

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРОЕНИЯ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТИНА И ХИТОЗАНА CHITIN/CHITOSAN. CHARACTERIZATION AND ANALYSIS

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА N-(2-КАРБОКСИЭТИЛ)ХИТОЗАНОВ

*С.Ю. Братская**, *А.В. Пестов***, *А.П. Голиков**,
*Ю.Г. Ятлук***, *В.А. Авраменко**

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, E-mail: sbratska@ich.dvo.ru

**Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, E-mail: yatluk@ios.uran.ru

ACID-BASE AND COLLOID PROPERTIES OF N-(2-CARBOXYETHYL)CHITOSANS

*S.Yu. Bratskaya**, *A.V. Pestov***, *A.P. Golikov**,
*Yu. G. Yatluk***, *V.A. Avramenko**

*Institute of Chemistry, Far East Branch of RAS, Vladivostok, E-mail: sbratska@ich.dvo.ru

**I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of RAS,
Ekaterinburg, E-mail: yatluk@ios.uran.ru

ABSTRACT

Here we report on acid-base and colloidal properties of a series of N-(2-carboxyethyl)chitosans with substitution degrees 0.56-1.62, which were synthesized «in gel». Efficacy of the derivatives for precipitation of metal hydroxides in galvanic wastewaters was also evaluated.

Устойчивый интерес к использованию хитозана в различных областях промышленности определяется не только его уникальными характеристиками: высоким катионным зарядом, хорошими сорбционными и ионообменными свойствами, биологической активностью и биоразлагаемостью, но и все возрастающей экономической доступностью. Вместе с тем одним из наиболее существенных недостатков нативного хитозана остается его ограниченная растворимость в нейтральной и щелочной средах, в условиях которых происходит большинство биохимических и технологических процессов. Расширение pH-диапазона применения хитозана возможно благодаря химической модификации, в частности карбоксиалкилированию хитина и хитозана, приводящему к получению водорастворимых производных [1]. Большинство известных из литературных источников методов карбоксиалкилирования реализуются в растворах с низкой концентрацией хитозана — до 1,5%, что существенно увеличивает стоимость производных по сравнению с синтетическими полимерами, обладающими аналогичными свойствами. Предложенный авторами новый подход к получению карбоксиэтилированных производных хитозана [2] заключается в проведении реакции в 20%-ном геле с применением акриловой кислоты, что позволяет значительно повысить выход конечного про-

дукта, сократить расход реагентов и растворителей, обеспечивая возможность экономичного производства карбоксиэтилированных хитозанов в промышленных масштабах.

В результате введения в структуру катионного полисахарида хитозана функциональных заместителей, содержащих карбоксильную группу, он приобретает свойства полиамфолита, положение изоэлектрической точки которого определяется степенью замещения (СЗ). Вследствие взаимного влияния функциональных заместителей также происходит изменение константы ионизации аминогруппы хитозана. Исследование кислотно-основных свойств серии N-(2-карбоксиэтил)хитозанов (КЭХ) с разными степенями замещения проводили с применением метода рК-спектроскопии [3], разработанного для описания протолитических свойств в растворах полимерных полифункциональных объектов со значительным взаимным влиянием функциональных групп. Оказалось, что величина константы pK_1 , соответствующая ионизации карбоксильной группы, практически не зависит от степени замещения, тогда как величина константы депротонизации аминогруппы pK_2 линейно возрастает с увеличением степени замещения (табл.).

Характеристика протолитических и коллоидных свойств КЭХ*

Показатели	СЗ	Дискретная модель		Спектральная модель		pI эксп.	pI теор.	
		pK_1	pK_2	pK_1	pK_2		спектральная модель	дискретная модель
КЭХ-1	0,56	3,26	6,92	3,13	6,78	6,72	6,66	6,86
КЭХ-2	0,77	3,31	7,01	3,04	6,88	6,30	6,36	6,48
КЭХ-3	1,04	3,23	7,33	3,09	7,07	4,55	4,46	4,89
КЭХ-4	1,62	3,47	7,83	3,42	7,47	3,55	3,59	3,67

* В качестве прекурсора использовали хитозан Сонат с молекулярной массой 250 кДа и степенью деацетилирования 84% производства ЗАО «Сонат», Москва.

Благодаря преимуществу метода рК-спектроскопии по сравнению с дискретными подходами к расчету констант равновесий был подтвержден рост химической неоднородности в серии КЭХ: с увеличением СЗ отмечено уширение пиков в спектре констант ионизации (рК-спектре), что согласуется с данными H^1 ЯМР-спектроскопии, показавшими, что при $СЗ < 1$ в полимере присутствуют как моно-, так и дизамещенные фрагменты, распределение которых носит статистический характер. Не менее важной особенностью рК-спектра КЭХ является асимметричность пика, соответствующего распределению констант ионизации аминогрупп. Так как при расчете констант ионизации в рамках дискретных методов определяется фактически средневзвешенное значение, расчетная дискретная величина рК не совпадает с максимумом асимметричного распределения. Как видно из таблицы, величины pK_2 , найденные с применением дискретного метода [4], действительно, систематически выше средних значений, рассчитанных по максимумам рК-спектров.

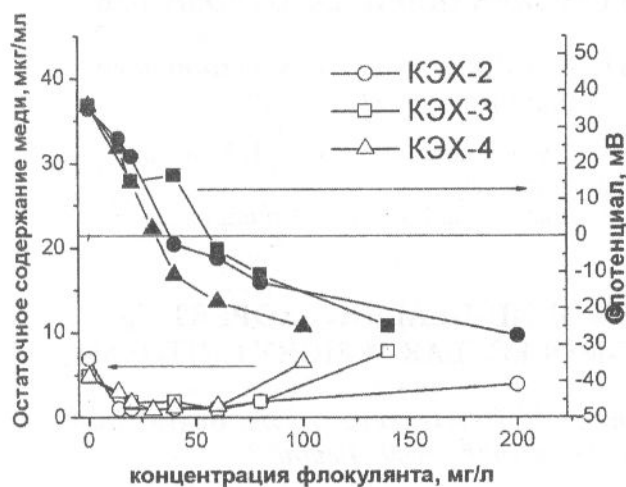
Используя наборы параметров протолитических равновесий КЭХ, найденные в рамках дискретной и спектральной моделей, и величины СЗ, определенные по данным H^1 ЯМР-спектроскопии, был проведен расчет теоретических изоэлектрических точек (pI теор.) КЭХ по формулам, предложенным в работе [5] для предсказания изоэлектрических точек белков. Зависимость электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) от рН и изоэлектрические точки (pI эксп.) серии КЭХ были также определены экспериментально методом лазерного доплеровского электрофореза (ZetaSizer Nano ZS, Malvern, Великобритания). Оказалось, что наилучшее соответствие между теоретическими и экспериментально определенными значениями pI достигается при использовании для расчетов спектральных параметров протолитических равновесий, что подтверждает ограниченность дискретных моделей для описания кислотно-основных свойств полифункциональных полимерных объектов.

Величина отрицательного заряда на макромолекулах КЭХ при $pH > pI$ зависит от СЗ производных и может варьироваться в достаточно широких пределах: в частности, при $pH = 9$ ζ -потенциалы КЭХ-1 и КЭХ-4 составляют -32 мВ и -65 мВ соответственно. Высокий отрицательный электрокинетический потенциал КЭХ предполагает возможность использования этих производных в качестве флокулянтов положительно заряженных коллоидов и дисперсий в нейтральной и щелочной средах. Благодаря высокой эффективности при оптимальном подборе реагентов и сравнительной простоте технологического оборудования метод флокуляционной очистки остается одним из наиболее популярных и распространенных методов переработки техногенных стоков, в том числе стоков гальванического производства [6–7].

Для оценки флокулирующей эффективности КЭХ, отличающихся СЗ, использовалась модельная смесь солей меди, никеля и цинка — основных компонентов стоков гальванического производства, очистка от которых традиционно осуществляется осаждением соответствующих гидроксидов после защелачивания стоков до $pH = 10-11$ [7]. Было установлено, что смешанные коллоиды гидроксидов меди, никеля и цинка в диапазоне $pH = 7-9$ имеют положительный электрокинетический потенциал и могут быть эффективно осаждены растворами КЭХ, в том числе при тех значениях pH , где коллоиды гидроксидов сохраняют высокую агрегативную устойчивость ($pH = 7,5-8$).

С увеличением СЗ минимальная концентрация КЭХ, требующаяся для дестабилизации коллоидов гидроксидов металлов, снижалась, при этом эффективная флокуляция наблюдалась в диапазоне электрокинетического потенциала от $+10$ до -15 мВ. Дальнейшее увеличение концентрации флокулянта и увеличение модуля электрокинетического потенциала коллоидов приводило к их вторичной рестабилизации и заметному снижению качества очистки воды от ионов тяжелых металлов (рис.) (приведенные данные получены в системе с малой высотой слоя, при обеспечении соответствующих условий для осаждения остаточные концентрации металлов снижаются более чем на порядок при аналогичных дозах флокулянтов).

Негативный эффект рестабилизации коллоидов гидроксидов металлов увеличивался с ростом СЗ КЭХ и для всех производных КЭХ с ростом pH . Так как наиболее под-



Зависимость эффективности осаждения гидроксидов меди (из смешанных растворов с солями цинка и никеля) от концентрации и степени замещения карбоксиэтилхитозанов, $pH = 9$, изначальное содержание меди 95 мг/л

ходящими флокулянтами для промышленного применения являются полимеры, обеспечивающие эффективность в широком концентрационном диапазоне, полученные данные позволяют сделать вывод о предпочтительности КЭХ с СЗ в диапазоне $0,5-1$ для использования в качестве флокулянтов по сравнению с высокозамещенными производными.

Исследования скорости осаждения гидроксидов металлов показали, что при $pH = 8,5-9$ все КЭХ способствуют образованию компактных быстрооседающих флокул. Через несколько минут после добавления оптимального количества КЭХ концентрация металлов в надосадочном растворе падала на 90% , тогда как без добавления флокулянта в тех же условиях — не более чем на 10% . Так как остаточное содержание металлов в растворе после

осаждения гидроксидов при $pH = 9$ не превышало показатели, достигаемые при традиционном осаждении гидроксидов при $pH = 11$, использование КЭХ в качестве флокулянтов позволяет значительно сократить не только время осаждения, но и расход реагентов на защелачивание гальванических стоков, имеющих, как правило, кислую реакцию [7]. Существенных различий в эффективности КЭХ со СЗ до 1 не наблюдалось, тогда

как для высокозамещенного КЭХ-4 было отмечено некоторое снижение скорости осаждения гидроксидов и увеличение остаточного содержания ионов металлов в надосадочной жидкости из-за значительной рестабилизации коллоидов гидроксидов. Во всех случаях наименее эффективной была флокуляционная очистка от ионов никеля, образующего более слабые гидроксокомплексы по сравнению с медью и цинком. Следует отметить, что, несмотря на известные комплексообразующие свойства карбоксиалкилированных хитозанов в отношении ионов меди, цинка и никеля [1], константы устойчивости этих комплексов ниже, чем для гидроксокомплексов. Таким образом, поведение КЭХ в рассматриваемом случае обусловлено преимущественно их коллоидными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. Карбоксиалкилированные производные хитина и хитозана. Екатеринбург, 2007. 102 с.
2. Патент РФ № 2307103 МКИ С08В37/08 Способ получения карбоксиэтилхитозана / Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. Опубл. 16.01.2007.
3. Братская С.Ю., Голиков А.П. Использование метода функций плотности при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований // ЖАХ. 1998. № 53. С. 265–271.
4. Skorik Yu.A., Gomes C.A.R., Vasconcelos M.T.S.D., Yatluk Yu.G. N-(2-Carboxyethyl)chitosans: regioselective synthesis, characterisation and protolytic equilibria // Carbohydrate Research. 2003. V. 338. P. 271–276.
5. Patrickios C.S. Polypeptide Amino Acid Composition and Isoelectric Point I. A Closed-Form Approximation // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 175. P. 256–260.
6. Kochanowski A., Witek E., Siniarska B., Bortel E. Utilization of postgalvanic wastes with the aid of polymer and mineral materials - (A laboratory note). Przemysl Chemiczny . 2003. V. 82. P. 38–39.
7. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. Кудрявцева В.Н.— М.: Глобус, 1998. 302 с.