

УДК 541(64+49):547.995

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ХИТОЗАНА И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ РАСТВОРОВ¹

© 2005 г. А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Т. С. Борисова, Л. В. Плетнева

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

Поступила в редакцию 15.12.2004 г.

Принята в печать 06.07.2005 г.

Вискозиметрическим методом определены параметры взаимодействия хитозана и карбоксиметилцеллюлозы с различными молекулярными массами и разными степенями дезацетилирования и карбоксилирования. Для одной пары полимеров подробно изучено влияние кислотности среды на образование интерполимерного комплекса при смешении полимеров в растворах. Наличие комплекса подтверждено рентгенографически. Методом сорбции в широком диапазоне давлений паров воды изучены сорбционно-диффузионные свойства пленок, отличающихся содержанием хитозана в комплексе. Получены изотермы сорбции и кинетические кривые набухания пленок в воде. Показано, что пленки комплексов, сформированных в среде 0.05 N соляной кислоты, сорбируют в ~2–2.5 раза меньше воды, чем пленки того же состава, полученные в среде ацетатного буфера. Рассчитанные по кинетическим кривым сорбции коэффициенты диффузии молекул воды в пленках с различным соотношением хитозана и карбоксиметилцеллюлозы, выше для образцов, полученных из растворов соляной кислоты. Обнаруженные закономерности объяснены с позиций влияния кислотности среды на степень ионизации хитозана и карбоксиметилцеллюлозы и структуру комплекса, образованного при смешении растворов, а также влиянием на диффузионные процессы гидратации ионов в макромолекулярных цепях, не вошедших в интерполимерные солевые связи.

Смешение двух полимеров, несущих противоположно заряженные ионогенные группы в качестве заместителей главной цепи, как известно [1–3], приводит к образованию интерполиэлектролитных комплексов. Такие комплексы с участием ионсодержащих производных ряда природных полимеров (например, хитин, целлюлоза, пектины) изучены в меньшей степени, чем комплексы синтетических полимеров. Однако они представляют большой интерес как основа для создания экологически безопасных материалов, пригодных для получения селективных мембранных (участвующих в процессах разделения и очистки сложных смесей органических веществ, удаления ионов тяжелых металлов из водных стоков), упаковочных пленок с барьерными свойствами и т.д. [4–8].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-96087) и Американского фонда US CRDF (грант EK-005-XI).

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

При получении полионитов полнота протекания реакции комплексообразования зависит от соотношения количества ионогенных групп в цепях смешиваемых компонентов, которые в таких полимерах, как, например, хитозан и карбоксилсодержащие производные целлюлозы, определяются не только ММ смешиваемых полимеров, но и степенью исходных недиссоциирующих функциональных групп на ионогенные. Эти факты принимаются в расчет при прогнозировании свойств материалов, получаемых на основе интерполиэлектролитных комплексов [9, 10].

В настоящей работе изучены сорбционные свойства пленок, полученных из растворов смесей полимеров хитозана и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), отличающихся степенями замещения функциональных групп и ММ. Представляло интерес изучить влияние условий получения пленок, выделяемых из растворов смесей полимеров в разных по кислотности средах, на их сорбционные свойства, так как эти факторы должны играть важную роль при создании материалов с

Таблица 1. Характеристики полимеров

Полимер	$M_\eta \times 10^{-4}$	Степень замещения, %
Хитозан 1	36	64.7
Хитозан 2	4.5	96.7
КМЦ-1	4.6	65.5
КМЦ-2	24	95.0

Таблица 2. Значения pH растворов полимеров и их смесей

γ	pH	
	ацетатный буфер	0.05 N HCl
1 (хитозан)	4.3	1.8
0.86	4.2	1.7
0.70	3.8	1.6
0.50	3.6	1.6
0.45	3.4	1.6
0 (КМЦ)	3.5	1.5

прогнозируемой сорбционно-диффузационной способностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы хитозана (хитозан 1, производства ЗАО “Биопресс” г. Щелково и хитозан 2, полученный нами щелочным гидролизом хитина панциря крабов по методике [11]) и КМЦ в форме натриевой соли (КМЦ-1 и КМЦ-2 производства ЗАО “Полимер” г. Екатеринбург), отличавшиеся по ММ и степеням замещения. Образцы КМЦ очищали методом переосаждения из водных растворов в изопропанол. ММ полимеров находили вискозиметрически для хитозана в ацетатном буфере (0.33 M CH_3COOH и 0.2 M CH_3COONa) по методике [12], для КМЦ в воде [13]. Степень замещения N-ацильной группы хитина на аминогруппы и степень карбоксиметилирования КМЦ определяли потенциометрически, титруя 0.1 N NaOH растворы хитозана в 0.1 N соляной кислоте и КМЦ в воде (обратное титрование) по методике [11]. Характеристики использованных в работе полимеров приведены в табл. 1.

Пленки полимеров и их смесей готовили из 1.5%-ных растворов хитозана и КМЦ в 0.05 N соляной кислоте (ионная сила раствора $I = 0.05$) или в ацетатном буфере ($I = 0.20$). При смешении за-

данных объемов растворов индивидуальных полимеров наблюдалось фазовое разделение систем, вызванное образованием полиэлектролитного интерполимерного комплекса. При этом происходило изменение pH среды по сравнению с аддитивными значениями pH растворов, связанное с изменением ионного баланса в системе при комплексообразовании (табл. 2). Состав интерполиэлектролитного комплекса хитозан–КМЦ с учетом степени замещения полимеров выражали в виде доли участвующих в образовании комплекса функциональных звеньев хитозана в смеси, т.е. в виде отношения $\gamma = [-\text{NH}_3^+] : ([-\text{NH}_3^+] + [-\text{COO}^-])$, где $[-\text{NH}_3^+]$ и $[-\text{COO}^-]$ – количество аминогрупп хитозана и карбоксильных групп КМЦ в единице массы смеси полимеров соответственно.

Выпавший из раствора смеси полимеров интерполиэлектролитный комплекс деканттировали и высушивали на полиэтиленовой подложке при 25°C в течение нескольких суток на воздухе, а затем в вакууме при остаточном давлении 100 Па. Полученные пленки хитозана и КМЦ были прозрачными, пленки смесей – мутными, опалесцирующими. Толщина пленок составляла 80–100 мкм.

Совместимость компонентов в пленках смесей хитозан–КМЦ определяли вискозиметрически, используя метод Кригбаума–Уолла [14] в варианте, предложенном для смесей полимеров со средней полярностью и умеренной гибкостью цепи [15, 16]. Для этого измеряли вязкость растворов индивидуальных полимеров и их смесей в общем растворителе (0.05 N HCl), находили вискозиметрические константы Хаггинса k и рассчитывали параметр совместимости полимеров α по формуле

$$\alpha = 2[k_{12} - (k_1 k_2)^{1/2}]w_1 w_2 [\eta_1][\eta_2]/(w_1[\eta_1] + w_2[\eta_2])^2, \quad (1)$$

где k_1 , k_2 , k_{12} – константы Хаггинса для растворов хитозана, КМЦ и их смесей соответственно; $[\eta_1]$, $[\eta_2]$, $[\eta_{12}]$ – характеристическая вязкость хитозана, КМЦ и их смеси в растворе; w_1 и w_2 – массовые доли смешиваемых полимеров в растворе. В соответствии с данными работы [15], отрицательные значения параметра α свидетельствуют о несо-

вместимости полимеров, если $\alpha \geq 0$, компоненты смеси совместимы.

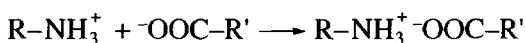
Структуру пленок полимеров оценивали рентгенографически на дифрактометре ДРФ-2 CuK_α -излучением с длиной волны 0.1542 нм в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ при скорости сканирования 2 град/мин. Степень кристалличности пленок рассчитывали как отношение площади "кристаллических" пиков на дифрактограмме к общей площади под кривой в области $2\theta = 15^\circ - 60^\circ$, за вычетом рассеяния фона (подложка, воздух).

Набухание пленок в парах воды изучали при разном давлении, создаваемом в замкнутом пространстве насыщенными растворами солей: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ZnCl_2 (все соли квалификации х.ч.); давление пара воды над пленками изменялось в диапазоне $(22.7 - 1.8) \times 10^{-2}$ Па, что соответствует вариации относительного давления паров воды $p/p_s = 0.97 - 0.10$. Пленки (с массой ≈ 0.2 г) в тонких стеклянных чашечках подвешивали в цилиндрическом сосуде (длина 50 см, диаметр 7 см) на кварцевых спиралах с чувствительностью $(0.15 - 0.26) \times 10^3$ м/кг. За растяжением спиралей при поглощении паров воды пленками следили с помощью катетометра В-630, позволявшего фиксировать удлинение спиралей с точностью 5×10^{-5} м. Измерения вели при $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$, поддерживая температуру в цилиндрическом сосуде с помощью его терmostатирующей рубашки и термостата U-1. Из изменения массы пленки при поглощении паров определяли степень набухания в зависимости от времени пребывания пленки во влажной среде, и строили кинетические кривые набухания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка совместимости полимеров

Образование интерполиэлектролитного комплекса хитозан–КМЦ в кислой среде за счет взаимодействия ионогенных групп макромолекул может быть представлено схемой



При эквимольном соотношении функциональных групп полимеров ($\gamma = 0.05$) образуются стехиометрические комплексы полимеров. Преобладание в смеси ионогенных групп одной природы

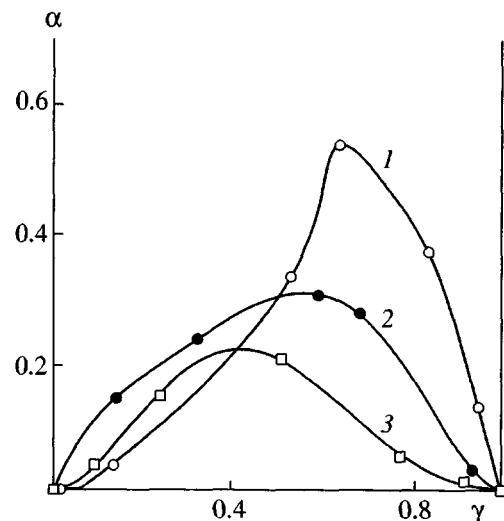


Рис. 1. Зависимость параметра взаимодействия α от доли хитозановых звеньев γ в смесях хитозан 2-КМЦ-1 (1), хитозан 2-КМЦ-2 (2) и хитозан 1-КМЦ-1 (3).

приводит к образованию интерполиэлектролитных комплексов нестехиометрического состава. Поскольку выбранные для исследования образцы хитозана и КМЦ отличались по ММ и степеням замещения, представляло интерес оценить параметр совместимости компонентов в следующих парах: хитозан 1-КМЦ-1 (разные ММ, равные низкие степени замещения), хитозан 2-КМЦ-1 (близкие ММ, разные степени замещения), хитозан 2-КМЦ-2 (разные ММ, равные высокие степени замещения).

На рис. 1 приведены рассчитанные по уравнению (1) из данных вискозиметрии зависимости параметра совместимости α от содержания хитозана в системе. Численные значения параметра α хорошо коррелируют с данными работ [15, 16] для различных смесей полимеров. Для всех изученных систем параметр $\alpha > 0$, что свидетельствует о совместимости полимеров, обусловленной образованием интерполиэлектролитного комплекса. Экстремальный характер зависимости с максимумом в области составов хитозан : КМЦ, близких к 1 : 1, указывает на то, что комплекс образуется при равных мольных концентрациях ионогенных групп. Избыток одного или другого компонента в смеси приводит к уменьшению параметра α .

Хотя введенный авторами работы [15] параметр α не предполагает количественный трак-

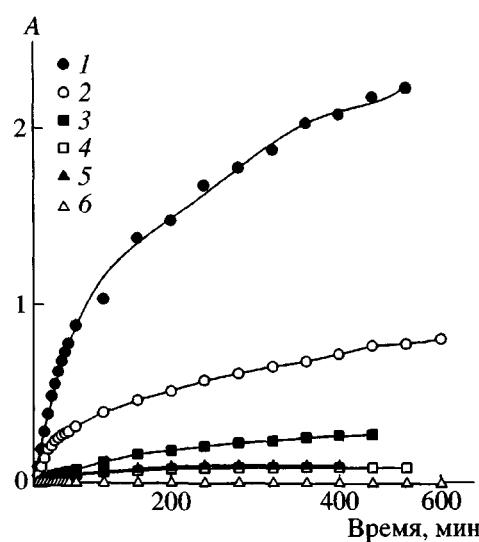


Рис. 2. Кинетические кривые набухания в парах воды пленок, полученных из растворов смесей хитозан-КМЦ в ацетатном буфере (1, 3, 5) и в 0.05 N HCl (2, 4, 6) при $p/p_s = 0.97$ (1, 2), 0.75 (3, 4) и 0.42 (5, 6). Доля хитозановых звеньев $\gamma = 0.50$.

товки (значение имеет только знак этого параметра), приведенные экспериментальные данные позволяют качественно оценить изменение совместимости компонентов. При снижении ММ полимеров (рис. 1, кривые 1 и 2) и при увеличении доли взаимодействующих ионогенных групп в макромолекулах смешиемых компонентов (рис. 1, кривые 2 и 3) параметр α возрастает, т.е. компоненты лучше взаимодействуют друг с другом.

В дальнейших исследованиях наиболее подробно изучены свойства системы хитозан-1-КМЦ-1, компоненты которой имеют близкие по величине низкие степени замещения (65%).

Рентгенография пленок смесей хитозан-КМЦ

Образование интерполиэлектролитного комплекса в этой системе было подтверждено рентгенографически. Дифрактограмма образца хитозана характеризовалась размытым аморфным гало в области углов 5° - 40° . Для пленки КМЦ на рентгенограмме наблюдали четкие рефлексы при углах рассеяния 31° и 47° . На картине дифракции смеси этих полимеров, взятых в соотношении 1 : 1, появлялся новый четкий дополнительный рефлекс при 33.2° . Такое изменение в дифрактограмме композиции может служить, по нашему мнению, подтверждением появления новой структуры в образце смеси полимеров. Рас-

чет степеней кристалличности КМЦ и смеси, содержащей интерполиэлектролитный комплекс, дал соответственно величины 27 и 18%, что также указывает на наличие новой структурной единицы в системе хитозан-КМЦ. Действительно, при смешении аморфного и кристаллического полимера в соотношении 1 : 1 следовало ожидать двукратного снижения степени кристалличности. Полученный результат свидетельствует о том, что в системе сформировалась новая кристаллическая структура за счет ионмолекулярного взаимодействия полимеров.

Сорбционные свойства пленок хитозан-КМЦ

На рис. 2 приведены начальные участки интегральных кинетических кривых набухания при разном давлении водяного пара для пленок смеси хитозан-КМЦ, с эквимольным соотношением компонентов ($\gamma = 0.5$), полученных из ацетатного буфера и из раствора в 0.05 N соляной кислоте. При увеличении относительного давления пара p/p_s для пленок, сформированных из разных сред, наблюдается возрастание степени набухания A . При этом увеличивается и время достижения сорбционного равновесия, поскольку при больших активностях низкомолекулярного компонента доступными становятся более плотно упакованные структуры пленки. Эти закономерности являются общими для смесей всех изученных составов.

Как следует из рис. 2, на процесс набухания значительное влияние оказывает также и природа растворителя, из которого были сформованы пленки смесей полимеров. Пленки, полученные из ацетатного буфера, набухают в парах воды значительно сильнее, чем пленки тех же составов, сформованные из солянокислых растворов. При всех величинах p/p_s . Это наглядно показано на рис. 3, где представлена зависимость от состава для максимальной степени набухания пленок индивидуальных полимеров и их смесей при $p/p_s = 0.97$. При этом для пленок индивидуальных полимеров, полученных из разных сред, также наблюдается различие в величинах A_{\max} : набухание образцов, выделенных из солянокислых растворов, в несколько раз меньше, чем у образцов, сформованных из ацетатного буфера. В случае КМЦ этот эффект обусловлен переходом в кислой среде солевой формы полимера в нерастворимую Н-форму [17]. Солевые формы хитозана (соляно-

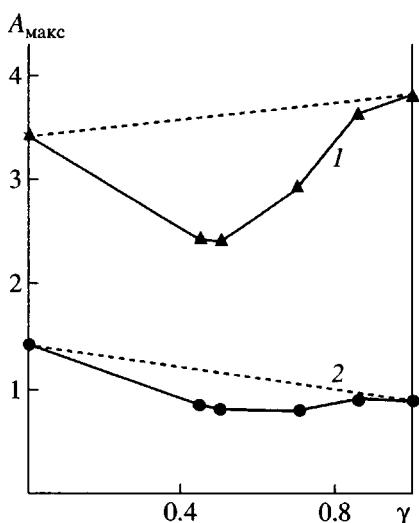


Рис. 3. Равновесная степень набухания в парах воды (при $p/p_s = 0.97$) пленок, полученных из растворов смесей хитозан–КМЦ в ацетатном буфере (1) и в 0.05 N HCl (2), в зависимости от доли хитозановых звеньев γ в системе.

кислого и уксуснокислого), органически набухающие в парах воды при $p/p_s = 0.97$, согласно литературным данным [18], различаются по плотности упаковки. Результаты термохимических исследований взаимодействия солевых форм хитозана с водой показывают, что солянокислый хитозан обладает более плотной структурой, и это обуславливает его меньшее набухание в парах воды.

Различия в степенях набухания пленок, сформированных из разных растворителей, еще более заметны для интерполиэлектролитных комплексов полимеров. Для пленок комплексов эквимольного состава ($\gamma = 0.5$), полученных в растворах соляной кислоты, максимальная степень набухания в ~2.5 раза меньше, чем у аналогичных образцов, в ацетатном буфере. Такое поведение систем связано прежде всего с различной степенью ионизации полимеров в растворах соляной кислоты и в буфере. Согласно данным работ [19, 20], степень протонизации хитозана в растворах HCl выше, чем в растворах уксусной кислоты, что приводит к образованию в солянокислых растворах хитозана и КМЦ сеток с большей плотностью межмолекулярных солевых контактов, формирующих интерполиэлектролитный комплекс. Кроме того, образование более редкой сетки солевых связей в комплексах, полученных из ацетатного буфера, связано с большим количеством низко-

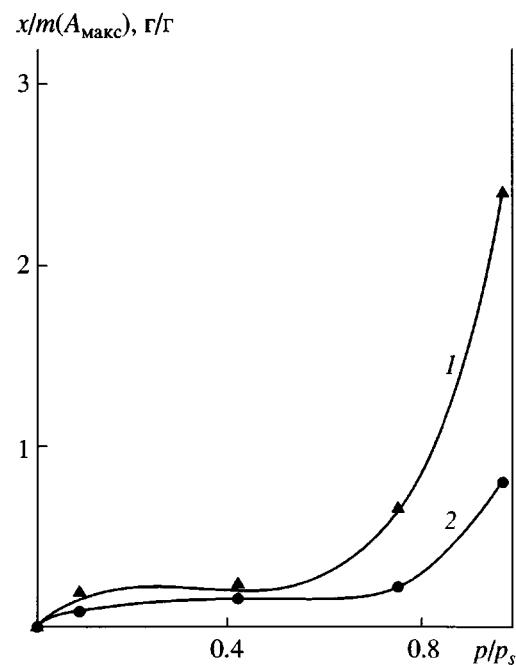


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды пленками, полученными из растворов смесей хитозан–КМЦ ($\gamma = 0.50$) в ацетатном буфере (1) и в 0.05 N HCl (2).

молекулярных ионов в этой системе, которые блокируют ионогенные группы полимеров, затрудняют образование интерполимерных солевых контактов хитозана и КМЦ. Благодаря наличию гидрофильных звеньев, не включенных в эти контакты, происходит значительное набухание в воде комплексов из ацетатного буфера.

На рис. 4 показаны изотермы сорбции паров воды пленками, полученными из растворов смесей полимеров (хитозан–КМЦ при $\gamma = 0.5$) в двух разных растворителях. Изотермы представлены в координатах $x/m = A_{\max}$ (x – количество воды, поглощенное полимерной пленкой массой m) – относительное давление пара. Вид изотерм сорбции и количество поглощенных паров сорбата типичны для частично кристаллических полимеров [21]. Различие в сорбционной способности смесей, сформованных в разных условиях, сохраняется во всей области относительных давлений паров воды: пленки, полученные из ацетатного буфера сорбируют пары воды лучше, чем пленки, сформованные из растворов в HCl.

Кинетические кривые сорбции, приведенные на рис. 2, позволяют рассчитать коэффициенты диффузии воды в пленках различного состава. На

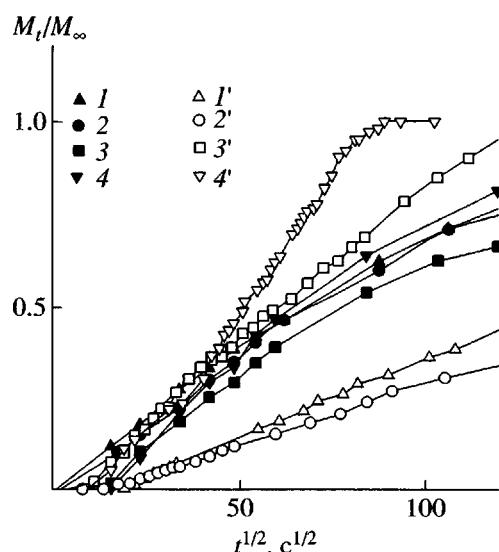


Рис. 5. Кинетические кривые (в координатах уравнения Фика) набухания в парах воды (при $p/p_s = 0.97$) пленок смесей хитозан–КМЦ, полученных из растворов в 0.05 N HCl (1–4) и в ацетатном буфере (1'–4'). Доля хитозановых звеньев $\gamma = 0.45$ (1, 1'), 0.50 (2, 2'), 0.70 (3, 3') и 0.86 (4, 4').

рис. 5 в координатах уравнения Фика представлены начальные участки кинетических кривых сорбции паров воды для пленок смесей хитозан–КМЦ различных составов, полученных в солянокислом растворе и в ацетатном буфере. Параметр M_t/M_∞ (эквивалентный величине A/A_{\max}) уравнения Фика, равный отношению массы сорбата, поглощенного за время t , к равновесной массе сорбированных паров, изменяется в зависимости от $t^{1/2}$ в большинстве случаев нелинейно, что свидетельствует о нефиковском механизме диффузии воды в пленках. Только для пленок, сформованных из солянокислых растворов, состав которых близок к эквимольному, поглощение воды на начальных этапах происходит по линейному закону (рис. 5, кривые 1 и 2). Для других пленок наблюдается индукционный период поглощения паров, обусловленный на начальных этапах замедлением движения молекул воды в системах, содержащих как низкомолекулярные, так и макромолекулярные ионы, не включенные в интерполимерные солевые контакты.

Расчет коэффициентов диффузии D по аномальным кинетическим кривым сорбции проводили, согласно работе [21], используя линейные участки зависимостей в области значений $t^{1/2} = 25–75 \text{ c}^{1/2}$. Результаты расчетов для разного со-

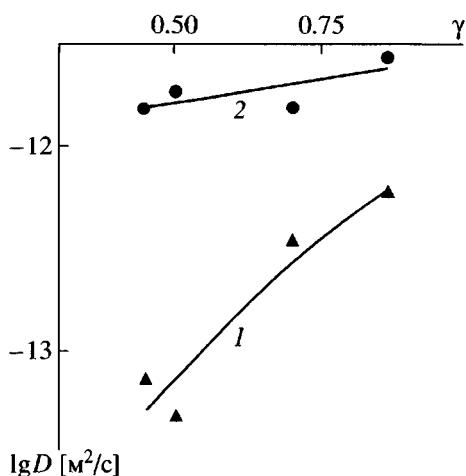


Рис. 6. Зависимость коэффициентов диффузии воды в пленках, полученных из растворов смесей хитозан–КМЦ в ацетатном буфере (1) и в 0.05 N HCl (2), от доли хитозановых звеньев.

става пленок хитозан–КМЦ, полученных в двух средах, приведены на рис. 6. Порядок величин коэффициентов диффузии соответствует значениям, характерным для подобных по полярности полимерных систем [21]. При этом для пленок, сформованных из буферных растворов, наблюдаются на порядок меньшие значения D , обусловленные замедлением диффузии молекул воды через среду, содержащую большое количество ионогенных групп, не включенных в межмолекулярные солевые связи.

Из данных рис. 6 также следует, что для всех систем, независимо от способа их получения, наблюдается повышение коэффициента диффузии воды при увеличении содержания хитозана в смеси. Эти данные соответствуют результатам работы [22], в которой аналогичный характер изменения D при увеличении доли хитозана в интерполиэлектролитных комплексах с полиакриловой кислотой авторы связывают с увеличением в системах доли свободной воды, участвующей в процессе диффузии. Возрастание параметра D может быть обусловлено также изменением структуры пленок, которая разрыхляется при избытке не участвующих в образовании интерполимерного комплекса макромолекул хитозана, обладающего, согласно данным рентгенографии, более разупорядоченной, чем у КМЦ, структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977.
2. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
3. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
4. Kikuchi Y., Kubota N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. № 8. P. 2943.
5. Karakane H., Tsuyumoto M., Maeda Y., Honda Z. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 12. P. 3229.
6. Nam S.Y., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. 1997. V. 135. № 2. P. 161.
7. Lee Y.M., Nam S.Y., Ha S.Y. // J. Membr. Sci. 1999. V. 159. № 1. P. 41.
8. McKay G., Blair H.S., Findon A. // Immobilisation Ions Bio-Sorption / Ed. by Eceles H., Hunt S. Chichester, UK: Horwood, 1986.
9. Peniche-Covas C., Argüelles-Monal W. // Polym. Int. 1995. V. 38. № 1. P. 45.
10. Peniche C., Argüelles-Monal W. // Macromol. Symp. 2001. V. 168. P. 103.
11. Вихорева Г.А., Роговина С.З., Акопова Т.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайх Л.С. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 10. С. 1781.
12. Гамзазаде А.И., Шлимак В.М., Скляр А.М., Штыкова Э.В., Павлова С.А., Рогожин С.В. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 8. S. 420.
13. Ceh M., Stropnik C., Les Kovar S. // Starch/Stärke. 1976. V. 28. № 4. P. 122.
14. Krigbaum W.R., Wall F.T. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 4. P. 505.
15. Sun Z., Wang W., Feng Z. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 10. P. 1259.
16. Jiang W.H., Han S.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 8. P. 1275.
17. Cellulose and Cellulose Derivatives / Ed. by Bikales N.M., Segal L. New York: Wiley, 1971.
18. Сафонов А.П. // Хитин и хитозан. Получение, свойства, применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002.
19. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. // Polymer. 1999. V. 40. № 25. P. 7029.
20. Rinado M., Pavlov G., Debrieres J. // Int. J. Anal. Charact. 1999. V. 5. № 2. P. 267.
21. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
22. Скорикова Е.Е., Калюжная Р.И., Вихорева Г.А., Гальбрайх Л.С., Котова С.Л., Агеев Е.П., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 61.

Sorption of Water Vapor by Chitosan–Carboxymethylcellulose Interpolyelectrolyte Complexes Prepared from Solutions

A. I. Suvorova, I. S. Tyukova, T. S. Borisova, and L. V. Pletneva

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

Abstract—Parameters of interaction between chitosan and carboxymethylcellulose with varying molecular masses and deacetylation and carboxylation degrees were measured by viscometry. For one pair of polymers, the effect of medium acidity on the formation of an interpolymer complex by mixing of polymers in solutions was examined in detail. The existence of the complex was proved by X-ray diffraction. Sorption and diffusion properties of films differing in the content of chitosan in the complex were studied by the sorption analysis in a wide range of water vapor. Sorption isotherms and kinetic curves of film swelling in water were obtained. It was shown that the films prepared from complexes formed in 0.05 N hydrochloric acid sorb ~2–2.5 smaller amounts of water than the films of the same composition prepared in acetate buffer. On the contrary, coefficients of diffusion of water molecules in films with different chitosan : carboxymethylcellulose ratios as calculated from the kinetic profiles of sorption were found to be higher for samples prepared from hydrochloric acid solutions. The experimental relationships were explained considering the effects of medium acidity on the degrees of ionization of chitosan and carboxymethylcellulose and on the structure of the complex formed upon mixing of solutions and the influence of hydration of ions in macromolecular chains not involved in interpolymer salt bonds on diffusion processes.