

ВЛИЯНИЕ ГИДРОАКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ХИТОЗАНА И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ РАСТВОРОВ

И.М. Липатова

Институт химии растворов РАН, Иваново, E-mail: aay@isc-ras.ru

THE INFLUENCE OF HYDROACOUSTIC ACTION ON SOLUBILITY OF CHITOSAN AND PROPERTIES OF OBTAINED SOLUTIONS

I.M. Lipatova

Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo, E-mail: aay@isc-ras.ru

ABSTRACT

The influence of hydroacoustic action realized in rotor-pulsed device at chitosane solubility in aqueous solutions of acetic acid with different concentrations and at properties of obtained solutions was under investigation.

Технологичность, обусловленная растворимостью хитозана в слабокислых водных средах, позволяет получать из этого полимера микросферы, микрокапсулы, аппреты и мембраны, а также матрицы-носители для производства лекарственных препаратов. Многие структурно чувствительные свойства этих материалов и изделий закладываются уже на стадии приготовления исходных растворов из промышленных хитозанов, выпускаемых в виде порошков или чешуек. В литературных источниках, посвященных описанию свойств растворов хитозана, как правило, либо вообще не упоминается способ растворения, либо указывается лишь продолжительность процесса. По литературным данным продолжительность растворения в 2%-ной уксусной кислоте в лабораторных условиях составляет 4–24 ч для разных образцов хитозанов в зависимости от их молекулярной массы и степени деацетилирования. Кроме того, нами было установлено, что растворы хитозанов с молекулярной массой свыше 400 кДа неоднородны из-за содержания гель-фракции, что отрицательно сказывается на качестве формируемых из них пленок. С расширением области промышленного использования хитозанов проблема ускоренного приготовления на их основе растворов, не требующих дополнительной фильтрации, становится все более актуальной технологической задачей. Практический интерес может представлять также возможность регулирования реологических и пленкообразующих свойств растворов без изменения их концентрации.

Одним из наиболее эффективных и вместе с тем наименее изученных способов интенсификации растворения полимеров и целенаправленного регулирования свойств этих растворов является гидроакустическое воздействие, реализуемое в высокоскоростных роторно-импульсных аппаратах [1]. Основным конструктивным признаком этих аппаратов является наличие чередующихся неподвижных и вращающихся цилиндров с перфорацией.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния гидроакустического воздействия на скорость растворения и величину достигаемой равновесной растворимости хитозана в водных растворах уксусной кислоты, а также в сравнении свойств растворов, полученных обычным способом и растворов, полученных с использованием механической активации.

Объектами исследования служили образцы хитозана с М.м. 360 кДа (Х-360), 470 кДа (Х-470) и 500 кДа (Х-500). Степень деацетилирования использованных хитозанов составляла 0,82, 0,79 и 0,60 соответственно. В воздушно-сухом состоянии хитозаны представляли собой плоские чешуйки размером 0,5–2 мм.

Навески хитозанов из расчета 1 г/дл растворяли до аналитически определяемого прекращения процесса в водных растворах уксусной кислоты (0,2–2%) двумя способа-

ми: с механической мешалкой при комнатной температуре и в рабочей камере лабораторного роторно-импульсного аппарата (РИА) в режиме рецикла.

Термостатируемая рабочая камера РИА образована ротором и статором, цилиндрические кольца которых имеют прямоугольные каналы. Средний зазор между вращающимися и неподвижными элементами рабочей камеры 0,3 мм. Скорость вращения ротора 5000 об·мин⁻¹, чему соответствует градиент скорости сдвига $17,4 \cdot 10^4$ с⁻¹. Продолжительность обработки варьировали в пределах 4–40 с.

Скорость растворения хитозанов определяли путем периодического отбора проб дисперсионной среды из исследуемых суспензий. Отобранные пробы, представляющие собой прозрачные растворы, анализировали на содержание в них хитозана по методике [2], для каждого образца хитозана снимали свой калибровочный график.

Анализ кинетических кривых обычного растворения хитозана в этих средах свидетельствует о том, что скорость процесса быстро снижается со временем, а кинетические кривые принимают положение, близкое к горизонтальному, хотя аналитически фиксируется продолжение процесса еще в течение нескольких часов вплоть до его полного прекращения. Продолжительность растворения в целом лимитируется длительным временем перехода в раствор труднорастворимой фракции, составляющей менее 10 мас% от всего количества растворяемого полимера. Такая неравномерность течения процесса растворения обусловлена, по-видимому, структурной неоднородностью и молекулярной полидисперсностью хитозана.

При осуществлении растворения хитозана непосредственно в рабочей камере РИА эффективность интенсификации процесса оказалась столь существенной, что для 1%-ных суспензий хитозанов в уксуснокислотных растворах с концентрацией кислоты 1,0; 1,5 или 2% полное растворение достигалось за 20–40 с обработки. Эффективность механической активации при растворении существенно увеличивается, если суспензию подвергать обработке в РИА не сразу после ее приготовления, а после непродолжительного предварительного набухания частиц в растворителе.

В настоящей работе продолжительность обработки в РИА не превышала 40 с, так как при превышении этого времени не удавалось избежать разогрева обрабатываемых сред и заметной деструкции полимера [3]. Для хитозана X-500 полное растворение достигается лишь при обработке суспензии в РИА после предварительного набухания в течение двух часов. Суммарная продолжительность процесса и в этом случае остается значительно меньше, чем при растворении без активации. Кроме того, раствор, полученный с механической активацией, является более однородным и не содержит гелевой фракции.

Достижимый эффект ускорения растворения объясняется одновременным действием целого ряда факторов на обрабатываемые суспензии при гидроакустическом воздействии. Растворяемые частицы подвергаются комплексному воздействию, включающему в себя турбулентные пульсации скорости потока жидкости при импульсном вводе в канал статора, ударные сферические волны при пульсациях кавитационных пузырьков и кумулятивное воздействие при их схлопывании. Хаотические турбулентные флуктуации различных слоев жидкости создают большие сдвиговые усилия на поверхности твердой частицы, что способствует уменьшению величины диффузионного слоя, усиливает его подвижность, обеспечивает приток свежей жидкости к поверхности растворяемой частицы.

Представляло интерес выяснить, возможно ли за счет гидроакустического воздействия повысить предельную растворимость хитозана при низких концентрациях уксусной кислоты в растворе. Согласно литературным данным [4], растворение хитозана имеет место при степени протонирования 0,5, которая достигается лишь при эквимольном соотношении CH_3COOH : хитозан. При введении в раствор 1 мас% хитозана эквимольное соотношение кислоты и аминогрупп достигается в системе уже при концентрации кислоты 0,4%. Однако, как следует из полученных экспериментальных данных, уже при снижении концентрации кислоты до 0,8% хитозан X-360 растворяется только на 0,85% даже при увеличении времени процесса до 24 ч. Этот результат свидетельствует о том, что, помимо концентрации кислоты в растворе, растворимость хитозана, очевидно, определяется степенью химической и структурной неоднородности образца, на-

личием блоков с низкой степенью деацетилирования, чередующихся с областями почти полностью деацетилированного полисахарида. Последние обуславливают сильное набухание структурных элементов при протонировании в растворе за счет электростатического отталкивания [5]. При гидроакустическом воздействии за счет комбинации вышеперечисленных факторов должно происходить разрушение сильно набухших частиц, разрыв водородных связей, что, в свою очередь, должно способствовать переходу в раствор макромолекул с достаточной степенью протонирования.

Как показали результаты исследований, дополнительная механическая обработка растворов с недорастворенными частицами хитозана (концентрация кислоты 0,2; 0,4 и 0,6%), для которых аналитически было зафиксировано прекращение процесса, позволила увеличить предельную растворимость полимера в среднем на 30–45%.

Как свидетельствуют представленные в таблице данные, растворы, полученные с использованием РИА, отличаются более низкими значениями динамической и характеристической вязкости, что обусловлено механической дезагрегацией и незначительной деструкцией макромолекул. О снижении степени структурированности механически активированных растворов свидетельствуют повышение динамической устойчивости структуры (ΔUC) и уменьшение константы Хаггинса. Механи-

Влияние гидроакустического воздействия на продолжительность растворения хитозанов в 2%-ной уксусной кислоте и свойства получаемых растворов ($C_{\text{хз}} = 1 \text{ мас}\%$)

Характеристики растворов	Х-360		Х-470	
	Без активации	в РИА	Без активации	в РИА
Время растворения	5 ч	20 с	8 ч	30 с
Динамическая вязкость, мПа·с	580	370	780	410
ΔUC	11,3	18,6	12,7	20,7
$[\eta]$, дЛ/г	7,2	6,8	8,2	7,9
Константа Хаггинса	0,62	0,48	0,72	0,55
Прочность пленок, σ_p , МПа	90	118	105	130

ческое разрушение частиц гель-фракции и агрегатов ассоциированных молекул в растворах хитозана создает предпосылки для формирования на их основе пленок с более совершенной структурой. Прочность на разрыв пленок, сформованных из растворов, полученных с использованием РИА, оказалась в среднем на 25–30% выше.

Таким образом, использование гидроакустического воздействия позволяет не только сократить процесс растворения хитозанов от нескольких часов до нескольких секунд, но и существенно улучшить пленкообразующие свойства полученных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балабышко А.М., Зимин А.И., Ружицкий В.П. Гидродинамическое диспергирование.— М.: Наука, 1998. 306 с.
2. Лопатин С.А., Немцев С.В., Варламов В.П. Новый колориметрический метод определения хитозана // Материалы Шестой Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана».— М.: ВНИРО, 2001. С. 298–299.
3. Корнилова Н.А., Липатова И.М. Влияние гидроакустического воздействия на скорость гидролитической деструкции хитозанов в уксуснокислотных растворах // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 7. в печати
4. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. The influence of CH_3COOH concentration at chitozane solubility // Polymer., 1999, № 40. P. 7029–7032.
5. Pedroni V.I., Schulz P.C., Gschaidner M.E., Andreucetti N. Chitozane structure in aqueous solutions // Colloid Polim Sci. 2003. V. 282. P. 100–102.