

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

№ 3

1981

УДК 541.64:547.458

О ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

*Гамзазаде А. И., Склар А. М., Павлова С.-С. А.,
Рогожин С. В.*

Изучено влияние различных факторов (природы среды, противо-ионов и др.) на вязкость разбавленных растворов хитозана и показано, что определяющую роль в поведении этих растворов играет ионная сила среды. Высказано предположение о том, что понижение характеристической вязкости растворов хитозана во времени обусловлено образованием внутрицепных водородных связей.

Хитозан — полиглюкозамин линейного строения — в последнее время находит весьма широкое практическое применение [1]. Вместе с тем свойства этого полисахарида мало исследованы, особенно в области его растворов. В связи с проблемой определения молекулярно-массовых характеристик хитозана изучение свойств его разбавленных растворов приобретает особо важное значение.

Настоящая работа посвящена исследованию гидродинамических свойств разбавленных растворов хитозана, изучению влияния на эти свойства различных факторов и параметров среды.

Объектами исследования служили образцы хитозана, полученные из хитина по методике [2] кипячением его в 47%-ном водном растворе NaOH в течение 1 (ХТ-В) и 5 час (ХТ-Н). Хитозан получали переосаждением в основной форме, для чего ~1%-ный раствор полимера в 0,05 M HCl нейтрализовали до pH 5,4 (прибавлением 0,05 M NaOH) и осаждали 10-кратным объемом 0,005 M NaOH. Полученный мелкодисперсный осадок после центрифugирования тщательно промывали на фильтре дистиллированной водой, затем в виде кашицеобразной массы сушили лиофильно, а также в вакууме 0,1 тор при нагревании. Степени деацетилирования по данным кондуктометрического и потенциометрического титрования составляют 80±5% и 88±3% для ХТ-В и ХТ-Н соответственно.

Исследование вязкостных свойств растворов хитозана проводили в области концентраций растворов <0,1% в капиллярном вискозиметре с градиентом скорости 100 c⁻¹. В исследуемой области концентраций, как было предварительно установлено измерениями на ротационном вискозиметре ВМВ-03, вязкость растворов хитозана практически не зависит от скорости сдвига при значениях последней ≥80 c⁻¹. Вследствие этого влиянием градиента скорости на полученные результаты пренебрегали.

Как известно, хитозан растворяется лишь в кислых средах, поэтому поведение его в известной мере определяется протонированной формой. Представляло интерес в связи с этим проследить влияние природы растворителя, в частности водных растворов уксусной кислоты различной концентрации, на вязкостные характеристики хитозана.

Как показали вискозиметрические измерения в 2—50%-ных водных растворах CH₃COOH, зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c ХТ-В от c при разбавлении имеет нелинейный вид (рис. 1, a). Несмотря на заметное понижение η_{sp}/c по мере увеличения содержания CH₃COOH, связанное, очевидно, с повышением ионной силы растворителя, нелинейный характер изменения η_{sp}/c сохраняется вплоть до высоких концентраций CH₃COOH (50%). Следовало предположить, что обнаруженная нелиней-

ность обусловлена полиэлектролитным набуханием полимера. Тогда для исследуемого образца в растворителе с заметно меньшей ионной силой, чем у 2%-ной CH_3COOH , следовало ожидать характерного повышения $\eta_{\text{уд}}/c$ с разбавлением. Однако измерить вязкость в подобных растворителях нельзя вследствие ограниченной растворимости высокомолекулярного хитозана. Корреляцию между наблюданной нелинейностью и полиэлектролитным набуханием удалось показать на примере низкомолекулярного образца хитозана. Как видно из рис. 1, *a*, в 0,1%-ной CH_3COOH имеет место типичный для полиэлектролитов рост $\eta_{\text{уд}}/c$ с разбавлением (кривая 2, а в 2%-ной CH_3COOH для того же образца ХТ-Н кривая 1), как и в слу-

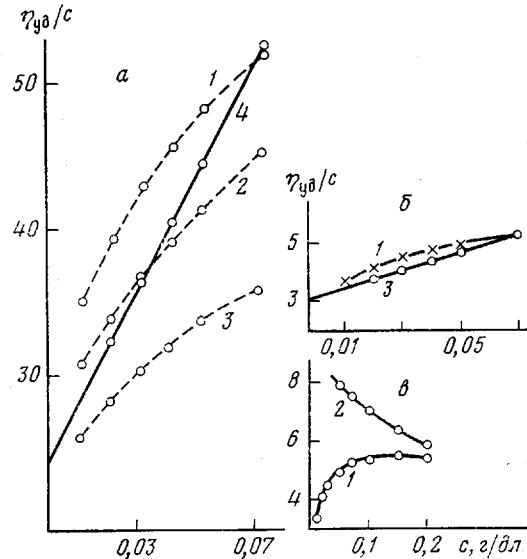


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости ХТ-В (*a*) и ХТ-Н (*b*, *в*) в водных растворах уксусной кислоты:

а: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2$ (1), 5 (2) и 10% (3); 4 — линия изоионного разбавления; *б*, *в*: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2$ (1) и 0,1% (2); 3 — линия изоионного разбавления. Ионная сила растворителя $1,8 \cdot 10^{-3} M$

чае высокомолекулярного хитозана, наблюдается ранее отмеченное нелинейное уменьшение $\eta_{\text{уд}}/c$.

Таким образом, выявленные особенности полиэлектролитного поведения хитозана в уксуснокислых растворах позволили предположить, что наблюданная нелинейная зависимость $\eta_{\text{уд}}/c$ от c , как и в случае обычных полиэлектролитов, связана с изменением ионной силы исходного раствора при разбавлении. Действительно, поддержание ионной силы среды неизменной (что, как правило, достигается методом изоионного разбавления [3]) нормализует зависимость $\eta_{\text{уд}}/c$ хитозана от концентрации. Это дало возможность определить характеристические вязкости образцов ХТ-В и ХТ-Н, в частности в 2%-ной уксусной кислоте (рис. 1, *a*; прямая 4 и рис. 1, *b*; прямая 3), для чего в качестве растворителя при разбавлении использовали 2%-ную уксусную кислоту с добавкой $1,8 \cdot 10^{-3} M$ одно-одновалентного электролита.

Добавление низкомолекулярной соли KCl в исходный уксуснокислый раствор хитозана также приводит к прямолинейной зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ от c , однако лишь при ионной силе растворителя $1,5 \cdot 10^{-2}$. При этой ионной силе характеристические вязкости ХТ-В в 2, 5 и 10%-ной уксусной кислоте несколько различаются и принимают значения, равные 16,5; 16,0 и 15,5 dl/g соответственно. По мере дальнейшего повышения ионной силы исходного раствора указанные различия исчезают, при этом до концентрации добавленной соли 0,2 M происходит заметное понижение значений $[\eta]$ ХТ-В; далее изменения последней незначительны.

Для установления влияния природы среды и противоионов на характер этих изменений мы проводили измерения $[\eta]$ уксуснокислых растворов хитозана в присутствии низкомолекулярных солей как нейтрального (KCl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), так и основного (CH_3COONa) типа. Кроме того, из-

мерения проводили в соляной кислоте с различной молярностью (до 0,4 M), а также в средах с постоянной молярностью кислоты (0,02 M) при увеличивающемся количестве соли (до 0,28 M).

В результате проведенных экспериментов было установлено, что несмотря на различную природу растворителя и противоионов, в средах с равной ионной силой значения $[\eta]$ практически совпадают. Это видно из рис. 2, где экстраполяция полученных величин $[\eta]$ на бесконечно большую ионную силу приводит к одному и тому же значению характеристической вязкости, которое в данном слу-

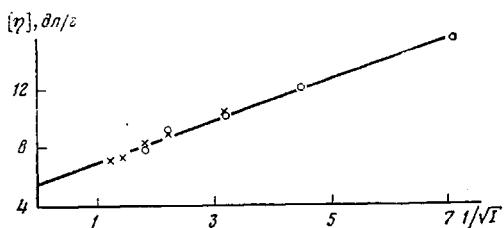


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости ХТ-В от обратной величины ионной силы I :

кружки — соляная кислота различной молярности, крестики — 2%-ная уксусная кислота с различным содержанием ацетата натрия

Рис. 3. Изменение характеристической вязкости растворов ХТ-Т во времени:

1 — 0,1 M HCl; 2 — 0,02 M HCl; 3 — 0,025 M Cl_2CHCOOH ; 4 — 2%-ная CH_3COOH ; 5 — 2%-ная CH_3COOH с 8 M мочевины

чае отвечает состоянию макромолекул аналогичного неионогенного полимера. Поскольку приведенные на рис. 2 величины $[\eta]$ получены в средах с различной кислотностью, рассматриваемый график иллюстрирует также независимость вязкости растворов хитозана от pH-среды. Как было специально показано, эта тенденция сохраняется вплоть до pH 5,8, т. е. пока растворяется полимер. Очевидно, что в средах с указанной кислотностью во всех случаях достигается одинаковая степень ионизации аминогрупп хитозана, значение pK_a которых составляет 6,5.

Наличие гидроксильных и аминных групп в хитозане предполагает возможность образования различного типа водородных связей в растворах. Поэтому интересно было рассмотреть вопрос о существовании указанных связей в исследуемых нами водных системах. С этой целью было проведено сравнение значений характеристической вязкости растворов хитозана в присутствии и в отсутствие 8 M мочевины и дихлоруксусной кислоты, являющихся эффективными разрушителями водородных связей.

В условиях принятой нами методики измерений, по которой вязкость растворов измеряли лишь после двухчасового растворения полимера при перемешивании, подобное сравнение приводит к совпадающим значениям $[\eta]$. Для сопоставления использовали характеристические вязкости ХТ-В в дихлоруксусной кислоте различной ионной силы и значение его $[\eta]$ в соляной кислоте такой же ионной силы (от 0,02 до 0,1 M). Добавка 8 M мочевины в растворы ХТ-В в 2% CH_3COOH при наличии 0,1–0,2 M хлорида калия и без него также существенно не влияет на значения $[\eta]$. В то же время уксуснокислые растворы ХТ-В, содержащие 0,2 M KCl, чувствительны к добавлению в них 20% ацетона или этанола. Наблюдаемое при этом уменьшение $[\eta]$ обусловлено, вероятно, ухудшением термодинамического качества растворителя.

Действие мочевины и дихлоруксусной кислоты наглядно проявляется при сравнении значений $[\eta]$ растворов ХТ-В, выдержанных в течение

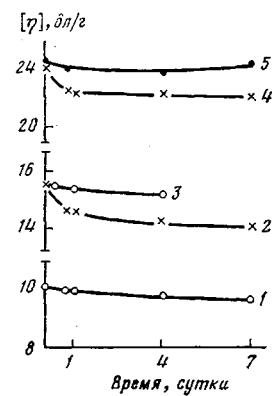


Рис. 3

различного времени (рис. 3). Было найдено, что в случае растворов хитозана с относительно малой ионной силой растворителя (исследовали растворы в 2—10%-ной CH_3COOH и 0,02 M HCl) в течение суток наблюдается заметное уменьшение $[\eta]$ (на 5—8%) (рис. 3; кривые 2, 4). Добавка же 8 M мочевины в 2%-ную CH_3COOH сохраняет исходное значение $[\eta]$ практически неизменным во времени. Аналогичный эффект достигается при использовании в качестве растворителя 0,025 M дихлоруксусной кислоты с ионной силой, равной 0,02 M (рис. 3; кривые 3, 5). Следует отметить, что подобное стабилизирующее действие на растворы хитозана оказывает также увеличение ионной силы растворителя. Понижение $[\eta]$ этих растворов весьма слабо выражено, что было подтверждено измерениями $[\eta]$ в 2%-ной CH_3COOH с 0,1 M KCNS, в 0,02 M HCl с 0,08 M KCl и в 0,1 M HCl (рис. 3, кривая 1).

На основании полученных данных можно предположить, что при выдерживании во времени растворов хитозана с малой ионной силой происходит образование внутримолекулярных водородных связей, в результате чего, вероятно, и наблюдается уменьшение $[\eta]$ в начальный период. В присутствии же 8 M мочевины и дихлоруксусной кислоты, препятствующих появлению указанных H-связей, значения $[\eta]$ растворов практически не меняются во времени. Аналогичное действие на $[\eta]$ оказывает повышение ионной силы растворителя, вследствие чего полностью экранируются аминогруппы полимера, ответственные за образование водородных связей.

Таким образом, изучение влияния различных факторов, в том числе понижающих вязкость растворов хитозана, показало, что существенное значение для свойств хитозана в разбавленных растворах имеет ионная сила среды. Однако даже при бесконечно большой ионной силе значения $[\eta]$ остаются весьма высокими ($[\eta] = 5,3 \text{ дL/g}$ для ХТ-В). Для выяснения причины этого необходимо прежде всего установить характер зависимости $[\eta]$ растворов хитозана от его молекулярной массы, что и является предметом наших дальнейших исследований.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Muzzarelli, Chitin, London, 1977, p. 207.
2. Л. А. Нудъга, Е. А. Плиско, С. Н. Данилов, Ж. общ. химии, 41, 2555, 1971.
3. D. Pals, J. Hermans, J. Polymer Sci., 16, 357, 1955.

ON VISCOSITY PROPERTIES OF CHITOZANE SOLUTIONS

Gamzazade A. I., Sklyar A. M., Pavlova S.-S. A., Rogozhin S. V.

Summary

The influence of various factors (nature of a medium, of counterions and so on) on the viscosity of dilute solutions of chitozane has been studied and the determinant role of the ionic strength of a medium has been shown. It is assumed that the decrease of the intrinsic viscosity with time is related with the formation of intrachain hydrogen bonds.