

УДК 541.64:536.7:547.995.12

ТЕРМОМОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНОК В ФОРМЕ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2004 г. М. А. Зоткин*, Г. А. Вихорева*, А. С. Кечекьян**

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

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

Поступила в редакцию 30.04.2003 г.

Принята в печать 29.09.2003 г.

С использованием потенциометрии и ИК-спектроскопии исследован процесс амидирования, протекающий в пленках из солей хитозана с муравьиной, уксусной и пропионовой кислотами при термообработке пленок при 120°C на воздухе. Показано, что наибольшая степень амидирования (до 50%) достигается в формиатных солях хитозана. Амидирование приводит к существенному упрочнению пленок и понижению их растворимости в водных средах.

Использование хитозана в виде солей, а также переработка их в изделия (пленки, капсулы, волокна, губки) через водные растворы обусловливают большой интерес к исследованию строения, структуры и свойств солевых форм этого полимера. В работах [1–7] исследовано фазовое состояние системы хитозан–уксусная кислота–вода в широком интервале концентраций компонентов, вязкостные свойства уксуснокислотных растворов полимера и их стабильность, термодинамика смешения компонентов, структурные особенности порошкообразных солей хитозана, деформационные и термические свойства солей хитозана в виде пленок. Вопрос о термохимических превращениях солей хитозана с различными кислотами представляет особый интерес, так как подобные превращения происходят в процессе формирования пленок путем испарения растворителей при повышенных температурах или при термомодифицировании, проводимом с целью понижения растворимости и повышения прочности образующихся пленок [7–10]. При этом термообработка имеет преимущества перед сшивкой полимера, поскольку позволяет осуществить перевод пленок в нерастворимую форму с сохранением высокой (более 500%) сорбционной способности по отношению к воде без использования дополнительных реагентов.

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

Согласно литературным данным [7–13], процессами, протекающими при прогревании солей хитозана и обусловливающими повышение водостойкости и прочности хитозановых пленок, являются разложение солей, изменение кристаллической структуры хитозана, образование сшитых структур, а также амидирование хитозана выделяющимися кислотами. Последнее, на наш взгляд, является наиболее важной причиной. В ее пользу свидетельствуют данные о составе термообработанных уксуснокислых солей хитозана, а также ИК- и ЯМР-исследований [11–13]. Возможность протекания подобных реакций показана в работах [14, 15], посвященных изучению строения и свойств термообработанных ПЭК на основе карбоксил- и аминосодержащих полиэлектролитов и полиамфолита карбоксиметилхитозана. Ранее [11] нами была показана зависимость глубины реакции амидирования от температуры и продолжительности термообработки пленок ацетатов хитозана. Цель настоящей работы – исследование закономерностей протекания процессов амидирования в пленках солей хитозана с муравьиной, уксусной и пропионовой кислотами при термомодифицировании пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки отливали из 2%-ных растворов хитозана крабов ($M = 3.7 \times 10^5$, СЗ по ацетамидным и аминогруппам 0.05 и 0.92), в качестве растворите-

Таблица 1. Характеристики хитозановых пленок в С-форме

Кислота-растворитель	Хитозан, %	Кислота, %	Мольное отношение кислота : хитозан	$M \times 10^{-3}$	Хитозан, %	Кислота, %	Мольное отношение кислота : хитозан, моль/моль	C3 по группам NH ₂	C3* по группам NHCOR
	(±0.5)	(±0.4)	(±0.02)	(±10)	(±0.5)	(±0.4)	(±0.02)	(±0.02)	(±0.02)
свежесформованные пленки					термообработанные пленки				
Муравьиная	70.2	21.5	1.08	300	89.2	10.5	0.42	0.40	0.52
Уксусная	66.2	27.1	1.10	310	80.3	18.0	0.67	0.64	0.28
Пропионовая	64.0	33.8	1.17	315	77.0	22.0	0.60	0.72	0.20

* Увеличение C3 по NHCOR-группам по сравнению с исходным хитозаном.

лей использовали 2%-ные растворы муравьиной, уксусной и пропионовой кислот; мольные соотношения кислота : хитозан = 3.6, 2.75 и 2.25 соответственно. Испарение растворителя и отверждение пленок осуществляли при 20°C в течение 84 ч, а последующую термообработку – при 120°C в течение 3 ч. Для перевода хитозана из солевой формы (С-форма) в форму полиоснования (О-форма) пленки обрабатывали 1 М раствором NaOH в течение 1 ч. Растворимость и набухание определяли весовым методом, используя в качестве среды 0.1 М HCl и дистиллированную воду.

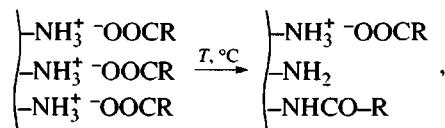
Потенциометрическое титрование проводили на pH-метре РНМ 82 фирмы "Radiometer" (Дания) с использованием комбинированного электрода. По данным потенциометрического титрования рассчитывали остаточное содержание кислот в пленках, содержание аминного азота и C3 по NH₂-группам. Изменение C3 по NHCOR-группам оценивали по убыли аминогрупп. ИК-спектры пропускания записывали с пленок толщиной 5–10 мкм на спектрофотометре "Specord M-80" фирмы "Carl Zeiss, Jena" (Германия) при скорости сканирования 225 см⁻¹/мин. Деформационно-прочностные характеристики пленок толщиной 50–60 мкм определяли на универсальной разрывной машине AGS-10kNG фирмы "Shimadzu" (Япония) при скорости растяжения 20 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные в табл. 1 данные о составе свежесформованных хитозановых пленок в С-форме показывают, что, несмотря на некоторые различия, пленки, полученные из растворов хитозана в кислотах разной силы и летучести, содержат примерно эквимольные количества кислот и по-

лимера и, следовательно, содержащаяся в пленках кислота в основном связана с аминогруппами хитозана солевыми связями. Термообработка муравьинокислых, уксуснокислых и пропионовокислых форм хитозановых пленок приводит к уменьшению остаточного содержания кислот и мольного соотношения кислота : хитозан. Важно отметить, что наиболее существенно (более чем в 2 раза) это соотношение понижается в пленках из муравьинокислого хитозана. В этих же пленках наименьшим остается и содержание аминогрупп (C3 ~0.40), количество которых эквимольно содержанию кислоты, т.е. и в термообработанных пленках аминогруппы находятся преимущественно в солевой форме. Рассчитанное по убыли аминогрупп значение степени амидирования (C3 по NHCOR-группам) также является максимальным в пленках из муравьинокислого хитозана.

Совокупность полученных данных о составе пленок до и после термомодифицирования свидетельствует о том, что термообработка муравьинокислых, уксуснокислых и пропионовокислых солей хитозана приводит к образованию структур



где R=H (1), CH₃ (2) и C₂H₅ (3).

Факт амидирования и образования формамидных, ацетамидных (хитиновых) и пропиониламида заместителей в макромолекулах хитозана подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования пленок до и после термообработок. В ИК-спектрах свежесформо-

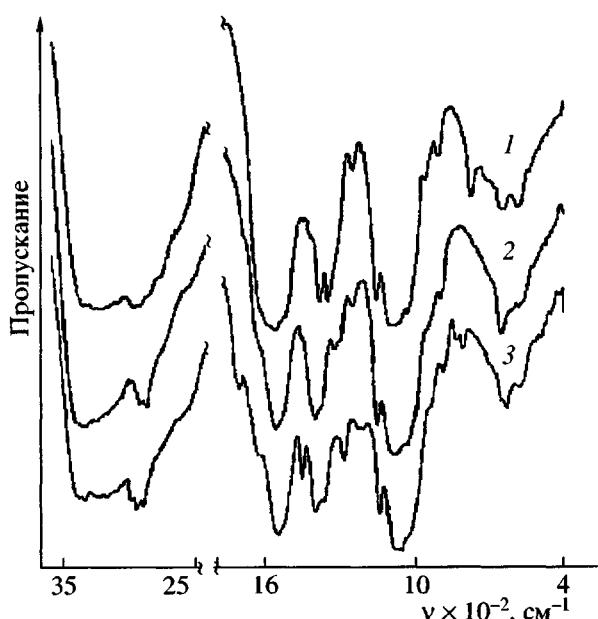


Рис. 1. ИК-спектры свежесформованных хитозановых пленок в С-форме, полученных из муравьинокислотных (1), уксуснокислотных (2) и пропионовокислотных растворов (3).

ванных хитозановых пленок (рис. 1) в области 1400–1700 см⁻¹ сильные полосы поглощения карбоксилат-ионов с максимумами при 1560 и 1400 см⁻¹ являются основными и первая перекрывает полосы амидных (Амид I при 1650 см⁻¹) и аминогрупп (1560–1600 см⁻¹) [16]. Полоса поглощения неионизованных COOH-групп (1710–1730 см⁻¹) в спектре муравьинокислой формы (рис. 1, спектр 1) отсутствует; следовательно, практически вся содержащаяся в этой пленке кислота связана аминогруппами. В спектре уксуснокислой формы (спектр 2) появляется “плечо”, а в спектре пропионовокислой (спектр 3) разрешается пик при 1716 см⁻¹. Эти данные указывают на присутствие в пленках некоторого количества неионизованных и не связанных аминогруппами хитозана кислот, что коррелирует с меньшей силой этих кислот.

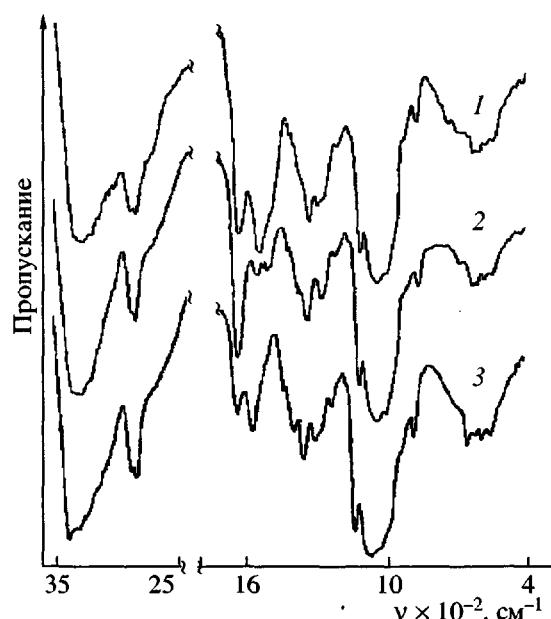
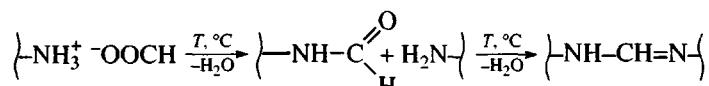


Рис. 2. ИК-спектры хитозановых пленок в С-форме (1) и О-форме (2, 3), полученных из муравьинокислотных растворов полимера, с термомодифицированием (1, 2) и без него (3).

При прогревании пленок в ИК-спектрах происходит уменьшение интенсивности поглощения карбоксилат-ионов и появление амидной полосы. Амидирование наиболее интенсивно протекает в пленках из муравьинокислой соли хитозана (рис. 2, спектр 1; табл. 1). Наличие амидных групп в термомодифицированных пленках особенно хорошо видно в спектре 2 термообработанной и переведенной в О-форму пленки, где, в отличие от спектра О-формы нетермообработанной пленки (рис. 2, спектр 3), имеется очень сильная полоса с максимумом при 1658 (Амид I) и полоса при 1550 cm^{-1} (Амид II). Стоит отметить, что усиление в спектрах термомодифицированных муравьинокислых пленок полосы 1658 cm^{-1} (группы C=N) может быть связано также со сшивкой хитозановых цепей, протекающей через промежуточную стадию образования оснований Шиффа по схеме



Переходя к обсуждению данных о деформационно-прочностных свойствах хитозановых пленок, следует отметить, что они характеризуют и свойства и особенности структуры пленок. Деформационно-прочностные кривые пленок в

С-форме (рис. 3а) имеют два участка: участок упругой деформации, величина которой составляет ~4%, и участок пластической деформации, которая протекает однородно без образования зуба текучести и последующего деформационного уп-

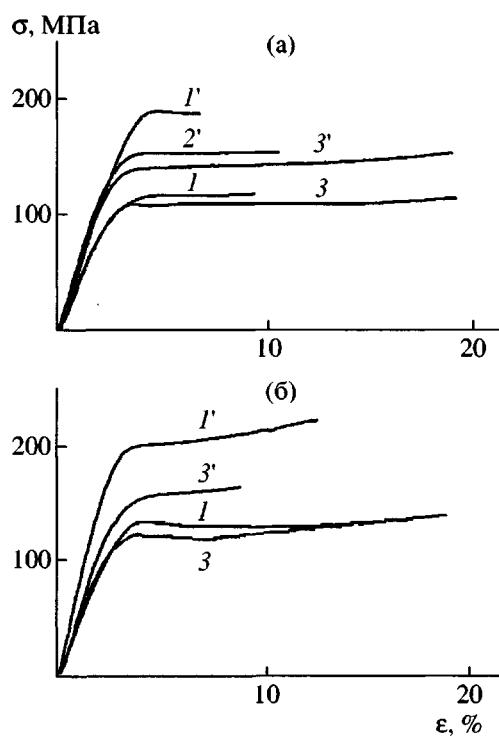


Рис. 3. Деформационно-прочностные кривые хитозановых пленок в С-форме (а) и в О-форме (б). Пленки получены из муравьинокислотных (1, 1'), уксуснокислотных (2') и пропионовокислотных растворов (3, 3') до (1, 3) и после термообработки (1'-3').

прочнения. Величины пластической деформации и разрывного удлинения ϵ_p имеют наименьшие значения у пленок из формиата (кривая 1) и наибольшие – у пленок из пропионата хитозана (рис. 3а, кривая 3), что связано с большим остаточным содержанием пропионовой кислоты в свежесформованной пленке и ее большим пластифицирующим действием.

Термообработка в принятых условиях не изменяет характера деформации пленок в С-форме (рис. 3а, кривые 1'-3'), но повышает величины разрывного напряжения σ_p , что связано с умень-

шением содержания в пленках кислот и, очевидно, с изменением структуры полимера. Следует отметить также, что, несмотря на большую деструкцию макромолекул полимера в более сильной муравьиной кислоте, пленки, полученные из ее растворов, обладают более высокой прочностью; причиной этого может быть повышенная степень их амидирования. Пленки, полученные из уксуснокислых и пропионовокислых солей хитозана имеют более низкие и примерно одинаковые показатели прочности, но и у этих пленок величина разрывного напряжения превышает таковые у пленок, переведенных в нерастворимое состояние сшивкой и обработкой раствором NaOH ($\sigma_p = 118$ и 136 МПа соответственно) [11].

Пленки в О-форме (рис. 3б) при растяжении деформируются менее однородно с образованием шейки и небольшим упрочнением. Пленки в О-форме более прочные, чем в С-форме, при этом О-формы термообработанных пленок (кривые 1' и 3') прочнее, чем О-формы пленок, не подвергнутых термообработке (кривые 1 и 3). Наибольшей прочностью обладает О-форма термообработанной пленки из муравьинокислой соли хитозана (рис. 3б, кривая 1'). Все эти данные свидетельствуют об уплотнении структуры хитозановых пленок при термообработке, которая продолжается и при последующей обработке их раствором NaOH, промывке и сушке. Закономерно, что в большей степени этот процесс протекает в пленках, полученных из растворов муравьинокислых солей хитозана, которые содержат полярные и менее объемные формамидные заместители.

Глубина протекания реакции амидирования и изменение деформационно-прочностных свойств пленок коррелируют с показателями их растворимости и набухания в воде и HCl. Солевые формы всех трех свежесформованных хитозановых пленок неограниченно набухают и полностью растворяются в 0.1 M HCl (pH 1.1) и в воде (pH 5.5).

Таблица 2. Свойства пленок в С-форме после термообработки

Кислота-растворитель	Растворимость, %	Набухание, %	E , ГПа (±0.2)	σ_p , МПа (±4)	ϵ_p , % (±4)
Муравьиная	5.2/1.8	540/452	6.0 (4.6)	188 (114)	5 (7)
Уксусная	14.5/20.6	719/1369	6.0 (4.7)	152 (108)	10 (14)
Пропионовая	12.9/16.2	281/315	5.8 (4.6)	146 (110)	11 (17)

Примечание. В числителе – в воде, в знаменателе – в 0.1 M HCl. В скобках – до термообработки.

уже через 20–25 мин. Термообработка пленок приводит к значительному падению растворимости и набухания (табл. 2). Меньшая растворимость термомодифицированных муравьинокислых хитозановых пленок обусловлена как более высокими степенями амидирования, так и протеканием сшивки.

Таким образом, использование муравьиной кислоты в качестве растворителя при получении хитозановых пленок в сочетании с последующей термообработкой пленок в контролируемых условиях позволяет получить прочные и практически не растворимые, но высоконабухающие в водных средах пленки из N-формилхитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вихорева Г.А., Роговина С.З., Пчелко О.М., Гальбрайх Л.С. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1079.
2. Гамзазаде А.И., Скляр А.М., Павлова С.-С.А., Рогожин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 594.
3. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. // Polymer. 1999. V. 40. P. 7029.
4. Jumpei Kawada, Toshifumi Yui, Kenji Okuyama, Kozo Ogawa // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2001. V. 65. P. 2542.
5. Сафронов А.П. // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002.
6. Тюкова И.С., Суворова А.И., Петрова А.П., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 791.
7. Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 8. С. 1870.
8. Lim Z.Y., Wan L.S. // Drug Dev. Ind. Pharm. 1995. V. 21. № 7. P. 839.
9. Nunthanid J., Puttipipatkhachorn S., Yamamoto K., Peck G.E. // Drug Dev. and Ind. Pharm. 2001. V. 27. № 2. P. 143.
10. Ogawa K., Kawada J., Yui T., Okuyama K. // Edvan. Chitin Sci / Ed. by Peter M.G., Domard A., Muzzarelli R.A.A. Potsdam: Potsdam Univ. 2000. V. 4. P. 324.
11. Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Кечекъян А.С. // Матер. VI Междунар. конф. "Новые достижения в исследовании хитина и хитозана". Москва-Щелково, 2001. С. 14.
12. Toffey A., Samaranayake G., Frazier C.E., Glasser W.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. № 1. P. 75.
13. Ritthidej G.G., Phaechamud T., Koizumi T. // Int. J. Pharm. 2002. V. 232. № 1–2. P. 11.
14. Зезин А.Б., Рогачева А.Б., Комаров В.С., Разводовский Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2637.
15. Базыт М.Р., Вихорева Г.А., Гальбрайх Л.С. // Хим. волокна. 1990. № 5. С. 5.
16. Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy. San Francisco: Holden-Day Inc.; Tokio: Nankodo Company Limited, 1962.

Thermal Modification of Chitosan Films in the Form of Salts with Various Acids

M. A. Zotkin*, G. A. Vikhoreva*, and A. S. Kechek'yan**

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

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

Abstract—Potentiometry and IR spectroscopy are used to study the process of amidation in films consisting of chitosan salts with formic, acetic, and propionic acids during the thermal treatment of these films in the air at 120°C. The highest degree of amidation (up to 50%) is shown to be reached in chitosan formates. The amidation leads to significant strengthening of the films and reduces their solubility in aqueous media.