

УДК 541.64:532.73:547(458.81+995.12)

ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ХИТИН–ЦЕЛЛЮЛОЗА

© 2003 г. Л. А. Нудьга, В. А. Петрова, С. Н. Сергеева, А. М. Бочек

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 27.11.2002 г.
Принята в печать 11.02.2003 г.

Методом вискозиметрии произведена оценка взаимодействия хитин–целлюлоза в растворе в ДМАА/LiCl. Определена зависимость характеристической вязкости смеси от соотношения ее компонентов. Показано, что при малом содержании второго компонента (0.5–2.5%) в растворах смесей имеет место взаимодействие разноименных макромолекул (система совместима), при соизмеримых концентрациях компонентов (20–80%) наблюдаются частичная совместимость и сосуществование макромолекул хитина и целлюлозы без разделения фаз.

Исследование реологических свойств и структурной организации смесей хитин–целлюлоза в растворах и в твердом состоянии показало аномальные изменения вязкости и параметров, характеризующих ассоциативную структуру растворов и супрамолекулярную структуру пленок [1]. В области малых концентраций (0.5–2.5%) одного полимера в другом наблюдаются экстремальные отклонения перечисленных характеристик от аддитивности. Отрицательные значения параметра взаимодействия полимер–полимер Флори–Хаггинса в экстремальных точках, определенные методом сорбции растворителя пленками с различным соотношением хитина : целлюлозы, указывают на совместимость хитина и целлюлозы. Эти данные позволили предположить наличие взаимодействия между макромолекулами хитина и целлюлозы как в твердой фазе, так и в растворах.

Цель настоящей работы – количественная оценка параметра взаимодействия хитин–целлюлоза в растворах с помощью вискозиметрического подхода Богданецкого [2] и сопоставление этих результатов с полученными нами ранее данными.

Метод Богданецкого был предложен для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий полимеров путем определения значений констант k'_{12} , характеризующих взаимодействия

E-mail: noudga@imc.macro.ru (Нудьга Людмила Александровна).

полимер 1–полимер 2 в общем растворителе. Метод был успешно применен для оценки взаимодействий в водных растворах системы ПВС–ПАА [2] и в качестве критерия комплексообразования в системах ПВС–полиакриловая кислота–вода и диацетат целлюлозы–цианэтилцеллюлоза–ДМФА [3]. Однако не всегда использование одного этого метода позволяет сделать однозначное заключение о наличии или отсутствии в смеси полимеров интерполимерных комплексов [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитин, выделенный из панцирей североморской креветки, с $M = 13.7 \times 10^4$, рассчитанной с использованием значения $[\eta] = 8.4$ дL/g (растворитель ДМАА + 5% LiCl) по формуле $[\eta] = 2.4 \times 10^{-3}M^{0.69}$ [5]; сульфитную древесную целлюлозу с $M = 11.0 \times 10^4$, рассчитанную с использованием значения $[\eta] = 3.34$ дL/g (растворитель кадоксен) по формуле $[\eta] = 5.93 \times 10^{-5}M^{0.94}$ [6].

Растворитель ДМАА, содержащий 9% LiCl, готовили из предварительно очищенных и высушанных компонентов. Характеристические вязкости растворов индивидуальных полимеров и их смесей определяли на вискозиметре Уббелоде с временем истечения растворителя $\tau_0 = 102$ с при 25°C.

Эксперимент заключался в определении характеристической вязкости полимера 1 в растворе полимера 2 концентрации c_2 (растворитель),

постоянной для данного определения $[\eta]$. Величину $[\eta]$ находили для различных значений c_2 .

Умеренно концентрированные (3%) растворы хитина и целлюлозы с точной концентрацией получали раздельно. Затем весовым методом готовили разбавленный раствор хитина в ДМАА/LiCl, который служил растворителем для целлюлозы. Количество целлюлозы в растворе регулировали добавлением точной навески 3%-ного раствора целлюлозы. Необходимую навеску брали так, чтобы произведение характеристической вязкости целлюлозы на ее концентрацию в растворе составляло последовательно 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5. Для выравнивания концентраций растворы интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 суток. Для каждой концентрации целлюлозы в смешанном растворе находили характеристическую вязкость. Так же оценивали $[\eta]$ хитина в растворе целлюлозы в ДМАА/LiCl.

Характеристическую вязкость смесей при различном соотношении компонентов определяли с использованием в качестве растворителя ДМАА + 9% LiCl. Исходные растворы готовили путем смешения точных навесок 3%-ных растворов индивидуальных полимеров.

Характеристическая вязкость полимера 1 в растворе полимера 2 может быть выражена зависимостью [2]

$$[\eta_1]_2 = \lim_{c_1 \rightarrow 0} \{ [\eta(c_1, c_2) - \eta(c_2)] / \eta(c_2)c_1 \}, \quad (1)$$

где $\eta(c_1, c_2)$ – вязкость раствора смеси полимеров, $\eta(c_2)$ – вязкость растворов полимера 2, c_1 – концентрация полимера 1, c_2 – концентрация полимера 2.

После ряда математических преобразований получили выражение

$$([\eta_1]_2 / [\eta_1]) (1 + [\eta_2]c_2) = 1 + 2k'_{12} [\eta_2]c_2, \quad (2)$$

в котором константа k'_{12} определяет взаимодействия разноименных макромолекул.

При соблюдении условия $[\eta_2]c_2 < 0.5$ левая часть уравнения (2) является линейной функцией c_2 , что позволяет по наклону прямой определить k'_{12} . Сопоставляя найденное значение k'_{12} со значениями константы Хаггинса для полимера 1 и полимера 2 в чистом растворителе k_1 и k_2 , можно

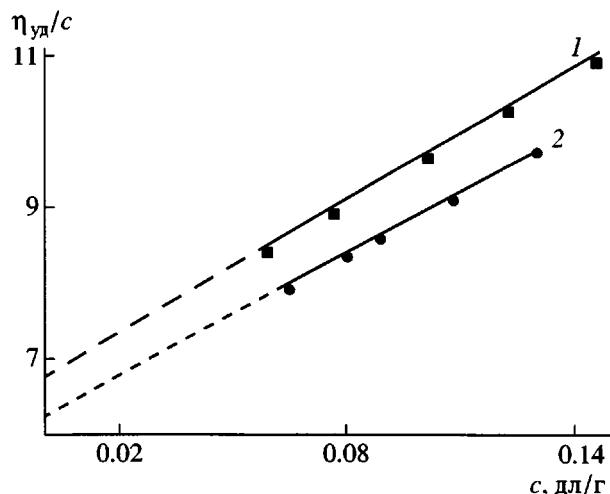


Рис. 1. Определение характеристической вязкости хитина (1) и целлюлозы (2) в ДМАА + 9% LiCl.

выяснить, какой вид взаимодействий в совместном растворе полимеров предпочтительнее. Если выполняется условие $k'_{12} > \max(k_1, k_2)$, то предпочтительнее взаимодействие между разнородными макромолекулами. При $k'_{12} < \min(k_1, k_2)$ преимущественно протекает взаимодействие однородных макромолекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение константы Хаггинса для хитина и целлюлозы в растворителе ДМАА + 9% LiCl дало значения для хитина $k_1 = 0.70$ и для целлюлозы $k_2 = 0.64$ (рис. 1).

Данные по определению $[\eta]$ хитина в растворе целлюлозы и $[\eta]$ целлюлозы в растворе хитина в координатах из выражения (2) приведены на рис. 2. Линейность зависимостей позволила определить константы взаимодействия полимеров в общем растворителе по наклону прямых. Получены значения $k'_{12} = 0.65$ (хитин в растворе целлюлозы) и $k'_{21} = 0.37$ (целлюлоза в растворе хитина). Очевидно, что найденные константы взаимодействия хитин–целлюлоза различаются почти в 2 раза. Это противоречит рассуждениям автора работы [2], согласно которым значения k'_{12} не зависят от того, раствор какого из полимеров взят в качестве растворителя. При этом найденное значение константы k'_{12} близко к значению константы

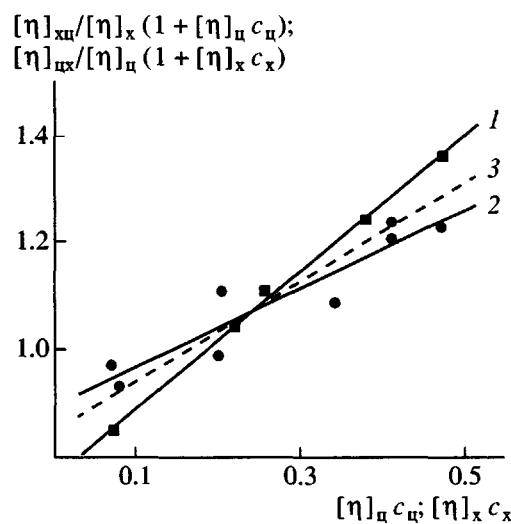


Рис. 2. Определение константы взаимодействия хитин–целлюлоза по характеристической вязкости хитина в растворе целлюлозы (1), целлюлозы в растворе хитина (2) и по обобщенным данным (3).

Хаггинса для хитина, тогда как значение константы k'_{21} существенно меньше значения константы Хаггинса k_2 для целлюлозы. При построении общей прямой по полученным данным найдено значение $k'_{12} = 0.45$, т.е. $k_{\min} < k'_{12} < k_{\max}$, поэтому однозначного заключения о характере взаимодействий в растворах смесей хитин–целлюлоза на основании вискозиметрических измерений сделать нельзя.

Результаты по определению $[\eta]$ смеси хитина и целлюлозы в общем растворителе ДМАА + 9% LiCl представлены в виде зависимости от состава смеси (рис. 3). Зависимость выражена немонотонной кривой, лежащей ниже или выше аддитивной прямой, с двумя ярко выраженными экстремумами – при минимальном содержании целлюлозы в растворе хитина (максимум) и минимальном содержании хитина в растворе целлюлозы (минимум). Кривая пересекает аддитивную прямую вблизи 50% состава смеси. Точка, соответствующая равной концентрации компонентов смеси, лежит почти на аддитивной прямой. Наблюдаемые противоположно направленные экстремумы определено указывают на изменение гидродинамического объема макромолекул хитина и целлюлозы при введении в раствор второго компонента. Макромолекулы хитина принимают более

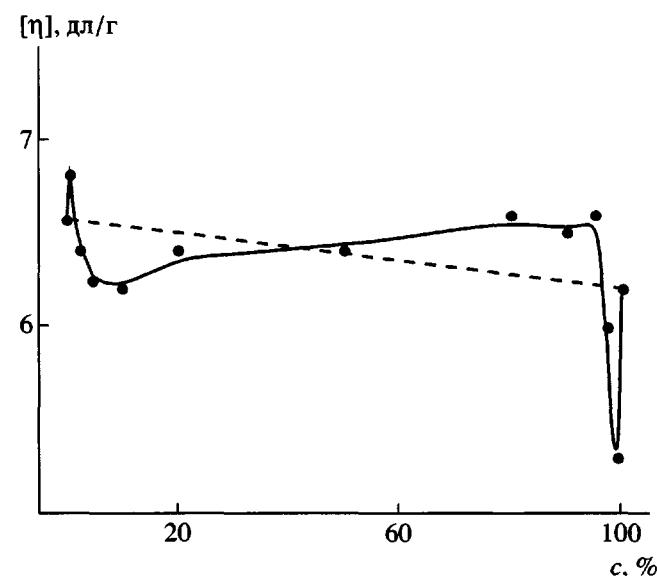


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости смеси хитин–целлюлоза в растворителе ДМАА + 9% LiCl от содержания c целлюлозы в смеси хитин–целлюлоза.

развернутую конформацию при добавлении в раствор целлюлозы, в то время как макромолекулы целлюлозы сжимаются при добавлении хитина в раствор целлюлозы. При увеличении содержания второго компонента величина $[\eta]$ смеси приближается к аддитивному значению, оставаясь ниже аддитивной прямой при содержании целлюлозы ниже 50% и выше в области 50–90%. Полученные данные свидетельствуют о различном характере взаимодействий макромолекул хитина и целлюлозы, зависящих от того, раствор какого полимера использован в качестве растворителя.

Интересно сопоставить полученную зависимость $[\eta]$ от состава смеси с данными по изменению параметра взаимодействия полимер–полимер Флори–Хаггинса χ_{23} , приведенными в работе [1]. Зависимость для наглядности представлена в виде рисунка (рис. 4). Наблюдаемые на рис. 4 экстремумы расположены также в области малых добавок второго компонента. Отрицательное значение параметра взаимодействия полимер–полимер Флори–Хаггинса свидетельствует о термодинамической совместимости полимеров в этих точках (0.5% второго полимера). При соизмеримых концентрациях полимеров параметр Флори–Хаггинса имеет небольшое положительное значение, а при соотношении 50 : 50 – равное нулю, что, возмож-

но, обусловлено частичной совместимостью полимеров.

При изучении структурной организации умеренно концентрированных растворов смесей методом статического рассеяния поляризованного света было показано [7], что в области малых добавок хитина к целлюлозе и целлюлозы к хитину также наблюдаются экстремальные изменения размеров ассоциативных образований, существующих в растворах, анизотропии рассеивающих элементов раствора и их взаимной упорядоченности. При малой добавке целлюлозы к хитину степень их взаимной ориентации увеличивается, при малой добавке хитина к целлюлозе – уменьшается. Очевидно, что такая разнонаправленная реорганизация растворов вызвана взаимодействием на макромолекулярном уровне.

Отмеченные различия в изменениях $[\eta]$ разбавленных растворов смеси могут быть связаны с разной конформацией хитина и целлюлозы в растворителе DMAA/LiCl. В известных выражениях Марка–Куна–Хаувинка значения показателя α составляют 1.19 для целлюлозы [8] и 0.69 для хитина [5]. Отсюда следует, что конформация макромолекул хитина близка к конформации статистического гауссова клубка, в то время как конформация макромолекул целлюлозы близка к стержнеобразной. Возможно, что добавление малых количеств раствора целлюлозы к раствору хитина вызывает расширение молекулярного клубка хитина за счет взаимодействия между сегментами разнородных макромолекул. Аналогично, добавление малых количеств раствора хитина к раствору целлюлозы приводит к вынужденному сжатию макромолекул целлюлозы. При этом должно происходить образование общей сольватной оболочки. При содержании целлюлозы до 35% преобладает влияние клубкообразной конформации хитина ($[\eta]$ смеси меньше аддитивной), при более высоких концентрациях до 90% – развернутая конформация целлюлозы ($[\eta]$ смеси больше аддитивной).

Таким образом, при смешении хитина и целлюлозы в общем растворителе DMAA/LiCl в зависимости от соотношения компонентов можно различить две области совмещения: область малых концентраций второго компонента (0.5–2.5%) и область соизмеримых концентраций (20–80%). В области малых добавок имеет место взаимодействие

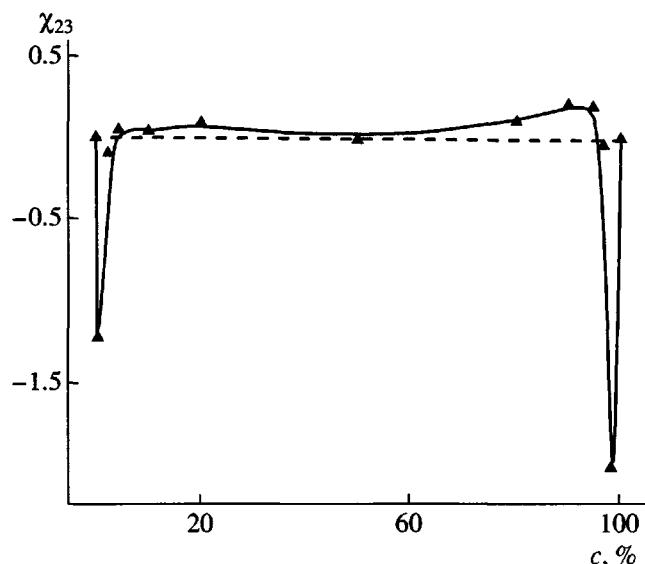


Рис. 4. Изменение величины параметра взаимодействия полимер–полимер Флори–Хаггинаса с изменением состава смеси хитин–целлюлоза (по данным сорбции растворителя [1]).

между разноименными макромолекулами – система совместима, во второй области наблюдается co-существование двух полимеров без разделения фаз, что приводит к плавному изменению значений $[\eta]$ системы с изменением ее состава. В этой области растворы частично совместимы, и $[\eta]$ определяется преобладанием вклада $[\eta]$ доминирующей фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Калиожная Л.М., Алексеев В.Л., Евмененко Г.А., Петропавловский Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1786.
- Staszewska D., Bogdaneczy M. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 3. P. 245.
- Бельникович Н.Г., Будтова Т.В., Нестерова Н.С., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 152.
- Бельникович Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Веснеболоцкая С.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 341.
- Terbojevich M., Corrado C., Cosani A., Marsano E. // Carbohydr. Res. 1988. V. 180. P. 73.
- Болотникова Л.С., Самсонова Т.И. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 3. С. 533.
- Бочек А.М., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Калиожная Н.А., Силинская И.Г., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 12. С. 2050.
- McCormic C.L., Callias P.A., Hutchison B.N. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2394.

Estimation of Interaction Between Macromolecules in Solutions of Chitin–Cellulose Mixtures

L. A. Nud'ga, V. A. Petrova, S. N. Sergeeva, and A. M. Bochek

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The chitin–cellulose interaction in a DMAc/LiCl solution was estimated by means of viscometry. The dependence of the characteristic viscosity of the mixture on its component ratio was determined. It was shown that macromolecules of different kinds interacted in the solutions of the mixtures (the system is compatible) when the amount of the second component was small (0.5–2.5%); at comparable component concentrations (20–80%), partial compatibility, and coexistence of chitin and cellulose macromolecules without phase separation were observed.