

УДК 661.185

**О.С. Бровко¹, Я.В. Казаков², Т.А. Бойцова¹, И.А. Паламарчук¹,
Д.А. Тормосина², К.Г. Боголицын^{1,2}**

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Бровко Ольга Степановна окончила в 1983 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент, вед. научный сотрудник Института экологических проблем Севера УрО РАН. Имеет около 150 научных трудов в области физикохимии растительных полимеров.
E-mail: brovko-olga@rambler.ru

Казаков Яков Владимирович родился в 1966 г., окончил в 1990 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, зав. кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, член международного научного общества EUROMECH. Имеет более 160 научных трудов в области деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.
E-mail: j.kazakov@narfu.ru

Бойцова Татьяна Александровна окончила в 1985 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, ст. научный сотрудник Института экологических проблем Севера УрО РАН. Имеет 80 научных трудов в области химии растительных полимеров.
E-mail: tboitsova@yandex.ru

Паламарчук Ирина Анатольевна окончила в 1985 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, ст. научный сотрудник Института экологических проблем Севера УрО РАН. Имеет 80 научных трудов в области химии растительных полимеров.
E-mail: irpalamarchuk@mail.ru

Тормосина Дина Александровна окончила в 2011 г. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, магистрант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства САФУ.
Тел.: (8182)21-61-43

Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии, проректор по научной работе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, директор Института экологических проблем Севера УрО РАН. Имеет более 500 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.
E-mail: k.bogolitsyn@narfu.ru

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ И ХИТОЗАНА НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ*

Объектом исследования являются пленки для разделительных мембран, полученные из интерполиэлектrolитных комплексов на основе лигносульфонатов и хитозана с введением в композицию целлюлозных волокон. Изучено влияние состава ком-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (код проекта 12-М-45-1212) и гранта РФФИ (№ 11-03-98803-р_север_a).

© Бровко О.С., Казаков Я.В., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Тормосина Д.А., Боголицын К.Г., 2013

позиции и молекулярно-массового распределения природных полимеров (лигносульфонаты и хитозан) на деформационно-прочностные свойства пленок на их основе.

Пленки изготовлены способом полива на инертную подложку смеси водных растворов лигносульфонатов (ЛС) и уксуснокислотных растворов хитозана (ХТ) при соотношении ЛС : ХТ = 10 : 7 с последующей сушкой при постоянной влажности и комнатной температуре. Для улучшения механических характеристик пленок в композицию добавляли водную суспензию хвойной небеленой целлюлозы (содержание 15 или 25 %).

Для оценки прочностных и деформационных свойств пленок проведены испытания образцов на растяжение. Путем математической обработки индикаторной диаграммы нагрузка–удлинение ($F-\Delta l$) при статических испытаниях на растяжение (скорость приложения нагрузки 10 мм/мин) получена зависимость напряжение–деформация ($\sigma-\epsilon$).

В отличие от пленок, не содержащих в композиции целлюлозных волокон, которые имеют минимальную толщину и аморфная структура которых не способна обеспечить достаточную прочность и растяжимость, образец с повышенным содержанием целлюлозы в композиции принципиально отличается от остальных образцов, что отражают кривые нагрузка–удлинение и напряжение–деформация; он обладает наиболее высокими прочностными и деформационными свойствами, что связано с формированием самостоятельной сетки из целлюлозных волокон, которая несет основную механическую нагрузку.

Прочностные характеристики пленок повышаются с увеличением молекулярной массы лигносульфоната, тогда как для хитозана эта зависимость имеет экстремальный характер. Увеличение молекулярной массы хитозана до 1000 кДа снижает жесткость при растяжении пленок и увеличивает их растяжимость, использование в композиции хитозана с молекулярной массой более 500 кДа не приводит к улучшению механических характеристик пленок. Таким образом, механическое поведение изучаемых композиционных материалов во многом определяется присутствием основного пленкообразующего полимера – хитозана.

По результатам оценки механических свойств установлено, что наиболее высокие и стабильные прочностные и деформационные свойства имеет пленка, состоящая из интерполиэлектrolитного комплекса на основе лигносульфоната и хитозана с молекулярной массой 90 и 500 кДа соответственно и добавкой хвойной небеленой целлюлозы 25 %.

Ключевые слова: лигносульфонат, хитозан, целлюлоза, пленка, механические свойства.

Интерполиэлектrolитные комплексы (ИПК) – новый перспективный класс полимеров, применяющихся для изготовления материалов (разделительных мембран), которые используют для процессов диализа и первопорации [1–3]. Эти полимерные материалы имеют различный композиционный состав, но основными его элементами являются собственно ИПК, также могут быть введены пластификатор и волокнистый наполнитель [5]. Перспективными материалами для получения мембран могут служить природные полимеры, обладающие биосовместимостью с тканями живых организмов, способностью к биodeградации при отсутствии токсичности. Такой комплекс свойств от-

крывает возможность использования полимерных мембран на основе биополимеров в медицине и фармацевтике. Макромолекулы полимеров, используемых для получения мембран, должны быть достаточно жесткими и образовывать жесткие надмолекулярные структуры. Важной характеристикой мембран на основе ИПК является их механическая прочность, зависящая как от композиционного состава пленки, так и от молекулярной массы полимеров, входящих в ее состав. Необходимо знать условия, при которых мембраны способны существовать как тело и не терять своей целостности, чтобы проводить исследования и использовать их в практических целях. Кроме того, полимер должен быть инертен к компонентам разделяемой системы. Химический состав исходных пленкообразующих соединений в процессе их образования претерпевает ряд изменений сначала в растворе, затем в момент формирования пленки на поверхности подложки и, наконец, при термической обработке.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния состава композиции (добавка небеленой сульфатной целлюлозы) и макромолекулярных свойств биополимеров (лигносульфонаты и хитозан) на деформационно-прочностные свойства полимерных пленок на их основе.

Экспериментальная часть

Для получения полимерных пленок применяли:

лигносульфонаты (ЛС) технические (ОАО «Группа «Илим» в г. Коржаме), ТУ 13-0281036-029-94, фракционированные и очищенные методом ультрафильтрации с использованием полупроницаемых полисульфоновых мембран ПС-100, ПС-70, ПС-50. Использовали образцы ЛС со среднемассовой молекулярной массой (ММ) 24, 45, 63, 67, 90 кДа, которую определяли методом гель-проникающей хроматографии [6];

хитозан (ХТ) – ТУ 9289-002-11418234-99, полученный из панциря дальневосточного краба, фракционированный на ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково Московской области). Использовали образцы ХТ с молекулярной массой 30, 87, 150, 330, 500, 1000 кДа, степень дезацетилирования 85...87 %.

В качестве сшивающего агента использовали хвойную сульфатную небеленую целлюлозу ОАО «Архангельский ЦБК» (ТР-22-27-15-07). Размол образцов производили в лабораторной мельнице ЦРА при концентрации массы 6 %. Процесс размола контролировали путем определения степени помола массы согласно ГОСТ 14363.4-89.

Пленки получали, смешивая в определенном объемном соотношении водные растворы ЛС и уксуснокислотные (концентрация кислоты 2 %) растворы ХТ концентрацией 2,5 г/л (ЛС : ХТ = 10 : 7). Для улучшения механических характеристик пленок в композицию добавляли 15 или 25 % водной суспензии хвойной небеленой целлюлозы (концентрация 10 г/л), волокна которой обладают большой длиной, гибкостью и повышенной прочностью. После роспуска в гидроразбивателе образцы целлюлозы размалывали до степени помола 30° ШР. Пленки готовились способом полива на инертную подложку

(стекло, покрытое полиэтиленовой пленкой) с последующей сушкой при постоянной влажности и комнатной температуре. Полученные мембраны в воздушно-сухом состоянии имели гладкую поверхность, прозрачны и эластичны, хорошо набухают в воде.

Для оценки прочностных и деформационных свойств пленок проведены испытания образцов на растяжение на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину Тестсистема-105 (г. Иваново) и ПЭВМ, с получением индикаторной диаграммы нагрузка–удлинение ($F-\Delta l$) при статических испытаниях на растяжение. В результате ее математической обработки получена зависимость напряжение–деформация ($\sigma-\varepsilon$). Для испытаний на лабораторном резке вырезали образцы размером 80×25 мм, расстояние между зажимами – 50 мм, скорость растяжения образцов – 10 мм/мин.

В ходе математической обработки экспериментальных кривых нагрузка–удлинение, полученных при проведении параллельных испытаний, производили построение средней кривой, состоящей из 21 точки, и в каждой точке рассчитывали следующие характеристики: усилие F ; удлинение Δl ; напряжение σ ; деформацию ε ; текущий модуль упругости E ; модуль общей деформации E_1 ; работу A ; энергию, поглощаемую при растяжении (ТЕА).

Обсуждение результатов

Результаты эксперимента по оценке влияния содержания целлюлозы на механические свойства пленок представлены в табл. 1. Для получения пленок брали ЛС (молекулярная масса 24 и 67 кДа) и ХТ (87 кДа). В композицию также вводили 15 или 25 % целлюлозы. Средние для испытанных образцов пленок зависимости нагрузка–удлинение и напряжение–деформация представлены на рис. 1.

Все испытанные образцы обладали невысокой прочностью и повышенной хрупкостью и отличались по толщине и массе 1 м², что было учтено при анализе результатов. Некоторые механические характеристики (F , A , TEA), значительно зависели от толщины пленки, при вычислении других (σ_p , E_1) по формулам толщину также учитывали.

Таблица 1

Результаты испытаний образцов пленок на растяжение

№ образца	Материал	δ , мкм	F_{\max} , Н	Δl , мм	ε , %	σ_p	E_1	A , мДж	TEA , Дж/м ²
						МПа			
1	хт87лс24	12	2,13	0,604	1,207	11,81	1733	0,444	592
2	хт87лс24-15ц	30	4,20	0,394	0,788	9,20	2035	0,770	1027
3	хт87лс67-15ц	41	1,60	0,864	1,728	2,61	331	0,436	581
4	хт87лс67-25ц	53	20,37	0,573	1,147	25,72	3820	6,076	8101
5	хт87лс24-25ц	79	3,29	0,966	1,932	1,66	126	1,347	1078
6	хт87лс67	31	1,91	1,068	2,135	2,50	239	0,853	683

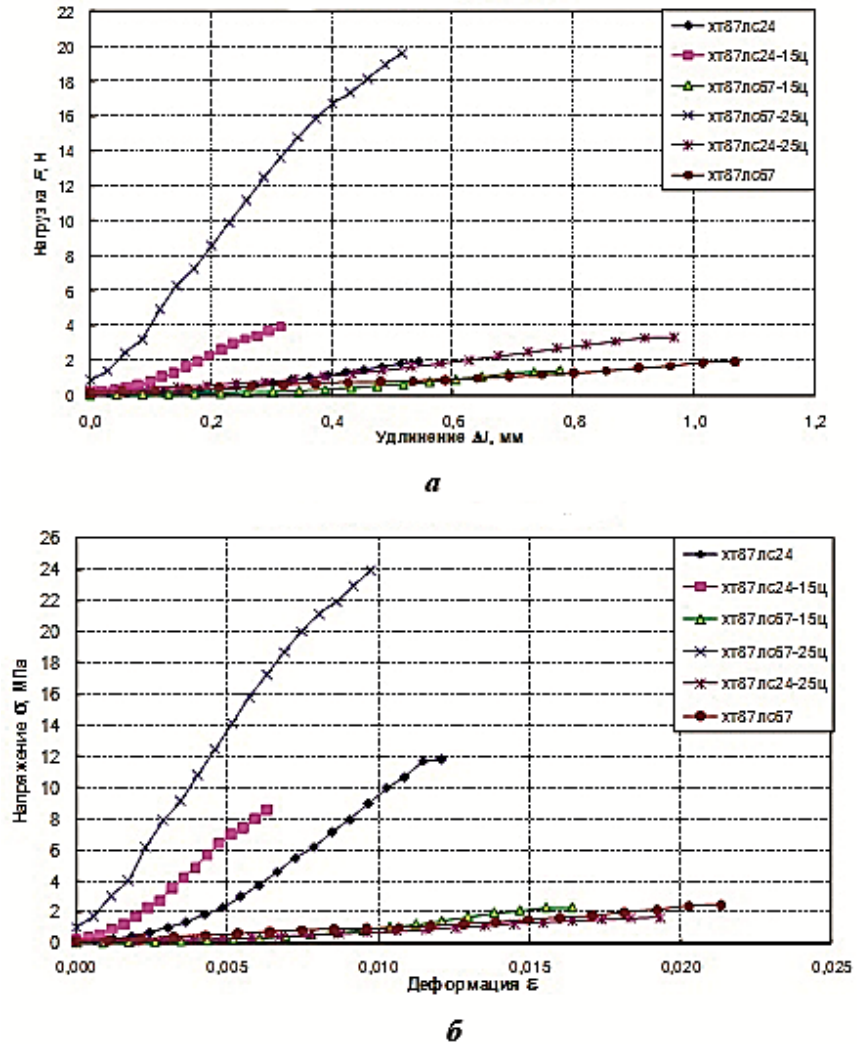


Рис. 1. Зависимости нагрузка–удлинение (а) и напряжение–деформация (б) для пленок различного композиционного состава (см. обозначения образцов в табл. 1; деформация – в безразмерных единицах)

Образцы 1 и 6, не содержащие в композиции целлюлозных волокон, имеют минимальную толщину, а их аморфная структура не способна обеспечить достаточную прочность и растяжимость. Небольшое увеличение толщины у образца 2 наблюдается, вероятно, за счет увеличения ММ ЛС. Введение целлюлозы в композиции увеличило толщину пленок за счет толстых волокон и растекания смеси в ограниченном пространстве между волокнами. При небольшом содержании целлюлозных волокон (образцы 2 и 3), не образующих в структуре пленки самостоятельной сетки, толщина и прочность пленки незначительно увеличиваются.

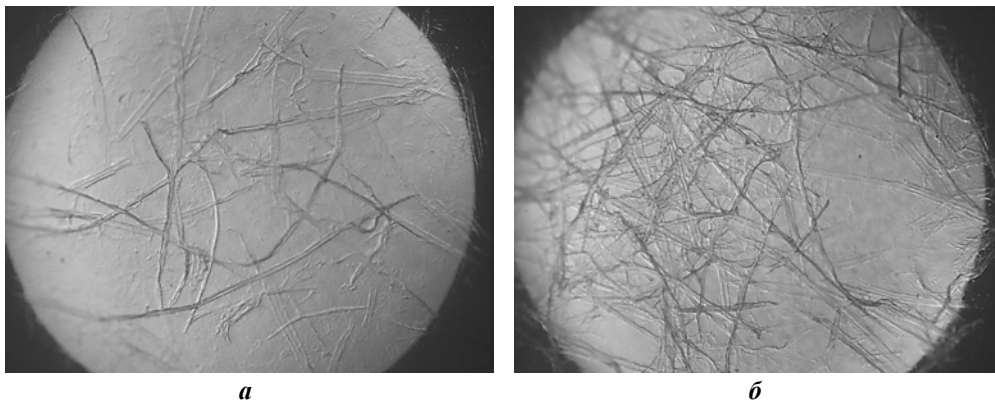


Рис. 2. Микрофотографии пленок, полученные на цифровом микроскопе при различном содержании целлюлозы в композиции: *a* – 15 %; *б* – 25 %

Образец 4 с повышенным содержанием целлюлозы в композиции принципиально отличается от остальных образцов по характеру диаграмм нагрузка–удлинение и напряжение–деформация и обладает наиболее высокими прочностными и деформационными свойствами. Это может быть связано с формированием самостоятельной сетки из целлюлозных волокон, которая несет основную механическую нагрузку (рис. 2).

Для проведения испытаний по оценке влияния ММ ХТ и ЛС на свойства пленок были взяты образцы ХТ с ММ = 30, 150, 330, 500, 1000 кДа и образцы ЛС с ММ = 24, 45, 63, 90 кДа. Добавка целлюлозы 25 %. Результаты представлены в табл. 2.

Образцы из ХТ с ММ = 500 кДа имеют наибольшую толщину, обладают наиболее высокими прочностными и деформационными свойствами. При увеличении ММ ХТ до 1000 кДа получают пленки минимальной толщины, обладающие низкой прочностью и жесткостью при растяжении, высокой растяжимостью, т. е. использование в композиции ХТ с ММ > 500 кДа не приводит к улучшению механических характеристик пленок. Таким образом, зависимость прочностных характеристик пленок от ММ основного пленкообразующего полимера ХТ имеет экстремальный характер. Это характерно для пленок, полученных из ХТ [4], и свидетельствует о том, что механическое поведение изучаемых композиционных материалов во многом определяется присутствием именно этого полимера.

Увеличение ММ ЛС в полимерной композиции приводит к повышению толщины пленок за счет большей вязкости смеси в жидком состоянии и меньшей площади растекания, при этом увеличиваются прочность и растяжимость пленок. Образцы пленок из ЛС с ММ = 90 кДа принципиально отличаются от остальных образцов по характеру диаграмм σ – ϵ и обладают наиболее высокими прочностными и деформационными свойствами.

Таблица 2
**Результаты испытаний образцов пленок из ЛС (ММ = 24...90 кДа)
и ХТ (ММ = 50...1000 кДа) на растяжение (добавка целлюлозы 25 %)**

Материал	δ , мкм	F_{\max} , Н	Δl , мм	ε , %	σ_p , МПа	E_1 , МПа	A , мДж	TEA , Дж/м ²
лс24хт150	50	2,41	0,756	1,512	1,93	277	1,215	972
лс24хт330	48	3,21	0,622	1,244	2,68	335	1,134	907
лс24хт500	62	2,92	0,815	1,630	1,88	198	1,240	992
лс24хт1000	40	1,46	1,044	2,087	1,46	143	0,931	745
лс45хт30	95	8,16	0,799	1,597	3,44	510	3,483	2786
лс45хт150	74	4,06	0,522	1,044	2,21	445	1,098	878
лс45хт330	58	3,49	0,614	1,228	2,43	326	1,260	1008
лс45хт500	65	7,31	0,867	1,734	4,50	461	3,502	2801
лс45хт1000	40	2,31	0,741	1,482	2,33	230	0,786	629
лс63хт330	63	3,39	0,670	1,340	2,15	256	1,395	1116
лс63хт500	64	4,74	1,071	2,142	2,96	342	3,206	2565
лс63хт1000	50	1,80	1,269	2,537	1,44	113	1,135	908
лс90хт330	72	7,79	0,693	1,385	4,36	560	2,937	2350
лс90хт500	73	8,72	0,811	1,622	4,81	511	3,860	3088
лс90хт1000	53	5,43	1,096	2,192	4,13	305	2,513	2010

Водонабухающие мембраны, как правило, обладают хорошими диализными свойствами, поэтому полученный полимерный композит был испытан в качестве полупроницаемой мембраны для процесса диализа.

В табл. 3 приведены характеристики опытного образца ЛС натрия до и после диализа через синтезированные полимерные пленки. В процессе диализа содержание золы уменьшилось в 1,4 раза, т. е. основное количество неорганических солей перешло в диффузат. Среднемассовая молекулярная масса (M_w) ЛС после диализа возросла в 1,5 раза, а степень полидисперсности (M_w/M_n) уменьшилась.

Гель-хроматограммы исходного образца и продукта мембранного разделения представлены на рис. 3. Для диализованного ЛС (рис. 3, б) пик высокомолекулярной фракции на бимодальной кривой молекулярно-массового распределения проявляется более ярко по сравнению с недиализированным ЛС (рис. 3, а).

Таблица 3
Характеристика образцов ЛС до и после диализа

Образец	Зольность, %	M_w , кДа	M_w/M_n
До диализа	13,8	24	5,5
После диализа	10,2	37	4,5

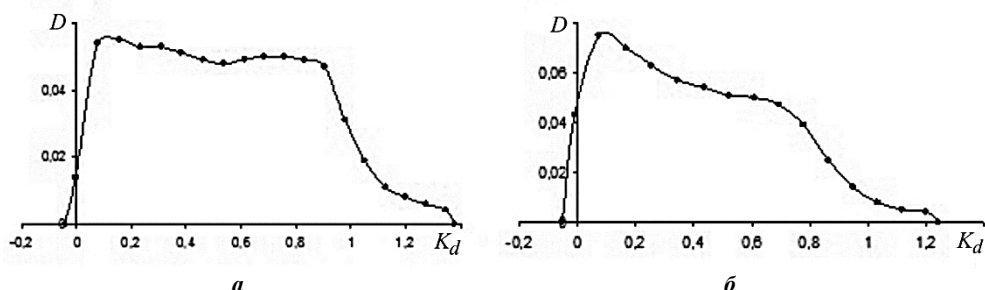


Рис. 3. Гель-хроматограммы ЛС до (а) и после (б) диализа

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан и апробирован способ получения биополимерных композиционных пленок на основе ЛС и ХТ с добавками хвойной сульфатной небеленой целлюлозы для использования в качестве диализных мембран.

Установлено, что пленки без целлюлозного волокна не обладают необходимым уровнем прочностных и деформационных характеристик, требуется введение волокнистого материала для их упрочнения. Количество вводимого хвойного волокна должно составлять не менее 25 %, при этом волокна в структуре пленки должны сформировать самостоятельную сетку.

Показано, что прочностные характеристики исследуемых пленок повышаются с увеличением ММ ЛС, тогда как для ХТ эта зависимость имеет экстремальный характер.

По результатам оценки механических свойств в качестве оптимальной для процесса диализа предложена мембрана, композиция которой состоит из ЛС с ММ = 90 кДа, ХТ с ММ = 500 кДа и добавки 25 % хвойной небеленой целлюлозы. Пленки такой композиции проявляют наиболее высокие и стабильные прочностные и деформационные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изумрудов В.А., Сыбачин А.В. Определяющее влияние лиофилизирующего полииона на фазовые разделения в растворах полиэлектролитных комплексов // Высокомолекулярные соединения, А. 2006. Т. 48, № 10. С. 1849–1857.
2. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.
3. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат–хитозан / Паламарчук И.А. [и др.] // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 24–29.
4. Особенности механических испытаний пленок хитозана / Е.Н. Федосеева, М.Ф. Алексеева, В.П. Нистратов, Л.А. Смирнова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 7. С. 42–46.
5. Применение целлюлозных волокон для повышения прочности полимерных диализных мембран / О.С. Бровко, Я.В. Казаков, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук // Материалы I Междунар. науч.-техн. конф. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», г. Архангельск, 13–17 сент. 2011 г. С. 251–256.

б. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: учеб. пособие. Л., 1978. 75 с.

Поступила 13.09.13

*O.S. Brovko¹, Ya.V. Kazakov², T.A. Boytsova¹, I.A. Palamarchuk¹,
D.A. Tormosina², K.G. Bogolitsyn^{1,2}*

¹ Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences

² Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

Effect of the Composition and Molecular Weights of Lignosulfonates and Chitosan on the Physical and Mechanical Properties of Polymer Films on their Basis

Objects of our research were films for separation membranes, obtained from interpolyelectrolyte complexes based on lignosulfonate and chitosan with the introduction of pulp fibers into the composition. The paper studies the influence of the composition and molecular weight distribution of lignosulfonate and chitosan natural polymers on the mechanical properties of films obtained from them.

The films were prepared by spreading the mixture of aqueous lignosulfonate (LS) solution and acetous chitosan (CT) solution at a ratio LS:CT=10:7 on the inert support, followed by drying at a constant humidity and room temperature. To improve the mechanical properties of the films in the composition, unbleached softwood pulp (15 or 25 %) in the form of an aqueous suspension was added.

To assess the strength and deformation properties of the films, we carried out tensile tests and mathematically treated a stress-strain curve (" σ - ϵ ") obtained by processing the indicator load-elongation diagram (" F - Δl ") during the static tensile testing at a load rate of 10 mm/min.

The films without cellulose fibers have a minimum thickness and their amorphous structure can not provide sufficient strength and extensibility. Conversely, the sample with high content of cellulose in its composition shows a mechanical behaviour different from the other samples, which is reflected in the load-elongation curves and stress-strain curves. It has the best strength and deformation properties, which is associated with the formation of an independent network of cellulose fibers bearing the primary mechanical load.

The tensile properties of the films improve with increasing molecular weight of lignosulfonate, whereas for chitosan this dependence is of an extreme nature. By increasing chitosan molecular weight to 1000 kDa, tensile stiffness of the films is reduced and their elongation increased. The use of chitosan with a molecular weight of 500 kDa in the composition does not improve the mechanical properties of the films. Thus, the mechanical behaviour of the composite materials under study was to a large extent determined by the presence of the main film-forming polymer: chitosan.

The evaluation of mechanical properties helped determine that the highest and most stable strength and deformation properties are found in the film consisting of an interpolyelectrolyte complex based on lignosulfonate and chitosan with a molecular weight of 90 and 500 kDa respectively and with addition of 25 % unbleached softwood pulp.

Keywords: lignosulfonate, chitosan, cellulose, film, mechanical properties.