



УДК 547.458:544

Вязкостные свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте

Т. С. Бабичева, А. Б. Шиповская

Бабичева Татьяна Сергеевна, аспирант 4-го года обучения Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, tatyana.babicheva.1993@mail.ru

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, начальник отдела высокомолекулярных соединений Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shipovskayaab@yandex.ru

Методами капиллярной и ротационной вискозиметрии исследованы вязкостные свойства растворов хитозана молекулярной массы 700 и 200 кДа в 1.5%-ной гликолевой кислоте в широком диапазоне концентрации полимера и ионной силы среды. Построены концентрационные зависимости числа вязкости. Установлено влияние молекулярной массы хитозана и ионной силы среды, задаваемой введением NaCl, на гидродинамический объем макроцепей и проявление ими полиэлектролитных свойств. Определен размер полииона с практически полностью скомпенсированным зарядом. Проанализированы реограммы сдвиговой вязкости. Показано, что в зависимости от концентрации хитозана его растворы демонстрируют свойства ньютоновской, структурированной или псевдопластической жидкости. Найдена область концентраций, при которой происходит изменение механизма массопереноса и образуется флуктуационная сетка зацеплений макроцепей. Показано, что концентрация образования сетки зацеплений и эффективность ее лабильных узлов не зависит от молекулярной массы образца, однако увеличивается с повышением ионной силы раствора. Отмечено, что установленные особенности вискозиметрических свойств исследуемой полимерной системы обусловлены полиэлектролитной природой хитозана и изменением качества его растворяющей среды. Для формирования материалов целесообразно использовать растворы с концентрацией хитозана не менее 1.5–2.0 г/дл.

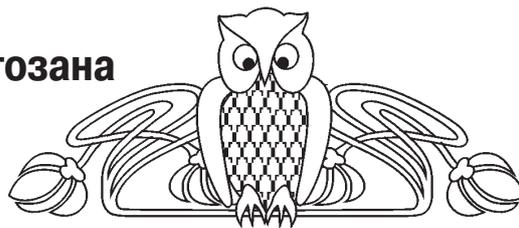
Ключевые слова: хитозан, вискозиметрия, реология, гидродинамический объем, флуктуационная сетка зацеплений.

Поступила в редакцию: 09.01.2020 / Принята: 20.01.2020 /
Опубликована: 01.06.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-170-177>

Как известно, хитозан является одним из перспективных полимеров для создания материалов медико-фармацевтического назначения. На его основе получают гидрогели, волокна, мембраны, капсулы, трансдермальные системы,



тканеинженерные конструкции, микротрубки – аналоги кровеносных сосудов и нервов [1–4]. Данные материалы формируют из растворов, в связи чем изучение вязкостных свойств хитозансодержащих систем представляет интерес не только с научной, но и практической точек зрения.

Поскольку хитозан растворяется лишь в кислых средах, гидродинамическое поведение его макромолекул во многом определяется протонированной формой полимера, типом используемой кислоты, ионной силой растворяющей среды, а также молекулярной массой образца [5–9]. Протонированные аминогруппы солевой формы хитозана проявляют свойства слабых оснований и обуславливают поведение данного полимера как слабого полиэлектролита [10]. Это приводит к некоторым особенностям вискозиметрических свойств растворов хитозана по сравнению с неионогенными полимерами.

Реологические характеристики водно-кислотных растворов хитозана при сдвиговой деформации в известной мере обусловлены концентрационным режимом вязкого течения [11–15]. По мере повышения концентрации полимера в растворе макромолекулярные клубки входят в зацепление и реограммы вязкости показывают течение неньютоновских жидкостей [11, 16]. При этом определяющим параметром перехода из режима разбавленных в режим концентрированных растворов является концентрация образования флуктуационной сетки зацеплений C^* . Концентрационный диапазон такого перехода может быть достаточно широким вследствие электростатического отталкивания полиионов, что является типичным для полиэлектролитных систем [17, 18]. Параметр C^* в совокупности с концентрационной и градиентной зависимостями вязкости η позволяет оценить особенности структурообразования растворов и прогнозировать условия формирования полимерного материала [11, 16]. Кроме того, учитывая ионогенную природу макроцепей хитозана, следует ожидать влияния на значение C^* ионной силы среды, задаваемой введением сильного электролита.

Таким образом, комплексное исследование вискозиметрических и реологических свойств



растворов хитозана в широком концентрационном диапазоне дает возможность не только оценить гидродинамические параметры макроцепей, но и степень структурирования полимерной системы.

Ранее нами разработаны способы формирования микротрубок хитозана из растворов данного полимера в гликолевой кислоте [3, 4]. Показана перспективность их использования в качестве биодеградируемых протезов, стентов и графтов в хирургии сердечно-сосудистых заболеваний. Однако свойства таких растворов изучены не были.

Цель работы – исследование вязкостных свойств растворов хитозана в гликолевой кислоте в широком диапазоне концентрации полимера и ионной силы среды.

Материалы и методы

Объектами исследования явились разбавленные и умеренно-концентрированные растворы хитозана концентрации $C = 0.025\text{--}4.5$ г/дл в гликолевой кислоте (ГК) без и с добавкой NaCl. Использовали хитозан со средневязкостной молекулярной массой $\bar{M}_n = 700$ и 200 кДа, степенью деацетилирования 80 мольн. % производства ЗАО «Биопрогресс» (РФ); 70%-ную ГК производства Sigma-Aldrich (Англия); NaCl х.ч. производства ЗАО «База №1 Химреактивов» (РФ); дистиллированную воду.

Растворы хитозана готовили растворением воздушно-сухой навески полимера в расчетном объеме 1.5%-ного водного раствора ГК при перемешивании на магнитной мешалке в течение ~2 (разбавленные) и 5–7 ч (умеренно-концентрированные). Последние дополнительно выдерживали 17–19 ч в условиях комнатной атмосферы для удаления пузырьков воздуха. Выбор данной концентрации ГК обусловлен ее применением для получения микротрубок хитозана [3, 4]. Поскольку водно-кислотные растворы хитозана характеризуются нестабильностью вязкостных показателей во времени, эксперименты проводили со свежеприготовленными растворами, время хранения которых не превышало 1 сут.

Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах «Ohaus Discovery» (США), точность взвешивания ± 0.01 мг.

Ионную силу (I , моль/л) растворяющей среды регулировали введением NaCl и рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2,$$

где C_i – молярная концентрация отдельных ионов (моль/л); z_i – заряд иона.

Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0.56 мм при 25° С. Перед измерением растворы фильтровали через фильтр Шота № 160. Экспериментально определяли время истечения раствора (t) и растворителя (t_0), рассчитывали отношение вязкости (η/η_0) и число вязкости $(\eta-\eta_0)/\eta_0 \cdot C$. В случае наблюдения прямолинейной концентрационной зависимости числа вязкости предельное число вязкости $[\eta]$ определяли по уравнению Хаггинса, криволинейной – по уравнению Фуосса.

Реограммы вязкости $\lg \eta = f(\lg t)$ снимали на ротационном вискозиметре Rheotest RN-4.1 (Германия) с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр» (внутренний цилиндр H_1) в области напряжений сдвига $\lg t = 0.1\text{--}3.0$ [Па] при 25°С, время термостатирования составило 30 мин. Значения наибольшей ньютоновской вязкости η_{\max} концентрированных растворов, для которых область ньютоновского течения экспериментально не фиксируется, рассчитывали по модифицированной реологической модели Виноградова – Покровского с использованием программы wxMaxima [11]. Линии регрессии зависимости $\lg \eta_{\max} = f(\lg C)$ проводили по методу наименьших квадратов.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе для исследования вязкостных свойств растворов хитозана в ГК использовали метод капиллярной вискозиметрии. Эксперименты проводили в области концентрации растворов полимера $C \leq 0.25$ г/дл, в которой (согласно предварительным измерениям на ротационном вискозиметре) проявляется ньютоновское течение, т.е. вязкость не зависит от напряжения сдвига. Динамическую вязкость определяли в условиях последовательного разбавления исходного раствора водным раствором 1.5%-ной ГК. Поскольку гидродинамическое поведение макромолекул хитозана в разбавленном растворе в определенной мере определяется его протонированной формой, варьировали ионную силу растворяющей среды введением низкомолекулярного электролита NaCl.

Как показали вискозиметрические измерения растворов хитозана в ГК с $I = 0.19$ моль/л, т.е. в отсутствие NaCl, концентрационная зависимость числа вязкости при разбавлении имеет нелинейный характер для обоих образцов полимера (рис. 1, а, кривые 1 и 2). Для растворов хитозана с $\bar{M}_n = 700$ кДа, в которых соотношение полимер : кислота практически эквимольное,

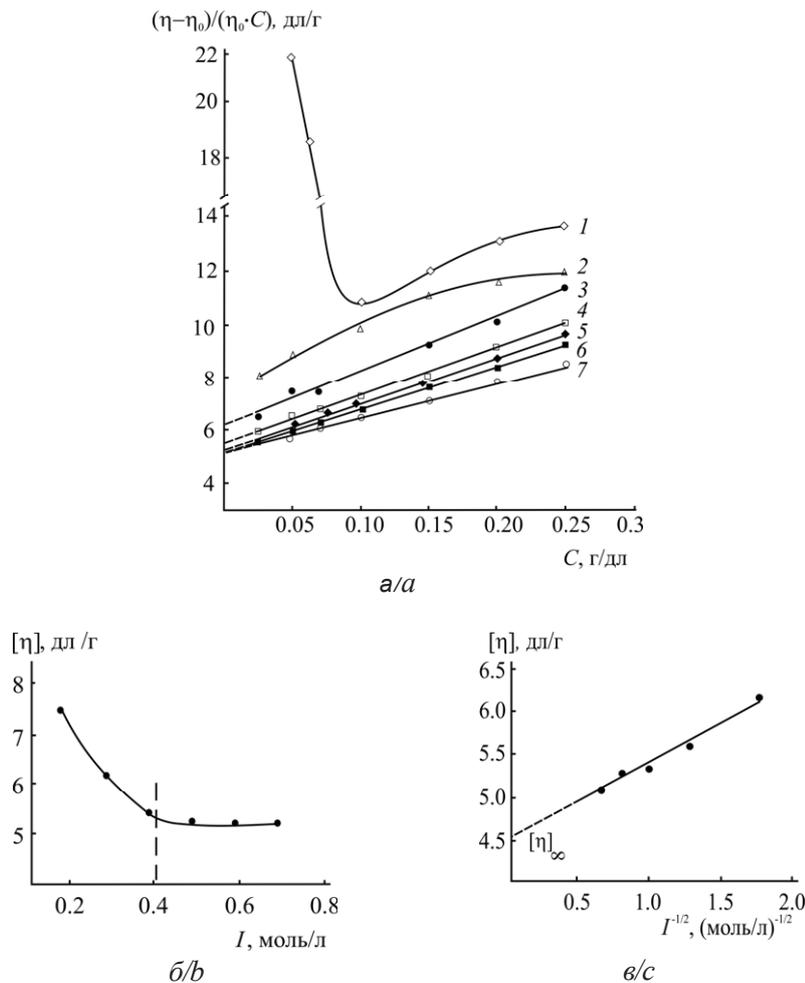


Рис. 1. Зависимости: а – числа вязкости растворов хитозана с $\bar{M}_\eta = 700$ (1, 3–7) и 200 кДа (2) в 1.5% ГК при ионной силе среды (задаваемой введением NaCl) $I = 0.19$ (1, 2), 0.29 (3), 0.39 (4), 0.49 (5), 0.59 (6) и 0.69 моль/л (7) от концентрации полимера; б и в – предельного числа вязкости растворов хитозана с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа в 1.5% ГК от ионной силы среды и от ее обратной величины

Fig. 1. Dependence of specific viscosity (a) of chitosan solutions with $\bar{M}_\eta = 700$ (1, 3–7) and 200 kDa (2) in 1.5% GA with the NaCl-controlled ionic strength of the medium $I = 0.19$ (1, 2), 0.29 (3), 0.39 (4), 0.49 (5), 0.59 (6) and 0.69 mol/L (7) on the polymer concentration; b and c – dependence of intrinsic viscosity of chitosan solutions with $\bar{M}_\eta = 700$ kDa in 1.5% GA on the ionic strength of the medium and its inverse value

наблюдается так называемый «полиэлектrolитный эффект» – прогрессирующее увеличение числа вязкости при понижении C (см. рис. 1, кривая 1). В данном случае снижение концентрации полимера приводит к увеличению объема, в котором распределяются противоионы, благодаря чему возрастает взаимное отталкивание одноименных зарядов протонированных аминокрупп и поликатион разбухает. Нелинейность зависимости $(\eta - \eta_0)/\eta_0 \cdot C = f(C)$ растворов хитозана с $\bar{M}_\eta = 200$ кДа также обусловлена полиэлектrolитным набуханием полимера, но

с частично скомпенсированным зарядом (см. рис. 1, кривая 2). Вероятно, это обусловлено некоторым экранированием зарядов макроцепи свободными противоионами вследствие избытка ГК. Такое поведение аналогично поведению макромолекул хитозана в водных растворах органических кислот средней силы, например аспарагиновой [19]. Рассчитанное по уравнению Фуосса предельное число вязкости, определяющее гидродинамический объем макромолекулярного клубка, составило $[\eta] = 7.5$ дл/г для хитозана с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа и 6.6 дл/г – 200 кДа. Примеча-



тельно, что полученные значения существенно меньше предельного числа вязкости растворов хитозана той же и близкой \bar{M}_η не только в слабых аскорбиновой ($[\eta] \sim 21\text{--}26$ дл/г) и уксусной кислотах ($[\eta] \sim 12\text{--}19$ дл/г), но и сильной HCl ($[\eta] \sim 10$ дл/г) [5, 9, 20].

Повышение ионной силы среды посредством добавки низкомолекулярного электролита приводит к реализации прямолинейных зависимостей $(\eta - \eta_0)/\eta_0 \cdot C = f(C)$ растворов хитозана, пример приведен для образца с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа (см. рис. 1, а, прямые 3–7). Следовательно, размеры макромолекул не изменяются в процессе разбавления раствора. При этом с увеличением I предельное число вязкости закономерно уменьшается. Добавление NaCl экранирует положительные заряды молекул полимера, электростатическое отталкивание между ними ослабевает, что приводит к сжатию макромолекулярных клубков, уменьшению их эффективного объема и понижению $[\eta]$. Практически полная нейтрализация заряда поликатиона и, соответственно, подавление полиэлектролитного эффекта наблюдается при $I \sim 0.4$ моль/л (см. рис. 1, б).

Экстраполяция полученных значений $[\eta]$ на бесконечно большую ионную силу позволило определить $[\eta]_\infty \approx 4.6$ дл/г (см. рис. 1, в).

Данное значение предельного числа вязкости характеризует размер полииона с практически полностью скомпенсированным зарядом, т.е. отвечает состоянию макромолекул аналогичного неионогенного полимера. Следует отметить, что значение $[\eta]_\infty$ достаточно высокое, по сравнению, например, с эфирами целлюлозы и другими неионогенными полисахаридами [21, 22]. Тем не менее, оно является типичным для хитозансодержащих полимеров и обусловлено повышенной жесткостью их макроцепей [8, 9].

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют предположить, что макромолекулы хитозана в растворе ГК принимают форму рыхлого клубка сравнительно большого размера.

На следующем этапе оценивали градиентную зависимость вязкости растворов хитозана в ГК в условиях простой сдвиговой деформации методом ротационной вискозиметрии. Диапазон концентрации полимера был расширен до $C = 0.15\text{--}4.5$ г/дл.

На рис. 2, а представлены реограммы сдвиговой вязкости для некоторых из исследуемых растворов. Видно, что системы характеризуются относительно невысокими значениями η , что характерно для водно-кислотных растворов хитозана [11, 12, 14]. Вязкость растворов срав-

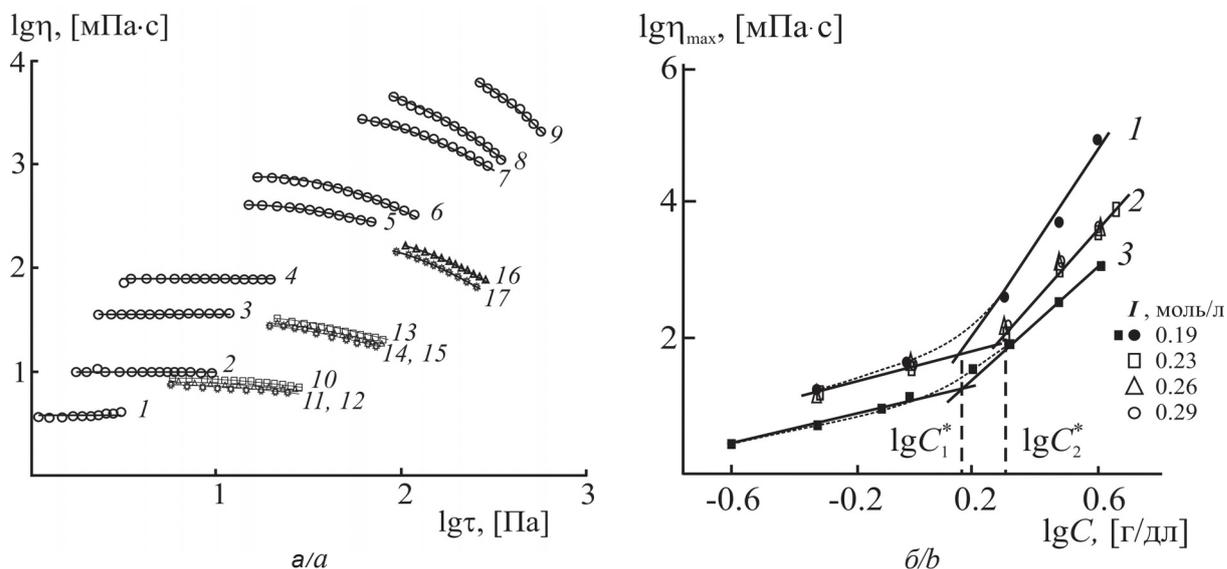


Рис. 2. Реограммы сдвиговой вязкости растворов хитозана (а) с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа в 1.5% ГК с $C = 0.25$ (1), 0.5 (2, 10–12), 1.0 (3, 13–15), 1.5 (4), 2.0 (5, 16, 17), 2.5 (6), 3.5 (7), 4.0 (8) и 4.5 г/дл (9) без (1–9, $I = 0.19$ моль/л) и с добавкой NaCl (10–17; $I = 0.23$ (10, 13), 0.26 (11, 14, 16) и 0.29 моль/л (12, 15, 17)); концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов хитозана (б) с $\bar{M}_\eta = 700$ (1, 2) и 200 кДа (3) в 1.5% ГК без (1, 3) и с добавкой NaCl (2)

Fig. 2. Rheograms of shear viscosity of chitosan solutions with (a) $\bar{M}_\eta = 700$ kDa in 1.5% GA with $C = 0.25$ (1), 0.5 (2, 10–12), 1.0 (3, 13–15), 1.5 (4), 2.0 (5, 16, 17), 2.5 (6), 3.5 (7), 4.0 (8) and 4.5 g/dl (9) without (1–9, $I = 0.19$ M) and with NaCl added (10–17; $I = 0.23$ (10, 13), 0.26 (11, 14, 16) and 0.29 M (12, 15, 17)); b – concentration dependence of the highest Newtonian viscosity of chitosan solutions with $\bar{M}_\eta = 700$ (1, 2) and 200 kDa (3) in 1.5% GA without (1, 3) and with NaCl added (2)



нительно небольшой концентрации ($C \leq 1.5$ г/дл) не зависит от напряжения сдвига и кривые течения описываются прямолинейными зависимостями $\lg \eta = f(\lg \tau)$ (см. рис. 2, прямые 1–4). С повышением концентрации полимера и, соответственно, понижением мольного соотношения полимер : кислота увеличивается η раствора и изменяется характер его течения. Например, для умеренно-концентрированных растворов ($C = 2.0$ и 2.5 г/дл) наблюдаются классические для растворов полимеров кривые течения с областями наибольшей ньютоновской и структурной вязкости (см. рис. 2, кривые 5 и 6). При $C \geq 3.5$ г/дл растворы показывают режим аномально вязкого течения (область структурной вязкости) и их η резко уменьшается с повышением τ во всей области $\lg \tau$ (см. рис. 2, кривые 7–9), что свойственно течению псевдопластических систем.

Варьирование ионной силы среды в диапазоне 0.23 – 0.29 моль/л практически не влияет на сдвиговую вязкость разбавленных растворов хитозана, однако понижает η умеренно-концентрированных (системы с $I > 0.29$ моль/л не исследовали, поскольку большие добавки NaCl вызывают фазовое разделение растворов высокой C). Кроме того, добавка соли существенно влияет на характер течения эквиполосных систем, особенно в области сравнительно больших концентраций полимера (см. рис. 2, а, кривые 10–17). Так, реограммы вязкости «ньютоновских» растворов $C \leq 1.0$ г/дл трансформируются в монотонно убывающую функцию $\lg \eta = f(\lg \tau)$. При этом максимальное уменьшение вязкости раствора при увеличении напряжения сдвига составляет ~ 8 – 18% (см. рис. 2, кривые 10–15). Псевдопластическое течение с падением $\lg \eta$ во всей области $\lg \tau$ реализуется уже при $C = 2.0$ г/дл (см. рис. 2, кривые 16 и 17). Столь существенное изменение реологических характеристик при небольшом изменении I (с 0.19 до 0.29 моль/л с добавкой NaCl) свидетельствует, что вискозиметрические свойства не только разбавленных растворов хитозана, но и сравнительно высоких концентраций в значительной степени определяются полиэлектролитной природой этого полимера.

Для выяснения характера структурообразования исследуемой полимерной системы построены концентрационные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости растворов хитозана разной \bar{M}_η и I (см. рис. 2, б). Все зависимости $\lg \eta_{\max} = f(\lg C)$ имеют два прямолинейных участка, описываемые степенной формулой $\eta_{\max} \sim C^\alpha$, и достаточно протяженную

промежуточную криволинейную область, т.е. подчиняются классическим реологическим закономерностям растворов полиэлектролитов [17, 23, 24], в частности хитозана [11, 25]. При этом темп роста вязкости с увеличением C зависит от концентрационного диапазона полимерной системы и ионной силы среды.

Рассмотрим зависимости $\lg \eta_{\max} = f(\lg C)$ при $I = 0.19$ моль/л (см. рис. 2, б, кривые 1 и 3). На первом прямолинейном участке повышение вязкости растворов обоих образцов хитозана практически пропорционально повышению концентрации полимера в растворе и $\alpha = 1.1$, на втором – $\alpha = 6.2$ и 3.0 для образца с $\bar{M}_\eta = 700$ и 200 кДа соответственно. Как известно, изменение степенного показателя α обусловлено изменением механизма массопереноса при повышении C [11, 17, 23]. Согласно данным реологическим критериям, массоперенос в концентрационном режиме полуразбавленных растворов осуществляется посредством трансляционного перемещения заряженных клубков независимо друг от друга. Повышение концентрации полимера не только увеличивает локальное трение сегментов из-за контактов цепей, но и уменьшает количество противоионов, поскольку концентрация ГК не изменяется с повышением C . Течение концентрированных растворов протекает по рептационному механизму и возможность независимого движения макромолекул исчезает. Переход от одного механизма течения к другому происходит при критической концентрации $C_1^* \sim 1.5$ г/дл, начиная с которой формируется физическая сетка зацеплений флуктуационного характера, образованная взаимодействующими макроцепями. Независимость значения C_1^* от молекулярной массы хитозана соответствует теоретическим предсказаниям для растворов полиэлектролитов высокой \bar{M}_η [17].

Повышение ионной силы среды до $I = 0.23$ – 0.29 моль/л практически не влияет на наибольшую ньютоновскую вязкость разбавленных растворов ($\alpha \sim 1.1$), однако понижает η_{\max} растворов средних и высоких концентраций и, соответственно, показатель степени ее концентрационной зависимости до $\alpha = 4.2$ (см. рис. 2, б, кривая 2). Концентрация формирования флуктуационной сетки зацеплений при этом увеличивается до $C_2^* \sim 2.0$ г/дл. Полученные результаты несколько отличаются от работы [11], в которой установлена независимость C^* искусно-кислых растворов хитозана от ионной силы среды. Однако в данной работе I варьировали изменением концентрации слабой CH_3COOH , а



не введением сильного электролита. Вероятно, присутствие низкомолекулярной соли ухудшает термодинамическое качество растворяющей среды. Добавка NaCl частично нейтрализует электростатическое отталкивание протонированных аминогрупп хитозана, способствует сжатию клубков и снижению трения макромолекул. Это приводит к понижению вязкости при достижении некоторого критического значения концентрации полимера (по сравнению с эквипонцентрированными растворами без NaCl) и изменению механизма вязкого течения полимерной системы (см. рис. 2, а). Кроме того, дополнительным фактором понижения η_{\max} и α в области больших C , а также повышения C^* может явиться и изменение плотности межмолекулярных контактов макромолекул.

В совокупности обнаруженные особенности гидродинамических и реологических свойств еще раз подтверждают, что вискозиметрические свойства растворов хитозана в ГК определяются полиэлектролитной природой этого полимера, а в области относительно концентрированных систем еще и изменением качества растворяющей среды. Для формирования материалов целесообразно использовать растворы хитозана в ГК с концентрацией полимера не менее 1.5–2.0 г/дл.

Список литературы

1. Silva J. M., Rodrigues L. C., Silva S. S., Reis R. L., Duarte A. R. C. Engineered tubular structures based on chitosan for tissue engineering applications // J. of Biomaterial. Applications. 2018. Vol. 32, № 7. P. 841–852.
2. Campana-Filho S. P., Almeida Pinto L. A. de. Chitosan based materials and its applications // Bentham Science Publishers. 2017. Vol. 3. 345 p.
3. Babicheva T. S., Gegel N. O., Shipovskaya A. B. Influence of the salting-out agent nature on the strength properties of chitosan microtubes // J. Nat. Sci. Sustainable Techn. (JNSST). 2015. Vol. 9, № 2. P. 285–295.
4. Gegel N. O., Shipovskaya A. B., Vdovykh L. S., Babicheva T. S. Preparation and Properties of 3D Chitosan Microtubes // J. of Soft Matt. 2014. Vol. 2014, Article ID 863096, 9 pages.
5. Фомина В. И., Солонина Н. А., Шиповская А. Б. Ионная агрегация макромолекул как причина кинетической (не) стабильности физико-химических свойств растворов хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 22–38. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-22-38>
6. Costa C. N., Teixeira V. G., Delpech M. C., Souza J. V. S., Costa M. A. Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride // Carbohydrate polymers. 2015. Vol. 133. P. 245–250.
7. Chattopadhyay D. P., Inamdar M. S. Aqueous behaviour of chitosan // International Journal of Polymer Science. 2010. Vol. 2010, Article ID 939536, 7 p. DOI: 10.1155/2010/939536
8. Cho J., Heuzey M. C., Bégin A., Carreau P. J. Viscoelastic properties of chitosan solutions : Effect of concentration and ionic strength // Journal of Food Engineering. 2006. Vol. 74, № 4. P. 500–515.
9. Колсанова Е. В., Орозалиев Э. Э., Шиповская А. Б. Вискозиметрические свойства растворов хитозана в уксусной кислоте и натрий-ацетатном буфере // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 5–9.
10. Михайлов Г. П., Тучков С. В., Лазарев В. В., Кулиш Е. И. Комплексообразование хитозана с уксусной кислотой по данным фурье-спектроскопии комбинационного рассеяния света // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 6. С. 973–978.
11. Шиповская А. Б., Абрамов А. Ю., Пышиноград Г. В., Aziz A. Реологические свойства воднокислотных растворов хитозана: эксперимент и расчеты вискозиметрических функций на основе мезоскопической модели // Инженерно-физический журнал. 2016. Т. 89, № 3. С. 632–642.
12. Бабунова М. В., Валиев Д. Р., Чернова В. В., Кулиш Е. И. Реологические свойства растворов хитозана и его комплексов с коллоидными частицами золя иодида серебра // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2015. Т. 57, № 5. С. 475–475.
13. El-Hafian E. A., Elgannoudi E. S., Mainal A., Yahaya A. H. B. Characterization of chitosan in acetic acid : Rheological and thermal studies // Turkish Journal of Chemistry. 2010. Vol. 34, № 1. P. 47–56.
14. Федосеева Е. Н., Смирнова Л. А., Федосеев В. Б. Вязкостные свойства растворов хитозана и его реакционная способность // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2008. № 4. С. 59–64.
15. Hwang J. K., Shin H. H. Rheological properties of chitosan solutions // Korea-Australia Rheology Journal. 2000. Vol. 12, № 3–4. P. 175–179.
16. Klossner R. R., Queen H. A., Coughlin A. J., Krause W. E. Correlation of chitosan's rheological properties and its ability to electrospin. // Biomacromolecules. 2008. Vol. 9, № 10. P. 2947–2953.
17. Орленева А. П., Королев Б. А., Литманович А. А., Захарова Ю. А., Касаикин В. А., Куличихин В. Г. Особенности реологического поведения водных растворов полидиметилдиаллиламмоний хлорида // Высокомолек. соед. Сер. А. 1998. Т. 40, № 7. С. 1179–1185.
18. Arvidson S. A., Rinehart B. T., Gadala-Maria F. Concentration regimes of solutions of levan polysaccharide from *Bacillus* sp. // Carbohydrate Polym. 2006. Vol. 65, № 2. P. 144–149.
19. Луговицкая Т. Н., Зудина И. В., Шиповская А. Б. Получение и свойства аспарагиновокислых растворов хитозана // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93, вып. 1. С. 90–99.
20. Малинкина О. Н., Гегель Н. О., Шиповская А. Б. Влияние изоформы аскорбиновой кислоты на гидродинамическое поведение макромолекул аскорбата хитозана



в водных растворах // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 152–164. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-152-164>

21. Шиповская А. Б., Щеголев С. Ю. Фазовый анализ и оптическая активность систем эфир целлюлозы – мезофазогенный растворитель. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2014. 266 с.
22. Toğrul H., Arslan N. Flow properties of sugar beet pulp cellulose and intrinsic viscosity–molecular weight relationship // *Carbohydrate Polym.* 2003. Vol. 54, № 1. P. 63–71.
23. Литманович Е. А., Сядук Г. В., Лысенко Е. А., Зезин А. Б., Кабанов А. В., Кабанов В. А. Влияние концентраци-
- онного режима на реологические свойства полиметакрилата натрия и его комплексов с блок-сополимером полистирол-поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом в водно-солевом растворе // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2006. Т. 48, № 9. С. 1682–1690.
24. Древалъ В. Е., Васильев Г. Б., Литманович Е. А., Куличихин В. Г. Реологические свойства концентрированных водных растворов смесей анионных и катионных полиэлектролитов // *Высокомолек. соед.* 2008. Т. 50, № 7. С. 1172–1179.
25. Cho J., Heuzey M. C., Bégin A., Carreau P. J. Effect of urea on solution behavior and heat-induced gelation of chitosan- β -glycerophosphate // *Carbohydrate polymers.* 2006. Vol. 63, № 4. P. 507–518.

Образец для цитирования:

Бабичева Т. С., Шиповская А. Б. Вязкостные свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 170–177. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-170-177>

Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Glycolic Acid

T. S. Babicheva, A. B. Shipovskaya

Tatiana S. Babicheva, <https://orcid.org/0000-0002-6655-8483>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, tatyana.babicheva.1993@mail.ru

Anna B. Shipovskaya, <https://orcid.org/0000-0003-1916-4067>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, ShipovskayaAB@yandex.ru

Viscosity properties of chitosan solutions with molecular weights of 700 and 200 kDa in 1.5% glycolic acid were studied in a wide range of polymer concentration and ionic strength of the medium by means of capillary and rotational viscometry. The concentration dependences of the specific viscosity were plotted. The influence of the molecular mass of chitosan and the NaCl-controlled ionic strength of the medium on the hydrodynamic volume of macrochains and their polyelectrolyte properties was established. The size of a polyion with an almost completely compensated charge was estimated. Shear viscosity rheograms were analyzed. It was shown that, depending on the concentration of chitosan, its solutions demonstrated the properties of Newtonian, structured or pseudoplastic fluids, respectively. The concentration range, at which the mass transfer mechanism changes and the fluctuation network of macrochains was formed, was determined. The concentration of the network formation and the efficiency of its labile nodes were shown not to depend on molecular weight of the sample, but rose with increasing the ionic strength of the solution. It was noted that the established features of viscometric properties of the studied polymeric system were due to the polyelectrolyte nature of chitosan and changes in the quality of its solvent medium. To form materials, it is advisable to use solutions with the chitosan concentration of at least 1.5–2.0 g/dl.

Keywords: chitosan, viscometry, rheology, hydrodynamic volume, fluctuation network of links.

Received: 09.01.2020 / Accepted: 20.01.2020 / Published: 01.06.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Reference

1. Silva J. M., Rodrigues L. C., Silva S. S., Reis R. L., Duarte A. R. C. Engineered tubular structures based on chitosan for tissue engineering applications. *J. of Biomaterial. Applications*, 2018, vol. 32, no. 7, pp. 841–852.
2. Campana-Filho S. P., Almeida Pinto de L. A. Chitosan based materials and its applications. *Bentham Science Publishers*, 2017, vol. 3. 345 p.
3. Babicheva T. S., Gegel N. O., Shipovskaya A. B. Influence of the salting-out agent nature on the strength properties of chitosan microtubes. *J. Nat. Sci. Sustainable Techn. (JNSST)*, 2015, vol. 9, no. 2, pp. 285–295.
4. Gegel N. O., Shipovskaya A. B., Vdovykh L. S., Babicheva T. S. Preparation and Properties of 3D Chitosan Microtubes. *J. of Soft Matt*, 2014, vol. 2014, Article ID 863096, 9 pages.
5. Fomina V. I., Solonina N. A., Shipovskaya A. B. Ionic Aggregation of Macromolecules as the Cause of the Kinetic (Non)Stability of Physicochemical Properties of Chitosan Solutions. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 22–38 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-22-38>
6. Costa C. N., Teixeira V. G., Delpech M. C., Souza J. V. S., Costa M. A. Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 133, pp. 245–250.
7. Chattopadhyay D. P., Inamdar M. S. Aqueous behaviour of chitosan. *International Journal of Polymer Science*, 2010, vol. 2010, Article ID 939536, 7 pages. DOI: [10.1155/2010/939536](https://doi.org/10.1155/2010/939536)
8. Cho J., Heuzey M. C., Bégin A., Carreau P. J. Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and ionic strength. *Journal of Food Engineering*, 2006, vol. 74, no. 4, pp. 500–515.
9. Kolsanova E. V., Orozaliev E. E., Shipovskaya A. B. Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Acetic Acid



- and Sodium Acetate Buffer. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2014, vol. 14, iss. 2, pp. 5–9 (in Russian).
10. Mikhailov G. P., Tuchkov S. V., Lazarev V. V., Kulish E. I. Complexation of chitosan with acetic acid according to Fourier transform Raman spectroscopy data. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, no. 6, pp. 936–941 (in Russian).
 11. Shipovskaya A. B., Abramov A. Y., Pyshnograï G. V., Aziz A.J.H.N. Rheological Properties of Aqueous Acid Solutions of Chitosan: Experiment and Calculations of the Viscometric Functions on the Basis of a Mesoscopic Model. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2016, vol. 89, no. 3, pp. 642–651 (in Russian).
 12. Bazunova M. V., Valiev D. R., Chernova V. V., Kulish E. I. Rheological properties of solutions of chitosan and its complexes with colloid particles of a silver iodide sol. *Polymer Science. Series A*, 2015, vol. 57, no. 5, pp. 675–679 (in Russian).
 13. El-Hafian E. A., Elgannoudi E. S., Mainal A., Yahaya A. H. B. Characterization of chitosan in acetic acid: Rheological and thermal studies. *Turkish Journal of Chemistry*, 2010, vol. 34, no. 1, pp. 47–56.
 14. Fedoseeva E. N., Smirnova L. A., Fedoseev V. B. Viscous properties of chitosan solutions and its reactivity. *Bulletin of the Nizhny Novgorod University. N. I. Lobachevsky*, 2008, no. 4, pp. 59–64 (in Russian).
 15. Hwang J. K., Shin H. H. Rheological properties of chitosan solutions. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2000, vol. 12, no. 3–4, pp. 175–179.
 16. Klossner R. R., Queen H. A., Coughlin A. J., Krause W. E. Correlation of chitosan's rheological properties and its ability to electrospin. *Biomacromolecules*, 2008, vol. 9, no. 10, pp. 2947–2953.
 17. Orleneva A. P., Korolev B. A., Zakharova Yu. A., Kasai-kin V. A., Litmanovich A. A., Kulichikhin V. G. Features of rheological behavior of aqueous solutions of poly(N,N-dimethyldiallylammonium chloride). *Polymer Science. Series A*, 1998, vol. 40, no. 7, pp. 740–745 (in Russian).
 18. Arvidson S. A., Rinehart B. T., Gadala-Maria F. Concentration regimes of solutions of levan polysaccharide from *Bacillus* sp. *Carbohydrate Polym.*, 2006, vol. 65, no. 2, pp. 144–149.
 19. Lugovitskaya T. N., Zudina I. V., Shipovskaya A. B. Obtaining and properties of aspartic acid solutions of chitosan. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, iss. 1, pp. 90–99 (in Russian).
 20. Malinkina O. N., Gegel N. O., Shipovskaya A. B. Influence of Ascorbic Acid Isoforms on the Hydrodynamic Behavior of Chitosan Ascorbate Macromolecules in Aqueous Solution. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 152–164 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-152-164>
 21. Shipovskaya A. B., Schegolev S. Yu. *Fazovyy analiz i opticheskaya aktivnost' sistem efir tsellyulozy – mezofazogennyi rastvoritel'* [Phase analysis and optical activity of cellulose ether systems – a mesophasogenic solvent]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2014. 266 p. (in Russian).
 22. Toğrul H., Arslan N. Flow properties of sugar beet pulp cellulose and intrinsic viscosity–molecular weight relationship. *Carbohydrate Polym.*, 2003, vol. 54, no. 1, pp. 63–71.
 23. Litmanovich E. A., Syaduk G. V., Lysenko E. A., Zezin A. B., Kabanov A. V., Kabanov V. A. Effect of concentration regime on rheological properties of sodium polymethacrylate and its complexes with polystyrene-poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) block copolymer in aqueous salt solution. *Polymer Science. Series A*, 2006, vol. 48, no. 9, pp. 997–1003 (in Russian).
 24. Dreval' V. E., Vasil'Ev G. B., Kulichikhin V. G., Litmanovich E. A. Rheological properties of concentrated aqueous solutions of anionic and cationic polyelectrolyte mixtures. *Polymer Science. Series A*, 2008, vol. 50, no. 7, pp. 751–756 (in Russian).
 25. Cho J., Heuzey M. C., Bégin A., Carreau P. J. Effect of urea on solution behavior and heat-induced gelation of chitosan-β-glycerophosphate. *Carbohydrate polymers*, 2006, vol. 63, no. 4, pp. 507–518.

Cite this article as:

Babicheva T. S., Shipovskaya A. B. Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Glycolic Acid. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 170–177 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-170-177>
