

НАБУХАНИЕ В ВОДЕ ПЛЕНОК СМЕСЕЙ ХИТОЗАНА С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛУТАРОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ

И.С. Тюкова, А.И. Суворова, О.А. Кравченко, П.Е. Ламмерт

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Екатеринбург, E-mail: Irina.Tyucova@usu.ru

SWELLING IN WATER OF THE CHITOSAN-POLY(ETHYLENE OXIDE) FILMS MODIFIED BY GLUTAR ALDEHYDE

I.S. Tyucova, A.I. Suvorova, O.A. Kravtchenko, P.E. Lammert

The Ural state University, Ekaterinburg, E-mail: Irina.Tyucova@usu.ru

ABSTRACT

For modified by glutar aldehyde films produced from two samples of chitosan and poly(ethylene oxide) maximal dependence of equilibrium swelling in water is shown. These extreme points corresponded to PEO concentration in the films where crystalline polymer in the individual phase is separated.

Хитозан, продукт дезацетилирования природного полимера – хитина, находит широкое применение в разных областях жизнедеятельности человека. Пленки хитозана характеризуются высокими сорбционными свойствами по отношению к воде, ионам металлов, органическим молекулам, что делает перспективным их использование в качестве разделительных мембран для различных жидких смесей. Однако растворимость этих пленок в воде и недостаточная механическая прочность ограничивают область их использования. Химическая модификация пленок путем сшивки макромолекул хитозана и его смешение с синтетическими полимерами, обладающими высокими пленкообразующими свойствами, позволяют решить эту проблему.

Задача данной работы состояла в изучении сорбционной способности по отношению к воде пленок, полученных из смесей хитозана и полиэтиленоксида разного состава. Поверхность пленок модифицировали путем сшивания макромолекул хитозана глутаровым альдегидом.

Объектами исследования служили два образца хитозана: хитозан-1 производства ЗАО “Биопрогресс” (г. Щелково) с $M_n = 3,5 \cdot 10^5$ и степенью замещения (СЗ) 65%; хитозан-2 Алексинского химкомбината (г. Тула) с $M_n = 5,3 \cdot 10^5$ и СЗ = 62%. В качестве синтетического компонента использовали полиэтиленоксид (ПЭО) производства Polysciences Inc. (Германия) с молекулярными характеристиками $M_w = 1,2 \cdot 10^6$, $M_n = 6,8 \cdot 10^4$, $M_z = 5,1 \cdot 10^6$. Степень кристалличности ПЭО, определенная рентгенографически, составляла 47,6%. Пленки смесей полимеров получали из растворов в 2%-ной уксусной кислоте поливом на полиэтиленовую подложку. Испарение растворителя из раствора ПЭО – хитозан – уксусная кислота с разным соотношением полимеров проводили при атмосферном давлении в термостате при 50°C в течение 3 сут., затем в вакуумном шкафу при той же температуре и остаточном давлении ~100 Па. Сушку вели до постоянной массы пленок. Для придания пленкам смесей нерастворимости в воде в трехкомпонентный раствор добавляли глутаровый альдегид, сшивающий макромолекулы хитозана по аминным группам. При изменении состава пленок смесей хитозан – ПЭО количество глутарового альдегида по отношению к хитозану оставалось постоянным. Варьируя концентрацию глутарового альдегида от 0,05 до 5,00 масс.%, получали пленки с разной степенью сетчатости.

Структуру пленок исследовали с помощью оптического поляризационного микроскопа марки “Olympus B51” и методом ДТА. Взаимодействие пленок с водой изучали, оценивая кинетику их набухания в жидкой среде весовым методом.

Микроскопически и методом ДТА показано, что оба образца хитозан и их смеси с ПЭО (при содержании последнего от 0 до 30 масс.%) имеют однородную изотропную структуру. В системах, содержащих 40 масс.% ПЭО наблюдали крупные сферолитные структуры с отрицательным знаком сферолита, характерного для ПЭО. Размер сферолитов в образцах пленок уменьшался при возрастании содержания в них синтетического полимера.

Кинетические кривые набухания в воде пленок смесей, полученных из ПЭО и отличающихся по молекулярной массе хитозанов, модифицированных (сшитых) различным количеством глутарового альдегида, имели вид, характерный для ограниченно набухающих систем. Такой вид сохранялся для пленок, содержащих до 50 масс.% ПЭО, при содержании сшивающего агента до ~ 0,05 масс.% (от массы хитозана, что составляло примерно одну сшивку на 250 звеньев цепи). При этом равновесная степень набухания пленок закономерно монотонно возрастала при уменьшении количества сшивающего агента в смеси.

Изменение этого параметра при увеличении содержания ПЭО в смеси носило более сложный характер, как это показано на рисунке для смесей ПЭО с хитозаном-1 и хитозаном-2, сшитых 0,05 масс.% глутарового альдегида. В обеих системах изменение степени равновесного набухания пленок с составом характеризуется кривой с максимумом при содержании ПЭО в смеси ~ 30 масс.%. При этом пленки, содержащие хитозан-2, молекулярная масса которого больше, характеризуются значительно меньшими величинами степени набухания, что подтверждает общеизвестную взаимосвязь молекулярной массы полимера и его растворимости. Аналогичный вид имели такие зависимости и для смесей, которые содержали большие количества глутарового альдегида.

Возрастание степени набухания пленок обеих систем при увеличении содержания ПЭО в смеси от 0 до 30% может быть связано с возрастанием содержания в них водорастворимого полимера. Наблюдаемое резкое снижение этого параметра при концентрации ПЭО в смеси более 30%, обусловлено структурными изменениями, происходящими в пленке при изменении состава. Согласно данным поляризационной микроскопии и ДТА, именно при содержании ПЭО в пленке 30% кристаллический полимер выделяется в самостоятельную сферолитную фазу. В процессе формирования пленки кристаллизация ПЭО и сшивание хитозана глутаровым альдегидом протекают одновременно, формируя структуру взаимопроницающих сеток, препятствующих набуханию и растворению пленки.

Полученные закономерности коррелируют с данными работы [1], в которой методом малоуглового рассеяния нейтронов исследовали структуру, влияющую на прочность и относительное удлинение пленок смесей хитозана ($M_w = 4 \cdot 10^5$, $SZ = 96\%$) и ПЭО ($M_n = 6 \cdot 10^5$). Авторами [1] обнаружено формирование однородной структуры с размерами микрогетерогенных образований 40–50 нм в смесях хитозан – ПЭО состава 80/20, которая обеспечивала лучшие механические характеристики пленок.

Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют связать обнаруженные в [1] изменения свойств пленок смесей ПЭО – хитозан со структурными превращениями, происходящими при изменении состава. Выделение ПЭО в отдельную кристаллическую фазу при больших его концентрациях в сшитых смесях с хитозаном ведет к ухудшению механических свойств пленок, обнаруженному в [1], и, как следует из приведенных выше данных, резко сокращает способность пленок к водопоглощению. Полученные результаты изучения набухания пленок в воде позволяют определить область составов смесей хитозан – ПЭО, обладающих большим водопоглощением, что может быть использовано при исследовании селективности действия таких систем при разделении водно-органических смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 04-03-96087.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.Л., Кельберг Е.А., Брошников С.В., Евменко Г.А. //Высокомолек. соед. 2001. Т. 43Б. № 10. С. 1856.