

УДК 541.64:539.2:547.995.12

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕЙ ГОМОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ХИТОЗАНА¹

© 2005 г. А. Е. Мочалова*, Л. А. Смирнова*, Ю. Д. Семчиков*, К. В. Кирьянов*,
Ю. Н. Дроздов**, И. И. Прасакова***

*Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Институт физики микроструктур Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

***Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 01.06.2004 г.

Принята в печать 27.01.2005 г.

Методами рентгенографического анализа и атомно-силовой микроскопии изучена структура привитых сополимеров и смесей гомополимеров винилпирролидона и хитозана. Привитые сополимеры имеют аморфную структуру, в то время как смеси содержат кристаллическую фракцию. Пленки смесей и сополимеров хитозан–винилпирролидон характеризуются повышенной прочностью, пластичностью и влагопоглощением по сравнению с чистым хитозаном. При синтезе привитых сополимеров выявлены особенности радикальной полимеризации винилпирролидона в уксусно-кислых растворах хитозана. Калориметрически определены энталпии полимеризации, гидролиза и сорбции винилпирролидона: -70.0, -28.0, -6.9 кДж/моль соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Природный полисахарид хитозан – поли[β (1-4)-амино-2-дезокси-D-глюкозы] обладает уникальным комплексом свойств: отсутствием токсичности, биоразлагаемостью, биоабсорбиаемостью, растворимостью в водных растворах разбавленных органических и некоторых неорганических кислот, высокой хелатообразующей способностью. Все это в сочетании с огромными возобновляемыми сырьевыми запасами в виде отходов морепродуктов обусловливает высокие темпы развития сфер его использования. При этом актуальной задачей является модификация хито-

зана с целью повышения физико-механических показателей пленочных материалов и композиций на его основе, транспортных свойств мембран для разделения жидких и газовых смесей [1–3], регулирования влагоудерживания при получении гелей [4].

В настоящее время определились три основных направления модификации хитозана: реакции полимераналогичных превращений, с участием функциональных групп полисахарида в реакциях конденсации [5–8], реакции привитой полимеризации [9–12] и получение смесевых композиций с природными [13] и синтетическими полимерами [14–16]. Большой интерес представляют композиции на основе хитозана и винилпирролидона (ВП). Биосовместимость, растворимость обоих полимеров в воде, а также наличие у каждого из них комплекса ценных свойств определяют возможность создания на основе привитых сополимеров и (или) смесей принципиально новых

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технической программы “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”, подпрограмма 203 “Химические технологии” (проект 02.01.009), гранта “Фундаментальные исследования в области технических наук” (грант Т02-09.2-2377); Конкурсного Центра фундаментального естествознания при СПбГУ (проект А04-2.11-1168).

E-mail: semchikov@ichem.unn.ru (Смирнова Лариса Александровна).

материалов для медицины, косметологии и сельского хозяйства.

При этом представляется интересным сопоставить свойства гибридных привитых сополимеров и свойства смесевых композиций соответствующих гомополимеров. В последнем случае большое значение имеет термодинамическая совместимость компонентов.

Цель настоящей работы – модификация хитозана путем привитой полимеризации с ВП, получение смесевых композиций на основе гомополимеров, изучение строения и свойств композиций на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан (акционерное общество “Сонат”, Москва), полученный из панцирей краба, с $M = 2.5 \times 10^5$ и степенью деацетилирования 82% без дополнительной очистки. ПВП получали радикальной полимеризацией в растворе изопропилового спирта с инициатором ДАК ($c = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 333 К). Продукт высаждали гексаном и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы.

ММ хитозана и ПВП определяли вискозиметрическим методом на вискозиметре Уббелоде. Расчет проводили по формуле $[\eta] = kM^\alpha$, где для хитозана при $21 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в смеси 0.3 N CH_3COOH и 0.33 N NaCl $k = 3.41 \times 10^{-3}$, $\alpha = 1.02$ [17]; для ПВП при $24 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в воде $k = 1.4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.7$ [18].

Привитую полимеризацию ВП на хитозан проводили в 1.5–2%-ном водном растворе CH_3COOH , содержащем 2% хитозана, с использованием в качестве инициатора персульфата аммония или ДАК при 333 К. Глубину превращения ВП контролировали весовым и хроматографическим методами. По ходу процесса отбирали пробы, образовавшийся продукт высаждали ацетоном и сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу при 313 К, фильтрат анализировали на содержание остаточного мономера с помощью газового хроматографа ЛХМ-80 (сорбент SE-30, длина колонки 2 м, 433 К, газ-носитель гелий). При анализе использовали методы абсолютной калибровки и внутреннего стандарта. Для оценки эффективности прививки ВП на хитозан продукт реакции после завершения полимеризации выделяли

осаждением ацетоном, сушили до постоянной массы, а затем подвергали экстракции изопропиловым спиртом на аппарате Сокслета в течение 48 ч и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Растворитель из аппарата Сокслета и фильтрат, полученный при высаждении из раствора продукта реакции, анализировали на наличие ПВП.

Энтальпию полимеризации ВП в растворе хитозана и энтальпию смешения хитозана и ПВП определяли с использованием дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК1-1А [19, 20].

Вязкость разбавленных растворов смесей хитозана и ПВП определяли на вискозиметре Уббелоде, при этом суммарную массовую концентрацию полимеров поддерживали постоянной. Вязкость умеренно концентрированных растворов привитых сополимеров и смесей гомополимеров измеряли с помощью прибора “Реотест”.

Пленки на основе привитых сополимеров и смесей гомополимеров ПВП и хитозана готовили методом полива на лавсановую подложку [21]. Механическую прочность пленок определяли на разрывной машине РМИ-5 при скорости растяжения 60 мм/мин.

Структуру пленок хитозана, ПВП, их смесей и привитых сополимеров исследовали методами ИК-спектроскопии (спектрофотометр “Perkin-Elmer”), рентгенографического анализа (дифрактометр ДРОН-4, $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение с монохроматором из пиролитического графита на отраженном пучке) и атомно-силовой микроскопии (“Solver-P4”, Зеленоград).

Влагопоглощение d изучали по изменению массы пленки, находящейся в насыщенных парах воды при 298 К.

Газопроницаемость пленок исследовали хроматографическим методом, используя специально сконструированную ячейку для подачи газа через мембрану из пленки полимера и сополимера. Скорость подачи газовой смеси ~30 мл/мин. Сравнивали интенсивность пиков, отвечающих отдельным компонентам при прохождении смеси через ячейку с мембранный и без нее.

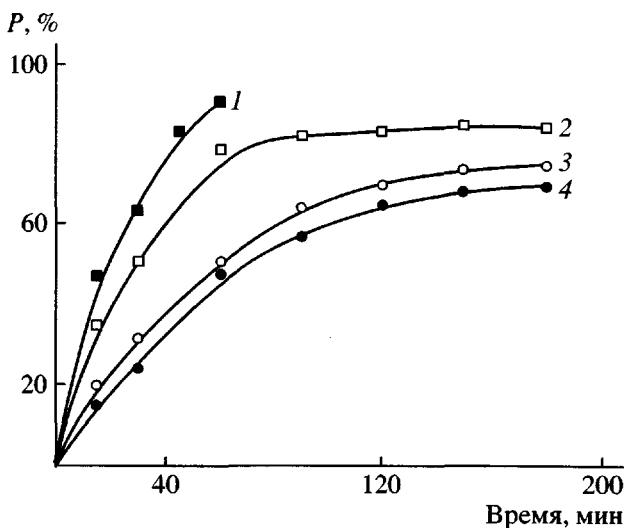


Рис. 1. Зависимость глубины превращения ВП в растворах хитозана от времени при различном мольном отношении ВП и звеньев хитозана (осново-моль): 1 – [ВП] = 0.5 моль/л (в отсутствие хитозана); [ВП] : [хитозан] = 4 : 1 (2); [ВП] : [ХТЗ] = 1 : 1 (3) и [ВП] : [хитозан] = 0.25 : 1 (4). [Хитозан] = 0.12 осново-моль/л; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3$ моль/л, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 4 \times 10^{-3}$ моль/л; 333 К.

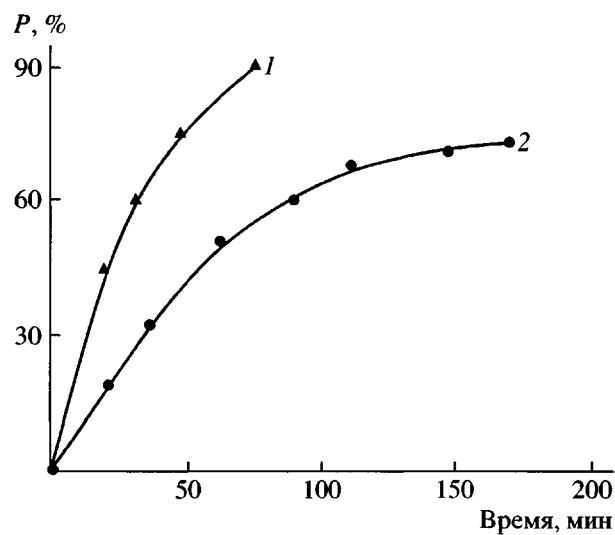


Рис. 2. Зависимость глубины превращения ВП в растворах хитозана от времени: 1 – [ВП] = 0.5 моль/л, 2 – [хитозан] = [ВП] = 0.12 осново-моль/л. $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; 333 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены зависимости глубины превращения ВП при полимеризации в растворах хитозана, инициируемой различными инициаторами.

В этих экспериментах концентрация хитозана оставалась постоянной (0.12 моль/л), а концентрация ВП изменялась. Чтобы исключить связанный с этим эффект разбавления, была построена зависимость приведенной скорости превращения от отношения [хитозан] : [ВП]. Из данных рис. 3 следует, что хитозан оказывает активирующее влияние на полимеризацию ВП, которое может быть обусловлено матричным эффектом. Увеличение приведенной скорости превращения хитозана с ростом отношения [хитозан] : [ВП] наблюдается также и при инициировании полимеризации ДАК. По зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации мономера был определен порядок реакции по мономеру, который оказался равным 1.3.

Содержание остаточного мономера в реакционной смеси после завершения полимеризации, определение которого было выполнено хроматографическим методом, во всех случаях не соот-

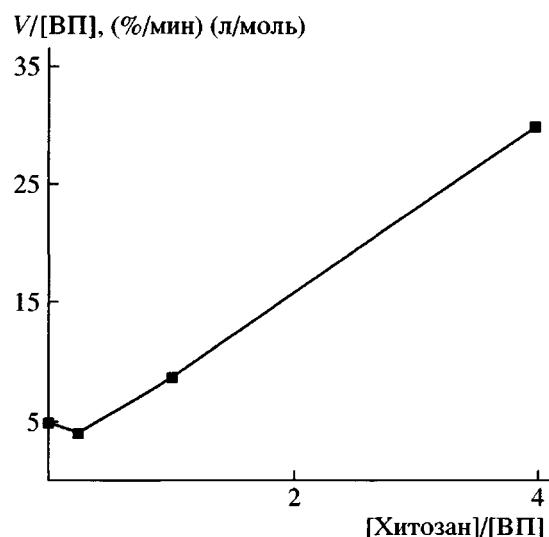
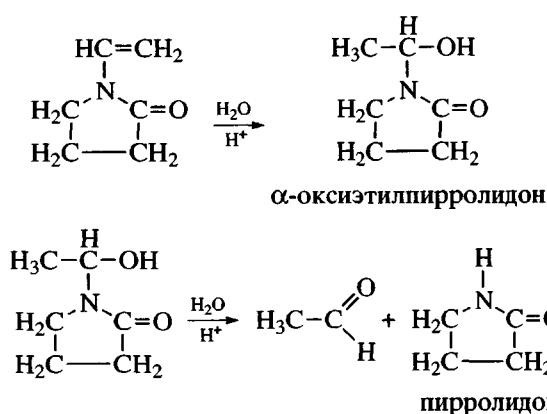


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости превращения ВП от отношения начальных концентраций хитозана и ВП. [Хитозан] = 0.12 осново-моль/л, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3$ моль/л, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 4 \times 10^{-3}$ моль/л; 333 К.

ветствовало степени превращения ВП в полимер. Вероятно, это связано с протеканием побочных реакций. В работах [22, 23] показано, что в кислых средах ВП может гидролизоваться с образованием α -оксигидропирана в качестве основного продукта:



Действительно, данные хроматографического анализа продуктов синтеза, выполненного по методике [23], свидетельствуют о том, что за время полимеризации гидролизуется до 6% ВП с образованием α -оксиэтилпирролидона.

Методом прецизионной калориметрии была определена энталпия полимеризации ВП в растворе хитозана. Тепловыделение, наблюдаемое при полимеризации ВП в уксусно-кислом растворе хитозана, складывается из энталпии собственно полимеризации ВП, энталпии побочной реакции гидролиза и энталпии взаимодействия между молекулами мономера и макромолекулами хитозана. Для расчета указанных составляющих в процессе полимеризации ВП были измерены энталпии растворения его в воде (ΔH_p^0 (ВП)), 2%-ном растворе CH_3COOH ($\Sigma\Delta H_{\text{УК}}^0$ (ВП)) и 2%-ном растворе хитозана в 2%-ном водном растворе CH_3COOH ($\Sigma\Delta H_{\text{УК, хитозан}}^0$ (ВП)), а также ПВП – в воде (ΔH_p^0 (ПВП)) и в 2%-ном растворе CH_3COOH при температуре полимеризации 333 К. Значения энталпий растворения ПВП в воде и в водном растворе CH_3COOH совпали. Получено: ΔH_p^0 (ПВП, 333 К) = -8.9 ± 0.4 кДж/осново-моль в области концентраций 0.05–0.2 осново-моль полимера на литр растворителя; ΔH_p^0 (ВП, 333 К) = -3.3 ± 0.3 кДж/моль мономера, в области $[\text{ВП}] = 0.025$ – 0.235 моль/л, время тепловыделения 20–30 мин; $\Sigma\Delta H_{\text{УК}}^0$ (ВП, 333 К) = -30 ± 2.0 кДж/моль; $\Sigma\Delta H_{\text{УК, хитозан}}^0$ (ВП, 333 К) = -22 ± 2.0 кДж/моль, тепловыделение наблюдалось на протяжении 200–300 мин. В двух последних случаях значение энталпии отражает суперпозицию процессов

собственно растворения ВП и его гидролиза. Различие в значениях $\Sigma\Delta H_{\text{УК}}^0$ и $\Sigma\Delta H_{\text{УК, хитозан}}^0$ указывает на то, что хитозан подавляет гидролиз ВП. Найдено значение энталпии гидролиза ВП $\Delta H_{\text{гидр., эксп.}}^0$ (ВП, 2% CH_3COOH , 333 К) = -27.0 ± 2.0 кДж/моль.

На основании приведенных выше данных и энталпии полимеризации ВП в массе $\Delta H_{\text{пол.}}^0$ (ВП, 333 К) = -64.0 ± 2.0 кДж/моль [24] было рассчитано значение энталпии полимеризации ВП в воде $\Delta H_{\text{пол.}}^0$ (ВП, 333 К) = -70.0 ± 3.0 кДж/моль.

Полученное прямыми калориметрическими измерениями значение энталпии полимеризации ВП в воде и в 2%-ном растворе CH_3COOH при $[\text{ВП}] = 0.12$ моль/л и 333 К оказалось равным -68.0 ± 1.0 кДж/моль (степень конверсии 98%) и -65.0 ± 1.0 кДж/моль мономера (степень конверсии 90%) соответственно. Таким образом, реакция гидролиза практически не влияет на энталпию полимеризации ВП в воде в пределах ошибок ее определения.

Было рассчитано значение энталпии гидролиза $\Delta H_{\text{гидр., расчет.}}^0$ (ВП, 333 К, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) = -29.0 ± 2.0 кДж/моль. Эта величина практически совпадает с найденной выше экспериментально. В дальнейших расчетах использовали среднюю величину для энталпии гидролиза ВП при полимеризации в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: $\Delta H_{\text{гидр.}}^0$ (ВП, 333 К) = -28.0 ± 2.0 кДж/моль.

Полученные данные позволили вычислить энталпию сорбции мономера макромолекулами хитозана, величины которых приведены в табл. 1. Как видно, при соотношении $[\text{ВП}] : [\text{хитозан}]$ от 0.53 до эквимольного энталпия взаимодействия ВП и макромолекул хитозана становится постоянной величиной в пределах ошибки ее определения.

Реологические исследования продуктов полимеризации показали, что растворы, содержащие 2 мас. % хитозана, являются структурированными жидкостями (рис. 4). Время восстановления структуры после ее разрушения составляет 20 мин. При 298, 313, 328 и 343 К были найдены эффективные вязкости при фиксированном сдвиговом

Таблица 1. Энталпии полимеризации, гидролиза и сорбции ВП в процессе синтеза ПВП в 2%-ном растворе хитозана ($v_{\text{хитозан}} = 0.37079$ осново-ммоль) в 2%-ной CH_3COOH в присутствии $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л при 333 К

$v_{\text{ВП}}$, ммоль	$\frac{v_{\text{ВП}}}{v_{\text{хитозан}}}$	$-\Delta H^0$, Дж (эксперимент)	Конверсия, %	$-\Delta H_{\text{пол}}^0$, Дж	$-\Delta H_{\text{гидр}}^0$, Дж	$-\Delta H_{\text{сорб}}^0$, Дж	$-\Delta H_{\text{сорб}}^0$, кДж/моль
0.36708	0.99	18.354	36	9.250	6.578	2.526	6.9
0.36672	0.98	18.352	36	9.241	6.572	2.539	6.9
0.31202	0.84	16.125	39	8.518	5.329	2.278	7.3
0.24814	0.66	13.407	45	7.816	3.821	1.770	7.1
0.23248	0.63	12.703	47	7.649	3.450	1.604	6.9
0.19803	0.53	11.090	52	7.208	2.662	1.220	6.2
0.16564	0.44	9.607	59	6.841	1.902	0.864	5.2
0.12677	0.34	7.606	68	6.034	1.136	0.436	3.4
0.09231	0.25	5.815	80	5.169	0.517	0.129	1.4
0.08916	0.24	5.626	81	5.055	0.474	0.097	1.1

напряжении 30 Па, построен график $\lg \eta$ зависимости от $1/T$ (рис. 5) и рассчитана энергия активации вязкого течения. Из приведенных ниже данных видно, что энергия активации вязкого течения растворов привитых сополимеров и механической смеси полимеров заметно выше, чем для растворов хитозана: $E_a = 24.91, 39.81$ и 38.31 кДж/моль для растворов хитозана, привитого сополимера ВП–хитозан (1 : 1) и смеси хитозан–ПВП (1 : 1).

Качественное доказательство образования привитого сополимера ВП и хитозана проводили методом турбидиметрического титрования. На кривой изменения оптической плотности смеси гомополимеров (рис. 6) наблюдается две ступени, отвечающие различному осаждению гомополимеров (сначала хитозан, затем ПВП). При турбидиметрическом титровании продуктов полимеризации ВП в присутствии хитозана, инициируемой как персульфатом аммония, так и ДАК (рисунок относится к первому случаю), на кривой фиксируется лишь одна ступень, что свидетельствует об

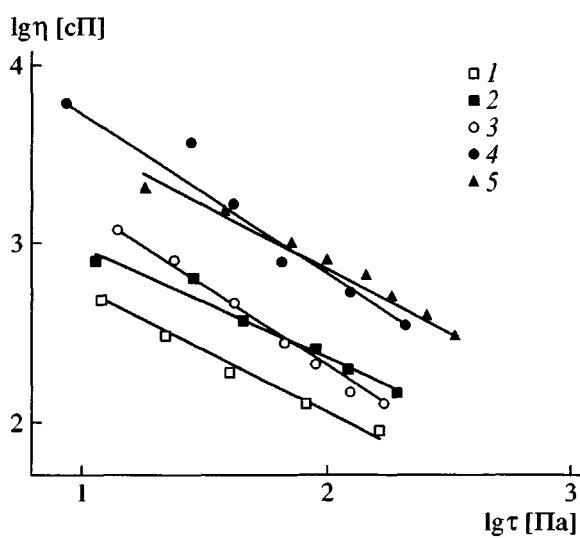


Рис. 4. Зависимость вязкости от напряжения для 2%-ных (мас. %) растворов полимеров хитозана и его смесей с ПВП для эквимольного соотношения: 1, 2, 5 – привитой сополимер ВП–хитозан, 3 – смесь хитозан + ПВП, 4 – 2%-ный раствор хитозана. $T = 345$ (1), 328 (2–4) и 300 К (5).

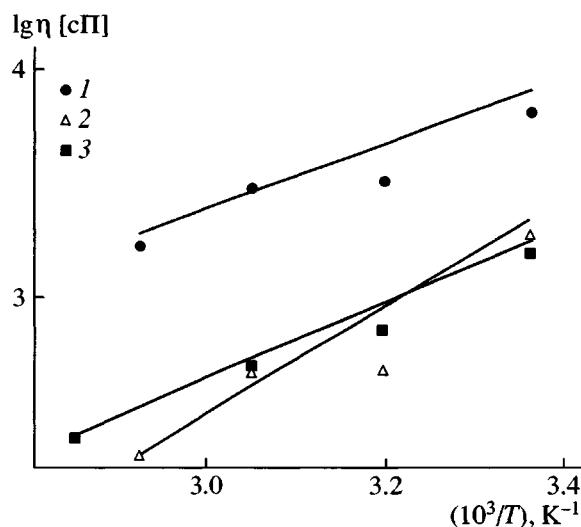


Рис. 5. Зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ при $\tau = 30$ Па, 328 К: 1 – 2%-ный раствор хитозана; 2 – смесь хитозан : ПВП (1 : 1 осново-моль); 3 – привитой сополимер (ВП : хитозан) (1 : 1 осново-моль).

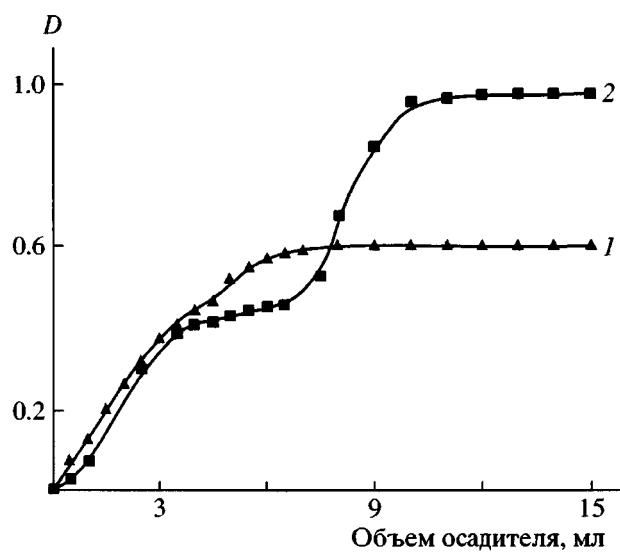


Рис. 6. Зависимость оптической плотности растворов продукта полимеризации ВП в присутствии хитозана (1) и смеси хитозан–ПВП эквимолярного состава (2) от объема добавленного осадителя. Концентрация полимера 0.5 мас. %. Осадитель изопропиловый спирт, 293 К.

образовании гибридного продукта – привитого сополимера ВП и хитозана.

Количественно реакция прививки охарактеризована на примере полимеризации ВП в присутствии хитозана, инициируемой персульфатом аммония. Из данных табл. 2 следует, что степень прививки (отношение количества заполимеризовавшегося мономера ВП к количеству хитозана) изменяется от 15 до 135%, а эффективность прививки (отношение количества мономера, вошедшего в привитой сополимер, к количеству заполимеризовавшегося мономера) – от 55 до 98% при увеличении отношения [ВП] : [хитозан] (табл. 2).

Исследованы структура и некоторые физико-механические свойства полученных привитых со-

Таблица 2. Привитая полимеризация ВП на хитозан ([хитозан] = 0.12 осново-моль/л; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3$ моль/л, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л, 333 К)

Соотношение ВП : хитозан, осново-моль	Степень прививки, мас. %	Эффективность прививки, %
0.25 : 1.0	15	55
1.0 : 1.0	50	80
1.0 : 0.25	135	98

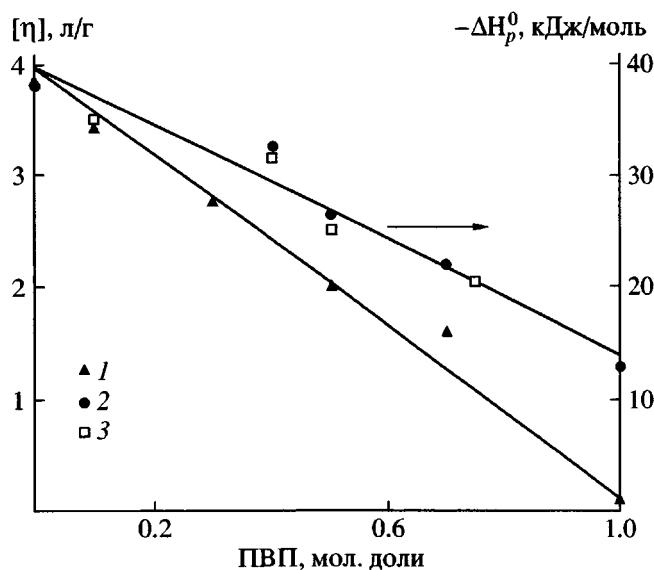


Рис. 7. Характеристическая вязкость механических смесей гомополимеров хитозана и ПВП (1), энталпии растворения механических смесей гомополимеров хитозана и ПВП (2) и пленок на их основе (3). Растворитель 2%-ный водный раствор CH_3COOH , 298 К. Соотношение компонентов – в осново-моль.

полимеров, гомополимеров и смесей хитозана с ПВП. Исследования проводили на пленочных образцах толщиной 200–300 мкм. Во всех случаях пленки были оптически прозрачными. Данные по энталпии растворения смесей гомополимеров хитозана и ПВП и пленок на их основе, характеристической вязкости растворов, из которых были отлиты пленки, представлены на рис. 7. Аддитивный характер изменения вязкости с изменени-

Таблица 3. Физико-механические свойства пленок модифицированного хитозана, полученных из водных растворов CH_3COOH (рН 3.8)

Состав пленки	Мольная доля ПВП	Предел прочности σ , МН/м ²	Модуль упругости E , %
Смесь гомополимеров	0.1	66.6	10
	0.2	88.2	12
	0.3	68.6	12
	0.8	32.3	35
Привитые сополимеры	0.2	42.1	70
	0.5	35.3	45
Хитозан	0.8	32.3	35
	–	31.4	8–10
ПВП	–	8.8	–

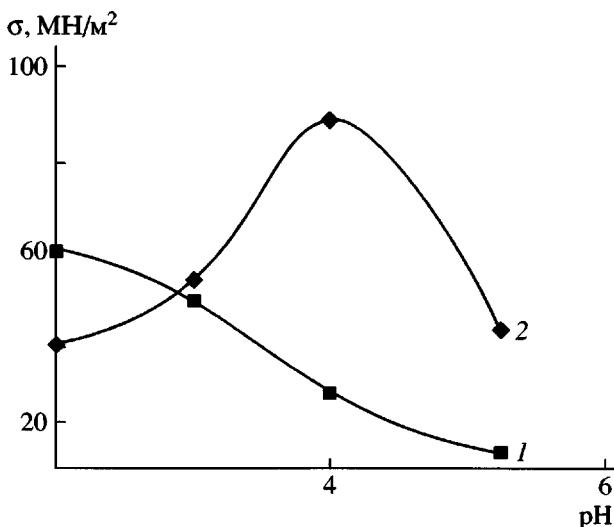


Рис. 8. Предел прочности σ , пленок на основе хитозана (1) и смеси гомополимеров хитозана с ПВП (1 : 0.25 осново-моль) (2), отлитых из растворов с разным значением pH.

ем состава смеси и совпадение в пределах ошибки эксперимента значений энталпий растворения пленочных образцов и смесей гомополимеров в одном и том же растворителе указывают на отсутствие каких-либо специфических или химических взаимодействий между гомополимерами в их композициях и на сохранение в них индивидуальной структуры гомополимеров. Вместе с тем эти данные свидетельствуют о термодинамической совместимости гомополимеров.

Результаты изучения физико-механических свойств пленок на основе смесей гомополимеров различного состава и привитых сополимеров представлены в табл. 3. Смесевые композиции на основе хитозана с ПВП и привитые сополимеры имеют улучшенные физико-механические показатели по сравнению с пленками из чистого хитозана. Зависимость прочности пленок от соотношения компонентов в сополимерах хитозан–ВП имеет экстремальный характер, причем наибольшая прочность наблюдается при содержании ВП 20 мол. %. Величина разрушающего напряжения возрастает в 3 раза для смесей гомополимеров по сравнению с немодифицированным хитозаном и лишь незначительно для привитых сополимеров. Относительное удлинение при разрыве увеличивается до 15% для смесей гомополимеров и существенно больше (до 70%) для привитых сополимеров против 8–10% для хитозана.

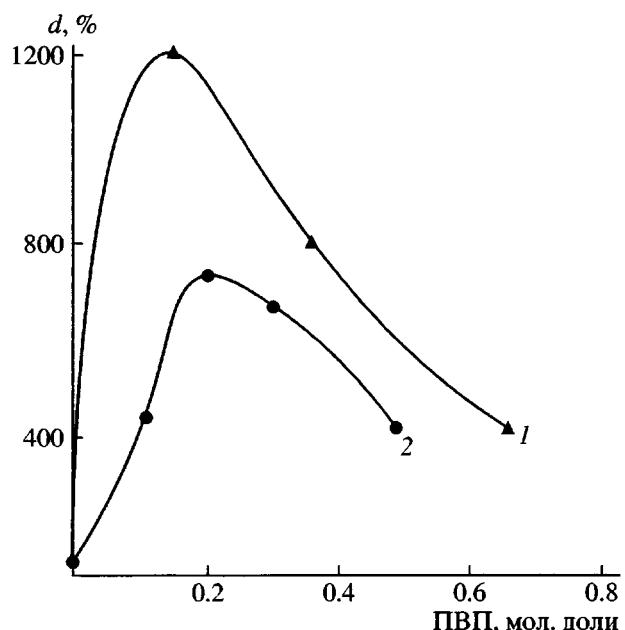


Рис. 9. Равновесное (предельное) влагопоглощение композиций на основе хитозана, находящихся в парах воды при 298 К, pH пленкообразующего раствора 3.8: 1 – привитые сополимеры с ПВП; 2 – смеси с ПВП.

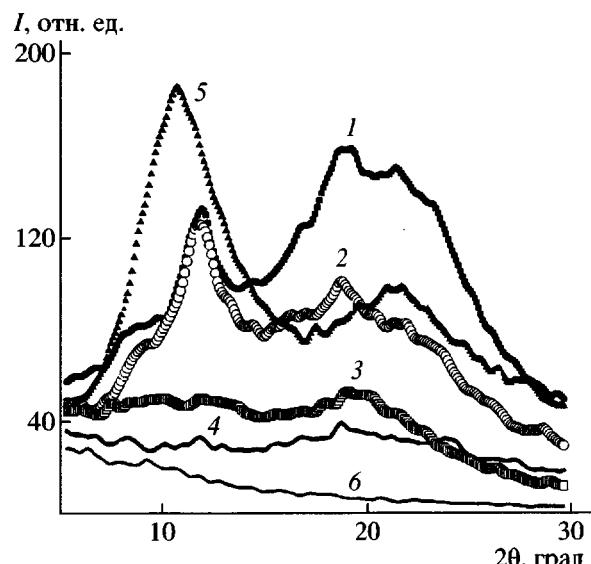


Рис. 10. Рентгеновские дифрактограммы пленок хитозана: 1 – смесь гомополимеров [хитозан] : [ПВП] = 1.0 : 0.25 осново-моль (рН пленкообразующего раствора 3.8); 2 – хитозан (рН пленкообразующего раствора 3.8); 3, 4 – привитой сополимер ВП–хитозан (1 : 1 и 0.25 : 1 осново-моль соответственно); 5 – ПВП; 6 – кювета без пленки.

Известно, что в случае ионогенных полимеров существенное влияние на физико-механические характеристики пленок оказывает pH среды, из

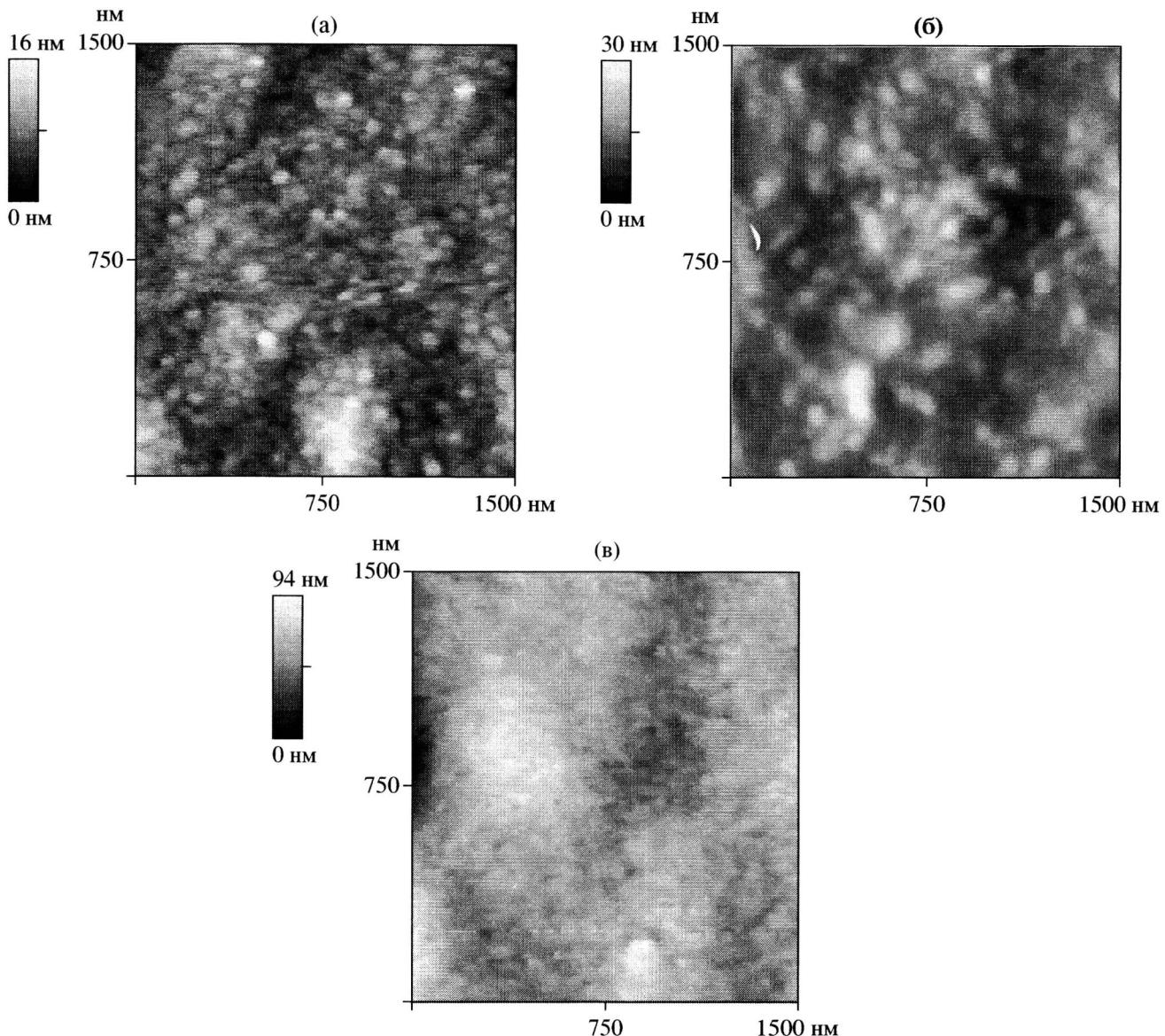


Рис. 11. Топография поверхности пленки хитозана (а), смеси гомополимеров хитозан + ПВП = 1 : 1 осново-моль (б) и привитого сополимера ВП–хитозан (1 : 1 осново-моль) (в).

которой они формируются. Из рис. 8 видно, что изменяя значение pH среды, можно повысить предел прочности даже чистого хитозана с ~30 (рН 3.8) до 60 МН/м² (рН 2.2).

Важной характеристикой пленок и мембран является их влагопоглощение. Показано, что для сополимеров хитозана и ПВП оно достигает 1200%, а для смесевых композиций при соотношении компонентов 1 : 0.25 осново-моль 600%, тогда как для гомополимера хитозана влагопоглощение составляет ~200% (рис. 9).

Различия свойств привитых сополимеров и смесей гомополимеров, по-видимому, обусловле-

ны образованием различных надмолекулярных структур и соответственно различием плотности упаковки макромолекул. Анализ пленок хитозана, ПВП, их смесей и привитых сополимеров методом рентгенографического анализа показал, что присутствие ПВП в смесевых композициях на основе хитозана не нарушает его регулярной структуры (рис. 10). Рассчитаны расстояния, соответствующие межцепной укладке макромолекул хитозана (табл. 4). В случае привитых сополимеров пленки имеют аморфную структуру, в результате чего наблюдаются шестикратное увеличение влагопоглощения и повышение деформации до 70% по сравнению с 10–15% при на-

Таблица 4. Угловое положение рефлексов и соответствующие межплоскостные расстояния для хитозана и его смесей с ПВП

Рефлексы	2θ, град	d, Å	2θ, град	d, Å
	хитозан		хитозан : ПВП = 40 : 60, осново-моль	
1	9.5 (9.7)	9.28 (9.13)	9.5	9.28
2	20.0 (20.1)	4.43 (4.41)	20.5	4.32

Примечание. В скобках – данные работы [25].

Таблица 5. Газопроницаемость пленок на основе хитозана и его смесей с ПВП

Пленки	Газопроницаемость, %				
	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
Хитозан	96.4	94.1	97.4	100	100
Хитозан : ПВП = 40 : 60 мол. %	98.2	96.1	97.4	100	100
Хитозан : ПВП = 20 : 80 мол. %	99.1	97.1	97.4	100	100

личии кристалличности в смесях гомополимеров (табл. 4).

Структуру пленочных композиций исследовали также методом атомно-силовой микроскопии. Топографии поверхностей пленок, полученных из смесей гомополимеров хитозана и ПВП, свидетельствуют о том, что в них сохраняется зернистая структура, присущая хитозану (рис. 11).

Для получения мембран, перевязочных материалов, искусственной кожи необходимы пленки, проницаемые по отношению к газам и жидкостям. Оказалось, что пленки, в которых хитозан находится в виде уксусно-кислой соли, непроницаемы для компонентов газовой смеси: CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄. При удалении CH₃COOH обработкой пленок 1%-ным раствором гидроксида натрия или водным раствором амиака с дальнейшим промыванием дистиллированной водой пленки становились газопроницаемыми (табл. 5). Видно, что состав композиций хитозан–ПВП не оказывает большого влияния на селективность газопроницаемости полученных пленок.

Таким образом, показана возможность управления физико-механическими свойствами биополимера хитозана путем модификации его привитой полимеризацией с ВП или при получении сме-

севых композиций на основе гомополимеров. Выявлена термодинамическая совместимость композиций на основе хитозана и ПВП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qurashi M.T., Blaik H.S., Allen S.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 46. № 2. P. 255.
2. *Shuguang Cao, Yanqiao Shi, Guanwen Chen* // *Polym. Bull.* 1998. V. 41. № 5. P. 553.
3. *Mochizuki Akira, Sato Yoshio, Ogawara Hisashi, Yamashita Shuzo* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37. № 12. P. 3375.
4. *Matsumura Shuichi, Cheng Han Ching, Minami Masahiro, Yoshikawa Sadao, Kariyone Takao* // *J. Oil Chem. Soc. Jpn.* 1989. V. 38. № 6. P. 492.
5. *Gref R., Rodrigues J., Couvreur P.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 27. P. 9861.
6. *Hitoshi Sashiwa, Yoshihiro Shigemasa, Rene Roy* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 12. P. 3905.
7. *Lanbaki E., Sicsic S., Le Goffic F.* // *Eur. Polym. J.* 1989. V. 25. № 4. P. 579.
8. *Вихорева Г.А., Гальбраих Л.С., Овсянин А.М., Панов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1003.
9. *Tao Sun, Peixin Xu, Qing Liu, Jian Xue, Wenming Xie* // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 15. № 39. P. 189.
10. *Doo Whan Kang, Hoo Rak Choi, Dong Keon Kweon* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 73. № 4. P. 469.
11. *Yazdani-Pedram M., Lagos A., Jaime Retuert P.* // *Polym. Bull.* 2002. V. 48. № 1. P. 93.
12. *Нудьга Л.А., Петрова В.А., Клишевич Н.В., Литвинова Л.С., Бабенко А.Ю., Шелегедин В.Н.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1712.
13. *Нудьга Л.А., Петрова В.А., Сергеева С.Н., Бочек А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 928.
14. *Lagos A., Reyes J.* // *J. Polym. Sci. Polym., Chem.* 1988. V. 26. № 4. P. 985.
15. *Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Тихобаева Я.Г., Пастухова Н.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 2. С. 353.
16. *Vasnev В.А., Тарасов А.И., Принадчев Д.А., Меняйло Ю.А., Гаркуша О.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1446.
17. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.В., Лысенков Е.Б., Нудьга Л.А., Марине-*

- ва В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.*
18. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
19. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Гермер Ю.Э. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 533.
20. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
21. Серенсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
22. Изволенский В.В., Дровенкова И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 10. С. 69.
23. Денисов В.М., Ушакова В.Н., Кольцов А.И., Панаргин В.Ф. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 3. С. 660.
24. Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 800.
25. Горбачева И.Н., Овчинников Ю.К., Гальбраих Л.С., Трофимов Н.А., Мажоров В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2512.

Structure and Properties of Vinylpyrrolidone–Chitosan Graft Copolymers and Homopolymer Mixtures

A. E. Mochalova*, L. A. Smirnova*, Yu. D. Semchikov*, K. V. Kir'yanov*,
Yu. N. Drozdov**, and I. I. Prusakova***

*Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Institute of Microstructure Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Ul'yanova 46, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

***Chemistry Research Institute, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—The structure of vinylpyrrolidone–chitosan graft copolymers and homopolymer mixtures was studied by the methods of X-ray analysis and atomic force microscopy. As was found, the graft copolymers have an amorphous structure, whereas the mixtures contain a crystalline fraction. Films of chitosan–vinylpyrrolidone mixtures and copolymers demonstrated enhanced strength, plasticity, and moisture absorption in comparison with a pure chitosan. In the synthesis of the graft copolymers, the specific features of free-radical polymerization of vinylpyrrolidone in acetic acid solutions of chitosan were revealed. The enthalpies of polymerization, hydrolysis, and sorption were calorimetrically determined for vinylpyrrolidone; they were –70.0, –28.0, and –6.9 kJ/mol, respectively.