

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS



2015

УДК 541.64:547.458.82

РАСТВОРЫ ХИТИНА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СМЕСЯХ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК

И.В. Серов*, А.М. Бочек, Н.П. Новоселов*, Н.М. Забивалова**,
В.К. Лаврентьев**, Е.Н. Власова**, Б.З. Волчек****

(*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна;
**Институт высокомолекулярных соединений Российской АН, Санкт-Петербург)

Изучена растворимость хитина из панцирей североморской креветки в водных растворах NaOH с добавками мочевины и тиомочевины. Показано, что хитин полностью растворяется в водной системе состава 10% NaOH + 5% мочевины + 5% тиомочевины. При выдерживании растворов при комнатной температуре происходит образование физического термообратимого геля. Методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции изучена структурная организация полученных из растворов хитиновых пленок.

Хитин является вторым по распространенности в природе полимером после целлюлозы. В последнее время этот полисахарид привлекает все больше внимания в связи с тем, что он возобновляется в природе, является экологически чистым, биологически активным, биосовместимым и биodeградируемым полимером [1-4]. Благодаря этим качествам хитин представляет интерес как материал для изготовления различного рода мембран, препаратов для целевой доставки лекарственных веществ, сорбентов для очистки воды, рано- и ожогозаживляющих покрытий, в бумажной промышленности и др. [5-10]. Однако применение этого полимера в медицине и других областях ограничено из-за сложности его переработки.

Хитин растворяется в ограниченном числе растворителей: в концентрированных растворах минеральных и органических кислот, неводных комплексных растворителях с добавками хлорида лития (например, ДМАА/LiCl) и некоторых фторированных органических растворителях (гексафторизопропанол, гексафторацетон) [11-15]. В связи с этим хитин путем омыления переводят в хитозан, который, в свою очередь, растворим в подкисленных водных средах. Но сам процесс превращения хитина в хитозан связан с обработкой исходного полимерного сырья концентрированными растворами кис-

лот и щелочей, что также вызывает проблемы утилизации сточных вод и загрязнения окружающей среды.

В последнее десятилетие изучена растворимость хитина в ионных жидкостях [16-18]. Они представляют собой органические соли с относительно низкой температурой плавления, в которых можно растворять ряд природных и синтетических полимеров. Однако в промышленных масштабах такие растворители целлюлозы и хитина еще не нашли применения вследствие их высокой стоимости.

Ранее разными авторами были изучены условия растворения хитина и получения его производных (карбоксиметилхитин; гидроксипропилхитозан и др.) в концентрированных растворах щелочи (NaOH) при пониженной температуре [19-23]. Из смесей растворов хитина и целлюлозы в щелочи были получены композиционные пленки [24], мембраны [25] и капсулы [26]. К основным недостаткам водного раствора NaOH как растворителя хитина и целлюлозы относятся низкая растворяющая способность системы и длительность процесса растворения полимеров.

Научный и практический интерес представляет получение растворов хитина в водно-щелочных системах с добавками мочевины и тиомочевины. Такие растворяющие системы являются относительно дешевыми и экологически чистыми [27] в сравнении с концентрированными растворами кислот. Известно получение растворов целлюлозы в

подобных системах [28]. В работе [29] изучена растворимость хитина в водных растворах NaOH с добавками мочевины. Было показано, что оптимальным содержанием компонентов, с точки зрения растворимости полисахарида, является 8% (масс.) NaOH и 4% мочевины. Другими авторами были получены пленки, гидро- и аэрогели, а также композитные мембраны целлюлоза – хитин из водных растворяющих смесей, содержащих различное количество щелочи и мочевины [30–32]. Описанные в научной литературе разные температурные условия растворения хитина в водно-щелочных средах, продолжительность процесса растворения и различия в соотношении компонентов растворителя указывают на необходимость дополнительных исследований по поиску оптимальных условий приготовления растворов хитина.

Цель настоящей работы состояла в изучении особенностей растворения хитина в водных растворах NaOH с добавками мочевины (М) и тиомочевины (ТМ), а также структурной организации полученных хитиновых пленок.

Объектом исследования являлся хитин из панцирей североморской креветки со степенью полимеризации 1350. Молекулярную массу полисахарида определяли вискозиметрическим методом по вязкости его растворов в комплексном растворителе диметилацетамиде с добавками LiCl (ДМАА/LiCl) по методике, описанной в работе [33]. Для расчетов использовали соотношение $[\eta] = 2.4 \cdot 10^{-3} \cdot MM^{0.69}$.

В качестве растворителя использовали 10%-ный водный раствор NaOH и растворы NaOH с добавками М и ТМ следующих составов: 1) 8% NaOH + 4% мочевины; 2) 7% NaOH + 12% мочевины; 3) 10% NaOH + 5% тиомочевины; 4) 10% NaOH + 5% мочевины + 5% тиомочевины.

Для приготовления смесей использовали дистиллированную воду, NaOH марки хч, и М и ТМ со степенью очистки марки ч. Растворимость хитина изучали в пересчете на 1%-ные (масс.) растворы. Образцы полимера предварительно сушили при 105 °С до постоянной массы. Растворы готовили следующим способом: навеску хитина в количестве 0.5 г помещали в 49.5 г растворителя и интенсивно перемешивали в течение 4.5 ч при комнатной температуре. Полученную

смесь замораживали в среде жидкого азота до твердого состояния (температура –25 °С и ниже) и помещали на хранение при температуре –12.5 °С в течение 12 ч. После этого раствор размораживали и перемешивали в течение 0.5 ч при комнатной температуре. Весь цикл проводили дважды.

После растворения все растворы центрифугировали в течение 0.5 ч при 4500 об/мин для отделения нерастворившейся части хитина. Полученный осадок промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции (рН = 7) промывных вод (контроль по индикаторной бумаге с фенолфталеином), затем сушили при 105 °С до постоянной массы. Растворимость хитина (S , %) рассчитывали по формуле

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 – масса навески хитина, г; m_2 – масса нерастворившегося хитина, г.

Хитиновые пленки получали способом мокрого формования путем отливки раствора при 20 °С через фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины, которые затем погружали в осадительную ванну. В качестве осадительной ванны использовали водный 5%-ный (масс.) раствор сульфата натрия. Сформованные пленки отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Для изучения структурной организации пленок использовали методы рентгеноструктурного анализа и Фурье-ИК-спектроскопии. ИК-спектры пленок снимали на спектрометре «Vertex-70» фирмы «Bruker» с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения «Pike». Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке «Дрон-2.0». Использовали излучение CuK_α , монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок толщиной 1–2 мм. В случае исходного хитина готовили из порошка полимера подпрессованную таблетку. Съемка проводилась в режиме «на просвет».

В таблице представлены результаты изучения растворимости хитина в водно-щелочных смесях с добавками М и ТМ. Для сравнительной оценки была изучена растворимость хитина в смесях разного состава, как предложенных другими авторами [29, 32]

Растворимость хитина в водных растворяющих системах, содержащих различное количество добавок

№ опыта	Состав растворителя, %			Растворимость, %
	NaOH	М	ТМ	
1	10	—	—	80
2	8	4	—	90
3	7	12	—	95
4	10	—	5	95
5	10	5	5	100*

*Полная растворимость хитина в данной растворяющей системе наблюдается после однократной процедуры замораживания — размораживания.

(опыты 2 и 3), так и изученных в настоящей работе (опыты 4 и 5). Для сравнения также была определена растворимость хитина в 10%-ном (масс.) растворе NaOH. Видно, что растворимость хитина не превышает 80%. Очевидно, что при данных условиях такая концентрация щелочи недостаточна для полного растворения полимера, что обуславливает необходимость применения более концентрированных растворов [19–23]. Добавление в растворитель небольшого количества мочевины или тиомочевины приводит к повышению растворимости хитина при меньшем содержании щелочи. Так, в смеси состава 8% NaOH + 4% мочевины [29] растворимость полисахарида повышается до 90%.

Если говорить о смеси состава 7% NaOH + 12% мочевины [32], при котором ранее успешно растворяли целлюлозу [34], здесь хитин растворяется уже на 95%. При использовании в качестве добавки 5% (масс.) тиомочевины, по аналогии с работой по растворению целлюлозы [35], растворимость хитина также достигает 95% (состав 10% NaOH + 5% тиомочевины). Это позволяет сделать вывод, что тиомочевину можно также успешно использовать в качестве добавки для растворения хитина. Поскольку известно о получении растворов целлюлозы в смешанной водно-щелочной растворяющей системе, содержащей как мочевину, так и тиомочевину [36], в настоящей работе подобная система также была применена для растворения хитина. Результаты показывают, что смесь, содержащая 10% NaOH, 5% мочевины и 5% тиомочевины, растворяет хитин полностью. Полное растворение полисахарида достигается уже после первого цикла замораживания — размораживания раствора. Видно, что комбинированная система, содержащая мочевину и тиомочевину, является более эффективным растворителем для хитина по сравнению с водно-щелочными

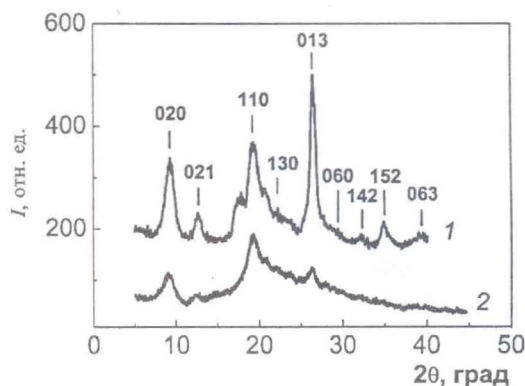


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы исходного хитина (1) и хитиновой пленки, сформированной из водно-щелочного раствора (NaOH + М + ТМ = 10 + 5 + 5 %) (2). *I* — интенсивность, отн. ед.; 2θ — угол Брэгга, град.

растворяющими системами, содержащими только мочевину или тиомочевину. В дальнейшем для получения растворов хитина использовали растворяющую систему состава 10% NaOH + 5% мочевины + 5% тиомочевины.

Были получены растворы хитина с концентрацией от 1 до 5% (масс.). Отметим, что получившиеся растворы склонны к образованию физических термообратимых гелей. Например, при температуре 30 °C и выше вязкость 3%-ного раствора хитина резко возрастает вследствие гелеобразования. С возрастанием концентрации хитина в растворах температура начала гелеобразования снижается, что находится в хорошем соответствии с работами других авторов [29]. При температуре ниже 5 °C растворы стабильны в течение длительного времени.

Из приготовленных растворов способом мокрого формования были получены прозрачные хитиновые пленки и исследована их структурная организация. На рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы исходного хитина, а также хитиновых пленок, регенерированных из водно-щелочного раствора.

На рентгенодифрактограмме исходного хитина (рис. 1, кривая 1) наблюдаются типичные рефлексы, характерные для полиморфной структуры высококристаллического α -хитина: рефлексы при $2\theta = 9.3, 12.6, 19.2, 22.5, 26.1, 29.0, 32.1, 35.0$ и 39.2° , относящиеся к плоскостям [020], [021], [110], [130], [013], [060], [142], [152] и [063] соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [37–40]. На рентгенодифрактограмме хитиновой пленки (кривая 2) фиксируются только реф-

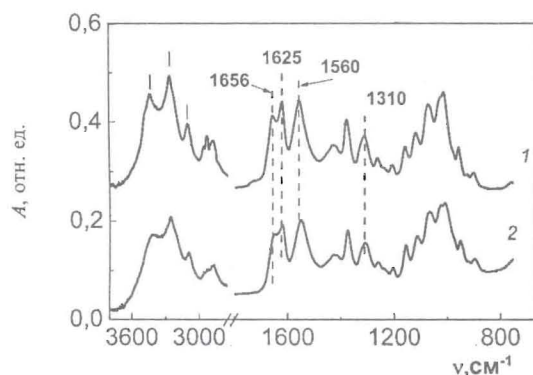


Рис. 2. ИК-спектры исходного хитина (1) и хитиновой пленки, регенерированной из водно-щелочного раствора (2). А — поглощение, отн. ед.; ν — волновое число, см^{-1} .

лексы при $2\theta = 9.3, 12.6, 26.1$ и 35.0° . Уменьшение количества регистрируемых рефлексов и их интенсивности указывает на разрушение исходной структуры полимера и ее дальнего порядка. Таким образом, в пленках хитина содержится частично кристаллическая структура полимера с меньшей степенью упорядоченности в сравнении с исходным хитином.

В ИК-спектре исходного α -хитина в высокочастотной области ($3100\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) наблюдаются характерные полосы поглощения групп ОН при 3435 см^{-1} и групп NH (амид I) при 3257 и 3116 см^{-1} (обертон амида II), связанных межмолекулярными водородными связями [38–41]. В области $1300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ отмечаются характерные полосы поглощения амидных групп: групп СО при 1656 и 1625 см^{-1} (амид I), деформационных колебаний групп NH при 1540 см^{-1} (амид II) и при 1310 см^{-1} (амид III) [41, 42]. В ИК-спектре пленки регенерированного из раствора хитина наблюдается изменение интенсивности рассматриваемых полос поглощения. В высокочастотной области заметно уменьшается интенсивность групп ОН при 3435 см^{-1} и групп NH при 3257 и 3116 см^{-1} , указывающих на формирование в пленке системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, отличной от характерной системы для исходного хитина (рис.2). На изменение системы водородных связей указывает и изменение отношения интенсивности полос поглощения групп СО при 1656 и 1625 см^{-1} (амид I), а также сдвиг полосы поглощения при 1560 см^{-1} (амид II) в сторону 1554 см^{-1} . Наблюдаемые изменения находятся в хорошем согласии с данными рентгено-

структурного анализа (см. рис.1) и подтверждают вывод о формировании в пленке новой структурной организации хитина с меньшей степенью упорядоченности в сравнении со структурой исходного хитина. Отметим, что сам процесс растворения хитина в щелочном растворе не приводит к заметному омылению амидных групп полисахарида. Характерных полос поглощения групп NH_2 в области $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ [43] не наблюдается, что находится в хорошем соответствии с результатами, полученными другими авторами [40].

— Изучена растворимость хитина из панцирей североморской креветки в водных растворах NaOH с добавками мочевины и тиомочевины. Показано, что хитин лучше всего растворяется в тройной растворяющей системе, содержащей 10% NaOH, 5% мочевины и 5% тиомочевины. Полученные в указанной системе растворы полимера образуют термообратимые физические гели при их выдерживании при комнатной температуре.

— Из растворов способом мокрого формирования получены хитиновые пленки. С помощью методов Фурье-ИК-спектроскопии и рентгеновского рассеяния изучена их структурная организация. Показано, что структура хитина в регенерированных пленках менее упорядоченная в сравнении со структурой исходного хитина. Заметного омыления хитина в процессе его растворения не происходит.

Библиографический список

1. Khor E. // Current Opinion in Solid State a. Mater. Sci. 2002. V.6. № 4. — P.313.
2. Kurita K. // Mar. Biotechnol. 2006. V.8. № 3. — P.203.
3. Hirano S. // Polymer Int. 1999. V.48. № 8. — P.732.
4. Rathke T.D., Hudson S.M. // Polymer Rev. 1994. V.34. № 3. — P.375.
5. Paul W., Sharma C.P. // STP Pharma Sci. 2000. V.10. № 1. — P.5.
6. Yusof N.L., Wee A. e.a. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2003. V.66. № 2. — P.224.
7. Sudha P.N., Gomathi T. e.a. // Adv. in Food a. Nutrition Res. 2014. V.73. — P.103.
8. Sudha P.N., Aisverya S. e.a. // Adv. in Food a. Nutrition Res. 2014. V.73. — P.145.
9. Kumar M.N., Muzzarelli R.A. e.a. // Chem. Rev. 2004. V.104. № 12. — P.6017.
10. Kobayashi Y., Nishiyama M. e.a. // Proceeding of the International Conference, 2d. Jpn Soc Chitin Chitosan,

- Tattori, Japan. 1982. — P.244.
11. Austin P.R. // Orlando: Academic Press, Inc. 1984.— P.227.
12. Tamura H., Hamaguchi T., Tokura S. // Adv. in chitin sci. 2003. V.7. — P.84.
13. Vincendon M. In: Karniki S.Z., editor, Chitin world. Bremerhaven. Germany: Wirtschaftsverlag NW, 1994.— S.91.
14. Pillai C.K.S., Paul W., Sharma C.P. // Progr. in Polymer Sci. 2009. V.34. № 7. — P.641.
15. Capozza R.C. US Pat. 3989535, 1976.
16. Xie H., Zhang S., Li S. // Green Chem. 2006. V.8. № 7. — P.630.
17. Wu Y., Sasaki T. e.a. // Polymer. 2008. V.49. № 9. — P.2321.
18. Bochek A.M., Murav'ev A.A. e.a. // Rus. J. Appl. Chem. 2012. V.85. № 11. — P.1718.
19. Sannan T., Kurita K., Iwakura Y. // Makromol. Chem. 1975. V.176. № 4.— P.1191.
20. Sannan, T., Kurita K., Iwakura Y. //Makromol. Chem. 1976. V.177. № 12. — P.3589.
21. Tokura S. e.a. // Polymer J. 1983. V.15. № 6. — P.485.
22. Hirano S. // Methods in Enzymology. 1988. V.161. — P.408.
23. Dong Y., Wu Y. e.a. // Europ. Polymer J. 2001. V.37. № 8. — P.1713.
24. Zheng H., Zhou J. e.a. // J. Appl. Polymer Sci. 2002. V.86. № 7. — P.1679.
25. Zhang L., Guo J., Du Y. // J. Appl. Polymer Sci. 2002. V.86. № 8. — P.2025.
26. Zhou D., Zhang L. e.a. // Water Res. 2004. V.38. № 11. — P.2643.
27. Xiaogang L., Zhang L. // Food Res. Intern. 2013. V.52. № 1. — P.387.
28. Zhou J., Zhang L. // Polymer J. 2000. V.32. № 10. — P.866.
29. Hu X., Du Y. e.a. // Carbohydrate Polymers. 2007. V.70. № 4. — P.451.
30. Chang C., Chen S., Zhang L. // J. Mater. Chem. 2011. V.21. № 11. — P.3865.
31. Ding B., Cai J. e.a. // J. Mater. Chem. 2012. V.22. № 12. — P.5801.
32. Tang H., Chang C., Zhang L. // Chem. Eng. J. 2011. V.173. № 3. — P.689.
33. Terbojevich M., Carraro C. e.a. // Carbohydr. Res. 1988. V.180. № 1. — P.73.
34. Qi H., Chang C., Zhang L. // Cellulose. 2008. V.15. № 6. — P.779.
35. Zhang L., Ruan D., Gao S. // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics. 2002. V.40. № 14. — P.1521.
36. Jin H., Zha C., Gu L. // Carbohydr. Res. 2007. V.342. № 6. — P.851.
37. Yen M.T., Yang J.H., Mau J.L. // Carbohydr. Polymers. 2009. V.75. № 1. — P.15.
38. Feng F., Liu Y., Hu K. // Carbohydr. Res. 2004. V.339. № 13. — P.2321.
39. Liu Y., Liu Z. e.a. // Carbohydr. Polymers. 2008. V.72. № 2. — P.235.
40. Liu T., Li B. e.a. // Carbohydr. Polymers. 2010. V.82. № 3. — P.753.
41. Rinaudo M. // Prog. Polymer Sci. 2006. V.31. — P.603.
42. Van de Velde K., Kiekens P. // Carbohydr. Polymers. 2004. V.58. — P409–416.
43. Afanas'eva N.V., Petrova V.A. e.a. // Polymer Sci. Ser. A. 2013. V.55. № 12. — P.738.