



7. Изучение антибактериального действия наночастиц меди и железа на клинические штаммы *Staphylococcus aureus* / И.В. Бабушкина, В.Б. Бородулин, Г.В. Коршунов и др. // Саратов. науч.-мед. журн. 2010. Т.6, №1. С.11–14.

8. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., 2005. 416 с.

9. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998. 199 с.

10. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М., 2007. 336 с.

11. Ашмарин И.П., Воробьев А.А. Статистические методы в микробиологических исследованиях. Л., 1962. 180 с.

УДК 591.477.14-036:532.135

ОЦЕНКА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ХИТОЗАНА ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

Е. В. Козырева, Ю. А. Дмитриев*, А. Б. Шиповская**, Л. Ю. Коссович***

Саратовский государственный университет

ОНИ наноструктур и биосистем, отдел высокомолекулярных соединений

E-mail: kozyreva-ev@yandex.ru

* ОНИ наноструктур и биосистем, отдел электроформования полимеров

E-mail: komsland@mail.ru

** Институт химии, базовая кафедра полимеров

E-mail: shipovskayaab@rambler.ru

*** Механико-математический факультет, кафедра математической теории упругости и биомеханики

E-mail: rector@sgu.ru



Представлены результаты изучения физико-химических свойств концентрированного уксусно-кислого раствора хитозана с добавкой стабилизирующего агента (0.05% от массы раствора), позволяющие констатировать высокую волокнообразующую способность полимера. Проведена качественная и количественная оценка процесса формирования волокна из раствора хитозана под действием электрического поля высокой напряженности. Получены волокна из хитозана со средним диаметром 280 нм, построена функция распределения волокон по размерам.

Ключевые слова: раствор хитозана, реология, поверхностное натяжение, электропроводность, нановолокно.

Estimation of Fiber-Forming Ability of Chitosan by Physicochemical Parameters of Its Solutions

E. V. Kozyreva, Yu. A. Dmitriev, A. B. Shipovskaya, L. Yu. Kossovich

The paper discusses the results of studying the physicochemical properties of a concentrated acetic-acid solution of chitosan with a stabilized agent added (0.05% of the solution weight), which enables a high fiber-forming ability of the polymer to be revealed. The process of fiber formation from chitosan solution under the action of an electric high-intense field was estimated qualitatively and quantitatively. Chitosan fibers with an average diameter of 280 nm have been obtained, their size-distribution function has been plotted.

Key words: chitosan solution, rheology, surface tension, conductivity, nanofiber.

В настоящее время активизировался научно-исследовательский поиск в области получения нановолокон и нетканых материалов методом электростатического формования из раствора полимера, в частности из раствора хитозана [1–6]. Интерес к электропряденым нетканым материалам обусловлен их особы-

ми свойствами, определяемыми малым размером (диаметром) нановолокна, отсутствием протяженных дефектов, высокой удельной поверхностью материала и др. Основными параметрами электроформования волокна из прядильной композиции являются вязкость, теплота активации вязкого течения, удельная электропроводность и поверхностное натяжение раствора полимера.

Цель настоящей работы – изучение физико-химических свойств раствора хитозана в концентрированной уксусной кислоте для оценки волокнообразующей способности полимера, а также электроформование волокна, определение его диаметра и функции распределения по размерам.

Для исследования выбран промышленный образец хитозана со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 моль.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково). Раствор хитозана концентрации 5 мас.% в 70%-ной уксусной кислоте готовили растворением навески порошка полимера при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение одних сут. Для приготовления прядильной композиции раствор хитозана стабилизировали введением модификатора в количестве 0.05% от массы раствора.



Реограммы вязкости (η) снимали на ротационном вискозиметре Rheotest RN 4.1 с рабочим узлом цилиндр–цилиндр (измерительная система Н2) в диапазоне температур $T = 20\text{--}30^\circ\text{C}$ и напряжений сдвига $\lg \tau = 2\text{--}3.5$ [$\text{Па} \cdot 10^{-1}$]. Плотность раствора (ρ) определяли пикнометрическим методом. Удельную электропроводность (γ) измеряли на кондуктометре Анион 4120. Коэффициент поверхностного натяжения (σ) определяли на стагмометре по стандартной методике. Диаметр (D_i) волокна измеряли на сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU фирмы Tescan. Средний диаметр (\bar{D}) рассчитывали из результатов 200 измерений. Среднее квадратичное отклонение $\hat{\sigma}$ волокон по диаметру вычисляли по формуле

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n}}$$

, где n – количество измерений. Интервал вариации ΔD волокон по диаметру определяли как $\Delta D = D_{\max} - D_{\min}$, где D_{\max} , D_{\min} – максимальное и минимальное значения диаметра полученных волокон. При построении функции распределения волокон по диаметру $\varphi = f(D)$ долю отдельных фракций φ волокон с диаметром от D до $D + dD$ выражали в процентах.

На рис. 1, а представлены реограммы вязкости раствора хитозана концентрации 5 мас.% в 70%-ной уксусной кислоте с добавкой модификатора при разных температурах. Видно, что зависимости $\lg \eta = f(\lg \tau)$ имеют вид, характерный для псевдопластических структурированных систем, для которых падение вязкости наблюдается во всей исследуемой области напряжений сдвига. Численные значения вязкости раствора достаточно высокие и закономерно уменьшаются с ростом температуры. Форма кривых течения при этом не изменяется. Аналогичное реологическое поведение наблюдалось и для растворов хитозана другой молекулярной массы и другого производства как в уксусной, так и в других органических и неорганических кислотах различной концентрации [7, 8].

Энергия активации вязкого течения ΔE_a исследуемой системы оценивали по уравнению Аррениуса–Френкеля–Эйринга:

$$\eta = A \exp[\Delta E_a / (RT)],$$

где R – универсальная газовая постоянная, A – константа. Ввиду отсутствия на кривых течения раствора хитозана области наибольшей ньютоновской вязкости для расчета ΔE_a использовали величины η , определенные из $\lg \eta = f(\lg \tau)$ при $\lg \tau = 2.5$ [$\text{Па} \cdot 10^{-1}$], где изменение вязкости сравнительно невелико. Зависимость $\lg \eta = f(T^{-1})$ приведена на рис. 1, б.

Энергия активации вязкого течения оказалась равной 27 кДж/моль (таблица), т.е. практически того же значения, что и ΔE_a типичных волокнообразующих полужесткоцепных полимеров, например, целлюлозы, ацетатов целлюлозы и др. [9].

Для выяснения способности раствора хитозана к волокнообразованию под действием электрического поля высокой напряженности провели оценку коэффициента по-

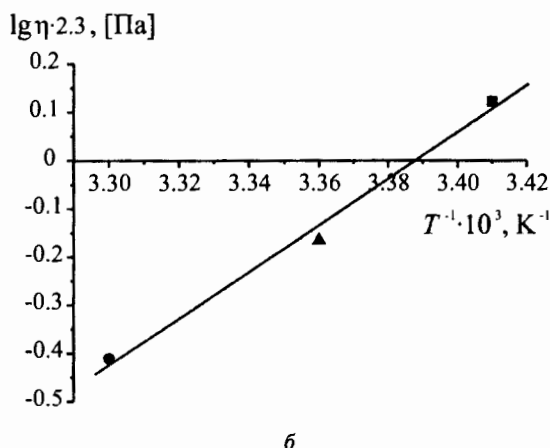
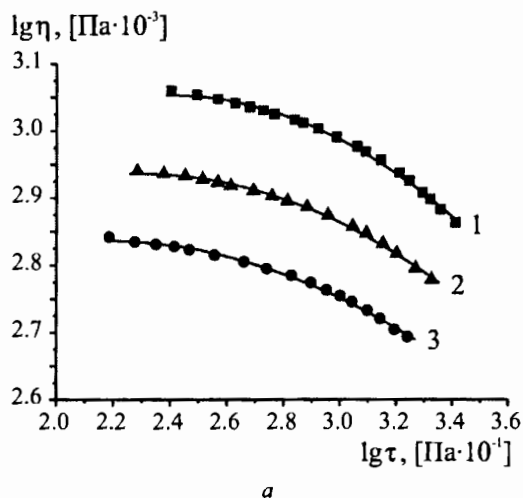


Рис. 1. Реограммы вязкости $\lg \eta = f(\lg \tau)$ при $T = 20$ (1), 25 (2) и 30°C (3) (а) и температурная зависимость вязкости при $\lg \tau = 2.5$ [$\text{Па} \cdot 10^{-1}$] (б) для раствора хитозана концентрации 5 мас.% в 70%-ной уксусной кислоте с добавкой модификатора (0.05% от массы раствора)



Характеристика раствора хитозана и электропряденых волокон

Физико-химические параметры раствора				Характеристика волокон			
Вязкость η , Па·с	Энергия активации ΔE_a , кДж/моль	Плотность ρ , г/см ³	Удельная электропроводность γ , мСм/см	Коэффициент поверхностного натяжения σ , Н/м	Средний диаметр \bar{D} , нм	Среднее квадратичное отклонение $\hat{\sigma}$, нм	Интервал вариации ΔD , нм
0.86	27.0	1.04	1.58	0.03	280	57	270

верхностного натяжения и удельной электропроводности исследуемой композиции (см. таблицу). Полученные значения γ и σ попадают в диапазон значений этих величин, необходимых для получения волокон из раствора полимера электростатическим методом [10]. Следовательно, установлена принципиальная возможность электроформования волокна из раствора хитозана.

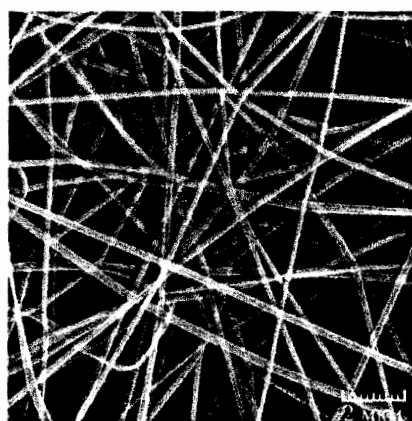
В подтверждение данного предположения проведена качественная и количественная оценка волокнообразующей способности исследуемой композиции. Формование проводили на лабораторной установке с межэлектродной геометрией игла – плоскость, включающей стальную капиллярную фильеру с диаметром 0.8 мм, источник напряжения, микронасос-дозатор и осадительный электрод в виде горизонтальной заземленной пластины. Формование проводили при температуре $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Под действием электрического поля раствор хитозана при выходе из фильеры образовывал первичную струю. По мере дрейфа полимерной струи к осадительному электроду происходило испарение растворителя. Во времени на осадительном электроде формировался слой из воздушно-сухих волокон хитозана. Параметры электроформования следующие: межэлектродное расстояние 20 см, напряжение электрического поля 30 кВ, объемный расход формовочного раствора 2 мл/ч.

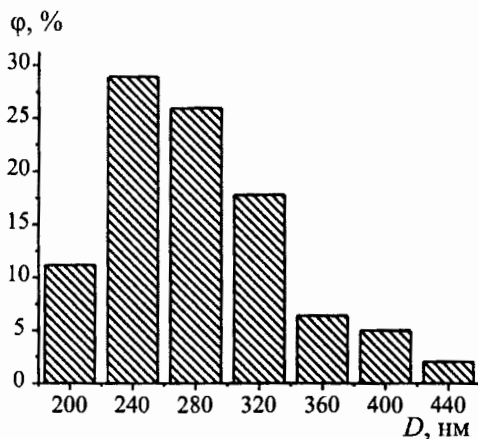
На рис. 2, а приведена микрофотография (сканирующий режим) полученных хитозановых волокон. Можно констатировать формирование однородных бездефектных волокон. Средний диаметр \bar{D} волокон составил 280 нм, среднее квадратичное отклонение $\hat{\sigma}$ волокон по диаметру 57 нм, интервал вариации ΔD по размерам 270 нм (см. таблицу). Причем более 80% электропряденых волокон имеет диаметр от 180 до 340 нм. Последнее отчет-

ливо видно из данных рис. 2, б, где показана гистограмма распределения волокон по диаметру.

Таким образом, в работе изучены реологические, электрохимические и поверхностные свойства раствора хитозана в концентрированной уксусной кислоте. Установлена принципиальная возможность получения волокон из хитозана методом электростатического формования. Получены бездефектные



а



б

Рис. 2. Фотография электропряденых волокон из хитозана, сканирующая электронная микроскопия (а); диаграмма распределения доли ϕ волокон из хитозана по диаметру D (б)



волокна – основа для новых перспективных биоматериалов медицинского и фармакологического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-12193 офи_м).

Список литературы

1. Electrospinning of chitosan / K. Ohkawa, D. Cha, H. Kim et al. // *Macromolec. Rapid Commun.* 2004. Vol. 25. P. 1600–1605.
2. Duan B, Don C., Yuan X., Yao K. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide) // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2004. Vol. 15, № 6. P. 797–811.
3. Desai K., Kit K., Li J., Zivanovic S. Morphological and surface properties of electrospun chitosan nanofibers // *Biomacromolec.* 2008. Vol. 9, № 3. P. 1000–1006.
4. Electrospun core-shell structure nanofibers from homogeneous solution of poly(ethylene oxide)/chitosan / J.-F. Zhang, D.-Z. Yang, F. Xu et al. // *Macromolec.* 2009. Vol. 42, № 14. P. 5278–5284.

5. Single step electrospinning of chitosan/poly(caprolactone) nanofibers using formic acid/acetone solvent mixture / K. T. Shalumon, K. H. Anulekha, C. M. Girish et al. // *Carbohydrate Polym.* 2010. Vol. 80, № 2. P. 413–419.

6. Electrospun collagen-chitosan nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for endothelial cell and smooth muscle cell / Z. G. Chen, P. W. Wang, B. Wei et al. // *Acta Biomaterialia.* 2010. Vol. 6, № 2. P. 372–382.

7. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана / А. М. Скляр, А. И. Гамзада, Л. З. Роговина и др. // *Высокомолек. соед.* 1981. Т. 23А, № 6. С. 1396–1403.

8. Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М., Гальбрайт Л. С. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан – уксусная кислота – вода // *Высокомолекулярные соед.* 2001. Т. 43Б, № 6. С. 1079–1084.

9. Панков С.П. Теоретические основы производства химических волокон. М., 1990. 272 с.

10. Filatov Yu.N., Budyka A.K., Kirichenko V.N. Electrospinning of micro- and nanofibers and their application in filtration and separation processes. N. Y., 2007. 488 p.

УДК 543.422.3:543.272.8

СПЕКТРОХЕМОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В СМЕСЯХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

С.С. Колесникова, Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова

Саратовский государственный университет
E-mail: KolesnikovaSS@yandex.ru



Дается оценка возможности использования алгоритмов метода независимых компонент для совместного определения цветных и платиновых металлов в их двух- и трехкомпонентных модельных смесях. Проведено сравнение различных хемометрических алгоритмов MILCA, SNICA, SIMPLISMA, RADICAL, JADE. Алгоритм MILCA является наиболее эффективным для анализа изученных систем. Представлен качественный и количественный анализ искусственных смесей систем различных металлов.

Ключевые слова: цветные металлы, платиновые металлы, хемометрика, метод независимых компонент.

Spectro-Chemometrical Determination of Different Metals in Complex Mixtures

S.S. Kolesnikova, Yu.B. Monakhova, S.P. Mushtakova

The application of independent component analysis algorithms for simultaneous determination of non-ferrous metals and metals of platinum group in their two- and three-component model mixtures was studied. The comparison between different chemometrical algorithms MILCA, SNICA, SIMPLISMA, RADICAL, JADE was made. The MILCA is the most effective algorithm for analysis of studied systems. The qualitative and quantitative analysis of artificial mixtures of systems of different metals was made.

Key words: non-ferrous metals, metals of platinum group, chemometrics, independent component analysis.

Металлы представляют собой обширный класс элементов, играющих большую роль во всех без исключения сферах промышленности. Наряду с цветными металлами, входящими в состав сплавов, сталей и чугунов, заслуживают внимания и элементы редкой группы, такие как металлы платиновой группы (МПГ).

С каждым днем требования к качеству готовой продукции на основе металлов повышаются. Однако необходимо отметить, что как в случае цветных, так и в случае платиновых металлов образующиеся смеси содержат компоненты, похожие по свойствам, что сильно затрудняет их совместное качественное и количественное определение.

Одним из распространенных методов анализа металлов является спектроскопический метод вследствие быстроты выполнения и широкого интервала определяемых кон-