

***Ю.П. Иощенко,
*Д.А. Кондруцкий,
*В.Ф. Каблов**
**Волжский политехнический
институт*

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА С БИОРАЗЛАГАЕМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

УДК 541.64:547.995

Получены полимолекулярные комплексы хитозана с биоразлагаемыми полимерами. Изучены их механические и структурные свойства, рассчитаны термодинамические характеристики. Показано, что пленки на основе комплексов обладают большей прочностью, сорбционной способностью и огнестойкостью по сравнению с пленками на основе индивидуальных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время повышенный интерес представляют биоразлагаемые полимеры, способные при соответствующих условиях биодеградировать на безвредные для окружающей среды компоненты. Среди них, хитозан – природный биополимер, биоразлагаемый, нетоксичный, обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам металлов и органическим молекулам.

Достоинством хитозана является доступность сырьевых источников. Так ежегодно в мире образуется свыше 2.5 млрд. т. аминоксодержащего полисахарида хитина – сырья для производства хитозана. Весь этот спектр уникальных свойств обуславливает перспективность его использования и представляет широкий интерес для различных областей применения.

Пленкообразующие свойства хитозана известны давно, но в последнее время возрос интерес к ним, в связи с тем, что при переработке его в изделие после срока службы он легко утилизируется под воздействием природных условий и не создает экологической опасности. Однако такие пленки являются довольно хрупкими, т.к. хитозан – жесткоцепный полимер, к тому же сам по себе хитозан дорогой продукт [1-12].

Таким образом, существует практическая потребность удешевления и улучшения механических свойств хитозановых пленок, что может быть сделано совмещением с другими полимерами. На наш взгляд целесообразно для этого применять

белки из отходов пищевых производств, например белки молочной сыворотки.

В настоящей работе исследовались композиции хитозан-желатин, хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-белок молочной сыворотки и хитозан-поливиниловый спирт, образующие оптически прозрачные пленки в видимом диапазоне длин волн с удовлетворительными физико-механическими свойствами, хорошими сорбционными свойствами и пониженной горючестью.

Основная цель настоящей работы – получение и изучение механических, структурных, сорбционных свойств пленок и полимолекулярных комплексов на основе хитозана с добавками поливинилового спирта (ПВС), белка молочной сыворотки, желатина и метилцеллюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для исследований брали хитозан, полученный из панцирей ракообразных, со степенью деацетилирования 95 %, растворенный в 2%-ной уксусной кислоте, концентрация 5 масс.%. Раствор фильтровали через бязь, а затем для удаления крупных ворсинок ткани – через фильтр Шотта.

Использовали пищевой желатин марки П-11 (ЗАО «Агроэкспорт» ТУ 9219-017-179102261-01), белок молочной сыворотки, полученной при производстве творога (ОАО Молсыркомбинат «Волжский») и промышленные образцы метилцеллюлозы и поливинилового спирта, растворенные в дистиллированной воде с концентрацией 5 масс. %. Растворы фильтровали через марлю, а затем через фильтр Шотта.

Определение молекулярной массы исходных веществ

Молекулярную массу хитозана определяли вискозиметрически на вискозиметре Уббелюде в растворителе, состоящем из 2 %-ной CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa при стандартных условиях. По данным вискозиметрии $\text{MM}_{\text{ХЗ}} = 9 \cdot 10^4$.

Молекулярные массы желатина, ПВС, метилцеллюлозы и белка молочной сыворотки определяли на вискозиметре ВПЖ-2 в дистиллированной воде при стандартных условиях [13]. По данным вискозиметрии молекулярные массы желатина, ПВС, метилцеллюлозы и белка молочной сыворотки составили $4.4 \cdot 10^3$, $8.3 \cdot 10^4$, $5.6 \cdot 10^4$ и $3.6 \cdot 10^4$, соответственно.

Получение полимолекулярных комплексов и пленок на их основе

Для получения полимолекулярных комплексов хитозана в приготовленные растворы метилцеллюлозы, ПВС, желатина, белка молочной сыворотки в дистиллированной воде заданной концентрации добавляли при перемешивании раствор хитозана в уксусной кислоте, обеспечивая необходимое эквимольное соотношение хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-ПВС, хитозан-желатин, хитозан-белок молочной сыворотки, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут.

Пленки получали поливом получившихся смешанных растворов хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-ПВС, хитозан-желатин и хитозан-белок молочной сыворотки на стеклянную подложку. Для удаления растворителя пленки сушили в вакууме при 25°C .

Механические испытания пленок из полимолекулярных комплексов

Для механических измерений образцы нарезали на полоски длиной 80 и шириной 18 мм. Их толщина по всей длине составляла 0.20 мм. Перед проведением испытаний образцы кондиционировали по ГОСТ 12423-66. Определение прочности и относительного удлинения пленок при разрыве проводили на разрывной машине при скорости перемещения зажима 50 мм/мин.

Таблица 1. Степень очистки сточной воды от нефтепродуктов (НП) полимолекулярными комплексами.

Композиции	Концентрация НП в пробе, X, мг/дм ³	Степень очистки, Q, %
Хитозан	0.147	98.9
Хитозан-метилцеллюлоза	0.155	98.7
Хитозан-желатин	0.162	98.5
Хитозан-белок молочной сыворотки	0.163	98.3
Хитозан-ПВС	0.153	98.4

Исходная концентрация нефтепродуктов в воде составляла $X_{\text{исх}} = 1.450 \text{ мг/дм}^3$.

Измерение сорбционной способности полимолекулярных комплексов

Для измерения сорбционной способности полимолекулярных комплексов хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-ПВС, хитозан-желатин и хитозан-белок молочной сыворотки по отношению к нефтепродуктам использовали анализатор жидкости «Флюорат-02» [15].

Изучение сорбции ионов металлов комплексами на основе хитозана

Навески исследуемых комплексов заливали раствором солей металлов с молярной концентрацией (C_M) 0.1 М. Равновесие устанавливалось при перемешивании в течение суток. Содержание иона в полимолекулярном комплексе определяли по разности между исходным и равновесным содержанием. Ионы всех исследуемых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+}) определяли комплексонометрическим титрованием [16]. Статическую обменную ёмкость комплексов в мг-экв/г по ионам металла определяли по формуле:

$$\text{COE} = \frac{C_M \cdot V^0 - V_{III} \cdot C_M^{III} \cdot \frac{V^0}{V_n}}{m_{III}},$$

где V_{III} – объём 0.01 М (C_M^{III}) раствора комплексона III, мл; V_n – объём пипетки, мл; V^0 – исходный объём раствора соли металла, мл; m_{III} – навеска полимера, г.

Изучение огнестойкости пленок на основе полимолекулярных комплексов

Кислородный индекс полученных образцов определяли по ГОСТ 21793. Исходные образцы имели длину 80 мм, ширину 10 мм и толщину 0.2 мм и кондиционировались в течение 88 ч в стандартной атмосфере 23/50 по ГОСТ 12423 [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании измерения сигнала флуоресценции в гексановом растворе были получены данные по степени очистки воды от нефтепродуктов путем их сорбции хитозаном и полимерными комплексами на его основе (табл. 1).

На основании полученных данных

можно говорить, что сочетание в полимолекулярном комплексе хитозана и различных составляющих обеспечивает сравнительно большую эффективность сорбции нефтепродуктов при уменьшении расхода хитозана за счет активации функциональных групп соединений, образующих структуру комплекса.

Таблица 2. Количество поглощенного металла (мг-экв/г) хитозаном и его комплексами.

Металл	Хитозан	Хитозан-метилцеллюлоза	Хитозан-желатин	Хитозан-белок молочной сыворотки	Хитозан-ПВС
Cu^{2+}	4.8	5.3	5.5	5.5	4.9
Cd^{2+}	4.9	5.5	5.7	5.6	4.9
Ni^{2+}	2.3	2.5	3.0	3.1	2.5
Zn^{2+}	3.2	3.6	4.1	4.0	3.4
Fe^{3+}	3.0	3.8	4.5	4.5	3.1

Как видно из табл. 2, даже при некоторой разнице в цифрах сохраняются определенные соотношения между сорбируемостью различных металлов. Так лучше всего сорбируется медь, хуже – никель. Комплексы с белками обладают несколько лучшей сорбционной способностью по сравнению с другими комплексами и самим хитозаном, что может быть объяснено наличием большего числа активных

центров комплексообразования за счет хелатогенных группировок протеинов. Комплексы металлов, скорее всего, имеют полиядерную структуру с многоцентровым связыванием через лигандообразующие группы полимолекулярного комплекса, что обуславливает их повышенную прочность. Результаты механических испытаний образцов полученных пленок представлены в табл. 3.

Таблица 3. Прочностные показатели пленок.

Композиции	Разрывное напряжение σ_p , МПа	Относительное удлинение ϵ_p , %
Хитозан	120.0	31
Хитозан-метилцеллюлоза	97.2	29
Хитозан-желатин	89.8	27
Хитозан-белок молочной сыворотки	86.3	25
Хитозан-ПВС	107.0	25

В состав композиций входит вода, которая обеспечивает эластичность пленок и, возможно, является агентом, увеличивающим количество межмолекулярных водородных связей. Как показали исследования, при испарении влаги из материалов прочность снижается.

Определение кислородного индекса пленок хитозана и полимерных комплексов на его основе показало, что эти композиции относятся к классу материалов с пониженной горючестью и являются самозатухающими. Это позволяет использовать их для получения огнезащитных покрытий. Данные по

кислородному индексу анализируемых полимеров и их комплексов представлены в таблице 4.

Рассчитывались термодинамические характеристики: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса и определялись константы равновесия образования полимолекулярных комплексов по известным термодинамическим функциям исходных компонентов. Термодинамический расчёт проводился с использованием полуэмпирических методов расчета, реализованных в пакете специализированных программ.

Таблица 4. Кислородный индекс исходных веществ и полимерных комплексов.

Композиции	Кислородный индекс, %
Хитозан	30
Хитозан-метилцеллюлоза	26
Хитозан-желатин	31
Хитозан-белок молочной сыворотки	29
Хитозан-ПВС	28

По известной химической структуре определяли термодинамические функции веществ ΔH^0_{298} , ΔG^0_{298} , C_p .

Энтропию рассчитывали по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Константу равновесия определяли по уравнению Гиббса:

$$\ln(K_p) = \frac{-\Delta G}{RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

В таблице 5 приведены термодинамические функции полимолекулярных комплексов, рассчитанные на одно звено макромолекулы.

Изучение термодинамики образования комплексов хитозана с белками показало,

что общее теплосодержание системы (ΔH) снижается при их синтезе, что можно объяснить более энергетически выгодными конформациями исходных веществ в полимолекулярном комплексе, вызванными образованием центров ионно-координационных взаимодействий между положительно заряженными протонированными аминогруппами хитозана $\sim\text{NH}_3^+$ и анионом карбоксила – аминокислотных остатков белка $\sim\text{COO}^-$.

При образовании комплекса хитозан-желатин и хитозан-белок молочной сыворотки протекают экзотермические реакции с выделением тепла в объеме 21.9 и 23.4 кДж/моль, соответственно. Это свидетельствует в пользу более высокой устойчивости комплекса хитозан-белок молочной сыворотки.

Таблица 5. Изучение термодинамических свойств полимолекулярных комплексов

Композиции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль*К	ΔG^0_{298} , кДж/моль	C_p , Дж/моль*К	K_p , л/моль
Хитозан	-823.4	242	-896	54.3	-
Хитозан-метилцеллюлоза	-1889	506	-2039	145.2	1389
Хитозан-желатин	-1447	329	-1545	127.3	40459
Хитозан-белок молочной сыворотки	-1300	330	-1398	133.4	87026
Хитозан-ПВС	-1680	283	-1765	122.5	52847

При образовании комплекса хитозан-метилцеллюлоза происходят межмолекулярные взаимодействия, обусловленные водородными связями между полярными группами хитозана ($\sim\text{NH}_2$ и $\sim\text{OH}$) и метилцеллюлозы ($\sim\text{OH}$). Так как водородные взаимодействия характеризуются меньшим тепловым эффектом и менее прочные, то константа равновесия реакции образования данного комплекса самая низкая из всех показателей. Поэтому данный комплекс наименее прочный. Комплекс хитозан-ПВС характеризуется повышен-

ной прочностью, обусловленной значительным количеством координационных взаимодействий за счет более высокой гибкости макромолекул ПВС, что приводит к активации большинства реакционных центров, а также к более плотной упаковке макромолекулярных цепей внутри комплекса.

Структура фрагмента полимолекулярного комплекса хитозан-желатин, обладающего наилучшими показателями по результатам наших исследований представлена на рис. 1.

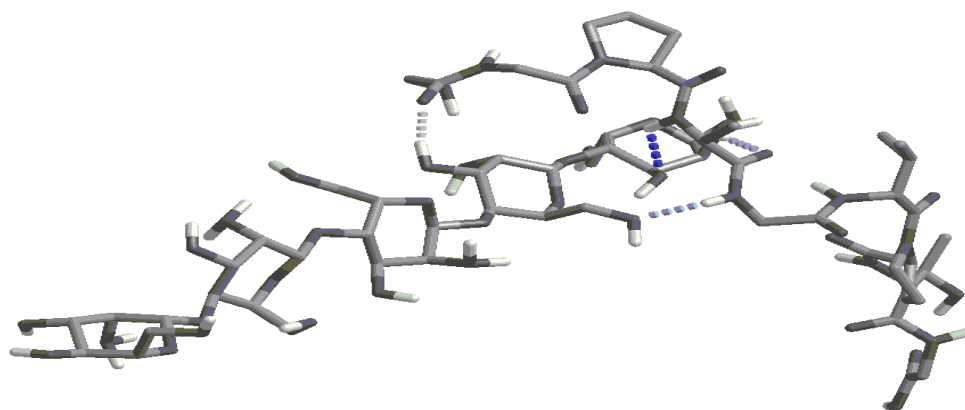


Рисунок 1. Структура фрагмента комплекса хитозан-желатин.

Межмолекулярные взаимодействия, присутствующие в комплексе, показаны пунктирными линиями. Количество межмолекулярных взаимодействий отражает устойчивость.

Разработанные и полученные материалы перспективно использовать в качестве основы сорбентов для извлечения из вод-

ных растворов нефтепродуктов и ионов металлов, для получения огнестойких, защитных покрытий, мембран и др. Достоинствами данных материалов является доступность сырья, возможность использования вторсырья, нетоксичность, биodeградируемость, экологическая безопасность.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Biomedical polymers /Ed. by Shalaby S.W. New York: Hanser Publ., 1994. – 413 p.
2. Chitin and chitosan sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications /Ed. by Skjak-Braen G., Anthonsen T., Sanford P. London: New York: Elsevier, 1989. – 835 p.
3. Вихорева Г. А., Горбачева И. Н., Гальбрайт Л. С. //Химические волокна. –1994. – №5. – С. 36-45.
4. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение /Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
5. Плиско Е.А., Нудьга Л.Н., Данилов С.Н. //Успехи химии. – 1977. –Т. 46, №8. – С. 1470-1487.
6. Чесунов В.М. Образование пленок из растворов полимеров. – М.: Химия, 1970. – 52 с.
7. Вихорева Г.А., Енгибарян Л.Г. и др. //Хим. волокна. – 1998. – № 1. – С. 14-19.
8. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиргилов В.Г. Практическое руководство по физико-химическим волокнообразующим полимерам. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
9. Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С., Голенищева С.А., Клубникова Л.Е., Мусихин В.А. //Пластические массы. –1987. –№11. – С. 40.
10. Прокопов А.А., Шульгина Э.С. //Журнал прикладной химии. –1989. – №6. – С. 1406.
11. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н. и др. //Высомолек. соед. – Серия А. –1986 – Т.28, №2. – С. 232.
12. Мухина В.Р., Пастухова Н.В., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Кирьянов К.В., Жеренков М.Н. //Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2001. – Т. 43, №10. – С. 1797.
13. Практикум по химии и физике полимеров. /Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 340 с.
14. Методы исследования структуры и свойств полимеров /Под ред. И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань, 2002. – 604 с.
15. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах сточной воды на анализаторе жидкости Флюорат-02 ТУ 4321-001-20506233.
16. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. 1984. – С. 248-249.
17. Метод экспериментального определения кислородного индекса пластмасс. ГОСТ 21793.
18. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
19. Соловьев О.В., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: Солон-пресс, 2005. – 536 с.