ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 1, с. 10–15

УДК 541.64:539.3:547(458+995)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-ХИТОЗАНОВЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ[1]

© 2000 г. С. З. Роговина*, Т. А. Акопова**, Г. А. Вихорева***, И. Н. Горбачева***, А. А. Жаров****, А. Н. Зеленецкий**

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

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

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

****Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский пр., 47

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

Методами электронной микроскопии, ИК-фурье-спектроскопии, фракционирования, потенциометрического титрования, РСА и элементного анализа проведено сравнительное исследование смесей природных полисахаридов целлюлозы и хитозана, полученных в твердой фазе в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций на оборудовании различного типа. Показано сильное адгезионное взаимодействие хитозана с целлюлозой. Образующиеся агломераты не стабилизированы химическими связями согласно данным о фракционном составе продуктов. По результатам ИК-спектроскопии при таком взаимодействии качественно изменяется система водородных связей между гидроксильными группами и аминогруппами полисахаридов, что свидетельствует о факте смешения полисахаридов на молекулярном уровне.

ВВЕДЕНИЕ

Природное происхождение и большие возможности химической модификации полисахаридов целлюлозы, хитина и его дезацетилированного производного – хитозана продолжают привлекать к себе большое число исследователей. Интерес к хитозану и его производным обусловлен как их уникальными свойствами, так и характерной для биополимеров способностью к биодеструкции, а также стремлением к более полному и рациональному использованию ресурсов океана.

Ранее нами были исследованы закономерности химических превращений индивидуальных полисахаридов, протекающих в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций [1]. Схожесть химического строения и структуры целлюлозы и хитозана обусловливает возможность получения однородных смесей, сочетающих в себе уникальные свойства хитозана с доступностью целлюлозы. Благодаря высокому адгезионному сродству хитозана к целлюлозе, отмеченному в работе [2], даже небольшие добавки хитозана в бумажные и тканевые изделия на основе целлюлозы резко повышают их прочность, окрашиваемость, бактерицидность и другие характеристики. Материалы на основе этих двух полисахаридов в виде порошков, гранул, гелей и пленок могут найти также применение в качестве сорбентов и носителей лекарственных веществ. В связи с этим в настоящей работе представлялось целесообразным исследовать целлюлозно-хитозановые смеси, полученные в условиях воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована порошковая целлюлоза (Братский целлюлозно-бумажный комбинат) и хитозан из панцирей краба со степенью дезацетилирования 0.85. Содержание золы в исходных полисахаридах не превышало 0.15%, влажность 8.5–10%.

Смеси полисахаридов получали при различных температурах на оборудовании трех типов, в которых реализуется принцип совместного воздействия на материал высокого давления и сдвиговых деформаций: в двухшнековом экструдере, смесителе Брабендера и на наковальнях Бриджмена. Экструдирование полисахаридов и их смесей проводили при различном числе пропусканий через экструдер. Обработку на наковальнях Бриджмена осуществляли при угле поворота 200° и давлении 2 и 5 ГПа. Целлюлозу и хитозан брали в различных массовых соотношениях.

Полученные образцы исследовали с использованием электронного сканирующего микроскопа "Joel" , ИК-спектрофотометра "Bio-Rad FTS-7" с разрешением 2 $см^{-1}$, запрессовывая образцы в виде таблеток с KBr с концентрацией исследуемого вещества 0.3%, а также с помощью дифрактометра "ДРОН-3" (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, режим непрерывной записи со скоростью 1 град/мин).

Гранулометрический анализ продуктов проводили с использованием набора сит. Фракционирование смесей осуществляли путем дробного растворения в 0.1 М растворе HCl, поскольку хитозан, содержащий аминогруппы, в отличие от целлюлозы растворяется в кислых водных средах. Содержание хитозана и целлюлозы во фракциях, различающихся по размерам частиц и растворимости, рассчитывали по данным элементного анализа (анализатор CHNS EA 1108 "Carlo Erba"), в частности, из массового соотношения N:C, которое в целлюлозе и хитозане равно 0 и 0.19 соответственно, а также по данным кислотно-основного потенциометрического титрования аминогрупп (RTS 822 "Radiometer").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При механическом воздействии на твердую смесь целлюлозы и хитозана в общем случае могут происходить процессы измельчения частиц полисахаридов, аморфизация, смешение на различном уровне, деполимеризация со снижением ММ, а также химическое модифицирование полисахаридов, результатом которого может быть образование разветвленных и сшитых структур. Возможность и глубина протекания указанных процессов во многом зависит от характера и величины внешнего воздействия, но большое значение имеют также и свойства самих полисахаридов.

На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопического исследования целлюлозы, хитозана и их смесей различного состава до и после обработки в смесителе Брабендера и на наковальнях Бриджмена. Как видно, в исходном хитозане (рис. 1а) преобладают частицы ленточной (асимметричной фибриллярной) формы, длина которых в 5–10 раз превышает их поперечный размер и достигает 500 мкм. Частицы исходной порошковой целлюлозы (рис. 1б) имеют в основном чешуйчатую или хлопьевидную форму с диаметром 20–80 мкм и склонны к слипанию друг с другом. Указанное различие в форме частиц полисахаридов сохраняется после обработки их в смесителе Брабендера (рис. 1г, 1д), однако при этом происходит заметное уменьшение размеров частиц хитозана и налипание на них остающихся более мелкими целлюлозных частиц. Увеличение давления на наковальнях Бриджмена приводит к существенному изменению надмолекулярной структуры, присущей исходным целлюлозе и хитозану (рис. 1е–1и).

Образующиеся агломераты не стабилизированы химическими связями, что косвенно подтверждается данными о фракционном составе продуктов, полученными ситовым анализом (табл. 1). Как видно из табл. 1, в выделенных фракциях закономерно понижается содержание хитозана и соответственно повышается содержание целлюлозы при уменьшении среднего размера частиц фракции.

На рис. 2 приведены кривые распределения частиц по размеру для исходных полисахаридов (кривые *1*, *2*) и их эквимассовых смесей после однократного (кривая *3*) и многократного (кривая *4*) экструзионного размола при 150°С. Бимодальный характер распределения частиц по размерам в смесях после однократного экструдирования, обусловленный существенно разной степенью дисперсности частиц исходных образцов целлюлозы и хитозана, сохраняется и после продолжительного размола – пятикратного пропускания смеси через экструдер. Наблюдаемое при этом

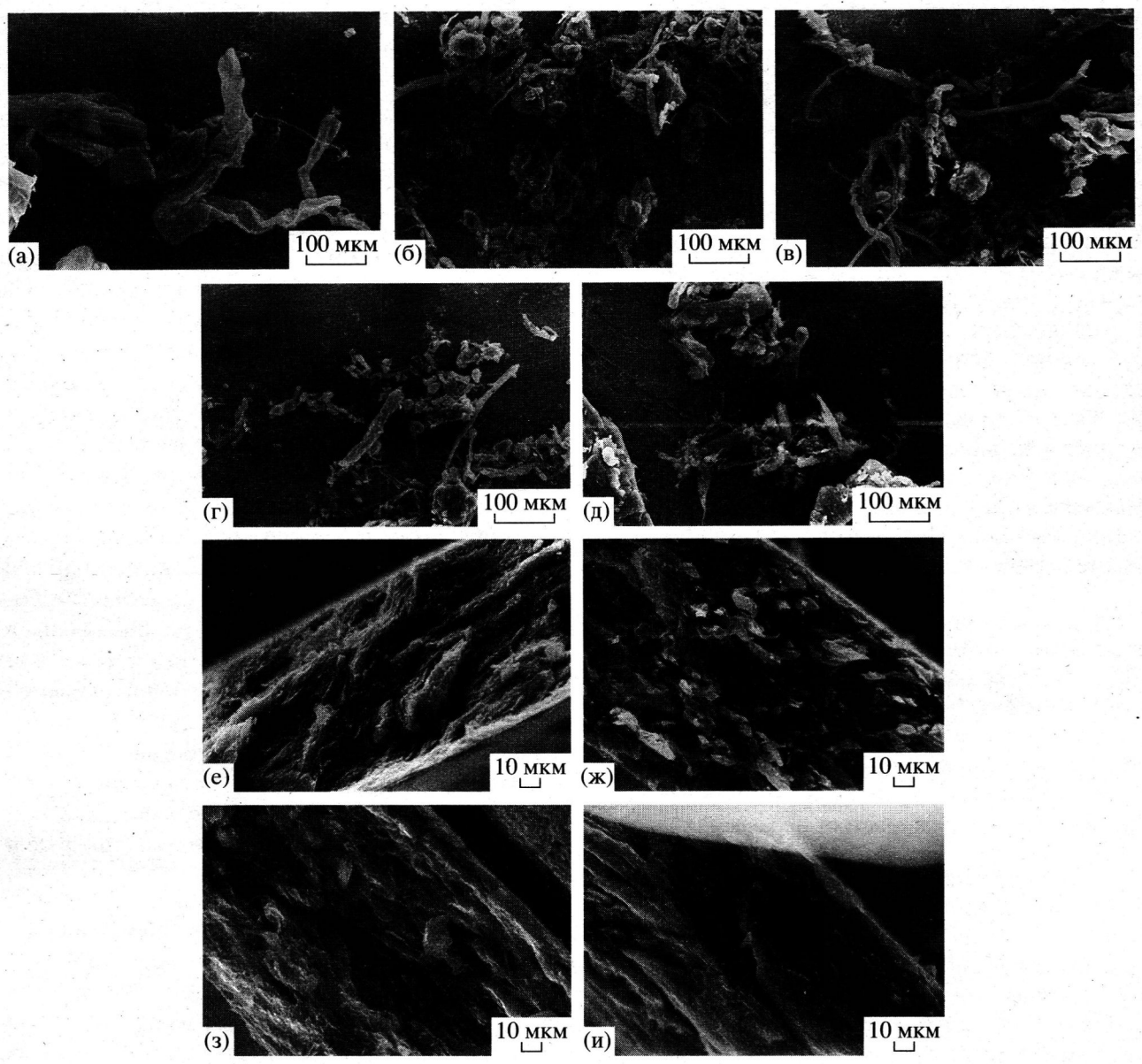

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии хитозана (а, е), целлюлозы (б, ж) и их смесей (в–д, з, и) в исходном состоянии (а–в), после обработки в смесителе Брабендера при 50°С (г, д) или на наковальнях Бриджмена при давлении 2 (е–з) и 5 ГПа (и). Массовое соотношение целлюлоза : хитозан 1 : 1 (в, з, и), 3 : 1 (г) и 1 : 3 (д).

уменьшение доли крупных частиц связано, очевидно, с измельчением хитозана.

Дифрактограммы эквимассовых смесей целлюлозы и хитозана после обработки в экструдере (кривая *1*) и на наковальнях Бриджмена (кривая *2*) показаны на рис. 3. Как видно, обработка образцов в более жестких условиях (на наковальнях Бриджмена) приводит к практически полной аморфизации структуры продуктов уже при давлении 1 ГПа. При экструзионной обработке сохраняются отдельные рефлексы, характерные для кристаллической структуры индивидуальных полисахаридов как при однократном, так и при пятикратном экструдировании.

В табл. 2 представлены данные о выходе и составе растворимых и не растворимых в кислых водных средах фракций. Так, выход фракций примерно соответствует соотношению компонентов в исходных смесях, при этом растворимые фракции, содержащие азот и аминогруппы, представ-

ляют собой соль хитозана, а нерастворимые, в которых отсутствует азот, – целлюлозу.

Фрагменты ИК-спектров целлюлозы, хитозана и их смесей после обработки на наковальнях Бриджмена даны на рис. 4. Сравнение спектров индивидуальных полисахаридов в области длины волн 2500–4000 см$^{-1}$ (кривые *1–4*) показывает, что обработка в более жестких условиях, т.е. на наковальнях (кривые *1* и *3*) способствует заметному уширению огибающей полосы валентных колебаний гидроксильных групп и аминогрупп в области 3200–3600 см$^{-1}$ при более четком разрешении ее максимумов при 3300–3350 и 3450–3470 см$^{-1}$. Этот факт свидетельствует о перераспределении системы водородных связей и дифференцировании более и менее сильных связей, поглощающих в области большей и меньшей длины волн соответственно. Согласно работе [3], появление отдельных пиков с максимумами при 3300–3350 и 3450–3480 см$^{-1}$ в ИК-спектре целлюлозы, обработанной при давлении 5 ГПа (кривая *1*), может свидетельствовать о формировании структуры целлюлозы II. Подобное структурное модифицирование, очевидно, происходит и в случае хитозана.

В ИК-спектрах эквимассовых смесей целлюлозы и хитозана, обработанных на наковальнях Бриджмена (кривые *5*, *6*), наибольшее изменение также наблюдается в области валентных колебаний гидроксильных и аминогрупп, включенных в водородные связи (3000–3600 см$^{-1}$), и в области колебаний аминогрупп (1600 см$^{-1}$). Особенно ярко изменение ИК-спектра проявляется для продукта, полученного при давлении 2 ГПа. В этом случае (кривая *6*) наблюдается явное расщепление максимума в области 3000–3600 см$^{-1}$. Такой же спектр получен численным дифференцированием для неупорядоченных областей целлюлозы [4]. Объяснение его в общем виде сводится к тому, что аморфные области характеризуются более широким частотным диапазоном как со стороны более низких, так и со стороны более высоких частот. При этом, если причина появления более слабых Н-связей и смещения поглощения в область высоких частот (3450–3550 см$^{-1}$) при разупорядочивании структуры понятна, то возникновение пика в области более низких частот (3200–3300 см$^{-1}$) и, следовательно, более сильных водородных связей объяснить затруднительно.

Для оценки энтальпии образования водородных связей ОН-групп ΔH можно использовать эмпирическую зависимость

$$\Delta H^2 \simeq 0.1\Delta\nu_{(OH)},$$

Таблица 1. Фракционный состав смеси целлюлозы и хитозана, полученной в экструдере при 150°С (массовое соотношение компонентов 1 : 1)

Размер частиц фракции, мкм	Содержание фракции, мас. %	Содержание хитозана, мас. %
>700	13	80
500–700	25	82
400–500	17	67
250–400	11	50
125–250	7	10
<125	7	<1

справедливую для линейных межмолекулярных водородных связей групп ОН стерически незатрудненных спиртов [5]. Такие оценки показывают, что значение расщепления спектральной полосы ~250 см$^{-1}$ соответствует изменению энергии водородной связи на ~21 кДж/моль. Поскольку энергия водородной связи такого типа находится в пределах 17–25 кДж/моль, столь сильная дифференциация связи по энергии свидетельствует о значительном изменении межмолекулярных расстояний (на ~0.5–1.0 Å) с образованием более плотно упакованных и практически полностью разделенных участков макромолекул хитозана и

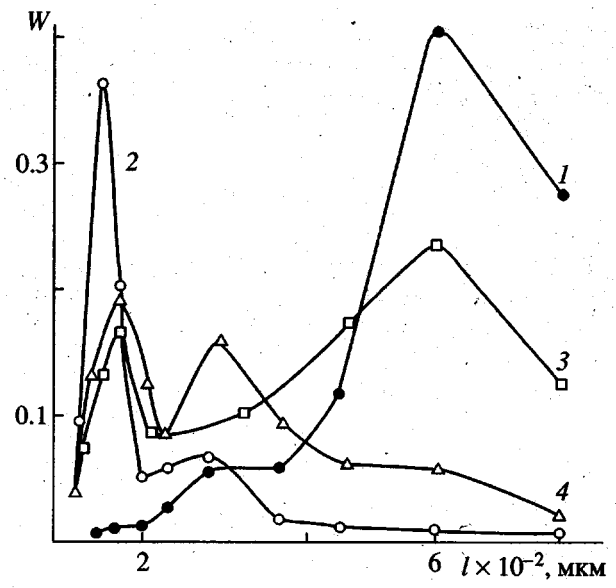

Рис. 2. Распределения частиц по размерам (*W* – массовая доля фракции) для хитозана (*1*), целлюлозы (*2*) и их эквимассовых смесей после однократного (*3*) и пятикратного (*4*) экструзионного размола при 150°С.

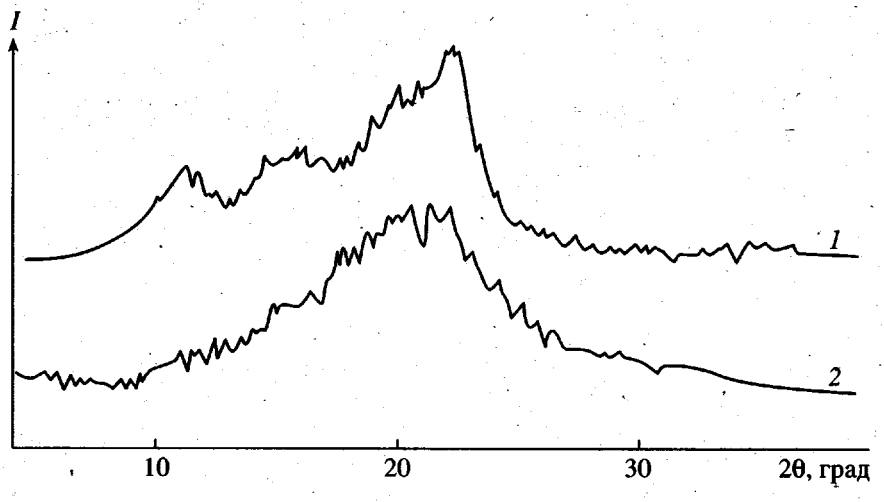

Рис. 3. Дифрактограммы эквимассовых смесей целлюлозы и хитозана после пятикратного экструдирования при 150°С (*1*) и после обработки на наковальнях Бриджмена при давлении 1 ГПа (*2*).

целлюлозы. Ввиду того, что индивидуальные вещества существенно не изменяют структуру водородных связей после деформирования, речь может идти о значительном межмолекулярном взаимодействии хитозана и целлюлозы.

Уменьшение поглощения средних по силе (для данной системы) водородных связей в этом продукте сопровождается снижением интенсивности полосы колебаний аминогрупп, что наглядно видно на разностном спектре (рис. 5). Поскольку подобных изменений не наблюдается в спектрах индивидуальных целлюлозы и хитозана, подвергнутых такой же обработке, можно предположить, что они являются следствием существенного изменения (перераспределения) системы водородных связей в пользу более сильных межмолекулярных, образованных функциональными группами обоих полисахаридов.

На основании полученных результатов может быть сделан вывод о том, что получение смесей целлюлозы с хитозаном в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, при котором происходит как разрушение физической структуры, так и перевод системы в текучее (пластическое) состояние, позволяет в широких пределах варьировать степень диспергирования и смешения выбранных компонентов. По данным ИК-спектроскопии при таком воздействии качественно изменяется система водородных связей между гидроксильными группами и амино-

Таблица 2. Характеристики смесей целлюлоза : хитозан = 1 : 1 (г/г), полученных при 150°С в экструдере (Э), смесителе Брабендера (Б) и на наковальнях Бриджмена (Н)

Условия обработки	*N/C*, г/г		Выход фракций, мас. %
	смесь	фракции	
Э, 3 мин	0.09	0.17/0	45/55
Э, 15 мин	0.09	0.18/0	45/55
Б, 10 мин	0.085	0.17/0	44/48
Н, 2 ГПа	0.09	0.175/0	48/51

Примечание. В числителе и знаменателе указаны соответственно растворимая и не растворимая в 0.1 М HCl фракции смеси.

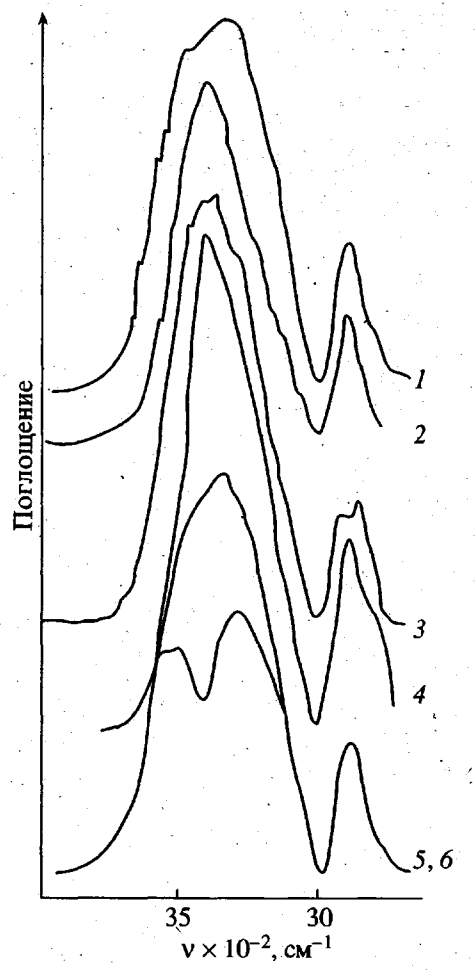

Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров для целлюлозы (*1*, *2*), хитозана (*3*, *4*) и их эквимассовых смесей (*5*, *6*), обработанных на наковальнях Бриджмена при давлении 5 (*1*, *3*, *5*) и 2 ГПа (*2*, *4*, *6*).

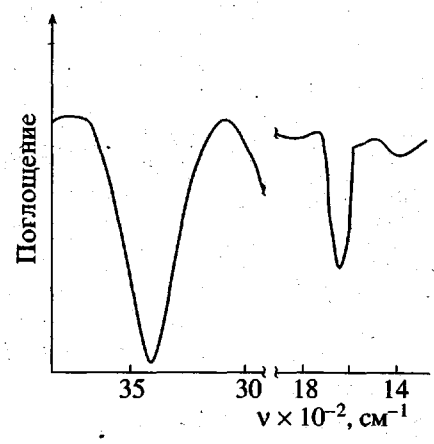

Рис. 5. Разностный ИК-спектр эквимассовой смеси целлюлоза – хитозан и индивидуальных полимеров, обработанных на наковальнях Бриджмена при давлении 2 ГПа.

группами полисахаридов, что подтверждает факт смешения полисахаридов на молекулярном уровне. Для протекания химического взаимодействия целлюлозы с хитозаном необходимо, очевидно, либо проведение процесса в более жестких условиях механического воздействия (увеличение температуры, давления, продолжительности), либо присутствие третьего компонента, снижающего энергию активации процесса их взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роговина С.З., Акопова Т.А.* // Высокомолек соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 593.
2. *Zhao W., Yu L., Zhong Y., Sun J.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1995. V. 34. № 3. P. 231.
3. *Bikales N., Segal L.* Cellulose and Cellulose Derivatives. New York: Willey, 1971. C. 26.
4. *Жбанков Р.Г., Козлов П.В.* Физика целлюлозы и ее производных. М.: Наука и техника, 1983. С. 227.
5. *Иогансен А.В., Рассадин Б.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т. 11. № 5. С. 828.

A Study of Cellulose–Chitosan Blends Obtained Under Shear Strain

S. Z. Rogovina*, T. A. Akopova, G. A. Vikhoreva***, I. N. Gorbacheva***, A. A. Zharov****, and A. N. Zelenetskii****

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*
*** Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*
**** Kosygin Moscow State Textile Academy, Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 117918 Russia*
***** Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia*

Abstract—The blends of naturally occurring poly(saccharides), cellulose and chitosan, obtained in a solid phase under the combined action of high pressure and shear strain using various equipment were studied by electron microscopy, FT-IR spectroscopy, fractionation, potentiometric titration, X-ray diffraction, and elemental analysis. It was shown that a strong adhesion exists between chitosan and cellulose. According to the fractionational composition of the products, the produced agglomerates are not stabilized by chemical bonds. As evidenced by IR spectroscopy, a system of hydrogen bonds formed between hydroxyl and amino groups of poly(saccharides) undergoes a qualitative change. This fact provides evidence that the blending of poly(saccharides) proceeds on a molecular level.