

УДК 541.64.536.7+542.952

ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Г. С. Петросян¹, Д. Л. Ерицян¹, И. Н. Сиреканян², М. Л. Ерицян²

¹ Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци

² Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна

Исследовано образование взаимопроникающих сеток (ВПС) путем совмещения водных растворов определенных концентраций поливинилового спирта (ПВС) и хитозана (Хт). Установлено, что степень образования ВПС между ПВС и Хт зависит от степени растворения полимерных цепей в воде. Показано, что «идеальный» состав ВПС получается при совмещении разбавленного водного раствора ПВС (0.25%-ый раствор) с 2%-ым водным раствором Хт. Выявлено влияние кислотности среды, а также концентрации NaCl на состав образовавшихся ВПС.

Ключевые слова: хитозан, взаимопроникающая сетка, полимер, поливиниловый спирт, макромолекула.

Для исследования полимерных материалов прикладного назначения требуется выявление важных свойств по совмещающей способности с различными растворами полимеров и смол. Известно, что физико-механические и технологические свойства композиционных материалов различного назначения непосредственно связаны со степенью совместимости ингредиентов, входящих в состав композиций [1]. Совмещение считается «идеальным», когда полимерные макроцепи в растворе полностью раскрыты и, приближаясь друг к другу, происходит их взаимопроникновение. Этому способствует наличие реакционноспособных функциональных групп в этих молекулах. Такое взаимопроникновение макромолекул может происходить только в присутствии «хороших» растворителей [2; 3]. Следует отметить, что композиционные материалы, в которых составляющие имеют «идеальную» совместимость, проявляют высокие физико-механические, технологические свойства, а также светостойкость, тропикостойкость и другие важные свойства, по сравнению с композициями такого же назначения, в которых отсутствует хорошая совместимость между соответствующими ингредиентами. Композиционные материалы, которые предназначены для склеивания целлюлозных материалов или используются в качестве лаков и грунтов, должны отличаться высокими физико-механическими показателями и тропикостойкостью.

Для склеивания деревянных материалов в основном используются водные эмульсии и латексы. Для этих целей часто

используются поливинилацетатные водные дисперсии (ПВДА), модифицированные ПВС [4]. Несмотря на то, что клей на основе ПВАД образует клеевой шов с высокими физико-механическими показателями, в тропических условиях или в присутствии воды резко теряет прочность что в результате приводит к его разрушению.

Работы, направленные к созданию водостойких клеев на основе ПВАД, существенно расширяют области их использования.

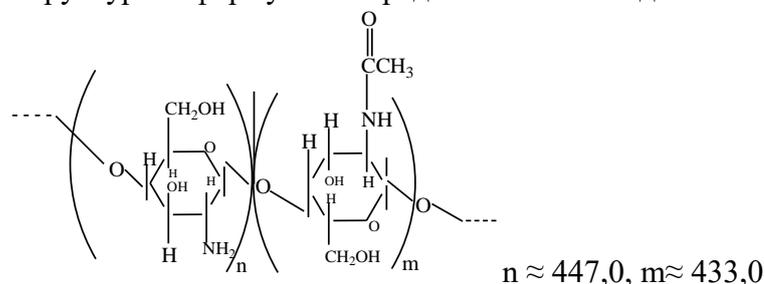
По водостойким клеям на основе ПВАД имеется достаточно много работ, среди которых следует выделить [5–7]. Из литературы следует, что для получения водостойких клеев на основе ПВАД наиболее перспективными модификаторами являются водорастворимые соединения, содержащие реакционноспособные функциональные группы $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и др.

В данной статье рассматривается возможность получения высокоэффективных модификаторов для ПВАД, с целью разработки водостойких клеев и лаковых покрытий на их основе для материалов из целлюлозы. Такими модификаторами могут служить взаимопроникающие сетки (ВПС), полученные совмещением водных растворов поливинилового спирта (ПВС) и хитозана (Хт).

Ниже описываются условия получения ВПС с изучением их составов.

Содержание свободных $-NH_2$ групп в Хт составляет 45%, а ацетамидные группы 55%. Хт такого функционального состава образуется при растворении деацетилированного 90%-ого хитозана в воде содержащей 0.33 м/л уксусной кислоты и 0.3 м/л NaCl.

Структурная формула Хт представляется в виде:



Во всех опытах с водными растворами ПВС разных концентраций совмещали 2%-ый водный раствор Хт. Для эксперимента были использованы 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; 10.0 процентные водные растворы ПВС.

В табл. 1 приводится состав образовавшихся полиассоциатов (ВПС) в зависимости от процентного состава ПВС. Использован ПВС со средней молекулярной массой равной 76 кДа, в котором содержание остаточных ацетатных групп составляет не более 0,5%.

Состав ВПС на основе ПВС и Хт

Мольное соотношение Вc*/Гл**	Мольное соотношение Вc/Гл	ПВС, вошедший в состав полиассоциатов, %	Найденный элементный состав полиассоциатов (взаимопроникающих сеток)		
			С	Н	N
0.25	1.0	-	48.0	7.0	6.3
0.5	1.33	15.0	48.4	7.4	5.6
1.0	2.0	50.0	49.1	7.5	5.2
2.5	3.3	52.0	49.8	7.8	4.4
5.0	6.67	70.0	51.2	8.3	3.0

Примечание! * винилспиртовые звенья в ПВС, ** сумма гликозидных и гликозаминных звеньев в Хт.

Как следует из табл. 1, с повышением концентрации ПВС значительно снижаются степени взаимопроникновения макроцепей. Это объясняется тем, что с повышением концентрации ПВС существенно снижается степень раскрытия макроцепей полимера в воде и, с закручиванием макромолекулы, затрудняется образование полиассоциатов между Вc звеньями ПВС и Гл звеньями Хт.

Из вышеизложенного следует, что для получения «идеальных» ВПС (полиассоциатов) необходимым удовлетворяющим условием является полное раскрытие полимерных макромолекул с доведением до минимума препятствия взаимодействия реакционноспособных функциональных групп.

Из табл.1 также следует, что «идеальные» ВПС образуются только в том случае, когда концентрация винил-спиртовых звеньев (Вс) в ПВС в четыре раза больше, чем Гл звеньев в Хт. Это возможно только в том случае, когда 0,5%-ый водный раствор ПВС совмещается с 2%-ым водным раствором Хт.

В дальнейшем, при заданных концентрациях ПВС и Хт, проведено исследование их совмещения с образованием ВПС при различных рН реакционной среды. Совмещались 2%-ые водные растворы ПВС и Хт.

Примерную структуру ВПС, образующихся между ПВС и Хт, можно представить в следующем виде:

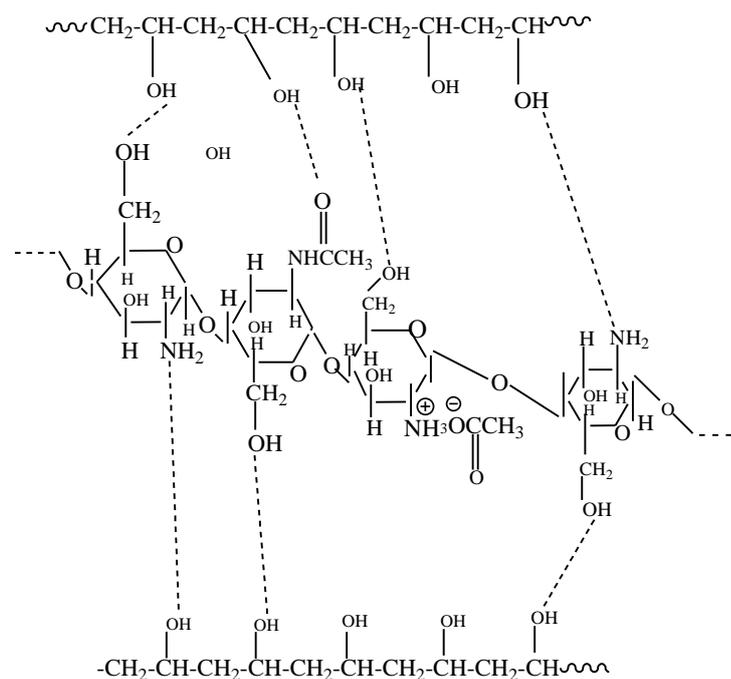
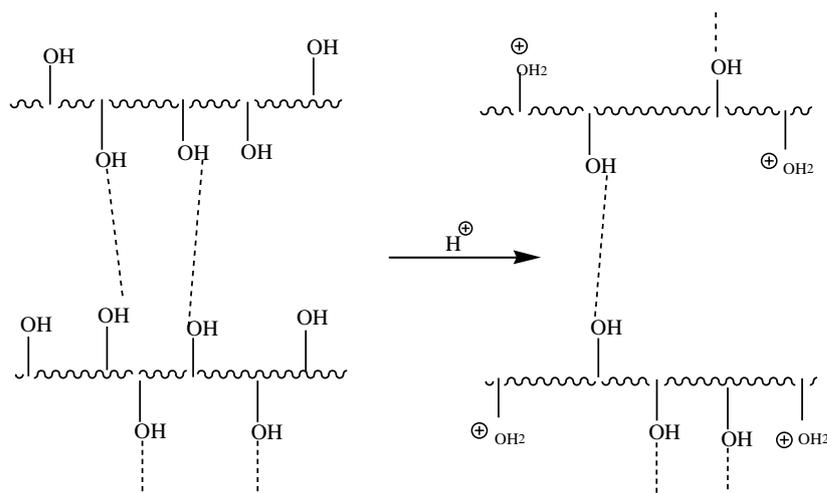


Таблица 2

Влияние pH среды на состав взаимопроникающих сеток

pH реакционной среды	Мольное соотношение Вс/ Хт в взаимопроникающих сетках	Содержание ПВС, не вошедший в состав ВПС, %	Найденный элементный состав ВПС		
			С	Н	N
4.0	2.05	38.0	49.0	7.5	5.2
3.5	2.5	47.5	49.5	7.6	4.7
2.5	3.3	59.0	49.8	7.7	4.3
2.0	5.1	68.0	50.8	8.1	3.4
1.0	6.3	75.0	52.9	7.0	2.3

Из табл. 2 вытекает, что при определенном соотношении Вс и Гл звеньев в ПВС и Хт, с повышением кислотности водных растворов указанных полимеров симбатно снижается степень взаимного проникновения макромолекул ПВС и Хт. Это, по-видимому, связано с отрицательным влиянием глубины протонизации Вс звеньев в ПВС на степень раскрытия полимерных цепей в водной среде. Вышеизложенное схематически можно представить в следующем виде:



В результате протонизации ПВС существенно снижается концентрация OH функциональных групп, ответственных за образование ВПС при совмещении водных растворов ПВС и Хт. Протонизация приводит также к изменению конформации ПВС, переводя его в глобулярное состояние.

Далее исследовано совмещение водных растворов ПВС с хитозаном и образование полиассоциатов между ними в присутствии различных концентраций NaCl , при значении pH растворов равным 4.0.

Таблица 3

Влияние концентрации NaCl на состав ВПС

[NaCl] м/л	Количество хитозана вошедшего в состав ВПС	Найденный элементный состав ВПС		
		С	Н	N
0.3	50.0	48.9	7.5	5.2
0.45	40.0	49.4	7.6	4.8
0.5	33.0	49.8	7.8	4.5
0.8	21.0	51.7	5.8	3.5
1.0	8.0	52.5	8.6	2.0

Не трудно заметить, что с повышением концентрации NaCl в смеси растворов ПВС и Хт при постоянной pH реакционной среды существенно снижается образование полиассоциатов между ПВС и Хт.

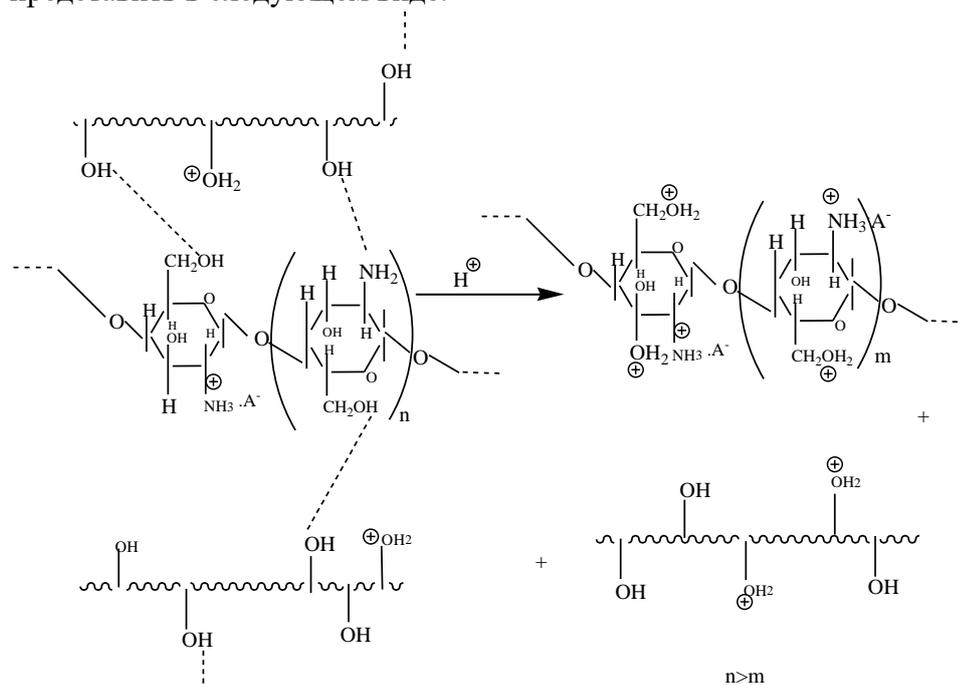
Таким образом, проведенные исследования дают нам возможность подбирать оптимальный состав водных растворов ПВС и Хт, которые обеспечивают «идеальную» совмещаемость этих полимеров, что очень важно для их использования при получении

композиционных материалов на основе водной дисперсии ПВАД. Последняя обеспечивает водостойкость клеевого шва и лаковых покрытий.

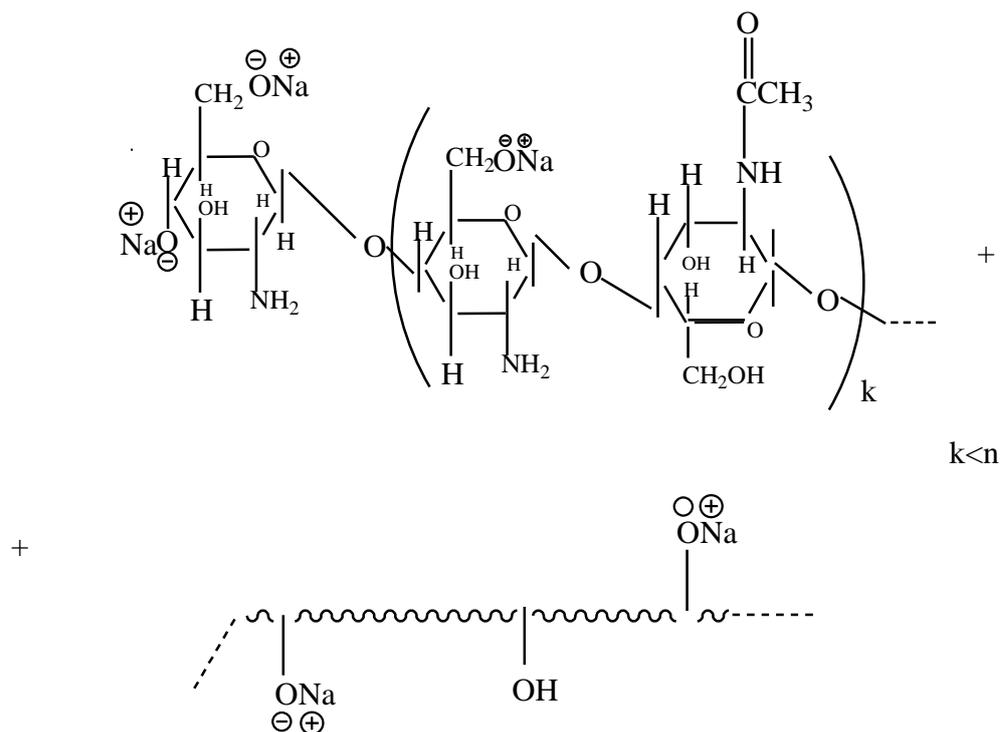
Независимо от мольного соотношения совмещенных водных растворов ПВС и ХТ, полученные ВПС исследовались методом ИК-спектроскопии. Следует отметить, что независимо от их состава, ВПС практически нерастворимы в воде. ИК-спектры указанных сеток исследованы в виде пленок полученных на призмах CaF_2 . Практически во всех образующих ИК-спектрах ВПС четко обнаруживается широкая полоса поглощения в областях $3350\text{--}3480\text{ см}^{-1}$, подтверждающая наличие ассоциации между --OH группами как в макромолекулах ПВС и ХТ, так и между указанными группами отдельно взятых макромолекул. Поглощения в областях $1638\text{--}1655\text{ см}^{-1}$ говорит в пользу наличия ацетамидной группы (--NH--C(O)CH_3) в ХТ.

Независимо от состава ВПС, они разрушаются при их кипячении в водных растворах минеральных кислот и оснований. Для этого использованы 30%-ый водный раствор NaOH и 10%-ый водный раствор HCl .

Схему разрушения под воздействием кислот и оснований можно представить в следующем виде:



Разложение полиассоциатов под воздействием оснований приводит к образованию полианионов:



Следует отметить, что под воздействием водных растворов кислот и оснований разрушаются не только полиассоциаты, но и макромолекула Хт [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры ВПС сняты на приборе UR-20. Элементный состав ВПС определен традиционным объемным анализом и на атомно-абсорбционном спектрометре модели AAS-3. Использован ПВС с мол. массой 76 кДа с остаточными ацетатными группами до 0.5%. Использован водорастворимый Хт с мол. массой 160 кДа производства ЗАО «Биопрогресс» (Биокомбинат Московской области Щелковского р-на).

Приготовление 2%-ого водного раствора Хт. 2 г Хт растворяют в 98.0 г дистиллированной воды, содержащей 0.33 моль·л⁻¹ уксусной кислоты и 1.3 моль·л⁻¹ NaCl.

Получение ВПС на основе ПВС и Хт. Водный раствор ПВС с концентрациями, приведенными в табл. 1, интенсивно перемешивая совмещают с 2%-ым водным раствором Хт. Затем, не прекращая перемешивание, температуру смеси доводят до 55–60 °С. Образовавшийся ВПС из реакционной среды переходит в осадок, после чего осадок фильтруют и неоднократно промывают теплой (45–50 °С)

дистиллированной водой. Сушат под вакуумом (1.2-2 мм рт. ст.) при 50–60 °С до постоянной массы.

По вышеуказанному способу получен также ВПС с совмещением 2%-ых водных растворов ПВС и Хт в присутствии различных концентраций уксусной кислоты (табл. 2) и NaCl (табл. 3).

Разрушение ВПС. Измельченное расчетное количество ВПС вводят в реактор, содержащий 30%-ый водный раствор NaOH. Затем при перемешивании температуру смеси доводят до 65–70 °С. Перемешивание продолжают до образования прозрачного раствора. Затем раствор нейтрализуют до $pH \approx 7$, после чего наблюдается высаживание Хт в виде хлопьев. Раствор фильтруют и из фильтрата высаживают ПВС этиловым спиртом.

Список литературы

1. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи, создание и применение. М.: «Химия», 1983. 256 с.
2. Сергеева Л.М., Горбач Л.А. // Успехи химии. 1966, Т. 65, №4. С. 367–376.
3. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979. 160 с.
4. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М.: «Химия», 1976. 497 с.
5. Ерицян М.Л., Карамян Р.А., Неговорина Г.Г., Сардарян Н. А.. Клеевые композиции. А. С. СССР. РА. бюлетень избр. №9, М. Кл. С 091j3/14.
6. Норавян А.О., Карамян Р.А., Мкртчян Р.Т., Ерицян С.К., Ерицян М.Л. // Ученые записки ЕГУ, 2003, №1, с. 65.
7. Норавян А.О., Карамян Р.А., Ерицян М.Л. // Химический журнал Армении, 2003, Т. 57. № 3. с 106.
8. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Федосеев В.Б. // Вестник Нижегородского государственного университета им. Лобачевского, 2008, №4, с. 59–64.

INTERPENETRATING WATER-SOLUBLE POLYMERS

G.S. Petrosyan, D.L. Yeritsyan, I.N. Sirekanyan, M.L. Yeritsyan

Armenian State Pedagogical University after Kh. Abovyan
Armenian State Medical University after Mk. Heratsi c. Yerevan

The formation of interpenetrating grids by combination of water solutions with specific concentrations of polyvinyl alcohol and chitosan was investigated. It was established that the degree of interpenetration between polyvinyl alcohol and chitosan depends on the degree of dissolution of polymer chains in water. It was shown, that the «ideal» structure of interpenetrating grids can be obtained by combining the dilute aqueous solution of polyvinyl alcohol (0,25%) with the 2% aqueous solution of chitosan. The effect of the medium acidity and concentration of NaCl on the structure of the resulting interpenetrating grids was detected.

Keywords: *Chitosan, interpenetrating grid, polymer, polyvinyl alcohol, macromolecule*

Об авторах:

ПЕТРОСЯН Гайане Сережаевна – заведующая поликлиникой при Ереванском государственном медицинском университете, e-mail: gpetrosyan@gmail.com

ЕРИЦЯН Давид Леонович – научный сотрудник кафедры фармакологии Ереванского государственного медицинского университета, e-mail: davyeritsyan@gmail.com

СИРЕКАНЯН Инесса Норайровна – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры химии и методики ее преподавания Армянского государственного педагогического университета, e-mail: inessasirekanyan@yahoo.com

ЕРИЦЯН Межлум Леонович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и методики ее преподавания Армянского государственного педагогического университета, e-mail: mejлум-yeritsyan@rambler.ru