

УДК 544.777

А.Ф.Тымчук, О.В.Саламаха

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Изучены структурные параметры и вискозиметрические свойства разбавленных водно-кислых растворов производных целлюлозы — хитина и хитозана. Подобраны наиболее подходящие растворители для получения стабильных во времени систем хитозан—кислота.

ВВЕДЕНИЕ. В литературе недостаточно широко представлена корреляция между гидродинамическими свойствами производных целлюлозы (хитина и хитозана) и рядом других свойств, которые определяют области их использования, — растворимостью в растворителях разной природы, реакционной способностью, биологической и поверхностной активностью [1—3]. Хитин и его производные применяются при очистке воды и водоподготовке, где необходимы стабильные во времени растворы. Эффективность их в качестве сорбентов и флокулянтов определяется в том числе и гидродинамическими свойствами, немаловажную роль играют также структурные параметры — молекулярная масса и степень деацетилирования. Наличие в составе хитозана аминогрупп приводит к существенному изменению его свойств по сравнению с хитином. Хитозан проявляет более высокую реакционную способность, обнаруживает свойства полиэлектролита, образует внутри- и межмолекулярные водородные связи.

Ряд авторов связывает свойства полимера с его конформационным состоянием в растворе: квазиглобулярная конформация макромолекулы хитозана, уплотненная водородными связями, конформация рыхлого клубка, спиральная конформация [4]. Очевидно, что существование каждой из предложенных моделей является следствием структурных изменений системы, которые определяются не только конкретными физико-химическими свойствами, но и способностью подобных систем к самоорганизации, в результате которой изменяются реологические свойства системы во времени.

В работе изучены структурные параметры хитина и его производного хитозана, а также вискозиметрические свойства их разбавленных водно-кислотных растворов в органических и неор-

ганических кислотах с целью подбора растворителя, позволяющего получить системы с неизменными во времени характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для исследований были выбраны хитин и хитозан, полученные из ракообразных (HGD Tech Co. Ltd.). В качестве растворителей опробовали органические и неорганические кислоты марки х.ч.: $C_6H_8O_7$, $C_2H_4O_2$, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Для установления концентрационной зависимости вязкости растворов использовали серии водно-кислых растворов полимеров в интервале концентраций 0.01–1 г/дл. Исследуемый раствор выдерживали от 2 до 48 ч, а затем проводили измерения в интервале температур 291–308 К. Вязкость растворов определяли капиллярным вискозиметром ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0.63 мм.

Степень деацетилирования образцов хитозана устанавливали методом Muzarelli [5]. В качестве опорной была выбрана частота 2878 см^{-1} [6, 7], поглощение на которой обусловлено валентными колебаниями C–H-связей. В качестве второй использовали частоту, соответствующую деформационным колебаниям аминогруппы (амид I) 1655 см^{-1} . Спектры поглощения хитина и хитозана в ИК-области записывали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum 100 в диапазоне частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили методом прессования таблеток с KBr в соотношении 1:50.

Степень деацетилирования хитозана определяли также потенциометрическим титрованием 0.4–0.8 % растворов хитозана 0.5 М раствором NaOH.

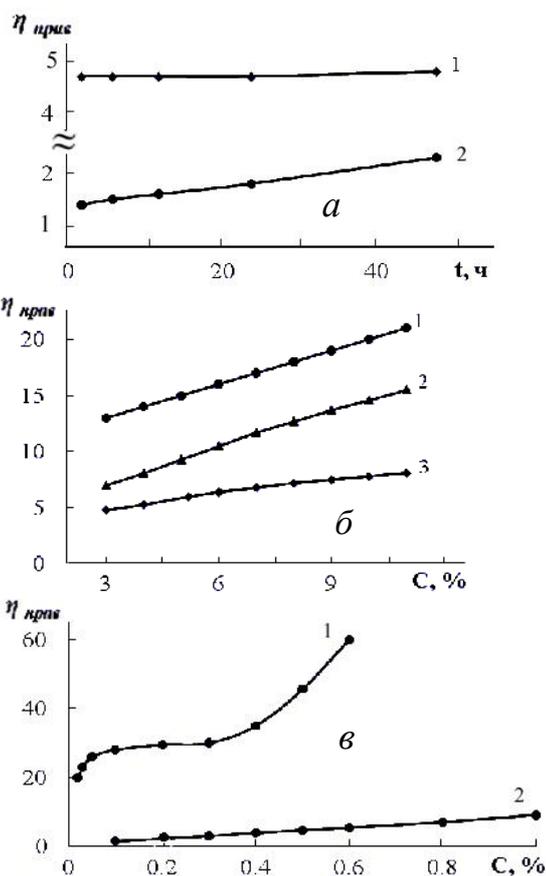
Молекулярную массу хитина и хитозана находили вискозиметрическим методом и рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка [8]:

$$[\eta] = KM^\alpha. \quad (1)$$

Константы уравнения K и α брали из работы [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Предварительно были определены структурные параметры полимеров: средневязкостная молекулярная масса и степень деацетилирования хитозана, которая может варьироваться от 50 до 99 %, в зависимости от состава сырья и способа получения хитозана. Кроме того, значение степени деацетилирования влияет на способность полимера к набуханию и растворимость. Степень деацетилирования исследуемого образца хитозана, определенная двумя указанными выше методами, близка по значениям, в среднем составляет 80 %. Такие характеристики позволяют использовать кислоты для получения растворов хитозана. В отличие от хитозана, согласно данным авторов работы [3], хитин растворяется в ограниченном количестве растворителей, при нагревании в некоторых концентрированных растворах солей, в смесях ДМФА с двуокисью азота. В исследуемых нами органических кислотах хитин не растворяется. В концентрированных кислотах происходит постепенный гидролиз хитина, в результате которого разрушается макромолекулярная цепь, образуется соль глюкозамина. В связи с этим возникают трудности в определении истинного значения молекулярной массы хитина. Из исследуемых кислот хитин растворяется в серной и азотной кислотах, причем наименьшая деструкция полимерной цепи происходит в азотной кислоте. Наибольшая стабильность вязкозиметрических свойств хитина наблюдается в растворах 6 М азотной кислоты (рисунок, *a*), в 12 М азотной кислоте происходит его постепенный гидролиз. Поэтому средневязкостную молекулярную массу хитина определяли в 6 М азотной кислоте, она составила 60000.

Способность хитозана лучше растворяться, по сравнению с хитином, позволяет использовать в качестве растворителей как неорганические, так и органические кислоты. Проведенные исследования по подбору наиболее подходящего растворителя показали, что хитозан в соляной и лимонной кислоте менее стабилен, в азотной и серной кислоте происходит деструкция полимерной цепи. Наибольшая стабильность макромолекул хитозана наблюдалась в 0.3 М уксусной кислоте, которая и была выбрана для дальнейших исследований. Вязкость растворов хитозана в уксусной кислоте существенно зависит от



Зависимость приведенной вязкости растворов: *a* — хитина в 6 М (1) и 12 М азотной кислоте (2) от времени; *б* — хитозана в ацетатном буфере (0.3 М CH_3COOH + 0.3 М CH_3COONa) при температуре T , К: 291 (1), 310 (2), 318 (3) и *в* — хитозана в 0.3 М CH_3COOH (1) и в ацетатном буфере (0.3 М CH_3COOH + 0.3 М CH_3COONa) (2) от концентрации.

температуры (рисунок, *б*) и концентрации (рисунок, *в*). При концентрации хитозана, близкой к 1 %, вязкость увеличивается. Появление аминогрупп в макромолекуле хитозана придает ему свойства полиэлектролита, одним из проявлений которого является эффект полиэлектролитного набухания. Он объясняется увеличением эффективного объема и асимметрии макромолекулы в результате отталкивания одноименных зарядов, которые возникают в результате протонирования аминогрупп. Для подавления эффекта полиэлектролитного набухания вязкость измеряли в ацетатном буфере (0.3 М CH_3COOH + 0.3 М CH_3COONa), что приводит к снижению значений вязкости и дает прямолинейную зависимость отно-

сительной и приведенной вязкости от концентрации хитозана (рисунок, в).

Поскольку для разбавленных растворов концентрационная зависимость числа вязкости является прямолинейной, характеристическую вязкость, которую использовали для нахождения молекулярной массы, получали графически. Молекулярная масса исследуемого хитозана составила 15000. Снижение молекулярной массы хитозана по сравнению с хитином подтверждает деструкцию цепи в процессе деацетилирования.

Изучение реологических свойств исследуемых систем в течение длительного промежутка времени (от 2 до 168 ч) в выбранных растворителях показало, что система хитин—кислота не пригодна для дальнейших исследований, поскольку длительный гидролиз приводит к существенному изменению структурных параметров хитина. В системах хитозан—кислота происходит незначительное уменьшение вязкости растворов во времени, однако это не объясняется деструкцией полимерной цепи хитозана в выбранной кислой среде, то есть его структурные параметры сохраняются. Это подтверждают измерения поверхностного натяжения растворов хитозана в уксусной кислоте во времени: его значения остаются неизменно равными 50 мН/м. В ряде исследований высокомолекулярных образцов хитозана также наблюдалось постоянство значений поверхностного натяжения кислых растворов [9]. В то же время деструкция полимерной цепи, приводящая к образованию более короткоцепочечных полимеров, должна привести к изменению вязкости и поверхностно-активных свойств.

В условиях длительного влияния кислой среды происходит разрушение водородных связей, которые определяют жесткость макромолекулы, ее потерю и последующий переход конформации спираль—клубок. Для описания взаимодействия макромолекул хитозана с растворителем и оценки формы макромолекулы определили константу K' по уравнению Хаггинса [8]:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K'[\eta^2]C, \quad (2)$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; C — концентрация.

Константа Хаггинса для исследуемых систем составляет 0.5, что, согласно литературным данным [6, 8], свидетельствует в пользу конформации рыхлого клубка.

Таким образом, стабильные водно-кислые растворы можно получить только для систем хитозан—органическая кислота, поскольку использование концентрированных неорганических кислот в случае хитина приводит к деструкции полимерной цепи. Наиболее устойчивой во времени является система хитозан—уксусная кислота. Основной вклад в нарушение стабильности водно-кислых растворов хитозана вносит изменение конформации макромолекул.

РЕЗЮМЕ. Вивчено структурні параметри та вискозиметричні властивості розбавлених водно-кислотних розчинів похідних целюлози — хітину та хітозану. Підібрано розчинники для можливого отримання стабільних у часі систем хітозан—кислота.

SUMMARY. The structural parameters and viscosity properties of dilute aqueous — acid solutions of cellulose derivatives (chitin and chitosan) have been investigated. The most suitable solvents for the preparation of stable systems chitosan—acid have been selected.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Muzzarelli R.A.A., Peter M.G.* Chitin Handbook. -Europ. Chitin Soc., Italy: Alda Tecnograf. Grottaninmare, 1997.
2. *Скрябин К.Г., Викорева Г.А., Варламов В.П.* Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. -М.: Наука, 2002.
3. *Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н.* // Успехи химии. -1977. - **46**, № 8. -С. 1470—1487.
4. *Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Федосеев В.Б.* // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И.Лобачевского. -2008. -№ 4. -С. 59—64.
5. *Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Scarpini G.* // J. Appl. Biochem. -1980. -**2**, № 1. -Р. 54—59.
6. *Wong T., Turhan M., Gunasekaran S.* // Polym. Int. -2004. -**53**. -Р. 911—918.
7. *Чеботок Е.Н., Новикова В.Ю., Коновалов И.Н.* // Журн. прикл. химии. -2007. -**80**, № 10. -С. 567—574.
8. *Аверко-Антонович И.Ю., Бикмулин Р.Т.* Методы исследования структуры и свойств полимеров. -М.: Академия, 2002.
9. *Юкина О.В., Козырева Е.В., Шитовская А.Б.* // Современные проблемы теорет. и эксперимент. химии: Межвуз. сб. науч. тр. VIII Всерос. конф. молодых ученых. -Саратов: "КУБиК", 2011. -С. 191—193.