

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 11, с. 1916–1921

УДК 541.64.547.995

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГОЛЬНО-ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНОК

© 2003 г. М. Ю. Устинов\*, Г. А. Вихорева\*\*, С. Е. Артеменко\*,  
А. Д. Алиев\*\*\*, А. С. Кечекян\*\*\*\*

\*Энгельсский технологический институт  
Саратовского государственного технического университета  
413100 Энгельс, пл. Свободы, 17

\*\* Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина  
119991 Москва, М. Калужская ул., 1

\*\*\* Институт физической химии Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*\*\* Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 15.04.2003 г.  
Принята в печать 16.06.2003 г.

Впервые получены и охарактеризованы угольно-хитозановые пленки с содержанием угольного наполнителя 10–40%. Показана послойная композиционная неоднородность пленок, обогащенность их верхнего слоя углем и связанное с этим различающееся на несколько порядков электрическое сопротивление пленок. Введение наполнителя приводит к аморфизации структуры пленок и неаддитивному повышению их сорбционных свойств. Охарактеризованы деформационно-прочностные свойства пленок.

Расширение исследований в области модификации и переработки хитина и хитозана в изделия различного назначения послужило стимулом для создания на их основе композиционных материалов. Смеси на основе этих полисахаридов рассматривают как модели биологических систем и эндопротезы, как перспективные материалы для создания полимерных пленок, волокон, губок, гидрогелей, ионообменников и комплексообразователей, разделительных мембран, перевязочных средств, оболочек для капсулированных лекарственных форм, шовных нитей и т.п. [1, 2]. Свойства изделий из таких материалов (термические, сорбционные, прочностные, способность к биоразрушению) определяются свойствами ин-

дивидуальных компонентов, их совместимостью, способом получения, типом связей между компонентами и характером возникающей надмолекулярной структуры.

Интересными с практической и научной точек зрения модификаторами хитозановых изделий (пленок, губок, гранул) могут быть не только полимеры, но и другие вещества, например активированный уголь, в том числе в виде углеродного волокнистого материала (УВМ), силикагель, бентонитовые глины, тальк, пигменты, не растворимые в воде биологически активные вещества. Можно ожидать, что хитозановые пленки, содержащие в качестве модификаторов активированный уголь или УВМ, будут обладать специфическими сорбционными, электропроводящими, транспортными свойствами и представлять инте-

E-mail: vihorevag@mail.ru (Вихорева Галина Александровна).

Влияние содержания активированного угля на реологические свойства формовочных супензий и сорбционные свойства полученных из них пленок

Концентрация, %		$\eta^{**}$ , Па с	$E_a$ , кДж/моль	Толщина пленок, мкм	Набухание в воде, %	$A^{***}$ , г/г при $p/p_s = 1$
хитозан + уголь	уголь*					
1.8	0 (0)	5.7	41.1	35–40	100	0.84
2.0	0.2 (10)	4.3/8.0	—	75–95	240	0.855
2.3	0.5 (20)	5.0/12.0	36.3	80–110	210	0.86
2.6	0.8 (30)	3.7/15.0	38.2	125–155	200	0.875
3.1	1.3 (40)	4.2	—	175–200	180	0.91

\* В скобках приведена концентрация угля в готовых пленках.

\*\* В числителе вязкость супензии, в знаменателе – раствора хитозана той же концентрации.

\*\*\* Равновесная сорбция насыщенных паров воды.

рес как сорбенты, разделительные мембранны, пленочные покрытия или твердые электролиты. Цель настоящей работы – получение угольно-хитозановых пленок и характеристика их структурных особенностей, физико-механических и сорбционных свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан панцирь крабов с  $M \sim 4 \times 10^5$ , степенью дезацетилирования 0.9 и зольностью менее 0.1%. Модификаторами служили промышленный активированный уголь марки СКТ-6а и углеродный войлок. Измельченный и отсеянный через сито 0.064 мм модификатор (насыпной вес 0.5 г/см<sup>3</sup>) вносили в уксуснокислотный раствор хитозана в количестве, обеспечивающем содержание модификатора в готовой пленке 10–40%. Смесь перемешивали, и отлитые пленки отверждали испарением растворителя при 20–24°C. В ряде случаев в формовочную композицию вносили также глутаровый альдегид, играющий роль сшивющего реагента. Отверженные пленки содержат уксусную кислоту, связанную ионными связями с аминогруппами хитозана, поэтому такую форму полимера называют солевой (С-формой). Для удаления уксусной кислоты и перевода хитозана в форму полиоснования (О-форму), не растворимую в воде, пленки обрабатывали раствором NaOH, промывали водой и сушили.

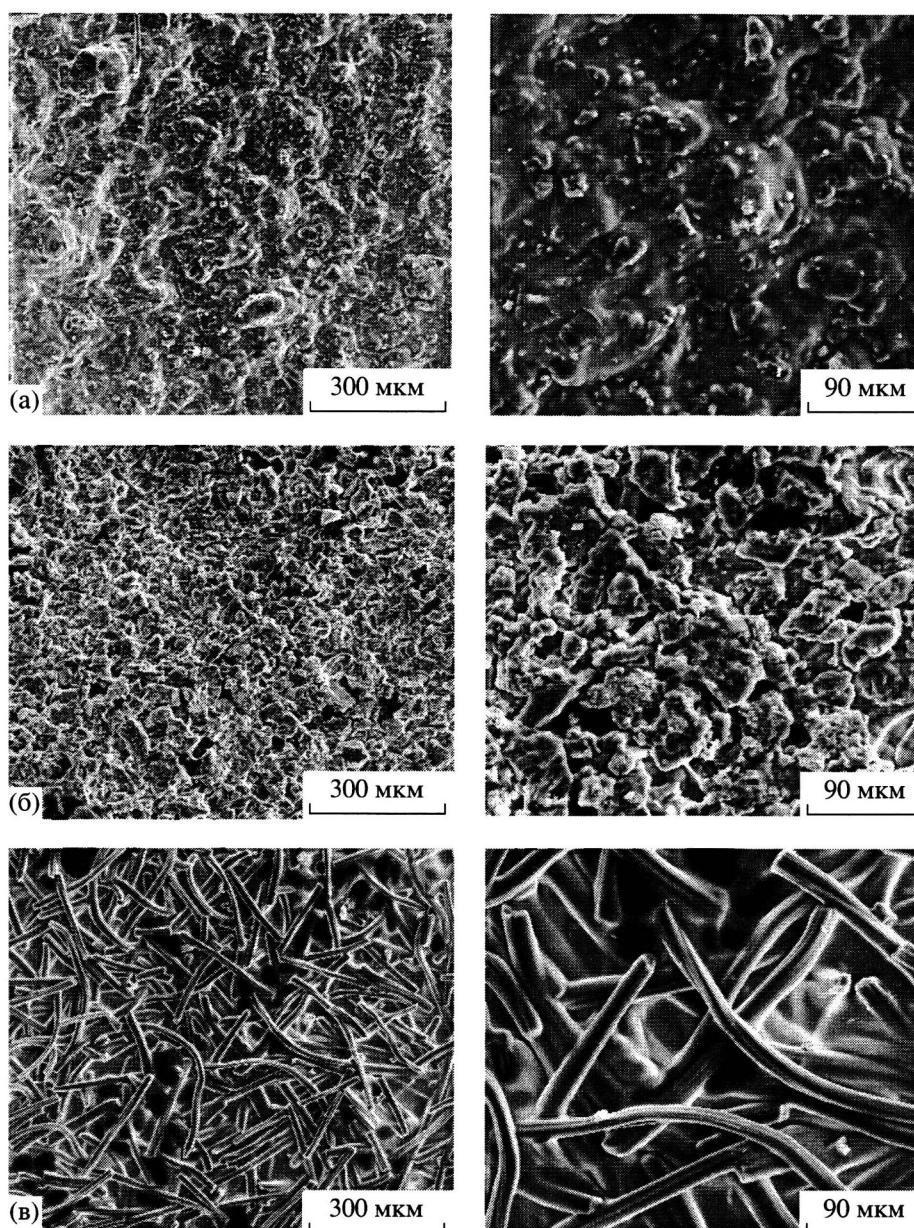
Вязкость растворов хитозана и супензий с наполнителем определяли на ротационном вискози-

метре “Rheotest-2” при 20–40°C. Энергию активации  $E_a$  вязкого течения рассчитывали по вязкости, измеренной при напряжении сдвига 10 Па. Для исследования пленок использовали структурно-аналитический комплекс на базе растрового электронного микроскопа JSM-43 и рентгеновского спектрометра с энергетической дисперсией фирмы “Getac” (Германия), а также универсальную разрывную машину с компьютерной программой “Plastics Tensile Test, version 1.71”, фирмы “Messphysik Laborgerdteges m.b.H” (Япония). Сорбционную способность пленок определяли весовым способом после выдерживания образцов в экскаторах с насыщенными парами воды при  $19 \pm 1^\circ\text{C}$ . Электрическое сопротивление сухих и влажных пленок измеряли при постоянном токе и напряжении 6 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение твердого дисперсного наполнителя в раствор хитозана приводит к снижению его вязкости и  $E_a$ , тем большему, чем выше содержание в нем наполнителя (таблица). При этом вязкость формовочных угольно-хитозановых супензий значительно ниже по сравнению с растворами одного хитозана той же концентрации. Меньшая вязкость формовочных супензий облегчает их переработку в пленки и гранулы.

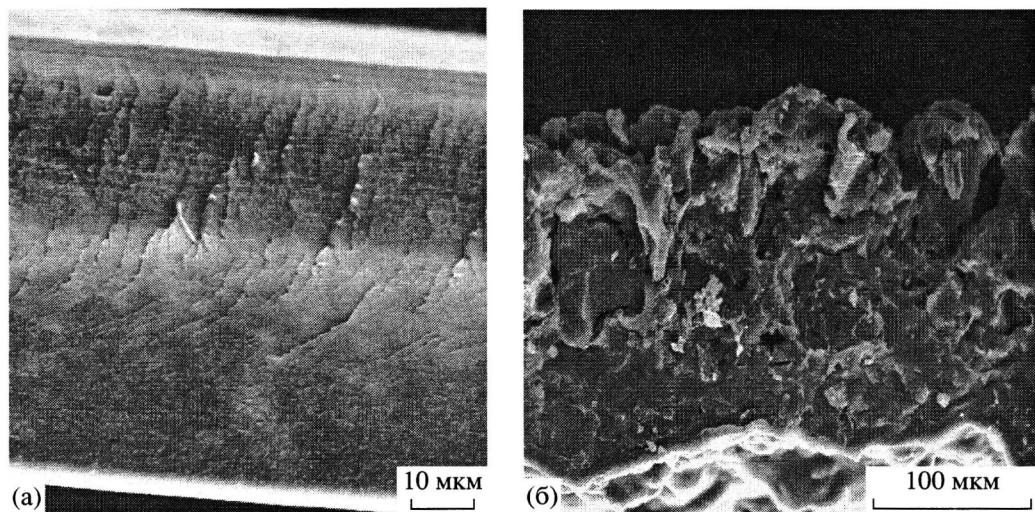
Визуальное и электронно-микроскопическое исследование показало существенную структурную, в том числе послойную неоднородность угольно-хитозановых пленок. Так, нижняя по-



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности угольно-хитозановых пленок с активированным углем (а, б) и УВМ (в) в С-форме (а) и О-форме (б, в). Содержание наполнителей 30%.

верхность пленок, соприкасавшаяся с подложкой, более гладкая, а верхняя, особенно у пленок с большим содержанием наполнителя и с УВМ, – шероховатая. Учитывая, что в отсутствие перемешивания частицы угля погружаются в раствор хитозана, шероховатость верхнего слоя готовых пленок следует объяснить тем, что после испарения растворителя, в результате чего пленки становятся тоньше, крупные частицы наполнителя и их агрегаты выступают на поверхность. На рис. 1а и 1б видно, что менее шерохова-

той поверхностью обладают пленки в С-форме, а после перевода их в О-форму непрерывная фаза из полимера уплотняется, что делает частицы угля более выступающими, а поверхность – более шероховатой. Шероховатость и неоднородность верхней поверхности угольно-хитозановой пленки отчетливо видна на рис. 2. Интересно отметить хорошо организованную похожую на сетку картину расположения анизометричных частиц УВМ на поверхности угольно-хитозановых пленок (рис. 1в), делающую эти пленки полупрозрач-

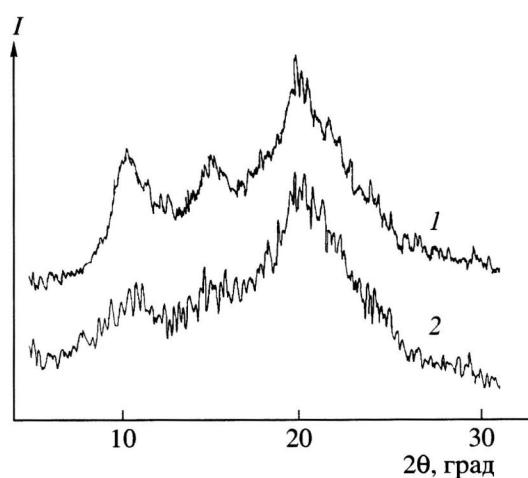


**Рис. 2.** Микрофотографии сколов хитозановой (а) и угольно-хитозановой (б) пленок в О-форме. Содержание активированного угля 40%.

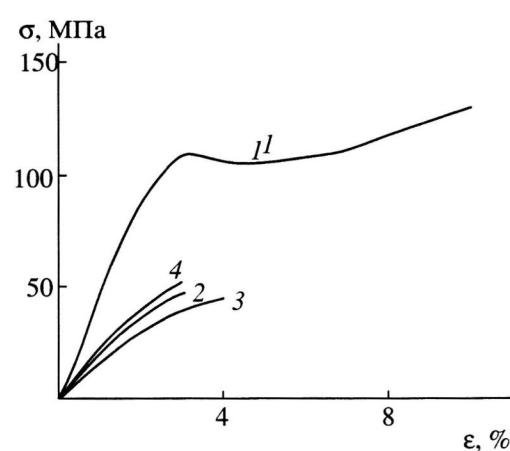
ными в отличие от непрозрачных пленок с активированным углем. Несмотря на существенный разброс величин толщины пленок с углем (таблица), они характеризуются более равномерным распределением частиц модификатора, чем пленки с УВМ. Послойная неоднородность пленок позволяет рассматривать их как асимметричные мембранны, в которых слой, обогащенный полимером, играет разделительную роль, а слой, обогащенный наполнителем, – роль армирующей подложки.

Послойная неоднородность отражается на поверхностных свойствах пленок, в частности на их

электрическом сопротивлении. Так, поверхностное сопротивление сухих угольно-хитозановых пленок, измеренное на верхней и нижней сторонах, различается на шесть порядков, достигая на нижней гладкой поверхности значений, равных поверхностному сопротивлению чисто хитозановой пленки. Важно отметить также, что увлажнение пленок не оказывается на электрическом сопротивлении, измеренном на верхней обогащенной углем поверхности, в то время как сопротивление, измеренное на нижней обогащенной хитозаном поверхности, у влажных пленок снижается на четыре порядка. Указанные осо-



**Рис. 3.** Дифрактограммы хитозановой (1) и угольно-хитозановой (2) пленок в О-форме. Содержание активированного угля 20%.



**Рис. 4.** Деформационно-прочностные кривые хитозановой (1) и модифицированных УВМ (2) и активированным углем (3, 4) хитозановых пленок, в том числе спиртой глутаровым альдегидом (4). Содержание модификатора 30%.

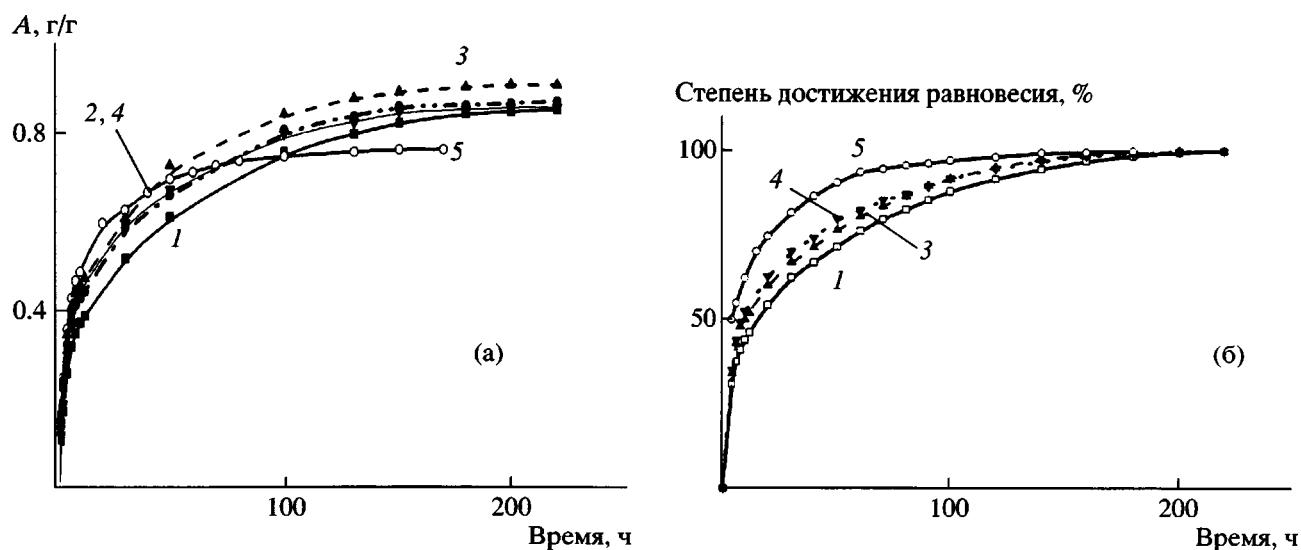


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции насыщенных паров воды хитозановой (1), угольно-хитозановыми (2–4) пленками и углем (5). Содержание угля в пленках 20 (2), 30 (3) и 40% (4).

бенности электрофизических свойств могут представлять интерес для создания на их основе датчиков влажности среды, пленочных углеродных покрытий, обогревательных элементов.

Как и ожидалось, введение в хитозановые пленки модификатора приводит к аморфизации их структуры (рис. 3), а также к заметному ухудшению их деформационно-прочностных свойств (рис. 4). Хитозановая пленка деформируется с образованием шейки и последующим ориентационным упрочнением, а модифицированные пленки разрушаются хрупко без проявления вынужденной высокоэластичности. Закономерно, что у модифицированных пленок в  $\sim 2.5$ –3 раза снижается разрывное удлинение  $\varepsilon_p$  и разрывное напряжение  $\sigma_p$ . При этом пленки, модифицированные УВМ, характеризуются несколько большей прочностью. В целом прочность всех модифицированных пленок находится на достаточно высоком уровне, и она может быть повышена путем спшивки (рис. 4, кривые 3, 4).

Способность модифицированных пленок сорбировать воду складывается из сорбционной способности гидрофобной пористой угольной и гидрофильной непористой хитозановой составляющих. При этом сорбционная способность хитозана зависит от степени упорядоченности его надмолекулярной структуры, которая понижается при введении угля, а сорбционная способность угля в

свою очередь зависит от доступности или закрытости его пор полимерной пленкой.

Как видно из данных таблицы, введение угольных наполнителей существенно повышает сорбционную способность пленок по отношению к воде, что обусловлено повышением их структурной неоднородности на морфологическом и надмолекулярном уровнях. Данные рис. 5 показывают, что введение угля вызывает заметный рост скорости сорбции (рис. 5б) и неаддитивное повышение равновесных величин сорбции паров воды, что коррелирует с увеличением аморфности хитозановой компоненты и сохранением доступности пор угля. Интересно, что наибольшей сорбционной способностью обладает пленка, содержащая 30% угля (рис. 5а, кривая 3), а при повышении содержания угля до 40% равновесная сорбция снижается, хотя скорость достижения равновесной сорбции и, следовательно, степень аморфности угольно-хитозановых пленок продолжает увеличиваться (рис. 5б, кривая 4). Можно ожидать немонотонных зависимостей сорбционной способности от состава угольно-хитозановых композитов и по отношению к другим сорбатам, причиной чего, на наш взгляд, является инверсия баланса вкладов содержания в пленках аморфизованной гидрофильной хитозановой и пористой, но гидрофобной угольной составляющих.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговина С.З., Вихорева Г.А., Горбачёва И.Н., Акопова Т.А. // Хим. технология. 2002. № 12. С. 15.
2. Артеменко С.Е., Роот Л.В., Чечулин Д.В., Устинов М.Ю., Овчинникова Г.П., Устинова Т.П. // Ма-
- тер. Пятой конф. "Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана". М.: Всерос. науч-исслед. инт океанографии и рыбного хозяйства, 1999. С. 9.
3. Вихорева Г.А., Шаблыкова Е.А., Кильдеева Н.Р. // Хим. волокна. 2001. № 3. С. 38.

**Preparation and Characterization of Coal-Chitosan Films**

**M. Yu. Ustinov\*, G. A. Vikhoreva\*\*, S. E. Artemenko\*,  
A. D. Aliev\*\*\*, and A. S. Kechek'yan\*\*\*\***

\* Engels Technological Institute, Saratov State Technical University,  
pl. Svobody 17, Engels, 413100 Russia

\*\* Kosygin Moscow State Textile Academy,  
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119991 Russia

\*\*\* Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

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

**Abstract**—Coal-chitosan films containing 10–40% of the coal filler were first prepared and investigated. It was shown that the films are characterized by the level-by-level compositional heterogeneity and their upper layer is enriched with coal; as a result, their electric resistance differs by several orders of magnitude. Upon introduction of the filler, the amorphization of the film structure takes place and their sorption behavior enhances in a nonadditive manner. The mechanical properties of the films were characterized.