

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

Физико-химические свойства системы ксантан–поливиниловый спирт

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

студента 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 «Химия»

Института химии
Антипова Дениса Александровича

Научный руководитель:

старший преподаватель кафедры

О.Н. Малинкина

Зав. кафедрой

д. х. н., профессор

А. Б. Шиповская

Саратов 2025

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Разработка составов смесей на основе полимеров природного и синтетического происхождения позволяет получать плёночные, сшитые гидро- и криогелевые структуры со сбалансированными и улучшенными свойствами (газообменные, морфологические, адгезивные, механические и др.) для применения в качестве биоразлагаемых упаковочных, фильтрационных, косметологических и биомедицинских материалов. Одной из перспективных таких полимерных смесей является сочетание анионногенного экзополисахарида разветвленного строения ксантана (КС) и поливинилового спирта (ПВС) – нейтрального полимера линейного строения [1–4]. Для выбора оптимального соотношения полимеров в смеси предварительно необходимо оценить их взаимное влияние и совместимость на макромолекулярном уровне в растворах.

Целью работы является изучение влияния состава системы на основе анионногенного экзополисахарида ксантана и биоинертного поливинилового спирта на физико-химические свойства разбавленных растворов и конденсированных тонких плёнок.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Оценка гидродинамических параметров разбавленных водных растворов полимеров в индивидуальном состоянии;
2. Изучение гидродинамических параметров водных и водно-солевых растворов смесевых систем при разной ионной силе среды;
3. Сравнение значений предельного числа вязкости и параметра смешения для бинарных систем КС–ПВС с аддитивными при разной ионной силе среды;
4. Оценка реологического поведения умеренно-концентрированных систем и формирование смесевой системы в конденсированном виде;
5. Исследование сорбционных и транспортных свойств композитных плёнок КС–ПВС;
6. Изучение механических и поверхностных свойств композитных плёнок КС–ПВС.

Структура и объём работы. Работа изложена на 69 листах, содержит 30 рисунков, 13 таблиц, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемых источников, включающего 74 наименований.

В литературном обзоре осуществлен поиск литературных данных о способах модификации материалов на основе ксантана и поливинилового спирта, использующихся для применения в качестве биоразлагаемых упаковочных, фильтрационных, косметологических и биомедицинских материалов.

В экспериментальной части описаны исходные вещества, получение исследуемых систем и методы исследования.

Использовали коммерческий образец ксантана (КС, ООО «Успех», РФ) со средневязкостной молекулярной массой 1.63 МДа (определена по уравнению Куна-Марка-Хаувинка, $КС - 0.1\text{ N NaCl}$, $K = 1.7 \times 10^{-4}$ и $a = 1.14$), поливиниловый спирт со степенью гидролиза 92 мольн.% (ПВС, ООО «Титан», РФ); NaCl ч.д.а. (, ЗАО «База №1 Химреактивов», РФ); буферные растворы (ацетатный 0.33 М $CH_3COOH + 0.22\text{ M } CH_3COONa$, pH = 4.4, фосфатный 0.025 М $KH_2PO_4 + 0.025\text{ M } Na_2HPO_4$, pH = 6.8 и 0.05 М $Na_2B_4O_7$, pH = 9.2, АО НПИП «УРАЛХИМИНВЕСТ», РФ); глицерин и этиленгликоль ($C_3H_8O_3$ и $C_2H_6O_2$, ЗАО «База №1 Химреактивов», РФ); 96% этиловый спирт (C_2H_5OH , ЗАО «РФК», РФ); дистиллированную воду (pH 5.2).

В качестве исследуемых систем использовали разбавленные водные растворы ПВС с концентрацией полимера $C_{ПВС} = 0.2\text{ г/дл}$, растворы КС с $C_{КС} = 0.025\text{ г/дл}$, а также водно-солевые системы, полученные введением NaCl при $C_{NaCl} = 0.7\text{ г/дл}$, и их смеси во всём диапазоне массовых соотношений. Смесевые плёнки получали методом полива с использованием исходных водных растворов полимеров с $C_{ПВС} = 8.0\text{ г/дл}$ и $C_{КС} = 0.6 - 1.0\text{ г/дл}$ в диапазоне объёмных соотношений 70 : 30, 60 : 40 и 50 : 50.

Методы исследования: гравиметрический (аналитические весы Ohaus Adventurer AR 1530, точность взвешивания $\pm 0.002\text{ г}$); потенциометрический

(рН-метр Sartorius Basic Meter PB-11); капиллярная вискозиметрия (вискозиметр Уббелюде, 0.56 мм, $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$); ротационная вискозиметрия (Brookfield DV2T, 64 LV, режим Multipoints, 0.3–60 rpm); сорбционный анализ (паропроницаемость, сорбция паров воды и в жидких средах с рН = 4.4; 5.2; 6.8 и 9.2); метод сидячей капли (тестовые жидкости: этиленгликоль, глицерин, дистиллированная вода); метод одноосного растяжения (Tinius Olsen H1K-S, ячейка нагружения 100 Н, 10 мм/мин).

Обсуждение результатов работы содержит экспериментальные данные проделанной научно-исследовательской работы. На первом этапе проведена оценка гидродинамических параметров водных растворов полимеров в индивидуальном состоянии. Методом капиллярной вискозиметрии определена концентрационная зависимость числа вязкости $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ водного раствора КС при $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Установлено, что в водной среде макромолекулы КС проявляют полиэлектролитные свойства, вследствие чего определение предельного числа вязкости проводили в координатах Фуюсса $C/\eta_{\text{уд}} = f(\sqrt{C})$, $[\eta] = 140$ дл/г, следовательно концентрация перекрывания клубков $C^* = 1/[\eta] = 0.007$ г/дл. Т.о. для исключения взаимодействия между клубками в разбавленных растворах необходимо выполнение условия $C_{\text{КС}} < C^*$. При $C_{\text{NaCl}} = 0.5\text{--}1.1$ г/дл в диапазоне $C_{\text{КС}} = 0.0005\text{--}0.003$ г/дл макромолекулярные клубки находятся в умеренно поджатом состоянии, а оптимальная концентрация внешнего электролита для подавления полиэлектролитного эффекта в системе КС–H₂O составляет $C_{\text{NaCl}} = 0.7$ г/дл. Также проведена качественная оценка влияния способа приготовления исходных водно-солевых растворов КС на гидродинамические параметры. Установлен оптимальный вариант приготовления индивидуальных растворов полимеров, а именно введение навески NaCl в свежеприготовленный водный раствор КС при интенсивном перемешивании в течение 2 ч при 40°C . Концентрационная зависимость числа вязкости для водно-солевого раствора ПВС в индивидуальном состоянии подчиняется общему правилу разбавления незаряженных полимеров и в координатах Хаггинса $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$

характеризуется уравнением прямой, размеры клубков остаются постоянными при условиях эксперимента.

На втором этапе проведена оценка гидродинамических параметров смесевых систем КС–ПВС в условиях высокой и низкой ионной силы среды. Показано, что смешение исходных водно-солевых растворов 0.025 г/дл КС и 0.2 г/дл ПВС приводит к образованию однофазных систем во всём диапазоне составов. В условиях высокой ионной силы среды ($C_{\text{NaCl}} = 0.7$ г/дл) концентрационные зависимости числа вязкости смесевых систем $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{КС+ПВС}} = f(C_{\text{КС+ПВС}})$ имеют линейный характер, с увеличением содержания ПВС значительно уменьшается наклон прямых, и следовательно снижается константа Хаггинса, $k_{\text{х}}$. В условиях низкой ионной силы среды ($C_{\text{NaCl}} = 0$ г/дл) наблюдаются подобные тенденции, что и в присутствии электролита. Сравнение полученных значений предельного числа вязкости $[\eta]^{\text{exp}}$ и коэффициента вязкостного взаимодействия b^{exp} с аддитивными $[\eta]^{\text{id}}$ и b^{id} (рассчитанными идеальными) для данных бинарных систем КС–ПВС по критериям смешиваемости Гарсия и Кригбаума–Уолла позволила оценить совместимость полимеров ($[\eta]^{\text{exp}} < [\eta]^{\text{id}}$) в растворе при изменении состава смеси КС–ПВС. Определено, что совместимость полимеров в водных растворах реализуется во всем диапазоне составов, а в условиях повышенной ионной силы раствора – лишь при высоком содержании ПВС ($w_{\text{ПВС}} > 0.5$) в смесевой системе. Предположительно межмолекулярные взаимодействия КС–ПВС, осуществляемые посредством Н-связей между $-\text{COO}^-$ КС и OH -группами ПВС, энергетически более выгодные, чем внутримолекулярные. Формирование разнородных контактов приводит к образованию более компактных результирующих клубков, а отсутствие – рыхлых клубков из разрозненных макромолекул. Т.о., получение кинетически стабильных умеренно-концентрированных смесевых систем для формирования плёнок КС–ПВС проводили при $C_{\text{КС}}/C_{\text{ПВС}} < 0.2$.

На следующем этапе получали пленочные материалы из умеренно-концентрированных смесевых систем КС–ПВС. Согласно проведённым

экспериментам с разбавленными смесевыми системами умеренно концентрированные растворы КС–ПВС готовили в диапазоне смешиваемости, не зависящем от ионной силы среды. Методом ротационной вискозиметрии получены реограммы вязкости $\lg(\eta) = f \lg(\gamma)$ умеренно-концентрированных смесевых систем показано, что все исследуемые составы КС–ПВС проявляли неньютоновское поведение, характерное для псевдопластичных жидкостей, в задаваемом диапазоне скоростей сдвига (0.3–60 rpm) у всех систем регистрировался участок структурной ветви с близкими значениями вязкости. Причем, повышение содержания КС в системе незначительно повышает вязкость смеси.

Получали смесевые пленки КС–ПВС из исходных водных растворов $C_{\text{ПВС}} = 8.0$ мас. % и $C_{\text{КС}} = 0.6 - 1.0$ мас. % при объёмных соотношениях 70 : 30, 60 : 40 и 50 : 50 и оценивали сорбционные и транспортные свойства, а также характеризовали поверхность и упруго-пластичные свойства. Сорбцию паров воды смесевыми плёнками проводили весовым методом в герметично закрытых эксикаторах в течение 7 сут. Определено, что скорость (V_C , %) и степень сорбции (C_C , %) паров воды композитными плёнками КС–ПВС прямо пропорциональны содержанию КС в смесевой системе. Из кинетических зависимостей степени сорбции $C_C = f(t)$ рассчитаны коэффициенты диффузии начальной (D_H , $\text{см}^2/\text{с}$) и конечной стадии сорбции (D_K , $\text{см}^2/\text{с}$). Найдено, что с повышением содержания полисахарида КС в системе D_H значительно снижаются, в то время как D_K имеют близкие значения во всём исследуемом диапазоне составов. Методом иммерсионного смачивания проведена оценка сорбционных свойств плёнок смесевых систем КС–ПВС по отношению к жидким средам в диапазоне $\text{pH} = 4.4 - 9.2$. Установлено, что при $\text{pH} > 6.0$ наблюдается тенденция к снижению степени сорбции для составов с бóльшим содержанием КС, при $\text{pH} < 6.0$ влияние состава систем не выявлено. Транспортные свойства смесевых плёнок КС–ПВС оценивали весовым методом в специально сконструированных ячейках, установленных над осушителем в герметично закрытых эксикаторах в течение 14 сут. Оценивали паропроницаемость (P_S , $\text{г} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$) как массоперенос воды через площадь

плёночного образца ($S, \text{м}^2$) с заданной толщиной ($d, \text{м}$) за единицу времени ($t, \text{ч}$) при градиенте парциального давления ($\Delta P = 133 \text{ Па}$). Рассчитанная P_s через 1 сут в диапазоне составов $C_{\text{КС}}/C_{\text{ПВС}} = 0.04\text{--}0.12$ наблюдается монотонная возрастающая зависимость $P_s = f(C_{\text{КС}}/C_{\text{ПВС}})$. Выдерживание композитных плёнок КС–ПВС в течение 7–14 сут не показывает такой корреляции, что может свидетельствовать о релаксации макромолекул вследствие повышения влажности плёночных образцов. Следовательно, исследуемые смесевые плёнки КС–ПВС проявляют наведённые влагоудерживающие свойства.

Методом сидячей капли оценены равновесные краевые углы смачивания (Θ , град) смесевых плёнок КС–ПВС стандартными тестовыми жидкостями (этиленгликоль $\sigma_{\text{ЭГ}} = 48.4 \text{ мДж/м}^2$, глицерин $\sigma_{\text{Г}} = 64.0 \text{ мДж/м}^2$, вода $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72.6 \text{ мДж/м}^2$). В исследуемом диапазоне составов смесевых пленок угол, а также рассчитанные работы сил когезии ($W_k, \text{мДж/м}^2$) и адгезии ($W_a, \text{мДж/м}^2$) и коэффициент растекания Гаркинса ($\phi, \text{мДж/м}^2$) имеют экстремальную зависимость. По полученным значениям Θ для глицерина и воды рассчитаны дисперсионные ($\sigma_{\text{ТГ}}^{\text{д}}, \text{мДж/м}^2$) и недисперсионные ($\sigma_{\text{ТГ}}^{\text{р}}, \text{мДж/м}^2$) составляющие свободной поверхностной энергии смесевых плёнок по Фоуксу. Зависимость $\sigma_{\text{ТГ}}^{\text{р}} = f(C_{\text{КС}}/C_{\text{ПВС}})$ является убывающей, а $\sigma_{\text{ТГ}}^{\text{д}} = f(C_{\text{КС}}/C_{\text{ПВС}})$ – не изменяется. Т.о., основной вклад в поверхностную энергию смесевых пленок КС–ПВС вносят полярные функциональные группы (гидроксильные), относительное число которых снижается при увеличении $C_{\text{КС}}$, содержащего неполярные функциональные группы ($\text{CH}_3\text{--C(O)}$) на боковых цепях.

Полученные плёночные образцы КС–ПВС в исходном состоянии прозрачные, прочные, гибкие с гладкой поверхностью, однако в результате деформирования (при одноосном растяжении так и при сгибании) прозрачность образцов значительно снижалась. Подобный эффект "побеления" полимерного материала в результате деформации свидетельствует, как правило, о том, что значительная часть материала представлена аморфной структурой, макромолекулы в которой находятся в неупорядоченном состоянии. Направленная деформация приводит к ориентации полимерных цепей вдоль

оси растяжения/сгиба, и тем самым повышается доля макромолекул в упорядоченном состоянии, что характерно для кристаллизующихся полимеров, к которым относится ПВС. Оценка механических свойств плёнок КС–ПВС в режиме одноосного растяжения показала, что с повышением содержания КС в композитных плёнках увеличивается упругость (E , кПа) и снижается прочность (σ_b , кПа) и эластичность (ϵ_b , %). Наиболее прочный образец с $C_{КС}/C_{ПВС} = 0.043$, наиболее эластичный – $C_{КС}/C_{ПВС} = 0.054$ и наиболее упругий – $C_{КС}/C_{ПВС} = 0.125$. Представленные данные свидетельствуют о существовании узкого диапазона оптимальных составов КС–ПВС для потенциального применения в качестве упаковочных материалов для продуктов с биохимической метаболической активностью.

Выводы работы можно представить следующим образом:

1. Определена оптимальная концентрация КС, ПВС и внешнего электролита NaCl в исходном растворе для эффективного подавления полиэлектролитного эффекта. Подобран оптимальный способ введения электролита для получения раствора с максимально гидратированными макромолекулами полимера.

2. Исследовано влияние состава смеси КС–ПВС на гидродинамические параметры в условиях высокой и низкой ионной силы среды. Установлено, что сильные межмолекулярные взаимодействия водно-солевых растворов КС–ПВС и формирование взаимопроникающих макроклубков реализуются в концентрированных по ПВС смесях при $w_{ПВС} > 0.5$, тогда как в водных растворах контакты КС–ПВС энергетически более выгодные, чем однородные, и смесевая система формирует стабильные макроклубки во всём диапазоне составов.

3. Методом ротационной вискозиметрии установлено, что умеренно-концентрированные смесевые системы КС–ПВС проявляют неньютоновское псевдопластическое поведение, макромолекулы КС в смесевой системе выполняют роль структурообразующего компонента.

4. Методом сорбционного анализа определено, что скорость и степень сорбции в парах воды прямо пропорциональны содержанию КС в смесевой системе КС–ПВС. Определено, что паропроницаемость в течение первых суток пропорционально содержанию КС в системе, в последующих 7–14 сут плёнки проявляют наведённые влагоудерживающие свойства.

5. Методом контактного смачивания установлено, что для всех исследуемых пленочных систем $\phi < 0$, основной вклад в поверхностную энергию смесевых пленок КС–ПВС вносят полярные ОН–группы, относительное число которых снижается при увеличении $C_{КС}$, содержащего неполярные $\text{CH}_3\text{--C(O)--}$ на боковых цепях.

6. Исследование механических свойств плёнок КС–ПВС в режиме одноосного растяжения показало, что с повышением содержания КС в композитных плёнках увеличивается упругость и снижается прочность и эластичность. Наиболее прочным образцом является с $C_{КС}/C_{ПВС} = 0.043$, наиболее эластичным – $C_{КС}/C_{ПВС} = 0.054$ и наиболее упругим – $C_{КС}/C_{ПВС} = 0.125$.

Результаты проведенного исследования представлены на 2 конференциях и опубликованы 2 тезисов докладов в соавторстве:

1. Приданкина Д.В., Антипов Д.А., Астанкова А.С., Ушакова О.С., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Получение и свойства быстрогелирующих полисахаридсодержащих глицерогидрогелей // Сб. матер. XXXIV международ. Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург: Урал. ун-та, 2024. – 415 с.

2. Антипов Д.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Вискозиметрические свойства системы ксантан–поливиниловый спирт // Сб. матер. IX Всерос. науч. конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров», Уфа, 2024

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Raschip I.E., Dinu M.V., Fifere N., Darie-Nita R., Pamfil D., Popirda A., Logigan C. Thermal, mechanical and water sorption properties of xanthan-based composite cryogels //Cellulose Chem. Technol. – 2020. – Т. 12. – №. 29. – С. 30.
2. Chen J., Zheng M., Tan K.B., Lin J., Chen M., Zhu Y. Polyvinyl alcohol/xanthan gum composite film with excellent food packaging, storage and biodegradation capability as potential environmentally-friendly alternative to commercial plastic bag //Int. J. Biol. Macromol. – 2022. – Т. 212. – С. 402.
3. Saranya P., Vanitha D., Sundaramahalingam K., Nandhinilakshmi M., Samad S.A. Structural and electrical properties of cross-linked blends of Xanthan gum and polyvinylpyrrolidone-based solid polymer electrolyte //Ionics. – 2023. – Т. 29. – №. 12. – С. 5147.
4. Raschip I.E., Fifere N., Varganici C.D., Dinu M.V. Development of antioxidant and antimicrobial xanthan-based cryogels with tuned porous morphology and controlled swelling features //Int. J. Biol. Macromol. – 2020. – Т. 156. – С. 608.