

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

А. И. Сливкин, А. С. Беленова, Г. В. Шаталов, В. А. Кузнецов, Д. А. Сливкин, Л. И. Фирсова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.10.2013 г.

Аннотация. Изучены молекулярно-массовое распределение и вязкоэластические свойства растворов хитозана, полученного деполимеризацией перекисью водорода деацетилизованного гликана из крабового хитина в щелочной среде. Выявлено, что хитозану присуща ограниченная эластичность из-за стерических препятствий, свой вклад в относительную жесткость макромолекул вносят их ионный характер из-за NH_2 -группы, а также большая вероятность возникновения водородных мостиков, ограничивающих сегментную подвижность.

Ключевые слова: хитозан, реология, эластичность

Abstract. Chain-length distribution and viscometry properties of chitosan solutions which were received by hydrogen peroxide depolymerization of deacetylated glycan from crabbing chitin in alkaline medium are studied. It is revealed that chitosan has limited elasticity because of the steric obstacles. The contribution to relative rigidity of macromolecules is made by ionic character of the steric obstacles because of NH_2 -group, and also a high probability of emergence of the hydrogen bridges limiting segment mobility.

Keywords: chitosan, rheology, elasticity

В ряду природных полимеров хитозан является уникальным объектом исследований вследствие, проявляемых им комплекса химических, физико-химических и биологических свойств, среди которых следует особо выделить такие как биосовместимость, нетоксичность, биodeградируемость и другие. Это связано с неуклонным расширением применения данного полисахарида в разнообразных отраслях народного хозяйства, что подтверждается появлением предприятий нового поколения по производству и использованию гомологов хитозана [1]. Наибольшую перспективу в отношении возобновляемой сырьевой базы в количественном отношении представляет хитозан из хитина, получаемого с использованием отходов переработки ракообразных [1, 2].

Хитин, выделяемый из панцирей ракообразных с молекулярной массой (ММ) 2.0-2.5 тыс. кДа, имеет аморфно-кристаллическую структуру. Кристаллическая фракция состоит из трех полиморфных модификаций: α -(наиболее распространенная), β -, γ -. Хитозан, полученный деацетилизацией «крабового» хитина с ММ 600-750 кДа имеет уже 6 полиморфных кристаллических модификаций [3]. Деацетилирование β -формы хитина происходит быстрее, чем

α -формы. Это связано с более высокой кристаллическостью α -формы хитина [4].

Одним из определяющих факторов для применения хитозана в фармацевтической, медицинской и пищевых отраслях промышленности являются вязкоэластические свойства его растворов. Однако, в литературе имеются лишь ограниченные сведения по реологии растворов хитозана.

Целью настоящей работы - изучение вязкоэластических свойств растворов хитозана, полученного деацетилированием крабового хитина в щелочной среде.

Хитозан получаемый различными способами и, в частности, обработкой исходного продукта 30-40 %-ной NaOH, характеризуется широким молекулярно-массовым распределением. В связи с практическим применением продуктов на основе хитозана научный интерес представляет изучение фракционного состава хитозана, полученного деструкцией поли-2-амино-2-дезоксиглюкана с ММ 600-700 кДа и степенью деацетилирования 88-92% [2,4].

Изучение молекулярно-массового распределения (ММР) деполимеризованного по разработанному способу хитозана [5] проводили методом дробного осаждения из раствора в 2% уксусной кислоте 0.5 М раствором NaOH и ацетоном по известной методике [6, 7].

Таблица 1
Данные фракционирования деполимеризованного хитозана

№ п/п	Массовая доля, ф	*ММ•10-3
1	0.34	357.1
2	0.25	241.3
3	0.20	110.5
4	0.12	87.2
5	0.09	12.6

*метод светорассеяния

Как видно из табл.1, полученный хитозан характеризуется широким молекулярно-массовым распределением и увеличением массовой доли более высокомолекулярных фракций.

Хитозан является жесткоцепным полиэлектролитом. Такого рода полимеры склонны к межмакромолекулярным взаимодействиям, конформационным превращениям, имеют тенденцию к образованию агрегатов. С целью рассмотрения поведения макромолекул в растворе проведены реологические исследования фракций №1, 2, 3 деполимеризованного хитозана на приборе «Реотест 2» с применением коаксиальных цилиндров разного диаметра. Характеристическую вязкость указанных фракций хитозана определяли на вискозиметре Уббелодде при 25 °С (табл. 2).

Принимая во внимание ранее полученные данные по изучению контурной длины и однородной протяженности макромолекул хитозана [7 - 10] можно принять длину составного повторяющегося звена данного гликана ($\lambda=0.52$ нм) и рассчитать контурную длину (L) макромолекулы полиэлектролита в растворе по формуле: $L = M_n \cdot \lambda / M_o$, где M_o – молекулярная масса составного повторяющегося звена макромолекулы.

Молекулярную массу, определенную вискозиметрическим методом, использовали для расчета числа сегментов Куна (N) хитозана в растворе. Как следует из табл. 2 число сегментов Куна незначительно уменьшается при существенном снижении молекулярной массы полимера. Это свидетельствует о конформационных изменениях макромолекул гликана в потоке в зависимости от их ММ.

Исследование зависимости эффективной вязкости водных растворов в 2% уксусной кислоте хитозана (рис.1) показало, что они представляют собой неньютоновские жидкости. Как известно, зависимость вязкости растворов от скорости сдвига заметно проявляется для жесткоцепных полимеров, т.к. жесткие макромолекулы более асимметричны, чем гибкоцепные [12]. С ростом градиента скорости сдвига роль броуновского движения уменьшается и, учитывая то, что асимметричные макромолекулы вращаются в потоке неравномерно, наблюдается преимущественная ориентация молекул вдоль потока. Это приводит к уменьшению значений эффективной вязкости. Одновременно с ростом градиента скорости сдвига происходит разрушение межмолекулярных водородных, диполь-дипольных взаимодействий. Все это приводит к перестройке макромолекул 2-амино-2-дезоксиглюкана в более ориентированное состояние, в интервале от 0 до 390 с⁻¹. Кроме этого, как следует из рис.1 характер снижения эффективной вязкости от градиента скорости сдвига изменяется в зависимости от молекулярной массы фракции. С более низкой молекулярной массой макромолекулы хитозана (рис.1, кр.3) перестраиваются в большем интервале градиента скорости сдвига. В то время как в более высокомолекулярной фракции (рис.1, кр.1) происходит более резкое изменение эффективной вязкости в интервале $\gamma = 0 - 85$ с⁻¹.

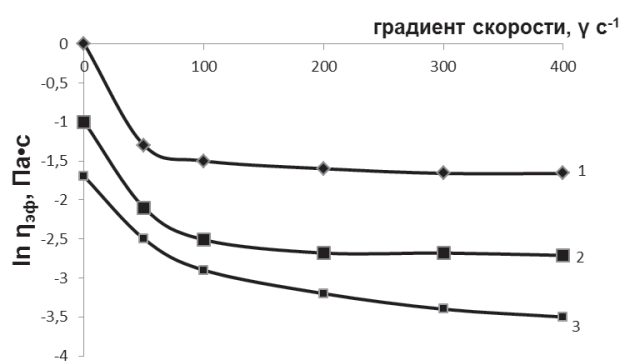


Рис. 1. Зависимость $\ln \eta_{эф}$ от градиента скорости сдвига (γ) для растворов образцов хитозана № 1, 2, 3.

Характеристика фракций хитозана

Таблица 2

Фракция, №	Раствор	$[\eta]$ дл·г ⁻¹	α	$K \cdot 10^{-4}$	ММ·10 ⁻³	L, нм	N	СА, %	n, степень полим.
№1	2% CH ₃ CO-OH+ 1,5% CH ₃ COONa (4:1)	8.97	0.76	0.78	318	400	20	6-8	1977
№2		6.79			201	380	18		1253
№3		3.34			90	330	16		560

На втором участке кривой, близком к прямой линии, деформационно упорядоченные макромолекулы ориентируются по направлению воздействия сдвигового поля, т.е. увеличение деформационного воздействия сдвигового поля приводит к уменьшению эффективной вязкости $\eta_{эф}$, раствора полимера несущественно.

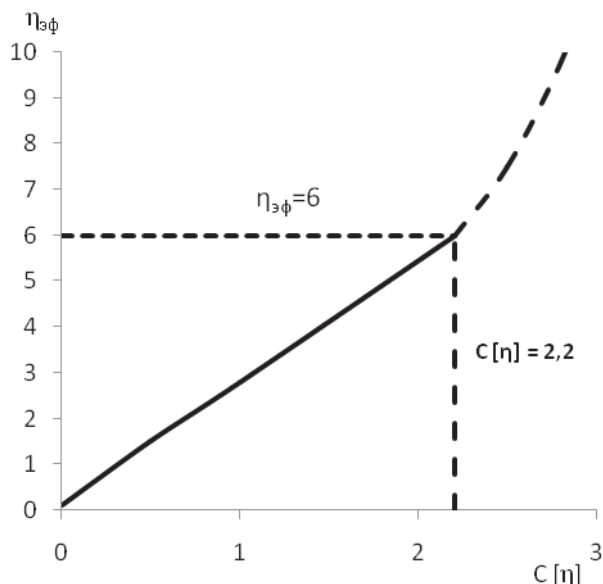


Рис. 2. Зависимость вязкости деполимеризованного хитозана от его концентрации

Из рис. 2 видно, что для раствора хитозана в 2% уксусной кислоте с 1.5% ацетатом натрия, в концентрации $C [\eta] = 2.2$ начинается отклонение от линейности. Данный факт можно объяснить структурообразованием раствора с образованием пространственной физической сетки системы, обусловленного усилением взаимодействия между макромолекулами полимера.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует, что хитозану присуща ограниченная эластичность из-за стерических препятствий (причина – гликозидные связи). Кроме того, свой вклад в относительную жесткость макромолекул вносит их ионный характер из-за NH_2 -группы, а также большая вероятность возникновения водородных мостиков, ограничивающих сегментную подвижность.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sultana R. Putting waste to good use / R. Sultana // <http://www.dawn.com/2000/02/02fea.htm>
2. Варламов В.П. Хитин и хитозан: природа, получение и применение / В.П. Варламов, Немцев С.В., Тихонов В.Е. — М.: Российское хитиновое общество, 2010. — 292 с.
3. Гольбрайх Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л.С. Гольбрайх // Соросовский образовательный журнал. — 2001. — Т.7, №1. — С. 51-54.
4. Kurita K. Evidence for formation of block and random copolymers of N-acetyl-D-glucosamine and D-glucosamine / K. Kurita, T. Sanan, Y. Juarura // *Macromol. Chem.* — 1977. — Vol. 178. — P. 3197-3202.
5. Болгов А.А. Получение гомологов хитозана и его полимераналогичные превращения / А.А. Болгов. — Воронеж: Издательство Воронежского гос. ун-та, 2009 — 149 с.
6. Нульга Л.А. Получение хитозана и изучение его фракционного состава / Л.А. Нульга, Е.А. Плиско, С.Н. Данилов // *Журнал общей химии* — 1971 — Т. 41, № 11 — С. 2555.
7. Rheological study of the chitosan/glutaraldehyde chemical gel system / W. Argüelles-Monal [et al.] // *Polym. Gels Networks.* — 1998. — Vol. 6. — P. 429-440.
8. Rainaulo M. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion / M. Rainaulo, M. Milas y P. Dung // *Int. Biol. Macromol.* — 1993. — Vol. 15. — P. 281 – 285.
9. Solution properties of chitosan : chain conformation, chitin, chitosan and related enzymes / C.A. Kienle-Sterzer [et al.]. — Orlando: Academic Press Inc. — 1984. — P. 383 -393.
10. Chitosan: chain rigidity and mesophase formation / M. Terbojevich [et al.] — *Carbohydr. Res.* — 1991. — Vol. 209. — P. 251-260.
11. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы / В. Н. Цветков. — Л.: Наука, 1986 — 378 с.
12. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул / И.И. Твердохлебова — М.: Химия, 1981 — 283 с.

Сливкин Алексей Иванович – зав. кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии ВГУ, доктор фармацевтических наук, профессор; e-mail slivkin@pharm.vsu.ru

Slivkin Alexsey Y. – doctor of pharmacy professor, head of the pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology department, Voronezh State University; ; e-mail: slivkin@pharm.vsu.ru

Беленова Алена Сергеевна – младший научный сотрудник кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии ВГУ, кандидат биологических наук, e-mail: pfi.pharm@mail.ru

Шаталов Гнадий Валентинович – зав. кафедрой химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, доктор химических наук, профессор; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Кузнецов Вячеслав Алексеевич – профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, доктор химических наук, профессор; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Сливкин Денис Алексеевич –
e-mail: slivkindenis@hotmail.com

Фирсова Людмила Игоревна – доцент кафедры фармации последипломного образования, кандидат медицинских наук; e-mail: pfi.pharm@mail.ru

Belenova Alena S. — junior researcher of the pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology department, VSU, candidate of biology science; e-mail: pfi.pharm@mail.ru

Shatalov Gnady V. — professor, head of the chemistry of high-molecular connections and colloids department; doctor of chemistry; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Kuznetsov Vyacheslav A. — professor; professor of the chemistry of high-molecular connections and colloids department; doctor of chemistry; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Slivkin Denis A. —
e-mail: slivkindenis@hotmail.com

Firsova Lyudmila I. — associate professor of pharmacy of postdegree education, candidate of medical sciences; e-mail: pfi.pharm@mail.ru