

УДК 547.995:547.422:544.23.022

Створення плівкотвірних матеріалів на основі хітозану і карбоксильмісних поліетиленгліколів: структура та механічні властивості

С.М. Кобилінський, Л.А. Гончаренко, В.І. Штомпель, О.Ф. Лебедєв, В.Л. Демченко, Ю.Ю. Керча, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методами ІЧ-спектроскопії, широко- і малокутової рентгенографії досліджено структуру плівкових матеріалів на основі хітозану і карбоксильмісних поліетиленгліколів різних молекулярних мас, сформованих за нормальних умов і під дією постійного електричного поля. Встановлено, що електричне поле підвищує рівень мікротетерогенності структури зразків, але практично не впливає на аморфну й аморфно-кристалічну будову. Показано, що концентрація 70 % мас. КПЕГ – порогова для структури і фізико-механічних властивостей композитів.

Ключові слова: хітозан, естери поліетиленгліколю, плівкотвірні матеріали, рентгенівські дослідження, ІЧ-спектроскопія, механічні властивості.

Хітозан – амінополісахарид, що складається з ланок $\beta(1\text{--}4)\text{-D}$ -глюкозаміну, отримують шляхом лужного деацетилювання хітину, одного з найпоширеніших у природі полісахаридів. Хітин міститься у панцирах ракоподібних – крабів, криля, в клітинах більшості грибів, у деяких водоростях, у підморі бджіл [1]. На відміну від хітину, хітозан розчиняється у водних розчинах органічних і неорганічних кислот. Завдяки своїм біодеградабельним, біосумісним, антибактеріальним властивостям і здатності до плівкоутворення хітозан знаходить застосування в медицині, у фармацевтичній, харчовій та агрохімічній промисловості, його широко досліджують для контрольованого вивільнення лікарських речовин і добрив [2–8]. Хітозан – жорстколанцюговий полімер, тому для покращення фізико-механічних властивостей його змішують з такими гідрофільними полімерами, як полівініпіролідон [5, 6], полівініловий спирт [7, 10], колаген [11], альгінат [12], поліетиленгліколь [5, 6, 13] і поліетиленгліколь фумарат [14]. Доволі ґрунтовно досліджено також поліелектролітні комплекси хітозану з поліметакриловою [15, 16] і поліакриловою кислотами [17–21], які, зокрема, ефективно застосовуються як первапорційні мембрани для розділення водно-органічних сумішей.

Метою роботи було дослідження взаємодії синтезованих карбоксильмісних поліетиленгліколів різної молекулярної маси й хітозану, створення на цій основі плівкотвірних матеріалів і вивчення їхніх структури та механічних властивостей.

Експериментальна частина.

Для досліджень використовували хітозан

низькомолекулярний (виробництво фірми «Aldrich»), поліетиленгліколь (виробництво фірми «Fluka») з ММ = 400, 2000 і 4000, піромелітовий діангідрид (ПМДА) (виробництво фірми «Aldrich»). Метилетилкетон перед синтезом сушили і переганяли над CaCl_2 . Для хітозану за даними кондуктометричного титрування [22] було визначено ступінь деацетилювання 78 і концентрацію аміногруп 4,58 ммоль/г.

Синтез естерів поліетиленгліколю, які містили карбоксильні групи (КПЕГ), здійснювали за наведеною нижче схемою. Як модифікатор використовували піромелітовий діангідрид. Реакцію проводили в метилетилкетоні (МЕК) за температури 80 °С протягом 8 год за мольного співвідношення 1:2 і 2:1. Концентрацію карбоксильних груп в отриманих продуктах визначали методом потенціометричного титрування 0,1н розчином NaOH . Склад і позначення зразків наведено в табл. 1.

Композити ацетат хітозану – КПЕГ готували змішуванням 20 %-вого водного розчину КПЕГ і 2 %-вого розчину хітозану в розведеній оцтовій кислоті (тобто утворювався ацетат хітозану, Хтз-Ац) за різного масового співвідношення. За співвідношення $(\text{COOH}):C(\text{NH}_2)$

Таблиця 1. Дані потенціометричного титрування зразків КПЕГ

Зразок	ММ ПЕГ	Масове співвідношення ПЕГ:ПМДА	$C(\text{COOH})$, ммоль/г	$C_1(\text{COOH})$, ммоль/г
КПЕГ-1	400	2:1	2,15	1,96
КПЕГ-2	2000	1:2	2,46	2,46
КПЕГ-3	4000	1:2	1,54	1,35

> 1 композити можна готувати розчиненням хітозану в водному розчині КПЕГ. Вміст хітозану в композитах варіювали від 5 до 95 % мас. Плівки отримували шляхом висушування отриманих розчинів на тефлоновій підкладці за кімнатної температури. Товщина плівок становила 10–25 мкм.

Досліджено зміни структури композитів ацетат хітозану – КПЕГ під впливом постійного електричного поля (ПЕП). Доцільність залучення електричного поля для модифікування будови зазначених полімерних систем пояснюється тим, що полярні (заряджені) групи в складі макроланцюгів орієнтуються в електричному полі, що закономірно призводить до певних змін в упаковці полімерних ланцюгів. Зафіксувавши таку вимушену орієнтацію макромолекул, можна припустити, що це позначиться на властивостях полімерних систем. З цієї метою розчин композиту поміщали в електричне поле і витримували за температури 25–30 °С, що забезпечувало достатню рухливість полімерних ланцюгів.

Вплив електричного поля на структуру і термомеханічні властивості композитів вивчали за напруженості ПЕП $\approx 10^6$ В/м. Зразок поміщали між двома плоскими електродами, відстань між якими становила 3 см, а прикладена напруга – 30 кВ. Дія ПЕП тривала 5–6 год.

ІЧ-спектроскопічні дослідження виконували на спектрометрі з Фур'є-перетворенням «Тензор-37» виробництва «Брукер Оптік» у діапазоні 400–4000 см^{-1} .

Потенціометричне та кондуктометричне титрування проводили на рН-метрі МРС 227 виробництва «Mettler Toledo».

Ширококутові рентгенівські дослідження здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок. Малокутові рентгенівські дослідження проводили за допомогою малокутової камери КРМ-1, щільну колімацію первинного пучка випромінювання

якої виконували за методом Краткі [23]. Геометричні параметри камери задовольняли умову «нескінченної висоти колімаційної щілини» [24]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка досліджуваним зразком полімеру та на його розсіювальний об'єм.

Термомеханічні дослідження здійснювали на приладі УИП-70 методом пенетрації в інтервалі температур від 20 до 250 °С зі швидкістю нагрівання 2,5 град/хв [25]. Фізико-механічні дослідження виконували згідно з ГОСТ 14236-81 на машині F-1000.

Результати дослідження та їх обговорення.

Криві потенціометричного титрування КПЕГ наведено на рис. 1, дані з концентрацій $C(\text{COOH})$ – у табл. 1. Для порівняння поруч наведено теоретичні (розрахункові) величини $C_t(\text{COOH})$. Обчислення кислотності груп показало, що значення pK_a^1 для них ближче до значення кислотності фталевої кислоти, ніж бензойної. Так, для КПЕГ-1 $pK_a^1 = 3,20$, для фталевої та бензойної кислот – 2,93 і 4,20 відповідно.

В ІЧ-спектрі Хтз-Ац смуги за 1535 і 1402 см^{-1} зумовлені деформаційними коливаннями групи NH_3^+ та асиметричними й симетричними валентними коливаннями групи COO^- . Валентні коливання $\text{C}-\text{O}$ -зв'язку піранозного кільця і гідроксильної групи спостерігали за 1062 та 1016 см^{-1} , причому смуга $\text{C}-\text{O}$ була менш інтенсивна порівняно з непротонованим хітозаном.

Реакція Хтз-Ац з КПЕГ, як взаємодія двох протилежно заряджених полімерів, відбувається за рахунок утворення іонних зв'язків $\text{COO}^-\text{NH}_3^+$, що підтверджується появою смуги за 1578 см^{-1} , яка відповідає асиметричним валентним коливанням COO^- -групи. Зазначена смуга чітко проявляється за високої концентрації карбоксильних груп, а саме за мольного співвідношення $C(\text{COOH}):C(\text{NH}_2) = 1,0:0,4, 1:1$ і $1,00:2,35$ (рис. 2, криві 3–5). Для цих систем характерне утворення водневих зв'язків, що видно із зсуву максимуму валентних

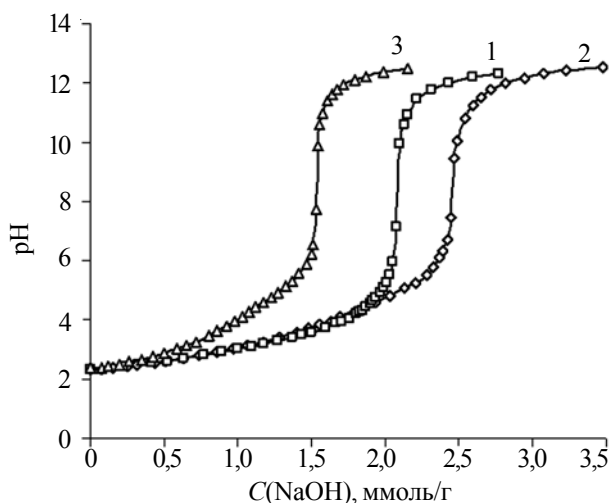


Рис. 1. Криві потенціометричного титрування зразків: КПЕГ-1 (1); КПЕГ-2 (2) та КПЕГ-3 (3)

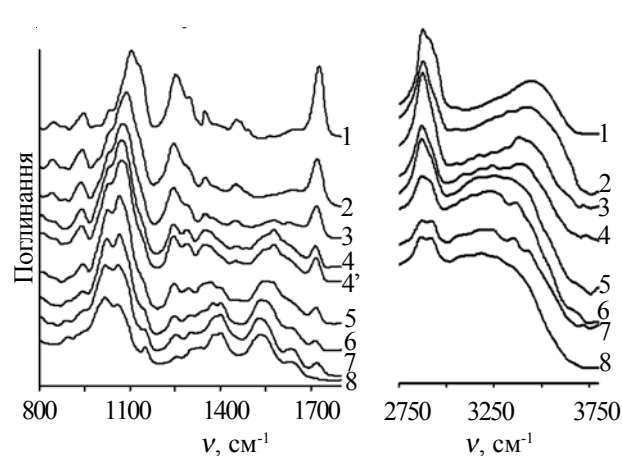


Рис. 2. ІЧ-спектри КПЕГ-1 (1) і композитів хітозан:КПЕГ-1 із вмістом: 5 (2); 15 (3); 30 (4); 30 без АсОН (4'); 50 (5); 75 (6); 95 (7); 100 % мас. Хтз-Ац (8)

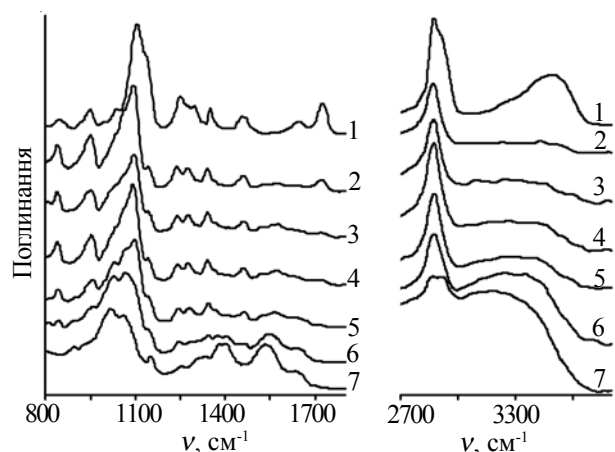


Рис. 3. ІЧ-спектри КПЕГ-2 (1) і композитів хітозан:КПЕГ-2 із вмістом: 10 (2); 20 (3); 30 (4); 50 (5); 75 (6) і 100 % мас. Хтз-Ац (7)

коливань $C=O$ -групи з 1729 до 1715 cm^{-1} для вихідного КПЕГ і зразка з найбільшим вмістом ацетату хітозану відповідно. Ще однією відмінністю спектрів композитів є зміна положення максимумів смуг в області $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Оскільки там також проявляються смуги $C-O$ -зв'язку піранозного кільця, найбільш інформативні спектри зразків з невеликим вмістом Хтз-Ац (до 15 % мас.). Так, за вмісту Хтз-Ац 5 і 15 % мас. спостерігали зсув смуги з 1106 до 1088 cm^{-1} та 1078 cm^{-1} відповідно. Це свідчить про утворення водневих зв'язків через атом етерної групи поліетиленглікольного ланцюга. Такий зсув властивий і металовмісним системам із ПЕГ [26, 27], де утворюється донорно-акцепторний зв'язок $Me-O$. При збільшенні вмісту хітозану зазначена смуга далі зміщується до 1060 cm^{-1} , проте це може бути пов'язано з накладанням аналогічної смуги Хтз-Ац. Утворення іонних зв'язків проявляється й у збільшенні

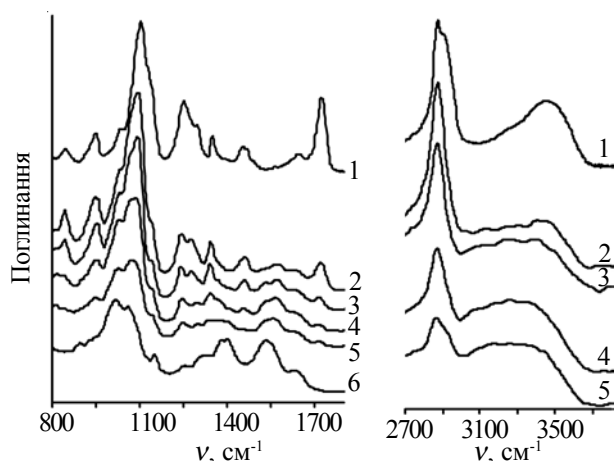


Рис. 4. ІЧ-спектри КПЕГ-3 (1) і композитів хітозан:КПЕГ-3 із вмістом: 20 (2); 30 (3); 50 (4); 60 (5) і 100 % мас. Хтз-Ац (6)

інтенсивності смуги в діапазоні $1350\text{--}1368\text{ cm}^{-1}$, що відповідає симетричним коливанням групи COO^- . В області валентних коливань OH -груп для вихідного КПЕГ спостерігали широку смугу з максимумом за 3448 cm^{-1} , а на спектрі зразка з вмістом Хтз-Ац 95 % мас. вона зміщувалася до 3351 cm^{-1} . Аналогічні зміни на спектрах спостерігали і для КПЕГ із більшою молекулярною масою (рис. 3 і 4). Характерна для цих композитів майже повна відсутність $\nu(OH)$ за найменшого вмісту Хтз-Ац (крива 2), що підтверджує взаємодію між карбоксильними групами КПЕГ і аміногрупами хітозану, оскільки в цих сполуках наявні тільки смуги OH карбоксильних груп.

Завдяки наявності карбоксильних груп у молекулі КПЕГ він може сприяти розчиненню хітозану в водному середовищі. Перевірка показала, що повне розчинення хітозану досягається за еквімолярного

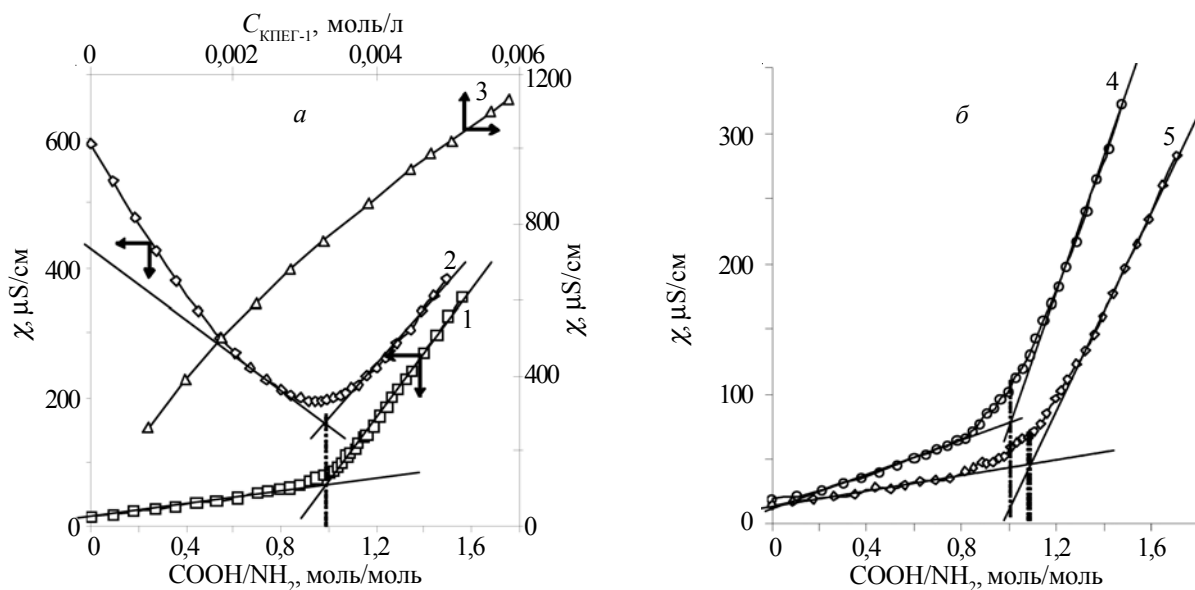


Рис. 5. Криві кондуктометричного титрування хітозану розчинами: КПЕГ-1 (а) в H_2O (1) і CH_3COOH (2). КПЕГ-2 та КПЕГ-3 (б) (4, 5) відповідно. Залежність питомої електропровідності КПЕГ-1 від концентрації (3)

співвідношення $\text{NH}_2:\text{COOH}$.

Аналіз ІЧ-спектрів плівок, отриманих без додавання оцтової кислоти, дав змогу встановити положення смуг груп NH_3^+ і OOC^- хітозану та КПЕГ. Як видно з рис. 2, вид спектрів схожий на такий, коли плівки були отримані з вихідного хітозану та оцтової кислоти, що свідчить про заміщення аніона CH_3COO^- на відповідний залишок КПЕГ. Смуго поглинання деформаційних коливань групи NH_3^+ і валентних асиметричних коливань групи OOC^- спостерігали за 1574 см^{-1} .

Для встановлення кількісної оцінки взаємодії КПЕГ і хітозану було здійснено кондуктометричне титрування останнього розчином карбоксильного полімеру. На рис. 5а, б (криві 1, 4, 5) наведено залежність питомої електропровідності (χ) суспензії від мольного співвідношення $\text{COOH}:\text{NH}_2$. Точка зламу на кривих титрування відповідає співвідношенню $\text{COOH}:\text{NH}_2 = 1$ (1,08 для КПЕГ-3), яке називають «точкою еквівалентності» і яке свідчить про повне зв'язування карбоксильних груп КПЕГ-1 і КПЕГ-2. Заокруглення кривих за співвідношення близько 0,81–0,84 може бути зумовлене як розчиненням хітозану, так і перебігом зворотної реакції депротонування. На кривій 2 рис. 5а спостерігали зменшення питомої електропровідності суспензії в ході титрування Хтз-Ац розчином КПЕГ-1 майже до точки еквівалентності, оскільки при цьому відбувається заміна більш рухливого аніона оцтової кислоти на менш рухливий аніон КПЕГ. Хоча в цьому випадку встановити точку еквівалентності важче внаслідок перебігу оберненої реакції – протонування оцтовою кислотою.

Структуру поліелектролітів і сформованих на їх основі композитів досліджували методами широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів. При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних і підданих дії ПЕП зразків полімерних систем виявлено, що вплив електричного поля на

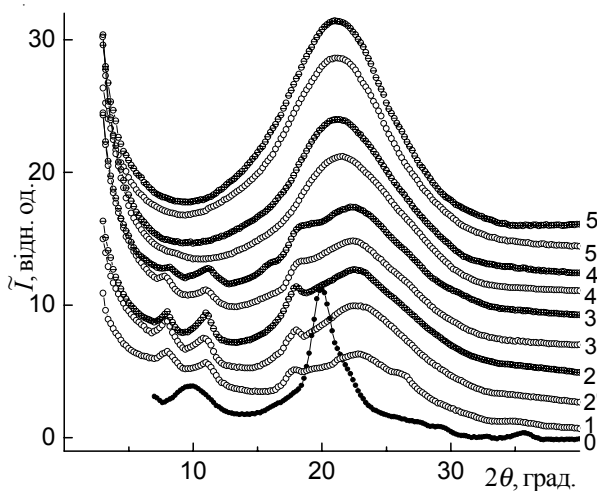


Рис. 6. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідного хітозану (0); Хтз-Ац (1), а також композитів вихідних (2–5) і підданих дії ПЕП (22–52) із вмістом: 25 (2, 2'); 50 (3, 3'); 70 (4, 4') та 90 % мас. КПЕГ-1 (5, 5')

аморфну й аморфно-кристалічну структуру зразків полімерних систем практично відсутній (рис. 6). Слід відзначити, що у вихідному стані ацетат хітозану має аморфно-кристалічну структуру, яка істотно відрізняється від структури вихідного хітозану. Перш за все ця відмінність полягає в незначному рівні кристалічності Хтз-Ац ($X_{кр} \approx 15\text{--}17\%$), тоді як сам хітозан має величину $X_{кр} \approx 65\%$ [28]. На це вказує прояв на дифрактограмі Хтз-Ац значного за інтенсивністю дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало), кутове положення ($2\theta_m$) якого становить $22,8^\circ$. На фоні гало проявляються дифракційні максимуми дискретного типу за $2\theta_m \approx 17,9$ і $26,2^\circ$ та малоінтенсивний максимум за $2\theta_m \approx 35,0^\circ$, а також два синглетні дифракційні максимуми за $2\theta_m = 7,8$ і $10,8^\circ$, що характеризують кристалічну структуру цього катіонного поліелектроліту (крива 1).

З метою виявлення впливу протонізації оцтовою кислотою аміногруп хітозану на структуру останнього порівняли рентгенівські дифрактограми Хтз-Ац і вихідного хітозану. Так, на дифрактограмі останнього проявляється незначне за інтенсивністю аморфне гало ($2\theta_m \sim 18^\circ$), на фоні якого існують два дифракційні максимуми дискретного типу значної інтенсивності ($2\theta_m \approx 20,0$ і $21,8^\circ$), а також мультиплетний дифракційний максимум за $2\theta_m \approx 9,9^\circ$ (крива 0), що характеризують кристалічну структуру цього полісахариду. Зазначений мультиплетний максимум розділений на два синглетні дифракційні максимуми ($2\theta_m = 7,8$ і $10,8^\circ$) на дифрактограмі Хтз-Ац (криві 1, 0). Як відомо [29], розділення мультиплетного максимуму на дифрактограмі хітозану відбувається тільки за наявності міжмолекулярної взаємодії (водневих зв'язків) за участі аміногруп цього полісахариду та протонаакцепторних полярних груп іншого полімеру. Згідно з цим, існування двох синглетних дифракційних максимумів на дифрактограмі чистого Хтз-Ац і зразків зі вмістом КПЕГ 25 і 50 % мас., імовірно, є наслідком утворення водневих зв'язків між протонами, що оточують катіони $-\text{NH}_3^+$, та карбонільними атомами кисню аніона $-\text{OCOCH}_3$ карбоксильної групи.

При співставленні рентгенівських дифрактограм вихідного й підданого дії ПЕП зразків полімерної системи, яка містить 75 % мас. Хтз-Ац і 25 % мас. КПЕГ, із вихідним зразком Хтз-Ац виявлено, що, незалежно від дії ПЕП, на дифрактограмах цього зразка спостерігається зростання інтенсивності (без зміни кутового положення) дифракційних максимумів дискретного типу, які характеризують кристалічну структуру: двох синглетних максимумів ($2\theta_m = 7,8$ і $10,8^\circ$) і максимуму за $2\theta_m = 17,9^\circ$. Останній дискретний максимум існує на фоні інтенсивного аморфного гало, кутове положення якого аналогічне аморфному гало на дифрактограмі Хтз-Ац ($2\theta_m \approx 22,6^\circ$), при цьому два дифузні максимуми ($2\theta_m \approx 26,2$ і $35,0^\circ$), наявні на дифрактограмі Хтз-Ац, на дифрактограмах цього композиту відсутні (рис. 6,

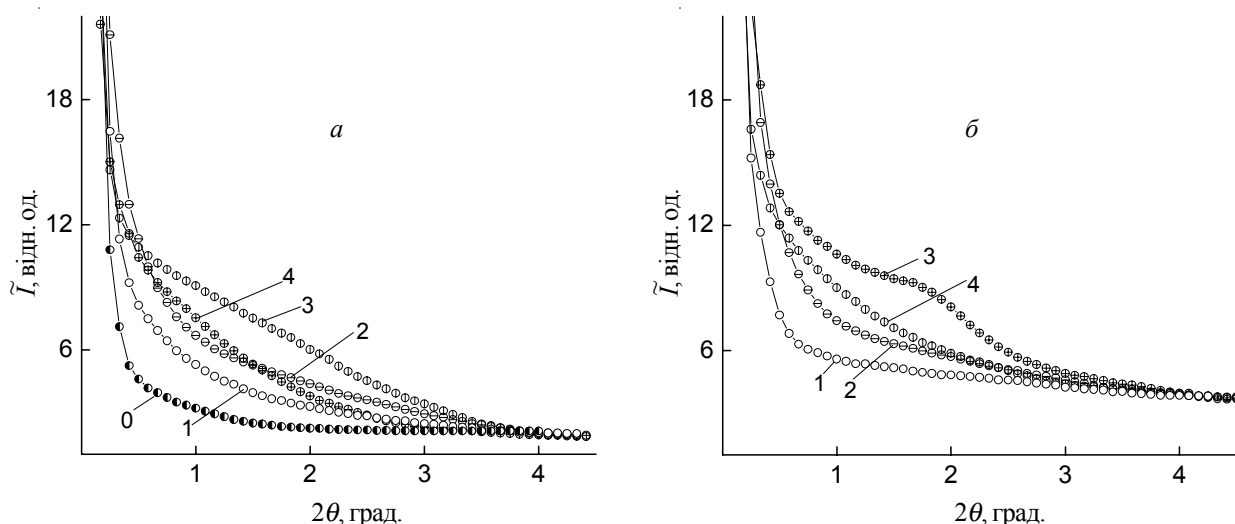


Рис. 7. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідних (а) та підданих дії ПЕП (б) зразків Хтз-Ац (0) і композитів із вмістом: 25 (1, 1'); 50 (2, 2'); 70 (3, 3') і 90 % мас. КПЕГ-1 (4, 4')

криві 1, 2 і 2'). Встановлено, що рівень кристалічності зразків цього складу дещо менший ($X_{кр} = 10\text{--}12\%$) порівняно з Хтз-Ац.

Істотніші зміни структури характерні для полімерної системи, до складу якої входить 50 % мас. Хтз-Ац і 50 % мас. КПЕГ. На це вказує зміщення аморфного гало в напрямку менших кутів розсіювання із $2\theta_m \approx 22,6^\circ$ (на дифрактограмах композиту, що містить 75 % мас. Хтз-Ац і 25 % мас. КПЕГ) до $2\theta_m \approx 22,4^\circ$ на ширококутових рентгенівських дифрактограмах вихідного і підданого дії ПЕП зразків. Крім цього, спостерігається зміщення дискретного дифракційного максимуму, який має прояв на фоні аморфного гало, в область більших кутів розсіювання (із $2\theta_m \approx 17,9$ до $18,3^\circ$) з одночасним зменшенням його інтенсивності (рис. 6, криві 2, 2' і 3, 3'). На дифрактограмі вихідного зразка цієї полімерної системи наявний також дискретний дифракційний максимум за $2\theta_m = 16,0^\circ$ (крива 3), який свідчить про формування більш упорядкованої кристалічної структури складової Хтз-Ац за наявності вищої концентрації карбоксильних груп в об'ємі полімерної системи. Однак при формуванні цього зразка під дією ПЕП зазначений дифракційний максимум відсутній на рентгенівській дифрактограмі. Як показала оцінка кристалічності, сформований під дією ПЕП зразок має відносну величину $X_{кр} \approx 10\%$, а вихідний зразок – 13–15 %.

Зовсім інша структура притаманна полімерній системі, що містить 30 % мас. Хтз-Ац і 70 % мас. КПЕГ. На це вказує прояв на ширококутових рентгенівських дифрактограмах одного інтенсивного аморфного гало, кутове положення якого становить $21,2$ і $21,5^\circ$ для вихідного і підданого дії ПЕП зразків відповідно (рис. 6, криві 4, 4'). Це вказує на те, що середня відстань (d) між шарами макромолекулярних ланцюгів КПЕГ і Хтз-Ац, згідно з рівнянням Брегга, становить:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

де: λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 0,154$ нм для CuK_α -випромінювання), становить $0,42$ і $0,41$ нм в об'ємі вихідного і підданого дії ПЕП зразків відповідно. Тобто формування зразка цієї полімерної системи в ПЕП спричинює більшу щільність при розміщенні у просторі макромолекул КПЕГ і Хтз-Ац, між якими існують кулонівські взаємодії. Однак при практично відсутній взаємодії між макромолекулами КПЕГ і Хтз-Ац у разі переважної концентрації (90 % мас.) карбоксилвмісного полімеру і тільки 10 % мас. макромолекул сильного катіонного поліелектроліту на рентгенівських дифрактограмах зразків існує прояв аморфного гало, кутове положення ($2\theta_m \approx 21,2^\circ$) якого не залежить від дії ПЕП на зразок.

Відповідно до виявленої за даними ширококутової рентгенографії зміни аморфно-кристалічної та аморфної структури полімерних систем залежно від інтенсивності кулонівської взаємодії між їхніми компонентами, тобто від концентрації компонентів у складі полімерних систем, а також від дії на них ПЕП, важливо дослідити наявність структурної гетерогенності на нанорозмірному рівні в об'ємі досліджуваних зразків.

Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків подані у вигляді залежності \tilde{I} від 2θ (рис. 7) і графіка Руланда [30, 31] – $s^3\tilde{I}$ від s^3 , де \tilde{I} – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки (при щільній колімації первинного пучка рентгенівських променів), s – значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ($s = \lambda^{-1}2\sin\theta$). З аналізу профілів інтенсивності випливає, що всі досліджувані системи характеризуються мікрогетерогенною структурою, тобто наявністю контрасту електронної густини ($\Delta\rho$) в об'ємі полімерної системи та Хтз-Ац. Крім того, при співставленні профілів інтенсивності вихідних зразків полімерних

Таблиця 2. Параметри мікрогетерогенної структури вихідних і підданих дії постійного електричного поля композитів

Склад, % мас.		Зразки вихідні		Зразки, піддані дії ПЕП	
ХТЗ-Ац	КПЕГ-1	Q' , відн. од.	l_p , нм	Q' , відн. од.	l_p , нм
100	–	1,00 (0,62*)	25 (65*)	–	–
75	25	1,24	5	1,88	12
50	50	1,52	3	2,14	4
30	70	1,84	4	2,59	4
10	90	1,37	6	2,19	6

Прим. * – дані для вихідного хітозану

систем, у складі яких послідовно зростає концентрація КПЕГ, із відповідними зразками, підданими дії ПЕП, добре видно, що для обох типів зразків інтенсивність розсіювання в області кутів розсіювання 2θ від $0,5$ до $2,5^\circ$ змінюється екстремально, проходячи через максимум, коли у складі полімерної системи вміст ХТЗ-Ац

становить 30, а КПЕГ – 70 % мас., (рис. 7а, б, криві 3, 3'). Як відомо [32], інтенсивність малокутового розсіювання рентгенівських променів залежна від контрасту електронної густини в двофазовій системі. Від величини $\Delta\rho$ залежить і рівень гетерогенності (неоднорідності) системи. Для оцінки рівня гетерогенності структури вихідних зразків хітозану, ацетату хітозану та вихідних і підданих дії ПЕП зразків провели розрахунок такого структурного параметра як інваріант Порода Q' [32]:

$$Q' = \int_0^\infty q \tilde{I}(q) dq,$$

де: q – наведена величина хвильового вектора s у просторі зворотної ґратки ($q = 2\pi s$).

Цей структурний параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двофазовою системою, він інваріантний, тобто його величина не залежить від форми мікробластей гетерогенності і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в її об'ємі :

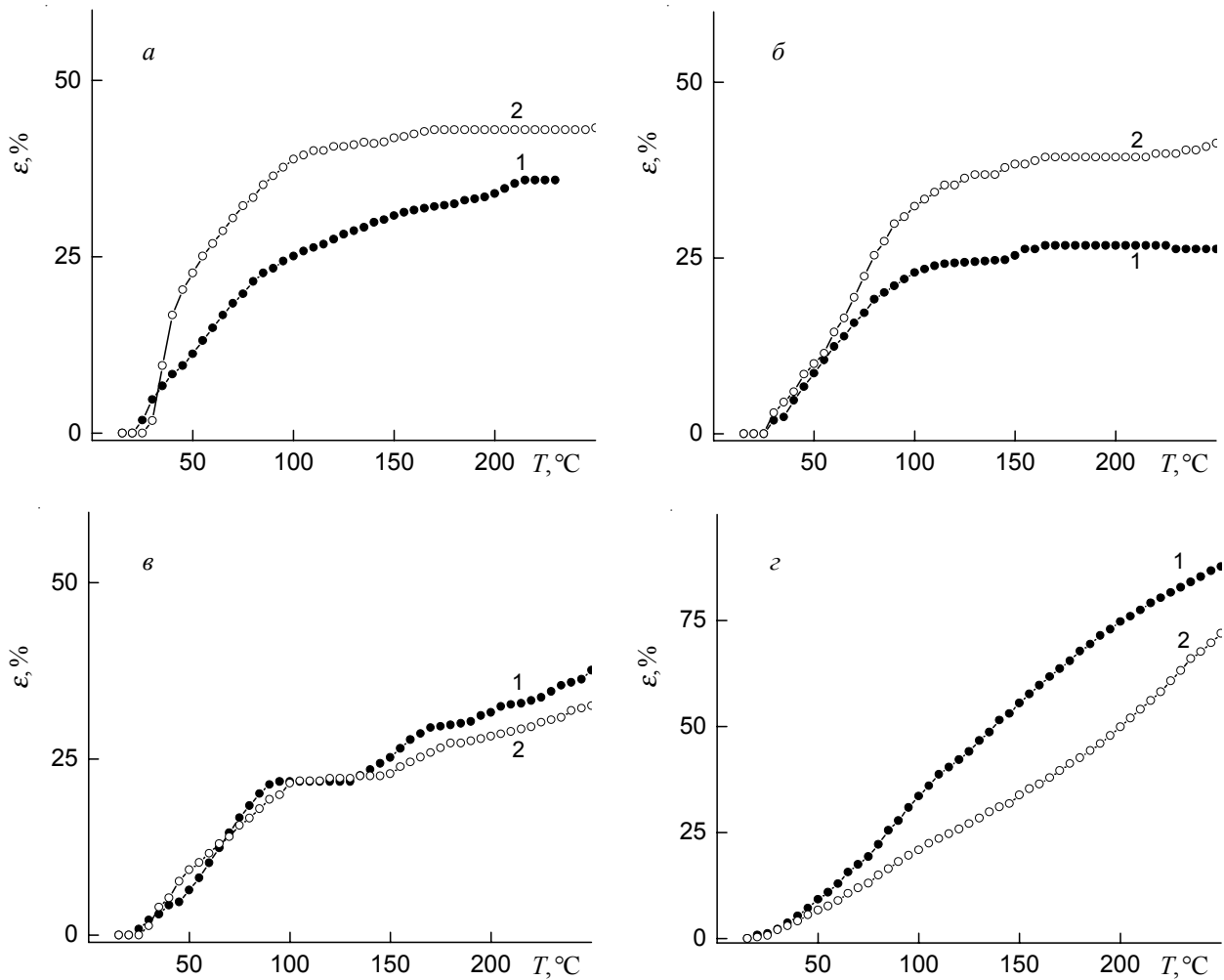


Рис. 8. Термомеханічні криві вихідних (1) і підданих дії ПЕП (2) зразків композитів із вмістом: 25 (а); 50 (б); 70 (в) і 90 % мас. КПЕГ-1 (г)

$$Q' \propto \langle \Delta \rho^2 \rangle,$$

при цьому $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$,

де: φ_1, φ_2 і ρ_1, ρ_2 – об'ємна частка і електронна густина мікрофаз, а знаки $\langle \rangle$ і \propto – знаки усереднення і прямої пропорційності відповідно.

Як показали розрахунки значень інваріанта Q' (табл. 2), найбільшим рівнем гетерогенності структури серед усіх досліджуваних вихідних і підданих дії ПЕП зразків полімерних систем характеризуються зразки, що містять 30 % мас. Хтз-Ац і 70 % мас. КПЕГ. Привертає увагу вищий рівень гетерогенності структури (судячи з величини інваріанта Q') зразків, підданих дії ПЕП, порівняно з відповідними вихідними зразками (табл. 2).

Для оцінки ефективного розміру (порядку величини) мікрообластей гетерогенності, існуючих в об'ємі досліджуваних полімерних систем, за методом Руланда [30, 31] визначили такий структурний параметр як діапазон гетерогенності (l_p), безпосередньо пов'язаний із усередненим діаметром мікрообластей гетерогенності у двофазовій системі ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$):

$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$, де: φ_1, φ_2 – об'ємні частки i -го виду мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Встановлено, що в об'ємі як вихідних зразків, так і підданих дії ПЕП ефективний розмір мікрообластей гетерогенності досягає найменшого значення за вмісту 50 і 70 % мас. КПЕГ у складі досліджуваних полімерних систем (табл. 2).

З результатами малокутової рентгенографії добре узгоджуються дані термомеханічного дослідження як вихідних, так і підданих дії ПЕП зразків зазначених полімерних систем. Зокрема, з наведених на рис. 8а, б термомеханічних кривих добре видно, що за концентрації 25 і 50 % мас. КПЕГ-1 зразки, піддані дії ПЕП, зазнають значно більшої деформації (ϵ) при навантаженні, ніж вихідні зразки. Концентрація 70 % мас. КПЕГ-1 гранична, деформація таких зразків практично не залежить від впливу електричного поля (рис. 8в), тоді як при

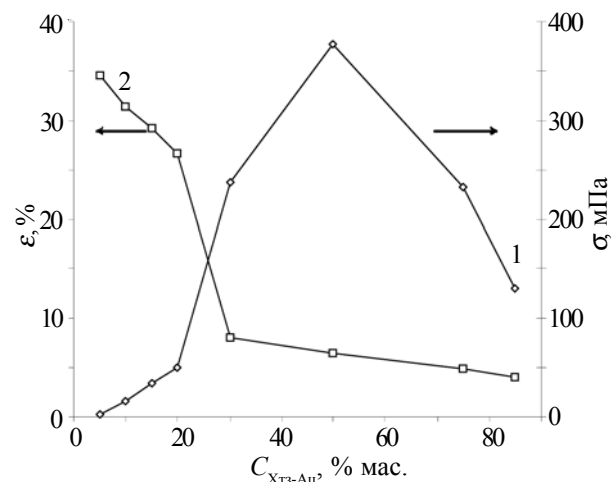


Рис. 9. Концентраційна залежність міцності на розрив (1) і відносного видовження (2) композитів Хтз-Ац:КПЕГ-1

зростанні вмісту КПЕГ-1 до 90 % мас. залежність змінюється на протилежну: зразки, сформовані за умов дії ПЕП, зазнають меншої деформації порівняно з вихідними (рис. 8з). Це вказує на зв'язок властивостей зразків досліджуваних полімерних систем, підданих дії ПЕП, і концентраційного співвідношення їх компонентів (Хтз-Ац і КПЕГ).

Результати фізико-механічних досліджень наведено на рис. 9. При збільшенні вмісту ацетату хітозану, який характеризується відносною жорсткістю ланцюгів, закономірно підвищується міцність на розрив і зменшується відносне видовження. Проте в досліджуваних зразках це відбувається нелінійно, а залежність міцності на розрив (σ) екстремальна (рис. 9). Це свідчить про більшу міцність тих комплексів, де співвідношення Хтз-Ац:КПЕГ близьке до еквімолярного – 30:70 % мас.

Висновки.

Отже, створено плівкові матеріали на основі синтезованих карбоксилвмісних поліетиленгліколів різних молекулярних мас (КПЕГ) і хітозану та вивчено їхню структуру й механічні властивості. Встановлено, що структура цих матеріалів істотно залежить від їхнього компонентного складу.

Проведені структурні дослідження цих полімерних систем – вихідних і підданих дії постійного електричного поля, показали, що за концентрації 75 і 50 % мас. Хтз-Ац вони мають аморфно-кристалічну структуру, притаманну вихідному Хтз-Ац, за вмісту Хтз-Ац 30 % мас. системи аморфні, при цьому спостерігається незначний вплив ПЕП на середню відстань між шарами макроланцюгів компонентів в їх об'ємі, а зразки, що містять 10 % мас. Хтз-Ац, аморфні незалежно від дії ПЕП. За даними малокутової рентгенографії встановлено, що всі полімерні системи мають мікрогетерогенну структуру, при цьому концентраційна (від вмісту КПЕГ) залежність рівня гетерогенності структури має екстремальний характер, досягаючи максимального значення за вмісту 70 % мас. КПЕГ. Показано, що рівень гетерогенності структури зразків, підданих дії електричного поля, вищий у всьому інтервалі концентрацій КПЕГ порівняно з відповідними вихідними зразками.

За даними термомеханічного аналізу встановлено, що деформація зразків полімерних систем, підданих дії ПЕП, залежить від компонентного складу: за вмісту 25 і 50 % мас. КПЕГ деформація цих зразків вища порівняно з вихідними зразками, за 90 % мас. – нижча, а концентрація 70 % мас. КПЕГ гранична, тобто зразки такого складу практично однаково піддаються деформації – як вихідні, так і сформовані під впливом електричного поля.

Література

1. *Muzarelli R.A.A.*, Natural Chelating Polymers. – Pergamon Press, Oxford: New York, 1973. – 260 P.
2. *Parashar P., Ramakrishna K., Ramaprasad A. T.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2011. – Vol.120. – P.1729–1735.
3. *Naveen Kumar H.M.P., Prabhakar M.N., Prasad C.V., Rao K.M., Reddy T.V.A.K., Rao K.C., Subha M.C.S.* // Carb. Pol. – 2010. – Vol. 82. – P.251–255.
4. *Ghazizadeh Y., Mirzadeh H., Amanpour S., Ahmadi H., Rabbani S.* // Iran. Polym. J. – 2006. – **15**, № 10. – P. 821–828.
5. *Wang Q., Dong Z., Du Y., Kennedy J.F.* // Carb. Pol. – 2007. – Vol. 69. – P. 336–343.
6. *Chandy T., Mooradian D.L., Ral G.H.* // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – **70**, № 11. – P. 2143–2153.
7. *Wang Q., Du Y.M., Fan L.H.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2005. – **96**, № 3. – P. 808–813.
8. *Jayaraju J., Keshavayya J., Rai S. K., Rama S.R.* // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. – 2008. – **47**, № 2. – P. 296–304.
9. *Sakurai K., Maegawa T., Takahashi T.* // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 7051–7056.
10. *Jayaraju J., Keshavayya J., Rai S. K., Basavaraju K.C.* // J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2008. – **45**, № 4. – P. 271–275.
11. *Ye Y., Dan W., Zeng R., Lin Hai, Dan Nianhua, Guan L., Mi Z.* // Eur. Polym. J. – 2007. – Vol. 43. – P. 2066–2071.
12. *Tigli R.S., Gumusderelioglu M.* // J. Mater. Sci: Mater. Med. – 2009. – Vol. 20. – P. 699–709.
13. *Won C. Y., Chu C.C., Lee J.D.* // Polymer. – 1998. – **39**, № 25. – P. 6677–6681.
14. *Doulabi A.H., Mirzadeh H., Imani M.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2013. – **127**, № 5. – P. 3514–3521.
15. *Chen S., Liu M., Jin S., Chen Y.* // Polym. Int. – 2007. – **56**, №10. – P. 1305–1312.
16. *de Vasconcelos C. L., Bezerril P. M., dos Santos D.E. S., Dantas T. N. C., Pereira M. R., Fonseca J. L. C.* // Biomacromolecules. – 2006. – **7**, № 4. – P. 1245–1252.
17. *de Oliveira H. C. L., Fonseca J. L. C., Pereira M. R.* // J. Biomater. Sci., Polym. Ed. – 2008. – **19**, № 2. – P. 143–160.
18. *Iwatsubo T., Kusumocahyo S.P., Shinbo T.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – **86**, № 2. – P. 265–271.
19. *Hu C., Li B., Guo R., Wu H., Jiang Z.* // Separation and Purification Technology. – 2007. – Vol. 55. – P.327–334.
20. *Агеев Е.П., Котова С.Л., Скорикова Е.Е., Зезин А.Б.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1996. – **38**, № 2. – С. 323–329.
21. *Скорикова Е.Е., Калюжная Р.Н., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С., Котова С.Л., Пгеев Е.П., Зезин А.П., Кабанова В.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1996. – **38**, № 1. – С. 61–65.
22. *Кобилінський С.М., Рябов С.В.* // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 6. – С.9–16.
23. *Kratky O.* Instrumentation. Experimental technique, slit collimation // Small-angle x-ray scattering / By ed. O. Glatter, O. Kratky. – London: Acad. Press, 1982. – P. 53–83.
24. *Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J.* // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – **21**, N 1. – P. 24–34.
25. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров – М.: Наука, 1979. – 234 с.
26. *Сытник О.Ю., Красноперова А.П., Сувор Ю.Н., Южно Г.Д., Лебедева Л.Т.* // Вісн. Харків. нац. ун-ту. – 2005. – № 669. – Хімія. Вип. 13(36). – С. 56–60.
27. *Куйко С.М., Гужва А.А., Уржунцева В.В., Ларин В.И.* // Вісн. Харків. нац. ун-ту. – 2002. – № 549. – Хімія. Вип. 8(31). – С. 93–97.
28. *Рябов С.В., Кобилінський С.М., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю., Бойко В.В.* // Доп. НАН України. – 2010. – № 3. – С. 154–160.
29. *Рябов С.В., Штомпель В.И., Кобылинский С.Н., Керча Ю.Ю., Лебедев А.Ф., Лаптий С.В.* // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. 131–136.
30. *Ruland W.* // J. Appl. Cryst. – 1971. – **4**, N 1. – P. 70–73.
31. *Perret R., Ruland W.* // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – В. 247. – S. 835–843.
32. *Штомпель В.И., Керча Ю.Ю.* Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.

Надійшла до редакції 14 квітня 2014 р.

Создание пленкообразующих материалов на основе хитозана и карбоксилсодержащих полиэтиленгликолей: структура и механические свойства

С.Н. Кобылинский, Л.А. Гончаренко, А.Ф. Лебедев, В.Л. Демченко, В.И. Штомпель, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методами ИК-спектроскопии, широко- и малоугловой рентгенографии исследовали структуру пленкообразующих материалов на основе хитозана и карбоксилсодержащих полиэтиленгликолей различных молекулярных масс, сформированных в нормальных условиях и под действием постоянного электрического поля. Установлено, что электрическое поле повышает уровень микрогетерогенности образцов, однако практически не влияет на аморфное и аморфно-кристаллическое строение. Показано, что концентрация 70 % мас. КПЭГ является пороговой для структуры и физико-механических свойств композитов.

Ключевые слова: хитозан, сложные эфиры полиэтиленгликоля, пленкообразующие материалы, рентгеновские исследования, ИК-спектроскопия, механические свойства.

Development of the film-forming materials based on chitosan and carboxyl-containing polyethylene glycols: Structure and Mechanical Properties

S.M. Kobylinskiy, L.A. Goncharenko, O.F. Lebedev, V.L. Demchenko, V.I. Shtompel, S.V. Riabov, Yu. Yu. Kercha

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The structure and properties of film-forming materials based on chitosan and modified polyethylene glycols having different molecular weights, formed under normal conditions and under the influence of a constant electric field were studied by IR spectroscopy, wide and small angle X-ray, thermo-mechanical and physico-mechanical methods. The interaction of polyethylene glycol ester with chitosan was also confirmed by conductometric titration and stoichiometry ratio (COOH/NH₂) determined by this method being approximately equal to 1. It was found that the electric field increased micro-heterogeneity's level of samples, but almost no effect observed on the amorphous and amorphous-crystalline structure. It has been shown that the concentration of flexible component (polyethylene glycol) equals to 70 % wt. is a threshold for the structural and mechanical parameters of the composites.

Keywords: chitosan, polyethylene glycol esters, film-forming materials, FT-IR-spectroscopy, X-ray analysis, mechanical properties.