

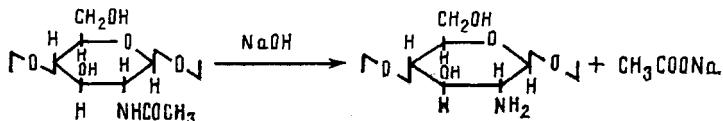
© 1991 г. Т. А. Акопова, С. З. Роговина, Г. А. Вихорева,
С. Н. Зеленецкий, Л. С. Гальбрайх, Н. С. Ениколопян

ОБРАЗОВАНИЕ ХИТОЗАНА ИЗ ХИТИНА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Показано, что в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций в сочетании с температурой происходит дезацетилирование хитина при взаимодействии с твердой щелочью с образованием хитозана.

Хитин является одним из наиболее распространенных в природе полисахаридов, обладающих рядом ценных свойств. Большой интерес представляет также получение и исследование свойств продукта дезацетилирования хитина — хитозана. Хитозан и его производные обладают способностью к волокно- и пленкообразованию, к ионному обмену и комплексообразованию, а также проявляют высокую физиологическую активность [1].

Обычно хитозан получают путем обработки хитина концентрированными растворами щелочей при повышенных температурах. При этом происходит отщепление ацетильных групп и частичная деполимеризация с образованием продукта дезацетилирования хитина — хитозана



При всех имеющихся различиях известным способам получения хитозана присущи общие недостатки: использование большого избытка агрессивных дезацетилирующих смесей и, как следствие этого, необходимость утилизации сточных вод и обеспечения экологической чистоты процесса.

Известно, что сдвиговые деформации, прилагаемые к твердым телам, приводят к разнообразным физическим и химическим эффектам. На примере целлюлозы было показано, что в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций протекают различные реакции модификации целлюлозы в тех случаях, когда все компоненты реакции являются твердыми веществами (например, получение щелочной целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы) [2, 3]. Поэтому можно ожидать, что в таких условиях будет происходить взаимодействие в твердой фазе между другим представителем класса полисахаридов — хитином и щелочью с образованием хитозана.

Эту реакцию проводили на оборудовании, принцип действия которого основан на использовании сдвиговых деформаций в сочетании с давлением и температурой [4]. Время пребывания реагентов в зоне реакции было одинаковым во всех опытах (~1 мин). Для проведения реакции использовали хитин криля («Севтехрыбпром», г. Мурманск), с содержанием влаги 4,0%, минерального вещества 0,7% и NaOH марки х.ч.

Хитин смешивали с порошкообразным гидроксидом натрия, а затем полученную реакционную массу подвергали совместному воздействию сдвиговых напряжений и давления. Температуру варьировали в пределах от 25 до 200°. Полученный продукт реакции очищали экстракцией в аппарате Сокслета азеотропной смесью H₂O и изопропанола.

Глубину протекания процесса контролировали, определяя степень дезацетилирования, а также ММ. Степень дезацетилирования вычисляли как отношение аминного азота к общему. Содержание аминного азота

Характеристика образцов хитозана, полученного в условиях сдвиговых деформаций

Образец, №	Мольное соотношение хитин: NaOH	T°	Общее содержание азота, %	Содержание аминного азота, %	Степень дезацетилирования	Растворимость, %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$
1	1 : 3	120	6,77	0,60	0,09	5,0	6,05
2	1 : 3	180	7,16	4,50	0,63	62,0	4,70
3 *	1 : 3	180	7,16	5,20	0,73	70,0	4,50
4	1 : 3	200	7,04	4,90	0,70	65,0	4,52
5	1 : 5	25	6,74	2,20	0,33	36,0	6,72
6	1 : 5	100	6,91	2,70	0,40	39,0	4,65
7	1 : 5	160	7,15	4,20	0,59	60,0	7,22
8	1 : 5	180	7,00	5,70	0,81	78,0	7,75
9 *	1 : 5	180	7,00	6,30	0,90	87,0	6,00
10	1 : 5	200	7,06	6,90	0,98	90,0	4,30
11	1 : 10	25	6,90	0,80	0,12	5,0	4,06
12	1 : 10	50	6,67	1,80	0,27	8,5	4,23
13	1 : 10	100	6,94	3,00	0,43	46,0	6,00
14	1 : 10	160	6,70	5,10	0,76	77,0	7,00

* Двукратная обработка реакционной смеси.

в полученных образцах находили потенциометрическим титрованием солянокислых растворов хитозана 0,1 н. раствором NaOH на автоматической титрационной системе RTS-822 фирмы «Radiometer» (Дания). Общее содержание азота в образцах определяли на С,Н,N-анализаторе 185 В фирмы «Hewlett» (США).

ММ полученных образцов рассчитывали по характеристической вязкости растворов хитозана в смешанном растворителе (2%-ная уксусная кислота – 0,2 м. CH₃COONa) при 25° по формуле [5]

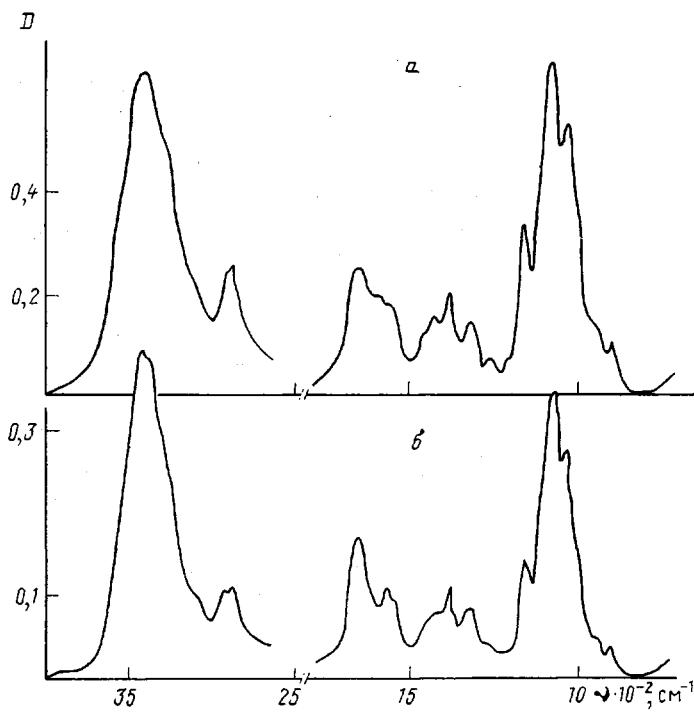
$$[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,85}$$

Структуру полученного продукта исследовали также методом ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр FTS'-15 C, Digilab). Спектры регистрировали при разрешении 4 см⁻¹. С целью улучшения соотношения сигнал: шум использовали многократное ($N=400$) сканирование. Образцы для записи спектров готовили в виде таблеток с KBr. Реакцию проводили при различных мольных соотношениях хитин:NaOH (1:3, 1:5, 1:10). Полученные результаты представлены в таблице.

Как видно из приведенных данных, увеличение избытка (количества) NaOH приводит к повышению степени дезацетилирования и растворимости получаемых продуктов. Для получения практически полностью дезацетилированного продукта с растворимостью 90% достаточным является 5-кратный мольный избыток едкого натра, в то время как в известных способах получения хитозана используют не менее 10 молей NaOH на 1 моль хитина.

Наиболее существенно влияет на выход продукта температура. При ее увеличении от 25 до 200° (при мольном соотношении 1:5) степень дезацетилирования возрастает от 0,38 до 0,98. На наш взгляд, температурный интервал 180–200° и 5-кратный мольный избыток NaOH являются оптимальными параметрами проведения процесса для получения высокодезацетилированного и практически полностью растворимого хитозана в принятом типе оборудования. Видимо, большой избыток щелочи приводит к блокированию реакционных центров хитина и таким образом уменьшает выход продукта, а в сочетании с высокой температурой вызывает возгорание реакционной смеси.

Повышение степени дезацетилирования и растворимости продукта может быть достигнуто при увеличении времени пребывания реакционной смеси в зоне реакции (образцы 3 и 9).



ИК-фурье-спектры образцов хитозана, полученного в условиях сдвиговых деформаций (а) и промышленного хитозана (б)

ММ полученных образцов хитозана находится на уровне $(40-80) \cdot 10^3$. В общем случае падение ММ сильно зависит от температуры и с ее увеличением протекает более интенсивно. Существенное снижение степени полимеризации производных полисахаридов и других полимеров, полученных в условиях сдвиговых деформаций в сочетании с давлением и температурой, — это общая закономерность, обусловленная спецификой указанных воздействий.

Исследование образцов получаемого хитозана методом ИК-спектроскопии показало его идентичность хитозану, полученному традиционным методом (рисунок), что говорит об отсутствии побочных процессов, сопровождающих дезацетилирование. В спектре образца промышленного хитозана (рисунок) можно отметить большую относительную интенсивность полос Амид-I и Амид-II ($\nu=1650-1660 \text{ см}^{-1}$ и 1550 см^{-1} соответственно), что связано с его меньшей степенью дезацетилирования, так как указанные полосы в спектре исходного хитина являются наиболее интенсивными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muzzarelli R. A. A. Chitin. N. Y., 1977. 309 p.
2. Роговина С. З., Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1255.
3. Акопова Т. А., Роговина С. З., Вихорева Г. А., Жорин В. А., Гальбрахт Л. С., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 3. С. 182.
4. Ениколопов Н. С., Папков В. С., Зеленецкий С. Н., Роговина С. З., Хотулева Н. В., Акопова Т. А. А. с 1613445 СССР. // Б. И. 1990. № 46. С. 96.
5. Скляр А. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1981. 191 с.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
19.02.91

Институт химической физики
АН СССР

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина