

УДК 543.57

Т.А. САВИЦКАЯ, Т.Н. ШИБАЙЛО, К.А. СЕЛЕВИЧ, С.Е. МАКАРЕВИЧ

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА И СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Thermal degradation of chitosan (Cht), cellulose sulphate acetate (SAC) and interpolyelectrolyte complex (IPEC) Cht: SAC = 2:1 have been investigated by TG, DTG and DSC methods in nitrogen and air atmosphere. IPEC was prepared by mixing polymer solutions in the acetate buffer (0,16 M AcOH and 0,10 M AcONa). IPEC was established to show the existence of peak in DTG curve at 490 K and lack of the exothermal effect in DSC curve at 566 K. The thermal degradation curves of IPEC and mechanical blend of complying composition don't coincide. The thermal research results denote that the new compound is formed on the basis of Cht and SAC as a result of SAC sulphate groups and Cht amides interaction. The disappearance of the original polymers effects in DTG and DSC curves specifies IPEC as an individual compound. The thermostability of this product is higher than the additively calculated one.

Совмещение полимеров в растворе является простым и перспективным методом улучшения потребительских свойств полимерных материалов. В связи с этим особый интерес представляют полимеры, способные взаимодействовать друг с другом, образуя интерполимерные комплексы.

Нами в качестве объектов исследования выбраны полиэлектролитные производные самых распространенных в природе полимеров – целлюлозы и хитина.

Целью настоящей работы явилось изучение термических свойств новых интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК) хитозана (ХТЗ), представляющего собой сополимер β -(1,4)-2-дезоксид-2-амино-D-глюкопиранозы и β -(1,4)-2-дезоксид-2-ацетиамидо-D-глюкопиранозы и сульфата ацетата целлюлозы (САЦ), содержащего в основном звенья β -(1,4)-2-дезоксид-2-ацети-6-сульфо-D-глюкопиранозы.

Методика эксперимента

Был использован образец ХТЗ краба (производства ЗАО «Биопрогресс») с влажностью 12 %, степенью ацетилирования 0,24 и средневязкостной молекулярной массой $M_{\eta}=3,09 \cdot 10^5$, проявляющий в водных растворах кислот свойства катионного полиэлектролита.

В качестве анионного полиэлектролита применяли гомогенно синтезированный САЦ в форме натриевой соли с $M_{\eta}=4,6 \cdot 10^4$, содержащий 12 мас. % связанной уксусной кислоты и 18 мас. % связанной серной кислоты, с влажностью 9 %.

ИПЭК получали добавлением при перемешивании 0,1 М* раствора САЦ в буфере (0,16 М АсОН и 0,10 М АсОНa) с рН 4,6 к эквипонцентрированному раствору ХТЗ в том же растворителе. Полученный в виде волокнистой массы ИПЭК отфильтровывали на воронке Бюхнера и отмывали дистиллированной водой. По данным химического анализа, молярное отношение полимеров в твердом продукте составляло ХТЗ:САЦ = 2:1.

Термический анализ проводили методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449, NETZSCH (Германия) в динамическом режиме со скоростью нагрева 5 град/мин в потоке азота (25 см³/мин) в интервале температур 220÷600 К. Масса навесок составляла 19±1 мг. Обработку полученных кривых осуществляли с использованием программного обеспечения прибора. Кроме того, образцы анализировали методом ДСК в стационарной воздушной атмосфере в той же температурной области на термоанализаторе «Mettler FP-90» с приставкой «Mettler FP-85» и программным обеспечением FP-99 при той же скорости сканирования и массе навесок.

В качестве характеристических температур использовали температуру начала интенсивной потери массы и температуру максимальной скорости разложения T_{\max} , определенные соответственно по кривым ТГ и ДТГ.

Результаты и их обсуждение

При взаимодействии растворов ХТЗ и САЦ в ацетатном буфере происходит выделение нерастворимого ИПЭК в виде новой фазы. Образование комплекса связано с взаимным экранированием зарядов реагирующих макромолекул в результате возникновения межцепных ионных связей и превращением гидрофильных полимеров в гидрофобный продукт.

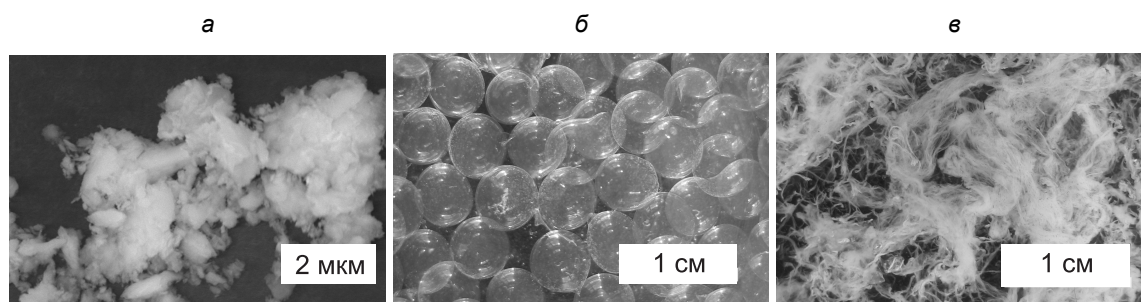


Рис. 1. Форма частиц в дисперсиях ИПЭК: а – частицы неопределенной формы; б – микросферы; в – фибриллярные частицы

Показано [1], что в зависимости от концентрации и порядка смешения растворов полимеров образуются корпускулярные или фибриллярные дисперсии ИПЭК, в которых дисперсная фаза представлена частицами различной формы или волокнами. Оказалось возможным получение нанодисперсных, микрогетерогенных (среднедисперсных) и грубодисперсных сис-

* Здесь и далее концентрация полимеров выражена в молях повторяющихся мономерных звеньев. В случае ХТЗ использована средняя молекулярная масса хитиновых и хитозановых звеньев с учетом их молярной доли в составе полимера.

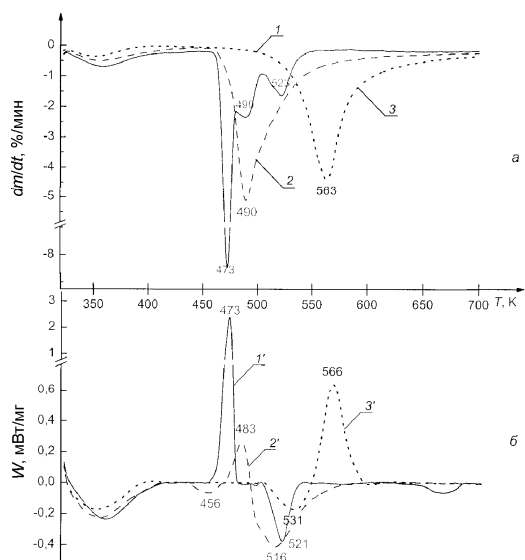


Рис. 2. Кривые ДТГ (1–3) – а и ДСК (1'–3') – б исходных полимеров и ИПЭК: 1 и 1' – САЦ; 2 и 2' – ИПЭК; 3 и 3' – ХТЗ

тем с различной формой частиц дисперсной фазы (рис. 1). Поскольку взаимодействие полимеров в растворе происходит на молекулярном уровне, то выявленные структурные изменения привели и к значительным изменениям в термических свойствах полученных продуктов.

На рис. 2 представлены кривые ДТГ и ДСК термической деструкции исходных полимеров и ИПЭК в атмосфере азота.

Анализ кривых ДТГ и ДСК исходных полимеров показывает, что на кривой ДТГ ХТЗ (рис. 2) проявляются два пика, один из которых соответствует удалению воды $T_{max}=355$ К, а второй – термической деструкции ХТЗ $T_{max}=563$ К [2, 3]. В последнем случае потеря массы является результатом сложного процесса, обусловленного как дегидратацией глюкопиранозных колец, так и деполимеризацией и разложением ацетилированных и неацетилированных звеньев ХТЗ [4], что суммарно составляет 38 %.

Процессу испарения влаги из ХТЗ (рис. 2, кривая 3') соответствует эндотермический эффект

при 355 К, величина которого составляет –170 Дж/г. Потеря массы образца в этом случае равна 6,2 %. Второй эндотермический эффект на кривой ДСК не сопровождается потерей массы и может быть отнесен к процессу стеклования, тепловой эффект которого –58 Дж/г. Экзотермический эффект с максимумом при 566 К обусловлен термолизом полимера [2, 4].

Как следует из данных рис. 2, для образца САЦ на кривой ДТГ фиксируется четыре пика. Первый из них при 358 К соответствует эндотермическому испарению молекул воды. Теплота удаления этой части воды, которая является сорбированной, составляет –99 Дж/г. Интенсивный экзотермический эффект при 473 К сопровождается выделением тепла в количестве 196 Дж/г и потерей 21 % массы образца.

Мы полагаем, что экзотермическому процессу соответствует гидратация ацетильных остатков САЦ после их отщепления в присутствии серной кислоты, образующейся при взаимодействии двух близко расположенных сульфатных групп, принадлежащих различным макромолекулам, по реакции $ROSO_3H + HO_3SOR = RO_2SO_2R + H_2SO_4$.

Тот факт, что экзотермический пик на кривых ДСК (см. рис. 2) для САЦ обусловлен присутствием наряду с ацетогруппами еще и сульфатных групп, подтверждается рис. 3, на котором приведены записанные в атмосфере воздуха кривые ДСК ацетата целлюлозы (кривая 2) и сульфата ацетата целлюлозы до и после деацетилирования (кривые 1 и 3), проведенного по методике [5]. Как следует из данных рис. 3, у ацетата целлюлозы экзотермический эффект при 437 К отсутствует, а у деацетилированного САЦ он хотя и не исчезает полностью, но имеет совсем небольшую интенсивность, что связано с наличием в нем остаточных ацетогрупп.

Интересно отметить, что величина аналогичного эффекта для ИПЭК существенно меньше, чем для САЦ, и он смещен в область

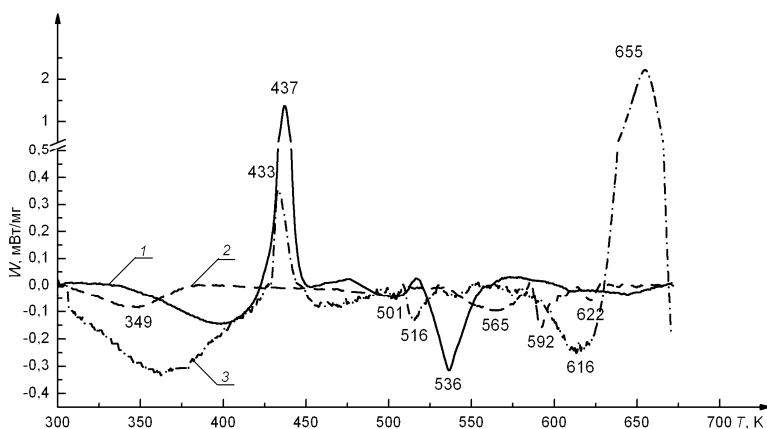


Рис. 3. Кривые ДСК ацетата целлюлозы и сульфата ацетата целлюлозы до и после деацетилирования: 1 – САЦ; 2 – ацетат целлюлозы; 3 – деацетилированный САЦ

больших температур (до 483 К), поскольку сульфатные группы в ИПЭК инaktivированы в результате их участия во взаимодействии с аминогруппами ХТЗ (см. рис. 2 б, кривые 1' и 2'). Электростатическое взаимодействие этих групп приводит также к тому, что удаление остаточных сульфатных групп, которому соответствуют эндоэффекты в области 497 К и 521 К для САЦ, для ИПЭК требует значительно больших энергетических затрат (см. рис. 2 б) и происходит при 516 К.

Сравнение ДТГ кривых ИПЭК и индивидуальных полимеров (см. рис. 2, кривые 1–3) показывает, что ИПЭК характеризуется промежуточным значением температуры максимальной скорости разложения. Так, для ИПЭК эта температура равна 490 К и лежит между 473 К (САЦ) и 563 К (ХТЗ). Существенное отличие термического поведения ИПЭК от индивидуальных полимеров иллюстрируют и ДСК кривые (см. рис. 2, кривые 1'–3').

При этом было установлено, что кривые термической деструкции ИПЭК и механической смеси соответствующего состава также не совпадают. В качестве примера на рис. 4 представлены кривые ДТГ ИПЭК, механической смеси, а также индивидуальных полимеров, записанные в атмосфере воздуха. Как следует из данных рис. 4, помимо того, что интенсивный термический распад ИПЭК (кривая 4) начинается при более высокой, чем для механической смеси (кривая 1), температуре, кривая ДТГ ИПЭК принципиально отличается от соответствующих кривых исходных полимеров наличием пика при 473 К и отсутствием пиков при 408 К (САЦ) и 543 К (ХТЗ), в то время как на кривых ДТГ механической смеси эти пики присутствуют. Здесь следует отметить, что различие в характере термодеструкции образцов в атмосфере азота и воздуха заключается в основном только в смещении характеристических температур.

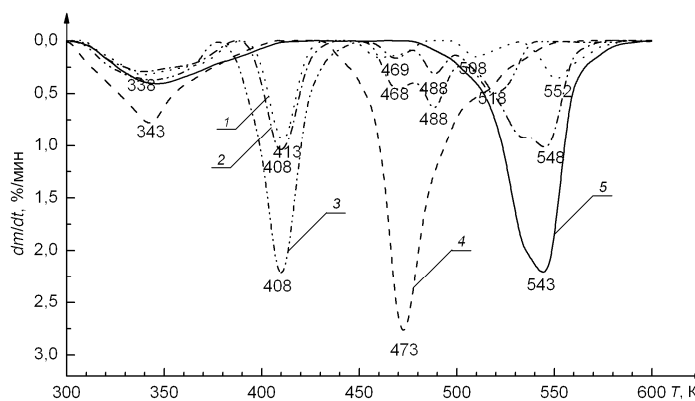


Рис. 4. ДТГ кривые термической деструкции ИПЭК, механической смеси и исходных полимеров:
1 – механическая смесь; 2 – расчетная кривая; 3 – САЦ; 4 – ИПЭК; 5 – ХТЗ

Таким образом, результаты термического исследования свидетельствуют об образовании на основе ХТЗ и САЦ нового соединения за счет взаимодействия сульфатных групп САЦ и аминогрупп ХТЗ, на индивидуальность которого указывает исчезновение на кривых ДТГ и ДСК эффектов, соответствующих исходным полимерам. Термостабильность полученного продукта значительно выше, чем аддитивно рассчитанная из характеристик индивидуальных полимеров.

1. Шибайло Т.Н. // Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006». Т. 1. Химия. М., 2006. С. 203.

2. Урьяш В.Ф. // Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. М., 2002. С. 119.

3. Сашина Е.С., Внучкин А.В., Новоселов Н.П. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 10. С. 1664.

4. Balau L., Lisa G., Popal M.I. et al. // CEJC. 2004. Vol. 4. № 2. P. 638.

5. Аналитический контроль производства искусственных волокон: Справ. пособие / Под ред. А.К. Дибровы, В.С. Матвеева. М., 1986.

Поступила в редакцию 10.09.08.

Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии.

Татьяна Николаевна Шибайло – аспирант кафедры физической химии. Научный руководитель – Т.А. Савицкая.

Кирилл Анатольевич Селевич – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред НИИФХП БГУ.

Светлана Евгеньевна Макаревич – старший научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИФХП БГУ.