



УДК 547.995:547.422:544.23.022

С. М. Кобилінський, Л. А. Гончаренко, О. Ф. Лебедев,
В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, С. В. Рябов,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Особливості структури та механічних властивостей композитів на основі хітозану та естерів поліетиленгліколю

Методами ІЧ спектроскопії, широко- і малокутової рентгенографії досліджено структуру плівкотвірних матеріалів на основі хітозану і карбоксилвмісних поліетиленгліколів, сформованих за нормальних умов і під дією постійного електричного поля. Встановлено, що електричне поле підвищує рівень мікрогетерогенності структури зразків, але практично не впливає на аморфну й аморфно-кристалічну будову. Показано, що масова концентрація 70% гнучколанцюгової полімерної складової є пороговою для структури та фізико-механічних властивостей композитів.

Хітозан — природний полімер, амінополісахарид, який завдяки своїм біодеградабельним, біосумісним, антибактеріальним властивостям та здатності до плівкоутворення знаходить застосування в медицині, в фармацевтичній, харчовій, агрохімічній промисловості та широко досліджується як засіб контрольованого вивільнення лікарських речовин і добрив [1–4]. Хітозан є жорстколанцюговим полімером, тому для покращення фізико-механічних властивостей його змішують з такими гідрофільними полімерами, як полівінілпіролідон [4], полівініловий спирт [5], колаген [6], альгінат [7], поліетиленгліколь [8], поліетиленгліколь фумарат [9].

Мета нашого дослідження полягала в розробці композитів на основі синтезованого нами карбоксилвмісного поліетиленгліколю як гідрофільної складової й хітозану та у вивченні структури і механічних властивостей, створених на їх основі плівкових матеріалів.

Експериментальна частина. Для досліджень використовували хітозан низькомолекулярний (виробництво фірми “Aldrich”), поліетиленгліколь (ПЕГ) (виробництво фірми “Fluka”) з ММ 400, піромелітовий діангідрид (ПМДА) (виробництво фірми “Aldrich”). Метилетилкетон перед синтезом сушили і переганяли над CaCl_2 . За даними кондуктометричного титрування [10], для хітозану було визначено ступінь деацетилювання — 78 і концентрацію аміногруп — 4,58 ммоль/г.

© С. М. Кобилінський, Л. А. Гончаренко, О. Ф. Лебедев, В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, С. В. Рябов,
Ю. Ю. Керча, 2014

Синтез естеру ПЕГ, що містив карбоксильні групи (карбоксиполіетиленгліколь, КПЕГ), здійснювали за такою методикою: в колбу на 50 мл поміщали 10 г ПЕГ-400 (25 ммоль) та 15 мл метилетилкетону, після повного розчинення ПЕГ додавали 2,73 г ПМДА (12,5 ммоль). Реакційну суміш перемішували на магнітній мішалці при 80 °С впродовж 8 год, після чого розчинник видаляли у вакуумі, отримуючи продукт у вигляді прозорої в'язкої рідини. Концентрацію карбоксильних груп у цьому продукті визначали методом потенціометричного титрування 0,1 н. розчином NaOH.

Композити Хтз — КПЕГ готували змішуванням 20% водного розчину КПЕГ із 2% водним розчином Хтз в оцтовій кислоті (за таких умов утворювався ацетат хітозану, Хтз-Ац), масовий вміст у композитах варіювали від 5 до 95%. Плівки отримували шляхом висусшування розчинів на тefлоновій підкладці при кімнатній температурі. Товщина плівок 10–25 мкм.

ІЧ-спектри отримували на спектрометрі з перетворенням Фур'є “Тензор-37” виробництва Брукер Оптік у діапазоні 400–4000 см⁻¹. Потенціометричне та кондуктометричне титрування проводили на рН-метрі МРС 227 виробництва “Mettler Toledo”. Широко- й малокутові рентгенівські дослідження здійснювали за методикою, описаною в роботі [11]. Термомеханічний аналіз зразків проводили на приладі “УИП-70” методом пенетрації в інтервалі температур від 20 до 250 °С зі швидкістю нагрівання 2,5 град/хв. Фізико-механічні дослідження виконано за ГОСТ 14236-81 на машині F-1000.

Результати та їх обговорення. В ІЧ-спектрі Хтз-Ац смуги при 1535, 1402 см⁻¹ обумовлені деформаційними коливаннями групи NH₃⁺ та асиметричними й симетричними валентними коливаннями групи COO⁻. Валентні коливання C–O зв'язку піранозного кільця і гідроксильної групи спостерігали при 1062 й 1016 см⁻¹, причому смуга C–O була менш інтенсивна порівняно з непротонованим Хтз.

Реакція Хтз-Ац із КПЕГ, як взаємодія двох протилежно заряджених полімерів, відбувається за рахунок утворення іонних зв'язків COO⁻·NH₃⁺, що підтверджується появою смуги при 1578 см⁻¹, яка відповідає асиметричним валентним коливанням групи COO⁻. Зазначена смуга чітко проявляється при високій концентрації карбоксильних груп, а саме, при мольному співвідношенні C(COOH) : C(NH₂) = 1 : 0,4, 1 : 1 і 1 : 2,35 (криві 3–5 на рис. 1). Для цих систем характерним є також утворення водневих зв'язків, що видно із зсуву максимуму валентних коливань C=O-груп з 1729 до 1715 см⁻¹ для вихідного КПЕГ та зразка з найбільшим вмістом Хтз-Ац відповідно. Ще однією відмінністю спектрів композитів є зміна положення максимумів смуг у діапазоні 1000–1100 см⁻¹. Оскільки там також проявляються смуги C–O зв'язку піранозного кільця, найбільш інформативними є спектри зразків з невеликим масовим вмістом Хтз-Ац (до 15%). Так, при масовому вмісті Хтз-Ац 5 й 15% спостерігали зсув смуги з 1106 до 1088 см⁻¹ і 1078 см⁻¹ відповідно. Це свідчить про утворення водневих зв'язків через атом етерної групи поліетиленглікольного ланцюга. При збільшенні вмісту Хтз зазначена смуга далі зміщується до 1060 см⁻¹, проте це може бути пов'язано з накладанням аналогічної смуги Хтз-Ац. Утворення іонних зв'язків проявляється у збільшенні інтенсивності смуги в діапазоні 1350–1368 см⁻¹, що відповідає симетричним коливанням групи COO⁻. В області валентних коливань OH-груп для вихідного КПЕГ спостерігали широку смугу з максимумом при 3448 см⁻¹, а на спектрі зразка з масовим вмістом Хтз-Ац 95% вона зміщувалася до 3351 см⁻¹.

Як чинник впливу на структуру полімерів часто застосовують фізичні поля, зокрема постійне електричне поле (ПЕП) [12, 13]. З цією метою розчин композита поміщали на

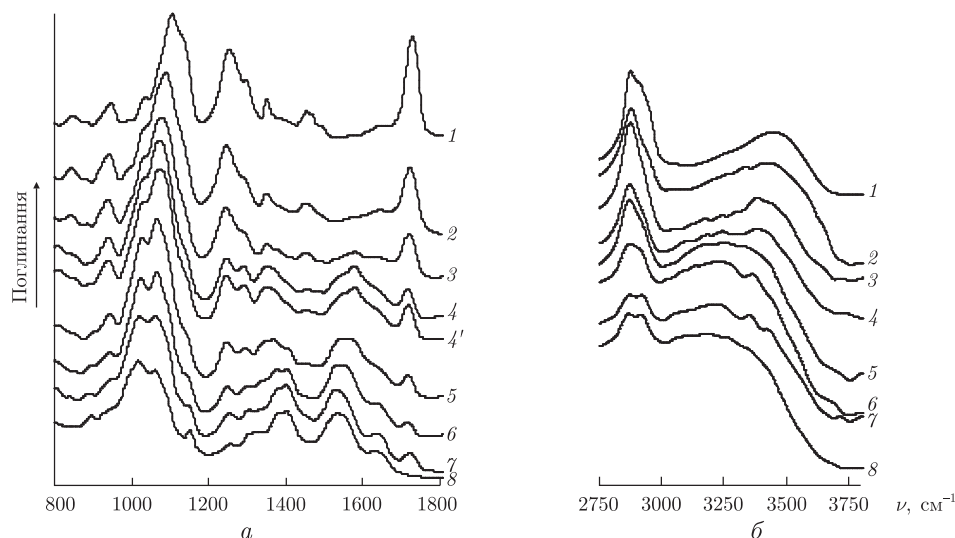


Рис. 1. ІЧ-спектри композитів Хтз : КПЕГ з масовим вмістом Хтз-Ац: 5% (крива 2), 15% (крива 3), 30% (крива 4), 30% без АсОН (крива 4'), 50% (крива 5), 75% (крива 6), 95% (крива 7), 100% (крива 8), 0% — КПЕГ (крива 1).

Область спектра: а — низькочастотна; б — високочастотна

5–6 год в електричне поле при напруженості $\approx 10^6$ В/м та витримували при 25–30 °С, що забезпечувало достатню рухливість полімерних ланцюгів.

При порівнянні рентгенівських дифрактограм зразків композитів із вихідним зразком Хтз-Ац, який характеризується аморфно-кристалічною структурою і незначним рівнем кристалічності ($X_{кр} \approx 15\text{--}17\%$), виявлено, що за масовим вмістом 25% гнучколанцюгової складової спостерігається зростання інтенсивності (без зміни кутового положення) дифракційних максимумів дискретного типу, які характеризують кристалічну структуру: двох синглетних максимумів ($2\theta_m = 7,8^\circ$ й $10,8^\circ$) та максимуму при $2\theta_m = 17,9^\circ$ (криві 2 й 2' на рис. 2). Водночас два дифузні максимуми ($2\theta_m \approx 26,2^\circ$ й $35,0^\circ$) на дифрактограмах цього композита відсутні. Встановлено, що рівень кристалічності зразків цього складу є дещо меншим ($X_{кр} = 10\text{--}12\%$) порівняно з Хтз-Ац. При збільшенні масової концентрації КПЕГ до 50% спостерігається зміщення дискретного дифракційного максимуму, який має прояв на фоні аморфного гало, в область більших кутів розсіювання ($2\theta_m$ з $\approx 17,9^\circ$ до $18,3^\circ$) із одночасним зменшенням його інтенсивності (див. криві 3 й 3'). На дифрактограмі вихідного зразка цього композита наявним є також дискретний дифракційний максимум при $2\theta_m = 16,0^\circ$ (крива 3), який свідчить про формування більш упорядкованої кристалічної структури складової Хтз-Ац у присутності вищої концентрації карбоксильних груп в об'ємі композита. Однак при формуванні цього зразка під дією ПЕП зазначений дифракційний максимум відсутній на рентгенівській дифрактограмі. Згідно з оцінкою кристалічності, сформований під дією ПЕП зразок має відносну величину $X_{кр} \approx 10\%$, а вихідний зразок — 13–15%.

При переважному масовому вмісті (70 і 90%) КПЕГ на ширококутових рентгенівських дифрактограмах проявляється одне інтенсивне аморфне гало, кутове положення якого становить $21,2^\circ$. Загалом, згідно з аналізом даних рис. 2, можна зробити висновок, що вплив електричного поля на аморфну й аморфно-кристалічну структуру композитів практично відсутній.

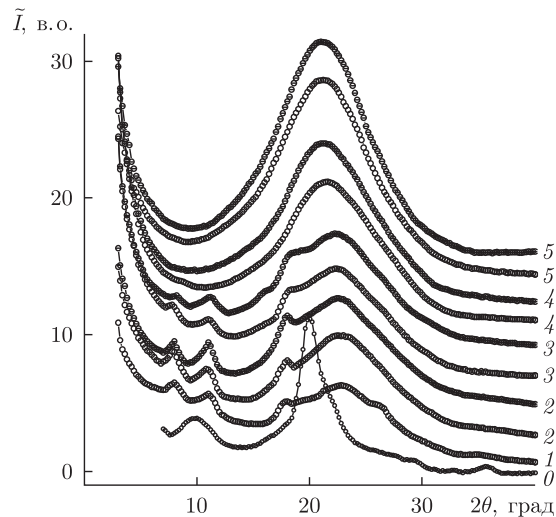


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми Хтз (крива 0), Хтз-Ац (крива 1), а також композитів вихідних (криві 2–5) та підданих дії ПЕП (2'–5') з масовим вмістом КПЕГ: 25% (криві 2, 2'), 50% (криві 3, 3'), 70% (криві 4, 4'), 90% (криві 5, 5')

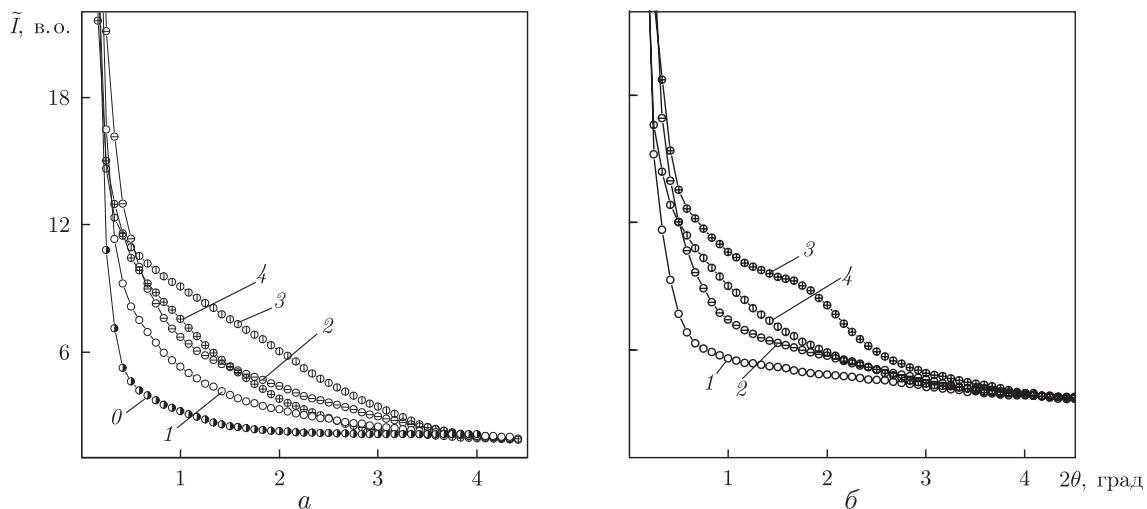


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідних (а) та підданих дії ПЕП (б) зразків Хтз-Ац (крива 0); композитів з масовим вмістом КПЕГ: 25% (криві 1), 50% (криві 2), 70% (криві 3), 90% (криві 4)

Аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків (рис. 3) показує, 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 зіставленні профілів інтенсивності вихідних зразків полімерних 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 $0,5^\circ$ до $2,5^\circ$ змінюється екстремально, проходячи через максимум, коли в складі полімерної системи масовий вміст КПЕГ становить 70%.

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' [14]:

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

де q — наведена величина хвильового вектора s у просторі зворотної ґратки ($q = 2\pi s$). Результати обчислень наведено в табл. 1.

Для встановлення ефективного розміру (порядку величини) мікрообластей гетерогенності, існуючих в об'ємі досліджуваних полімерних систем, методом Руланда [15] визначили такий структурний параметр, як діапазон гетерогенності (l_p). l_p безпосередньо пов'язаний з 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 сорту мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Як видно з аналізу даних таблиці, найбільшим рівнем гетерогенності структури серед усіх досліджуваних вихідних та підданих дії ПЕП зразків полімерних систем характеризуються зразки, що містять 30% за масою Хтз–Ац і 70% за масою КПЕГ. Звертає увагу вищий рівень гетерогенності структури (судячи з величини інваріанта Q') зразків, підданих дії ПЕП, порівняно з відповідними вихідними зразками. Встановлено, що в об'ємі як вихідних зразків, так і підданих дії ПЕП ефективний розмір мікрообластей гетерогенності досягає найменшого значення при 50 й 70% за масою КПЕГ у складі досліджуваних композитів.

З результатами малокутової рентгенографії добре узгоджуються дані термомеханічного дослідження як вихідних, так і підданих дії ПЕП зразків. Зокрема, з наведених на рис. 4, а термомеханічних кривих добре видно, що при масовій концентрації КПЕГ 25% (криві 1, 2) зразки, піддані дії ПЕП, зазнають значно більшої деформації (ε) при навантаженні, ніж вихідні зразки. Масова концентрація 70% КПЕГ є граничною, деформація таких зразків практично не залежить від впливу електричного поля, тоді як при зростанні масового вмісту КПЕГ до 90% залежність змінюється на протилежну: зразки, сформовані в умовах дії ПЕП, зазнають меншої деформації порівняно з вихідними (див. криві 3, 4 на рис. 4, а). Це вказує на зв'язок властивостей зразків досліджуваних композитів, підданих дії ПЕП, і концентраційного співвідношення їх складових (Хтз–Ац й КПЕГ).

При збільшенні вмісту Хтз–Ац, який характеризується відносною жорсткістю ланцюгів, закономірно підвищується міцність на розрив і зменшується відносне видовження. Проте

Таблиця 1. Параметри мікрогетерогенної структури вихідних і підданих дії постійного електричного поля композитів

Склад, % за масою		Зразки			
		вихідні		піддані дії ПЕП	
Хтз–Ац	КПЕГ	Q' , в. о.	l_p , нм	Q' , в. о.	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

* Дані для чистого хітозану.

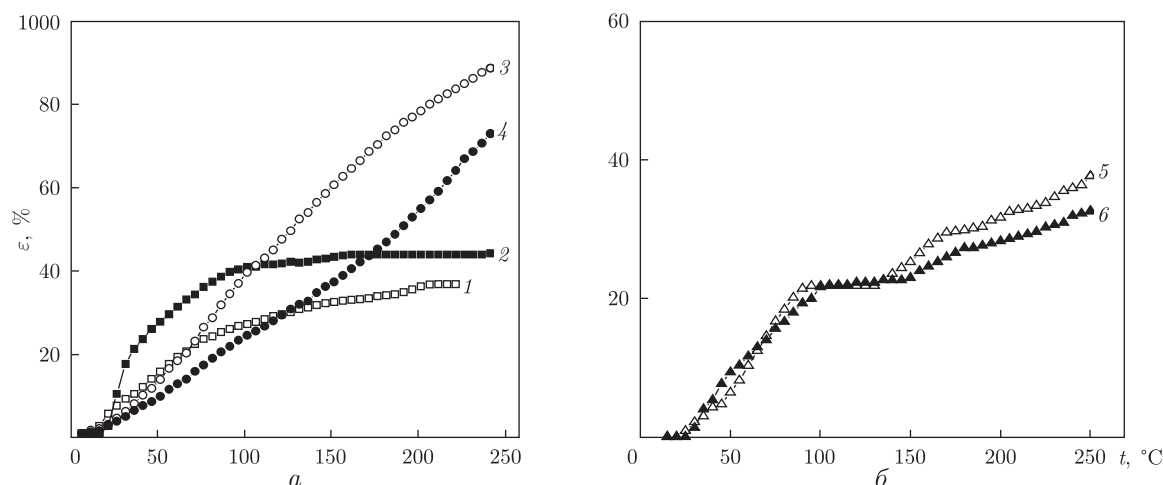


Рис. 4. Термомеханічні криві вихідних (криві 1, 3, 5) та підданих дії ПЕП (криві 2, 4, 6) зразків з масовим вмістом КПЕГ: а — 25% (криві 1, 2), 90% (криві 3, 4); б — 70% (криві 5, 6)

в досліджуваних зразках це відбувається нелінійно, а залежність міцності на розрив (σ) є екстремальною. Це свідчить про більшу міцність тих комплексів, де масове співвідношення компонентів близьке до еквімольного, а саме ХТЗ–Ац : КПЕГ = 30 : 70%.

Таким чином, створено композити (плівкові матеріали) на основі синтезованого карбоксилвмісного поліетиленгліколю і хітозану та вивчено їх структуру й механічні властивості, досліджено аналогічні зразки, піддані дії постійного електричного поля.

Проведені структурні дослідження показали, що незалежно від впливу електричного поля при збільшенні вмісту КПЕГ будова композитів змінюється від аморфно-кристалічної до аморфної.

За даними малокутової рентгенографії встановлено, що всі композити мають мікрогетерогенну структуру, при цьому рівень гетерогенності зразків, підданих дії електричного поля, вищий в усьому інтервалі концентрацій КПЕГ порівняно з відповідними вихідними зразками. Показано, що максимальний рівень гетерогенності властивий композитам, що містять 70% за масою КПЕГ. Ця концентрація є пороговою і для термомеханічних властивостей: деформація зазначених зразків не залежить від дії електричного поля.

1. Parashar P., Ramakrishna K., Ramaprasad A. A Study on Compatibility of Polymer Blends of Polystyrene/ Poly(4-vinylpyridine) // J. Appl. Polym. Sci. – 2011. – **120**. – P. 1729–1735.
2. Naveen Kumar H. M. P., Prabhakar M. N., Prasad C. V. et al. Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30 °C // Carb. Pol. – 2010. – **82**. – P. 251–255.
3. Wang Q., Du Y. M., Fan L. H. Properties of chitosan/poly(vinyl alcohol) films for drug controlled release // J. Appl. Polym. Sci. – 2005. – **96**, No 3. – P. 808–813.
4. Wang Q., Dong Z., Du Y., Kennedy J. F. Controlled release of ciprofloxacin hydrochloride from chitosan/polyethylene glycol blend film // Carb. Pol. – 2007. – **69**. – P. 336–343.
5. Jayaraju J., Keshavayya J., Rai S. K., Basavaraju K. C. Miscibility Studies on Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Blends // J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2008. – **45**, No 4. – P. 271–275.
6. Ye Y., Dan W., Zeng R. et al. Miscibility studies on the blends of collagen/chitosan by dilute solution viscometry // Eur. Polym. J. – 2007. – **43**. – P. 2066. – 2071.
7. Tigli R. S., Gumusdereioglu M. Evaluation of alginate-chitosan semi IPNs as cartilage scaffolds // J. Mater. Sci: Mater. Med. – 2009. – **20**. – P. 699–709.
8. Won C. Y., Chu C. C., Lee J. D. Novel biodegradable copolymers containing pendant amine functional groups based on aspartic acid and poly (ethylene glycol) // Polymer. – 1998. – **39**. – No 25. – P. 6677–6681.

9. Doulabi A. H., Mirzadeh H., Imani M. Miscibility Study of Chitosan/Polyethylene Glycol Fumarate Blends in Dilute Solutions // J. Appl. Polym. Sci. – 2013. – **127**, No 5. – P. 3514–3521.
10. Кобилінський С. М., Рябов С. В. Протолітичні та комплексоутворюючі властивості хітозану // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 6. – С. 9–16.
11. Рябов С. В., Штомпель В. И., Кобылинский С. Н. и др. Особенности формирования структуры в смесях полиуретанового катиономера и хитозана // Там же. – 2004. – № 2. – С. 131–136.
12. Демченко В. Л., Штомпель В. И., Віленський В. О. Особливості структури композитів на основі полімеру сітчастої будови та оксидів Fe(III) і Al(III), сформованих у постійному електричному полі // Полімер. журн. – 2009. – **31**, № 3. – С. 235–243.
13. Демченко В. Л., Унрод В. І., Бененко С. П. Вплив постійного електричного поля на електропровідність полімерних композиційних матеріалів // Вісн. КНУТД. – 2013. – № 3. – С. 15–19.
14. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.
15. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. – 1971. – **4**, No 1. – P. 70–73.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 14.04.2014

**С. Н. Кобылинский, Л. А. Гончаренко, А. Ф. Лебедев, В. Л. Демченко,
В. И. Штомпель, С. В. Рябов,**
член-корреспондент НАН Украины **Ю. Ю. Керча**

Особенности структуры и механических свойств композитов на основе хитозана и сложных эфиров полиэтиленгликоля

Методами ИК спектроскопии, широко- и малоугловой рентгенографии исследована структура пленкообразующих материалов на основе хитозана и карбоксилсодержащих полиэтиленгликолей, 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 строения. Показано, что массовая концентрация 70% гибкоцепной полимерной составляющей является пороговой для структуры и физико-механических свойств композитов.

**S. M. Kobylinskiy, L. A. Goncharenko, O. F. Lebedev, V. L. Demchenko,
V. I. Shtompel, S. V. Riabov,**
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha**

Structural features and mechanical properties of composites based on chitosan and polyethylene glycol esters

The structure and properties of film-forming materials based on chitosan and modified polyethylene glycols formed under normal conditions and under the influence of a constant electric field are studied by IR spectroscopy, wide and small angle X-ray, thermo-mechanical and physico-mechanical methods. It is found that the electric field increased microheterogeneity's level of samples, but had almost no effect on the amorphous and amorphous-crystalline structures. It has been shown that the concentration of the flexible component (polyethylene glycol) equal to 70 wt.% is a threshold for the structural and mechanical parameters of the composites.