

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

*А.О. Чернышенко**, *Т.А. Аكوпова***, *Г.К. Семенова***, *А.С. Кечекьян***,
*Л.В. Владимиров***, *А.Н. Зеленецкий***, *Г.А. Вихорева**

*Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,
Москва, E-mail: ashenwizard@mtu-net.ru

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, E-mail: akopova@ispm.ru

CHITOSAN-BASED POLYMER MATERIALS WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

*A.O. Chernyshenko**, *T.A. Akopova***, *G.K. Semenova***, *A.S. Kechekryan***,
*L.V. Vladimirov***, *A.N. Zelenetski***, *G.A. Vikhoreva*

*Moscow State Textile University, Moscow, E-mail: ashenwizard@mtu-net.ru

**Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences,
Moscow, E-mail: akopova@ispm.ru

ABSTRACT

The mechanical characteristics of the films of PVA blends with different content of low-weight-molecular chitosan as well as those made of chitosan/PVA graft-copolymers are investigated. It was shown that the films made of these materials have much better mechanical properties than the films prepared from neat PVA-homopolymer.

Полимерные материалы на основе хитозана и его производных успешно разрабатываются в течение последних лет как в России, так и за рубежом. В то же время продолжают исследования с целью улучшения их механических и физико-химических свойств. В смесях с синтетическими полимерами хитозан может быть носителем или сорбентом биологически активных веществ, а также придавать синтетическим полимерам гидрофильные свойства, биосовместимость и способность к биодegradации. Практический интерес представляет использование полимерных систем, содержащих хитозан, в качестве ионообменников, суперадсорбентов, разделительных мембран, пленочных и губчатых перевязочных материалов, оболочек для капсулирования лекарственных форм, матриц (часто в виде геля) для лекарственных препаратов с пролонгированным выделением, гидрогелей и т.д. [1, 2]. В ряде работ, посвященных исследованию свойств систем на основе хитозана и поливинилового спирта, продемонстрирована перспективность использования таких композиций, в частности в биотехнологии и биомедицине [3–6].

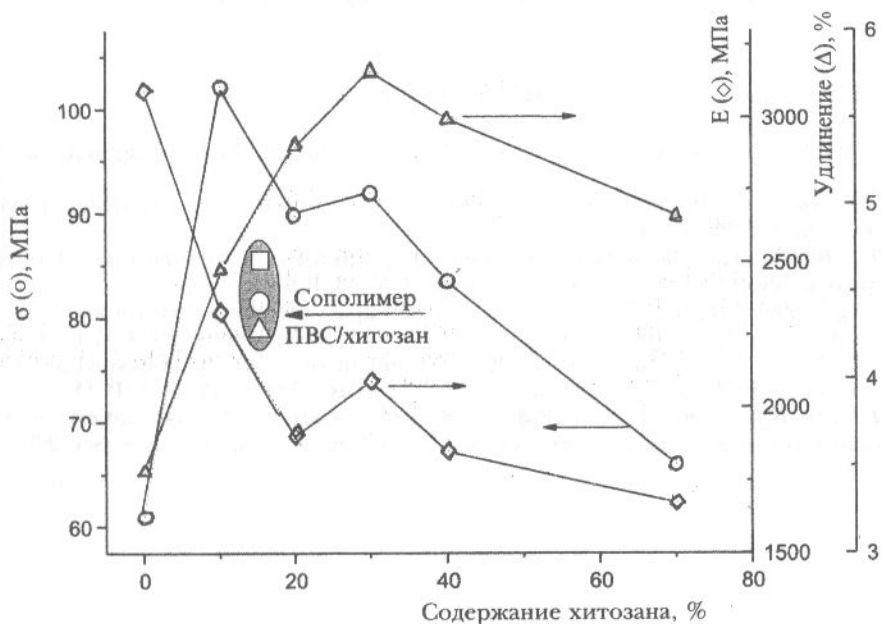
В данной работе исследовано влияние состава и метода получения полимерных пленок на основе хитозан – поливинилового спирта (ПВС) на их физико-механические свойства. В условиях механохимического воздействия на твердую реакционную смесь хитина, поливинилацетата (ПВА) и едкого натра были получены привитые сополимеры хитозана с ПВС, растворимые в нейтральной водной среде при низкой и умеренной температуре. Ожидалось, что введение хитозана через нейтральные, а не кислотные растворы существенно улучшит физико-механические свойства пленок и расширит области применения полимерных материалов на основе хитозана.

Для приготовления модельных смесевых пленок использовали 10%-ный водный раствор ПВС ($M_w = 100000$, степень дезацетилирования 0,99, Mowiol) и 10%-ный раствор полученного твердотельным экструзионным синтезом хитозана

(ИСПМ РАН, $M_w = 60000$, степень дезацетилирования 0.90) в 2%-ной уксусной кислоте. Массовое содержание хитозана в смеси составляло от 10 до 70%. Привитой сополимер хитозана с ПВС, содержащий 15 мас.% хитозана (степень дезацетилирования обоих полимеров 95–99%), был получен в полупромышленном двухшнековом экструдере фирмы "Verstorff" (Германия) с диаметром шнеков 40 мм и контролируемым электрообогревом при равном мольном соотношении хитин/ПВА. Процесс проводили последовательно при 180°C для дезацетилирования хитина (при 5-кратном мольном избытке едкого натра) и при 60°C для дезацетилирования ПВА. Содержание хитозана в сополимере рассчитывали на основе соотношения интенсивностей полос поглощения деформационных колебаний первичных аминогрупп хитозана в районе 1600 см^{-1} и метиленовых групп ПВС при 850 см^{-1} в ИК-спектрах отлитых из водного раствора (рН 7,1) пленок.

Композитные пленки сушили при температуре 50°C в течение 2–3 ч. Общее количество взятого раствора рассчитывали для получения пленок толщиной около 100 мкм. Удаление избытка кислоты из пленок, приготовленных из смешанных растворов хитозана и ПВС, и кондиционирование пленок проводили, выдерживая их в течение трех недель в вакуумированном эксикаторе над насыщенным раствором K_2CO_3 . Для модельных пленок показано, что при содержании хитозана вплоть до 40 масс.% образуются оптически прозрачные пленки, при длительном выдерживании в воде которых не наблюдается кристаллизации ПВС.

На рисунке приведены результаты механических испытаний пленок, проведенных на универсальной разрывной машине AG-E (Shimadzu, Japan) при скорости 5 мм/мин.



○ — Прочность, МПа ◇ — Модуль упругости, МПа △ — Удлинение, %

Зависимость прочности, модуля упругости и относительного удлинения пленок от содержания хитозана

Все полученные пленки в отличие от пленок из чистого хитозана обладают хорошей механической прочностью (модуль упругости 3550 МПа, предельное напряжение при разрыве 70 МПа, относительное удлинение 3,0% при относительной влажности 44% и температуре 20°C для образца с содержанием хитозана 20 мас.%). Увеличение содержания хитозана в смеси приводит к снижению относительного удлинения и росту модуля упругости и, как следствие, к увеличению хрупкости пленок. Прочность всех исследованных пленок, даже содержащих значительное (70%) количество относительно низкомолекулярного хитозана, не обладающего хорошими пленкообразующими свойствами, выше, чем у пленки из

чистого ПВС. Последнее, по-видимому, обусловлено как образованием сетки межмолекулярных водородных связей между хитозаном и ПВС, так и спецификой морфологии пленок: равномерным распределением дисперсной фазы (хитозан) в дисперсионной среде (ПВС). Пленки из растворов сополимера показывают увеличение модуля упругости при снижении прочности на разрыв по сравнению с модельной пленкой с близким соотношением компонентов в смеси.

Дифрактограмма сополимерной пленки представляет собой типичную дифрактограмму чистого ПВС. Степень кристалличности ПВС растет при выдерживании пленки при 100%-ной влажности и последующем прогреве при 120°C. Дифрактограммы всех модельных пленок из смешанных растворов полимеров представляют собой суперпозицию основных рефлексов хитозана и ПВС, при этом степень кристалличности компонентов в смеси низка.

Проведенные исследования показывают, что низкомолекулярный хитозан, полученный твердотельным экструзионным синтезом, и водорастворимые привитые сополимеры на его основе могут быть использованы для получения биосовместимых биоразлагаемых полимерных материалов с уникальными сорбционными, флокуляционными и антимикробными свойствами, присущими хитозану, с сохранением хороших механических характеристик, например, при производстве поливинилспиртовых волокон для придания им новых свойств. Растворимость полученных графт-сополимеров хитозана в воде в физиологически приемлемых условиях позволит существенно расширить области его биомедицинского применения при работе с чувствительными к изменению рН среды лекарственными препаратами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 04-03-32765).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kumar M.N.V.R.* A review of chitin and chitosan applications // *Reactive&Functional Polymers*. 2000. V. 46. P. 1.
2. *Belyaev E. Yu.* New medical materials based on modified polysaccharides (review) // *Pharmaceutical Chem. J.* 2000. V. 34. N. 11. P. 607.
3. *Wang T., Turhan M., Gunasekaran S.* Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel // *Polym. Int.* 2004. V. 53. P. 911.
4. *Tan T., Wang F., Zhang H.* Preparation of PVA/chitosan lipase membrane reactor and its application in synthesis of monoglyceride // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2002. V. 18. P. 325.
5. *Mangala E., Kumar T.S., Baskar S., Rao K.P.* Development of Chitosan/Poly(vinyl alcohol) blend membranes as burn dressings // *Trends Biomater. Artif. Organs*. 2003. V. 17. N. 1. P. 34.
6. *Kim S.J., Lee K.J., Kim S.I., Lee K.B., Park Y.D.* Sorption Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Interpenetrating Polymer Network Hydrogels // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 90. P. 86.