

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДНЫХ НЕТКАНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

по направлению 04.03.01- «Химия»

студентки 4 курса 412 группы Института Химии

Валиулиной Эльмиры Надировны

Научный руководитель

к.х.н., доцент

Федусенко И.В.

Консультант

к.ф.-м.н., доцент

Климова С.А.

Зав. кафедрой,

д.х.н., доцент

Шиповская А.Б.

Саратов 2018

Введение. В настоящее время нанотехнологии являются передовыми технологиями современной науки и одной из важнейших промышленных составляющих мировой экономики. Нановолокнистые материалы используются в наукоёмких отраслях промышленности для достижения большого эффекта в производстве. Нановолокна обладают уникальными свойствами из-за своей структуры, что позволяет использовать их в медицинской промышленности.

В ожоговой медицине широко распространено применение нетканых материалов, которые имеют ряд преимуществ перед обычными раневыми повязками, так как они стерильные и тонкие (диаметр волокна от 1.5 нм до нескольких микрон), вследствие чего лучше пропускают воздух, но предотвращают повторного заражения. Кроме того, они биосовместимы

Преимуществом создания одно- и двухслойного нетканого материала по методу электроформования состоит в том, что такой материал не требует создавать дополнительную ватную прослойку для сдерживания микроорганизмов, так как сам материал удерживает микроорганизмы (по данным TSI измерений на эффективность сдерживания микроорганизмов золотистого стафилококка). Это является преимуществом не только со стороны количества используемых исходных веществ, но и с точки зрения эргономики и эстетики (удобства и красоты) из-за толщины материала, а также его способности пропускать воздух, что не создает парникового эффекта.

Однако появляются новые проблемы, связанные с решением вопросов о наиболее правильном применении и оптимальном составе растворов. В приготовлении прядильных растворов необходимо учитывать природу растворителя, концентрацию ПА-6, а также вид антисептика и его концентрацию. Поэтому целью работы является установление зависимости физико-химических свойств прядильного раствора и электроформованного нетканого материала от концентрации ПА-6 и антисептической добавки ПГМГ ГХ.

Актуальность работы. Использование нетканых материалов является перспективным направлением в области медицины. Нетканый материал ПА-6 с

антисептической добавкой полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ ГХ) обладает заживляющими свойствами. Материал биосовместим.

Цель работы. Исследовать физико-химические характеристики одно- и двухслойных нетканых материалов на основе ПА-6 с антисептической добавкой ПГМГ ГХ

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие задачи:

1. Обзор литературы о методе электроформования нетканого материала, применяемого в медицине; существующих методах измерения физико-химических характеристик полимерных растворов: динамической вязкости, плотности, электропроводности.

2. Подбор состава и приготовление прядильных растворов ПА-6 на основе неорганических растворителей.

3. Измерение динамической вязкости, плотности и электропроводности растворов на основе ПА-6 без/с антибактериальной добавкой ПГМГ ГХ.

4. Изготовление одно- и двухслойных нетканых материалов на основе прядильных растворов ПА-6 без/с антибактериальной добавкой ПГМГ ГХ и расчет поверхностной плотности и воздухопроницаемости нетканого материала на основе ПА-6, а также ПА-6 с ПГМГ ГХ.

5. Анализ полученных результатов, установление зависимостей измеренных физико-химических параметров растворов и полученного нетканого материала от концентрации прядильных растворов на основе ПА-6, а также ПА-6 с ПГМГ ГХ.

Дипломная работа занимает 39 страниц, имеет 11 рисунков и 11 таблиц.

Обзор составлен по 29 информационным источникам.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

В первом разделе проведен теоретический обзор литературы о методе электроформования нетканого материала, применяемого в медицине; существующих методах измерения физико-химических характеристик

полимерных растворов: динамической вязкости, плотности, электропроводности.

Во втором разделе рассматриваются физико-химические свойства полимерных растворов при подборе состава и приготовлении прядильных растворов ПА-6 на основе неорганических растворителей; приведены результаты измерения динамической вязкости, плотности и электропроводности растворов на основе ПА-6 без/с антибактериальной добавкой ПГМГ ГХ.

В третьем разделе работы описан процесс создания нетканого материала методом электроформования: изготовление одно- и двухслойных нетканых материалов на основе прядильных растворов ПА-6 без/с антибактериальной добавкой ПГМГ ГХ; расчет поверхностной плотности и воздухопроницаемости нетканого материала на основе ПА-6, а также ПА-6 с ПГМГ ГХ; установление зависимостей измеренных физико-химических параметров растворов и полученного нетканого материала от концентрации прядильных растворов на основе ПА-6, а также ПА-6 с ПГМГ ГХ.

Основное содержание работы

Литературный обзор о свойствах нетканых материалов и методе электроформования данных материалов на основе полиамида-6. Полиамид-6 (ПА-6) является одним из наиболее широко применимых полимеров в различных областях науки и техники за счет своих хороших механических свойств, которые послужили его широкому применению в различных областях промышленности, а также за счет своей невысокой стоимости. Данный полимер – высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого содержат амидную связь –C(O)-NH– (рис. 1).

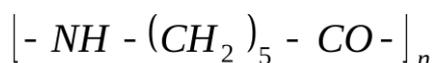


Рисунок 1 - Структурная формула мономера полиамида-6 (ПА-6) [1]

С моменты первого синтеза было разработано множество различных методов получения ПА-6. Один из методов получения ПА-6 – эмульсионная

полимеризация. Реакционную смесь представляет капролактам, в который добавляют инициатор, регулятор молекулярной массы, свето- и термостабилизаторы. Реакционная смесь подается в горизонтальный бак, где происходит смешение до гомогенного состояния. В тот же бак подают азот, после чего реакционная смесь порциями поступает в аппарат непрерывной полимеризации и формируется полимер.

Другим распространенным методом получения ПА-6 – это получение сначала соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (получая адипат гексаметилендиаммония), а затем – кристаллизация (рис. 2). Реакция поликонденсации проводится при давлении 0,5-2,5 МПа при температуре 215-300 °С. При более высокой температуре происходит образование разветвленной, либо сшитой цепи за счет побочных реакций. Данная реакция применима для изготовления ПА-6, который применяют для конструкционных деталей.

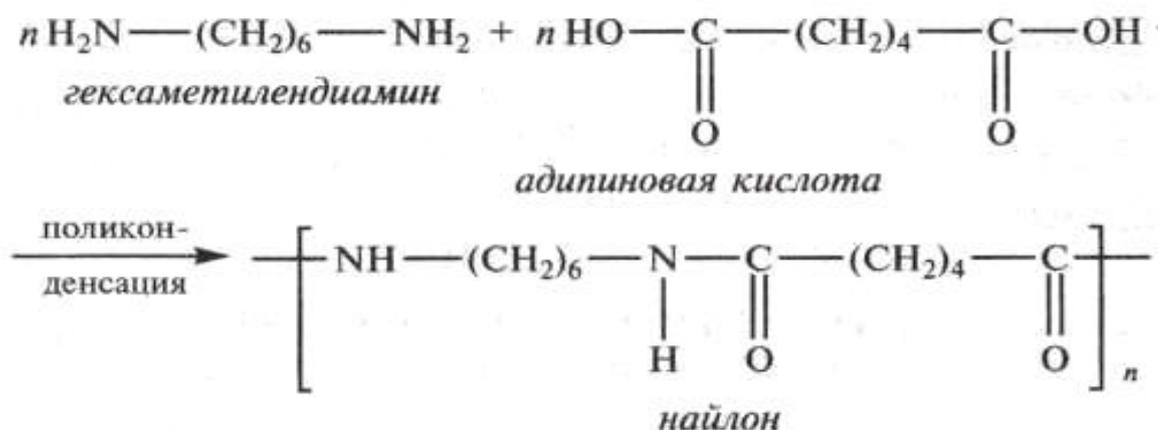


Рисунок 2 - Схема реакции гексаметилендиамина с адипиновой кислотой для промышленного производства ПА-6 [2]

В основном ПА-6 представлен в виде полупрозрачных гранул, обладающих гидрофобными свойствами и растворяющихся в сильнополярных растворителях, например, концентрированной H₂SO₄, HCOOH, крезолах, а также в диметилацетамиде. ПА-6 имеет химическое сродство с хитозаном, который известен своей уникальностью применения в медицинской и косметологической сферах. ПА-6 может использоваться в медицине, например, в качестве шовных нитей, раневых повязок, бинтов и пластырей.

Антисептическая добавка полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ ГХ), которая применяется в данной работе – один из наиболее широко применяемых антисептиков в медицинской отрасли. Твердые кристаллы ПГМГ ГХ в основном прозрачного или светло-желтого цвета являются, в чистом виде, сильно щелочной средой и водорастворимым полимером. ПГМГ ГХ является катионным полиэлектролитом, который обладает уникальным сочетанием физико-химических и биоцидных свойств, благодаря чему данный полимер применяют во многих сферах народного хозяйства (рис. 3).

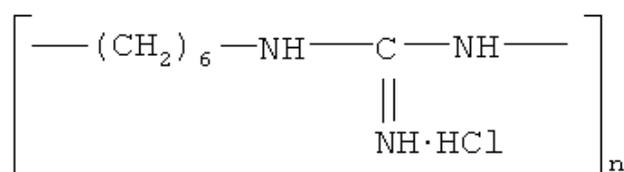


Рисунок 3 - Структурная формула мономера ПГМГ ГХ [3]

Данный антисептик обладает широким спектром антимикробной активности в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий (золотистый стафилококк, микробактерии туберкулеза, легионеллеза), вирусов (таких, как энтеральных и парентеральных гепатитов, полиомиелита, ВИЧ, герпес и др.), грибов (дрожжевых и дрожжеподобных), грибов рода Кандида и многое другое.

ПГМГ ГХ проявляет дезодорирующее действие, придает обрабатываемым поверхностям длительный бактерицидный эффект, сохраняющийся в зависимости от поверхности и других внешних факторов от 3 дней до 8 месяцев. Данное свойство делает этот продукт уникальным биоцидом, с так называемым, «продолженным действием». Выбор использования в работе именно ПГМГ ГХ не был случайным, он основан на мировом опыте многолетнего применения данного биоцида. Наши исследования показали, что ПГМГ ГХ в прядильных растворах растворяется полностью, образуя гомогенную фазу.

Данный бактерицидный материал можно использовать в дальнейшем для создания многослойных пластырей, в том числе и биоразлагаемых. Пластырь

состоит из нескольких слоев: абсорбционный нетканый материал, биodeградируемый слой, слой с иммобилизуемым сорбентом и наружный слой из текстильного материала, который является клеевой основой. Состав пластырей может сильно различаться, однако ко всем есть некоторые требования: кислородо- и паропроницаемость, воздухопроницаемость, влагонепроницаемость, диаметр волокон должен быть в диапазоне от 50 до 300 нм. Данные материалы, удовлетворяющие перечисленным требованиям, предотвращают повторное заражение раны.

Метод электроформования – это метод получения микро- и нановолокон различных длин из растворов и расплавов полимеров под действием электрического поля. На данный момент при помощи электроформования можно получать волокна разной формы сечения и с широким диапазоном диаметров (от 1.5 нм до нескольких микрон). Электроформование позволяет получать нановолокна из множества различных полимеров, которые растворяются в воде или в кислотах. При помощи электроформования можно контролировать определенные характеристики получаемых волокон в соответствии с конкретными свойствами, которыми должны обладать получаемые волокна.

Исследование физико-химических характеристик прядильных полиамидных растворов с антибактериальной добавкой ПГМГ ГХ. В результате приготовления прядильного раствора на основе ПА-6 с ПГМГ ГХ проверяли кислотность и проводили расчет плотности раствора при комнатной температуре $T=25^{\circ}\text{C}$. Формула для теоретического расчета плотности раствора ρ_p :

$$\rho_p = \rho_1 \cdot \omega_1 + \rho_2 \cdot \omega_2 \quad (1)$$

где ρ_1 – плотность 1-го компонента (плотность муравьиной кислоты $\rho_{МК} = 1,22 \text{ г/см}^3$); ω_1 – массовая доля 1-го компонента ($\omega_{МК} = 0,95, 0,93$ и $0,90$); ρ_2 – плотность 2-го компонента (плотность исходного полиамида-6 $\rho_{ПА-6} = 1,084 \div 1,235 \text{ г/см}^3$); ω_2 – массовая доля 2-го компонента.

$$\rho_{5\%} = 1,22 \cdot 0,95 + 1,084 \cdot 0,05 = 1,2132 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{7\%} = 1,22 \cdot 0,93 + 1,084 \cdot 0,07 = 1,2105 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{10\%} = 1,22 \cdot 0,90 + 1,084 \cdot 0,1 = 1,2064 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{12\%} = 1,22 \cdot 0,88 + 1,084 \cdot 0,12 = 1,2037 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{15\%} = 1,22 \cdot 0,85 + 1,084 \cdot 0,15 = 1,1996 \text{ г/см}^3$$

Изменение концентрации не влияет на кислотность прядильных растворов, значения плотности также не изменяется (изменения в рамках погрешности прибора).

Для установления влияния концентрации ПА-6 на физико-химические свойства прядильных растворов увеличили концентрацию до 15%. Были измерены вязкость и электропроводность прядильных растворов. При этом электропроводность муравьиной кислоты составила 280 мкСи/см.

Увеличение концентрации полимера в растворе приводит к изменению характера их взаимодействия, что приводит к увеличению вязкости растворов ПА-6. При этом, чем хуже термодинамическое качество растворителя; больше молекулярная масса полимера; ниже температура раствора, тем в большей степени будет увеличиваться вязкость. Так как раствор ПА-6 с концентрацией 15% получился очень вязким, то в дальнейшем было принято решение использовать растворы ПА-6 с меньшей концентрацией.

Когда градиент скорости увеличивается, межмолекулярное взаимодействие снижается, что приводит к уменьшению вязкости раствора. Вследствие малой вязкости, подвижность молекул возрастает, что объясняет увеличение электропроводности. С увеличением концентрации ПА-6 в растворе все перечисленные выше параметры раствора возрастают и отклонение свойств концентрированного раствора от ньютоновских жидкостей увеличивается.

С повышением концентрации ПГМГ ГХ наблюдается незначительное увеличение некоторых параметров: плотность, вязкость и электропроводность. Поэтому в дальнейшем для экономии исходного вещества, а именно, ПГМГ ГХ, и уменьшения толщины получаемого материала использовали 15% ПГМГ ГХ от массы ПА-6.

Получение полиамидных электроформованных нановолокон с антисептической добавкой ПГМГ ГХ. Получение нетканого материала на основе ПА-6 с ПГМГ ГХ в процессе электроформования проводилось на установке Nanospider NS 200 Lab. При этом контролировались следующие параметры: расстояние между электродами, температура, влажность, количество оборотов цилиндрического электрода в ванночке с прядильным раствором, сила тока и напряжение, подаваемое на электроды.

Подложка (спанбонд), на которую будет сформован материал, крепится на держателе. Затем раствор выливают в ванночку с электродом (струнный) и запускают оборудование. В динамическом режиме сматывания и разматывания подложки формируется на ней нетканый материал путем вытягивания струи полимерного раствора в электрическом поле и образования длинномерного нановолокна в течение 8-10 мин. Однослойные материалы получают путем формирования волокон при одних и тех же технологических условиях. При формировании двухслойных материалов происходит изменение скорости вращения электрода с четырьмя струнами в полимерном растворе таким образом, чтобы сначала формировался материал при меньшей скорости электрода, а затем при скорости, увеличенной вдвое. Другим методом создания двухслойных материалов был выбран способ формирования волокон при увеличении концентрации раствора с 10% до 12% путем смены ванночки с полимерным раствором в одном технологическом процессе.

Измерение плотности и воздухопроницаемости одно- и двухслойных полиамидных нетканых материалов с антисептической добавкой ПГМГ ГХ. После формирования одно-, а также двухслойного нетканого материала проводилось измерение плотности и воздухопроницаемости нетканого материала на основе ПА-6 без/с ПГМГГХ. Формула для расчета плотности волокна представлена ниже.

$$\rho = \frac{m \cdot t}{4 \cdot l \cdot S} \quad (2)$$

где ρ_e – плотность волокна, г/м²; S – площадь вырезанной окружности из полотна нетканого материала (50 мм²); m – масса вырезанной окружности; l – длина струны, умноженная на 4, в расчете на 1 цилиндрический электрод; t_{ϕ} – время электроформования (15 мин).

Плотность полиамидного материала увеличивается незначительно при увеличении концентрации прядильного раствора с 10% до 12%. При добавлении антисептической добавки ПГМГ ГХ происходит незначительное увеличение поверхностной плотности материала. В свою очередь, воздухопроницаемость материала на основе ПА-6 незначительно падает.

Плотность полиамидного материала находится в обратной зависимости от концентрации прядильного раствора. При добавлении антисептической добавки ПГМГ ГХ плотность материала увеличивается при увеличении концентрации полиамида в растворе.

Технологические параметры процесса электроформования двухслойных материалов влияют на плотность и воздухопроницаемость образцов. Так, при увеличении скорости вращения электрода при одной и той же концентрации раствора ПА-6 (10%) происходит увеличение плотности этого материала при незначительном увеличении воздухопроницаемости. При увеличении концентрации до 12% и изменении скорости вращения электрода плотность двухслойного материала уменьшается, а воздухопроницаемость значительно растет относительно однослойного материала. При добавлении антисептической добавки ПГМГ ГХ в растворы с 10% и 12% ПА-6 по массе и изменении скорости вращения электрода в 2 раза в процессе электроформования материалов значительных изменений не происходит, наблюдается характерное для однослойных материалов изменение параметров.

При изменении концентрации полиамидного раствора с 10% до 12% в процессе электроформования нетканого материала происходит увеличение плотности двухслойного материала относительно однослойного материала. При добавлении антисептической добавки ПГМГ ГХ происходит незначительное

уменьшение плотности и воздухопроницаемости относительно однослойного нетканого материала, полученного при большей концентрации ПА-6.

Заключение. В результате выполнения работы показано, что скорость вращения электрода значительно влияет на плотность и воздухопроницаемость полиамидного раствора, и не влияет на плотность полиамидного раствора с добавкой ПГМГ ГХ. Изменение концентрации прядильного раствора от 10% к 12% приводит к увеличению плотности полиамидного раствора в 2 раза при неизменном значении воздухопроницаемости. При добавлении антисептической добавки при тех же технологических условиях значительных изменений не происходит, только относительно однослойного материала на основе 12% раствора ПА-6 наблюдается незначительное снижение плотности и воздухопроницаемости. При сравнении двухслойных полиамидных материалов, полученных при тех же технологических условиях, но при добавлении ПГМГ ГХ, замечено, что происходит незначительное уменьшение плотности двухслойного материала с добавкой ПГМГ ГХ и увеличение воздухопроницаемости.

Список использованных источников

1. Кацевман М. Не просто легче – надежнее и прочнее. Полиамиды // Наука и жизнь. 2003. №9 С. 34-36.
2. Пат. 2451036 Франция. Способ получения полиамида. Тьерри Ж.-Ф., Ломель С., Молле В. Заявка № 2009139649/04 от 25.03.2008. Опубликовано 20.03.2012 Бюл. №14
3. Матюшин, А.Н. Исследование процесса бескапиллярного электроформования материалов с повышенной гидрофобностью / Ф. Н. Матюшин // М.: Процессы электроформования, 2007, С. 124-130.

Публикации автора

1. Валиулина Э.Н., Любунь Г.П., Климова С.А. Физико-химические свойства полиамидного раствора и нетканого материала с антибактериальной добавкой БИОПАГ // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейные процессы.

Доклады XII Всероссийской конференции молодых ученых. Саратов: Издательство «Техно-Декор», 2017. с.25-27 ISBN 978-5-9500428-1-2

2. Валиулина Э.Н., Любунь Г.П., Климова С.А., Федусенко И.В. Физико-химические свойства нетканого материала с антибактериальной добавкой полигексаметиленгуанидин гидрохлорид // Сборник тезисов докладов V Всерос.научн. конф. "Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров". Уфа: РИЦ БашГУ. 2017. С. 153-154. ISBN 978-5-7477-4473-8

3. Валиулина Э.Н., Любунь Г.П., Климова С.А., Федусенко И.В. Физико-химические свойства полиамидного раствора и нетканого материала с антибактериальной добавкой полигексаметиленгуанидин гидрохлорид // Актуальные вопросы биомедицинской инженерии. Сборник материалов VII Всероссийской научной конференции для молодых ученых, 2018. с.73-76