

УДК 541.64.536.7:547.995.1

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ХИТОЗАН–УКСУСНАЯ КИСЛОТА–ВОДА¹

© 2001 г. Г. А. Вихорева*, С. З. Роговина**, О. М. Пчелко*, Л. С. Гальбрайх*

*Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина
117918 Москва, М. Калужская ул., 1

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

Поступила в редакцию 03.10.2000 г.
Принята в печать 24.10.2000 г.

Исследовано фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан–уксусная кислота–вода в широком интервале составов. Показан экстремальный характер влияния содержания уксусной кислоты на качество растворителя, вязкость, энергию активации течения E_a и стабильность разбавленных и концентрированных растворов хитозана. Наибольшей характеристической вязкостью обладают растворы в 10%-ной уксусной кислоте, однако относительная и динамическая вязкость полуразбавленных (1–3%-ных) растворов максимальна для растворов с содержанием CH_3COOH 2% и 70–77%. Обсуждены причины установленных закономерностей.

Природный полиэлектролит хитозан растворяется в кислых водных средах, образуя вязкие растворы, легко перерабатываемые в пленки и гели. Наиболее часто в качестве растворителя используют 2%-ную уксусную кислоту (УК), при этом получение 1–3%-ных растворов хитозана с M до 3×10^5 не представляет труда. В то же время недостаточно высокая концентрация полимера в растворах, с одной стороны, и обнаруженная нами экстремальная зависимость термодинамического сродства и степени набухания хитозана в бинарных системах вода–уксусная кислота, с другой [1], делают целесообразным исследование фазового состояния и вязкости тройной системы хитозан–вода–уксусная кислота в широком интервале ее составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы хитозана с $M = 5 \times 10^4$ – 6×10^5 , в том числе образцы X-50 и X-80 (число в обозначении хитозана соответствует его $M \times 10^{-3}$),

полученные твердофазным дезацетилированием хитина панцирь крабов в экструдере в условиях сдвиговых деформаций [2]. Степень замещения по N-ацетильным (0.08–0.15) и аминогруппам (0.80–0.87) рассчитывали по данным потенциометрического титрования, элементного анализа и дезаминирования по Ван-Слайку [3].

ММ определяли вискозиметрически с использованием в качестве растворителя хитозана 0.2 М раствора ацетата натрия в 2%-ной уксусной кислоте, расчет ММ проводили по формуле $[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M^{0.85}$ [4]. Характеристическую вязкость растворов хитозана измеряли при 25°C в 1–70%-ных растворах CH_3COOH , содержащих в качестве фонового электролита 0.2 М CH_3COONa . Растворимость всех изученных образцов хитозана составляла 100%, поэтому перед вискозиметрическими измерениями фильтрование растворов не проводили.

Вязкость концентрированных растворов хитозана в 1–90%-ных растворах CH_3COOH определяли на ротационном вискозиметре “Rheotest-2” при 20°C. Разбавленные растворы готовили при перемешивании в течение 2 ч, концентрированные – 2 сут при 20°C. Неньютоныевые свойства растворов хитозана характеризовали показате-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33364).

E-mail: vga@mail.msta.ac.ru (Вихорева Галина Александровна).

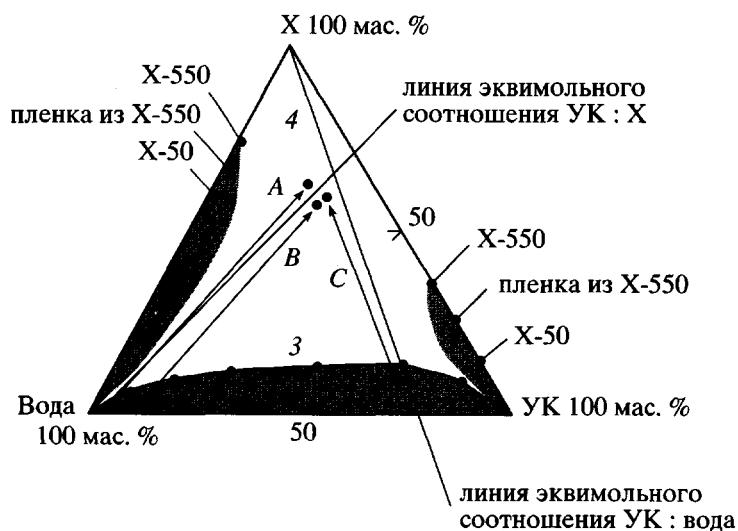


Рис. 1. Диаграмма состояния системы хитозан– CH_3COOH – H_2O . 1 – области гетерофазной системы, 2 – однодоменная. $T = 20^\circ\text{C}$, хитозан X-550. Пояснения в тексте.

лем n в уравнении $\tau = A \dot{\gamma}^n$ (τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига), который рассчитывали в области $\lg \tau > 1.7$ [Па]. Энергию активации E_a рассчитывали для 1–3%-ных растворов полимера в интервале 20–60°C по вязкости, измеренной при $\tau = 10$ Па.

Границы фазовой совместимости хитозана с водой и CH_3COOH находили методом сорбции паров указанных растворителей при 20°C. Степень набухания рассчитывали после выдерживания образцов полимера в эксикаторах с заданным составом паров [5]. Данные по набуханию пленочных образцов хитозана с использованием вакуумных весов Мак-Бена показали, что результаты обоих методов совпадают с точностью 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамическое качество растворителя изучено по набуханию полимера в этом растворителе. Величина равновесной степени сорбции паров воды и уксусной кислоты порошкообразным хитозаном X-550 составляет 0.5 и 1.55 г/г, что в обоих случаях соответствует 4–4.5 моль сорбата на 1 моль хитозана [6]. Аналогичные характеристики для более аморфной хитозановой пленки равны 0.75 и 2.92 г/г (~7–8 моль/моль). Наибольшей сорбционной способностью по отношению и к воде и к CH_3COOH (11–13 моль/моль) обладает низкомолекулярный и аморфизованный X-50, полученный твердофазным экструзионным способом. Таким образом, при набухании хитозана в насыщенных парах воды и уксусной кислоты аморф-

ные области полимера поглощают примерно одинаковые количества сорбатов, выраженные в моль/моль, и при переходе от порошка к пленкам и аморфизованному хитозану наблюдается существенное повышение равновесной сорбции.

Наличие в сорбате смеси паров воды и уксусной кислоты и увеличение содержания последней до 70–77 мас. % приводят к повышению скорости сорбции и неограниченному набуханию хитозана. С наибольшей скоростью образование прозрачного текучего раствора с массовой долей хитозана X-50 до 0.16 происходит в парах 75%-ной УК. При растворении хитозана в растворах УК наиболее концентрированные растворы полимера также образуются при содержании кислоты ~70–77%. Так, в 2%-ной CH_3COOH может быть получен 8%-ный раствор X-50, а в 70%-ной – 16%-ный раствор, пригодный для формования прочных пленок по сухому и мокрому способам [6].

Совокупность литературных [7] и приведенных экспериментальных данных позволяет предположить, что диаграмма фазового состояния тройной системы хитозан–вода–уксусная кислота имеет вид, изображенный на рис. 1. В воде и уксусной кислоте хитозан лишь ограниченно набухает, но не растворяется (точки на сторонах треугольника и области 1), а в их смесях происходит неограниченное набухание и растворение полимера с образованием тем более концентрированных растворов, чем ближе состав растворителя приближается к эквимольному, т.е. к содержанию в нем 77 мас. % уксусной кислоты.

На рис. 1 кривая 3 является границей между растворами (область 2) и нетекущими физическими гелями (область 3), при высушивании которых происходит формирование пленок из уксуснокислой соли хитозана (область 4). Нейтрализация последних приводит к получению пленок из хитозана в форме полиоснования. Из представленной диаграммы видно, что при формировании пленок высушиванием растворов полимера в 1–2%-ной уксусной кислоте (путь A) существует вероятность фазового разделения системы и получения структурно неоднородной пленки, тогда как в случаях B и C система и получаемая пленка должны быть более однородными.

Примерное равенство сорбционной способности хитозана по отношению к парам воды и CH_3COOH , выраженной в моль/моль, возможно, обуславливает наибольшее средство хитозана именно к эквимольной смеси этих реагентов. Интересно отметить, что состав пленок из уксуснокислой соли хитозана, полученных высушиванием растворов полимера с разным содержанием уксусной кислоты (на рис. 1 стрелки A, B и C), близок к эквимольному, что также подтверждает наибольшее средство хитозана к эквимольной смеси уксусной кислоты и воды.

Термодинамическое качество растворителя может быть косвенно оценено по данным вискозиметрических измерений как разбавленных, так и концентрированных растворов полимеров. При обсуждении вязкостных свойств разбавленных растворов хитозана следует отметить, что в литературе наблюдается разброс констант для одного и того же растворителя (0.2 М раствор CH_3COONa в 2%-ной CH_3COOH) в уравнении Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M^{0.85}$ [4] и $[\eta] = 7.6 \times 10^{-4} M^{0.76}$ [8]. Этот разброс приводит к почти двукратному различию ММ полимера.

Как и в предыдущих публикациях, для оценки ММ хитозанов использовали уравнение, предложенное в работе [4]. Обычным способом – по концентрационным зависимостям $\eta_{\text{прив}}$ растворов исследованных образцов хитозана в указанном смешанном растворителе – определяли величины $[\eta]$ (1.25 – 12.0 дL/g) и затем рассчитывали ММ (5×10^4 – 6×10^5) и константы Хаггинса k' (0.3–0.76). Рост k' при переходе к более высокомолекулярным образцам хитозана формально свидетельствует об ухудшении качества растворителя и о протекании процессов структурообразования даже в разбавленных растворах высокомолекулярных образцов хитозана.

Экстремальный характер зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ растворов X-550

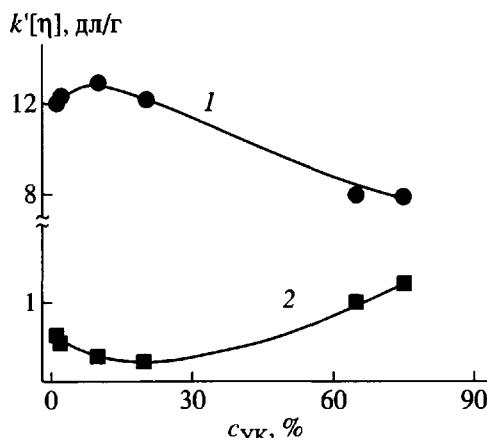


Рис. 2. Влияние концентрации CH_3COOH на $[\eta]$ (1) и k' (2) растворов хитозана X-550 в смешанном растворителе $\text{CH}_3\text{COOH} - 0.2 \text{ M } \text{CH}_3\text{COONa}$.

и величины k' от концентрации уксусной кислоты в смешанном растворителе $\text{CH}_3\text{COOH} - 0.2 \text{ M } \text{CH}_3\text{COONa}$ позволяет сделать вывод о том, что наибольшим термодинамическим средством к хитозану обладают 10–20%-ные растворы УК, поскольку именно такая концентрация УК обеспечивает наибольшее значение $[\eta]$ (рис. 2, кривая 1) и, следовательно, набухание макромолекулярного клубка, наименьшую степень ассоциации макромолекул, величину k' (рис. 2, кривая 2).

Полученные результаты согласуются с данными работы [9], в которой исследована зависимость степени протонирования аминогрупп хитозана α от концентрации CH_3COOH в растворах. При этом было показано, что в разбавленных (0.12–0.5%-ных) растворах полимера эквимольное соотношение CH_3COOH : хитозан обеспечивает достижение величин α , не превышающих 0.5–0.7, и лишь при 7–10-кратном мольном избытке CH_3COOH степень протонирования аминогрупп равна единице. Именно с этим авторы цитируемой работы связывают повышение $\eta_{\text{отн}}$ и $\eta_{\text{прив}}$ разбавленных уксуснокислотных растворов хитозана при повышении концентрации кислоты, например, для 0.5%-ного раствора хитозана до 6%. Повышение концентрации CH_3COOH , обеспечивающее наибольшие значения вязкости предельно разбавленных растворов хитозана, в нашем случае до ~10%, очевидно, связано с присутствием в системе фонового электролита – ацетата натрия, который, давляя диссоциацию кислоты, снижает степень протонирования аминогрупп хитозана. Снижение характеристической вязкости растворов хитозана при увеличении концентрации кислоты выше 10% (рис. 2, кривая 1) может быть связано с повышением

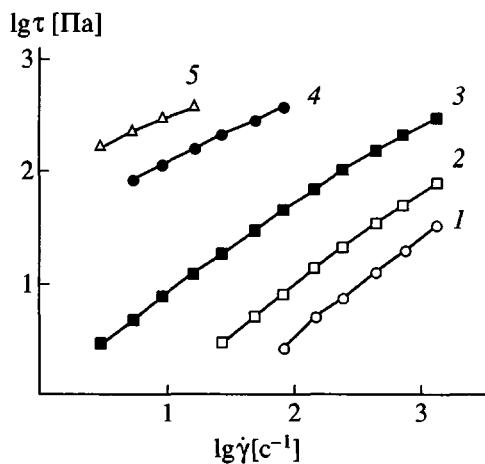


Рис. 3. Кривые течения растворов хитозана X-330 при $c_{\text{ук}} = 2\%$. $c_X = 0.5$ (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4) и 5% (5).

ионной силы, экранированием аминогрупп полимера и компактизацией его макромолекул.

Еще более существенно должна зависеть от концентрации CH_3COOH вязкость концентрированных растворов полимера. При этом указанная зависимость также должна иметь экстремальный характер, так как повышение содержания кислоты, с одной стороны, способствует протонированию аминогрупп, распрымлению цепей и повышению вязкости, а с другой, электростатическое отталкивание макромолекул препятствует образованию их ассоциатов. В работе [10] показано, что вязкость 2%-ного раствора хитозана растет при повышении концентрации кислоты с 2 до 10%. Следует обратить внимание на то, что концентрация CH_3COOH в водных растворах существенно влияет на вязкость

и другие характеристики (плотность, электропроводность) растворов, которые достигают наибольших значений при $c_{\text{ук}} = 75\text{--}77\%$, т.е. при эквимольном содержании в растворе кислоты и воды [11]. Это обстоятельство делает целесообразным сравнение относительной вязкости уксуснокислых растворов хитозана. Кроме того, для концентрированных уксуснокислых растворов хитозана (рис. 3) невозможно достичь наибольшей ньютоновской вязкости. Поэтому в сравнительных экспериментах сопоставляются значения вязкости растворов при некотором произвольном значении напряжения сдвига, равном 10 Па.

Приведенные на рис. 4 характеристики 1–3%-ных уксуснокислых растворов хитозанов свидетельствуют о немонотонном характере зависимости вязкости растворов от $c_{\text{ук}}$, при этом максимальное значение динамической и относительной вязкости растворов достигается при $c_{\text{ук}} = 70\text{--}75\%$ и 1–2% соответственно.

Были также рассчитаны величины энергии активации E_a вязкого течения и значения n растворов с разным содержанием CH_3COOH . Как видно из рис. 4 (кривые 3 и 4), указанные характеристики немонотонно изменяются при повышении концентрации CH_3COOH в растворах. При этом наименьшее значение E_a и наибольшее значение n , т.е. наименьшая “степень структурированности” уксуснокислых хитозановых растворов, соответствуют $c_{\text{ук}} \sim 10\%$. В то же время в растворах с $c_{\text{ук}} = 2\%$ и 70%, для которых максимальны абсолютная и относительная вязкости, “степень структурированности” повышается.

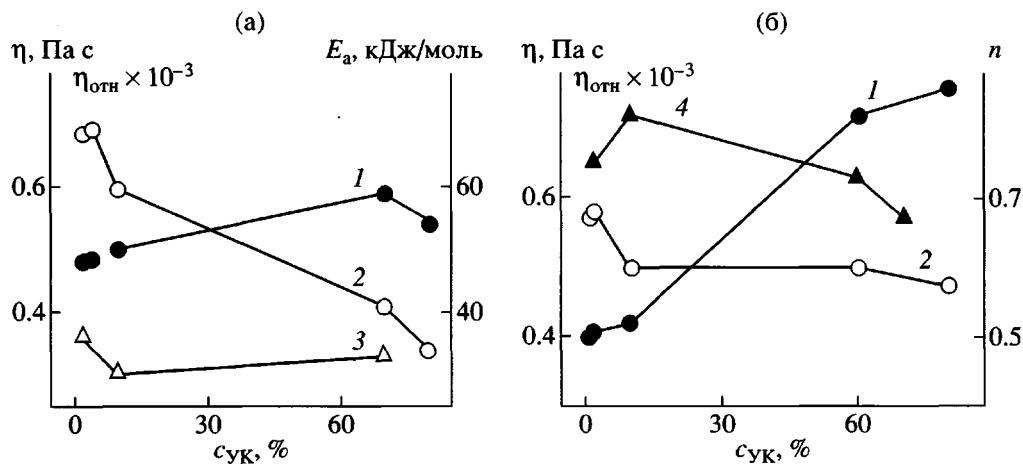


Рис. 4. Влияние $c_{\text{ук}}$ на η (1), $\eta_{\text{отн}}$ (2), E_a (3) и n (4) 1%-ных растворов X-550 (а) и 3%-ных растворов X-180 (б). Значения вязкости сравниваются при $\tau = 10$ Па.

Меньшая "степень структурированности" уменьшена концентрированных растворов хитозана в 10%-ной CH_3COOH по сравнению с 2%-ной связана, очевидно, с более полным протонированием аминогрупп полимера и их электростатическим отталкиванием, затрудняющим образование крупных и прочных надмолекулярных образований. Высокие значения абсолютной вязкости растворов хитозана в концентрированной 70%-ной CH_3COOH являются, по-видимому, следствием высокой степени их структурированности, обусловленной в том числе и структурированностью самого растворителя.

Представляло интерес сравнить стабильность вязкостных свойств уксуснокислотных растворов хитозана с различным содержанием кислоты и вклад деструктивных процессов в снижение вязкости при хранении растворов. Ранее было установлено, что при хранении 0.5 и 2%-ных растворов хитозана в 2-, 10- и 20%-ных растворах кислоты в течение 4 суток их вязкость снижается. При этом более стабильны растворы в более концентрированной кислоте [10]. Полученные нами данные (рис. 5 и 6) показывают, что при хранении в течение и более длительного времени продолжается снижение вязкости хитозановых растворов, и более стабильными с точки зрения сохранения вязкостных свойств являются растворы в более концентрированной кислоте. Эффект стабилизации, однако, наиболее заметен при переходе $c_{\text{УК}}$ от 2 к 4% (рис. 5, кривые 1 и 2), а в растворах с $c_{\text{УК}} = 4-70\%$ (кривые 2-4) стабильность практически одинакова.

Оценка вклада деструктивных процессов в общее падение вязкости хитозановых растворов при их хранении может быть сделана на основе сопоставления величин $[\eta]$ и ММ хитозанов, осажденных из соответствующих растворов, выдержаных в течение 3 и 7 суток. Как оказалось, наибольшее деструктирующее воздействие оказывают растворы с $c_{\text{УК}} = 4-10$ (рис. 6), в которых макромолекулы полимера образуют наиболее распрымленную конформацию и связаны в менее прочные и крупные агрегаты. По-видимому, резкое снижение вязкости концентрированных хитозановых растворов в разбавленной (2%-ной) CH_3COOH при их хранении (кривая 1) происходит, главным образом, вследствие снижения степени их структурированности.

Таким образом, несмотря на электростатическое отталкивание макромолекул, даже полуразбавленные растворы полиэлектролита хитозана характеризуются высокой степенью структурирования. Наименьшее структурирование имеют растворы в ~10%-ной уксусной кислоте, где несмотря

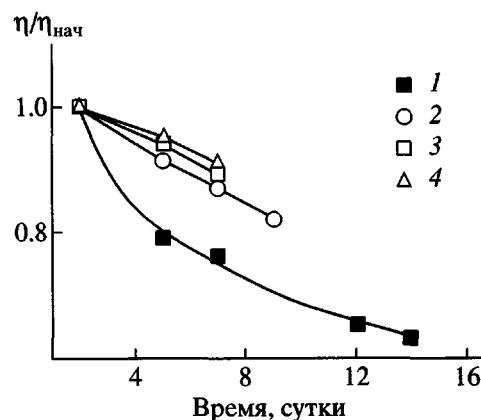


Рис. 5. Изменение вязкости 1%-ных уксуснокислотных растворов хитозана X-550 с $c_{\text{УК}} = 2$ (1), 4 (2), 10 (3) и 70% (4) в зависимости от длительности хранения при 20°C. $\tau = 10$ Па.

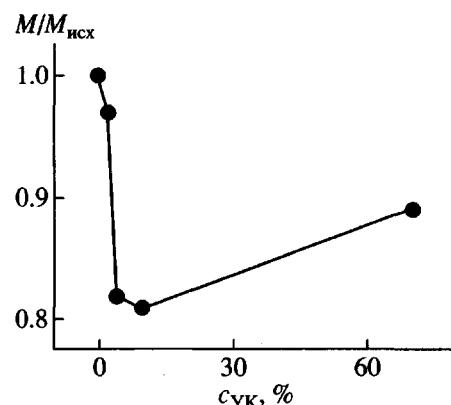


Рис. 6. Влияние концентрации CH_3COOH на изменение ММ хитозана при хранении растворов в течение 3 суток при 20°C.

ря на высокую степень протонирования аминогрупп и асимметрию макромолекул полимера решающее влияние оказывает электростатическое отталкивание зарядов. Структурирование растворов этого полиоснования повышается при уменьшении и увеличении концентрации CH_3COOH , в последнем случае – за счет структурирования самого растворителя.

Авторы благодарят Р.Ш. Вартапетяна за участие в исследовании сорбционных свойств хитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вихорева Г.А., Пчелко О.М., Роговина С.З., Акопова Т.А., Гальбраих Л.С. // Матер. Пятой конф. "Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана". Москва–Щелково: ВНИРО (Всес.

- научн.-иссл. институт рыбного хозяйства и океанографии), 1999. С. 24.
2. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрахт Л.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 735.
 3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.
 4. 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. С. 420.
 5. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. М.; Л.: Наука, 1966.
 6. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Матушкина Н.Н., Пчелко О.М., Гальбрахт Л.С. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 333.
 7. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
 8. Rinaudo M., Milas M., Le Dung P. // Int. J. Biol. Macromol. 1993. V. 15. P. 281.
 9. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. // Polymer. 1999. V. 40. P. 7029.
 10. Склар А.И., 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.
 11. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново.: Институт химии неводных растворов, 1988. Ч. 1.

The Phase State and Rheological Properties of Chitosan–Acetic Acid–Water System

G. A. Vikhoreva*, S. Z. Rogovina**, O. M. Pchelko*, and L. S. Gal'braikh*

*Kosygin Moscow State Textile University,
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 117918 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The phase state and rheological properties of the chitosan–acetic acid–water ternary system were studied over a wide composition range. The proportion of acetic acid was shown to affect the solvent power, viscosity, viscous-flow activation energy E_a , and stability of dilute and concentrated chitosan solutions in a nonmonotonic manner. The maximum intrinsic viscosity was observed for solutions in 10% acetic acid, but the relative and the dynamic viscosity of semidilute (1–3%) solutions show maximum values for acetic acid concentrations of 2 and 70–77%. Reasons for the observed behavior are discussed.