

УДК 541.64:536.7:547.995.1

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ХИТОЗАНА С ВОДОЙ¹

© 2003 г. И. С. Тюкова*, А. И. Суворова*, А. П. Петрова*, Г. А. Вихорева**

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

**Московская государственная текстильная академия
119991 Москва, М. Калужская ул., 1

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.
Принята в печать 08.01.2003 г.

С помощью микровесов Мак-Бена исследованы сорбция и диффузия паров воды в пленках ацетатов хитозана, различающихся ММ. На основании изотерм сорбции рассчитаны энергии Гиббса смешения полимеров с водой, которые возрастают при увеличении ММ хитозана. Проведен анализ состояния воды в пленках хитозана по различным моделям сорбции и растворения: полимолекулярной адсорбции (теория БЭТ), кластерной модели Цимма и Ландберга, решеточной модели Флори–Хаггинаса, модели Де Бура–Цвикера. Показано, что вода в широком диапазоне активностей пара сорбируется на активных группах полимера и не образует кластеров. При этом коэффициент диффузии воды в пленке хитозана возрастает с повышением ее концентрации в системе.

Возросший в последние годы интерес к природным полимерам обусловлен экологической необходимостью получения новых, безопасных для человека и природы, материалов. В этой связи такие природные полимеры, как целлюлоза, крахмал, хитин, находят все более широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека [1–4]. Это обусловлено доступностью и возобновляемостью сырья, а главное – экологической безопасностью изделий из этих полимеров, разлагающихся при утилизации в условиях окружающей среды. В процессе асимиляции таких материалов в природе большую роль играет их взаимодействие с водой.

Природные полисахариды являются гидрофильными полярными веществами, способными поглощать воду из паровой или жидкой фазы. Отношение целлюлозы к воде, в которой этот жесткоцепной полимер лишь набухает, подробно изучено в связи с получением продуктов химической модификации целлюлозы [5, 6]. Детально исследована термодинамика взаимодействия целлюлозы с водой [1]. Вместе с тем известны только единичные работы по оценке термодинамических

функций смешения крахмала и воды [7, 8]. Для хитина и продукта его щелочного гидролиза – хитозана такие работы в литературе отсутствуют. Имеются лишь данные о сорбционных свойствах хитозана по отношению к воде [9].

Опубликованные исследования взаимодействия хитозана с водой носят чаще всего прикладной характер [10, 11] и ограничиваются рассмотрением зависимости количества поглощенной из газовой фазы воды от давления ее паров. Однако изотермы сорбции содержат ценную информацию об особенностях структуры полимерного сорбента, о распределении молекул сорбата в матрице полимера, о механизме взаимодействия между полимером и водой. В работе [9] проведен анализ сорбционных данных с привлечением представлений о механизме сорбции. В ней предпринята попытка учесть сильные взаимодействия между хитозаном и водой посредством введения вкладов полярных групп OH, NH₂ и концевых групп цепи полимера в энергетический параметр уравнения теории адсорбции БЭТ [12]. При этом получено удовлетворительное согласие расчетной и экспериментальной изотерм сорбции, хотя набухание и изменение структуры полимера в процессе сорбции не учитывались.

Цель настоящей работы – исследование термодинамики взаимодействия с водой пленок ук-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96454) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC 005, 2000).

E-mail: Irina.Tyucova@usu.ru (Тюкова Ирина Степановна).

Характеристики образцов хитозана

Образец	$M_\eta \times 10^{-3}$	С3
X-13	13	0.87
X-100	100	0.90
X-330	330	0.89
X-360	360	0.85
X-550	550	0.89

сунокислых солей хитозанов, отличающихся по ММ и степени дезацетилирования, а также анализ полученных результатов с позиций существующих теорий, описывающих сорбционные процессы в полимерах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пять образцов хитозана, синтезированных отечественными производителями щелочным дезацетилированием хитина. Характеристики полимеров приведены в таблице. Низкомолекулярный хитозан X-13 получали с помощью дополнительного ферментативного гидролиза. Характеристическую вязкость полимеров определяли при 25°C в ацетатном буфере (0.2 М раствор CH_3COONa в 2%-ной CH_3COOH). Средневязкостную молекулярную массу M_η рассчитывали по уравнению [13]

$$[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M_\eta^{0.85}$$

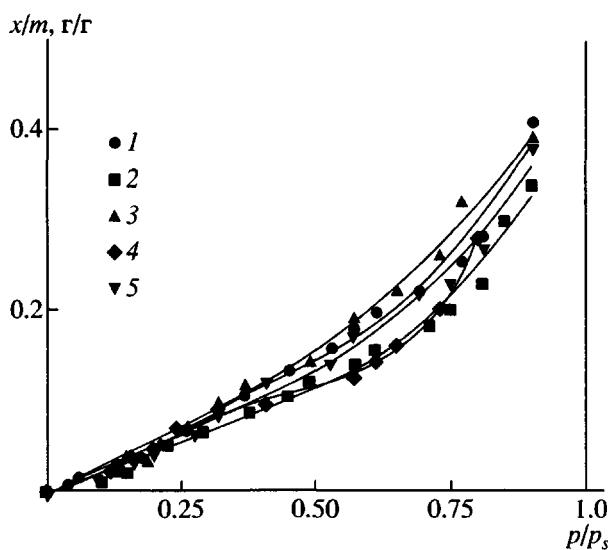


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды пленками хитозанов X-13 (1), X-100 (2), X-330 (3), X-360 (4) и X-550 (5).

Степень дезацетилирования полимеров оценивали по результатам потенциометрического титрования [14]. Образцы исследовали в виде пленок, полученных по методике [15]. Пленки готовили поливом 1.5%-ных растворов хитозанов в 2%-ной уксусной кислоте на подложку из ПЭ при 25°C. Пленки сушили на воздухе, а затем в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ Па и той же температуре до постоянной массы. Толщина пленок хитозана, находящегося в соответствии с использованной методикой в солевой форме (ацетат хитозана), составляла ~ 100 мкм. Поглощение паров воды пленками изучали методом статической интервальной сорбции при 25°C, используя микровесы Мак-Бена с чувствительностью кварцевой спирали 3×10^{-3} г/мм. Детали техники сорбционного эксперимента описаны в работе [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции паров воды образцами хитозана различных ММ приведены на рис. 1. Все они имеют однотипный вид, характерный для большинства систем полярный полимер–вода [17]. На изотермах можно выделить два участка. При относительном давлении паров воды $p/p_s < 0.6$ количество сорбата, поглощенного 1 граммом полимера x/m зависит от p/p_s , практически линейно. При $p/p_s > 0.6$ наблюдается резкое повышение сорбционной емкости с асимптотическим приближением к прямой $p/p_s = 1$, так как пленки ацетата хитозана растворимы в воде. При этом количество воды, поглощенной образцами разных ММ, различаются незначительно.

Согласно существующим представлениям [17], для полярных полимерных сорбентов поглощение паров воды зависит от количества функциональных групп в полимере и их доступности. Как видно из рис. 1, ацетаты хитозана поглощают воду даже при очень малом давлении паров. По-видимому, это связано с тем, что пленки ацетата хитозана в отличие от исходного полимера хитина имеют низкую степень кристалличности [18]. Подвижность элементов структуры аморфной части хитозана при комнатной температуре оказывается достаточной для участия в процессе сорбции. Рост количества воды, поглощенной хитозаном, пропорционален давлению ее пара и связан с постепенным заполнением всех областей структуры полимера. Повышение активности пара воды

приводит к тому, что молекулы сорбата проникают в области с большей упорядоченностью и классифицируют их. Это ведет к увеличению сорбции.

Сопоставление данных по сорбции воды пленками хитозанов показывает, что значения сорбционной способности, найденные нами, близки к величинам, приведенным в работе [9]. Различие хода изотерм в области малых давлений пара связано с более развитой пористой структурой пленки хитозана, полученной в работе [9] методом инклудирования. Большая сорбционная емкость в области высоких давлений для исследованных нами образцов хитозана обусловлена тем, что они находились в солевой водорастворимой форме. Способность ацетата хитозана к поглощению воды больше по абсолютной величине, чем у таких полисахаридов, как крахмал [19] и целлюлоза [20].

На основании изотерм сорбции по известной методике [21] были рассчитаны энергии Гиббса смешения полимеров с водой Δg^m . Результаты расчетов представлены на рис. 2. Во всей области составов $\Delta g^m < 0$, что свидетельствует о самопротивольном протекании процесса сорбции паров воды образцами хитозана. Положение минимума энергии Гиббса соответствует концентрации воды $\omega_1 \sim 0.2$. На рис. 3 представлена зависимость минимальных величин Δg^m от молекулярной массы хитозана. Видно, что Δg_{\min}^m возрастает при увеличении ММ. Уменьшение сродства полимеров к растворителю с повышением их ММ является общей закономерностью [21]. Изменение Δg_{\min}^m , наблюдаемое при росте ММ хитозана, незначительно. Это обусловлено тем, что с водой взаимодействуют полярные группы звеньев полимеров, количество которых в единице массы хитозана при близкой степени замещения не зависит от его ММ.

Вода, сорбируемая образцами хитозана, может взаимодействовать с полярными группами OH и NH₂ глюкозаминного цикла, образуя водородные связи. Катион NH₃⁺, присутствующий в пленках хитозана, полученных из уксуснокислых растворов, также способен связываться с молекулами воды. Это взаимодействие происходит как на поверхности, так и в объеме образцов. Кроме этого, вода может образовывать кластеры при проникновении в матрицу полимера.

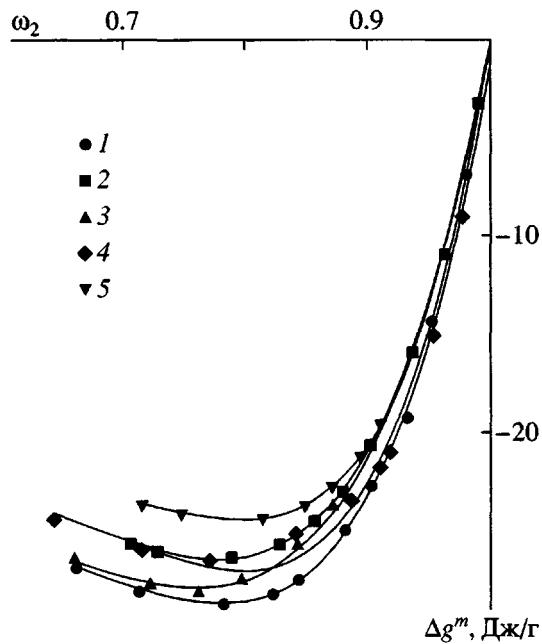


Рис. 2. Энергии Гиббса смешения образцов хитозанов X-13 (1), X-100 (2), X-330 (3), X-360 (4) и X-550 (5) с водой.

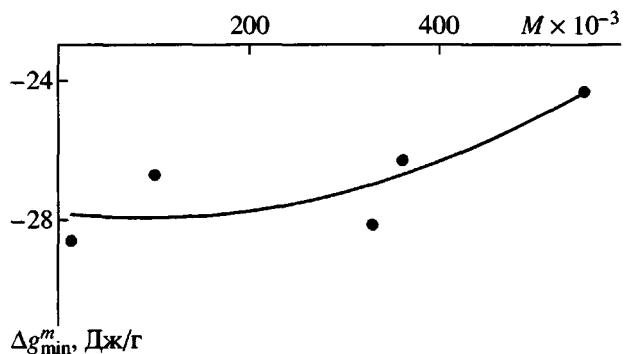


Рис. 3. Зависимость Δg_{\min}^m от ММ хитозана.

Теоретический анализ изотерм сорбции воды хитозаном позволяет охарактеризовать механизм взаимодействия полимера и сорбата. Для этого было проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетом по различным моделям сорбции. Поскольку вид сорбционных кривых для всех образцов хитозана одинаков (рис. 1), расчет выполнен на примере одного образца X-100.

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ [12] описывает изотерму сорбции уравнением

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_s, \quad (1)$$

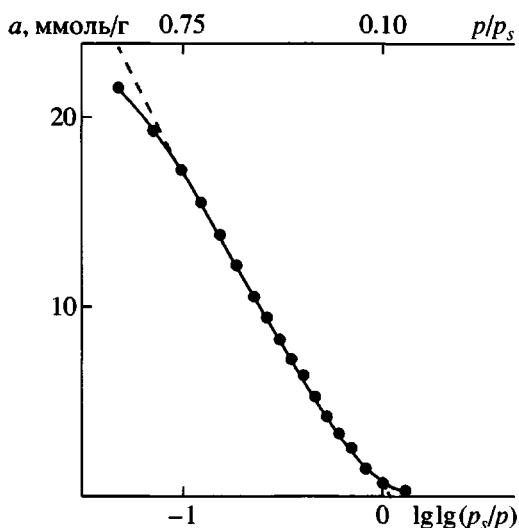


Рис. 4. Изотерма сорбции паров воды образцом Х-100 в координатах уравнения Де Бура–Цвикера.

где a_m – количество сорбата в мономолекулярном слое при полном заполнении доступной поверхности, C – константа. Эта теория была использована нами применительно к системе хитозан–вода формально, так как она рассматривает процессы поверхностного, а не объемного взаимодействия сорбата с твердым пористым телом. Расчет показал, что экспериментальные изотермы в координатах уравнения БЭТ являются нелинейными, причем отклонения от линейности наблюдаются именно на начальных этапах сорбции. Это свидетельствует о неприменимости теории БЭТ к такой системе, как хитозан–вода.

Адсорбционная теория Де Бура и Цвикера [22], разработанная для описания процессов взаимодействия полярных сорбатов с полярными сорбентами, может быть использована в случае системы хитозан–вода. Основное уравнение этой теории имеет вид

$$\lg \lg(p_s/p) = \lg k + x \lg k_1 \quad (2)$$

Здесь x – равновесное количество поглощенного сорбата, k и k_1 – константы.

Оно применимо к процессам связывания воды как по адсорбционным, так и по абсорбционным механизмам [22]. Результаты экспериментальной проверки уравнения (2) приведены на рис. 4. Линеаризация изотермы сорбции паров воды позволяет определить величину “истиной” сорбции, не

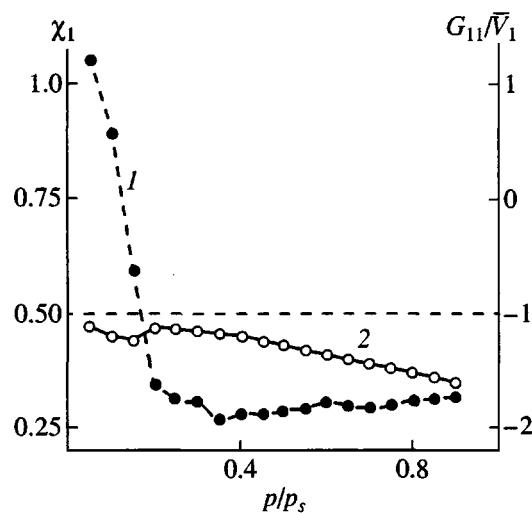


Рис. 5. Зависимости параметра термодинамического сродства χ_1 (1) и функции кластерообразования (2) от активности паров воды для образца Х-100.

осложненной капиллярной конденсацией и кластеризацией воды. Видно, что в достаточно широкой области давлений пара (до $p/p_s \sim 0.85$) изотерма является линейной. В соответствии с представлениями теории [22], это означает, что в указанном диапазоне в хитозане нет “свободной” воды, она вся сорбирована на активных группах полимера.

На основании изотерм сорбции был рассчитан параметр Флори–Хаггинса χ_1 , характеризующий взаимодействие полимера с растворителем. Расчет проводили по уравнению [21]

$$\ln a_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (3)$$

где a_1 – активность паров воды, φ_2 – объемная доля полимера в смеси.

На рис. 5 (кривая 1) приведена зависимость параметра χ_1 от относительного давления пара воды. В широкой области активностей водяного пара параметр χ_1 меньше 0.5, что свидетельствует о хорошем взаимодействии хитозана с водой. Однако в области $p/p_s < 0.2$ χ_1 резко возрастает, т.е. при малом давлении пара вода формально (в рамках модели Флори–Хаггинса) становится плохим растворителем для полимера. Изменения χ_1 имеют вид, характерный для полярных стеклообразных полимеров, и являются следствием энергетического взаимодействия воды с полярными группами полимерной матрицы, которое приводит к рас-

стекловыванию полимера при поглощении сорбата [23].

Наиболее интересную информацию, проливающую свет на механизм сорбции воды пленками хитозана, дает анализ эксперимента в рамках теории Цимма–Ландберга [24], которая позволяет оценить тенденцию к образованию кластеров молекул воды в процессе поглощения ее полимером. На рис. 5 (кривая 2) представлены результаты расчета интеграла кластерообразования G_{11}/\bar{V}_1 в зависимости от объемной доли сорбата.

Величину G_{11}/\bar{V}_1 рассчитывали по уравнению

$$G_{11}/\bar{V}_1 = -(1 - \phi_2)(\partial\gamma_1/\partial a_1)_{pT} - 1, \quad (4)$$

где $\gamma_1 = a_1/\phi_1$ и \bar{V}_1 – коэффициент активности и парциальный мольный объем воды в смеси с хитозаном. В соответствии с теорией [24], при $G_{11}/\bar{V}_1 \geq -1$ молекулы воды агрегированы в кластеры. Как видно из рис. 5, для системы хитозан–вода интеграл кластерообразования во всем диапазоне p/p_s меньше, чем -1 . При этом среднее число молекул в кластерах N_c , рассчитанное по уравнению

$$N_c = \phi_1(G_{11}/\bar{V}_1) + 1,$$

ближко к единице во всем диапазоне активности паров воды. Это означает, что в условиях опыта образования кластеров воды практически не происходит. Вода сорбируется хитозаном в виде отдельных молекул во всем диапазоне давлений паров. Такой механизм сорбции характерен для гидрофильных полимеров, к числу которых принадлежит хитозан и его соли. Результаты расчетов согласуются с данными работы [15], а также с исследованиями поведения воды в других полисахаридах [6].

При изучении сорбции воды образцами хитозанов было проведено детальное исследование кинетики поглощения воды. Кинетические кривые для всех образцов хитозана на первых этапах сорбции (до $p/p_s \sim 0.4$) имели “нефиксский” вид, что характерно для стеклообразных полимеров. Аномалии сорбции в таких системах связаны с релаксационными процессами, которые протекают в полимерной матрице при поглощении воды. Сорбционное равновесие устанавливается медленно, в течение ~ 6 ч. При высоких значениях активности паров воды кинетические кривые становятся фиксскими, а время достижения равновесия

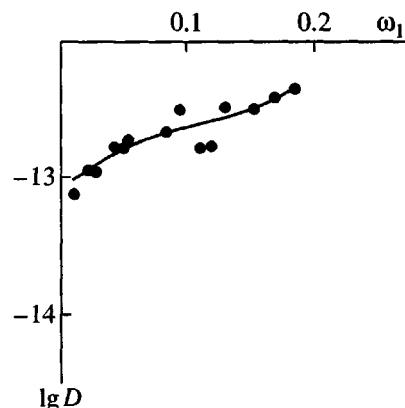


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии воды в образце X-100.

уменьшается до 2 ч. На основании кинетических кривых по уравнению

$$D = \frac{\pi l^2 d(M_t/M_\infty)/dt^{1/2}}{16},$$

где l – толщина пленки, M_t и M_∞ – количество воды, поглощенной образцом за время t и в равновесии, были рассчитаны коэффициенты диффузии воды D в пленках хитозана. Результаты расчетов приведены на рис. 6 для образца хитозана X-100. Для всех исследованных образцов коэффициенты диффузии имели порядок 10^{-13} м²/с, что характерно для диффузии воды в аморфных полярных полимерах. Во всех случаях наблюдали возрастание коэффициентов диффузии воды в пленках хитозана при увеличении ее содержания ω_1 в системе. Такое изменение D объясняется обычно процессами пластификации, протекающими при проникновении воды в полимер [17]. Возрастание D при увеличении ω_1 также подтверждает отсутствие кластеризации воды в системе хитозан–вода.

Таким образом, проведенный комплекс исследований показывает, что находящийся в солевой форме хитозан самопроизвольно растворяется в воде; процесс сопровождается значительным понижением энергии Гиббса смешения компонентов. Во всем диапазоне активностей пара наблюдается молекулярный механизм поглощения молекул воды. Коэффициент диффузии воды в полимерной матрице увеличивается при повышении ее содержания за счет пластифицирующего действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарчевский И.А., Марченко Г.Н. Биосинтез и структура целлюлозы. М.: Наука, 1985.
2. Суторова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 494.
3. Чернецкий В.Н., Нифантьев Н.Э. // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1997. Т. 41. № 1. С. 80.
4. Матер. 6 Междунар. конф. "Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана". М., 2001.
5. Папков С.П., Файнберг Э.Э. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
6. Чудинов Б.С. Вода в древесине. Новосибирск: Наука, 1984.
7. Li S., Tang J., Chinachotti P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 7. P. 2579.
8. Benczedi D., Tomka J., Escher F. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 3055, 3062.
9. Gocho H., Shimizu H., Nakajima T. // Carbohydrate Polymers. 2000. V. 41. № 1. P. 87.
10. Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С. // Журн. прикл. химии. 1985. № 7. С. 1676.
11. Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С. // Журн. прикл. химии. 1989. № 1. С. 208.
12. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
13. Гамзазаде А.И., Шлимак В.М., Скляр А.М., Штыкова Э.В., Павлова С.А., Рогожин С.В. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 8. С. 420.
14. Вихорева Г.А., Роговина С.З., Акопова Т.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайх Л.С // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 10. С. 1781.
15. Агеев А.П., Вихорева Г.А., Матушкина Н.Н., Пчелко О.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 333.
16. Суторова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2135.
17. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
18. Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1470.
19. Suvorova A.I., Tykova I.S., Trufanova E.I. // J. Environ. Polym. Degrad. 1999. V. 7. № 3. P. 35.
20. Цилипонткина М.В., Тагер А.А., Колмакова Л.К., Перевалова И.А., Солин В.Ф., Марченко Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 2000.
21. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1988.
22. De Boer J.H., Zwicker U.Z. // Phys. Chem. 1929. В. 133. С. 407.
23. Цилипонткина М.В., Тагер А.А. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
24. Zimm R.U., Lundberg J.L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 425.

Thermodynamics of Mixing of Chitosan with Water

I. S. Tyukova*, A. I. Suvorova*, A. P. Petrova*, and G. A. Vikhoreva**

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

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

Abstract—Sorption and diffusion of water vapors in films of chitosan acetates of varying molecular mass were studied using a McBain microbalance. Based on sorption isotherms, the Gibbs energies of mixing of polymers with water were calculated. It was found that these parameters increase with the increasing molecular mass of chitosan. The state of water in chitosan films was analyzed in terms of various sorption and dissolution models: multimolecular adsorption (the BET theory), Zimm–Lundberg cluster model, Flory–Higgins lattice model, and de Boer–Zwicker model. It was demonstrated that, over a wide range of vapor activities, water sorbs on the active groups of the polymer and does not yield clusters. The coefficient of water diffusion in chitosan films grows, as the concentration of water in the system increases.