

УДК 541.64:532.135:547.995.1

## ПРИЧИНЫ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ УКСУСНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

© 2007 г. А. В. Миронов, Г. А. Вихорева, Н. Р. Кильдеева, С. А. Успенский

Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина

119071 Москва, М. Калужская ул., 1

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

Принята в печать 24.07.2006 г.

Путем смешения фракций хитозана, различающихся молекулярной массой, смоделирован процесс ее снижения вследствие деструкции полимера при хранении уксуснокислотных растворов. Показано, что именно падение ММ полимера является причиной уменьшения динамической вязкости уксуснокислотных растворов хитозана при их хранении.

Снижение вязкости формовочных растворов полимеров при сохранении их высокой ММ и концентрации в растворе в ряде случаев является технологически полезным. Наряду с подбором растворителя и температурного режима существенного снижения вязкости, например, уксуснокислотного раствора хитозана можно достичь путем его выдерживания. Одни авторы связывают снижение вязкости растворов хитозана при выдерживании с деструкцией полимера, а другие – только с изменением конформации макроцепей и степени структурирования [1–4]. Последнее, однако, не может приводить к практически полному разжижению концентрированных растворов полимера при длительном хранении. Тем не менее, если разжижение является следствием конформационных и структурных перестроек, выдерживание формовочных растворов хитозана (своеобразное созревание) можно рассматривать как способ регулирования вязкости таких растворов и облегчения их переработки.

Цель настоящей работы – оценка вклада деструкции хитозана в падение динамической вязкости его растворов при хранении путем моделирования процесса деструкции смешением фракций полимера с высокой и низкой ММ.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали образцы хитозана с  $M = 4 \times 10^5$  (Х-400) и  $1.8 \times 10^5$  (Х-180) отечественного производства (“Биопрогресс”, г. Щелково).

E-mail: vihorevag@mail.ru (Вихорева Галина Александровна).

Фракции I и II получали дробным осаждением из 0.5%-ного раствора Х-400 в уксусной кислоте диоксаном. ММ хитозана определяли вискозиметрическим методом, рассчитывая ее по соотношению  $[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M^{0.85}$  (ацетатный буфер, 25°C) [5]. Степень дезацетилирования хитозана, определенная методом потенциометрического титрования, у всех образцов изменялась в интервале  $0.9 \pm 0.02$ , зольность не превышала 0.2%.

Для реологических исследований готовили 2%-ные растворы полимера в 2%-ной уксусной кислоте при перемешивании в течение 4–5 ч. Исследования проводили на реовискозиметре “Rheotest-2” при 20°C. Анализируемые растворы выдерживали при комнатной температуре до полного удаления пузырьков воздуха (в течение 1 ч) и дополнительно в течение заданного времени.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку растворы хитозана – это типичные неニュтоныские системы, у которых падение вязкости происходит практически во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига  $j$ , начальную динамическую вязкость  $\eta_{\text{дин}}$  определяли при  $j \sim 1 \text{ с}^{-1}$ . Из кривых течения растворов хитозана Х-400 и Х-180 (рис. 1) видно, что примерно двукратная разница в величинах ММ хитозанов обеспечивает пятикратную разницу в вязкости их эквивалентированных растворов. Эта закономерность согласуется с тем, что для относительно жесткоцепных полимеров, каким является хитозан, зависи-

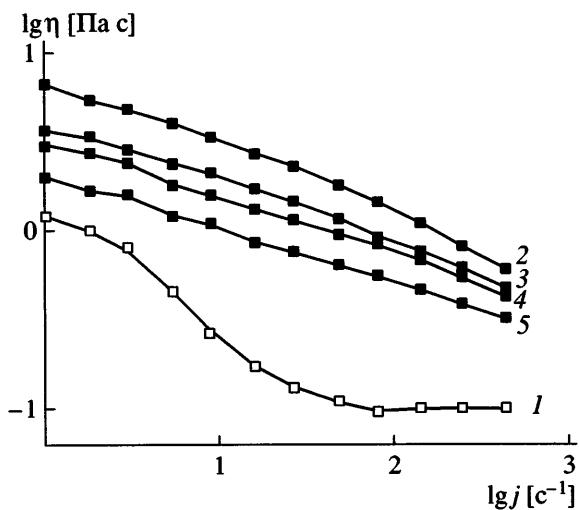


Рис. 1. Реологические кривые 2%-ных растворов X-180 (1) и X-400 (2-5), выдержаных 1 (1, 2), 4 (3), 7 (4) и 10 суток (5).

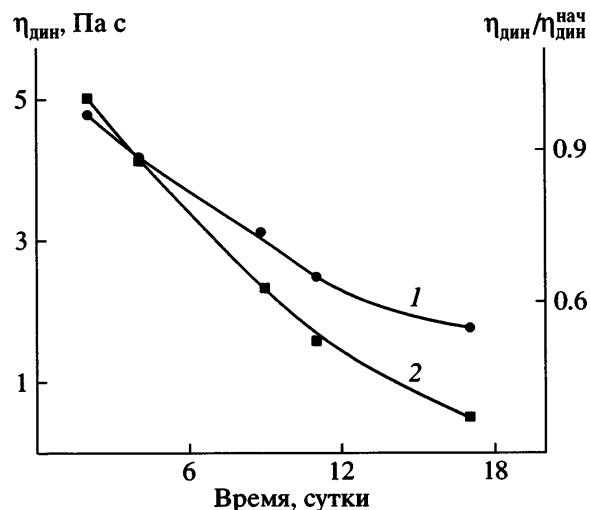


Рис. 2. Абсолютное (1) и относительное (2) изменение  $\eta_{дин}$  2%-ного раствора X-400 при выдерживании.

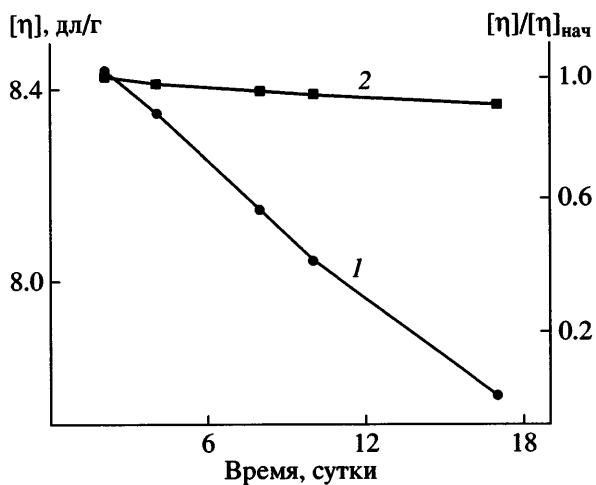


Рис. 3. Абсолютное (1) и относительное (2) изменение [ $\eta$ ] раствора X-400 при выдерживании.

мость вязкости от ММ полимера описывается степенной функцией с показателем от 3.4 до 6.0.

На рис. 2 приведена зависимость  $\eta_{дин}$  от времени выдерживания для 2%-ного раствора X-400. Наблюдаемое падение вязкости (на 60%) при хранении в течение 17 суток, на первый взгляд, трудно объяснить деструкцией, поскольку  $[\eta]$  за этот же период падает лишь на 8% (рис. 3). Однако, учитывая сказанное, для оценки вклада деструкции в падение  $\eta_{дин}$  был проведен эксперимент, моделирующий падение ММ хитозана без выдерживания его раствора путем добавки к раствору X-400 эквивалентированного раствора низко-

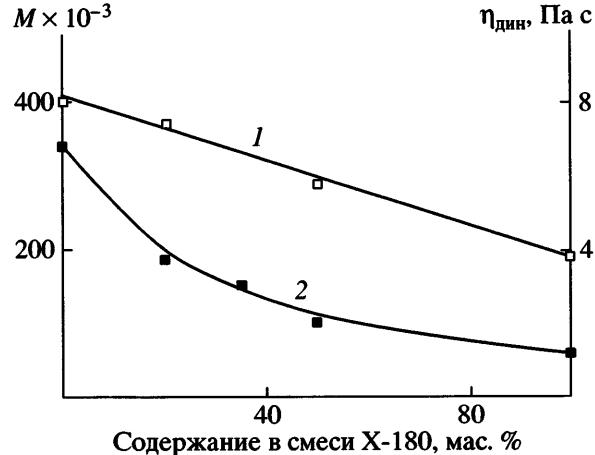


Рис. 4. ММ (1) и  $\eta_{дин}$  (2) для смесей 2%-ных растворов X-400 и X-180 в зависимости от их состава.

молекулярного хитозана X-180. Результаты модельного эксперимента приведены на рис. 4. Видно, что, как и ожидалось, ММ смесей X-400 и X-180 равны величинам, рассчитанным по правилу аддитивности (кривая 1), а зависимость  $\eta_{дин}$  от состава смеси (кривая 2) имеет отрицательное отклонение от аддитивности. Другими словами, добавки относительно низкомолекулярного X-180 к X-400 при аддитивном снижении ММ приводят к существенно большему, чем аддитивное, снижению  $\eta_{дин}$ . Так, при добавлении 20% X-180 к X-400 ММ и  $[\eta]$  уменьшаются на 8 и 7% соответственно, а  $\eta_{дин}$  – на 50%, что практически совпадает с паде-

**Взаимосвязь ММ и вязкости растворов хитозана в 2%-ной уксусной кислоте**

Продукт	[ $\eta$ ], дл/г	$M \times 10^{-3}$	$\eta_{дин}$ , Па с
Фракция I	9.4	485	2.0
Фракция II	2.3	93	—
Смесь фракций (4 : 1)	8.05 (8.0)	404 (407)	0.92

Примечание. В скобках даны расчетные величины.

нием вязкости при выдерживании раствора Х-400 в течение 17 суток.

Дополнительная проверка полученных результатов была сделана на образцах хитозана фракций I и II, полученных фракционированием Х-400 и имеющих большее различие в ММ и более узкое ММР. В данном эксперименте разбавленный раствор смеси фракций I и II заданного состава для определения [ $\eta$ ] и расчета ММ и 2%-ный раствор смеси фракций для определения  $\eta_{дин}$  готовили растворением навески твердых полимеров. Результаты, приведенные в таблице, показывают, что и в этом случае снижению ММ полимера на 20% за счет добавления фракции II к фракции I соответствует значительно большее падение  $\eta_{дин}$ , составляющее 55%.

Таким образом, можно сделать вывод, что первопричиной снижения  $\eta_{дин}$  уксуснокислотных растворов хитозана при хранении является именно деструкция полимера, протекающая даже в слабокислой среде, создаваемой примерно двукратным мольным избытком уксусной кислоты. Снижение ММ хитозана при хранении его уксуснокислотных растворов и влияние концентрации уксусной кислоты на глубину этого процесса бы-

ли показаны нами и ранее [2]. В свою очередь следствием деструкции является снижение степени структурирования раствора и его вязкости, резкое в первые несколько суток и замедляющееся, но приводящее к сильному разжижению раствора при выдерживании в течение более длительного времени. Полученные результаты позволяют также сделать вывод о том, что непродолжительное (несколько суток) выдерживание формовочных уксуснокислотных растворов хитозана можно использовать для снижения их вязкости и облегчения их переработки без существенного снижения ММ полимера и, следовательно, без ухудшения прочностных свойств пленок, гранул и других изделий из него.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нудьга Л.А., Петров В.А., Бочек А.М., Калистов О.В., Петрова С.Ф., Петропавловский Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 7. С. 1232.
- Вихорева Г.А., Роговина С.З., Пчелко О.М., Гальбрайх Л.С. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1079.
- Склар 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.
- Фомина В.И., Солонина Н.А., Казмичева О.Ф., Комаров Б.А., Шиповская А.Б. // Матер. Седьмой Междунар. конф. "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана". М.: ВНИРО, 2003. С. 367.
- Wang W., Bo S., Li S., Qin W. // Int. J. Biol. Macromol. 1991. V. 13. P. 281.

## Reasons for Unstable Viscous Properties of Chitosan Solutions in Acetic Acid

A. V. Mironov, G. A. Vikhoreva, N. R. Kil'deева, and S. A. Uspenskii

Kosygin State Textile University,  
ul. Malaya Kaluzhskaya 1, Moscow, 119071 Russia

e-mail: vihorevag@mail.ru

**Abstract**—A decrease in the molecular mass of chitosan as a result of polymer degradation during storage of its acetic acid solutions has been simulated by means of mixing of chitosan fractions with different molecular masses. It has been shown that a decline in the polymer molecular mass is responsible for a reduction in the dynamic viscosity of chitosan solutions in acetic acid during their storage.