

УДК 541.64:532.72:547.995

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ СОЛИ ХИТОЗАНА

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

Исследованы вязкостные и электрохимические свойства хлористово-водородной соли хитозана в широком диапазоне концентраций полимера. Обсуждены условия получения данной полимерной соли с воспроизведенными свойствами. На основании результатов измерений электропроводности исследованный полимер отнесен к полиэлектролитам средней силы. Изучено влияние термодинамического качества растворителя на вязкостные свойства полимера. Обнаружено двоякое поведение исследуемых растворов при действии мочевины в различных концентрационных областях этого полимера.

В последние годы аспекты практического применения катионных полиэлектролитов привлекают все большее внимание специалистов [1–3]. В связи с этим определенный интерес приобретает исследование условий получения и свойств хлористоводородной соли (хлоргидрата) хитозана (ХГХ). В частности, возможность получения на его основе значительно более концентрированных растворов, нежели из хитозана в основной форме, способствовала использованию ХГХ для получения сшитых сферических гранул, представляющих практический интерес в качестве хроматографических сорбентов [4]. Кроме того, данное исследование представляло интерес с точки зрения сравнения и понимания некоторых особенностей поведения в растворе хитозана в основной форме [3].

В настоящей работе приведены результаты вискозиметрических и электрохимических измерений разбавленных растворов, а также данные реологических исследований умеренно- и высококонцентрированных растворов хлоргидрата хитозана в средах различной природы.

Образцы хлоргидрата хитозана получали высыждением в семикратный избыток безводного ацетона растворов хитозана в 0,3 п. НCl с определенной вязкостью. После получасового перемешивания образовавшийся осадок тщательно промывали на фильтре сухим ацетоном до нейтрального pH промывных вод, затем эфиrom и сушили в вакууме до постоянного веса. Полученный продукт измельчали до порошкообразного состояния.

Константы седиментации S_0 образцов ХГХ определяли в 0,2 м. водном растворе KCl при 25° для четырех концентраций с последующей экстраполяцией на бесконечное разбавление. Характеристическую вязкость $[\eta]$ и вязкость умеренно разбавленных растворов ХГХ измеряли с помощью модифицированного капиллярного вискозиметра Уббелоде при $25 \pm 0,05^\circ$ методом изоионного разбавления и на прецизионном ротационном вискозиметре ВМВ-03. Измерения вязкости концентрированных растворов полимера проводили на структурном ротационном вискозиметре «Реотест-2» (ГДР) при $15 - 55 \pm 0,1^\circ$.

Специальными измерениями характеристической вязкости и константы седиментации образцов ХГХ при хранении было показано, что в начальный период $[\eta]$ ХГХ претерпевает наименьшие изменения в условиях вакуума (2–4%); на воздухе при пониженной температуре ($+5^\circ$) изменение $[\eta]$ составляет 5–7%, а при комнатной температуре 8–10%. При этом S_0 образцов, выдержанных в вакууме, составляла 2,5 а в двух других случаях – 2,15 ед. Сведберга. В последующий период хранения молекулярные характеристики образцов постепенно приближаются к их значениям при комнатной температуре и далее практически не меняются.

Электропроводность растворов исследуемой полимерной соли хитозана измеряли на кондуктометре типа ОК 102/1 (ВНР) при $25 \pm 0,1^\circ$. Константу измерительной ячейки определяли по KCl для всех используемых температур: при 14° она составляла 1,0418, при 25° – 1,0744, при 30° – 1,0703 и при 34° – 1,0638 см $^{-1}$. Во всех слу-

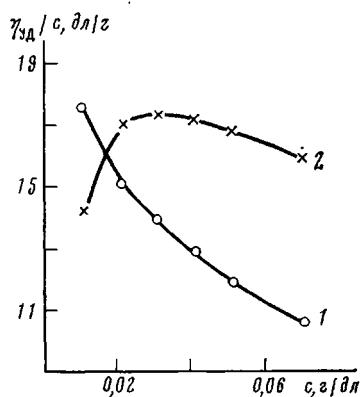


Рис. 1

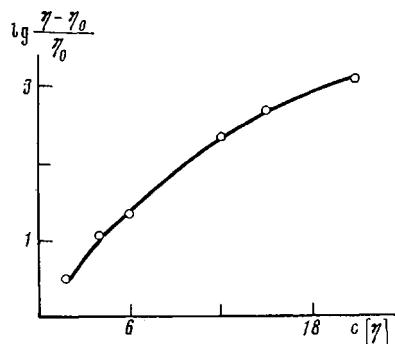


Рис. 2

Рис. 1. Изменение приведенной вязкости водных растворов ХГХ с разбавлением при 25° для образцов ХГХ-1 (1) и ХГХ-2 (2)

Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости ХГХ в водном растворе 0,3 м. HCl при 25°

чаях также вводили поправку на электропроводность воды и добавленного низкомолекулярного электролита (удельная электропроводность используемого при этом бидистиллата равна $(3-5) \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Физико-химические свойства хлоргидратов хитозана могут заметно различаться в зависимости от концентрации раствора хитозана, взятого для получения хлоргидрата. Это отличие проявляется, в частности, в вязкостных и электрохимических свойствах хлоргидратов, а также в их способности давать более или менее концентрированные растворы.

Так, характер полиэлектролитного набухания ХГХ-1, полученного из раствора хитозана с вязкостью 50 сП, существенно отличается от поведения в этих же условиях ХГХ-2, полученного из раствора того же полимера с вязкостью в 5 раз большей (рис. 1). Очевидно, наблюдаемые различия обусловлены условиями получения исследованных хлоргидратов, а именно концентрацией растворов используемого хитозана, его ММ и в конечном счете вязкостью этих растворов. Большая вязкость раствора хитозана при получении ХГХ-2, вероятно, препятствует более полному и равномерному солеобразованию, а также формированию плотной ионной атмосферы вокруг полиона. Вследствие этого полиэлектролитные свойства ХГХ-2 выражены менее отчетливо по сравнению с ХГХ-1. Следовательно, при использовании различных по молекулярным параметрам образцов хитозана для получения хлоргидрата необходимо учитывать вязкость растворов.

Естественно, что если придерживаться постоянной концентрации раствора хитозана для получения хлоргидрата, то свойства последнего будут практически неизменными лишь для одной партии хитозана с определенной ММ. В случае же образцов хитозана с разной ММ для получения стандартного хлоргидрата следует, очевидно, исходить из растворов полимера с фиксированной вязкостью, равной, как следует из наших экспериментов, 50–60 сП. При этом подбор требуемой концентрации хитозана с необходимой вязкостью раствора можно проводить на основе величин характеристической вязкости и заданной вязкости исходного раствора, согласно кривой зависимости $(\eta - \eta_0)/\eta_0 - c[\eta]$ (рис. 2), полученной по аналогии с гибкоцепными полимерами [5].

Различное поведение рассмотренных хлоргидратов хитозана как полиэлектролитов подтверждается данными измерений электропроводности растворов этих полимерных солей. Как видно из рис. 3, изменение эквивалентной электропроводности λ с разбавлением в случае ХГХ-2 имеет менее выраженный характер, чем для ХГХ-1.

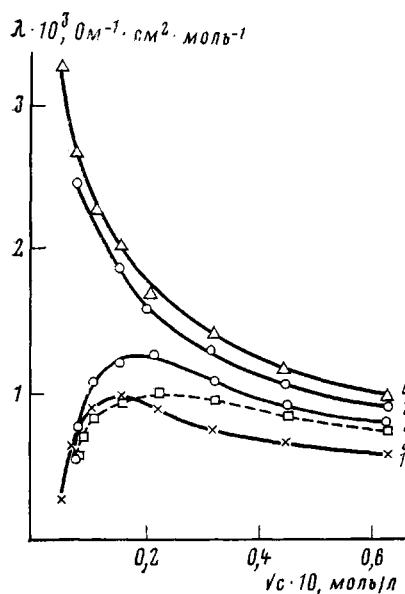


Рис. 3

Рис. 3. Изменение эквивалентной электропроводности водных растворов XGX-1 с разбавлением при 14 (1), 25 (2), 30 (3), 34° (4) и XGX-2 при 25° (5)

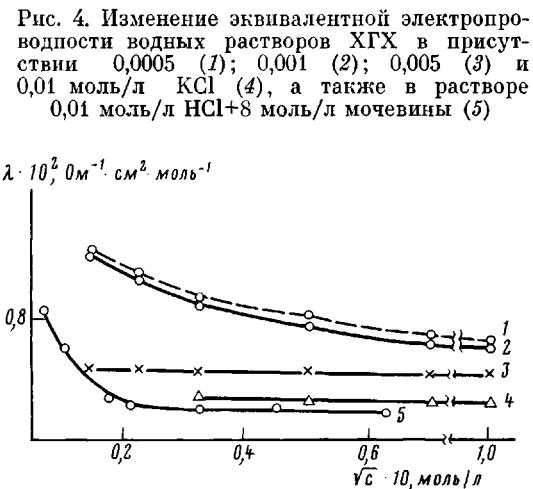


Рис. 4

Рис. 4. Изменение эквивалентной электропроводности водных растворов XGX в присутствии 0,0005 (1); 0,001 (2); 0,005 (3) и 0,01 моль/л KCl (4), а также в растворе 0,01 моль/л HCl+8 моль/л мочевины (5)

Свойства полимерной соли, очевидно, в немалой степени зависят от характера связывания противоионов с полионом [6, 7]. Для выяснения этого вопроса было исследовано изменение электропроводности XGX от концентрации раствора в температурном интервале 14–34°.

Графическое представление результатов измерений электропроводности в координатах Кольрауша показало (рис. 3), что линейная зависимость λ от \sqrt{c} , характерная для сильных полиэлектролитов, в данном случае не выполняется. Это свидетельствует о том, что исследуемая полимерная соль хитозана является ассоциированным с противоионами полиэлектролитом [6].

В связи с этим для оценки условной константы диссоциации K_d хлоргидрата хитозана было использовано уравнение электролитической диссоциации Оствальда для слабых полиэлектролитов [7]

$$K_d = \frac{\lambda_e^2 c}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda_e)},$$

которое после несложных преобразований приобретает линейный вид

$$\lambda_e c = 10^3 \kappa = -K_d \lambda_0 - K_d \lambda_0^2 1/\lambda_e,$$

где λ_e и λ_0 — эквивалентная электропроводность при данной концентрации и бесконечном разведении соответственно, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{г-экв}$; κ — удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; c — концентрация полиэлектролита, $\text{г-экв}/\text{l}$.

Обработка полученных данных в координатах $\kappa - 1/\lambda$ дала возможность рассчитать λ_0 и K_d , а также позволила проследить за изменением степени диссоциации XGX с температурой. При этом оказалось, что с повышением температуры степень диссоциации α , вопреки ожиданию, проявляет тенденцию к снижению.

T°	14	25	30	34
$\alpha \cdot 10^2$	4,75	3,80	3,26	3,26
$K_d \cdot 10^2$	0,25	0,15	0,11	0,11

Вероятно, это обусловлено тем, что с повышением температуры ассоциация противоионов с полионом в данном случае усиливается, в результате чего подвижность (а значит диссоциация) ионов, понижается, несмотря на уменьшение вязкости системы. Приведенные значения K_d свидетельствуют также о том, что исследуемая полимерная соль относит-

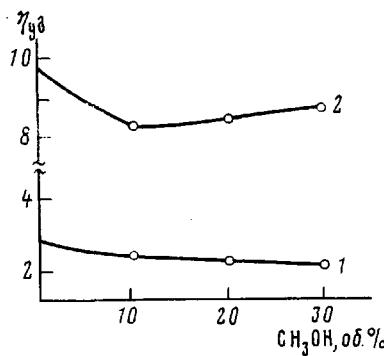


Рис. 5

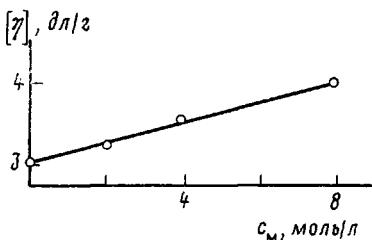


Рис. 6

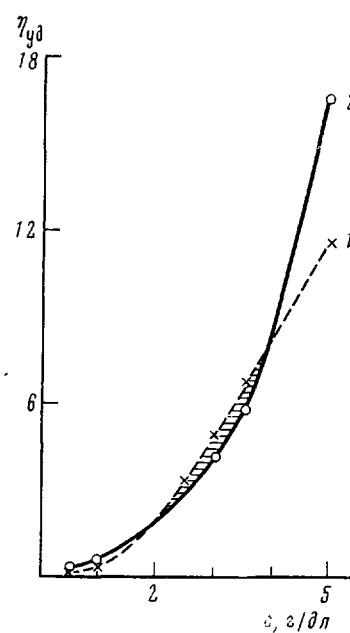


Рис. 7

Рис. 5. Зависимость вязкости водных растворов ХГХ от содержания осадителя при концентрации полимера 0,1 (1) и 5,0 г/дл (2)

Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости водных растворов хлоргидрата хитозана от концентрации мочевины в 0,01 м. НСl при 25°

Рис. 7. Концентрационная зависимость вязкости хитозана в растворе 0,01 моль/л НСl (1) и в 0,01 моль/л НСl+8 моль/л мочевины (2) при 25°

ся к полиэлектролитам средней силы, близкой по порядку величины к поли-2-метил-5-винилпиридину [8].

Исследование электропроводности водных растворов ХГХ в присутствии низкомолекулярного электролита показало, что λ водно-солевых растворов ХГХ при разбавлении, как и для большинства ионных полисахаридов [9], растет с уменьшением ионной силы среды (рис. 4). При этом вязкость растворов ХГХ под влиянием добавленного электролита ($I=0,01$ моль/л) в зависимости от концентрационной области либо понижается в случае разбавленных растворов (например, 0,5 г/дл), либо повышается в области высоких концентраций полимера (при 10 г/дл). Эти эффекты проявляются отчетливее при более высокой ионной силе ($I=0,1$ моль/л), причем аналогичное действие наблюдается при наличии в системе как H^+ --, так и K^+ - или Na^+ -ионов. Подобное влияние ионной силы среды на вязкость в различных концентрационных областях ранее наблюдали также для растворов хитозана в основной форме [3]. Это явление объясняли ухудшением термодинамического качества растворителя при повышении ионной силы среды.

Интересно было изучить влияние на вязкость ХГХ добавленного осадителя в широком интервале концентраций полимера от 0,1 до 10 г/дл. Установлено, что при содержании осадителя (метанола) ≤ 20 об. % (к растворителю) вязкость системы снижается во всей исследованной концентрационной области. Это особенно хорошо видно в случае более высоких концентраций полимера; при этом дальнейшее повышение количества осадителя ($> 20\%$) приводит к некоторому росту вязкости системы (рис. 5). Таким образом, можно заключить, что изменение вязкости под влиянием ионной силы, как и в данном случае, обусловлено ухудшением термодинамического качества растворителя.

Рассмотрим поведение водно-солевых растворов ХГХ в присутствии мочевины, являющейся, как известно, акцептором водородной связи. При добавлении к раствору ХГХ ($I=0,01$ моль/л) мочевины (8 моль/л) элек-

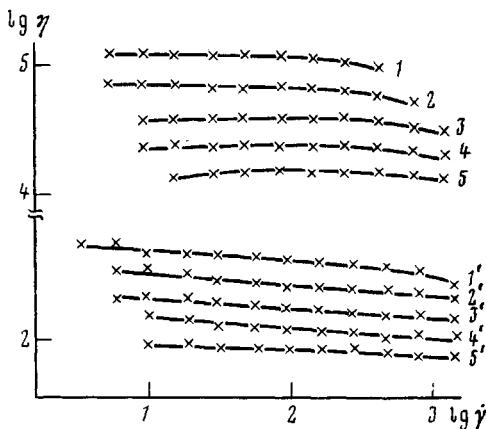


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость вязкости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 15 (1, 1'), 25 (2, 2'), 35 (3, 3'), 45 (4, 4') и 55° (5, 5') для водных растворов хлоргидрата хитозана с концентрацией 25 (1-5) и 5 г/дл (1'-5')

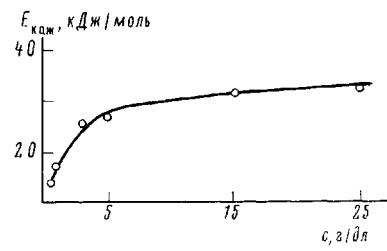


Рис. 9

Рис. 9. Концентрационная зависимость кажущейся энергии активации вязкого течения хлоргидрата хитозана в растворе 0,01 моль/л HCl+8 моль/л мочевины

тропроводность системы с разбавлением повышается, в то время как в отсутствие мочевины этого не наблюдается (рис. 4). Следует отметить, что рост электропроводности происходит, несмотря на известное повышение вязкости системы при разбавлении, в результате электростатического набухания ионных макромолекул, а также возможного увеличения их размеров при разрыве внутримолекулярных водородных связей полимера под влиянием мочевины.

Действительно, как показали вискозиметрические измерения, $[\eta]$ растворов ХГХ увеличивается с ростом концентрации мочевины (рис. 6). Повышение вязкости системы в присутствии мочевины наблюдается и при более высоких концентрациях полимера, вплоть до ~2 г/дл ($I=0,01$ моль/л). При дальнейшем увеличении концентрации полимера (>2 г/дл) растворы ХГХ с 8 моль/л мочевины обладают меньшей вязкостью, чем растворы без мочевины. Такое соотношение вязкостей для исследуемых растворов сохраняется до концентраций полимера ~4 г/дл, далее с повышением концентрации его вязкость системы, содержащей 8 моль/л мочевины, вновь оказывается выше, чем в случае просто водно-солевых растворов ХГХ (рис. 7).

Для интерпретации полученных данных рассмотрим приведенные на рис. 7 кривые. Следует отметить равномерный характер роста кривой вязкости растворов без мочевины и сравнительно более быстрый рост аналогичной кривой в присутствии 8 моль/л мочевины, причем последнюю кривую условно можно разделить на два участка, а именно ~4 г/дл и выше этой концентрации. Начальная более высокая вязкость разбавленных растворов в 8 м. мочевине, вероятно, связана с преимущественным разрывом внутримолекулярных Н-связей и с увеличением линейных размеров макромолекул. По мере повышения концентрации раствора данный процесс сопровождается одновременно распадом межмолекулярных контактов в полимере, приводящим к снижению вязкости системы. В результате этого наблюдаемая вязкость, очевидно, отражает соотношение рассмотренных процессов при определенной концентрации исследуемого раствора. Последующее быстрое увеличение вязкости при повышенных концентрациях полимера (>4 г/дл), вероятно, обусловлено формированием в присутствии мочевины более или менее упорядоченной флюктуационной сетки молекулярных зацеплений.

Таким образом, немонотонное изменение вязкости ХГХ в присутствии 8 моль/л мочевины, очевидно, свидетельствует о наличии различных механизмов течения исследуемых растворов в рассмотренных выше концентра-

ционных областях. Для подтверждения этого важно было исследовать также изменение величин кажущейся энергии активации вязкого течения растворов.

Исследование вязкостных свойств растворов ХГХ в температурной области 15–55° показало (рис. 8), что кривые зависимости $\lg \eta$ от $\lg \dot{\gamma}$ для данных растворов с повышением температуры приобретают более пологий вид, причем при высоких концентрациях полимера видна даже тенденция к росту вязкости с увеличением скорости сдвига. Эти данные указывают на упрочнение структуры исследованных растворов, а кроме того, согласуются с ранее описанным фактом понижения степени диссоциации хитозана в растворе при повышении температуры системы.

Рассчитанные из графической зависимости $\lg \eta - (1/T)$ величины кажущейся энергии активации вязкого течения $E_{\text{каж}}$, как видно из рис. 9, растут по мере повышения концентрации полимера немонотонно, и на полученной кривой четко виден перегиб в области концентрации полимера ~4 г/дл, что свидетельствует о существовании двух механизмов вязкого течения ХГХ в различных концентрационных областях.

Таким образом, проведенные исследования показали, что отличительные свойства хлоргидрата хитозана в сравнении с его основной формой обусловлены, очевидно, более сильно выраженной полиэлектролитной природой хлористоводородной соли. По существу же поведение растворов ХГХ в присутствии различных добавок (низкомолекулярный электролит, осадитель, мочевина и т. д.) аналогично поведению в подобных условиях хитозана в основной форме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoover M. E. J. Macromol. Sci. A, 1970, v. 4, № 6, p. 1327.
2. Полимерные амины: синтез мономеров, полимеризация и пути использования в народном хозяйстве. Сб. статей под ред. Жук Д. Б. М.: ИНХС АН СССР, 1980, 284 с.
3. Скляр А. М., Гамзазаде А. И., Роговина Л. З., Титкова Л. В., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1396.
4. Лозинский В. И., Гамзазаде А. И., Рогожин С. В., Даванков В. А., Цюрупа М. П. А. с. 827492 (СССР). — Опубл. в Б. И. 1981, № 17, с. 90.
5. Древаль В. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Свердловск: Уральск. ун-т, 1973, 303 с.
6. Центовский В. М., Центовская В. С. Обработка экспериментальных данных по электропроводности. Казань: Хим.-технол. ин-т, 1974. 244 с.
7. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1976, с. 118.
8. Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Плакунова И. А., Хачатурян О. Б., Никифорова Л. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 331.
9. Wingrove D. E., Ander P. Macromolecules, 1979, v. 12, № 1, p. 135.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
25.VIII.1983

SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SOLUTIONS OF HYDROGEN-CHLORIDE CHITOZANE SALT

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

Summary

The viscosity and electrochemical properties of solutions of hydrogen-chloride salt of chitozane have been studied in the wide range of concentrations of the polymer. The conditions of preparation of this salt having reproduced properties are discussed. Basing on results of measuring of electrical conductivity the polymer can be regarded as a polyelectrolyte of the medium power. The effect of thermodynamic quality of a solvent on viscosity properties of the polymer has been studied. The dual behaviour of solutions under the action of urea in various concentrational regions of the polymer was observed.