

УДК 541.121:621.391

М. Р. КОДЫРХОНОВ<sup>1</sup>, Р. Ю. МИЛУШЕВА<sup>2</sup>, А. А. ХОЛМУМИНОВ<sup>2</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ  
ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ МЕСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ**

<sup>1</sup>Наманганский государственный университет, Наманган, Узбекистан,

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан.

E-mail:kodirkhonov@mail.ru

**Аннотация.** В статье приведены данные по исследованию смесей на основе образцов двух полисахаридов – хитозана (ХЗ) и Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Образцы хитозана были синтезированы из хитина, выделенного из отходов куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*. Степень деацетилирования хитозанов составляла 60-90 %, молекулярная масса 15-185 кДа. Проведены ИК-спектроскопические исследования исходных образцов и их полимерных смесей при различных соотношениях компонентов. Показано, что при получении смесей происходит

образование межмолекулярной водородной связи между ХЗ и Na-КМЦ, что характеризуется возрастанием интенсивности полос поглощения и их сдвигом в сторону меньших волновых чисел. РЭМ исследования показали, что образцы пленок, полученные из смесей ХЗ:Na-КМЦ, имеют поверхность с различной степенью гетерогенности. Выявлено, что при снижении концентрации раствора происходит уменьшение степени гетерогенности пленок. На пленках полимерных смесей обнаруживаются частицы с размерами от 60 до 500 нм. Результаты физико-механических исследований показали, что для пленки ХЗ:Na-КМЦ по сравнению с исходной пленкой ХЗ и Na-КМЦ происходит увеличение прочности почти в 2 раза.

**Ключевые слова:** хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, полимерная смесь, физико-механические, электронно-микроскопические, ИК-спектроскопические исследования.

Повышенное внимание к вопросам рационального использования природных ресурсов, решению экологических проблем, расширению использования биodeградируемых систем, к которым относятся полисахариды и их производные, делает эти полимеры одними из самых перспективных для производства и применения. Основными областями применения биоразлагаемых полимерных материалов стали сельское хозяйство, медицина и другие отрасли промышленности [1, 2].

Интерес к ним вызван очевидной экономической и практической выгодой использования полимерных смесей во многих областях человеческой деятельности, так как они обладают улучшенными механическими, реологическими и другими полезными эксплуатационными свойствами по сравнению с индивидуальными компонентами [3-5]. Особенностью данных полимерных смесей является то, что полисахарид в них может выступать как многофункциональный компонент, выполняющий роль активного участника в формировании полимерной смеси и направленно изменяющий ее свойства.

В настоящей работе исследованы смеси таких природных полимеров, как хитозан (ХЗ), полученный из хитина куколок тутового шелкопряда и Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Образцы хитозана имели степень деацетилирования (СДА) = 60 - 90 % и молекулярную массу – от 15 до 185 кДа. Na-КМЦ имел степень замещения  $СЗ = 0,65$ .

Обычно ХЗ характеризуется, как аморфный материал, где молекулы расположены беспорядочно. Хитозану свойственна структурная неоднородность, обусловленная неполной завершенностью реакции деацетилирования хитина. Распределение ацетильных групп в ХЗ зависит от степени кристалличности или соотношения кристаллических и аморфных областей используемого хитина. Однако под влиянием специфических условий молекулы ХЗ могут образовывать регулярную кристаллическую структуру, где активные аминогруппы расположены на поверхности каждого кристалла. Регулярность в молекулярной структуре увеличивает растворимость продукта.

Результаты электронно-микроскопического исследования смесей на основе ХЗ:Na-КМЦ показали, что для всех образцов пленок, полученных из смесей 1 % растворов ХЗ и Na-КМЦ, наблюдается структура поверхности с

различной степенью гетерогенности. Выявлено, что при уменьшении концентрации раствора (0,5 %) степень гетерогенности пленок уменьшается (рисунок 1). Так, при соотношении ХЗ:Na-КМЦ (3:7) обнаруживаются частицы с размерами от 60 до 500 нм, а более однородная структура с равномерно распределенными размерами частицами около 200 нм обнаруживается при соотношении компонентов (7:3). При соотношении компонентов (1:1) размеры частиц колеблются от 300 нм до 1000 нм.

Электронно-микроскопические исследования позволили сделать вывод о влиянии концентрации полимеров на характер полученных пленок. Показано, что уменьшение концентрации приводит к уменьшению степени гетерогенности структуры и появлению частиц, размеры которых приближаются к наноуровню.

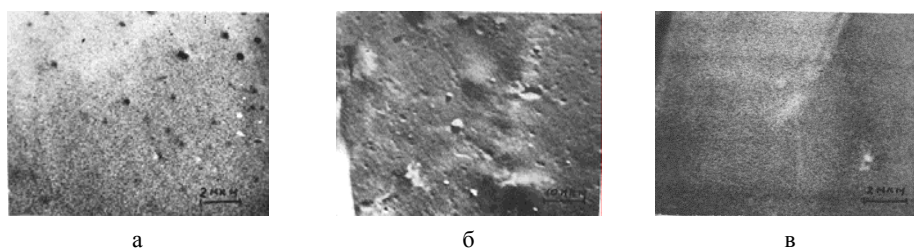


Рисунок 1 – РЭМ снимки образцов ХЗ:Na-КМЦ (0,5%) при разном соотношении компонентов: а, б – 3:7, в – 7:3

Проведены ИК-спектроскопические исследования хитозана, карбоксиметилцеллюлозы и их смесей (рисунок 2). На ИК спектре ХЗ можно видеть интенсивную широкую полосу в области  $3460\text{ см}^{-1}$  (ОН групп, включенных в водородные связи и полосы поглощения при  $2900\text{-}3000\text{ см}^{-1}$  и  $3120\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям СН и  $\text{CH}_2$  групп). На правой стороне ОН групп наблюдается наложение полосы поглощения NH групп при  $3220\text{ см}^{-1}$ .

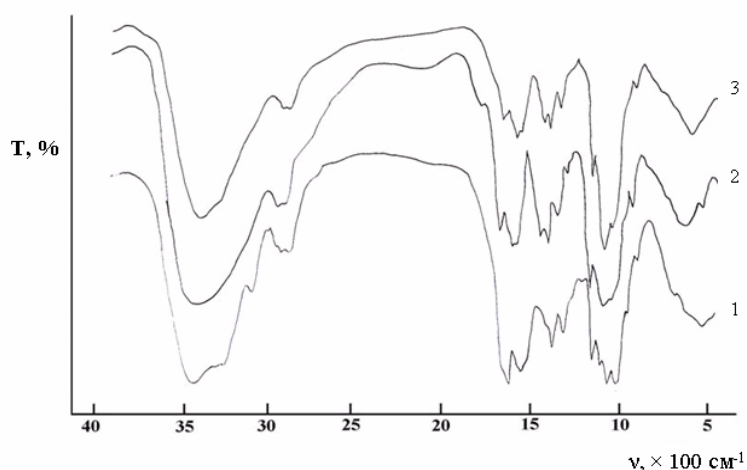


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов: 1 – ХЗ; 2 – ХЗ:Na-КМЦ (7:3); 3 – ХЗ:Na-КМЦ (3:7)

Для ХЗ также характерны полосы поглощения Амид-I ( $1665\text{ см}^{-1}$ ) и Амид-II ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) обусловленные валентными колебаниями С=О и NH групп, а также несколько полос связанных, в основном, с деформационными колебаниями СН-, СО-, СОС- и С=C групп в интервале  $1300\text{-}1450$  и  $1000\text{-}1260\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах пленок смесей полимеров заметна более четко выраженная полоса поглощения ХЗ, что, очевидно, обусловлено большей интенсивностью полос в исходном полимере. Для системы ХЗ:Na-КМЦ (3:7) наблюдается некоторый сдвиг полосы поглощения валентных колебаний ОН групп, включенных в водородные связи, в сторону меньших волновых чисел ( $3420\text{-}3430\text{ см}^{-1}$ ), что, возможно, связано с образованием межмолекулярной водородной связи между ХЗ и Na-КМЦ. Одновременно происходит возрастание интенсивности этой полосы поглощения, что является дополнительным свидетельством в пользу такого предположения. В остальных областях ИК-спектров смесей происходит наложение полос поглощения компонентов друг на друга, причем, как уже отмечалось, преобладают более интенсивные полосы ХЗ.

Физико-механические исследования пленок хитозана и Na-КМЦ показали, что исходная пленка ХЗ имеет большую прочность при разрыве, чем исходная пленка Na-КМЦ. Обнаружено, что для пленки из смеси ХЗ:Na-КМЦ (3:7) по сравнению с исходной пленкой ХЗ и КМЦ происходит увеличение плотности смеси, что, в свою очередь, сопровождается увеличением прочности пленок почти в 2 раза (см. таблицу).

Физико-механические характеристики образцов

Образец	ХЗ	КМЦ	ХЗ:Na-КМЦ (3:7)	ХЗ:Na-КМЦ (1:1)
$\sigma$ , кгс/см <sup>2</sup>	142,6	96,0	266,6	205,0
$\Delta l$ , %	19,7	12	15,0	17,5
<i>Примечание:</i> $\sigma$ – прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> ; $\Delta l$ – удлинение при разрыве, %.				

Таким образом, результаты исследований показали, что при получении смесей происходит образование межмолекулярной водородной связи между ХЗ и Na-КМЦ, что характеризуется возрастанием интенсивности полос поглощения и их сдвигом в сторону меньших волновых чисел. Обнаружено, что поверхность пленок из смесей гетерогенная, которая снижается при уменьшении концентрации. На пленках обнаруживаются частицы с размерами от 60 до 500 нм. Показано, что прочность пленок из смеси ХЗ:Na-КМЦ почти в 2 раза больше по сравнению с исходной пленкой ХЗ и Na-КМЦ. Это свидетельствует о плотной упаковке макромолекул в пленках из смесей.

#### Литература

- [1] Чернецкий В.Н., Нифатьев Н.Э. Хитозан - вещество XXI века // Журн. РХО им. Д. И. Менделеева. – 1997. – Т. ХLI, № 1. – С. 80 - 83.

[2] Hashke H., Tomka I., Keilbbach A. Syntetic investigations of the biological degradability of packing materials // J. Monatsch. Chem. – 1998.– 129(5). – P. 487 - 507.

[3] Milusheva R.Yu., Nikonovich G.V., Burkhanova N.D., Yugay S.M., Rashidova S.Sh. Chitin structure changes after some treatments, New investigation in study of chitin and chitosan // Proceedings of the V Internat. conf. – Moscow-Shchelkovo, 2001. – P. 303 - 306.

[4] Rashidova S.Sh., Milusheva R.Yu., Pulatova S.R., Isolation of chitin from a variety of raw materials, modification of the material, and interaction it's derivatives with metal ions” // J. Chromatographia. 2004. – 59, No 11/12. – P. 783-786.

[5] Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. – М.: Мир, 1981. – С. 21-25.

#### Резюме

*М. Р. Кодырхонов, Р. Ю. Милушева, А. А. Холмуминов*

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ МЕСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ

Проведенные исследования полимерных смесей на основе двух полисахаридов хитозана и карбоксиметилцеллюлозы показали, что для системы ХЗ:Na-КМЦ по сравнению с исходной пленкой ХЗ и Na-КМЦ происходит увеличение прочности пленки почти в 2 раза, это предполагает более плотную упаковку макромолекул в смеси.

**Ключевые слова:** хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, полимерная смесь, физико-механические, электронно-микроскопические, ИК-спектроскопические исследования.

#### Summary

*M. R. Kodirkhonov, R. Yu. Milusheva, A. A. Kholmuminov*

#### INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYCOMPLEXES OF POLYSACCHARIDES FROM LOCAL SOURCES OF RAW MATERIALS

The conducted researches of polymeric blends on the basis of two polysaccharides of a chitosan and carboxymethylcellulose showed that for system of Chs:Na-CMC in comparison with an initial film of Chs and Na-CMC there is an increase in durability of a film almost twice, it assumes more dense packing of macromolecules in blend.

**Key words:** chitosan, carboxymethylcellulose, polymeric blend, physico-mechanical, electronic and microscopic, ИК-spectroscopic researches.