



- stability constants of complexes of aliphatic amino acids // Pure & Appl. Chem. 1993. Vol. 65, № 5. P. 1029–1080.
4. *Pettit L.D.* Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-Dopa and tryptophan // Pure & Appl. Chem. 2009. Vol. 56, № 2. P. 247–292.
 5. *Yamauchi O., Odani A.* Stability constants of metal complexes of amino acids with charged side chains-Part I : Positively charged side chains // Pure & Appl. Chem. 1996. Vol. 68, № 2. P. 469–496.
 6. Химическая энциклопедия : в 5 т. М. : Сов. энцикл., 1988. Т. 1. 623 с.

УДК 541.1

ВЯЗКОСТНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА И ЕЁ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИОННОГО ЗОНДА

И. С. Бойко, О. А. Подколотная, С. Г. Лысачок, С. Л. Шмаков

Саратовский государственный университет
E-mail: boyko_is@mail.ru



Дан обзор литературы по явлению старения (значительного падения вязкости во времени) кислых растворов хитозана. Проведено исследование уксуснокислых (2%) растворов хитозана различной средневязкостной молекулярной массы (200 и 46 кДа) методом ионного зонда (добавление раствора KI). Косвенно подтверждено предположение, что при движении в электрическом поле ион-зонд возбуждает не всю среднестатистическую макромолекулу, а лишь часть её (примерно четверть). Исследование хитозана (46 кДа) показало, что, хотя предельная электропроводность со временем снижается при всех концентрациях полимера, предельное число микровязкости остаётся примерно постоянным. Это указывает на то, что деструкция макромолекул отсутствует, и старение кислых растворов хитозана обусловлено другими причинами.

Ключевые слова: хитозан, вязкость, деградация, ионный зонд, правило Вальдена, кондуктометрия.

Viscous Degradation of Acidic Chitosan Solutions and its Ionic Probe Study

I. S. Boyko, O. A. Podkolodnaya,
S. G. Lysachok, S. L. Shmakov

A review of the literature on the phenomenon of aging (a significant drop in viscosity over time) of acidic chitosan solutions is given. A study was made on acetic acid (2%) solutions of chitosan of two viscosity-average molecular weights (200 and 46 kDa) by ion probing (addition of a KI solution). It has been indirectly confirmed that the motion of the probing ions in an electric field disturbs part (about a quarter) of the average macromolecule rather than the whole one. Our study on 46 kDa chitosan has shown that, although the limiting electrical conductivity decreases over time at all polymer concentrations, the intrinsic microviscosity remains approximately constant. This indicates no degradation of macromolecules, so the aging of acidic chitosan solutions is due to some other causes.

Key words: chitosan, viscosity, degradation, ionic probe, Walden rule, conductometry.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-21-30

Введение

Искусственный аминополисахарид хитозан в настоящее время находит широкое применение в различных отраслях экономики, особые перспективы открыты перед ним в медицине [1]. Интересен этот полимер, являющийся катионным полиэлектролитом, и с фундаментальной точки зрения. В частности, до сих пор не ясны причины и механизм деградации кислотных растворов хитозана, проявляющейся в постепенном снижении их вязкости «вплоть до полного разжижения» [2]. Это явление следует принимать в расчёт всякий раз, когда хитозановые растворы предполагается хранить какое-то время перед применением.

Первое упоминание этого эффекта в литературе относится к 1978 г. [3]. Впоследствии его объясняли либо кислотным гидролизом гликозидных связей (деструкцией) [2, 4–8], либо другими причинами: медленным образованием внутримолекулярных водородных связей с уплотнением клубков [9, 10], компактизацией макромолекул хитозана [11], снижением степени структурированности растворов [12], перестройкой надмолекулярной структуры раствора [13], процессами структурной перестройки [14, 15], агрегации [16], биодеградации [17]. Однако авторы работы [2] замечают, что изменение конформаций макромолекул и степени структурирования не может приводить к практически полному разжижению концентрированных растворов полимера при длительном хранении.

Накопленные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые обобщения.

1. Снижение вязкости и её предельного числа ярче проявляется в более вязких растворах



хитозана, которые, в свою очередь, получают при малых ионных силах (меньших концентрациях кислоты) в силу полиэлектролитного эффекта или при больших молекулярных массах.

Значение $[\eta]$ растворов хитозана с относительно малой ионной силой уменьшается на 5–8% в течение суток [9]. Понижение вязкости со временем тем значительнее, чем меньше концентрация кислоты в растворителе и чем выше концентрация полимера [10]. Например, в 20%-ной уксусной кислоте вязкость 2%-ного раствора хитозана почти не снижается, то же верно и для 0.5%-ного раствора в 10%-ной кислоте. Вязкость растворов хитозана заметно понижается в течение 30 суток, затем падение приведённой вязкости замедляется [15]. Эффект сильнее проявляется для меньших концентраций кислоты, а вязкость растворов с более высокой концентрацией уксусной кислоты понижается менее значительно [18]. Более концентрированные растворы хитозана выказывают более высокие темпы снижения вязкости [14]. Чем выше молекулярная масса (и, следовательно, вязкость) и степень ацетилирования хитозана в молочной кислоте, тем быстрее снижается вязкость [6].

Наиболее вязкостно-стабильными, по данным [12], являются растворы в достаточно концентрированной уксусной кислоте (УК), причём стабилизация наиболее заметна при переходе 2 → 4% УК, а в интервале 4–70% стабильность практически не меняется.

К этой же группе явлений следует отнести влияние ультразвуковой обработки (УЗ), динамически разжижающей раствор [19]. Первоначально её предназначали для деструкции цепей хитозана, но обнаружили интересный эффект. Наибольшее снижение вязкости (авторы связывают его с изменением ММ) наблюдалось для контрольного образца (без УЗ), а ультразвуковая обработка почти вдвое снижала (замедляла) падение вязкости, причём время обработки (10, 60, 120 мин) влияло мало.

Ценную информацию даёт изучение зависимости механических свойств плёнок хитозана от различных факторов [20]. Прочность отлитых плёнок антибатна концентрации кислоты в формовочном растворе при одинаковой молекулярной массе полимера.

Во всех приведённых случаях высокая вязкость (в последнем – прочность плёнок) обусловлена растянутыми, вследствие полиэлектролитного эффекта, конформациями макромолекул хитозана с протонированными аминогруппами, клубки перекрываются, переплетаются, образуются и доминируют межцепные водородные

связи. Парадоксальное влияние УЗ-обработки подчёркивает первостепенную роль высокой начальной вязкости в процессах старения.

2. Снижение предельного числа вязкости менее выражено, чем снижение вязкости.

Падение вязкости на 60% при хранении растворов в течение 17 суток сопровождалось лишь 8%-ным уменьшением предельного числа вязкости [2]. Смешение образцов хитозана с различными молекулярными массами показало, что $[\eta]$ почти линейно зависит от ММ, в то время как сама вязкость снижается гораздо сильнее. Например, уменьшение молекулярной массы на 8% приводит к снижению $[\eta]$ и вязкости (η) на 7 и 50% соответственно. Вязкость снижается сильнее, чем её предельное число [8].

Это наблюдение детализируется в статье [17]. На рис. 5 в ней приведено построение Хаггинса для образцов хитозана с разным сроком хранения его растворов. Каждая линия этого построения состоит из двух прямолинейных отрезков, пересекающихся в некоей точке C^* , которую авторы характеризуют как критическую концентрацию перекрывания клубков. С увеличением продолжительности хранения эта концентрация растёт, что свидетельствует о поджати клубков (либо об уменьшении ММ хитозана, так как аналогичные зависимости для его образцов с разными ММ имеют схожий вид). Ломаные расходятся веером, так что уменьшение $[\eta]$ со временем намного слабее, чем уменьшение $(\eta - \eta_0)/\eta_0 C$ при концентрации 1 г/дл (правая часть графика).

Этот факт говорит о том, что основной вклад в снижение вязкости вносит обособление макромолекулярных клубков друг от друга, вызванное сравнительно небольшим уменьшением их среднестатистических размеров. Доминирование при этом переходит от межцепных к внутрицепным водородным связям.

3. Добавление мочевины, разрушающей водородные связи, ослабляет или вообще подавляет эффект снижения вязкости.

Добавка 8 М мочевины в 2%-ный CH_3COOH сохраняет исходное значение предельного числа вязкости растворов хитозана [9], аналогично влиянию увеличения ионной силы растворителя. В других случаях вязкость лишь падает медленнее [10].

Это подчёркивает определяющую роль именно межмолекулярных водородных связей, так как внутримолекулярные доминируют при подавленном полиэлектролитном эффекте, когда снижение вязкости минимально или отсутствует.



4. Условия минимального снижения вязкости соответствуют реологическим условиям ньютоновской жидкости.

При мольном соотношении уксусная кислота : звено хитозана 5:1 раствор становился ньютоновской жидкостью, в отличие от других концентраций [21]. Одновременно его вязкость меньше всего меняется во времени.

В работе [22] отмечается, что с течением времени изменяется не только вязкость, но и характер её реограмм. Для кривых течения выдержанных во времени растворов хитозана (ХТЗ) в 2%-ной уксусной кислоте наблюдается, по сравнению со свежеприготовленными растворами, расширение диапазона напряжений сдвига, в котором вязкость постоянна, вплоть до реограммы ньютоновской жидкости. Для псевдопластических систем неньютоновский характер течения сохраняется вплоть до ~21 суток хранения растворов ХТЗ в статических условиях. При времени хранения более ~75 суток зависимость вязкости от напряжения сдвига носит линейный характер.

Ньютоновской жидкости отвечает присутствие в растворе достаточно изолированных, обособленных клубков, межмолекулярное взаимодействие сведено к минимуму.

5. Методы светорассеяния обнаруживают уменьшение полимерных структур со временем.

Изменение гидродинамических параметров растворов хитозана продолжалось даже после 500-часовой выдержки [23]. Динамическое светорассеяние обнаружило уменьшение среднего гидродинамического радиуса макромолекул. Методом упругого рассеяния поляризованного света установлено наличие в растворе хитозана ассоциатов, размеры которых во времени уменьшаются [13].

Уменьшение размеров ассоциатов лежит в русле расплетения, обособления клубков. Иначе обстоит дело с поджатием индивидуальных макромолекул хитозана. Для этого необходимо как-то преодолеть полиэлектролитное отталкивание одноимённо заряженных протонированных аминогрупп, причём очевидных причин для роста ионной силы раствора нет.

Мыслим вариант, когда отталкивание кратковременно преодолевается за счёт флуктуаций энергии микроброуновского движения, с тем, чтобы за это время успели образоваться внутримолекулярные водородные связи, которые противодействуют отталкиванию уже на долгое время. Но если такие флуктуации могут преодолеть межмолекулярные водородные связи, то они с тем же успехом могут разорвать и внутримо-

лекулярные с возвратом к прежнему состоянию.

6. Снижение вязкости зависит от природы кислот-растворителей.

Устойчивость хитозановых растворов в муравьиной и молочной кислотах выше, чем в уксусной и соляной [24]. Относительная убыль вязкости за 30 дней проходит через минимум в районе рН между 1 и 2 для всех кислот.

В первые сутки хранения эффект падения вязкости растворов хитозана в муравьиной, уксусной и пропионовой кислотах незначителен и выражен в равной степени [25]. Однако при увеличении времени выдерживания систем в статических условиях до 4 суток вязкость растворов хитозана в пропионовой и уксусной кислотах резко падает, а вязкость раствора хитозана в муравьиной кислоте остаётся практически неизменной. Растворы хитозана в муравьиной кислоте стабильнее, чем в уксусной [26]. Предельное число вязкости хитозана при хранении падает сильнее в уксуснокислых растворах, чем в малоновокислых [11].

7. Кислотный гидролиз (деструкция цепей) маловероятен.

Как отмечалось в работе [18], трудно представить, что в разбавленной (2 или 4%) уксусной кислоте имеет место разрыв гликозидной связи, а в 70%-ной – не имеет. По данным [27] необходимым условием кислотного гидролиза является $\text{pH} < 3.5$. Польские авторы [28] отмечают, что обычно кислотный гидролиз хитозана протекает в жёстких условиях (высокие концентрации кислоты и высокие температуры). В недавней работе [8] также отмечается, что кислотный гидролиз хитозана в растворе в основном проводится в жёстких условиях.

Отмечается, что деполимеризация замедляется при более низких рН, что труднообъяснимо для кислотного гидролиза [29].

Авторы [13] установили, что средняя молекулярная масса аллилхитозана (по скоростной седиментации) при хранении растворов не снижается, в отличие от вязкости.

Растворы хитозана выдерживали в отсутствие и в присутствии кислорода [7]. Когда в системе отсутствует кислород, темп снижения вязкости (авторы пересчитывали её на обратную ММ в предположении деструкции цепей) замедлялся с тенденцией выхода на постоянное значение (равновесие). В присутствии кислорода темп роста обратной ММ постоянен, что соответствует кинетике случайной деполимеризации.

В работе [30] оценивали уменьшение ММ хитозана в процессе хранения его растворов по данным эксклюзионной хроматографии. За-



фиксируют также снижение коэффициента седиментации. Но по данным [26] стандартов молекулярной массы хитозана для гелепроникающей хроматографии не существует, обычно используются декстрановый или пуллулановый стандарт, что неточно.

8. Оценка энергий активации кислотного гидролиза даёт разноречивые значения.

Гетерофазный кислотный гидролиз характеризуется более высокими значениями энергии активации, чем жидкофазный. Так, энергия активации гетерофазного кислотного гидролиза хитина равна 123.5 кДж/моль [4]. Энергия активации термической деполимеризации хлорида хитозана в твёрдом состоянии слабо зависит от степени деацетилирования и составляет 109–114 кДж/моль [18].

Энергия активации жидкофазного кислотного гидролиза хитозана оценивается в 81.6 кДж/моль (55–100°C) [4], что сравнимо с энергией активации гомогенного деаминарования (74.72 кДж/моль) и щелочного деацетилирования хитина (91.1 кДж/моль). Энергия активации процесса деполимеризации хлорида и глютамата хитозана в растворе равна 76 и 80 кДж/моль соответственно [7]. Наиболее различающиеся результаты получены в работе [29] при изучении кинетики деполимеризации хитозана при разных температурах: 16, 65 и 77 кДж/моль, причём энергия активации антибатна молекулярной массе исходного образца.

Оценивалась также энергия активации гидролиза гликозидных связей между ацетилированными (А) и деацетилированными (D) звеньями в цепи хитозана в соляной кислоте [5]. Она оказалась равной 152–158 кДж/моль для варианта D–D, 130.4 кДж/моль для А–А и 134.3 кДж/моль для А–D, что близко к значениям для гетерофазного гидролиза.

Перечисленные экспериментальные факты наводят на гипотезу, что снижение вязкости растворов хитозана во времени обусловлено медленными изменениями на уровне конфигурации и, следовательно, химической природы макромолекул. В пользу неё существуют и другие косвенные свидетельства. Так, в работе [31] отмечается ухудшение коагулирующей активности растворов хитозана при хранении, наряду со снижением вязкости. В работе [32] хранили 1%-ные хитозановые растворы в 1%-ной уксусной и молочной кислоте в течение 15 недель при 4 и 25°C и наблюдали снижение вязкости, а также антибактериальной активности. Согласно [33] антибактериальная активность в отношении *E. coli* возрастает с уменьшением вязкости раство-

ров хитозана вследствие ферментного гидролиза. По данным [34] бактерицидная активность растёт с уменьшением ММ хитозана. Для *S. aureus* и *S. enteritidis* антибактериальная активность резко антибатна среднемассовой ММ хитозана до хранения, но в процессе хранения падает. И только для *E. coli* и при снижении ММ, и при хранении антибактериальная активность снижается.

В работе [15] установлено, что удельная электропроводность γ растворов хитозана в 70%-ной уксусной кислоте при длительном выдерживании их в статических условиях не изменяется, варьирование во времени значений γ лежит в пределах погрешности измерений. Поскольку электропроводность обусловлена, главным образом, низкомолекулярными ионами [35], можно заключить, что ионная сила раствора при хранении практически неизменна. Но парадоксально то, что снижение вязкости не приводит к росту удельной проводимости, то есть облегчению миграции ионов через раствор. Возможно наряду с макроскопической вязкостью, измеряемой на вискозиметрах, существует вязкость микроскопическая, которую «чувствуют» ионы.

Для проверки этой гипотезы целесообразно не ограничиваться уже имеющимися в растворе ионами, а ввести в него специальные ионы, предположительно соль, которые будут служить «ионным зондом». Ионы-зонды должны быть сферическими, достаточно крупными, не подвергаться гидролизу в кислых растворах и не взаимодействовать с их компонентами химически. Нами для этой цели был выбран иодид калия.

Экспериментальная часть

Использовали хитозан со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 моль. % и влажностью 9,5% – промышленный образец производства ЗАО «Биопрогресс» (Щёлково). Другие реактивы: ледяная уксусная кислота х.ч., иодид калия в сухом виде ч.д.а., глицерин, перекись водорода, раствор аммиака, ацетон х.ч., реактивы из состава УЛК «Химия».

Объектами исследования служили разбавленные растворы хитозана в 2%-ной уксусной кислоте с концентрацией 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2 г/дл, без и с добавлением раствора KI с концентрацией 3,5%.

Растворы готовили по единой методике: в мерную колбу наливали половину расчётного объёма растворителя, засыпали порошок полимера при перемешивании и оставляли для набухания на несколько часов при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.



нии. В последующем растворение завершали на магнитной мешалке. Для приготовления раствора соли сухой КІ растворяли в дистиллированной воде при небольшом нагревании и перемешивании. Этот раствор соли добавляли к раствору хитозана также при перемешивании.

Для вискозиметрических измерений готовили раствор хитозана с концентрацией 2 г/дл в 2%-ной уксусной кислоте. Колбы с растворами, предназначенными для старения, плотно закрывали пробкой и помещали в тёмное место, хранили в статических условиях при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение месяца, остальные растворы использовали в свежем виде.

Пероксидную деструкцию хитозана проводили по методике, описанной в [36].

Вязкость полимерных растворов измеряли на вискозиметре Хепплера. Кондуктометрические исследования проводили на кондуктометре из УЛК «Химия» при $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Методика ионного зондирования заключалась в следующем. Сначала строили калибровочную зависимость: готовили серию смесей вода–глицерин с различным содержанием глицерина (модельной вязкой среды), измеряли (или брали из литературы) их вязкость η , а также, добавляя иодид калия в разных концентрациях, измеряли электропроводность λ , рассчитывали мольную электропроводность λ_∞ экстраполяцией по правилу Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c},$$

где A – константа, c – мольная концентрация соли. Затем строили зависимость предельной мольной электропроводности от вязкости в

двойных логарифмических координатах и находили параметры обобщённого уравнения Вальдена:

$$\lambda_\infty \eta^p = \text{const}.$$

После этого готовили испытуемые растворы, добавляли в них КІ с различной концентрацией и измеряли электропроводность. Поскольку хитозан (кроме низкомолекулярных фракций) растворяется только в кислых средах, где ионная сила ненулевая даже без добавления соли, в уравнение Кольрауша вместо концентрации соли подставляли ионную силу раствора I , рассчитываемую теоретически с использованием концентраций компонентов и констант диссоциации аминогрупп хитозана ($pK = 6,5$ [1]) и уксусной кислоты ($pK = 4,76$ [37]). Экстраполяцию проводили на ионную силу исходного раствора хитозана. Из полученного значения λ_∞ по обобщённому уравнению Вальдена оценивали микровязкость η_μ и сравнивали с макровязкостью η , измеренной на вискозиметре.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена калибровочная зависимость λ_∞ vs. η в двойных логарифмических координатах. Обобщённое уравнение Вальдена имеет вид

$$\eta \lambda_\infty^{1,342} = 54,34,$$

где вязкость измеряется в мПа·с, а предельная электропроводность – в мСм·м²/моль.

На рис. 2 дано построение Кольрауша для растворителя хитозана – 2%-ного водного раствора уксусной кислоты. Видно, что ионная сила достаточно высока, так что наблюдаются отклонения от закона квадратного корня.

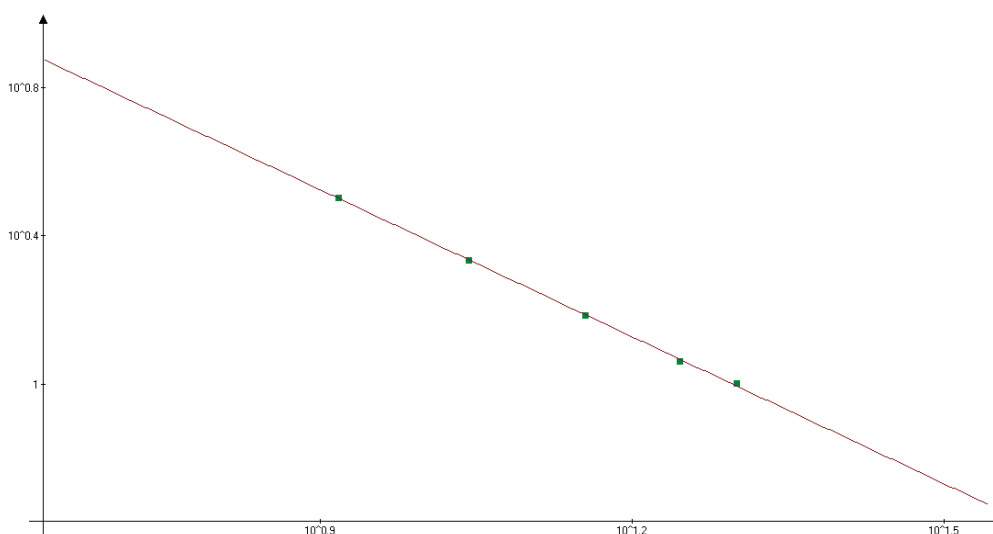


Рис 1. Корреляция между вязкостью смесей глицерин–вода η и предельной мольной электропроводностью КІ λ_∞

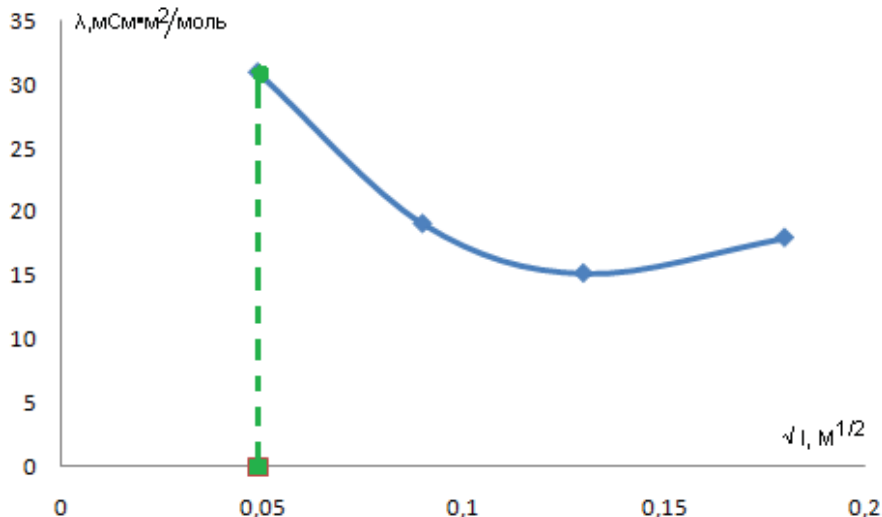


Рис. 2. Зависимость мольной электропроводности 2%-ного раствора уксусной кислоты с добавлением раствора KI от квадратного корня из ионной силы

Поэтому в уравнение Кольрауша был добавлен квадратичный член [38]. Из графика следует, что $\lambda_{\infty} = 31 \text{ мСм} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ и $\eta_{\mu} = 0,54 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Рис. 3 показывает построение Кольрауша для растворов хитозана различной концентра-

ции, причём в каждый раствор добавляли раствор KI с разными концентрациями. Обработка данных проводилась так же, как и в случае рис. 2 (но строились прямые).

Полученные значения микровязкости сведены в табл. 1.

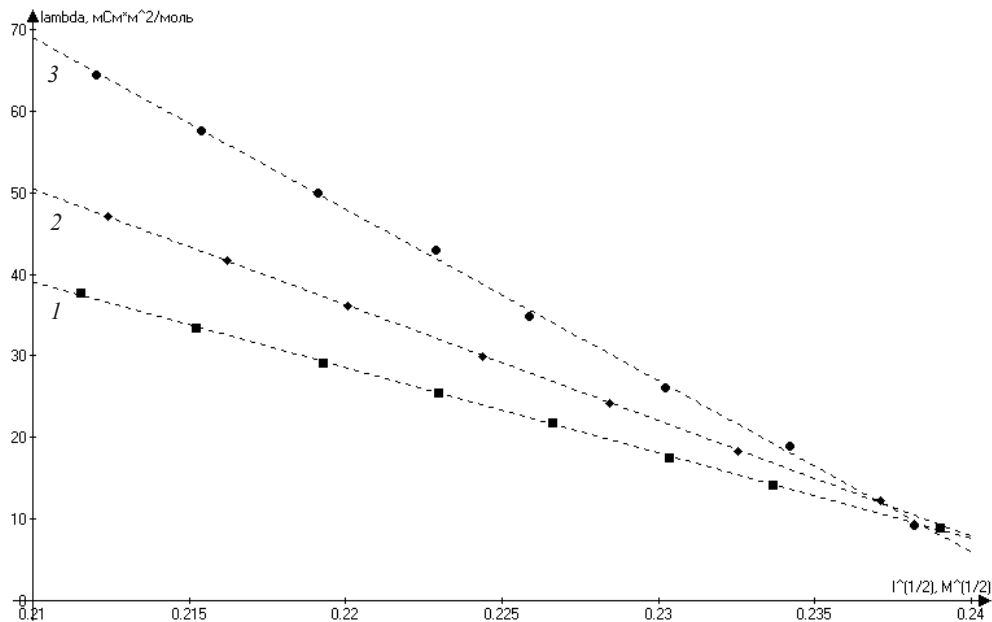


Рис. 3. Зависимость мольной электропроводности растворов хитозана различной концентрации в 2%-ной уксусной кислоте с добавлением раствора KI от квадратного корня из ионной силы $I^{1/2}$, $[C_{\text{хит}}]$: 1 – 0,75, 2 – 1,5, 3 – 2 г/дл

Можно предположить, что в случае ионного зондирования низкомолекулярный ион, проходя через среду, возмущает не всю среднестатистиче-

скую макромолекулу, а только часть её, в отличие от прямых измерений вязкости, когда шарик в вискозиметре Хепплера тормозят макромолеку-



Таблица 1

Макро- и микровязкость уксуснокислых растворов хитозана

$C_{\text{хтз}}$, г/дл	Микровязкость η_{μ} , мПа·с	Относительная микровязкость, $\eta_{\text{отно}}$	$\eta_{\text{уд}}$, дл/г
0,75	0,92	2,19	1,59
1	1,13	2,69	1,69
1,25	1,14	2,71	1,37
1,5	1,31	3,12	1,41
1,75	1,65	3,93	1,67
2	1,68	4	1,5

лы целиком. Вязкость зондируется в различных масштабах. Поэтому была предпринята попытка оценить предельное число микровязкости, в предположении, что последняя подчиняется уравнению Хаггинса:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + k'c[\eta]^2,$$

где k' – константа Хаггинса, $[\eta]$ – предельное число вязкости.

При данном построении точки удовлетворительно ложились на прямую, и предельное число микровязкости $[\eta_{\mu}]$ оценили в 1,32 дл/г, что значимо ниже, чем предельное число макро-вязкости (4,42 дл/г). В предположении, что $[\eta_{\mu}]$ подчиняется уравнению Куна–Марка–Хаувинка $[\eta] = K \cdot M_{\eta}^{\alpha}$, по литературным данным [39] оценили средневязкостную молекулярную массу фрагмента макромолекулы, возбуждаемого движущимся ионом-зондом: 45 кДа, что более чем в четыре раза меньше номинальной (200 кДа).

Как упоминалось выше, ион-зонд возмущает не всю макромолекулу, а лишь часть её, в среднем, как показывают наши оценки, при-

мерно четверть по длине. Поэтому неизменность электропроводности во времени не гарантирует, что деструкции в данном случае нет. Она свидетельствует лишь о том, что средняя молекулярная масса не опускается ниже определённой границы, в нашем случае – ~45 кДа. Если деструкция имеет место, то ионы начинают вовлекать в вязкое течение всё большую и большую часть длины укорачивающихся макромолекул. Когда средняя молекулярная масса станет равной указанному значению, то ион будет передавать возмущение по всей длине, как и макрошарик. И лишь когда средняя молекулярная масса опустится ниже, электропроводность начнёт расти.

Поэтому были получены образцы хитозана с пониженной молекулярной массой методом пероксидной деструкции. По уравнению Куна–Марка–Хаувинка оценили $[\eta] = 1,28$ дл/г, $\bar{M}_{\eta} = 46$ кДа (хитозан-46).

На рис. 4 приведены зависимости мольной электропроводности растворов хитозана-46 2%-ной концентрации в 2%-ной уксусной кислоте без и с добавлением KI.

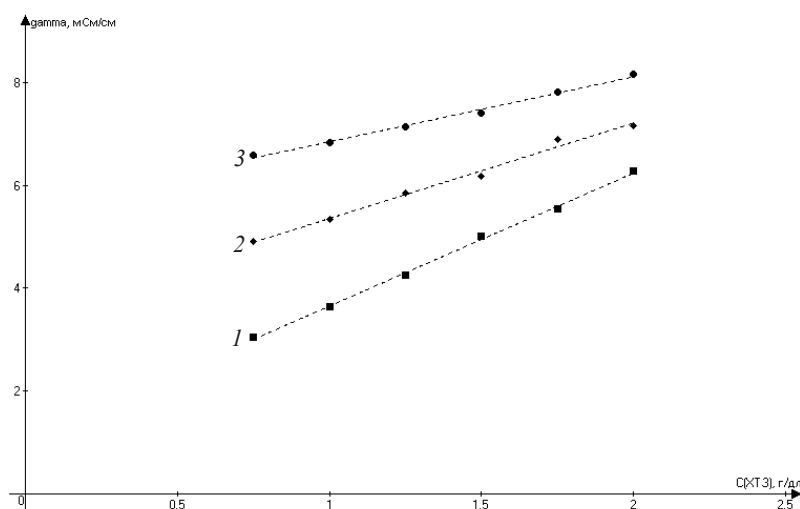


Рис. 4. Зависимость мольной электропроводности растворов хитозана-46 в 2%-ной уксусной кислоте от их концентрации; концентрация добавленного KI: 1 – 0, 2 – 0,034, 3 – 0,042 г/дл



Была построена зависимость удельной мольной электропроводности KI в среде растворов хитозана-46 различной концентрации от квадратного корня из ионной силы. Экстраполя-

цией по Кольраушу на значения $\sqrt{I_0}$ хитозана без добавления соли оценивали значения предельной мольной электропроводности KI в среде (табл. 2).

Таблица 2

Расчёт удельной микровязкости растворов хитозана-46

$C_{\text{хтз}}$, г/дл	Предельная мольная электропроводность KI λ_{∞} , мСм·м ² /моль	Микровязкость среды η_{μ} , мПа·с	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$, дл/г
0,75	14,3	1,00	2,39	1,86
1,00	13,1	1,11	2,65	1,65
1,25	10,0	1,50	3,57	2,06
1,50	6,6	1,56	3,70	1,80
1,75	7,6	1,90	4,54	2,02
2,00	6,4	2,44	5,80	2,40

Полученные значения использовали для построения Хаггинса, чтобы оценить предельное число микровязкости.

В табл. 3 приведены значения предель-

ной электропроводности, микровязкости и предельные числа микровязкости растворов хитозана-46, исследовавшихся на протяжении 34 суток.

Таблица 3

Значения предельной электропроводности, микровязкости и предельные числа микровязкости растворов хитозана-46 в течение 34 суток

Время, сут	$C_{\text{хтз}}$, г/дл	λ_{∞} , мСм·м ² /моль	η_{μ} , мПа·с	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$, дл/г	$[\eta_{\mu}]$, дл/г
0	0.75	15.5	0.93	2.22	1.82	2.00
	1	9.5	1.60	3.80	2.80	
	1.5	6.1	2.63	6.25	3.50	
	2	5.9	2.70	6.44	2.72	
4	0.75	14.5	0.99	2.36	1.81	2.10
	1	9.1	1.56	3.70	2.70	
	1.5	7.8	1.99	4.73	2.49	
	2	6.9	2.29	5.47	2.24	
7	0.75	16.6	0.85	3.02	2.69	2.00
	1	8.7	1.76	4.2	3.20	
	1.5	6.5	2.42	6.01	3.34	
	2	5.5	2.95	7.03	3.02	
13	0.75	12.0	1.22	2.92	2.55	2.00
	1	9.4	1.61	3.84	2.84	
	1.5	6.6	2.39	5.71	3.13	
	2	5.3	3.07	7.30	3.15	
20	0.75	14.3	1.01	2.47	1.96	1.75
	1	8.6	1.79	4.25	3.28	
	1.5	5.9	2.71	6.46	3.64	
	2	4.4	3.84	9.14	4.07	
34	0.75	12.7	1.14	1.73	2.30	2.05
	1	8.4	1.83	4.36	3.36	
	1.5	6.6	2.39	5.71	3.14	
	2	3.7	4.64	11.04	5.02	



Временная зависимость значений микровязкости растворов хитозана-46 показывает, что при хранении растворов хитозана-46 в статических условиях значения предельного числа микровязкости существенно не изменяются, разброс находится в пределах ошибки эксперимента, какой-либо монотонной зависимости не прослеживается.

Заключение

Проведено исследование уксуснокислых растворов хитозана различной средневязкостной молекулярной массы (200 и 46 кДа) методом ионного зонда (KI). Косвенно подтверждено, что при движении в электрическом поле ионзонд возбуждает не всю среднестатистическую макромолекулу, а лишь часть её (в наших условиях – примерно четверть). Исследование хитозана (46 кДа) показало, что, хотя предельная электропроводность со временем снижается при всех концентрациях полимера, предельное число микровязкости остаётся примерно постоянным. Это указывает на то, что деструкция макромолекул отсутствует, и старение кислых растворов хитозана обусловлено другими причинами.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 2014/203 «Методология создания и анализ новых практически ценных многокомпонентных систем и материалов» (код проекта 1255).

Список литературы

- Хитин и хитозан : Получение, свойства, применение / под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоевой, В. П. Варламова. М. : Наука, 2002. 368 с.
- Миронов А. В., Вихорева Г. А., Кильдеева Н. Р., Успенский С. А. Причины нестабильности вязкостных свойств уксуснокислых растворов хитозана // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49Б, № 1. С. 136–138.
- Moorjani M. N., Khasim I., Rajalakshmi S., Puttarajapra P., Amla B. L. Chitosan of High Viscosity and Protein as a Valuable By-Product from *Squilla* // Proc. First Intern. Conf. on Chitin / Chitosan. MIT Sea Grant Program : Cambridge, MA, 1978. P. 210.
- Рогожин С. В., Гамзададе А. И., Членов М. А., Леонова Е. Ю., Скляр А. М., Дотдаев С. Х. Частичный кислотный гидролиз хитозана // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30А, № 3. С. 610–616.
- Vårum K. M., Ottøy M. H., Smidsrød O. Acid Hydrolysis of Chitosans // Carbohydrate Polymers. 2001. Vol. 46. P. 89–98.
- Ильина А. В., Варламов В. П. Гидролиз хитозана в молочной кислоте // Прикладная биохимия и микробиология. 2004. Т. 40, № 3. С. 354–358.
- Holme H. K., Davidsen L., Kristiansen A., Smidsrød O. Kinetics and Mechanisms of Depolymerization of Alginate and Chitosan in Aqueous Solution // Carbohydrate Polymers. 2008. Vol. 73. P. 656–664.
- Kasaai M. R., Arul J., Charlet G. Fragmentation of Chitosan by Acids // The Scientific World Journal. 2013. Article ID 508540. 11 p. DOI: 10.1155/508540.
- Гамзададе А. И., Скляр А. М., Павлова С. А., Рогожин С. В. О вязкостных свойствах растворов хитозана // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23А, № 3. С. 594–597.
- Скляр А. М., Гамзададе А. И., Роговина Л. З., Туткова Л. В., Давлова С. А., Рогожин С. В. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23А, № 6. С. 1396–1403.
- Chen R. H., Chen W. Y., Wang S. T., Hsu C. H., Tsai M. L. Changes in the Mark–Houwink hydrodynamic volume of chitosan molecules in solution of different organic acids, at different temperatures and ionic strengths // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 78. P. 902–907.
- Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчёлко О. М., Гальбрайт Л. С. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан–уксусная кислота–вода // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43Б, № 6. С. 1079–1084.
- Нудьга Л. А., Петрова В. А., Бочек А. М., Каллистов О. В., Петрова С. Ф., Петропавловский Г. А. Молекулярные и надмолекулярные превращения в растворах хитозана и аллилхитозана // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39Б, № 7. С. 1232–1236.
- Jocić D., Juliá M. R., Erra P. The Time Dependence of Chitosan / Nonionic Surfactant Solution Viscosity // Colloid Polym. Sci. 1996. Vol. 274, № 4. P. 375–383.
- Шиповская А. Б., Фомина В. И., Солонина Н. А., Казмичёва О. Ф., Козлов В. А., Тимофеева Г. Н. 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.
- Sorlier P., Viton C., Domard A. Relation between Solution Properties and Degree of Acetylation of Chitosan : Role of Aging // Biomacromolecules. 2002. Vol. 3, № 6. P. 1336–1342.
- Chattopadhyay D. P., Inamdar M. S. Aqueous Behaviour of Chitosan // Intern. J. Polym. Sci. 2010. Article ID 939536. 7 p. DOI: 10.1155/2010/939536
- Holme H. K., Foros H., Pettersen H., Dornish M., Smidsrød O. Thermal Depolymerization of Chitosan Chloride // Carbohydrate Polymers. 2001. Vol. 46. P. 287–294.
- Chen R. H., Chang J. R., Shyur J. S. Effects of Ultrasonic Conditions and Storage in Acidic Solutions on Changes in Molecular Weight and Polydispersity of Treated Chitosan // Carbohydrate Research. 1997. Vol. 299. P. 287–294.
- Федосеева Е. Н., Алексеева М. Ф., Смирнова Л. А. Механические свойства плёнок хитозана различной молекулярной массы // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2008. № 5. С. 58–62.
- Федосеева Е. Н., Сёмчиков Ю. Д., Смирнова Л. А. Деструкция хитозана в растворах под действием



- окислительно-восстановительной системы // Высокомолек. соед. 2006. Т. 48Б, № 10. С. 1930–1935.
22. Козырева Е. В., Абрамов А. Ю., Шиповская А. Б. Особенности физико-химических свойств растворов хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 25–31.
23. Kampf N., Wachtel E. J., Zilman A., Klein J., Ben-Shalom N. Dynamical and Physical Changes of Chitosan Solutions during Storage // Bull. Amer. Phys. Soc. Los Angeles, 2005. URL: <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2005.MAR.V31.11>.
24. Wang W., Wang L., Qin W. Dilute Solution Behavior of Chitosan in Different Acid Solvents // Chinese J. Polym. Sci. 1994. Vol. 12, No 1. P. 87–90.
25. El-Hefian E. A., Khan R. A., Yahaya A. H. Study of the Parameters Affecting the Viscosity of Chitosan Solutions // J. Chem. Soc. Pak. 2008. Vol. 30, № 4. P. 529–531.
26. Nguyen T. T. B., Hein S., Ng C. -H., Stevens W. F. Molecular Stability of Chitosan in Acid Solutions Stored at Various Conditions // J. Appl. Polym. Sci. 2008. Vol. 107. P. 2588–2593.
27. Belamie E., Domard A., Giraud-Guille M.-M. Study of the Solid-State Hydrolysis of Chitosan in Presence of HCl // J. Polym. Sci. Part A : Polymer Chemistry. 1997. Vol. 35. P. 3181–3191.
28. Czechowska-Biskup R., Wojtasz-Pajac A., Sikorski J., Henke A., Ulanski P., Rosiak J. M. Aqueous Solutions of Hydrochloric Acid as Simple Solvents of Chitosan for Viscosity- and Light-Scattering-Based Molecular Weight Determination // Polish Chitin Society. 2007. Monograph XII. P. 87–94.
29. Morris G. A., Castile J., Smith A., Adams G. G., Harding S. E. The Kinetics of Chitosan Depolymerisation at Different Temperatures // Polymer Degradation and Stability. 2009. Vol. 94. P. 1344–1348.
30. Morris G. A., Castile J., Smith A., Adams G. G., Harding S. E. Macromolecular Conformation of Chitosan in Dilute Solution : a New Global Hydrodynamic Approach // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76. P. 616–621.
31. Jun H. K., Kim J. S., Meyers S. P. Chitosan as a Coagulant for Recovery of Proteinaceous Solids from Tofu Wastewater // J. Agric. Food Chem. 1994. Vol. 42, № 8. P. 1834–1838.
32. No H. K., Kim S. H., Lee S. J., Park N. Y., Prinyawitkul W. Stability and Antibacterial Activity of Chitosan Solutions Affected by Storage Temperature and Time // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 65. P. 174–178.
33. Cho Y. I., No H. K., Meyers S. P. Physicochemical Characteristics and Functional Properties of Various Commercial Chitin and Chitosan Products // J. Agric. Food Chem. 1998. Vol. 46, № 9. P. 3839–3843.
34. Шиповская А. Б., Фомина В. И., Куреев М. Н., Казакова Е. С., Касьян И. А. Биологическая активность олигомеров хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, вып. 2. С. 46–49.
35. Бобрешова О. В., Бобылкина О. В., Кулинцов П. И., Бобринская Г. А., Варламов В. П., Немцев С. В. Электропроводность водных растворов низкомолекулярного хитозана // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 7. С. 793–797.
36. Способ получения хитозана : пат. 1760749 Рос. Федерация / Ениколопов Н. С., Гальбах Л. С., Роговина С. З., Вихорева Г. А., Акопова Т. А., Сахоненко Л. С., Зеленецкий С. Н.; заявл. 4774976/05, 28.12.1989; опубл. 23.07.93.
37. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 4-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1971. 456 с.
38. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / пер. с англ. М. : Мир, 1976. 595 с.

УДК 662.754

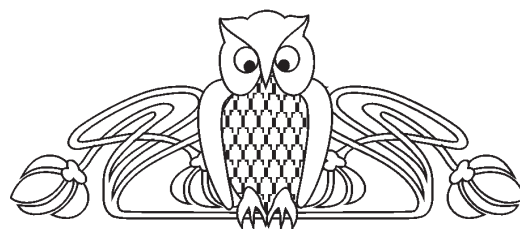
КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТАХ

Р. И. Кузьмина, А. Ю. Пилипенко,
И. И. Хорошилов, М. П. Фролов

Саратовский государственный университет
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru, anton-pilipenko@mail.ru

Исследована возможность переработки биомассы в продукты нефтехимического синтеза. Проведен анализ развития синтеза катализаторов для процессов получения моторного топлива из биоэтанола. Показано, что при варьировании состава катализаторов и условий проведения процесса могут быть синтезированы углеводороды бензинового ряда, этилен, ароматические углеводороды. Предложена схема конверсии этанола в углеводороды различных классов.

Ключевые слова: этанол, олигомеризация, ароматизация, ZSM-5, углеводороды, конверсия.



Ethanol Conversion on Zeolites

R. I. Kuzmina, A. Y. Pilipenko,
I. I. Khoroshilov, M. P. Frolov

The possibility of converting the biomass to products of petrochemical synthesis is shown. The analysis of the development of the synthesis of catalysts for production of motor fuels from bioethanol is carried out. By varying the composition of the catalysts and the process conditions can be synthesized gasoline range hydrocarbons, ethylene,