

ВЛИЯНИЕ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНА

*О.В. Соловцова**, *Т.Ю. Гранкина**, *О.К. Красильникова**,
*Н.В. Серебрякова**, *С.М. Шинкарев***

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, E-mail: albert-voloshchuk@rambler.ru

**Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт
биологической промышленности, Московская область

INFLUENCE OF FREEZE-DRYING ON ADSORPTION PROPERTIES OF CHITOSAN

*O.V. Soloutsova**, *T.Ju. Grankina**, *O.K. Krasil'nikova**,
*N.V. Serebrjakova**, *S.M. Shinkarev***

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS,
Moscow, E-mail: albert-voloshchuk@rambler.ru

**All-Russian scientific-research and technological Institute of biological industry,
Moscow Region

ABSTRACT

Conditions of preliminary freeze-drying of the adsorbents, in particular, chitosan, define a relative arrangement of molecular chains, and also on disposition of adsorption centers formed by amino groups. The variation in supramolecular structure of chitosan, caused to freeze-drying, leads to a significant growth of adsorption of metal cations, which form various complexes with amino groups, according to spectroscopic data.

Показано влияние надмолекулярной структуры полимерных адсорбентов на основе хитозана, сформированной в результате сублимационной сушки на процесс адсорбции паров воды и катионов металлов, таких как медь и никель. Для исследования были использованы образцы хитозана одинаковой степени дезацетилирования и М.м., но отличающиеся способом переосаждения и сушки, которые были произведены из панцирей камчатского краба (таблица).

Номер образца	М.м., кДа	СДа, %	Примечания	Адсорбционная емкость по	
				Ni ²⁺ , ммоль/г	Cu ²⁺ , ммоль/г
1	287,3	87,1	Переосажден щелочью и воздушно высушен	1,31	1,58
2	287,3	87,1	Переосажден щелочью и лиофильно высушен	2,73	3,59
3	287,3	87,1	Переосажден содой и лиофильно высушен	2,41	4,29

Рассчитанная из количества аминокрупп предельная адсорбционная емкость хитозана составляет 5,37 ммоль/г.

Условия предварительной сушки набухающих в воде адсорбентов и, в частности, хитозана определяют взаимное расположение цепей, а также расположение адсорбционных центров, образованных аминокгруппами. В зависимости от надмолекулярной структуры хитозана катионы металлов образуют различные комплексы с аминокгруппами, что подтверждается спектральными данными.

Сублимационная сушка хитозана приводит к значительному увеличению адсорбции катионов металлов. Полученные изотермы адсорбции катионов металлов в широ-

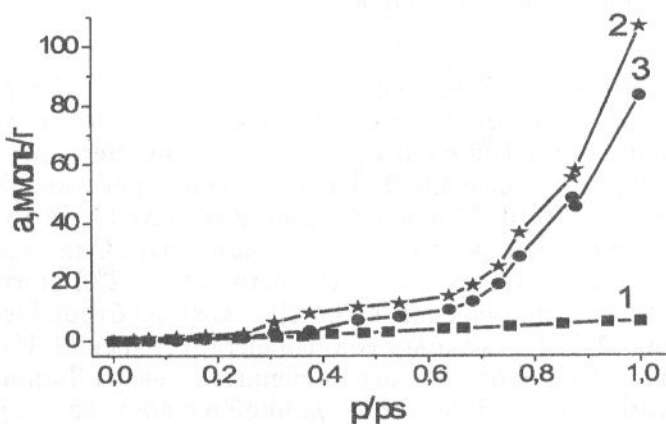
ком интервале заполнений описаны уравнением Дубинина — Радужкевича, что дает возможность определить значения эффективной энергии адсорбции исследованных систем.

Изменения в надмолекулярной структуре лиофильно-высушенного хитозана подтверждены данными РСТА и исследованиями изотерм адсорбции воды полученными образцами. Лиофильно-высушенный хитозан имеет большую сорбционную емкость по воде, чем хитозан, высушенный на воздухе. Сравнительный анализ полученных изотерм адсорбции воды указывает на то, что изменения структуры хитозана, обусловленные сублимационной сушкой, приводят к изменению энергии и количества первичных центров адсорбции воды.

Величины адсорбции паров воды для сублимационно-высушенных образцов достигают более 100 ммоль/г, что превышает в 10 раз адсорбцию для воздушно-сухого образца. Полученные нами данные ясно указывают на то, что для ажурных полимерных структур кластерный механизм применим при очень малых заполнениях, когда степени объемного набухания еще очень малы. У образца сублимационной сушки, осажденного щелочью, количество первичных центров адсорбции воды больше, чем у осажденного содой. Для образца воздушной сушки малое количество первичных центров адсорбции воды, по-видимому, объясняется их малой доступностью.

РСТА исследованных образцов также показал, что сублимационная сушка сильно влияет на структуру полученных образцов: степень кристалличности увеличивается (рис.). Так, для образца 1 степень кристалличности составляет 13%. При сублимационной сушке кристалличность образца увеличивается и становится равной 17,7% для образца 2, осажденного щелочью, а для образца 3, осажденного содой, кристалличность увеличивается до 20%, при этом структура этого образца сильно отличается от структуры образца 2.

Увеличение степени упорядоченности полимерной структуры при сублимационной сушке хитозана можно объяснить тем, что при замораживании равновесно набухшего полимера, осажденного при изменении рН, структура равновесно набухшего геля фиксируется и сжатие и деформация структуры геля при дегидратации значительно уменьшаются. Таким образом, структура полученных образцов в зависимости от условий приготовления и сушки сильно отличается, что и приводит к различиям в адсорбционных свойствах.



Изотермы адсорбции паров воды:
1 — образец хитозана 1; 2 — образец хитозана 2;
3 — образец хитозана 3