

УДК 541.64:547.995

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК СМЕСЕЙ ХИТОЗАНА С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

© 2001 г. В. Р. Мухина, Н. В. Пастухова, Ю. Д. Семчиков,
Л. А. Смирнова, К. В. Кирьянов, М. Н. Жерненков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 13.11.2000 г.
Принята к печати 26.03.2001 г.

Зависимость вязкости разбавленных и умеренно концентрированных растворов (до 6 мас. %) смесей хитозана с ПВС отклоняется от аддитивных значений и носит экстремальный характер с максимумом в области 10–15 мол. % ПВС. Прозрачные пленки хитозана с ПВС (до 20 мол. %) обладают большей прочностью и пластичностью по сравнению с хитозаном. Согласно данным ДТА, рентгенофотографического анализа и зондовой микроскопии они микрогетерогенны и имеют мелкозернистую кристаллическую структуру, аналогичную структуре хитозана с размером зерен ~50 нм.

Одной из характерных особенностей хитозана – природного полимера, относящегося к классу полисахаридов и являющегося продуктом деацетилирования хитина, является способность к образованию различных смесевых композиций. Среди них наиболее широко распространены полиэлектролитные комплексы [1–4] и, в существенно меньшей степени, смеси с полимерами, макромолекулы которых слабо заряжены или не несут зарядов [5–8]. Среди последних наибольший интерес представляют смеси хитозан–ПВС, образующие прозрачные пленки с удовлетворительными физико-механическими свойствами во всем интервале составов [9–11]. Однако структура смесей хитозан–ПВС и свойства растворов остаются практически неизученными. В настоящей работе исследованы вязкостные свойства смесей хитозан–ПВС в широком интервале концентраций раствора при варировании составов смесей, а также некоторые свойства пленок, образующихся из этих смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали два образца хитозана: хитозан-1, полученный из панциря криля (Всероссийский нижегородский институт развития образования, Москва), хитозан-2 – из панциря крабов

E-mail: polymer@ichem.unn.ru (Смирнова Лариса Александровна).

(Акционерное общество “Сонат”, Москва) и два промышленных образца ПВС, различающиеся по ММ и степени деацетилирования. ММ образцов составляли хитозан-1, хитозан-2, ПВС-1, ПВС-2 5.65×10^4 , 9.50×10^4 , 8.80×10^4 , 16.00×10^4 ; степень деацетилирования 0.85, 0.79, 0.98, 0.90 соответственно.

ММ хитозана находили вискозиметрически в вискозиметре Уббелоде в растворителе 0.33 M $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.3$ M NaCl при 21°C по методике [11].

Характеристическую вязкость смесей хитозан–ПВС определяли с помощью вискозиметра Уббелоде со временем истечения растворителя не менее 100 с в интервале температур 294–333 K.

Разбавленные (0.25 мас. %) и умеренно концентрированные (5–6 мас. %) растворы смесей хитозан – ПВС использовали через 24 ч после приготовления.

Измерения вязкости умеренно концентрированных растворов проводили на ротационном вискозиметре “Реотест” с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжений сдвига 10–500 Па в интервале 298–333 K. Вязкость по Хепплеру определяли в диапазоне 278–353 K.

Температуры стеклования T_c и плавления $T_{\text{пл}}$ определяли методом ДТА в области 80–500 K на установке [12].

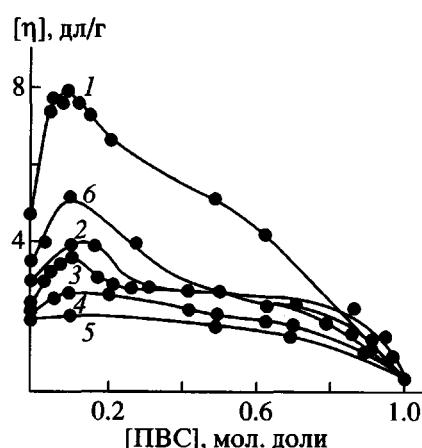


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости растворов смеси хитозан–ПВС от ее состава: 1 – хитозан-2 – ПВС-1, 2–5 – хитозан-1 – ПВС-1, 6 – хитозан-1 – ПВС-2. 1, 3–6 – CH_3COOH , 0.33 М + NaCl , 0.3 М; 2 – CH_3COOH , 0.33 М + CH_3COONa , 0.2 М. Концентрация смеси в растворе 0.25 мас. %. $T = 25$ (1, 2), 21 (3, 6), 40 (4) и 60°C (5).

ИК-спектры пленок полимеров и их смесей записывали на спектрофотометре фирмы "Perkin-Elmer".

Топографию поверхности пленок хитозана и его смесей с ПВС изучали методом сканирующей зондовой микроскопии с использованием атомно-силового микроскопа AFM-TMX-2100.

Рентгеновские дифракционные спектры пленок хитозана, ПВС и их смесей снимали на дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{Cu}K_\alpha$ -излучения и графитового монохроматора на отраженном пучке. Пленки накладывали на кювету из плавленного кварца. Регистрировали $\theta/2\theta$ -спектр с шагами 0.1° в интервале 5° – 30° . Для определения энталпий растворения при 298.15 K использовали дифференциальный автоматический микрокалориметр типа Кальве, принцип работы которого приведен в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристические вязкости $[\eta]$ смеси хитозан – ПВС различного состава измеряли в водных растворах ($0.3\text{ M } \text{CH}_3\text{COOH} + 0.2\text{ M } \text{CH}_3\text{COONa}$ и $0.33\text{ M } \text{CH}_3\text{COOH} + 0.3\text{ M } \text{NaCl}$) при различных температурах. Результаты исследования представлены на рис. 1. Видно, что во всех случаях характеристическая вязкость смеси меняется по кривой, лежащей выше аддитивной зависимости. При комнатной температуре кривые проходят через максимум, соответствующий составу 10–15 мол. % ПВС (кривые 1–3). С повышением температуры величина

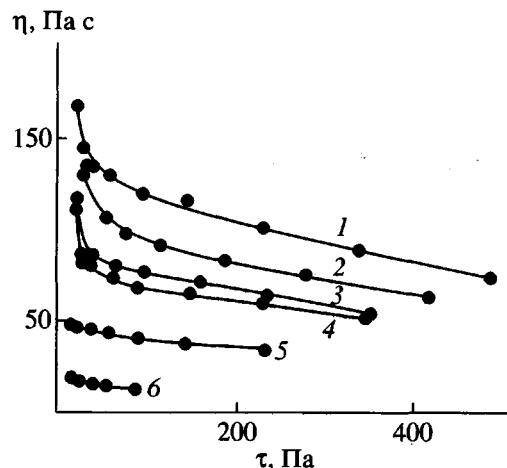


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов смеси хитозан-1 – ПВС-1 (концентрация смеси 5 мас. % в 2%-ной CH_3COOH) от напряжения сдвига τ . Мольная доля ПВС 0.05 (1), 0 (2), 0.10 (3), 0.22 (4), 0.49 (5) и 0.80 (6). $T = 25^\circ\text{C}$.

максимума уменьшается (кривая 4), и при 60°C экстремум исчезает. Указанные особенности полученных данных не зависят от природы (происхождения) хитозана и свойств как хитозана, так и ПВС, однако относительная величина максимума возрастает с увеличением $M\bar{M}$ каждого из компонентов.

Результаты измерений вязкости умеренно концентрированных растворов смесей при различных напряжениях сдвига приведены на рис. 2. По этим и аналогичным данным, полученным для других температур и концентраций раствора, построены зависимости эффективной вязкости от состава смеси полимеров, которые представлены на рис. 3. Для зависимостей эффективной вязкости от состава смеси при напряжении сдвига, равном 30 Па также характерно наличие экстремумов примерно в той же области, что и для $[\eta]$ при 25°C , однако при 40°C максимум отсутствует.

Условия деформации, как следует из работы [14], значительно влияют на структуру и свойства растворов смеси ПВС–хитозан. Поэтому представлялось необходимым использовать разные приборы и методы для измерения вязкости умеренно концентрированных растворов. Измеряли динамическую вязкость 5%-ных растворов смесей в 2%-ной уксусной кислоте на вискозиметре Хепплера в диапазоне 5 – 80°C (рис. 4) и по полученным значениям вязкости рассчитывали энергию активации вязкого течения смесей E_a (рис. 5). Зависимости вязкости от состава выше 25°C близки к линейным (рис. 4, кривые 2–4). Зависи-

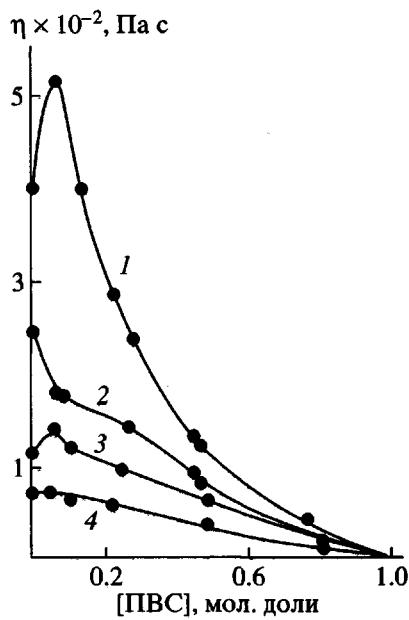


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости растворов смеси хитозан-1 – ПВС-1 при напряжении сдвига 30 Па от ее состава: концентрация смеси в растворе 6 (1, 2) и 5 мас. % (3, 4). $T = 25$ (1, 3) и 40°C (2, 4).

мость вязкость–состав при 25°C имеет явно выраженное “плечо”, соответствующее смесям состава 5–15 мол. % ПВС. Из рис. 5 следует, что той же области состава смеси (5–15 мол. % ПВС) соответствуют наибольшие величины энергии активации вязкого течения. В целом, кривая лежит значительно выше аддитивной.

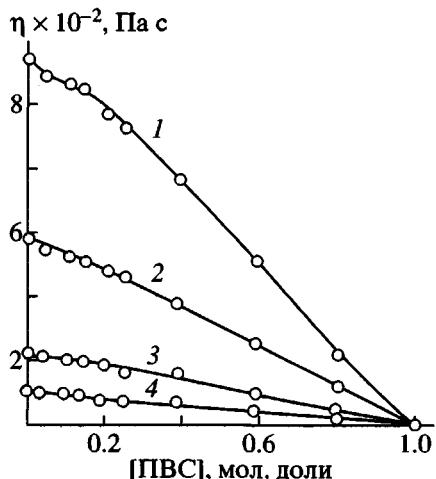


Рис. 4. Зависимость вязкости по Хепплеру растворов смеси хитозан-1 – ПВС-1 от ее состава. Концентрация смеси 5 мас. % в 2%-ной CH_3COOH . $T = 25$ (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

Явления, аналогичные описанным выше, отмечены в работе [15], авторы которой наблюдали увеличение вязкости растворов E_a при добавлении небольшого количества целлюлозы к раствору хитина. Было предположено, что этот эффект может быть связан со взаимодействием макромолекул разных полимеров. Мы также считаем, что возрастание вязкости и E_a смесей по сравнению с аддитивными значениями хитозана и ПВС связано с преобладанием интерполимерного взаимодействия.

Пленки смеси хитозана с ПВС прозрачны в видимой области спектра. Пленки из хитозана можно охарактеризовать как полупрозрачные. На рис. 6 представлены микрофотографии пленок хитозана и смесей хитозан–ПВС, полученные с помощью зондового сканирующего микроскопа. Видно, что пленки хитозана и его смеси с ПВС имеют мелкозернистую структуру, что принципиально отличает их от пленки ПВС, которая при данном уровне разрешения выглядит однородной. Размер зерна в обоих случаях, в среднем равен 50–60 нм, но для хитозана характерна тенденция объединения зерен в гроздья. Возможно, это обстоятельство приводит к тому, что пленки хитозана менее прозрачны по сравнению с пленками смеси хитозан–ПВС. В целом, прозрачность пленок смеси хитозан–ПВС, и в меньшей степени хитозана, может быть связана с малым размером зерен, который почти на порядок меньше длины волны нижней границы спектра видимого света.

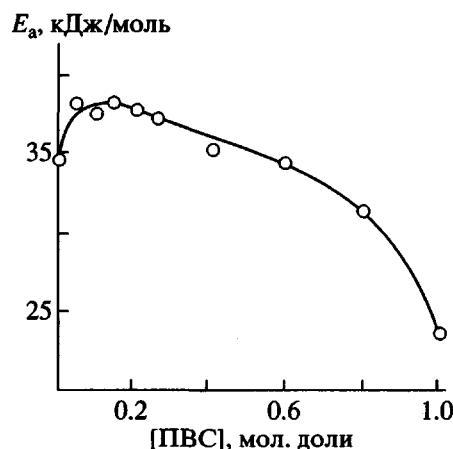


Рис. 5. Зависимость энергии активации вязкого течения растворов смеси хитозан-1 – ПВС-1 от ее состава. Концентрация смеси 5 мас. % в 2%-ной CH_3COOH .

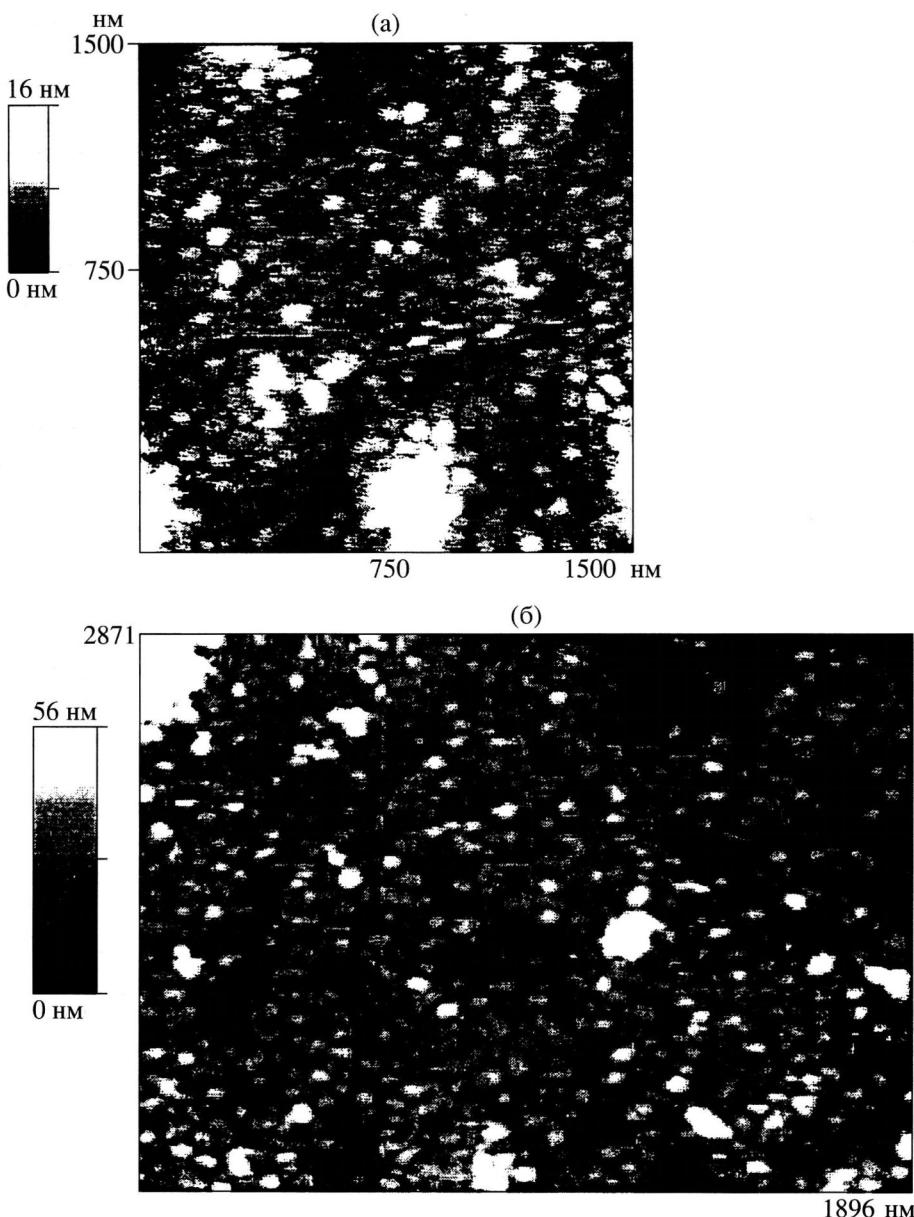


Рис. 6. Топография поверхности пленок хитозана (а) и смеси хитозан–ПВС, содержащей 20 мол. % ПВС (б).

Известно, что как хитозан, так и ПВС относятся к кристаллизующимся полимерам. На рис. 7 приведены рентгеновские дифракционные спектры ПВС, хитозана, смесей хитозана с 24% ПВС. Видно, что кристаллическая структура, присущая хитозану, сохраняется в смесях с ПВС. В отношении ПВС подобный выход на основе использованного метода сделать затруднительно из-за наложения пиков рентгенограмм ПВС и хитозана в области $2\theta = 20^\circ$; более информативными в данном случае являются методы ДТА и ИК-спектроскопии.

В табл. 1 приведены данные ДТА для хитозана, ПВС и двух смесей хитозан–ПВС. Согласно этим данным, смеси хитозан–ПВС имеют те же температуры стеклования или достаточно близкие к тем, что обнаружены для индивидуальных полимеров. Это свидетельствует о том, что смеси хитозана с ПВС гетерогенны. Заметное понижение $T_{\text{пл}}$ ПВС в смеси, возрастающее с уменьшением его содержания, по-видимому, связано с уменьшением размеров кристаллов ПВС в условиях избытка хитозана. Эффективному разрушению кристаллов ПВС, вероятно, способствует интер-

полимерное взаимодействие, которое приводит к разрушению когезионных контактов между цепями ПВС.

Анализ ИК-спектров пленок смесей хитозана с ПВС и гомополимеров показал, что во всех случаях сохраняется полоса 1140 cm^{-1} , характерная для кристаллической структуры ПВС. Вместе с тем, данные ИК-спектроскопии также косвенно указывают на наличие интерполимерного взаимодействия в смесях 90% хитозана – 10% ПВС, так как присущая каждому из них широкая полоса поглощения в области, характерной для валентных колебаний OH-групп, связанных водородными связями, имеет три нечетко выраженных максимума-плеча при $3280, 3340, 3380\text{ cm}^{-1}$. Крайние значения соответствуют полосам поглощения гидроксильных групп ПВС и хитозана, а поглощение при 3340 cm^{-1} может быть приписано "интерполимерным" водородным связям, т.е. между гидроксильными группами хитозана и ПВС.

В табл. 2 представлены данные по теплотам растворения механических смесей порошков ПВС и хитозана и прозрачных пленок ПВС–хитозан того же состава. При растворении механической смеси разрушаются лишь связи хитозан–хитозан и ПВС–ПВС, тогда как во втором случае могут также рваться интерполимерные связи хитозан–ПВС (при наличии таковых). Из рис. 8 видно, что в области малых концентраций ПВС зависимости энталпии растворения от состава механической смеси порошков и пленки заметно различаются. Можно полагать, что меньший экзотермический тепловой эффект растворения пленки обусловлен разрушением интерполимер-

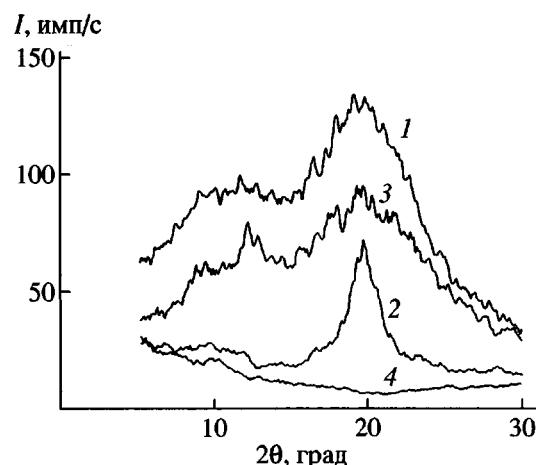


Рис. 7. Дифрактограммы пленок хитозана (1), ПВС (2) и смеси с содержанием ПВС 24 мол. % (3). 4 – спектр кюветы.

ных межмолекулярных связей хитозан–ПВС. Теплоты растворения полимеров обусловлены в основном соотношением между энергией межмолекулярного взаимодействия в полимере и энергией взаимодействия макромолекул с молекулами растворителя. Можно полагать, что значительная разница в теплотах растворения хитозана и ПВС связана в большей степени с разными энергиями межмолекулярного взаимодействия в полимерах. Исходя из этого можно предположить, что существенно меньшая энталпия растворения ПВС свидетельствует о большей энергии межмолекулярного взаимодействия в этом полимере по сравнению с хитозаном.

Таблица 1. Данные ДТА образцов хитозана, ПВС и их смесей

Пленка	T_β (хитозан)	T_c (ПВС)	T_{c1} (хитозан)	T_{c2} (хитозан)	$T_{пл}$ (ПВС)
Хитозан	44°C	–	169°C	188°C	–
	317 K		442 K	461 K	
Хитозан–ПВС (10 мол. % ПВС)	39.5°C	92.5°C	150°C	186.5°C	201°C
	312.5 K	365.5 K	423 K	459.5 K	474 K
Хитозан–ПВС (50 мол. % ПВС)	41°C	93°C	153°C	В области плавления ПВС	214.5°C
	314 K	366 K	426.5 K		487.5 K
ПВС	–	94°C	–	–	221.4°C
		367 K			494.4 K

Таблица 2. Энталпия растворения ПВС, хитозана, их смесей и пленок хитозана с ПВС

ПВС, мол. %	Хитозан, мол. %	$-\Delta(H_1 + H_2)$	$-\Delta H$ механической смеси	$-\Delta H$ расслоения	$-\Delta H$ пленки	$-\Delta H_x$
		кДж/осново-моль смеси				
0	100	39.7	—	—	—	—
10	90	35.9	34.5	1.4	30.6	3.9
20	80	32.2	30.5	1.6	31.1	-0.6
30	70	28.4	26.5	1.6	28.8	-2.3
50	50	20.8	19.5	1.3	19.8	-0.3
100	0	1.9	—	—	—	—

На рис. 9 приведены зависимости предела прочности и относительного удлинения при разрыве пленок хитозана и его смесей с ПВС от состава. Видно, что в области 10% ПВС относительное удлинение проходит через ярко выраженный максимум. Из полученных данных также следует, что ПВС в малых количествах пластифицирует хитозан. С этим выводом согласуются данные калориметрических измерений, из которых следует, что тепловой эффект интерполимерного взаимодействия хитозана с ПВС положителен. Известно, что тепловой эффект смешения полимеров с

пластификатором экзотермичен. Увеличение относительного удлинения при разрыве (возрастание пластичности) в 2 раза положительно для применений, поскольку чрезмерная жесткость макромолекул является одним из недостатков полисахаридов.

Таким образом, для растворов и пленок смесей хитозана с относительно небольшим содержанием ПВС характерны свойства, которые могут быть обусловлены развитым интерполимерным взаимодействием. Эффект относительно малых добавок ПВС вызван по-видимому тем, что ПВС образует более прочные макромолекулярные во-

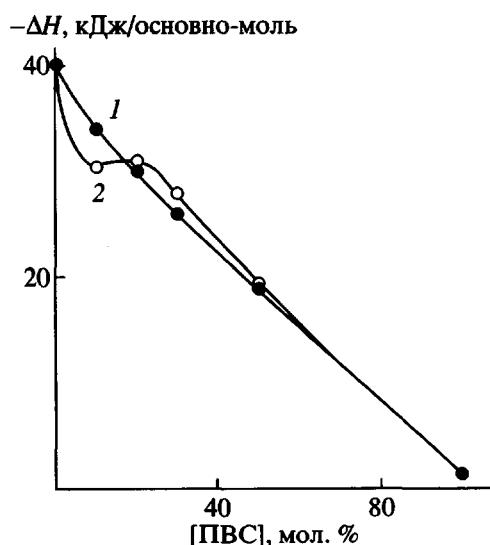


Рис. 8. Зависимость энталпии растворения порошка механических смесей хитозана с ПВС (1) и их пленок (2) от содержания ПВС.

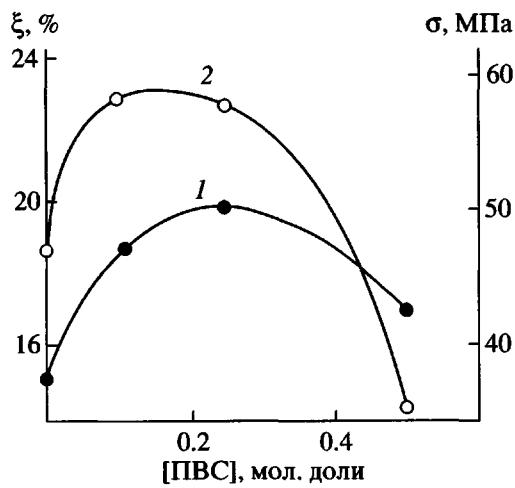


Рис. 9. Зависимости предела прочности (1) и относительного удлинения при разрыве пленок (2) смесей от содержания ПВС.

дородные связи по сравнению с хитозаном (чему не противоречат данные по теплоте растворения хитозана и ПВС) и поэтому необходим заметный избыток последнего, чтобы большая часть звеньев ПВС участвовала в интерполимерном взаимодействии. Не исключено, что интерполимерное взаимодействие связывает отрезки макромолекул со спиральной (хитозан [16]) и линейной (ПВС [17]) структурами. В этом случае концентрация хитозана должна быть в 2–3 раза больше по сравнению с ПВС.

В пленках смесей эффект малых добавок ПВС может быть обусловлен мелкозернистой структурой хитозана. Если допустить, что ПВС заполняет промежутки между контактирующими зернами хитозана, то исходя из простых геометрических соображений, можно указать на возможное соотношение компонентов. Оно должно быть близко к 1 : 4 для монодисперсной системы (по отношению к размеру частиц) и меньшим для полидисперсной.

Сочетание изученных свойств указывает на то, что смеси хитозан–ПВС с малым содержанием последнего микрогетерогенны, содержат кристаллические области как ПВС, так и хитозана, и вместе с тем в смесях проявляется интерполимерное взаимодействие. С коллоидно-химической точки зрения они могут рассматриваться как тонкая дисперсия типа “твердое в твердом”. При этом дисперсионной средой является ПВС, образующий ячеистую трехмерную структуру (совокупность связанных между собой прослоек между зернами), дисперсной фазой – частицы хитозана. На границе раздела фаз локализован смесевой слой с развитым интерполимерным взаимодействием между звеньями хитозана и ПВС. По-видимому, в нем значительно содержание “проходных” цепей, т.е. макромолекул из кристаллических или аморфных областей слоев гомополимеров, удаленных от границы раздела фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорикова Е.Е., Калужная Р.И., Вихорева Г.А., Гальбрайх Л.С., Котова С.Л., Агеев В.П., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 61.
2. Мышикина Л.А., Петухова Т.В., Левина О.И., Коротаев Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 5. С. 17.
3. Александрова Т.А., Вассерман А.М., Рогожин С.В., Гамзазаде А.И., Насибов С.М., Титова Е.Ф., Сименел И.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1441.
4. Кайминь И.Ф., Озолина Г.А., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 179.
5. Kim Dong Young, Ratto Jo Ann, Blumstein Rita B. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 112.
6. Xasegova Makoto // J. App. Polym. Sci. 1992. V. 45. № 11. P. 1873.
7. Hosokawa Jun, Nishiyama Masashi, Yoshihara Kazutoshi, Kubo Takawasa // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. № 5. P. 800.
8. Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С., Виноградов М.В. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 2. С. 74.
9. Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С., Голенищева С.А., Клубикова Л.Е., Мусихин В.А. // Пласт. массы. 1987. № 11. С. 40.
10. Прокопов А.А., Шульгина Э.С. // Журнал прикладной химии. 1989. № 6. С. 1406.
11. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
12. Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Н. Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1978. Вып. 7. С. 88.
13. Кальве Э., Пратт А. Микрокалориметрия / Под ред. Николаева Л.А., Мищенко К.П. 1963.
14. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
15. Ogawa Kozo, Tanaka Fumio, Okamura Keizo // Proc. 4 Int. Conf. “Chitin and Chitosan: Sources, Chem. Biochem., Phys. Prop. and Appl.” London; New York, 1989. P. 501.
16. Saito Hazime, Tabeta Ryoko, Ogawa Kozo // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2424.
17. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 787.

Properties of Solutions and Films of Chitosan Blends with Poly(vinyl alcohol)

V. P. Mukhina, N. V. Pastukhova, Yu. D. Semchikov, L. A. Smirnova,
K. V. Kir'yanov, and M. N. Zhernenkov

*Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603600 Russia*

Abstract—The viscosity of dilute and moderately concentrated solutions (up to 6 wt %) of chitosan blends with PVAL deviates from values predicted by the additive scheme and varies in a nonmonotonic manner with a maximum at 10–15 mol % PVAL. Transparent chitosan films with PVAL (up to 20 mol %) possess higher strength and plasticity as compared to chitosan. According to DTA, X-ray diffraction, and scanning probe microscopy data, the films are microheterogeneous and have a fine-grain crystalline structure similar to that of chitosan with a grain size of ~50 nm.