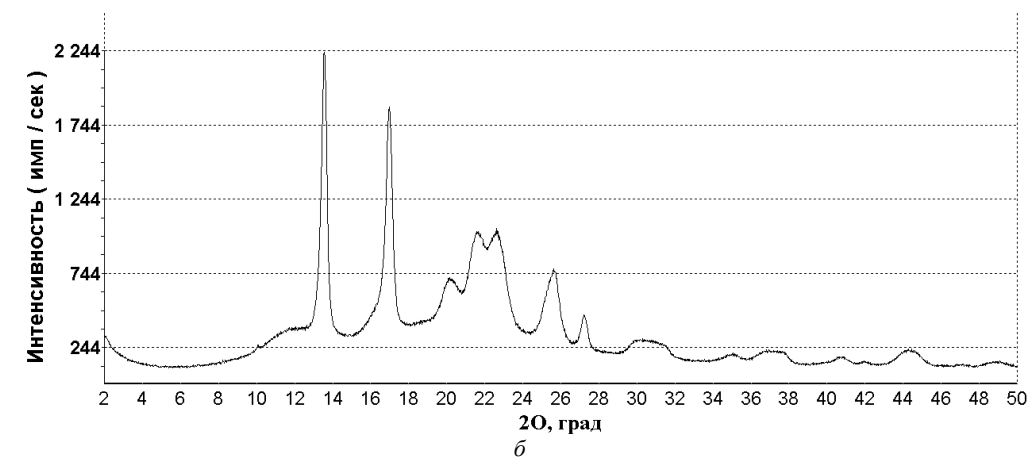
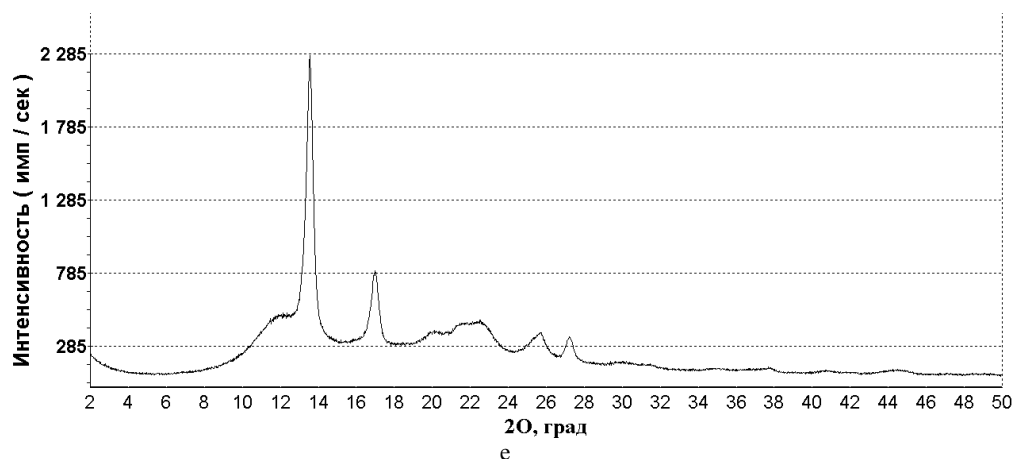


Рис. 2. Дифрактограммы образцов (табл. 1): ТБАИ (а), порошок ПГБ – I (б) и измененный по свойствам порошок ПГБ (в), из которого получение волокон невозможно, пленка ПГБ (7% ПГБ в ХФМ) – II (г), волокна ПГБ (7% ПГБ в ХФМ) – III (д), волокна ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ) – IV (е)



Продолжение рисунка 2.



Продолжение рисунка 2.

Результаты и их обсуждение

В результате исследования электропроводности полимерных растворов и выбора смеси растворителей использовали концентрацию ТБАИ в растворе 1 г/л. А за счет введения МК, запускающей процесс деструкции макромолекул ПГБ, удалось поднять концентрацию ПГБ до 7 масс. %. для увеличения производительности процесса. На рис. 3 представлены зависимости изменения динамической вязкости растворов ПГБ в смеси растворителей ХФМ/МК (0.9:0.1) в зависимости от времени (величина τ , час), из чего следует, что с добавлением муравьиной кислоты (МК) с течением времени наблюдается уменьшение вязкости раствора.

Через ~ 120 часов вязкость понижается так, что ЭФВ-процесс не идёт.

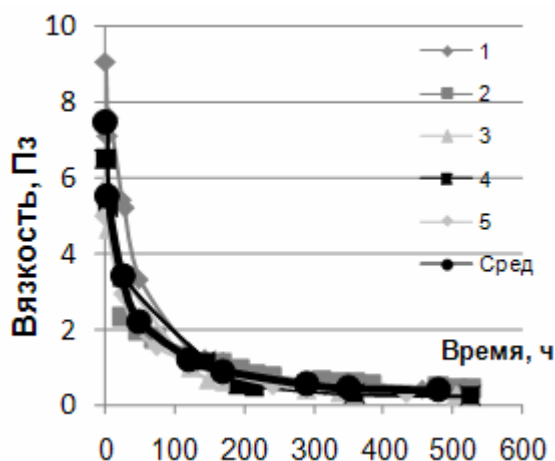


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости раствора с разной концентрацией ПГБ в ХФМ/МК и с постоянным содержанием ТБАИ (1 г/л) от времени: 1, 2, 5 – образцы ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК) приготовлены в разное время, 3 – образцы ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК + η -TiO₂), 4 – образцы ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК + анатаз).

Из 7%-ного раствора ПГБ в ХФМ/МК были получены волокна с 850-1250 нм (рис. 4, 5),

причём с увеличением расхода формовочного раствора (величина G) ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ диаметр волокон практически не меняется (рис. 6).

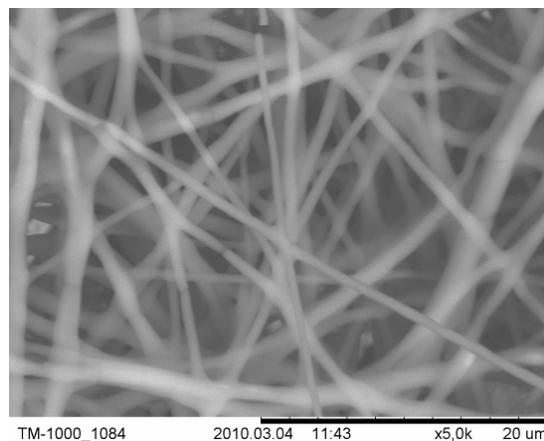


Рис. 4. Микрофотография волокнистого материала, полученного из формовочного раствора 7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ.

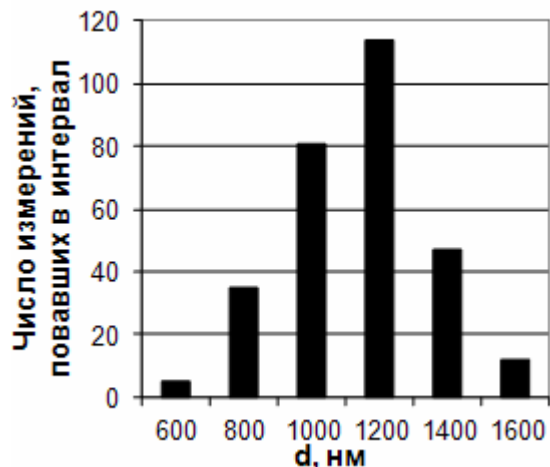


Рис. 5. Распределения по диаметрам волокон, полученных из формовочного раствора 7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ.

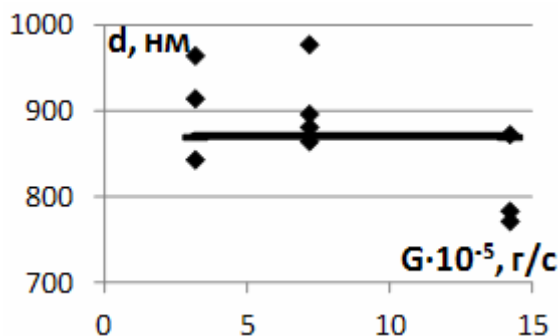


Рис. 6. Зависимость диаметра волокон от расхода (G) формовочного раствора 7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ.

(Вязкость 5-8 Пз, удельная объёмная электропроводность $1.2 \cdot 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$, напряжение электрического поля 15 кВ, расстояние между электродами 18 см).

Изучение ориентации макромолекул полимера в волокнах методом двулучепреломления показало, что макромолекулы в отдельных волокнах четкую выраженную ориентацию вдоль направления волокна. Однако, вследствие того, что волокна в нетканом материале уложены хаотически, степень ориентации макромолекул в волокне определить количественно не представляется возможным. С другой стороны, исследование волокнистых материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрии также не исключает ориентирование макромолекул в волокне: при малых скоростях сканирования появляется небольшой эндотермический пик при $190 \div 200^\circ\text{C}$, который указывает на присутствие предельно выпрямленных цепей полимера, причем при повторном плавлении полимера пик исчезает.

Таблица 1. Состав и обозначение рецептов.

Рецептура	Состав
I	Порошок ПГБ
II	Пленка ПГБ: 7% ПГБ в ХФМ
III	Волокна ПГБ: 7% ПГБ в ХФМ
IV	Волокна ПГБ: 7% ПГБ + 1г/л ТБАИ в ХФМ/МК
V	Волокна ПГБ: 7% ПГБ + 1г/л ТБАИ в ХФМ/МК (сформованные спустя сутки после приготовления раствора)
VI	Волокна ПГБ: 7% ПГБ + 1г/л ТБАИ + $\eta\text{-TiO}_2$ в ХФМ/МК
VII	Волокна ПГБ: 7% ПГБ + 1г/л ТБАИ + TiO_2 (анатаз) в ХФМ/МК

Анализ результатов ИК-спектроскопии при сопоставлении волокон ПГБ и рецептуры волокна ПГБ с $\eta\text{-TiO}_2$ (табл. 1) позволяет также качественно оценить наличие ориентации: $R = D_{\text{отн}(\parallel)} / D_{\text{отн}(\perp)}$, где $D_{\text{отн}(\parallel)}$ и $D_{\text{отн}(\perp)}$ отнесённая интенсивность структурных полос $1196\text{-}1175\text{см}^{-1}$ проходных цепей в ИК-спектрах ПГБ соответственно при нормальном и перпендикулярном расположении образца. (рис. 7).

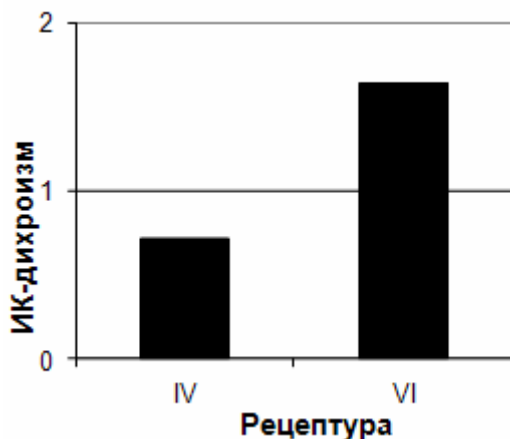


Рис. 7. Зависимость ИК-дихроизма от рецептуры волокна.

Физико-механические испытания материалов (табл. 2, 3) показывают, что введение в рецептуру формовочного раствора наноразмерного диоксида титана значительно меняет

свойства конечного волокнистого материала, причем наблюдается явная связь с видом модификации: разрывная длина больше, а относительное удлинение меньше у волокон ПГБ + $\eta\text{-TiO}_2$ (рецептура VI) по сравнению с волокнами ПГБ + TiO_2 (анатаз) (рецептура VII).

Расчет размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) свидетельствует о том, что введение наноразмерных диоксида титана приводит к увеличению размера кристаллитов волокна (расчет проведен по отражению $2\theta \sim 13^\circ$), причем в большей степени для рецептуры с анатазом: $L=420\text{\AA}$, $L=450\text{\AA}$, $L=470\text{\AA}$ соответственно для рецептуры IV, VI и VII. Степень кристалличности волокна с добавлением диоксида титана, согласно рентенографическому анализу, уменьшается, причем самая малая степень кристалличности наблюдается у волокон ПГБ + $\eta\text{-TiO}_2$ (рецептура VI) (рис. 9).

С введением TiO_2 эластичность волокон увеличивается за счёт снижения степени кристалличности (рис. 10), которая рассчитана по формуле: $\alpha_{кр} = \frac{H_{nl}}{146}$, где H_{nl} — теплота

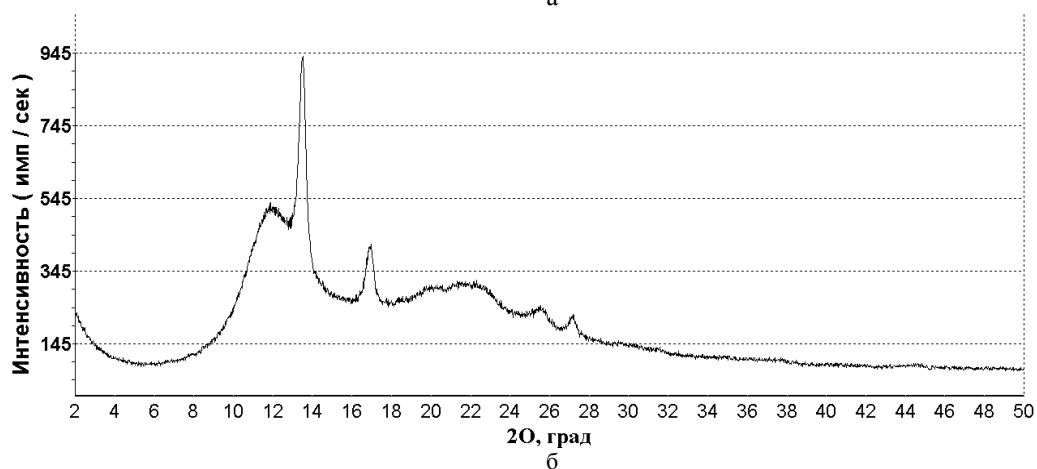
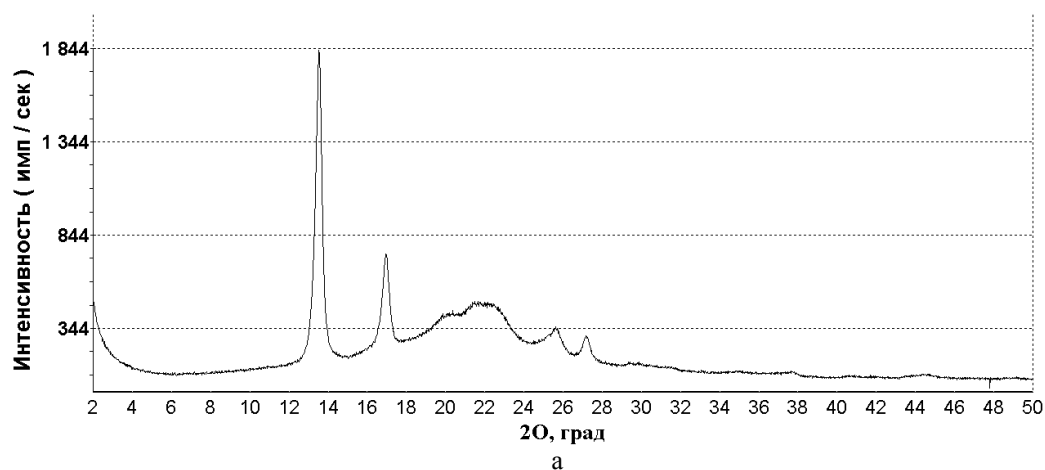
плавления в Дж/г, определенная из площади пика плавления (табл. 3), 146, Дж/г — теплота плавления полностью закристаллизованного ПГБ по данным [9], причем для образца с рецептурой VI больше по сравнению с рецептурой VII.

Таблица 2. Влияние рецептуры на физико-механические свойства волокнистого материала.

Рецептура (табл. 1)	Разрывная длина, l , км	Относительное удлинение при разрыве волокнистых материалов, ε , %
IV	0.7	20
VI	1.4	50
VII	1.2	60

Таблица 3. Температура плавления образцов рецептур на основе ПГБ.

Рецептура (табл. 1)	№ нагрева	$T_{пл}$, °C	Площадь пика плавления, мДж
порошок	I	1	175
		2	174
пленка	II	1	176** - 163*
		2	170
волокна	IV	1	177
		2	169** - 160*
	V	1	177
		2	172** - 163*
	VI	1	177
		2	170
	VII	1	177
		2	172** - 163*
			809
			744

Рис. 8. Дифрактограммы образцов (табл. 1): волокна ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ + TiO_2 -анатаз) – VII (а), волокна ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ + $\eta\text{-TiO}_2$) – VI (б).

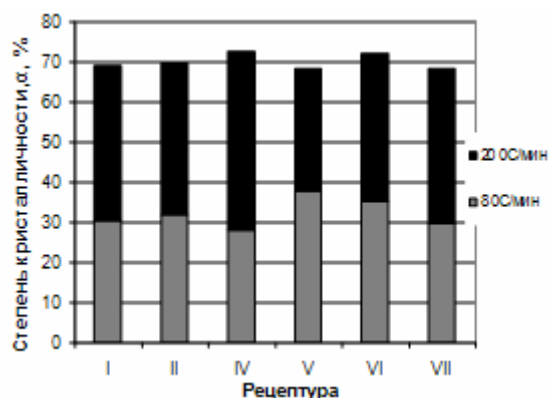


Рис. 9. Зависимость степени кристалличности от рецептуры при различных скоростях (метод ДСК) при 20°С/мин и 8 °С/мин.

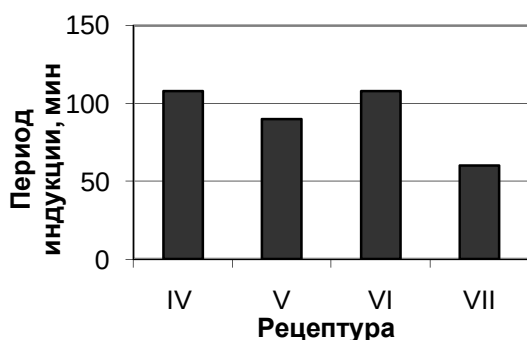


Рис. 10. Зависимость периода индукции от рецептуры.

Исследование УФ – старения показало (рис. 10), что волокна, модифицированные диоксидом титана, проявляют большую стойкость к УФ-старению по сравнению с рецептурами без диоксида титана, хотя индукционный период для волокон VII меньше, чем для образцов

остальных рецептов (в частности, VI), но скорость УФ-деструкции для этих двух волокон сравнимы (рис. 11).

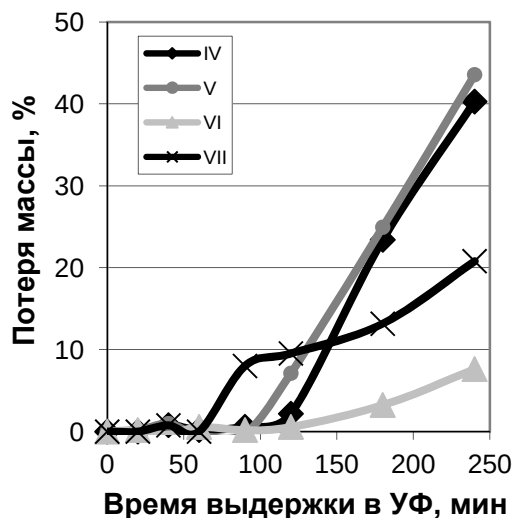


Рис. 11. Зависимость потери массы навески от времени выдержки в УФ.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана методика получения композитных материалов на основе биополимера полигидроксibuтирата и установлена связь рецептуры формовочного раствора со свойствами нетканых материалов на его основе. Введение наноразмерных модификаций диоксида титана в ПГБ приводит к улучшению физико-механических свойств, а также действует как УФ-стабилизатор.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Dadachov M. «Novel titanium dioxide, process of making and method of using same» United States Patent Application Publication (August 3, 2006), US 2006/0171877.
2. Dadachov M. «Novel adsorbents and process of making and using same» United States Patent Application Publication (July 6, 2006), US 2006/0144793.
3. Фомин В. А., Гузев В. В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42–46.
4. Pralay Maiti, Carl A. Batt, and Emmanuel P. Giannelis. New Biodegradable Poly hydroxybutyrate/Layered Silicate Nanocomposites // Biomacromolecules. 2007. V. 8. P. 3393–3400.
5. Ольхов А.А. Экологические безопасные саморазрушающиеся композиционные пленки на основе полиэтилена и полигидроксibuтирата: дисс. ... кан. техн. наук. – М., 2001. 129 с.
6. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Химия, 2001. 231 с.
7. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Белогорохова Л.И., Маврин Б.Н., Чернобровкин М.Г., Белогорохов А.И. Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и ηTiO_2 // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 913–918
8. Будыка А.К., Филатов Ю.Н., Грачев А.А., Филатов И.Ю. Волокнистые фильтрующие и сорбционно- фильтрующие материалы ФП. Методика измерения механических свойств МИ-ЛА-4-07. – М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, 2007.
9. Barham P.J., Keller A., Otun E.L., Holmes P.A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate // J. Master. Sci. 1984. V. 19. P. 2781–2794.