

УДК 541.64:547(458+995)

СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХИТОЗАНА¹

© 1999 г. С. З. Роговина*, Г. А. Вихорева**, Т. А. Акопова***, Н. А. Ерина*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московская текстильная академия им. А.Н. Косыгина
117918 Москва, ул. Малая Калужская, 1

***Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 12.01.99 г.
Принята в печать 18.03.99 г.

Изучены механические характеристики пленок, полученных из суспензий смесей природных полисахаридов целлюлозы и хитозана. Смеси были приготовлены либо путем механического перемешивания, либо смешением в условиях сдвиговых деформаций на аппаратуре различных типов. Показано, что пленки из смесей, подвергнутых воздействию сдвиговых деформаций, обладают высокими деформационно-прочностными и сорбционными характеристиками.

ВВЕДЕНИЕ

Смеси на основе природных полисахаридов – целлюлозы и хитозана представляют большой интерес, поскольку сочетают в себе доступность целлюлозы с уникальными свойствами хитозана. Такие смеси могут найти практическое применение, например, в качестве сорбентов, пленочных перевязочных материалов и т.д.

Перспективным способом получения смесей полимеров является их смешение в условиях сдвиговых деформаций, обеспечивающее перемешивание компонентов на молекулярном уровне. Такое смешение может приводить к созданию гомогенной структуры и тем самым к улучшению ряда свойств образующихся смесей [1]. Исследованию свойств пленок, сформованных из смешанных растворов целлюлозы и хитозана в дихлоруксусной кислоте, посвящена работа [2]. Цель настоящей работы – изучение свойств пленок, приготовленных из смесей целлюлоза–хитозан, полученных в условиях сдвиговых деформаций, и сравнение их со свойствами пленок из механических смесей. Другой целью является исследование возможности получения пленок из смесей целлюлоза–хитозан, супензированных в разбавленных

кислых водных средах. Это имеет практическое значение в связи с тем, что в отличие от хитозана целлюлоза растворима лишь в дорогих неводных растворителях или в чрезвычайно сильных кислотах (например, трифторуксусной).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленок были использованы уксуснокислые суспензии смесей целлюлозы с хитозаном с массовым соотношением компонентов 1 : 1. Смеси получали механическим перемешиванием исходных полисахаридов, а также в условиях воздействия на материал высокого давления и сдвиговых деформаций – на экструдере и в смесителе Брабендера.

Пленки готовили высушиванием 2 и 5%-ных суспензий смеси целлюлоза–хитозан в 2%-ной уксуснокислой кислоте. Фактически формовочная композиция представляла собой суспензию тонко измельченной целлюлозы в уксуснокислом растворе хитозана. Свежесформованную пленку, содержащую аминогруппы в солевой форме, мы называем пленкой в С-форме. Для получения пленок в форме основания (О-форма) пленки в С-форме 1 ч обрабатывали 4%-ным раствором NaOH, тщательно промывали водой и сушили на ПЭ-подложке в закрепленном состоянии. В отдельных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33364).

опытах перед сушкой пленки обрабатывали пластификатором – 10%-ным раствором глицерина.

Равновесную степень набухания пленок в определяли при 25°C, выдерживая их в воде в течение 1 ч и удаляя затем избыток воды центрифугированием при скорости центрифугирования 5000 об/мин в течение 5 мин.

Деформационно-прочностные характеристики пленок определяли на универсальной испытательной машине "Инстрон 1122" при комнатной температуре. Измерения проводили в режиме одноосного растяжения при скорости перемещения верхней траверсы 5 мм/мин. Перед испытанием пленки кондиционировали путем осушки до постоянной массы в эксикаторе над CaCl_2 в течение 7 дней. Образцы для испытаний вырезали в форме двусторонней лопатки с размерами рабочей части $7.00 \times 2.00 \times 0.18$ мм.

Из кривых σ - ϵ рассчитывали прочность при разрушении σ_p , предельное удлинение ϵ_p и модуль упругости E при малых деформациях. Для каждой пленки проводили не менее пяти испытаний, результаты которых усредняли.

Сорбционную способность пленок по отношению к ионам Cu^{2+} оценивали по величине оптической плотности растворов CuSO_4 (исходная концентрация 0.15 моль/л) при $\lambda = 213$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [3] нами было показано, что экструзионный размол хитозана существенно повышает степень дисперсности и однородности его частиц. В свою очередь это приводит к ускорению процесса его растворения в разбавленных кислотах. При размоле хитозана в присутствии целлюлозы происходит смешение компонентов [1], что обеспечивает еще более быстрое (в 3–5 раз) растворение хитозана при приготовлении формовочных композиций. Так, если растворение хитозана продолжается в течение ~2 ч, то для приготовления эквиконцентрированной формовочной композиции, содержащей хитозан и целлюлозу, требуется всего 15–20 мин. Кроме того, присутствие целлюлозы в формовочной композиции значительно (в 2 раза) ускоряет и процесс отверждения пленок при их формировании методом испарения растворителя.

Пленки, полученные из смесей целлюлозы с хитозаном, имеют визуально наблюдаемую неоднородность структуры. Эта неоднородность более явно выражена у пленок, сформованных из более концентрированных (5%) суспензий. Следует отметить также послойную неоднородность полу-

чаемых пленок, выражющуюся в том, что нижний (контактирующий с подложкой) слой – гладкий, а верхний – матовый и шероховатый с хорошими адгезионными свойствами.

Как и ожидалось, пленки в солевой форме, обладая высокой (>2000%) сорбционной емкостью по отношению к воде, не растворяются в ней полностью, в отличие от пленок из чистого хитозана. Высокая сорбционная способность пленок, их хорошая адгезия к коже, отсутствие токсичности и возможность иммобилизации в них лекарственных веществ позволяют рассматривать эти пленки как перспективные покрытия на раны и ожоги.

В таблице представлены результаты механических испытаний пленок из смесей целлюлоза–хитозан, полученных различными способами. Как и следовало ожидать, чем выше значения модуля Юнга E и разрывного напряжения σ_p , тем ниже значения ϵ_p . Поэтому в зависимости от целей дальнейшего использования необходимо выбирать материал с высокой величиной либо σ_p , либо ϵ_p .

Как видно из таблицы, пленки, полученные из более концентрированных суспензий, характеризуются более высокими значениями E и σ_p и более низкими значениями ϵ_p , чем пленки из 2%-ных суспензий. Пленки, полученные из механических смесей целлюлоза–хитозан, имеют значения E и σ_p ниже, а значения ϵ_p выше, чем соответствующие пленки из более однородных смесей, полученных на экструдере и в смесителе Брабендера. Прочность пленок повышается также при переводе хитозана в О-форму. При этом, однако, существенно снижается их сорбционная способность. Пластифицированные пленки обладают более высокими значениями предельного удлинения ϵ_p , чем соответствующие непластифицированные образцы. Хотя физико-механические характеристики полученных пленок несколько ниже, чем у пленок из индивидуальных полисахаридов, их прочность вполне достаточна для изготовления из них одноразовых изделий медицинского назначения. Несмотря на структурную неоднородность пленок, величина предельного удлинения для них также достаточно высока.

Гидрофильные пленки на основе нетоксичных биополимеров хитозана и целлюлозы могут рассматриваться как перспективные материалы медицинского назначения, в частности для лечения ожоговых ран, трансдермальной терапии и т.д. Наряду с биосовместимостью и высокой сорбционной (впитывающей) способностью такие пленки должны обладать бактерицидными свойствами и дополнительным лечебным действием. Этого можно достичь, например, путем включения в

Деформационно-прочностные характеристики пленок, приготовленных из смесей целлюлоза–хитозан (1 : 1), полученных различными способами

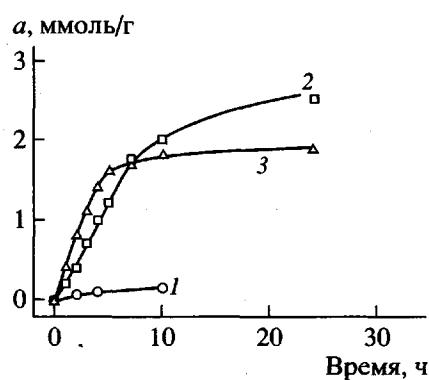
Способ смешения	Концентрация супензии, %	Форма	β , %	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
Механическое	5	C	>2000	275 ± 21	10.2 ± 1.4	22 ± 2.0
	5	O	—	685 ± 43	18.9 ± 0.3	14.2 ± 2.2
	2	O	78.2	151 ± 31	7.5 ± 0.6	13.7 ± 2.7
	2*	O	68.2	6.8 ± 1.9	4.7 ± 1.1	107 ± 55.3
Экструдирование при 150°C	5	C	>2000	375 ± 9	15.2 ± 1.61	11.3 ± 2.4
	5*	O	112.5	253 ± 73	12.1 ± 2.37	30.9 ± 1.9
	2	O	67.2	107 ± 15	7.2 ± 1.3	41.2 ± 3.2
	2	O	100	244 ± 66	9.0 ± 1.4	9.1 ± 1.5
Обработка в смесителе Брабендера	5	C	—	654 ± 22	17.5 ± 2.0	11.4 ± 1.4
	5	O	—	617 ± 79	16.9 ± 1.1	8.8 ± 0.7

* Пленки, пластифицированные глицерином.

пленки низкомолекулярных или ферментных лекарственных веществ и последующего контролируемого выделения их в рану. Поэтому наряду с оценкой набухания в воде была изучена сорбционная способность целлюлозно-хитозановых пленок по отношению к ионам Cu^{2+} , которые обладают бактерицидными свойствами и высокой комплексообразующей активностью в присутствии гидроксильных групп и аминогрупп.

Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что скорость сорбции Cu^{2+} для целлюлозно-хитозано-

вой пленки (кривая 3) намного выше, чем для целлофановой (кривая 1) и заметно выше, чем для хитозановой (кривая 2). В частности, равновесная величина сорбции для целлюлозно-хитозановых пленок достигается за 5–6 ч, а для хитозановых пленок за 24 ч. При этом равновесная сорбция Cu^{2+} для смесевой пленки выше величины, соответствующей аддитивным вкладам сорбций хитозановой и целлофановой пленок. Установленная закономерность является следствием особенностей структуры пленок, сформованных из смесей. Можно ожидать, что путем изменения соотношения полисахаридов и условий формования пленок можно в широких пределах варьировать и скорость выделения иммобилизованных в таких пленках лекарственных веществ.



Кинетические кривые сорбции Cu^{2+} пленками из целлюлозы (1), хитозана (2) и экструзионной смеси целлюлозы и хитозана (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговина С.З., Вихорева Г.А., Акопова Т.А., Горбачева И.Н., Жаров А.А., Зеленецкий А.Н. // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41. № 8.
2. Isogai A., Atalla R.H. // Carbohydrate Polymers. 1992. V. 19. P. 25.
3. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Горбачева И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 263.

Properties of Films Made from Cellulose-Chitosan Blends

S. Z. Rogovina*, G. A. Vikhoreva**, T. A. Akopova***, and N. A. Erina*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Moscow State Textile Academy,
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 117918 Russia

***Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—The mechanical properties of films made from the suspensions of blended natural polysaccharides, cellulose and chitosan, are studied. The blends were prepared by either mechanical or shear mixing using apparatus of different types. The films made from the shear mixed blends exhibit higher stress-strain characteristics and sorption properties.