

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 1

УДК 541.64:536.7:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ХИТОЗАНА

Баймин И.Ф., Озолина Г.А., Плиско Е.А.

Методами линейной дилатометрии, термомеханики и рентгенодифрактометрии исследовано структурно-физического состояния хитозана. Найденные температурные переходы хитозана объясняны молекулярной подвижностью аморфных областей полимера. Показано, что в зависимости от концентрации низкомолекулярного вещества система хитозан — низкомолекулярное вещество может быть как гомогенной, так и гетерогенной.

Температурные переходы, как известно, свидетельствуют об изменении характера подвижности структурных элементов. Изучая эти переходы, можно судить о структурно-физическом состоянии полимера, а также о его изменении под действием различных факторов внешней среды (температура, влажность воздуха и др.). Температурные переходы аминополисахаридов и их изменения в зависимости от присутствия пластификаторов не изучены.

В данной работе исследовали один из наиболее распространенных аминополисахаридов — хитозан, который получали обработкой хитина 49%-ным водным раствором NaOH при 140° в токе инертного газа в течение различного времени [1]. Полученный таким образом хитозан полностью растворяется в разбавленных кислотах, в то время как по методу Винтерштейна и Хоппе-Сойлера [2-4] получается плохо растворимый и сильно деструктированный хитозан, что объясняется гетерогенностью процесса деацетилирования. Пленки хитозана получали из 6%-ного раствора в 2%-ной уксусной кислоте путем полива на стеклянную подложку. После формования пленки снимали с подложки и опускали на 1-2 минуты в 2-4%-ный раствор NaOH, затем промывали водой до нейтральной реакции и сушили на стекле под натяжением. Толщина пленки 30 мкм. Из исходной пленки готовили образцы размером 50×4 мм.

Для пластификации хитозана использовали воду и глицерин. Содержание воды в образцах хитозана регулировали выдержкой их в экскаторах над растворами солей, создающих различную влажность — 14, 23 и 42%. Образцы выдерживали также в растворах глицерина, после чего они содержали 3,2; 10,5; 16,4 и 39,3% глицерина.

Исследование температурных переходов хитозана проводили методами линейной дилатометрии и термомеханики на универсальном приборе УПП для исследований температурных характеристик полимеров [5]. На основании этих исследований были рассчитаны коэффициенты линейного теплового расширения β .

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре «ДРОН-2», используя излучение Cu K α .

Для предотвращения попадания влаги из воздуха опыты проводили в атмосфере сухого азота. Охлаждение осуществляли с помощью жидкого азота. Нагревание проводили в динамическом режиме со скоростью 2 град/мин.

Исследование температурной зависимости линейных размеров хитозана, высущенного при 100° в течение 4 час. и отожженного при 196° (5 мин.) показывает, что на дилатометрической кривой выявляются три температурных перехода: при -23, 55 и 105°. При этих температурах происходит скачкообразное увеличение коэффициента теплового расширения β (рис. 1, кривая 1) и увеличение относительной обратимой деформации ε (рис. 2, кривая 1). Величины β и ε , а также их увеличение при температурах переходов сравнительно невелики.

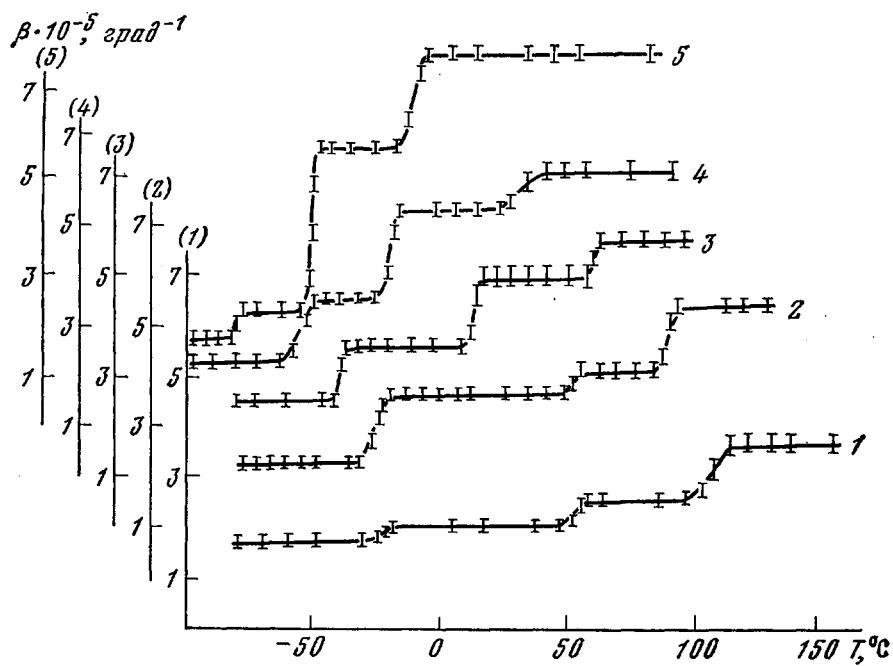


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов линейного теплового расширения сухого хитозана (1) и содержащего 3,2 (2), 10,5 (3), 16,4 (4), 39,3% глицерина (5)

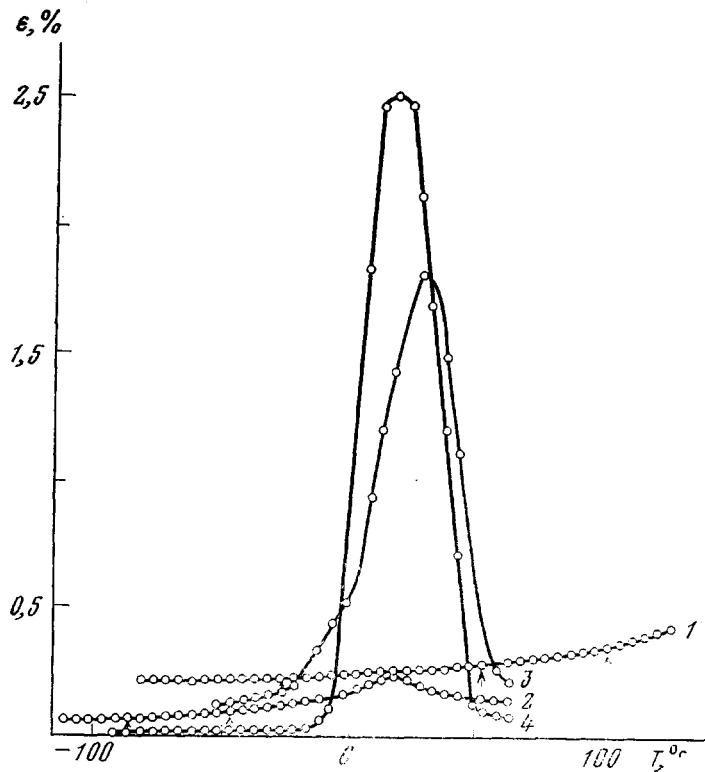


Рис. 2. Термомеханические кривые сухого хитозана (1), содержащего 42% воды (2), набухшего в 40%-ном водном растворе глицерина (3) и в воде (4) (напряжение 10 мН/м²). Стрелками указаны T_p

Для выяснения природы установленных температурных переходов T_n исследовали влияние на них низкомолекулярных веществ — глицерина и воды.

Дилатометрические исследования хитозана, содержащего глицерин, показали (рис. 1, кривые 2—5), что при увеличении содержания глицерина в образце все температурные переходы, обнаруженные в хитозане, проявляются при более низких температурах (рис. 3, кривые 1—3).

Подобное действие на температурные переходы хитозана оказывает и вода. Отличие состоит в том, что выше 0° происходит десорбция воды, приводящая к сокращению образца. В связи с этим для образцов, содержащих воду, можно установить лишь переходы ниже 0° . Поэтому при малом содержании влаги ($w=14\%$) до температуры десорбции выявляется лишь один температурный переход (рис. 4, кривая 2), а при больших ($w=23$ и 42%) — два (рис. 4, кривые 3, 4). Снижение T_n в зависимости от влажности образца показано на рис. 3 (кривые 4 и 5).

Понижение T_n в системе хитозан — вода выявлено также термомеханическим методом (рис. 2, кривая 2).

Отсутствие температурных переходов, характерных для хитозана (-23 , 55 , 105°), воды (0°) и глицерина (-80°) в системах хитозан — вода и хитозан — глицерин, а также появление новых температурных переходов, находящихся между температурными переходами компонентов, указывает, что хитозан с исследованными низкомолекулярными веществами в определенных концентрациях образует гомогенные системы. Таким образом, хитозан по отношению к низкомолекулярным веществам, совмещающимся с ним, ведет себя подобно целлюлозе [6]. При образовании системы смешаются все температуры переходов.

Если пленку хитозана смочить водой и охлаждать, то в области низких температур (до -10°) ее деформируемость ниже, чем у исходной пленки (рис. 2, кривая 4). Выше -10° деформация резко возрастает, что связано с началом плавления льда. Как видно, начало плавления льда, определенное по увеличению деформации, происходит при -10° .

Появление температур переходов в системе низкомолекулярный компонент — вода указывает на ее гетерогенность. При температуре ниже 0° происходит кристаллизационное расслаивание системы хитозан — вода и кристаллы льда армируют систему, что уменьшает деформацию до плавления; после плавления вода пластифицирует хитозан и существенно увеличивает деформируемость. Максимальная деформация достигается при $\approx 30^\circ$. Повышение температуры приводит к испарению воды и уменьшению высокозластической деформации.

Если в систему хитозан — вода введен глицерин, то, как следует из рис. 2 (кривая 3), вода начинает плавиться при более низкой температуре (-20°), что обнаруживается по резкому увеличению деформации.

Для выяснения природы установленных температур переходов и оценки физического состояния хитозана рассмотрим некоторые общеизвестные критерии для полимеров.

Известно, что при введении пластификаторов в полимер модуль упругости в стеклообразном состоянии меняется слабо, в высокозластическом — заметно уменьшается. Так как модуль упругости и коэффициент теплового расширения взаимосвязаны, то можно принять, что величина β при введении низкомолекулярных веществ в хитозан в стеклообразном состоянии не меняется, а в высокозластическом — увеличивается. Как следует из рис. 5, величина β в температурных областях между переходами в зависимости от концентрации введенных пластификаторов меняется следующим образом.

1. Коэффициент теплового расширения β выше третьего температурного перехода T_n , (кривая 4) и между третьим и вторым температурным переходами (кривые 3 и 6) при увеличении концентрации пластификаторов возрастает.

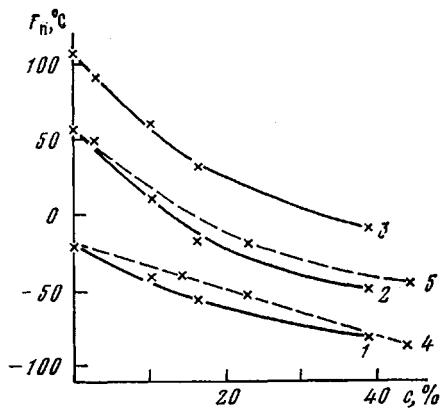


Рис. 3

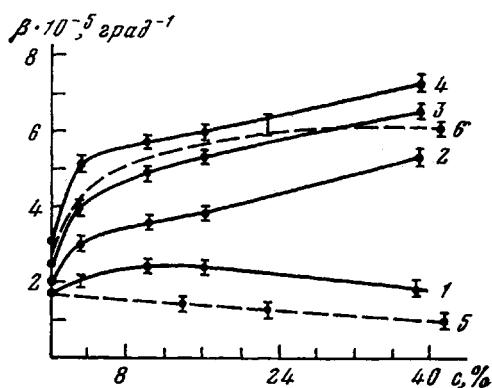


Рис. 5

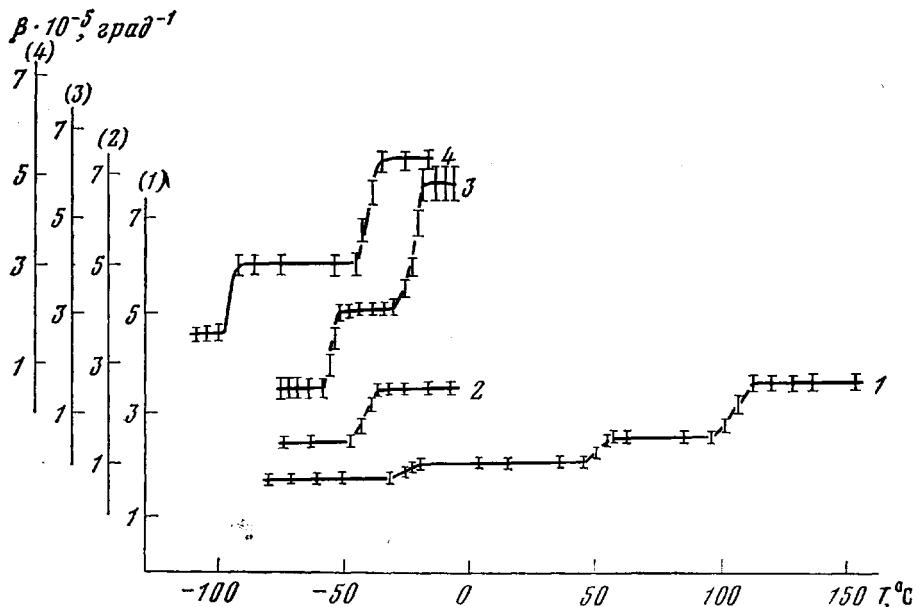


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость различных температур первого (1, 4), второго (2, 5) и третьего (3) переходов хитозана от содержания глицерина (1, 2, 3) и воды (4, 5)

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициентов линейного теплового расширения сухого хитозана (1) и содержащего 14 (2), 23 (3), 42% воды (4)

Рис. 5. Зависимость коэффициентов линейного теплового расширения хитозана от содержания глицерина (1-4) и воды (5, 6) в хитозане при $T < T_{\text{н}}$ (1, 5), $> T_{\text{н}}$ (2), $> T_{\text{н}}$ (3, 6) и $T_{\text{н}}$ (4)

2. Значение β между $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{н}}$ (кривая 2) также возрастает. В температурной области ниже $T_{\text{н}}$ β практически не меняется (кривые 1 и 5). Таким образом, можно считать, что температурная область стеклообразного состояния — это область до $T_{\text{н}}$, а температура стеклования хитозана — -23° .

Критерием оценки физических состояний могут служить также изменения конформации макромолекул, что характерно для температурной области выше температуры стеклования T_c [7]. Об изменении конформации макромолекул можно судить по необратимому изменению размеров и формы образцов (усадке), а также по изменению фазового состояния.

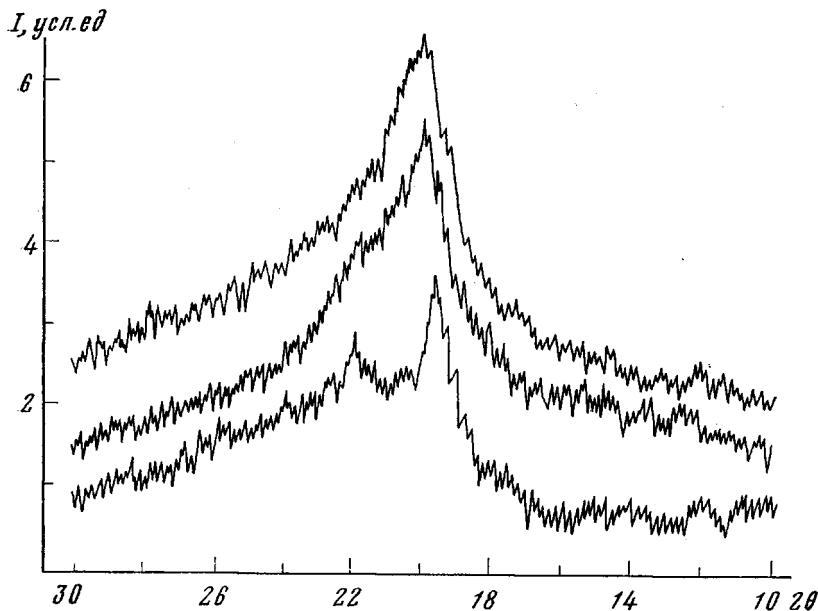


Рис. 6. Рентгенодифрактограммы исходного хитозана (1) и прогретого при 75 (2) и 130° (3)

Исследование температурной зависимости геометрических размеров термически необратимой безводной хитозановой пленки (вакуумированной при 10^{-3} тор в среде аргона) показало, что при 65° наблюдается замедление термического расширения, при 70° переходящее в необратимую усадку.

Рентгеноструктурные исследования хитозановых пленок показывают (рис. 6), что усадка связана с процессом рекристаллизации.

Полученные данные указывают на возникновение выше температуры 55° трансляционной подвижности, приводящей к необратимым изменениям конформации макромолекул.

Таким образом, по данным, свидетельствующим о самопроизвольном протекании конформационных изменений, за температуру стеклования можно принять $T_{\text{н}} (55^\circ)$, а по данным об изменении коэффициентов теплового расширения — $T_{\text{н}'} (-23^\circ)$; однако высокоэластическая деформация хитозана не возникает даже выше $T_{\text{н}} (115^\circ)$.

Следовательно, хитозан, так же как и другие полисахариды (целлюлоза, полиглюкозин) [6], в чистом виде не проявляет высокоэластическую деформацию; в то же время выше $T_{\text{н}}$ деформация и коэффициент теплового расширения возрастают постепенно, но не достигают значений, характерных для каучуков. Таким образом, хитозан в широком интервале температур существует в состоянии, которое Тобольский [8] назвал «кожеподобным».

Разрушая системы водородных связей при помощи полярных низкомолекулярных веществ, в хитозане можно получить деформации, характерные для обычных каучукоподобных полимеров.

Существование трех температурных переходов хитозана указывает на дискретное увеличение подвижности структурных элементов в аморфной фазе. Можно предположить, что это происходит в связи с разрушением систем водородных связей различной прочности.

Теоретический расчет температурных переходов по формуле Аскадского — Слонимского [9] показывает, что в хитозане могут иметь место три температурных перехода (при $-25, 70$ и 110°), что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
10 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Нудъга, Е. А. Плиско, С. Н. Данилов, Ж. общ. химии, 41, 2555, 1971.*
 2. *E. Winterstein, Rer., 27, 3113, 1894.*
 3. *F. Hoppe-Seyler, Ber., 27, 3329, 1894.*
 4. *F. Hoppe-Seyler, Ber., 28, 82, 1895.*
 5. *И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.*
 6. *И. Ф. Кайминь, В сб. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, «Наука», 1974, стр. 127.*
 7. *Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 614.*
 8. *А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 322.*
 9. *А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед. A13, 1917, 1971.*
-

THE STUDY OF CHITOZANE TEMPERATURE TRANSITIONS

Kaymin' I. F., Ozolinya G. A., Plisko E. A.

Summary

The structural-physical state of chitozane has been studied using the linear dilatometry and X-ray diffractometry techniques. The chitozane temperature transitions found were explained by the molecular mobility of the amorphous parts of the polymer. It was shown that in the dependence on the low molecular substance concentration, the system of chitozan – low molecular substance can be in both the homogeneous and the heterogeneous states.