

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХИТОЗАНОМ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. А. М. Бочек^{а,*}, Н. М. Забивалова^а, Е. Н. Попова^а,
М. Ф. Лебедева^а, В. К. Лаврентьев^а, В. Е. Юдин^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 21.07.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

Изучены реологические свойства разбавленных и умеренно концентрированных растворов смесей метилцеллюлозы с хитозаном в водных растворах уксусной и янтарной кислот. Методами динамического механического, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа изучена структурная организация композиционных пленок, определены температуры релаксационных переходов и установлены области составов, в которых полимеры совместимы и образуют смешанные структурные образования.

DOI: 10.31857/S2308112021010028

Полисахариды являются перспективным классом полимеров вследствие возобновляемых источников сырья и способности к биодеструкции в природных условиях [1–3]. Из производных целлюлозы наиболее широко используют ее водорастворимые эфиры: метилцеллюлозу (МЦ), натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, этилцеллюлозу, что связано с их пленкообразующими свойствами и способностью образовывать термообратимые гели. МЦ применяется в нефтедобыче, бумажной, текстильной и пищевой промышленности, при производстве лаков и красок, сухих строительных смесей, клеев и т.п. В большинстве случаев используют водные растворы перечисленных эфиров целлюлозы.

Другой не менее интересный природный полисахарид – хитозан, который хорошо растворим в водных растворах минеральных и органических кислот [4–6]. Растворителем для приготовления растворов хитозана обычно служат водные растворы органических кислот разной концентрации [7, 8], но наиболее часто пленки и волокна хитозана получают из растворов в уксусной кислоте. Пленки из чистого хитозана по своим прочностным характеристикам (прочность на разрыв, эластичность и т.п.) не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к покрытиям пищевых продуктов и упаковочным материалам, а также к изделиям медицинского назначения.

Расширения функциональных свойств эфиров целлюлозы можно достичь путем их химической модификации или совмещения с другими природными и синтетическими полимерами в общем растворителе. В зависимости от природы растворителя будут изменяться реологические свойства растворов смесей полимеров, физико-механические свойства получаемых композиционных пленок и волокон, а также совместимость полимеров в твердом состоянии.

Свойства водных растворов смесей ряда эфиров целлюлозы и других полисахаридов с хитозаном, а также структура полученных композиционных пленок уже изучались [9–11]. В работе [12] показано, что в зависимости от соотношения МЦ и хитозана в композиционных пленках изменяется способность пленок поглощать воду. В другом исследовании отмечено, что при варьировании соотношения МЦ и хитозана изменяются физико-механические свойства композиционных пленок [13]. В работе [14] методами РСА, ТГА и ИК-спектроскопии изучена совместимость МЦ и гидроксипропилцеллюлозы с хитозаном в композиционных пленках и заявлено, что указанные эфиры целлюлозы не совместимы с хитозаном, но сильно взаимодействуют с ним через межмолекулярные водородные связи. В работах [9–14] хитозан растворяли в водных растворах уксусной кислоты (с концентрацией 1–2 мас. %).

В работах [15, 16] изучена совместимость МЦ с поли-*N*-винилформамидом и поли-*N*-метил-*N*-винилацетамидом в композиционных пленках, полученных из растворов смесей полимеров в воде и ДМСО или ДМАА. Область составов, в которых полимеры совместимы в твердом состоянии, расширяется при переходе от пленок, приготовленных из водных растворов, к пленкам, сформованным из растворов в ДМСО или ДМАА. В отмеченных работах показано влияние природы растворителя как на реологические свойства смесей полисахаридов с другими полимерами, так и на совместимость полимеров в твердом состоянии.

Подбирая целенаправленно органическую кислоту в качестве растворителя хитозана можно изменять прочностные характеристики получаемых мембран [18]. В работе [19] изучена растворимость хитозана в водных растворах пятнадцати органических и минеральных кислот; в числе этих кислот была и янтарная кислота, природный стимулятор роста растений. Представляет интерес проведение сравнительных исследований реологических свойств растворов смесей МЦ с хитозаном, в которых в качестве растворителя хитозана используются водные растворы уксусной и янтарной кислот, а также установление области совместимости МЦ с хитозаном в композиционных пленках.

Цель настоящей работы – исследование влияния природы растворителя хитозана на реологические свойства растворов смесей МЦ с хитозаном, совместимость полимеров в композиционных пленках, сформованных из растворов, структурную организацию полисахаридов в пленках и их термостойкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись промышленный образец МЦ со степенью замещения 1.62 и молекулярной массой $M = 1.5 \times 10^5$, а также хитозан из панцирей крабов (фирма “Биопрогресс”, Шелково, Россия) со степенью дезацетилирования 0.89 и $M = 9.5 \times 10^4$. Растворителями хитозана служили водные растворы уксусной и янтарной кислот с концентрацией 3 мас. %.

Предварительно готовили 3%-ные растворы хитозана в указанных растворителях и 3%-ный раствор МЦ в воде, фильтровали их под давлением через несколько слоев ткани (бязи), после чего смешивали при механическом перемешивании в требуемых пропорциях. Из исходных концентрированных растворов полисахаридов также получали разбавленные (0.1 мас. %) растворы для вискозиметрических исследований. Вязкость разбавленных растворов смесей полимеров определяли с помощью капиллярного вискозиметра.

Реологические свойства концентрированных растворов исследовали на ротационном вискозиметре “Реотест 2.1” с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжений сдвига 3–600 Па при температуре 20–40°C.

Пленки из водных растворов смесей полимеров получали при 20°C путем нанесения растворов через лабораторную фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины. Испарение растворителя при комнатной температуре происходило в течение двух суток.

Температуру релаксационных переходов определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242C фирмы “Netzsch” в диапазоне температур 25–300°C при частоте 1 Гц и скорости нагревания 5 град/мин. Термостойкость пленок исследовали методом ТГА на установке TG 209 F1 фирмы “Netzsch” в температурном интервале 30–600°C при скорости нагревания 10 град/мин в инертной среде (аргон). Образцы помещали в открытый керамический тигель (Al_2O_3). Масса образцов 2–3 мг.

Структурную организацию композиционных пленок исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0”. Использовали излучение CuK_{α} , монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок; толщина пакета составляла 1–2 мм. Съемку проводили в режиме “на просвет”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе получения волокон и пленок важную роль играет стабильность растворов во времени. Поскольку хитозан растворяли в водных растворах уксусной и янтарной кислот, следует ожидать деструкции макромолекул полисахарида и изменения свойств его растворов. Чтобы изучить деструкцию макромолекул хитозана в растворах уксусной и янтарной кислот, растворы хитозана в указанных растворах кислот были выдержаны при комнатной температуре (20°C) в течение 7 суток, после чего полимер был осажден из растворов, отмыт, высушен и охарактеризован по молекулярной массе. Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом согласно работе [20].

Из табл. 1 следует, что деструкция макромолекул хитозана протекает в процессе его растворения и выдерживания растворов при комнатной температуре, причем в более сильной кислоте, т.е. в уксусной, она больше. Чтобы исключить влияние деструкции, при проведении сравнительных исследований свойств растворов все образцы готовили в одинаковых условиях (по времени приготовления и температуре хранения).

Для характеристики взаимного влияния макромолекул МЦ и хитозана в растворах изучено

изменение приведенной вязкости $\eta_{\text{прив}}$ 0.1%-ных водных растворов смесей полимеров, полученных при смешении водного раствора МЦ с растворами хитозана в уксусной и янтарной кислотах (рис. 1). Изменение вязкости разбавленных растворов смесей полимеров позволяет судить о возможном взаимодействии макромолекул разного типа в растворе [16, 17, 21]. Для сравнения были рассчитаны аддитивные величины приведенной вязкости:

$$\eta_{\text{прив расчет}} = \eta_{\text{прив 1}} (C_1/C) + \eta_{\text{прив 2}} (C_2/C), \quad (1)$$

где $\eta_{\text{прив 1}}$ и $\eta_{\text{прив 2}}$ – приведенная вязкость разбавленных растворов МЦ и хитозана, C_1/C и C_2/C – массовые доли полимеров в растворах смесей.

Вязкость разбавленных растворов хитозана в водных растворах уксусной и янтарной кислот существенно больше вязкости водного раствора МЦ вследствие полиэлектролитного набухания макромолекул хитозана. Отметим, что вязкость хитозана в уксусной кислоте больше вязкости хитозана в янтарной кислоте. Это свидетельствует о том, что водный раствор уксусной кислоты является более хорошим в термодинамическом смысле растворителем для данного полиэлектролита. Действительно, для уксусной кислоты константа диссоциации составляет 1.74×10^{-5} , тогда как для двухосновной янтарной кислоты она равна 1.6×10^{-5} и 2.3×10^{-6} соответственно. Следовательно, концентрация протонов в водном растворе уксусной кислоты больше.

Таблица 1. Молекулярная масса хитозана после его растворения в 3%-ных водных растворах уксусной и янтарной кислот, а также после выдерживания растворов при 20°C в течение 7 суток

Время выдерживания, сутки	$M \times 10^{-3}$	
	уксусная кислота	янтарная кислота
0	82	91
7	71	75

Примечание. ММ исходного хитозана равна 95×10^3 .

В разбавленных растворах смесей МЦ–хитозан в уксусной и янтарной кислотах наблюдается положительное отклонение приведенной вязкости $\eta_{\text{прив}}$ от расчетной аддитивной величины. Такое отклонение может указывать на образование из макромолекул разных полимеров смешанных структур, имеющих больший гидродинамический объем по сравнению с гидродинамическими объемами макромолекул МЦ и хитозана.

С целью характеристики межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах были изучены реологические свойства растворов смесей полимеров (рис. 2). Кривые течения МЦ представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей. Ветвь структурной вязкости в растворе МЦ проявляется при $\lg t > 2.7$. При температуре выше 35–37°C происходит об-

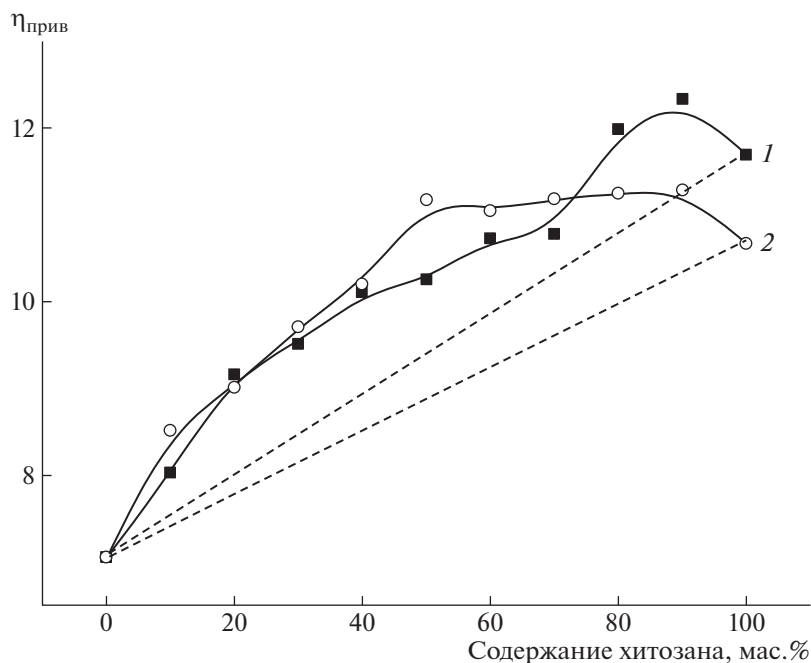


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{прив}}$ 0.1%-ных водных растворов смесей МЦ–хитозан в уксусной (1) и янтарной (2) кислотах от состава смесей при 20°C. Штриховые линии – расчетные аддитивные значения.

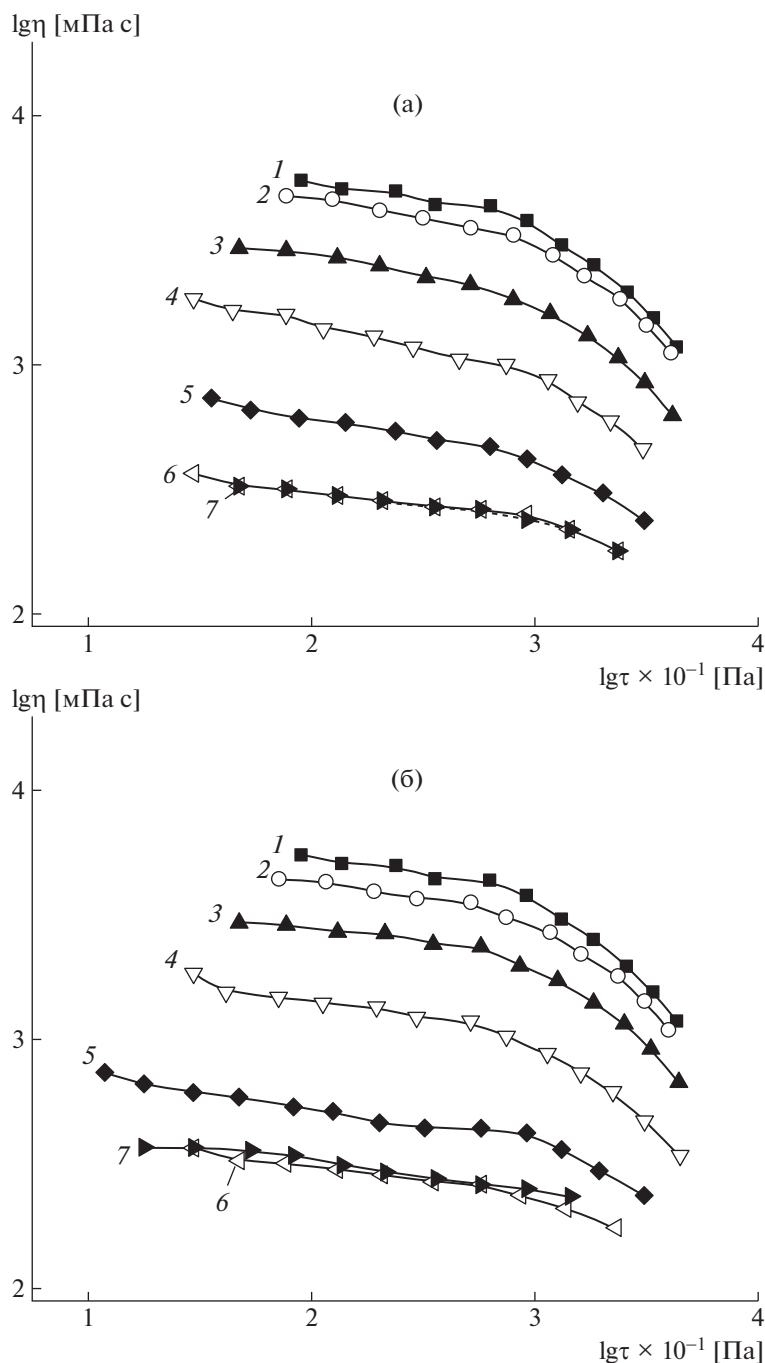


Рис. 2. Кривые течения 3%-ных растворов МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7) в уксусной (а) и янтарной (б) кислотах при 20°С. Здесь и на рис. 5, 8–11 содержание хитозана 10 (2), 25 (3), 50 (4), 75 (5) и 90% (6).

разование физического термообратимого геля [16]. В растворах хитозана ветвь структурной вязкости проявляется в меньшей степени, и гелеобразование не наблюдается. Видно, что кривые течения по форме подобны. Существует тенденция к снижению вязкости растворов смесей по мере увеличения доли хитозана.

На рис. 3 представлены зависимости вязкости концентрированных растворов смесей растворов

от состава. Значения аддитивной вязкости рассчитаны по формуле

$$\lg \eta_{\text{расчет}} = \sum W_i \lg \eta_i, \quad (2)$$

где W_i – массовая доля компонента в растворе, $\lg \eta_i$ – логарифм вязкости раствора i -го полимера.

При содержании хитозана в смесях до 60% существует незначительное положительное отклонение вязкости от расчетных величин. При боль-

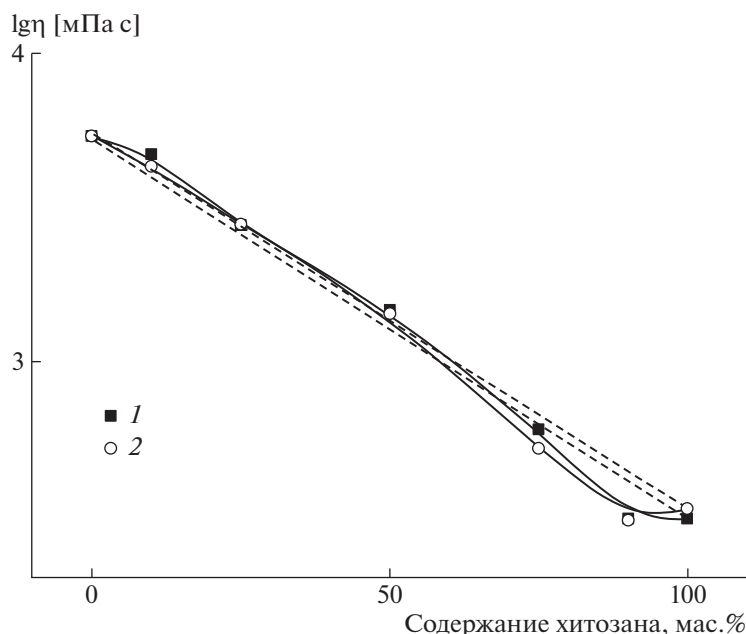


Рис. 3. Зависимость вязкости (при $lgt = 2.0$) 3%-ных растворов смесей МЦ–хитозан в уксусной (1) и в янтарной (2) кислотах от состава смесей при 20°C. Штриховые линии – расчетные аддитивные значения.

шем содержании хитозана отклонение вязкости от аддитивных значений становится отрицательным. При введении небольшого количества хитозана в раствор МЦ вязкость существенно не изменяется. И наоборот, введение в растворы хитозана небольших (до 20%) количеств МЦ приводит к значительному разрушению сетки макромолекулярных зацеплений и системы межмолекулярных водородных связей, характерных для растворов хитозана в уксусной и янтарной кислотах.

На вязкость концентрированных растворов смесей полимеров влияют многие факторы. В смешанных растворах полимеров могут образовываться новые системы водородных связей, отличающиеся от тех, которые формируются в растворах МЦ и хитозана. Следует отметить, что добавление к раствору МЦ другого полимера может вызвать изменение термодинамического качества растворителя (воды) по отношению к МЦ. В нашем случае добавляется раствор кислоты, что ухудшает растворимость МЦ в воде. Подобная закономерность будет наблюдаться и при добавлении раствора МЦ к раствору хитозана (уменьшение концентрации протонов за счет разбавления раствора кислоты). Можно полагать, что переход от положительных отклонений вязкости от расчетных величин к отрицательным отражает перестройку структуры растворов смесей, вызванную как изменением термодинамического качества растворителя по отношению к двум полимерам, так и изменением характера взаимодействий в растворах МЦ с хитозаном.

Для установления области составов, в которых МЦ совместима с хитозаном в твердом состоянии (в композиционных пленках), а также для изучения влияния природы кислоты на совместимость полимеров, был использован метод ДМА. На рис. 4а представлены температурные зависимости модуля упругости E' , модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ для пленки МЦ. Температуры переходов определяли двумя способами – по изменению модуля потерь E'' и по изменению тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Температура стеклования T_g для МЦ составляет 198°C (по изменению E'') и 201°C (по изменению $\text{tg}\delta$). Эти значения хорошо совпадают с результатами, полученными ранее [15, 16, 22]. Температура плавления МЦ находится в области 270–305°C [23], а интенсивное термическое разложение полимера протекает при температурах выше 300°C [24].

В работах [10, 25, 26] показано, что T_g хитозана находится в интервале температур 140–160°C. Эксперименты при температуре выше 200°C в указанных работах не проводились. При исследовании методом ДСК смесей хитозана с поливинилпирролидоном было показано, что T_g хитозана равна 208°C [27]. Другие авторы на основании данных ДСК и ДМА утверждают, что $T_g \approx 220^\circ\text{C}$ [28] и даже больше (как у целлюлозы и хитина) температуры разложения полисахарида [29, 30]. В зависимости от того, в какой форме исследовались пленки хитозана (в солевой или основной),

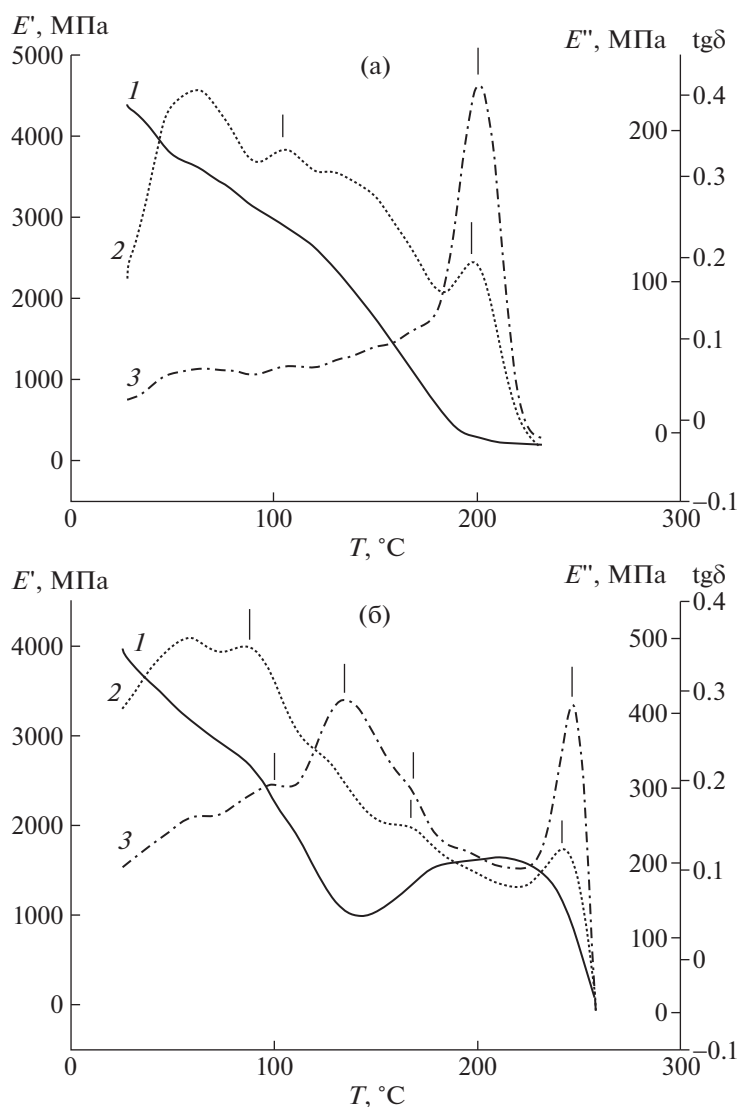


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости E' (1), модуля потерь E'' (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для пленки МЦ (а), полученной из водного 3%-ного раствора, и пленки хитозана (б), приготовленной из 3%-ного водного раствора уксусной кислоты. Здесь и на рис. 5, 7–10 вертикальными штрихами указаны значения температуры переходов.

степени дезацетилирования, а также от содержания связанной воды в пленках, температура стеклования хитозана может сильно изменяться. Для пленки хитозана, полученной из раствора в уксусной кислоте, температура стеклования составила 242 и 247 $^{\circ}\text{C}$ (по E'' и $\text{tg}\delta$ соответственно) (рис. 4б, табл. 2). Такие высокие значения T_g обусловлены системой внутри- и межмолекулярных водородных связей, существующей в матрице полисахарида. Подобный эффект характерен и для целлюлозы, и хитина. Установленная в настоящей работе температура стеклования хитозана лежит вблизи температуры начала его разложения, но существенно ниже температуры интенсивного разложения. Температура начала разложения хи-

тозана находится при 250–260 $^{\circ}\text{C}$, а температура максимальной скорости разложения выше (296–300 $^{\circ}\text{C}$) [31, 32]. Подробный перечень значений T_g хитозана приведен в работе [33].

Для хитозана наблюдается также температурный переход в области 100–150 $^{\circ}\text{C}$. По мнению ряда авторов он обусловлен испарением остаточной воды [34]. Молекулы воды могут быть прочно связанными в матрице хитозана через водородные связи с гидроксильными, амидными и аминокетонными группами полисахарида. Другие авторы считают, что температурный переход в указанной области связан с подвижностью объемной ацетамидной группы [35] и локальной подвижностью молекул в псевдостабильном состоянии [27].

Таблица 2. Температура переходов в композитных пленках МЦ–хитозан, определенная методом ДМА

Содержание хитозана, мас. %	Температура перехода, °С		Максимальная температура в эксперименте
	по E''	по $\text{tg } \delta$	
Пленки из растворов в уксусной кислоте			
0*	198	201	235
10	152, 199	203	227
25	157, 187	168, 198	227
50	100, 189, 261	139, 193, 267	294
75	144, 216	151, 216	248
90	134, 243	138, 251	249
100	86, 163, 242	101, 135, 165, 247	275
Пленки из растворов в янтарной кислоте			
0*	198	201	235
10	124, 187	126, 190	223
25	148, 196	154, 202	229
50	93, 189	92, 124, 187	228
75	54, 96	78, 106	129
90	48, 97	93	119
100**	94	95	133
100***	188, 231	155, 258	269

* Пленка МЦ, полученная из водного раствора.

** Пленка хитозана, полученная из 3%-ного и *** 2%-ного раствора янтарной кислоты.

Кроме того, при температурах больше 120°C в пленках хитозана в солевой форме могут протекать реакции амидирования (с уменьшением количества аминогрупп), отщепления ацетатного противоиона и сшивки цепей полисахарида (протекающей через промежуточную стадию образования основания Шиффа) [36], вследствие чего пленки хитозана теряют растворимость в воде. О сшивании цепей хитозана свидетельствует увеличение модуля упругости при температурах больше 150°C (рис. 4б, кривая 1).

Анализ данных, представленных в табл. 2 и на рис. 5, показывает, что в композиционных пленках, полученных из растворов в уксусной кислоте с содержанием хитозана до 25%, отсутствует связанный со стеклованием хитозана переход в области температур выше 210°C. При этом уже при содержании хитозана 10% наблюдается характерный для хитозана температурный переход при 155°C (по E'') и 168°C (по $\text{tg} \delta$), указывающий на присутствие хитозана в композите. Также не происходит и возрастания значений T_g для МЦ (изменение в сторону более высокой T_g хитозана). Можно полагать, что в приведенной области составов (с содержанием хитозана до 25%) существует частичная совместимость МЦ с хитозаном. В пленках с содержанием хитозана 50% определяются температуры стеклования МЦ (189 и 193°C)

и хитозана (261 и 267°C) по E'' и $\text{tg} \delta$ соответственно. Следует отметить, что и в случае добавки до 25% МЦ в матрицу хитозана не наблюдается стеклования МЦ. Таким образом, в композиционных пленках МЦ–хитозан, полученных из растворов с уксусной кислотой, существует две области, в которых полимеры совместимы: область с содержанием до хитозана 25% и область с содержанием МЦ до 25%.

Для анализа результатов ДМА пленок хитозана и композитов МЦ–хитозан, полученных из растворов в янтарной кислоте, необходимо кратко охарактеризовать саму янтарную кислоту и отличия в механизмах формирования пленок хитозана из его растворов в уксусной и янтарной кислотах. Янтарная кислота представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления при 183–189°C. При температуре 235°C янтарная кислота начинает разлагаться с выделением воды и образованием янтарного ангидрида [37]. На рис. 6 представлены кривые ДСК и ТГА для янтарной кислоты. Максимум на кривой ДСК наблюдается при 193.5°C. Температура максимальной скорости разложения янтарной кислоты составляет 232°C, что хорошо соответствует литературным данным.

В процессе формирования пленки хитозана из водного раствора уксусной кислоты происходит

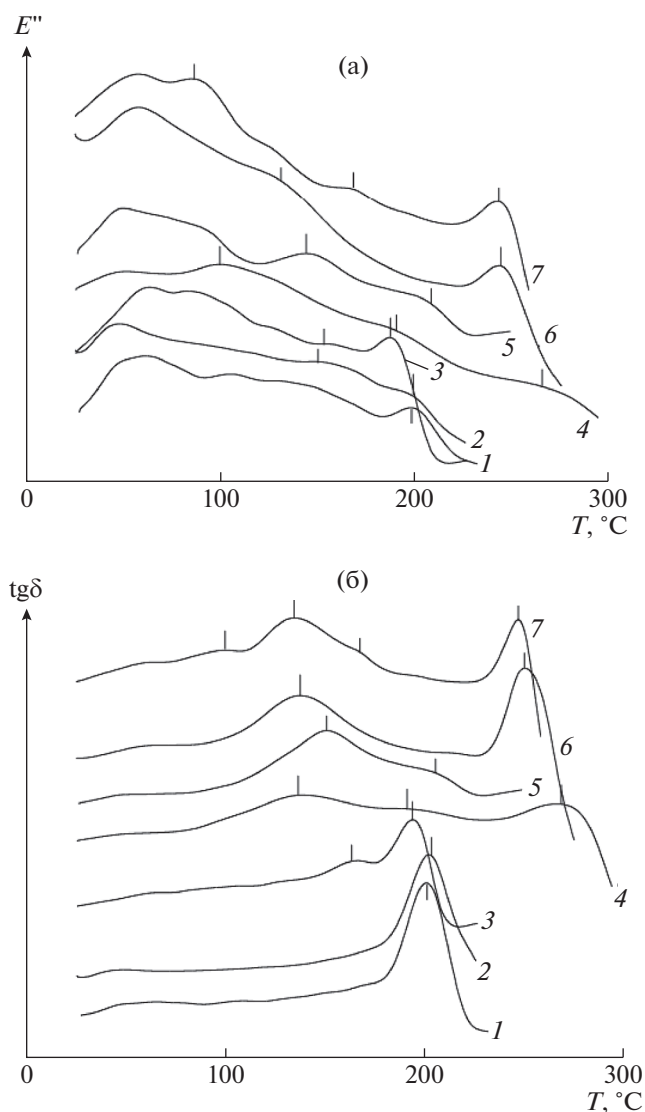


Рис. 5. Температурные зависимости модуля потерь E'' (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7), полученных из растворов в уксусной кислоте.

испарение молекул воды и несвязанной уксусной кислоты. В пленке остаются только отрицательно заряженные ацетатные ионы, которые находятся рядом с положительно заряженными (протонированными) аминогруппами полисахарида: $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$.

При получении пленок хитозана из водного раствора янтарной кислоты испаряется только вода. В пленке остаются противоионы янтарной кислоты, находящиеся у протонированных аминогрупп, а также свободная (не прореагировавшая с аминогруппами полимера) янтарная кислота, которая может находиться в пленке в виде микрокристаллов. В связи с этим при температуре 183°C и выше кристаллы янтарной кислоты бу-

дут плавиться, что приведет к разрушению пленки. Температура плавления кристаллогидратов янтарной кислоты будет еще ниже. Сказанное подтверждает рис. 7 и данные табл. 2. В пленке хитозана, полученной из 3%-ного водного раствора янтарной кислоты, присутствуют микрокристаллы (точнее, кристаллогидраты) янтарной кислоты, которые начинают плавиться при температуре около 100°C , вследствие чего при 133°C пленка разрушается и высокотемпературный участок (от 100 до 250°C) не доступен для изучения. В пленке хитозана, сформированной из 2%-ного водного раствора янтарной кислоты, наблюдаются температурные переходы, близкие к переходам, существующим в пленке хитозана, полученной из раствора в уксусной кислоте (рис. 7б). Из табл. 2 видно, что при содержании хитозана в композиционных пленках больше 50% в ходе ДМА не удается достичь температуры выше $120\text{--}130^\circ\text{C}$.

Анализ данных, представленных на рис. 8 и в табл. 2, показывает, что при содержании хитозана до 50% существует только один температурный переход в области $180\text{--}203^\circ\text{C}$. Полагаем, что он относится к стеклованию МЦ. Отсутствие стеклования для хитозана можно объяснить рядом причин. С одной стороны, отсутствие стеклования для хитозана указывает на совместимость МЦ с хитозаном. Но T_g для МЦ не возрастает (хотя T_g у хитозана выше). С другой стороны, наличие кристаллосольватов янтарной кислоты в матрице пленки не позволяет изучить область более высоких температур. В момент их плавления пленка начинает разрушаться. Следовательно, можно предположить, что в пленках с содержанием хитозана до 50% полимеры совместимы. При большем содержании хитозана данные ДМА не позволяют делать какие-либо выводы.

В процессе эксплуатации композиционных пленок и волокон важную роль имеет термостабильность и термостойкость материала, которые часто ограничивают температурные условия использования изделий. На рис. 9 и 10 представлены кривые ТГА и их производные для композиционных пленок, полученных при смешении раствора МЦ с растворами хитозана в уксусной и янтарной кислотах, а в табл. 3 – результаты их анализа. Для удобства восприятия кривые на рис. 9б и 10б смещены относительно друг друга по оси ординат. Остаточная масса (m_0 , коксовый остаток) существенно больше у хитозана, полученного из растворов в уксусной (33.7%) и янтарной (25.9%) кислотах, по сравнению с МЦ (6.6%). Отметим, что m_0 для пленки хитозана, приготовленной из раствора в янтарной кислоте, заметно меньше по сравнению с m_0 для пленки, сформированной из раствора уксусной кислоты (разница в $\approx 7\%$). Это может быть связано с тем, что в пленке хитозана, полученной из раствора в янтарной

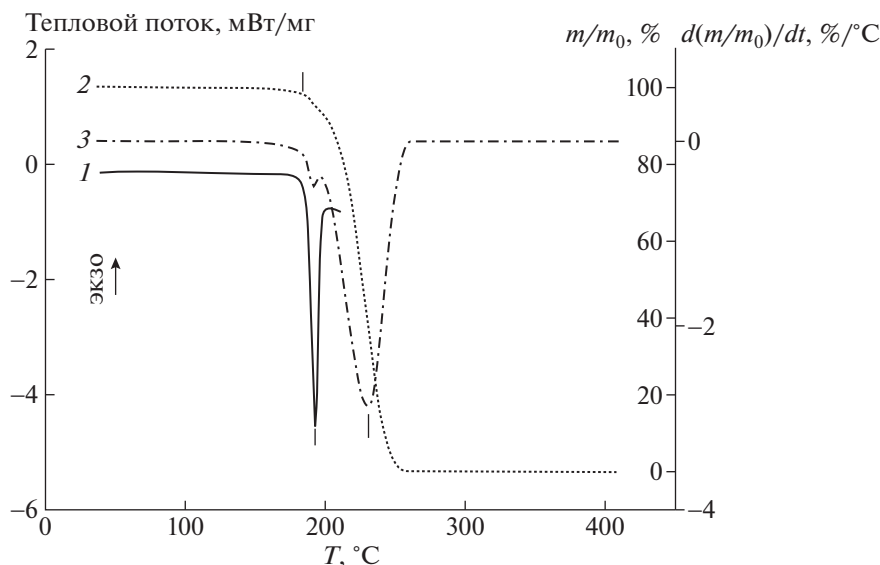


Рис. 6. Кривые ДСК (1), ТГА (2) и дифференциальная кривая ТГА (3) янтарной кислоты.

кислоте, находятся кристаллы свободной янтарной кислоты и ее кристаллогидраты, которые разлагаются и вносят свой вклад в потерю массы. По мере повышения в пленках доли хитозана наблюдается рост m_0 . За характеристику термостойкости полимера принимали температуру $T_{\text{макс}}$, при которой реализуется максимальная скорость разложения. Поскольку на дифференциальных кривых ТГА композиционных пленок присутствуют два экстремума, относящиеся к хитозану и МЦ, в табл. 3 представлены две величины — $T_{\text{макс 1}}$ и $T_{\text{макс 2}}$ соответственно.

Величина $T_{\text{макс 1}}$ для пленки хитозана, полученной из раствора в уксусной кислоте, составляет 282°C и находится в хорошем соответствии с данными других авторов [11, 31]. Минимум при 155°C относится к процессам разложения ацетамидной группы и реакции амидирования, а минимум при 244°C свидетельствует о начале термического разложения полисахарида (рис. 9б, кривая 7).

Для МЦ температура начала разложения составляет 312°C, а $T_{\text{макс 2}} = 361^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с литературными данными [14]. По мере увеличения доли хитозана величина $T_{\text{макс 2}}$, относящаяся к МЦ, изменяется мало. В то же время введение до 25% МЦ в матрицу хитозана (рис. 9, кривые 5–7) приводит к смещению $T_{\text{макс 1}}$ в сторону более высоких температур (от 282 до 294°C). Такое смещение температуры скорости максимального разложения хитозана может указывать на частичную совместимость полимеров.

Для композиционных пленок, полученных при смешении раствора МЦ с раствором хитозана в янтарной кислоте, характерна другая картина.

Для пленок хитозана и композиционных пленок с содержанием до МЦ 50% на кривых ТГА имеется минимум при 183°C (рис. 10б, кривые 4–7; табл. 3) относящийся к плавлению и разложению микрокристаллов свободной янтарной кислоты. Во всем изученном интервале составов вместо двух температур максимального разложения на-

Таблица 3. Характеристики композитных пленок МЦ–хитозан по данным ТГА

Содержание хитозана, мас. %	m_0 , %	$T_{\text{макс 1}}$, °C	$T_{\text{макс 2}}$, °C
Хитозан в уксусной кислоте			
0	6.6	—	361
10	9.6	—	364
25	13.7	282	363
50	18.8	289	365
75	25.4	293	364
90	27.5	294	364
100	33.7	282	—
Хитозан в янтарной кислоте			
0	6.6	—	361
10	7.6	—	364
25	13.2	—	354
50	19.3	183	343
75	24.4	183	305
90	26.9	183	294
100	25.9	183	296

Примечание. m_0 — остаточная масса по отношению к исходной массе пленки при 600°C.

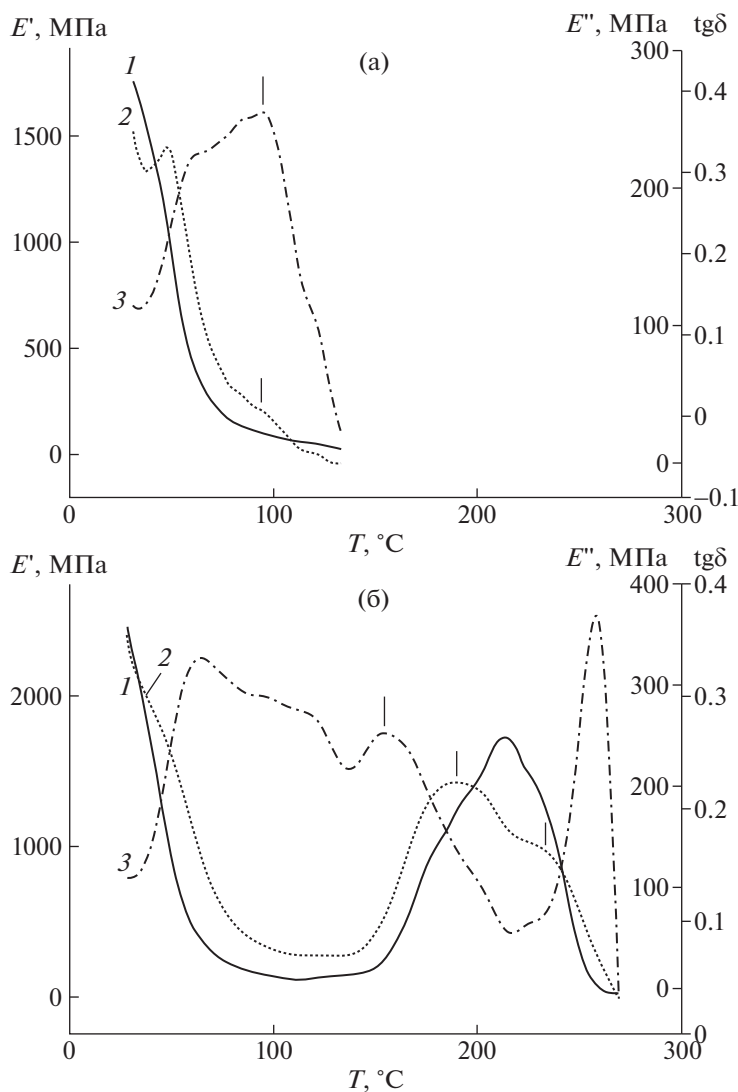


Рис. 7. Температурные зависимости модуля упругости E' (1), модуля потерь E'' (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для пленки хитозана, полученной из 3% (а) и 2%-ного (б) водного раствора янтарной кислоты.

блюдается только одна. По мере увеличения в пленках доли хитозана $T_{\text{макс } 2}$, относящаяся к МЦ, постепенно смещается от 361°C в сторону более низких температур, вплоть до $T_{\text{макс } 1} = 296^\circ\text{C}$, соответствующей хитозану. Общая температура максимальной скорости разложения свидетельствует о том, что полимеры при нагревании и разложении ведут себя как одно целое. Это указывает на совместимость МЦ с хитозаном во всем интервале составов. Однако необходимо иметь в виду, что такое поведение двух полимеров может быть обусловлено не только их совместимостью, но и их сшивкой молекулами янтарной кислоты при температурах выше температур плавления и разложения кислоты.

С помощью рентгеноструктурного анализа была изучена структурная организация компози-

ционных пленок (рис. 11). Рефлексы при углах $2\theta = 8.0^\circ$ и 21.5° на дифрактограмме МЦ относятся к плоскостям [110] и [020] (рис. 11, кривая 1) и свидетельствуют о том, что гелеобразование в водных растворах МЦ сопровождается выделением в новую фазу и локальной кристаллизацией (упорядочением) участков цепей МЦ, содержащих преимущественно тризамещенные звенья, что согласуется с данными других работ [15, 16, 38]. Для пленки хитозана, полученной из раствора в уксусной кислоте, наблюдаются рефлексы при углах $2\theta = 8.3^\circ, 11.6^\circ, 18.1^\circ$ и 22.9° , указывающие на присутствие высокоупорядоченных областей (кристаллических доменов) (рис. 11а, кривая 9). Подобная картина отмечалась и другими авторами [14]. При введении в матрицу МЦ до 25% хитозана рефлексы хитозана не появляются, что свидетельствует о присутствии кристаллитов

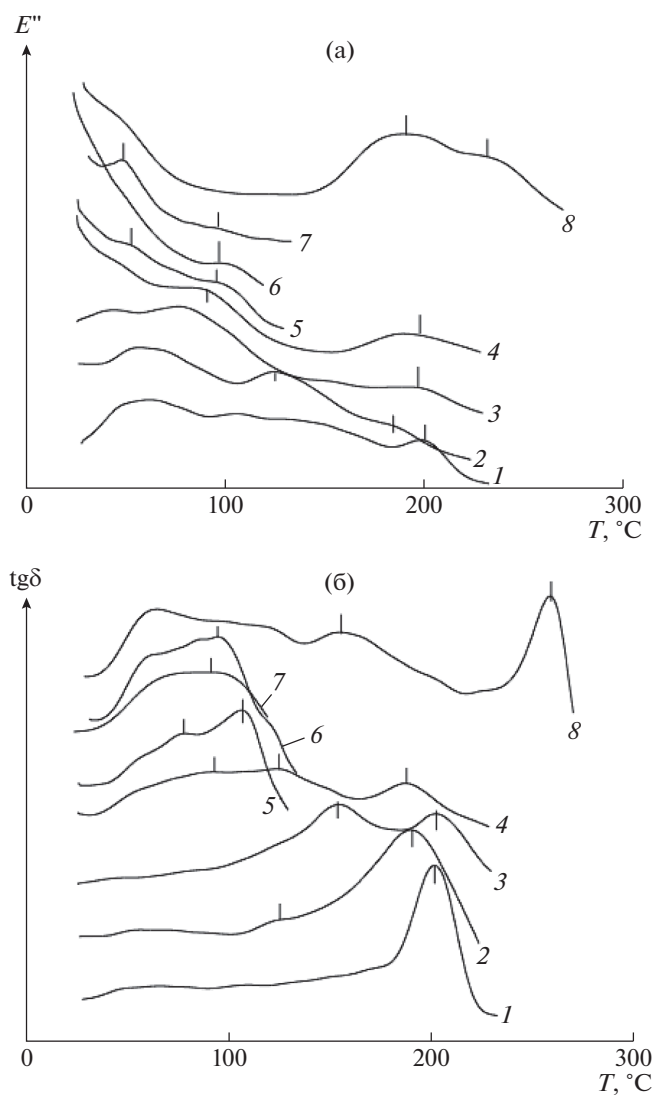


Рис. 8. Температурные зависимости модуля потерь E'' (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7, 8), полученных из растворов в янтарной кислоте; 7, 8 – пленка хитозана получена из 3% (7), 2%-ного (8) раствора янтарной кислоты.

МЦ, аморфной структуры хитозана, а также об образовании смешанных аморфных структур, состоящих из макромолекул двух полимеров (рис. 11а, кривые 1–3). По данным ДМА, полимеры в этой области совместимы. При содержании хитозана 50% и более наблюдаются рефлексы хитозана и практически отсутствуют рефлексы МЦ. Отметим, что введение до 25% хитозана в матрицу МЦ приводит к замедлению процесса кристаллизации эфира целлюлозы (уменьшается интенсивность рефлексов МЦ). Аналогичная картина, т.е. снижение интенсивности, имеет место при введении до 50% МЦ в матрицу хитозана (рис. 11а, кривые 4–7). Таким образом, данные рентгенострук-

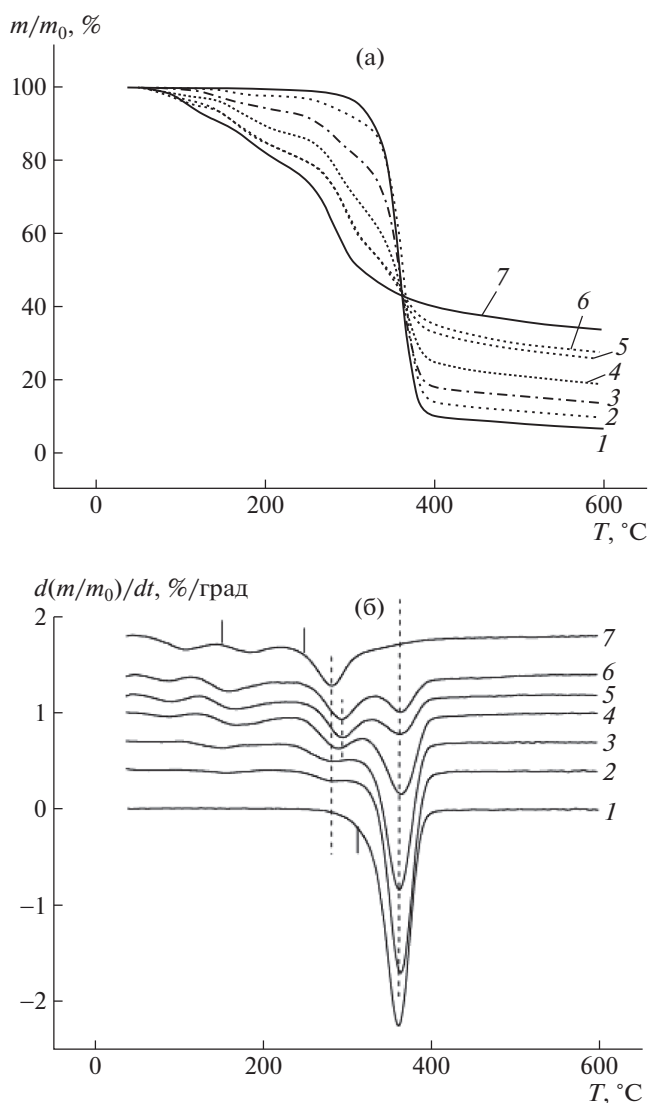


Рис. 9. Кривые ТГА (а) и их производные (б) для пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7), полученных из растворов в уксусной кислоте.

турного анализа хорошо согласуются с результатами ДМА. В области составов, в которых МЦ совместима с хитозаном наряду с кристаллитами преобладающего по составу полисахарида существуют смешанные аморфные структурные образования, состоящие из макромолекул обоих полимеров. Новые смешанные высокоупорядоченные структуры не появляются.

Для анализа структурной организации композиционных пленок, полученных при смешении раствора МЦ с раствором хитозана в янтарной кислоте, необходимо предварительно рассмотреть рентгенодифрактограмму самой янтарной кислоты (рис. 12). Поскольку янтарная кислота представляет собой кристаллическое низкомоле-

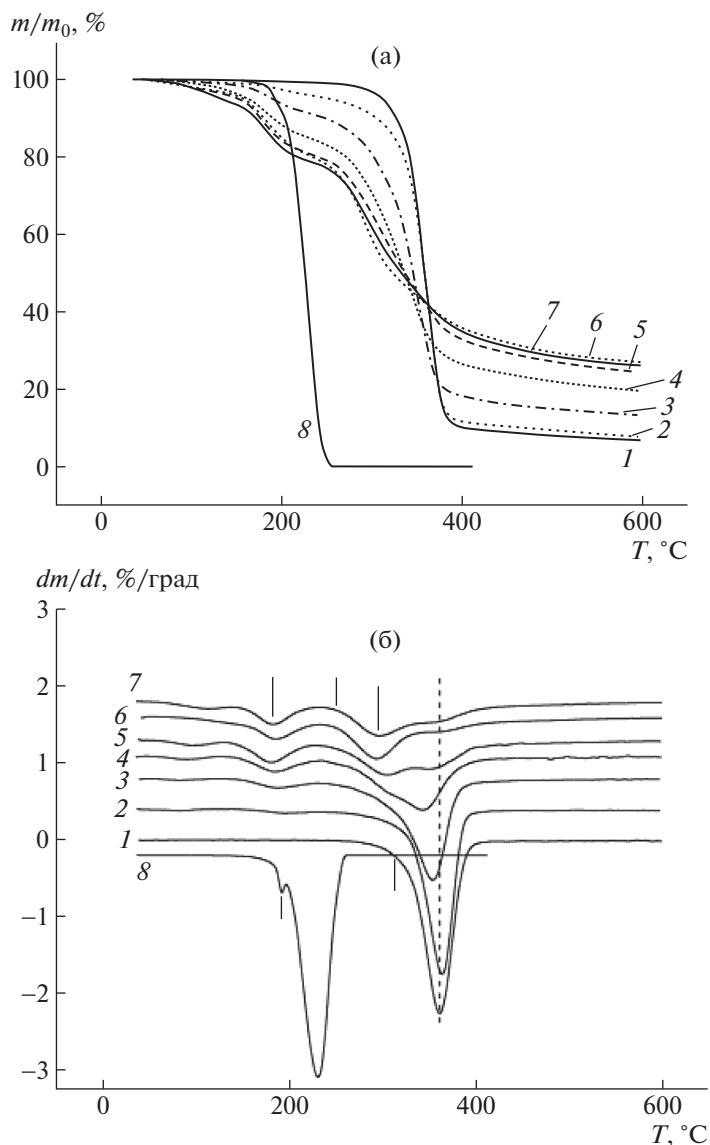


Рис. 10. Кривые ТГА (а) и их производные (б) для пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7), полученных из растворов в янтарной кислоте, а также янтарной кислоты (8).

кулярное вещество, на ее рентгенодифрактограмме наблюдаются характерные сильные рефлексы при углах $2\theta = 19.5\text{--}20.5^\circ$; 23.6° ; четыре сильных рефлекса в области $24.5\text{--}26.7^\circ$; 31.5° ; 36.4° и 38.4° .

Анализ рентгенодифрактограммы пленки хитозана, полученной из раствора в 3%-ной янтарной кислоте, показывает, что полисахарид находится в аморфной форме, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов при углах $2\theta = 8.3^\circ$, 11.6° , 18.1° и 22.9° (ср. кривые 7 на рис. 11а и 11б). Эти данные подтверждаются результатами других авторов [39]. Присутствует только слабый рефлекс (в виде плеча) при угле $2\theta 18.4^\circ$. Также наблюдаются рефлексы ЯК при углах $2\theta 20.4^\circ$; 22.1° ; 26.2° ; 31.6° и 38.4° (рис. 11б, кривая 7), указывающие на присутствие в пленке хитозана кристаллов янтар-

ной кислоты, т.е. на то, что пленка имеет гетерофазную структуру. При введении в матрицу МЦ до 25% хитозана интенсивность характерных для МЦ рефлексов (особенно рефлекса 110, см. рис. 11б, кривые 1–3) понижается. Такая закономерность свидетельствует о формировании аморфной структуры МЦ и хитозана, а также о частичной совместимости полимеров в приведенном интервале составов. При содержании хитозана 50% и более на дифрактограммах всех композиционных пленок имеются рефлексы янтарной кислоты при углах $2\theta 22.1^\circ$; 26.2° ; и 38.4° , указывающие на присутствие кристаллов свободной янтарной кислоты. По этой причине при исследовании пленок методом ДМА не удалось изучить температурные переходы при температурах выше

120°C в композитных пленках. Происходит плавление кристаллогидратов янтарной кислоты, вследствие чего пленки начинают разрушаться (см. табл. 3).

Итак, при смешении раствора МЦ с раствором хитозана в янтарной кислоте образуются композиционные пленки, в которых при содержании хитозана до 25% наряду с кристаллитами МЦ образуются смешанные аморфные структуры, состоящие из макромолекул обоих полимеров. При содержании хитозана больше 50% в полимерной матрице присутствуют кристаллы и кристаллогидраты янтарной кислоты, не связанной с макромолекулами хитозана.

Таким образом, в результате сравнительного изучения реологических свойств растворов смесей МЦ с хитозаном, растворенным в водных растворах уксусной и янтарной кислот, установлено, что в разбавленных (0.1%-ных) растворах смесей метилцеллюлозы с хитозаном в уксусной и янтарной кислотах наблюдаются положительные отклонения вязкости от аддитивных расчетных значений, которые могут быть обусловлены взаимодействием макромолекул обоих полисахаридов с образованием смешанных структур с гидродинамическим объемом, большим, чем объем индивидуальных макромолекул эфира целлюлозы и хитозана. В концентрированных (3%-ных) растворах смесей имеют место незначительные положительные и отрицательные отклонения вязкости от расчетных аддитивных величин. Показано, что в процессе растворения хитозана в растворах уксусной и янтарной кислот, а также при выдерживании растворов, протекает деструкция полисахарида, причем в большей степени в уксусной кислоте, которая является более сильной кислотой по сравнению с янтарной.

В результате исследования композиционных пленок МЦ–хитозан методом ДМА установлено влияние природы кислоты, используемой для растворения хитозана (уксусная или янтарная кислота), на совместимость полимеров в твердом состоянии. В композиционных пленках, сформированных из растворов хитозана в уксусной кислоте, существует две области, в которых полимеры совместимы: область с содержанием хитозана до 25 мас. % и область с содержанием МЦ до 25%. В пленках, сформированных из растворов с ЯК, полимеры совместимы при содержании хитозана до 50%.

Данные рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с результатами ДМА. В композиционных пленках, сформированных из растворов с уксусной кислотой, введение одного полимера в матрицу другого приводит к замедлению процесса кристаллизации преобладающего по массе полимера. В пленке хитозана, сформированной из раствора в янтарной кислоте, полимер находится

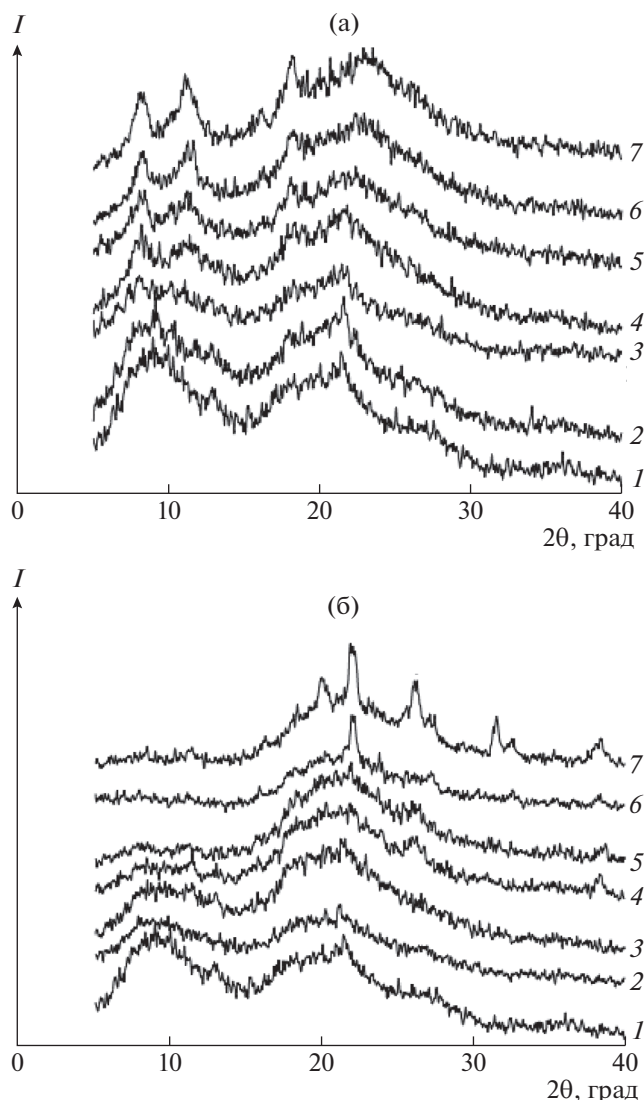


Рис. 11. Рентгенодифрактограммы пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7), полученных из растворов в уксусной (а) и янтарной (б) кислотах.

в аморфной форме и в ней присутствуют кристаллы свободной (несвязанной) янтарной кислоты. В области составов, в которых МЦ совместима с хитозаном, наряду с кристаллитами преобладающего по составу полисахарида, образуются смешанные аморфные структуры, состоящие из макромолекул обоих полимеров. Новых смешанных высокоупорядоченных структур не наблюдается.

Изучена термостойкость композиционных пленок методом ТГА. Коксовый остаток у хитозана при 600°C (25.9–33.7%) значительно больше, чем у МЦ (6.6%). Пленка хитозана, полученная из раствора в янтарной кислоте, имеет меньшую остаточную массу (25.9%) вследствие наличия в ней кристаллов свободной янтарной кислоты,

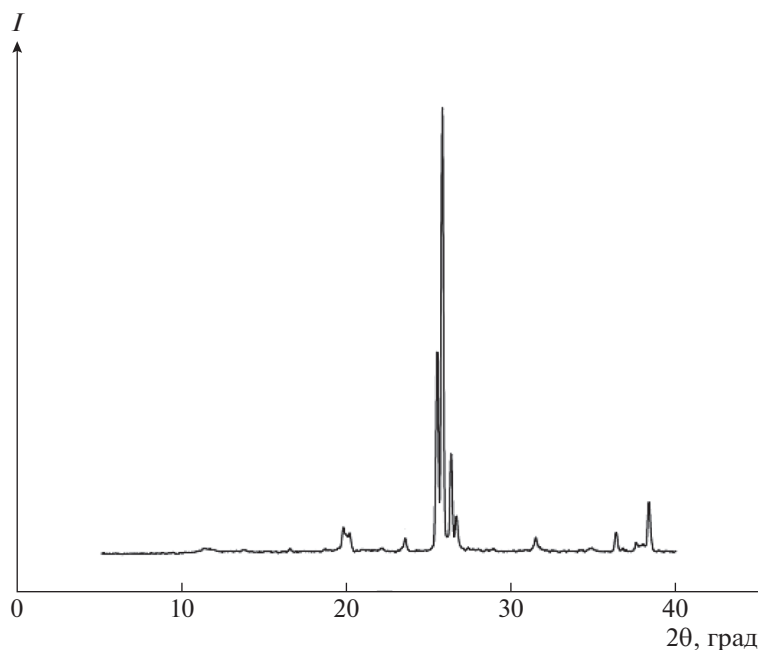


Рис. 12. Рентгенодифрактограмма янтарной кислоты.

которая разлагается при нагревании и вносит свой вклад в потерю массы. В композиционных пленках, сформированных из растворов уксусной кислоты, обнаружены две температуры максимальной скорости разложения $T_{\text{макс}}$ (282 и 361°C), относящиеся к разложению хитозана и метилцеллюлозы соответственно. В пленках, полученных из растворов янтарной кислоты, наблюдается одна $T_{\text{макс}}$. По мере увеличения в композите доли хитозана $T_{\text{макс}}$ снижается от 361°C (МЦ) до 296°C (хитозан), что может быть связано как с совместимостью полимеров, так и со сшивкой цепей метилцеллюлозы и хитозана молекулами янтарной кислоты при температурах выше температур плавления и разложения кислоты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J., Willfor S., Xu C. // Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre. 2015. V. 5. № 1. P. 31.
2. Shukla R.K., Tiwari A. // Carbohydr. Polymers. 2012. V. 88. № 2. P. 399.
3. Simkovic I. // Carbohydr. Polymers. 2013. V. 95. № 2. P. 697.
4. Chitin Handbook. European Chitin Society / Ed. by R.A.A. Muzzarelli, M.G. Peter. Grottammare, Italy, 1997. ISBN 88-86889-01-1, 528 p.
5. Хитозан / Под ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013.
6. Younes I., Rinaudo M. // Mar. Drugs. 2015. V. 13. № 3. P. 1133.
7. De Vrieze S., Westbroek P., Van Camp T., Van Langenhove L. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 8029.
8. Torres-Giner S., Ocio M.J., Lagaron J.M. // Eng. Life Sci. 2008. V. 8. № 3. P. 303.
9. Mutalik V., Manjeshwar L.S., Wali A., Sairam M., Raju K.V.S.N., Aminabhavi T.M. // Carbohydr. Polymers. 2006. V. 65. № 1. P. 9.
10. Luo K., Yin J., Khutoryanskaya O.V., Khutoryanskiy V.V. // Macromol. Biosci. 2008. V. 8. № 2. P. 184.
11. Ye X., Kennedy J.F., Li B., Xie B.J. // Carbohydr. Polymers. 2006. V. 64. № 4. P. 532.
12. Vargas M., Albors A., Chiralt A., Gonzalez-Martinez C. // LWT – Food Sci. Technol. 2011. V. 44. P. 2290.
13. Pinotti A., Garcia M.A., Martino M.N., Zaritzky N.E. // Food Hydrocolloids. 2007. V. 21. № 1. P. 66.
14. Yin J., Luo K., Chen X., Khutoryanskiy V.V. // Carbohydr. Polymers. 2006. V. 63. № 2. P. 238.
15. Bocek A.M., Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F., Poltoratskii G.M., Gofman I.V., Yudin V.E., Smirnova V.E., Abalov I.V., Lavrent'ev V.K., Vlasova E.N., Volchek B.Z. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 5. P. 409.
16. Bocek A.M., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Gofman I.V., Abalov I.V., Popova E.N., Yudin V.E., Lavrent'ev V.K., Panarin E.F. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 2. P. 158.
17. Bocek A.M., Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Poltoratskii G.M., Panarin E.F. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 8. P. 775.

18. *Chen P.-I., Hwang Y.-H., Kuo T.-Y., Liu F.-H., Lai J.-Y., Hsieh H.-J.I.* // J. Medical Biol. Eng. 2007. V. 27. № 1. P. 23.
19. *Romanazzi G., Gabler F.M., Margosan D., Mackey B.E., Smilanick J.L.* // Phytopathology. 2009. V. 99. № 9. P. 1028.
20. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
21. *Nud'ga L.A., Petrova V.A., Sergeeva S.N., Bochek A.M.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 6. P. 551.
22. *Rimduisit S., Jingjid S., Damrongsakkul S., Tiptipakorn S., Takeichi T.* // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 72. № 3. P. 444.
23. *Kutsenko L.I., Santuryan Yu.G., Gofman I.V., Abalov I.V., Kalyuzhnaya L.M., Bochek A.M., Panarin E.F.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 1. P. 102.
24. *Симанович И.Е., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г.* // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 626.
25. *Mucha M., Pawlak A.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 427. № 1–2. P. 69.
26. *Sashina E.S., Vnuchkin A.V., Novoselov N.P.* // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. № 10. P. 1643.
27. *Sakurai K., Maegawa T., Takahashi T.* // Polymer. 2000. V. 41. № 19. P. 7051.
28. *Pizzoli M., Ceccorulli G., Scandola M.* // Carbohydr. Res. 1991. V. 222. P. 205.
29. *Jiang H., Su S., Caracci S., Bunning J., Cooper T., Adams W.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 61. № 7. P. 1163.
30. *Kittur F.S., Prashanth K.V.H., Sankar K.U., Tharanathan R.N.* // Carbohydr. Polymers. 2002. V. 49. № 2. P. 185.
31. *Petrova V.A., Bochek A.M., Lebedeva M.F., Gofman I.V., Popova E.N., Vlasova E.N., Volchek B.Z., Nud'ga L.A.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 3. P. 341.
32. *Corazzari I., Nistico R., Turci F., Faga M.G., Franzoso F., Tabasso S., Magnacca G.* // Polym. Degrad. Stab. 2015. V. 112. P. 1.
33. *Щипунов Ю.А., Сарин С.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 5. С. 663.
34. *Nam Y.S., Park W.H., Ihm D., Hudson S.M.* // Carbohydr. Polymers. 2010. V. 80. № 1. P. 291.
35. *Kim S.S., Kim S.J., Moon Y.D., Lee Y.M.* // Polymer. 1994. V. 35. № 5. P. 3212.
36. *Zotkin M.A., Vikhoreva G.A., Kechek'yan A.S.* // Polymer Science, Ser. B. 2004. V. 46. № 1–2. P. 39.
37. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии / Под общ. ред. А.Т. Пилипенко. Киев: Наукова думка, 1987.
38. *Bochek A.M., Zabivalova N.M., Gofman I.V., Lebedeva M.F., Popova E.N., Lavrent'ev V.K.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 4. P. 430.
39. *Ritthidej G.C., Phaechamud T., Koizumi T.* // Int. J. Pharm. 2002. V. 232. P. 11.