



Рисунок. Коагуляционная структура, полученная в результате взаимодействия наночастиц аэросила с поверхностью частиц угля в водной среде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
2. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. 240 с.
3. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Часть 3. К.: Вища школа, 1977. 136 с.
4. П.А. Ребиндер. Избранные труды. Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. 371 с.
5. W. Ramsden. Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions. Proceedings of the Royal Society of London. 1903. V. 72. P. 156–164.
6. S.U. Pickering. Emulsions // Journal of the Chemical Society. 1907. V. 91. P. 2001–2021.
7. Y. Chevalier, M.A. Bolzinger. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. V. 439. P. 23– 34.
8. R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint. Emulsions stabilised solely by colloidal particles // Advances in Colloid and Interface Science. 2003. V. 100–102. P. 503–546.

## **Исследование вискозиметрических свойств воднокислых растворов производных целлюлозы**

А.Ф. Тымчук, О.В. Саламаха

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

[Tymchuk@onu.edu.ua](mailto:Tymchuk@onu.edu.ua)

Одной из многочисленных областей использования хитина и его производных является очистка воды и водоподготовка, где необходимо использовать стабильные во времени растворы флокулянтов, а эффективность их действия определяется, в том числе и гидродинамическими свойствами, немаловажную роль играют также структурные пара-

метры - молекулярная масса и степень деацетилирования. Наличие в составе хитозана аминогрупп приводит к существенному изменению его свойств по сравнению с хитином. Хитозан проявляет более высокую реакционную способность, обнаруживает свойства полиэлектролита, образует внутри- и межмолекулярные водородные связи.

В литературе недостаточно широко представлена корреляция между гидродинамическими свойствами производных целлюлозы (хитина и хитозана) и рядом других свойств, которые определяют области их использования: растворимостью в растворителях разной природы, реакционной способностью, биологической и поверхностной активностью [1-3]. Ряд авторов связывает свойства полимера с его конформационным состоянием в растворе: квазиглобулярная конформация макромолекулы хитозана, уплотненная водородными связями, конформация рыхлого клубка, спиральная конформация [4]. Очевидно, что существование каждой из предложенных моделей является следствием структурных изменений системы, которые определяются не только конкретными физико-химическими свойствами, но и способностью подобных систем к самоорганизации, результатом которой является изменение реологических свойств системы во времени.

Целью наших исследований явилось изучение структурных параметров хитина и его производного хитозана, а также вискозиметрических свойств их разбавленных водно-кислотных растворов в органических и неорганических кислотах с целью подбора наиболее подходящего растворителя, позволяющего получить системы с неизменными во времени характеристиками.

Использовали хитин и хитозан, полученные из ракообразных (HGD Tech Co. Ltd.). В качестве растворителей были опробованы органические и неорганические кислоты марки ХЧ:  $C_6H_8O_7$ ;  $C_2H_4O_2$ ;  $HCl$ ;  $HNO_3$ ;  $H_2SO_4$ . Для установления концентрационной зависимости вязкости растворов использовали серии водно-кислых растворов полимеров в интервале концентраций 0,01—1 г/дл. Перед измерениями исследуемый раствор выдерживали от 2 до 48 ч. Измерения проводили в интервале температур 291—308 К. Вязкость растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0,63 мм.

Степень деацетилирования исследуемых образцов хитозана определяли методом Muzarelli [5]. В качестве опорной частоты была выбрана частота  $2878\text{ см}^{-1}$ . В качестве второй частоты была выбрана частота, соответствующая деформационным колебаниям аминогруппы (амид I)  $1655\text{ см}^{-1}$ . Спектры поглощения хитина и хитозана в ИК области записывали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum 100 в диапазоне частот  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили методом прессования таблеток с KBr в соотношении 1:50.

Степень деацетилирования хитозана определяли также потенциометрическим титрованием. Титрование 0,4—0,8 % растворов хитозана осуществляли 0,5 М раствором NaOH. Степень деацетилирования хитозана, определенная двумя вышеуказанными методами, близка по значениям, в среднем составляет 80%

Молекулярную массу хитина и хитозана определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по уравнению Марка-Хаувинка. Константы уравнения брали из литературных данных.

В отличие от хитозана [3], хитин растворим в ограниченном количестве растворителей, растворяется при нагревании в концентрированных растворах некоторых солей, в смесях ДМФА с двуокисью азота. В исследуемых нами органических кислотах хитин не растворим. При растворении хитина в концентрированных кислотах происходит его постепенный гидролиз, в результате которого разрушается макромолекулярная цепь, образуется соль глюкозамина. В связи с этим возникают трудности в определении истинного значения молекулярной массы хитина. Из исследуемых кислот хитин растворяется в серной и азотной кислотах, причем деструкция полимерной цепи менее всего происходит в азотной кислоте. Наибольшая стабильность вискозиметрических свойств хитина наблюдается в растворах 6 М азотной кислоты, при растворении хитина в 12 М азотной кислоте происходит его постепенный гидролиз. Поэтому средневязкостную молекулярную массу хитина определяли в 6 М азотной кислоте, она составила 60000.

Способность хитозана лучше растворяться, по сравнению с хитином, позволяет использовать в качестве растворителей как неорганические, так и органические кислоты. Проведенные исследования по подбору наиболее подходящего растворителя показали, что растворы хитозана в соляной и лимонной кислоте менее стабильны, в азотной и серной кислоте происходит деструкция полимерной цепи. Наибольшая стабильность макромолекул хитозана наблюдалась в 0,3М уксусной кислоте, которая и была выбрана для дальнейших исследований. Вязкость растворов хитозана в уксусной кислоте существенно зависит от температуры и концентрации, при концентрации хитозана близкой к 1%, вязкость увеличивается. Появление аминогрупп в макромолекуле хитозана придает ему свойства полиэлектролита, одним из проявлений которого является эффект полиэлектролитного набухания. Этот эффект объясняется увеличением эффективного объема и асимметрии макромолекулы в результате отталкивания одноименных зарядов, которые возникают в результате протонирования аминогрупп. Для подавления эффекта полиэлектролитного набухания, измерение вязкости проводили в ацетатном буфере (0,3М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,3М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), что приводит к снижению значений вязкости и дает прямолинейную зависимость относительной и приведенной вязкости от концентрации хитозана.

Поскольку для разбавленных растворов концентрационная зависимость числа вязкости является прямолинейной, характеристическую вязкость, которую использовали для нахождения молекулярной массы, получали графически. Молекулярная масса исследуемого хитозана составила 15000. Снижение молекулярной массы хитозана по сравнению с хитином подтверждает деструкцию цепи в процессе деацетилирования.

Изучение реологических свойств исследуемых систем в течение длительного промежутка времени (2-168 ч) в выбранных растворителях показало, что система хитин-кислота не пригодна для дальнейших исследований, поскольку длительный гидролиз приводит к существенному изменению структурных параметров хитина. В системах хитозан-кислота происходит незначительное уменьшение вязкости растворов во времени, однако это не объясняется деструкцией полимерной цепи хитозана в выбранной кислой среде, т.е. его структурные параметры сохраняются. Это подтверждают измерения поверхностного натяжения растворов хитозана в уксусной кислоте во времени. Значения поверхностного натяжения растворов остаются неизменно равными 50 мН/м. В условиях длительного влияния кислой среды происходит разрушение водородных связей, которые определяют жесткость макромолекул, ее потеря и последующий переход конформации спираль – клубок. Для описания взаимодействия макромолекул хитозана с растворителем и оценки формы макромолекулы определяли  $K'$  по уравнению Хаггинса. Константа Хаггинса для исследуемых систем составляет 0,5, а это, согласно литературным данным, говорит в пользу конформации рыхлого клубка.

Таким образом, стабильные водно-кислые растворы можно получить только для систем хитозан – органическая кислота, использование концентрированных неорганических кислот в случае хитина, приводит к деструкции полимерной цепи. Наиболее устойчивой во времени является система хитозан - уксусная кислота. Основной вклад в нарушение стабильности водно-кислых растворов хитозана вносит изменение конформации макромолекул.

1. R.A.A. Muzzarelli, M.G. Peter. Chitin Handbook. European Chitin Society, Italy: Alda Tecnografica Grottanimare. 1997. 528 p.
2. Скрябин К. Г., Вихорева Г. А., Варламов В. П. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. М.: Наука. 2002. 361 с.
3. Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46, № 8. С. 1470–1487.
4. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Федосеев В.Б. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2008. № 4. С. 59-64.
5. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Scarpini G. // J Appl. Biochem., 1980. V. 2. № 1. P. 54-59.