

УДК 547.995.12

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ХИТОЗАНА
РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ**

© 2008 г.

Е.Н. Федосеева, М.Ф. Алексеева, Л.А. Смирнова

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

enfedoseeva@front.ru

Поступила в редакцию 23.07.2008

Исследованы деформационно-прочностные характеристики пленок хитозана различной молекулярной массы и степени деацетилирования, полученных из соляно- и уксуснокислых водных растворов, отличающихся концентрацией кислоты и хитозана. Проведено сравнение механических свойств пленок хитозанов в солевой и основной формах. Показано, что пленки хитозана с $M \geq 8,6 \cdot 10^4$, полученные из уксуснокислых растворов, проявляют вынужденно-эластические деформации. Сопоставлены деформационно-прочностные свойства и структура хитозана в пленках. Показана корреляция изменения прочности и степени кристалличности.

Ключевые слова: хитозан, молекулярная масса, пленки, прочность, степень кристалличности.

В настоящее время доля природных полимеров в общем объеме потребления полимерных материалов непрерывно возрастает благодаря присущему только им комплексу свойств. И если без такого природного полисахарида как целлюлоза невозможно представить промышленность XX века, то материалом XXI века может стать хитин и его производные. Предпосылкой служит то, что хитин является вторым после целлюлозы по распространенности в природе полисахаридом с возобновляемым ресурсом. Хитин – структурный аналог целлюлозы. Его полимерная цепь состоит из связанных гликозидной связью в положении 1,4 звеньев 2-ацетамидо-2-дезоксиглюкопиранозы.

Чрезвычайно перспективен полимер, являющийся продуктом деацетилирования хитина, – хитозан. Он уже широко используется в настоящее время благодаря таким своим свойствам, как нетоксичность, биосовместимость с тканями живых организмов, способность к утилизации в природе посредством биodeградации. Хитозан является мощным комплексообразователем. Среди областей применения хитозана можно назвать медицину, сельское хозяйство, косметическую промышленность [1]. Однако крупномасштабное применение хитозана сдерживается низким уровнем его физико-механических свойств.

Макромолекула хитозана содержит звенья 2-амино-2-дезоксиглюкопиранозы и некоторую часть 2-ацетамидо-2-дезоксиглюкопиранозных колец, процент которых определяется степенью деацетилирования хитина. Количество остаточных ацетильных групп в хитозане может дости-

гать 30%. Характер распределения ацетильных групп по цепи полимера может заметно влиять на физико-химические свойства хитозана.

Одно из перспективных направлений широкого практического применения хитозана связано с созданием пленок различного функционального назначения на его основе. В работе [2] отмечается, что пленки хитозана, сформированные испарением растворителя из его воднокислотных растворов различного состава, различаются свойствами. По-видимому, такое различие деформационно-прочностных характеристик пленочных образцов связано с различиями в организации структуры пленок на надмолекулярном уровне.

Цель данной работы – изучение влияния молекулярной массы и степени деацетилирования на деформационно-прочностные свойства пленок хитозана, полученных методом полива из растворов, связи их механических свойств со структурой.

Экспериментальная часть

Использовали образцы хитозана с молекулярной массой $3,8 \cdot 10^4$, $8,6 \cdot 10^4$, $1,36 \cdot 10^5$, $2,3 \cdot 10^5$ со степенью деацетилирования 80–82%, $8,6 \cdot 10^4$ со степенью деацетилирования 92%, $3,09 \cdot 10^5$ со степенью деацетилирования 73% без дополнительной очистки (массовая доля нерастворимых веществ – 0.25%, массовая доля сухого остатка после прокалывания – 0.2–0.3%). Для приготовления растворителей использовали ледяную уксусную кислоту марки «х. ч.», растворы HCl готовили из фиксанала. Молекуляр-

ную массу образцов хитозана определяли методом вискозиметрии с использованием вискозиметра Уббелодде при температуре 21°C в растворе уксусной кислоты с концентрацией 0.33 моль·л⁻¹ в дистиллированной воде, содержащей 0.3 моль·л⁻¹ NaCl. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = k\bar{M}_v^\alpha$, $k = 3.41 \times 10^{-5}$, а $\alpha = 1.02$ [3]. Степень деацетилирования (СД) хитозана определяли потенциометрическим титрованием его растворов в 0.1 н. растворе HCl раствором КОН (0.1 н.) с использованием рН-метра иономера Экотест 2000 (Эконикс).

Пленочные образцы получали из растворов методом полива на подложки различной природы – лавсан, стекло, тефлон. Пленки высушивали на воздухе до постоянной массы. Для получения образцов хитозана в основной форме (О-форма) полностью или частично высушенные пленки выдерживали в течение 1 часа в водном растворе NaOH (5 масс.%), содержащем 6 масс.% Na₂SO₄. Пленки затем промывали дистиллированной водой до pH~7 и высушивали до постоянной массы, используя пресс во избежание деформации образцов. Испытания проводили с помощью разрывной машины Zwick Roel в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью 50 мм · мин⁻¹. Точность определения параметров составила 0.2%. Методом рентгеноструктурного анализа исследовали степень кристалличности и способность хитозана к рекристаллизации в пленках при обработке их раствором щелочесодержащего осадителя.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты испытаний пленок хитозана различной молекулярной массы в форме их уксуснокислых солей (Н-форма). Из таблицы видно, что величины разрушающего напряжения (σ) и относительно-го удлинения при разрыве (ϵ) зависят от моле-

кулярной массы хитозана, причем обе зависимости в исследованном интервале молекулярных масс носят экстремальный характер. Различие между минимальным и максимальным значением прочности составляет ~30%, а относительного удлинения при разрыве 2–2.7 раза. Наибольшую прочность демонстрируют образцы хитозана с $M = 1.36 \cdot 10^5$, полученные формированием из водного раствора уксусной кислоты с концентрацией 2 масс.%. Снижение прочности образцов с высокой молекулярной массой ($M = 3.09 \cdot 10^5$), возможно, связано с ассоциацией макромолекул хитозана в растворе вследствие неполного разрушения нативной структуры твердого хитозана при растворении. Это предположение подтверждается неоднородностью структуры пленок и более высокой по сравнению с другими образцами степени кристалличности – 39.2% для хитозана с $M = 3.09 \cdot 10^5$ против 16–17% для хитозанов с меньшей молекулярной массой (см. рис. 1, кривые 1, 2, 8). Неоднородностью структуры пленок в разных направлениях, видимо, объясняется и наблюдаемое различие между прочностью условно-продольных и условно-поперечных образцов (табл. 1).

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 ($M = 8.6 \cdot 10^4$), но с различной степенью деацетилирования (92 и 82%), отлитых из водного раствора уксусной кислоты с $c_{ук} = 2$ масс.%, показывает, что первые несколько 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, то есть способность к ориентации (рис. 2, кривые 1, 2).

Обращает на себя внимание, что увеличение содержания уксусной кислоты в составе раство-

Таблица 1

Деформационно-прочностные характеристики пленок хитозана различной молекулярной массы, полученных из растворов с различным содержанием уксусной кислоты ($c_{хтз} = 2$ масс.%)

$M \cdot 10^{-4}$	СД, %	σ , МПа		ϵ , %	
		$c_{ук} = 2$ масс.%	$c_{ук} = 6$ масс.%	$c_{ук} = 2$ масс.%	$c_{ук} = 6$ масс.%
3.8	81	70.5 / 61.4*	77.3 / 57.2	2.6	4.8
8.6	92	85.3 / 58.0	79.6 / 68.4	2.7	14.7
8.6	82	80.1 / –	–	5.0	–
13.6	80	98.1 / 88.7	92.9 / 74.2	7.1	5.4
23.0	82	95.5 / 73.8	71.6 / 62.7	5.5	5.2
30.9	73	71.5 / 56.2	74.0 / 53.1	5.7	6.4

* Верхняя цифра – прочность условно-продольных, нижняя – условно-поперечных образцов.

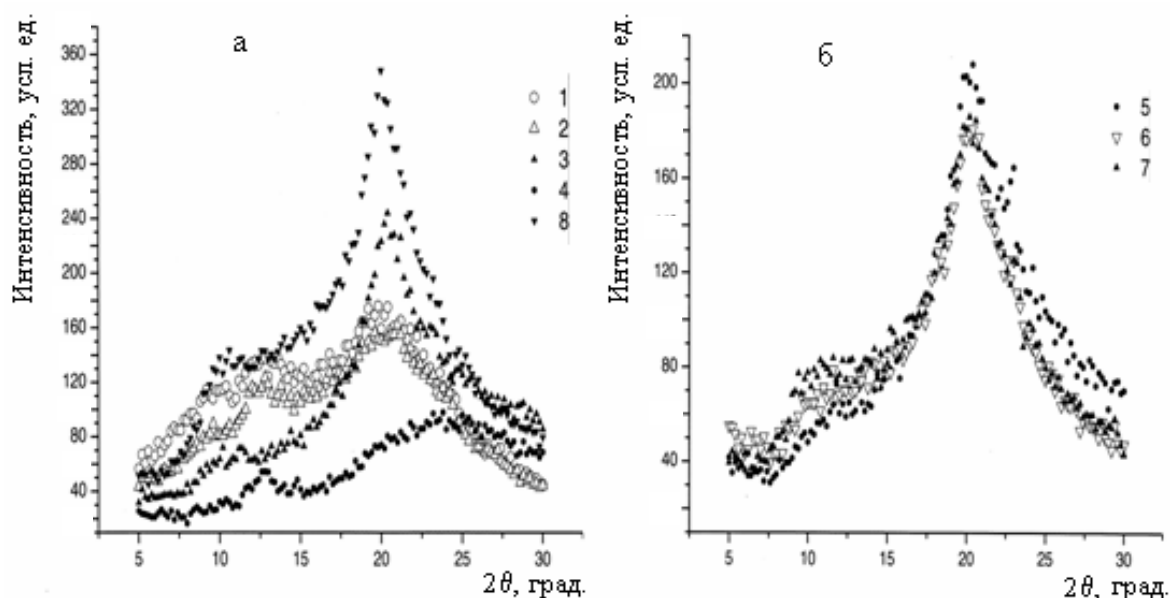


Рис. 1(а, б). Рентгенограмма пленочных образцов хитозана различной молекулярной массы: $8.6 \cdot 10^4$ – (1–4, 6), $3.8 \cdot 10^4$ – (5), $1.36 \cdot 10^5$ – (7), $3.08 \cdot 10^5$ – (8), полученных из раствора хитозана $c_{\text{хитз}} = 2$ масс.%, в: водном растворе CH_3COOH (2 масс.%) – (2, 5–8), водном растворе CH_3COOH (6 масс.%) – (1), водном растворе HCl (0.2 н.) – (3, 4); обработанных водным раствором NaOH (5 масс.%) и Na_2SO_4 (6%) – (3, 5–7)

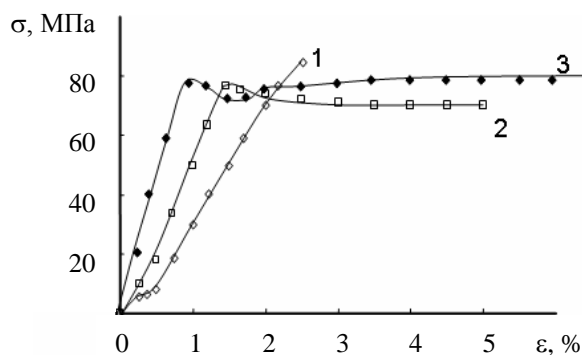


Рис. 2. Деформационно-прочностные кривые растяжения пленочных образцов хитозанов с $M = 8.6 \cdot 10^4$, полученных из растворов следующего состава: 2 масс.% хитозана, 2 масс.% CH_3COOH в H_2O – (1, 2), 2 масс.% хитозана, 6 масс.% CH_3COOH в H_2O – (3); СД = 82% – (2), СД = 92% – (1, 3)

рителя вызывает снижение прочности (табл. 1), но может приводить к росту относительного удлинения при разрыве в 5–6 раз (см. табл. 1). Концентрация уксусной кислоты также влияет на характер зависимости $\sigma = f(\epsilon)$: большее ее содержание в исходном растворе хитозана способствует более яркому проявлению вынужденно-эластических деформаций при растяжении пленок хитозана (рис. 2, кривая 3). Следует подчеркнуть, что явление вынужденной эластичности начинает проявляться для хитозанов с $M \geq 8.6 \cdot 10^4$, то есть зависит от молекулярной массы. Поскольку соотношение аморфной и кристаллической областей в структуре пленок при этом практически не меняется (см. рис. 1, кривые 1, 2), мы полагаем, что уксусная кислота, остающаяся в составе пленок хитозана при доведении

их до постоянной массы, выполняет функцию пластификатора.

В связи с этим представлялось необходимым проверить, изменяются ли прочность и степень кристалличности хитозана в пленках при переводе аминогрупп хитозана из Н- в О-форму. Для этого пленки обрабатывали раствором, содержащим NaOH . Из табл. 2 видно, что выдерживание пленок хитозана, сформированных из водных растворов уксусной кислоты, в водном растворе смеси NaOH (5%) и Na_2SO_4 (6%) в течение часа не приводит к изменениям в прочности и эластичности для хитозана с $M = 8.6 \cdot 10^4$ и даже ухудшает их для хитозана с $M = 3.09 \cdot 10^5$. Степень кристалличности при этом практически не изменяется (рис. 1, кривые 2, 6).

Таблица 2

Деформационно-прочностные характеристики пленок хитозана различной молекулярной массы в О-форме, полученных из уксуснокислых водных растворов (условно-продольные образцы)

$M \cdot 10^{-4}$	Состав раствора		σ , МПа	ε , %
	$c_{\text{ХТЗ}}$, масс. %	$c_{\text{УК}}$, масс. %		
8.6 (СД 82%)	2	2	80	5.0
30.9	2	2	63	5.0
30.9	2	6	54	9.1

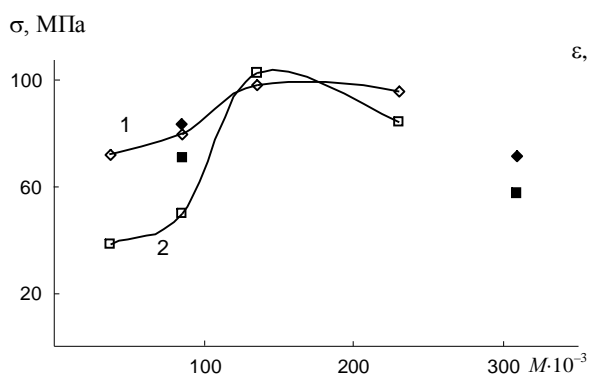


Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения от молекулярной массы хитозана. Состав исходного раствора: 2 масс.% хитозана, 2 масс.% CH_3COOH в H_2O – (1), 3 масс.% хитозана в 0.15 н. водном растворе HCl – (2). Черные символы относятся к значениям параметров для хитозанов, отличающихся степенью деацетилирования

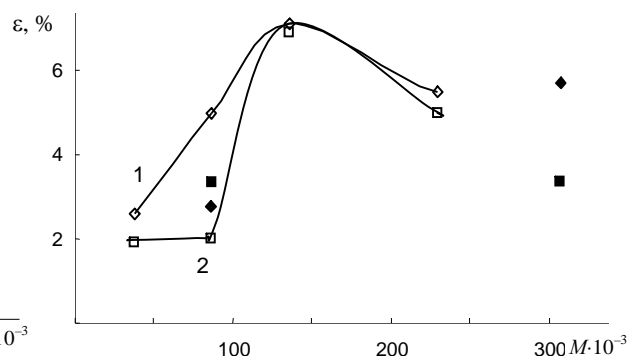


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве от молекулярной массы хитозана. Состав исходного раствора: 2 масс.% хитозана, 2 масс.% CH_3COOH в H_2O – (1), 3 масс.% хитозана в 0.15 н. водном растворе HCl – (2). Черные символы относятся к значениям параметров для хитозанов, отличающихся степенью деацетилирования

Принципиально другая картина наблюдается для пленок, сформированных из водного раствора HCl . Особенностью формирования пленок хитозана из солянокислых растворов является существенная зависимость от природы подложки. Для уксуснокислых растворов хитозана характерно формирование качественных пленок на любой из используемых поверхностей. Однородная пленка хитозана из его солянокислых растворов на лавсане или стекле формируется плохо. При высушивании пленок наблюдается значительная усадка, приводящая к нарушению их целостности. Получить таким способом пленочные образцы из хитозана с $M \leq 8.6 \cdot 10^4$ не удастся. Тем не менее, пленка хитозана с $M = 1.36 \cdot 10^5$ в О-форме, полученная на стеклянной подложке (нейтрализация кислоты проводилась при неполном высушивании раствора хитозана), обладает прочностью, сравнимой с прочностью пленки, сформированной из уксуснокислого раствора: 101.0 МПа и 98.8 МПа соответственно. Кроме того, для пленок, полученных из солянокислых растворов, заметно сильнее различие в прочности условно-продольных и условно-поперечных образцов.

Оно может достигать 300–400%, сопровождаясь заметным падением относительного удлинения при разрыве для разнонаправленных образцов. Так, для хитозана с $M = 1.36 \cdot 10^5$ $\sigma_{\text{продольное}} = 101$ МПа, а $\sigma_{\text{поперечное}} = 36.99$ МПа, для хитозана с $M = 2.03 \cdot 10^5$ $\sigma_{\text{продольное}} = 83.13$ МПа, а $\sigma_{\text{поперечное}} = 22.48$ МПа.

Разрыва пленок при высушивании удается избежать при использовании тефлоновых подложек. Однако эксперименты показывают, что существует лишь узкий интервал концентраций соляной кислоты в растворе, когда сформированная пленка обладает достаточной прочностью и способностью к деформированию. Этот интервал лежит в области эквимольного соотношения между количеством HCl и содержанием аминогрупп в хитозане. Небольшое увеличение концентрации соляной кислоты в растворе приводит к высокой хрупкости пленок во всем исследованном интервале молекулярных масс. Менее ярко проявляется и способность пленок, сформированных из солянокислого раствора, к вынужденно-эластическим деформациям. Для всех пленок с $M_{\text{хитозана}} \leq 1.36 \cdot 10^5$ характерен хрупкий разрыв.

Особо следует отметить изменения, происходящие в пленках при переводе хитозана из солянокислой соли в О-форму: хитозан ($M = 8.6 \cdot 10^4$) при выдерживании его пленки в щелочном растворе из полностью аморфного превращается в образец с высокой степенью кристалличности (см. рис. 1, кривые 3, 4). При этом прочность пленок хитозана в Н- и О-формах отличается в четыре раза, возрастая при переводе его в О-форму. Возрастает в два раза и значение относительного удлинения при разрыве. В целом зависимости разрывной прочности и относительного удлинения пленок, сформированных из солянокислых растворов, от молекулярной массы хитозана носят более ярко выраженный экстремальный характер (рис. 3, 4) по сравнению с аналогичными зависимостями для пленок, полученных из уксуснокислых растворов.

Выявлено значительное влияние на прочность пленок хитозана молекулярно-массового распределения, в частности присутствия в высокомолекулярном образце олигомерных фракций. Специальными опытами показано, что добавление в высокомолекулярный образец всего лишь 0.5 масс.% олигохитозана приводит к снижению прочности пленок в несколько раз.

Заключение

1. Показана экстремальная зависимость деформационно-прочностных свойств пленок хитозана от молекулярной массы.
2. В пленках хитозана с $M \geq 8.6 \cdot 10^4$ наблюдается вынужденно-эластическая деформация.
3. Увеличение содержания низкомолекулярной фракции в образцах хитозана приводит к значительному снижению прочности пленок.
4. Зависимость деформационно-прочностных характеристик пленок от степени деацетилирования, а также состава растворителя обусловлена различиями в организации их надмолекулярной структуры и степени кристалличности.

Список литературы

1. Быкова В.М., Немцев С.В. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана // В сб.: Химия и технология полимеров. М.: Наука, 2002. Т. 1. С. 6–22.
2. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Матушкина Н.Н. и др. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 333–339.
3. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232–239.

MECHANICAL PROPERTIES OF DIFFERENT MOLECULAR WEIGHT CHITOSAN FILMS

E.N. Fedoseeva, M.F. Alekseeva, L.A. Smirnova

Chitosan film strain-strength characteristics have been investigated for chitosan films with different molecular weight and degrees of deacetylation. The films have been obtained from aqueous hydrochloric and acetic acid solutions with varying chitosan and acid concentrations. A comparison of film mechanical properties has been made for chitosan in saline form and chitosan in basic form. The chitosan films with $M \geq 8.6 \cdot 10^4$ prepared from acetic acid solutions have been shown to demonstrate enforced elastic deformations. The film strain-strength properties and chitosan structure have been compared. The correlation between changes of strength and degrees of deacetylation has been demonstrated.