



ХИМИЯ

УДК 547.458:544

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ И НАТРИЙ-АЦЕТАТНОМ БУФЕРЕ

Е. В. Колсанова¹, Э. Э. Орозалиев², А. Б. Шиповская¹

¹Саратовский государственный университет
E-mail: kozygeva-ev@yandex.ru

²Саратовский государственный технический университет
E-mail: orozaliev.ee@mail.ru

Исследованы вискозиметрические свойства разбавленных растворов хитозана в 2% и 70%-ной уксусной кислоте концентрации и натрий-ацетатном буфере (1.9% CH_3COOH + 1.6% CH_3COONa) в интервале температур 25–70°C. Построены концентрационные зависимости числа вязкости. Определены предельное число вязкости, константа Хаггинса и температурный коэффициент вязкости. Обнаружено, что значения предельного числа вязкости растворов данного аминополисахарида в уксусной кислоте заметно выше, чем в ацетатном буфере. Высказано предположение о компактизации макромолекулярных клубков полимера и об изменении термодинамического качества используемых низкомолекулярных жидкостей как растворителя хитозана с увеличением ионной силы среды. Подтверждена повышенная скелетная жёсткость макромолекул хитозана.

Ключевые слова: растворы хитозана, предельное число вязкости, константа Хаггинса, температурный коэффициент вязкости, конформационные свойства.

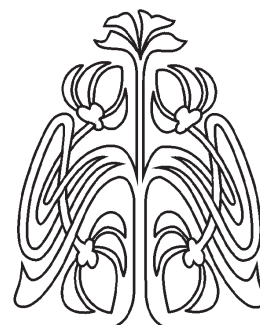
Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Acetic Acid and Sodium Acetate Buffer

E. V. Kolsanova, E. E. Orozaliev, A. B. Shipovskaya

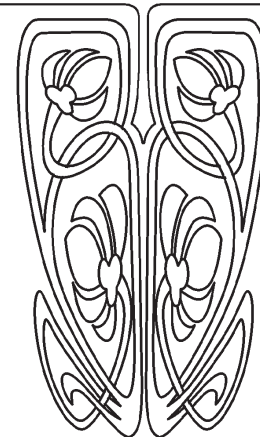
The viscosity properties of diluted chitosan solutions in 2% and 70% acetic acid and sodium acetate buffer (1.9% CH_3COOH + 1.6% CH_3COONa) within 25–70°C were studied. Concentration dependences of the viscosity number were plotted. Intrinsic viscosities, Huggins' constants and the temperature coefficients of viscosity were estimated. The intrinsic viscosity of solutions of this aminopolysaccharide in acetic acid has been found to be significantly higher than that in acetate buffer. Compaction of the macromolecular coils of the polymer and a change in the thermodynamic quality of the low-molecular-weight liquid used as a solvent for chitosan with increasing ionic strength are hypothesized. The increased skeletal rigidity of chitosan macromolecules was confirmed.

Key words: chitosan solutions, intrinsic viscosity, Huggins' constant, temperature coefficient of viscosity, conformational properties.

Одной из важных характеристик растворов высокомолекулярных соединений является вязкость. Известно, что значение вязкости зависит от молекулярной массы полимера, его концентрации в растворе, природы растворителя, температуры и др. Изучение вязкостных свойств разбавленных растворов полимеров позволяет оценить гидродинамические параметры и конформационное поведение макромолекул в присутствии низкомолекулярной жидкости, что чрезвычайно важно для понимания характера взаимодействия поли-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





мера с растворителем, оценки конформационных параметров макромолекул и т.п. [1].

Свойства хитозана (ХТЗ) в растворе определяются, прежде всего, двумя факторами: повышенной жёсткостью цепи, обусловленной β -(1,4)-гликозидными связями, и наличием свободных аминогрупп, способных или протонироваться, или (наряду с гидроксогруппами) образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, приводя к возможной ассоциации макромолекул. Это приводит к тому, что макромолекулы ХТЗ характеризуются весьма сложным поведением в растворах [2–9], связанным в первую очередь с полиэлектролитным набуханием данного полимера. Ситуация осложняется и тем, что в качестве растворителя необходимо использовать водные растворы органических и одноосновных неорганических кислот. Природа выбранной кислоты, добавка в некоторых случаях индифферентного электролита для подавления полиэлектролитного эффекта вносят дополнительный вклад в поведение макромолекул ХТЗ в растворе [2–4, 9]. В этой связи представляет интерес исследование влияния природы растворителя на вискозиметрические свойства растворов ХТЗ.

Для изучения вязкостных характеристик ХТЗ в растворе были выбраны три растворителя с предположительно разным характером взаимодействия с макромолекулами полимера: 2% и 70%-ная уксусная кислота, натрий-ацетатный буфер. Выбор уксусной кислоты данных концентраций ($C_{\text{УК}}$) обусловлен, во-первых, широким применением в научных исследованиях и практических приложениях для приготовления растворов, формирования плёнок ($C_{\text{УК}} = 2\%$) [8, 10], электроформования нановолокна ($C_{\text{УК}} = 70\%$) [11, 12] и т.п.; во-вторых, существенным различием в значениях водородного показателя, ионной силы и других физико-химических характеристик. Для сравнения и с целью анализа влияния ионной силы на вязкостные свойства ХТЗ для приготовления растворов использовали натрий-ацетатный буфер, обычно применяемый в экспериментах по вискозиметрии с целью определения средневязкостной молекулярной массы этого полимера.

Цель работы – исследование вискозиметрических свойств разбавленных растворов хитозана в уксусной кислоте и натрий-ацетатном буфере в интервале температур $T = 25\text{--}70^\circ\text{C}$.

Материалы и методы

Для исследования выбран образец ХТЗ с молекулярной массой 200 кДа, степенью дезацетилирования 82 моль.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково). В качестве рас-

творителей использовали водные растворы уксусной кислоты $C_{\text{УК}} = 2\%$ и 70%, которые готовили с использованием ледяной уксусной кислоты квалификации х.ч. и дистиллированной воды, а также натрий-ацетатный буфер состава 1.9% $\text{CH}_3\text{COOH} + 1.6\% \text{CH}_3\text{COONa}$.

Растворы полимера концентрации $C_{\text{П}} = 0.25$ г/дл готовили растворением навески воздушно-сухого порошка ХТЗ при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение 1 сут. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходной системы растворителем в резервуаре вискозиметра.

Водородный показатель определяли на рН-метре «рН-150 МИ» производства НПО «Измерительная техника ИТ» с использованием комбинированного стеклянного электрода ЭКС-10603 в качестве измерительного. Ионную силу рассчитывали по формуле: $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$, где C_i – молярная концентрация отдельных ионов, Z_i – заряды ионов. Физико-химические параметры растворителей (уксусной кислоты, натрий-ацетатного буфера) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические параметры уксусной кислоты и натрий-ацетатного буфера

Концентрация компонентов, %		Водородный показатель рН	Ионная сила I , ммоль/л
CH_3COOH	CH_3COONa		
2	–	3.1	2.4
70	–	1.5	14.7
1.9	1.6	4.4	200

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.56 мм в диапазоне $T = 25\text{--}70^\circ\text{C}$ по общепринятой методике. Перед измерениями каждый раствор и растворитель фильтровали через фильтр Шотте № 160. Экспериментально определяли время истечения раствора (t) и растворителя (t_0), затем рассчитывали отношение вязкостей (η/η_0), удельную вязкость ($\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$) и число вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 C_{\text{П}}$). По рассчитанным значениям строили концентрационную зависимость числа вязкости. Экстраполяцией прямой $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}} = f(C_{\text{П}})$ на ось ординат ($C_{\text{П}} \rightarrow 0$) находили предельное число вязкости ($[\eta]$, дл/г). Значение константы Хаггинса K_X определяли по уравнению Хаггинса $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}} = [\eta] + K_X C_{\text{П}} [\eta]^2$. Температурный коэффициент предельного числа вязкости $\delta_T = d \ln [\eta] / dT$ рассчитывали по зависимости $\ln [\eta] = f(T)$.



Удельный парциальный объём растворенного полимера (\bar{v} , мл/г) определяли пикнометрически и рассчитывали по формуле:

$$\bar{v} = v_0 \left[\frac{1}{m_0} - \frac{m}{C_{\Pi} v_0} \left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m} \right) \right],$$

где v_0 – объём пикнометра, мл; m_0 и m – масса растворителя и раствора в пикнометре, г.

Результаты и их обсуждение

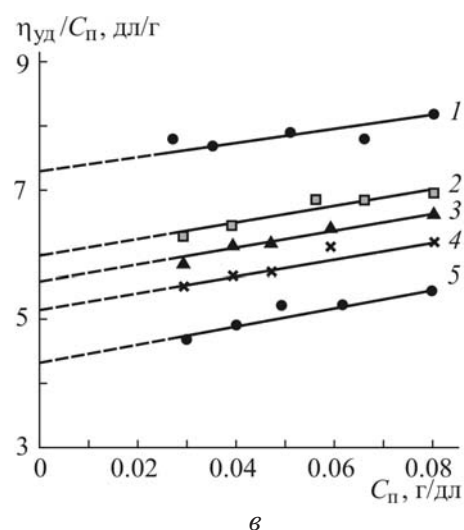
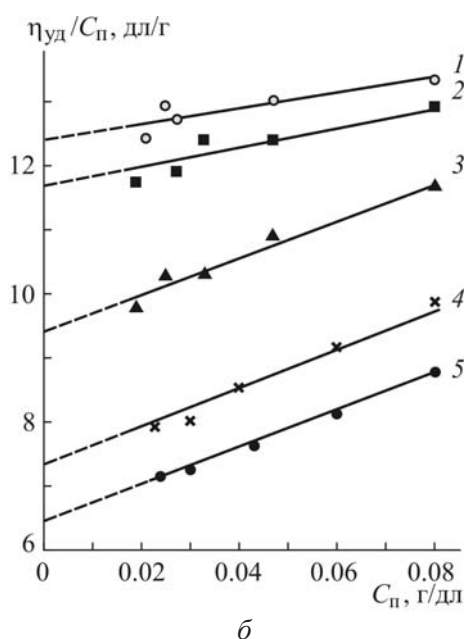
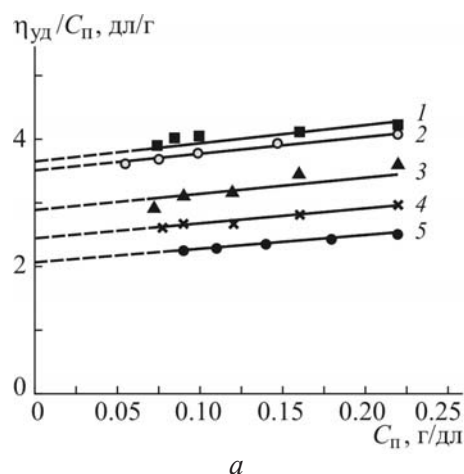
На рисунке приведены концентрационные зависимости числа вязкости для растворов ХТЗ в натрий-ацетатном буфере, 2% и 70%-ной уксусной кислоте при разных температурах. Для всех систем зависимости числа вязкости от концентрации ХТЗ в растворе имеют прямолинейный характер. Следовательно, размеры макромолекул аминокполисахарида не изменяются в процессе разбавления раствора. Величина $[\eta]$ закономерно уменьшается с ростом температуры (табл. 2), что типично для ХТЗ [2–6] и других полужесткоцепных природных полисахаридов и их производных, например, целлюлозы и её эфиров [1, 13, 14]. Величина $[\eta]$ растворов ХТЗ достаточно высока по сравнению, например, с таковой для гибкоцепных полимеров [1, 15], что также может быть обусловлено повышенной жесткостью макроцепей ХТЗ.

Таблица 2

Вязкозиметрические параметры растворов ХТЗ

Растворитель	Параметры	Температура T , °C				
		25	35	45	60	70
Натрий-ацетатный буфер	$[\eta]$, дл/г	3.60	3.50	2.90	2.45	2.05
	K_{χ}	0.20	0.20	0.35	0.40	0.57
	$\delta_T \cdot 10^{-2}$, K ⁻¹	-1.6				
Уксусная кислота, $C_{\text{ук}} = 2\%$	$[\eta]$, дл/г	12.80	11.40	9.30	7.30	6.4
	K_{χ}	0.09	0.18	0.39	0.74	0.74
	$\delta_T \cdot 10^{-2}$, K ⁻¹	-1.6				
Уксусная кислота, $C_{\text{ук}} = 70\%$	$[\eta]$, дл/г	7.70	5.90	5.55	5.20	4.15
	K_{χ}	0.04	0.36	0.42	0.43	1.09
	$\delta_T \cdot 10^{-2}$, K ⁻¹	-1.6				

Значения предельного числа вязкости в уксусной кислоте заметно выше, чем в ацетатном буфере (см. рисунок). Для практически эквивалентных концентрированных растворов ХТЗ в уксусной кислоте без ($C_{\text{ук}} = 2\%$) и с добавлением низкомолекулярной соли ($C_{\text{ук}} = 1.9\%$) значение $[\eta]$ различается в 3.6 раза. В ряду 2% уксусная кислота → 70% уксусная кислота → натрий-ацетатный



Концентрационная зависимость числа вязкости растворов ХТЗ в натрий-ацетатном буфере (а), 2% (б) и 70%-ной уксусной кислоте (в) при $T = 25$ (1), 35 (2), 45 (3), 60 (4) и 70°C (5)



буфер наблюдается уменьшение предельного числа вязкости. Ионная сила растворителей в данном ряду увеличивается: $2.4 \rightarrow 14.7 \rightarrow 200$ ммоль/л (см. табл. 1).

Известно, что величина $[\eta]$ определяется гидродинамическим объемом макромолекулярного клубка и зависит от термодинамического качества растворителя [1, 2, 7]. Наблюдаемое различие в значениях предельного числа вязкости рассматриваемых систем, очевидно, свидетельствует о реализации различной конформации макромолекул ХТЗ в использованных растворителях. В растворах уксусной кислоты без добавления соли реализуются заметно более разбухшие макромолекулярные клубки, что говорит о хорошем термодинамическом качестве данного растворителя для ХТЗ. Это согласуется с отрицательным значением удельного парциального объема ХТЗ, растворенного в уксусной кислоте. Так, для ХТЗ в 2%-ной уксусной кислоте $\bar{v} = -0.38$ мл/г, в 70%-ной $\bar{v} = -1.02$ мл/г, т.е. взаимодействие между растворителем и полимером настолько сильное, что приводит к образованию более плотной упаковки молекул с уменьшением объема. В случае ацетатного буфера наблюдается положительное значение $\bar{v} = 0.97$ мл/г, что несколько отличается от значения ($\bar{v} = 0.687$ см³/г), приведенного в работе [2], но также являющегося положительным. Различие в значении \bar{v} для растворов хитозана в натрий-ацетатном буфере, полученном в настоящей работе и в [2], может быть обусловлено разными физико-химическими характеристиками (молекулярная масса, степень деацетилирования) используемых образцов полимера.

Более высокие значения $[\eta]$ растворов ХТЗ в уксусной кислоте, по сравнению с натрий-ацетатным буфером, вероятно, объясняются существованием специфического гидродинамического взаимодействия макромолекул полимера с растворителем, обусловленного сольватацией их в растворах уксусной кислоты. Очевидно, в результате разрыва внутримолекулярных водородных связей в полимере, имеет место увеличение размеров клубка, при котором иммобилизация ХТЗ уксусной кислотой в виде прочной сольватной оболочки (за счет водородных связей) протекает более предпочтительно, чем в случае кислотно-солевого раствора. Уместно отметить, что аналогичная закономерность $[\eta]$ растворов ХТЗ в дихлоруксусной кислоте (выполняющей роль акцептора водородной связи) и натрий-ацетатном буфере отмечалась и в работе [2].

Известно, что концентрация уксусной кислоты в растворе существенным образом сказывается на степени протонирования аминогрупп ХТЗ и, соответственно, вязкости его растворов [1, 4, 8]. Эквивалентное соотношение аминогруппа–уксусная кислота, что соответствует $C_{\text{УК}} \sim 1-2\%$, обеспечивает достижение величин степени протонирования (ψ), не превышающих 0.5–0.7. Лишь при 7–10-кратном мольном избытке уксусной кислоты, $C_{\text{УК}} \sim 10\%$, $\psi = 1$. Соответственно при повышении концентрации кислоты от 1 до 10% значение $[\eta]$ должно увеличиваться, а при $C_{\text{УК}} > 10\%$ – снижаться. Последнее обусловлено повышением ионной силы растворителя, экранированием аминогрупп полимера (не препятствующим образованию внутримолекулярных водородных связей) и компактизацией его макромолекул. Аналогичное, но значительно более сильное влияние на предельное число вязкости оказывает и добавление в раствор ХТЗ низкомолекулярной соли (CH_3COONa), приводящее к сжатию макромолекулярных клубков. Кроме того, растворы с различным содержанием уксусной кислоты и с добавкой противоионов различаются и своим термодинамическим качеством по отношению к ХТЗ. Из вышесказанного и анализа данных рисунка и табл. 2 можно констатировать, что термодинамическое качество используемых низкомолекулярных жидкостей, как растворителя ХТЗ, ухудшается в ряду 2% уксусная кислота → 70% уксусная кислота → натрий-ацетатный буфер.

Ухудшение термодинамического качества в данном ряду жидкостей подтверждают и заметно меньшие значения константы Хаггинса K_X (см. табл. 2), являющейся мерой взаимодействия полимера с растворителем, для растворов ХТЗ в уксусной кислоте по сравнению с кислотно-солевым раствором, по крайней мере, в диапазоне температур 25–35°C. Так, при $T = 25^\circ\text{C}$ для растворов ХТЗ в уксусной кислоте $K_X = 0.09$, в ацетатном буфере = 0.20; при $T = 35^\circ\text{C}$ – в уксусной кислоте $K_X = 0.18$, в ацетатном буфере = 0.20.

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что с повышением температуры увеличение K_X наблюдается для всех исследуемых систем (см. табл. 2). Такой характер $K_X = f(T)$ может свидетельствовать об ухудшении термодинамического качества всех использованных растворителей ХТЗ с повышением температуры.

Из температурной зависимости $\ln[\eta]$ растворов ХТЗ в натрий-ацетатном буфере, 2% и 70%-ной уксусной кислоте были рассчитаны



температурные коэффициенты предельного числа вязкости $\delta_T = d \ln[\eta] / dT$ (см. табл. 2). Для всех растворов получены отрицательные и большие по модулю величины $\delta_T = -1.6 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, что в целом подтверждает имеющиеся литературные данные [5, 15, 16] и является характерным свойством полимеров с повышенной жёсткостью цепи. Рассчитанные нами значения δ_T по модулю оказались заметно выше литературных: $\delta_T = (-0.53 \pm 0.06) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ [5], $\delta_T = (-0.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ [15, 16]. Однако в цитированных работах использовался другой растворитель – ацетатный буфер состава 1.9% CH_3COOH + 1.7% NaCl , где NaCl – соль нейтрального типа, а используемая в настоящей работе CH_3COONa – соль основного типа.

Согласно имеющимся представлениям, отрицательные величины температурного коэффициента предельного числа вязкости обусловлены уменьшением размеров макромолекулярных клубков при повышении температуры. Таким образом, зависимость $\ln[\eta] = f(T)$ растворов ХТЗ, как и зависимость $K_X = f(T)$, свидетельствует об ухудшении взаимодействия полимер–растворитель с увеличением температуры.

Итак, характер изменения гидродинамических параметров растворов ХТЗ с повышением температуры (см. рисунок, табл. 2) позволяет констатировать, что, независимо от природы растворителя, макромолекулярные размеры полимера в исследуемом диапазоне температур определяются в наибольшей степени скелетной жёсткостью цепи (близкодействие). С другой стороны, сравнение величин $[\eta]$, K_X и δ_T и их температурных зависимостей в разных растворителях свидетельствует о решающей роли объёмных эффектов (дальнодействия) в формировании конформационных свойств макроцепей в ацетатном буфере, 2% и 70%-ной уксусной кислоте.

Таким образом, проведённые эксперименты подтвердили повышенную скелетную жёсткость макромолекул ХТЗ. Существенное значение для гидродинамических свойств разбавленных растворов ХТЗ имеет природа растворителя, в частности ионная сила среды.

Список литературы

1. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986. 380 с.
2. Гамзадае А. И., Шлимак В. М., Скляр А. М. и др. Исследование гидродинамических свойств растворов хитозана // Acta Polymerica. 1985. Т. 36, № 8. С. 420–424.
3. Гамзадае А. И., Скляр А. М., Павлова С. А., Рогожин С. В. О вязкостных свойствах растворов хитозана // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23 А, № 3. С. 594–597.
4. Скляр А. М., Гамзадае А. И., Роговина Л. З. и др. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23 А, № 6. С. 1396–1403.
5. Погодина Н. В., Павлов Г. М., Бушин С. В. и др. Конформационные характеристики молекул хитозана по данным диффузионно-седиментационного анализа и вискозиметрии // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28 А, № 2. С. 232–239.
6. Pa J. H., Yu T. L. Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions // Macromolec. Chem. and Phys. 2001. Vol. 202, № 7. P. 985–991.
7. Singh J., Dutta P. K. Preparation, circular dichroism induced helical conformation and optical property of chitosan acid complexes for biomedical applications // Intern. J. Biol. Macromol. 2009. Vol. 45, № 4. P. 384–392.
8. Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М., Гальбрайт Л. С. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан–уксусная кислота–вода // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43 Б, № 6. С. 1079–1084.
9. Шиповская А. Б., Фомина В. И., Солонина Н. А. и др. Особенности структурообразования в растворах хитозана // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2001. Вып. VIII, ч. 2. С. 147–151.
10. Бузинова Д. А., Шиповская А. Б. Сорбционные и бактерицидные свойства пленок хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, вып. 2. С. 42–46.
11. Козырева Е. В., Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю. Оценка волокнообразующей способности хитозана по физико-химическим параметрам раствора полимера // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 22–25.
12. Дмитриев Ю. А., Шиповская А. Б., Коссович Л. Ю. Электроформование нановолокон из растворов хитозана // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, № 6. С. 90–93.
13. Бушин С. В., Астапенко Э. П., Беляева Е. В. и др. Гидродинамические и конформационные свойства молекул ацетомиристината целлюлозы // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41 А, № 6. С. 1021–1026.
14. Бушин С. В., Хрипунов А. К., Безрукова М. А., Астапенко Э. П. Гидродинамические и конформационные свойства молекул миристината целлюлозы в растворе // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49 А, № 1. С. 88–95.
15. Паламарчук И. А. Полиэлектrolитные взаимодействия лигносульфонатов с полиаминами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Архангельск: Архангельск. гос. техн. ун-т, 2009. 20 с.
16. Бровка О. С., Паламарчук И. А., Макаревич Н. А., Бойцова Т. А. Полимолекулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана и полиэтиленполиамина // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 29–36.