

На правах рукописи

КОЗЫРЕВА ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ХИТОЗАН-
УКСУСНАЯ КИСЛОТА-ВОДА С ДОБАВКОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Саратов – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Шиповская Анна Борисовна

Официальные оппоненты: **Щёголев Сергей Юрьевич**,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт биохимии
и физиологии растений и микроорганизмов»
РАН (г. Саратов), директор

Демахин Анатолий Григорьевич,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное бюджетное учреждение
«Государственный научно-
исследовательский институт
промышленной экологии» (г. Саратов),
главный научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт
нефтехимического синтеза имени
А.В.Топчиева» РАН (г. Москва)**

Защита состоится 23 мая 2013 г. в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Д 212.243.07 на базе Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан «___» апреля 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



Русанова Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Аминополисахарид хитозан – производное биополимера хитина – обладает комплексом биологически ценных свойств и имеет перспективы применения в самых разнообразных областях жизни человека, прежде всего, в медицине и биофармацевтике. Поскольку температура термического разложения хитозана ниже температуры его плавления, переработка данного полимера в биоматериалы всегда включает стадию растворения в органических или неорганических кислотах. Для улучшения свойств или придания новых качеств, например электропрядомости, в раствор хитозана вводят различные добавки, в частности, гибкоцепной синтетический полимер полиэтиленоксид, минимальное содержание которого в таких смесях, как правило, не превышает 5-10 мас.%. Работ, посвящённых изучению свойств смесей хитозан:полиэтиленоксид с содержанием полиэтиленоксида до 5 мас.%, крайне мало. Между тем, чем меньше содержание синтетического компонента, тем выше биосовместимость и биodeградируемость конечного продукта.

В последние годы отмечается зависимость данных функциональных качеств биоматериала от физико-химических параметров системы хитозан–полиэтиленоксид–уксусная кислота–вода. Это предопределяет важность исследования корреляционных связей у широкого спектра свойств: реологических, электрокинетических, поверхностно-энергетических, оптических. Для выяснения механизма взаимодействия компонентов необходима оценка гидродинамического поведения макромолекул в разбавленных растворах смесей этих полимеров. Первостепенное значение имеет и определение концентрационных границ фазовых состояний полимерной смеси, определяющих оптимальные условия получения конденсированной системы (пленки, волокна) с заданными свойствами.

Кроме того, растворы хитозана характеризуются понижением вязкости во времени, что затрудняет их исследование и оказывает значительное влияние на прикладные свойства. А отсутствие единого мнения о причинах такой нестабильности осложняет интерпретацию экспериментальных данных и поиск условий стабилизации системы. В этой связи актуально комплексное изучение физико-химических свойств смесей хитозана с полиэтиленоксидом не только в широком концентрационном интервале растворов полимеров и кислоты, но и в процессе хранения в статических условиях.

Диссертационная работа выполнялась при финансовой поддержке гранта РФФИ №09-03-12193 офи-м (2009–2010 г.), в рамках г/б темы №01201169641 «Фундаментальные и прикладные аспекты химии сложнопостроенных синтетических и природных веществ и материалов, новые подходы к синтезу и физико-химическому анализу» (2011–2012 г.).

Цель работы – изучение физико-химических свойств системы хитозан–уксусная кислота–вода с добавкой полиэтиленоксида.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

– изучить гидродинамические свойства разбавленных растворов хитозана и его смесей с полиэтиленоксидом в уксусной кислоте в широком интервале температур, а также влияние на эти свойства состава растворителя и добавок низкомолекулярной соли (CH_3COONa);

– исследовать реологические параметры умеренно концентрированных водно-кислотных растворов хитозана без и с добавкой полиэтиленоксида в широком диапазоне напряжений сдвига, оценить влияние на эти свойства концентрации полимера и характеристик среды;

– измерить коэффициент поверхностного натяжения, удельную электропроводность и удельное оптическое вращение $[\alpha]$ растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом в уксусной кислоте;

– оценить стабильность физико-химических свойств водно-кислотных растворов хитозана и его смесей с полиэтиленоксидом вплоть до 40 сут хранения;

– предложить вероятный механизм взаимодействия хитозана с полиэтиленоксидом в растворах, на основе которого обосновать физико-химические параметры и оптимальный состав компонентов формовочного раствора для получения двухкомпонентных волокон хитозан:полиэтиленоксид с содержанием синтетического полимера менее 5 мас.% методом электроформования, исследовать физико-химические и физико-механические свойства нетканого материала из электропряденных волокон хитозана.

Научная новизна. В работе впервые:

– исследованы гидродинамические свойства разбавленных растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом в уксусной кислоте разной концентрации без и с добавлением низкомолекулярной соли; показано, что определяющую роль в поведении этих растворов играет ионная сила среды;

– изучены реологические параметры умеренно концентрированных растворов, а также проведены оценки коэффициента поверхностного натяжения, удельной электропроводности и удельного оптического вращения растворов хитозана с добавкой полиэтиленоксида при содержании последнего до 5 мас.%;

– получены доказательства отсутствия деструкции гликозидных связей макромолекул полимера в процессе выдерживания водно-кислотных растворов хитозана и его смесей с полиэтиленоксидом вплоть до 42 сут хранения;

– определены концентрационные границы фазовых состояний системы хитозан–полиэтиленоксид–уксусная кислота (70%); выделены области существования однофазного раствора, гетерогенных смесей и

воздушно-сухого состояния; прослежено изменение морфологии полимерной системы при перемещении фигуративной точки по оси общей концентрации полимеров;

– предложен вероятный механизм взаимодействия хитозана с полиэтиленоксидом в растворах, на основе которого обоснован оптимальный состав компонентов формовочного раствора с заданными физико-химическими свойствами для получения волокон хитозана с содержанием полиэтиленоксида менее 5 мас.% методом электроформования.

Практическая значимость работы.

Полученные в работе результаты могут быть использованы для управления кинетической стабильностью водно-кислотных растворов хитозана без и с добавкой полиэтиленоксида. Установленные закономерности легли в основу технологических рецептов получения хитозанового волокна с малым содержанием полиэтиленоксида как вспомогательного полимера. По результатам работы получен патент РФ.

Материалы диссертации используются в учебном процессе при чтении лекционных курсов дисциплин «Реология полимерных систем», «Структура и свойства биоразлагаемых полимеров» в Институте химии Саратовского государственного университета.

Основные положения, выносимые на защиту:

– гидродинамическое поведение макромолекул хитозана и полиэтиленоксида в смесевых растворах уксусной кислоты определяется соотношением полимерных компонентов и ионной силой среды;

– умеренно концентрированные растворы смесей хитозан:полиэтиленоксид составов 99:1 – 95:5 являются неньютоновскими жидкостями, добавки полиэтиленоксида увеличивают значения вязкости и степени структурирования растворов смесей;

– значения коэффициента поверхностного натяжения, удельной электропроводности и удельного оптического вращения растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом при соотношениях компонентов 99:1 – 95:5 уменьшаются по мере увеличения содержания полиэтиленоксида в смеси;

– эффект падения вязкости разбавленных и концентрированных растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом во времени тем меньше, чем выше содержание синтетического полимера.

Авторский вклад. Экспериментальные исследования выполнены автором самостоятельно и обсуждены с научным руководителем работы. Электроформование волокна проводил к.т.н. Дмитриев Ю.А. (ОНИ наноструктур и биосистем СГУ, г. Саратов).

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Ежегодной Всероссийской научной школе-семинаре «Методы компьютерной диагностики в биологии и

медицине – 2009» (Саратов, 2009), Всероссийской молодёжной выставке-конкурсе прикладных исследований, изобретений и инноваций (Саратов, 2009), I Всероссийской конференции «Современные методы химико-аналитического контроля фармацевтической продукции» (Москва, 2009), 25 Симпозиуме по реологии (Осташков, 2010), III Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Наноматериалы» (Рязань, 2010), X Всероссийской конференции «Биомеханика 2010» (Саратов, 2010), VII и VIII Всероссийских конференциях молодых учёных с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2010, 2011), II конференции молодых учёных «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» (Суздаль, 2011), 7 Европейской конференции по реологии «AERC 2011» (Суздаль, 2011), IV Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2011» (Казань, 2011), Одиннадцатой Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана» (Мурманск, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 6 статей в журналах (из них 3 в рекомендованных ВАК изданиях), 5 статей в сборниках научных трудов, 8 тезисов докладов, получен патент РФ.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав (1 глава – обзор литературных источников по теме исследования, 2 глава – характеристика объектов и методов исследования, 3-6 главы – изложение и обсуждение полученных результатов), заключения, выводов, списка литературы из 254 наименований и приложения. Работа изложена на 201 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, указаны её цель и задачи, сформулированы научная новизна, практическая значимость проведённого исследования и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведены современные представления о поведении макромолекул хитозана в разбавленных и умеренно концентрированных растворах. Особое внимание уделено вопросам неустойчивости вязкостных свойств при выдерживании растворов во времени. Обсуждены имеющиеся сведения о поверхностном натяжении, электропроводности и оптической активности водных и водно-кислотных растворов хитозана. Разобрано взаимодействие этого аминополисахарида с синтетическими, искусственными и природными полимерами.

Подробно рассмотрен вопрос о влиянии состава и свойств раствора на процесс электроформования хитозансодержащего волокна.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

Использовали хитозан (ХТЗ) со средневязкостной молекулярной массой (ММ) в диапазоне 9–700 кДа и близкой степенью дезацетилирования (~80 мольн.%), полиэтиленоксид (ПЭО) со средневесовой ММ 1000–5000 кДа. В качестве растворителей полимеров применяли водные растворы уксусной кислоты (УК) концентраций 2–96 мас.%, а также ацетатный буфер (АцБ) состава 0.33 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa . Объектами исследования выбраны разбавленные, умеренно концентрированные и концентрированные растворы, студни и плёнки ХТЗ, ПЭО и смесей ХТЗ:ПЭО в соотношении компонентов 99:1–10:90 (мас.%), нетканые материалы из электропряденых волокон ХТЗ:ПЭО.

Применялись методы исследования: вискозиметрия (вискозиметр Уббелодде), реология (Rheotest RN-4.1, Rheotest-1), потенциометрия (рН–150 МИ), кондуктометрия (Анион 4120), сталагмометрия, спектрополяриметрия (спектрополяриметры PolAAG 3001, СПУ-Е), электронная и оптическая микроскопия (сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA II LMU, поляризационный микроскоп проходящего света ЛабОПол-2 с системой визуализации, микроскоп инвертированный биологический МИБ–Р), рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ДРОН-3 с излучением Cu-K_α при $U=22$ кВ и $J_a=20$ мА), термогравиметрический анализ (термогравиметрический анализатор TGAQ500), физико-механический анализ (разрывная машина одноосного растяжения Tira Test 28005 с ячейкой нагружения 100 Н), сорбционно-диффузионный метод.

В этой главе приведены также экспериментальные данные по определению коэффициента поверхностного натяжения и удельной электропроводности растворителей.

Третья глава «Вискозиметрия разбавленных растворов хитозана и его смесей с полиэтиленоксидом».

Исследованы вязкостные свойства разбавленных растворов ХТЗ-200 и ПЭО-5000 (здесь и далее цифры соответствуют ММ, в кДа), а также их смесей (в всем диапазоне составов) в АцБ, 2 и 70% УК в интервале температур 25–70°C. Установлено, что для всех систем зависимость числа вязкости ($\eta_{уд}/C_{П}$) от общей концентрации раствора полимеров ($C_{П}$) имеет обычный прямолинейный характер (пример на рис. 1).

Величина предельного числа вязкости $[\eta]$ растворов ХТЗ-200 достаточно высока и уменьшается в ряду растворителей 2% УК → 70% УК → АцБ (рис. 1), что свидетельствует о различной среднестатистической конформации макромолекул хитозана в этих растворителях. В растворах УК, в силу специфического

гидродинамического взаимодействия макромолекул полимера с растворителем, обусловленного их сольватацией, находятся заметно более разбухшие макромолекулярные клубки, чем в АцБ. Уменьшение предельного числа вязкости с увеличением концентрации УК обусловлено повышением ионной силы растворителя, ионы которого экранируют протонированные аминогруппы хитозана, что приводит к компактизации его макромолекул. Аналогичное, но значительно более сильное действие на предельное число вязкости оказывает и добавление в растворы хитозана низкомолекулярной соли (CH_3COONa), приводящее к сжатию макромолекулярных клубков.

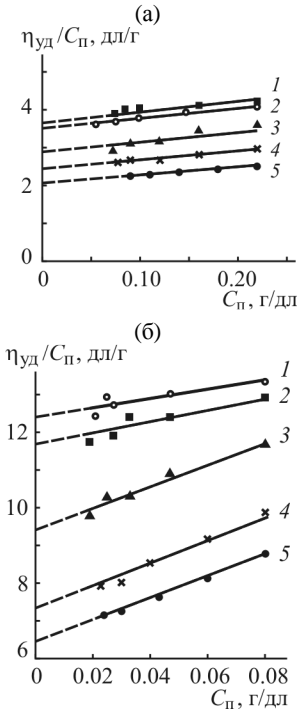


Рис. 1. Концентрационная зависимость числа вязкости свежеприготовленных растворов ХТЗ-200 в АцБ (а), 2% (б) и 70%-ной УК при $T=25$ (1), 35 (2), 45 (3), 60 (4) и 70°C (5).

Значения константы Хаггинса, являющейся мерой взаимодействия полимера с растворителем, для ХТЗ-200 в кислотно-солевом растворе заметно больше (0.20) по сравнению с уксуснокислыми растворами (0.04–0.09). Последнее, а также уменьшение величины $[\eta]$, свидетельствуют об ухудшении термодинамического качества используемых низкомолекулярных жидкостей как растворителей хитозана в ряду 2% УК → 70% УК → АцБ.

Из температурной зависимости величины $\ln[\eta]$ растворов ХТЗ-200 в АцБ, 2 и 70%-ной УК были рассчитаны температурные коэффициенты

предельного числа вязкости $\delta_T = d\ln[\eta]/dT$. Для всех растворов получены отрицательные и достаточно большие по модулю значения $\delta_T \sim -1.6 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, что, наряду с высокими величинами предельного числа вязкости, говорит о повышенной жёсткости цепи хитозана.

Для всех исследуемых растворов смесей ХТЗ-200:ПЭО-5000 в АцБ и 2 и 70% УК величины $[\eta]$ оказываются ниже аддитивных значений (рис. 2). «Отрицательное отклонение» значений $[\eta]$ растворов смесей от аддитивности может быть обусловлено образованием в растворе разных по скелетной жёсткости макромолекул хитозана и полиэтиленоксида компактных смесевых комплексов, гидродинамический объём которых меньше суммарного объёма макромолекулярных клубков индивидуальных макромолекул полимеров.

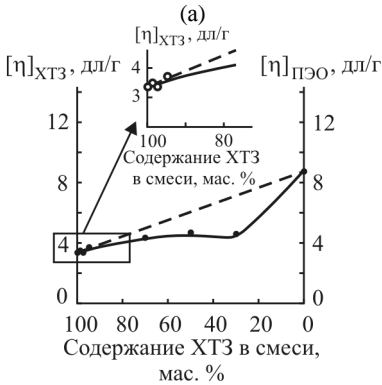
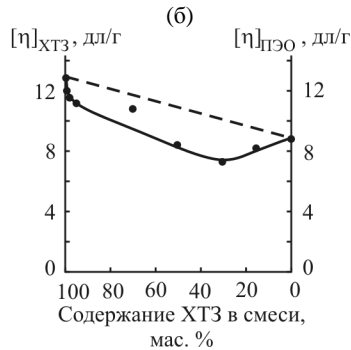
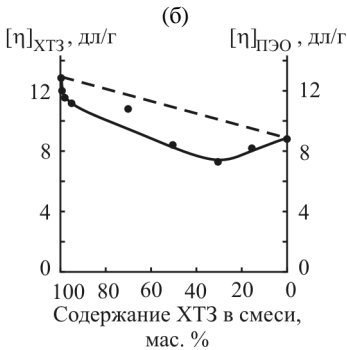


Рис. 2. Концентрационная зависимость предельного числа вязкости свежеприготовленных растворов ХТЗ-200, ПЭО-5000 и их смесей в АцБ (а), 2 (б) и 70%-ной УК (в), $T = 25^\circ\text{C}$.



При выдерживании во времени (7–183 сут) разбавленных растворов ХТЗ-200 и его смесей с ПЭО-5000 установлено, что прямолинейный характер зависимости $\eta_{уд}/C_{\Pi} = f(C_{\Pi})$ сохраняется. Однако наклон прямых и значения $[\eta]$ закономерно уменьшаются с увеличением времени выдержки растворов в статических условиях.

На рис. 3 а приведена кинетика относительного предельного числа вязкости $([\eta]_t/[\eta]_{t=0})$ растворов ХТЗ-200 в АцБ и УК ($[\eta]_t$ и $[\eta]_{t=0}$ –

предельные числа вязкости растворов в момент времени $t=7-183$ сут и начальный момент времени $t=0$ сут). Видно, что эффект понижения $[\eta]$ проявляется, в большей степени, в течение первых $\sim 20-30$ сут выдерживания и в растворах полимера с меньшей концентрацией УК.

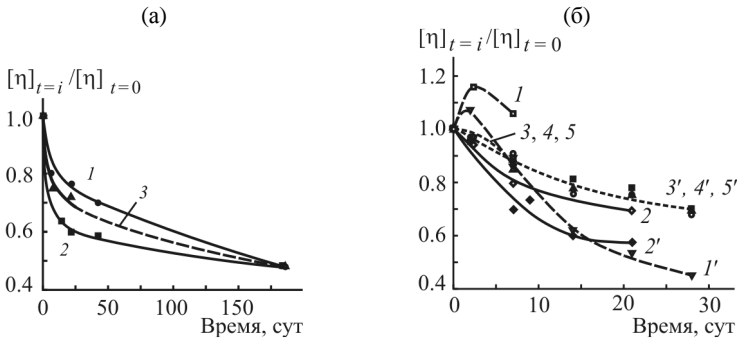


Рис. 3. Кинетика относительного предельного числа вязкости для: (а) – растворов ХТЗ-200 в АцБ (1), 2 (2) и 70%-ной УК (3); (б) – растворов ПЭО-5000 (1, 1'), ХТЗ-200 (2, 2') и смесей ХТЗ-200:ПЭО-5000 состава 99:1 (3, 3'), 97.5:2.5 (4, 4') и 95:5 (5, 5') в АцБ (1–5) и 2%-ной УК (1'–5').

Вязкость растворов смесевых композиций ХТЗ-200:ПЭО-5000, а также растворов индивидуального ПЭО-5000, как и растворов ХТЗ-200, нестабильна в процессе их хранения в условиях комнатной температуры и нормального атмосферного давления. В качестве примера на рис. 3 б приведена зависимость $[\eta]_{t=i}/[\eta]_{t=0} = f(t)$ растворов смесей ХТЗ-200:ПЭО-5000=99:1–95:5 в 2%-ной УК и АцБ. Кинетика отношения $[\eta]_{t=i}/[\eta]_{t=0}$ индивидуального ПЭО-5000 показывает экстремальный характер и является типичной для процессов кристаллизации полимеров. Добавка ПЭО-5000 в раствор ХТЗ-200 стабилизирует гидродинамическое поведение последнего.

Комплекс проведённых исследований позволил удостовериться, что понижение во времени вязкости растворов хитозана обусловлено, в большей степени, аномально медленным образованием внутрицепных водородных связей и конформационными перестройками макроцепей, чем реакциями разрыва (деструкции) гликозидных связей полимера. Подтверждением данного механизма уменьшения $[\eta]$ во времени могут служить результаты экспериментов, приведённые на рис. 4 а.

Экстраполяция зависимости $[\eta] - (1/\sqrt{I})$ хранившихся растворов ($t=7-42$ сут; рис. 4 а, прямые 2–5) ХТЗ-200 в АцБ и УК на $I \rightarrow \infty$ даёт то же значение $[\eta]_{\infty}$, что и исходных ($t=0$ сут, прямая 1). Это свидетельствует о том, что изменение во времени $\eta_{уд}/C_{П}$ и $[\eta]$ не связано с деструкцией полимера, поскольку при разрыве гликозидных связей и,

соответственно, уменьшении молекулярной массы хитозана значение $[\eta]_{\infty}$ должно уменьшаться.

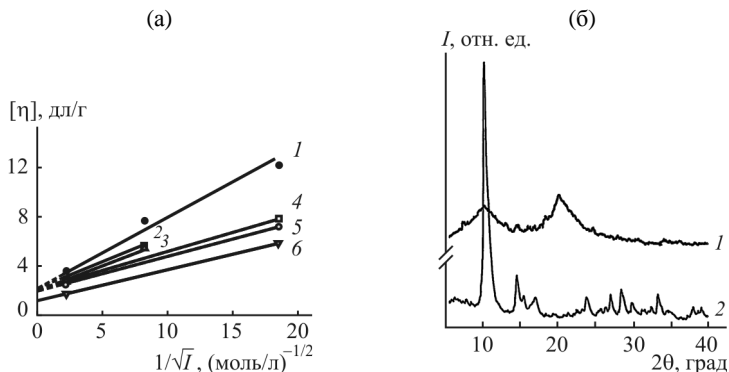


Рис. 4. (а) – Зависимость предельного числа вязкости ХТЗ-200 от обратной величины квадратного корня из ионной силы растворителя (АцБ, 2% и 70%-ной УК) для свежеприготовленных растворов полимера (1) и выдержанных во времени в течение 7 (2), 14 (3), 21 (4), 42 (5) и 183 сут (6). (б) – Рентгеновские дифрактограммы исходного воздушно-сухого порошка ХТЗ-200 (1) и выделенного из системы ХТЗ-200–АцБ после ~5 лет её хранения в статических условиях (2).

Иначе выглядит зависимость $[\eta] - (1/\sqrt{I})$, построенная для исследуемых систем со временем выдержки 183 сут (рис. 4 а, прямая б). Несколько меньшее значение $[\eta]_{\infty}$ для $t=183$ сут, по сравнению с хранившимися в течение 7–42 сут, может быть обусловлено, по нашему мнению, фазовым разделением системы полимер–растворитель. Например, при хранении растворов хитозана в АцБ и УК более 100–150 сут наблюдали опалесценцию, а при $t > 4-5$ лет – выпадение твёрдых частиц полимера. Анализ структуры выделенных частиц показал, что, по сравнению с исходным порошком хитозана, показавшим частично кристаллическую структуру (рис. 4 а), для образца полимера, выделенного из его раствора в АцБ после ~5 лет хранения, характерна высокоупорядоченная кристаллическая структура (рис. 4 б).

Четвёртая глава «Реология умеренно концентрированных растворов хитозана и его смесей с полиэтиленоксидом».

Исследовали реологические свойства растворов ХТЗ, ПЭО и их смесей в соотношении компонентов 99:1 – 90:10 в 70% УК.

Свежеприготовленные растворы индивидуального хитозана (рис. 5 а, кривая 1), как и растворы смесей ХТЗ-200:ПЭО-5000 состава 99:1 – 90:10 (кривые 2-5), являются неньютоновскими жидкостями, для которых падение вязкости с ростом напряжения сдвига наблюдается во всей исследованной области последнего.

В области сравнительно небольших напряжений сдвига ($\lg \tau < 3.5$ [$\text{Па} \cdot 10^{-1}$]) вязкость растворов смесей тем выше, чем больше содержание высокомолекулярного полиэтиленоксида. Наиболее отчётливо это представлено на вставке рис. 5 а. В области же больших значений τ ($\lg \tau > 3.5$ – 3.6 [$\text{Па} \cdot 10^{-1}$]) величины вязкости растворов индивидуального хитозана и смесей ХТЗ:ПЭО практически совпадают.

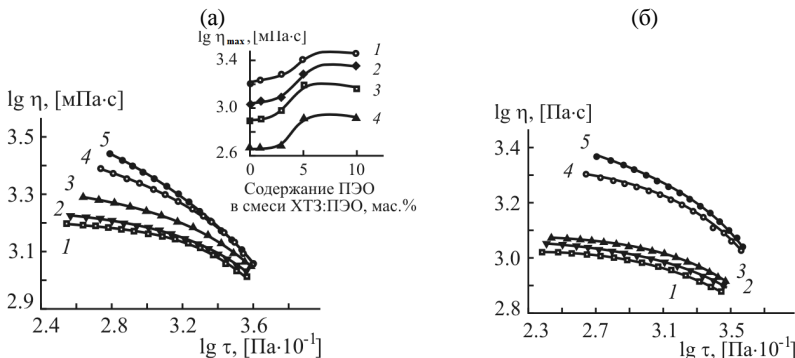


Рис. 5. Реограммы вязкости растворов ($C_{\text{П}}=5$ г/дл) индивидуального ХТЗ-200 (1) и его смесей с ПЭО-5000 при соотношении компонентов ХТЗ:ПЭО=99:1 (2), 97.5:2.5 (3), 95:5 (4) и 90:10 (5) в 70%-ной УК при времени хранения 0 (а) и 7 сут (б). На вставке – зависимости величины η_{max} от содержания ПЭО-5000 в растворе смеси ХТЗ-200:ПЭО-5000 для свежеприготовленных растворов (1) и выдержанных во времени в течение 7 (2), 14 (3) и 42 сут (б).

С течением времени уменьшается значение η растворов хитозана и их смесей с полиэтиленоксидом (рис. 5, рис. 6). В наибольшей степени эффект падения вязкости проявляется для смесей ХТЗ-200:ПЭО-5000 когда доля ПЭО $\leq 2.5\%$ (рис. 6 б, кривые 2, 3). При доле ПЭО 5% и выше эффект падения вязкости выражен в меньшей степени (кривые 4, 5).

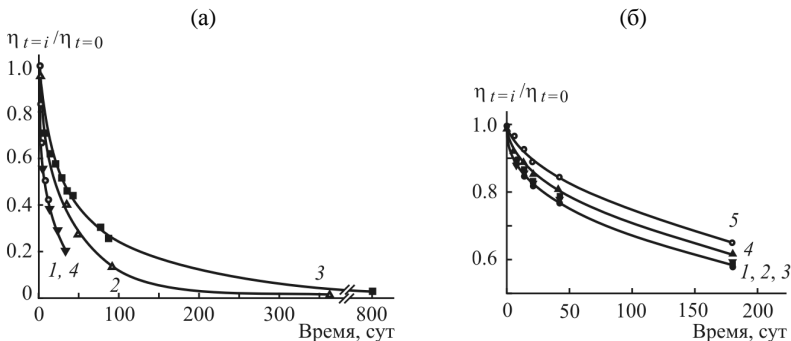


Рис. 6. Кинетика относительного числа вязкости растворов: (а) – ХТЗ-275 концентрации $C_{\text{П}}=2$ г/дл в 4%-ной УК (1), ХТЗ-200 $C_{\text{П}}=5$ г/дл в 70%-ной УК (2), ХТЗ-87 $C_{\text{П}}=2$ и 3 г/дл в 2%-ной УК (3, 4); (б) – ХТЗ-200 (1) и его смесей с ПЭО-5000 в соотношении компонентов ХТЗ-200:ПЭО-5000=99:1 (2), 97.5:2.5 (3), 95:5 (4) и 90:10 (5) в 70%-ной УК.

При изучении растворов хитозана без добавок полиэтиленоксида установлено, что эффект падения вязкости системы во времени тем больше, чем выше концентрация полимера в растворе (рис. 6 а, кривые 3 и 4). Однако для системы с более высокой концентрацией полимера и, одновременно, с более высокой ионной силой раствора (кривая 2) $\eta_{t=i}/\eta_{t=0}$ несколько ниже по сравнению с раствором с меньшими C_{II} и I . Таким образом, относительное понижение η со временем тем значительнее, чем меньше концентрация кислоты в растворителе, как и в случае разбавленных растворов. Повышение ММ хитозана при прочих равных условиях, очевидно, усиливает эффект падения η раствора (кривая 1).

На основе построения Аррениуса $\ln \eta = f(RT)^{-1}$ рассчитана кажущаяся энергия активации вязкого течения растворов хитозана $\approx 28-30$ кДж/моль, что типично для растворов полужесткоцепных полимеров. Оценено значение концентрации кроссовера (перекрывания полимерных клубков с формированием физической сетки флуктуационного характера) ~ 1.5 г/дл.

Проведённые исследования реологических свойств растворов индивидуального хитозана и его смесей с полиэтиленоксидом позволяют сделать вывод о положительном влиянии добавок синтетического компонента на стабильность смесевых композиций. Мы связываем такое поведение с особенностями взаимодействия разных по скелетной жёсткости макромолекул в едином растворителе, приводящими к формированию более прочной флуктуационной сетки зацеплений по сравнению с таковой, присутствующей в растворе индивидуального хитозана, что отражается на динамике вязкостных свойств растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом.

Пятая глава «Исследование физико-химических свойств растворов хитозана и его смесей с полиэтиленоксидом».

Поскольку основной прикладной аспект фундаментальных результатов диссертации – изыскание условий для электроформования хитозанового волокна с минимальным количеством полиэтиленоксида как вспомогательного полимера, были проведены оценки основополагающих параметров, определяющих волокнообразующую способность формовочного раствора: удельной электропроводности (γ) и коэффициента поверхностного натяжения растворов ХТЗ, ПЭО и их смесей в АцБ, 2 и 70%-ной УК.

В качестве примера на рис. 7 а (кривая 1) представлена зависимость коэффициента поверхностного натяжения растворов смесей ХТЗ-200:ПЭО-5000 в 2%-ной УК в широком диапазоне составов. Видно, что σ нелинейно зависит от массовой доли ПЭО-5000 в смеси, рН при этом не изменяется (кривая 3). Добавки высокомолекулярного синтетического полимера до ~ 60 мас.% в раствор ХТЗ-200 понижают значение σ , а добавление более 60 мас.% ПЭО-5000 уже существенно не изменяет достигнутые значения σ .

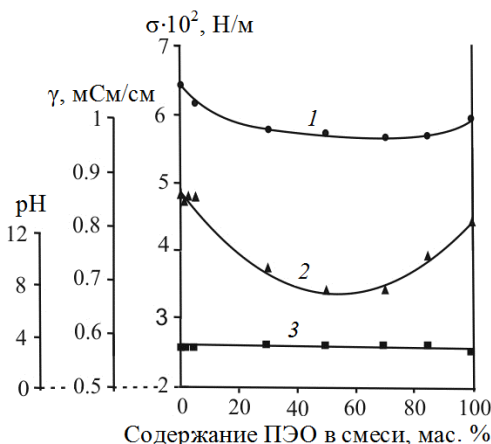


Рис. 7. Концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения (1), удельной электропроводности (2) и pH (3) растворов ХТЗ-200, ПЭО-5000 и их смесей с $C_{\Pi}=0.25$ г/дл в 2%-ной УК, $T=22\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Зависимость удельной электропроводности растворов смесей ХТЗ-200 с ПЭО-5000 от содержания ПЭО-5000 в смеси во всем диапазоне составов компонентов нелинейна и проходит через минимум (рис. 7 а, кривая 2). Минимальные значения γ соответствуют смесям ХТЗ-200:ПЭО-5000 в диапазоне составов 50:50–70:30.

Для разбавленных ($C_{\Pi}=0.25$ г/дл) растворов ХТЗ-200 с небольшими добавками ПЭО-5000 (1–10 мас.%) наибольшее понижение значений σ и γ наблюдается в АцБ. Далее по убыванию следует 2 и 70%-ная УК. В умеренно-концентрированных ($C_{\Pi}=5$ г/дл) растворах этих же смесей в 70%-ной УК σ не зависит от C_{Π} , а γ незначительно понижается.

Исследование оптической активности растворов ХТЗ-200 и его смесей с ПЭО-5000 в АцБ, 2 и 70%-ной УК показало, что кривые дисперсии оптического вращения систем относятся к нормальному типу и располагаются в области отрицательных значений $[\alpha]$. Добавки ПЭО не влияют ни на модуль величины, ни на знак $[\alpha]$.

Исследования во времени показали стабильность показателей σ и γ растворов всех исследованных систем как индивидуального ХТЗ, так и его смесей с ПЭО в АцБ, 2 и 70% УК. Варьирование во времени значений σ и γ лежало в пределах погрешности измерений. Эти факты также говорят против деструкции цепей хитозана по гликозидным связям.

Шестая глава «Структурно-морфологические исследования системы хитозан–уксусная кислота–вода с малыми добавками полиэтиленоксида».

Построены концентрационные границы фазовых состояний системы ХТЗ-200 – ПЭО-5000 – УК (70%) при массовых соотношениях полимеров 99:1–88:12 при 20°C (рис. 8). Изменение фазового состояния данных объектов наблюдали в процессе медленного испарения растворителя в течение 6 месяцев.

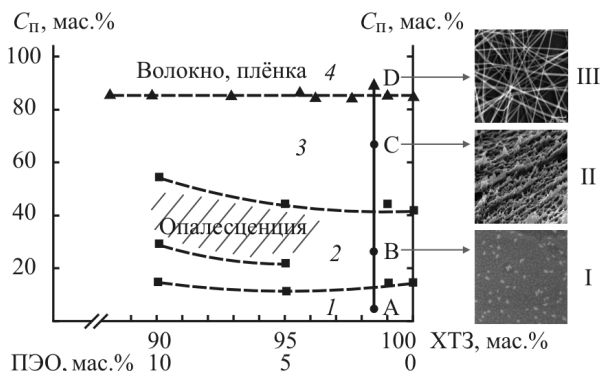


Рис. 8. Концентрационные границы фазовых состояний системы XT3-200 – ПЭО-5000 – УК (70%), $T = 20^{\circ}\text{C}$: 1 – область растворов, 2 и 3 – гетерогенные системы (студни и твердообразное состояние), 4 – воздушно-сухое состояние. Квадратики – данные гравиметрического анализа и визуальных наблюдений, треугольники – результаты измерения на влагомере МХ-50. На вставках – морфология системы соответствующих концентрационных диапазонов.

При перемещении фигуративной точки **A** из области 1 (однофазный многокомпонентный раствор) по оси ординат, отражающей общую концентрацию полимерных компонентов в смеси, в точку **B** система претерпевает фазовое разделение. Это подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии, позволившие визуализировать двухфазную структуру систем XT3-200 – ПЭО-5000 в концентрационной области 2 (вставка I). Видно, что смеси гетерогенны и характеризуются наличием включений. Количество включений тем больше, чем больше доля ПЭО-5000 в смеси. При дальнейшем повышении общей концентрации полимеров и попадании в фигуративную точку **C** формируется твердообразное состояние смесей (область 3, вставка II). В фигуративной точке **D** (область 4) полимерная система XT3-200 – ПЭО-5000 постепенно трансформируется в конденсированный блочный препарат: пленку или электропряденое волокно (вставка III).

Используя диаграмму фазовых состояний (рис. 8) и результаты исследования физико-химических свойств системы XT3 – УК – вода с добавкой ПЭО оптимизировали состав формовочных растворов с целью минимизации содержания синтетического компонента для получения однородного бездефектного волокна – XT3-200:ПЭО-5000 = 99:1–97:3 в 70%-ной УК. Определён временной диапазон стабильности волокнообразующей способности данной формовочной композиции – 7 сут, что является существенно важным для технологии электроформования волокон в лабораторных и промышленных условиях.

Изучение свойств нетканых полотен из электропряденых волокон XT3 с добавкой ПЭО показало, что они неоднородны по диаметрам

волокна (средний диаметр варьирует в пределах 220–300 нм), характеризуются аморфной структурой и обладают высокой влаго- и паропоглощающей способностью. Термостабильность нетканого материала и индивидуального ХТЗ практически одинакова. Анализ физико-механических характеристик нетканых полотен показал сравнительно умеренные значения прочности и эластичности, вполне достаточные для их использования в биомедицинских приложениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований предложен вероятный механизм взаимодействия хитозана с полиэтиленоксидом, позволяющий объяснить: почему при электрогидродинамическом распылении раствора индивидуального ХТЗ в концентрированной УК образуется полимерный аэрозоль, а при использовании растворов ХТЗ с добавкой ПЭО (1–3 мас.%), имеющих близкие к раствору чистого ХТЗ значения η , γ и σ , электрогидродинамическое распыление заканчивается формированием волокнистой полимерной структуры?

Межмолекулярное взаимодействие макромолекулярных клубков в формовочном растворе индивидуального ХТЗ в УК осуществляется посредством сложных ион-ионных–водородных контактов и узлов флуктуационной сетки перекрываний. Приложение электрического поля разрывает межмолекулярные связи и распрямляет клубки. При этом силы отталкивания между освободившимися ионными группами вдоль полимерной цепи ХТЗ возрастают, происходит проскальзывание узлов и молекулярное взаимозацепление ослабляется. Это приводит к сворачиванию цепей при движении и образованию на осадительном электроде-коллекторе частиц полимера.

Введение в раствор хитозана добавок гибкоцепного ПЭО не только увеличивает количество межмолекулярных контактов полимер–полимер за счет водородных связей между функциональными группами макромолекул ХТЗ и эфирным кислородом макроцепей ПЭО, но и усиливает плотность и прочность флуктуационной сетки зацеплений. Последняя, по-видимому, сдерживает проскальзывание распрямлённых цепей ХТЗ при наложении сильного электрического поля. Интенсивное испарение растворителя с поверхности жидкой полимерной струи фиксирует образовавшуюся надмолекулярную структуру, струя отвердевает и осаждается на приёмном электроде в морфологической форме волокна.

Чем больше молекулярная масса ПЭО, тем меньше его количество в формовочном растворе ХТЗ будет необходимо для электроформования бездефектного волокна.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что гидродинамические свойства растворов хитозана и его смесей с полиэтиленоксидом в уксусной кислоте разной концентрации (без и с добавкой низкомолекулярной соли) определяются составом и ионной силой среды. С увеличением ионной силы предельное число вязкости понижается, что отражает компактизацию макромолекулярных клубков и связано с изменением термодинамического качества растворителя.

2. Обнаружено, что добавление полиэтиленоксида в раствор хитозана не меняет прямолинейный вид построений Хаггинса. Предельное число вязкости для смесей хитозан–полиэтиленоксид во всех растворителях обнаруживает отрицательные отклонения от аддитивности, что говорит об образовании компактных комплексов ионогенный полужесткоцепной–неионогенный гибкоцепной полимеры.

3. Умеренно концентрированные растворы хитозана без и с добавкой полиэтиленоксида в уксусной кислоте проявляют свойства неньютоновских жидкостей с высокой степенью структурирования. Добавление полиэтиленоксида увеличивает их вязкость и прочность структуры. Из построения Аррениуса оценена кажущаяся энергия активации вязкого течения раствора хитозана: 28–30 кДж/моль.

4. Выявленные зависимости поверхностного натяжения (σ) и удельной электропроводности (γ) эквипонцентрированных полимерных растворов в уксусной кислоте и ацетатном буфере от доли полиэтиленоксида (≤ 5 –10 мас. %) носят нелинейный характер. С увеличением относительной концентрации гибкоцепного полимера в смеси значение σ и γ понижаются.

5. При выдерживании во времени вязкость разбавленных и концентрированных растворов, предельное число вязкости, константа Хаггинса и температурный коэффициент предельного числа вязкости снижаются для всех исследованных растворов. По совокупности данных, это связано с аномально медленными структурными перестройками в растворе, а не с деструкцией гликозидных связей макроцепей хитозана.

6. Определены концентрационные границы фазовых состояний системы ХТЗ–ПЭО–УК (70%)–вода при 20°C. Очерчены условно-концентрационные границы существования однофазных растворов, гетерогенных смесей и воздушно-сухого состояния. Прослежено изменение морфологии системы при перемещении фигуративной точки по оси общей концентрации полимеров.

7. Предложен вероятный механизм взаимодействия хитозана с полиэтиленоксидом в разбавленных и умеренно концентрированных растворах уксусной кислоты, на основе которого обоснован оптимальный состав компонентов прядильного раствора с заданными свойствами для получения волокон хитозана с содержанием полиэтиленоксида 5 мас.% и менее методом электроформования. Исследованы структурно-морфологические, термические, сорбционные и физико-механические

свойства нетканого материала из электропряденых двухкомпонентных волокон хитозана с малым содержанием полиэтиленоксида.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Статьи в журналах

1. Abramov A.Y., Козырева Е.В., Shipovskaya A.B. Peculiarities of the physicochemical properties of chitosan solutions // Europ. J. Natural History. 2013. № 1. С. 30 – 35.

2. Козырева Е.В., Юкина О.В., Шиповская А.Б. Поверхностное натяжение растворов хитозана // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 4. <http://www.science-education.ru/104-6851>.

3. Козырева Е.В., Дмитриев Ю.А., Шиповская А.Б., Коссович Л.Ю. Оценка волокнообразующей способности хитозана по физико-химическим параметрам раствора полимера // Известия Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия химия, биология, экология. 2011. Т. 11. Вып. 1. С. 22 – 25.

4. Козырева Е.В., Абрамов А.Ю., Шиповская А.Б. Особенности физико-химических свойств растворов хитозана // Известия Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия химия, биология, экология. 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 25 – 31.

5. Шиповская А.Б., Островский Н.В., Сальковский Ю.Е., Козырева Е.В., Дмитриев Ю.А., Белянина И.Б. На пути к созданию фармацевтических биотрансплантатов нового поколения для комбустиологии // Фармацевтические технологии и упаковка. 2010. №4. С. 74 – 75.

6. Шиповская А.Б., Фомина В.И., Козырева Е.В. Оптическая активность хитозана // Нанотехнологии. 2009. № 1–2. С. 33 – 39.

Статьи в сборниках научных трудов

7. Козырева Е.В., Юкина О.В., Шиповская А.Б. Влияние малых добавок полиэтиленоксида на реологические свойства растворов хитозана // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Матер. XI Международ. конф. Мурманск. 2012. С. 194 – 198.

8. Юкина О.В., Козырева Е.В., Шиповская А.Б. Исследование поверхностного натяжения уксуснокислых растворов хитозана // Совр. проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов VIII Всероссийск. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов: Изд-во «КУБиК». 2011. С. 200 – 202.

9. Орозалиев Э.Э., Козырева Е.В., Шиповская А.Б. Исследование физико-химических свойств разбавленных растворов хитозана, полиэтиленоксида и их смесей в едином растворителе // Совр. проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов VIII Всероссийск. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов: Изд-во «КУБиК». 2011. С. 191 – 193.

10. Козырева Е.В., Орозалиев Э.Э., Шиповская А.Б. Исследование температурной зависимости вязкости разбавленных растворов хитозана с разным сроком хранения // Совр. проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов VII Всероссийск. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов: Изд-во «КУБиК». 2010. С. 255 – 257.

11. Абрамов А.Ю., Козырева Е.В., Фомина В.И., Шиповская А.Б., Рябухо В.П. Реологические свойства и оптическая активность растворов хитозана с разным сроком хранения // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2009: Матер. ежегодной Всероссийск. науч. школы-семинара. Под ред. Д.А. Усанова. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та. 2009. С. 189 – 193.

Тезисы докладов

12. Фомина В.И., Козырева Е.В., Шиповская А.Б. Получение и свойства олигомеров хитозана // Олигомеры-2011: Сб. трудов IV Международ. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров. Казань: КГТУ 2011. Т. 2. С. 212.

13. Козырева Е.В., Юкина О.В., Шиповская А.Б. Реология умеренно концентрированных растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом // Программа и материалы II конф. молодых учёных «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем». Суздаль. 2011. С. 79.

14. Salkovskiy Yu.E., Shipovskaya A.B., Kozyreva E.V., Volodin D.A., Berezyak V.V. Properties of chitosan solution flow in shear and electric fields // Book of abstracts. 7 annual European rheology conference (AERC 2011). 2011. P. 53.

15. Козырева Е.В., Дмитриев Ю.А. Березяк В.В., Сальковский Ю.Е. Шиповская А.Б. Влияние кинетического фактора на процесс формирования клеточных матриц из нановолокон хитозана // Биомеханика 2010: Тез. докл. X Всероссийск. конф. Под ред. Л.Ю. Коссовича. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та. 2010. С. 98.

16. Козырева Е.В., Шиповская А.Б. Реологические и волокнообразующие свойства растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом в водно-кислотных средах // Матер. 25 Симпозиума по реологии. Осташков. 2010. С. 133 – 134.

17. Дмитриев Ю.А., Козырева Е.В., Коссович Л.Ю., Шиповская А.Б. Исследование процесса электроформования волокна из раствора хитозана // Труды III Всероссийск. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы». Рязань: Изд-во РГРТУ. 2010. Т. II. С. 191 – 194.

18. Козырева Е.В., Шиповская А.Б., Фомина В.И. Новые методы физико-химического контроля исходного сырья для получения биотрансплантатов на основе хитозана // Тез. докл. I Всероссийск. конф. «Современные методы химико-аналитического контроля фармацевтической продукции». Москва. 2009. С. 76 – 77.

19. Козырева Е.В., Абрамов А.Ю., Дмитриев Ю.А., Березяк В.В., Сальковский Ю.Е., Шиповская А.Б. Способ получения прядильного раствора хитозана для электроформования нановолокон // Всероссийск. молодёжная выставка-конкурс прикладных исследований, изобретений и инноваций: Сборник матер. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та. 2009. С. 111.

Патент

20. Шиповская А.Б., Островский Н.В., Сальковский Ю.Е., Козырева Е.В., Дмитриев Ю.А., Белянина И.Б., Березяк В.В., Александрова О.И., Кириллова И.В., Перминов Д.В. Биополимерное волокно, состав формовочного раствора для его получения, способ приготовления формовочного раствора, полотно биомедицинского назначения, способ его модификации, биологическая повязка и способ лечения ран // Патент РФ № 2468129. 2012. Б.И. № 33. 52 с.