

УДК 541.64:539.2:547.995.12

ВЛИЯНИЕ РАЗМОЛА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХИТОЗАНА¹

© 1996 г. Т. А. Акопова*, С. З. Роговина**, И. Н. Горбачева***,
Г. А. Вихорева***, С. Н. Зеленецкий*

* Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

** Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

*** Московская государственная текстильная академия им. А.Н. Косыгина
117918 Москва, М. Калужская ул., 1

Поступила в редакцию 26.01.95 г.

Исследовано влияние размоля хитозана в измельчительных аппаратах разного типа на структуру и свойства материала. Для исследования использованы методы рентгеноструктурного, элементного, функционального, гранулометрического анализов, вискозиметрия и т.д. Детально изучены особенности строения хитозана, полученного твердофазным экструзионным методом. Показаны преимущества экструзионного метода размоля как способа активации полимера при его дальнейшей химической модификации.

ВВЕДЕНИЕ

Хитин – линейный полисахарид, построенный из остатков N-ацетилглюкозамина, занимает по распространенности в живой природе второе место после целлюлозы. Среди производных хитина наиболее изучен хитозан – продукт дезацетилирования хитина, получаемый обработкой хитина концентрированными водными растворами NaOH.

Разработка новых методов синтеза производных хитина, в частности хитозана, является одним из перспективных направлений современной химии полисахаридов.

Реакционная способность полисахаридов в реакциях, протекающих в гетерогенных условиях, определяется в значительной степени особенностями надмолекулярной структуры указанных полимерных соединений. При этом для получения высокозамещенных производных хитина требуется его предварительная активация. Одним из эффективных способов активации является размол, который осуществляется в аппаратах различного типа. В последние годы систематическое исследование измельчения полимеров в условиях одновременного воздействия на материал всестороннего сжатия и сдвига и вынужденного пластического течения его было проведено под руководством академика Н.С. Ениколопова. Такой метод измельчения получил название упругодеформационного, а результаты исследований изложены в цикле работ [1, 2].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09542).

Среди полисахаридов целлюлоза наиболее детально изучена в отношении влияния сухого и мокрого размоля на структуру, свойства и реакционную способность полимеров. Так, в частности показано, что механическое измельчение целлюлозы является пока единственным наблюдавшимся случаем перехода структурной модификации природной целлюлозы в модификацию гидратцеллюлозы без химического воздействия на нее [3]. Изменения, происходящие в целлюлозе в результате совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, изучены в работе [4]. В работах [5, 6] показана возможность химической модификации целлюлозы и хитина твердофазным экструзионным методом. Тем не менее данные об использовании размоля при синтезе высокозамещенных производных хитина и хитозана в литературе немногочисленны. В работе [7] предпринята попытка повысить реакционную способность хитозана в реакции сульфатирования путем размоля хитозана до частиц величиной 150 - 200 мкм. Недостаток этого метода – низкий выход целевого продукта реакции связан, по-видимому, с недостаточной степенью размоля. Детального изучения влияния размоля на структуру авторы не проводили.

Цель настоящей работы – систематическое изучение изменений структуры и свойств хитозана в результате размоля в аппаратах разного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в работе служили образцы хитозана, наработанные по традиционному

Таблица 1. Сравнительные характеристики исходных образцов хитозана

Хитозан	Элементный состав, %			Степень дезацетилирования	[η], дл/г	$M \times 10^{-3}$	Растворимость в 2%-ной CH_3COOH , %	Удельная внутренняя поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$
	C	$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{ам}}$					
X3-1	41.7	6.8	5.6	0.82	7.0	320	99.5	0.75
X3-2	44.7	7.3	6.7	0.89	4.2	188	99.8	0.49
X3-3	44.5	6.9	6.2	0.90	1.4	52	98.5	—

способу из панцирей криля X3-1², краба – X3-2³ и X3-3, полученный нами экструзионным твердофазным методом [5] из панцирей краба.

Размол хитозана проводили в двухшнековом экструдере фирмы "Berstorff" ($D = 40$ мм) и вибромашиной мельнице ударного типа.

Распределение по размерам и форме частиц образцов хитозана исследовали с помощью компьютерной программы для анализа оптических изображений "GALLER Y"⁴. Приведенный размер объекта l вычисляли как диаметр круга равной с объектом площади. Из соотношения площади S и квадрата периметра P определяли фактор формы частиц n по формуле

$$n = 4\pi S/P^2 \quad [8]$$

Изучение структуры хитозана проводили рентгенографическим методом (дифрактометр "Дрон-3", CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, режим непрерывной записи со скоростью 1 град/мин). Таблетки готовили в пресс-форме под давлением 10 МПа⁵. Расчет размеров кристаллитов проводили по методу Селякова-Шерера (эталон уротропин) [9], степень кристалличности k рассчитывали по первому порядку отражения в области углов $2\theta = 15^\circ - 32^\circ$ по формуле

$$k = \frac{\int I_k(S) S^2 dS}{\int (I_k + I_a) S^2 dS},$$

где $S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ ($\lambda = 1.54$) с учетом кривой интенсивности рентгеновских лучей для аморфизованного хитозана [10].

Определение удельной поверхности образцов хитозана проводили методом тепловой десорб-

ции аргона на газовом хроматографе "Хром-5" (ЧССР). Удельную поверхность рассчитывали по уравнению БЭТ [11].

Содержание азота, водорода и углерода в образцах определяли на С, Н, N-анализаторе 185 В фирмы "Hewlett Packard" (США), содержание аминного азота в образцах – по методу Ван-Слайка [12].

Характеристическую вязкость растворов хитозана определяли в смешанном растворителе 0.2 М $\text{CH}_3\text{COONa} + 0.3$ М CH_3COOH при 25°C в вискозиметре Уббелоде; исходная концентрация раствора хитозана 0.5 г/дл. ММ хитозана рассчитывали по формуле [13]

$$[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M^{0.85}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены сравнительные характеристики исходных образцов хитозана, которые свидетельствуют о том, что все образцы имеют близкий состав и строение. X3-3, полученный по твердофазному экструзионному способу, не уступает образцам X3-1 и X3-2, полученным гетерофазным дезацетилированием в жидкой среде, по такому важному показателю, как степень дезацетилирования. Пониженные величины ММ и растворимости X3-3 отражают общую особенность производных полисахаридов, полученных твердофазным методом в условиях давления и сдвиговых деформаций. Первое связано с сильной деструкцией, а второе – с трудностью обеспечения равномерного распределения реагентов за короткое время протекания реакции (минуты) и как следствие – неоднородностью полученных продуктов.

Представляет интерес сравнить характеристики надмолекулярной структуры образцов хитозана, поскольку снижение ММ и повышение степени дезацетилирования создает предпосылки для формирования более упорядоченной структуры, а экструзионный размол, наоборот, разрушает ее. На рис. 1 приведены кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей исходными образцами хитозана. Как видно, наблюдается ряд четко выраженных максимумов. Положение ос-

² Хитозан высокомолекулярный по ТУ-15-01-482-77.

³ Хитозан средней вязкости по ТУ-6-08-05-296-76.

⁴ Выражаем благодарность Н.Г. Рывкиной и И.А. Чмутину за снятие и интерпретацию гистограмм.

⁵ Выражаем благодарность В.П. Жукову за снятие дифрактограмм.

новных максимумов и их интенсивность позволяют отнести данные образцы хитозана к модификации I [14], которая имеет орторомбическую ячейку с параметрами $a = 4.4 \text{ \AA}$, $b = 10.0 \text{ \AA}$, $c = 10.3 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ [15].

Значения межплоскостных расстояний (табл. 2) у изученных образцов хитозана свидетельствуют о несущественных различиях их структуры. Исключение составляет межплоскостное расстояние, отвечающее первому рефлексу, которое для X3-2 несколько меньше, чем для X3-1 и X3-3. Это указывает на более плотную упаковку макромолекул в кристаллите X3-2, что хорошо согласуется с данными о его более низкой удельной внутренней поверхности (табл. 1). Следует отметить наличие у X3-3 слабого рефлекса 22.5°C, характерного для хитина, что, очевидно, является следствием неоднородности продукта и включением микрофрагментов с хитиновой структурой.

При расчете было установлено, что образцы X3-1 и X3-2 имеют примерно одинаковую степень кристалличности (70 и 72% соответственно), а степень кристалличности X3-3 равна 55%. Более низкая степень кристалличности X3-3 обусловлена тем, что в условиях совместного воздействия сдвигового напряжения и высокого давления происходит интенсивное разрушение кристаллической структуры полимера [2], которая, однако, частично восстанавливается в процессе отмычки хитозана от избытка щелочи полярными растворителями. Особенностью структуры X3-3 является также то, что для него характерна наибольшая степень дисперсности кристаллитов. Так, размеры кристаллитов, рассчитанные из наиболее сильного рефлекса при $2\theta = 20.1^\circ$, составляют 33 - 38 Å, 45 - 50 Å и 25 - 30 Å у X3-1, X3-2 и X3-3 соответственно, что коррелирует с диаметром микрофибрил хитозана - 20 - 50 Å [14]. Малые размеры кристаллитов обуславливают большую полуширину максимумов на дифрактограммах, вследствие чего дифрактограмма X3-3 имеет вид наиболее аморфизованного полимера.

Закономерно, что образцы хитозана, полученные традиционным и твердофазным способами, существенно различаются по степени дисперсности частиц. Из рис. 2 видно, что промышленный образец хитозана характеризуется наличием более крупных (130 - 500 мкм) и асимметричных частиц, тогда как у экструзионного образца X3-3 частицы более однородные и мелкие (10 - 130 мкм) по размеру и круглые по форме.

Таким образом, проведенное исследование показало, что X3-2, обладающий наибольшей степенью кристалличности, размером кристаллитов и плотностью их упаковки, должен характеризоваться наименьшей реакционной способностью, и его активацию необходимо проводить в более жестких условиях. В то же время продукт твердо-

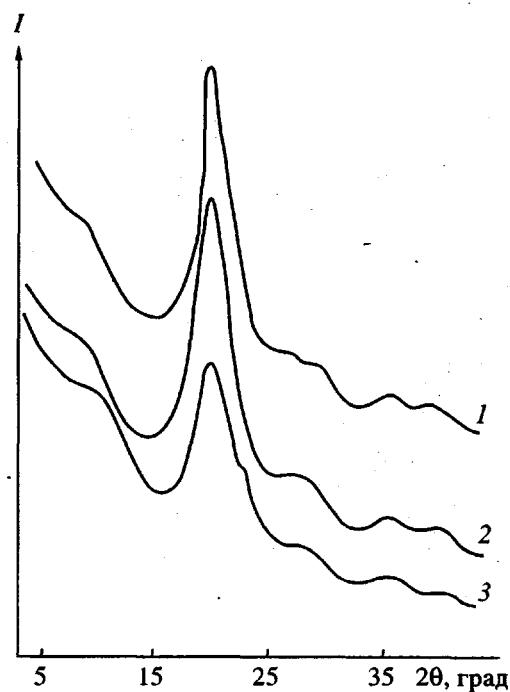


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы X3-1 (1), X3-2 (2) и X3-3 (3).

фазного превращения X3-3 – наиболее мелкодисперсный, аморфизованный и низкомолекулярный, очевидно, должен обладать наибольшей реакционной способностью при его последующей модификации.

Представляло интерес сравнить влияние вида размола хитозана в измельчительных аппаратах разного типа, прежде всего в мельнице (где имеет место ударное воздействие) и экструдере (в котором наиболее полно реализуется принцип совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций) на строение и некоторые физико-химические свойства полимера. Наряду с

Таблица 2. Угловое положение рефлексов и соответствующие межплоскостные расстояния образцов исходного хитозана

Реф-лекс	2θ , град	d , Å	2θ , град	d , Å	2θ , град	d , Å
	X3-1		X3-2		X3-3	
1	9.7	9.13	10.0	8.83	9.7	9.13
2	20.1	4.41	20.1	4.41	20	4.41
3	-	-	-	-	22.5	3.95
4	27.4	3.25	-	-	-	-
5	28.3	3.14	28.2	3.16	28.2	3.16
6	35.4	2.53	35.4	2.53	35.4	2.53
7	39.6	2.27	39.5	2.28	39.5	2.28

Примечание. $d = \lambda / 2 \sin \theta$.

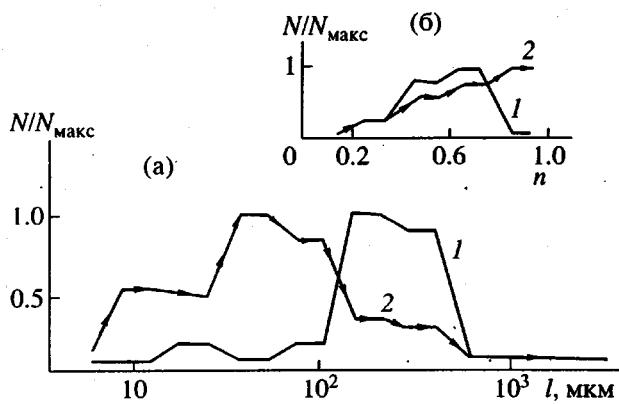


Рис. 2. Гистограммы распределения по размерам частиц (а) и по фактору формы частиц для ХЗ-1 (1) и ХЗ-3 (2) (б).

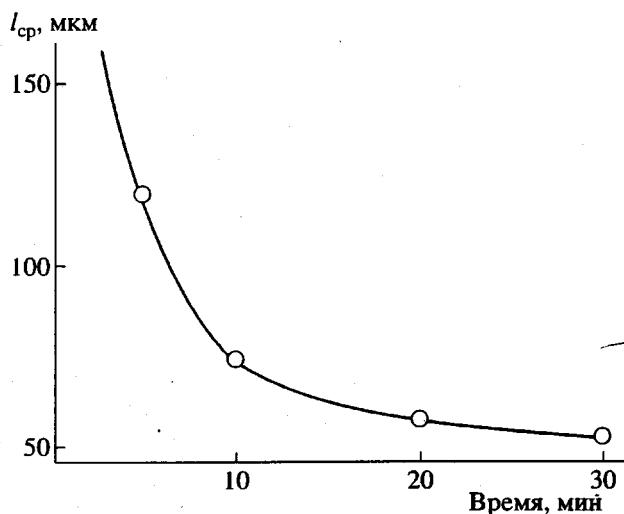


Рис. 3. Зависимость среднего приведенного размера частиц ХЗ-1 от времени размола при 180°C.

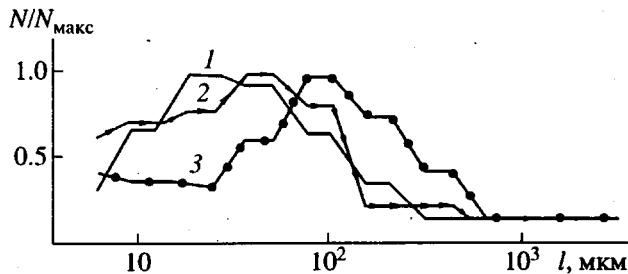


Рис. 4. Гистограммы распределения по размерам частиц ХЗ-1, после размола при 25 (1), 100 (2) и 180°C (3).

оценкой степени размола по величине частиц, эффективность размола оценивали по изменению степени кристалличности и средней ММ.

Согласно полученным данным (табл. 3), при размоле происходит уменьшение размера частиц с 130 - 500 до 10 - 180 мкм. При этом размол в вибропаровой мельнице позволяет получить наи-

более дисперсный хитозан, а экструзионный размол, как и ожидалось, – наиболее деполимеризованный и аморфизированный. Снижение степени кристалличности при экструзионном размоле с 70 до 25% сопровождается либо увеличением межплоскостного расстояния, отвечающего первому рефлексу (табл. 4), что обусловлено изменением конформации молекулы за счет перераспределения водородных связей, либо исчезновением рефлексов 1 и 3. Последнее можно связать с возникновением некоторой переходной структуры с разрешенной произвольной трансляцией вдоль оси молекулы. Удельная внутренняя поверхность полимера в результате размола увеличивается.

Представляло интерес исследовать влияние продолжительности и температуры экструзионного размола на размер частиц, структуру, растворимость и ММ полимера. Наиболее существенное уменьшение размера частиц хитозана происходит при размоле в течение первых 5 - 10 мин (рис. 3). Хитозан, размолотый в экструдере в течение этого времени, по распределению частиц по размерам аналогичен ХЗ-3, полученному экструзионным способом. Дальнейшее увеличение времени размола (рост числа пропусков), практически не влияя на размер частиц, оказывается главным образом на повышении их однородности, и уменьшении асимметрии (переход от овальной к круглой форме). Следует отметить, что наибольшее измельчение хитозана достигается при комнатной температуре (рис. 4), что, возможно, связано с повышением пластичности полимера при нагревании.

Исследование влияния температуры экструзионного размола в интервале с 25 до 180°C показало (табл. 5), что наибольшие структурные изменения протекают при низких температурах. Так степень кристалличности образца, размолотого при 25°C, снижается с 70 до 25%, а для образца, размолотого при 180°C – до 50%. С повышением температуры размола несколько замедляется падение ММ полимера, при этом важно отметить немонотонный характер изменения ММ при увеличении продолжительности размола. Так, после однократного пропуска при 25 и 100°C ММ хитозана снижается на 40%, после увеличения числа пропусков до пяти происходит снижение ММ еще на 10%, а при дальнейшем увеличении количества пропусков и создании зоны обратного перемешивания ММ полимера несколько возрастает. Увеличение продолжительности экструзионного размола приводит к ухудшению растворимости полимера, особенно существенному (до 50%) при проведении размола при 180°C.

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что разрушение структуры хитозана при глубоком экструзионном размоле,

Таблица 3. Влияние способа размола на свойства ХЗ-2

Тип размола			Характеристики хитозана				
тип мельницы	температура, °C	продолжительность, мин*	размер частиц основной доли, мкм	степень кристалличности, %	$M \times 10^{-3}$	удельная внутренняя поверхность, м ² /г	
Исходный	—	—	130 - 500	70	188	0.49	
Ударная	25	5	60 - 120	68	170	0.52	
Виброшаровая	30	10	10 - 30	54	122	1.45	
Экструдер	25	5	10 - 130	25	94	—	

* Продолжительность размола в экструдере определяется количеством пропусков; время одного пропуска 3 - 5 мин.

Таблица 4. Угловое положение рефлексов и соответствующие межплоскостные расстояния исходного и размолового ХЗ-2

Рефлекс	Исходный ХЗ-2		Размол в виброшаровой мельнице в течение, мин				Размол в экструдере, 5 мин	
			10		30			
	2θ, град	d, Å	2θ, град	d, Å	2θ, град	d, Å	2θ, град	d, Å
1	10.0	8.83	8.4	10.51	—	—	9.8	9.02
2	20.1	4.41	20.1	4.41	20.1	4.41	20.1	4.41
3	28.2	3.16	28.0	3.18	—	—	—	—
4	35.4	2.53	35.5	2.52	35.0	2.56	35.0	2.56
5	39.5	2.28	39.4	2.28	39.1	2.26	39.1	2.26

очевидно, сопровождается процессом межмолекулярной сшивки полимера, который при 180°C начинается на более ранних стадиях.

Таким образом, показано, что в условиях вынужденного пластического течения (размол в экструдере) происходят более глубокие изменения

Таблица 5. Влияние температуры и количества пропусков при экструзионном размоле ХЗ-1 на его свойства

Температура размола, °C	Количество пропусков	$M \times 10^{-3}$	Растворимость в 2%-ном растворе CH_3COOH , %
Исходный	—	320	99.5
25	1	193	97.0
25	3	191	97.0
25	5	153	88.6
25	8	201	87.7
100	1	199	98.1
100	3	193	99.2
100	5	154	98.0
100	8	207	96.2
180	1	225	99.1
180	3	264	82.0
180	5	321	71.2
180	8	240	52.0

ния структуры и свойств хитозана по сравнению с размолом в шаровой мельнице. Имеющая место аморфизация полисахарида и, как следствие, увеличение подвижности его макромолекул облегчает протекание последующих химических реакций. Нельзя исключить также возможность увеличения реакционной способности макромолекул вследствие деформирования валентных связей в упругонапряженном состоянии и изменения уровней возбужденных состояний при действии давления и сдвиговых напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 897.
2. Ениколопов Н.С., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 36. № 4. С. 601.
3. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. С. 185.
4. Роговина С.З., Жорин В.А., Шашкин Т.П., Ениколопов Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1255.
5. Ениколопян Н.С., Гальбрайх Л.С., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Акопова Т.А., Сахоненко Л.С., Зеленецкий С.Н. Пат. 1760749 Россия. 1993.
6. Роговина С.З., Акопова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 599.
7. Whistler R.L., Kosik M. // Arch. Biochem. Biophys. 1971. V. 142. P. 106.

8. Image Processing System Perspective Equipment Laboratory. Moscow, 1993.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
10. Горбачева И.Н., Овчинников Ю.К., Гальбраих Л.С., Трофимов Н.А., Мажоров В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2513.
11. Буянова Н.Е., Карнаухов А.П. // Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск: Наука, 1965.
12. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 164.
13. Гамзазаде А.И., Шлимак В.М., Склар А.М., Штыкова Э.В., Павлова С.-С.А., Рогожин С.В. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 8. S. 420.
14. Clark George L., Smith Albert F. // J. Phys. Chem. 1936. V. 40. № 7. P. 863.
15. Samuels R.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1081.

The Effect of Grinding on the Structure and Properties of Chitosan

T. A. Akopova*, S. Z. Rogovina**, I. N. Gorbacheva***, G. A. Vikhoreva***,
and S. N. Zelenetskii*

* Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia

*** Moscow State Textile Academy
ul. Kaluzhskaya 1, Moscow, 117918 Russia

Abstract—The structure and properties of chitosan ground using different grinding machines was studied. X-ray diffraction, elemental analysis, functional group analysis, particle size distribution analysis, viscometry, and other relevant experimental techniques were used in the study. The specific features of the structure of chitosan obtained by solid-phase extrusion were examined. Advantages of solid-phase extrusion as a means for activation of the polymer for its further chemical modification were demonstrated.