

УДК 541.64 : 582.77 : 547.458

© 1990 г. М. Р. Базт, Е. Е. Скорикова, Г. А. Вихорева,  
Л. С. Гальбрайх

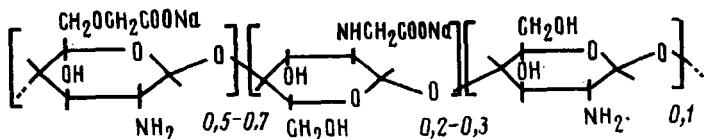
### СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ХИТОЗАНА

Свойства разбавленных водных растворов карбоксиметилового эфира хитозана обсуждены с позиций представлений о полиамфолитной природе этого полимера, образования в изоэлектрической области внутрисолевых связей между его функциональными группами. При увеличении концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в системе карбоксиметиловый эфир хитозана — водно-солевой раствор в результате изменения степени ионизации карбоксильных и аминогрупп происходит разрушение связей  $-COO-H_3N^+$ , улучшение растворимости полимера и повышение вязкости эквивалентированных растворов. Повышение ионной силы свыше 0,2–0,3 моль/л также предотвращает образование внутрисолевых связей и улучшает растворимость карбоксиметилового эфира хитозана. Стабильность вязкостных свойств разбавленных растворов зависит от pH и ионной силы.

Водорастворимые полисахариды и их производные (декстран, производные целлюлозы, альгинаты и др.) широко используют в различных областях (медицине, парфюмерии, пищевой промышленности). Наряду с этими соединениями в последние годы возрастающее внимание исследователей привлекают полисахариды панцирь ракообразных — хитин и хитозан [1, 2].

Карбоксиметиловые эфиры этих полисахаридов, получаемые алкилированием их монохлоруксусной кислотой [3, 4] и содержащие ионогенные группы кислотного и основного характера, могут представлять интерес как водорастворимые, нетоксичные и биодеградируемые пленкообразователи, сорбенты, носители и т. п.

В данной работе изучены некоторые свойства разбавленных растворов карбоксиметилового эфира хитозана (КМХ), полиамфолита, содержащего карбоксильные и аминогруппы примерно в эквимольном соотношении (степень замещения 0,8–1,0).



В результате взаимного влияния сила ионогенных групп в КМХ возрастает по сравнению с хитозаном и карбоксиметилцеллюзой (КМЦ) — полиэлектролитами с одним типом функциональных групп. Так, в растворах с ионной силой  $I=0,05-0,1$  моль/л  $pK=2,4\pm0,1$  и  $8,5\pm0,1$  карбоксильные и аминогруппы соответственно [5]. В интервале  $pH=2,5-6,5$ , где в результате взаимодействия ионизованных групп  $-COO^-$  и  $+H_3N$  происходит образование внутри- и межмолекулярных солевых связей и снижение суммарного заряда макромолекулярных цепей, полимер теряет растворимость. Количество, прочность и локализация образующихся солевых связей зависят, очевидно, от характера распределения заместителей, а также  $pH$ ,  $I$  и концентрации полимера.

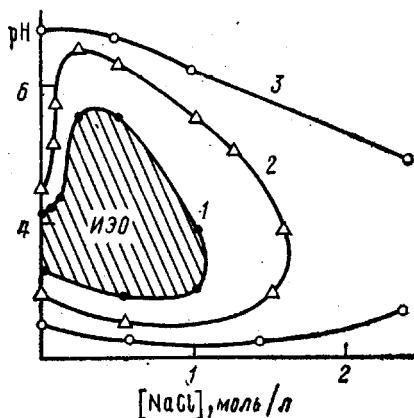


Рис. 1

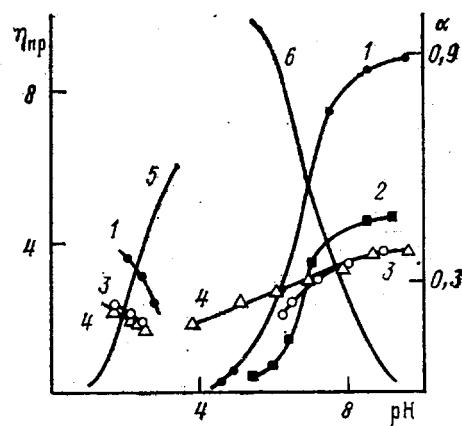


Рис. 2

Рис. 1. Границы фазового разделения системы КМХ – водно-солевой раствор при разных  $I$  и содержании полимера 0,05 (1), 0,1 (2) и 0,5% (3)

Рис. 2. Зависимости  $\eta_{пр}$  0,03%-ных растворов КМХ при  $I \approx 0$  (1), 0,05 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) и степени ионизации карбоксильных (5) и аминогрупп (6) от pH

Растворы КМХ с заданной величиной pH и  $I$  готовили растворением образцов полимера в форме внутренней соли (КМХ-ВС) в универсальном буферном растворе [6], в ряде случаев с добавлением различных солей. Турбидиметрические и вискозиметрические измерения проводили при  $25 \pm 0,05^\circ$  через 2–3 ч после начала растворения или после выдержки растворов в течение заданного времени.

На рис. 1 показаны границы фазового разделения системы КМХ – водно-солевой раствор в зависимости от концентрации полимера величины pH и  $I$ . В центре диаграммы – изоэлектрическая область (ИЭО), где система разделена на фазы, одна из которых растворитель, а другая – набухший осадок внутренней соли полиамфолита [5]. Наличие ИЭО в отличие от изоэлектрической точки у растворов белков [7], вероятно, связано с химической и физической полидисперсностью полимера. Из приведенных данных видно, что при увеличении ионной силы, создаваемой NaCl, до 0,2–0,3 моль/л, происходит расширение границ гетерофазности системы и, следовательно, ухудшение растворимости КМХ. При дальнейшем росте концентрации NaCl область фазового разделения сужается, и при  $I \geq 2,0$  моль/л раствор КМХ с концентрацией 0,1% можно приготовить при любом значении pH. Поскольку увеличение  $I$  приводит к экранированию зарядов полиамфолита и уменьшению их взаимодействия, можно предположить, что на первом участке происходит изменение баланса сил отталкивания и притяжения между одноименными и разноименными зарядами соответственно в пользу сил притяжения. Ниже это предположение подтверждено снижением характеристической вязкости растворов, т. е. степени асимметрии макромолекул КМХ в указанном интервале  $I$ . При концентрации  $NaCl > 0,3$  моль/л сужение области фазового разделения системы КМХ – растворитель происходит в результате возрастания экранирования зарядов полиамфолита низкомолекулярными противоионами, предотвращающего ассоциацию макромолекул.

Результаты исследования зависимости вязкости растворов КМХ от pH в сопоставлении с данными о степени ионизации  $\alpha$  функциональных групп (рис. 2) свидетельствуют о возрастании вязкости растворов полиамфолита при удалении от границ ИЭО с достижением наибольших значений при  $pH < 2$  и  $> 8$ , где при небольшой степени ионизации функциональных групп одного типа значение этого показателя для другого типа групп равно 1, и максимально их электростатическое отталкивание. Существенно, что ИЭО приходится на интервал pH, в котором  $\alpha$  обоих типов ионогенных групп велики ( $\geq 0,5$ ); для образцов с более высоким содержанием карбоксильных групп она будет смещаться в более кислую область. В растворах с большой  $I$  зависимость вязкости  $\eta$  от pH спрямляется, что свидетельствует об уменьшении зависимости конформации мак-

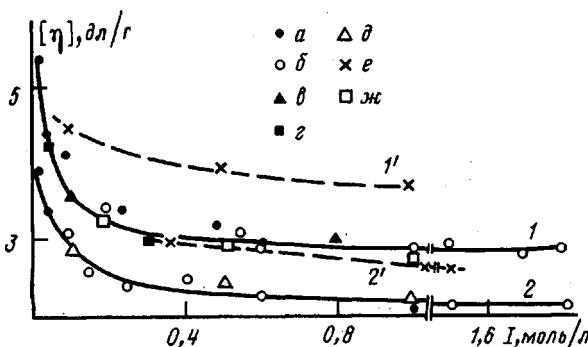
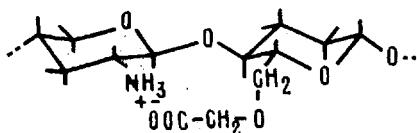


Рис. 3. Влияние  $I$  на  $[\eta]$  растворов КМХ с pH-9,7 (1, 1') и pH-2 (2, 2').  $I$  создавали буферным раствором [6] (а) с добавками NaCl (б), KCl (в),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (г),  $\text{CaCl}_2$  (д) и мочевины (е). Щелочные растворы (ж) готовили подщелачиванием исходных кислых растворов

ромолекул и реологических характеристик от наличия зарядов и их взаимодействия, в частности притяжения разноименных зарядов в интервале pH = 3–6.

Можно ожидать, что при определенном значении  $I$  полиамфолитные цепи КМХ будут вести себя как незаряженные, и во всем интервале pH степень асимметрии макромолекул и характеристическая вязкость растворов будут постоянны и соответствовать невозмущенному состоянию. Мы ограничились сравнением зависимостей характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов КМХ от  $I$  при значениях pH = 9,7 (полимер в форме полианиона) и pH = 2 (существование форм поликатиона и КМХ-ВС).

Из полученных данных (рис. 3) следует, что при увеличении  $I$  как щелочных, так и кислых растворов КМХ происходит сначала резкое (до ионной силы 0,2 моль/л), а затем более медленное падение их  $[\eta]$ . При этом характер вводимого низкомолекулярного электролита практически не влияет на величину  $[\eta]$ . Аналогичное поведение характерно для растворов хитозана [8], КМЦ [9] и других полиэлектролитов. В то же время во всем исследованном интервале  $I$  значение  $[\eta]$  кислых растворов КМХ остается на более низком уровне, чем  $[\eta]$  щелочных растворов. Добавление к кислым и щелочным растворам КМХ мочевины (8 моль/л), вызывающее разрушение водородных связей [7, 8], также не привело к совпадению  $[\eta]$  эквивалентных кислых и щелочных растворов. Следует указать на отсутствие существенных изменений степени полимеризации КМХ в результате деструкции при приготовлении и оценке свойств кислых растворов. Об этом свидетельствует совпадение  $[\eta]$  щелочных растворов КМХ, полученных прямым растворением навески полимера в буферном растворе и подщелачиванием исходного кислого раствора КМХ до  $pH=9,7$ . Очевидно, высокая  $I$  (2 моль/л) и присутствие мочевины (8 моль/л) не разрушают все связи, стабилизирующие более компактную форму макромолекул КМХ в растворе у границ ИЭО, в частности солевых связей, образованных разноименно заряженными функциональными группами соседних звеньев, согласно схеме



Можно предположить также, что  $[\eta]$  растворов наряду с ММ и степенью асимметрии цепей КМХ определяется разной гидратацией поликатионов и полианионов.

Важной характеристикой растворов полимеров является их стабильность. При хранении кислых ( $\text{pH}=2$ ) и щелочных ( $\text{pH}=9,7$ ) растворов КМХ в течение 2–4 сут их вязкость снижается на 10–30%, а при даль-

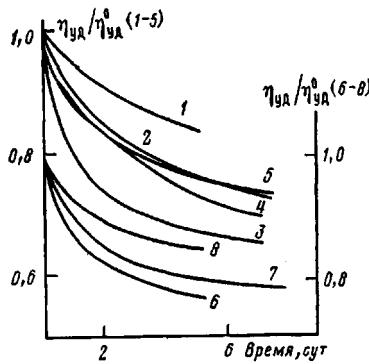


Рис. 4

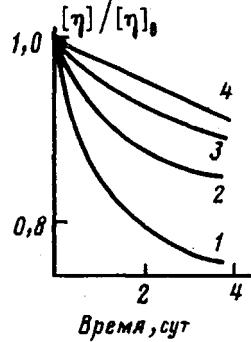


Рис. 5

Рис. 4. Изменение во времени  $\eta_{уд}$  0,1%-ных кислых (1-5) и щелочных (6-8) растворов КМХ с  $I=0,01$  (1, 6), 0,02 (2), 0,1 (3, 7), 0,2 (4), 0,4 (8) и 0,5 (5)

Рис. 5. Сравнительное измерение  $[\eta]$  кислых (1, 3) и щелочных (2, 4) растворов КМХ с  $I=0,3$  моль/л, выдержаных во времени (1, 2) и приготовленных из образцов КМХ, осажденных из выдержаных растворов (3, 4)

нейшем хранении падение вязкости замедляется и составляет 0,5–2% в сутки (рис. 4, 5). Как и следовало ожидать, на стабильность растворов КМХ оказывают влияние величины pH и  $I$ . Так, при  $I \geq 0,1$  моль/л кислые растворы КМХ менее стабильны, чем щелочные, стабильность щелочных растворов повышается при увеличении ионной силы, у кислых растворов эта зависимость имеет немонотонный характер, причем наименьшей стабильностью обладают растворы с  $I \approx 0,1$  моль/л.

Вклад деструктивных процессов в суммарное падение  $[\eta]$  растворов КМХ с  $I=0,3$  моль/л был оценен путем сопоставления  $[\eta]$  растворов, выдержанных в течение определенного времени, а  $[\eta]$  свежеприготовленных растворов образцов КМХ, осажденных из соответствующих выдержанных растворов полимера. Как и предполагали, скорость деструкции КМХ в кислых растворах несколько выше, чем в щелочных (рис. 5). Наблюдаемые различия в ходе кривых рис. 5 позволяют высказать предположение о наличии даже в разбавленных растворах ассоциатов макромолекул, которые при значениях  $I > 0,2$  моль/л стабилизированы водородными или гидрофобными, а в случае кислых растворов ( $pH=2$ ) с  $I < 0,1$  моль/л – и солевыми связями. Таким образом, снижение  $[\eta]$  растворов КМХ в процессе их хранения на ранних стадиях наряду с деструкцией в большой степени определяется стабильностью и скоростью распада ассоциатов.

Проведенное исследование свойств разбавленных водных растворов КМХ подтвердило полиамфолитную природу этого полимера, близость свойств растворов КМХ, полибетаинов и белков [7].

Авторы благодарят А. Б. Зезина за участие в обсуждении результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плиско Е. А., Нудъга А. А., Данилов С. Н. // Успехи химии. 1977. Т. 47. № 8. С. 1470.
2. Chitin and Chitosan // Proc. of the III Intern. Conf./Ed. by Muzzarelli R. A. A. Ancona. 1985. 580 р.
3. Muzzarelli R. A. A. Chitin. Oxford. 1977. 309 р.
4. Гладышев Д. Ю., Вихорева Г. А., Гальбрахт Л. С., Иванникова Л. Б., Ротенберг И. М. А. с. 1520067 СССР // Б. И. 1989. № 41.
5. Вихорева Г. А., Гальбрахт Л. С., Овсепян А. М., Панов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1003.
6. Алимарин И. П., Ушакова Н. И. Справочное пособие по аналитической химии. М., 1977. 104 с.
7. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров/Пер. с англ. под ред. Слонимского Г. Л. М., 1965. 772 с.

8. Скляр А. М., Гамзазаде А. И., Роговина Л. З., Титкова Л. В., Павлова С. А., Рогожин С. В., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1981, Т. 23, № 6. С. 1396.  
9. Brown W., Henley D. // Makromolek. Chem. 1964, B. 79, S. 68.

Московский текстильный  
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
04.01.89

M. R. Bazi, Ye. Ye. Skorikova, G. A. Vikhoreva, L. S. Gal'braikh

PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS OF CHITOZANE  
CARBOXYMETHYL ESTER

S u m m a r y

Properties if dilute aqueous solutions of chitozane carboxymethyl ester are discussed from the viewpoint of conception of polyampholyte nature of this polymer, formation of intrasalt bonds between its functional groups in the isoelectrical region. With increase of the concentration of  $H^+$  and  $OH^-$  ions in the chitozane carboxymethyl ester – water-salt solution system as a result of the change of the degree of ionization of carboxyl and amine groups the rupture of  $-COO-H_3^+N-$  bonds, improvement of solubility of a polymer and increase of viscosity of equiconcentrated solutions are observed. Enhancing of the ionic strength above 0.2-0.3 mol/l also prevents the formation of intrasalt bonds and improves the solubility of chitozane carboxymethyl ester. Stability of viscosity properties of dilute solutions depends on pH and ionic strength.