

УДК 541.64:547.995.12

СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМООБРАБОТКОЙ¹

© 2004 г. Е. П. Агеев*, Г. А. Вихорева**, М. А. Зоткин**, Н. Н. Матушкина*,
В. И. Герасимов*, С. Б. Зезин*, Е. С. Оболонкова***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

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

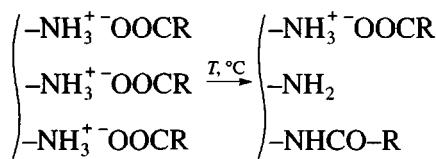
***Институт синтетических полимерных материалов
Российской академии наук им. Н.С. Ениколова
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.
Принята в печать 27.04.2004 г.

С использованием методов электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы структурные особенности термомодифицированных хитозановых пленок, сформированных из растворов полимера в муравьиной и уксусной кислотах. Показано, что термомодификация приводит к получению пленок с менее кристаллической, но более однородной на морфологическом уровне структурой. При первапорационном разделении водно-изопропанольных смесей вследствие набухания полимера и интенсификации релаксационных процессов происходят дополнительные структурные перестройки полимера. Термомодифицированные хитозановые пленки обладают большей проницаемостью и селективностью, что связано с отличием их надмолекулярной структуры от структуры нетермомодифицированных пленок.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее с использованием методов ИК-спектроскопии, потенциометрии, ЯМР ¹³C показано, что при термообработке солей, образованных хитозаном с карбоновыми кислотами (муравьиной, уксусной, пропионовой и т.д.), протекает ацилирование аминогрупп полимера и образование N-формамидных (1), N-ацетамидных (2) и N-пропиоамидных (3) заместителей



(R = H (1), CH₃ (2), C₂H₅ (3)), количество которых тем больше, чем выше температура и продолжительность прогревания [1–4]. В хитине, получен-

ном N-ацетилированием хитозана уксусным ангидридом, согласно работе [5], ослаблены меж- и внутримолекулярные связи, поэтому он растворяется в водной щелочной среде. Однако N-ацетилирование пленок из ацетата хитозана приводит к их существенному упрочнению и снижению растворимости в водных средах [4], что, очевидно, связано с особенностями структуры термомодифицированных пленок.

Цель настоящей работы – исследование структурных изменений термомодифицированных хитозановых пленок, полученных из растворов полимера в муравьиной и уксусной кислотах, и установление влияния этих изменений на транспортные свойства пленок при первапорационном разделении водно-спиртовых смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полученные из хитина панцирей крабов хитозановые пленки ($M = 3.7 \times 10^5$, СЗ по ацетамидным и аминогруппам 0.05 и 0.92 соответственно) толщиной 50–70 мкм формировали испарением при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ ведущим научным школам (1275.2003.3).

E-mail: ageev@phys.chem.msu.ru (Агеев Евгений Петрович).

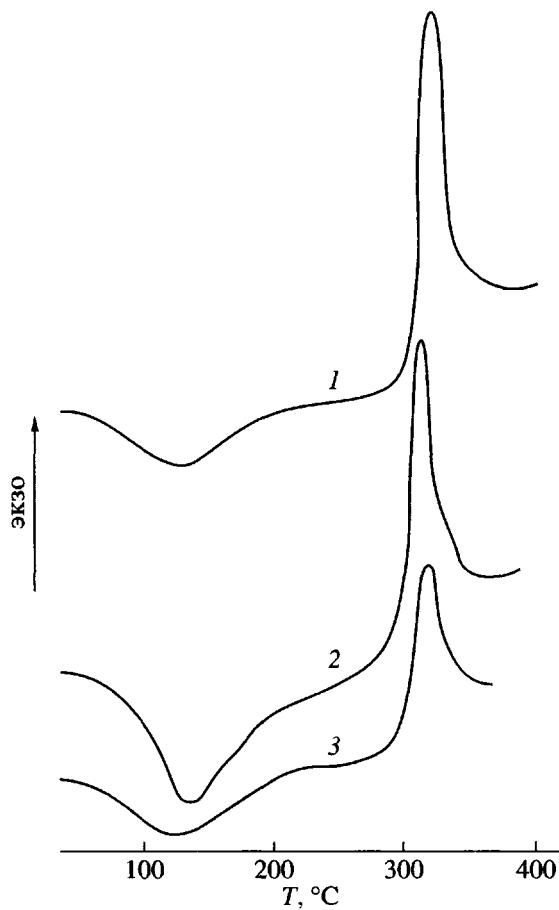


Рис. 1. Кривые ДТА пленок хитозана в О-форме (1) и С-форме (2, 3); 3 – термообработанная пленка.

комнатной температуре 2%-ных водных растворов муравьиной и уксусной кислот, содержащих 2% полимера. Для перевода хитозана из водорасстворимой солевой формы (С-форма) в нерастворимую форму полиоснования (О-форма) пленки обрабатывали 1 М раствором NaOH в течение 1 ч с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной среды. Термообработку пленок в С-форме проводили в термощкафу при температуре 120°C в течение 3 ч. Степень амидирования хитозана, оцененная по убыли аминогрупп, составила 0.41 и 0.28 в пленках, сформованных из растворов хитозана в муравьиной и уксусной кислотах соответственно.

Термограммы пленок записывали на дериватографе Q-1500 D (система Паулик–Паулик–Эрдэй) фирмы МОМ (Венгрия). Микрофотографии низкотемпературных сколов пленок получали на растровом электронном микроскопе JSM-5300LV фирмы “Jeol” (Япония), а рентгенограммы в боль-

ших углах – на установке УРС-55 (Россия), используя камеру РКВ-86 с плоской кассетой (излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$, фильтрованное Ni). Образец исходного хитозана представлял собой прессованную из порошка таблетку толщиной ~1 мм. Пленки располагали перпендикулярно и параллельно рентгеновскому пучку. При количественных расчетах в качестве эталона использовали алюминиевую фольгу, что обусловливает наличие на фоторентгенограммах дугообразных рефлексов при $2\theta > 38^\circ$. Межплоскостные расстояния d в кристаллитах рассчитывали по формуле Брегга

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, равная 1.54 Å, 2θ – угол дифракции, град.

Эксперименты по первапорации смесей изопропанол–вода проводили при 30°C в режиме испарения в вакуум. Прошедшие через мембрану пары конденсировали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Для расчета плотности потока определяли массу сконденсированного вещества. Различие в составе пермеата и исходной смеси характеризовало селективность разделения. Пермеат анализировали рефрактометрическим методом (погрешность 0.2 об. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Протекание процесса амидирования при прогревании солевых форм хитозановых пленок подтверждено данными ДТА. Так, на кривой ДТА пленки в О-форме (рис. 1, кривая 1) в области 50–200°C имеется один симметричный эндопик, связанный с удалением сорбированной воды. После почти горизонтального плато при 290°C начинается экзотермический процесс окислительного разложения полимера, максимальная скорость которого достигается при 315°C. В то же время на кривой ДТА пленки ацетата хитозана (рис. 1, кривая 2) эндотермический пик охватывает более широкую температурную область 50–260°C. Этот пик, отмеченный и в работах [5–7], на наш взгляд, связан и с протеканием реакции амидирования. Эндотермический процесс в пленках ацетата хитозана практически сразу переходит в экзотермический, максимум скорости которого смещается к 310°C. Кривая ДТА пленки ацетата хитозана, подвергнутой термообработке (кривая 3), имеет

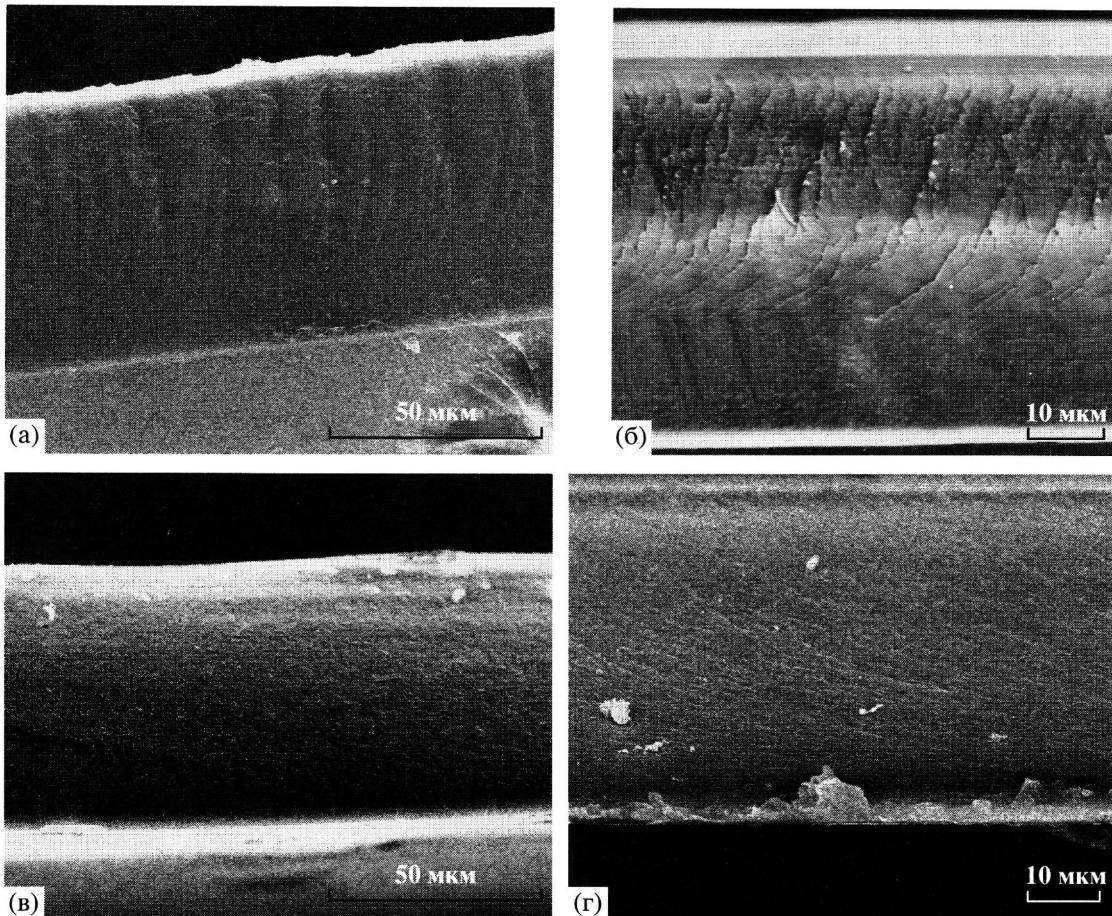


Рис. 2. Микрофотографии низкотемпературных сколов хитозановых пленок в С-форме (а, в) и О-форме (б, г); в, г – термообработанные пленки.

вид, промежуточный по сравнению с первыми двумя, что связано с частичным амидированием термообработанной пленки и с продолжением протекания процесса в условиях проведения термического анализа.

Показанное ранее [3, 4] существенное повышение прочности термообработанных пленок (разрывное напряжение увеличивается в 1.5–2 раза) может быть обусловлено изменением кристаллической структуры полимера или повышением однородности аморфной фазы хитозана, а также сшивкой его макрочепей.

Оценка структурных особенностей термомодифицированных хитозановых пленок была проведена с использованием данных электронной микроскопии и РСА. Согласно существующим представлениям [8], в нижних слоях полимерных пленок, полученных испарением растворителя, надмолекулярные структурные образования име-

ют преимущественно горизонтальную ориентацию, а в верхнем диффузия растворителя вынуждает их принять вертикальную ориентацию. На рис. 2 приведены микрофотографии сколов пленок, на которых видна их послойная структурная неоднородность, особенно четко выраженная на сколе свежесформованной пленки из ацетата хитозана (рис. 2а) и проявляющаяся в наличии более плотного нижнего, соприкасавшегося с подложкой, слоя и менее плотного складчатого верхнего. Указанная особенность морфологической структуры пленки сохраняется и после перевода ее в О-форму, но протекающие при этом релаксационные процессы приводят к уплотнению структуры (рис. 2б). Еще большему уплотнению и уменьшению размеров структурных элементов и нивелированию структурной неоднородности способствует термообработка (рис. 2в, 2г).

Исследование пленок методом РСА с направлением рентгеновского пучка перпендикулярно

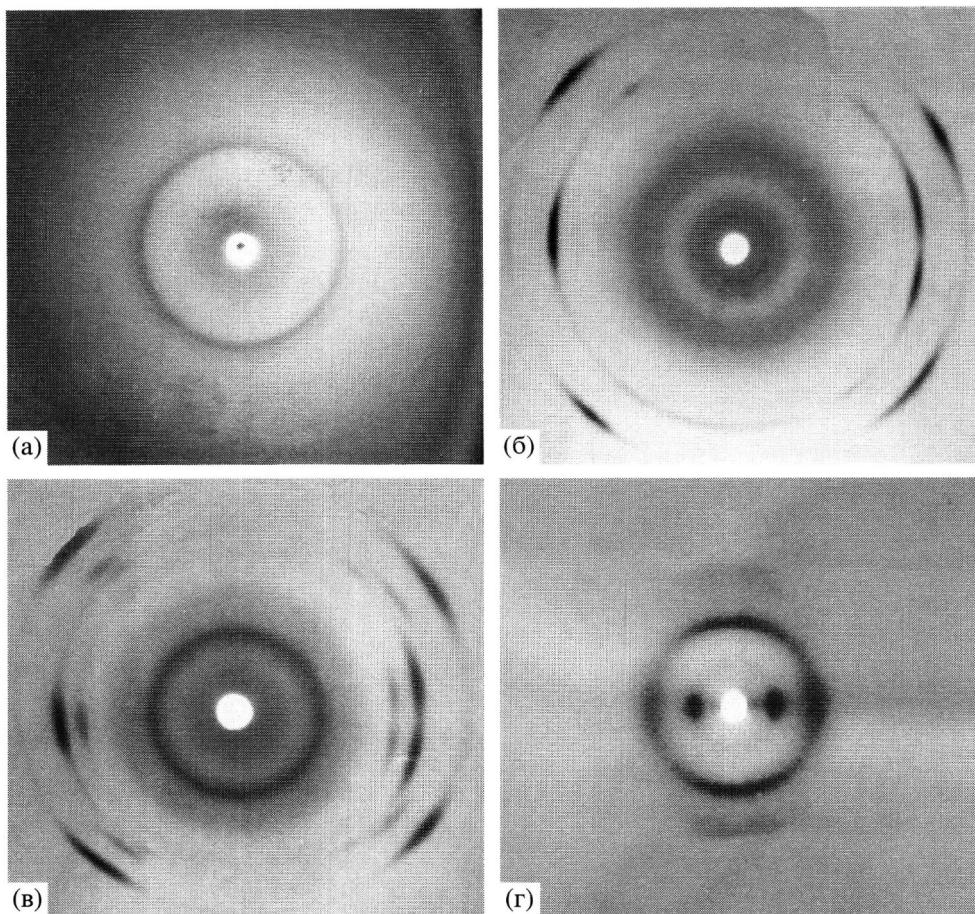


Рис. 3. Фоторентгенограммы исходного хитозана (а) и хитозановых пленок в О-форме (б–г) при перпендикулярном (в) и параллельном (г) к плоскости пленки направлении рентгеновского пучка; в, г – термообработанные пленки.

плоскости пленок показало, что они, как и исходный хитозан, обладают изотропной аморфно-кристаллической структурой (рис. 3а–3в). Однако при направлении рентгеновского пучка параллельно плоскости пленки на фоторентгенограмме в дополнение к кольцевому появляются дугообразные рефлексы (рис. 3г) с достаточно узким распределением по азимуту и периодичностью, соответствующей 8.2 Å. Это свидетельствует о

наличии анизотропии, связанной с преимущественной ориентацией макромолекул и их агрегатов в плоскости пленок. Такой результат согласуется с отмеченной выше послойной морфологией исследуемых пленок.

В таблице приведены данные о межплоскостных расстояниях в кристаллических решетках исследованных образцов, которые показывают, что

Межплоскостные расстояния в кристаллитах хитозановых пленок

2θ , град	d , Å	2θ , град	d , Å	2θ , град	d , Å	2θ , град	d , Å
исходный хитозан		пленка в С-форме		пленка в О-форме		пленка в О-форме, термообработанная	
–	–	–	–	5.1	17.4	–	–
10.2	8.1	8.3	10.6	10.8	8.2	10.8	8.2
–	–	11.7	7.5	14.8	5.9	–	–
20.4	4.35	18.4	4.8	20.0	4.4	20.5	4.3
23.0	3.9	23.5	3.8	–	–	–	–

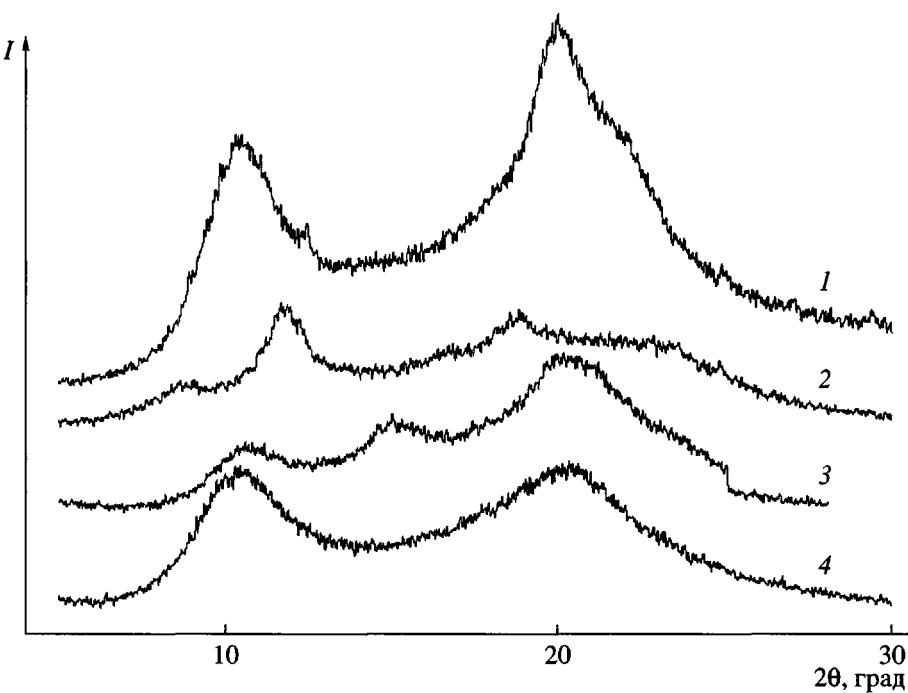


Рис. 4. Дифрактограммы исходного хитозана (1) и хитозановых пленок в С-форме (2) и О-форме (3, 4); 4 – термообработанная пленка.

исходный хитозан (рис. 3а; рис. 4, кривая 1) имеет типичную решетку для хитозана, полученного из хитина панцирей крабов [9, 10], с основными рефлексами при $2\theta = 10.2^\circ$ и 20.4° . Отличную от исходного хитозана, но также согласующуюся с описанной в литературе [11] структурной модификацией полимера, обладает свежесформованная пленка в С-форме (рис. 4, кривая 2). Для нее характерно некоторое увеличение межплоскостных расстояний, рассчитанных по основным рефлексам при $2\theta = 8.3^\circ$ и 18.4° , что связано с наличием у протонированных аминогрупп объемных ацетат-ионов и, как следствие, смещением цепей в решетке. Пленка в О-форме (рис. 3б; рис. 4, кривая 3), полученная обработкой свежесформованной пленки раствором NaOH с последующей промывкой водой и сушкой, по химическому строению совпадает с исходным хитозаном, но они существенно различаются по структуре. Дифрактограмма пленки характеризуется уширением основного рефлекса при $2\theta \sim 20.0^\circ$, что свидетельствует о наличии в ней меньших по размеру структурных элементов, а также появлением дополнительных рефлексов при $2\theta = 5.1^\circ$ и 14.8° . Возникновение последнего рефлекса отмечено в пленочных [12] и порошкообразных [13] образцах хитозана, подвергнутых прогреванию при

200°C , и согласно работе [14], указывает на образование безводной формы хитозана с более распрямленными и сближенными цепями.

Данный рефлекс можно было ожидать на рентгенограммах пленок, подвергнутых термообработке, однако, как видно из рис. 3в, 3г, в них имеются лишь два основных рефлекса, один из которых при $2\theta = 10.8^\circ$ более четко в виде дугообразного рефлекса проявляется при параллельном к плоскости пленки направлении рентгеновского пучка. Таким образом, совокупность данных, полученных методами РСА и электронной микроскопии позволяют сделать вывод о том, что переработка хитозана в пленки приводит к его частичной аморфизации и уменьшению размеров кристаллитов, а термообработка обеспечивает формирование менее упорядоченной на кристаллитном уровне, но более однородной на морфологическом уровне структуры, с менее выраженной послойной неоднородностью.

На рис. 5 приведены данные по первапорации водных растворов изопропанола через хитозановые пленки. Известно, что процесс первапорации через непористые мембранны состоит из стадий сорбции–диффузии–десорбции. Высокая степень набухания хитозана в воде увеличивает скорость

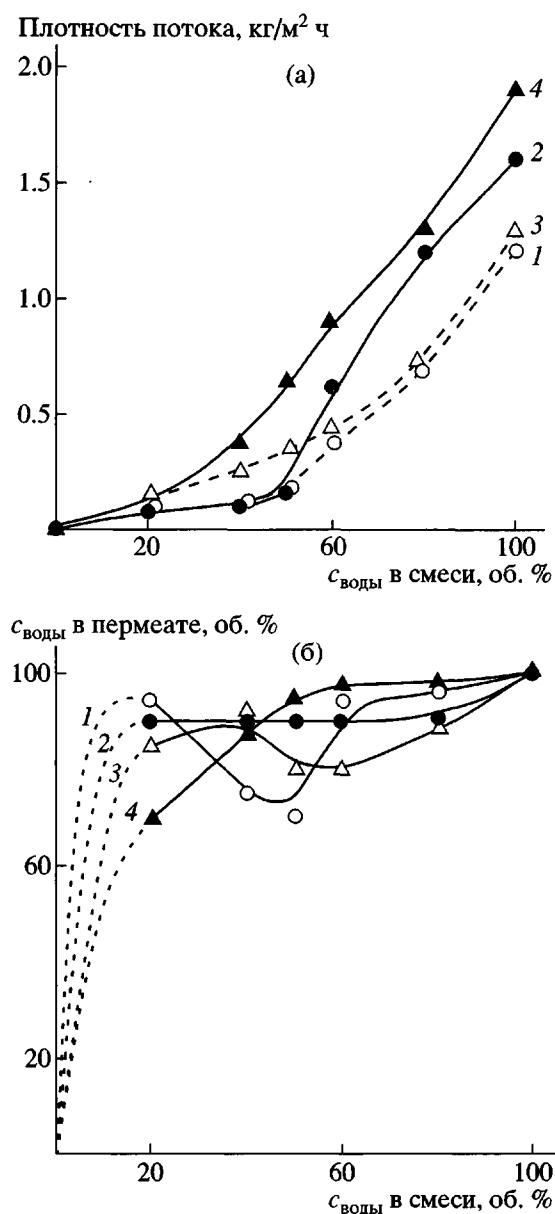


Рис. 5. Плотность потоков (а) и диаграмма разделения (б) водно-спиртовых смесей через хитозановые пленки в О-форме, полученные из растворов полимера в муравьиной (1, 2) и уксусной кислотах (3, 4); 2, 4 – термообработанные пленки.

двух первых стадий, но при этом повышается подвижность полимерных сегментов и ускоряются релаксационные процессы, изменяющие структуру мембранны и скорость массопереноса. Анизотропия набухания мембранны на начальных этапах процесса, а также их вакуумно-плотная фиксация в первапорационной ячейке вызывают появление внутренних напряжений, влияющих, как было показано в работе [15], на массоперенос. Поскольку хитозан практически не набухает в изопропаноле,

приведенные на рис. 5 кривые иллюстрируют изменение транспортных свойств хитозановых пленок по мере их набухания в водно-спиртовых смесях и развития релаксационных процессов. Из рис. 5а следует, что плотность трансмембранных потоков возрастает с увеличением концентрации воды в исходном растворе. Закономерно при этом, что аморфизованные в большей степени термообработанные пленки (кривые 2 и 4) обладают более высокой проницаемостью по сравнению с пленками, не подвергнутыми термомодифицированию (кривые 1 и 3).

На диаграммах разделения у нетермообработанных пленок при средних концентрациях исходного раствора имеется прогиб, обусловленный снижением их селективности (рис. 5б, кривые 1 и 2). Аналогичную картину мы наблюдали при первапорации водных растворов изопропанола через мембранны на основе гомополимеров сульфонатсодержащих ароматических амидов [15]. Этот результат не имеет отношения к ошибкам эксперимента. Все точки на рис. 5б взяты из стационарной ветви кинетической кривой, и они полностью совпадали не менее, чем в пяти последовательно отобранных пробах пермеата. В то же время наличие горизонтальных участков на диаграммах разделения, полученных с использованием термомодифицированных пленок (рис. 5б, кривые 2 и 4), указывает на большую стабильность структуры полимера при набухании в средах, обогащенных водой. Большая протяженность горизонтального участка на диаграмме разделения с термомодифицированной пленкой, полученной из раствора хитозана в муравьиной кислоте (рис. 5б, кривая 2), при меньшей плотности потока через эту пленку (рис. 5а, кривая 2) по сравнению с термомодифицированной пленкой, сформованной из раствора хитозана в уксусной кислоте, может быть связана с более жесткой структурой первой, обусловленной образованием сшивок.

Таким образом, термомодифицированные хитозановые пленки при первапорационном разделении водно-органических смесей обладают большей проницаемостью и более стабильной структурой полимера, что положительно сказывается на их разделяющей способности особенно при работе со смесями, обогащенными водой. Данный результат согласуется с выводом о меньшей кристалличности этих пленок, но большей

однородности их структуры на морфологическом уровне, что в свою очередь обусловлено протеканием при термообработке как релаксационных процессов, так и химических превращений полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toffey A., Samaranayake G., Frazier C.E., Glasser W.G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 60. № 1. P. 75.
2. Ritthidej G.G., Phaecharat T., Koizumi T. // *Int. J. Pharm.* 2002. V. 232. № 1–2. P. 11.
3. Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Кечекьян А.С. // Матер. Седьмой Междунар. конф. "Современные тенденции в исследованиях и использовании хитина и хитозана". СПб.: Всерос. науч.-исслед. ин-т рыбного хозяйства и океанографии, 2003. С. 307.
4. Зоткин М.А., Вихорева Г.А., Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 359.
5. Shigehiro Hirano, Takehiko Midorikawa // *Biomaterials*. 1998. V. 19. P. 293.
6. Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 8. С. 1870.
7. Nunthanid J., Puttipipatkhachorn S., Yamamoto K., Peck G.E. // *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2001. V. 27. № 2. P. 143.
8. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981.
9. Горбачева И.Н., Овчинников Ю.К., Гальбраих Л.С., Трофимов Н.А., Мажоров В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2512.
10. Генин Я.В., Склляр А.М., Цванкин Д.Я., Гамзазаде А.И., Рогожин С.В., Павлова С.-С.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2411.
11. Samuels R.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981. V. 19. № 7. P. 1081.
12. Urbanczyk G.W., Lipp-symonowicz B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. № 13. P. 2191.
13. Saito H., Tabeta R., Ogawa K. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 20. P. 2424.
14. Kawada J., Yui T., Okuyama K., Ogawa K. // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2001. V. 65. № 11. P. 2542.
15. Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Федотов Ю.А. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 2. С. 149.

Structure and Transport Behavior of Heat-Treated Chitosan Films

E. P. Ageev*, G. A. Vikhoreva**, M. A. Zotkin**, N. N. Matushkina*,
V. I. Gerasimov*, S. B. Zezin*, and E. S. Obolonkova***

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

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

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

Abstract—Structural features of heat-treated chitosan films that were cast from polymer solutions in formic and acetic acids were studied by scanning electron microscopy and X-ray analysis. It was shown that thermally modified films acquire a less crystalline but more homogeneous (at the morphological level) structure. Additional structural rearrangements take place in chitosan during pervaporation separation of water-isopropanol mixtures due to swelling of the polymer and intensification of relaxation processes. Thermally modified chitosan films exhibit higher permeability and selectivity, which is associated with a change in their supramolecular structure compared to the unmodified films.