

УДК 547.458:547.46:543.57

А.В.Губина, Т.В.Дмитриева, В.И.Бортницкий, Г.М.Нестеренко, А.А.Бровко

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КСАНТАНА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Проведена химическая модификация ксантана лимонной кислотой и исследованы термические свойства полученных пленок. Установлено, что образование сшитых систем происходит в результате формирования сложноэфирных связей. Методом пиролитической масс-спектрометрии обнаружено увеличение количества карбоксильных групп в ксантане за счет прививания лимонной кислоты. С помощью термогравиметрического анализа определено, что как дополнительные карбоксильные группы, так и химически несвязанная с ксантаном лимонная кислота значительно увеличивают гидрофильность полисахарида, а образование сложноэфирных связей повышает термостойкость ксантана. По данным динамического механического анализа подтверждено, что удерживаемая пленками вода выполняет функцию пластификатора и значительно влияет на динамические механические свойства сшитого полисахарида.

ВВЕДЕНИЕ. Химическая модификация природных полимеров, в частности полисахаридов, — перспективное направление при создании новых материалов, способных к биоразложению [1]. Наряду с такими биополимерами как целлюлоза, крахмал, а также хитин, гликоген следует отметить полисахариды микробного происхождения, в частности самый распространенный гидроколлоид — ксантан [2, 3]. В промышленности нашли широкое применение гидрогели ксантана [4, 5], однако нативный полисахарид и материалы на его основе обладают низкими водостойкостью, термостабильностью и механической прочностью. Одним из путей решения этих проблем является сшивание ксантана.

Среди самых распространенных сшивающих агентов следует выделить эпихлоргидрин и глютаровый альдегид [6]. Учитывая, что эти соединения не только токсичны, но и требуют применения органических растворителей при проведении синтеза на их основе, актуальным представляется использование водорастворимых экологически безопасных сшивающих агентов. Согласно литературным данным, такими агентами для полисахаридов могут выступать ди- и поликарбоновые кислоты [6, 7]. Например, прививание, а также сшивание крахмала лимонной кислотой увеличивает его термостойкость, прочность на разрыв, а также водостойкость благодаря образованию сложноэфирных связей между гидроксильными группами полисахарида и

кислотными группами лимонной кислоты [8]. Данная статья посвящена исследованию особенностей взаимодействия ксантана и лимонной кислоты в водном растворе, а также ее влиянию на термические свойства ксантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Реагенты — ксантан (Snork), лимонная кислота (Merck), соляная кислота (Merck) использовались без дополнительной очистки. Гидрогели ксантана готовили набуханием 1 г ксантана в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой в течение 4 ч при температуре 70 °С. Пленки ксантана отливали на тефлон и сушили 48 ч при 40 °С до постоянной массы. Образцы с лимонной кислотой готовили добавлением к гидрогелю ксантана 0.1 г лимонной кислоты, растворенной в 10 мл дистиллированной воды с добавлением 1 мл HCl. Полученные растворы перемешивали при 90 °С в течение 2 ч, после чего получали пленки аналогично пленкам ксантана. Избыток лимонной кислоты (ЛК) вымывали в аппарате Сокслета смесью воды и изопропанола (30/70), затем сушили до постоянной массы при 40 °С. Количество вымытой лимонной кислоты составило 65 % от ее массы, введенной в реакцию смесь. Таким образом, были синтезированы пленки: ксантана (1), ксантана + лимонной кислоты (ксантан + ЛК) (2), ксантана + лимонной кислоты после экстракции лимонной кислоты (ксантан + ЛК (очищенная)) (3). Данные образцы в отличие от ксантана не растворимы в

воде. Пленки набухают в воде и ДМФА.

ИК-спектрометрические исследования проводили с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Tensor-37 Bruker в диапазоне волновых чисел 4000–400 см^{-1} , образцы прессовали в таблетки с KBr, для нормировки записанных спектров в качестве внутреннего стандарта использовали полосу валентных колебаний CH_2 -группы при 2928 см^{-1} .

Полимерные образцы изучали методом пиролитической масс-спектрометрии с помощью установки, которая состояла из масс-спектрометра МХ-1321 (Россия), способного фиксировать компоненты газовых смесей в диапазоне массовых чисел 1–4000, и ячейки для линейно запрограммированного пиролиза в области температур 25–400 $^{\circ}\text{C}$. Образец вакуумировали в ячейке ($1.33 \cdot 10^{-4}$ Па) 30 мин при 25 $^{\circ}\text{C}$. Такое же давление поддерживали во время эксперимента. Скорость нагрева составляла (6 ± 1) $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Энергия ионизации в камере масс-спектрометра 70 эВ. Значение интенсивности выделения для каждого летучего фрагмента рассчитывалось как площадь интегральной кривой под соответствующими пиками масс-спектров.

Термоокислительную деструкцию исследовали методом термogrавиметрии с помощью дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в интервале температур от 20 до 700 $^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха с одновременным удалением газообразных продуктов деструкции. Скорость нагрева составляла 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса образца — 50 мг.

Динамический механический анализ выполняли с помощью анализатора Q-800. Исследования проводили в диапазоне температур 20–200 $^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 3 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, на частоте 10 Гц. Размеры образцов составляли 5x40 мм, толщина — 0.37 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведены ИК-спектры как исходных соединений, так и синтезированных пленок. Учитывая аморфное строение ксантана [9], полосы в спектрах соединений на его основе разрешены нечетко. Заметные изменения положения и интенсивности полос в ИК-спектрах исходных и полученных

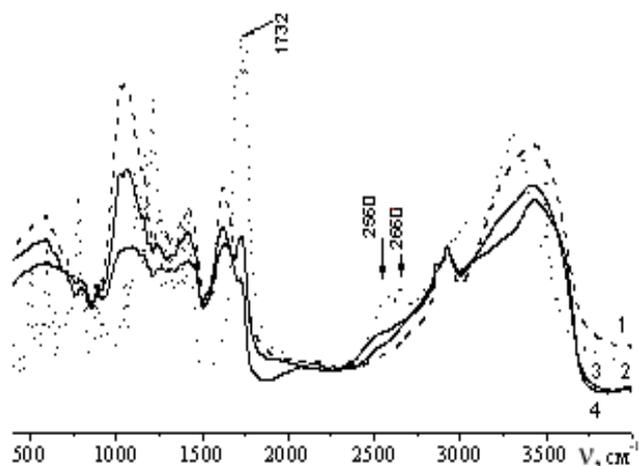


Рис. 1. ИК-спектры ксантана (1), ЛК (2), ксантана+ЛК (3), ксантана+ЛК (очищенная) (4).

Изменения положения и интенсивности полос в ИК-спектрах исследуемых соединений

Соединение	ОН _{карб. кислота}		ОН _{спирт}	
	свободная	связанная	свободная	связанная
Ксантан	—	3280	—	3400
Лимонная кислота	3040	2560–2660	3505	3285
Ксантан+ЛК	↓*	↓	↓	↓
Ксантан+ЛК (очищенная)	—**	—	↓	↓

* "↓" Интенсивность снижается; ** "—" полоса отсутствует.

веществ приведены в таблице.

Перераспределение интенсивностей в области валентных колебаний кислотных ($2560\text{--}2660$ см^{-1}) [10] и ОН-групп ($3200\text{--}3400$ см^{-1}) кислоты и полисахарида соответственно указывают на возможность образования сложноэфирных связей [11]. Однако в области колебаний карбонильной связи для образованных пленок невозможно выделить характеристическую полосу, которая бы однозначно подтверждала это предположение (рис. 1).

Для подтверждения связывания лимонной кислоты с ксантаном полученные образцы были исследованы методом ПМС. Ниже приведена интенсивность ионного тока (I) летучих компонентов пиролиза изученных соединений: для ксантана она составляет 15749, лимонной кис-

лоты — 12762, ксантана+ЛК — 7273, ксантана+ЛК (очищенная) — 10762 отн.ед.

Уменьшение интенсивности общего ионного тока продуктов пиролиза синтезированных образцов по сравнению с исходными веществами указывает на химическое взаимодействие компонентов системы. Ковалентный характер связывания подтверждает анализ состава ионного тока: количество ионных фрагментов на стадиях уменьшается, в частности при 180 °С с 20 у лимонной кислоты до 13 и 7 у образцов 2 и 3 соответственно.

На масс-термограммах лимонной кислоты и ксантана наблюдаются максимумы: при 175 и 260 °С соответственно, кроме того, для лимонной кислоты характерен интенсивный ионный ток в интервале температур 220–350 °С. Для обоих образцов ксантана, содержащих лимонную кислоту, характерно наличие пика в области 200 °С, однако для образца 3 также наблюдается интенсивный пик при 270 °С, в то время как для образца 2 в этой температурной области ионный ток значительно менее интенсивен (рис. 2).

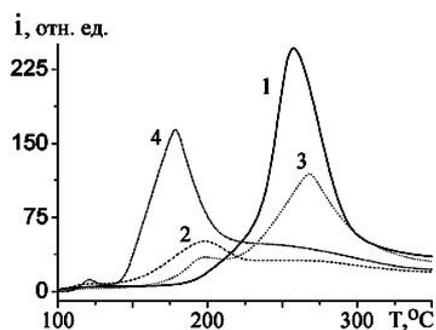


Рис. 2. Масс-термограммы ксантана (1), ксантана+ЛК (2), ксантана+ЛК (очищенная) (3), ЛК (4).

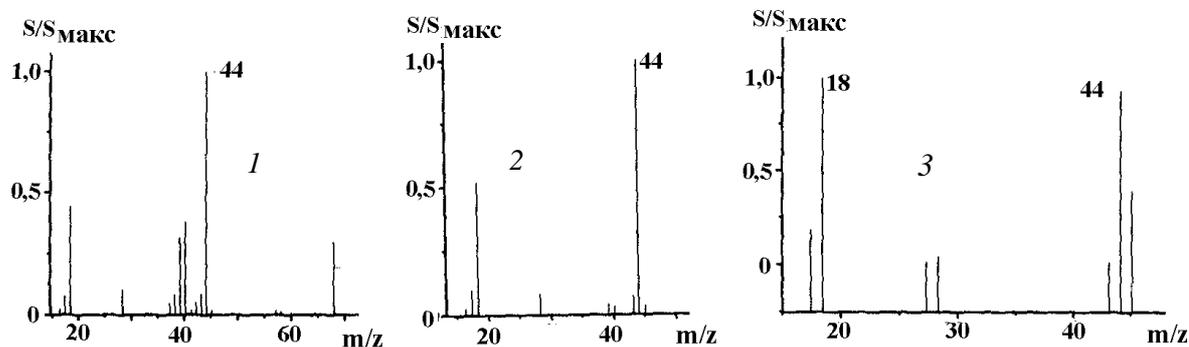


Рис. 3. Масс-спектры продуктов пиролиза: 1 — лимонной кислоты; 2 — ксантана+ЛК; 3 — ксантана+ЛК (очищенная) в интервале температур 180–200 °С.

Согласно литературным данным [12, 13], лимонная кислота при температурах выше 150 °С теряет CO_2 и превращается в смесь ангидридов. По данным метода ПМС (рис. 3) основным ионным фрагментом продуктов пиролиза лимонной кислоты является фрагмент с массовым числом 44, который соответствует углекислому газу [14]. Для образцов на основе ксантана и лимонной кислоты (2 и 3) основным продуктом пиролиза является также фрагмент с массовым числом 44 (рис. 3). Учитывая отсутствие ионного тока для ксантана в этом температурном интервале, пик в области 200 °С для исследуемых пленок можно связать с процессом декарбоксилизации остатков лимонной кислоты. Однако в отличие от лимонной кислоты максимум данного пика сдвигается в область более высоких температур. По данным, приведенным на рис. 2, видно, что температура декарбоксилизации для образца 2 сдвигается к 200 °С, а образца 3 — к 220 °С. Это может быть связано с образованием ковалентных и водородных связей кислотных остатков ЛК с полисахаридной матрицей.

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопических и масс-спектрометрических исследований, можно предположить следующую схему взаимодействия ксантана с лимонной кислотой в рассматриваемых условиях реакции (см. с. 60).

Термические свойства исследовались методом термогравиметрического анализа. На рис. 4 приведены кривые ДТГ ксантана и пленок на основе ксантана и лимонной кислоты. На кривой ДТГ образца ксантан+ЛК можно выделить четыре стадии термического разложения. Первая стадия (<100 °С) связана с удалением сорбированной влаги, третья стадия в интервале 210–

Схема взаимодействия ксантана с лимонной кислотой.

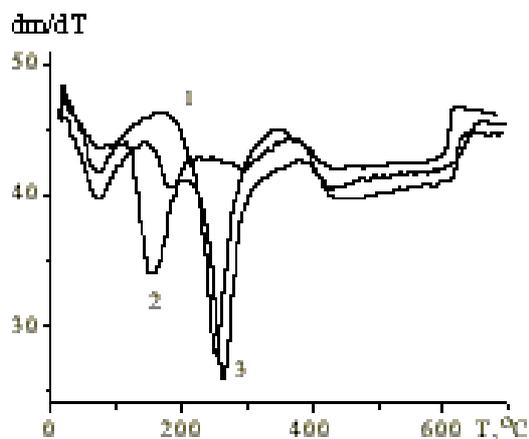
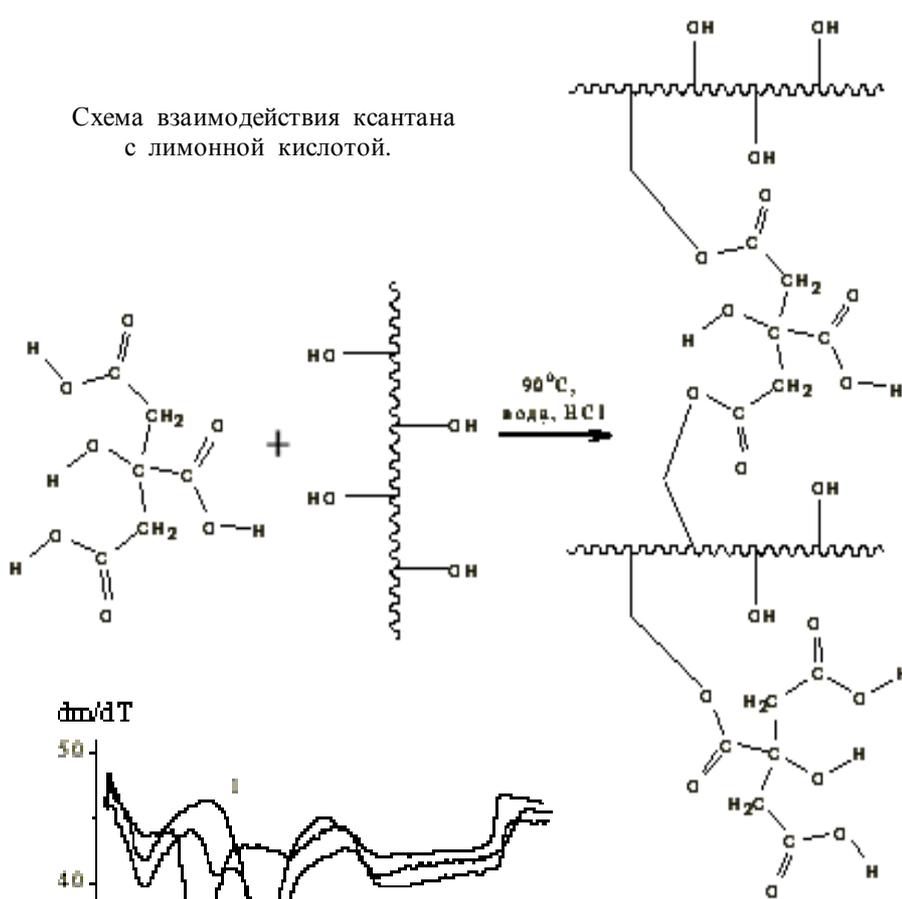


Рис. 4. Кривые ДТГ ксантана (1), ксантана+ЛК (2), ксантан+ЛК (очищенная) (3).

400 °С относится к дегидратации глюкопиранозных колец и частичной деструкции гликозидных связей, а также деструкции сложноэфирных связей, высокотемпературная стадия (<400 °С) отвечает разложению углеродного скелета. Вторая стадия, в интервале 120–200 °С, по всей видимости, представляет собой совокупность процессов удаления связанной воды (преимущественно) и потери массы вследствие декарбосилирования кислотных групп. Данная стадия отсутствует на ДТГ образца ксантан+ЛК (очищенная) (стадии

удаления воды и декарбосилирования четко разделены), что указывает на увеличение гидрофильности полисахарида (и, таким образом количества связанной воды) за счет наличия дополнительных кислотных групп и не связанной химически ЛК.

Температура максимума стадии дегидратации сдвигается на 10–20 °С для образцов с ЛК, таким образом, при введении ЛК в ксантановую матрицу повышается термостойкость полисахарида.

Динамические механические свойства ксантана и пленок на его основе исследовали методом ДМА. На рис. 5 представлены температу-

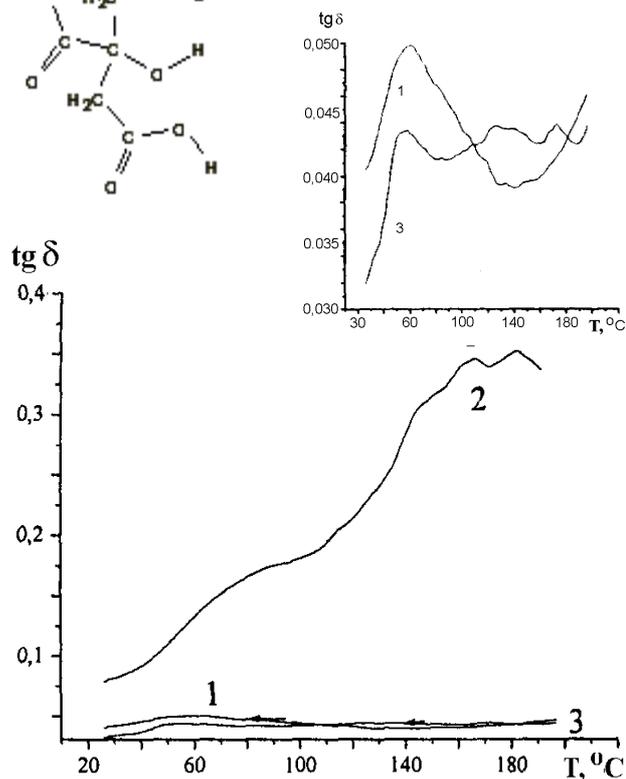


Рис. 5. Зависимость тангенса механических потерь от температуры для ксантана (1), ксантана+ЛК (2), ксантана+ЛК (очищенная) (3).

рные зависимости тангенса механических потерь для всех исследованных образцов. На кривых ксантана и ксантана +ЛК (очищенная) наблюдается выраженный максимум при 60 °С, который в ксантане, как правило, объясняют присутствием связанной воды и ее влиянием на релаксационные процессы в полисахариде [15, 16]. Причем для образца ксантан +ЛК (очищенная) максимум сдвигается в сторону более низких температур, что указывает на большее содержание влаги в образце [16].

Кроме того, для образцов ксантан +ЛК и ксантан +ЛК (очищенная) наблюдаются максимумы при 145, 165 и 180 °С. Эти максимумы, вероятно, относятся к релаксации фрагментов полисахарида, содержащие фрагменты лимонной кислоты, привитой к полисахариду по одной (145 °С) или двум (165, 180 °С) карбоксильным группам. Для образца ксантан +ЛК значение тангенса механических потерь по сравнению с двумя другими образцами возрастает в 10 раз. Такой эффект можно объяснить существенным увеличением количества релаксирующих фрагментов полимерной матрицы вследствие пластифицирующего эффекта воды, сорбированной полисахаридной матрицей благодаря присутствию как дополнительных кислотных групп, так и химически несвязанной ЛК.

ВЫВОДЫ. Установлено, что при взаимодействии ксантана с лимонной кислотой в присутствии соляной кислоты при 90 °С происходит как сшивание ксантана (целевой продукт нерастворим в воде и ДМФА), так и прививание лимонной кислоты к поверхности полисахарида (по данным метода ПМС) за счет образования сложноэфирных связей. Ковалентное связывание лимонной кислоты с ксантаном повышает термостойкость полисахарида, в частности сдвигает температуру дегидратации глюкопиранозных колец в сторону более высоких температур. Показано, что прививание дополнительных кислотных групп, а также присутствие в полисахаридной матрице несвязанной ковалентно ЛК увеличивает гидрофильность ксантана и количество воды, удерживаемой полисахаридом. При этом вода выступает в качестве пластификатора и увеличивает сегментальную подвижность полимерной матрицы. Таким образом, лимонная кислота является перспективным сшивающим аген-

том для получения термостойких трехмерных систем на основе ксантана.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования научными приборами (ЦККП) НАН Украины "Теплофизические исследования и анализ" в ИХВС НАН Украины за проведение теплофизических исследований методом ДМА.

РЕЗЮМЕ. Проведено хімічне модифікування ксантану лимонною кислотою і досліджено термічні властивості отриманих плівок. Показано утворення зшитих систем за рахунок формування естерних зв'язків. Методом піролітичної мас-спектрометрії виявлено збільшення карбоксильних груп в ксантані за рахунок прищеплення лимонної кислоти. За допомогою термогравіметричного аналізу встановлено, що як додаткові карбоксильні групи, так і хімічно незв'язана лимонна кислота значно підвищують гідофільність полісахариду, а утворення естерних зв'язків збільшує термостійкість ксантану. За даними динамічного механічного аналізу підтверджено, що утримувана плівками вода виконує функцію пластифікатора і суттєво впливає на динамічні механічні властивості зшитого полісахариду.

SUMMARY. This paper is devoted to chemical modification of xanthan with citric acid and investigation of the structure of obtained films. cross-linking of the polysaccharide via ester bonds formation was shown. With the method of pyrolytic mass-spectrometry we confirmed that partial grafting occurs and the amount of the carboxylic groups grows. Thermogravimetry analysis revealed the increase of hydrophilicity of the films due to additional carboxylic group content and free citric acid, besides thermal stability of the obtained films grows comparing to initial polysaccharide due to ester bond formation. DMA data confirmed that absorbed water works as plasticizer and influences dynamic mechanical properties of cross-linked polysaccharide.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кухар В.П. // Катализ и нефтехимия. -2007. -№ 15. -С. 1—15.
2. Гвоздяк Р.И., Матышевская М.С., Григорьев Е.Ф., Литвинчук О.А. Микробный полисахарид ксантан. -Киев: Наук.думка, 1989.
3. Hublik G. // Polym. Sci.: A Comprehensive rev. -2012. -10. -P. 221—229.
4. Дедусенко Г.Я., Колодкава Н.М., Гвоздяк Р.И. и др. Химическая обработка буровых растворов. -М., 1977. -С. 33—38.
5. Воцелко С.К., Гвоздяк Р.И., Гнидець В.П. // Вестн.

-
- Харьков. гос. техн. ун-та. -1999. -С. 294—297.
6. *Crini G.* Progress in Polymer Science. -2005. -**30**. -Р. 38—70.
 7. *Hamcerencu M., Desbrieres J., Popa M. et al.* // Polymer. -2007. -**48**, № 7. -Р. 1921—1929.
 8. *Narendra Reddy, Yiqi Yang.* // Food Chemistry. -2010. -**118**, № 3. -Р. 702—711.
 9. *Губина А.В., Козак Н.В., Гомза Ю.П., Лобко Е.В.* // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 1. -С. 55—60.
 10. *Кочеткова Н.А., Шапошников А.А., Хмыров А.В. и др.* Научные ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. -2009. -**3**, № 8. -С. 133—136.
 11. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
 12. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
 13. *Barbooti M.M., Al-Sammerrai A.D.* // Thermochim. Acta. -1986. -**98**. -Р. 119—126.
 14. *Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
 15. *Raschip I.E., Yakimets I., Martin C.P. et al.* // Powder technol. -2008. -**182**. -Р. 436—443.
 16. *Menard K.P.* Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction. -CRC Press, 2008.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 04.07.2014