

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

Козырева Е. В., Юкина О. В., Шиповская А. Б.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского», Саратов, Россия (410012, Саратов, ул. Астраханская, 83), E-mail: kozyreva-ev@yandex.ru

В последнее время активизировался научно-исследовательский поиск в области пленко- и волокнообразующих свойств хитозана. Это связано, прежде всего, с уникальными свойствами этого полимера, сохраняющимися, а порой и усиливающимися при создании готового материала. Немаловажную роль при получении пленок и волокон из хитозана играют силы поверхностного натяжения формовочных растворов. Однако в литературе изучению данного вопроса уделяется лишь незначительное внимание. Между тем поверхностные свойства оказывают не только существенное влияние на процессы переработки полимера, но и на его способность к пленко- или волокнообразованию в принципе. В настоящей работе приведены результаты исследования поверхностных свойств аминополисахарида хитозана – крупнотоннажного и очень перспективного для использования в различных областях промышленности и хозяйства полимера. Для образцов гомологического ряда хитозана исследована зависимость коэффициента поверхностного натяжения от молекулярной массы полимера и его концентрации в растворе. Установлено, что полученные зависимости являются типичными для высокомолекулярных поверхностно-активных веществ. На примере уксусной кислоты разной концентрации и ацетатного буфера показано влияние природы растворителя на поверхностное натяжение и поверхностную активность хитозана. На основании значений поверхностной энергии исследуемых систем проведена оценка потенциальной возможности использования растворов хитозана для получения волокон электростатическим методом.

Ключевые слова: хитозан, уксусная кислота, ацетатный буфер, растворы, поверхностное натяжение, поверхностная активность.

SURFACE TENSION OF CHITOSAN SOLUTIONS

Kozyreva E. V., Yukina O. V., Shipovskaya A. B.

Saratov State University, Saratov, Russian Federation (83 Astrakhanskaya str., Saratov 410012), E-mail: kozyreva-ev@yandex.ru

Recently, research in the field of the film-forming and fiber-forming properties of chitosan has amplified. This is due to, first of all, unique properties of this polymer, which are preserved and even enhanced on the formation of ready materials. The surface tension forces of formation solutions play an important role at making films and fibers from chitosan. However, little attention is paid to analysis of this question in the literature. Nevertheless, surface properties strongly affect not only polymer processing processes but also its ability to form films and fibers in general. The present paper reports the results of our study of the surface properties of aminopolysaccharide chitosan, an industrially-produced and very promising (for the usage in various branches of industry) polymer. The dependence of surface tension coefficient on molecular weight and solution concentration was studied for several samples of the homological series of chitosan. The obtained dependences are typical for high-molecular-weight surfactants. With acetic acid of few concentrations and the acetate buffer as examples the effect of solvent nature on the surface tension and surface activity of chitosan is shown. The potential possibility of chitosan solution usage for making fibers by an electrostatic technique (electrospinning) was estimated on the basis of the surface energy values of the systems under study.

Keywords: chitosan, acetic acid, acetate buffer solution, solutions, surface tension, surface activity.

Введение

Известно, что при формовании полимерного изделия (пленки, волокна и др.) определяющее действие на технологический процесс и свойства готового материала оказывают силы поверхностного натяжения формовочного раствора (расплава). Например, при электроформовании нано- и микроволокон величина коэффициента поверхностного натяжения определяет волокнообразующую способность полимера и энергетическую составляющую процесса [4]. Количественное значение величины поверхностной энергии позволяет судить об адгезионной и адсорбционной способности поверхности пленочных

материалов [2]. От поверхностного натяжения зависят пленкообразующие свойства полимеров [7], физико-химические и физико-механические свойства полимерных композиционных материалов [5] и др.

В настоящее время в литературе имеется большое число публикаций, посвященных пленко- и волокнообразующей способности растворов хитозана (ХТЗ). В этой связи исследователи всё чаще уделяют внимание поверхностным свойствам растворов этого полимера [6, 10]. Однако зависимость коэффициента поверхностного натяжения от концентрации и молекулярной массы ХТЗ изучено не достаточно. Не исследовано влияние на поверхностную энергию и природы применяемого растворителя. Все эти обстоятельства и предопределили постановку данного исследования.

Цель исследования

Цель настоящей работы – исследование поверхностного натяжения растворов ХТЗ в зависимости от молекулярной массы, концентрации полимера и природы растворителя.

Материал и методы исследования

Объектами исследования выбраны промышленные и лабораторные образцы гомологического ряда ХТЗ со средневязкостной молекулярной массой $\overline{M}_\eta = 9 - 700$ кДа и близкой степенью деацетилирования СД ~ 80 мольн. %. Лабораторные образцы получали окислительной деструкцией ХТЗ-700 по методике, описанной в работе [9]. Характеристика образцов приведена в табл. 1.

Влажность образцов определяли гравиметрическим методом, СД – методом потенциометрии, \overline{M}_η – методом капиллярной вискозиметрии в вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра $d = 0.56$ мм. Молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_\eta^\alpha,$$

где $K = 1.38 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0.85$ – константы для растворов ХТЗ в ацетатном буфере; $[\eta]$, дл/г – предельное число вязкости, определяемое из зависимости $\eta_{уд}/C_{ХТЗ} = f(C_{ХТЗ})$ при $C_{ХТЗ} \rightarrow 0$.

Таблица 1

Характеристика образцов ХТЗ

Обозначение образца	Средневязкостная молекулярная масса \overline{M}_η , кДа	Степень деацетилирования СД, мольн. %	Производитель
ХТЗ-9	9	–	Лабораторный образец
ХТЗ-27	27	–	– » –
ХТЗ-38	38	79.1	ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково)
ХТЗ-87	87	80.0	– » –

ХТЗ-200	200	82.0	– » –
ХТЗ-480	480	79.1	– » –
ХТЗ-700	700	80.0	– » –

В качестве растворителей выбраны водные растворы уксусной кислоты концентрации $C_{ук} = 2-96\%$, которые готовили с использованием ледяной уксусной кислоты квалификации х.ч. и дистиллированной воды, а также ацетатный буфер $1.9\% \text{CH}_3\text{COOH} + 1.6\% \text{CH}_3\text{COONa}$. Ионную силу растворов рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2,$$

где C_i – молярная концентрация отдельных ионов, Z_i – заряды ионов.

В экспериментах использовали растворы ХТЗ концентрации $C_{ХТЗ} = 0.1 - 0.75$ г/дл. Растворы готовили растворением навески воздушно-сухого полимера в водно-кислотной среде при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение 1 сут.

Коэффициент поверхностного натяжения измеряли с использованием сталагмометра с $d = 0.6$ мм. Перед измерением раствор и растворитель фильтровали через фильтр Шотте № 160. Экспериментально определяли число капель (n) жидкости, образующихся при ее истечении через капилляр сталагмометра от верхней метки до нижней. Для каждой порции раствора проводили 4–5 измерений. Для расчетов использовали средние арифметические значения n . Коэффициент поверхностного натяжения (σ) находили по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n}$$

где n и n_0 – число образующихся капель раствора и растворителя, σ_0 , Н/м – коэффициент поверхностного натяжения растворителя. При исследовании растворов уксусной кислоты растворителем служила вода, растворов ХТЗ – уксусная кислота и ацетатный буфер. Для количественной оценки способности вещества при адсорбции на границе раздела фаз понижать поверхностное натяжение, в зависимости от его концентрации в объеме, была рассчитана поверхностная активность (g , Н·м²/моль) ХТЗ. Значение g определяли графически по тангенсу угла наклона касательной к начальному прямолинейному участку изотермы поверхностного натяжения, проведенной из точки, соответствующей поверхностному натяжению растворителя.

Потенциометрические измерения проводили на автоматическом титраторе G 20 производства Mettler Toledo. Водородный показатель определяли на рН-метре рН–150 МИ производства НПО «Измерительная техника ИТ» с использованием в качестве измерительного электрода комбинированный стеклянный электрод ЭКС–10603.

Результаты и их обсуждения

Известно, что поверхностное натяжение в рядах цепных молекул с одинаковым химическим строением повторяющейся (мономерной) единицы, но различающихся по молекулярной массе, т.е. в гомологическом ряду, зависит от размеров молекулы гомолога. Учитывая данное обстоятельство, на первом этапе исследовали зависимость коэффициента поверхностного натяжения от молекулярной массы ХТЗ. Использовали растворы концентрации $C_{ХТЗ} = 0.10-0.50$ г/дл в 2 %-ной уксусной кислоте.

На рис. 1 приведена зависимость $\sigma = f(\overline{M}_n)$ для исследуемых образцов гомологического ряда ХТЗ. Видно, что с увеличением молекулярной массы образца коэффициент поверхностного натяжения уменьшается и достигает постоянного значения при $\overline{M}_n \sim 200$ кДа. В области $\overline{M}_n \approx 35-100$ кДа на зависимости $\sigma = f(\overline{M}_n)$ наблюдается минимум значений σ . Этот факт не противоречит классическим представлениям физической и коллоидной химии полимеров и в настоящее время исследуется. Для дальнейших исследований выбран образец ХТЗ с $\overline{M}_n = 200$ кДа, т.е. из области молекулярных масс, где $\sigma = \text{const}$.

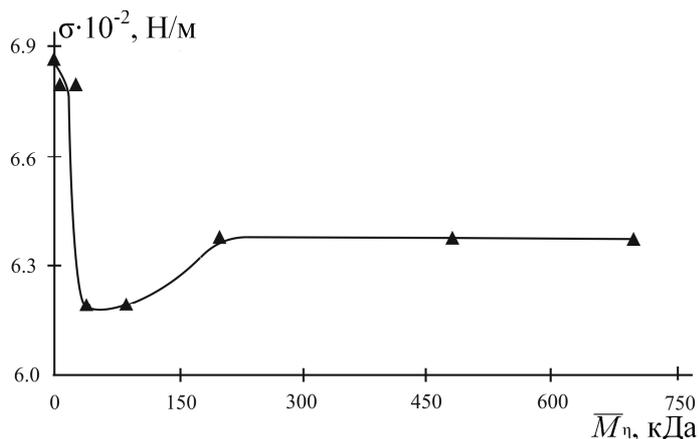


Рис. 1. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения растворов ХТЗ в 2 %-ной уксусной кислоте от молекулярной массы образцов. Для $\overline{M}_n = 9$ и 27 кДа концентрация ХТЗ в растворе составила 0.50 г/дл, для $\overline{M}_n = 38 - 700$ кДа – $C_{ХТЗ} = 0.10$ г/дл

Прежде чем приступить к исследованию концентрационной зависимости коэффициента поверхностного натяжения растворов ХТЗ были проведены эксперименты по определению некоторых физико-химических параметров растворителей, а именно, σ ацетатного буфера и концентрационных зависимостей σ и рН водных растворов уксусной кислоты разной концентрации.

Коэффициент поверхностного натяжения ацетатного буфера оказался равным $6.7 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Для уксусной кислоты при изменении концентрации раствора поверхностное натяжение плавно изменяется от значения, соответствующего растворителю, до значения, соответствующего растворяемому веществу (рис. 2 а).

(а)

(б)

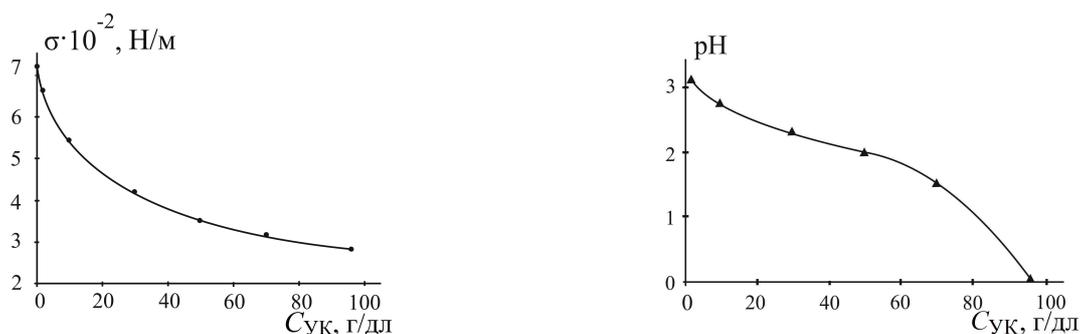


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения (а) и рН (б) водных растворов уксусной кислоты

Таким образом, характер полученной зависимости $\sigma = f(C_{УК})$ растворов уксусной кислоты является типичным для изотерм поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-активных веществ. Что касается рН растворов, то с повышением концентрации уксусной кислоты его значение уменьшается (рис. 2 б), что и следовало ожидать. Отметим, что определенная в настоящей работе концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения уксусной кислоты согласуется со справочными данными [1] и с результатами работы [3], в которой зависимость $\sigma = f(C_{УК})$ бинарной системы уксусная кислота-вода была получена по методике Ребиндера методом наибольшего давления пузырька воздуха.

Для проведения экспериментов по определению вида зависимости $\sigma = f(C_{ХТЗ})$ растворов ХТЗ в качестве растворителя использовали уксусную кислоту концентрации 2 и 70 %. Выбор данных концентраций кислоты обусловлен следующим. Во-первых, широким применением в научных исследованиях при приготовлении растворов, формировании пленок ($C_{УК} = 2\%$), электроформовании нановолокна ($C_{УК} = 70\%$) и т.п. Во-вторых, существенным различием в значениях коэффициента поверхностного натяжения (рис. 2 а) и, соответственно, свободной поверхностной энергии единицы площади на границе раздела жидкость-газ (воздух). И, наконец, выбор данных концентраций кислоты обусловлен разными значениями рН и ионной силы I (табл. 2). С целью анализа влияния рН и I на поверхностное натяжение для приготовления растворов ХТЗ использовали еще и ацетатный буфер (табл. 2), применяемый, как известно, в экспериментах по вискозиметрии с целью определения средневязкостной молекулярной массы этого полимера.

Таблица 2

Физико-химические параметры растворов ХТЗ–200,
уксусной кислоты и ацетатного буфера

Растворитель	Раствор ХТЗ–200, $C_{ХТЗ} = 0.25$ г/дл
--------------	--

Концентрация компонентов, %		Водородный показатель рН	Ионная сила I , моль/л	Водородный показатель рН	Ионная сила I , моль/л	Поверхностная активность $g \cdot 10^3, Н \cdot м^2/моль$
CH ₃ COOH	CH ₃ COONa					
2	–	3.1	0.003	3.0	0.003	1.0
70	–	1.5	0.015	1.4	0.015	0.5
1.9	1.6	4.4	0.202	4.3	0.202	1.9

В табл.2 приведены также значения рН и I растворов ХТЗ. В силу того, что в макромолекуле ХТЗ присутствуют боковые NH₂-группы, способные протонироваться в водно-кислотных средах, макроцепь полимера не диссоциирует на полиион и малые противоионы. Это подтверждается и практически одинаковым значением рН растворов ХТЗ и растворителей. Исходя из этого, полагали, что ионная сила раствора ХТЗ в уксусной кислоте определяется присутствием катионов и анионов уксусной кислоты, а в ацетатном буфере – катионов и анионов уксусной кислоты и ацетата натрия.

На рис.3 приведена зависимость коэффициента поверхностного натяжения от концентрации растворов ХТЗ (на примере образца ХТЗ-200) в уксусной кислоте и ацетатном буфере. Видно, что для всех бинарных систем ХТЗ–растворитель по мере увеличения концентрации раствора значение σ уменьшается и достигает постоянных значений. Причем для растворов ХТЗ в 2 %-ной уксусной кислоте область $\sigma = const$ реализуется при $C_{ХТЗ} > 0.1$ г/дл, а для растворов в 70 %-ной кислоте и ацетатном буфере при более высокой концентрации полимера, $C_{ХТЗ} > 0.2-0.25$ г/дл. Отметим, что характер концентрационной зависимости коэффициента поверхностного натяжения водно-кислотных и буферных растворов ХТЗ является типичным для изотерм σ растворов поверхностно-активных полимеров [8].

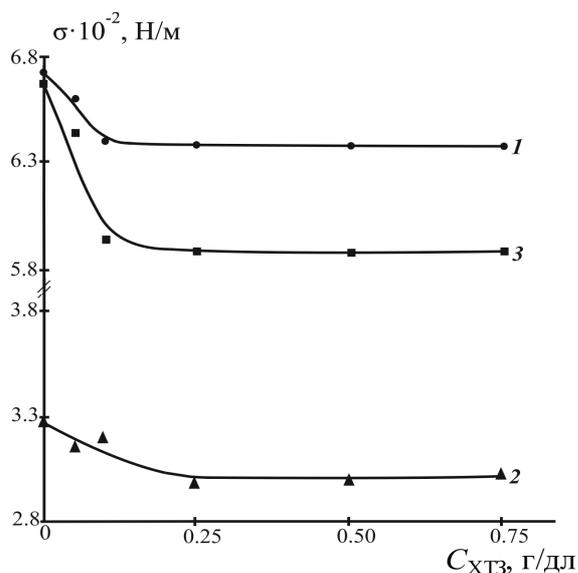


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения растворов ХТЗ-200 в уксусной кислоте концентрации 2 (1), 70 % (2) и ацетатном буфере (3)

Обращает внимание, что независимо от концентрации растворов ХТЗ значение σ уменьшается в ряду 2%-ная уксусная кислота – ацетатный буфер – 70 %-ная уксусная кислота (рис. 3).

Поверхностная активность ХТЗ во всех исследуемых средах характеризуется сравнительно небольшими значениями (табл.2). К примеру, поверхностная активность водных растворов ХТЗ с $\overline{M}_n = 30$ кДа, определенная в работе [6], составила $5.2 \cdot 10^{-3}$ Н·м²/моль. Уменьшение σ наблюдается в ряду ацетатный буфер – 2%-ная уксусная кислота – 70%-ная уксусная кислота. Практически по такому же сценарию изменяется рН и I растворов. Несколько выпадает из данной закономерности значение ионной силы 70% уксусной кислоты. Это может быть связано с тем, что в уксусной кислоте данной концентрации присутствуют и мономерные (CH₃COOH), и димерные ((CH₃COOH)₂) формы молекул, с существенным преобладанием (CH₃COOH)₂. Стало быть, влияние ионной силы на поверхностную активность ХТЗ носит сложный характер и требует дальнейшего более детального изучения.

Выводы и заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние на поверхностное натяжение молекулярной массы образцов гомологического ряда ХТЗ, его концентрации в растворе и природы используемого растворителя.

Отметим еще раз важность определения поверхностного натяжения при оценке потенциальной возможности растворов высокомолекулярных соединений перерабатываться в пленочные или волоконные материалы. Например, известно, что для получения волокон методом электроформования значение σ раствора полимера должно быть не более $5 \cdot 10^{-2}$ Н/м [4]. Полученные в работе данные показывают, что только при использовании 70 %-ной уксусной кислоты волокнообразование (под действием электрического) будет преобладать над процессом каплеобразования, что и подтверждается литературными данными [10].

Список литературы

1. Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С., Волкова Т. В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново: Ин-т химии неводных растворов, 1988. Часть 1. – С. 411.
2. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 391 с.
3. Глаголева А. А. Поверхностное натяжение бинарных систем HCOOH–H₂O и CH₃COOH–H₂O // Жур. общей химии. – 1947. – Т.17, Вып.6. – С. 1044–1047.

4. Кириченко В. Н., Филатов Ю. Н., Юров Ю. Л. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ – процесс). Новороссийск: Изд-во Новороссийск. филиала Кубанского гос. технологич. ун-та, 1997. – Вып.1. – 297 с.
5. Озов Х. Х. Поверхностные и деформационно-прочностные свойства композиций на основе поливинилхлорида и бутадиенакрилонитрильных эластомеров: дис... канд. физ.-мат. наук. – Нальчик, 2008. – 148 с.
6. Паламарчук И. А., Макаревич Н. А., Бровко О. С. и др. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат-хитозан // Химия растительного сырья. – 2008, №4. – С 29–34.
7. Полимерные пленки / Под редакцией Е. М. Абдель-Бари; Пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 352 с.
8. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: Пер. с англ. под ред. Б. Д. Сумма. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
9. Шиповкая А. Б., Фомина В. И., Казмичева О. Ф. и др. Влияние молекулярной массы на оптическую активность хитозана // Высокомолек. соед. Б. – 2007. – Т.49, №12. – С. 2195-2199.
10. Geng X., Kwon O.-H., Jang J. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution // Biomaterials. – 2005. – №26. – P. 5427–5432.

Рецензенты:

Решетов Вячеслав Александрович, доктор технических наук, профессор кафедры физической химии Института химии СГУ, заведующий лабораторией композиционных материалов СГУ, г. Саратов.

Федотова Ольга Васильевна, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии, директор Института химии СГУ, заведующая кафедрой органической и биоорганической химии СГУ, г. Саратов.