

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЛЕНОК ХИТОЗАНА

*Е.Н. Федосеева**, *М.Ф. Алексеева**, *В.П. Нистратов**, *Л.А. Смирнова***

*ЗАО «Био Технологии», Нижний Новгород, E-mail: biotech@sandy.ru

**ННГУ им Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, E-mail: smirnova_la@mail.ru

MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CHITOSAN FILMS

*E.N. Fedoseeva**, *M.F. Alekseeva**, *V.P. Nistratov**, *L.A. Smirnova***

*»Bio Technology», N.Novgorod, E-mail: biotech@sandy.ru

**NNSU, N.Novgorod, E-mail: smirnova_la@mail.ru

ABSTRACT

Tensile-strength properties of chitosan films extremely depend on molecular weight, augmentation of a low-molecular fraction considerably reduces fastness of films. Chitosans from 8.6.104 show the ability to forcedly-elastic deformations. Impact of degree of deacetylation, and dissolvent on properties of films is caused by structural differences.

В настоящее время резко возросла востребованность природных полимеров благодаря возобновляемости источников сырья, способности к биodeградации и присущему только им комплексу свойств. Среди областей, где уже применяются второй по распространенности в природе полисахарид хитин и его производные, можно назвать медицину, сельское хозяйство, косметическую промышленность. Из множества производных хитина ведущее место занимает хитозан. Этот полисахарид легко растворим в доступных растворителях, нетоксичен, биосовместим с тканями живых организмов, способен к утилизации в природе посредством биodeградации, является мощным комплексообразователем. Целый ряд перспективных направлений использования хитозана основан на его хорошей пленкообразующей способности. Это мембраны различного функционального назначения, упаковочные материалы, перевязочные материалы и т. п. Однако крупномасштабное применение хитозана в виде пленок сдерживается низким уровнем их физико-механических свойств.

Известно, что такие характеристики, как средняя молекулярная масса, степень деацетилирования, оказывают существенное влияние на вязкость растворов хитозана, а соответственно, и на деформационно-прочностные свойства его пленок. Выявлено [1], что свойства пленок хитозана зависят также от состава растворителя, из которого они сформированы. Мы полагаем, что такое различие деформационно-прочностных характеристик пленочных образцов связано с различиями в организации структуры пленок на надмолекулярном уровне.

Целью данной работы явилось изучение влияния молекулярной массы и степени деацетилирования хитозана, а также состава растворителя на деформационно-прочностные свойства пленок, полученных методом полива из растворов, связи механических свойств пленок с их структурой.

В качестве растворителей хитозана были использованы водные растворы соляной и уксусной кислот различных концентраций. Испытания физико-механических свойств

пленок проводили с помощью разрывной машины Zwick Roel в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью 50 мм/мин. Точность определения параметров составила 0,2%. Методом рентгено-структурного анализа исследовали влияние степени кристалличности на прочность пленок и способность хитозана к рекристаллизации в пленках при обработке их раствором щелочесодержащего осадителя.

В таблице представлены результаты испытаний пленок хитозана различной молекулярной массы.

Деформационно-прочностные характеристики пленок хитозана различной молекулярной массы, полученных из растворов с различным содержанием уксусной кислоты

M·10 ⁻⁴	C _D , %	σ, Н/мм ²		ε, %	
		c _{ук} = 2 мас.%	c _{ук} = 6 мас.%	c _{ук} = 2 мас.%	c _{ук} = 6 мас.%
3,8	81	74,6	82,6	3,6	4,8
8,6	92	85,3	79,6	2,7	14,7
8,6	82	70,5	—	5,0	—
13,6	80	98,1	92,9	7,1	5,4
23,0	82	95,5	71,6	4,3	5,2
30,9	73	71,5	74,0	5,7	6,4

Из таблицы видно, что зависимость величины разрушающего напряжения и деформационных свойств пленок от молекулярной массы хитозана носит экстремальный характер, при этом различие в прочности составляет ~40%, а относительного удлинения при разрыве в 2–2,5 раза. Снижение прочности для образцов с высокой молекулярной массой, возможно, связано с неполным разрушением нативной структуры твердого хитозана при растворении и сохранением ассоциатов макромолекул хитозана в растворе. Это предположение подтверждается неоднородностью структуры пленок и более высокой по сравнению с другими образцами степенью кристалличности — 39,2% для хитозана с M = 3,09·10⁵ против 16–17% для хитозанов с меньшей молекулярной массой (рис., кривые 1, 2, 8).

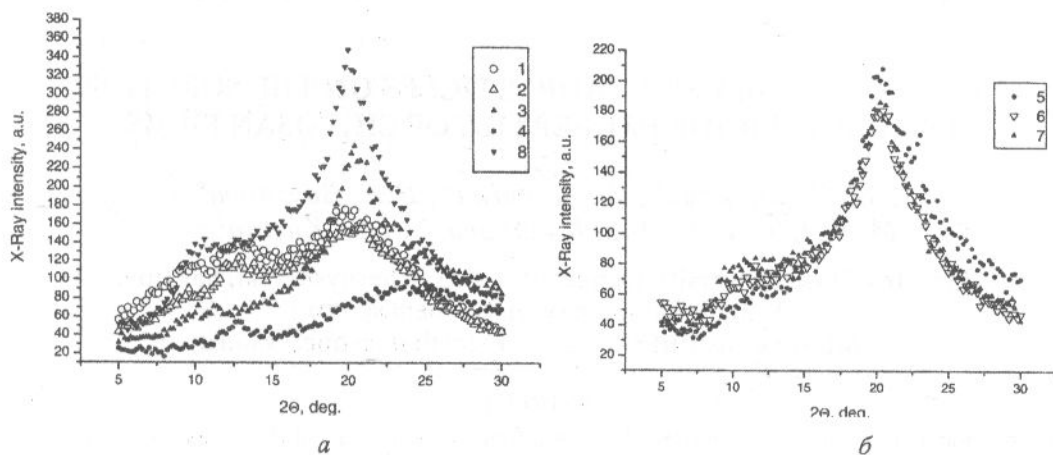
Вместе с тем мы не исключаем и влияния степени деацетилирования, которая для данного образца заметно ниже, чем для других взятых для исследования образцов. Действительно, сравнение прочности пленок хитозана одинаковой молекулярной массы (M = 8,6·10⁴), но с различной степенью деацетилирования (92 и 82%), отлитых из водного раствора уксусной кислоты с c_{ук} = 2 мас.%, показывает, что первые более прочны. С другой стороны, необходимо отметить, что эти пленки хрупко разрушаются, тогда как пленки из хитозана с меньшей степенью деацетилирования характеризуются способностью проявлять вынужденно-эластическую деформацию, т. е. способность к ориентации.

Обращает на себя внимание то, что увеличение содержания уксусной кислоты в составе растворителя может приводить к росту относительного удлинения при разрыве в 5–6 раз (см. табл.), а также влияет на характер зависимости σ = f(ε): большее содержание уксусной кислоты в исходном растворе хитозана способствует возникновению вынужденно-эластических деформаций при растяжении пленок хитозана. Следует подчеркнуть, что это явление начинает проявляться для хитозанов с M ≥ 8,6·10⁴, т. е. зависит от молекулярной массы. Поскольку соотношение аморфной и кристаллической областей в структуре пленок при этом практически не меняется (см. рис., кривые 1, 2), мы полагаем, что уксусная кислота, остающаяся в составе пленок хитозана при доведении их до постоянной массы, выполняет роль пластификатора.

В связи с этим представлялось необходимым проверить, изменяется ли прочность и степень кристалличности хитозана в пленках при переводе аминок групп хитозана из солевой в основную форму. Для этого пленки обрабатывали раствором NaOH. Показано, что для пленок хитозана, сформированных из водных растворов уксусной кислоты, на-

блюдается некоторое повышение прочности и понижение пластических свойств при выдерживании их в водном растворе смеси NaOH (5%) и Na₂SO₄ (6%) в течение часа, что подтверждает пластифицирующий эффект уксусной кислоты. Степень кристалличности при этом практически не изменяется (см. рис., кривые 2, 6).

Принципиально другая картина наблюдается для пленок, сформированных из водного раствора HCl. Пленка хитозана ($M = 8,6 \cdot 10^4$) при выдерживании в щелочном растворе из полностью аморфной превращается в образец с высокой степенью кристалличности (см. рис., кривые 3, 4).



Рентгенограмма пленочных образцов хитозанов различной молекулярной массы:
 $8,6 \cdot 10^4$ — (1-4, б), $3,8 \cdot 10^4$ — (5), $1,36 \cdot 10^5$ — (7), $3,08 \cdot 10^5$ — (8);
 полученных из раствора хитозана с хтз = 2 мас.% в:
 водном растворе CH₃COOH (2 мас.%) — (2, 5-8);
 водном растворе CH₃COOH (6 мас.%) — (1);
 водном растворе HCl (0,2н) — (3, 4);
 обработаны водным раствором NaOH (5 мас.%) и Na₂SO₄ (6%) — (3, 5-7).

Необходимо отметить, что прочность пленок хитозана связана также с характером молекулярно-массового распределения. Выявлено значительное влияние на прочность присутствия в высокомолекулярном образце олигомерных фракций. Специальными опытами показано, что добавление в высокомолекулярный образец всего лишь 0,5 мас. % олигохитозана приводит к снижению прочности пленок в несколько раз.

Таким образом:

- показана экстремальная зависимость деформационно-прочностных свойств пленок хитозана от молекулярной массы;
- в пленках хитозана с $M \geq 8,6 \cdot 10^4$ наблюдается вынужденно-эластическая деформация;
- увеличение содержания низкомолекулярной фракции в образцах хитозана приводит к значительному снижению прочности пленок;
- зависимость деформационно-прочностных характеристик пленок от степени деацетилирования, а также состава растворителя обусловлена различиями в организации их надмолекулярной структуры и степени кристалличности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Матушкина Н.Н. и др. Зависимость некоторых структурных и транспортных свойств хитозановых пленок от условий их формирования и характеристик полимера // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2000. Т. 42. №2. С. 333-339.