АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА НАНОВОЛОКОННЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ФИБРОИНА ШЕЛКА И ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.А. Холмуминов[1], Б.М. Матякубов[*2]

[1]Национальный университет РУз, Вузгородок, улица Университетская, дом 4, 100174 Ташкент, Узбекистан
[2]Военно-технический институт Национальной Гвардии РУз,Ташкентская область, Зангиатинский район, поселок Чигатай-актепа, 100109, Ташкент, Узбекистан

(Получена 21.11.2019)

* Corresponding author: e-mail matyakubov-bekzod@mail.ru Phone:+998 90 006 05 01

В статье приводятся результаты исследований по получению нановолоконных анизотропных нанопористых материалов на основе фиброина шелка и хлопковой целлюлозы методом электроспиннинга с использованием вращающегося экрана - приёмника нановолокон в виде тонкого материала. Показано различие в анизотропных свойствах нановолоконного материала методом двулучепреломления, сорбции паров воды и фильтрации жидкофазной смеси. Выявлена возможность использования нановолоконных нанопористых материалов фиброина и хлопковой целлюлозы в качестве нанофильтра газообразных и жидкофазных смесей.

Ключевые слова: фиброин, целлюлоза, электроспиннинг, нановолокно, наноматериал, формирование, полимер, шелк, структура, температура, свойства, анизотропия.

The article presents the results of a study on the production of nanofibre anisotropic nanoporous materials based on silk fibroin and cotton cellulose by electrospinning using a rotating screen-receiver of nanofibers in the form of a thin material. The difference in the anisotropic properties of the nanofiber materials is shown by the method of birefringence, sorption of water vapor and filtration of a liquid-phase mixture. The possibility of using nanofiber nanoporous materials of silk fibroin and cotton cellulose as nanofilters of gaseous and liquid-phase mixtures was revealed.

Keywords: fibroin, cellulose, electrospinning, nanofiber, nanomaterial, formation, polymer, silk, structure, temperature, properties, anisotropy.

I. Введение

Динамичное развитие современной нанонауки и нанотехнологии тесно связано с разработкой новых наноматериалов, в частности, нановолокон полимеров с анизотропными свойст-вами методом электроспиннинга [1, 2]. Метод основан на формировании нановолокон при вытягивании струи прядильной жидкости (раствора, расплава, смеси) полимеров из фильеры (анод) до приёмника-экрана (катод) под действием высокого напряжения (1–30 кВ) постоянного тока [3]. Толщина нановолокон регулируется подбором состава прядильной жидкости, диаметра фильеры, расстояния от анода до катода, величины высокого напряжения. Сформированные нановолокна плотно укладываются на поверхность экрана в виде нетканого материала.

Нановолокно, подобно обычным микроволокнам, является анизотропным из-за высокой степени ориентационной укладки и кристаллизации полимеров в нем [4]. Анизотропные волокна

в принципе определяют анизотропные свойства получаемого материала в зависимости от их степени упорядоченной укладки. Причем анизотропное свойство материала может измениться под действием различных факторов, например, растяжения, сжатия, набухания в жидкостях, фильтрации газообразных и жидкофазных смесей под давлением и т.п. Особый интерес представляет выбор исходного полимера, проявляющего в нановолоконном материале определенную устойчивость, биоактивность, биодеградируемость, склонность к взаимодействию с окружающими веществами. Таким полимером может быть фиброин шелка (ФБ), имеющий в элементарном звене ионогенные аминные и карбоксильные группы, а также хлопковая целлюлоза (ХЦ), в мономере которой содержатся гидрофильные гидроксильные группы [5].

Важным моментом является равномерная укладка нановолокон на поверхности экрана, имеющего обычно площадь 20×20 $см^2$. Это представляется возможным в случае использования экрана, перемещающегося или вращающегося перпендикулярно к оси иглообразной фильеры. С учетом этого была проведена работа, в которой использован специально собранный вращающийся экран для получения материалов с упорядоченной укладкой нановолокон в получаемом материале и выявления их анизотропных свойств при сорбции паров воды и фильтрации отработанного машинного масла.

II. Объекты и методы исследования

Образец фиброина был выделен из состава волокон кокона натурального шелка путем промывания биоклея, серицина, в воде при температуре 90°C в течение 4 часов, а также жировосков в этаноле и ацетоне на аппарате Сокслет. В качестве растворителя, способного разрушить кристаллические участки очищенных волокон без деструкций молекул ФБ, использовали 50%-ный водный раствор $CaCl_2$ при температуре 90°C. Ионы Ca и Cl из раствора ФБ удаляли путем диализа с ипользованием полупроницаемой мембраны ксантатаната целлюлозы. При этом очищенный ФБ осаждался с аморфным состоянием цепей. Прядильные растворы ФБ приготовлены в муравьиной кислоте (МК) и выявлено, что концентрация (C) данного биополимера около 12–18% является оптимальной для формования нановолокон толщиной 50–200 нм. Для проведения сравнительных исследований выбрали очищенные волокна хлопковой целлюлозы и прядильные растворы данного образца, приготовленные в трифторуксусной кислоте (ТФУК).

Электроспиннинг нановолокон из прядильных растворов биополимеров проводили под действием высокого напряжения 15 кВ [6]. При этом использовали иглообразную фильеру диаметром капилляра 0.05 см, расстояние от фильеры до экрана составляло 10 см. Упорядоченную равномерную укладку нановолокон осуществляли на поверхности экрана, вращающегося с частотой 15 об/мин. Также получали нановолоконные материалы при отсутствии вращения экрана. Сравнительные исследования проводили для образцов нановолоконных материалов с использованием методов двулучепреломления (ДЛП), сорбции паров воды и набухании при фильтрации жидкостей.

III. Результаты и их обсуждение

Согласно [7], методом двулучепреломления определен фактор ориентации (β), характеризующийся оптической анизотропией нановолоконных материалов. Получены результаты для образцов нановолоконных материалов толщиной d_n = 0.1 см, сформированных при вращении экрана β = 0.75 для ФБ и β = 0.65 для ХЦ. В случае образцов, полученных без вращения экрана определены следующие значения β = 0.06 для ФБ и β = 0.04 для ХЦ. Высокие значение β свидетельствуют о том, что при укладке нановолокон на поверхность вращающегося экрана формируются материалы с высокой степенью упорядоченности и нановолоконные материалы являются анизотропными. В случае отсутствия вращения экрана значения β на порядок ниже, что характеризует большую изотропность полученных нановолоконных материалов.

Опыты по сорбции паров воды в нановолоконных материалах проводили на высоковакуумной установке с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак-Бэна при температуре 298 К и остаточном давлении воздуха 10^{-3}–10^{-4} Па. В качестве сорбата выбрали воду. Получены типичные S-образные изотермы сорбции, которые приведены на рис. 1 в виде зависимости показателя сорбции (x/m) от относительной влажности (P/P_0). Видно, что анизотропные образцы ФБ (1) и ХЦ (2) сравнительно меньше сорбируют пары воды,

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020

чем изотропные образцы ФБ (1′) и ХЦ (2′). Причем, ФБ нановолокна меньше сорбируют пары воды по сравнению с ХЦ. Видимо, нановолокна ФБ плотно упакованы, что в определенной степени ограничивает сорбцию паров воды в объем материала [8-11]. Такой вывод хорошо согласуется с данными двулучепреломления. С другой стороны, наличие сравнительно большого количества гидрофильных групп ХЦ также приводит к повышенному взаимодействию материала с парами воды. Подобные различия были обнаружены при расчете капиллярно-пористых и структурных показателей нановолоконных материалов ФБ и ХЦ, а именно, сорбционного объема (X_m), удельной поверхности ($S_{уд}$), суммарного объема пор (W_0), среднего радиуса пор (r_k), которые приведены в таблице [12, 13].

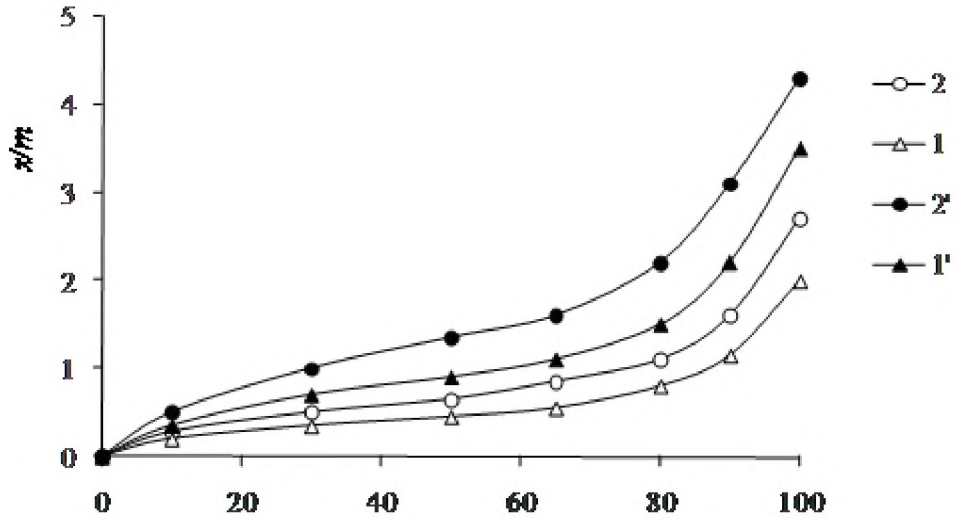


Рисунок 1. Изотермы сорбции паров воды для нановолоконных материалов: фиброина (1, 1') и целлюлозы (2, 2').

Таблица 1. Капилярно-пористые и структурные показатели нановолоконных материалов ФБ и ХЦ

Образец	Изотропные		Анизотропные	
	ФБ	ХЦ	ФБ	ХЦ
$X_м$, г/г	0.0054	0.0056	0.0044	0.0040
$S_{уд}$, м^2/г	23.04	28.33	14.75	12.96
W_0, см^3/г	0.042	0.067	0.026	0.022
r_k, нм	4.53	6.66	3.85	3.18

Отсюда видно заметно завышенное значение сорбционных показателей в случае ХЦ, т.е. большие объемы пор обусловлены повышенной жесткостью нановолоконных материалов целлюлозы по сравнению с фиброином. Тем не менее, выявленные радиусы пор достаточно большие для проникновения небольших молекул в объем нановолоконных материалов [14].

Из полученных результатов следует, что нановолоконные материалы ФБ и ХЦ являются нанопористыми, способными сорбировать пары воды и подобные ею жидкости с размерами не более 4-6 нм, сохраняя свои формы без существенных деформационных изменений [15].

Безусловно, нанопористые материалы на основе нановолокон ФБ и ХЦ проявляют специфические взаимодействия с газообразными и жидкофазными веществами. Они могут селективно фиксировать или удерживать их составляющие в зависимости от химической природы, строения и размерности. Такая селективность наиболее ярко проявляется, когда через нановолоконный нанопористый материал пропускаются коллоидные и молекулярно-дисперсные смеси. Для выявления таких особенностей нановолоконных нанопористых анизотропных материалов ФБ и ХЦ исследовали эффективность фильтрации, в качестве нанофильтра, пропуская через них отработанное машинное масло, содержащее микро- и наноразмерные частицы [16, 17]. Причем, машинное масло является химически нейтральным относительно нановолокон ФБ и ХЦ. Это дало возмож-

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020

ность для проведения сравнительных опытов образцов нановолоконных анизотропных материалов ФБ и ХЦ с размерами пор 50 и 100 нм. При этом толщина нановолоконного материала составляла d_n = 0,01 см.

Исследование проводили следующим образом: через нанофильтр массой (m_n), находящийся в воронке, пропускали m_o=100 мл отработанного машинного масла коричневого цвета. На выходе, после протекания через нанофильтр, масло имело светло-желтый цвет, масса его уменьшилась (m_i), т.е. определенная часть массы (m_p) из состава удержалась на нанофильтре. Это свидетельствовало о протекании и фильтрации масла, которая происходила интенсивно в течение 80 мин. При этом об эффективности фильтрации судили по отношению m_i/m_0 от времени (t) наблюдения (рис.2). Видно, что процесс фильтрации носит кинетический характер, т.е. с увеличением времени и размеров нанопор масса продукта фильтрации (m_i) повышается монотонно до 60 мин, далее стабилизуется. Причем, уменьшение размеров пор нановолоконного материала способствует росту эффективности удержания примесей [18, 19]. Выявлено, что степень очистки отработанного машинного масла при пропускании через нановолоконный нанопористый материал без всяких внешних деформационных воздействий составляет примерно 65% в случае использования нанопор 100 нм, почти 85% в случае нанопор 50 нм.

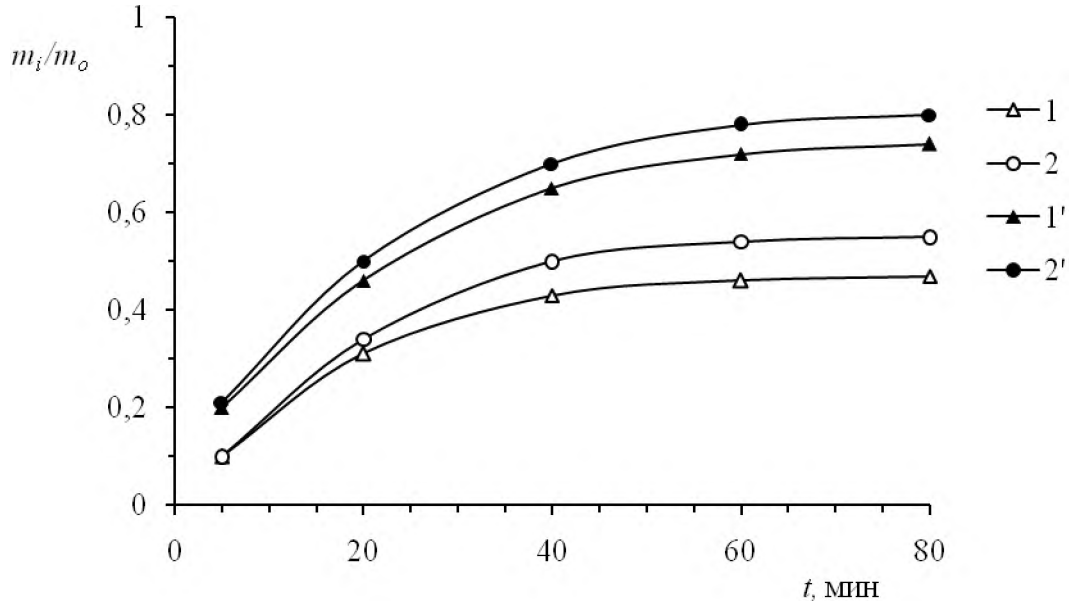


Рисунок 2. Зависимость относительного изменения массы (m_i/m_0) от времени (t) при пропускании машинного масла через нановолоконные материалы ФБ (1, 1′) и ХЦ (2,2′) со средними размерами поры 100 нм (1, 2) и 50 нм (1′, 2′).

Из рис. 2 видно, что нановолоконные нанопористые анизотропные материалы из ФБ и ХЦ могут быть рекомендованы для практического применения в качестве нанофильтров [20].

IV. Заключение

Таким образом, результаты исследования показали возможность получения нановолоконных пористых анизотропных материалов на основе фиброина и целлюлозы методом электроспиннинга с использованием приемника нановолокон типа вращающего экрана. Исследование данных материалов на предмет выявления сорбционных и фильтрующих способностей дали положительные результаты, на основе которых на последующем этапе возможны разработки наноматериалов со специальными свойствами.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020

Anisotropic properties of nanofibre porous materials of silk fibroin and cotton cellulose

A.A. Kholmuminov[1], B.M. Matyakubov[2]

[1]National University of Uzbekistan, University street, No.4, 100174 Tashkent, Uzbekistan
[2]Military Technical Institute of National Guard of the Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Zangiata district, Chigatay-aktepa village, 100109, Tashkent, Uzbekistan

The article presents the results of a study on the production of nanofibre anisotropic nanoporous materials based on silk fibroin and cotton cellulose by electrospinning using a rotating screen-receiver of nanofibers in the form of a thin material. The difference in the anisotropic properties of the nanofiber materials is shown by the method of birefringence, sorption of water vapor and filtration of a liquid-phase mixture. The possibility of using nanofiber nanoporous materials of silk fibroin and cotton cellulose as nanofilters of gaseous and liquid-phase mixtures was revealed.

Keywords: fibroin, cellulose, electrospinning, nanofiber, nanomaterial, formation, polymer, silk, structure, temperature, properties, anisotropy.

References

[1] A. Greiner, J.H. Wendorff, Adv. Polym. Sci. **219**,165 (2008).
[2] P.A. Vityaz. Nanomaterialovedenie. Uchebnoe posobie (Minsk, Vysshaya shkola, 2015).
[3] C. Kim and K.S. Yang, Applied Physics Letters **83**, No.6, 1216 (2003).
[4] M. Alessandro, R.D. Ramsier and G.G. Chase, Nano Letters **4**, No.11, 2215 (2004).
[5] Weitao Zhou, Jianxin He, Fibers and Polymers **2**, No.4, 431 (2018).
[6] A. Theron, E.A. Zussman, A.L. Yarin, Nanotechnology **3**,No.12, 384 (2001).
[7] A.A. Kholmuminov, Yu.N. Kholmatova, T.V. Voronina, Biophysics **46**, No.1, 87 (Moscow, 2001).
[8] A.A. Kholmuminov, B.M. Matyakubov, Journal of Scientific and Engineering Research **6**, No.11, 232 (2019)
[9] D.Sh. Shakarova, Ch.K. Begimkulova, A.A. Kholmuminov, International Journal of Advanced Scientific and Technical Research **3**, No.8, 62 (2018).
[10] A.A. Hashim, Polymer Thin Films, Nano Electronics, e-book, UK (2010) www.intechweb.org
[11] P.R. Sajanlal, T.S. Sreeprasad, A.K. Samal, and T Pradeep, Nano Reviews **2**, No.1,70 (2011.
[12] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, Adv. Mater. **16**, No.4, 361 (2004).
[13] Yi. Bingcheng, Huihua Yuan, Xianliu Wang, Yanzhong Zhang, Journal of Materials Chemistry B **6**, No.23, 3934 (2018). doi: 10.1039/C8TB00535D.
[14] M. Campoy-Quiles, P.G. Etchegoin, D.C. Bradley, Phys. Rev. B **72**, No.4, 901 (2005).
[15] Mohammed Ibn-Elhaj, Martin Schadt, Nature **410**, 796 (2001).
[16] M. Campoy-Quiles, J. Nelson, Physica Status Solidi C **5**, No.5, 1270 (2008). Doi 10.1002/pssc.200777835.
[17] Stefano Pagliara, S. Vitiello, A. Camposeo, A. Polini, R. Cingolani, G. Scamarcio, and D. Pisignano, Journal of Physical Chemistry C **115**, No.42, 399 (2011). Doi: 10.1021/jp204582j.
[18] Etienne Harte, Isabel D. Alves, Optics Express **27**, No.3, 3264 (2019).
[19] N.A. Kozlov, A.D. Mitrofanov. Fizika polimerov (Uchebnoe posobie) (Vladimir, Vladimirskiy gosudarstvenny universitet, 2001
[20] N. Amiraliyan, M. Nouri, H. Kish, Polym. Sci. A **52**, No.2, 407 (2010).

Ипак фиброини ва пахта целлюлозаси асосидаги нанотолали ғовакли материалларнинг анизотропик хоссалари

А.А. Холмуминов[1], Б.М. Матякубов[2]

[1] Ўзбекистон Миллий Университети, Университет кучаси, 4-уй, 100174 Тошкент, Узбекистон
[2]ЎзР Миллий гвардияси Ҳарбий-техник институти, Тошкент вилояти, Зангиота тумани, Чигатай-октепа, 100109, Ташкент, Узбекистан

Мақолада электроспиннинг усулида нанотолаларни қабул қилиб олувчи айланувчи экран ишлатилган ҳолда ипак фиброини ва пахта целлюлозаси асосида нанотолали наноғовакли анизотропик материалларни олиш бўйича тадқиқот натижалари келтирилган. Нанотолали материалнинг анизотроп хусусиятларидаги фарқлар қўш нурни синиши, сув буғининг сорбцияси ва суюқ фазали аралашманинг фильтрлаш усуллари ёрдамида кўрсатиб берилган. Газсимон ва суюқ фазали аралашмаларнинг нанофильтрловчи сифатида нанотолали наноғовакли фиброин ва пахта целлюлозаси асосидаги материалларидан фойдаланиш имконияти аниқланган.

Қалит сўзлар: фиброин, целлюлоза, электр спиннинг, нанотола, наноматериал, шакллантириш, полимер, ипак, тузилиш, харорат, хосса, анизотропия.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020