

УДК 541.64:547.995

ЗАВИСИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНОК ОТ УСЛОВИЙ ИХ ФОРМОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРА¹

© 2000 г. Е. П. Агеев*, Г. А. Вихорева**, Н. Н. Матушкина*, О. М. Пчелко**,
Л. С. Гальбрайх **

* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

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

Поступила в редакцию 29.12.98 г.

Принята в печать 17.05.99 г.

Изучено влияние ММ и степени дезацетилирования хитозана на транспортные и деформационно-прочностные свойства хитозановых пленок, сформованных из тернарной смеси хитозан–вода–уксусная кислота испарением растворителя, и тех же пленок, модифицированных моно- и диглицидиловым эфиром олигоэтиленоксида. Показано, что увеличение степени дезацетилирования приводит к повышению селективности пленок, используемых в качестве мембран для разделения водно-спиртовой смеси, а уменьшение ММ – к возрастанию плотности потока смесей, обогащенных водой. Существует оптимальная концентрация уксусной кислоты в формовочном растворе, при которой селективность максимальна. Модифицированные пленки по данным электронной микроскопии и РСА имеют менее упорядоченную структуру, чем исходный хитозан. Такие пленки не растворяются в кислых водных средах. Деформационно-прочностные свойства пленок немонотонно зависят от характеристик полимера и условий получения пленок.

ВВЕДЕНИЕ

Переработка хитина и его производных в пленки, сочетающие высокие прочностные показатели с биосовместимостью, биоразрушаемостью и высокой гидрофильтрностью, – одно из перспективных направлений практического применения этих полимеров. Пленки из них могут быть использованы как для медицинских целей, так и для мембранных, в частности, первапорационного, разделения водно-органических систем. Транспортные свойства хитозановых мембран при разделении водно-органических систем, обусловленные высоким сродством полимера к воде и жесткостью его структуры, могут быть улучшены путем модификации исходного хитозана или пленки.

Хитозановые пленки, сформованные испарением растворителя из растворов хитозана в раз-

ных разбавленных кислотах (уксусной, дихлоруксусной, соляной), имеют различия в структуре и свойствах. По всей видимости, определенные изменения структуры и свойств будут иметь место и при варировании условий формования пленок из одного растворителя. В данной работе изучены структурные, деформационно-прочностные и сорбционные свойства немодифицированных и модифицированных спивающим реагентом хитозановых пленок, а также их проницаемость и селективность в процессе первапорационного разделения водно-органических смесей. Для приготовления пленок использован хитозан с различной ММ и степенью дезацетилирования, которую определяли как степень замещения по первичным аминогруппам. Пленки были получены из формовочных растворов с различным содержанием хитозана и уксусной кислоты. Модификация пленок моно- и диглицидиловым эфиром олигоэтиленоксида (МЭО и ДЭО) проведено с целью повышения их устойчивости в кислых средах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-15-97469 и 97-03-32060).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы хитозана с $M = 1.0 \times 10^5$ (ХТ-1), 1.8×10^5 (ХТ-2), 3.3×10^5 (ХТ-3) и 5.0×10^5 (ХТ-4) были получены от отечественных производителей и представляли собой продукты, выделенные из панцирей крабов (ХТ-1, ХТ-2) и криля (ХТ-3, ХТ-4). ММ хитозана определяли вискозиметрически, используя в качестве растворителя полимера 0.2 М раствор ацетата натрия в 2%-ной уксусной кислоте [1]. Степень замещения по N-ацетильным (0.08–0.15) и аминогруппам (0.80–0.87) рассчитывали по данным потенциометрического титрования, элементного анализа и дезаминирования по Ван-Слайку [2].

Вязкость растворов хитозана определяли на ротационном вискозиметре "Reotest-2" при 20°C и градиенте скорости сдвига 3 c^{-1} .

Хитозановые пленки получали испарением растворителя из 1–5%-ных (по массе) уксусно-кислотных растворов полимера, нанесенных на ПЭ-подложку, при комнатной температуре в течение 2–3 суток. Для приготовления формовочного раствора навеску воздушно-сухого хитозана (влажность 8–10%) заливали раствором уксусной кислоты с концентрацией c_k от 1 до 90% и оставляли на 1 сутки, периодически встряхивая. Удаление взвешенных частиц и пузырьков воздуха из формовочного раствора проводили фильтрацией и отстаиванием в течение 1 суток. Массу формовочного раствора, требуемого для получения пленки заданной толщины, находили по формуле $m_p = hS\rho 100/c$, где h (см) и S (см^2) – толщина и площадь пленки, ρ – ее плотность, равная $1.42 \text{ г}/\text{см}^3$, c – концентрация хитозана в растворе (мас. %).

Для перевода пленки из солевой (С) формы в форму основания (О) ее обрабатывали 1 М раствором NaOH (30 мл раствора на 1 г полимера) в течение 24 ч, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при комнатной температуре на ПЭ-подложке в закрепленном состоянии.

Объемное модифицирование пленок проводили добавлением в формовочный раствор определенного количества 3–5%-ного раствора ДЭО ($M \sim 5.2 \times 10^2$, содержание эпоксидных групп 12.7%) в 2%-ной уксусной кислоте. Для поверхностного модифицирования готовые пленки в О-форме выдерживали в течение заданного времени в растворе ДЭО (50 мл раствора на 1 г полимера) при определенных концентрации и температуре. При смешении уксусно-кислотных растворов хитозана и ДЭО не наблюдали расслоения и других изменений системы. После обработки пленки промывали и сушили, как описано выше. Содержание модифици-

рующего реагента в пленках рассчитывали по соотношению С : Н.

При определении количества сшивок учитывали тот факт, что при взаимодействии с аминогруппами ДЭО может выступать как монофункциональный, а также как бифункциональный (сшивющий) агент. Количество сшивок γ , приходящееся на 100 мономерных звеньев хитозана, рассчитывали как разницу между количеством замещенных аминогрупп $n_{\text{амин}}$ и количеством присоединенных олигоэтиленоксидных цепей $n_{\text{OЭ}}$ по формуле $\gamma = 100 (0.95 - N_{\text{амин}}/N_{\text{общ}}) - 162 c_{\text{OЭ}} 100 / 520 (100 - c_{\text{OЭ}})$. Здесь 0.95 – это общая степень замещения по азотсодержащим звеньям в исходном хитозане, $N_{\text{общ}}$ и $N_{\text{амин}}$ – общее содержание азота и содержание азота в первичных аминогруппах (%) соответственно, 520 и 162 – молекулярная масса ДЭО и звена хитозана, $c_{\text{OЭ}}$ – количество присоединенного ДЭО (мас. %). Модифицирование пленок с помощью МЭО проводили аналогичным образом.

Деформационно-прочностные характеристики пленок определяли в условиях одноосного растяжения при $18\text{--}20^\circ\text{C}$ и скорости растяжения 10 и 50 мм/мин. По деформационным кривым рассчитывали величины условного (в расчете на линейные размеры воздушно-сухого образца до деформации) напряжения σ_p и деформации ε_p при разрыве, а также модуль упругости E . Погрешность определения для σ_p составляла $\pm 10 \text{ МПа}$, а для ε_p – $\pm 5\%$.

Изображение сколов пленок получали с использованием растрового микроскопа JSM-35 "Jeol" (Япония). Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3 (ЧССР) и установке УРС-60 (СССР) на излучении $\lambda_{\text{CuK}_\alpha}$ с Ni-фильтром.

Эксперименты по первапорации проводили в режиме испарения жидкости через полимерную пленку в вакууме. Модельной водно-органической системой были традиционно используемые растворы изопропилового спирта–вода различных концентраций. Состав растворов анализировали рефрактометрически (погрешность определения ± 0.2 мас. %). Мерой проницаемости пленок служила плотность потока J , а мерой их селективности – величина $\phi = (x^* - x_0)/(1 - x_0)$, где x^* и x_0 – объемные доли более проникающего компонента в пермеате и исходном растворе.

Набухание полимерных пленок в жидкой и паровой фазах изучали весовым методом при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ за исключением особо оговоренных случаев. Количество поглощенных пленками паров и жидкостей характеризовали величиной сте-

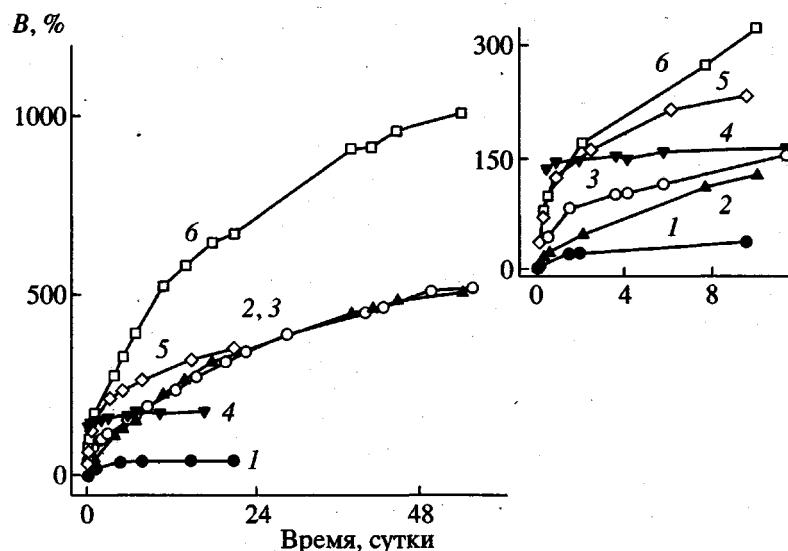


Рис. 1. Кинетические кривые набухания пленок из ХТ-4 в парах вода–уксусная кислота. Содержание кислоты в паровой фазе 0 (1), 6 (2), 42 (3), 96 (4), 80 (5) и 70 мас.-% (6). $T = 18^\circ\text{C}$. На вставке показан начальный участок кривых в увеличенном масштабе.

степени набухания $B = (m_2 - m_1/m_1) \times 100\%$, где m_1 и m_2 – массы воздушно-сухой и набухшей пленок. Степень набухания в расчете на абсолютно сухую пленку рассчитывали с учетом ее кондиционной влажности.

Степень набухания пленок в воде и водно-изопропанольных смесях определяли после выдергивания их в жидкости в течение заданного времени и удаления избытка воды. Последнее осуществляли промоканием пленки фильтровальной бумагой или центрифугированием в течение 5 мин при скорости 5000 об/мин. В отдельных опытах показано, что оба эти способа удаления избытка жидкости дают совпадающие результаты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена кинетика набухания пленок из ХТ-4 ($M = 5.0 \times 10^5$, степень дезацетилирования 0.87) в парах воды, уксусной кислоты и их смесей. В парах воды и в парах уксусной кислоты имеет место ограниченное набухание, и величина B достигает равновесного значения. В парах же смесей уксусной кислоты и воды имеет место ярко выраженный синергетический эффект увеличения степени набухания. При этом прослеживается тенденция к неограниченному набуханию, поскольку даже через 60 суток величина B не достигает равновесного значения.

Наибольшее сродство к хитозану имеют растворы 70%-ной уксусной кислоты, т.е. растворы с примерно эквимольным соотношением воды и кислоты (табл. 1). Этот факт и наибольшую вяз-

кость растворов полимера в таких растворах можно объяснить изменением термодинамического качества растворителя. Действительно, растворение полимера в растворителе происходит, когда потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия молекул полимера и растворителя сопоставима с потенциальной энергией межмолекулярных взаимодействий полимер–полимер и растворитель–растворитель. Для индивидуального вещества мерой энергии межмолекулярного взаимодействия является параметр растворимости δ , представляющий собой плотность энергии когезии. Поэтому неограниченное набухание ХТ-4 в водном растворе 70%-ной уксусной кислоты означает, что параметры растворимости полимера и раствора близки по величине. Параметры растворимости уксусной кислоты и воды, взятые из базы данных DIPPR AIChE ACS, составляют 1.90×10^4 и 4.78×10^4 ($\text{Дж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$ соответственно. Предполагая линейную зависимость величины δ от концентрации раствора, получим параметр растворимости ХТ-4, равный 2.23×10^4 ($\text{Дж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$.

Экстремальные значения степени набухания и вязкости хитозановых растворов в 70 и 75%-ных растворах уксусной кислоты могут быть связаны и с изменением плотности и вязкости бинарной системы уксусная кислота–вода, которые также имеют максимальные значения при эквимольном содержании компонентов [3]. Установление причин немонотонного характера влияния концентрации уксусной кислоты в формовочных растворах на деформационно-прочностные характеристи-

Таблица 1. Некоторые характеристики системы хитозан–уксусная кислота–вода и пленок, сформованных при разных концентрациях кислоты

c_k , %	B^* , %	η^{**} , Па с	σ_p , МПа		ε_p , %	
			ХТ-4	ХТ-1	ХТ-4	ХТ-1
1	140	—	180	150	44	23
2	280	0.01	140	107	42	20
8	300	1.80	120	103	39	16
25	320	1.90	190	160	35	20
50	400	2.52	—	—	—	—
60	500	2.79	—	—	—	—
75	630	1.30	145	135	36	20
80	330	—	—	—	—	—
90	150	1.21	135	115	40	18

* ХТ-4, набухание в парах раствора уксусной кислоты в течение 15 суток.

** Для 1%-ного раствора.

тики пленок из хитозана с различной ММ будет предметом дальнейших исследований.

Изучение структуры хитозановых пленок с использованием методов электронной микроскопии и РСА показало, что по сравнению с исход-

ным хитозаном они характеризуются меньшей степенью кристалличности (рис. 2, кривые 1 и 2). При этом плотность и упорядоченность структуры пленок, сформованных из растворов в концентрированной уксусной кислоте ниже, чем у пленок, полученных при использовании 1%-ной кислоты, что коррелирует с их меньшей прочностью.

Как видно из рис. 2 и 3, модифицированные сшивющим реагентом хитозановые пленки характеризуются еще меньшей структурной упорядоченностью и выраженной послойной неоднородностью. Однако прочностные показатели у объемно модифицированных пленок ($\sigma_p \sim 150$ –160 МПа) не ниже, чем у хитозановых. Все модифицированные пленки, даже содержащие около двух сшивок на 100 мономерных звеньев полимера (табл. 2), не растворяются в кислых водных средах, а зависимость их набухания в воде от содержания сшивющего реагента носит экстремальный характер. По-видимому, это можно объяснить различным соотношением вкладов сшивания и разупорядочения структуры полимера.

На рис. 4 показано влияние содержания сшивящего компонента в поверхностно и объемно модифицированных пленках из ХТ-4 на их равновесную степень набухания в воде. Поверхностное модифицирование уменьшает равновесную степень набухания на ~25% при содержании ОЭ

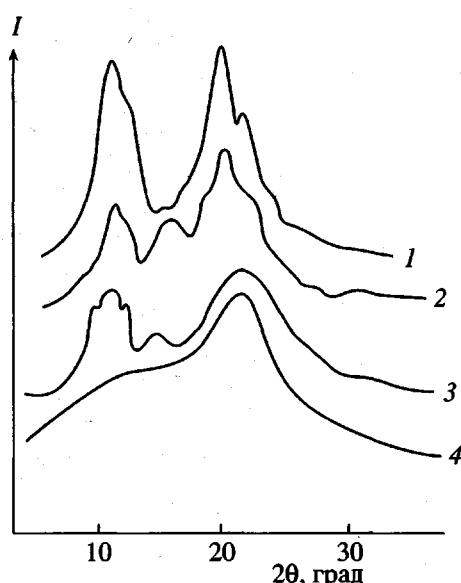


Рис. 2. Дифрактограммы хитозана ХТ-4 (1) и пленок из него (2–4). 2 – исходная пленка в О-форме; 3, 4 – поверхностно и объемно модифицированные пленки; модификатор ДЭО.

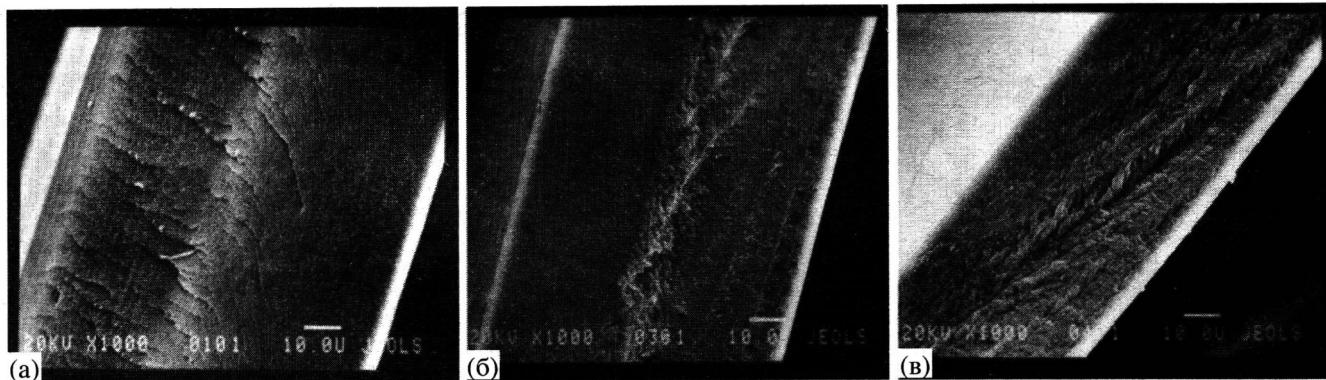


Рис. 3. Микрофотографии сколов пленок, сформованных из ХТ-4. а – исходная пленка; б, в – поверхностно и объемно модифицированные ДЭО пленки.

более 5%. При объемном модифицировании происходит более существенное изменение (разупорядочение) надмолекулярной структуры хитозана (рис. 3). В результате этого возрастает число доступных сорбционных центров, и равновесная степень набухания увеличивается почти на 40% при содержании ОЭ ~7%. Только при большем содержании модифицирующего компонента степень набухания пленок в воде снижается, как это и должно быть при сшивании полимера.

Ранее [4] нами показано, что селективность хитозановых пленок при первапорации существенно зависит от степени дезацетилирования хитозана, т.е. фактически от химической однородности полимера. При изменении степени дезацетилирования от 0.80 до 0.99 существенно повышается селективность в процессе первапорационного разделения водно-изопропанольных растворов всех составов, но особенно это заметно для растворов, обогащенных спиртом. Такая зависимость известна и для мембран из ПВС с различной степенью ацетилирования [5]. Связана она с повышением степени кристалличности пленок, сформованных из более однородного полимера.

Следует отметить, что в первапорационной установке обращенная к вакуумной камере и поэтому не набухшая сторона пленки находится в стеклообразном состоянии, а контактирующая с жидкостью (набухшая) – в высокоэластическом. Кроме того, при набухании в полимере возникает индуцированная пористость, так как хитозан является криптогетерогенным материалом. Следовательно, низкая температура стеклования, ее снижение под действием диффузанта и специфические условия первапорационного разделения приводят к тому, что полимер становится гетерогенным с четко выраженной структурной неоднородностью.

С этих позиций можно объяснить такой, казалось бы, парадоксальный экспериментальный факт, как инверсию селективности хитозана по отношению к водно-органическим системам. Как следует из рис. 5 (кривая I'), при увеличении концентрации воды в исходном растворе выше 60% через высокогидрофильный хитозан начинает проникать преимущественно органический компонент. Связано это с тем, что при высоких степенях набухания индуцированные поры пронизывают толщину пленки, образуя бесконечный кластер. По данным работы [6], практически вся вода в порах полисахаридов по свойствам не отличается от обычной, поэтому селективность определяется испарением со свободной поверхности. Пермеат в данном случае будет обогащен спиртом, который является более летучим компонентом.

При объемном модифицировании хитозана с помощью ДЭО нарушается химическая однородность материала и происходит “разрыхление” его структуры, поэтому инверсия селективности наблюдается при более низком содержании воды в

Таблица 2. Состав хитозановых пленок, модифицированных добавками ДЭО

$c_{\text{OЭ}}, \%$	$n^*_{\text{OЭ}}$	$N_{\text{амин}}/N_{\text{общ}}$	$n^{**}_{\text{амин}}$	γ
0	0	0.910	0	0
5.6	1.8	0.878	3.2	1.4
14.5	5.3	0.822	8.8	3.5
7.0	2.4	0.867	4.3	1.9
13.5	4.9	0.824	8.6	3.7

* В расчете на 100 звеньев хитозана.

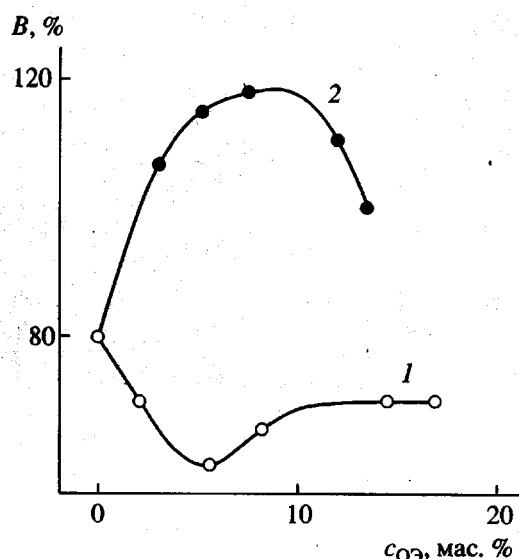


Рис. 4. Влияние содержания ОЭ в поверхностно (1) и объемно (2) модифицированных пленках на их равновесную степень набухания в воде. Растворитель при формировании 1%-ная уксусная кислота.

исходном растворе (кривая 2'). При поверхностном модифицировании, напротив, образование сшивок препятствует возникновению индуцированной пористости, увеличивает вклад диффузационного массопереноса в общий транспортный поток и, как следствие, во всем интервале концентраций преимущественно проникающим компонентом является вода (кривая 3').

Для пленок, сформованных из растворов с разным содержанием уксусной кислоты, селективность первапорационного разделения водно-изопропанольных растворов оказалась различной. Это указывает на зависимость образующейся надмолекулярной структуры полимера от соста-

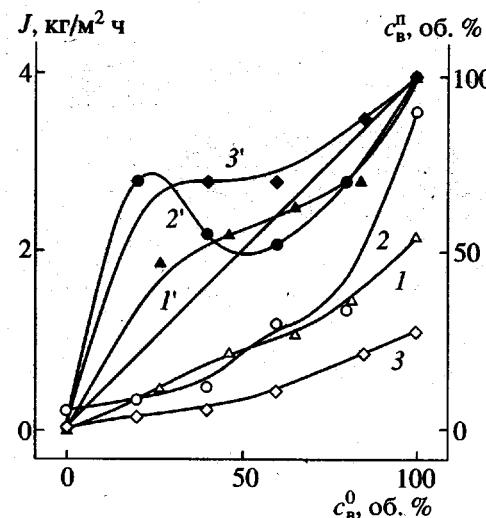


Рис. 5. Концентрационные зависимости плотности потока J (1-3) и диаграммы разделения (1'-3') в условиях первапорации смесей вода-изопропиловый спирт через пленки из ХТ-2. 1, 1' – исходная пленка; 2, 2' и 3, 3' – пленки, объемно модифицированные МЭО и ДЭО соответственно.

$c_{\text{B}}^{\text{п}}$ – содержание воды в пермеате.

ва формовочного раствора. Из табл. 3 следует, что для пленок, полученных из раствора в 8%-ной уксусной кислоте, наблюдается наиболее слабое уменьшение селективности с увеличением концентрации воды в исходной смеси.

Неоднородность пленок по толщине, высокая чувствительность массопереноса к изменению надмолекулярной структуры, упомянутая выше специфика поведения криптогетерогенных материалов в процессе первапорации приводят к зависимости селективности от того, какой стороной обращена пленка к жидкой фазе в мембранным аппарате. Так, например, при использовании ХТ-2, пленка из которого была сформована испарением раствора в 1%-ной уксусной кислоте с эквимольным соотношением хитозана и кислоты, селективность первапорационного разделения водно-изопропанольных растворов с концентрациями воды 10, 20 и 60 об. % составила соответственно 1, 0.82 и 0 для ориентации пленки, при которой к жидкой фазе обращена сторона, контактировавшая при формировании с подложкой, и соответственно 1, 0.85 и 0.38 для пленки противоположной ориентации. Как видно, различия становятся заметными с увеличением концентрации компонента, в котором хитозан сильно набухает.

На рис. 6 приведены данные о влиянии ММ полимера на проницаемость пленок, сформованных из растворов с эквимольным содержанием уксусной кислоты и хитозана. Это влияние ярко выра-

Таблица 3. Селективность пленок из ХТ-2, сформованных из растворов с различной концентрацией уксусной кислоты

$c_{\text{K}}, \text{ \%}$	Значения φ		
	$c_{\text{B}}^0 = 10\%$	$c_{\text{B}}^0 = 20\%$	$c_{\text{B}}^0 = 60\%$
1	0.94	0.87	0.63
2	1	0.85	0.38
8	1	0.94	0.88
75	1	0.75	0

Примечание. c_{B}^0 – содержание воды в исходной смеси спирт-вода.

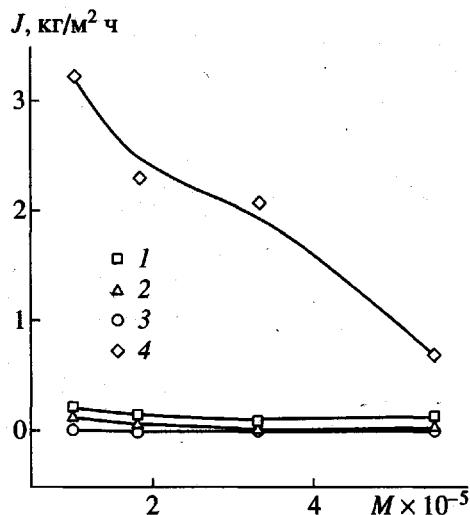


Рис. 6. Плотность потока в условиях первапорации смесей вода–изопропиловый спирт в зависимости от ММ хитозана. $c_v = 0$ (1), 10 (2), 20 (3) и 100 об. % (4) от ММ хитозана.

жено только для чистой воды, т.е. в том случае, когда структура полимера модифицирована в наибольшей степени.

Таким образом, ММ хитозана, степень его дезацетилирования, условия формования пленочных материалов, ориентация пленок в мембранным разделяльном аппарате влияют на их физико-химические, деформационно-прочностные и транспортные свойства. К этим факторам можно еще добавить трудно контролируемые и регулируемые

стационарные и нестационарные внутренние напряжения, возникающие в адсорбционно-активной среде, которые могут коренным образом изменить характер массопереноса [7]. Внутренние напряжения возникают в пленках при их формировании, в результате анизотропии набухания, вследствие их вакуумно-плотной фиксации в разделяльных аппаратах, что затрудняет усадку полимера. Отсюда следует, что к полученным одномерным зависимостям, характеризующим свойства пленок, следует относиться как к ориентировочным качественным результатам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гамзазаде А.И., Шлимак В.М., Склар А., Штыко-ва Э.В., Павлова С.-С.А., Рогожин С.В. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 8. С. 420.
- Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.
- Афанасьев В.Н., Ефремов Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново: Ин-т химии неводных растворов, 1988. Ч. 1. С. 82.
- Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Гальбраих Л.С., Матушкина Н.Н., Чайка Е.М., Яминский И.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1198.
- Nguyen Q.T., Essamri A., Ping Z.H., Neel J., Brueschke // Proc. 5 Int. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry / Ed. by Bakish R. New Jersey: Bakish Materials Corporation, 1991. Р. 67.
- Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С.М.: Мир, 1984.
- Агеев Е.П. // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 1. С. 67.

Dependence of Some Structural and Transport Properties of Chitosan Films on the Preparation Conditions and the Polymer Characteristics

E. P. Ageev*, G. A. Vikhoreva**, N. N. Matushkina*, O. M. Pchelko**, and L. S. Gal'braikh**

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

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

Abstract—The transport and mechanical properties of chitosan films formed from a chitosan–water–acetic acid ternary mixture by solvent evaporation and of the same compositions modified by oligo(ethylene oxide) mono- and diglycidyl ethers were studied as functions of the chitosan molecular mass and degree of deacetylation. It was shown that selectivity of the films used as membranes for the separation of water–alcohol mixtures increases with the degree of deacetylation. The flow density of the mixtures enriched with water increases with decreasing molecular mass. There is an optimum concentration of acetic acid in the casting solution, at which the selectivity reaches maximum. According to the electron microscopy and X-ray diffraction data, the modified films possess a less ordered structure compared to that of the initial chitosan. These films are insoluble in acid aqueous media. Mechanical properties of the films depend in a nonmonotonic way on the polymer characteristics and the conditions of film preparation.