

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.6:62-278

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА И СУЛЬФОЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2013 г. Ю. Г. Баклагина, С. В. Кононова, В. А. Петрова, Е. В. Кручинина, **Л. А. Нудьга**,
Д. П. Романов*, В. В. Клечковская**, А. С. Орехов**, А. В. Богомазов***, С. Н. Архипов***

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

E-mail: membrane@hq.macro.ru

** Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург*

*** Институт кристаллографии РАН, Москва*

**** ЗАО “Научные приборы”, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 26.06.2012 г.

Изучен процесс комплексообразования поликатиона хитозана и полианиона сульфоэтилцеллюлозы при получении полиэлектролитных симплексных мембран путем послойного нанесения раствора одного полииона на гелеподобную пленку другого. Методом рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа исследованы структурные характеристики формируемых мультислойных композитов, а также их составляющих. Предложена методика изучения структуры поверхностных слоев тонких полимерных пленок (15–20 мкм) с привлечением портативного дифрактометра ДИФРЕЙ-401. Показано, что последовательность нанесения слоев при формировании мембранных пленок не влияет на их структурные характеристики. В процессе образования полиэлектролитных комплексов вследствие взаимодействия между положительно заряженными группами хитозана ($-\text{NH}_3^+$) и отрицательно заряженными группами сульфоэтилцеллюлозы ($-\text{SO}_3^-$) в мультислойной пленке реализуется упаковка хитозановых цепей.

DOI: 10.7868/S0023476113020033

ВВЕДЕНИЕ

В ряде работ изучены комплексы хитозана с анионными полиэлектролитами природного происхождения, а также модифицированными природными и синтетическими полимерами. В [1] собраны данные, касающиеся получения, изучения и использования полиэлектролитных комплексов (ПЭК) в медицине, биотехнологии и пищевой промышленности.

Хитозан (ХЗ), являясь частично или полностью дезацетилированным производным природного полисахарида хитина, характеризуется свойствами, которые интересуют области биотехнологии и медицины [2]. Хитозан обладает не только уникальными физико-химическими и биологическими свойствами (биосовместимость, антимикробная активность и т.д.), но и способностью образовывать с другими полиэлектролитами нековалентные комплексы, что значительно расширяет область его практического применения. Представляют интерес работы, посвященные изучению комплексов ХЗ с биополимерами с целью направленного транспорта в организме человека различных биологически активных субстанций и пролонгированного высвобождения медицинских препаратов [3].

Огромное количество работ посвящено исследованию процессов взаимодействия ХЗ с полианионами при использовании различных способов комплексообразования. Для этих исследований применяются методы турбодиметрии, калориметрии, флуоресцентной поляризации и др., что позволяет изучить влияние величины рН и молекулярной массы ХЗ на уровень стабильности образуемых комплексов с белками (производными коллагена), ДНК, а также синтетическими поликислотами [1, 4]. ИК-спектроскопические данные подтверждают факт образования ионных и ковалентных связей в ПЭК [4]. Отмечается, что на структурные характеристики ПЭК влияет не только степень дезацетилирования ХЗ, но и его конформационное строение и, как следствие, взаимное расположение функциональных групп полимеров, участвующих в формировании комплекса.

В [5, 6] описан способ формирования мембран из ХЗ и сульфоэтилцеллюлозы (СЭЦ) в результате поверхностной реакции, протекающей при погружении влажной пленки одного из компонентов в раствор противоположно заряженного полииона. Авторами высказано предположение, что в процессе формирования мембраны образовывалась интермолекулярная полимерная сетка, узлы связывания в которой соответствовали местам

контактов противоположно заряженных ионов ПЭК. Плотность расположения узлов определяла размер ячейки сетчатой структуры. Мембраны характеризовали по величине набухания, которая увеличивалась в соответствии с размером ячеек сетчатой структуры ПЭК. Эта величина зависит от степени дезацетилирования ХЗ, количества сульфэтильных групп в СЭЦ и концентрации узлов связывания. При снижении значений этих параметров у ХЗ и СЭЦ, а также при снижении концентрации их растворов можно увеличить размер ячеек сетки ПЭК, что способствует росту степени набухания мембраны. Напротив, при увеличении степени замещения ХЗ и СЭЦ и концентрации полимерных растворов размер ячеек сетки ПЭК уменьшается, снижая величину набухания.

Вместе с тем отмечено, что данная характеристика мембран коррелирует с первапорационными свойствами при разделении спирто-водных смесей (этиловый спирт–вода; изопропиловый спирт–вода). В случае, когда разделяемые молекулы не превышают размер набухшей полимерной сетки, они проникают через мембрану с близкими скоростями.

В [7], посвященной получению и свойствам пленок ХЗ и его ПЭК с карбоксиметилхитином (КМХТ), изучена зависимость механических, сорбционных и транспортных свойств мембран от состава ПЭК ХЗ–КМХТ. Показано, что при первапорационном разделении водно-органических смесей селективность мембран на основе ПЭК увеличивалась по мере приближения его состава к стехиометрическому, а также в результате проведения водно-температурной (до 200°C) обработки образцов. Отмечается, что полученные мембраны обладают специфической структурой, стабилизированной системой ионных и водородных связей, которая для некоторых составов ПЭК обеспечивала формирование более жесткого и хрупкого по сравнению с ХЗ материала. Согласно данным элементного анализа, соотношение углерода к азоту соответствовало используемому составу хитозана и КМХТ в ПЭК. ИК-спектры прогретых пленок ПЭК подтверждали предположение об образовании в комплексных частицах ковалентных сшивок в области амидных связей.

Изменение структуры пленок ПЭК в результате термообработки и частичной сшивки существенно влияет на их растворимость в различных средах. При этом наименьшим набуханием в воде, растворах NaCl и изопропилового спирта отличаются пленки, содержащие ПЭК стехиометрического состава. Деформационно-прочностные характеристики данного материала показывают, что он обладает лучшим комплексом физико-механических свойств по сравнению со свойствами образцов ХЗ [8, 9]. Отмечают, что мембраны на основе ПЭК ХЗ–КМХТ уступают по разделяющей способности

водно-органических смесей ПЭК-мембранам ХЗ с полиакриловой кислотой (ПАК). В [10, 11] это объясняется особенностью упаковки полимерных цепей. Наличие в цепи КМХТ двух объемных заместителей приводит к образованию структуры ПЭК меньшей плотности, чем плотность структуры ПЭК ХЗ–ПАК, несмотря на более высокую стерическую комплементарность сополиэлектролитов ХЗ и КМХТ. Однако прямые доказательства относительного различия структурных характеристик, наблюдаемых в пленках ПЭК ХЗ–КМХТ и ПЭК ХЗ–ПАК, в [7] отсутствуют. Не проанализированы также структурные изменения, происходящие с хитозаном и КМХТ или с хитозаном и ПАК при формировании ПЭК. О попытках изучения структурных характеристик неориентированных пленок ПЭК ХЗ–ПАК различного состава сообщается в [10]. Рентгенограммы пленок ПЭК нестехиометрического состава, сформированных из муравьино-кислых водных растворов смесей полиэлектролитов хитозана и ПАК, но обогащенных ПАК ($\gamma = 0.25–0.33$), характеризуются диффузным гало. На рентгенограммах ПЭК стехиометрического состава, но обогащенных ХЗ ($\gamma = 0.5$ или 0.67), кроме диффузного гало наблюдали слабый рефлекс с $d = 0.66$ нм, появление которого авторы объясняют наличием порядка в расположении фрагментов жестких цепей ХЗ, разделенных макромолекулами ПАК [10]. Следует отметить, что выводы о структуре полиэлектrolитного комплекса ХЗ–ПАК на основании рентгеновских данных, приведенных в этой работе, не убедительны.

В литературе нет ни одного сообщения, где были бы изучены структурные изменения, происходящие с полиэлектrolитными компонентами, участвующими в образовании комплекса, независимо от способа его формирования. Как правило, изучались и анализировались только свойства, а не структура пленок (хитозана и ПЭК на основе хитозана) или соответствующих мембран. Тем не менее транспортные свойства последних зависят от структуры каждого из формирующих мембрану слоев.

Особый интерес представляют пленки ПЭК, сформированные из полимерных противоионов на основе производных полисахаридов (хитин, целлюлоза), обладающих аналогичным стереорегулярным строением цепей, относительно высокой жесткостью, сильными межмолекулярными взаимодействиями и способностью образовывать прочные пленки, пригодные для создания на их основе мембран для жидкофазного разделения.

Известны работы по формированию мультислойных симплексных мембран, в основе которых лежат полимерные комплексы полиэлектrolитного типа [12–15]. Показано, что первапорационные мембраны данного типа отличаются высокой производительностью и селективностью

выделения полярных жидкостей и в первую очередь воды из сложных органических или водно-органических смесей. Исследования механизма избирательного транспорта полярных ионов через содержащие ПЭК мембраны до сих пор не привели к ясным представлениям о роли ПЭК в процессе разделения, поскольку они проводились при отсутствии информации о структуре комплекса. В то же время большой объем экспериментальных данных, отражающих влияние условий образования ПЭК на транспортные свойства пермембранных мембран, указывает на необходимость изучения диффузионной составляющей разделения, а следовательно и особенностей структуры, лимитирующих сопротивление слоев мембраны потоку транспортируемых веществ.

Цель настоящей работы — изучить процесс комплексообразования полиионов хитозана и сульфоэтилцеллюлозы при получении полиэлектролитных мембран методом послойного нанесения раствора одного полииона на гелеподобную пленку другого, а также структуры формируемых слоев с привлечением рентгеноструктурных исследований, сканирующей электронной микроскопии и ЭДС микроанализа.

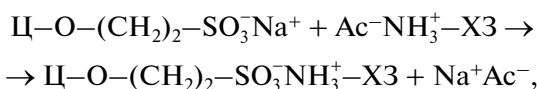
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ХЗ с молекулярной массой 172 кДа и степенью дезацетилирования 80%, полученный из панцирей крабов (ОАО Биопрогресс, Москва). В качестве полианиона использовали образцы СЭЦ (ММ 9 и 40 кДа) со степенью замещения по гидроксилам 40, 80 или 100 сульфоэтильными группами в расчете на 100 ангидроглюкозных звеньев полимера.

Синтез СЭЦ проводился в две стадии без выделения промежуточного продукта по реакции присоединения при использовании в качестве алкилирующего реагента винилсульфоната натрия [16]. Степень замещения при образовании сульфоэтиловых эфиров целлюлозы рассчитывали по данным элементного анализа (% S). Характеристическую вязкость СЭЦ определяли в 6%-ном водном растворе едкого натра, а молекулярную массу СЭЦ рассчитывали по формуле

$$[\eta] = 2.68 \times 10^{-4} \times M^{0.95} [17].$$

Для получения ПЭК готовили 2%-ные растворы ХЗ в 2%-ном растворе уксусной кислоты (УК) в воде и 2%-ный раствор СЭЦ в воде. Полиэлектролитные комплексы ХЗ–СЭЦ образовывались за счет электростатического взаимодействия разноименно заряженных групп СЭЦ и ХЗ:



где Ac — (CH₃COO⁻); Ц, ХЗ — целлюлозная и хитозановая цепи полимеров.

Полиэлектролитные комплексы получали двумя методами (послойное нанесение растворов полиионов и смешение их растворов). Метод послойного формования заключается в нанесении раствора полииона (2%-ного раствора ХЗ в 2%-ном растворе УК) на уравновешенную стеклянную подложку, сушке его до гелеобразного состояния и последующем нанесении раствора противоиона (2%-ного раствора СЭЦ в воде) и сушке пленки при комнатной температуре. Меняли также порядок нанесения слоев, формируя ПЭК типа СЭЦ–ХЗ и ХЗ–СЭЦ. Получаемые таким образом комплексные пленки (толщиной 15–30 мкм) представляли собой трехслойную систему и содержали ХЗ, СЭЦ и нерастворимый ПЭК-слой, образующийся на границе раздела фаз двух полиионов. Прогревание такой пленки в течение одного часа при 100°C способствует переводу ХЗ в нерастворимое в воде состояние, что дает возможность снять водорастворимый слой СЭЦ путем длительной экстракции водой и проанализировать структуру ПЭК. Таким способом получены два типа образцов: трехслойные, содержащие слой ХЗ, полиэлектролитного комплекса и сульфоэтилцеллюлозы (ХЗ–ПЭК–СЭЦ), и двухслойные (ХЗ–ПЭК) или (ПЭК–ХЗ), в которых слой СЭЦ удален.

Второй способ формирования стехиометрического нерастворимого комплекса основан на смешивании 2%-ных растворов полиионов (ХЗ и СЭЦ) в эквимолярном соотношении. Растворы перемешивали в течение 30 мин, нерастворимый ПЭК отделяли от растворителя, промывали 2%-ным раствором УК в воде, водой, обезвоживали ацетоном, сушили в вакууме и прогревали в течение 1 ч при 100°C.

Рентгеновское исследование пленок хитозана, СЭЦ и полиэлектролитных комплексов проводили на установке ДРОН-3М и дифрактометре Дифрей-401 (ЗАО “Научные приборы”, Санкт-Петербург). Использовалось излучение медной мишени, фильтрованное никелем. Пленки на Дифрей-401 помещались на специально сконструированную кювету, фиксируемую с помощью микрометрического винта на столике с тремя степенями свободы. Это позволяет расположить образец так, чтобы поверхность мембраны находилась в плоскости отражения псевдоскользющего рентгеновского луча [18]. Исследование морфологии поверхностей и химического состава пленок проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D (FEI, USA), оборудованном детектором рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDAX, USA).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а приведены дифрактограммы, полученные на установке ДРОН-3М методом отражения от полиэлектролитных образцов, сформиро-

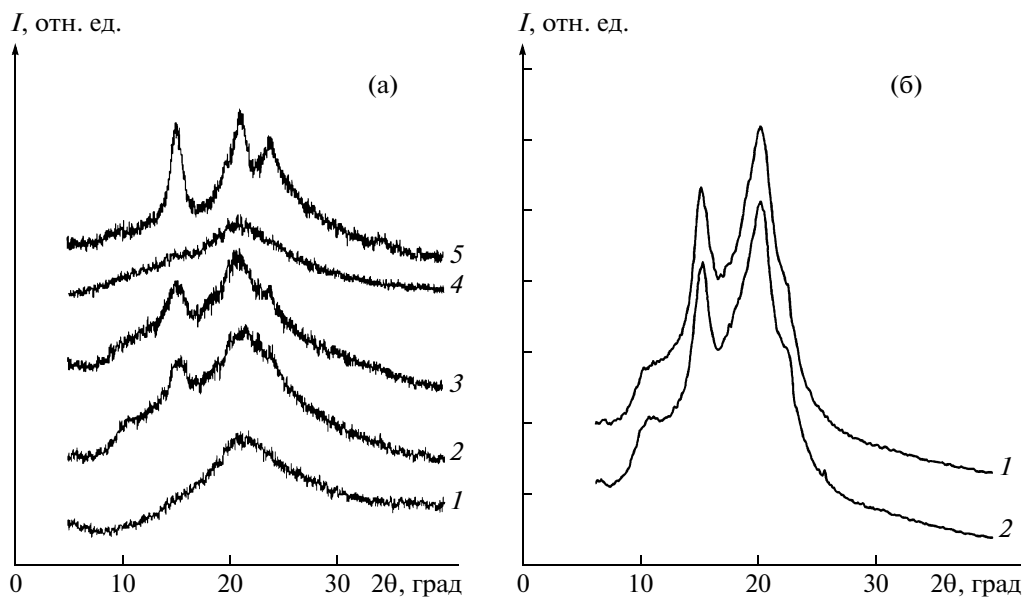


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные на ДРОН-3М методом отражения (а): 1 – от образцов, сформированных при эквимолярном смешивании в растворе; 2, 3 – методом послойного нанесения в различной очередности растворов ХЗ и СЭЦ_{сз=80} с последующим отмыванием СЭЦ и образованием двухслойных пленок: 2 – ПЭК–ХЗ; 3 – ХЗ–ПЭК. Кривая 4 характеризует пленку исходного ХЗ-слоя, 5 – после его гидротермальной обработки в течение 20 мин при 180°C. Дифрактограммы, полученные на ДИФРЕЙ-401 методом отражения от двухслойных пленочных образцов (б): 1 – ПЭК–ХЗ и 2 – ХЗ–ПЭК.

ванных двумя способами. Дифракционная кривая 1 характеризует аморфную структуру ПЭК, полученного путем смешивания 2%-ных растворов полиионов: водно-уксусного (для ХЗ) и водного (для СЭЦ_{сз=80}) в эквимолярном соотношении. Дифрактограммы пленок ПЭК–ХЗ и ХЗ–ПЭК (рис. 1а, кривые 2 и 3), сформированных методом послойного нанесения растворов полиионов (ХЗ и СЭЦ_{сз=80}) на стеклянную подложку с последующим удалением водорастворимого слоя СЭЦ_{сз=80}, указывают на образование в этих двухслойных образцах упорядоченных структур. В процессе сушки и последующего часового прогрева при 100°C комплексной пленки из ХЗ и СЭЦ_{сз=80} с высокой плотностью зарядов (80/80) возникают слои специфической структуры. Естественно предположить, что формирование полиэлектролитного комплекса ХЗ–ПЭК (рис. 1а, кривая 3) сопровождается конформационными изменениями в цепях полимеров, составляющих ПЭК, созданием между ними системы ионных и водородных связей, а также образованием ковалентных амидных сшивок при дегидратации межцепных солевых связей. Можно видеть, что положение рефлексов, наблюдаемых на обеих дифракционных кривых, аналогично и соответствует рефлексам кристаллического ХЗ, приведенным в [19, 20]. Схема расположения таких рефлексов получена в процессе изучения ХЗ-пленок, подвергнутых ориентационной вытяжке в воде при 95°C и затем закристаллизованных гидротермальным спосо-

бом при 190°C [19]. Авторы отмечают, что наличие рефлекса в области углов отражения $2\theta = 10^\circ$ и его исчезновение после термообработки пленки объясняются присутствием между цепями молекул воды, располагающихся в ХЗ вдоль кристаллографической плоскости (010).

Четкое доказательство кристаллизации ХЗ-составляющей в полиэлектролитных пленках ПЭК–ХЗ или ХЗ–ПЭК при послойном нанесении растворов одного полииона на гелеподобную пленку другого можно видеть на рис. 1а при сравнении кривых 4 и 5. Кривая 4 характеризует структуру исходной ХЗ-пленки. Кривая 5 получена от этой же пленки после ее гидротермальной обработки в течение 20 мин при 180°C, что способствовало кристаллизации ХЗ-образца.

Таким образом, при съемке на установке ДРОН-3М методом отражения от поверхности двухслойных пленок ХЗ–ПЭК, ПЭК–ХЗ и ХЗ-пленки после ее гидротермальной кристаллизации наблюдали рефлексы в области углов отражения $2\theta = 15^\circ, 20^\circ-21^\circ$ и $23^\circ-24^\circ$, которые характеризуют кристаллическую структуру ХЗ. Это неожиданный результат, так как на основании литературных данных можно предположить, что ПЭК, сформированный в процессе межмолекулярных контактов хитозана с СЭЦ, может иметь свою независимую от них структуру.

Следующий этап исследований связан с использованием разработанной авторами статьи методики изучения структуры поверхностных слоев

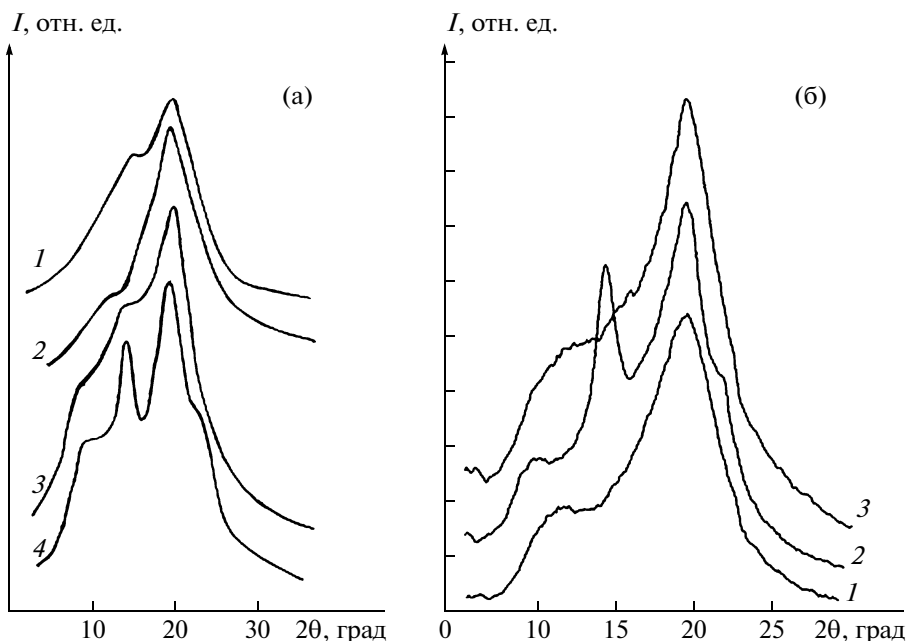


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные на ДИФРЕЙ-401 методом отражения: а – от пленок ХЗ (1), СЭЦ (2), композитной трехслойной пленки СЭЦ_{сз=80}–ПЭК–ХЗ (3) и двухслойной пленки ПЭК–ХЗ после ее промывания водой (4); б – от полиэлектролитных пленок, сформированных при послойном нанесении на пленку ХЗ растворов СЭЦ, различающихся соотношением $(-\text{SO}_3^-)/(-\text{NH}_3^+)$ – 40/80 (1), 80/80 (2) и 100/80 (3).

очень тонких полимерных пленок (15–20 мкм) с применением дифрактометра ДИФРЕЙ-401. На рис. 1б приведены дифрактограммы пленочных образцов ПЭК–ХЗ (кривая 1) и ХЗ–ПЭК (кривая 2), полученные методом отражения псевдоскользющего рентгеновского луча от их поверхностей [18]. Анализ дифракционных картин свидетельствует более четко, чем в случае измерения на ДРОН-3М, что независимо от последовательности нанесения слоев при формировании пленок из растворов ХЗ и СЭЦ_{сз=80} их структурные характеристики идентичны. Дифрактограммы на рис. 1б свидетельствуют, что реализация полиэлектролитных контактов и образование пленок ПЭК–ХЗ или ХЗ–ПЭК сопровождаются аналогичными конформационными изменениями, приводящими к кристаллизации ХЗ-цепей. Наблюдаемое в области углов отражения $2\theta = 10^\circ$ небольшое различие на дифракционных картинах может быть объяснено присутствием в образце ХЗ–ПЭК молекул воды между цепями в структуре ХЗ [19, 20].

На рис. 2а приведены дифрактограммы другой серии образцов, полученные на ДИФРЕЙ-401 методом отражения, в том числе от исходных пленок ХЗ (кривая 1) и СЭЦ_{сз=80} (кривая 2), а также трехслойной композитной пленки СЭЦ_{сз=80}–ПЭК–ХЗ (кривая 3). После длительной промывки водой высушенного образца СЭЦ_{сз=80}–ПЭК–ХЗ (удаление слоя СЭЦ_{сз=80}) от его поверхности получена дифрактограмма, свидетельствующая о

кристаллизации образца ПЭК–ХЗ (кривая 4). Из рис. 2а видим, что кривая 4 отличается от дифрактограмм (кривые 1–3) наличием четырех рефлексов в области $2\theta = 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ$ и 23° , характеризующих верхний слой композитной пленки (ПЭК). Межплоскостные расстояния этих рефлексов ($d_1 = 0.85, d_2 = 0.59, d_3 = 0.43\text{--}0.44$ и $d_4 = 0.37\text{--}0.39$ нм) совпадают с межплоскостными расстояниями ромбической ячейки ХЗ с периодами элементарной ячейки $a = 0.824, b = 1.648, c = 1.039$ нм [19].

Для того чтобы изучить влияние ПЭК на морфологическое строение сформированных из ХЗ и СЭЦ_{сз=80} полиэлектролитных образцов различного состава, проведен анализ полученных дифракционных картин (рис. 1а, 1б и 2а). На дифрактограмме от пленки ХЗ (рис. 2а, кривая 1) наблюдаем широкий рефлекс в области углов отражения $10^\circ\text{--}25^\circ$ и проявляющийся на его фоне рефлекс слабой интенсивности при $2\theta = 14^\circ\text{--}16^\circ$. Дифракционная картина от пленки СЭЦ_{сз=80} (рис. 2а, кривая 2) подобна картине от ХЗ. Как отмечалось выше, при нанесении 2%-ного водного раствора СЭЦ на почти высушенный ХЗ-слой на границе раздела фаз происходит формирование ПЭК по схеме СЭЦ–ПЭК–ХЗ. Однако дифрактограмма, характеризующая поверхность трехслойной пленки (рис. 2а, кривая 3), почти не отличается от дифракционных картин исходных составляющих. Вместе с тем известно, что полимерные цепи СЭЦ, не участвующие в образовании ПЭК, легко растворяются и удаляются из

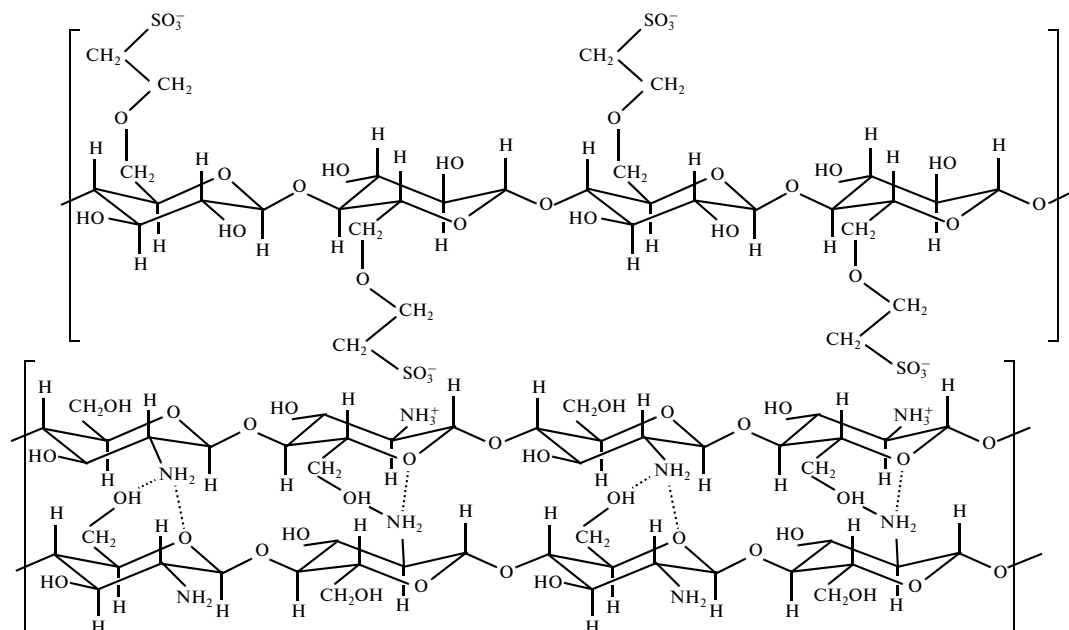


Рис. 3. Модельное представление формирования полиэлектrolитных контактов между положительно заряженными группами хитозана ($-\text{NH}_3^+$) и отрицательно заряженными группами ($-\text{SO}_3^-$) СЭЦ $_{\text{СЗ}}=80$, способствующих кристаллизации хитозана.

композитного образца в процессе промывки водой. Дифрактограмма такой пленки (рис. 2а, кривая 4) характеризует уже двухслойный образец ПЭК–ХЗ и указывает на образование в нем кристаллической структуры. При обратном порядке создания слоев на стеклянной подложке на границе двух фаз СЭЦ и ХЗ также формируется нерастворимый ПЭК-слой с образованием мультислойного композита ХЗ–ПЭК–СЭЦ и затем после водной промывки формируется двухслойный образец ХЗ–ПЭК. Дифракционные рефлексы, наблюдаемые на кривой 4 в области углов отражения 10° , 15° , 20° и 23° , характеризуют структуру верхнего слоя композитной пленки и соответствуют наиболее интенсивным рефлексам экваториальной области ориентированных образцов ХЗ после их гидротермальной обработки до $200\text{--}220^\circ\text{C}$ [19–25].

Почему происходит кристаллизация именно ХЗ-составляющей во время ее контакта с СЭЦ-цепями водного раствора СЭЦ? Это может быть связано с тем, что макроцепи ХЗ-слоя до формирования слоя ПЭК не обладали условиями для образования более упорядоченной надмолекулярной структуры, так как находились в термодинамически метастабильном и кинетически заторможенном состоянии. Предположим, что нанесение водного раствора СЭЦ на поверхность гелеподобной ХЗ-пленки способствует, как и гидротермальная процедура, дальнейшему набуханию системы, и полимерные сегменты ХЗ приобретают дополнительную кинетическую подвиж-

ность. В результате в процессе образования полиэлектrolитных контактов между положительно заряженными группами хитозана ($-\text{NH}_3^+$) и отрицательно заряженными группами ($-\text{SO}_3^-$) СЭЦ $_{\text{СЗ}}=80$ реализуется структурная упаковка ХЗ-цепей, модельное представление которой приведено на рис. 3. Максимальное количество таких контактов определяется степенью замещения обоих полиионов (80/80) и высокой структурной комплементарностью сополиэлектrolитов СЭЦ $_{\text{СЗ}}=80$ и ХЗ.

Таким образом, ПЭК-слой, образованный эквивалентным (80/80) соотношением положительно заряженных ХЗ-групп ($-\text{NH}_3^+$) и отрицательно заряженных групп ($-\text{SO}_3^-$) СЭЦ $_{\text{СЗ}}=80$, стимулирует кристаллизацию ХЗ. Однако, меняя количество сульфэтильных групп в цепи СЭЦ от 40 до 100, при сохранении степени дезацетилирования ХЗ (80), т.е. изменяя полиэлектrolитную сетку контактов, наблюдаем различные структурные характеристики у двухслойных композитных пленок ПЭК–ХЗ. На рис. 2б представлены дифрактограммы, полученные от образцов ПЭК, сформировавшихся из СЭЦ с разным количеством сульфэтильных групп (40; 80 и 100) и ХЗ при постоянном значении степени его дезацетилирования (80). Из рисунка видно, что с увеличением количества отрицательно заряженных групп ($-\text{SO}_3^-$) в 2 раза (от 40 до 80) наблюдается переход от мезоморфной структуры к кристалли-

Элементный состав поверхностных слоев пленки СЭЦ_{сз=80}-ПЭК-ХЗ до (исходный) и после обработки водой

Атом	Со стороны СЭЦ _{сз=80}				Атом	Со стороны ХЗ			
	Исходный		Отмытый			Исходный		Отмытый	
	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %		Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %
C	28	40	62	70	C	61	67	65	70
O	36	38	27	22	O	31	25	27	22
N	0	0	7.5	7	N	6.8	6.3	8	7.2
S	21	11	0.84	0.34	S	0	0	0	0
Na	14	11	0	0					

ческой (рис. 2б, кривые 1 и 2). Однако дальнейшее увеличение количества групп ($-\text{SO}_3^+$) до 100 способствует началу формирования более упорядоченной структуры (рис. 2б, кривая 3), чем в случае соотношения 40/80, но менее упорядоченной, чем у образцов с соотношением СЭЦ/ХЗ (80/80). Это может быть связано с изменением концентраций противоионов и характера реализации их взаимодействий в области полиэлектролитных контактов и, как следствие, плотности ПЭК сетки. Определить из рентгеновских данных, на какую глубину распространяется упаковка полимерных цепей ХЗ, не представляется возможным.

Поэтому образцы с соотношением СЭЦ/ХЗ (80/80) исследовали также в сканирующем электронном микроскопе, где с помощью ЭДС рент-

геновского микроанализа оценили элементный состав на поверхности образцов (таблица) и получили изображения поверхностей СЭЦ_{сз=80}-ПЭК-ХЗ и ПЭК-ХЗ (рис. 4). На рис. 4а-4в видно, что поверхность ПЭК имеет морфологию, отличную от морфологии СЭЦ и ХЗ. Элементный состав поверхностей пленки СЭЦ_{сз=80}-ПЭК-ХЗ (таблица) помимо углерода и кислорода со стороны ХЗ представлен атомами азота, а со стороны СЭЦ_{сз=80} – большим количеством атомов натрия и серы (в условиях эксперимента ион натрия сопроваждает сульфотильную группу). Натрий распределен неравномерно по поверхности, его концентрация выше в более светлых по контрасту областях (рис. 4а). Поверхность ХЗ достаточно гладкая (рис. 4б), элементный анализ показал

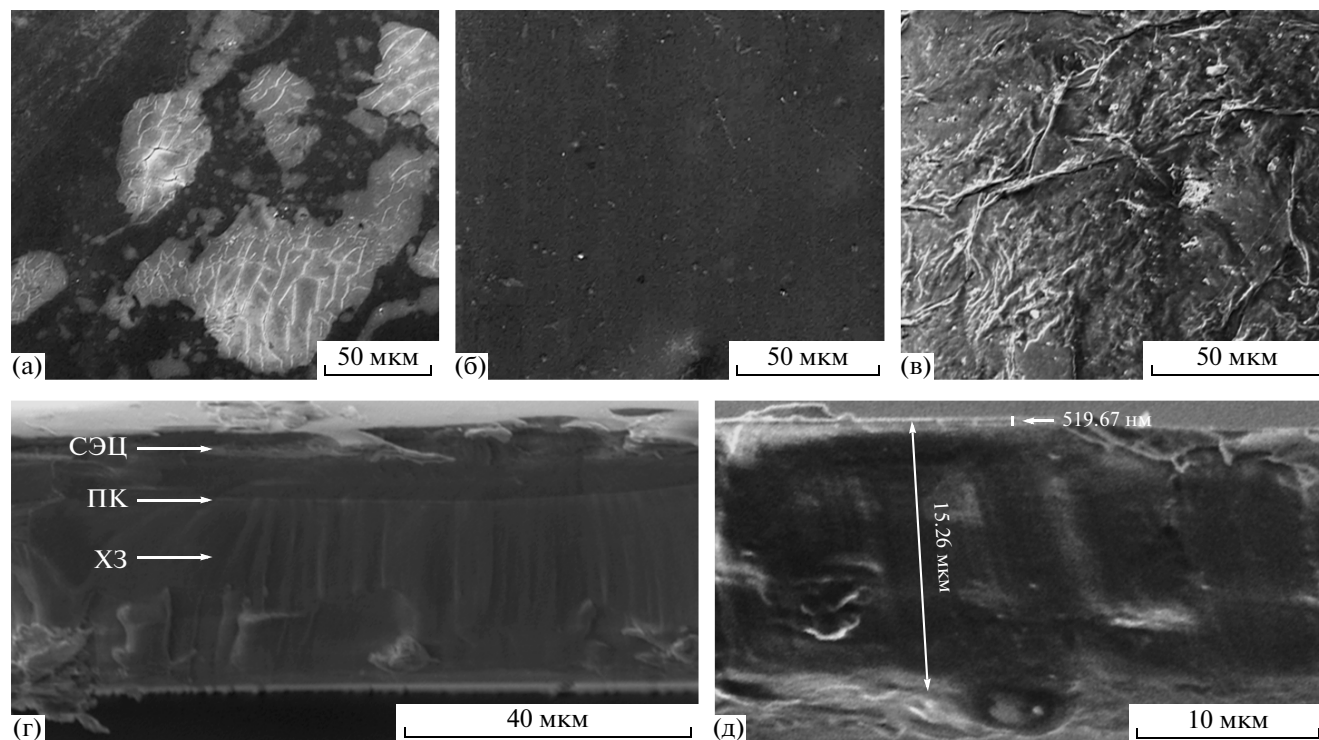


Рис. 4. Изображения, полученные в сканирующем электронном микроскопе от поверхности трехслойного образца СЭЦ_{сз=80}-ПЭК-ХЗ: а – со стороны СЭЦ_{сз=80}, б – со стороны ХЗ, в – со стороны СЭЦ_{сз=80} отмытого образца, г – изображения поперечного скола пленки СЭЦ_{сз=80}-ПЭК-ХЗ, д – изображение скола отмытого образца.

присутствие только С, О и N. После длительного промывания водой данного образца СЭЦ_{сз=80}-ПЭК-ХЗ со стороны СЭЦ_{сз=80} (рис. 4в) наблюдалось исчезновение натрия, падение содержания атомов серы и присутствие азота (таблица), что (как и измененная морфология этой поверхности) свидетельствует о формировании в этой части образца ПЭК между разноименно заряженными группами ($-\text{NH}_3^+$) хитозана и ($-\text{SO}_3^-$) СЭЦ_{сз=80}. Элементный состав отмытого образца (ПЭК-ХЗ) со стороны ХЗ не изменился.

Для оценки толщины ПЭК слоя композитные пленки СЭЦ_{сз=80}-ПЭК-ХЗ и ПЭК-ХЗ замораживали в жидком азоте и готовили поперечные сколы. На изображениях сколов измеряли толщины каждого слоя (рис. 4г, 4д). Разница в толщине слоев ХЗ на рис. 4г и 4д связана с тем, что на рис. 4д представлено изображение от подобного образца, приготовленного в другом эксперименте. Измерения серии двухслойных пленок (ПЭК-ХЗ) или (ХЗ-ПЭК) показали, что толщина сформированного слоя ПЭК колеблется от 500 до 1000 нм.

ВЫВОДЫ

В процессе формирования ПЭК СЭЦ_{сз=80}-ХЗ (сульфоэтилцеллюлоза с хитозаном) вследствие электростатического взаимодействия образуются “узлы” полимерной сетки, инициирующие кристаллизацию хитозана при соотношении ПЭК/ХЗ (80/80) в ПЭК-слое. Характер упорядоченности данной структуры зависит не только от комплементарности двух полимеров, которая очевидна в случае СЭЦ_{сз=80} и ХЗ, но и от степени реализации полиэлектролитных контактов на границе слоев, что определяется соотношением положительно заряженных групп хитозана ($-\text{NH}_3^+$) и отрицательно заряженных групп сульфэтилцеллюлозы ($-\text{SO}_3^-$).

При использовании установки Дифрей-401 разработан прямой метод изучения структуры тонких полимерных слоев в составе мультислойных композиционных пленок. Его применение позволяет конструировать полимерные мембраны, опираясь не только на транспортные характеристики мембранообразующих полимеров, но и на информацию об особенностях структурной организации формируемых промежуточных слоев.

Показано, что методом сканирующей электронной микроскопии с использованием ЭДС-микроскопии можно оценить элементный состав и толщины слоев мультислойных композиционных мембран, в частности толщину слоя ПЭК в двухслойных пленках ПЭК-ХЗ или ХЗ-ПЭК.

Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки и частичных школ НШ-2883.2012.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краюхина М.А., Самойлова Н.А., Ямсков И.А. // Успехи химии. 2008. Т. 7. № 9. С. 854.
2. Salmon S., Hudson S.M. // J. M. S. Rev. Macromol. Chem. Phys. C. 1997. V. 37. № 2. P. 199.
3. Давыдова В.Н., Володько А.В., Ермак И.М. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана. Матер. IX Междунар. конф. Н. Новгород. 29 июня–2 июля 2010. С. 95.
4. Самойлова Н.А., Краюхина М.А., Ямсков И.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1660.
5. Kulicke W.-M., Nottelmann H. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1987. V. 57. P. 265.
6. Knop S., Thielking H., Kulicke W.-M. // Adv. Chit. Sci. 2000. V. IV. P. 104.
7. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1198.
8. Rachipudi P.S., Kittur A.A., Choudhari S.K. et al. // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. P. 3116.
9. Вихорева Г.А., Бабак В.Г., Лукина И.Г., Гальбрайт Л.С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 345.
10. Скорикова Е.Е., Калужная Р.И., Вихорева Г.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 61.
11. Агеев Е.П., Котова С.Л., Скорикова Е.Е., Зекин А.Б. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 323.
12. Clasen C., Wilhelms T., Kulicke W.-M. // Biomacromolecules. 2006. V. 7. P. 3210.
13. Schwarz H.-H., Lukas J., Richau K. // J. Membr. Sci. 2003. V. 218. P. 1.
14. Knop S., Thielking H., Kulicke W.-M. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 3169.
15. Кузнецов Ю.П., Кручинина Е.В., Нудьга Л.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 11. С. 1857.
16. Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Петропавловский Г.А. Способ получения сульфэтилцеллюлоз: А. с. № 757540 // БИ. 1980. № 31.
17. Плиско Е.А., Нудьга Л.А. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1967. Т. 9. № 11. С. 825.
18. Кононова С.В., Кремнев Р.В., Баклагина Ю.Г. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 538.
19. Ogawa K., Hirano S., Miyazawa T. et al. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 973.
20. Saito H., Tabeta R., Ogawa K. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2424.
21. Sakurai K., Takagi M., Takahashi T. // Sen-I Gakkai-shi. 1984. V. 40. № 7. P. 246.
22. Okuyama K., Noguchi K., Miyazawa T. et al. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 5849.
23. Samuels R.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1081.
24. Yui T., Imada K., Okuyama K. et al. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 7601.
25. Mazeau K., Winter W.T., Chanzy H. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 7606.
26. Veerapur R.S., Gudasi K.B., Aminabhavi T.M. // J. Membr. Sci. 2007. V. 304. P. 102.
27. Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Федотов Ю.А. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 149.