РАЗДЕЛ IX. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Виноградов И.И.^{1,2}, Нечаев А.Н.^{1,2}, Арно Россоу^{1,3}

Композитные мембраны на основе трековой мембраны и нано-каркасов хитозана

¹Объединенный институт ядерных исследований²Государственный университет «Дубна»
(Россия, Дубна)³Stellenbosch University
(South Africa, Stellenbosch)

doi: 10.18411/sr-10-06-2021-26

Аннотация

В статье кратко представлены результаты модификации полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) трековой мембраны (ТМ) нано-каркасом хитозана (НХ) полученным методом электроформования. Для обеспечения повышенной адгезии НХ в работе использовалась ТМ с электропроводящим слоем Ti. Рассмотрено влияние растворителя на нано-каркас хитозана. Для стабилизации нано-каркаса хитозана использовались термические и химические методы сшивки. Изучена водопроницаемость и газопроницаемость композитной мембраны. Исследованы электрокинетические характеристики композитной мембраны от pH раствора 0,01М KCl. Изучен предел прочности композитной мембраны. Проведен морфологический анализ поверхности композитной мембраны. Изучены структурные особенности НХ. Методом ИК-спектроскопии изучено химическое строение НХ.

Ключевые слова: трековая мембрана, нано волокно, хитозан, электроформование, композитная мембрана.

Введение

Создание новых типов полимерных мембранных материалов с комплексом заданных свойств поверхности и, в частности – трековых мембран, является перспективным и актуальным, особенно для решения задач в биотехнологии и медицине. Основными подходами к созданию композитной мембраны являются методы химической и физической модификации поверхности. Трековые мембраны получают путем облучения полимерных пленок на ускорителе тяжелых ионов и последующего химического травления. [1, 3]

Одним из новых подходов к модификации ТМ является создание наноструктур методом электроформования на поверхность. В качестве веществ для наноструктур могут выступать высокомолекулярные, полимерные соединения различной природы, способные переходить в состояние гомогенного раствора. [4] Хитозан и некоторые его производные представляют интерес для электроспиннинга благодаря своим особым физико-химическим свойствам. Хитозан – это природный полимер, полученный в результате частичного деацетилирования отходов ракообразных и обладающий противогрибковыми и антимикробными свойствами [5, 6]. Хитозан может быть использован для адсорбции токсичных металлов из-за наличия аминных и гидроксильных функциональных групп [7], но электроспиннинг хитозана чрезвычайно сложен и это обусловлено низкой гибкостью цепи, низкими механическими свойствами и высокой вязкостью. [8] Механические свойства нановолокон хитозана могут быть улучшены при смешивании его с такими полимерами, как нейлон-6, поливиниловый спирт, полиэтиленоксид (ПЭО), целлюлоза и полимолочная кислота [9]. Наиболее распространенным волокнообразующим полимером выступает ПЭО, который является био/мукоадгезивным, полукристаллическим и биосовместимым синтетическим

полимером из-за его способности образовывать водородные связи [10, 11]. Обычно в качестве растворителя хитозана выступает уксусная кислота. [12,13]

Целью работы является создание композитной мембраны на основе ПЭТФ ТМ и нано-каркаса хитозана полученного методом электроформования для решения задач в биотехнологии, экологии и медицине. Кроме того одной из задач работы является создание условий электроформования хитозана в растворах с пониженным количеством уксусной кислоты, для дальнейшего применения в комбустологии и регенеративной медицине. [14]

Экспериментальная часть

Электроформование нано-каркаса хитозана, осуществляемого на базе коммерческой установки Nanon – 01A компании MECC Co. LTD (Япония), позволяет получать композитные мембраны на основе ПЭТФ ТМ рулонными технологиями. В качестве осадительного электрода коллектора, для получения однородного, повторяющегося слоя нано-каркаса хитозана была использована специально разработанная ПЭТФ ТМ металлизированная титаном, на базе коммерчески выпускаемой ЛЯР ОИЯИ ТМ с диаметром пор 0.3 мкм (по точке пузырька) и пористостью 12-15% (Рис. 1). Металлизация ТМ выполнена магнетронного напыления на коммерческой установке УМН-180 ООО “Ивтехномаш”. Толщина напыленного слоя титана составила 40 нм. Для напыления нано-каркаса хитозана были определены следующие показатели: напряжение: 28 кВ; скорость дозирования раствора: 1 мл/час; расстояние от дозирующего сопла формирования до электрода: 15 см; угол между дозирующего сопла формирования и электрода: 90о; скорость вращения барабанного коллектора: 50 об/мин; скорость движения иглы по оси X: 1 см/с.

Рис.1 . Микрофотографии SEM Ti-ТМ

В качестве формовочного раствора хитозана использовали:

Хитозан/ПЭО 90/10 4% растворитель уксусная кислота 90%; [12, 13]

Хитозан/ПЭО 90/10 4% растворитель Вода/Спирт (96%)/Уксусная кислота (90%) 55/40/5. Минимальное количество уксусной кислоты растворяет хитозан, а спирт поддерживает электропроводность раствора.

Свежесформованные нано-каркасы хитозана быстро деградируют в водной среде. Для предотвращения быстрой деградации производилась термическая и химическая сшивка. [15, 16] Так как в формовочном растворе присутствует уксусная кислота, термическая обработка приводит к образованию формамидных, ацетамидных (хитиновых) пропиониламидных заместителей в макромолекулах хитозана. [17] Возникновение межмолекулярных сшивок приводит к уменьшению количества свободных аминогрупп, что влечет за собой способность нано-каркаса хитозана не растворяться в воде. [16] Термическая обработка образцов производилась в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 1 часа.

Химическая сшивка НХ производилась глутаровым альдегидом (ГА) в водной среде. Образцы помещались в 2% водный раствор глутарового альдегида в течении 1 часа. После обильно промывались водой. Химическая сшивка в парах ГА производилась в вакуумном сушильном шкафу. Раствор 25% глутарового альдегида объемом 10 мл помещался в вакуумный сушильный шкаф к образцам, устанавливалась температура 37°C, откачивался воздух до предельного вакуума $3 \cdot 10^{-3}$ мбар внутри камеры вакуумного лабораторного шкафа и нановолокна подвергались химической сшивке в течении 24 часов. В результате химической сшивки альдегидные группы, глутарового альдегида, вступают в реакцию с аминогруппами вдоль цепей хитозана, что образует не растворимую форму нановолокон в воде. [15]

Рис.2. Типичная микрофотография образцов ПЭТФ ТМ модифицированной титаном и нано-каркасом хитозана: **а** – Хитозан/ПЭО 90/10 4% растворитель уксусная кислота 90%; **б** – Хитозан/ПЭО 90/10 4% растворитель Вода/Спирт (96%)/Уксусная кислота (90%) 55/40/5

Получаемые в результате электроформования нано-каркасы хитозана имеют «паутинообразную», хаотично сплетенную структуру волокон диаметром меньше 100 нм. (Рис.2) Для получения однородного, повторяющегося слоя нано-каркаса хитозана рекомендуется использовать металлизированную ПЭТФ ТМ. Для электроформования нано-каркаса хитозана на поверхность металлизированной ПЭТФ ТМ подходит, как раствор содержащий концентрированную уксусную кислоту, так и раствор с низко концентрированной уксусной кислотой, который не относится к веществам повышенной вредности и может быть использован для раневых покрытий в комбустиологии. Уменьшение концентрации уксусной кислоты приводит к уплотнению нано-каркаса хитозана, что в свою очередь увеличивает прочностные характеристики получаемой композитной мембраны. Термическая и химическая сшивка ГА нано-каркасов хитозана позволяет получать нано-каркас устойчивый в водных средах. Термическая сшивка нано-каркаса не значительно уменьшает водопроницаемость композитных мембран за счет частичного набухания нано-каркаса в воде. Влияние нано-каркаса хитозана сшитого ГА на водопроницаемость композитной мембраны установлено не было. Эксперимент по определению поверхностного заряда показал, что изоэлектрические точки композитных мембран с нано-каркасом хитозана, сшитого термически, смещаются в нейтральную область ($pI = 6.02$ и $pI = 5.95$). В кислой среде заряд положительный, в щелочной отрицательный. Изоэлектрические точки композитных мембран с нано-каркасом хитозана, сшитого ГА, смещаются в кислую область ($pI = 3.22$ и $pI = 3.76$).

Выводы

В результате выполненной работы была создана композитная мембрана на основе ПЭТФ ТМ и нано-каркаса хитозана полученного методом электроформования для решения задач в биотехнологии, экологии и медицине. Разработанная методика позволяет получать композитные мембраны на основе ПЭТФ ТМ с использованием рулонных технологий.

Предполагается, что композитные мембраны с нано-каркасом хитозана полученным из раствора с низким содержанием уксусной кислоты и сшитого термическом методе могут применяться в регенеративной медицины из-за отсутствия большого количества уксусной кислоты и химически вредных соединений образующихся в процессе сшивки. Композитные мембраны с нано-каркасом хитозана полученным с высоким содержанием уксусной кислоты и сшитые ГА могут применяться в аналитических композитных мембранах для сорбции тяжелых металлов из воды.

1. Apel P.Y. Track-Etching // Encyclopedia of Membrane Science and Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. Т. 192. С. 1–25.
2. Apel P. Track etching technique in membrane technology // Radiat. Meas. 2001. Т. 34, № 1–6. С. 559–566.
3. Berber M.R. Current Advances of Polymer Composites for Water Treatment and Desalination // J. Chem. 2020. Т. 2020. С. 1–19.
4. Филатов Ю.Н. Электроформование Волокнистых Материалов (Эфв-Процесс). Москва, 2001. 297 с.
5. Al-Naamani L. и др. Chitosan-zinc oxide nanocomposite coatings for the prevention of marine biofouling // Chemosphere. Elsevier Ltd, 2017. Т. 168. С. 408–417.
6. Augustine R. и др. Electrospun chitosan membranes containing bioactive and therapeutic agents for enhanced wound healing // Int. J. Biol. Macromol. 2020. Т. 156. С. 153–170.
7. Cardenas Bates I.I., Loranger É., Chabot B. Chitosan-PEO nanofiber mats for copper removal in aqueous solution using a new versatile electrospinning collector // SN Appl. Sci. Springer International Publishing, 2020. Т. 2, № 9. С. 1540.
8. Kianfar P. и др. Photo-crosslinking of chitosan/poly(ethylene oxide) electrospun nanofibers // Carbohydr. Polym. Elsevier, 2019. Т. 217, № February. С. 144–151.
9. Ahmed A. и др. High-throughput Fabrication of Chitosan/Poly(ethylene oxide) Nanofibers by Modified Free Surface Electrospinning // Fibers Polym. 2020. Т. 21, № 9. С. 1945–1955.
10. Saatchi A. и др. Synthesis and characterization of electrospun cerium-doped bioactive glass/chitosan/polyethylene oxide composite scaffolds for tissue engineering applications // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2021. Т. 47, № 1. С. 260–271.
11. Amiri N. и др. Teicoplanin-loaded chitosan-PEO nanofibers for local antibiotic delivery and wound healing // Int. J. Biol. Macromol. 2020. Т. 162. С. 645–656.
12. Хоменко А.Ю. и др. Матрицы на основе нановолокон хитозана для клеточных технологий // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 9. С. 41–45.
13. Дмитриев Ю.А., Шиповская А.Б., Коссович Л.Ю. Влияние характеристик прядильного раствора и параметров электроформирования на скорость образования и диаметр волокон из хитозана // Химия и химические технологии. 2011. Т. 54, № 11. С. 109–112.
14. Прохоров Л.Ю. Влияние уксусной кислоты и этанола на рост и продолжительность жизни трансформированных клеток китайского хомячка, растущих без пересева // Мл ВИНТИ. 2002. Т. 8, № N 679-B2002. С. Депонировано в ВИНТИ 12.04.2W2.
15. Bin L. и др. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked chitosan - Glutaraldehyde // J. Chem. Inf. Model. 1981. Т. 53, № 9. С. 1689–1699.
16. Панарин Е.Ф., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Гофман И.В., Лебедева М.Ф., Блинова М.И., Спичкина О.Г., Юдинцева Н.М. П.Г.Л. Матрицы Для Культивирования Клеток Кожы Человека На Основе Природных Полисахаридов -Хитина И Хитозана // Гены И Клетки. 2009. Т. 4, № 3. С. 42–46.
17. Зоткин М.А., Вихорева Г.А., Кечекьян А.С. Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46, № 2. С. 359–363.