

На правах рукописи

Гартман Ольга Романовна

**Способ и термодинамика получения  
хитина и хитозана**

Специальность 11.00.11 - охрана окружающей среды и  
рациональное использование природных ресурсов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Барнаул-1998

Работа выполнена в Алтайском государственном медицинском университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Иванов А.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Матюшин Ю.Н.  
кандидат химических наук, профессор  
Новоженков В.А.

Ведущая организация: Институт водных и экологических проблем  
СО РАН

Защита состоится 13 марта 1998 года в 13<sup>00</sup>  
на заседании диссертационного совета К 064.45.08 в  
Алтайском государственном университете по адресу: 656099,  
г. Барнаул, ул. Димитрова, 66, АГУ, химический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АГУ

Автореферат разослан 13 марта 1998 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, к.х.н., доцент Вайгант

Актуальность темы обусловлена, с одной стороны, удивительными свойствами изучаемых объектов - хитина и хитозана, благодаря которым уже сегодня хитин, и особенно, хитозан нашли практическое применение более чем в тридцати отраслях современной промышленности, сельского хозяйства и медицины - это эмульгаторы и увлажнители косметических кремов и шампуней, пленки и волокна для бумаги и тканей, адсорбенты для очистки сточных вод, препараты для заживления язв желудка, и даже ингибиторы роста некоторых видов злокачественных опухолей, а с другой стороны, резко возросшим в последние годы интересом к проблемам более рационального использования возобновляемых природных ресурсов в экономически и экологически приемлемых решениях. В настоящее время основным источником хитина являются морские ракообразные - крабы, креветки, омары, раки и черепахи, а основные производители хитина и хитозана - Япония и США, поставляющие на мировой рынок около 2000 тонн в год.

В то же время, в озерах Западной Сибири широко распространен озерный рачок - бокоплав *Gammarus (Rivulogammarus lacustris Sars)* - являющийся однолетним хитинсодержащим ресурсом. Всего в 1995 г. в соленоватых озерах Западной Сибири заготовлено 2500 т рачка Гаммарус, большая часть которых реализована в виде экспортных поставок, тогда как из них, по ресурсосберегающей технологии, можно получить до 100 тонн хитина и хитозана.

Все описанные способы получения хитина и хитозана, применимы для неоднородного многолетнего сырья, способ получения хитина из рачка Гаммарус не описан, тогда как он является однолетним, легко возобновляемым, хитинсодержащим природным сырьем. В связи с этим, актуальна разработка способа получения хитина и хитозана, позволяющего более рационально использовать запасы рачка Гаммарус. Изучение термодинамики процессов получения хитина и хитозана позволит разработать оптимальные технологические основы способа и тем самым уменьшить ущерб природной среде.

Цель работы Целью настоящей работы являлось разработка способа выделения из рачка Гаммарус хитина и получение из него хитозана. Изучение термодинамики процесса получения хитозана из хитина и термодинамики получения хитина из целлюлозы (гипотетическая реакция) для сравнения.

Научная новизна Основным экспериментальным материалом получен впервые, а именно впервые предложен способ получения хитозана из рачка Гаммарус. Впервые изучены температурные зависимости теплоём-

костей хитина и хитозана в интервале 60-450 К, впервые получены данные энтальпии сгорания хитина и хитозана, по полученным данным рассчитаны термодинамические параметры процессов получения хитина из целлюлозы (гипотетическая реакция) и хитозана из хитина во всем изучаемом интервале температур.

Практическая значимость. Важность открытия все новых источников для получения хитина и хитозана, а также разработка способа для конкретного вида сырья обусловлены практической значимостью хитина и хитозана. Разработанный нами способ получения хитозана из хитина рачка Гаммарус позволяет более рационально использовать запасы рачка Гаммарус. Способ может быть положен в основу промышленного производства, полученные термодинамические закономерности могут быть использованы для разработки, обоснования и оптимизации технологических основ процессов получения хитозана, что позволит сохранить природные ресурсы и уменьшить ущерб природной среде. Результаты изучения температурной зависимости теплоемкости хитина и хитозана, полученные впервые, могут быть справочным материалом.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на:

-Всесоюзной конференции "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах", Иваново, 1991.

-III Российской конференции "Химия и применение неводных растворов", Иваново, 1993.

-IV Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах", Иваново, 1995.

-Юбилейной научной конференции АГМУ, Варнаул, 1995.

-Международной конференции "Сольватация и комплексобразование в смешанных растворителях", Красноярск, 1996.

-Научной конференции посвященной 40-летию кафедры фармакологии АГМУ, Варнаул, 1996.

-Международная конференция "Природные вещества для здоровья и красоты". Рига, 1997.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 115 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, итогов работы, списка цитируемой литературы (139 ссылок) и приложения, содержит 32 таблицы и 12 рисунков.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введение обосновывается актуальность работы, её цель, научная новизна и практическая значимость. В литературном обзоре изложены современные представления о строении и свойствах хитина и хитозана. Описаны известные источники хитина и методы его выделения, большое внимание уделено способам получения хитозана из хитина различного происхождения. Отмечено также, что в литературе не предложен способ получения хитозана из рачка Гаммарус. Вторая часть литературного обзора освещает термохимическое изучение данных полимеров. Отсутствие в литературе данных теплоемкостей хитина и хитозана также активировало исследование в данной области.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первый раздел посвящен конструкциям используемых калориметров, описаны методики проведения опытов и подготовки образцов.

Во втором разделе экспериментальной части подробно описаны метод определения степени дезацетилирования хитозана путем кондуктометрического титрования, метод определения характеристической вязкости растворов хитозана, а также методы оценки чистоты хитина и хитозана.

В третьей главе приведены результаты эксперимента и их обсуждение.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Изучение влияния различных факторов на качество хитозана, получаемого из Гаммаруса

Хитин в рачке Гаммарус содержится, как и в других видах сырья, в комплексе с белками, жирами и минеральными компонентами. Способ получения хитозана из Гаммаруса не описан в литературе, поэтому нами изучалась возможность применения классической методики для получения хитозана из местного сырья. Схема получения хитозана выглядит следующим образом: сырьё - деминерализация - депротейнирование - хитин - обесцвечивание - дезацетилирование - хитозан, т.е. вначале удаляют минеральные соли, затем разрушают комплекс хитина с белком и проводят очистку хитина, после чего проводят реакцию его дезацетилирования.

В процессе очистки хитина и хитозана, как показал литературный анализ, чаще всего применяют метанол и раствор перекиси водорода. Проведенное нами исследование показало, что из предложенных нами растворителей хлороформ и диэтиловый эфир не способны пол-

ностью очищать от пигмента и жиров, полностью удаляет жир только этанол, при этом хитин и хитозан очищаются от остаточных пигментов и хитозан приобретает мягкость. Изучение влияния стадии обесцвечивания на органолептический показатель хитозана показало, что оптимальная концентрация раствора  $H_2O_2$  - 5%, причем проведение обесцвечивания наиболее эффективно до процесса выделения хитина из Гаммаруса.

В литературе описаны условия синтеза хитозана из хитина с использованием растворов гидроксида натрия с концентрацией меньше, чем 50%. Нами было изучено влияние температуры и времени дезацетилирования хитина в 30% водном растворе NaOH на органолептические показатели хитозана и его физико-химические свойства. Образцы хитозана V, VI, VII, VIII, IX получены из хитина с использованием 30% раствора NaOH. Для всех образцов хитозана были определены значения СД, зольности, рассчитан практический выход хитозана от Гаммаруса и сняты ИК-спектры, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения зольности, СД, и выход хитозана

N образца	СД, %	зольность, %	выход от исходного сырья, %
0	96,5	0,18	4,0
1a	98,1	0,63	4,0
1б	97,2	0,62	4,0
I	97,8	-	4,1
II	96,7	0,36	4,1
III	98,9	0,73	4,2
IV	97,5	0,66	4,2
V	82,6	3,89	6,0
VI	87,8	4,15	6,0
VII	84,1	0,07	4,3
VIII	84,5	0,23	4,0
IX	88,6	0,19	2,5

Применение 30 мас.% раствора NaOH влияет на выход хитозана, так для образцов, полученных по стандартной классической методике, выход колеблется в пределах 4,0-4,2%, что не наблюдается для образцов V - IX. Образцы, полученные с использованием 30% мас.щело-

чи, характеризуются меньшими значениями СД. При дезацетилировании в 30 мас% щелочи выход хитозана и его физико-химические показатели носят неравномерный характер, что позволяет сделать вывод о нецелесообразности применения дезацетилирующего агента с данной концентрацией.

По литературным данным наиболее благоприятное содержание белка в хитине 5-6%, а минеральных солей не более 2%, т.е. совсем необязательно полное депротенирование и деминерализация хитина. Поэтому нами изучалась возможность сокращения времени этих стадий, для этого отбирали пробы сырья через определенные промежутки времени на стадиях деминерализации и депротенирования и контролировали их на содержание золы и белка. Результаты данного исследования представлены в таблице 2.

Допустимое содержание белка в хитине практически достигается уже после двух часов депротенирования (табл.2), с учетом того, что часть белка переходит в раствор из сырья на следующей стадии обработки время депротенирования можно сократить до двух часов. Содержание минеральных солей в хитине уже после одного часа достигает допустимого значения, поэтому увеличивать время деминерализации было бы не рационально.

Таблица 2

Содержание остаточного белка и минеральных солей в пробах хитина, взятых на стадии выделения его из Гаммаруса

N пробы	время отбора пробы, ч	содержание белка, %	содержание золы, %
1	1	17,18	1,54
2	2	6,56	0,83
3	3	2,69	0,67
4	4	1,52	0,12
5	18	1,01	0,08

Известно, что увеличение температуры процесса дезацетилирования хитина приводит к повышению СД и понижению значений характеристической вязкости полученного хитозана, необходимо заметить, что исследования проводились на хитине крабов. Данные таблицы 3 позволяют увидеть и подтвердить эту закономерность, так для образцов X, XI, XII, полученных при температуре 383 К, характерны низ-

кие значения  $\Delta D$  и достаточно высокие показатели характеристической вязкости. Для образцов XI и XIV наоборот, вследствие того, что они были получены при более высокой температуре. Время дезацетилирования хитина при температуре 383 К и 403 К не оказывает заметного влияния на показатель вязкости растворов хитозана, т.е. в данном случае нельзя утверждать, что увеличение времени сильно усиливает деструкцию полимера, тогда как увеличение температуры процесса на 20 К снижает показатель характеристической вязкости на заметную величину, степень дезацетилирования при этом достигла максимальных значений. Данные этого исследования позволяют выбрать тот или иной режим для получения хитозана с заданными характеристиками.

Таблица 3

Влияние времени и температуры дезацетилирования хитина на  $\Delta D$ , вязкость, и зольность хитозана

N	$C_{NaOH}$ , образца, мас%	T, °C	время, мин	$\Delta D$ , %	зольность, %	вязкость [η], дл/г
X	50	383	100	72,9	0,18	31,8
XI	50	383	120	74,6	0,45	31,2
XII	50	383	180	73,7	0,22	32,3
XIII	50	403	100	94,6	0,04	25,5
XIV	50	403	120	95,4	0,04	25,0

Остаточное содержание белка во всех образцах хитозана было не более 0,05%.

Изучение низкотемпературной теплоемкости целлюлозы и её производных

Калориметрически исследована температурная зависимость теплоемкости хитина. Исследования проведены в интервале температур 60-330 К с погрешностью 0,3%, а в интервале 300-450 К - 1-3%.

Перед началом исследований теплоемкости хитина был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) (рис.1).

На кривой ДТА проявляется в-переход в интервале 318-330 К, а в интервале 336,5-338,5 К - расстекловывание ( $T_g=362,5$  К). От 405 до 454 К имеет место релаксационный переход, а с 490 К начинается разложение хитина. Результаты термического анализа показали, что этим методом невозможно определить наличие или отсутствие кристал-

личности хитина, поскольку, согласно соотношению:  
 $T_g/T_{пл} = 0,67$ ,

температура плавления его должна быть около 541 К, а разложение начинается уже при 490 К.

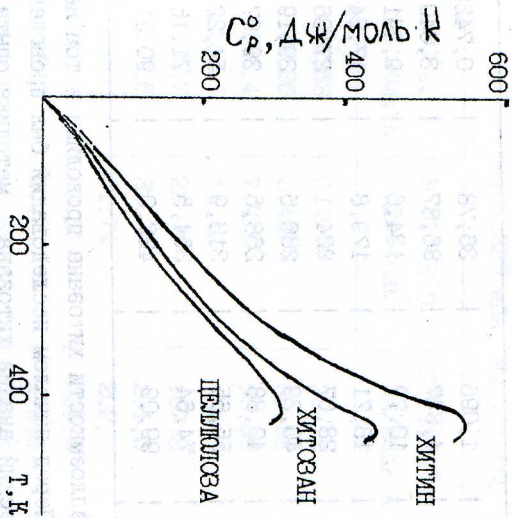


Рис. 1. Теплоемкость целлюлозы (лит.), хитина и хитозана

Результаты исследования теплоемкости хитина представлены в таблице 5. Недостающие значения  $C_p$  для интервала 0-60 К найдены экстраполяцией экспериментальных данных с помощью уравнения Келли-Ларкса, с успехом примененного при расчете  $C_p$  производных целлюлозы.

Численным интегрированием зависимостей  $C_p^0 = f(T)$  и  $C_p = f(T)$  вычислены энтапии  $H^0(T) - H^0(0)$  и энтропии  $S^0(T) - S^0(0)$  нагревания. Энергия Гиббса рассчитана по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Температура стеклования, определенная по точке перегиба зависимости  $S^0(T) - S^0(T) - f(T)$ , равна 368,0±0,5 К. Это значение на 5,5 К выше полученного методом ДТА, но оно более точное, поскольку по кривой ДТА  $T_g$  определяется как средняя температура довольно широкого интервала расстекловывания (336,5-388,5 К).

Таблица 4  
Теплоемкость и термодинамические функции хитина,  $p=101,325$  кПа  
MM=203,195

T, K	$C_p^0$ , Дж/моль·К	$H^0(T)-H^0(O)$ , кДж/моль	$S^0(T)-S^0(O)$ , Дж/моль·К	$-[G^0(T)-H^0(O)]$ , кДж/моль
50	49,76	1,096	36,78	0,7425
100	98,55	4,847	86,87	3,840
150	138,9	10,79	134,6	9,391
200	178,3	18,71	179,8	17,24
250	220,5	28,67	224,1	27,36
298,15	267,5	40,39	266,6	39,19
300	268,2	40,88	268,5	39,67
350	328,0	55,65	313,9	54,22
400	441,0	74,64	364,5	71,15
450	498,4	99,09	422,0	90,81

Исследование теплоемкости хитозана проводили в том же режиме, что и для хитина. Перед началом исследований был проведен дифференциальный термический анализ хитозана, методика опыта и подготовки образцов та же, что и в случае с хитином.

На кривой ДТА хитозана (рис 1.) проявляется  $\beta$ -переход около 303 К и расстекловывание ( $T_C=377$  К). В процессе последующего нагревания на кривой имеет место эндотермический пик в широкой области температур ( $T_{нач}=398$  К,  $T_{макс}=507$  К), наличие которого можно объяснить образованием швиков. Затем наблюдается эндоэффект (при 523 К), обусловленный деструкцией хитозана, так как выгруженный после нагрева до 543 К образец почернел, обуглился и потерял 38% массы.

Из кривой ДТА наличие кристаллов в хитозане обнаружить не удается, поскольку согласно соотношению:  $T_C/T_{пл}=0,67$ , температура плавления хитозана должна быть 543 К, тогда как его разложение начинается при более низких температурах.

Результаты определения теплоемкости образцов хитозана приведены в таблице 5. На кривой  $C_p^0=f(T)$  в интервале 295-340 К имеет место  $\beta$ -переход, в интервале 380-450 К - расстекловывание, а выше 450 К - разложение хитозана. Недостающие значения  $C_p^0$  в интервале температур 0-60 К находили экстраполяцией. Численным интегрированием зависимостей  $C_p^0=f(T)$  и  $C_p^0=f(\ln T)$  вычислены энтальпия и энтропия

за вычетом их значений при 0 К. Энергия Гиббса рассчитана по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Результаты расчетов приведены в таблице 5. Температура стеклования хитозана, определенная по точке перегиба зависимости  $S^0(T)-S^0(T)=f(T)$ , равна 387,0+0,5 К.

Таблица 5  
Теплоемкость и термодинамические характеристики хитозана,  
 $p=101,325$  кПа, MM=161,158

T, K	$C_p^0$ , Дж/моль·К	$H^0(T)-H^0(O)$ , кДж/моль	$S^0(T)-S^0(O)$ , Дж/моль·К	$-[G^0(T)-H^0(O)]$ , кДж/моль
50	34,63	0,7518	25,15	0,5059
100	72,36	3,437	60,92	2,655
150	106,4	7,926	96,86	6,604
200	140,6	14,12	132,2	12,33
250	175,7	22,01	167,3	19,82
298,15	213,6	31,34	201,3	28,69
300	216,8	31,74	202,7	29,07
350	255,8	43,61	239,3	40,12
400	313,3	54,70	276,8	53,01
450	419,6	75,89	319,5	67,88

Термодинамические параметры процесса получения хитозана  
из хитина

Для оценки термодинамических параметров процесса получения хитозана из хитина в широкой области температур необходима температурная зависимость теплоемкости всех участников процесса, в частности ацетата натрия и гидроксида натрия.

Стрелковым И.И. исследована зависимость  $C_p^0=f(T)$  безводного ацетата натрия от 13,4 до 293,2 К. Погрешность измерений была 1,5% ниже 150 К и 2-3% при более высоких температурах.

При 21,1 К на кривой имеется острый максимум, обусловленный низкотемпературным превращением, природа которого пока не ясна. Значения теплоемкости ниже 13,3 К были получены по  $T^3$ -закону Дебая.

Нами была изучена теплоемкость уксуснокислого натрия в интервале 300-450 К с погрешностью 1-3%. Графическим интегрированием зависимостей  $C_p^0=f(T)$  и  $C_p^0=f(\ln T)$  рассчитаны энтальпия и энтропия

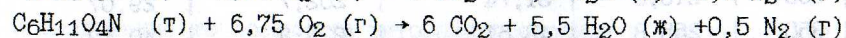
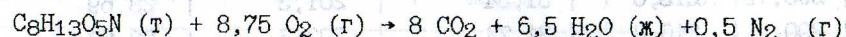
нагревания кристаллического ацетата натрия, а энергия Гиббса - по уравнению Гиббса-Гельмгольца. По литературным данным температура плавления безводного ацетата натрия равна 324 К.

Данные по теплоемкости безводного кристаллического гидроксида натрия в интервале 15-1000 К есть в литературе, по ней нами рассчитаны термодинамические характеристики. Температура плавления кристаллического гидроксида натрия равна 592,3 К.

Энтропия процесса получения хитозана из хитина рассчитана на основании значений энтропий реагентов. Энтальпии процесса получения хитозана из хитина при 298,15 К и при p=101,325 кПа рассчитывали по стандартным энтальпиям образования реагентов. Энтальпии образования хитина и хитозана определяли по энтальпиям сгорания соответственно. Стандартные энтальпии сгорания  $\Delta H_c^\circ$  вычислены по уравнению:

$$\Delta H_c^\circ = -\Delta U_c^\circ + \Delta n \cdot RT,$$

где  $\Delta n$  - изменение количества молей газов в уравнении реакции сгорания:



Погрешности значений  $\Delta H_c^\circ$  выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%. Энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ$  хитина и хитозана получены по уравнению:

$$\Delta H_f^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ(i) - \Delta H_c^\circ,$$

где  $\Delta H_f^\circ(i)$  - энтальпия образования продуктов сгорания i (справочная величина),

$v_i$  - его стехеометрический коэффициент в уравнении сгорания.

Результаты по определению  $\Delta H_c^\circ$  и  $\Delta H_f^\circ$  приведены в таблице 6.

Таблица 6

Энтальпии сгорания и образования хитина и хитозана, кДж/моль; T=298,15 К

Вещество	$-\Delta H_c^\circ (T)$	$-\Delta H_f^\circ (T)$
Хитин	4011,4 ± 16,7	994,5 ± 16,7
Хитозан	3175,2 ± 7,9	757,7 ± 7,9

На основании литературных и экспериментальных данных сделан расчет энтальпии процесса получения хитозана при 298,15 К, значения которых приведены в таблице 7.

Таблица 7  
Энтальпии образования реагентов процесса получения хитозана

Реагент	$-\Delta H_f^\circ (298,15 \text{ К}), \text{кДж/моль}$	Источник данных
Хитин, т	994,5 ± 16,7	наши данные
NaOH, к	925,9	литература
Хитозан, т	757,7 ± 7,9	наши данные
CH <sub>3</sub> COOH, к	710,4	литература

Энтальпия образования хитина из хитозана рассчитанная по энтальпиям образования всех реагентов при 298,15 К равна -47,6±7,1 кДж/моль. Таким образом появилась возможность, зная энтальпии образования хитозана из хитина, энтропию этого процесса, рассчитать энергию Гиббса. Результаты расчетов представлены в таблице 8.

Численным интегрированием зависимостей  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  вычислены энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и энтропия  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  нагревания. Энергия Гиббса рассчитана по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Результаты расчетов представлены в таблице 8.

Таблица 8

Энтальпия, энтропия, функция Гиббса процесса получения хитозана из хитина при 101,325 кПа

T, К	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H_r^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_r^\circ, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	$-\Delta G_r^\circ, \text{кДж/моль}$
50	С+К→С+К	44,8	4,65	45,0
100	С+К→С+К	44,6	7,90	45,4
150	С+К→С+К	44,8	6,58	45,8
200	С+К→С+К	45,3	3,52	46,0
250	С+К→С+К	46,3	1,30	46,6
298,15	С+К→С+К	47,6	-6,03	45,9
300	С+К→С+К	47,7	-6,11	45,9
350	С+К→С+К	49,6	-11,7	45,5
400	В.Э+К→В.Э+К	53,4	-21,9	44,6
410	В.Э+К→В.Э+К	54,5	-24,6	44,4
420	В.Э+К→В.Э+К	55,7	-27,5	44,1
450	В.Э+К→В.Э+К	58,7	-34,2	43,4

\*где К- кристаллическое, С- стеклообразное, В.Э.- высокоэластичное состояние реагента.

Энергия Гиббса процесса получения хитозана из хитина при 101,325 кПа во всем интервале температур от 0 до 450 К имеет отрицательное значение (табл.8), это свидетельствует о том, что процесс термодинамически разрешен и равновесие сдвинуто в сторону образования хитозана.

Изучение термодинамики процесса получения хитина из целлюлозы

Термодинамика процесса получения хитина из целлюлозы включает в себя учет энтальпии процесса получения, рассчитанной по энтальпиям образования реагентов.

Использованные литературные и экспериментальные данные, на основании которых сделан расчет энтальпии получения хитина из целлюлозы в таблице 9.

Таблица 9

Энтальпии образования реагентов процесса получения хитина из целлюлозы

Реагент	$-\Delta H^{\circ}_f$ (298,15 К)
Целлюлоза аморфная, т	942,5
Целлюлоза древесная, т (X=0,65) КМ I	966,5
КМ II	971,3
Регенерированная целлюлоза (X=0,40), т	
КМ I	958,4
КМ II	960,3
Ацетамид, т	322,2
Хитин, т	994,5
Вода, ж	285,84

Термодинамические параметры получения хитина из целлюлозы различных модификаций приведены в таблицах 10-12.

Как видно из приведенных данных в таблицах 10-11, энергия Гиббса процесса получения хитина из целлюлозы во всем изученном интервале температур (0-450 К) имеет отрицательные значения ( $G < 0$ ).

Это говорит о том, что процесс получения хитина из аморфной целлюлозы с индексом кристалличности 40 (КМ I и II) разрешен в интервале от 0 до 450 К и равновесие сдвинуто в сторону образования хитина. В случае же целлюлозы с индексом кристалличности 65 (КМ I и II) наиболее вероятно протекание процесса в интервале температур 400-450 К. Такие данные энергий Гиббса позволяют заключить, что для целлюлоз с кристаллической структурой энергия Гиббса определяется энтропийным фактором.

Таблица 10

Энтальпия, энтропия, функция Гиббса процесса получения хитина из аморфной (100%) целлюлозы и ацетамида

T, К	Физическое состояние реагентов	$\Delta H^{\circ}_r$ , кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_r$ , Дж/моль·К	$-\Delta G^{\circ}_r$ , кДж/моль
50	С+К→С+К	-23,78	2,73	23,90
100	С+К→С+К	-23,96	0,06	23,97
150	С+К→С+К	-23,85	1,02	24,00
200	С+К→С+К	-23,61	2,29	24,07
250	С+К→С+К	-23,21	4,07	24,22
298,15	С+К→С+Ж	-15,64	31,63	25,07
300	С+К→С+Ж	-15,58	31,82	25,12
350	С+К→С+Ж	-13,37	38,65	26,89
400	В.Э+Ж→В.Э+Г	+11,68	103,5	29,72
410	В.Э+Ж→В.Э+Г	+11,90	104,1	30,78
420	В.Э+Ж→В.Э+Г	+12,28	104,9	31,78
450	В.Э+Ж→В.Э+Г	+14,28	109,5	35,05

*Изучение растворимости в системе  $CH_3COOH-NaOH-H_2O$*

Так как хитозан получают в концентрированном растворе гидроксида натрия, была изучена растворимость образующегося ацетата натрия и энтальпия его растворения в растворах NaOH, растворимость достигает 25 мас%, что позволяет многократно использовать растворы для деацетилирования хитина; при охлаждении растворов кристаллизуются моно- и тригидрат ацетата натрия.



Таблица 11

Энтальпия, энтропия, функция Гиббса процесса получения хитина из целлюлозы с индексом кристалличности 40 (кристаллические модификации I и II).

T, K	Физическое состояние реагентов	$\Delta H^{\circ}_r$ , кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_r$ , Дж/моль·К	$-\Delta G^{\circ}_r$ , кДж/моль
Целлюлоза, индекс 40, КМ I				
50	C+K→C+K	-8,12	2,99	8,27
100	C+K→C+K	-8,25	0,92	8,34
150	C+K→C+K	-8,05	2,41	8,41
200	C+K→C+K	-7,77	4,22	8,61
250	C+K→C+K	-7,35	6,40	8,95
298,15	C+K→C+Ж	+0,26	34,39	9,99
300	C+K→C+Ж	+0,66	34,62	9,72
350	C+K→C+Ж	+2,39	42,49	12,48
400	C+K→C+Ж	+28,52	108,8	15,01
410	C+K→C+Ж	+28,81	109,6	16,12
420	C+K→C+Ж	+29,34	110,8	17,19
450	C+K→C+Ж	+31,50	116,0	20,70
Целлюлоза, индекс 40, КМ II				
50	C+K→C+K	-6,22	2,99	6,37
100	C+K→C+K	-6,36	0,92	6,45
150	C+K→C+K	-6,15	2,41	6,51
200	C+K→C+K	-5,88	4,22	6,72
250	C+K→C+K	-5,45	6,40	7,05
298,15	C+K→C+Ж	+2,16	34,39	8,09
300	C+K→C+Ж	+2,56	34,62	7,82
350	C+K→C+Ж	+4,29	42,49	10,58
400	C+K→C+Ж	+30,41	108,8	13,11
410	C+K→C+Ж	+30,71	109,6	14,22
420	C+K→C+Ж	+31,24	110,8	15,29
450	C+K→C+Ж	+31,49	116,0	18,17

Таблица 12

Энтальпия, энтропия, функция Гиббса процесса получения хитина из целлюлозы с индексом кристалличности 65 (кристаллические модификации I и II).

T, K	Физическое состояние реагентов	$\Delta H^{\circ}_r$ , кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_r$ , Дж/моль·К	$\Delta G^{\circ}_r$ , кДж/моль
Целлюлоза, индекс 65, КМ I				
50	C+K→C+K	-0,50	3,57	-0,68
100	C+K→C+K	-0,58	2,23	-0,80
150	C+K→C+K	-0,35	4,15	-0,97
200	C+K→C+K	+0,03	6,26	-1,22
250	C+K→C+K	+0,60	8,81	-1,60
298,15	C+K→C+Ж	+8,40	37,2	-2,69
300	C+K→C+Ж	+8,46	37,4	-2,82
350	C+K→C+Ж	+11,25	46,0	-4,85
400	B. Э+Ж→B. Э+Г	+37,40	113,8	-8,12
410	B. Э+Ж→B. Э+Г	+37,87	114,9	-9,24
420	B. Э+Ж→B. Э+Г	+38,50	116,4	-10,4
450	B. Э+Ж→B. Э+Г	+41,06	122,3	-14,0
Целлюлоза, индекс 65, КМ II				
50	C+K→C+K	+4,26	3,57	+4,08
100	C+K→C+K	+4,19	2,23	+3,97
150	C+K→C+K	+4,41	4,15	+3,79
200	C+K→C+K	+4,80	6,26	+3,55
250	C+K→C+K	+5,37	8,81	+3,17
298,15	C+K→C+Ж	+13,17	37,2	+2,08
300	C+K→C+Ж	+13,23	37,4	+1,95
350	C+K→C+Ж	+16,02	46,0	-0,08
400	B. Э+Ж→B. Э+Г	+42,17	113,8	-3,35
410	B. Э+Ж→B. Э+Г	+42,64	114,9	-4,47
420	B. Э+Ж→B. Э+Г	+43,27	116,4	-5,62
450	B. Э+Ж→B. Э+Г	+45,83	122,3	-9,20

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан способ получения хитозана из хитина рачка Гаммарус, включающий в себя выделение хитина, и синтез хитозана. Полученные данные могут служить основой для работ в области рационального природопользования, в частности использования ресурсов водоёмов Западной Сибири, в том числе Алтайского края.

2. Изучено влияние органического растворителя и места стадии обесцвечивания в технологической цепочке получения хитина на органолептический показатель хитозана, получаемого из рачка Гаммарус, предложено использовать в качестве растворителя этанол, стадию обесцвечивания проводить до выделения хитина из сырья.

3. Изучено влияние продолжительности стадии деминерализации и депротенирования на степень чистоты хитина при его выделении из рачка Гаммарус, определены оптимальные режимы деминерализации и депротенирования сырья.

4. Впервые определена теплоемкость хитина и хитозана в интервале температур 60-450 К и рассчитаны термодинамические характеристики данных полимеров.

5. Впервые калориметрически определены энтальпии сгорания хитина и хитозана, по которым рассчитаны стандартные энтальпии их образования.

6. Рассчитаны термодинамические параметры процесса получения хитозана из хитина в интервале температур 0-450 К и показано, что указанный процесс протекает со значительным уменьшением свободной энергии Гиббса.

7. С использованием литературных данных по теплоемкости различных видов целлюлозы рассчитаны термодинамические характеристики для аморфной и кристаллической (СК=40, СК=65) целлюлоз, позволившие провести расчет термодинамических параметров процесса получения хитина из целлюлозы (гипотетическая реакция). Показано, что для кристаллических видов целлюлоз процесс определяется энтропийным фактором.

8. Определены растворимость ацетата натрия в растворах гидроксида натрия; энтальпии растворения NaOH и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в растворах гидроксида натрия. Установлено, что в концентрированных растворах гидроксида натрия кристаллизуется ацетат натрия.

### Основное содержание изложено в работах

1. Иванов А.В., Голицын В.П., Базарнова Н.Г., Гартман О.Р., Исследование физико-химических свойств хлопковой целлюлозы в процессе её промышленного получения// Всес. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах": Тез. докл. Иваново. 1991. с. 199.

2. Шмаков В.А., Гартман О.Р., Иванов А.В., Голицын В.П. Термохимия растворов хитозана различной степени кристалличности в неводных растворах. Российск. конф. "Химия и применение неводных растворов": Тез. докл. Иваново. 1993. Т.1. с. 171.

3. Гартман О.Р., Цветкова Л.Я., Иванов А.В., Хлюстова Т.Б., Голицын В.П., Цветков В.Г. Термодинамика процессов получения хитина из целлюлозы/ Труды Алтайского техн. универ. Барнаул. 1995. с. 67-76.

4. Гартман О.Р., Голицын В.П., Новоселова Н.В., Иванов А.В., Цветков В.Г. Влияние степени кристалличности целлюлозы на термодинамику процесса получения из неё хитина/Труды Алтайского техн. универ. Барнаул. 1995. с. 76-80.

5. Иванов А.В., Цветкова Л.Я., Гартман О.Р., Тельной В.И., Новоселова Н.В., Голицын В.П. Термодинамика процесса получения хитозана в растворах// VI Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах": Тез. докл. Иваново. 1995. С. L-19.

6. Гартман О.Р., Шмаков В.А., Полторацкая Е.В. Термохимия растворов хитина и хитозана// VI Междун. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново. 1995. L-19.

7. Полторацкая Е.В., Гартман О.Р., Цветкова А.В., Иванов А.В. Способ получения хитозана// Сб. научн. тр. Алтайского госмедуниверситета "Актуальные проблемы фармации". Барнаул. 1995. с. 273-275.

8. Патент №2065477. Способ получения хитозана./Голицын В.П., Цветков В.Г., Иванов А.В., Гартман О.Р. Способ получения хитозана. Заявл. 30.11.92; Опубл. 20.08.96. Бюл. N 23. с. 164.

9. Гартман О.Р., Шмаков В.А., Голицын В.П., Иванов А.В. Энтальпии взаимодействия хитина и хитозана различной степени кристалличности с водными растворами гидроксида натрия// Междунар. конф. "Сольватация и комплексообразование в смешанных растворителях". Тез. докл. Красноярск. 1996. с. 81

10. Керашева С.И., Гартман О.Р., Иванов А.В. Определение антимикробной активности хитозана// Сб. тез. докл. научн. конф. посвященной 40-летию кафедры фармакологии АГМУ. Барнаул. с. 30-31.

11. Цветкова Л.Я., Керашева С.И., Гартман О.Р. и др. Разработка мягкой лекарственной формы для наружного применения на основе хитозана из рачка Гаммарус//Междун. конф. "Природные вещества для здоровья и красоты". Тез. докл. Рига. 1997. с.30-31.

12. Гартман О.Р., Малютин В.Е., Цветкова Л.Я., Иванов А.В. Физико-химические основы получения хитозана из хитина//Междун. конф. "Природные вещества для здоровья и красоты". Тез. докл. Рига. 1997. с.38-39.

*Пару*

Подписано в печать 06.02.98. Печать офсетная. Бумага писчая № 1. Объем № п.л. Тираж 100 экз. Заказ 70. Типография Издательства АГУ: Варнаул, Димитрова, 66.