

На правах рукописи



Смирнов Александр Константинович

**ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА
СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИСАХАРИДОВ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Йошкар-Ола - 2004

Работа выполнена на кафедре физики
Марийского государственного технического университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Ю.Б. Грунин

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
ведущий научн. сотр. Р.Ш. Вартапетян
доктор технических наук,
профессор А.В. Канарский

Ведущая организация: Московский государственный текстильный
университет имени А.Н. Косыгина

Защита состоится 24 декабря 2004 г. в 10 часов на заседании
диссертационного совета К 212.115.03 при Марийском государственном
техническом университете по адресу: 424000, Республика Марий Эл,
г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Марийского
государственного технического университета.

Автореферат разослан 23 ноября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук



Т.В. Смотрина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы В последние десятилетия значительно интенсифицировались исследования природных высокомолекулярных соединений, обусловленные необходимостью расширения использования этих биоразрушающихся и экологически чистых полимеров. Целлюлоза является самым распространенным (и доступным) в природе полисахаридом, на втором месте находится хитин, содержащийся в панцирях ракообразных, насекомых, грибах. Высокая сорбционная способность целлюлозы и хитозана (продукт дезацетилирования хитина), низкая токсичность, биосовместимость, биodeградируемость, а также обусловленная содержащимися в хитозане ионогенными первичными аминогруппами, растворимость в кислых водных средах и селективность по отношению к катионам тяжелых металлов и радионуклидам, определяют расширение возможных областей применения данных полимеров и их производных. Это может быть достигнуто путем направленного преобразования структуры полисахаридов под влиянием физических и химических воздействий.

Интересными и экологически более чистыми способами модификации полимеров являются твердофазные технологии, предполагающие одновременное воздействие на твердые компоненты высокого давления и сдвиговых деформаций. Кроме того, схожесть химического строения и структуры, отсутствие соразтворителя и неплавкость целлюлозы и хитозана определяют актуальность твердофазных технологий для получения целлюлозно-хитозановых композиций сочетающих в себе уникальные свойства хитозана с доступностью целлюлозы.

Выбор оптимальных условий модифицирования полисахаридов с целью получения материалов с заданными свойствами требует применения комплекса физико-химических методов их анализа, одним из которых является импульсный метод *ЯМР*, отличающийся высокой информативностью, экспрессностью и сохранением исходной структуры исследуемых образцов.

Целью настоящей работы является изучение влияния различных методов твердофазного модифицирования на структурные и сорбционные характеристики целлюлозы, хитозана и их композиций.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение влияния различных способов твердофазного модифицирования (обработка в экструдере, смесителе Брабендера, на



наковальнях Бриджмена) на сорбционные свойства и характер структурных изменений целлюлозы, хитозана и их композиций;

2. Оценка возможности совмещения компонентов в аморфной фазе при твердофазном модифицировании хитозан-целлюлозных композиций;

3. Изучение импульсным методом *ЯМР* температурных переходов в исходных и модифицированных полисахаридах и их композициях;

4. Определение доступности для дейтерообмена функциональных групп исходных и модифицированных в условиях сдвиговых деформаций полисахаридов;

5. Изучение методом ЯМ-релаксации характера структурных изменений, происходящих в полисахаридной матрице при парофазном дейтерировании.

Научная новизна На основе комплексного подхода с применением методов импульсного *ЯМР*, *ИК*-спектроскопии, изотопного обмена и сорбции выявлен характер происходящих под влиянием различных способов твердофазного модифицирования структурных изменений в целлюлозе, хитозане и их композициях:

1. Установлено, что с позиций улучшения гидрофильных свойств и упрочнения связи сорбент-сорбат наиболее эффективной является обработка полисахаридов на наковальнях Бриджмена;

2. Показано, что при температуре $\sim 220^\circ\text{C}$ целлюлоза и хитозан характеризуются сходным характером сегментальной подвижности, связанной с участием сегментов в крупномасштабных движениях. Выявлен несегментальный механизм расстекловывания экструдированных в присутствии сшивающей добавки (*ДЭО*) хитозана и его эквимольной смеси с целлюлозой;

3. Впервые показано, что преобладающий вклад в спин-решеточную релаксацию протонной намагниченности полисахаридов при поглощении H_2O , вносит процесс расстекловывания их аморфной фазы по сравнению с вкладом, связанным с релаксацией матрицы полисахарида через фазу сорбированной воды (в предположении диполь-дипольного механизма релаксации).

Практическая значимость Результаты исследований могут быть рекомендованы научно-исследовательским институтам, учебным заведениям и промышленным предприятиям, занимающимся твердофазным модифицированием полисахаридов. Знание характера

изменений, происходящих в полимерной матрице в результате воздействия сдвиговых деформаций и высокого давления создает основу для разработки методов получения материалов с заданными свойствами.

Положения выносимые на защиту:

1. Анализ надмолекулярной структуры и сорбционных свойств целлюлозы, хитозана и их композиций, модифицированных в экструдере, смесителе Брабендера и на наковальнях Бриджмена;

2. Оценка возможности совмещения полисахаридов в аморфной фазе при различных способах модифицирования хитозан-целлюлозных смесей;

3. Влияние условий экструзионного размола на доступность для дейтериеобмена функциональных групп полисахаридов;

4. Анализ температурных переходов в исходных и модифицированных полисахаридах и их композициях по данным ядерной магнитной релаксации;

5. Кинетика парофазного дейтерирования и анализ происходящих при этом структурных изменений в полисахаридной матрице.

Апробация работы Основные положения работы докладывались на IX, X и XI Всероссийских конференциях *"Структура и динамика молекулярных систем"* (Йошкар-Ола, 2002-2004 гг.); VI и VII Российских молодежных научных школах *"Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений"* (Казань, 2002-2003 гг.); VII Всероссийской междисциплинарной научной конференции *"Вавиловские чтения"* (Йошкар-Ола, 2003 г.); ежегодной конференции Марийского государственного технического университета по итогам НИР (Йошкар-Ола, 2004 г.).

По теме диссертации опубликовано 6 статей.

Структура и объем диссертации Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы. Она изложена на 139 страницах машинописного текста и включает в себя 10 таблиц, 40 рисунков и список литературы из 214 источников.

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цели исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы, в котором рассмотрены особенности структуры и физико-химических свойств целлюлозы, хитина и хитозана. Проведен анализ процессов твердофазного модифицирования и смешения полимеров.

Во второй главе описываются объекты и методы исследования.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

Работа заканчивается общими выводами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись древесная порошковая целлюлоза ("Братская") с $MM=1.1 \cdot 10^5$, хитозан из панцирей крабов со степенью дезацетилирования 0.86 и $MM=4.4 \cdot 10^5$. Содержание золы в исходных препаратах не превышало 0.15 %. В качестве сшивающего агента использовали диглицидиловый эфир олигоэтиленоксида (ДЭО) марки 522-2-100, в количестве 15 мас. % (~0.05 моль/моно-моль полисахарида). Состав ДЭО может быть выражен формулой:



Модифицирование образцов проводилось обработкой в аппаратуре трех типов: двухшнековом экструдере фирмы *Berstorff* (Германия) с контролируемым подогревом, позволяющим создавать давление 0.2 - 10 ГПа и сдвиговое напряжение 0.3 - 3 Н/мм²; смесителе Бабендера; наковальнях Бриджмена при давлении 2 ГПа (угол поворота 200°).

Образцы, условия обработки и условные обозначения представлены в таблице 1.

ИК-спектры воздушно-сухих образцов записывали на ИК-Фурье-спектрометре "Vector-22" фирмы "Bruker" в таблетках с *KBr* при 20°С.

Для снятия изотерм сорбции и приготовления препаратов определенной влажности использовали метод изопиестических серий. Контроль влагосодержания осуществлялся гравиметрическим методом.

Параметры ядерной магнитной релаксации измеряли на импульсном релаксметре с частотой резонанса на протонах 37 МГц. Времена спин-спиновой релаксации (T_2) определяли с помощью импульсных последовательностей $90^\circ-\tau-180^\circ$ и $90^\circ-\tau-180^\circ-(2\tau-180^\circ)_n$, времена спин-решеточной релаксации (T_1) - путем снятия кривой восстановления продольной намагниченности (импульсная последовательность $180^\circ-\tau-90^\circ$). Амплитудные характеристики спада свободной индукции (*ССИ*) обрабатывались после 90° -го импульса.

Дейтерирование сухих образцов проводили в избытке жидкой тяжелой воды (содержание окиси дейтерия 99.9%) при комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) в течение 30 мин, после чего избыток D_2O удаляли, а образ-

цы высушивали сначала в вакууме при комнатной температуре, а затем в термостате (ГОСТ 6839-54). Для изучения кинетики сорбции и изотопного обмена из паровой фазы D_2O , образцы выдерживались в эксикаторе над тяжелой водой в течении различных промежутков времени.

Таблица 1

Условия обработки образцов

Образец	Условия модифицирования		Условное обозначение
	Метод	Температура, °C	
Целлюлоза	(исходная)	-	Ц-1
	экструзия	5	Ц-2
		100	Ц-3
	наковальни Бриджмена	25	Ц-4
Хитозан	(исходный)	-	Х-1
	экструзия	5	Х-2
		100	Х-3
	наковальни Бриджмена	25	Х-4
	экструзия с ДЭО	70-85	Х-5
Смеси (в скобках указано мольное соотношение (хитозан : целлюлоза)) (1:1)	экструзия с ДЭО	70-85	ХЦ-5
	наковальни Бриджмена	25	ХЦ-4
	смеситель Брабендера	50	ХЦ-1
		100	ХЦ-2
		150	ХЦ-3
	экструзия	100	ХЦ-10
		150	ХЦ-7
	экструзия (1:3)	150	ХЦ-6
	экструзия (3:1)	150	ХЦ-8

2. Влияние твердофазного модифицирования на структурные и сорбционные характеристики целлюлозы, хитозана и их композиций

2.1. Экструзионный размол индивидуальных полисахаридов

Анализ ЯК-спектров целлюлозы и хитозана показал отсутствие изменений в химическом составе препаратов в результате экструзионного размола.

На ИК-спектрах (табл. 2) экструдированных препаратов целлюлозы наблюдается увеличение относительной интенсивности полосы деформационных колебаний молекул сорбированной воды (1634 см^{-1}) (за стандартную принималась полоса 2900 см^{-1} , соответствующая

валентным колебаниям $-CH$, $-CH_2$ – групп), уширение полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области $3700 - 3000 \text{ см}^{-1}$, а также увеличение индексов кристалличности (отношения интенсивностей полос в средней ИК - области: 900 и 1430 см^{-1} , 900 и 2900 см^{-1}). Это свидетельствует о перестройке исходной системы водородных связей, разупорядочении структуры и появлении дополнительных для гидратации гидроксильных групп.

Таблица 2

Отношения интенсивностей полос в ПК-спектрах целлюлозы

Отношение интенсивностей полос	Ц-1	Ц-2	Ц-3
1634/2900	0.62	0.76	0.78
900/2900	0.55	0.58	0.64
900/1430	0.41	0.44	0.50

Данные ИК- спектроскопии согласуются с результатами сорбционного метода и ЯМ- релаксации (табл. 3, рис. 1). Размол целлюлозы приводит к увеличению сорбционной способности препаратов (табл. 3), появлению дополнительных центров релаксации (уменьшение T_{1k} для абсолютно сухих препаратов) (табл. 3), а также увеличению теплот сорбции, т.е. энергии взаимодействия вода-полимер, что проявляется также в снижении подвижности молекул сорбированной воды (уменьшение времен поперечной релаксации протонной намагниченности молекул сорбированной воды (T_{2dn}) во всем диапазоне исследуемых влагосодержаний) (рис. 1). При этом температура экструзии не оказывает существенного влияния на сорбционную способность препаратов целлюлозы.

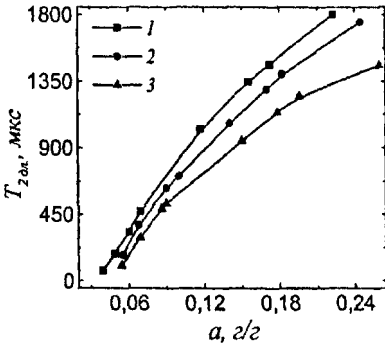


Рис. 1. Зависимости времен поперечной релаксации (T_{2dn}) от равновесного влагосодержания образцов целлюлозы:

1-Ц-1; 2-Ц-2; 3-Ц-3

1-Ц-1; 2-Ц-2; 3-Ц-3

Для препаратов хитозана, в отличие от целлюлозы, более эффективной с позиций улучшения гидрофильных свойств (табл. 3) и упрочнения связи сорбент-сорбат (табл. 3, рис. 2) оказалась низкотемпературная экструзия (5°C).

Более низкое значение $T_{1к}$ для абсолютно сухого образца, более интенсивное нарастание величин сорбции при $p/p_s > 0.6$ на относительных изотермах сорбции, а также меньшая крутизна роста значений времен спин-спиновой релаксации протонной намагниченности молекул сорбированной воды ($T_{2дн}$) в области высоких равновесных влаго-содержаний для экструдированного при 5°C препарата, в отличие от исходного (табл. 3, рис. 2), указывают на возможность релаксации напряжений, возникших в процессе низкотемпературной экструзии и обусловленных ненасыщенностью межмолекулярных взаимодействий, в процессе растекловывания аморфных областей под влиянием молекул сорбированной воды.

Таблица 3

Сорбционные (с использованием теоретико-вероятностной и квазихимической моделей сорбции) и релаксационные характеристики индивидуальных полисахаридов

Образец	Ц-1	Ц-2	Ц-3	X-1	X-2	X-3
$T_{1к}$, мс	516	510	503	241	225	249
a (при $p/p_s = 1$), з/з	0.204	0.224	0.225	0.319	0.334	0.304
a (на доступных сорбционных центрах) $\cdot 10^2$, з/з	4.95	5.98	5.85	8.89	8.53	8.05
интегральная теплота сорбции, Дж/з	145	148	154	209	202	195

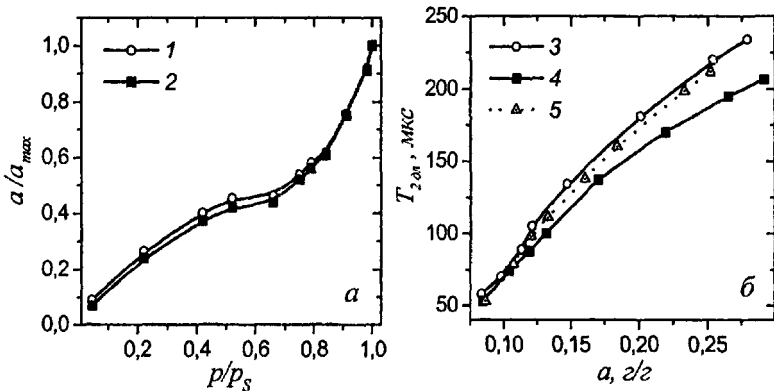


Рис. 2. Относительные изотермы сорбции (а) и зависимости $T_{2дн}$ от равновесного влаго-содержания хитозана (б): 1, 3 -X-1, 2, 4 -X-2; 5 -X-3

Высокотемпературный размол хитозана наоборот приводит к снижению сорбционной способности (табл. 3) и возрастанию подвижности молекул сорбированной воды (рис. 2), что может быть связано с процессами упорядочения структуры в связи с ростом при высокотемпературном размолу локальной подвижности полимерных цепей.

2.2. Твердофазное модифицирование хитозан-целлюлозных композиций

Известно, что при хорошем совмещении компонентов смеси механизм продольной релаксации заключается в распространении спиновой поляризации по объединенным областям, что в соответствии с уравнением (условие быстрого обмена намагниченностью; P_i – насыщенность)

$$\frac{1}{T_1^{\text{смесь}}} = \frac{P_{\text{целлюлоза}}}{T_1^{\text{целлюлоза}}} + \frac{P_{\text{хитозан}}}{T_1^{\text{хитозан}}}, \quad (1)$$

ведет к увеличению общей скорости релаксации.

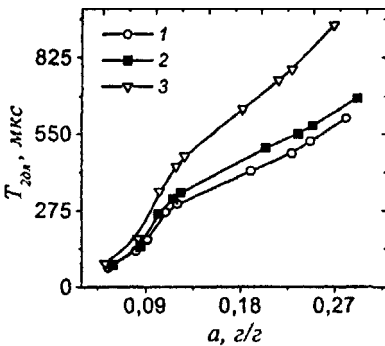


Рис. 3. Зависимости T_{20n} от равновесного влагосодержания смесей.
1-ХЦ-7; 2-ХЦ-8, 3-ХЦ-6

Для экструдированной при 100°C эквиволярной смеси хитозан-целлюлоза, взаимодействия полисахаридов с формированием обобществленных структур не зафиксировано. Продольная релаксация протонной намагниченности в данной композиции удовлетворяет условию предельно медленного обмена [1]. Аддитивность вклада отдельных компонентов для этой системы подтверждается также данными сорбционного метода и ИК-спектроскопии.

Сравнительное изучение экструдированных при 150°C смесей с различным соотношением компонентов показало аддитивный вклад компонентов в сорбционную способность образцов. Более низкие значения T_{20n} , (наименьшая подвижность сорбата) для смеси состава 1:1 (рис. 3) связаны, по нашему мнению, с формированием в данной системе стерически ограниченных (для

молекул воды) хитозан-целлюлозных микробластей, характеризующихся наибольшим сродством к воде.

Интерес представляет продукт экструзионного размола хитозана, а также его эквимольной смеси с целлюлозой в присутствии сшивающей добавки ДЭО. Экструдированные с ДЭО препараты (по сравнению с экструдированными без введения добавки образцами) характеризуются более интенсивным нарастанием величин сорбции на относительных изотермах при $p/p_s > 0.7$. Это указывает, по нашему мнению, на формирование при экструзии со сшивающим агентом более жесткой сшитой (квазисетчатой) структуры с появлением дополнительного свободного объема, заполнение которого возможно только при высоких относительных давлениях паров, что согласуется с резким ростом T_{20n} (для препаратов с ДЭО) в области высоких влагосодержаний.

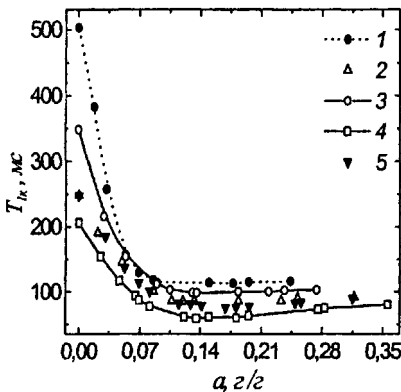


Рис. 4. Зависимости T_{1k} от равновесного влагосодержания образцов:

- 1 - Ц-3; 2 - X-3; 3 - ХЦ-10; 4 - X-5;
5 - ХЦ-5

молекул воды на азотсодержащих группах хитозановых молекул (рис. 4).

Обработка эквимольных композиций хитозан-целлюлоза в смесителе Брабендера, согласно данным инфракрасной спектроскопии не приводит к изменению химического состава препаратов. Более интенсивное нарастание величин сорбции на относительных изотермах при $p/p_s > 0.8$ для препарата, обработанного при 150°C (по сравнению с образцами, размолотыми при более низких температурах), а также резкий рост T_{20n} в

Более низкие значения T_{1k} препаратов со сшивкой (рис. 4) обусловлены, несмотря на блокирование некоторого числа релаксационно-активных групп в процессе сшивания [2], дополнительным переносом намагниченности на подвижные группы олигоэтиленоксидных заместителей.

Сходный характер спада времен продольной релаксации на начальном участке сорбции, как для хитозана и его эквимольной смеси с целлюлозой, экструдированных в присутствии ДЭО, так и для хитозана, размолотого без введения сшивающей добавки свидетельствует о первоначальной преимущественной сорбции

области высоких влагосодержаний указывают на формирование при высокотемпературной обработке (150°C) жесткой сшитой структуры. Наименьшая подвижность молекул сорбированной воды для модифицированной при 100°C смеси, с учетом отсутствия существенного влияния температуры обработки в смесителе Брабендера на сорбционную способность композиций, указывают, по нашему мнению, на формирование обладающих наибольшим сродством к воде объединенных областей хитозан-целлюлоза. Для препаратов, модифицированных в экструдере, подобный эффект отмечается только при 150°C , что указывает на более "жесткий" (по сравнению с экструзией) характер воздействия на структуру полимера при обработке композиций в смесителе Брабендера.

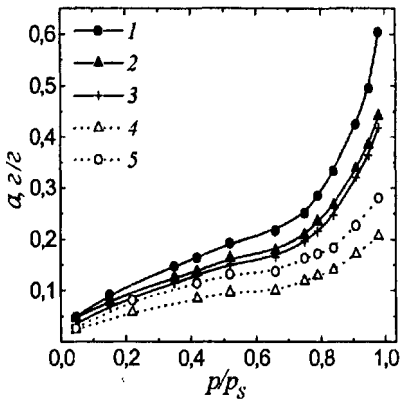


Рис. 5. Изотермы сорбции паров воды образцами, обработанными на наковальнях Бриджмена:

1 - X-4; 2 - Ц-4, 3 - XC-4, 4 - Ц-1; 5 - X-1

хитозан-целлюлоза (рис. 5) связана, по нашему мнению, с возможностью совмещения при таком способе модифицирования компонентов в аморфной фазе на уровне близком к сегментальному с более высоким, чем в случае хитозана, энергетическим вкладом водородных связей между разнотипными функциональными группами полисахаридов ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$ и $-\text{OH}$) (так называемый эффект "залечивания" возникающих в процессе обработки структурных дефектов в матрице более жесткого (целлюлоза) компонента менее жестким (хитозан)). В результате, в большей степени блокируются азотсодержащие функцио-

Наибольшей сорбционной способностью и прочностью связи сорбент-сорбат характеризуются полисахариды, обработанные на наковальнях Бриджмена. Данные сорбционного метода (рис. 5) с учетом результатов, свидетельствующих об отсутствии изменений химического состава (ЯК-спектры) указывают на формирование при более жестких условиях (2 ГПа) обработки неравновесной структуры с высокой концентрацией дефектов, релаксирующих в присутствии адсорбата.

Более низкая, в отличие от индивидуальных полисахаридов сорбционная способность смеси

нальные группы хитозана, являющиеся более активными центрами сорбции, что согласуется со сходным характером спада $T_{1к}$ для целлюлозы и ее смеси с хитозаном с ростом влагосодержания (рис. 6 (а)). Близкие значения $T_{2дн}$ (рис. 6 (б)), в области влагосодержаний, соответствующих заполнению первичных центров сорбции для данных препаратов, указывающие на первоначальную преимущественную сорбцию молекул воды на гидроксильных группах хитозановых молекул, также подтверждают высказанное предположение.

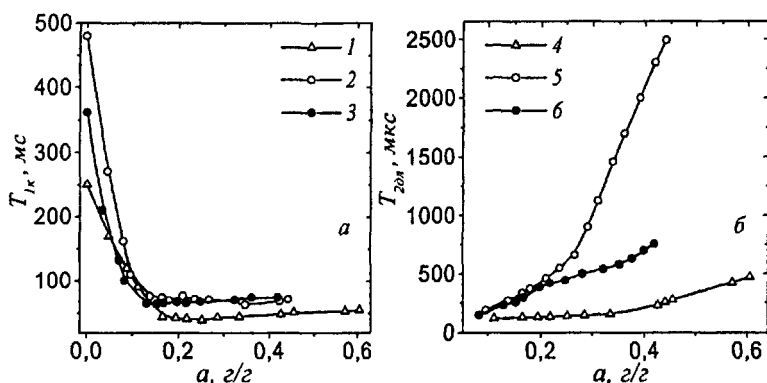


Рис. 6. Зависимости $T_{1к}$ (а) и $T_{2дн}$ (б) от равновесного влагосодержания препаратов, обработанных на наковальнях Бриджмена:

1, 4 – X-4; 2, 5 – Ц-4; 3, 6 – ХЦ-4

Дополнительная информация об изменениях происходящих в матрице полисахарида при твердофазном модифицировании была получена при расчете доступностей функциональных групп полимеров для молекул H_2O [3] ($D_{ДМР}$) (таблица 4). Исходя из предположения о доступности для изотопного обмена (дейтеробмена) лишь протонов некристаллических областей полисахарида и учитывая, что доли протонов в элементарных звеньях целлюлозы и хитозана со степенью дезацетилирования 0.86, способных замещаться на ядра дейтерия, равны соответственно 0.3 и 0.345, получили следующие выражения для определения доступностей функциональных групп полисахаридов для дейтеробмена:

$$D_{\text{целлюлоза}}^{\text{дейт}} = 3,333 \cdot \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \quad (2)$$

$$D_{\text{деит}}^{\text{хитозан}} = 2,898 \cdot \left(1 - \frac{A}{A_0}\right), \quad (3)$$

где A_0 и A - амплитуды короткой компоненты *ССИ* недейтерированного и подвергнутого дейтерированию полисахарида, соответственно.

Для смесей хитозан-целлюлоза получим (в скобках указано молярное соотношение хитозан:целлюлоза):

$$D_{\text{деит}}^{(11)} = 3,096 \cdot \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \quad (4)$$

$$D_{\text{деит}}^{(31)} = 2,994 \cdot \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \quad (5)$$

$$D_{\text{деит}}^{(13)} = 3,215 \cdot \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \quad (6)$$

Как видно из таблицы 4, значения $D_{\text{ЯМР}}$ и $D_{\text{деит}}$ в целом согласуются со сделанными выше выводами. Несколько завышенные, по сравнению с соответствующими величинами $D_{\text{ЯМР}}$ значения $D_{\text{деит}}$, связаны с более эффективным набуханием полисахаридов в жидкой фазе, а также с более высокой энергией разрыва водородных связей типа $O-D \cdots O$, чем $O-H \cdots O$.

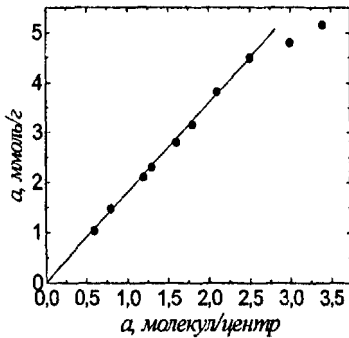
Таблица 4

Значения доступностей функциональных групп полисахаридов и их композиций для молекул воды

Образец	Доступность (в %) определенная из данных по		Образец	Доступность (в %) определенная из данных по	
	ЯМР ($D_{\text{ЯМР}}$)	дейтерообмену ($D_{\text{деит}}$)		ЯМР ($D_{\text{ЯМР}}$)	дейтерообмену ($D_{\text{деит}}$)
Ц-1	28.5	37.1	Х-4	93.4	-
Ц-2	30.4	40.3	ХЦ-1 (2,3)	53.3	-
Ц-3	29.8	38.9	ХЦ-4	57.4	-
Ц-4	62.5	-	ХЦ-5	52.7	-
Х-1	52.7	64.1	ХЦ-7	43.5	55.8
Х-2	49.6	65.9	ХЦ-10	40.4	-
Х-3	49.1	63.0	ХЦ-6	39.0	50.1
Х-5	54.5	-	ХЦ-8	47.4	59.2

2.3. Анализ изотерм сорбции полисахаридов сравнительным методом

Для получения дополнительной информации о механизме сорбционного взаимодействия нами был использован сравнительный метод анализа изотерм сорбции паров воды, где в качестве изотермы сравнения была взята изотерма адсорбции на графитированной термической саже. Как известно, на углеродных и некоторых других адсорбентах в области малых заполнений механизм сорбции характери-



зуется независимым кластерообразованием молекул сорбата на ПАЦ, в качестве которых могут выступать функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, и т.д.).

Оказалось, что лишь для препаратов исходного, а также подвергнутых экструзионному размолу хитозана, начальный участок сравнительного графика является линейным, проходящим через начало координат (рис. 7). Это позволяет сделать вывод о том, что до заполнения примерно

Рис 7. Сравнительный график 2 - 2,5 молекулы на центр адсорбция изотермы сорбции паров воды на данных образцах протекает так же, как на графитированной термической саже, т.е. с образованием независимых микрокластеров из ассоциированных молекул воды. Линейный участок сравнительного графика соответствует области заполнения первичных центров сорбции на зависимостях T_{JK} от равновесного влагосодержания препаратов, что можно объяснить, исходя из предположения о преимущественной сорбции молекул воды на азотсодержащих ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$) группах макромолекул хитозана. Отклонение значений a от прямолинейной зависимости может быть связано с тем, что с дальнейшим ростом относительного давления водяных паров (p/p_s) сорбция молекул воды происходит на соседних, энергетически менее активных, гидроксилсодержащих центрах, благоприятствуя формированию двумерной пленки адсорбата путем слияния сформированных ранее (на азотсодержащих группах молекул хитозана) микрокластеров.

3. Релаксационные свойства полисахаридов

Большое значение при исследовании структуры полисахаридов имеет изучение различных форм атомно-молекулярного движения и структурное происхождение соответствующих им релаксационных состояний, определяющих многие физико-химические свойства полимеров.

С целью изучения релаксационных переходов в препаратах целлюлозы, хитозана и их композиций были получены зависимости параметров ЯМ-релаксации для исходных и дейтерированных образцов от температуры.

Сопоставление характера зависимостей скоростей продольной релаксации для препаратов целлюлозы и хитозана (рис. 8) позволяет предположить, что более высокие значения T_{1k}^{-1} для хитозана связаны с особенностями его надмолекулярной организации (структурные неоднородности, дефектные кристаллиты), а также с наличием дополнительных боковых заместителей ($-NH_2$ и $-NHCOCH_3$), на которые происходит рассеивание энергии спиновой системы.

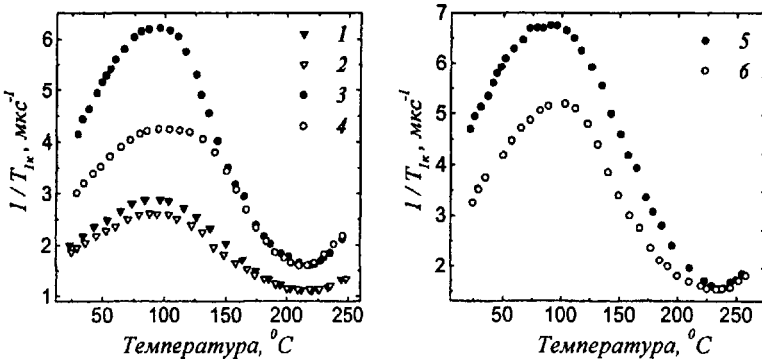


Рис. 8. Зависимости скоростей спин-решеточной релаксации (T_{1k}^{-1}) для исходного (1, 3, 5) и дейтерированного (2, 4, 6) препаратов от температуры: 1, 2 - II-1; 3, 4 - X-1; 5, 6 - XII-5

Выравнивание скоростей продольной релаксации для исходного и дейтерированного образцов целлюлозы (неразмолотой и экструдированной при 5°C) при температуре -220°C (рис. 8) обусловлено [4] началом процесса расстекловывания аморфной фазы полимера (α - переход). Для препаратов целлюлозы, экструдированных при 100°C , подобный эффект

отмечается уже при 209°C, что, по всей видимости, связано с более интенсивно протекающими в данных условиях обработки процессами деструкции макромолекул, приводящими к снижению молекулярной массы полисахарида и следовательно, к снижению температуры стеклования.

Как видно из рисунка 8, минимумы скоростей продольной релаксации как для целлюлозы (исходная), так и для хитозана (исходный) наблюдаются при одной и той же температуре (~ 220°C), что указывает по нашему мнению, на одинаковый характер сегментальной подвижности, связанный с участием сегментов в крупномасштабных движениях.

Выравнивание скоростей продольной релаксации T_{lk}^{-1} для исходного и дейтерированного препаратов хитозана наблюдается начиная с температуры ~160°C (рис. 8). Данный эффект может указывать на появление дополнительного канала релаксации, связанного с расстекловыванием полимера. Дальнейшее же снижение скоростей продольной релаксации (при температурах выше 160°C) исходного и дейтерированного препаратов указывает, по нашему мнению, на большую лабильность, а также более выраженную по сравнению с целлюлозой неоднородность структуры аморфной фазы хитозана.

Интерес представляет вид зависимостей скоростей продольной релаксации для исходной и дейтерированной эквимольной смеси целлюлозы с хитозаном, экструдированной в присутствии сшивающего агента (*ДЭО*). Выравнивание скоростей спин-решеточной релаксации исходного и дейтерированного препаратов (рис.8) происходит лишь при температуре ~236°C. Известно, что в частосшитых полимерах кинетической единицей α - процесса релаксации является "*объемный сегмент*", включающий узел сетки и прилегающие к нему полимерные цепочки (несементальный механизм стеклования), а процесс расстекловывания связан с размораживанием локальной подвижности микроучастка сетки (пульсирующие движения микрообъемов сетки). Возникающие в частосшитых полимерах стерические затруднения приводят к снижению скоростей релаксационных переходов и увеличению температуры стеклования по сравнению с линейными и редкосшитыми аналогами. Таким образом, модифицирование (в экструдере) полисахаридов *ДЭО* приводит к формированию квазисетчатой структуры (молекулярная масса участков макромолекул между узлами сетки, таким образом должна быть меньше молекулярной массы сегмента линейного аналога полимера), что находится в согласии с результатами сорбционного метода и ЯМ-релаксации.

Анализ температурных зависимостей амплитуд короткой компоненты $ССИ (A_k)$ для исходного и дейтерированного образцов полисахаридов показал снижение температур начала деструкции (табл. 5) целлюлозы при экструзионном размоле. Это свидетельствует о разупорядочении при экструзии целлюлозной матрицы и согласуется с данными сорбционного метода, ИК-спектроскопии и результатами определения доступности функциональных групп для молекул воды.

Таблица 5
Температуры начала деструкции препаратов целлюлозы и хитозана

Образец	Температура начала деструкции, °С
X-1	176
X-2	175
X-3	181
X-5	184
Ц-1	230
Ц-2	219
Ц-3	216

В случае хитозана, существенное влияние на температуру начала деструкции оказывает лишь экструзия при 100 С, а также экструзионный разمول в присутствии сшивающего агента (ДЭО). Увеличение температуры начала деструкции для препарата X-3 по сравнению с образцом X-1 подтверждает предположение о формировании в процессе высокотемпературной экструзии более упорядоченной структуры.

Для хитозана X-5 подобный эффект косвенно подтверждает факт образования сшивков, приводящих к формированию жесткой квазисетчатой структуры.

4. Изучение кинетики дейтерообмена в целлюлозе, хитозане и их композициях в паровой фазе

Изучение реакции изотопного обмена между окисью дейтерия и полисахаридами, представляет большой практический интерес, как метод характеристики надмолекулярной структуры, в частности определения количественного соотношения различных структурных образований. В отличие от многих других химических методов, дейтерирование не приводит к существенному изменению структуры полимера.

Препараты полисахаридов характеризуются большими в отличие от H_2O , величинами поглощения паров тяжелой воды (таблица 6), что как известно обусловлено, большей энергией водородных связей типа $O-D \cdots O$ (в отличие от связи $O-H \cdots O$). Следует обратить внимание на меньшие, по сравнению с исходными, а также экструдированными без введения сшивающего агента, величины χ (a_h - величина сорбции H_2O из паровой фазы, a_d - величина сорбции D_2O из паровой фазы (условия:

$p/p_S = 1$; время экспозиции - 2 недели)) для препаратов, подвергнутых экструзии в присутствии ДЭО, что является косвенным подтверждением наличия, ограничивающих набухание шпиков в препаратах.

Таблица 6
Сравнительная характеристика сорбционной способности полисахаридов в парах H_2O и D_2O

Образец	Величина сорбции воды из паровой фазы, г/г			Образец	Величина сорбции воды из паровой фазы, г/г		
	a_H	a_D	$\chi = a_H/a_D$		a_H	a_D	$\chi = a_H/a_D$
Ц-1	0,204	0,261	1,28	Х-5	0,404	0,449	1,11
Ц-2	0,224	0,294	1,31	ХЦ-5	0,345	0,381	1,10
Х-1	0,319	0,428	1,34	ХЦ-7	0,265	0,348	1,31
Х-2	0,334	0,459	1,37	ХЦ-10	0,267	0,345	1,29

Во временном формате процесс дейтериеобмена из паровой фазы D_2O можно условно разделить на два этапа (рис. 9).

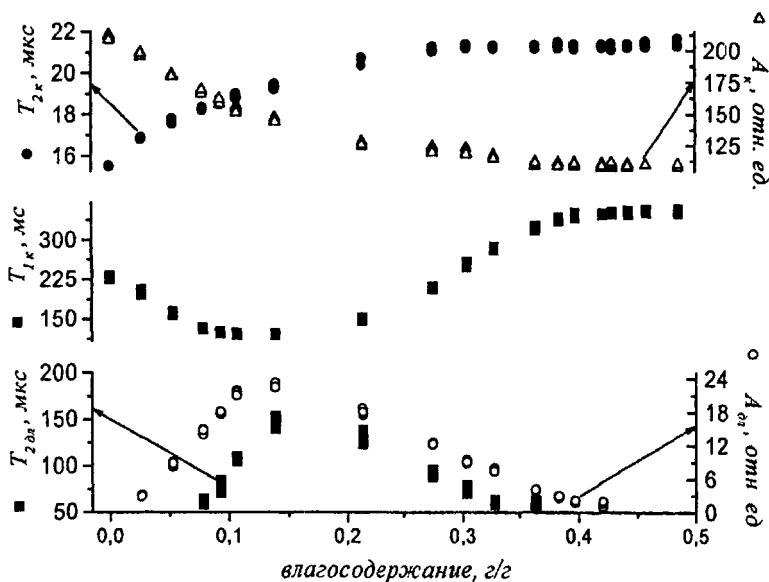


Рис. 9. Зависимости амплитуд и времен релаксации длинной и короткой компонент ССИ от количества поглощенной хитозаном (Х-1) тяжелой воды

Первый этап (предэкстремальный), характеризуется высокой скоростью дейтерообмена, о чем свидетельствуют резкое уменьшение амплитуды короткой компоненты *ССИ* (A_k (вклад протонов полисахарида и молекул прочносвязанной им воды)), появление и возрастание амплитуды длинной компоненты A_{dl} (вклад протонов сорбированной воды), а также увеличение времени спин-спиновой релаксации короткой компоненты *ССИ* (рост межпротонных расстояний в матрице полисахарида).

Падение в данном временном интервале T_{1k} связано, по нашему мнению, с возникновением дополнительного канала релаксации, обусловленного сегментальным характером подвижности макромолекул полимера, перешедшего в присутствии пластификатора - воды в высокоэластическое состояние.

Подъем значений T_{1k} на постэкстремальном этапе, в соответствии с вышесказанным, связан наряду с эффектами дейтерообмена с отстройкой частот флуктуаций локальных магнитных полей, обусловленных сегментальной подвижностью макромолекул от частоты ларморовской прецессии (ω_0). Снижение на данном этапе T_{1k} по всей видимости, связано с процессами селективной дистилляции наименее прочно связанной с полимером воды (на что указывает и уменьшение T_{2dl}), обусловленными различием упругостей паров H_2O и D_2O , и приводящими к обогащению системы полисахарид-вода молекулами окиси дейтерия.

Анализ зависимостей T_{1k} от содержания в образце обычной и тяжелой воды соответственно (рис. 10), позволяет предположить, что первоначальное существенное падение времен T_{1k} с ростом содержания в образце H_2O (рис. 10, кривые 2, 5) связано не только с процессами релаксации матрицы полисахарида через фазу сорбированной воды, протекающей по механизму перекрестной релаксации, а также с эффектами расстекловывания аморфной фазы полимера.

По окончании процесса изотопного обмена как в жидкой, так и в паровой фазе значения T_{1k} увлажненных (по D_2O) и подвергнутых последующей сушке препаратов хитозана совпадают, что указывает на высокую конформационную лабильность макромолекул хитозана. При этом, в области влагосодержаний 0.04 - 0.05 (верхняя граница соответствует лишь рассмотренной в эксперименте величине влаго-содержания) эффекты расстекловывания аморфной фазы полимера не оказывают существенного влияния на измеряемые величины T_{1k} . Характер поведения T_{1k} хитозана при повторном насыщении парами

тяжелой воды (рис. 10, кривая 3) согласуется с вышесказанным (в данном случае, снижение T_{1k} на начальном этапе сорбции можно объяснить влиянием только эффектов расстекловывания аморфной фазы полимера, так как все доступные для молекул воды протоны замещены на дейтерий).

В случае же целлюлозы значения T_{1k} по завершении реакции дейтерообмена (рис. 10, кривые 4, 6) оказываются меньше таковых для сухого недеитерированного препарата. Это может свидетельствовать о том, что в области влагосодержаний, соответствующих росту T_{1k} , вода оказывает меньшее влияние на характер сегментальной подвижности макромолекул, чем в случае хитозана и косвенно подтверждает меньшую (по сравнению с хитозаном) конформационную лабильность макромолекул целлюлозы.

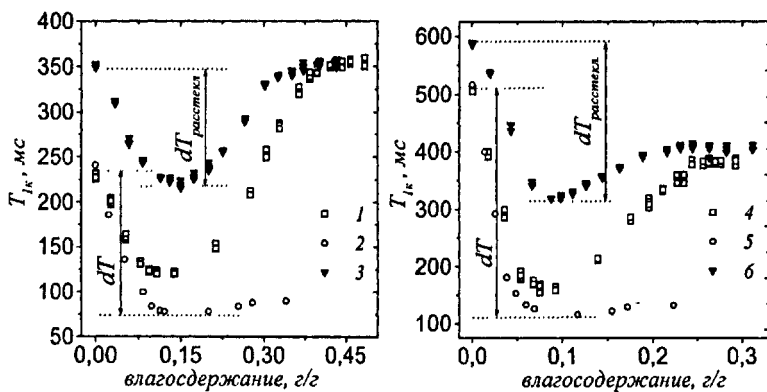


Рис. 10. Зависимости T_{1k} от влагосодержания X-1 (1, 2, 3) и C-1 (4, 5, 6): 1, 3, 4, 6 - зависимости T_{1k} от содержания D_2O (1, 4 - первичное дейтерирование; 3, 6 - повторное дейтерирование); 2, 5 - зависимости T_{1k} от содержания H_2O

Исходя из вышесказанного экспериментально определяемый параметр $\delta = dT_{расстекл.}/dT$ (рис. 10) будет отражать вклад расстекловывания в уменьшение значений T_{1k} при поглощении полисахаридом молекул H_2O (в предположении диполь-дзольного механизма релаксации). Рассчитанные значения δ ($\delta_{целлюлоза} = 0.64$; $\delta_{хитозан} = 0.88$) показывают преобладающий вклад расстекловывания аморфной фазы полимера в увеличение T_{1k} полисахарида при поглощении им H_2O , особенно в случае хитозана.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что разупорядочение структуры целлюлозы более эффективно протекает при высоких (100°C), а в случае хитозана при пониженных (0°C) температурах экструзии. Экструзия при 150°C и обработка в смесителе Брабендера при 100°C эквимольной смеси хитозан-целлюлоза приводят к формированию объединенных хитозан-целлюлозных областей, обладающих наибольшим сродством к воде.

2. Показано, что до заполнения примерно 2 - 2.5 молекулы на центр адсорбция на неразмолотом и экструдированных препаратах хитозана протекает с образованием независимых микрокластеров из ассоциированных молекул воды.

3. Установлено, что для улучшения гидрофильных свойств и упрочнения связи сорбент-сорбат наиболее эффективной является обработка полисахаридов на наковальнях Бриджмена. Установлена возможность совмещения целлюлозы и хитозана на уровне, близком к сегментальному, с образованием областей с более высоким, чем в случае хитозана, энергетическим вкладом водородных связей между разнотипными функциональными группами ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$ и $-\text{OH}$) в суммарную энергию межмолекулярных взаимодействий.

4. Методами сорбции и ядерной магнитной релаксации подтверждено образование сшитых пространственных структур для экструдированных в присутствии ДЭО хитозана и его эквимольной смеси с целлюлозой. Аналогичный эффект обнаружен для эквивалентной композиции хитозан-целлюлоза, обработанной в смесителе Брабендера при 150°C .

5. Показано, что при температуре $\sim 220^{\circ}\text{C}$ целлюлоза и хитозан характеризуются сходным характером сегментальной подвижности, связанной с участием сегментов в крупномасштабных движениях.

6. Выявлен несегментальный механизм расстекловывания экструдированных в присутствии сшивающей добавки (ДЭО) хитозана и его эквимольной смеси с целлюлозой.

7. Методом ЯМР показано, что преобладающий вклад в спин-решеточную релаксацию протонной намагниченности полисахаридов, при поглощении H_2O , вносит процесс расстекловывания их аморфной фазы по сравнению с вкладом, связанным с релаксацией матрицы полисахарида через фазу сорбированной воды (в предположении диполь-дипольного механизма релаксации).

Список цитируемой литературы:

1. Структура и свойства порошкообразных хитозана и целлюлозы, обработанных в условиях сдвиговых деформаций в присутствии сшивающего агента / С.З. Роговина, И.Н. Горбачева, Г.А. Вихорева, Т.А. Аكوпова, С.Н. Зеленецкий, Л.Ю. Грунин // Новые достижения в исследовании хитина и хитозана: Материалы Шестой Межд. конф. Москва - Шелково, 22 - 24 окт. 2001 г. - М.: Изд -во ВНИРО, 2001. -С. 50-53.

2. Получение целлюлозно-хитозановых смесей под действием сдвиговых деформаций в присутствии сшивающих агентов / С.З. Роговина, Т.А. Аكوпова, Г.А. Вихорева, И.Н. Горбачева, С.Н. Зеленецкий // Высокомолек. соед. - 2000. - Т. 42, №9. - С. 1489-1494.

3. Колоссовская, Е.А. Физические основы взаимодействия древесины с водой / Е.А. Колоссовская, С.Р. Лоскутов, В.С. Чудинов. - Новосибирск: Наука, 1989. - 216 с.

4. Смотрина, Т.В. Влияние высокотемпературных воздействий на структурно-физическое состояние целлюлозы и ее сорбционные свойства: Дис.канд. хим. наук: 02.00.04. / Т.В.Смотрина. - Йошкар-Ола, 1998. -149 с.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Влияние твердофазного модифицирования на свойства двухкомпонентных хитозан-целлюлозных смесей / Т.В. Смотрина, А.К. Смирнов, Г.А. Вихорева, Ю.Б. Грунин // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. IX, Ч. 2. - Уфа, 2002. - С. 151-155.

2. Смотрина, Т.В. ЯМР-релаксационное исследование свойств хитозан-целлюлозных смесей, модифицированных экструзией / Т.В. Смотрина, А.К. Смирнов, Г.А. Вихорева // Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений: VI Российская молодежная научная школа "Новые аспекты применения магнитного резонанса". Казань, 20-22 нояб. 2002: Программа. Труды. Лекционные заметки. Ч. 1. -Казань, 2002.-С. 105-109.

3. Свойства полимерных композиций на основе полисахаридов и их получение в условиях твердофазного деформирования под давлением

* Соруководителем работы является к.х.н., доцент Т.В. Смотрина

/ И.Н. Горбачева, Т.В. Смотрина, А.К. Смирнов, Г.А. Вихорева, Ю.Б. Грунин, Т.А. Аكوпова // Химические волокна. - 2003. - № 1. - С. 18-23.

4. Смирнов, А.К. Влияние условий структурного модифицирования на гидрофильные свойства эквимольных хитозан-целлюлозных смесей / А.К. Смирнов, Т.В. Смотрина, Г.А. Вихорева // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. X, Ч. 2. - Казань, 2003.-С. 208-211.

5. Использование метода ЯМР-релаксации для исследования свойств механотермически модифицированных полисахаридов / А.К. Смирнов, Т.В. Смотрина, Г.А. Вихорева, Ю.Б. Грунин // Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений: VII Российская молодежная научная школа "Новые аспекты применения магнитного резонанса". Казань, 11-13 нояб. 2003: Труды. Лекционные заметки. - Казань, 2003. - С. 134-139.

6. Изменение структуры целлюлозы, хитозана и их смесей при экструзионном размоле / Т.В. Смотрина, А.К. Смирнов, Г.А. Вихорева, С.З. Роговина, А.Т. Кынин, С.Ф. Гребенников // Химия растительного сырья. - 2004. - №3. - С. 39-42.

Подписано в печать 18.11.04. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 2926.

Редакционно-издательский центр
Марийского государственного технического университета
424006 Йошкар-Ола, ул. Панфилова, 17