

ВЛИЯНИЕ ГИДРОАКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

Н.В. Лосев, И.М. Липатова

Институт химии растворов РАН, Иваново, E-mail: aay@isc-ras.ru

THE INFLUENCE OF HYDROACOUSTIC ACTION AT FILM FORMING PROPERTIES OF CHITOSAN SOLUTIONS, CONTAINING SOLID FILLING AGENTS

N.V. Losev, I.M. Lipatova

Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, E-mail: aay@isc-ras.ru

ABSTRACT

The effectiveness of application of hydroacoustic action realized in rotor-pulsed device for production of finely divided materials on the base of chitosan solutions and solid filling agents was under study.

Интересными с практической и научной точек зрения модификаторами материалов на основе хитозанов (пленок, губок, гранул, капсул и др.) могут быть тонкодиспергированные твердые наполнители. Использование наполнителей позволяет не только удешевлять материалы из дорогостоящего хитозана [1], но и придавать им новые свойства при использовании функциональных нерастворимых ингредиентов [2]. При получении тонкодисперсных суспензий в воде и других растворителях весьма успешным является использование гидроакустического воздействия, реализуемого в высокоскоростных роторно-импульсных аппаратах (РИА) [3]. Основным конструктивным признаком этих аппаратов является наличие чередующихся неподвижных и вращающихся цилиндров с прорезями. В таких аппаратах наиболее важными факторами воздействия на жидкофазные материалы являются ультразвуковые колебания и, соответственно, кавитация, а также высокие сдвиговые напряжения, которым жидкость подвергается в узких (0,1–0,5 мм) зазорах между элементами ротора и статора. Действие этих факторов на суспензии, в которых дисперсионной средой являются растворы полимеров, вызывает целый ряд взаимосвязанных эффектов, включая механоиницируемые химические процессы как в полимере, так и на поверхности разрушаемых частиц твердой фазы.

Цель настоящей работы состояла в выявлении закономерностей диспергирования твердого наполнителя в растворах хитозана при гидроакустическом воздействии, а также в изучении влияния этого воздействия на пленкообразующую способность получаемых суспензий. В качестве модельных твердых наполнителей были использованы фракционированный кварцевый песок (фракции 160; 100; 50 и 30 мкм) и аэросил с размером частиц (агрегатов) 0,4–1,4 мкм.

Наполнители вводили в растворы хитозанов с М.м. 87 (Х-87), 120 (Х-120) и 500 (Х-500) кДа. Образцы хитозанов предоставлены ЗАО «Биопрогресс». Использовали исходные растворы с концентрацией 0,5–4 мас% хитозана в 2%-ной уксусной кислоте.

Пленки из механически активированных и исходных суспензий формовали сухим способом. Суспензии наливали в плоские кюветы из оргстекла и выдерживали при комнатной температуре на воздухе в течение суток до полного высыхания. Толщина пленок 20–50 мкм.

При гидроакустическом воздействии частицы дисперсии разрушаются главным образом за счет действия ударных волн и микроструек жидкости, источником которых являются схлопывающиеся кавитационные пузырьки [4]. Для оценки эффективности диспергирования в данной работе использовали удельную величину вскрываемой поверхности, получаемую математической обработкой гистограмм распределения по размеру частиц (лазерный дифракционный анализатор частиц «ANALYSETTE 22» COMPACT). Как показали результаты экспериментов, при заданной интенсивности

воздействия факторами, определяющими эффективность диспергирования, являются: исходный размер частиц наполнителя, содержание твердой фазы в суспензиях и концентрация хитозана в использованных растворах. Было установлено, что эффективность диспергирования возрастает с увеличением исходного размера частиц, а также содержания твердой фазы в обрабатываемых суспензиях.

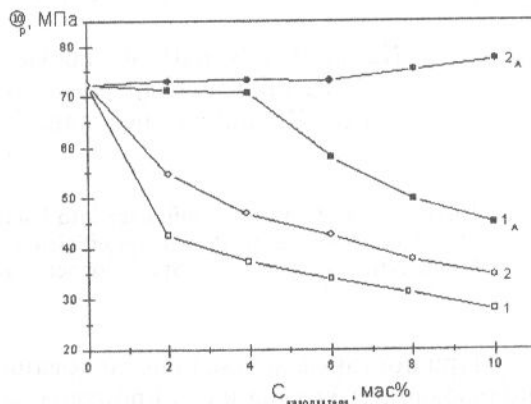
Большую роль при гидроакустическом диспергировании играют реологические свойства среды. С увеличением концентрации хитозана в дисперсионной среде эффективность диспергирования снижается сначала незначительно, а при достижении некоторой критической концентрации начинается резкое подавление процесса. Монотонное снижение эффективности диспергирования связано с увеличением диссипации энергии и снижением энергии соударений за счет демпфирующего действия среды. Кроме того, с увеличением концентрации возрастает вязкость растворов, при достижении некоторого критического значения которой начинается подавление кавитации. Критические концентрации полимеров, соответствующие резкому снижению диспергирующего эффекта, увеличивались с уменьшением молекулярной массы в ряду хитозанов: X-500, X-120, X-87 (1,8; 2,5 и 3,0 мас% соответственно).

Физико-механические свойства полимерных материалов, содержащих наполнитель, определяются как размером частиц дисперсной фазы, так и величиной межфазных энергий. Одним из способов снижения энергии межфазного натяжения при получении наполненных полимерных материалов является прививка полимера на поверхности частиц наполнителя, инициируемая химически или путем различных физических воздействий [5]. В нашем случае, когда интенсивному механическому воздействию подвергается водный раствор линейного полисахарида в присутствии неорганического наполнителя, образование химических связей на межфазных границах возможно за счет рекомбинации макрорадикалов деструктируемого полимера с активными центрами на поверхности частиц.

Весомый вклад в изменение пленкообразующих свойств исследуемых суспензий вносят механоиницируемые структурные процессы в самом растворе хитозана, выступающем в роли дисперсионной среды. Ранее нами было показано, что при интенсивных механических воздействиях происходит разрушение агрегатов ассоциированных молекул в растворах хитозана [6], что создает предпосылки для формирования на его основе пленки с более совершенной структурой.

Суммарным следствием измельчения частиц твердой фазы, снижения энергии межфазного натяжения и повышения структурной однородности дисперсионной среды при гидроакустическом воздействии на исследуемые суспензии является повышение механической прочности сформированных из них пленок. Из данных, представленных на рисунке, следует, что наибольший эффект активации наблюдается для образца с наименьшим исходным размером частиц (аэросил). Для этого образца уменьшения размера частиц в результате механической обработки зафиксировано не было. В данном случае решающую роль, очевидно, играют механоиницируемые эффекты на межфазных границах, роль которых возрастает с увеличением удельной поверхности твердой фазы. При отсутствии измельчения механоиницируемая прививка хитозана возможна за счет возникновения активных центров при кавитационной эрозии поверхности частиц.

Таким образом, продемонстрирована высокая эффективность использования гидроакустического воздействия при получении тонких дисперсий на основе растворов хитозанов и твердых наполнителей.



Зависимости разрывной нагрузки пленок, полученных из суспензий на основе 4%-ного раствора хитозана X-120, от содержания в них твердой фазы: 1, 1_А — кварцевый песок (фракция 30 мкм), 2, 2_А — аэросил. Индекс «А» — суспензии, обработанные в РИА

ЛИТЕРАТУРА

1. Устинов М.Ю., Вихорева Г.А., Артеменко С.Е. и др. Получение и исследование свойств угольно-хитозановых пленок // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 1916–1921.
2. Озерин А.Н., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А. и др. Нанокompозиты на основе модифицированного хитозана и оксида титана // Высокомолек. соед. Сер. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 983–989.
3. Балабышко А.М., Зимин А.И., Ружицкий В.П. Гидродинамическое диспергирование.— М.: Наука, 1998. 306 с.
4. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах.— М.: Химия, 1983. 192 с.
5. Иванчев С.С., Дмитренко А.В. Полимеризационное наполнение методом радикальной полимеризации как способ получения композиционных материалов // Успехи химии. 1982. Т. LI. №7. С. 1178–1200.
6. Корнилова Н.А., Липатова И.М., Морыганов А.П. Влияние интенсивных механических воздействий на состояния водных растворов хитозанов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 42–43.