

МУРОДХОН КОДИРХОНОВ
АБДУЛФАТТО ХОЛМУМИНОВ

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
ПОЛИСАХАРИДЫ И
ПОЛИКОМПЛЕКСЫ
НА ИХ ОСНОВЕ**

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

**МУРОДХОН КОДИРХОНОВ
АБДУЛФАТТО ХОЛМУМИНОВ**

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
ПОЛИСАХАРИДЫ И
ПОЛИКОМПЛЕКСЫ
НА ИХ ОСНОВЕ**

(Монография)

Издательство «Наманган»
2016

УДК: 821-512-133-9

ББК: 84(5Узб)7

К-6

**Перспективные полисахариды и поликомплексы на их основе:
Монография. – Наманган, 2016. – 192 стр.**

В науке и промышленности интерес к полисахаридам очень высок, что обусловлено широким спектром их практических свойств и, самое главное, тем, что они имеют природное происхождение. Узбекистан располагает огромным запасом природных ресурсов, содержащих большое количество разнообразных полисахаридов. Всестороннее исследование полисахаридов местного происхождения позволяет открыть новые возможности для их применения, как в нашей республике, так и во всем мире.

В монографии изложены результаты наукометрического анализа особенностей структуры и свойств хитозана и Na-карбоксиметилцеллюлозы, а также иеруполимерного комплекса на основе этих полисахаридов. Также представлены результаты исследования некоторых физико-химических свойств хитозана, полученного из тутового шелкопряда и Na-карбоксиметилцеллюлозы, полученной из хлопковой целлюлозы, проведенного современными физическими и физико-химическими методами. Также показана возможность получения иеруполимерного комплекса между хитозаном и Na-карбоксиметилцеллюлозой при помощи новых технологий.

Монография адресуется специалистам в области химии и физики полимеров, а также исследователям, преподавателям ВУЗов, магистрантам и студентам соответствующих специальностей.

В монографии представлены работы, выполненные в рамках фундаментального проекта государственной научно-технической программы Ф-7-19 «Молекулярно-массовые и конформационные характеристики и их влияние на состав, структуру и свойства поликомплексов полисахаридов из местных источников сырья».

Рецензент:

Абдуллаев Ш. В. – доктор химических наук, профессор Наманганского государственного университета,

Утвержден к печати Научно-техническим советом Наманганского государственного университета МВ и ССО РУз.

ISBN – 978-9943-4785-1-0

© Издательство «Наманган»
© Муродхон Кодирхонов и др.



ВВЕДЕНИЕ

При разработке методов получения и изучения химических превращений макромолекул современная наука о полимерах опирается главным образом на результаты физико-химических исследований зависимости свойств от строения, создавая теоретическую основу получения полимеров с заданными свойствами. Известно, что полученные высокомолекулярные вещества должны иметь определенные структурные характеристики по молекулярной массе, молекулярно-массовому распределению (ММР), размерам. Следовательно, сложность строения, особенности химических и других свойств полимеров требуют применения физических и разнообразных физико-химических методов для того, чтобы установить вышеуказанные характеристики полимеров.

Вопросы структуры и конформации полисахаридов, выделенных из различных источников сырья в регионах Узбекистана, до настоящего времени остаются проблематичными, нуждающимися в глубоких исследованиях. Полисахариды, имеющие большое число полярных гидроксильных, карбоксильных и метоксильных групп, образуют сложную систему водородных связей. Структура полисахаридов может отличаться конфигурацией функциональных групп и конформацией пиранозных колец, а также количественным и качественным составом полимерных цепей, их разветвленностью, что в свою очередь приводит к различной взаимной ориентации макромолекул. Физико-химические свойства полисахаридов зависят не только от химического состава и последовательности мономерных звеньев полимерной цепи (так называемой первичной структуры), но и от ее конфигурации и конформации (вторичные структуры), а также взаимного расположения макромолекул (третичные структуры). Для исследования этих особенностей строения макромолекул полисахаридов и продуктов их взаимодействия с другими веществами широко используются различные методы молекулярной гидродинамики. В последнее время этой проблемой занимаются исследовательские научные центры во многих странах мира.

Наличие в большинстве стран, включая Узбекистан, мало- и многотоннажных промышленных комплексов по производству

целлюлозы, крахмала, хитина, хитозана, пектина и других полисахаридов является предопределяющим фактором развития научных направлений в сфере модификации природных полимеров с целью получения материалов с заданными свойствами.

Теоретические и практические вопросы получения **Na-КМЦ** на основе хлопковой целлюлозы и хитозана из местного сырья к настоящему времени во многом изучены и решены учеными Научно-исследовательского центра химии и физики полимеров при НУУз. Однако специфические подходы для оценки молекулярно-массовых параметров **Na-КМЦ**, учитывающие структурные особенности и их эксплуатационные характеристики, которые проявляются в гидродинамических свойствах, ещё изучены не до конца.

Водорастворимость **Na-КМЦ** и ее комплексов с биологически активными полисахаридами, в частности, хитозаном, открывает широкие возможности для создания экологически чистых полимерных препаративных материалов, востребованных для практического применения в области сельского хозяйства, медицины, фармацевтики и т.п. При разработке таких материалов особое значение имеют следующие факторы:

- молекулярно-массовые характеристики исходных полисахаридов;
- смешивание их с учетом полиэлектролитных свойств;
- поведение смеси в потоке, способствующее структурообразованию и фазовому разделению.

Несмотря на то, что деятельность по получению и изучению поликомплексов на основе **Na-КМЦ** и биологически активного полисахарида хитозана из местных источников сырья является относительно новой, она бурно развивается и является перспективной. Для целенаправленного получения поликомплексов со специальными свойствами, требуется проведение комплекса физико-химических исследований на макромолекулярном уровне с использованием различных методов. Следует отметить, что в этом плане методы молекулярной гидродинамики и реология имеют большое значение.

В настоящей монографии рассмотрены вопросы установления закономерностей изменения молекулярно-массовых характеристик, физико-химических свойств растворов **Na-КМЦ** и хитозана в зависимости от определяющих эти свойства фак-

торов, выявления особенностей комплексообразования между NH_2 -КМЦ и хитозаном, а также получения структурированного полимерного комплекса для этой пары полисахаридов, с использованием возможности аналитической ультрацентрифуги и оп- $11nc$ изучения комплексообразования.

Эксперименты по комплексообразованию в аналитической ультрацентрифуге выполнены в Институте Макса-Планка в Потсдаме (Германия) в рамках проекта по программе DAAD (Германская служба академических обменов).

Некоторые реологические исследования проведены в университете Минхо (Португалия) в рамках программы Ерасмус Мундус.

Некоторая часть экспериментов по фракционированию и получению растворов, а также изучению методики получения наночастиц хитозана проведена в лабораториях университета Нормал Китайской народной республики в ходе научной стажировки в рамках программы «Великая стена» ЮНЕСКО ООН.

Микроскопические анализы выполнены совместно со специалистами Центра высоких технологий в Ташкенте.

Выражаем искреннюю благодарность директору Научно-исследовательского центра химии и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана, академику Рашидовой Сайёре Шарафовне за поддержку и руководство при выполнении представленных в настоящей книге работ.

Авторы

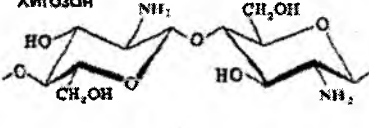
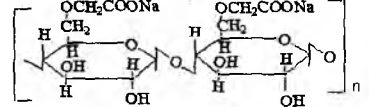
ГЛАВА 1. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ: ИСТОЧНИКИ, ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

1.1. Предпосылки к перспективным полисахаридам

Научно-технический интерес к биоразлагаемым полимерным материалам возник в середине 60-х годов XX-го столетия. Их изучение началось с необходимостью утилизации промышленных отходов полимеров, в частности, многотоннажных полисахаридов. Это в свою очередь решало актуальную проблему охраны окружающей среды [1]. Основными областями применения биоразлагаемых полимерных материалов стали сельское хозяйство, медицина и другие отрасли промышленности. На сегодняшний день происходит расширение как фундаментальных, так и прикладных исследований по природным полисахаридам, таких как хитин и хитозан, целлюлоза и ее эфиры, а также их использование при создании новых материалов, что является одним из перспективных направлений химической науки и технологии. Многие из этих природных полисахаридов имеют практически неисчерпаемые запасы (например, хитин – из крабов, грибов, куколок тутового шелкопряда и т.д.) и уникальные свойства, что обуславливает возможность их применения в различных областях человеческой деятельности [2] и служит отправной точкой для поиска новых областей их использования.

Безусловно, в современном мире наблюдается большой практический интерес к природным полимерам, особенно, к полисахаридам природного происхождения, в частности, целлюлозам, хитинам и их производным [3-8]. Одним из таких перспективных и интенсивно развивающихся направлений является создание полимерных смесей [9-10]. Интерес к ним вызван очевидной экономической и практической выгодой использования полимерных смесей во многих областях человеческой деятельности, так как они обладают улучшенными механическими, реологическими и другими полезными эксплуатационными свойствами по сравнению с индивидуальными компонентами. Особенностью полимерных смесей является то, что полисахарид может выступать как многофункциональный компонент, выполняющий роль активного участника в фор-

мировании полимерной смеси и целенаправленно изменяющий ее свойства. Например, эти полимеры, обладая целым рядом уникальных особенностей (способностью к волокну- и пленкообразованию, ионному обмену, комплексообразованию, а также физиологической активностью при отсутствии токсичности), позволяют в сочетании с различными синтетическими полимерами создавать материалы широкого спектра действия.

<p>Хитозан - получен из хитина куколок тутового шелкопряда (<i>Bombyx mori</i>).</p>	<p>Хитозан</p> 
<p>Na-соль карбоксиметилцеллюлозы СЗ=0,65 (промышленный образец)</p>	

Свободные первичные аминогруппы хитозана придают ему поликатионные, хелатирующие и другие свойства, а также способность растворяться в разбавленных кислотах. Na – КМЦ обладает способностью к волокну- и пленкообразованию, ионному обмену и комплексообразованию.

Полисахариды - высокомолекулярные углеводы, являются одной из важных групп биополимеров. Целлюлоза и хитин, по биологическим функциям – структурообразующие полимеры, которые по распространенности и воспроизводимости в растительном и животном мире не имеют себе равных. Благодаря природному происхождению, нетоксичности и хорошей биосовместимости, полисахариды являются перспективными материалами для создания различных биотехнологий и традиционно используются в пищевой, косметической и фармакологической промышленности, в качестве носителей лекарственных средств и биологически активных веществ. Множество научных исследований в последние годы посвящено изучению совместимости полисахаридов с другими полимерами и друг с другом, и созданию нанокomпозиционных материалов на их основе. Такие материалы используются в качестве сорбентов и флокулянтов биологически активных веществ, тяжелых метал-

лов; как носители лекарственных средств; биоразлагаемые шовные материалы и пластики и т.д.

Целлюлоза имеет сложную надмолекулярную структуру, простейшим элементом которой являются элементарные фибриллы – ассоциаты макромолекул диаметром до 3,5 нм, содержащие от 600 до 1500 макромолекул. Элементарные фибриллы, в свою очередь, образуют более крупные ассоциаты с поперечным сечением от 4 до 10-20 нм – микрофибриллы, своеобразную матрицу структуры целлюлозы, располагающуюся в областях со значительно менее упорядоченной структурой. В продольном направлении молекулярные цепи целлюлозы, являющейся с точки зрения фазового состояния аморфно-кристаллическим полимером, проходят через большое число кристаллических и аморфных областей. Длина кристаллитов, по данным электронной микроскопии, составляет от 20-85 нм (у различных типов искусственных целлюлозных волокон) до 65-220 нм (у природной целлюлозы). При этом заметно различается и форма кристаллитов: кристаллиты природной целлюлозы имеют резко выраженную анизодиаметричную форму (отношение длины к ширине 5:16), у вискозного волокна форма кристаллитов почти сферическая (отношение длины к ширине 1:3). Для хитина основным элементом такой структуры являются также фибриллы – высокоориентированные агрегаты макромолекул диаметром 25-50 нм, в свою очередь состоящие их микрофибрилл диаметром 2,5-2,8 нм. Такая структура обеспечивает выполнение важной биологической функции армирования (повышения механической прочности) содержащих хитин тканей.

Как уже указывалось, хитин и хитозан по своему строению близки к целлюлозе – одному из основных волокнообразующих природных полимеров. Поэтому естественно, что они также обладают волокно- и пленкообразующими свойствами.

Целлюлоза - основной компонент клеточных стенок всех высших растений. В наиболее чистом виде целлюлоза содержится в волокнах семян хлопчатника и лубяного растения рами (в зрелом хлопковом волокне целлюлозы содержится до 99,5% его массы). Древесина, основное сырье, из которого выделяют целлюлозу для технических целей, содержит (в зависимости от породы дерева, его возраста, условий

произрастания) 35-45% целлюлозы. Спутниками целлюлозы в клеточных стенках большинства растений являются полисахариды - углеводы, отличающиеся по строению от целлюлозы (ксилан, маннан, галактан, пектиновые соединения), и также вещества неуглеводного характера: лигнин – пространственный полимер ароматического строения, диоксид кремния, смолистые вещества и др. Если иметь в виду, что именно целлюлозные волокна в тканях растений обеспечивают механическую прочность как отдельных тканей, так и растения в целом, можно утверждать, что именно природа явилась первым создателем материалов, позднее получивших название "композиты" (см.: Берлин А.А. // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 57-65). Широкие возможности использования целлюлозы определяются особенностями химического строения, структуры и свойств этого природного полимера.

Одним из важных в практическом отношении компонентов растений и животных являются полисахариды – высокомолекулярные соединения, построенные из элементарных звеньев моносахаридов, соединенных между собой гликозидными (ацетальными) связями. Этот класс биополимеров относится к числу наиболее распространенных в природе органических соединений. Из полисахаридов, в частности, состоят клеточные стенки морских водорослей (содержание полисахаридов нередко составляет до 80% сухого веса этих растений). Возможность образования такими водорослевыми полисахаридами, как альгиновая кислота (основной компонент клеточной стенки бурых водорослей) и агар (смесь полисахаридов, выделяемая из красных водорослей), вязких концентрированных растворов и гелей (студней) является причиной их широкого применения в пищевой и текстильной промышленности, медицине и биотехнологии.

Особого внимания заслуживают огромные количества отходов, образующихся при переработке океанических ракообразных (крабы, креветки, антарктический криль), одним из важных компонентов которых является хитин – второй (после целлюлозы) по распространенности в природе полисахарид, строение которого создает предпосылки для успешного применения его производных в самых разнообразных областях.

Для того чтобы лучше понять роль полисахаридов и гликополимеров во всех этих явлениях существенно знание их конформаций и таких физических свойств как размеры и распределения по размерам этих макромолекул, особенно в растворах, где проявляются многие из функциональных свойств этих полимеров. Известно, что спектр конформационных состояний, образуемых полисахаридами, является результатом как особенностей первичной структуры (различный тип гликозидной связи, различия в присоединении ОН-групп, присутствие различных заместителей ОН-групп) так и результатом образования спиральных структур с максимально достижимой равновесной жесткостью молекулярных цепей.

Однако, массив экспериментальных данных по гидродинамическим и молекулярным характеристикам, размерам полисахаридных цепей и их конформационным свойствам относительно ограничен и недостаточно систематизирован. Эти данные могут быть получены наработкой и анализом гомологических рядов полисахаридов (т.е. химически идентичных, но отличающихся степенью полимеризации) в терминах соотношений молекулярная масса/гидродинамические и оптические свойства, а также сравнением этих соотношений для различных рядов полисахаридов с известными и контролируемыми химическими отличиями в главной или боковых цепях. Для получения подобной информации необходимо определение молекулярных масс (седиментационно-диффузионный анализ, светорассеяние, эксклюзионная хроматография) и определение характеристик, связанных с размерами молекулярной цепи в растворах (радиусы инерции макромолекул, коэффициенты поступательной диффузии и скоростной седиментации, характеристическая вязкость). Результатом этих исследований является определение величин контурной длины, а также персистентной длины (длины статистического сегмента Куна) и степени свернутости полимерной молекулы. Кроме того, структурные и конформационные особенности полисахаридов отражаются в таком структурно чувствительном параметре как собственная сегментная оптическая анизотропия. Эта характеристика определяется в экспериментах по динамическому двойному лучепреломлению и зависит от оптической анизотропии повторяющейся единицы и равновесной жесткости цепи.

Применение нормированного скейлинга (нормированные соотношения Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады) доказывает, что основными параметрами, определяющими гидродинамическое поведение природных и синтетических полисахаридов, а также любых незаряженных линейных полимеров, является кроме молекулярной массы величина длины статистического сегмента и масса единицы длины цепи. Весь массив данных разбивается на два подпространства: подпространство внутриклубковых объемных взаимодействий (большие M) и подпространство внутриклубкового протекания (малые M). Область перекрытия этих подпространств является областью "рискованной" интерпретации гидродинамических данных.

В работе [Павлов Г.М. Автореферат докторской диссертации по специальности 02.00.06, Санкт-Петербург. 2004 г.] доказана справедливость и применимость модифицированной модели Бенуа для $p > 4$ гликанов.

Предложена формула, связывающая концентрационный коэффициент седиментации k_s с молекулярными параметрами, характеризующими линейную макромолекулу: $k_s = B_s (\langle h^2 \rangle^{3/2} / M)$. Получено соотношение между концентрационным коэффициентом k_s и коэффициентом скоростной седиментации s_0 , установлена связь показателей скейлинговых соотношений $k_s \sim \gamma_s$, $S_0^v = \gamma_s S_0^{(2-3b_s)/b_s}$ и $S_0 \sim M^{b_s}$; $v = (2-3b_s)/b_s$.

Введен седиментационный параметр $\beta_s = N_A [S] k_s^{1/3} M^{2/3}$ - новый гидродинамический инвариант. Продемонстрированы возможности его использования на примере производных природных полисахаридов для определения молекулярной массы линейных макромолекул. Определена величина собственной оптической анизотропии глюкопиранозного кольца и на примере гомологического ряда природных полисахаридов проведено количественное разделение структурного и ориентационного вкладов в спонтанное двойное лучепреломление полисахаридных пленок. Показано, что степень ориентационного порядка на межфазных границах определяется равновесной жесткостью полимерных цепей.

1.2. Хитин и хитозан, особенности их структуры и свойства

Хитин является основной скелетной системы, поддерживающей клеточную структуру тканей в панцирях ракообразных, кутикуле насекомых, клеточной стенке грибов и бактерий. Твердость хитиновых структур в организмах ракообразных и насекомых обусловлена образованием хитин-карбонатного комплекса в результате отложения хитина на карбонате кальция как своеобразной неорганической матрице. Однако твердое роговое вещество этих организмов представляет собой не чистый хитин-карбонат кальция, а более сложную структуру, в которой только поверхностный слой является более или менее чистым хитин-карбонатом кальция, в то время как внутренние слои содержат также белок.

Поэтому для выделения хитина из основных видов сырья – панцирей ракообразных (крабов, омаров, криля), содержащих 20-25% хитина и около 70% карбоната кальция, проводят последовательные операции деминерализации и депротеинизации, включающие обработку измельченных панцирей растворами соляной кислоты и едкого натра с последующей промывкой водой, удалением красящих пигментов обработкой отбеливающими реагентами и липофильных веществ промывкой спиртом и эфиром.

В настоящее время мировое производство хитина и его производных составляет около 3000 т. в год. В то же время большие запасы хитинсодержащего сырья делают принципиально возможным существенное увеличение объемов производства этих полимеров. Повышенное внимание к вопросам рационального использования природных ресурсов, к которым относится хитин, а также широкие возможности использования химических превращений его для получения разнообразных по строению и свойствам материалов делают этот полимер одним из самых интересных и перспективных видов сырья для различных областей применения.

Хитин представляет собой линейный полисахарид, неразветвленные цепи которого состоят из элементарных звеньев 2-ацетамидо-2-дезоксид-*D*-глюкозы, соединенных 1,4-*b*-гликозидной связью:

Имеется, таким образом, аналогия между строением хитина и целлюлозы, однако в отличие от целлюлозы в качестве заместителя у второго углеродного атома элементарного звена имеется не гидроксильная, а ацетамидная группа. При этом макромолекулы нативного (природного) хитина обычно содержат небольшое количество звеньев со свободными первичными аминогруппами.

Большая длина и ограниченная гибкость макромолекул являются предпосылками для образования биополимерами сложных надмолекулярных структур в тканях живых организмов. Для хитина основным элементом такой структуры являются фибриллы — высокоориентированные агрегаты макромолекул диаметром 25-50 нм, в свою очередь состоящие из микрофибрилл диаметром 2,5-2,8 нм. Такая структура обеспечивает выполнение важной биологической функции армирования (повышения механической прочности) содержащих хитин тканей.

Благодаря регулярности строения полимерной цепи хитина формируется высокоупорядоченная структура, обладающая признаками, характерными для кристаллического фазового состояния полимеров. При этом кристаллические области структуры хитина могут существовать в трех кристаллографических (структурных) модификациях, отличающихся расположением молекулярных цепей в элементарной ячейке кристаллита (явление, известное под названием полиморфизма).

Наиболее распространенная модификация (присущая в основном хитину членистоногих, а также некоторых грибов) — α -хитин. Плотная упаковка макромолекул, характерная для элементарной ячейки α -хитина (рис. 1), обеспечивается так называемым антипараллельным их расположением (противоположное направление атомов в расположенных рядом цепях). β -хитин существует в виде относительно неустойчивых кристаллогидратов с параллельным расположением цепей в элементарной ячейке. Наконец, в ячейке γ -хитина имеются две цепи, расположенные параллельно, и одна — антипараллельно по отношению к ним. При этом все три модификации могут существовать в одном организме, что указывает на различие в выполняемых ими биологических функциях.

Простейшее производное хитина - хитозан, аминополисахарид 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, образующийся при деацетилировании хитина.

Транс-расположение в элементарном звене макромолекулы хитина заместителей (ацетамидной и гидроксильной групп) у C(2) и C(3) обуславливает значительную гидролитическую устойчивость ацетамидных групп, в том числе и в условиях щелочного гидролиза. Поэтому отщепление ацетамидных групп удастся осуществить лишь в сравнительно жестких условиях – при обработке 40-49%-ным водным раствором NaOH при температуре 110-140⁰С в течение 4-6 часов. Однако и в этих условиях степень деацетилирования (доля отцепившихся ацетамидных групп в расчете на одно элементарное звено) не достигает единицы (то есть не обеспечивается количественное удаление этих групп), составляя обычно 0,8-0,9.

Как и хитин, хитозан представляет собой аморфно-кристаллический полимер, для которого также характерно явление полиморфизма, причем количество структурных модификаций при переходе от хитина к хитозану увеличивается до 6. Сохранение при этом размеров элементарной ячейки кристаллита вдоль оси макромолекулы на уровне соответствующей характеристики для хитина (103 нм) свидетельствует о том, что конформация макромолекул при переходе от хитина к хитозану существенно не изменяется. В то же время в процессе деацетилирования хитина заметно уменьшается общая упорядоченность структуры (степень кристалличности снижается до 40-50%). Снижение степени кристалличности может быть обусловлено как аморфизацией структуры вследствие внутрикристаллитного набухания при деацетилировании, так и нарушением регулярности строения полимерной цепи в случае неполного отщепления N-ацетильных групп.

Одним из важнейших свойств полимеров, определяющих во многих случаях возможность их переработки и применения, является их растворимость. Именно на использовании растворов ближайшего аналога хитина - целлюлозы основана технология получения волокон, пленок, лаков, загущающих и клеящих композиций. Оценка некоторых свойств растворов полимеров (осмотического давления, вязкости, рассеяния света) позволяет

определить такие важные характеристики, как молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение (соотношение количества макромолекул с различной молекулярной массой). Однако из-за сравнительно высокой жесткости полимерной цепи, значительной интенсивности межмолекулярного взаимодействия хитин растворяется в сравнительно ограниченном количестве растворителей - концентрированных минеральных кислотах (соляной, серной, азотной, фосфорной), безводной муравьиной кислоте, гексафторизопропанолу и гексафторацетоне, растворах хлорида лития в диметилацетамиде. В большинстве этих растворителей происходит деструкция полимера, что затрудняет определение истинного значения молекулярной массы и характера молекулярно-массового распределения. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что выделенный, в частности, из панцирей ракообразных хитин представляет собой высокомолекулярный полимер с молекулярной массой 2-2,5 млн Д (степень полимеризации 10-14 тыс.).

В отличие от хитина получаемый при его дезацетилировании хитозан растворяется даже в разбавленных органических кислотах, например в водном растворе уксусной кислоты. При этом для растворов хитозана, как и других полимеров, характерна существенная зависимость вязкости от концентрации (при увеличении концентрации раствора хитозана в 1-2%-ном растворе уксусной кислоты с 2 до 4% вязкость раствора увеличивается примерно в 30 раз). Появление в каждом элементарном звене макромолекулы свободной аминогруппы придает хитозану свойства полиэлектролита, одним из которых является характерный для растворов полиэлектролитов эффект полиэлектролитного набухания - аномального повышения вязкости разбавленных растворов (с концентрацией ниже 1 г/л) при уменьшении концентрации полимера. Этот эффект является следствием увеличения эффективного объема и асимметрии макромолекул в растворе в результате отталкивания одноименных зарядов, возникающих при протонировании аминогрупп:

Определение значений молекулярной массы хитозана (как по данным светорассеяния, так и вискозиметрии) дает в зависимости от источника и способа выделения величины $0,5-8 \cdot 10^5$ Дальтон. Существенное различие молекулярных масс

хитина и хитозана свидетельствует о протекании на стадии дезацетилирования заметной деструкции полимерной цепи.

Химические превращения хитина и хитозана на протяжении более полувека вызывают большой интерес, в основе которого находится близость функционального состава этих полисахаридов и целлюлозы (наличие в элементарном звене гидроксильных групп), а в случае хитозана также и аминогрупп и возможность получения производных, аналогичных синтезированным ранее соответствующим производным целлюлозы. Среди них разнообразные простые эфиры (метилловые, этиловые, карбоксиметилловые, гидроксиэтиловые) и сложные эфиры неорганических (нитраты, сульфаты, ксантогенаты) и органических (ацетаты) кислот. Наличие в молекуле хитозана свободных аминогрупп и возможность их защиты в условиях проведения реакции явились предпосылкой для синтеза избирательно замещенных производных, например по схеме (4):

Образование при взаимодействии аминогрупп хитозана (4.1) с альдегидом основания Шиффа (4.2), связь в котором устойчива в щелочной среде, обеспечивает возможность о-алкилирования, после проведения которого защитную группировку легко удаляют при действии кислоты. Продукт деструкции (4.4) не содержит, таким образом, алкильных групп у атома азота элементарного звена. Этот принцип предварительной защиты функциональных групп, которые не должны участвовать в реакции, был использован и для синтеза избирательно N-замещенных производных хитозана, в частности N-карбоксиметилхитозана.

1.2.1. Особые характеристики строения хитозана

Хитозан, один из самых распространенных биополимеров в природе, относится к классу аминопалисахаридов и обладает рядом уникальных свойств, благодаря чему находит широкое применение в различных областях народного хозяйства. Отсутствие выраженной субстратной специфичности хитозана означает примерно одинаковую способность связывать как гидрофильные, так и гидрофобные соединения. Кроме того, у хитозана были обнаружены ионообменные, хелатообразующие и комплексообразующие свойства. В экспериментах на животных

показано, что токсичные свойства хитозана проявляются лишь при доведении ежедневной дозы препарата до 18 г/кг. Установлено, что безопасно введение в ежедневный рацион крыс до 5% хитозана [11].

Опубликовано большое число работ, связанных с изучением различных аспектов физиологической активности хитозанов. Показана их антибактериальная, противовирусная и иммуностимулирующая активность.

Хитозан оказывает комплексное действие на различные органы, складывающееся из резорбтивных эффектов (т. е. наступающих в результате всасывания хитозана), местных эффектов на поверхности слизистой оболочки и действия в просвете желудка и кишечника.

Хитозан обладает высокой реакционной способностью – вступает в реакцию карбоксиметилирования, сульфатирования, ацилирования, что дает возможность использовать его в виде ряда производных с новыми свойствами – биосовместимостью с живыми тканями (не вызывает аллергических реакций и отторжения); биodeградируемостью (разлагается под действием ферментов); биоинертностью (нетоксичен, легко выводится из организма); бактериостатичностью (тормозит рост и размножение бактерий). Функциональные свойства хитозана перспективны для использования в различных областях промышленности и медицины. Например, свойство пленкообразования хитозана может быть использовано для получения мембран, различных покрытий и т.п. Волокнообразующие свойства хитозана используются для получения различных нитей и бактерицидных тканей. Способность к комплексообразованию позволяет получать сорбенты, детоксиканты. Биологически активные свойства хитозана лежат в основе получения адаптогенов, бактерицидов, лекарственных средств, пищевых добавок и т.д.

Благодаря своей уникальной поликатионитной фибриллярной структуре, хитозан обладает хорошей адгезией; способностью поглощать холестеринный комплекс низкой плотности; способностью к коагуляции (прекращению кровотечения); иммуностимулирующей активностью (препараты, созданные на его основе повышают защитную способность организма, оказывают антисклеротическое и противоопухолевое действие).



Однако, во всех этих исследованиях используют хитозан, получаемый из панцирных ракообразных. Исследование и применение хитозана на основе хитина, выделяемого из местного сырья – куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* – является в этом плане перспективным и обнадеживающим, поскольку сырье является отходом, ежегодно накапливаемым в Узбекистане в количестве 10-15 тыс.т при производстве шелка.

Получение хитозана (ХЗ) в порошкообразном виде является весьма удобным продуктом для приготовления биологически активных систем растворов, смесей, комплексов, композитов и т.п. [12-21]. Данные системы в зависимости от морфологии порошков, степени деацетилирования (СДА) и растворимости (Р) хитозана могут представлять собой молекулярно-дисперсные (МД) и/или коллоидно-дисперсные (КД) жидкости, которые сравнительно ярко различаются по поведением в потоке [17-21]. Поэтому, очень важно изучение поведения таких дисперсных систем хитозана при наличии течения, поскольку, возможно структурное и фазовое превращение, обусловленное деформационным действием градиента скорости потока. Настоящая работа выполнена в этом аспекте, выбрав в качестве объектов исследований порошкообразные частицы (средний размер 100 мкм) образцов хитозана, различающиеся по степеням деацетилирования (СДА = 30, 62, 78, 95 %).

1.2.2. Применение хитина, хитозана и их производных

Как уже указывалось, хитин и хитозан по своему строению близки к целлюлозе – одному из основных волокнообразующих природных полимеров. Естественно поэтому, что, как и целлюлоза, эти полимеры и их производные обладают волокно- и пленкообразующими свойствами. Благодаря биосовместимости с тканями человека, низкой токсичности, способности усиливать регенеративные процессы при заживлении ран, биodeградируемости такие материалы представляют особый интерес для медицины.

При лечении гнойных и ожоговых ран широкое применение приобрели ферменты, эффективность использования которых может быть повышена за счет их включения в структуру волокон и губок. Такие полимеры, как хитин, хитозан,

карбоксиметилхитин, благодаря широкому набору функциональных групп обеспечивают возможность образования между полимером-носителем и ферментом связей различной прочности, что создает предпосылки для регулирования активности и стабильности фермента, скорости его диффузии в рану.

В медицине для лечения и профилактики тромбозов используется природный антикоагулянт крови – гепарин, по химическому строению являющийся смешанным полисахаридом. Наиболее близкий его структурный аналог – сульфат хитозана также обладает антикоагулянтной активностью, возрастающей при увеличении степени сульфатирования. Возможность реализации синергического эффекта (усиления активности гепарина при введении добавок сульфата хитозана) делает это соединение перспективным для создания лекарственных препаратов антикоагулянтного и антисклеротического действия.

N- и O-сульфатированные производные частично дезацетилированного карбоксиметилхитина не только препятствуют свертыванию крови благодаря селективной адсорбции антитромбина, но и резко уменьшают интенсивность деления раковых клеток.

Еще одна возможность использования хитина, хитозана и их производных (карбоксиметилхитина, карбоксиметилхитозана, сукцинил-хитозана) – создание биodeградируемых носителей фармацевтических препаратов (антибиотиков, противовирусных, противоопухолевых и антиаллергенных препаратов) в виде пленок (мембран). Применение таких пленок создает условия для выделения лекарственных средств, обеспечивая эффект пролонгирования их действия.

1.2.3. Комплексообразование хитозана и поликомплексы на его основе

Образование комплексов полимерными лигандами с различными металлами находит все более широкое применение в аналитической химии, хроматографии, биотехнологических процессах. Полимерные комплексообразователи, в том числе хитин, хитозан и их производные, например карбоксиметилловые эфиры, могут рассматриваться как реальная альтернатива

традиционным методам очистки сточных вод промышленных предприятий от соединений металлов, используемых для нанесения защитных покрытий (никель, хром, цинк), а также от таких металлов, как ртуть и кадмий, способных аккумулироваться живыми организмами. Наличие электронодонорных амино- и гидроксильных групп, широкие возможности введения различных ионогенных групп кислотного и основного характера делают производные хитина и хитозана весьма перспективными для использования в хроматографии при разделении и очистке биологически активных соединений (нуклеиновых кислот и продуктов их гидролиза, стероидов, аминокислот).

В фотографических процессах, связанных с быстрым проявлением изображения, используют такие важные характеристики хитозана, как его пленкообразующие свойства, поведение в системах, содержащих желатин и комплексы серебра, обеспечивающее отсутствие поперечной (в слоях пленки) диффузии красителя, оптические характеристики полимера.

Весьма перспективно использование хитозана в бумажной промышленности: благодаря большей прочности при водных обработках ионных связей, образующихся при нанесении хитозана на целлюлозное волокно при формировании бумаги, по сравнению с существующими в обычной бумаге водородными связями заметно возрастает прочность бумажного листа, особенно в мокром состоянии. При этом одновременно улучшаются и другие важные свойства (сопротивление продавливанию, излому, стабильность изображения).

В последнее время все большее внимание уделяется исследованиям процессов образования, изучению свойств и возможностей практического применения особого класса продуктов химических превращений полимеров – интерполимерных комплексов. Эти соединения, образующиеся при взаимодействии макромолекул противоположно заряженных полиэлектролитов, характеризуются высокой гидрофильностью, что позволяет использовать их в качестве эффективных флокулянтов, структурообразователей, а в виде пленок в качестве полупроницаемых мембран и покрытий, в том числе в медицине.

Использование в качестве компонента интерполимерного комплекса сравнительно жесткоцепного хитозана, способного

благодаря наличию ионогенных групп к образованию межмолекулярных ион-ионных и ион-дипольных связей, обеспечивает возможность улучшения физико-механических свойств получаемых пленок. Одним из направлений успешного использования таких пленок могут быть первапорационные процессы разделения водно-органических смесей. Так, пленка на основе интерполимерного комплекса хитозан - полиакриловая кислота в процессе разделения методом первапорации водно-изопропанольной смеси не уступает по транспортным характеристикам пленкам из традиционных материалов (ацетат целлюлозы, поливиниловый спирт), заметно превосходя их по селективности [22-26].

Заметную роль в жизни микроорганизмов, растений и животных играют хитиновые соединения. Плотные наружные покровы тела многих насекомых, ракообразных, червей в своем составе имеют хитин. Кроме того, хитин содержится в клеточной стенке дрожжей, водорослей и грибов.

Хитин был открыт в 1811 году (Н. Braconnot, А. Odier). В 1859 году ученым удалось выделить из хитина новое вещество – хитозан, отделив кальций и белки. Хитозан (поли-(1-4)-2-амино-2-дезоксиглюкан) является частично дезацетилированным производным хитина.

Биологически активные свойства хитина и его производного – хитозана – начали изучаться в 40-50-х годах XX века. Проведенные во всем мире исследования показали уникальные сорбционные свойства хитозана: отсутствие выраженной субстратной специфичности этого вещества, ионообменные, хелатообразующие и комплексообразующие свойства. В дальнейшем была показана антибактериальная, антивирусная и иммуностимулирующая активность.

О большом интересе к проблемам изучения этого биополимера свидетельствуют восемь международных конференций по хитину и хитозану: Япония (1982), Норвегия (1988), США (1991), Польша (1994), Франция (1997) и др. В России за период с 1983 по 2003 год были посвящены семь конференций, а в 2000 году – создано Российской Хитиновое Общество, объединившее более 50 региональных отделений.

Уникальные свойства хитина и хитозана привлекают внимание большого числа специалистов самых разных

специальностей. В настоящее время известно более 70 направлений их использования: медицина, пищевая промышленность, косметология, сельское хозяйство и др.

В медицине используют такие свойства хитозана, как способность снижать уровень холестерина в крови, иммуномодулирующее действие, успокаивающее действие на центральную нервную систему, ранозаживляющее, противоожоговое, антибактериальное и противоопухолевое действие. Волокна из хитина используют в качестве хирургических нитей.

В пищевой промышленности хитозан находит применение в качестве диетического волокна, эмульгатора, загустителя и т.д. Он используется для очистки растительных соков.

Хитин, хитозан и его производные способны образовывать прочные хелатные связи с металлами, селективно извлекать ионы ртути, кобальта, золота и других металлов из сточных вод и из морской воды. Высокая радиационная устойчивость дает возможность концентрировать отходы ядерного топлива.

Использование хитозана в сельском хозяйстве представляет особый интерес. Хитозан используется для гранулирования удобрений, как добавка к корму птиц для увеличения их привеса.

Хитиновые соединения играют заметную роль в жизни микроорганизмов, растений и животных. При этом нередко они не образуются внутри организма, но при контакте с ними могут быть индуцированы биохимические реакции, приводящие к усилению его защитной функции. Уровень активности хитинолитических ферментов в результате контакта растения с хитиновыми продуктами может возрасти в сотни раз (Максимов и др., 1992). Индуцируется целый метаболический каскад с участием многих белков, в том числе литических ферментов (хитиназы, р-1,3-глюканазы и др.).

Все области применения препаратов основаны на уникальной биосовместимости этих полимеров с живыми клетками и их биологической активности, выраженных в способности индуцировать болезнестойчивость живых растительных клеток за счет образования в них хитин-хитозанового барьера против хитинсодержащих патогенов, оказывать стимулирующее рост действие за счет усиления

процессов лигнификации, повышать устойчивость растений к неблагоприятным факторам среды по механизму, схожему с откликом клеток на действие патогена и т.д. (Куприна, Няникова, Водолажская, 2002).

По данным Т.А. Евстигнеевой, Н.А. Павловой, С.Л. Тютерева (2012), низкомолекулярный хитозан и салициловая кислота проявляют как лечебное, так и защитное (индуцирующее устойчивость) действие против вируса Y картофеля, особенно при совместном (0,1% раствор салициловой кислоты в 0,1% растворе хитозана) применении.

Исследованиями Э. В. Поповой (1995), Л. Ю. Юдкина и С. А. Тарлаковского (1995), М. С. Якубчика и др. (1995), А.П. Бойко (2000) установлено положительное действие хитозана на болезнеустойчивость растений ячменя, пшеницы, томата, огурца и картофеля. При комбинированной обработке семян зерновых и опрыскивании наблюдалось снижение распространения и развития корневых гнилей (*Fusarium* spp., *Bipolaris* spp.), темной бурой и сетчатой пятнистостей (*Bipolaris sorociniana*, *Drechslera teres*), септориоза (*Septoria nodorum*), пыльной головни (*Ustilago nuda*), бурой ржавчины (*Puccinia recondita*), оливковой плесени (*Cladosporium herbarum*) и альтернариоза (*Alternaria tenuis*), что приводило к повышению урожая на 10-30 % (Максимов и др., 1992; Юдкин, Тарлаковский, 1995).

Защитное действие индуктора хитиновой природы может осуществляться не только путем прямого воздействия на растение. В последние годы на практике начинают использовать внесение хитина в почву для борьбы с гнилями и нематодами (Максимов и др., 1992; Удалова и др., 1995; Доброхотов, 2000). В этом случае хитин индуцирует рост микроорганизмов, синтезирующих хитиназу, которая подавляет развитие патогена. Это влияние индуктора на защиту растений осуществляется через экосистему.

Все вышесказанное [27-32] говорит о высокой перспективности применения хитозана, его производных и хитозановых технологий в защите растений.

В результате многочисленных исследований к настоящему времени выявлены следующие биологические эффекты хитозана:

• гипополидемический и гипохолестеринемический (связывает и выводит из организма избыток жиров и холестерина);

- гепатопротекторный (снижает нагрузку на печень);
- регулирует кислотность желудочного сока, обладает противовоспалительным действием;
- антитоксический (связывает и выводит из организма токсичные элементы и кишечные токсины);
- радиопротекторный (связывает и выводит радиоактивные изотопы);
- иммуностимулирующий (стимулирует ряд функций иммунной системы, повышает устойчивость организма к инфекциям);
- антиоксидантный (нейтрализует токсичные перекисные соединения);
- антибактериальный и противовирусный (угнетает активность ряда микроорганизмов, защищает организм от некоторых вирусных инфекций);
- регенерирующий (стимулирует заживление ран, язв, ожогов).

В растворе сывороточных белков хитозан связывает β -лактоглобулин и другие белки, образуя при этом нерастворимый комплекс. Показано, что основной вклад в процесс формирования нерастворимого комплекса хитозан-белки вносят силы электростатического взаимодействия. Применение различных форм хитозана гранулированной, губчатой и его растворов при переработке молочной сыворотки дает возможность выделить из нее до 90% белка. Полученный белок может быть использован в качестве добавки, повышающей биологическую ценность пищевых продуктов. При этом сам хитозан после регенерации может быть вновь использован в реакции [33-34].

Изучение процесса взаимодействия хитозана с белками молочной сыворотки проводили путем добавления раствора хитозана, в концентрации 0,5 мг/мл, к 1% раствору сывороточных белков при рН 6. Хитозан, связываясь с белками, образовывал нерастворимый белково-полисахаридный комплекс, при этом увеличение оптической плотности при 470 нм происходило в течение 2/мин, после чего достигало максимума и

в дальнейшем оставалось постоянным. С целью отделения образовавшихся нерастворимых частиц, раствор сывороточных белков, смешанный с хитозаном, был подвергнут центрифугированию в течение 10 мин при 9000 об/мин. Проводился электрофоретический анализ белков сыворотки молока, входящих в состав нерастворимого комплекса с полисахаридом. Результаты исследований показали, что основными белками, связанными с хитозаном, являются β -лактоглобулин, α -лактальбумин, БСА-Лактоферрин и некоторые минорные белки участия в образовании комплекса не принимают.

Было установлено количество полисахарида, необходимого для наиболее полного извлечения основных белков сыворотки молока. Для этого хитозан ММ 200 кДа в различной концентрации (0,05- 0,4 мг/мл) добавляли к раствору сывороточных белков при рН 6,2, после чего был проведен электрофоретический анализ осадка. Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальное связывание β -лактоглобулина и других сывороточных белков с хитозаном наблюдается при содержании полисахарида в реакционной среде, 5 мг/мл. При этом в осадок переводится 90% белка. При последующем увеличении содержание хитозана в растворе количество образовавшегося осадка значительно снижается. В случае, когда количество хитозана в 1% растворе сывороточных белков превышает 3 мг/мл, нерастворимый хитозан-белковый комплекс не образуется. Вероятно, при избытке полисахарида не все функциональные группы хитозана участвуют в процессе взаимодействия с белками, поэтому такой комплекс теряет способность к седиментации. На связывание белков с хитозаном могут оказать влияние ряд факторов. Их изучение представляет интерес не только с точки зрения понимания фундаментальных механизмов, лежащих в основе взаимодействия макромолекул, но и с практической- подбора оптимальных условий для получения белковых препаратов. Одним из таких факторов является молекулярная масса хитозана, в зависимости от которой может изменяться эффективность образования нерастворимого хитозан-белкового комплекса. В результате экспериментов установлено, что, независимо от молекулярной массы используемого хитозана, наиболее полное выделение β -

лактоглобулина происходит, когда концентрация полисахарида в реакционной смеси составляла 5 мг/мл. При добавлении хитозана в концентрации 5мг/мл в 1% раствор сывороточных белков в 1М буфере при рН 6,2 эффективность образования нерастворимого комплекса хитозан- β , лактоглобулин увеличивается с ростом молекулярной массы хитозана от 0,5 до - 1 кДа. В целом, высокомолекулярный хитозан наиболее эффективно связывает β -лактоглобулин и другие белки сыворотки молока.

Участие ионогенных групп в формировании нерастворимого комплекса хитозан- β -лактоглобулин можно подтвердить, путем изменения ионной силы раствора. Полученная с использованием криотехнологий [35], губчатая форма хитозана имела степень набухания геля, 250,5% и удерживала до 3000% сыворотки. - Использование губчатой формы хитозана в качестве сорбента для выделения белков из молочной сыворотки методом колоночной хроматографии позволяет вести хроматографический процесс с высокой скоростью, достигающей 200 мл/час. При этом сорбент проявлял высокую селективность и большую емкость по белку.

Проведена работа [36] с целью разработать технологии получения пленочных и композиционных материалов на основе хитозана с повышенными функциональными свойствами.

Автором разработана [37-39] технология получения хитозановых плёночных материалов с использованием трехкомпонентной растворяющей системы, позволяющей интенсифицировать процесс формования плёнки за счёт сокращения времени испарения растворителя.

Получены пленки на основе хитозана и спиртосодержащего растворителя, характеризующиеся высокой пористостью (58-63%) и проницаемостью (48-60 л/м²•мин), а также хорошей механической прочностью, которые могут быть рекомендованы для использования в мембранных технологиях.

Разработаны пленочные материалы медицинского назначения на основе хитозана, модифицированного наночастицами серебра. Определен методом динамического светорассеяния средний размер частиц, который близок к 70 нм.

Изучены структурные особенности серебросодержащих хитозановых плёнок методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Установлено равномерное распределение частиц серебра, обеспечивающее структурную гомогенность модифицированной пленки. Отмечены характерные изменения спектральной картины хитозана, содержащего частицы серебра, свидетельствующие об их участии в формировании структуры пленки.

Из полученных результатов видно, что степень сшивки у полихитозанакриламида, полученного с использованием раствора хитозана в акриловой кислоте в 9 раз выше, чем у чистого полиакриламида, что подтверждает сделанный ранее вывод об активном участии хитозана в формировании надмолекулярной структуры модифицированного полиакриламида.

Исследованы особенности полимеризации акриламида в присутствии растворов хитозана в уксусной и акриловой кислотах, молекулярные характеристики и химический состав модифицированного полимера. Установлено, что введение хитозана в полимеризующуюся систему приводит к увеличению степени сшивки синтезируемого полиакриламида. На основании этого и данных ИК-спектроскопии предложен механизм взаимодействия в системе полиакриламид-хитозан.

Исследование морфологии серебросодержащих плёнок методом электронной микроскопии показало, что структура их гомогенна. По данным динамического светорассеяния средний размер частиц серебра составляет около 70 нм. Форма частиц близка к сферической, поскольку они слабо рассеивают свет в скрещенной поляризации. Режим поляризационно-интерференционного контраста свидетельствует об изотропности среды. В режиме темного поля видны светящиеся равномерно распределенные наночастицы и темные точки частиц (агрегатов) субмикронных размеров.

В работе [40] рассмотрены два альтернативных подхода к получению на поверхности биомедицинских устройств антиадгезивных наноразмерных функциональных покрытий, содержащих ионогенные полисахариды: 1) ковалентная иммобилизация хитозана и 2) формирование мультислоев полиэлектролитных комплексов хитозана и каррагинанов.

Предложен новый способ получения ковалентно привитых покрытий хитозана на твердых поверхностях с якорными слоями полиглицидилметакрилата и сополимеров малеинового ангидрида. Исследованы особенности формирования мультислоев с участием каррагинанов в разных конформационных состояниях, оптимизированы условия получения покрытий с контролируемой архитектурой, и обоснован механизм экспоненциального роста мультислоев. В режиме контактной адгезии исследованы антимикробные и антиадгезивные свойства полученных покрытий. На примере бактерий *Enterococcus faecalis* показано, что хитозансодержащие покрытия позволяют значительно снизить бактериальную адгезию, при этом мультислои обеспечивают снижение адгезии в 50–100 раз, а менее гидратированные ковалентно привитые покрытия – в 10–20 по сравнению с исходным субстратом.

Применение биополимеров позволяет создавать не только биологически активные препараты, материалы для капсулирования лекарств, но и важные технические полимерные материалы – сорбенты, флокулянты, добавки к буровым растворам, биоразлагаемые упаковочные материалы и др. Менее исследовано создание и применение биополимеров для создания конструкционных материалов и покрытий (за исключением материалов на основе целлюлозы). Одним из наиболее перспективных для решения указанных проблем является хитозан, получаемый различными способами из природного биополимера хитина.

Хитозан считается перспективным биоматериалом будущего; интерес к нему связан с уникальными физиологическими и экологическими свойствами, такими как биосовместимость, биодеструкция, физиологическая активность при отсутствии токсичности, доступность сырьевых источников, в том числе местные, для его получения.

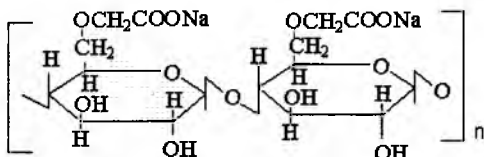
Поскольку биополимеры, и хитозан в том числе, обладают большей способностью к межмолекулярным взаимодействиям, то одним из наиболее эффективных способов улучшения их характеристик является образование полимолекулярных комплексов (ПМК) с другими биополимерами и полярными синтетическими полимерами.

В то же время полимолекулярные комплексы хитозана особенно в твердом состоянии недостаточно изучены.

1.3. Na-Карбоксиметилцеллюлоза: получения, структура и свойства

1.3.1. Общая характеристика Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ)

Данный простой эфир целлюлозы - Na-КМЦ имеет общей вид [41]



Наибольшее практическое значение имеет натриевая соль, которая, как и КМЦ, представляет собой белое твердое вещество с насыпной массой 400-800 кг/м³; плотность соли 1,59 г/см³. Растворимость Na-КМЦ в щелочах или в воде определяется степенью этерификации целлюлозы и условиями растворения. Получают К. взаимодействием целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или (в производстве Na-КМЦ) с её натриевой солью в присутствии NaOH.

Na-КМЦ применяют для стабилизации глинистых суспензий, используемых при бурении нефтяных и газовых скважин; как добавку к моющим веществам, препятствующую ресорбции загрязнений из моечного раствора на ткани; для шликтования нитей основы и как загуститель печатных красок; в качестве флотореагентов; для повышения пластичности керамической массы и прочности изделия "сырца"; для регулирования реологических свойств цементных суспензий.

Na-КМЦ-Анионный полиэлектролит. Хорошо растворяется в воде. Вязкость растворов Na-КМЦ зависит от pH. Хорошо связывает воду, растворы устойчивы по отношению к одновалентным солям. Широко используется в рецептурах зубных паст, диспергатор и стабилизатор в декоративной косметике, желирующая добавка в кремах для массажа и бритья.

Эфир целлюлозы, продукт ее взаимодействия с монохлоруксусной кислотой. Белое порошкообразное вещество

требуемой вязкостью растворов. Исследовано влияние количества $\text{Co}(\text{II})$ продолжительности и температуры на стадии мерсеризации целлюлозы на процесс получения и свойства КМЦ. Установлено, что ионы Co^{+2} , являющиеся кТ окислительного расщепления целлюлозы и вводимые на стадии мерсеризации, позволяют получать КМЦ с требуемой вязкостью [51].

В работе дан развернутый обзор закономерностей процесса получения карбоксиметилловых эфиров целлюлозы и крахмала [52].

1.3.2. Свойства Na-карбоксиметилцеллюлозы в растворах

Методами спектра мутности, вискозиметрии и реологии изучены структурные и вязкостные характеристики механически обработанных и исходных растворов полимеров в интервале температур 293-318 К. Показано возможность совмещения систем ГОЭЦ и Na-КМЦ во всем диапазоне соотношения компонентов с образованием стабильных однородных растворов. На основании температурных зависимостей вязкости были рассчитаны термодинамические параметры вязкого течения исходных и механически обработанных водных растворов полисахаридов. Обнаружено, что вязкостные свойства, как индивидуальных растворов полимеров, так и их смесей зависят от скорости вращения и конструкции ротора активатора. Увеличение скорости вращения ротора от 200 до 2000 об/мин. приводит к незначительному уменьшению значений вязкости, что свидетельствует о протекании слабых деструктивных процессов в растворах. При этом механохимическое воздействие способствует изменению параметров микрогетерогенности (уменьшение размера частиц и увеличение числа их в см^{-1}) обработанных раствором полимеров [53].

Исследовано влияние циклического имина (ЦИ) как функциональной добавки на реологические, диспергирующие и термостабильные свойства полимерсодержащих композиций на основе Na-КМЦ. Показана возможность изменять путем введения ЦИ вышеуказанные характеристики бинарных композиций на основе Na-КМЦ [54].

Исучено методом ТМС молекулярного и фазового состава КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины, поначало, что фазовый состав КМЦ значительно зависит от способа карбоксиметилирования, а её молекулярно-массовое распределение — от температуры процесса карбоксиметилирования древесины [55].

Методом масс-спектрометрии исследовано влияние наполнителя на термодеструкцию Na-КМЦ. Установлено снижение термостабильности полимера в присутствии наполнителя [56].

Методами рентгеноструктурного анализа исследовали образование межмолекулярных связей между полярными группами карбоксиметилцеллюлозы и поливинилпирролидона или поливинилспирта. Рассмотрено образование гетерогенной микроструктуры в смесях этих веществ [57].

Лабораторные исследования показывают, что высокоинтенсивное воздействие в дезинтеграторной установке на КМЦ и крахмал положительно влияет на фильтрационные свойства раствора и позволяет сократить расход реагентов. При этом механохимическая активация составляющих компонентов в дезинтеграторной установке позволяет получить буровые растворы с КМЦ и крахмалом со сравнительно низкой концентрацией глинистой фазы и улучшенными фильтрационными свойствами. Механохимическая активация в дезинтеграторной установке за счет повышения адсорбционно-химической активности, как глинистых частиц, так и реагентов стабилизаторов и водной среды со всеми присутствующими ингредиентами позволяет снизить расход всех компонентов. Анализ результатов лабораторных исследований по изменению структурно-механических и фильтрационных свойств буровых растворов в результате механохимической активации их в дезинтеграторе показывает, что большое значение имеет выбор оптимального режима работы дезинтегратора, при котором будет получен максимальный эффект при наименьших затратах энергии на обработку. Рассматривая результаты изменений стабилизирующих свойств реагентов, можно отметить, что максимальное снижение фильтрации соответствует режиму работы дезинтегратора 11000-12000 об/мин для КМЦ и крахмала [58].

Изучено влияние механических воздействий на реологические свойства растворов крахмала и Na-КМЦ, а также их смесей с различным соотношением компонентов. Механическую обработку полимерных систем осуществляли в коллоидно-кавитационном аппарате, в котором материал, проходя в тонком кольцевом зазоре между ротором и статором, подвергается действию высокоскоростного сдвига (градиент скорости сдвига – $10 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$). Определены параметры, характеризующие упругие (обратимые) и пластические (необратимые) деформации в растворах полимеров. Показано, что механическая активация различным образом влияет структурно-механические характеристики растворов индивидуальных полисахаридов. Модуль упругости и коэффициент вязкости раствора крахмала снижаются, а раствора Na-КМЦ – возрастают [59].

Варьируя количество введенного в водный раствор метилцеллюлозы другого полимера (в частности, карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации) можно изменять реологические свойства растворов и условия гелеобразования в растворах, а также получать пленочные смешанные материалы, в которых полимеры могут быть совместимыми и несовместимыми [60].

Изучено влияние механической обработки в условиях воздействия высоких напряжений сдвига на процессы структурообразования и вязкостные свойства растворов производных целлюлозы [61].

Целью исследования [62] явилось изучение процесса образования полиэлектролитного комплекса Na-КМЦ с низкомолекулярными соединениями. Объектами исследования служили водные растворы Na-КМЦ (3% масс.). В качестве структурирующих добавок были выбраны глицерин, пентадиаль, полиэтиленгликоль, концентрация которых в растворе полимера варьировалась от 0,01 до 0,1 % масс. В водных растворах Na-КМЦ проявляет свойства слабого полиэлектролита, константа диссоциации которого оценивается величиной $pK_a \approx 4$. Кислотные свойства выбранных добавок характеризуются значительно более низкими значениями $pK_a \approx 14-16$. Поэтому можно полагать, что в водных растворах происходит кислотно-основное взаимодействие между макромолекулой полимера и

низкомолекулярными соединениями. Исследования реологических свойств водных растворов Na-КМЦ с добавками низкомолекулярных соединений показало значительное влияние химической природы и концентрации структурирующих добавок на вязкость растворов Na-КМЦ в смешанном растворителе. Методом ИК-спектроскопии подтверждено образование полиэлектролитных комплексов Na-КМЦ с низкомолекулярными соединениями. С изменением природы соединения в ИК-спектрах образцов пленок, сформованных из водных растворов Na-КМЦ, наблюдается значительное смещение и уширение полос поглощения функциональных групп полимера, которое, вероятно, обусловлено образованием водородных связей между макромолекулами полимера и растворителя.

Установлено, что спецификой водных растворов Na-КМЦ и (метилоксипропилцеллюлозы) МОПЦ является наличие экстремума вязкости при соотношении полимеров 80:20 % (масс) и при обработке раствора МОПЦ в активаторе роторно-импульсного типа со скоростью 300 об/мин. Высказано предположение, что причиной повышения вязкости растворов является увеличение размеров клубков макромолекул МОПЦ в результате улучшения термодинамического качества растворителя в первом случае и их растяжения во втором. Плёнки, сформированные из растворов, характеризующихся аномально высокими значениями вязкости, обладают повышенной прочностью и эластичностью [63].

Исследованы вязкостные и тиксотропные свойства 2,5%-ных смешанных водных растворов, содержащих гидроксипропилгуар (ГПГ) и КМЦ в различных соотношениях. Вязкость растворов измеряли при 20⁰С и при различных скоростях сдвига. При массовой доле ГПГ 0,87 обнаружен синергизм вязкости растворов, величина которой при нулевой скорости сдвига составляет 168,57 Па·с, в то время как вязкость раствора ГПГ и КМЦ при этой концентрации составляла соответственно 3,386 и 98,65 Па·с. Растворы смесей обладают повышенными тиксотропными свойствами, а синергизм и тиксотропии растворов обнаружен при массовой доле ГПГ 0,67 [64].

Методом планирования эксперимента исследована привитая сополимеризация акриламида (АМ) к КМЦ (300-600 мг/л) при 20-40 °С и pH 7-9. Найдены оптимальные параметры прививки:

концентрация АМ 20 %, концентрация КМЦ 300 мг/л, соотношение КМЦ: АМ=1:4, температура 40 °С, рН=8. Наиболее сильное влияние на процесс привитой сополимеризации оказывает рН и соотношение реагентов [65].

Карбоксиметилцеллюлозу со степени замещения 0,58 обрабатывали 0,001-1 М растворами NaOH, после чего образцы КМЦ очищали с помощью диализа и исследовали методами УФ- и УФ-резонансной Раман-спектроскопии (УФРС) при экстинкции 244 нм. Максимум УФ-абсорбции при длине волны 265 нм и сигнал на спектре УФРС в области 1650 см⁻¹ свидетельствуют об образовании α , β - сопряжённых концевых альдегидных групп в КМЦ, образовавшихся через β -элиминирование. Интенсивная полоса на спектре УФРС в области 1650 см⁻¹ является доказательством превращения α , β -сопряжённых концевых альдегидных групп в стабильные ароматические структуры [66].

Методами потенциометрии и УФ- и визуального ТТ исследовали образование комплексов КМЦ в водных растворах с Cu²⁺, Vo²⁺, Mo⁶⁺. Рассчитаны логарифмы констант связей образовавшихся комплексов (для Cu-КМЦ 8,5, а для КМЦ - Vo²⁺ 9,1). Методом ИКС показано, что у твёрдых комплексов, выделенных из растворов, снижается интенсивность поглощения полос OH- и COOH-групп. Полученные комплексы имеют более высокую термостабильность, чем КМЦ [67].

Цель работы состояла в изучении кинетики реакции карбоксиметилирования целлюлозы в суспензионной среде. Были получены экспериментальные данные зависимости степени превращения карбоксиметилцеллюлозы от времени проведения процесса при различных температурах. Реакцию проводили с предварительно активированной в течении 1 ч. при 25⁰С 30%-ым водным раствором едкого натра целлюлозой, в среде пропанола-2 при мольном соотношении Ц-ОН:NaOH:Na-MXУК=2:8:1. Анализ продуктов на содержание карбоксиметильных групп (КМГ) проводили с помощью кондуктометрического титрования. Как следует из полученных данных с повышением температуры происходит увеличение содержания КМГ в модифицированной целлюлозе. Однако с увеличением продолжительности реакции с 5 до 50 мин.

содержание КМГ в карбоксиметилцеллюлозе увеличивается, а с 60 до 90 минут уменьшается [68].

С точки зрения автора [69], значимость карбоксиметилирования будет далее возрастать, учитывая все большее внимание к использованию возобновляемых сырьевых источников; при этом, с одной стороны, будут продолжаться исследования этого процесса. С другой стороны, полисахариды обладают уникальной структурой, синтезируемой природой, что обеспечивает превосходную основу для разработки передовых и высокотехнологичных продуктов для настоящих и будущих направлений их применения. Они включают возможность получения весьма экзотических (а следовательно, дорогостоящих) производных карбоксиметилированных полисахаридов, которые можно будет применять в области, связанной с концепцией распознавания на молекулярном уровне, а именно: в самоорганизующихся надмолекулярных системах; в нано-структурах; в материалах, чувствительных к внешнему воздействию (материалы «с памятью»); в сенсорных датчиках и хиральных матрицах – все эти возможности обусловлены их биологическими свойствами.

1.4. Интерполимерные комплексы

1.4.1. Интерполимерные комплексы на основе полисахаридов

Продукты реакции взаимодействия между химически комплементарными полимерами, т.е. такими полимерами, функциональные группы которых обладают сродством друг к другу, а их геометрическое строение не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмолекулярных связей в расчете на цепь, получили название интерполимерных комплексов (ИПК). При этом реакционные группировки могут располагаться как в основной цепи, так и в боковых группах, а также на поверхности глобулярных или других частиц. В качестве основных сил, стабилизирующих ИПК-системы, могут выступать: водородные связи (комплексы поликарбоновых кислот с поливинилпирролидоном, поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем), вандерваальсовы взаимодействия (стереокомплексы иго- и синдиотактического полиметилметакрилатов),

донорно-акцепторные взаимодействия (комплексы с переносом заряда).

Учитывая большие потенциальные возможности хитозана, актуальным представляется исследование полимолекулярных комплексов хитозана с другими синтетическими полимерами и биополимерами.

В работе [30] изучены научные закономерности получения полимолекулярных комплексов хитозана с синтетическими и биополимерами – поливиниловым спиртом, метилцеллюлозой, белками молочной сыворотки и желатином. Показано, что исследуемые комплексы обладают повышенной огнестойкостью и сорбционной способностью к ионам металлов и органическим соединениям. Проведено компьютерное моделирование конформационных и геометрических характеристик полимолекулярных комплексов. Показано, что процесс сорбции ионов металлов и органических веществ происходит в макромолекулярных полостях частиц ПМК.

Установлены закономерности поведения материалов на основе полимолекулярных комплексов при различных эксплуатационных воздействиях, что позволяет получать полимерные сорбенты, покрытия и пленки с повышенной эффективностью.

На основе полимолекулярных комплексов разработаны сорбенты для очистки воды от ионов металлов, нефтепродуктов, токсичных органических веществ и извлечения белков из молочной сыворотки. Полученные пленки из полимолекулярных комплексов способны долгое время удерживать воду (до 85 %), при этом их прочностные показатели не уступают чистому хитозану, а горючесть снижается в 1,3 раза. Материалы на основе ПМК могут быть использованы в качестве огне- и теплозащитных покрытий, особенно в условиях повышенных требований к токсичным показателям.

Специалисты Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, НИИ общей патологии и патофизиологии РАМН и Московского государственного текстильного университета имени А.Н.Косыгина предложили метод получения полимерных композиций на основе водорастворимого производного хитина, содержащего наночастицы серебра.

Из этого материала можно изготавливать пленочные покрытия для лечения ран.

Природные полисахариды хитин и хитозан представляют собой идеальную основу для раневых покрытий. Они обладают прекрасной биосовместимостью, не токсичны, образуют волокна и пленки и легко разлагаются. К тому же хитин и его производные обладают антимикробным действием, усилить которое должны наночастицы серебра — они замедляют рост разных видов бактерий.

Наночастицы серебра вводили в водорастворимое производное хитина — карбоксиметилхитин (КМХ), который образует с наночастицами серебра стабильные системы. Концентрацию наночастиц как в растворах, так и в пленках легко определить по величине поглощения при длине волны 420 нм. Из водных растворов КМХ, содержащих разное количество наночастиц серебра, исследователи сформировали пленки. Раствор просто выливали на оргстекло и давали воде испариться. Зная массу раствора и площадь подложки, можно получать пленки определенной толщины. Экспериментаторы выбрали толщину от 50 до 60 мкм.

Затем эти пленки испытали на бактерицидную активность по отношению к сальмонелле, возбудителю кишечных инфекций, и к золотистому стафилококку. Эксперимент проходил при 30°C, такая температура бывает на поверхности поврежденной ткани, раны.

Когда на полимерные пленки из КМХ наносили бактерии в концентрации 1 млн. в миллилитре, то за сутки их количество уменьшалось в три раза. Если пленки содержали 0,03% наночастиц серебра, они полностью подавляли рост сальмонелл и стафилококков, а если частиц было в 2 раза больше, лечебные пленки справлялись с этой задачей за час. Повторный эксперимент исследователи провели с меньшей концентрацией микроорганизмов, 10 тысяч на миллилитр. В этом случае пленки с 0,03% наночастиц серебра полностью подавляли бактериальный рост за 6 часов, пленки с 0,06% частиц, за час.

Очевидно, наночастицы серебра значительно добавляют антибактериальной активности пленкам из КМХ. На основе полученных пленок можно, по мнению исследователей, создавать гидрофильные, то есть смываемые водой, биодегра-

дируемые и рассасывающиеся покрытия для ран с заранее заданным составом.

В последнее время проводятся интенсивные исследования по возможности использования хитозана [71], в качестве полимерной матрицы для доставки лекарственных веществ с пролонгированным высвобождением, поскольку большинство веществ сами по себе характеризуются низкой проникающей способностью через биологические мембраны [72, 73].

Благодаря поликатионной природе хитозан способен образовывать с отрицательно заряженными полимерами, такими как нуклеиновые кислоты, полиэлектролитные комплексы [74, 75].

В работе [76] проведены исследования, нацеленные на получение полимерных носителей на основе интерполимерных комплексов с участием различных типов карбопола. Согласно результатам, характеризующим структурные особенности изучаемых систем, исследованные методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии, синтезированные поликомплексы стабилизированы кооперативной системой ионных связей и химически однородны. На основании проведенных физико-химических исследований (ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и элементный анализ) предложена модель, адекватно описывающая структурные особенности формирующихся поликомплексных микрогелей.

Особое место среди ИПК принадлежит комплексам, стабилизированным электростатическими силами. Они образуются в результате соединения противоположно заряженных полиэлектролитов (ПЭ) или матричной полимеризации ионизирующихся мономеров на противоположно заряженных полиионах. Эти соединения получили название полиэлектролитных комплексов (ПЭК).

1.4.2. Полиэлектролитные комплексы полисахаридов и их свойства

Простейший способ получения ПЭК заключается в смешении водных растворов, один из которых содержит полианионный, а другой – поликатионный компонент. В случае

эквимольного соотношения ионогенных групп исходных компонентов при доведении степени превращения, т.е. степени завершенности интерполимерной реакции, до значения, близкого к единице, в системе образуются стехиометричные ПЭК. Такие комплексы всегда нерастворимы, но ограниченно набухают в воде [77].

В 70-е годы появилась первая работа [78], в которой были подробно описаны условия образования водорастворимых ПЭК. Как показали дальнейшие исследования, водорастворимые ПЭК могут быть получены из большинства пар противоположно заряженных ПЭ, но при соблюдении определенных условий [79,80]. В частности, если соотношение ионогенных групп исходных компонентов равно единице, то растворимость может быть достигнута только для продуктов незавершенной интерполимерной реакции. При этом свободные группы исходных ПЭ, не вступившие в межцепные солевые связи, выполняют функцию лиофилизующих (гидрофильных) фрагментов, способствуя удержанию частицы комплекса в растворе [80]. В случае завершенной интерполимерной реакции ПЭК растворимы в воде, если молярное отношение звеньев блокирующего полиэлектролита (БПЭ) и лиофилизующего полиэлектролита (ЛПЭ) $\phi = [\text{БПЭ}]/[\text{ЛПЭ}] < \phi_c < 1$. Частицы таких нестехиометричных полиэлектролитных комплексов (НПЭК) можно рассматривать как своеобразные блок-сополимеры, содержащие гидрофильные одноцепные сегменты ЛПЭ и относительно гидрофобные двухцепные БПЭ/ЛПЭ-домены [81]. Критическое значение ϕ_c определяет предельную степень заселенности ЛПЭ цепями БПЭ, выше которой гидрофильность избыточных однотяжных сегментов уже недостаточна для удержания частицы ПЭК в растворе. Для большинства исследованных систем значения ϕ_c лежат в интервале 0,5–0,2 и в основном зависят от химического строения полиэлектролитных компонентов. Установление факта существования растворимых ПЭК и условий их образования, справедливых для широкого круга пар противоположно заряженных полиэлектролитов, означало серьезный прорыв в этой области. Оно позволило вывести исследования на качественно новый уровень благодаря открывшейся возможности привлечь арсенал современных

методов изучения свойств, характеристик и поведения макромолекул в растворах.

Значительный интерес, который вызвали ПЭК своим принципом построения и возможностью разностороннего применения, нашел отражение в появлении в 70–90-х г.г. XX века большого количества публикаций, патентов и ряда обзорных работ [82–92].

Исследования в области интерполимерного комплексообразования и интерполимерных комплексов привели к возникновению целого ряда научных школ, работающих в этом направлении в течение последних десятилетий.

Первые успехи в изучении комплексообразования в растворах разноименно заряженных полиионов с высокой линейной плотностью заряда в 60-е годы были достигнуты рабочей группой А. Михаэlsa [93,94]. Как было ими установлено, в образующемся в результате макромолекулярной реакции осадке поликомплекса содержатся практически эквимольные количества полимерных компонентов, а сам осадок не растворим ни в одном из известных индивидуальных растворителей. Михаэlsу также принадлежит первенство в обнаружении взаимосвязи между условиями образования, химической и морфологической структурой ПЭК и их макроскопическими свойствами.

Как основатель фирмы Amicon Corp. Михаэls активно занимался вопросами практического использования принципа комплексообразования и получаемых в результате интерполимерных реакций продуктов. Итогом проведенных работ стал выпуск Amicon Corp. ультрафильтрационных и диализных мембран на основе ПЭК.

Исследования интерполимерных комплексов в 70–90-е годы были в значительной степени дополнены работами японских ученых Е. Тсухиды, К. Абе, Ю. Кикухи, Н. Куботы, К. Кимуры, Ю. Курокавы, Т. Накайамы. Их основу составляют полуколичественные и количественные исследования связей в ПЭК, в том числе в системах, содержащих натуральные ПЭ (протеины, полисахариды, декстраны), а также свойств получаемых продуктов [95–99].

Необходимо особо отметить работы немецких ученых Б. Филиппа, К. Линова, Г. Дотзенберга, И. Кетца, Г. Шварца

[100–107]. Их первые публикации относятся ко второй половине 70-х годов. На примере систем, включающих, наряду с традиционными объектами исследования (полиакриловая кислота (ПАК), полиметилакриловая кислота (ПМАК), полиэтиленимин (ПЭИ), полидиметил-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ)), анионно и катионно модифицированные полиакриламиды, производные целлюлозы, содержащие карбоксильные и сульфогруппы, а также амфолитные сополимеры малеиновой кислоты и метилдиаллиламина, ими было изучено влияние характеристик индивидуальных полиэлектролитных компонентов (химической структуры полимеров, жесткости макромолекулярных цепей, плотности заряда, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения) и их химического окружения (природы растворителя, ионной силы, рН, температуры) на состав и структуру образующихся ПЭК.

В начале 80-х годов были опубликованы первые работы немецких ученых, в которых рассматривались различные способы получения мембран на основе ПЭК и указывалось на возможность регулирования их свойств, в частности, за счет изменения соотношения компонентов внутри систем, включающих более двух ПЭ [108-109].

Открытие растворимых ПЭК, образованных полиионами с высокой плотностью заряда, позволило проводить исследования кооперативных интерполимерных реакций. Замечательным свойством растворимых ПЭК является их способность растворяться в воде и принимать участие в интерполи-электролитных реакциях полиионного обмена и замещения, протекающих в гомогенных водных растворах. Это обстоятельство обусловило возможность применения для изучения таких реакций различных физико-химических методов исследования растворов полимеров (светорассеяние, скоростная седиментация в аналитическом варианте, вискозиметрия и др.). Фундаментальная информация, полученная этими методами, способствовала более глубокому пониманию структурной организации и особенностей поведения ПЭК не только в растворе, но и в концентрированной фазе.

Общий анализ опубликованной информации, относящейся к интерполимерным реакциям и интерполимерным комплексам,

прежде всего полиэлектролитным, свидетельствует о том, что в настоящее время развитие исследований в этой области характеризуется, с одной стороны, значительным расширением диапазона комплексообразующих компонентов с включением в него полисахаридов, протеинов и их производных и использованием неорганических полимеров, а с другой стороны – тенденцией к активизации изучения способов более широкого применения как принципа комплексообразования, так и полученных при этом продуктов в технике и медицине.

1.4.3. Свойства полиэлектролитных комплексов

Активизация промышленного использования ПЭК требует более детальных данных об их физических и химических свойствах.

Проведенные исследования показывают, что свойства ПЭК определяются, с одной стороны, свойствами составляющих их полиэлектролитных компонентов, а с другой – являются следствием смешения и взаимодействия на молекулярном уровне цепей полимеров. В общем случае обычно подчеркивается, что ПЭК обладают уникальными свойствами в силу наличия определенного гидрофильно-гидрофобного баланса, который может быть легко изменен путем варьирования состава ПЭК и условий их образования.

К наиболее интересным свойствам ПЭК относятся следующие:

– нерастворимость стехиометричных ПЭК в обычных органических и неорганических растворителях, пластифицируемость их водой и электролитами, высокое, но ограниченное водопоглощение;

– хорошая прозрачность материалов;

– селективная сорбция ионов и ионообменные свойства;

– специфические электрические свойства: высокая диэлектрическая константа и фактор диэлектрических потерь, зависящие от влажности материала и содержания в нем ионов;

– уникальные транспортные свойства: высокая водопроницаемость, проницаемость для электролитов и водорастворимых микропримесей, непроницаемость для макрокомпонентов растворов;

– хорошие антикоагуляционные свойства.

Однако, материалы на основе ПЭК характеризуются низкими / прочностными характеристиками и размерной нестабильностью.

Основным фактором, влияющим на механические свойства ПЭК, является содержание воды в материале. При этом прочность на разрыв снижается, в то время как удлинение возрастает прямо пропорционально увеличению влагосодержания, что указывает на пластифицирующую роль воды для ПЭК.

В работе [110] приведены данные, показывающие степень воздействия на прочностные характеристики ПЭК не только влагосодержания, но и природы и структуры образующих ПЭК полиэлектролитов, их молекулярных характеристик, а также состава образующихся комплексов и наличия в них водородных связей наряду с электростатическими взаимодействиями. В качестве объектов исследования в этой работе были использованы пленочные материалы на основе ароматических полиамидов с сульфонатными группами и алифатических полиаминов.

Значительная зависимость механических свойств материалов на основе ПЭК от содержания в них воды имеет достоинства и недостатки: достоинством является возможность их применения, в частности, в качестве датчиков влажности, а недостатком – **размерная нестабильность и трудность в воспроизведении механических свойств.**

Наиболее распространенным путем преодоления этих проблем является образование в системе ковалентных сшивок [111].

Свойства ПЭК определили сферы их применения: флокулянты, химические детекторы, компоненты лекарственных препаратов, материалы для изготовления биопротезов, микрокапсулы и, наконец, разделительные мембраны. Последняя область применения комплексов является весьма перспективной и во многом именно интерес к мембранным методам разделения и возможность использования ПЭК в качестве материалов для изготовления высокоэффективных мембран стимулировали исследования в области полимер-полимерных комплексов и процессов комплексообразования.

Специфика свойств мембран на основе ПЭК обусловлена, прежде всего, свойствами самих ПЭК как особого класса соединений. Проведенные исследования показали, что ПЭК-мембраны проницаемы для биологических микросолей аналогично биомембранам [112]. Полученные позднее экспериментальные данные позволили утверждать, что они ведут себя как материалы, “связывающие воду”, определяя специфичность ее структуры, аналогично липидным биомембранам, чему, вероятно, служит присутствие многочисленных анионных и катионных участков в ПЭК-мембране. Именно поэтому селективная проницаемость этого типа мембран в отношении растворенных веществ регулируется водой и содержанием микроэлектролитов.

В работе [113] приведена зависимость между содержанием воды в комплексе полистиролсульфонат натрия – поли-4-винилбензилтриметиламмоний хлорид стехиометричного состава и водопроницаемостью, кислородопроницаемостью, диализной проницаемостью для полисахаридов с молекулярной массой 1000, ионной проводимостью.

Значение всех вышеприведенных показателей увеличивается с ростом содержания воды, причем при одинаковом содержании воды водопроницаемость ПЭК практически на порядок превышает аналогичные значения для целлофановых материалов.

Существует еще одна особенность ПЭК, делающая их весьма интересными и перспективными для использования в качестве разделительных мембран – это возможность регулирования в широких пределах свойств получаемых материалов только за счет изменения соотношения ПЭ и варьирования условий получения ПЭК.

Имеющиеся литературные данные показывают, что материалы на основе ПЭК нашли свое применение практически во всех областях мембранного разделения:

- диализ и электродиализ,
- обратный осмос, нано- и ультрафильтрация,
- первапорация.

Однако первые патенты, датируемые началом 70-х годов XX в., относятся к комплексным мембранам, работающим в качестве диализных материалов.

Широкое применение разнообразных химических фармакологических препаратов в сочетании с ухудшением экологической обстановки окружающей среды привело к резкому увеличению чувствительности человека к лекарствам (аллергические заболевания стали настоящим бичом современности), а также к "привыканию" к ним организмов, что снижает эффективность химиотерапии. Все больше ученым приходится задумываться не только над поиском новых лекарств, но и над созданием более совершенных форм уже известных биологически активных препаратов и задачей доставки этих препаратов в организм, регулирования скорости их действия и времени пребывания в организме. Такие лекарственные препараты получили название "препараты направленного и пролонгированного действия". Синтетические и природные полимеры с этой точки зрения представляют уникальную возможность для создания новых лекарственных форм.

Наиболее перспективными при создании эффективных лекарственных препаратов являются природные полимеры – хитозан, целлюлоза, коллаген, альгинаты и другие. Широкое применение природных полимеров обусловлено их биосовместимостью, способностью к биodeградации, низкой токсичностью. При использовании природных полимеров, благодаря их собственной физиологической активности, может быть реализован синергический эффект – усиление активности лекарственной основы [114]. Развитие химии полимеров за последние десятилетия привело к тому, что высокомолекулярные соединения с успехом используются в медицине как конструкционные материалы: искусственные органы и ткани, покрытия. В фармацевтической практике полимеры нашли применение в технологии приготовления лекарств в качестве вспомогательных веществ – пролонгаторов, эмульгаторов при получении покрытий для таблеток, основ для мазей [116].

Интерес к лекарственным препаратам на полимерной основе обусловлен также возможностью разработки новых транспортных форм доставки биологически активного вещества (БАВ) и создания биоактивных систем с контролируемой подачей физиологически активных веществ в организм. Полимерные терапевтические системы позволяют дозировать

поступление лекарственного вещества (ЛВ), пролонгировать его действие, предохраняя лекарственное вещество от преждевременного разрушения, а также в значительной степени избегать побочного эффекта.

При разработке полимерных лекарственных препаратов используют насыщение полимерного материала ЛВ на основе сорбционных процессов; ковалентное связывание БАВ с полимерной основой; использование комплекса полимера с лекарственной основой высокомолекулярной природы (двойной комплекс); применение интерполиэлектrolитных комплексов с низкомолекулярным посредником – ЛВ (тройной комплекс).

Одной из важнейших проблем, определяющих эффективность лечебного действия полимерных материалов, является пролонгирование скорости перехода ЛВ. На наш взгляд, регулирование кинетики выделения БАВ может быть достигнуто при использовании интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК). Пролонгированное высвобождение лекарственной основы в отсутствие ковалентной связи из ИПЭК происходит за счет диффузии низкомолекулярного БАВ в окружающую среду из набухшей полимерной системы и определяется природой используемых полимеров, их молекулярной массой, эффективностью взаимодействия полимеров друг с другом и ЛВ, а также природой окружающей среды [117].

ИПЭК представляют особый класс полимерных веществ, образующихся в результате соединения противоположно заряженных полиэлектролитов (между парами сильных, парами слабых полиэлектролитов, смешанными парами). Они образуются в результате кооперативных обратимых реакций соединения противоположно заряженных ионов (лучше, если заряженные группы локализованы в боковых заместителях) и представляют собой интерполиэлектrolитные соли [115]. Кооперативный характер связей между полиионами придает ИПЭК очень высокую стабильность в широком интервале рН среды. Анионо- и катионогенные макромолекулы электростатически комплементарны друг другу, поэтому взаимодействие между ними в термодинамическом аспекте вполне аналогично взаимодействию между комплементарными биополимерами, ответственному за самосборку большинства биологических

структур. Простейший способ получения ИПЭК – смешение водных растворов, один из которых содержит полианионный, а другой – поликатионный компонент. Образование ИПЭК происходит в результате очень быстрой обратимой реакции ионного обмена: $(A-b^+)n + (B+a^-)m \rightleftharpoons [(A^- + B^+)x \cdot (A-b^+)n \cdot (B+a^-)m - x] + xa^- + xb^+$ (1)

Процесс заканчивается практически мгновенно даже при очень больших разбавлениях. Реакция между макромолекулами (1) не имеет аналогий в химии низкомолекулярных соединений. Стабильность полимерного продукта определяется энтропийным фактором. Степень превращения q , т.е. степень завершенности реакции (1), определяется как соотношение текущего числа или равновесного числа солевых связей между полиионами к их максимально возможному расчетному числу: $q = x/m$, когда $n \geq m$, $q = x/n$, когда n менее m (2). Если один из взаимодействующих полиэлектролитов – слабая кислота или слабое основание, то степень завершения реакции (1) можно легко контролировать путем изменения рН среды, т.е. методом потенциометрического титрования.

При различных отношениях ионогенных групп исходных компонентов $Z = m/n = 1$ или $Z \neq 1$ могут быть получены как нерастворимые ($q = 1$), так и растворимые (q менее 1) ИПЭК. Нерастворимые ИПЭК выделяются из раствора в виде сравнительно мало сольватированных осадков. Соотношение между противоположно заряженными группами в них составляет 1:1. Нерастворимые ИПЭК нерастворимы ни в одном из известных растворителей. Они способны ограниченно набухать в воде и по свойствам напоминают сшитые гидрогели. Нерастворимые ИПЭК могут служить в качестве уникальных по эффективности связующих для почв и грунтов с целью предотвращения их ветровой и водной эрозии и уже нашли применение при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Нерастворимые ИПЭК были использованы в качестве коагулянтов шлаковых отходов металлургических производств, перспективны в качестве биосовместимых покрытий для гемосорбентов и других изделий медицинского назначения, контактирующих с кровью и биологическими жидкостями.

Водорастворимые ИПЭК могут быть получены из большинства пар противоположно заряженных полиэлектролитов, но при соблюдении определенных условий. Необходимые и достаточные условия образования растворимых ИПЭК не связаны прямым образом с химической природой полиэлектролитных комплексов. Если степень полимеризации полиэлектролита, введенного в избытке, превышает или, по крайней мере, не ниже степени полимеризации недостаточного компонента, образуются растворимые продукты. При смешении бессолевых разбавленных водных растворов полиэлектролитов образование растворимых ИПЭК возможно в растворах, содержащих некоторое количество низкомолекулярного электролита. Так, в зависимости от химической природы полиэлектролитов концентрация NaCl может колебаться в интервале $2 \cdot 10^{-3}$ – 0,12 моль/л. Растворимые ИПЭК являются продуктами незавершенной реакции (1). При этом свободные звенья исходных полиэлектролитов, не вступившие в межцепные солевые взаимодействия, выполняют функцию гидрофильных фрагментов, способствуя удерживанию частиц ИПЭК в растворе. Установление факта существования растворимых ИПЭК открыло перед исследователями новый спектр перспективных областей применения, характерных именно для семейства растворимых ИПЭК и касающихся, в первую очередь, биомиметики, биотехнологии и медицины.

Основные способы получения растворимых и нерастворимых ИПЭК отличаются различной последовательностью смешивания водных растворов полиэлектролитов с различной концентрацией, молекулярной массой электролитов и ионной силой их водных растворов.

Однако отмечено, что экспериментально установить точную границу между полиэлектролитными парами, способными и не способными образовать водорастворимые ИПЭК, пользуясь только средними значениями степени полимеризации (СП) электростатически комплементарных компонентов, невозможно. Это связано с шириной молекулярно-массового распределения (ММР) используемых в эксперименте полимерных фракций. Таким образом, полимеры, использующиеся для синтеза ИПЭК, необходимо охарактеризовать не только средней СП, но и его ММР и желателен применять при получении ИПЭК полимеры

с узким ММР, т.е. с как можно более однородными по размеру макромолекулами. Хотя не исключено, что при использовании очень больших избытков даже относительно низкомолекулярного полиэлектролита удастся наблюдать самопроизвольное диспергирование и пептизацию нерастворимого ИПЭК и переход в растворимое состояние.

Важным этапом исследования ИПЭК [115,116] было определение их строения. Поскольку растворимые ИПЭК в водных растворах представляют собой индивидуальные устойчивые частицы, для их изучения в водных растворах были использованы такие методы исследования растворов полимеров, как светорассеивание, турбидиметрия, вискозиметрия, гель-хроматография, ультрацентрифугирование и другие. На основании изучения нерастворимых ИПЭК в твердой фазе принято, что в них обе взаимодействующие полимерные цепи располагаются параллельно друг другу и образуют двухтяжные лестничные структуры. Такие структуры представляют собой совокупность кооперативно взаимодействующих противоположно заряженных звеньев цепи, характеризуются повышенной жесткостью и высокой гидрофобностью и приводят к выделению их из раствора. Растворимые ИПЭК представляют собой блок-сополимеры, в которых сочетаются достаточно протяженные гидрофобные и гидрофильные фрагменты.

В образовании гидрофобного фрагмента участвует блокирующий полиэлектролит (БПЭ), обычно это более низкомолекулярный полимер, а в образовании гидрофильного участка – лиофилизирующий полиэлектролит (ЛПЭ), его степень полимеризации больше или равна степени полимеризации БПЭ. В процессе теплового движения благодаря обратимости реакции (1) БПЭ может перемещаться с одного участка ЛПЭ на другой, а различные макромолекулы растворимых ИПЭК в растворе могут обмениваться составляющими их полиэлектролитными компонентами. Следовательно, комплексные блочные макромолекулы растворимых ИПЭК могут "искать" термодинамически оптимальные варианты взаимодействия с окружающей средой, т.е. растворимые ИПЭК обладают уникальной способностью менять в зависимости от условий гидрофильно-гидрофобный баланс и подстраиваться под гидрофильно-гидрофобный баланс окружающей среды.

В растворимых ИПЭК доминируют гидрофобные фрагменты, которые не имеют форму вытянутых стержней. В силу их повышенной гидрофобности они проявляют тенденцию складываться на себя по месту «внутрилестничных» петлеобразных дефектов, образуя каплевидные кластеры. Растворимые ИПЭК, перегруженные БПЭ, утрачивают растворимость в воде. Гидрофильные блоки являются носителем свойств, типичных для обычных линейных полиэлектролитов. Вода ведет себя как хороший растворитель по отношению к однотяжным полиэлектролитным последовательностям и как плохой растворитель по отношению к гидрофобным участкам. Гидрофобные блоки макромолекул растворимого ИПЭК в водном растворе сегрегируются благодаря неполярным взаимодействиям. В достаточно разбавленных растворах такая сегрегация носит внутримолекулярный характер. Известны также случаи межмолекулярной сегрегации, т.е. возможно образование частиц растворимых ИПЭК, содержащих более одной цепи ЛПЭ. Такие частицы рассматривают как агломераты индивидуальных макромолекул растворимых ИПЭК.

Явление агломерации комплексобразующих молекул в растворе ИПЭК аналогично процессам мицеллообразования. Степень агломеризации мало чувствительна к изменению молекулярных масс ЛПЭ, но определяется соотношением количества звеньев ЛПЭ, включенных в гидрофильные и гидрофобные блоки. Процессы агломеризации и распада агломератов ИПЭК можно контролировать путем изменения состава полимерного комплекса. Существенное влияние на эти процессы оказывает степень ионизации звеньев ЛПЭ, включенных в однотяжные гидрофильные блоки. Если ЛПЭ – слабый полиэлектролит, то уменьшение степени ионизации приводит к прогрессирующей агломеризации частиц растворимого ИПЭК вплоть до их выделения из раствора. Именно поэтому ИПЭК, в которых в роли ЛПЭ выступает поликарбоновая кислота, растворимы в щелочной среде. Если ЛПЭ – полиоснование, поликомплекс приобретает способность растворяться лишь в кислой среде. Степень агломеризации зависит и от степени связывания противоионов со свободными участками ЛПЭ. Помимо состояния окружающей среды способность к агломеризации определяется химическим

строение ЛПЭ и БПЭ. Распад агломератов ИПЭК наблюдают при введении свободных ЛПЭ. Фазовое разделение в водных растворах ИПЭК наблюдают также при введении в раствор низкомолекулярного электролита. Низкомолекулярные соли, являющиеся конкурентами в реакции между полиэлектролитами, приводят к разрушению межмолекулярных солевых связей, что сопровождается перегруппировкой участков ЛПЭ и БПЭ в частицах растворимых ИПЭК и образованием очень компактных частиц, имеющих состав, близкий к стехиометрическому. Именно из таких частиц образуются нерастворимые ИПЭК в водно-солевых растворах. Тогда в растворе остаются практически свободные цепи ЛПЭ. Причиной такого фазового разделения является диспропорционирование частиц растворимого ИПЭК, протекающего по механизму полиионного обмена в гомогенных растворах под действием низкомолекулярного электролита.

Таким образом, образование и изменение состава ИПЭК в растворах, обусловленное обратимостью интерполимерной реакции (1), носит сложный характер и определяется многими факторами, к которым следует отнести природу полиэлектролитов, их молекулярную массу, ММР, ионную силу раствора. Изучение строения ИПЭК требует широкого использования всего известного арсенала методов исследования полимеров.

Создание физиологически активных полимерных препаратов на основе ИПЭК возможно, во-первых, при использовании биологически активных полиэлектролитов, во-вторых, иммобилизацией в ИПЭК низкомолекулярного ЛВ, получившие название трехкомпонентные ИПЭК с низкомолекулярным посредником (ТИПЭК). В качестве физиологически активных полиэлектролитов были использованы биополимеры, такие, как белки, нуклеиновые кислоты, гепарин, ферменты и другие. Отличительными чертами таких лекарственных препаратов являются повышенная термическая стабильность, устойчивость к денатурации, возможность создания саморегулирующихся ферментативных систем и использования их в качестве депо антигепариновых веществ. При включении низкомолекулярного БАВ используют разные по электролитической природе полимеры (полиоснование и поликислота) или одинаковые

полиэлектролиты (два полиоснования или две поликислоты). Имобилизация низкомолекулярного посредника происходит или за счет ионных или водородных связей [118]. На основании ТИПЭК могут быть получены микрокапсулы с размерами наночастиц, что открывает перспективы для разработки новых транспортных форм доставки ЛВ в организм.

Методами вискозиметрии, лазерной корреляционной спектроскопии и ультрацентрифугирования оценены гидродинамические, молекулярные и конформационные характеристики лигносульфоната натрия, хитозанов и полиэтиленамина в растворах [119]. Конформационные свойства макромолекул лигносульфонатов натрия определяются разветвленностью и присутствием заряженных групп. По параметрам термодинамической гибкости макромолекул лигносульфонаты натрия следует отнести к жесткоцепным полимерам. Макромолекулы хитозанов адекватно моделируются частично протекаемой червеобразной цепью и относятся к жесткоцепным полимерам. Особенности гидродинамического поведения макромолекул полиэтиленполиамина в растворе позволяют отнести его к линейным гибкоцепным полимерам с очень слабым межмолекулярным взаимодействием.

К полиэлектролитам принято относить полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации (ионогенные группы). Полиэлектролиты, образующиеся при переработке природного сырья лигносульфонаты – сульфопроизводные биополимера лигнина, являющиеся вторичным продуктом сульфитной делигнификации древесины и хитозан, образующийся при дезацетилировании хитина (второго по распространенности в природе после целлюлозы полисахарида), а также синтетический полимер полиэтиленполиамин могут быть использованы для получения полиэлектролитных комплексов (ПЭК) различного технического назначения. Такие комплексы используются в качестве эффективных флокулянтов, структурообразователей, в виде сорбентов и ионообменников, а в виде пленок – в качестве полупроницаемых мембран, биосовместимых покрытий для гемосорбентов и других изделий медицинского назначения.

В лигносульфонатах натрия потенциалопределяющими ионами являются макроионы $R-HSO_3$, в качестве противоионов

служат катионы натрия; для хитозана и полиэтиленполиамина потенциалопределяющими ионами являются макроионы R-N+H₃, а противоионами служат анионы кислоты, с помощью которой молекулярные формы полиэлектролитов переведены в ионизированное состояние. Лигносультфонаты натрия полифункциональны и содержат метоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сульфогруппы в натриевой форме, при действии на которые растворами кислот Na-форма легко переходит в H-форму (лигносульфовую кислоту).

Полиэлектролитные комплексы могут быть получены путем кооперативных взаимодействий анионного полиэлектролита лигносульфоната натрия с катионными полиэлектролитами хитозаном или полиэтиленполиамином. Состав, свойства и область применения особого класса продуктов химического превращения полиэлектролитов – ПЭК, представляющих несомненный интерес как с точки зрения моделирования процессов, протекающих в живой природе, так и с точки зрения их практического использования, зависит от свойств и строения участников полиэлектролитного комплексообразования.

Таким образом, можно заключить, что конформационные свойства макромолекул лигносульфонатов натрия определяются разветвленностью и присутствием заряженных групп. По параметрам термодинамической гибкости макромолекул лигносульфонаты натрия следует отнести к жесткоцепным полимерам. Макромолекулы хитозанов в растворителе, подавляющем полиэлектролитные эффекты, адекватно моделируются частично протекаемой червеобразной цепью и относятся к жесткоцепным полимерам. Особенности гидродинамического поведения макромолекул полиэтиленполиамин в растворе позволяют отнести его к линейным гибкоцепным полимерам с очень слабым межмолекулярным взаимодействием.

Свойства полиэлектролитных комплексов, полученных на основе лигносульфоната натрия, хитозанов и полиэтиленполиамин, ввиду особенностей полимолекулярных свойств исходных полиэлектролитов будут различными, и их можно прогнозировать в зависимости от состава комплексов и условий их получения [120-127].

Способность хитозана к комплексообразованию известна давно и исследуется на протяжении уже достаточно длительного времени. Однако влияние полиэлектролитных комплексов (ПЭК) на составляющие качества пищевых продуктов изучено мало. Тем не менее, они могут оказаться весьма перспективными для пищевой отрасли. Целью работы [128] было рассмотрение возможности применения полиэлектролитных комплексов на основе хитозана в технологии рыбных продуктов. ПЭК образуются в ходе полиэлектролитной реакции между разноименно заряженными полиионами. Молекулы хитозана хорошо взаимодействуют с природными соединениями (альгинатами, каррагинанами, хондроитинсульфатами, гиалуриновой кислотой, карбоксиметилцеллюлозой, пектинами, зостерином) и синтетическими полимерами (полиакриловой кислотой, поливиниловым спиртом, додецилсульфатом) [129-135]. Образование комплекса осуществляется за счет солевых связей между аминогруппами хитозана и отрицательно заряженными группами полианионов, которые даже в системах сложного состава опознают противоион и реагируют друг с другом.

Ионные реакции в начальный период протекают с большой скоростью и случайные межмолекулярные контакты приводят к возникновению двухцепочных комплексов с чередующимися упорядоченными участками и дефектами в виде петель, образованными разобщенными звеньями полиэлектролитов [129].

Линейные комплексы, резко изгибаясь по местам дефектов (петель), образуют свернутые глобулы. Возникающая структура устойчива во времени, что обеспечивает стабильность образовавшимся частицам.

Упорядоченные звенья ПЭК гидрофобны, они ограничивают способность комплексов к сорбции воды и определяют их нерастворимость. Дефектные звенья обладают гидрофильными свойствами, что обуславливает хорошее набухание ПЭК в воде [130].

При получении ПЭК с хитозанами важными моментами технологии являются выбор противоиона, обоснование концентрации соединений и их соотношения [131,132].

На количество образующегося ПЭК влияет соотношение исходных полимеров, значение которого для конкретных сополимеров индивидуально [132].

Механические свойства гелей определяются в основном количеством хитозана в них, что хорошо прослеживается на хитозан-каррагина-новых ПЭК [130]. В области умеренных концентраций (до 1 %) хитозан образует ПЭК со всеми тремя типами каррагинана. Изменение содержания гамма-каррагинана практически не отражается на механических свойствах ПЭК. Но чувствительность ПЭК к температуре диктуется типом каррагинана: в диапазоне температур 20–45 °С гель хитозана с гамма-каррагинаном нечувствителен к температуре, а с каппа- и йота-каррагинанами – термочувствителен. Это обусловлено, по всей видимости, способностью молекул каррагинанов определенного типа переходить в растворенном виде из состояния спирали в клубок.

ПЭК применяется и в биокапсулировании. Примером может служить способ получения хитозан- альгинатных микрочастиц с иммобилизацией активного вещества белковой природы [133]. В смесь раствора хитозана и хлорида кальция (среда получения) вводят впрыскиванием под давлением смесь раствора альгината натрия с иммобилизуемым веществом. При попадании капли альгината с белком в среду получения ионы кальция реагируют с альгинатом на поверхности сферы, образуя гель, при этом капля мгновенно фиксируется, сохраняя сферическую форму. В дальнейшем ионы кальция проникают внутрь частицы, утолщая слой альгината кальция, что ведет к ужесточению структуры капсулы. Одновременно с этим на поверхности сферы идет образование ПЭК хитозана с альгинатом. Поскольку молекулы хитозана имеют крупные размеры, их проникновение вглубь частицы растянуто во времени. Поэтому для формирования хитозан-альгинатной оболочки необходимой толщины производится соответствующая экспозиция капсул в среде получения. В сформированной частице активное вещество оказывается иммобилизованным в альгинатный гель, окруженный оболочкой хитозан-альгинатного ПЭК.

Обработку хлоридом кальция и хитозаном можно вести поэтапно: на первом этапе образуется Са-альгинатные микрочас-

тицы с включаемым веществом, затем на них формируется полиэлектролитная альгинат-хитозановая мембрана [136].

Перспективность использования хитозана в биокапсулировании базируется на его способности увеличивать в несколько раз по сравнению с другими поликатионами количество включаемого целевого вещества, замедлять высвобождение активного вещества из гранул, пролонгировать продолжительность сохранения исходных свойств иммобилизованных веществ [135].

Для технологии пищевых производств ПЭК может оказаться интересным как эффективный структурообразователь, антимикробный агент, компонент, благотворно сказывающийся на биологической ценности.

Модельные системы, включающие ПЭК, состава хитозан-альгинат натрия были протестированы по таким показателям как: ПНС, ВУС, эмульсионная стабильность, антимикробная активность, относительная биологическая ценность, интенсивность вяжущего вкуса хитозана (ИВВХ), вкус, цвет, запах и некоторым другим.

Применение ПЭК дало ощутимый результат, в ряде случаев превосходя эффект оказываемым одним хитозаном, так ВУС, ПНС, общая биологическая ценность в образцах содержащих ПЭК были несколько выше. Продукты имели высокие показатели качества и заметно превосходили контрольные образцы. В частности повысились стойкость в хранении и относительная биологическая ценность. Внешний вид стал более привлекательным, структура – более стабильна, а потери при размораживании снизились.

В работе [137] получены композитные материалы, содержащие частицы золота, осажденные на поверхность углеродного волокна, в том числе иммобилизованные в пленку природного биополимера хитозана. Для получения композитов использован электрохимический метод одновременного соосаждения золота и хитозана на исходное волокно или осаждения золота на хитозан-углеродные материалы, используемые в качестве электродов. На основании данных сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализов обсуждена роль ионообменного, комплексообразующего и электрохимического факторов в формировании композитов.

Наночастицы (НЧ) благородных металлов (Ag, Au, Pt и Pd) и материалы на их основе представляют интерес вследствие их необычных свойств по сравнению с объемными металлами и в связи с возможностью их применения в новых электрических, оптических, магнитных, каталитических и сенсорных устройствах [138]. Особенно интересны НЧ золота, так как они имеют уникальные электрические и оптические свойства и форму получаемых НЧ можно варьировать в зависимости от метода синтеза.

Для стабилизации НЧ используют различные способы, например стабилизация полимерами поверхностно-активных веществ и хелатирующими агентами. В последнее время особое внимание уделяется получению тонких полимерных покрытий на основе биополимеров, в частности хитозана, интерес к которому, как к матрице для стабилизации НЧ золота, постоянно растет. При $\text{pH} < \text{pK}_a$ сопряженной кислоты (6.5–6.7) большинство аминогрупп хитозана протонированы, что делает его водорастворимым полиэлектролитом. При $\text{pH} > \text{pK}_a$ аминогруппы хитозана депротонированы, и хитозан становится нерастворимым.

Таким образом, зависимость растворимости хитозана от pH позволяет использовать его как в растворимой форме, так и (при небольшом увеличении pH, близком к нейтральному) в нерастворимой – в виде полимера (гранул, мембран и пленок).

Хитозан относительно дешев, обладает хорошей пленкообразующей способностью, биосовместим, нетоксичен, прочен и чувствителен к химической модификации [140].

Композиты НЧ металлов/хитозан могут быть получены различными методами: добавлением металлов в раствор полимера с последующим восстановлением различными агентами или внесением коллоидных частиц металла в раствор полимера. В качестве восстанавливающих агентов для золота используются борогидрид натрия [141].

В [139] показано, что хитозан является стабилизатором НЧ золота, а в [142] установлено, что он является восстанавливающим агентом при синтезе НЧ золота. Размер и стабильность получаемых НЧ зависят от концентрации хитозана. Однако возможные механизмы взаимодействия между хитозаном и золотом до конца не ясны [142]. Другим способом получения и

стабилизации НЧ золота является электроосаждение предварительно восстановленных электрохимическим методом НЧ золота вместе с хитозаном на поверхность электрода из стеклоуглерода в области потенциалов от -0.5 до -3 В.

Описан простой и быстрый способ формирования в одну стадию композитов хитозан–Au/углеродное волокно с использованием электрохимического осаждения.

Исследовано влияние хитозана на форму и состав осаждаемых частиц при формировании композита в момент соосаждения совместно с золотом и при осаждении на предварительно модифицированное хитозаном волокно в зависимости от потенциала электрода. С использованием совокупности данных СЭМ, энергодисперсионного анализа химического состояния поверхности и данных РФА установлены факторы, определяющие состав и форму золотосодержащих частиц на поверхности волокна. Установлено, что золото в металлическом состоянии осаждается на поверхности исходного Актилена Б (в сорбционном режиме). Также обнаружено присутствие золота в виде хлорсодержащего комплекса. Золото восстанавливается до металла на катоде из Актилена Б. Одновременное осаждение нерастворимой формы хитозана и золота на катоде из Актилена Б или ХУМ ($+900$ мВ) также сопровождается осаждением золота в металлическом состоянии. При извлечении HAuCl_4 из хлоридного раствора с использованием ХУМ в качестве анода или в сорбционном режиме, вероятнее всего, взаимодействие комплекса с поверхностью волокна по анионообменному или электростатическому механизму. Следует отметить, что данные СЭМ и РФА являются дополняющими друг друга при определении состояния осаждаемых частиц на поверхности исследуемых композитов [143-144].

В работе [145] рассмотрен принцип действия пленочных поляризаторов на основе поливинилового спирта (ПВС), приведены их разновидности, технология изготовления и спектральные характеристики. Детально рассмотрены особенности конструкции пропускающе-отражающих и отражающих поляризаторов. Приведены оптические характеристики разработанных широкополосных поляризаторов (270–900 нм) с

дихроичными агентами, обладающих высокой поляризующей способностью (>90%).

Представлены результаты исследований ПВС-пленок, допированных сферическими наночастицами (НЧ) серебра. Методами спектрофотометрии, атомной силовой микроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии определены размеры НЧ Ag и установлен характер их распределения в ПВС-пленке в зависимости от состава ПВС-композиции, воздействия УФ-облучения и постоянного тока. Приведены варианты применения пленок с НЧ Ag.

В настоящее время ученые во многих научных центрах активно занимаются получением и изучением свойств пленочных полимерных композитов [146–149].

В Национальной академии наук Беларуси в течение двух последних десятилетий проводятся работы по созданию оптических пленок различного функционального назначения [150] на основе поливинилового спирта (ПВС).

Уникальные оптические свойства НЧ Ag, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом, позволяют создавать пленки с новыми свойствами. Пленки с НЧ Ag применяются в Stealth технологии, при создании термофотоэлектрических элементов, фотодетекторов (сенсоров), для радиационного охлаждения/нагрева оптоэлектронных устройств, в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния, при изготовлении ЖК устройств. Хорошо известны бактерицидные свойства серебра, благодаря которым пленки с НЧ Ag находят широкое применение в медицине. Оптические и биологические свойства полимерных композитов с НЧ Ag в значительной степени зависят от таких характеристик, как концентрация, размер НЧ и их стабильность.

Цель авторов работы [145] заключалась в усовершенствовании метода получения композитных пленок на основе ПВС с высокой концентрацией НЧ Ag без образования субмикронных частиц и агломератов.

Для изменения степени заполнения и стабилизации формирующихся в ПВС-пленке НЧ Ag использовали постоянный ток [151].

Для изготовления пленок из ПВС использовали 10% раствор ПВС марки Mowiol 28-99. Исходная ПВС-композиция содержит

дозированные количества добавок «мягких» восстановителей, стабилизатора и пластификаторов, а также AgNO_3 . После введения AgNO_3 ПВС-композиция гомогенизировалась в ультразвуковой ванне. Время обработки ПВС-композиции в ультразвуковой ванне – 1 ч при $T = 50^\circ\text{C}$ ($W=100$ Вт, $\nu=42$ кГц). Авторами предлагается синтезировать НЧ Ag непосредственно в водорастворимой полимерной матрице, которую можно применять для создания оптических пленок. В качестве полимерной матрицы использовался ПВС, так как он образует высоковязкие водные растворы, которые, как и полученные из них пленки, обладают высокой оптической прозрачностью и стабилизируют НЧ Ag. Данный синтез легко исполним, не требует больших затрат, является экологически чистым.

Преимущества метода:

– полимерная пленка на основе ПВС, которая в жидком виде является стабилизатором НЧ Ag и, после высыхания, в отличие от жидких растворов

с НЧ Ag, препятствует дальнейшему осаждению Ag.

– возможность достижения высоких концентраций НЧ Ag за счет ПВС-матрицы и стабилизатора, которые после высыхания не позволяют НЧ

образовывать фракталы. Исследование ПВС-пленки методом оптической микроскопии: Образец был получен из композиции: ПВС –

10 мас.%, AgNO_3 – 0,5 мас.%, ЧАС – 0,05 мас.% и другие вещества. Композиция высыхала на воздухе при УФ-облучении в течение первых 85 мин. На поверхности ПВС-пленки наблюдали субмикронные НЧ Ag (диаметр выступающей на поверхность НЧ около 200 нм). Это предел возможностей оптического микроскопа. Поверхность ПВС-пленки после высыхания неоднородна. Имеются как зоны без НЧ Ag, так и крупные агломераты (фракталы) НЧ Ag с размерами более 1 мкм.

Найдены оптимальные условия получения и определены спектрально-поляризационные и теплофизические характеристики ПВС-пленок, окрашенных йодом и дихроичными органическими красителями. Установлено влияние природы красителя и его содержания в полимерной матрице, а также степени одноосной ориентации на формирование анизотропной

е) Реагенты. Для приготовления растворов выбранных объектов полимеров, подавления полиэлектролитных эффектов, проведения гидродинамических и реологических, а также поляризационно-оптических исследований при различных концентрациях и физических состояниях образцов использовали следующие реагенты: гидроксид натрия (NaOH); ледяная уксусная кислота (CH₃COOH); ацетат натрия (CH₃COONa); хлористый натрий (NaCl); этиловый спирт (CH₃CH₂OH) и другие.

В качестве объектов исследований выбраны образцы полисахаридов примерно одинаковой молекулярной характеристикой, а именно, Na-КМЦ с молекулярной массой $M = 106000$ и со степенью замещения $\gamma \approx 0,8$, а также хитозан (ХЗ) с молекулярной массой $M = 104000$ и со степенью деацетилирования СДА = 85 % ($\gamma \approx 0,85$).

2.2. Методы исследования

а) Растворение и фракционирование. Высокие степени замещения $\gamma \geq 0,8$ выбранных образцов полисахаридов обеспечивали полное растворение Na-КМЦ в воде и хитозана (ХЗ) в воде + 2 % CH₃COOH. Однако время полного растворения их длилось более чем 8 часов, которое было обусловлено высокой молекулярной массой и полидисперсностью образцов. Это позволяло проведения фракционирования в процессе растворения и получения растворов образцов с узкой полидисперсностью.

б) Гидродинамические методы. Растворы Na-КМЦ в воде, а хитозана в воде + 2 % CH₃COOH характеризовались полиэлектролитными эффектами, которые были исключены путем добавления 2% NaCl для проведения гидродинамических исследований, в частности, методом вискозиметрии по закону Хаггинса, т.е.

$$\eta_{уд}/C \approx [\eta] + k[\eta]^2C \quad (2.1)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора; C – концентрация полимера; $[\eta]$ – арактеристическая вязкость; k – коэффициент Хаггинса.

Опыты по измерению значений вязкостных параметров на вискозиметрии Уббелодде при постоянной температуре 25 °С. Также данный метод вискозиметрии был использован для оценки образования смесей полисахаридов и их совместимости. При этом смеси получали путем смешивания растворов образцов полимеров, характеризующихся значениями критерия Дебая $C[\eta] \approx 0,5$. Совместимость полимеров оценивали по критериям Хаггинса, определяемым с помощью расчетов на основе данных вискозиметрических исследований растворов и смесей, а именно, значения параметров межмолекулярного взаимодействия (\mathfrak{R}), оценки совместимости полимеров (μ), показателя длины диапазона гидродинамического взаимодействия пары отдельных молекул (α).

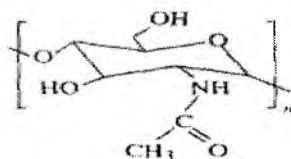
в) Реологические методы. Взаимодействие и деформационное поведение молекул полисахаридов в растворах и смесях исследовали с помощью реологических методов Реотест-2 и Реодинамооптиметра, позволявших генерировать сдвиговое и продольное течение, соответственно.

Методом Реотест-2 были измерены значения эффективной вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ при различной величине сдвигового напряжения (τ), т.е. градиента скорости (γ) сдвигового потока. Реодинамооптиметр был использован для изучения ориентационно-деформационного поведения и фактора ориентации (β) молекул полисахаридов в растворах и смесях в условиях продольного течения.

г) Метод Ребиндера. Вязкостные и полиэлектролитные свойства растворов полисахаридов проявляют заметные поверхностные натяжения, которые были определены с помощью метода Ребиндера. Для этого была собрана специальная установка для измерения значения поверхностного натяжения растворов при наличии и отсутствии полиэлектролитного эффекта полисахаридов.

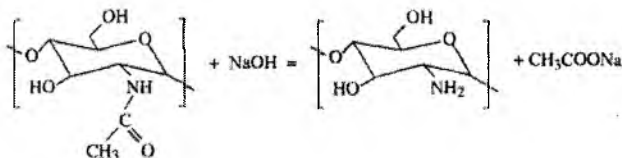
д) Потенциометрия (рН-метрия). Наличие ионогенных групп в цепях полисахаридов обусловило появления полиэлектролитного эффекта и рН, которые были фиксированы и определены с помощью рН-метра ЭВ-74. Значение рН было учтено при определении поведения молекулярных цепей и смешивании их растворов.

На первом этапе работы была осуществлена наработка образцов хитина, хитозана. Нароботан хитин и проведена его идентификация. По данным элементного анализа физико-химические характеристики продукта соответствуют хитину (сод. N=6,87%, степень деацетилирования хитина (СДА)- 0,44 %, зольность=1,73 %, влажность = 0,9 %).



По данным элементного анализа физико-химические характеристики продукта соответствуют хитину (сод. N=6,87 %, степень деацетилирования хитина (СДА)- 0,44 %, зольность=1,73 %, влажность = 0,9 %);

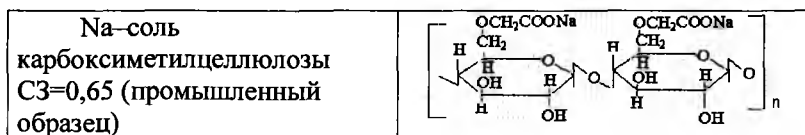
Следующим этапом работы являлся синтез производного хитина-хитозана. Получены хитозаны при различном времени проведения реакции, концентрации щелочи и температуре. Образцы имеют различную степень деацетилирования (СДА)- 60-90 % и молекулярную массу –от 15 до 185 кДа.



Обычно ХЗ характеризуется, как аморфный материал, где молекулы расположены беспорядочно. В отличие от хитина, хитозану свойственна структурная неоднородность, обусловленная неполной завершенностью реакции деацетилирования хитина. Распределение ацетильных групп в ХЗ зависит от степени кристалличности или соотношения кристаллических и аморфных областей используемого хитина. Однако под влиянием специфических условий молекулы ХЗ могут образовывать регулярную кристаллическую структуру, где активные аминогруппы расположены на поверхности каждого

кристалла. Регулярность в молекулярной структуре увеличивает растворимость продукта.

В работе был использован промышленный образец карбоксиметилцеллюлозы:



2.3 Оборудование

Оборудование - ИК-спектрометр IR-75, Рентгеновская установка ДРОН-3М, Электронный микроскоп «ПЭМ 100», Сканирующий электронный микроскоп ZEISS, Просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-100, Оптический биологический микроскоп исследовательский МБИ-6, Ультрамикротом LKB, Вакуумная сорбционная установка.

При исследовании объектов использовался комплекс физических, физико-химических, физико-механических и структурных методов.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектро-фотометре "Specord 75 IR" в области волновых чисел $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$, так как в этом спектральном диапазоне лежат полосы поглощения почти всех функциональных групп органических молекул.

Оптическая микроскопия полимеров. Разрешающая способность оптических приборов, а соответственно и эффективное увеличение, определяются длиной волны используемого в них излучения. В результате разрешающая способность оптических микроскопов не превышает 1,5-2,0 мкм, а эффективное увеличение с использованием иммерсионных сред не более 1500.

Степень деацетилирования определялась на приборе Conductivity S30-K i Mettler Toledo.

Седиментационный анализ и получения мембраны производился на аналитической ультрацентрифуге BECKMAN XL-A.

Выбранные в качестве основных объектов исследований

природные полимеры, в частности, хитозан (ХЗ), Na-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) являются растворимыми и проявляют в растворах полиэлектролитные свойства из-за наличия в цепях ионогенных групп типа карбоксильных аминных и т.п. Некоторые важные характеристики данных объектов:

2.4. Метод искусственного наслаивания в аналитической ультрацентрифуге для получения и изучения полимерной пленки

Аналитическая ультрацентрифуга больше известна как гидродинамический метод анализа молекулярных характеристик полимеров в растворе. В настоящей работе показаны новые возможности метода искусственного наслаивания аналитической ультрацентрифуги для получения и on-line изучения структурообразовании пленки на примере взаимодействия Хитозана с Na-карбоксиметилцеллюлозой.

Следующая схема представляет принцип образования пленки из растворов полиэлектролитов в специальной кювете с искусственным наслаиванием и её идентификация в оптической системе аналитической ультрацентрифуги [Laurent Bourdillon and Christine Wandrey. Colloid and Polymer Science. Springer-Verlag 2004. p.153].

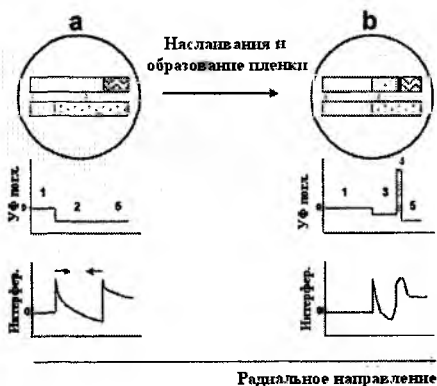


Рис 2.4.1. Принцип образования пленки в кювете с искусственным наслаиванием.

На рисунке 2.4.1 показано расположение растворов полимерных компонентов в двухсекторной кювете до наслаивания (а) и после образование пленки (б) и соответствующие этим позициям зарегистрированная картина двумя типами оптической системы ультрацентрифуги; УФ и интерференционная.

До наслаивания (а): Растворы полимерных компонентов находятся в отдельных секторах двухсекторной кюветы с искусственным наслаиванием. Сектор 1 (верхний) имеет раствор полиэлектrolита с более высокой плотности и находится ниже капилляра (на пример, поликатион). Сектор 2 (нижний) имеет раствор полиэлектrolита с меньшей плотности и и её мениск находится выше капилляра (на пример, полианион).

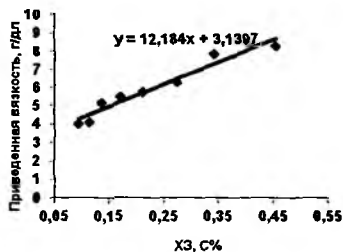
После наслаивания (б): Раствор из нижнего сектора проходит через капилляр до достижения одинокого уровня поверхностей растворов в обоих секторах. На границе соприкосновения двух растворов происходит реакция и образования пленки. Пленка обозначена черным цветом и соответствует области 4 в УФ картине. Там же область 1 обозначает воздушную часть кюветы. Область 3 соответствует прошедшему через капилляр раствору полианиону. Область 5, ниже образованной пленки, показывает наличие оставшуюся часть раствора поликатиона в секторе 1.

ГЛАВА III. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИТОЗАНА *BOMBYX MORI* И NA-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

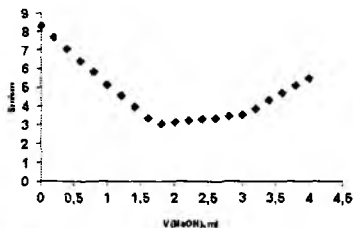
3.1. Получение хитозана из *Bombyx mori* для гидродинамических исследований.

В данном исследовании проведена очистка хитозана, выделяемого из отходов производства шелка –куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*. Как и хитин, хитозан представляет собой аморфно-кристаллический полимер, для которого характерно явление полиморфизма, причем конформация макромолекул при переходе от хитина к хитозану существенно не изменяется. В то же время в процессе деацетилирования хитина заметно уменьшается общая упорядоченность структуры (степень кристалличности снижается до 40-50%). Для получения хитозана из куколок тутового шелкопряда необходимо последовательно отделить белковую и минеральную составляющие сырья, т.е. перевести их в растворимое состояние и удалить [153,154].

В качестве сырья для получения очищенного хитозана служил хитозан, полученный в условиях технологической лаборатории Научно-исследовательского Центра химии и физики полимеров при НУУз (г.Ташкент). Исследованы физико-химические свойства полученного хитозана методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, СДА, ММ. Образцы охарактеризованы по содержанию азота-7,42%, зольности - 3,37%, растворимости -86,05%, степени кристалличности-41%. Мол.масса, определенная вискозиметрически составляет – 170 кDa; СДА, определенная кондуктометрически – 71,5%. (рис.3.1)



а



б

Рис.3.1. а- характеристическая вязкость неочищенного ХЗ; $T = 25^{\circ}\text{C}$

в- 0,3 М CH_3COONa буфере, $[\eta] = 3,14 \text{ dl/g}$, $\text{MM} = 170 \text{ kDa}$; б- $\text{СДА} = 71,5\%$

ИК-спектроскопический анализ неочищенного хитозана выявил недостаточную чистоту образца хитозана проявлением пика ацетамидной группы в обл. 1640 см^{-1} и пиком слабой интенсивности в обл. $1550\text{-}1590 \text{ см}^{-1}$ (Амид 11).

Процесс получения очищенного хитозана из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* состоял из последовательных стадий растворения технического хитозана в водной уксусной кислоте, осаждения при рН 8-9, коагуляции, центрифугирования, лиофильной сушки на приборе «ALPHA 1-2 LD plus» при $T = -50\text{-}55^{\circ}\text{C}$, $P = 0,3\text{-}0,5 \text{ mbar}$.

Физико-химические характеристики продукта должны соответствовать хитозану очищенному- для медицины (сод. N не менее 8 %, зольность - не более 2 %, растворимость - не менее 90 %).

Получено несколько партий очищенного хитозана, которые характеризуются высокой степенью чистоты: на ИК- спектрах отсутствует пик ацетамидной группы, относящийся к хитину. Пик Амид 11 в обл. 1590 см^{-1} проявляется пиком большей интенсивности.

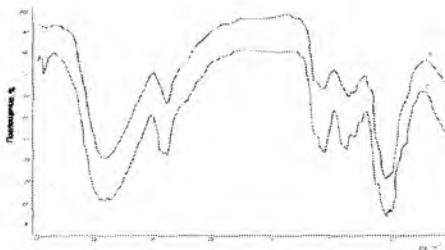


Рис. 3.2. ИК спектры: а- неочищенного хитозана; б- очищенного хитозана

На рис. 3.3. приведена дифрактограмма очищенного хитозана. Степень кристалличности образцов снижается с 41 % для неочищенного хитина до 36-39 %, что свидетельствует об увеличении аморфизации полученных образцов хитозана.

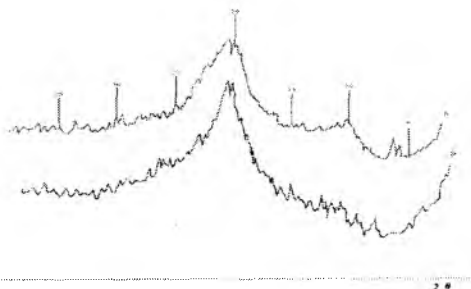


Рис. 3.3. Дифрактограмма очищенного хитозана: а – неочищенный хитозан, б – очищенный хитозан

Содержание азота и растворимость полученных образцов значительно увеличивается и достигает 8,48 и 98,8 %; соответственно. Уменьшение зольности образцов почти в 2 раза также свидетельствует об увеличении чистоты образца. Степень деацетилирования очищенных образцов всех партий не изменилась и составляет 72%, молекулярная масса очищенных образцов хитозана снизилась и колеблется от 120 до 130 кДа (рис. 3.4).

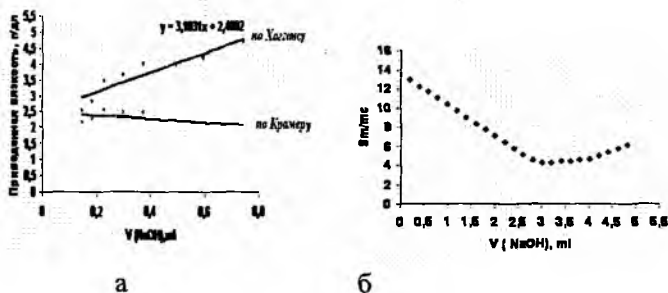


Рис. 3.4: а- характеристическая вязкость ХЗ очищенного $T = 25^{\circ}\text{C}$ в $0,3 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ буфере, $[\eta] = 2,48 \text{ dl/g}$, $\text{MM} = 130 \text{ кДа}$; б - $\text{СДА} = 72\%$

На основании полученных результатов разработана методика получения очищенного хитозана с выходом 62-67%. Показана высокая степень чистоты очищенных образцов: увеличивается содержание азота до почти теоретических значений, значительно увеличивается растворимость, уменьшается зольность образцов, степень деацетилирования очищенных образцов остается на прежнем уровне, происходит снижение молекулярной массы.

Таким образом, получение высокоочищенного хитозана высокого качества из местного сырья, способно конкурировать на современном рынке и удовлетворять потребностям потребителей.

3.2. Получение Na-карбоксиметилцеллюлозы из хлопковой целлюлозы для гидродинамических исследований

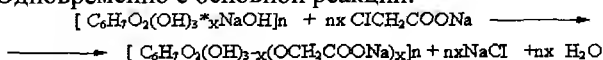
В технологическом отделении ИХФП АН РУз на пилотной установке аппарате Вернера – Пфлейдерера были получены опытные партии образцов водорастворимой Na-КМЦ из хлопковой целлюлозы. В аппарат Вернера – Пфлейдерера заливали заранее приготовленный водный раствор NaOH (температура раствора $25\text{-}28^{\circ}\text{C}$) с концентрацией 225-235 г/л в количестве 500 мл и загружали, по порциям, 50 гр. воздушно-сухой целлюлозы и закрыли крышку аппарата. Щелочную

обработку проводили в течении 60 минут при температуре 25⁰С. С завершением щелочной обработки выгружали щелочную целлюлозу с аппарата и отжимали от избытка щелочи до 3-кратного веса. Снова включили аппарат и по порциям загружали отжатую щелочную массу и измельчали в течение 30-40 минут при температуре 20-22⁰С (стадия дозревания щелочной целлюлозы). При непрерывном перемешивании добавляли алкилирующий агент Na-МХУК, в молях 1:1,5 и 1:1,7. (при этом начальная температура 20-22⁰С, конечная 40-50⁰С) в течение 60-90 минут. Полученную массу выгружали из аппарата и подвергали к дозреванию в сушильном шкафу при температуре 65-75⁰С, в течении 30-40 минут при периодическом перемешивании. После дозревания КМЦ измельчали в лабораторной лопастной мельнице и просеивали. Остаток на сите – 1,5 %.

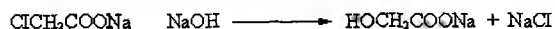
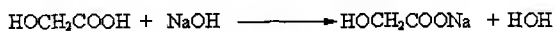
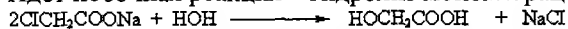
Показатели КМЦ в %:

Степень замещения	- 0,80
Растворимость в воде	- 97,8
Степень полимеризации	- 880
Содержание основного вещества	- 50,3
pH-1 % водного раствора	- 9,6

Одновременно с основной реакции:



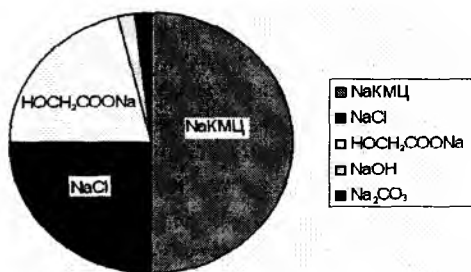
Идет побочная реакция – гидролиз монохлорацетата натрия:



При этом как продукты побочной реакции образуются хлориды натрия и гликоляты а также бикарбонат натрия. Полученный технический продукт с массовой долей основного вещества 50-55, используется как технический продукт различного назначения.

Технические соли КМЦ содержат в качестве основных примесей хлориды и гликоляты натрия, а также возможно содержание едкого натра, карбонатов и бикарбонатов натрия. Наличие подобных примесей ухудшает свойства солей КМЦ или делает невозможным их применение в некоторых отраслях

промышленности, таких как пищевая, текстильная фармацевтическая, парфюмерно-косметическая и др.



В основу классического способа получения очищенной КМЦ заложена экстракция примесей из Na-КМЦ обработкой водно-спиртовыми смесями с последующей фильтрацией и сушкой. Как отмечено, для получения очищенной КМЦ исходным сырьем служит техническая карбоксиметилцеллюлоза, в которой содержится определенное количество железа, хлорида натрия, гликолят натрия, и гидроксид натрия.

На первом этапе очистки технических марок КМЦ проведены нижеследующие опыты.

Образцов технических марок КМЦ обрабатывали 70-80%-ным водным раствором этилового спирта в аппарате Сокслета в течение 7-10 часов. Получили очищенную КМЦ со степенью полимеризации 790, степенью замещения 0,83, основного вещества 95,9, рН-водного раствора 8,1.

На втором этапе образцов технических марок КМЦ обрабатывали 15-25%-ным водными растворами минеральных кислот. Процесс провели при комнатной температуре при определенной жидкостной модуле и продолжительности. Полученную таким путем Н-КМЦ промывали водой до полного удаления примесей. После того образцов Н-КМЦ обрабатывали водно-спиртовыми растворами едкого натрия. Получили очищенную КМЦ со степени полимеризации 700, степени замещения 0,82, основного вещества 98,6, рН-водного раствора 8,0.

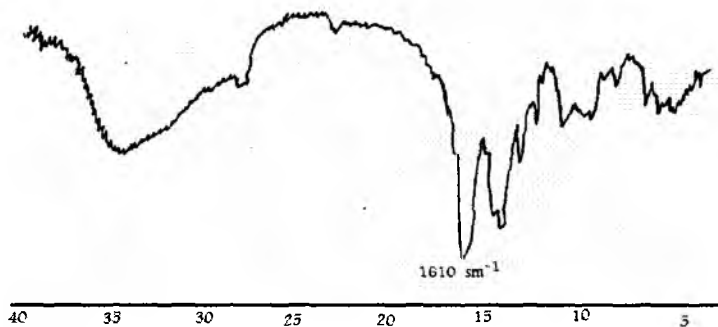


Рис.3.5. ИК-спектры Na-КМЦ



Рис.3.6. ИК-спектры H-КМЦ.

Как видно из рисунков 3.5, 3.6 на первой стадии обработки Na-КМЦ с минеральными кислотами, характеристические частоты, присущие H-КМЦ в области 1610 см^{-1} , сдвинуты в область 1740 см^{-1} . Такое изменение в характеристических частотах образцов свидетельствует об образовании H-КМЦ из Na-КМЦ. На втором этапе обработки образца со спиртовым раствором щелочи, частота в области 1610 см^{-1} соответствует полному переходу к натриевой форме КМЦ.

Рентгенографическими исследованиями установлено, что для хлопковой целлюлозы характерны дифрактограммы с интенсивным пиком при $2\theta=22,6^\circ$. Для КМЦ наблюдается дифрактограммы с незначительным подъемом в области $2\theta=20^\circ-22^\circ$, что указывает на аморфность образцов КМЦ, независимо от исходного сырья.

3.3. Получение порошкообразных образцов хитозана для исследования в потоке

Образцы с такими показателями СДА получали путем варьирования время реакции деацетилирования хитина (ХТ), выделенного из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*, измельченного и отсеянного через сито 250 мкм [155-158]. В качестве деацетилирующего реагента использовали 50%-ный водный раствор NaOH. Реакцию проводили в специальном резервуаре при условии постоянного перемешивания компонентов и температуры $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты анализа влияния продолжительности реакции на превращение хитина в хитозан представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Показатели реакции деацетилирования хитина *Bombyx mori*

Модуль – ХТ (250 мкм):NaOH (50 %) = 1:20, T = 120 °C				
Время деацетилирования хитина, мин	Выход, Y, %	Степень кристалличности, $C_{кр}$, %	Содержание азота, N, %	Степень деацетилирования
30	25	60	6,56	30
60	55	42	7,74	62
90	65	15	7,98	78
120	70	5	8,26	95

Выход хитозана (Y) определяли после осаждения, промывки и сушки продукта реакции, продолженной в заданном интервале времени. Видно, что выход хитозана увеличивается с повышением времени деацетилирования хитина. Методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3М) определены степени кристалличности ($C_{кр}$) образцов хитозана и выявлено, что $C_{кр}$ образцов уменьшается по мере повышения продолжительности реакции. Содержание азота (N), необходимое для расчета степени деацетилирования образцов хитозана, было определено

методом элементного анализа. Выявлено, что увеличение времени реакции способствует повышению СДА хитозана.

Результаты ИК-спектроскопических исследований подтверждали протекание реакции деацетилирования хитина и образование образцов хитозана, приведенных в таблице 3.1. Из сравнительных данных, представленных на рисунке 3.7, видно, что в ИК-спектрах хитозана (2), в отличие хитина (1), имеются примерно одинаковые полосы поглощения в области волновых чисел $\nu = 1620 \text{ см}^{-1}$, 1400 см^{-1} , 1050 см^{-1} . Согласно [159,160], наличие таких полос поглощений подтверждают образования хитозана в результате деацетилирования хитина.

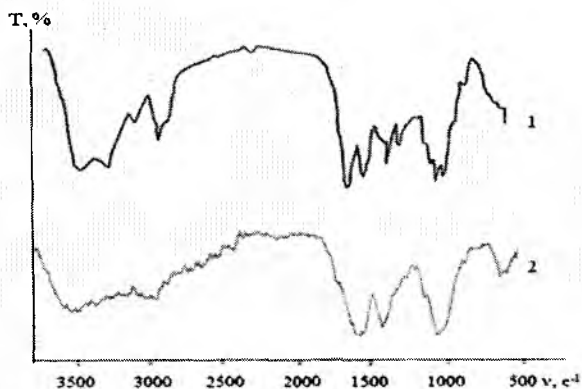


Рис.3.7. ИК-спектры хитина (1) и хитозана (2) *Bombyx mori*

В сущности, образцы хитозана являются сополимерами, представляющими собой последовательности элементарных звеньев хитина и хитозана. В отличие хитина, хитозан растворяется в водных растворах некоторых кислот, в частности, CH_3COOH . Однако растворение сильно зависит от степени деацетилирования и кристалличности. Например, образец СДА > 95 % практически полностью растворяется в 2 % CH_3COOH при 25 °С.

В целом, полученные образцы хитозана имели разные размеры (100 – 250 мкм) и для проведения сравнительных исследований их поведения в потоке пришлось частично

измельчить и отсечь через сито 120 – 80 мкм. В результате, получали порошкообразные образцы хитозана со средними размерами частиц 100 мкм.

Образование дисперсных систем. Дисперсные системы на основе данных образцов приготовили в воде, причем повышение СДА способствовало увеличению степени набухания частиц и образованию коллоидных растворов. Молекулярно-дисперсной системы хитозана в воде удалась получить путем растворения переосажденного образца хитозана с СДА > 95% из раствора 2% CH_3COOH . Поведение дисперсных систем ХЗ исследовали в сдвиговом потоке, генерированном в приборе «Реотест-2» [159-164].

На основе полученных результатов исследования построены типичные реограммы в виде зависимости эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф}}$) от градиента скорости (γ) сдвигового потока для проведения сравнительного анализа (рис.3.8). Видно, что для образцов хитозана (1-4) характерно неньютоновское поведение в отличие частицы хитина (5) в воде.

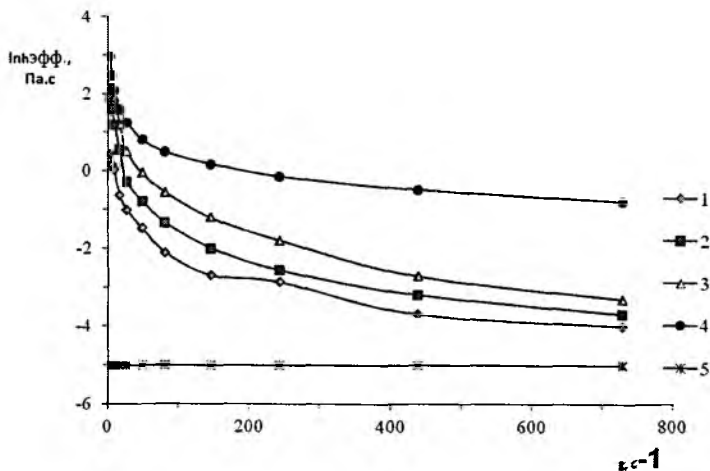


Рис.3.8. Зависимость эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф}}$) от градиента скорости (γ) сдвигового потока для образцов дисперсных систем хитозана с различной СДА в воде: 1 – СДА = 30%; 2 – СДА = 62 %; 3 – СДА = 78%; 4 – СДА = 95%; 5 – Хитин (СДА = 0 %).

Такое поведение, прежде всего, связано с набуханием, частичным растворением (1-3) и полным растворением образца (4) хитозана и сохранением формы частиц хитина (5) при деформационном воздействии сдвигового потока. Причем, повышение степени деацетилирования образцов хитозана способствует увеличению эффективной вязкости ($\ln\eta_{\text{эфф}}$), что возможно из-за гелеобразования и растворения хитозана. При таких условиях взаимодействия между растворенными и нерастворенными частицами или частями хитозана определяет поведение дисперсных систем в потоке. Поэтому очень важно определение энергии активации вязкого течения дисперсных систем в сдвиговом потоке.

3.4. Молекулярно-массовые характеристики хитозана *Bombyx mori* и Na-карбоксиметилцеллюлозы

Исследование по определению молекулярной массы хитозана и Na-КМЦ проводили на вискозиметре Уббелодде с использованием разбавленных растворов данных образцов с исходной концентрацией $C = 0,2$ г/дл. Такие растворы хитозана приготовили в широко известном 2%-ном водном растворе CH_3COOH , содержащем соли NaCl (2 %). При этом образованные ионы Na^+ и Cl^- подавляли полиэлектролитный эффект, неизбежно возникающий из-за электростатического отталкивания положительно заряженных аминных групп хитозана при разбавлении [165]. По такой же схеме приготовили растворы Na-КМЦ в воде, содержащей соли NaCl (2 %). Разбавление растворов проводили непосредственно на вискозиметре путем добавления соледержащих растворителей с объемом (ΔV) в объем (V) текучего раствора с концентрацией (C). При этом концентрация полученного разбавленного раствора (C_i) определяли по выражению $C_i = VC/(V + \Delta V)$.

Измеряли время истечения каждого растворителя (τ_0) и каждого раствора (τ), далее находили значения относительной вязкости $\eta_{\text{отн}} \approx \tau_i / \tau_0$ и удельной вязкости $\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$. Полученные результаты для образца Na-КМЦ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Результаты вискозиметрических измерений
для растворов Na-КМЦ

Объем раствора, мл	τ_0 , с	τ_b , с	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$, дл/г	C , г/дл
8	74,2	105,8	1,43	0,43	2,13	0,20
10	74,2	100,0	1,35	0,35	2,19	0,16
12	74,2	94,8	1,28	0,28	2,15	0,13
16	74,2	89,6	1,20	0,20	2,00	0,10
20	74,2	85,5	1,15	0,15	1,88	0,08

На основе данных таблицы 3.2, согласно закону Хаггинса, $\eta_{уд}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C$ (где k – константа) построили зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) от концентрации (C). Обнаружили, что график зависимости имеет прямолинейный вид, и это позволяло определению значения характеристической вязкости $[\eta]$ с проведением экстраполяции согласно условию $\eta_{уд}/C = [\eta]$ при $C \rightarrow 0$ (см. рис.3.2). Отсюда значение $[\eta] \approx 1,64$ дл/г.

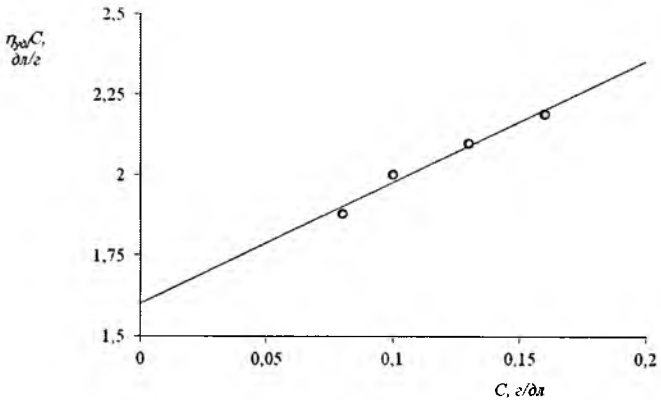


Рис.3.9. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) от концентрации (C) для раствора Na-КМЦ в воде, содержащей NaCl (2 %) при 25 °С.

Значение молекулярной массы (M_η) образца Na-КМЦ рассчитывали с помощью формулы Марка-Куна-Хаувинка [166].

$$[\eta]_{\text{кмц}} \approx 2,33 \cdot 10^{-4} M_\eta^{1,28}$$

Отсюда

$$M_\eta = ([\eta]/K)^{1/a} = ([1,64/2,33 \cdot 10^{-4}]^{1/0,78} = (7039)^{1,28} = 84100$$

Таким образом, была определена величина $M_\eta = 84100$ методом вискозиметрии, которая является средней молекулярной массой Na-КМЦ.

Аналогичные вискозиметрические опыты и измерения проводили для растворов хитозана в 2% $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ (2%) при 25 °С. Определяли значения относительной, удельной и приведенной вязкостей для каждого раствора по мере разбавления, согласно методике вискозиметрия Уббелоде. На основе полученных результатов измерений и расчетов построили зависимость приведенной ($\eta_{\text{уд}}/C$) от концентрации (C) для растворов хитозана, согласно закону Хаггинса, представленной на рис.1.2. Проводя экстраполяции $C \rightarrow 0$, находили значения характеристической вязкости $\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] = 1,8 \text{ дл/г}$.

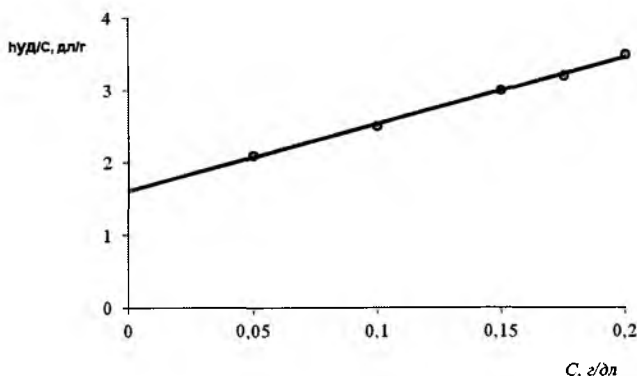


Рис.3.10. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C$) от концентрации (C) для раствора хитозана в 2 %-ном водном растворе CH_3COOH , содержащем NaCl (2 %) при 25 °С.

Значение молекулярной массы хитозана рассчитывали используя $[\eta] = 1,8 \text{ дл/г}$ по формуле Марка-Куна-Хаувинка [167]:

$$[\eta]_{\text{хз}} \approx 1,41 \cdot 10^{-4} M_\eta^{0,83}$$

Отсюда

$$M_{\eta} \approx ([\eta]/K)^{1/\alpha} \approx ([\eta]/1,4 \cdot 10^{-4})^{1/0,83} = 89200$$

Таким образом, была определена величина $M_{\eta} = 89200$ методом вискозиметрии, которая является средней молекулярной массой хитозана *Bombyx mori*.

3.5. Определение молекулярно-массовых параметров полисахаридов

Образцы Na-КМЦ является водорастворимым полимерам, причем растворение его зависит от множества факторов: набухаемости; степени замещения; композиционной однородности; молекулярной массы; фракционного состава, полидисперсности и т.п. [168]. Поэтому, весьма сложно установление критических значений параметров растворимости, особенно термодинамических и кинетических закономерностей растворения. Растворение, в сущности, являющее переход аморфного или аморфно-кристаллического сухого полимера в аморфное жидкое состояние осуществляется расходом определенного времени. Выявлено, что процесс полного растворения выбранного образца Na-КМЦ в воде длиться около 8 ч.

В прочих равных условиях первичным фактором, влияющим на растворение, является полидисперсность, обуславливающей протекания фракционного растворения по молекулярным массам или же молекулярно-массовому распределению. Повышение полидисперсности, обычно, имеет место при карбоксиметилировании целлюлозы, что приводит к увеличению числа фракций в конечном продукте, следовательно, времени фракционного растворения также увеличивается. Такое обстоятельство позволяет получить фракции, различающиеся по молекулярной массе, т.е. по способу фракционного растворения. Данный способ применяли для фракционирования образца Na-КМЦ и получали 5 образцов фракций в течение полного растворения в воде, т.е. за 8 часов.

В таблице 3.1.1 приведены результаты сравнительного исследования полного растворения нефракционированного и фракционного растворения выбранного образца Na-КМЦ в воде по времени (t). Пробы взяты при достижении концентрации $C \approx 0,14$ г/дл.

Результаты фракционированного растворения Na-КМЦ по времени (t_f) и определения молекулярной массы исходного образца и фракций по вискозиметрии

Образец - фракция	t_f , час	C, г/дл	$[\eta]$, дл/г	M_n
Na-КМЦ (1)	0,5	0,144	3,11	61000
Na-КМЦ (2)	1	0,142	3,37	64000
Na-КМЦ (3)	3	0,146	3,50	65700
Na-КМЦ (4)	5	0,142	3,65	68500
Na-КМЦ (5)	8	0,146	6,98	112700
Na-КМЦ (нефракц.)	8	0,150	6,45	106000

Поскольку растворы образцов Na-КМЦ в воде характеризовались полиэлектролитными эффектами, то данные эффекты подавляли с добавлением в растворы 2% NaCl, согласно [169], для проведения гидродинамических исследований, а именно для определения молекулярной массы (M_n) образцов по методике вискозиметрии.

Прежде всего, поведение нефракционированных цепей Na-КМЦ в разбавленных растворах исследовали путем измерения приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) в зависимости от концентрации (C), согласно закону Хаггинса [170]. На основе полученных результатов построен график, представленный на рис.3.1.1 в виде зависимости $\eta_{уд}/C$ от C. Путем экстраполяции $C \rightarrow 0$ определена характеристическая вязкость $[\eta] \approx 6,45$ дл/г = 645 мл/г.

Значение молекулярной массы (M_n) образца КМЦ, рассчитанное по уравнению Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] \approx 2,33 \cdot 10^{-4} M_n^{1,28}$, мл/г оказалось равное $M_n \approx ([\eta]/K)^{1/a} \approx (645/2,33 \cdot 10^{-4})^{1/1,28} \approx (2768240)^{0,78} \approx 106000$.

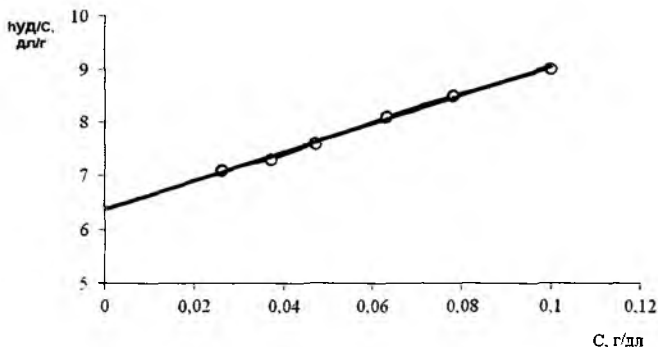


Рис. 3.11. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) от концентрации (C) раствора нефракционированного образца Na-КМЦ.

Значения характеристической вязкости образцов фракций $[\eta]$, определенные по такому способу, приведены в таблице 3.3. Здесь же представлены значения молекулярной массы образцов фракций, рассчитанные по уравнению Марка-Куна-Хаувинка. Видно, что в течение 5 часов осуществляется растворение фракций, характеризующих величиной молекулярной массы до 68500, далее в течение 3 часов практически полностью растворяется выбранный образец Na-КМЦ, средняя молекулярная масса которого равна 112700. На основе данных результатов можно предполагать, что растворение образца Na-КМЦ осуществляется в двух этапах в зависимости от молекулярной массы. Если судит о том, что растворение реализуется после определенной степени набухания образца полимера, то тогда набухание и растворение низкомолекулярных фракций ($M_n \leq 68500$) осуществляется примерно с одинаковой скоростью, а растворение высокомолекулярной фракции ($M_n \geq 112700$) требует дополнительное времени из-за замедления процесса набухания. Причиной замедления набухания является термодинамическое усложнение проникновения молекул растворителя в объем полимера и разрыва межмолекулярных связей. Распределение разъединенных молекулярных цепей в объеме растворителя происходит равномерно.

Изучение поверхностного натяжения полиэлектrolита методом Ребиндера показало, что растворы обладают заметными значениями данного показателя [171]. Известно, что ряд полимеров, особенно природного происхождения, используется через растворы, которые в зависимости от содержания различных ионогенных групп в цепях проявляют полиэлектrolитные свойства, усложняющие поведение как индивидуальных цепей, так и самой системы раствора, особенно при взаимодействии его с окружающей средой [172]. Важной характеристикой растворов является поверхностное натяжение, проявляющееся на границе двух сред, зависящее от природы жидкофазной системы и способности её удерживать минимум объема [173]. Поверхностное натяжение имеет большое значение для образования устойчивой струи полимеров, подвергающейся вытягиванию в воздухе или осадителе при формировании волокон или пленок. В случае полиэлектrolитов, где взаимодействие макромолекулярных цепей усложнено их ионогенными группами, поверхностное натяжение различным образом влияет на образование струи и превращение его в материалы [174]. В данной работе исследована особенность проявления поверхностного натяжения полиэлектrolита на примере раствора Na-КМЦ при наличии и отсутствии полиэлектrolитного эффекта методом Ребиндера, позволяющего определить коэффициент поверхностного натяжения (α) различных жидкостей. Поскольку, данный метод применяется впервые для водных растворов Na-КМЦ, то результаты опытов сравнивали с данными, полученными с помощью метода вискозиметрии [174].

Образец Na-КМЦ, выбранный для проведения исследований характеризовался степенью замещения $\gamma \approx 0,8$, что обеспечивало его полное растворение в воде. Полиэлектrolитный эффект раствора, проявляемый активностью COOH-групп цепей исключали добавлением 2 % NaCl.

Схема установки Ребиндера, использованная для исследования поверхностного натяжения растворов, представлена на рис. 3.1.2. Аспиратор (А) данной установки усовершенствовали подключением короткого капилляра (k_1) диаметром 1 мм для истечения постоянного объема воды (v_1), обеспечивающего постоянный вакуум в резервуаре (В),

вследствие чего происходит всасывание воздуха (v_2) через капилляр (k_2) диаметром $r = 0,5$ мм, опущенный в раствор (Р) на глубине h_1 . При этом в растворе образуются пузырьки воздуха (d), которые стремительно перемещаются наружу, преодолевая поверхностное натяжение раствора.

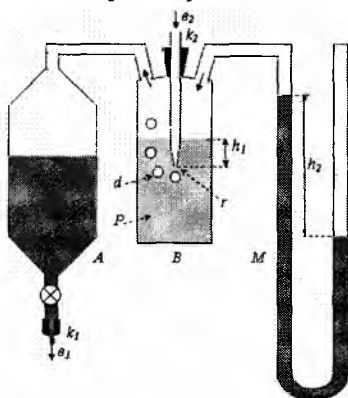


Рис.3.12. Схема установки Ребиндера для исследования поверхностного натяжения растворов.

При постоянном воздействии вакуума перемещение образованных пузырьков, зависящее от силы поверхностного натяжения раствора, оценивается по перепаду давления ($\Delta h = h_2 - h_1$) в манометре (М). На основе Δh рассчитывают коэффициент поверхностного натяжения (α) раствора, зависящего от природы межмолекулярного взаимодействия и концентрации полимера [171]:

$$\alpha \approx 0,5rg(\rho_2 h_2 - \rho_1 h_1) \quad (3.1)$$

где g – ускорение свободного падения; ρ_1 и ρ_2 – плотности раствора и воздуха, соответственно.

Из сравнительных данных, представленных на рис.3.1, видно, что уменьшение C сопровождается повышением $\eta_{уд}/C$ для водного раствора Na-КМЦ (кривая 1). Такое явление характерно для полиэлектролита, что обусловлено заметным выпрямлением цепей из-за электростатического отталкивания

COOH-групп по мере разбавления раствора. Добавление 2% NaCl привело к исключению полиэлектролитного эффекта, т.е. экранированию взаимоотталкивания COOH-групп посредством ионов Na⁺. Об этом свидетельствует прямолинейность зависимости $\eta_{уд}/C$ от C (кривая 2). Это позволяло определить $[\eta] \approx 4,8$ дл/г и рассчитать значение молекулярной массы Na-КМЦ, равной $M_{\eta} \approx 108000$ по уравнению $[\eta] \approx 5,4 \cdot 10^{-3} M_{\eta}^{0,73}$, дл/г [169].

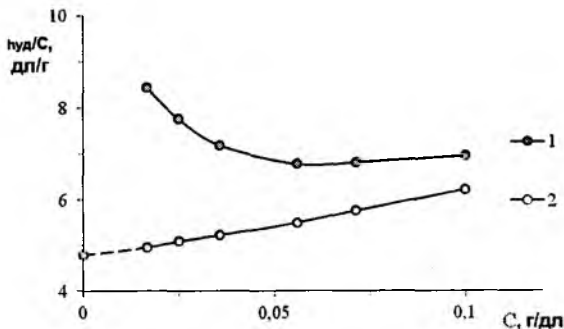


Рис.3.13. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) от концентрации (C) для водных растворов Na-КМЦ (1) и Na-КМЦ+2% NaCl (2).

Такая особенность полиэлектролита имела место при исследовании поверхностного натяжения. Из рис.3.14 видно, что при разбавлении умеренно-концентрированного раствора (от 3 до 1 г/дл) наблюдается сравнительно интенсивное снижение коэффициента α для раствора Na-КМЦ при наличии полиэлектролитного эффекта (кривая 1), чем при отсутствии данного эффекта (2). В области разбавленного раствора ($C < 1$ г/дл) снижение α незначительно и кривые сливаются друг с другом. Полученные результаты показывают, что поверхностное натяжение сравнительно высокое при наличии полиэлектролитного эффекта в области умеренно-концентрированных растворов.

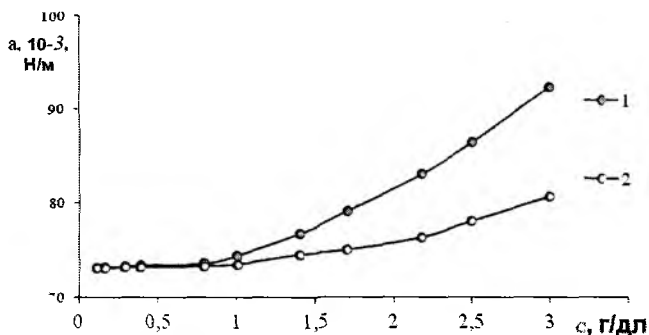


Рис.3.14. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения (α) от концентрации (C) для водных растворов Na-КМЦ (1) и Na-КМЦ+2% NaCl (2)

Таким образом, выявлено, что в области умеренно-концентрированного раствора Na-КМЦ ($C \approx 1$ г/дл) ионогенные COOH-группы в цепях усиливают силы поверхностного натяжения на границе раздела «полиэлектролит-воздух» эффективнее, чем в случае, когда эти группы экранированы. В целом, обнаружена пропорциональность α с изменением C , что является важной характеристикой полиэлектролита при определении его областей применения.

3.6. Влияние молекулярной массы на реологические свойства растворов и гелей Na-КМЦ

Повышение концентрации более 3% приводит к гелеобразованию Na-КМЦ, причем, его устойчивость, переход в текучее состояние сильно зависит от температуры. Эти особенности гели Na-КМЦ изучены методом Реотест-2.

Образцы гели, физические, не способные самостоятельному течению, получены путем повышения концентрации Na-КМЦ ($M_n \approx 108000$) до $C=6$ г/дл в водном растворе. Течение таких гелей возможно при механическом воздействии, например, при сдвиге или повышении температуры. Поэтому, реологические свойства, т.е. изучение

текучести в зависимости от внешнего воздействия представляет большой интерес [175].

Опыты по выявлению особенностей перехода гели Na-КМЦ в текучее состояние проводили на приборе Реотест-2 при постоянных температурах (25, 40, 55, 70°C) и различных значениях напряжения сдвига (τ). При этом оценено изменение эффективной вязкости ($\eta_{\text{эфф.}} \approx \tau/\dot{\gamma}$) в зависимости от влияния градиента скорости ($\dot{\gamma}$) сдвигового поля [176]. Полученные результаты приведены на рис.3.3.1. Видно, что с ростом $\dot{\gamma}$ происходит снижения $\ln \eta_{\text{эфф.}}$, причем, данный процесс эффективнее происходит с ростом температуры.

Значение динамической вязкости ($\ln \eta$) определяли путем экстраполяции $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ для различной температуры, т.е.

$$\ln \eta = 3,0 \text{ Па.с} \quad t = 25 \text{ T} = 298 \text{ К} \quad 1/\text{T} = 0,0033 = 3,3 \cdot 10^3$$

$$\ln \eta = 2,5 \text{ Па.с} \quad t = 40 \text{ T} = 313 \text{ К} \quad 1/\text{T} = 0,0033 = 3,19 \cdot 10^3$$

$$\ln \eta = 2,38 \text{ Па.с} \quad t = 55 \text{ T} = 328 \text{ К} \quad 1/\text{T} = 0,0033 = 3 \cdot 10^3$$

$$\ln \eta = 2,27 \text{ Па.с} \quad t = 70 \text{ T} = 343 \text{ К} \quad 1/\text{T} = 0,0033 = 2,9 \cdot 10^3$$

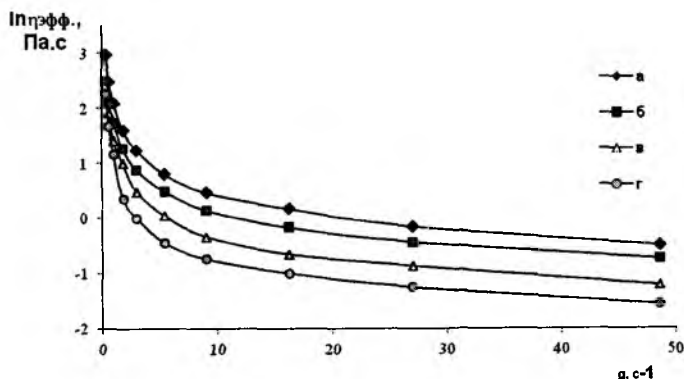


Рис.3.15. Зависимость логарифм эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф.}}$) от градиента скорости ($\dot{\gamma}$) для гели Na-КМЦ при различной температуре: а – 25 °С; б – 40 °С; в – 55 °С; г – 70 °С.

Также обнаружено, что динамическая вязкость, так же как эффективная вязкость, снижается при повышении температуры (рис.3.15). Данный эффект, в принципе характерный для полимерных растворов и гелей, объясняется с протеканием разрыва межмакромолекулярных связей при деформационном воздействии сдвигового потока.

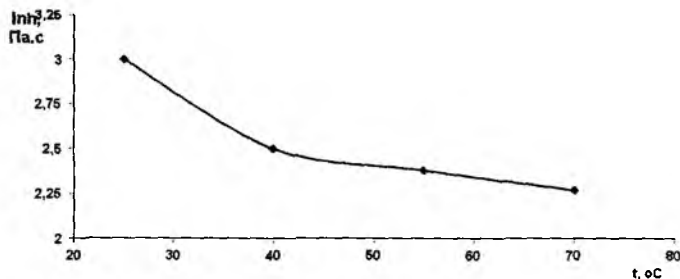


Рис.3.16. Зависимость логарифм динамической вязкости ($\ln \eta$) от температуры (t) для гели Na-KMЦ

Энергии межмакромолекулярных связей, т.е. энергии активации вязкого течения (E_a), находили, построив зависимости (рис.3.16) на основе уравнения Эйринга-Френкеля [177].

$$\ln \eta = \ln A + E_a/RT \quad (3.3)$$

где A - предэкспоненциальный множитель; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

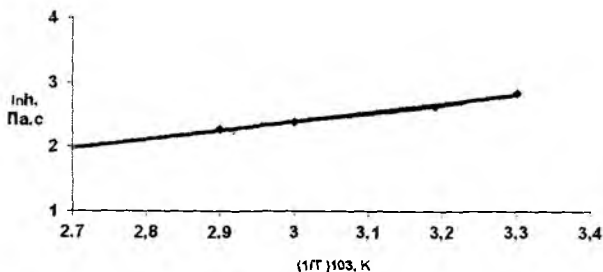


Рис.3.17. Зависимость логарифм динамической вязкости ($\ln \eta$) от обратной температуры (T) для гели Na-KMЦ.

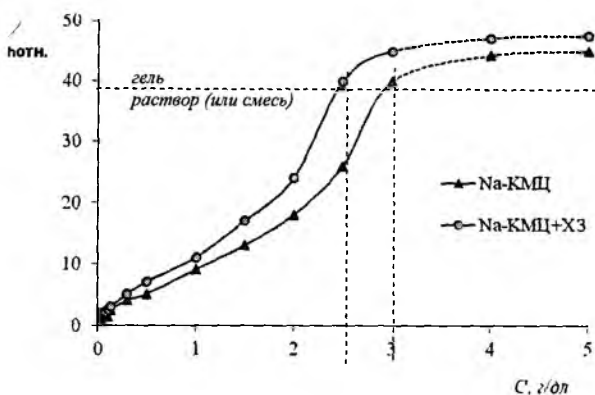


Рис.4.1. Зависимость относительной вязкости ($\eta_{отн.}$) от концентрации (C) для раствора Na-КМЦ и смеси Na-КМЦ:ХЗ (90:10)

Это свидетельствует о гелеобразовании данных систем из-за межмолекулярного взаимодействия. Данное структурообразование заметно интенсивнее происходит в случае Na-КМЦ:ХЗ (90:10). Если увеличить содержания ХЗ в смеси, то гелеобразование реализуется еще интенсивнее, однако, проведение гидродинамического контроля существенно усложняется из-за ухудшения ламинарного истечения системы через капилляр вискозиметра. Несмотря на это смесь Na-КМЦ:ХЗ (90:10) является наиболее отчетливой системой для проведения контроля гелеобразования при повышении концентрации.

4.2. Реологические свойства гелей на основе Na-КМЦ и хитозана в потоке

Образцы (физических) гелей для проведения реологических исследований приготовили путем растворения 5 г Na-КМЦ в 100 мл воде, а также 5 г хитозана (ХЗ) в 2 % CH_3COOH . Добавление 3,3 мл гели ХЗ в 30 мл гели Na-КМЦ позволяло получить смесь Na-КМЦ:ХЗ (90:10). Реологические исследования образцов гелей проводили в сдвиговом потоке, генерированном в системе ячейки коаксиальных цилиндров ($S/S1$) на приборе «Реотест-2» в

широком диапазоне градиента скорости ($\dot{\gamma} \approx 0-1320 \text{ с}^{-1}$) при различных температурах (25, 40, 55, 70 °С). Оптимальный режим переключения положения напряжения сдвига на приборе был выбран на основе пробных опытов.

а) Анализ поведения гелей Na-КМЦ в сдвиговом потоке. Результаты измерения реологических параметров данной физических гелей при температурах 25, 40, 55 °С, представлены в таблице 3.4. Видно, что с ростом напряжения сдвига (τ) значение градиента скорости ($\dot{\gamma}$) изменяется характерным образом для неньютоновской жидкости в сдвиговом потоке. Об этом свидетельствует неравномерное снижение значения эффективной вязкости по мере повышения значения градиента скорости. В целях детального анализа такого явления реологические исследования проводили при различных температурах. Следует отметить, что как правило, физические гели на основе полимеров не обладают способностями самостоятельного течения. Их течение возможно при механическом и термическом воздействии. Поэтому, реологические опыты проводили при различном воздействии напряжения сдвига (механического) и тепла, т.е. температуры.

Таблица 4.1.

Результаты измерения реологических параметров для гелей Na-КМЦ

25 °С

Показатель прибора		Сдвиговое напряжение $\tau = \alpha \cdot Z, \text{ Па}$	Градиент скорости $\dot{\gamma}, \text{ с}^{-1}$	Эффективная вязкость, $\eta_e = \tau / \dot{\gamma}, \text{ Па}\cdot\text{с}$	Логарифм эффективной вязкости, $\ln \eta_{eff}, \text{ Па}\cdot\text{с}$
№	α				
1b	23	185,38	0,5	370,76	5,92
2b	29	233,74	0,9	259,71	5,56
3b	35	282,10	1,5	188,07	5,23
4b	44	354,64	2,7	131,35	4,88
5ba	55	443,3	4,5	98,51	4,59
6b	70	564,2	8,1	69,65	4,21
7b	85	685,1	13,5	50,75	3,93
8b	111	898,26	24,3	36,97	3,61

40 °С.

Режим I		$\tau = \alpha * Z,$ Па	γ, c^{-1}	$\eta_e = \tau / \gamma,$ Па.с	$ln\eta_{eff}, Па.с$
№	α				
1b	13	104,78	0,5	209,56	5,35
2b	17	137,02	0,9	152,24	5,03
3b	23	185,38	1,5	123,59	4,82
4b	29	233,74	2,7	86,57	4,46
5ba	35	283,1	4,5	62,69	4,14
6b	49	394,94	8,1	48,76	3,89
7b	62	499,72	13,5	37,02	3,61
8b	80	644,8	24,3	26,53	3,28
9b	95	765,7	40,5	18,91	2,94
10b	100	806	72,9	11,06	2,40

55 °С.

Режим I		$\tau = \alpha * Z,$ Па	γ, c^{-1}	$\eta_e = \tau / \gamma,$ Па.с	$ln\eta_{eff}, Па.с$
№	α				
1b	9	72,54	0,5	145,08	4,97
2b	11	88,66	0,9	98,51	4,59
3b	15	120,9	1,5	80,6	4,39
4b	20	161,2	2,7	59,70	4,09
5ba	25	201,5	4,5	44,78	3,80
6b	33	265,98	8,1	32,84	3,49
7b	42	338,52	13,5	25,08	3,22
8b	57	459,42	24,3	18,91	2,94
9b	72	580,32	40,5	14,33	2,66

Прежде всего, на основе данных таблицы 4.2 построили зависимость логарифм эффективной вязкости ($ln\eta_{eff}$) от градиента скорости (γ) для гелей Na-КМЦ при различных температурах (рис.4.3). Из кривой зависимости видно, что по мере увеличения градиента скорости сдвигового потока монотонно снижаются значения эффективной вязкости. Повышение температуры способствует смещению кривых зависимости в область малых значений вязкости и больших значений градиента скорости. Обнаруженные факты свидетельствуют о разрушении структуры гелей при механическом и термическом воздействии в сдвиговом потоке. В целом, данные результаты являются

реологической характеристикой гелей Na-КМЦ при различных температурах, которые очень важны для описания поведения данной системы как в теоретическом аспекте, так и рекомендаций для практического применения.

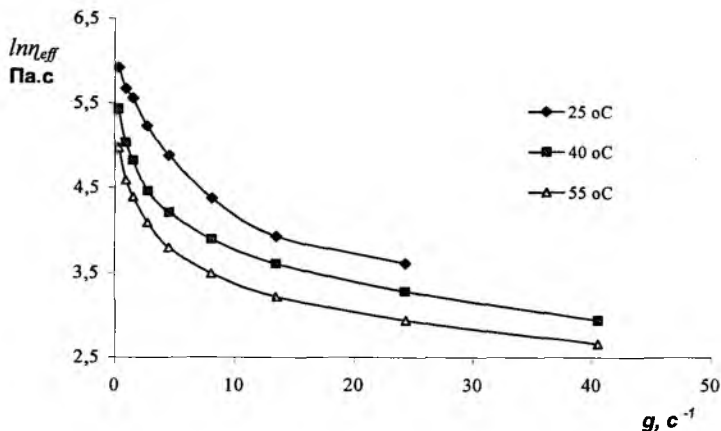


Рис.4.2. Зависимость логарифм эффективной вязкости ($\ln \eta_{eff}$) от градиента скорости (γ) для гелей Na-КМЦ (5 г/дл) при различных температурах: 25 °C; 40 °C; 55 °C.

Проводя экстраполяции $\gamma \rightarrow 0$ в кривых зависимостях на рис.4.2, находили значения динамической вязкости $\ln \eta_{eff} \rightarrow \ln \eta$ гелей Na-КМЦ при различной температуре, и полученные результаты представлены в таблице 4.2. На основе полученных результатов построили график зависимости динамической вязкости (η) от температуры (t), представленный на рис.3.20.

Таблица 4.2.
Значение динамической вязкости гелей Na-КМЦ при различной температуре

$t, ^\circ C$	T, K	$1/T, K^{-1}$	$\ln \eta,$ $Па.с$	$\eta, Па.с$
25	298	$3,3 \cdot 10^{-3}$	5,95	384
40	313	$3,2 \cdot 10^{-3}$	5,50	221
55	328	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,00	148

Обнаруженное монотонное снижение кривой зависимости показывает, что в сдвиговом потоке повышение температуры способствует разрушению межмолекулярных связей, т.е. гели переходят в текучее состояние не только под воздействием сдвига, но и под воздействием тепла, которая сравнительно интенсивнее разрушает структуры гелей и обеспечивает динамичного течения гелей Na-КМЦ.

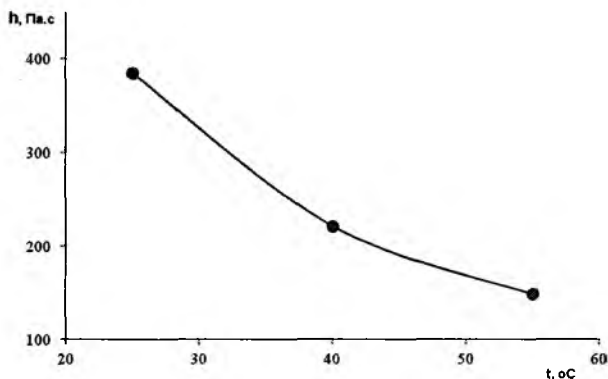


Рис. 4.3. Зависимость динамической вязкости (η) от температуры (t) для гелей Na-КМЦ.

Отсюда можно сделать вывод, что важной реологической характеристикой является энергия межмолекулярных взаимодействий в гелях, т.е. энергия активация вязкого течения E_a , которая может быть определена из наклона графика, построенного в виде зависимости логарифм динамической вязкости ($\ln \eta$) от обратной температуры ($1/T$) согласно уравнению Френкеля-Эйринга [179].

$$\ln \eta = \ln A + (E_a/R)1/T$$

где A – константа; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Согласно (4), построенный график зависимости логарифм динамической вязкости ($\ln \eta$) от обратной температуры ($1/T$) для гелей Na-КМЦ представлен на рис. 2.3. Видно, что график зависимости имеет прямолинейный вид, что очень важно для определения значения наклона (E_a/R), т.е. величины энергии активации вязкого течения (E_a) по выражению:

$$E_d/R = (\ln \eta_1 - \ln \eta_2) / [(1/T)_1 - (1/T)_2] = (5,94 - 5,50) / (3,2 - 3,0) * 10^3 = 2,2 * 10^3$$

Отсюда

$$E_a = 2,2 * 10^3 R = 2,2 * 10^3 * 8,31 = 18282 \text{ j/mol} = 18,28 \text{ kJ/mol}$$

Таким образом, было определено значение энергии активации вязкого течения гелей N-КМЦ, которое оказалось равно $E_a = 18,28 \text{ кДж/моль}$. Видно, что величина E_a находится в области энергии межмолекулярных водородных связей (3–30 кДж/моль). Это свидетельствует о разрушении межмолекулярных водородных связей, а не химических (ковалентных) связей при течении гелей Na-КМЦ в сдвиговом потоке, поскольку энергии химических (ковалентных) связей значительно больше, чем энергии межмолекулярных водородных связей.

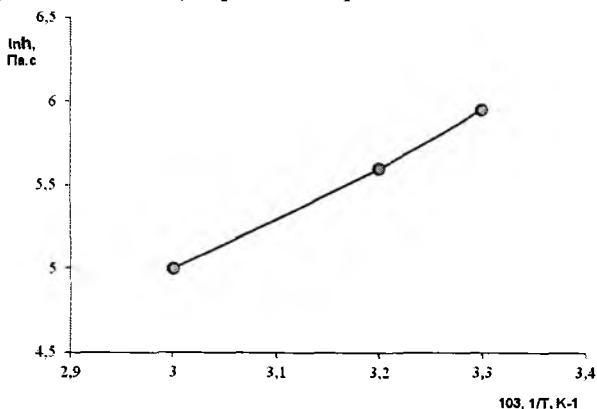


Рис. 4.4. Зависимость логарифм динамической вязкости ($\ln \eta$) от обратной температуры ($1/T$) для гелей Na-КМЦ

б) Анализ поведения гелей на основе Na-КМЦ:ХЗ (90:10) в сдвиговом потоке. Опыты проводили в аналогичных условиях, которые были использованы при изучении реологических свойств гелей Na-КМЦ в сдвиговом потоке, генерированном в системе коаксиальных цилиндров на приборе «Реотест-2» при температурах 25, 40, 55, 70 °С [180]. Результаты проведенных опытов представлены в таблице 4.3. Здесь особое внимание было уделено на изменение структурных и фазовых состояний гелей Na-КМЦ:ХЗ (90:10).

Таблица 4.3.

Результаты измерения реологических параметров
гелей Na-КМЦ:ХЗ (90:10)

25 °С

Режим I		$\tau = \alpha * Z,$ Па	γ, c^{-1}	$\eta_e = \tau / \gamma,$ Па.с	$\ln\eta_{eff}, Па.с$
№	α				
1а	39	218,4	3,0	72,8	4,23
2а	46	257,6	5,4	46,0	3,83
3а	52	291,2	9,0	32,4	3,48
4а	59	330,4	16,2	20,4	3,02
5а	68	380,8	27,0	14,1	2,65
6а	78	436,8	48,6	8,9	2,19
7а	90	504,0	81,0	6,2	1,83

40 °С.

Режим I		$\tau = \alpha * Z,$ Па	γ, c^{-1}	$\eta_e = \tau / \gamma,$ Па.с	$\ln\eta_{eff}, Па.с$
№	α				
1а	29	162,4	3,0	54,1	3,99
2а	34	190,4	5,4	35,3	3,56
3а	38	212,8	9,0	23,6	3,16
4а	44	246,4	16,2	15,2	2,72
5а	49	274,4	27,0	10,2	2,31
6а	57	319,2	48,6	6,57	1,88
7а	66	369,6	81,0	4,56	1,52
8а	78	436,8	145,8	2,99	1,09

55 °С.

Режим I		$\tau = \alpha * Z,$ Па	γ, c^{-1}	$\eta_e = \tau / \gamma,$ Па.с	$\ln\eta_{eff}, Па.с$
№	α				
1а	18	100,8	3,0	33,6	3,51
2а	22	123,2	5,4	22,8	3,12
3а	25	140	9,0	15,6	2,74
4а	28	156,8	16,2	9,7	2,27
5а	32	179,2	27,0	6,6	1,89
6а	36	201,6	48,6	4,2	1,42
7а	42	235,2	81,0	2,9	1,07
8а	50	280	145,8	1,9	0,65

70 °С.

Режим I		$\tau = \alpha * Z,$ Па	γ, c^{-1}	$\eta_e = \tau / \gamma$ Па.с	$\ln\eta_{eff}, Па.с$
№	α				
1а	12	67,2	3,0	22,4	3,11
2а	14	78,4	5,4	14,5	2,67
3а	16	89,6	9,0	9,9	2,29
4а	18	100,8	16,2	6,2	1,83
5а	20	112	27,0	4,2	1,42
6а	22	123,2	48,6	2,5	0,93
7а	25	140	81,0	1,7	0,55
8а	29	162,4	145,8	1,1	0,11

Следует отметить, что фазовая однородность смеси Na-КМЦ и ХЗ, пригодная для проведения гидродинамических и реологических исследований наблюдается при смешивании 5 г/дл растворов данных полисахаридов в соотношении 90:10. На основе данных таблицы 4.3 построили реограммы для гелей Na-КМЦ:ХЗ (90:10) (см. рис.4.5.)

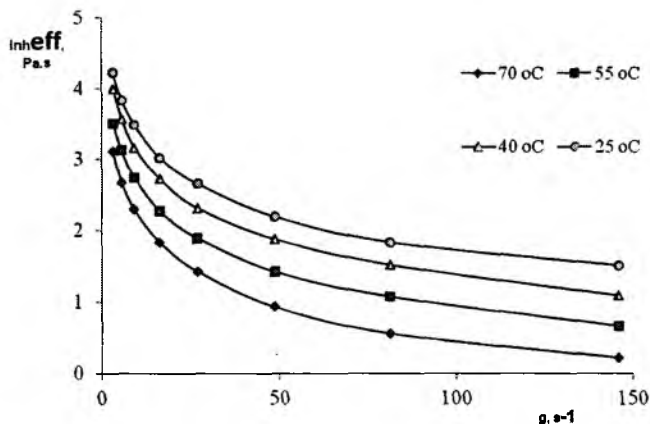


Рис.4.5. Зависимость логарифм эффективной вязкости ($\ln\eta_{eff}$) от градиента скорости (γ) для гелей Na-КМЦ:ХЗ (90:10) при температурах: 25, 40, 55, 70 °С.

Видно, что увеличение градиента скорости сопровождается снижением эффективной вязкости, причем, повышение темпе-

ратуры способствует монотонному смещению кривых в область малых значений вязкости. Данные результаты свидетельствуют о термомеханическом разрушении структуры гелей в сдвиговом потоке. При этом не имеет места фазовое разделение, несмотря на переход гелей в текучее состояние сдвиговом поле. В целом, данные результаты являются реологической характеристикой гелей Na-КМЦ:ХЗ при различных температурах, которые очень важны для установления научно-практических аспектов применения данных систем.

На следующем этапе исследования было определено значение динамической вязкости $\ln \eta_{eff} \rightarrow \ln \eta$ (см. таблице 4.4) путем проведения экстраполяции $\gamma \rightarrow 0$ в кривых зависимостях рис.4.5. Видно, что значение динамической вязкости (η) снижается с ростом температуры (t), что показывает разрушение структуры гелей в сдвиговом потоке. Данное явление отчетливо видно в графике (рис.4.6), построенном на основе данных таблице 4.4.

Таблица 4.4.

Значение динамической вязкости (η) при различных температурах

$t, ^\circ C$	T, K	$1/T, K^{-1}$	$\ln \eta, Pa.s$	$\eta, Pa.s$
25	298	$3,3 \cdot 10^{-3}$	4,7	109,9
40	313	$3,2 \cdot 10^{-3}$	4,3	73,7
55	328	$3,0 \cdot 10^{-3}$	3,9	49,4
70	343	$2,9 \cdot 10^{-3}$	3,5	33,1

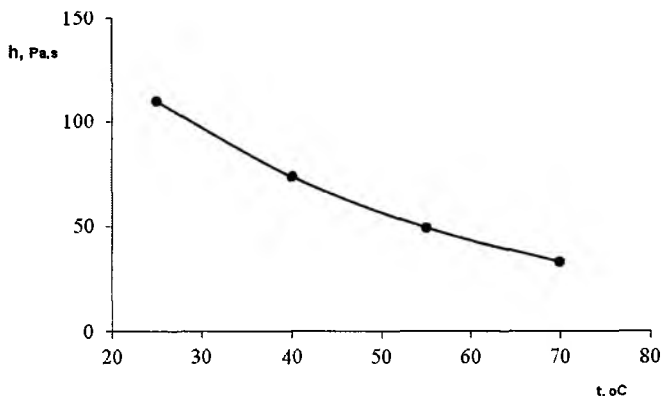


Рис. 4.6. Зависимость динамической вязкости (η) от температуры (t) для гелей Na-КМЦ:ХЗ (90:10)

Энергетические характеристики взаимодействий молекул гелей Na-КМЦ:ХЗ (90:10) были оценены путем проведения анализа по уравнению Френкеля-Эйринга (2.1), построив зависимости логарифм динамической вязкости ($\ln \eta$) от обратной температуры ($1/T$). График данной зависимости представлен на рис.4.7 который имеет прямолинейный вид.

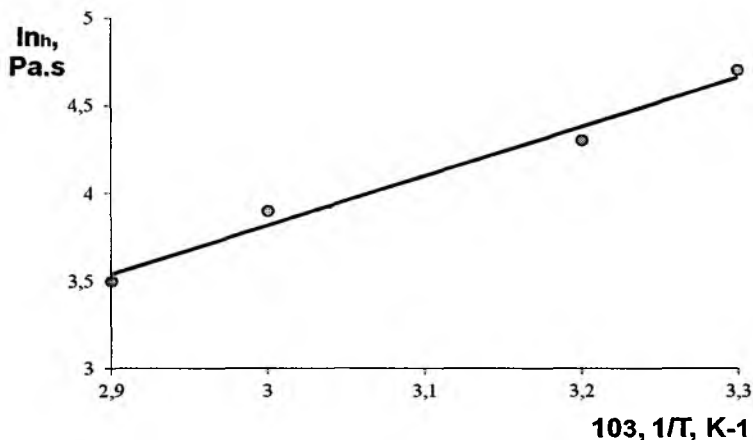


Рис. 4.7. Зависимость логарифм динамической вязкости ($\ln \eta$) от обратной температуры ($1/T$) для гелей Na-КМЦ:ХЗ (90:10).

Это позволяло произвести определение значения наклона графика (E_a/R), необходимого для определения значения энергии активации вязкого течения E_a следующим образом, т.е.

$$E_a/R = (\ln \eta_1 - \ln \eta_2) / [(1/T)_1 - (1/T)_2] = (4,7 - 3,5) / (3,3 - 2,9) * 10^3 = 3 * 10^3$$

Отсюда

$$E_a = 3 * 10^3 R = 3 * 10^3 * 8,31 = 24930 \text{ j/mol} = 24,93 \text{ kj/mol}$$

Таким образом, проведенные реологические исследования образцов гелей Na-КМЦ и Na-КМЦ:ХЗ(90:10) в сдвиговом потоке показали, что течение данных систем осуществляется в результате разрушения их структур, т.е. переходом гелей в текучее состояние под воздействием градиента скорости сдвигового напряжения и тепла, задаваемого в диапазоне 25-70°C. При этом реализуется неньютоновское течение, в котором не имеет места фазовое разделение на уровне макромолекулярных соединений.

4.3. Энергия активации вязкого течения дисперсных систем хитозана

На основе результатов исследований поведения дисперсных систем хитозана в сдвиговом потоке при различных температурах построили реограммы, представленные на рисунках 4.8-4.10. Видно, что с ростом температуры смешаются реограммы в область малых значений эффективной вязкости образцов хитозана.

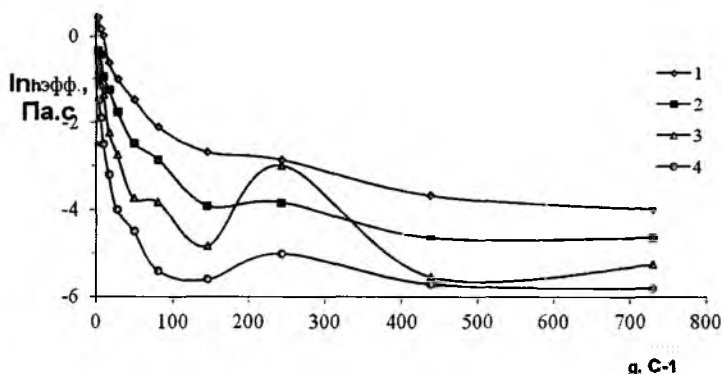


Рис.4.8. Зависимость эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф}}$) от градиента скорости (γ) сдвигового потока для образцов дисперсных систем хитозана со СДА= 30 % при различной температуре: 1 – 25 °С; 2 – 40 °С; 3- 55 °С; 4 – 70 °С.

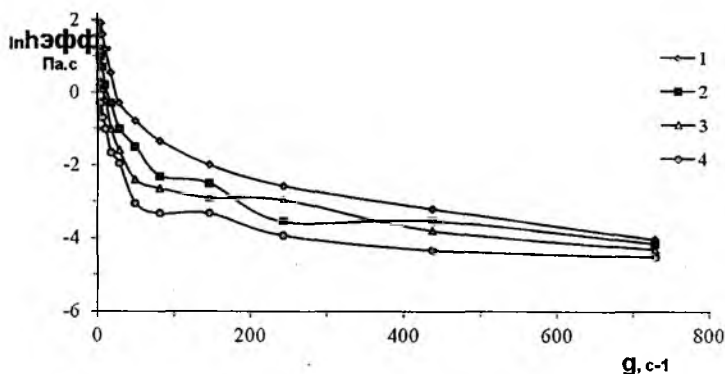


Рис.4.9. Зависимость эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф}}$) от градиента скорости (γ) сдвигового потока для образцов дисперсных систем хитозана со СДА= 62 % при различной температуре: 1 – 25 °С; 2 – 40 °С; 3- 55 °С; 4 – 70 °С.

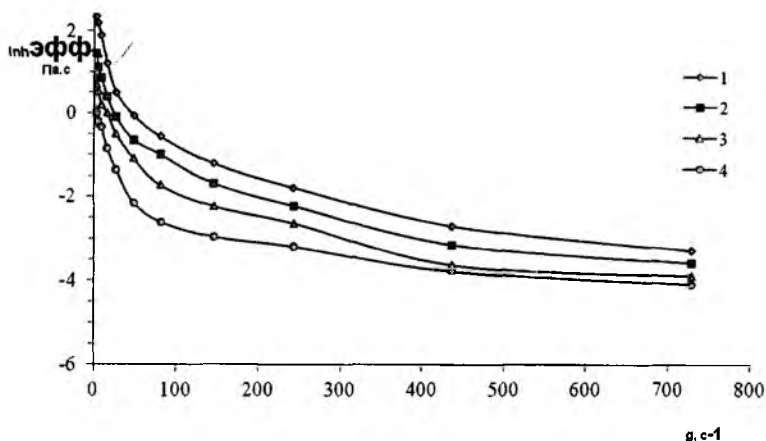


Рис. 4.10. Зависимость эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф}}$) от градиента скорости (γ) сдвигового потока для образцов дисперсных систем хитозана со СДА = 78 % при различной температуре: 1 – 25 °С; 2 – 40 °С; 3 – 55 °С; 4 – 70 °С.

Данное явление обусловлено с уменьшением взаимодействий между молекулами и нерастворенными частицами хитозана из-за увеличения тепловых движений в результате повышения температуры. При этом поведение частиц хитозана с СДА = 30 % носит сложный характер особенно в области градиента скорости 100 - 450 с^{-1} . Возможно, это связано с заметно-интенсивным переходом дисперсных систем от термодинамически неравновесного состояния в термодинамически равновесное состояние под влиянием деформационного воздействия сдвигового потока.

Путем проведения экстраполяции $\gamma \rightarrow 0$ находили гипотетические значения динамической вязкости образцов хитозана в воде, т.е. $\ln \eta_{\text{эфф}} \rightarrow \ln \eta$.

ХЗ СДА = 30 %	$\ln\eta$, Па.с	η , Па.с	t , °С	T , К	T^{-1} , К
	0,65	1,91	25	298	0,0034
	0,05	1,05	40	313	0,0032
	-0,55	0,57	55	328	0,0030
	-0,95	0,38	70	343	0,0029

ХЗ СДА = 62 %	$\ln\eta$, Па.с	η , Па.с	t , °С	T , К	T^{-1} , К
	2,05	7,76	25	298	0,0034
	1,25	3,50	40	313	0,0032
	0,50	1,65	55	328	0,0030
	-0,10	0,90	70	343	0,0029

ХЗ СДА = 78 %	$\ln\eta$, Па.с	η , Па.с	t , °С	T , К	T^{-1} , К
	2,50	12,18	25	298	0,0034
	1,74	5,69	40	313	0,0032
	0,70	2,01	55	328	0,0030
	0,12	1,11	70	343	0,0029

Влияние температуры на динамические вязкости дисперсных систем анализировали на основе графиков, представленных на рис.6. Видно, что с ростом температуры (t) значение вязкости интенсивно снижается, причем, это сравнительно ярко происходит для образца хитозана со СДА – 78%. Данный образец по сравнению других характеризуется высоким степеням растворения хитозана и повышение температуры сравнительно выраженным образом способствует разрыву межмолекулярных связей между растворенными молекулами хитозана.

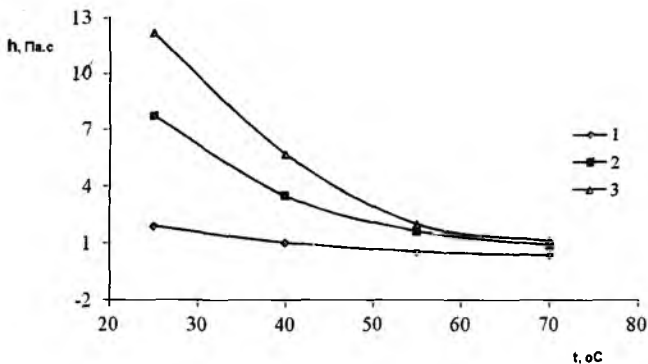


Рис.4.11. Зависимость динамической вязкости (η) от температуры (t) для образцов хитозана: 1 – СДА = 30 %; 2 – СДА = 62 %; 3 – СДА = 78 %.

Далее, на основе уравнения Эйринга-Френкеля $\ln\eta = \ln A + E_a/RT$ (где $R = 8,31$ - универсальная газовая постоянная) построили зависимости логарифм вязкости ($\ln\eta$) от обратной температуры ($1/T$) для образцов дисперсных систем хитозана (на рис.4.12).

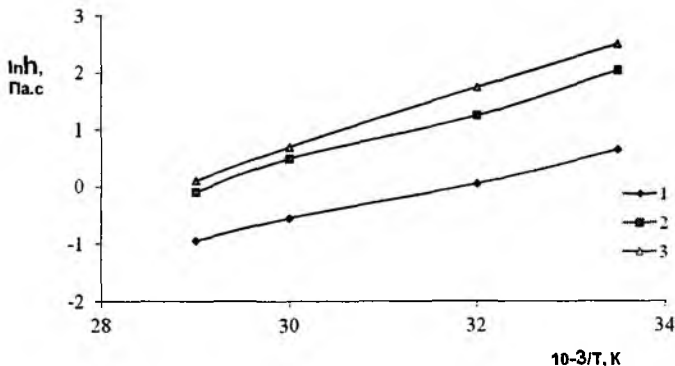


Рис.4.12. Зависимость логарифм динамической вязкости ($\ln\eta$) от обратной температуры ($1/T$) для дисперсных систем хитозана: 1 – СДА=30%; 2 – СДА=62%; 3 – СДА = 78 %.

Из наклона графиков (E_a/R) находили величины энергии активации вязкого течения (E_a) следующим образом:

Образец ХЗ с СДА = 30 %.

$$E_a/R = (\ln\eta_1 - \ln\eta_2)/[(1/T)_1 - (1/T)_2] = (0,65 - (-0,95))/(3,35 - 2,9) * 10^3 = 1,6/0,45 * 10^{-3} = 3,6 * 10^{-3}$$

$$E_a = 3,6 * 10^3 R = 3,6 * 10^3 * 8,31 = 29916 \text{ Дж/моль} = 29,9 \text{ кДж/моль}$$

Образец ХЗ с СДА = 62 %.

$$E_a/R = (\ln\eta_1 - \ln\eta_2)/[(1/T)_1 - (1/T)_2] = (2,05 - (-0,01))/(3,35 - 2,9) * 10^3 = 2,06/0,45 * 10^{-3} = 4,6 * 10^{-3}$$

$$E_a = 4,6 * 10^3 R = 4,6 * 10^3 * 8,31 = 38041 \text{ Дж/моль} = 38,0 \text{ кДж/моль}$$

Образец ХЗ с СДА = 78 %.

$$E_a/R = (\ln\eta_1 - \ln\eta_2)/[(1/T)_1 - (1/T)_2] = (2,5 - 0,1)/(3,35 - 2,9) * 10^3 = 2,4/0,45 * 10^{-3} = 5,3 * 10^{-3}$$

$$E_a = 5,3 * 10^3 R = 5,3 * 10^3 * 8,31 = 44320 \text{ Дж/моль} = 44,3 \text{ кДж/моль}$$

Видно, что с ростом СДА значение E_a увеличивается, что свидетельствует об увеличении межмолекулярного взаимодействия в дисперсных системах хитозана в потоке.

4.4. Поведение частиц хитозана в потоке

Образцы хитозана в виде порошкообразных частиц являются весьма удобной формой для приготовления растворов и их широкого применения [181]. Обычно такие частицы получают путем измельчения хитозана, полученного способом деацетилирования хитина. Данный способ химического превращения сопровождается разрушением кристаллической структуры исходного хитина и полученные образцы хитозана с высокой степенью деацетилирования ($СД > 80\%$) практически аморфные, растворяются в слабокислых средах, в частности, в CH_3COOH (2%) [182]. Такие образцы хитозана набухают в воде и образуют гидрогели.

При применении хитозана среда не всегда является слабокислой, а часто оказывается ближе к нейтральной или просто водной. В таких случаях образцы неизбежно набухают и образуют гидрогелевые частицы. Поэтому важно изучение поведения хитозана в водной среде, так как образованные

гидрогелевые частицы весьма чувствительны к влиянию внешних полей, особенно, к деформационным воздействиям потока. В таких случаях течение среды характеризуется неньютоновским поведением, на что было обращено особое внимание при проведении настоящего исследования с учетом набухания образцов хитозана в сдвиговом потоке.

Для данного исследования были выбраны образцы хитина (ХТ) и хитозана (ХЗ) со СДА = 57 %; 85 %; 89 %; 90 % и в дальнейшем получены микрочастицы (250 мкм) путем измельчения образцов на шаровой мельнице. Изменение толщины микрочастиц хитина (d_{xm}) и хитозана ($d_{xз}$) при набухании определяли с помощью оптического микроскопа (МИН-8). По соотношению $d_{xз}/d_{xm}$ судили о набухаемости образцов в зависимости от СДА хитозана. Поведение выбранных образцов в водных и кислых средах при сдвиговом течении исследовали на приборе Реотест-2 [183].

Опыты показали, что повышение СДА приводит к увеличению набухаемости образцов хитозана в воде, причем, при СДА ≥ 90 % набухание протекает интенсивнее (рис.4.13). Это свидетельствует о существовании некоторого характерного значения СДА, выше которого резко повышается возможность проникновения воды в объем образцов хитозана. При этом образцы приобретают вид гидрогелевых микрочастиц, склонных к деформационным изменениям, особенно, при течении.

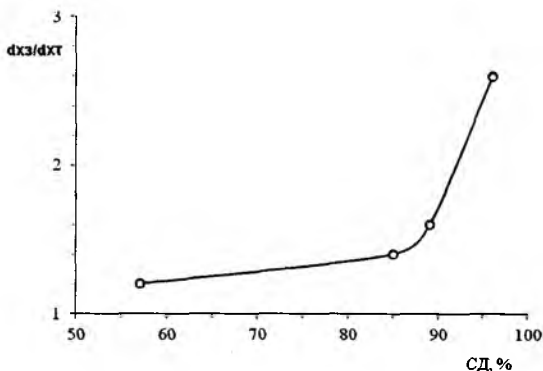


Рис.4.13. Влияние степени деацетилирования (СДА) на набухаемость ($d_{xз}/d_{xт}$) образцов хитозана в воде при 25 °С. Массовое соотношение ХЗ:вода (3:100).

Сравнительное изучение данных набухших микрочастиц при сдвиговом течении показало, что образцы характеризуются неньютоновским поведением, которое наиболее ярко проявляется для образцов с высокой степенью деацетилирования при больших напряжениях сдвига (σ) (рис.4.14). Проявление такого поведения образцов, т.е. наличие излома кривых в области $\dot{\gamma} < 400 \text{ с}^{-1}$, обусловлено деформационным изменением микрочастиц. Далее, в области $\dot{\gamma} > 400 \text{ с}^{-1}$, образцы ведут себя как ньютоновские жидкости. При этом гидрогелевые образцы (СДА $\geq 90 \%$) приобретают пастообразный вид. Это, безусловно, является результатом слипания деформировано-сжатых гидрогелевых частиц в потоке.

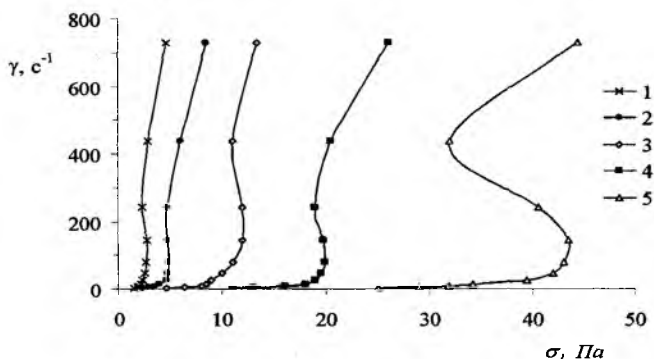


Рис.4.14. Зависимость градиента скорости ($\dot{\gamma}$) от напряжения сдвига (σ) для микрочастиц: 1 – ХТ; 2 – ХЗ (57 %); 3 – ХЗ (85 %); 4 – ХЗ (89 %); 5 – ХЗ (96 %).

В кислой среде образцы хитозана не только набухают, но и растворяются. Данные процессы носят кинетический характер, зависят от СДА, осуществляются равномерно по всему объему среды при интенсивном перемешивании под действием сдвигового потока [184]. Поскольку, растворение полимеров сопровождается повышением вязкости среды, это позволяет контролировать процесс образования растворов образцов хитозана в сдвиговом потоке по изменению эффективной вязкости $\eta_{эфф} = \sigma / \dot{\gamma}$. Данные опыты проводили в кислой среде, а именно в CH_3COOH (2%) при $\dot{\gamma} = 730 \text{ с}^{-1}$. Массовое соотношение

ХЗ:СН₃СООН (2 %) составляло 3:100. Полученные результаты представлены на рис.8. Видно, что по мере продолжения воздействия сдвигового потока значение $\eta_{эфф}$ повышается в различной степени в зависимости от СДА образцов, причем интенсивнее происходит для образцов с высокой СДА. Обнаружено, что значение $\eta_{эфф}$ повышается сравнительно резко в течение 60 мин. Это обусловлено повышением трения между микрочастицами в результате их интенсивного набухания в потоке воды. Далее, $\eta_{эфф}$ остается практически неизменной для образца ХЗ (57%) и ХТ, а для образцов ХЗ с СДА >85% устойчивость $\eta_{эфф}$ сохраняется в течение последующих 60 мин. Такое явление по устойчивости $\eta_{эфф}$ свидетельствует о деформационном упорядочении набухших микрочастиц под действием постоянного градиента скорости в сдвиговом потоке.

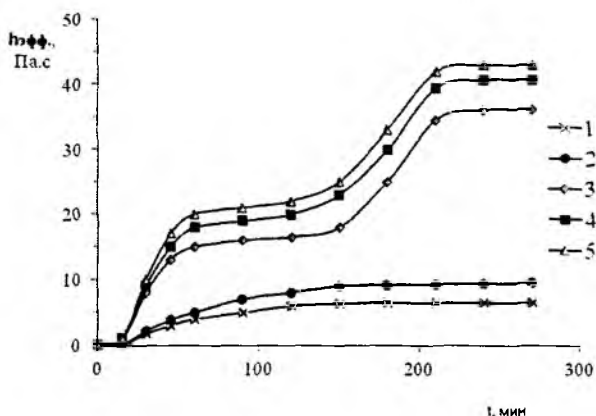


Рис.4.15. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) от времени (t) воздействия сдвигового потока ($\gamma = 730 \text{ с}^{-1}$) для образцов микрочастиц в СН₃СООН (2 %): 1- ХТ; 2-ХЗ (57 %); 3- ХЗ (85 %); 4- ХЗ (89 %); 5- ХЗ (96 %).

После 180 мин. с начала воздействия сдвигового потока наблюдается повышение $\eta_{эфф}$ для образцов ХЗ со СДА > 85%. Это обусловлено распадом микрочастиц и образованием растворов. По завершении образования растворов значение $\eta_{эфф}$

выходит на плато. Это является следствием деформационного упорядочения молекулярных цепей образцов хитозана по направлению к воздействию сдвигового потока. В целом обнаруженная последовательность структурного превращения микрочастиц, в сущности, описывает сложность и многоэтапность процесса растворения образцов хитозана в сдвиговом потоке. Тем не менее, в сдвиговом потоке растворение образцов хитозана значительно ускоряется и практически исключается неизбежная деструкция цепей, характерная для образцов, не имеющих определенной формы и размерности. Поэтому, очень важно, чтобы исходные образцы хитозана имели одинаковые размерности при растворении.

Таким образом, результаты сравнительных исследований показали, что образцы микрочастиц хитозана с различной степенью деацетилирования переходят в гелеобразное состояние в результате набухания в воде. Обнаружено, что при воздействии сдвигового потока гидрогелевые частицы хитозана со СДА > 85% переходят в пастообразное состояние. Выявлено, что образцы хитозана в кислой среде проявляют многостадийность процесса, а именно интенсивное набухание, деформационное упорядочение микрочастиц, распад и растворение без деструкций цепей, деформационное упорядочение макромолекул по направлению воздействия сдвигового потока.

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИТОЗАНА
ВОМБУХ MORI И НА-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И
ИХ КОМПЛЕКСА**

**5.1. ИК-, УФ-, и ЯМР-спектроскопические исследования
хитозана, карбоксиметилцеллюлозы и их смесей**

На ИК-спектре ХЗ можно видеть интенсивную широкую полосу поглощения с максимумом в области 3460 см^{-1} (валентные колебания ОН-групп, включенных в водородные связи и полосы поглощения при $2900 - 3000 \text{ см}^{-1}$ и 3120 см^{-1} , что отвечает валентным колебаниям СН- и CH_2 - групп). На правой стороне максимума ОН-групп наблюдается наложение полосы поглощения NH-групп при 3220 см^{-1} . Для ХЗ также характерны полосы поглощения Амид-I (1665 см^{-1}) и Амид-II (1600 см^{-1}) обусловленные валентными колебаниями С=О и NH-групп, а также несколько полос, связанных в основном с деформационными колебаниями СН-, СО-, СОС- и С=C- групп в интервале $1300-1450 \text{ см}^{-1}$ и $1000-1260 \text{ см}^{-1}$.

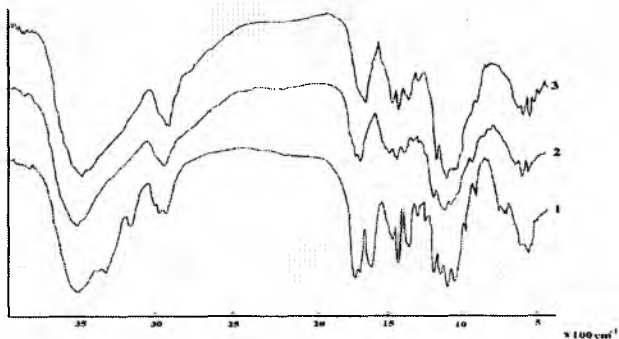


Рис.5.1. ИК-спектры (KBr) образцов хитина и хитозана из куколок тутового шелкопряда Bombyx mori: 1- Хитин; 2- Хитозан $M_n M_v = 182,6 \text{ kDa}$ ($CDA=97,7$), 3- Хитозан $M_n M_v = 75,2 \text{ kDa}$ ($CDA=96,32$)

Для КМЦ характерны полосы поглощения ОН-групп, связанных Н-связями при 3445см^{-1} , валентные колебания СН-, CH_2 -групп при 2920см^{-1} , а также группы $\text{C}=\text{O}$ (в группировке $\text{O}=\text{C}-\text{ONa}$) при 1610см^{-1} , 1410см^{-1} деформационные колебания СН-группы (возможно $\text{C}-\text{OH}$), 1315см^{-1} (деформационные колебания СН-группы) и широкая полоса в интервале $1000-1650\text{см}^{-1}$, в которой можно выделить полосы поглощения при 1035см^{-1} (деформационные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ - группы).

В спектрах пленок смесей полимеров заметна более четко выраженная полоса поглощения ХЗ, что, очевидно, обусловлено большей интенсивностью полос в исходном полимере. Для системы ХЗ:КМЦ (2:8 и 7:3) наблюдается некоторый сдвиг полосы поглощения валентных колебаний ОН - групп, включенных в водородные связи, в сторону меньших волновых чисел ($3420-3430\text{см}^{-1}$), что, возможно, связано с образованием межмолекулярной водородной связи между ХЗ и КМЦ. Одновременно происходит возрастание интенсивности этой полосы поглощения, что является дополнительным свидетельством в пользу такого предположения. В остальных областях ИК-спектров смесей происходит наложение полос поглощения компонентов друг на друга, причем, как уже отмечалось, превалируют более интенсивные полосы ХЗ (рис. 5.1).

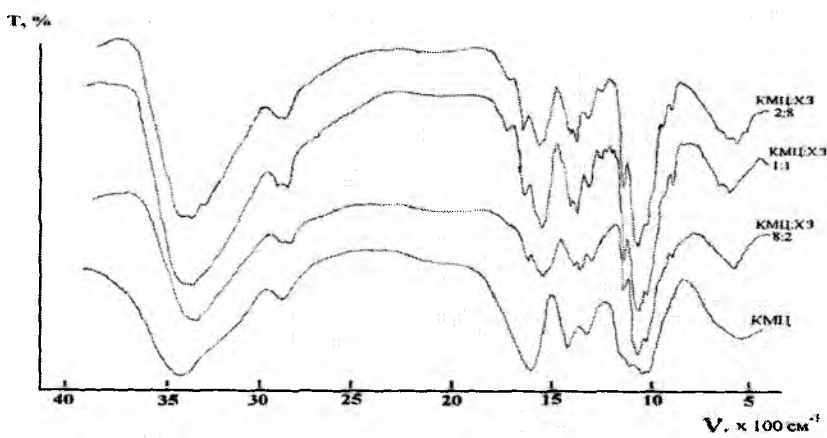


Рисунок 5.2. ИК-спектры образцов из 1%-ного раствора КМЦ и системы КМЦ.ХЗ разного состава

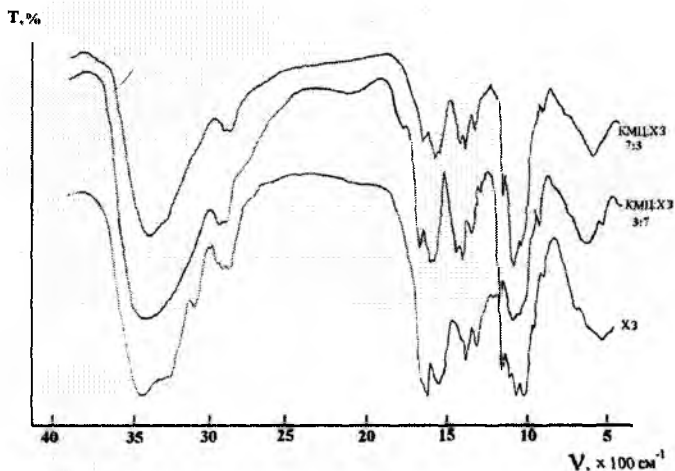


Рисунок 5.3. ИК-спектры образцов из 1%-ного раствора хитозана и системы КМЦ:ХЗ разного состава

В лабораторных условиях Института химии и физики полимеров освоен синтез хитозана и его производных.

Для получения хитозана осуществлена наработка хитина из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*. Технологический процесс выделения хитина из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* состоит из последовательных стадий очистки сырья, экстракции жиров, их отделения и извлечения хитина, включая стадии отделения белка и сопутствующих минеральных примесей. Проведена идентификация хитина методами ИК-, рентгеноскопии, элементным анализом. Получен хорошо очищенный хитин (выход 3,6 %) со следующими физико-химическими характеристиками: содержание N = 6,87 %, СДА - 0,44 %, зольность = 1,73 %, влажность = 0,9 %.

На основании исследований структуры различных образцов хитина физическими методами показано, что хитин относится к классу аморфно-кристаллических природных полимеров, макромолекулы которого расположены параллельно друг другу. По данным широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей наблюдается кристаллический рефлекс при угле $2\theta = 19,33^\circ$. По формуле Брэгга это соответствует усредненному межплоскостному расстоянию 4,6 Å.

Результаты ИК-спектроскопических исследований, свидетельствуют о том, что полученный из куколок тутового шелкопряда хитин в общем содержит основные полосы поглощения в ИК-области, характерные для этого полимера (рис.5.4). Эти данные вполне соответствуют по своим спектральным характеристикам (число, интенсивность полос, их частоты), ИК-спектрам других хитинов. Соответственно, наблюдается интенсивное поглощение в области $3250-3500\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания NH и OH – групп, связанных водородными связями), а также в интервале $2900-3100\text{ см}^{-1}$, относящемся к валентным колебаниям $\text{CH}-\text{CH}_2$ групп.

На ИК-спектрах образцов хитинов наблюдается все полосы поглощения, характерные для аминополисахаридов – в первую очередь, амид-I (-1650 см^{-1}), амид II (-1600 см^{-1}) и амид III (-1300 см^{-1}), – а также интенсивные полосы валентных колебаний OH и NH-групп при -3450 см , которые в некоторых образцах расщепляется на 2 (OH, NH) и нескольких полос (расщепление интенсивного максимума) в интервале $980-1125\text{ см}$, которые по аналогии с другими полисахаридами, обусловлены колебаниями цикла, групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, CH_2 .

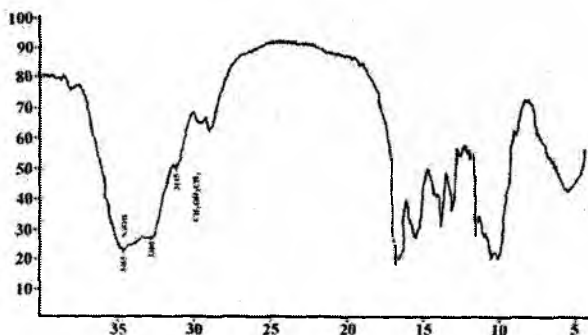


Рисунок 5.4. ИК-спектр хитина из отходов тутового шелкопряда.

Проведены измерения сорбционной способности паров H_2O образцами хитина в широком диапазоне относительных влажностей (от 10 до 100%) на весах Мак-Бена. Исследованы образцы хитинов, полученных из куколок тутового шелкопряда. На основании данных сорбции рассчитывали удельную

поверхность образцов $S_{уд}$, суммарный объем пар W_0 и средний радиус пор \bar{A} . Анализ полученных данных позволяет сделать следующие заключения. При низкой относительной влажности (10%) различия в сорбционной способности образцов незначительны (0,2%). С ростом относительной влажности начинают проявляться различия в способности образцов к набуханию, т.е. в плотности молекулярной упаковки.

Из полученного хитина реакцией деацетилирования получено несколько образцов хитозана. Проведена стандартизация полученных образцов ХЗ на соответствие требованиям, сформулированных в Тш на «Хитозан» -ТШ 88.2-13:2011-Хитозан Вм № 1, Хитозан Вм №2, Хитозан Вм № 3.

Определено значение характеристической вязкости $[\eta] \approx 4,41$ дл/г для образца хитозана № 1, $[\eta] \approx 2,42$ дл/г для образца хитозана №2, $[\eta] \approx 1,92$ дл/г для образца хитозана №3. По уравнению Марка-Куна-Хаувинка рассчитаны величины молекулярной массы $M_{\eta} \approx 262,5$ кДа для хитозана № 1, $M_{\eta} \approx 127,8$ кДа для образца хитозана №2, $M_{\eta} \approx 96,5$ кДа для образца хитозана № 3.

Данные по физико-химическим свойствам синтезированных образцов хитозана *Bombux mori* сведены в таблицу 5.1.

Таблица 5.1.

*Физико-химические свойства хитозана *Bombux mori**

Наименование параметров	Хитозан Вм № 1	Хитозан Вм № 2	Хитозан Вм № 3
Содержание, N, %	8,61	7,93	8,34
Степень деацетилирования (СДА),%	95	89,5	93,70
Влажность,(W), %	8,46	12,59	14,12
Нерастворимый осадок, %	0,61	3,15	1,01
Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г	4,41	2,42	1,92
Молекулярная масса – M_w , кДа	262,5	127,8	96,5
Степень кристалличности- I_k , %	42	59	59

Изучен подход А.А. Аскадского, предоставляющий возможность расчета основных физических свойств полимеров, исходя из химического строения повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки. В настоящее время таких физических свойств около шестидесяти. Среди них: плотность, температура стеклования, температура начала интенсивной термической деструкции, поверхностная энергия, диэлектрическая проницаемость, молярная теплоемкость и другие. Использование этого подхода позволяет с достаточной точностью оценивать многие физические характеристики полимеров, и при этом количество полимеров самого разнообразного строения не ограничено. Следует отметить, что рассматриваемый подход обладает тем преимуществом перед рядом других подходов, что он не требует введения никаких «подгоночных» параметров. Иными словами, для такого анализа нужно знать только химическое строение компонентов, на основании которого все физические характеристики полимеров определяются расчетным путем. Рассчитанные свойства фрагментов структур хитина, хитозана приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2.

Рассчитанные свойства фрагментов структур хитина, хитозана

Свойства	Хитин	Хитозан
Ван-дер-Ваальсовый объем, $\sum V_i, \text{?}^3$	168,1	132,4
Плотность, $\rho, \text{г/см}^3$	1,35	1,40
Энергия когезии, $\sum \Delta E_i, \text{Дж/моль}$	78294	56272
Поверхностное натяжение, $\gamma_n, \text{дин/см}$	40,5	36,6
Температура стеклования полимера, $T_g, \text{К}$	289	183
Температура начала интенсивной термической деструкции полимера, $T_d, \text{К}$	302	327

Помимо теоретических значений плотности хитина и хитозана были рассчитаны и экспериментальные значения этих параметров. Данные приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3.

Экспериментальные значения плотности (насыпная плотность)

Свойства	Хитин	Хитозан № 2	Хитозан № 3
Плотность, ρ , $г/см^3$	0.4886	0,37745	0,45270

Также проведены УФ и ЯМР – спектроскопические исследования 0,2 % растворов хитозана различной молекулярной массы (ХЗ №1=102000; ХЗ №2=49200). Для данных образцов ХЗ определена оптическая плотность при 200 нм.

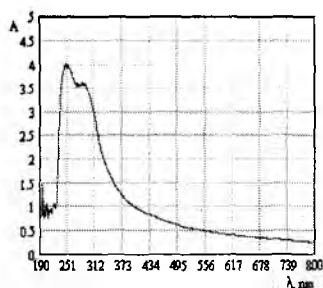
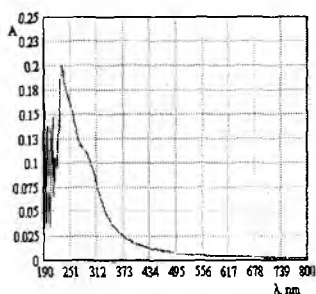


Рис.5.5. УФ- спектр для хитозана №1,2

Проведены ЯМР исследования образцов хитозана различной молекулярной массы (ХЗ №1=102000; ХЗ №2=49200), полученных при разном времени синтеза и оценены времена спин-решеточный и спин-спиновой релаксации (табл.5.4).

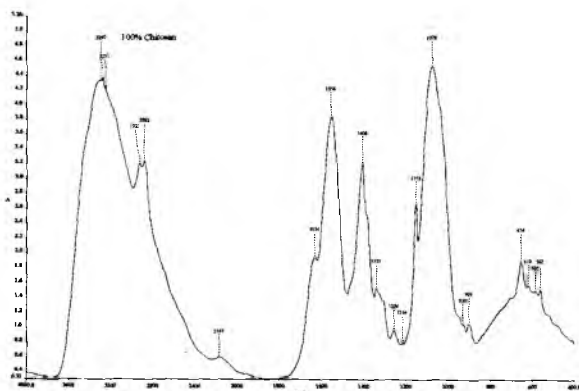
Значение намагниченности в образцах хитозана сильно отличается друг от друга, возможно, это происходит из-за различия молекулярных масс, а также может быть объяснено тем, что подвижность макромолекул хитозана в растворе 2% уксусной кислоты (УК) различна.

Таблица 5.4

№	Показатели намагниченности		Показатели заселенности протонов		Показатели времени релаксации	
	M_M	M_6	P_M	P_6	T_{2M}	T_{26}
Растворитель 2% p-p УК	47,58	10,45	1,32	0,261	7,064	0,338
XЗ №1	51,48	10,55	1,43	0,264	7,292	0,354
XЗ №2	80,84	9,08	2,24	0,227	11,011	0,253

Из экспериментальных данных выявлено, что подвижность протонов в макромолекуле хитозана уменьшается, а также уменьшается время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, что непосредственно связано с молекулярной подвижностью протонов в том или ином состоянии.

ИК-Фурье спектры (FTIR) для всех реакционных продуктов были сняты на спектрометре Shimadzu 84005 с KBr таблетками.

Рис.5.6. ИК-спектр хитозана *Bombyx mori*

На ИК-спектре хитозана (Рис.5.6) имеются характеристические полосы: 3345 см^{-1} для O-H и 2879 см^{-1} для C-H групп, 1648 и 1572 см^{-1} относящиеся к C=O- (амид I) и N-H (амид II) групп, соответственно, и 1022 см^{-1} для C-O групп пиранозного кольца.

Для подтверждения структуры полимеров были сняты ^1H -NMR-спектры образцов. ^1H -NMR-спектры были сняты на Bruker DRX-400-спектрометре в CDCl_3 для хитозана. На ^1H -NMR-спектре X3 отчетливо видны сигналы ацетильной группы ($-\text{COCH}_3$) в обл. $\delta=1.95$ ppm, а также сигналы от протонов пиранозного цикла в области $\delta=2,99$ и $\delta=3,38$ ppm (Рис.5.7).

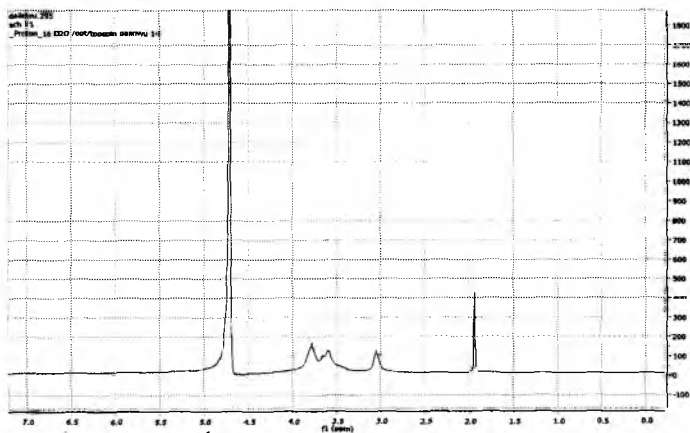


Рис.5.7. ^1H -NMR-спектр образца хитозана.

Рентгенографические исследования образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -излучением при напряжении 22кВ и силе тока 16мА. Образцы исследовались в виде пресованных таблеток. Съемку проводили в интервале $2\theta=10^\circ-35^\circ$.

$$\text{СК} (\%) = (I_k - I_a) / I_k \cdot 100 \%,$$

где I_k и I_a -интенсивности кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния, соответственно. На рис.5.8. приведены рентгенограммы образцов X3 *Bombux mori* со степенью кристалличности 38 и 40%.

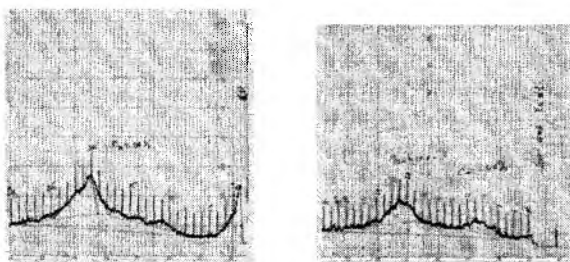


Рис. 5.8. Рентгенограммы образцов *Chs Bombyx mori* N4,5 со степенью кристалличности 38,40 %

Физико-химические характеристики синтезированных образцов *XЗ Bombyx mori* приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5.

Физико-химические характеристики образцов *XЗ Bombyx mori*

№	Наименование образца	Нобщ, %	Азот NH ₂ , %	[η]	Зольность, %	Степень крис. I _к , %	Влажность, %
1	Хитозан <i>Bm</i>	8,61	8,15	4,41	0,61	42	8,46
2	Хитозан <i>Bm</i>	8,61	8,3	2,8	0,94	35	10,88
3	Хитозан <i>Bm</i>	8,36	7,42	3,00	2,76	52,5	9,61
4	Хитозан <i>Bm</i>	8,39	8,1	3,6	1,03	38	8,35
5	Хитозан <i>Bm</i>	8,31	8,14	4,43	0,84	40	9,20

ГЛАВА 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА *BOMBUX MORI* И НА- КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ СОВМЕСТИМОСТЬ

6.1. Изучение термостабильности хитина методами ДТА И ДТГ

В данном разделе приведены результаты исследований термических свойств хитина и хитозана и их термоокислительная деструкция. При этом установлено, что термическое разложение хитина зависит от способа его выделения, а при интерпретации кривых ТГА ДТА необходимо учитывать гетерогенный характер термического разложения, наличие слабых связей в макромолекулах и возможность протекания различных химических реакций (конденсации, полимеризации, сшивания) и физических превращений (гидрофобных взаимодействий, конформационных переходов, разрушения водородных связей).

Изучены результаты термического анализа образцов хитина, полученных различными способами, которые показывают, что потери массы (кривые ДТГ) происходят в три этапа. Первый этап – выделение сорбированной влаги отмечен на кривых ДТА слабым эндотермическим пиком. Он охватывает область температур от комнатной до 50° - 55° С.

По мере повышения температуры наступает относительно стабильный участок до 110° - 120° С. Затем начинается второй этап – интенсивной потери массы сопровождаемый четким экзотермическим эффектом на кривых ДТА.

При этом максимальная скорость потерь наблюдается при температурах 145° - 160° С, а максимумы экзоэффектов немного отстают (155° - 165° С) по времени. Затем следует третий этап, который начинается еще при незавершенном втором. Температурная граница перехода приходится на 160° - 180° С. По своей интенсивности третий этап несколько уступает второму. Если 6-8% потерь массы приходится на долю 1-го этапа, 60-65% на долю 2-го, то на долю 3-го этапа приходится приблизительно до одной трети потерь. Завершается термоокислительная

деструкция образцов полным их разложением при температурах до 300°C. В процессе протекания 2-го и 3-го этапов, судя по литературным данным, выделяются H₂O, CO, CO₂, которые образуются за счет присоединения кислорода из воздуха. Сравнительный анализ показал, что устойчивость к термоокислительной деструкции образцов хитина куколок тутового шелкопряда ниже, чем хитина из крабов приблизительно на десять градусов. Термическое поведение хитина из куколок тутового шелкопряда идентично контрольному образцу, а хитина из панцирей ракообразных значительно отличается, проявляя большую инертность.

6.2. Изменение термодинамических параметров конформации хитозана при ионизации

Исследована одна из наиболее важных характеристик биологически активного полисахарида хитозана в растворе, а именно, изменение термодинамического параметра конформации цепей при ионизации методом рН-метрического титрования. Опыты проведены для растворов хитозана ($C = 0,1$ г/дл), приготовленных в 0,1 н HCl, а в качестве титранта использован раствор 0,5 н NaOH. Построив зависимости константы ионизации (pK) от степени ионизации (α) при различных температурах (T) определены изменения полной ($\Delta G_{полн}$), гипотетической ($\Delta G_{полн}^*$) и конформационной ($\Delta G_{конф}$) энергии Гиббса, а также величины энтальпии ($\Delta H_{конф}$) и энтропии ($\Delta S_{конф}$) конформационного изменения цепей при ионизации. При этом обнаружена характерная область конформационного изменения макромолекулярных цепей хитозана в диапазоне $pK = 2,5 ? 6,0$ и $\alpha = 0,6 ? 0,82$. Выявлено, что значение $\Delta G_{конф}$ увеличивается с ростом T , которое свидетельствует о расходе тепла на достижение термодинамического равновесия при ионизации.

Образцы хитозана с высокими степенями деацетилирования (СДА) практически полностью переходят в растворенное состояние в слабокислотных растворах [185]. Наличие в элементарном звене хитозана ионо-активной аминной группы (NH_2^+) при С-2, гидроксильной группы (ОН) при С-3 и С-6 обуславливает проявление полиэлектролитного эффекта, характеризующего конформационное изменение цепей, и

зависящего от степени ионизации (α) раствора. В таких системах термодинамические параметры конформационных изменений, в частности, энергия Гиббса ($\Delta G_{\text{конф.}}$) зависит от константы ионизации (pK). Согласно формулы $pK = pH - \lg[\alpha/(1-\alpha)]$, построив зависимости pK от α на основе данных рН-метрического титрования раствора можно определить полное изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{полн.}}$), характеризующей структурирование макромолекул при полной ионизации [186].

$$\Delta G_{\text{полн.}} = 2,3PRT \int_0^{\alpha} pK d\alpha = 2,3RTS_1 \quad 3.1$$

где P – количество ионогенных групп; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; S_1 – площадь под кривой зависимости.

Однако для определения $\Delta G_{\text{конф}}$ необходимо учесть вклад изменения энергии Гиббса гипотетических цепей, неструктурирующих ($\Delta G_{\text{полн.}}^*$) при полной ионизации, т.е.

$$\Delta G_{\text{конф}} = \Delta G_{\text{полн.}} - \Delta G_{\text{полн.}}^* = 2,3RT(S_1 - S_2) \quad 3.2$$

где S_2 – площадь под кривой зависимости для гипотетических цепей.

Согласно формуле $\Delta G_{\text{конф}} = \Delta H_{\text{конф}} - T\Delta S_{\text{конф}}$, построив зависимость $\Delta G_{\text{конф}}$ от T , возможно определение величины энтальпии ($\Delta H_{\text{конф}}$) и энтропии ($\Delta S_{\text{конф}}$) конформационного изменения цепей при ионизации [187]. Очевидно, что точность определения значений данных термодинамических параметров во многом зависит от концентрации полимера, т.е. макромолекулы в растворе должны находиться в изолированном состоянии друг от друга.

Поэтому необходимо использовать разбавленные растворы для рН-метрического титрования. Также очень важен выбор растворителя и титранта для детального анализа конформационных изменений цепей в процессе титрования. Обычно в качестве такого растворителя используют низкоконтрированный раствор HCl , не подвергающий полимерные молекулы к кислотному гидролизу, а в качестве титранта при этом применяют разбавленные растворы щелочи, в частности, NaOH [188].

Исходя из вышеуказанного, в настоящей работе исследовано изменение термодинамических параметров конформационного состояния молекул хитозана в растворах при ионизации методом рН-метрического титрования.

Опыты проводили для $C = 0,1$ г/дл раствора хитозана (СДА=95 %) *Bombyx mori*, приготовленного в 0,1 н HCl. В качестве титранта использовали 0,5 н NaOH. Измеряли рН при различных α и T . Значение pK рассчитывали по формуле $pK = pH - \lg[\alpha/(1-\alpha)]$. На основе полученных данных построили зависимость pK от α для различной T (рис. 6.1)

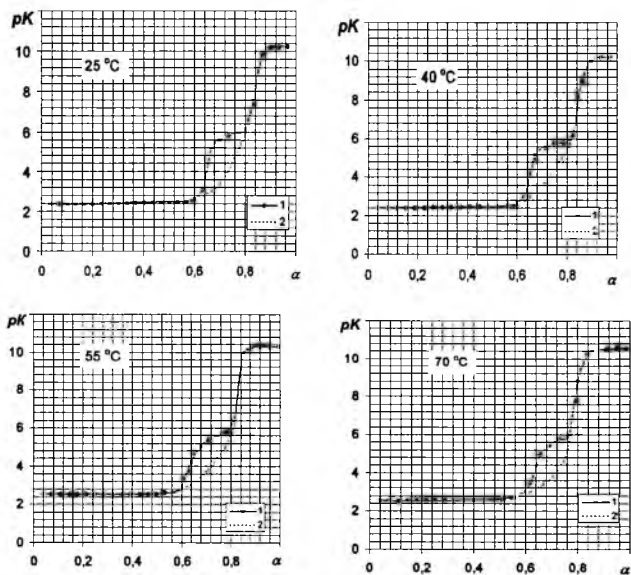


Рис. 6.1.- Зависимость константы ионизации (pK) от степени ионизации (α) для раствора хитозана в 0,1 н HCl, подвергнутого рН-метрическому титрованию 0,5 н NaOH при различных температурах: 25 °C; 40 °C; 55 °C; 70 °C. Здесь: 1 – S_1 ; 2 – S_2 .

Из кривой зависимости pK от α при различных температурах находили величины разности ($S_1 - S_2$). На основе формулы 3.2 рассчитывали энергию Гиббса $\Delta G_{конф.}$, характеризующую изменения конформации цепей при ионизации раствора хитозана (табл.6.1).

Таблица 6.1.

Значение термодинамических параметров при ионизации раствора хитозана

T, K	$(S_1 - S_2), \text{см}^2$	$\Delta G_{\text{конф}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{\text{конф}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{конф}}, \text{кДж/моль}K$
298	0,261	1,485	1,48	4,89
313	0,249	1,490		
328	0,239	1,498		
343	0,230	1,507		

Видно, что при 298 К разность $(S_1 - S_2)$, характеризующая конформационные изменения цепей при ионизации, сравнительно большая. Дальнейшее увеличение температуры способствует уменьшению разности $(S_1 - S_2)$, что свидетельствует о компенсации конформационного изменения цепей при ионизации за счет тепла [189]. Значение $\Delta G_{\text{конф}}$ увеличивается с ростом T , что объясняется расходом тепла на достижение термодинамического равновесия при конформационном изменении цепей (рис. 6.2).

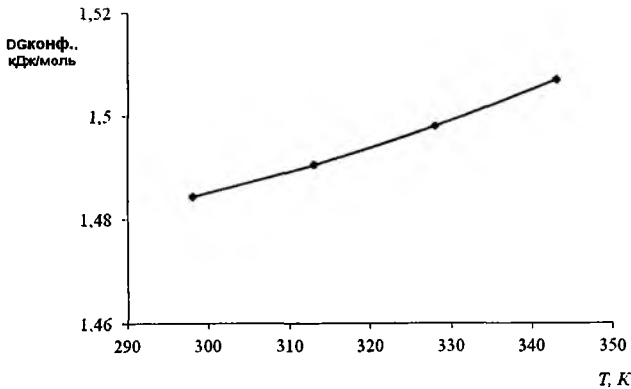


Рис. 6.2. Зависимость энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{конф}}$) от температуры (T) для раствора хитозана

Значение энтропии $\Delta S_{\text{конф}}$, определенное из наклона кривой зависимости оказалось равной 4,89 кДж/мольК. Отсюда,

значение энтальпии $\Delta H_{\text{конф}} = 1,48 \text{ кДж/моль}$ находили на основе эмпирического расчета $\Delta H_{\text{конф}} = \Delta G_{\text{конф}} + T\Delta S_{\text{конф}}$. Полученные значения термодинамических параметров представлены в таблице 6.1. Следует отметить, что молекулы хитозана относятся к группе жесткоцепных соединений и их конформационные изменения в растворе незначительно. Обнаруженные данные изменения конформации жестких цепей хитозана при регулировании термодинамических условий в растворе посредством титранта, свидетельствует о значительном воздействии ионизации на физическое состояние макромолекулярной системы [190].

Таким образом выявлено, что значение $\Delta G_{\text{конф}}$ увеличивается с ростом T , которое свидетельствует о расходе тепла на достижение термодинамического равновесия при ионизации. Значение $\Delta H_{\text{конф}}$ и $\Delta S_{\text{конф}}$ показывают, что конформационное изменение цепей осуществляется с незначительным расходом энергии теплового параметра термодинамического процесса достижения равновесия.

6.3. Совместимость полимер-полимерных систем на основе хитозана *Bombux mori* и Na-карбоксиметилцеллюлозы

Смешивание полимеров, означающее растворимость компонентов на молекулярном уровне, как правило, является исключением и фазовое разделение, сопровождающее данный процесс, приводит к многофазной морфологии конечной системы. Исследования совместимости полимеров в разбавленных растворах является предварительным в цепи с концентрированными растворами и в блочном состоянии смеси полимеров [191]. Совместимые полимеры в общем растворителе, в зависимости от соотношения компонентов образуют прозрачную фазу, в противном случае наблюдается фазовое разделение. Величина свободной энергии смешения для различных составов дает полную картину составов (при определенной температуре и давлении) при которых смесь представляет собой однофазную систему либо с разделенными фазами. Поскольку расчет свободной энергии смешения либо их экспериментальное определение затруднительно в ряде случаев исследователи зачастую ограничиваются оценкой энтальпийного

члена в выражении свободной энергии смешения, как определяющей в целом величину энергии смешения.

В качестве показателей для оценки совместимости и построения фазовых диаграмм нами в соответствии с [192,193] выбраны арифметический дифференциальный параметр межмолекулярного взаимодействия (\mathcal{R}), эффективный параметр предсказания совместимости полимеров (μ), показатель длины диапазона гидродинамического взаимодействия пары отдельных молекул (α), определяемых на основе вискозиметрических данных согласно критерию Хаггинса. Опыты проведены для смеси полисахаридов: хитозана (ХЗ) с Na-карбоксиметилцеллюлозой (Na-КМЦ).

Образец хитозана получен путем деацетилирования хитина куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*, согласно методике [194]. Определено, что данный хитозан характеризуется степенью деацетилирования $\gamma \approx 0,85$ (СДА = 85 %) и растворимостью $S \approx 95\%$ в 2 %-ном водном растворе CH_3COOH .

Вискозиметрические опыты данных растворов показали, что значение $[\eta]_2 \approx 1,65$ дл/г для хитозана и $[\eta]_3 \approx 1,95$ дл/г для Na-КМЦ (рис. 6.3).

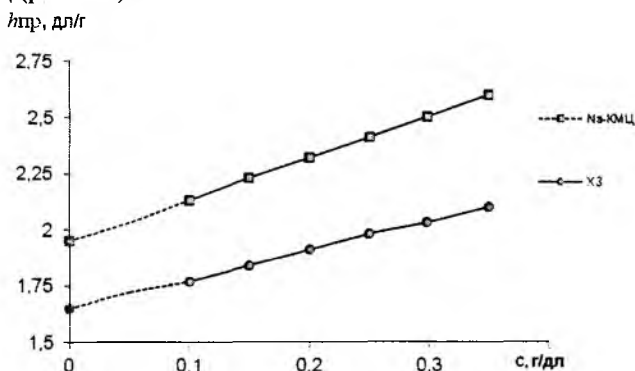


Рис. 6.3. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) от концентрации (C) для растворов хитозана (ХЗ) и Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) в 2 % CH_3COOH + 2 % NaCl.

Прямолинейность графиков свидетельствовала об изолированности молекул данных полисахаридов и позволяла проводить смешения в широком диапазоне соотношений $w_2:w_3$ (где w_2 и w_3 - массовые доли хитозана и Na-КМЦ, соответственно) и оценить их поведение в смеси в области $\eta_{отн} < 1,5$ по уравнению Хаггинса:

$$\eta_{пр} \approx (\eta_{отн} - 1)/C \approx [\eta]_{23} + k_{23}([\eta]_{23})^2 C \quad (3.3)$$

Обнаружили, что зависимости $\eta_{пр}$ от C для всех заданных соотношений носит прямолинейный характер и различаются по наклону (рис.6.4).

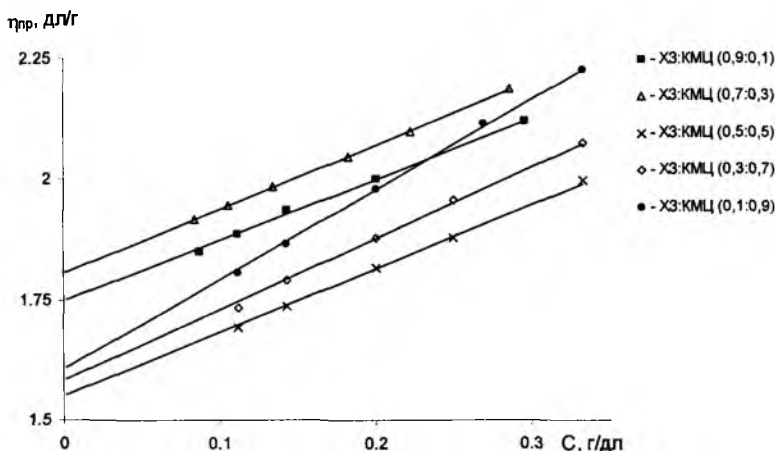


Рис.6.4. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) от концентрации (C) для смесей ХЗ: Na-КМЦ в 2 % $CH_3COOH + 2$ % $NaCl$ при различных $w_2:w_3$.

На основе данных графиков рассчитывали значения параметров \mathcal{R} , μ , α с использованием следующих выражений, согласно [20]:

$$\mathcal{R} \approx (w_2^2 b_{22} + w_3^2 b_{33} + 2w_2 w_3 b_{23} - w_2 b_{22} + w_2 b_{33}) / 2w_2 w_3 \quad (3.4)$$

$$\mu \approx \Delta B / ([\eta]_3 - [\eta]_2)^2 \quad (3.5)$$

$$\alpha \approx k_{23} - (k_2[\eta]_2^2 w_2^2 + k_3[\eta]_3^2 w_3^2 + (2k_2 k_3)^{0,5} [\eta]_2 [\eta]_3 w_2 w_3) / ([\eta]_2 w_2 + [\eta]_3 w_3)^2 \quad (3.5)$$

где b_{22} и b_{33} – наклоны графиков для ХЗ и Na-КМЦ, соответственно (рис.6.4); b_{23} – наклон графиков для смесей растворов при соответствующих $w_2:w_3$ (таб.6.2); $k_2 \approx b_{22}/[\eta]_2$, $k_3 \approx b_{33}/[\eta]_3$ и $k_{23} \approx b_{23}/[\eta]_{23}$ коэффициенты Хаггинса.

Следует отметить, что положительные значения параметров \mathcal{R} , μ , α указывают на совместимость полимеров в смесях, отрицательные значения – несовместимость. Результаты расчетов представлены в таблице 6.2. Видно, что для смеси ХЗ:Na-КМЦ совместимость имеет место при $w_3 < 0,3$.

Таблица 6.2.

Значения параметров совместимости \mathcal{R} , μ , α для смесей ХЗ:Na-КМЦ при различных массовых долях Na-КМЦ

w_3	ХЗ:Na-КМЦ		
	\mathcal{R}	μ	α
0	-	-	-
0,1	0,1774	1,9711	0,2422
0,3	- 0,2299	- 1,4368	- 0,0014
0,5	- 0,3651	- 1,9052	- 0,0195
0,7	- 0,1660	- 1,0441	- 0,1062
0,9	0,1426	- 0,3562	0,1285
1,0	-	-	-

Пределы совместимости исследуемых полисахаридов более четко выражаются при представлении результатов в виде фазовых диаграмм, приведенных на рис.6.5. Видно, что при содержании КМЦ до массовой доли $w_3 \approx 0,2?0,3$, значения параметров \mathcal{R} , μ , α положительные, что свидетельствует о нахождении молекул хитозана и КМЦ в совместимом состоянии в 2 % CH_3COOH + 2 % NaCl . При повышении $w_3 > 0,3$ значения параметров \mathcal{R} , μ , α отрицательные, т.е. в этой области Na-КМЦ и ХЗ несовместимы, и неизбежно образование межмолекулярных ассоциатов.

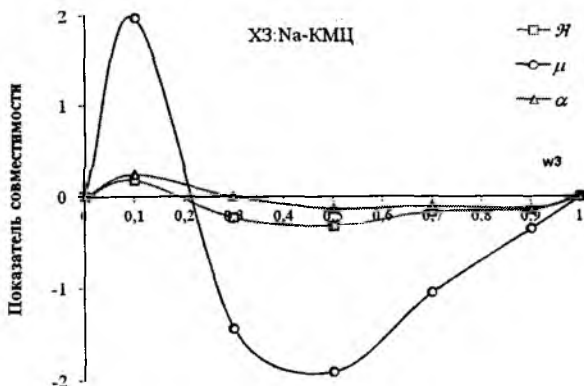


Рис. 6.5. Изменение параметров совместимости Y , μ , α при различных массовых долях Na-КМЦ (w_3) для смесей ХЗ:Na-КМЦ.

Полученные результаты позволяют считать, что возможно получение совместимых систем на основе ХЗ и Na-КМЦ при содержании КМЦ $w_3 < 0,3$, т.е. когда в смесях поддерживается определенное соотношение компонентов, макромолекулы находятся в изолированном состоянии ($C[\eta]_{23} \approx 0,4$) и полиэлектролитные эффекты подавлены.

Выявлено, что при смешивании растворов образцов происходит интенсивное взаимодействие между разнородными макромолекулами полисахаридов, т.е. образуются межмолекулярные связи посредством карбоксильных групп Na-КМЦ и аминных групп хитозана. В результате этого формируется устойчивая структура Na-КМЦ с хитозаном, которая выделяется в виде новой, но бесформенной фазы в смеси. В случае смешивания второго компонента малой дозой, т.е. до объемной доли 0,3 не наблюдается образование новой фазы в смеси.

6.4. Теоретические расчеты совместимости хитозана *Bombux tori* и Na-карбоксиметилцеллюлозы.

Для определения совместимости полимер-полимерных смесей были построены теоретические модели и рассчитаны некоторые параметры, в частности:

- рассчитаны параметры растворимости природных полисахаридов и их производных (целлюлоза, хитин, хитозан, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы).
- проведена качественная и количественная оценка совместимости изучаемых полимеров.

Существует несколько методов оценки совместимости систем полимер-полимер [189]:

- Экспериментальные
- Теоретические (расчетные)

$$\Delta G_{CM} = (RTV/V_r) [(\phi_A/x_A) \ln \phi_A + (\phi_B/x_B) \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B]$$

$$\chi_{AB} = (V_r/RT)(\delta_A - \delta_B)^2$$

а. основанные на методике Аскадского

б. основанные на методике Гильдебранда $\delta_p = [(L_e - RT)/V_{CM}]^{1/2}$

в. по таблицам Смолла и Хоя $\delta = \rho \Sigma Fi/M$

Расчеты проводили по схеме предсказания совместимости полимер-полимерных систем [195]. Данная схема была применена для нахождения критических точек на фазовых диаграммах изучаемых полимерных смесей (хитозан и Na-КМЦ).

Расчет:

Рассчитывали параметр растворимости каждого полимера $\delta = \rho \Sigma Fi/M$, $Vi = M/\rho$

для этого использовали молярные константы притяжения различных химических групп (таблицы Смолла и Хоя):

Группа	Молярная константа притяжения, (кал/см ³) ^{1/2} /моль
С одинарной связью	
-CH ₃	214
-CH ₂ -	133

-CH<	28
>C<	-93
<i>С двойной связью</i>	
CH ₂ =	190
-CH=	111
>C=	19

Группа	Молярная константа притяжения, (кал/см ³) ^{1/2} /моль
-CH ₃	147,3
-CH ₂ -	131,5
>CH-	85,99
-O-	114,98
-COO-	326,58
>C=O	262,96
-OH →	225,84
-H	-50,47
NH ₂	226,56
-NH-	180,03

Далее рассчитывали молярные объемы структур на основе таблицы:

Таблица 6.3

Группа	Молярный объемный вклад, см ³ /моль	Группа	Молярный объемный вклад, см ³ /моль
>CH-	9,45	>C=O	13,4
-O-	8,5	-CH ₃	22,8
-OH	9,7	-COO-	24,6
-CH ₂ -	16,45	-NH ₂ -	16,35
-NH-	11,5	-NH-(C=O)-	24,9

Далее рассчитывали параметр взаимодействия между полимерами

$$\chi_{AB} = (Vr/RT)(\delta_A - \delta_B)^2 \quad \chi_{AB} \approx (\delta_A - \delta_B)^{2/6}$$

Использовали для расчета критическое значение $(\chi_{AB})_{KP}$ уравнение

$$(\chi_{AB})_{KP} = (1/X_A^{1/2} + 1/X_B^{1/2})^2$$

Далее сравнивали значение $(\chi_{AB})_{KP}$ со значением χ_{AB} . Значения $(\chi_{AB})_{KP}$ при различных значениях x_A и x_B . Если необходимо, чтобы полимеры совмещались лишь при определенных составах, то необходимо использовать для расчета $(\chi_{AB})_{СП}$ уравнение

$$(\chi_{AB})_{СП} = (1/x_A(\phi_A)_{СП} + 1/x_B(\phi_B)_{СП})^2$$

Таблица 6.4.

Расчетные данные параметра χ_{AB}

$x_A \setminus x_B$	50	100	150	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
50	0.040	0.029	0.025	0.022	0.020	0.018	0.017	0.017	0.016	0.015	0.015	0.015
100	0.029	0.020	0.016	0.015	0.012	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.009
150	0.025	0.016	0.013	0.012	0.010	0.009	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006
200	0.022	0.015	0.012	0.010	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.005	0.005
300	0.020	0.012	0.010	0.008	0.007	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004
400	0.018	0.011	0.009	0.007	0.006	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003
500	0.017	0.010	0.008	0.007	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003
600	0.017	0.010	0.007	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
700	0.016	0.009	0.007	0.006	0.005	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002
800	0.016	0.010	0.007	0.006	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002
900	0.015	0.009	0.007	0.005	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
1000	0.015	0.009	0.006	0.005	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002

Далее критическая температура рассчитывается по данной формуле:

$$T_{\text{см}} = V \frac{\frac{1}{x_1} \ln \phi + \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_1(1-\phi)} - \frac{1}{x_2} \ln(1-\phi) + \frac{\phi}{x_2(1-\phi)}}{R(2\phi-1)(\delta_1 - \delta_2)^2}$$

Таким образом, качественно показана возможность совместимости изучаемых полимеров.

Из количественных оценок совместимости Na-КМЦ и хитина показано, что данные полимеры могут быть совместимы при относительно малых степенях полимеризации ($x=100$).

Расчет параметра растворимости: $\delta = \rho \Sigma F_i / M$, $V_i = M / \rho$

Таблица 6.5 (а-с).

Расчетные параметры совместимости.

Соединение	R ₁	R ₂
Целлюлоза	-ОН	-ОН
Хитин	-NH-CO-CH ₃	-ОН
Хитозан	-NH ₂	-ОН
Na-КМЦ	-ОН	-O-CH ₂ -CO-ONa

(а)

Соединение	$\sum V_i$	$\sum F_i$	δ
Целлюлоза	109.8	986	8.98
Хитин	157.5	1655	10.51
Хитозан	126.15	1287	10.20
Na-КМЦ	142.9	1366	10.76

(б)

Соединение	M	ρ	δ
Вода	18	0,997	9.65 (21.44)
Укс. кислота	60	1,049	13 (9)

Расчет параметр взаимодействия между полимерами:

$$\chi_{AB} = (V_i/RT)(\delta_A - \delta_B)^2 \quad \chi_{AB} \approx (\delta_A - \delta_B)^{2/6}$$

(с)

Соединение	Na-КМЦ
Целлюлоза	0,528
Хитин	0,010
Хитозан	0,052

Значения $(\chi_{AB})_{KP}$ при различных значениях x_A и x_B .

Хитозан (ХЗ) синтезировался из хитина *Bombux mori* реакцией гетерогенного деацетилирования при повышенной температуре 120-140°C и концентрации щелочи – NaOH - 40-50% в течение 3–6 часов [196]. Полученный хитозан был

различной молекулярной массы и степени деацетилирования (СДА). Образцы охарактеризованы в соответствии с TSh 88.2-13:2011 (Ташкент, ИХФП). СДА определена двумя независимыми методами: кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием 1% растворов ХЗ, растворенных в 0,1 N HCl раствором 0,5 n NaOH на приборе Conductivity S30-K i Mettler Toledo, соответственно.

СДА ХЗ рассчитывали из соотношения содержания аминного азота - /N/NH₂ и общего азота - /N/общ

/N/общ определен из данных элементного анализа [197].

Содержание /N/NH₂ определяли по формуле:

$$N[NH_2] = \frac{V[NaOH] \times 14}{g} \times 100\% \quad [198], \text{ где}$$

V – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование групп – NH₃+Cl- ; ml

/NaOH/- концентрация титранта mol/l; g – навеска ХЗ, г

СДА рассчитывали по формуле:

$$CDA = \frac{203 \times N_{am}}{1400 + 42N_{am}} \times 100\%$$

$$CDA = 203 \cdot N_{am} / 1400 + 42 N_{am} \cdot 100 \% \quad [199]$$

Вязкостный средний молекулярный вес ХЗ определен в водном буферном растворе 0,25 M CH₃COOH+0,25 M CH₃COONa при 25±0,5⁰C, согласно уравнению Марка–Хаувинка–Сакурады:

$$/\eta/ = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0,83} \quad [200]$$

Характеристическую вязкость /η/ определяли в вискозиметре Убеллоде

Определение степени деацетилирования (СДА) хитозана *Bombux mori*:

Значение СДА хитозана *Bombux mori* было вычислено, согласно уравнению 1, где N_{NH₂} представляет содержание аминного азота. Данные по молекулярному весу и СДА синтезированных образцов хитозана представлены в табл.6.6.

Таблица 6.6.

Степень деацетилирования и молекулярный вес хитозана *Bombux mori*

№	Наименование образца	СДА, %	M _w (KDa)
1	Хитозан <i>Bombux</i>	95	262.5

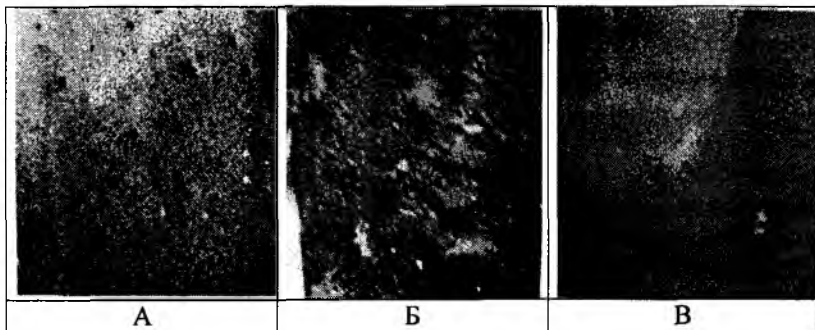
	<i>tori</i>		
2	Хитозан <i>Bombux tori</i>	96,5	151,8
3	Хитозан <i>Bombux tori</i>	88	165,0
4	Хитозан <i>Bombux tori</i>	94,6	206,1
5	Хитозан <i>Bombux tori</i>	95	274,5

ГЛАВА 7. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

7.1. Электронно-микроскопические исследования смесей на основе ХЗ: КМЦ

Проведенные РЭМ-исследования показали, что для всех образцов пленок, полученных из 1-ных % растворов ХЗ:КМЦ наблюдается структура поверхности с различной степенью гетерогенности. Выявлено, что при уменьшении концентрации раствора (0,5%) степень гетерогенности пленок уменьшается (рис.7.1). Так, при соотношении ХЗ:КМЦ (3:7) обнаруживаются частицы с размерами от 60 нм до 500 нм, а более однородная структура с равномерно распределенными размерами частицами около 200 нм обнаруживается при соотношении компонентов (7:3). При соотношении компонентов (1:1) размеры частиц колеблются от 300 нм до 1000 нм.

Проведенные электронно-микроскопические исследования позволили сделать вывод о влиянии концентрации полимеров на характер полученных пленок. Показано, что уменьшение концентрации приводит к уменьшению степени гетерогенности структуры и появлению частиц, размеры которых приближаются к наноуровню.



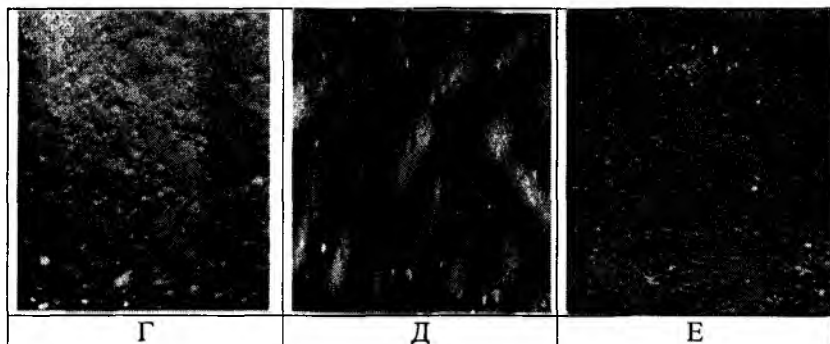


Рисунок 7.1. РЭМ - снимки образцов Хз:КМЦ(0,5%) при разном соотношении компонентов: а, б-3:7, в-7:3, г, д, е-1:1

7.2. Поляризационно-ультрамикроскопическое исследование

Поляризационно-ультрамикроскопическое исследование взаимодействия «полисахарид-полисахарид» проводили для смеси хитозан- NaКМЦ при продольном течении (рис.7.2). Видно, что эффективная вязкость раствора хитозана с ростом градиента скорости (g) сдвигового поля в начале снижается, а затем выходит на плато при $g=200 \text{ с}^{-1}$. В случае смеси наблюдается рост эффективной вязкости после $g = 200 \text{ с}^{-1}$, что свидетельствует о наличии эффективного взаимодействия между молекулами хитозана и КМЦ. При этом фактор ориентации цепей достигает 0,6 – 0,7, что свидетельствует о нахождении молекул хитозана и КМЦ в высокоориентированном состоянии. Это позволяет считать, что молекулы исследуемых полисахаридов эффективно взаимодействуют, когда они переведены в высокоориентированное состояние. При этом прозрачность растворов и смесей хитозана и КМЦ фактически сохраняется, что свидетельствует об образовании узлов между молекулами полисахаридов в масштабе около 1–10 нм, поскольку, выше этого значения масштаба структурный элемент, в данном случае узлы проявляют мутность.



Рис. 7.2. Зависимость вязкости и фактора ориентации от градиента скорости продольного поля для растворов хитозана и его смесей с КМЦ (1:0,1).

На самом деле, мутность наблюдается при удалении ионов CH_3COOH посредством электродиализа. Результаты данных опытов приведены на рис.5. Видно, что с уменьшением содержания ионов CH_3COOH отношения удельного оптического вращения ($[\alpha]_{\text{смесь}}/[\alpha]_{\text{X3}}$) снижается до $C=0,1\%$ CH_3COOH , а затем стабилизируется для случая $g = 50 \text{ c}^{-1}$. В случае $g = 350 \text{ c}^{-1}$ при $C = 1\%$ CH_3COOH кривой зависимости выходит на плато и смесь приобретает мутность. Это свидетельствует о наличии взаимодействия между молекулами хитозана и КМЦ. При этом повышенное значение фактора ориентации свидетельствует о появлении условий для взаимодействия разных макромолекул в результате перехода их в высокоориентированное состояние. Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что в смеси хитозана и КМЦ имеет место для организации межмолекулярных взаимодействий в наноразмерном масштабе (в диапазоне 10-100 нм), которые возможно в результате ориентационного упорядочения цепей и удаления ионов CH_3COOH из смеси.

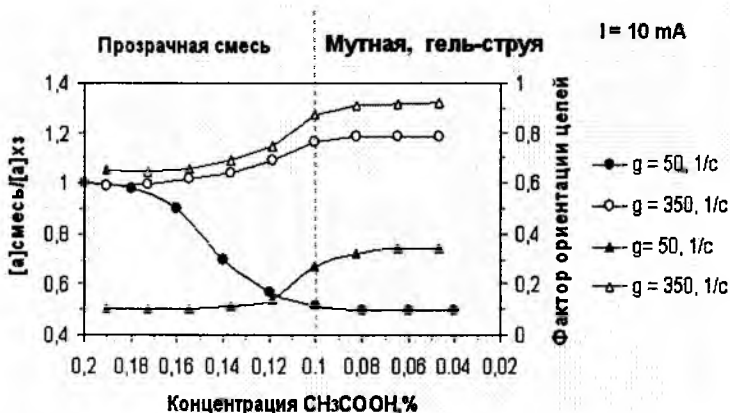


Рис. 7.3. Изменение отношения удельного оптического вращения ($[\alpha]_{\text{смес}}/[\alpha]_{\text{хз}}$) и фактора ориентации ($\Delta n/\Delta n_{\infty}$) при электродиализе ионов CH_3COOH (под действием постоянного тока $I = 10 \text{ mA}$) для смесей ХЗ-КМЦ (1:0,1) при $g = 50 \text{ c}^{-1}$ и $g = 350 \text{ c}^{-1}$.

7.3. Физико-механические исследования. Упруго-вязкое течение

Результаты проведенных физико-механических исследований полимерных систем показали, что исходная пленка ХЗ имеет большую прочность при разрыве (почти в 2 раза), чем исходная пленка КМЦ. Показано, что при уменьшении сорбционной способности и удельной поверхности для системы ХЗ:КМЦ (7:3) по сравнению с исходной пленкой ХЗ (при 65% относительной влажности сорбционная способность 2% и 2,5%, а $S_{\text{уд}}$ $45,005 \text{ м}^2/\text{г}$ и $54,215 \text{ м}^2/\text{г}$) происходит увеличение плотности смеси, что, в свою очередь, сопровождается увеличением прочности ($266,6 \text{ кгс}/\text{см}^2$ и $142,6 \text{ кгс}/\text{см}^2$, соответственно) (табл. 7.1).

Таблица 7.1.

Физико-механические характеристики образцов

Образец	ХЗ	КМЦ	ХЗ : КМЦ 7:3	ХЗ : КМЦ 3:7	ХЗ : КМЦ 1:1
σ , кгс/см ²	142,6	96,0	0,0104	266,6	205,0
Δl , %	19,7	12	12,5	15,0	17,5

где σ – прочность при растяжении, кгс/см²

Δl – удлинение при разрыве, %

Широкомасштабно производимые водорастворимые природные полимеры, такие как Na-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ), пектин (ПК) и серицин шелка (СР), имеют в цепях ионогенные группы, которые способствуют проявлению полиэлектролитного эффекта в растворах, а также гелеобразованию при достижении условия Дебая $C[\eta] > 10$ (где C – концентрация, $[\eta]$ – характеристическая вязкость). Такие гели, будучи физическими, легко разрушаются и вынужденно переходят в упруго-вязкие текучие состояния при механическом воздействии. Причем, упруго-вязкие состояния, характерные для растворов полимеров являются термодинамически «неравновесными», непрерывно сопровождающимися со скольжением молекулярных цепей в потоке, и после прекращения течения восстанавливаются «равновесие» вновь гелеобразованием ионогенных молекулярных цепей, находящихся уже в качественно новом, более упорядоченном конформационном состоянии. При этом достижение высоких упорядоченных состояний цепей могут сопровождаться формированием новых фаз в гели, например, гель-волокон или пленкоподобных слоев. Поэтому изучение особенностей структурной перестройки гелей вышеупомянутых полиэлектролитов с осуществлением их пребывания в упруго-вязком состоянии посредством механических воздействий представляет большой научный и практический интерес.

Полиэлектролитные свойства образцов исследовали методом вискозиметрии Уббелюде, построив зависимости приведенной

вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C$) от C по закону Хаггинса $\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C$ (где k – константа). Проявление концентрационных аномалий при $C \rightarrow 0$ исключали путем добавления 2 % NaCl в растворам и определяли значения: $[\eta] \approx 2,95$ дл/г для Na-КМЦ; $[\eta] \approx 3,35$ дл/г для ПК; $[\eta] \approx 3,05$ дл/г для СР.

Превращение “раствор – гель” при повышении C оценивали по потери текучести их в коротко-капиллярном вискозиметре Кувшинского, снабженного поляризационным микроскопом (рис.7.4). При этом контролировали изменения относительной вязкости ($\ln \eta_{\text{отн.}} = \ln \Delta t / \Delta t_0$) и определяли, что при $C > 3$ г/дл ($C[\eta] > 10$) полиэлектролиты теряют самостоятельные текучести, т.е. превращаются в физический гель (рис 7.5). Где Δt и Δt_0 время заполнения калибровочного объема ΔV , соответственно, полиэлектролитом и растворителем. Обратный процесс – пребывание гелей в упруго-вязкое текучее состояние под влиянием механического воздействия перепада давления (ΔP) – исследовали по изменению эффективной вязкости ($\eta_{\text{эфф}} = K \Delta P \Delta t$) и фактора ориентации цепей ($\beta = \Delta \varphi_i d_i / \Delta \varphi_o d_o$) при различных объемных расходах ($Q = \Delta V / \Delta t$) полиэлектролита через короткий капилляр вискозиметра.

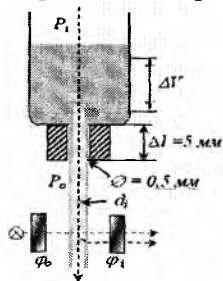


Рис.7.5. Схема вискозиметра Кувшинского, снабженного поляризационным микроскопом.

Обнаружено резкое снижение $\ln \eta_{\text{эфф}}$ в 3 – 5 раз с ростом $Q = 2$ мл/с под влиянием ΔP , далее в области $Q > 2$ мл/с значение $\ln \eta_{\text{эфф}}$ практически не изменяется (рис.7.7). Данное обстоятельство свидетельствует о разрушении структуры гелей и реализации их упруго-вязкого течения под влиянием механического воздействия. С другой стороны в струе упруго-

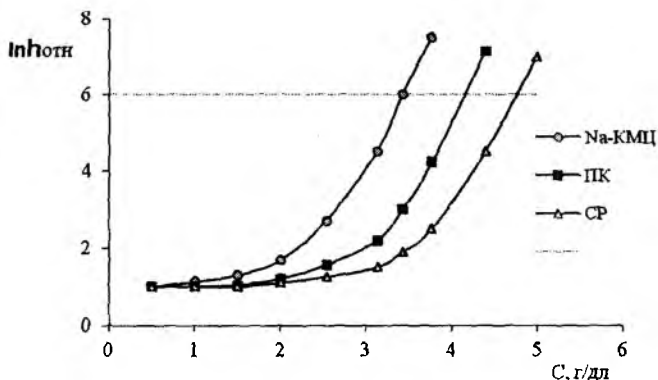


Рис. 7.6. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) от концентрации (C) при превращении «раствор – гель»

вязкого раствора наблюдается ярко выраженная оптически анизотропная фаза, в которой значение β сравнительно резко увеличивается (от 0,1 до 0,6) в интервале $Q = 0,2 - 0,4$ мл/с.

При этом после прекращения воздействия ΔP , т.е. текучести в струе сохраняется оптическая анизотропная фаза в виде физического геля. Это обстоятельство свидетельствует о структурной перестройке молекулярных цепей в гели, т.е. приобретении гелей качественно новой морфологии и свойства.

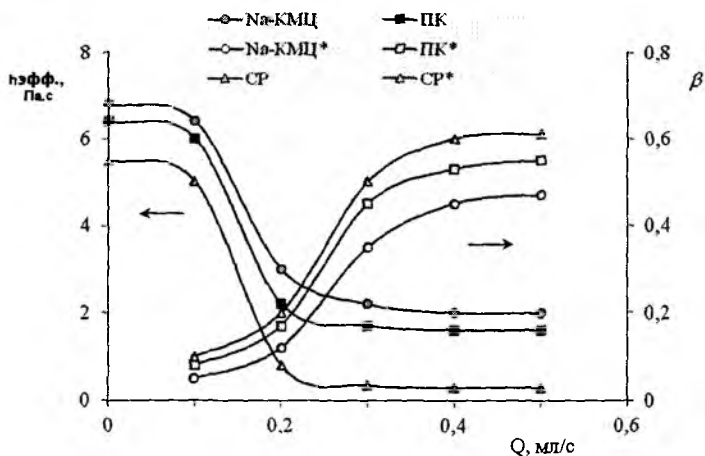


Рис. 7.7. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) и фактора ориентации цепей (β) от объемного расхода (Q) при пребывании гелей в упруго-вязком текучем состоянии.

Таким образом, полученные результаты показывают возможности перестройки молекулярных цепей в гелях путем реализации их пребывания.

ГЛАВА 8.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И НА-КМЦ, ИХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

8.1. Получение флуоресцентного хитозана для исследований в аналитической ультрацентрифуге

Хитозан по химической структуре является полисахаридом, состоящим из 2-ацетоамида, 2-диокси β -D, и 2-амино, 2-диокси β -D-глюкопинарозных единицы полученной частичным деацетилизацией хитина. Такая химическая структура обуславливает некоторую проблему при полноценном количественном анализе и идентификации хитозана, т.е. из-за отсутствия хромофорной группы в его молекуле он является прозрачным к УФ-излучениям. Подобная невидимость хитозана в определенной степени ограничивает изучение молекулярных характеристик с помощью аналитической ультрацентрифуги [201].

Одним из способов решения проблемы визуализации хитозана является маркирование его молекулы иммобилизацией хромофорной группы. Подобный метод эффективно используется в биохимии белка [202]. В частности, присоединяя к молекуле белка ди-йодотирозина изучается его распространение в организме элиминированием γ -излучений.

Целью настоящей работы являлось получение хитозана со свойством поглощать УФ-излучения с высокой интенсивностью, то есть получение флуоресцентного хитозана и изучение влияния добавленной хромофорной группы на гидродинамические поведения модифицированного хитозана.

Для выявления воздействия флюороагента на полимерные свойства хитозана, модификация осуществлена в двух различных условиях количественного содержания флюороагента и различных образцах хитозана с отличием молекулярной массы и степенью деацетилирования друг от друга.

Некоторые данные использованных образцов хитозана приводятся в таблице:

Образец	Степень деацетилорования, %	Молекулярная масса, г/моль	η , мПа
Хитозан -1	85	100000	400
Хитозан-2	82	50000	200

В качестве флюороагента использован Флюоросцен-5-изотиоцианат (ФИТЦ) (А в схеме 1), $M=389,4$ г/моль. Модификация хитозана с ФИТЦ осуществлена методом описанной в работе Х.Коелфена⁴.

Предварительно растворенный в ДМСО ФИТЦ для реагирования добавлен в раствор хитозана в ацетатном буфере $0,4MCH_3COOH/0,4MCH_3COONa/0,2MNaCl$.

Количественные соотношения реагирующих веществ подобраны таким образом, чтобы на 100 структурных единиц хитозана в первом случае соответствовала одна молекула ФИТЦ, степень замещения 1%, а во втором случае половина, степень замещения 0,5%. Реакционная смесь перемешивалась в течении 24 часов, далее из полученного раствора избыток ФИТЦ удалялся диализом в системе Ацетатный буфер/ДМСО взятое в соотношении 12:1. Выпариванием раствора под вакуумом и низкой температуры получен образец флюоросцентного хитозана.

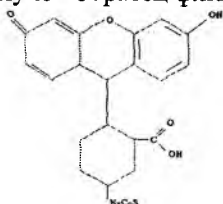


Схема 1. Взаимодействия Флюоросцен-5-изотиоцианата с хитозаном.

Качественная оценка продуктивности реакции проводилась УФ- спектрофотометрическими измерениями растворов модифицированных хитозанов. Данные спектрального анализа показывают что, растворы имеют максимум поглощения УФ света в области длины волны 210 нм, с коэффициентом поглощения $\epsilon=1,9123$. На рисунке 8.1 показана калибровочная

кривая поглощения УФ света растворами различных концентраций модифицированного хитозана.

Количественная оценка степени замещения флюороагента экспериментально определена с измерением плотности заряда в макромолекуле с помощью прибора Particle Charge Detector PCD 3, и она соответственно составила 322,556 К/г для образца со СЗ 1% и 162,52 К/г для образца со СЗ 0,5%

Для изучения влияния хромофорной группы к молекулярным и конформационным характеристикам хитозана проведен сравнительный седиментационный анализ хитозана и его модифицированных производных. Как видно из седиментационных диаграмм (рис.8.2), включенная в полимерную цепь хромофорная группа не оказывает существенного влияния на молекулярные и гидродинамические параметры хитозана.

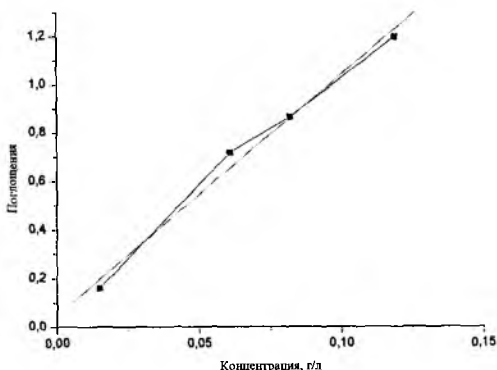


Рис.8.1. Калибровочная кривая зависимости УФ поглощения от концентрации раствора флуоресцентного хитозана.

Концентрация; 0,015; 0,061; 0,082; 0,119 г/л, длина волны 210 нм.

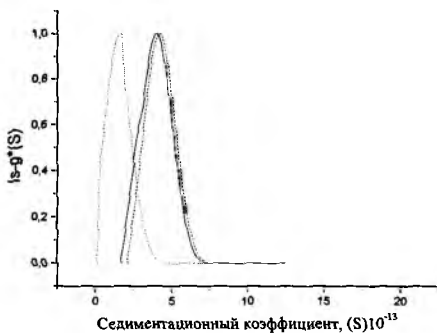


Рис.8.2. Седиментационная диаграмма хитозана-2 (СЗ 0,5%)(.....), хитозана-1 (немодифиц.) (___) и хитозана-1 (СЗ 1%)(___).

Таким образом, установлено, что введенный в полимерную цепь флюороизоцианат обеспечивает видимость хитозана в УФ оптической системе аналитической ультрацентрифуги для гидродинамических и других исследований и при этом молекулярно массовые и конформационные характеристики хитозана не искажаются при наличии определенного количества хромофорной группы.

8.2. Получение и изучение полимерной пленки методом искусственного наслаивания в аналитической ультрацентрифуге

Аналитическая ультрацентрифуга больше известна как гидродинамический метод анализа молекулярных характеристик полимеров в растворе. В настоящей работе показаны новые возможности метода искусственного наслаивания аналитической ультрацентрифуги для получения и on-line изучения структурообразовании пленки на примере взаимодействия Хитозана с Na-КМЦ. Для этой цели были использованы образцы следующими характеристиками данные в таблице. Следует отметить что, образцы хитозана соответствуют образцам иммобилизированные флюороагентом.

Таблица 8.1.
Характеристические данные Хитозана и Na-КМЦ.

Образцы	Потерянная масса при лиофильной сушки (%)	Степень деацетилирования (%)	Степень замещения	Молекулярная масса, г/моль
Хитозан 1	9,90	85		100000
Хитозан 2		82		50,000
N-КМЦ	7,20		68	120,000

На аналитической ультрацентрифуге в специальной кювете с искусственным наслаиванием аналитической ультрацентрифуги ОПТИМА XL-A применением представленного метода [203] получена пленка и проанализирован процесс комплексообразования на основе Хитозана и Na-КМЦ. Для этого были использованы УФ детектор центрифуги и получены данные сканирования, которые представлены в рисунках 3.54-3.61. Вариация условий комплексообразования Хитозан-Na-КМЦ по образцам и среды показана в таблице 8.2.

Таблица 8.2.
Экспериментальные условия пленкообразования между Хитозаном и Na-КМЦ в аналитической ультрацентрифуге

Эксперимент	Хитозан		Na-КМЦ		pH
	Образец, молекулярная масса	Концентрация (%)	Образец, молекулярная масса	Концентрация (%)	
a	Ch-1, M=100000	2.0	СМС, M=120000	1.0	4.5
b	Ch-1, M=100000	2.5	СМС, M=120000	1.0	4.5
c	Ch-1, M=100000	3.0	СМС, M=120000	1.0	4.5
d	Ch-2, M=50000	2.0	СМС,	1.0	4.5

Экспе- римен- т	Хитозан		Na-КМЦ		рН
	Образец, молекулярная масса	Концентра- ция (%)	Образец, молекулярная масса	Концентра- ция (%)	
			M=120000		
e	Ch-2, M=50000	2.5	СМС, M=120000	1.0	4.5
f	Ch-2, M=50000	3.0	СМС, M=120000	1.0	4.5
g	Ch-1, M=100000	2.5	СМС, M=120000	1.0	3.6
h	Ch-1, M=100000	2.5	СМС, M=120000	1.0	5.5

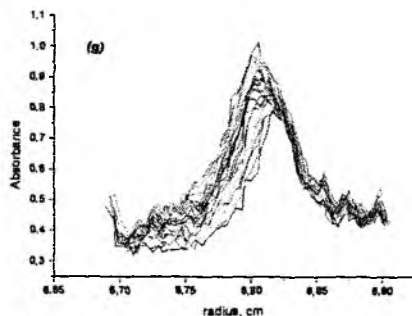


Рис.8.3. УФ снимок комплексобразования Хитозан-На-КМЦ в АУЦ.

λ -210 нм. Вращение ротора 3000 об/мин. Хитозан: ММ=100000, с--2%, КМЦ: ММ=120000, с=1%, рН=4,5

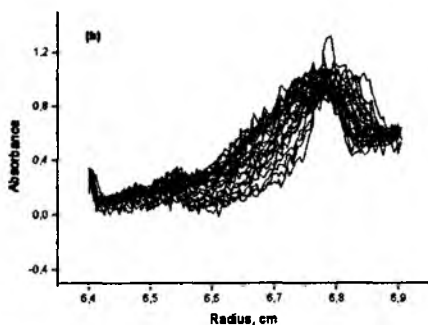


Рис.8.4. УФ снимок комплексообразования Хитозан-*Na*-КМЦ в АУЦ.

λ -210 нм. Вращение ротора 3000 об/мин. Хитозан: $MM=100000$, $c=2,5\%$, КМЦ: $MM=120000$, $c=1\%$, $pH=4,5$

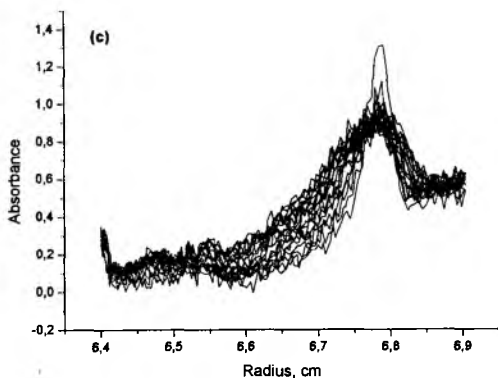


Рис.8.5. УФ снимок комплексообразования Хитозан-*Na*-КМЦ в АУЦ.

λ -210 нм. Вращение ротора 3000 об/мин. Хитозан: $MM=100000$, $c=3\%$, КМЦ: $MM=120000$, $c=1\%$, $pH=4,5$

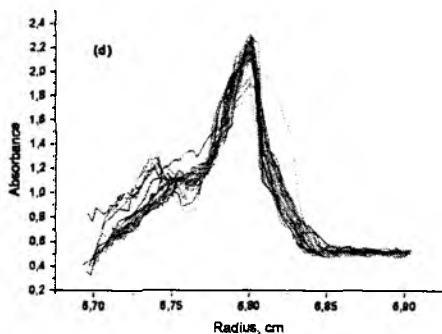


Рис.8.6. УФ снимок комплексообразования Хитозан-*Na*-КМЦ в АУЦ.

λ -210 нм. Вращение ротора 3000 об/мин. Хитозан: $MM=50000$, $c=2\%$, КМЦ: MM 120000, $c=1\%$, $pH=4,5$

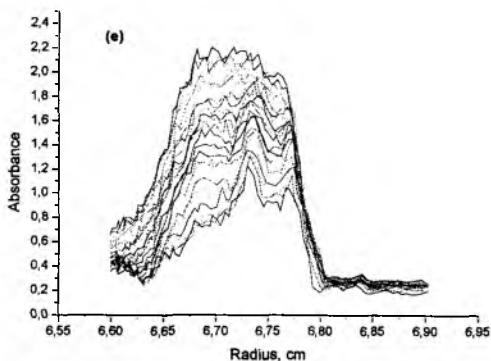


Рис.8.7. УФ снимок комплексообразования Хитозан-*Na*-КМЦ в АУЦ.

λ -210 нм. Вращение ротора 3000 об/мин. Хитозан: $MM=50000$, $c=2,5\%$, КМЦ: MM 120000, $c=1\%$, $pH=4,5$

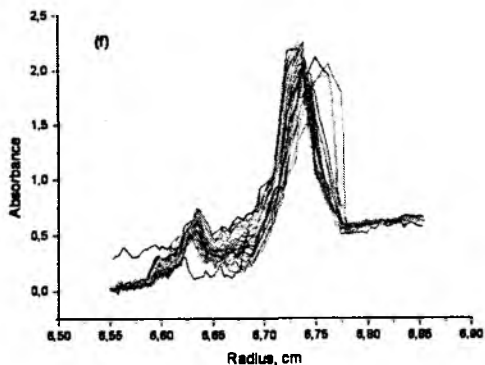


Рис.8.8. УФ снимок комплексообразования Хитозан-На-КМЦ в АУЦ.

λ -210 нм. Вращение ротора 3000 об/мин. Хитозан: ММ=50000, с=3,0%, КМЦ: ММ 120000, с=1%, рН=4,5

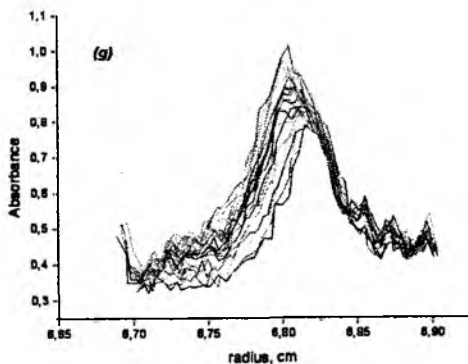


Рис.8.9. УФ снимок комплексообразования Хитозан-На-КМЦ в АУЦ.

λ -210 нм. Вращение ротора 3000 об/мин. Хитозан: ММ=100000, с=2,5%, КМЦ: ММ 120000, с=1%, рН=3,6

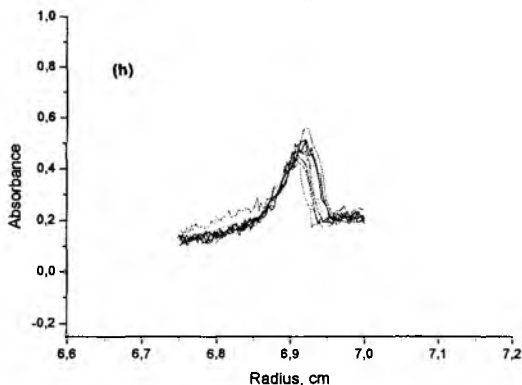


Рис.8.10. УФ снимок комплексобразования Хитозан-На-КМЦ в АУЦ.

λ -210 нм. Вращение ротора 3000 об/мин. Хитозан: ММ=100000, с-2,5%, КМЦ: ММ 120000, с=1%, рН=5,5

Интерпретацией данных диаграмм 8.3-8.10 определены кинетические данные комплексобразования, структурные характеристики пленки, а также с вариацией молекулярной массы полимеров, соотношения концентраций растворов, рН среды (Таблица) установлено оптимальное условие образование пленки и это соответствовало условиям эксперимента *b* в таблице. Фотографический снимок кюветы с образованными внутри пленкой представлен на рисунке 8.11.



*Рисунок 8.11. Двухсекторная кювета аналитической ультрацентрифуги с наличием в ячейке образованной пленки Хитозан – На-КМЦ. Соответствует условиям эксперимента *b* в таблице 8.2.*

Анализ кинетики процесса образования пленки проводится оценкой изменение ширины сигнала 4 во времени, а структурные особенности устанавливаются изучением формы

этого сигнала [204]. Таким образом, определен ряд параметров пленки, а именно: толщина пленки (ТП), прозрачность пленки (ПП), гомогенность пленки (ГП), симметрия пленки (СП). При продолжительности времени образования пленки, т.е. комплексообразовании вышеотмечанные параметры имели для разных условий следующие значения.

Таблица 8.3.

Параметры образованной пленки между Хитозаном и Na-КМЦ в аналитической ультрацентрифуге: толщина пленки (ТП), прозрачность пленки (ПП), гомогенность пленки (ГП), симметрия пленки (СП)

Схз., %	pH	ТП	ГП	СП	ПП
<i>Хитозан-2/Na-КМЦ</i>					
2,0	4,5	630	0,70	0,35	2,2
2,5	4,5	525	0,67	0,55	2,2
3,0	4,5	655	0,73	0,60	2,2
<i>Хитозан-1/Na-КМЦ</i>					
2,0	4,5	470	0,66	0,64	2,3
2,5	4,5	565	0,87	0,80	2,3
3,0	4,5	650	0,76	0,74	2,3

Как видно из таблицы, наибольшие гомогенность, симметричность, прозрачность и наименьшая тонкость пленки соответствуют условию, когда использовали Хитзан с ММ=100000 г/моль, концентрацией 2,5% на 1 % Na-КМЦ и при pH 4,5.

Для установления эффективности метода проведено сравнительное микроскопическое исследование полученной пленки. Микроскопический снимок пленки, полученный методом синтетического наслаивания, показал гомогенность (рис. 8.12) поверхности и упорядоченность структуры пленки. Здесь же для сравнения приводится микроскопический снимок пленки полученной простым смешиванием растворов полимерных компонентов (рис. 8.13).

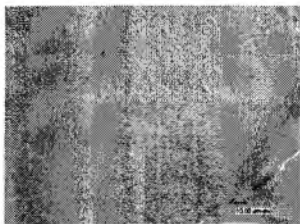


Рис.8.12. Микроскопический снимок пленки, полученной методом искусственного наслаивания из растворов Хитозана и Na-КМЦ. Образец пленки соответствует эксперименту b в таблице

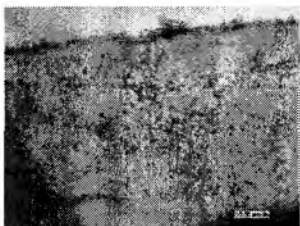


Рис.8.13. Микроскопический снимок пленки, полученной смещением растворов Хитозана и Na-КМЦ.

8.3. Анизотропные свойства пленки на основе Хитозана и Na-КМЦ

Деформационное воздействие сдвигового потока способствует разрушению физической структуры гелей Na-КМЦ и хитозана и обуславливает перехода данных систем в вынужденное текучее состояние. При этом межмолекулярные связи разрушаются, и отдельные макромолекулы упорядочиваются по направлению воздействия сдвигового потока. В результате этого в системе упорядоченные макромолекулы проявляют анизотропные свойства. Такие свойства полимеров обычно изучаются с помощью поляризационно-оптических методов, в частности, методом двулучепреломления (ДЛП). В случае формирования таких структур, как поликомплексы, уместно проведение опытов по измерению ДЛП для твердофазных прозрачных систем. В этом плане весьма эффективным считается проведение измерений ДЛП для тонкослойных прозрачных пленок поликомплексов на основе выбранных полисахаридов.

а) Получение тонких пленок из гелей Na-КМЦ и NaКМЦ:ХЗ (90:10). Такие пленки получали путем нанесения тонких (100 – 200 мкм) слоев гелей Na-КМЦ и NaКМЦ:ХЗ (90:10) на поверхности стеклянных подложек и испарения растворителей из объема данных слоев в комнатных условиях в течение 1 – 2 суток. Данная лабораторная процедура приготовления тонких слоев гелей полисахаридов представлена на рис.8.14.

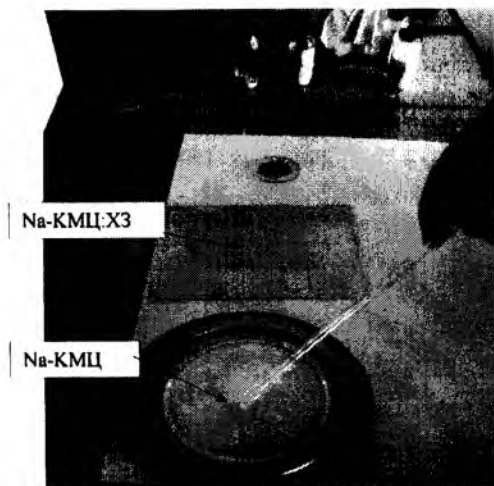


Рис.8.14. Фотография формирования пленок Na-КМЦ и Na-КМЦ:ХЗ (90:10)

б) Оптическая анизотропия пленок Na-КМЦ и Na-КМЦ:ХЗ (90:10). Данные опыты проведены на специально-оборудованной поляризационно-оптической установке, позволяющей фиксировать оптической анизотропии прозрачных пленочных материалов полимеров и измерять величины двулучепреломления (Δn) при длине волны $\lambda \approx 560$ нм. Картина оптической анизотропии пленок Na-КМЦ и NaКМЦ:ХЗ представлены на рис.8.15.

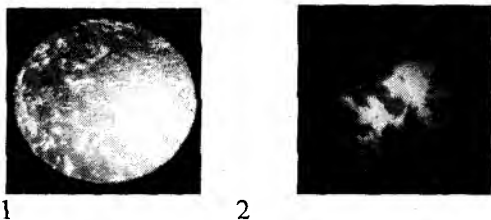


Рис.8.15. Микрофотография образцов пленок: 1 - Na-КМЦ; 2 - NaКМЦ:ХЗ (90:10).

Видно, что образцы пленок проявляют ярко выраженные оптические анизотропии, причем пленки на основе смеси Na-КМЦ:ХЗ (90:10) характеризуются четко разделенной анизотропной фазой. Такая картина свидетельствует о формировании поликомплексов с высокой степенью упорядочения макромолекулярных цепей в пленках.

Расчеты величины Δn проводили с помощью формулы

$$\Delta n = \lambda \Delta \varphi / 180 d$$

где $\Delta \varphi$ - разность фаз между обыкновенными и необыкновенными лучами, прошедшими через толщины (d) пленки.

По соотношению $\Delta n / \Delta n_0$ (где максимально-возможное значение ДЛП объекта) рассчитывали значения фактора ориентации (β) цепей в пленках, т.е. $\Delta n / \Delta n_0 = \beta$. Выявлено, что фактор ориентации цепей в пленках Na-КМЦ колеблется около $\beta = 0,4$, тогда как в пленках Na-КМЦ:ХЗ (90:10) значение фактора ориентации цепей заметно выше $\beta = 0,65$. Повышенное значение β свидетельствует о высоком упорядочении макромолекул в поликомплексах из-за образования водородных связей между высокоупорядоченных цепей Na-КМЦ и хитозана.

Таким образом, результаты опытов показали, что пленки Na-КМЦ и пленки поликомплексов на основе Na-КМЦ:ХЗ (90:10) характеризуются выраженными анизотропными свойствами, обусловленными межмолекулярными взаимодействиями упорядоченных молекулярных цепей в образцах.

8.4. Сорбционные характеристики пленки Хитозан:КМЦ.

Равновесная сорбция для исходной пленки Na-КМЦ значительно выше (в 5 раз), чем для пленки ХЗ, что обусловлено более высокой гидрофильностью образца пленки Na-КМЦ. При введении хитозана в систему наблюдается тенденция к уменьшению сорбционной способности смесей, достигая минимального значения при соотношении ХЗ:КМЦ (3:7), что в свою очередь, сопровождается уменьшением удельной поверхности (24,09 м²/г) и объема пор (0,10 см³/г), что предполагает более плотную упаковку макромолекул в смеси при данном соотношении (табл. 3.18, 3.19).

Таблица 8.3.

Сорбция воды образцами хитозана, КМЦ и их смесями при 25°С

Образец	ХЗ	КМЦ	ХЗ : КМЦ 8:2	ХЗ : КМЦ 2:8	ХЗ : КМЦ 1:1	ХЗ : КМЦ 3:7	ХЗ : КМЦ 7:3	Относит. влажн., %	Сорбция, %																																														
									10	0,80	0,40	0,40	0,40	0,35	0,30	0,40	30	1,70	1,50	1,00	1,00	0,90	0,70	1,10	50	2,15	3,40	1,40	1,20	1,50	1,00	1,60	65	2,50	5,90	2,20	1,80	2,30	1,60	2,00	85	3,20	13,80	3,60	2,40	3,10	2,80	3,00	90	4,00	19,40	6,00	3,30	5,00	4,60

Таблица 8.4.

Сорбционные и термодинамические характеристики образцов

Образец	ХЗ	КМЦ	ХЗ : КМЦ 8:2	ХЗ : КМЦ 2:8	ХЗ : КМЦ 1:1	ХЗ : КМЦ 3:7	ХЗ : КМЦ 7:3	x _{III} , г/г	S _{уд} , м ² /2	w ₀										
											0,0154	0,0181	0,0104	0,0104	0,0097	0,0068	0,0128	54,215	63,730	36,754

см ³ /Г							
г _к , ?	23,2	100,4	66,4	75,9	65,7	86,3	42,6
-Δg ^m _{max} , Дж/Г	8,07	8,88	5,30	4,40	4,75	3,95	5,08
- G _г , Дж/Г	8,60	11,40	5,90	4,70	5,20	4,35	5,60
-Δg _к , Дж/Г	-	-	3,26	6,14	4,80	5,93	4,12









Сорбция ионов серебра

Для качественной и количественной оценки сорбционной характеристики ионов серебра полученных в установленной аналитической ультрацентрифуге оптимального условия пленок провели электронную микроскопию. Для этого был использован структурный аналитический комплекс на базе электронного микроскопа ZEISS модели EVO (Германия), включающий цифровое сканирование с энергетическим разрешением, позволяющий проводить качественный и количественный элементный микроанализ. Объекты просматривали при ускоряющем напряжении 20 кВ. Сравнительные количественные данные сорбции Ag⁺ индивидуальными полимерами и их комплексом приведены в таблице 8.5. В таблице 8.6 приводятся микроскопические снимки соответствующие этим же образцам.

Таблица 8.5.
Сорбция ионов серебра образцами хитозана, КМЦ и их комплексом.

Образец	ХЗ	КМЦ	ХЗ : КМЦ 90:10	ХЗ : КМЦ 10:90
Концентрация раствора C _{Ag⁺} , мг/мл	Относительное содержание Ag ⁺ , %			
20	13,10	41.84	54.66	41.28
40	48.26	-	56.44	44.88

Таблица 8.6. Микроскопические снимки образцов хитозана, КМЦ и их комплекса.

Образец	ХЗ	КМЦ	ХЗ : КМЦ 90:10	ХЗ : КМЦ 10:90
$C_{Ag^{+}}$ 20 мг/мл				
$C_{Ag^{+}}$ 40 мг/мл				

Как видно из данных микроскопического анализа, полимерный комплекс Хитозан:КМЦ с соотношением компонентов 90:10 соответственно, имеет наиболее высокую сорбционную емкость по иону серебра относительно индивидуальных полимеров и смесей с соотношением 10:90. Гомогенность распределения серебра по макромолекулярной цепи и её влияние на морфологию полимерного комплекса изучаются группой авторов настоящей монографии.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АУЦ	- аналитическая ультрацентрифуга
ММ	- молекулярная масса,
ММР	- молекулярно-массовое распределение,
СП	- степень полимеризации,
Na-КМЦ	- натрий-карбоксиметилцеллюлоза
ХЗ	- хитозан,
ХТ	- хитин
ХЦ	- хлопковая целлюлоза
Ц	- целлюлоза
СДА	- степень деацетилирования
ЭМ	- электронная микроскопия
ИК	- инфракрасная спектроскопия
ДТ	- дальтон (молекулярная масса полимера)
ПВС	- поливиниловый спирт
НЧ	- наночастицы

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седельников Л.И. Переработка полимерных отходов – рециклинг, биодegradация.//Журн. экол.пром.пр-ва. - 1993. - № 2. – с.27-31.
2. Чернецкий В.Н., Нифатьев Н.Э. Хитозан - вещество XXI века. Есть ли у него будущее в России.//Журн. РХО им. Д.И.Менделеева. – 1997. - Т.XLI. №1.- с.80-83.
3. Hashke H., Tomka I., Keilbbbach A. Syntetic investigations of the biological degradability of packing materials.//J.Monatsch.Chem.- 1998. - 129(5). - p. 487-507.
4. Fishman M.L., Coffin. D.R., Unruh J.J., Ly T. Pectin- starch-glycerol//J. Macromol.Sci./Pure Appl.Chem. - 1998. - F23. - p.634-654.
5. Komura A., Akashi R. Biodegradable water absoring materials and their manufacture// Патент Японии по заявке 10204101.
6. Taylor P., Gininar I. Biodegradable or compatible material for packing and other products and their manufacture.// Патент PCT 3850455.
7. R.Yu.Milusheva, N.L.Voropaeva, G.V.Nikonovich, N.D.Burkhanova., S.M.Yugay, S.Sh.Rashidova “Chitin structure changes after some treatments”, New investigation in study of chitin and chitosan, Proceedings of the Vth International Conference, Moscow-Shchelkovo, 2001.p.303-306
8. S.Sh.Rashidova, R.Yu.Milusheva, N.L.Voropaeva, S.R.Pulatova, I.N.Ruban “Isolation of chitin from a variety of raw materials, modification of the material, and interaction its derivatives with metal ions”, J. Chromatographia, 2004, 59, June(No 11/12), pp. 783-786.
9. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. М.: Мир. - 1981. - с.21-25.
10. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия. - 1979. – с.440-442.
11. Взнуздаева О.А., Зверева Г.А., Молодцов Н.В. Влияние хитозана на IgM и IgG антителообразующие клетки у мышей // Иммунология. – 1984. – № 1. – С. 53–55.

12. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение // Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
13. Шиповская А.Б., Фомина В.И., Казмичева О.Ф. и др. Влияние молекулярной массы на оптическую активность хитозана // Высокомолек. соедин. 2007. Т.49Б, №12. С.2195-2199.
14. Holme H.K., Hagen A., Dornish M. Влияние хитозанов с различным молекулярным весом и степенями деацетилирования на проницаемость кишечных эпителиальных клеток человека//Chitosan Per os: from Dietary Supplement to Drug Carrier. Grottammare: Atec. 2001. P.153-163.
15. Дарашкевич О.Н., Добролеж О.В., Вербицкая Н.Б. и др. Биоцидные свойства хитозана различной степени деполимеризации// Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Мат.-лы VII Междунар. конф. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. С.239-240.
16. Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Материалы VIII Междунар. конф. М.: Изд-во ВНИРО, 2006. 398 с.
17. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. - М.: Наука, 2002. с.365.
18. Немцев СВ., Ильина А.В., Шинкарев СМ., Албулов А.И., Варламов В.П. Получение низкомолекулярного водорастворимого хитозана // Био-технология.-2001.-№ 6.-С. 37-42.
19. Евдокимов И.А., Василисин С.В., Алиева Л.Р., Золоторева М.С., Володин Д.Н. Физико-химические характеристики растворов хитозана // Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие». 2003.№1 (6), с. 23-29.
20. Yong Zhao, Wan-Taek Ju, Gyung-Hyun Jo. Perspectives of Chitin Deacetylase Research, Biotechnology of Biopolymers, Prof. Magdy Elnashar, Publisher InTech 2011, P.364.
21. Hyunmin Yi, Li-Qun Wu, William E. Bentley. Biofabrication with Chitosan // Biomacromolecules, 2005. Volume 6, Number 6. P.2882-2894.

22. Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46, вып. 8. С. 1470-1487.
23. Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application / Ed. T. Anthonsen. L.; N.Y.: Elsevier, 1990.
24. Вихорева Г.А., Горбачева И.Н., Гальбрайт Л.С. // Хим. волокна. 1994. №5. С. 37-45.
25. Агеев Е.П., Котова С.Л., Скорикова Е.Е., Зезин А.Б. // Высокмолекуляр. соединения. Сер. А. 1996. Т. 38, № 2. С. 323-329.
26. Скорикова Е.Е., Калюжная Р.И., Вихорева Г.А. и др.// Высокмолекуляр. соединения. Сер. А. 1996. Т. 38, № 1. С. 61-65.
27. Бойко, А.П. Иммунорегулирующая роль хитозана и его биологическая эффективность в отношении комплекса болезней озимой пшеницы / А.П. Бойко // Защита и карантин растений: сб. науч. тр. / Ставроп. ГСХА. – Ставрополь, 2000. – С. 48-53.
28. Доброхотов, С.А. Нарцисс в теплицах против галловой нематоды / С.А. Доброхотов // Защита и карантин растений. – 2000. - № 4. – С. 21.
29. Евстигнеева, Т.А. Действие фитоактивного хитозана и салициловой кислоты на устойчивость растений картофеля к вирусу Y/T.A. Евстигнеева, Н.А. Павлова, С.Л. Тютюрев // Вестник защиты растений. – 2012. - № 2. – С. 27- 33.
30. Куприна, Е.Э. Разработка и оценка свойств биологически активной добавки в почву на основе хитина, полученного электрохимическим способом / Е.Э. Куприна, Г.Г. Няникова, С.В. Водолажская // Микология и фитопатология. – 2002. – Т. 36., вып. 4. – С. 63-69.
31. Максимов, В.И. Новый субстрат для скрининговых измерений хитинолитической активности / В.И. Максимов, Л.Т. Крушев, С.Н. Савченков // Биотехнология. – 1992. - № 4. – С. 60-62.

32. Якубчик, М.С. Хитозан – биологически активное экологически безопасное средство, повышающее устойчивость сельско-озяйственных культур к болезням / М.С. Якубчик, С.А. Тарлаковский, Т.Б.Дорофеева, В.А.Выцкий//Защита растений в условиях реформирования агропромышленного комплекса: экономика, эффективность, экологичность: Всероссийский съезд по защите растений. Тезисы докладов. – С.-П., 1995. – С. 482-483.
33. http://www.salkova.ru/Product_bee/Hitin/properties.php
34. Т.В.Буткевич. А.А.Иванов. В.П-Курченко. Использование различных форм хитозана для экологически оправданных способов комплексной утилизации сыворотки из отходов переработки молока. Известия Самарского научного центра Российской академии наук-2013, Т15. №3, (5)
35. Никоноров В.В., Иванов Р.В,Кильдеева Н.Р.,Булатникова Л.Н., Лозинский В.И.// Синтез и свойства криогелей хитозана, сшитого глутаровым альдегидом.- Высокмолекулярные соединения. Сер.А.1/0/-Т-41-№7. С.-0325-0332.
36. Арзамасцев О. С. Разработка пленочных и композиционных материалов различного функционального назначения на основе хитозана. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ.канд. тех.наук. по специальности 05.17.06 –Технология и переработка полимеров и композитов. Саратов 2013.
37. Арзамасцев О.С. Особенности процессов экстрагирования при извлечении биополимера хитина из панциря ракообразных /В.Ф. Абдуллин, С.Е. Артеменко, О.С. Арзамасцев //Химические волокна .-2008.- № 6. - С. 21-24.
38. Арзамасцев О.С. Интенсификация процесса получения пленок хитозана /О.С. Арзамасцев, С.Е. Артеменко, В.Ф. Абдуллин //Вестник Саратовского государственного технического университета .-2011 .- № 4 (60). - Вып. 2. -С.112 – 114.
39. Арзамасцев О.С. Исследование взаимосвязи структурных и механических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов /И.А. Ильиных, И.Н. Бурмистров, О.С. Арзамасцев //Вестник Саратовского государственного технического университета. -2012. - № 4 (68). -Вып. 1. -С. 62 -66.

40. С.Ю.Братская. Полислоиные и ковалентно привитые функциональные покрытия на основе полисахаридов для предотвращения бактериальной адгезии. Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С.84-92.
41. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. Л. Изд. «Химия». Ленинградское отделение. 1974 г. -С. 197.
42. Удоратина Е.В. Получение эфиров целлюлозы на основе вторичного волокнистого сырья. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение. Материалы 11 Международной научно-технической конференции, Владимир, 15-18 мая, 2007. Владимир: Посад. 2007, с.104.
43. Щербакoва Т.П. Комплексная переработка растительного сырья. Химическая технология: Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ 07, Москва 17-23 июня, 2007 в региональной Центрально-Азиатской международной конференции по химической технологии, Ташкент 6-8 июня, 2007 (посвящается 100-летию со дня рождения академика Николая Михайловича Жаворонкова) Т.3. М.: ЛЕНАНД. 2007, с. 296-297.
44. Косточко А.В., Шипина О.Т., Петров В.А., Петров А.И. Важнейшие проблемные вопросы технологии эфиров целлюлозы. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение. Материалы 11 Международной научно-технической конференции, Владимир, 15-18 мая, 2007. Владимир: Посад. 2007, с. 25-36.
45. Hedlund Alexandr, Germgord Ulf. Некоторые кинетические аспекты этерификации при получении карбоксиметилцеллюлозы. Some aspects on the kinetics of etherification in the preparation of CMC. Cellulose. 2007. 14. №2, с. 161-169.
46. Забивалова Н.М., Бочек А.М. Получение смешанных эфиров целлюлозы на основе коротких волокон льна и их физико-химические свойства. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение. Материалы 11 Международной научно-технической конференции, Владимир, 15-18 мая, 2007. Владимир: Посад. 2007, с. 99-102.

47. Колосов П.В., Харина О.В., Комарова Е.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Карбоксиметилирование древесины сосны в присутствии различных сшивающих реагентов. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы 3 Всероссийской конференции, Барнаул, 23-27 апр., 2007. Кн. 1. Барнаул: АлтГУ. 2007, с. 83-86.
48. Nagasawa Naotsugu, Tamada Masao. Получение сшитой при облучения карбоксиметилцеллюлозы. Preparation of radiation-crosslinked carboxymethylcellulose (CMC). JAEA-Conf. 2007, №7, с. 69-71.
49. Забивалова Н.М., Бочек А.М., Калюжина Л.М., Власова Е.Н., Волчек Б.З. Синтез амидов КМЦ и их физико-химические свойства. (Ин-т ВМС РАН Россия. С.Петербург.) 3 Всероссийская Каргинская конференция, посвящ. 250 летию Моск.Гос.унв. «Полимеры-2004» Москва, 27 янв-1 февраля 2004. Тезисы устных и стендовых докладов. Т. 1. М.: Изд-во МГУ. 2004, с.266.
50. Stigsson Veronica, Kloow G?ran, Germg?rd Ulf. Влияние системы растворителей на получение карбоксиметилцеллюлозы. The influence of the solvent syysem used during manufacturing of CMC. Cellulose. 2006. 13, №6, с. 705-712.
51. Stigsson Veronica, Kloow Goran, Germgord Ulf, Andersson Niclas. Влияние кобальта (II) на процесс получения КМЦ. The influence of cobalt (II) in carboxymethylcellulose processing. Cellulose. 2005. 12, №4, с. 395-401.
52. Heinze Thomas. Карбоксиметилловые эфиры целлюлозы и крахмала. Обзор. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch. Review. Химия растит. сырья. 2005, №3, с. 13-29.
53. Родионова А.Н., Алексеева О.В., Рожкова О.В., Падохин В.А. Влияние механического воздействия на водные растворы простых эфиров целлюлозы. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы 4 Всероссийской конференции. Барнаул. 21-23 апр., 2009. Кн. 1. Барнаул: АлтГУ. 2009, с. 67.

54. Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И., Кривовська К.С. Исследование модифицирующих свойств функциональной добавки в полимерсодержащих композициях на основе Na-КМЦ. Дослідження модифікуючих властивостей функціональної добавки в полімерних композиціях на основі Na-КМЦ. Полімер ж. 2009. 31, №4, с. 344-348.
55. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Маркин В.И. Молекулярный и фазовый состав целлюлозы, карбоксиметилированной в составе древесины. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы 4 Всероссийской конференции. Барнаул. 21-23 апр., 2009. Кн. 1. Барнаул: АлтГУ. 2009, с. 96-98.
56. Сиротатка Л.О., Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И. Исследование влияния наполнителя антифрикционного назначения на термостабильность натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Дослідження впливу наповнювача антифрикційного призначення на термостабільність натрієвої солі карбоксиметилцеллюлози (Na-КМЦ). Полімер ж. 2007. 29, №3, с. 203-207.
57. Штмпель В.І. Овсянкіна В.О, Керча Ю.Ю. Особенности структуры карбоксиметилцеллюлозы и карбонил- или карбоксилсодержащих полимеров. Особливості структури сумішей карбоксиметилцеллюлози та карбоніл- або гідроксилвмісного полімеру. Доп.Нац. АН Україна 2007, №8, с. 144-150.
58. Гайдаров М. М.-Р., Кравцов С.А., Пищухин В.М. Дезинтеграторная активация растворов, содержащих КМЦ и крахмал. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение. Материалы 11 Международной научно-технической конференции, Владимир, 15-18 мая, 2007. Владимир: Посад. 2007, с. 184-187.
59. Кочкина Н.Е., Падохин В.А. Механическая активация растворов смесей крахмала и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение. Материалы 11 Международной научно-технической конференции, Владимир, 15-18 мая, 2007. Владимир: Посад. 2007, с. 182-183.

60. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М. Свойства водных растворов смесей метилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение. Материалы 11 Международной научно-технической конференции, Владимир, 15-18 мая, 2007. Владимир: Посад. 2007, с. 158-161.
61. Алексеева О.В., Рожкова О.В., Прусов А.Н., Падохин В.А., Аникин Я.А. Влияние интенсивности механических воздействий на вязкость растворов эфиров целлюлозы. Журн.прик.химии 2004. 77, №3, с. 483-486.
62. Родионова А.Н., Алексеева О.В., Багровская И.А. Исследование комплексообразования полимерных систем на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах», Красноярск, 29мая-2июня, 2006: Тезисы докладов. Красноярск: Изд-во СибГТУ. 2006, с. 26.
63. Алексеева О.В., Рожкова О.В., Прусов А.Н., Падохин В.А., Аникин Я.А.Реологические свойства водных растворов смесей натрий-карбоксиметил- и метилоксипропилцеллюлозы. Хим. волокна. 2006, №5, с.41-44.
64. Zhang Li-Ming, Kong Tao. Смеси водорастворимых полисахаридов на основе гидроксипропилгуара и карбоксиметилцеллюлозы: синергизм и тиксотропные свойства. Aqueous polysaccharide blends baseds on hydroxypropyl guar gum and carboxymethylcellulose: synergistic viscosity and thixotropic properties. Colloid and Polym. Sci. 2006. 285, №2, с. 145-151.
65. Yang Fang, Li Gang, Chu Yang-fang, Guo Li. Исследование привитой сополимеризации акриламида и карбоксиметилцеллюлозы. Hebei gongye daxuc хuebao=J. Hebei Univ. Technol. 2004. 33, №5, с. 52-55.
66. Vikkula Anne, Valkama Jukka, Vuorinen Tapan. Образование ароматических и ненасыщенных концевых групп в карбоксиметилцеллюлозе в горячей щелочной обработки. Formation of aromatic and other unsaturated end groups in carboxymethyl cellulose during hot alkaline treatment. Cellulose. 2006. 13, №5, с. 593-600.

67. Franco Ana Paula, Ramalho Merc? Ana Lucia. Комплексы карбоксиметилцеллюлозы в воде. 1. Cu^{2+} , V^{2+} , Mo^{6+} . Complexes of carboxymethylcellulose in water. Pt 1. Cu^{2+} , V^{2+} and Mo^{6+} . Reakt. and Funct. Polym. 2006. 66, №6, с. 667-681.
68. Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г., Якуб В.И., Маркин В.И. Изучение кинетики процесса карбоксиметилирования целлюлозы в суспензионной среде. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение. Материалы 11 Международной научно-технической конференции, Владимир, 15-18 мая, 2007. Владимир: Посад. 2007, с. 81-82.
69. Хайнце Томас. Карбоксиметилловые эфиры целлюлозы и крахмала. Обзор. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение. Материалы 11 Международной научно-технической конференции, Владимир, 15-18 мая, 2007. Владимир: Посад. 2007, с. 8-24.
70. Иощенко, Юлия Павловна. Получение и исследование полимолекулярных комплексов хитозана с белками и гидроксилсодержащими полимерами. автореф.дисс.канд.тех наук. Волгоград 2006.
71. <http://mfvt.ru/perspektivy-primeneniya-xitina-i-xitozana-v-lechenii-razlichnyx-form-allergicheskix-zabolevanii/>
72. Марквичева Е.А. Хитозан и его производные в биоинкапсулировании. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. М.: Изд-во Наука, 2002. с. 315-326.
73. Koping-Hoggard M., Mel'nikova Y.S., Varum K.M., et al. Relationship between the physical shape and the efficiency of oligomeric chitosan as a gene delivery system in vitro and in vivo. J. Gene Med. 2003; v. 5: 2: 130-141.
74. Ильина А.В., Варламов В.П. Полиэлектролитные комплексы на основе хитозана. Прикладная Биохимия и Микробиология 2005; т. 41: 1: 9-16.
75. Danielsen S., Varum K.M., Stokke B.T. Structural analysis of chitosan mediated DNA condensation by AFM: influence of chitosan molecular parameters. Biomacromolecules 2004; v. 5: 928-936.

76. Кабанова, Татьяна Владимировна. Автореферат и диссертация по медицине (14.04.01) на тему:Получение и исследование новых полимерных носителей на основе интерполимерных комплексов с участием различных типов карбопола. Москва 2010 г.
77. Kossel A. // *Z. phys. Chem.* 1896. V. 22, p. 1786.
78. Tsuchida E., Osada Y., Sanada K. // *J. Polym. Sci.* 1972. V. 1A, p. 3397.
79. Kabanov V.A., Zezin A.B. // *Soviet Sci. Rev., Sec. B., Chem. Rev.* 1982. V. 4, p. 207.
80. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Харенко А.В., Калюжная Р.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230, с. 139.
81. Kabanov V.A., Zezin A.B. // *Makromol. Chem., Suppl.* 1984. V. 6, p. 259.
82. Michaels A., Miekka R. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65, p. 1765.
83. Зезин А.Б., Рогачева В.В.//Успехи химии и физики полимеров. М.:Химия, 1973, с. 3.
84. Кабанов В.А., Паписов И.М. // *Высокомолекул. соед. А.* 1979. Т. 21, с. 243.
85. Tsuchida E., Abe K. // *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 45, p. 1.
86. Tsuchida E., Abe K. // *Development in ionic polymers.* London, New York, 1983, p. 191.
87. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А.Интерполимерные комплексы.Алма-Ата.1977, с. 264.
88. Philipp B., Linow K.I., Dautzenberg H. // *Acta chim. hung.* 1984. V. 117, p. 67.
89. Philipp B., Kotz I., Linow K.I., Dautzenberg H. // *Polym. News.* 1991. V. 16, № 4. p. 106.
90. Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А // *Успехи химии.* 1991. Т. 60, № 7, с. 1570.
91. Кабанов В.А. // *Высокомолекул. соед. А.* 1994. Т. 36, № 2, с. 183.
92. Dragan S., Cristea M., Luca C., Simionescu B.//*J.Polym.Sci.A.*1996.V. 34, № 17, p. 3485.
93. Michaels A. // *Industr. Eng. Chem.* 1965. V. 57, № 10, p. 132.

94. Michaels A., Falkenshtein G., Schneider N. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69, p. 1447.
95. Okubo T., Hongyo K., Enokida A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. Pt. 1. V. 80, № 8, p. 2087.
96. Hara M., Nakajima A. // J. Polym. Sci. B. 1989. V. 27, № 5, p. 1043.
97. Hirai Y., Nakajima T. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37, № 8, p. 2275.
98. Abe K. // Каракы коре = Chem. Ind. (Japan). 1990. V. 41, № 4, p. 343.
99. Abe K. // Kobunshi (Japan). 1987. V. 36, № 11, p. 794.
100. Dautzenberg H., Kotz J., Linow K.-J., Rother G. // MACRO 87: 31st IUPAC Macromol. Symp. Merseburg. 1987. Abstr. Book. Microsymp. 4. Microsymp. 5. S. 1, p. 73.
101. Philipp B., Linow K.-J., Dautzenberg H. // Acta chim. hung. 1984. V. 117, № 1, p. 67.
102. Dautzenberg H., Rother G., Linow K.-J., Philipp B. // Acta polym. 1988. V. 39, № 4, p. 157.
103. Кетц И., Филипп Б., Кудайбергенов С., Сигитов В., Бектуров Е. // Изв. АН КазССР. Сер. Хим. 1989, № 3, с. 54.
104. Kotz J., Ebert A., Kunze J., Philipp B., Lindberg J., Soljamo K. // Macromol. Chem. 1990. V. 191, № 3, p. 651.
105. Dautzenberg H., Kotz J., Linow K.-J., Philipp B., Rother G. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 32, № 1, p. 594.
106. Kotz J., Kosmella S., Ebert A. // Acta polym. 1992. V. 43, № 6, p. 313.
107. Dautzenberg H. // Macromolecules. 1997. V. 30, № 25, p. 7810.
108. Philipp B., Linow K.-J., Schleicher H. // Papier (GDR). 1981. V. 35, № 12, p. 570
109. Schwarz H., Jacob E., Richau K., Paul D. // Symp. Hauptjahrestag. 1988. Abstr. Book, p. 24.
110. Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э. // Крит. технол. Мембраны. 2000, № 8, с. 17.
111. Копылова Е.М. // Высокомолекул. соед. А. 1987. Т. 29, № 3, с. 517.

133. Рашидова С.Ш., Воропаева Н.Л., Никонович Г.В., Бурханова Н.Д., Югай С.М., Рубан И.Н. Наночастицы и наносистемы на основе хитозана с синтетическими полимерами // Матер. Седьмой междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М.: ВНИРО, 2003. С. 337-344.
134. Ильина А.В., Валаамов В.П. Полиэлектrolитные комплексы на основе хитозана (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2005. Т. 41. № 1. С. 9-16.
135. Харенко Е.А., Ларионова Н.И. Хпренко А.В., Балабушевич Н.Г., Демина Н.Б. Микросферы на основе солей альгиновой кислоты и хитозана как системы контролируемого высвобождения белков // Матер. Седьмой междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М.: ВНИРО, 2003. С. 275-278.
136. Селина О.Е., Чинарев А.А., Обухова П.С., Бартковиак А.А., Бовин Н.В., Марквичева Е.А. Альгинат-хитозановые микросферы для специфической сорбции антител // Биоорганическая химия. 2008. Т. 34. № 4. С. 522-529.
137. Л. А. Земскова, А. В. Войт, Т. А. Кайдалова, Н. Н. Баринов. Композиты на основе углеродного волокна, модифицированного хитозаном и золотом.
138. Смирнова Л.А., Александров А.П., Якимович Н.О.идр. УФ-индуцированное формирование наноразмерных частиц золота в полиметилметакрилатной матрице // Докл. АН. 2005. Т. 400. № 6. С. 779–781.
139. Esumi K., Takei N., Yoshimura T. Antioxidant-Potentiality of Gold-Chitosan Nanocomposites // Colloid Surf. B: Biointerfaces. 2003. V. 32. P. 117–123.
140. Du Y., Luo X.'L., Xu J.'J., Chen H.'Y. A Simple Method to Fabricate a Chitosan-Gold Nanoparticles Film and its Application in Glucose Biosensor // Bioelectrochemistry. 2007. V. 70. P. 342–347.
141. Huang H., Yuan Q., Yang X. Preparation and Characterization of Metal-chitosan Nanocomposites // Colloid Surf. B: Biointerfaces. 2004. V. 39. P. 31–37.

142. Wei D., Qian W. Facile Synthesis of Ag and Au Nanoparticles Utilizing Chitosan as a Mediator Agent // *Colloid Surf. B: Biointerfaces*. 2008. V. 62. P. 136–142.
143. Wu L.'Q., Garde A.P., Yi H. et al. Voltage-Dependent Assembly of the Polysaccharide Chitosan onto an Electrode Surface // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 8620–8625.
144. Okitsu K., Mizukoshi Y., Yamamoto T.A. et al. Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles on Chitosan // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 3429–3431.
145. В. Е. Агабеков, А. Л. Потапов, С. Н. Шахаб, Н. А. Иванова. Поляризаторы на основе поливинилового спирта и пленки с наночастицами серебра: получение и применение (обзор)./ *Полимерные материалы и технологии. Т.1 (2015), №2, 6–35.*
146. Freebod, M. Trends in optics: old and new technologies set to flourish / M. Freebod // *Photonics Spectra*. – Jan. 2014.
147. Крутяков, Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков [и др.] // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242–269.
148. Cesar, A.S. *Experimental Mechanics of Solids* / A.S. Cesar, M.S. Federico. – New York: John Wiley & Sons, 2012. – 808 p.
149. Liang, R. *Biomedical Optical Imaging Technologies: Design and Applications* / R. Liang. – Berlin: Springer, 2012. – P. 400, 328–331.
150. Иванова, Н.А. Спектрально-поляризационные свойства пленок из поливинилового спирта с наночастицами серебра / Н.А. Иванова [и др.] // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2013. – № 4. – С. 24–30.
151. Preparation of composite films on the basis of polyvinyl alcohol with silver nanoparticles / A.L. Potapov, N.A. Ivanova, M. Bin-Hussain, V.E. Agabekov // *Proceedings of the 2nd Iran-Belarus Intern. Conf. on «Modern Applications of Nanotechnology»*, Minsk, Belarus, May 6–8, 2015 / Minsk:Kovcheg LTD – P. S501-1–3.

152. Марченко И.В. Модификация полиэлектролитных капсул наночастицами серебра и молекулами красителей и перенос энергии фотовозбуждения в этих системах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва 2012.
153. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю., Пак Т.С, Воропаева Н.Л., Рубан И.Н // VIII Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана» (РосХит2006) и III Съезд Российского Хитинового Общества, 2006, С. 53-57
154. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан *Bombyx mori*. Синтез, свойства и применение, Ташкент, 2009, с.246
155. Авазова О.Б., Холмунинов А.А., Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. Способ получения хитозана //Официальный бюллетень Государственного патентного ведомства РУз, № 1. - С. 14-15. № IAP 20110550. Заявка подана 28.12.2011.
156. Авазова О.Б., Холмунинов А.А., Рашидова С.Ш. Влияние щелочной среды на химическое превращение макромолекул в потоке // Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров: Тез. докл. Респ. конф. - Ташкент, 2009. - С. 131-133.
157. Авазова О.Б., Холмунинов А.А., Рашидова С.Ш. О возможностях получения и сшивания хитозана в потоке (Обзор) // Труды ИХФП АН РУз. -Ташкент, 2011. -С.145-187.
158. Евстратова К.И. Практикум по физической и коллоидной химии. -М.:Высш. шк., 1990. – 225 с.
159. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. - М. :Химия, 1985. – 402 с.
160. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия.- М.:Высш.шк,1974.-504 с.
161. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан *Bombyx mori*: синтез, свойства и применение.–Ташкент. :Фан, 2009. - с.246.
162. Холмунинов А.А., Кудышкин В.О., Футорянская А.М., Авазова О.Б., Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. Реологические свойства растворов хитозана *Bombyx mori* // Высокомолек. соед. 2010. № 9 1612-1614 с.

163. Махматкулова Ш.Б., Авазова О.Б., Холмуминов А.А. Диссипативные процессы при структурном превращении полисахаридов в сдвиговом потоке // Респ. конф. НУУз им. М. Улугбека “Физика фанининг бугунги ривожиди ёшларнинг ўрни”: Тез. докл. – Тошкент., 2011. – С. 105-108.
164. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайт Л.С. Образование хитозана из хитина в условиях сдвиговых деформаций //Высокомолек. соед.- Москва. 1991. - №10 (32Б). - С. 735-738.
165. Роговина С.З., Акопова Т.А., Вихорева Г.А., Горбачёва И.Н., Зеленецкий С.Н. Получение целлюлозно-хитозановых смесей под действием сдвиговых деформаций в присутствии сшивающих агентов // Высокомолек. соед. - 2000. – №9 (42А). – С. 1489.
166. Холмуминов А.А., Максудова Ш.Д., Авазова О.Б., Милушева Р.Ю., Ашуров Н.Р., Рашидова С.Ш. Совместимость хитозана *Bombux mori* с пектином и Na-карбоксиметилцеллюлозой в растворах // Журнал прикладной химии, 2011. - Т.84. Вып. 2. С. 311-314.
167. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан *Bombux mori*: синтез, свойства и применение.–Ташкент. :Фан, 2009. - с.246.
168. Сарымсаков А.А. Средне – и низкозамещенная карбоксиметилцеллюлоза: получение, свойства и применение. – Ташкент. :Фан, 2005. – с. 180.
169. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификации путем химического сшивания. - Л. :Наука. 1991, С. 226.
170. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб. :Химия. 1992. – 350 с.
171. Есаулков Т.В., Куртасов М.Е., Боровская Л.В. Определение поверхностного натяжения по Ребиндеру в растворах ПАВ //Материалы Московской студентской научной конференции, 2012.
172. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. – Алматы.:Гылым, 2007. -236 с.
173. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. – М.:Высш. Шк. 1989. – 238 с.

174. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. –М.:Химия, 1978. – 544 с.
175. Малкин А. Я. Реология: концепции, методы, приложения //авториз. пер. с англ. Малкин А. Я., Исаев А. И.. - СПб.: Профессия. - 2007. – р. 210.
176. Бресткин Ю.В., Стрелина И.А., Зоолшоев З.Ф., Нудьга. Л.А. Двойное лучепреломление растворов хитозана в продольном и сдвиговом потоках // Высокомолек. Соед. -1997. -№ 2 (39А). – С.295-300.
177. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров.-Л.:Химия.-1990. -432с.
178. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. - Екатеринбург, 2001. - с.172.
179. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. - Екатеринбург, 2001. - с.172.
180. Бресткин Ю.В., Стрелина И.А., Зоолшоев З.Ф., Нудьга. Л.А. Двойное лучепреломление растворов хитозана в продольном и сдвиговом потоках // Высокомолек. соед. -1997. -№ 2 (39А). - С.295-300.
181. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение // Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
182. Аكوпова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайт Л.С. Образование хитозана из хитина в условиях сдвиговых деформаций //Высокомолек. соед.- Москва. 1991. - №10 (32Б). - С. 735-738.
183. Холмунинов А.А., Кудышкин В.О., Футорянская А.М., Авазова О.Б., Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. Реологические свойства растворов хитозана *Bombyx mori* // Высокомолек. соед. 2010. № 9 1612-1614 с.
184. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Федосеев В.Б. // Вязкостные свойства растворов хитозана и его реакционная способность. Вестник Нижегородского ун-та. 2008. Сер. «Химия». Вып. 4. С. 59–64.
185. Hyunmin Yi, Li-Qun Wu, William E. Bentley and et al. Biofabrication with Chitosan // Biomacromolecules. - 2005. –V. 6, No. 6, - P. 2882 – 2894.
186. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. - М. :Химия, 1985. - 402 с.

187. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. – Алматы.:Гылым, 2007. -236 с.
188. Евстратова К.И. Практикум по физической и коллоидной химии.-М.:Высш. шк, 1990.-225 с.
189. Адаменко Н.А., Казуров А.В., Фетисов А.В. Исследование теплофизических свойств полимеров. – Волгоград. :ВолгГТУ, 2008. – 32 с.
190. Горбачук В.В., Загуменнов В.А., Сироткин В.А., Суслов Д.А., Никитин Е.В. Практическое руководство к лабораторным работам по коллоидной химии. –Казань.:КазГУ, 2001. -120 с.
191. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. –М.:Мир, 1981, Т.1, С.172-217.
192. Mohammad Saleem Khan, Raina Aman Qizi, Mian Said Wahid. Miscibility studies of PVC/PMMA and PS/PMMA blends by dilute solution viscometry and FTIR // African J. of Pure and Appl. Chemistry, 2008, V.2, N 4, P.41-45.
193. Shashidhara G.V., Guruprasad K.H., Varadarajulu A. Miscibility studies on blends of cellulose acetate and nylon 6 // European Polymer J., 2002, V.38, P. 661-614.
194. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан *Bombyx mori*: синтез, свойства и применение.–Ташкент. :Фан, 2009. - с.246.
195. Полимерные смеси. Под ред. Пола Д. и Ньюмена С. Том 1, М.: Мир 1981, 547 с.
196. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. «Хитин и хитозан *Bombyx mori*. Синтез, свойства и применение», Ташкент, Издательство ФАН, 2009, с.246
197. В.А. Климова. Микрометоды для анализа органических соединений, Москва, Из-во Химия, (1975), 154 с.
198. Г.А. Вихорева, С.З. Роговина, Т.А. Аكوпова, С.Н.Зеленецкий, Л.С. Гальбрайт . Высокомолекулярн.соед., Серия Б,1996, Т.38, N 10, с.1781-1785.
199. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бунин С.В., Меньшиков А.В. // Высокомолек.соед., Серия А,1986, Т.28, N 2, с.232-239.
200. J.Z.Knaul, M.R.Kasaai, V.T.Bui, K.A.M.Cleber. Characterization of deacetylated chitosan and chitosan molecular weight review. Can.J.Chem.76; 1699-1706 (1998) Литература.
201. Colfen, H.; Harding, S.E.; Varum, K.M.; Winzor, D.J. *Carbohydr. Polym.* 1996, 30, 45-53.

202. Harboe, E, Larsen, C, Johansen, M, Olesen, H. 1989. *Pharm Res.*,6, 919-923
203. Laurent Bourdillon1 and Christine Wandrey. *Colloid and Polymer Science*. Springer-Verlag 2004. p.
204. L.Bourdilon. p.H.D Thesis. Swiss Federal Institute of Tehnology in Lausanne, Switzerland .2006.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ: ИСТОЧНИКИ, ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА	
1.1. Предпосылки к перспективным полисахаридам	6
1.2. Хитин и хитозан, особенности их структуры и свойства	12
1.2.1. Особые характеристики строения хитозана	16
1.2.2. Применение хитина, хитозана и их производных	18
1.2.3. Комплексообразование хитозана и поликомплексы на его основе	19
1.3. <i>Na</i> -Карбоксиметилцеллюлоза: получения, структура и свойства	
1.3.1. Общая характеристика <i>Na</i> -карбоксиметилцеллюлозы	29
1.3.2. Свойства <i>Na</i> -карбоксиметилцеллюлозы в растворах	34
1.4. Интерполимерные комплексы	
1.4.1. Интерполимерные комплексы на основе полисахаридов	39
1.4.2. Полиэлектролитные комплексы полисахаридов и их свойства	42
1.4.3. Свойства полиэлектролитных комплексов	46
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1. Характеристики объектов исследования	66
2.2. Методы исследования	67
2.3. Оборудование	70
2.4. Методом искусственного наслаивания в аналитической ультрацентрифуге для получения и изучения полимерной пленки	71
ГЛАВА 3. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИТОЗАНА ВОМБУХ МОРИ И <i>Na</i>- КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ	
3.1. Получение хитозана из <i>Vombux mori</i> для гидродинамических исследований	73
3.2. Получение <i>Na</i> -карбоксиметилцеллюлозы хлопковой целлюлозы для гидродинамических исследований	77

3.3. Получение порошкообразных образцов хитозана для исследования в потоке	80
3.4. Молекулярно-массовые и конформационные характеристики хитозана <i>Vombux tori</i> и <i>Na-карбоксиметилцеллюлозы</i>	83
3.5. Определение молекулярно-массовых параметров полисахаридов	86
3.6. Влияние молекулярной массы на реологические свойства растворов и гелей <i>Na-КМЦ</i>	92
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА <i>VOMBUX MORI</i> И <i>NA-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ</i>. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	
4.1. Гелеобразование полимерных растворов и смесей	96
4.2. Реологические свойства гелей на основе <i>Na-КМЦ</i> и хитозана в потоке	97
4.3. Энергия активации вязкого течения дисперсных систем хитозана	107
4.4. Поведение частиц хитозана в потоке	112
ГЛАВА 5. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИТОЗАНА <i>VOMBUX MORI</i> И <i>NA-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ</i> И ИХ КОМПЛЕКСА	
5.1. ИК-, УФ-, и ЯМР-спектроскопические исследования хитозана карбоксиметилцеллюлозы и их смесей	117
ГЛАВА 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА <i>VOMBUX MORI</i> И <i>NA-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ</i> И ИХ СОВМЕСТИМОСТЬ	
6.1. Изучение термостабильности хитина методами ДТА и ДТГ	127
6.2. Изменение термодинамических параметров конформации хитозана при ионизации	128
6.3. полимер-полимерных систем на основе хитозана <i>Vombux tori</i> и <i>Na-карбоксиметилцеллюлозы</i>	132
6.4. Теоретические расчеты совместимости хитозана <i>Vombux</i> Совместимость <i>tori</i> и <i>Na-карбоксиметилцеллюлозы</i>	137

ГЛАВА 7. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

- 7.1. Электронно-микроскопические исследования смесей на основе ХЗ:КМЦ 143
- 7.2. Поляризационно-ультрамикроскопическое исследование 144
- 7.3. Физико-механические исследования.
Упруго-вязкое течение гидрогелей 146

ГЛАВА 8. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И Na-КМЦ, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- 8.1. Получение флуоресцентного хитозана для исследований в аналитической ультрацентрифуге 151
- 8.2. Получения и изучения полимерной пленки методом искусственного наслаивания в аналитической ультрацентрифуге 154
- 8.3. Анизотропные свойства. Пленки на основе хитозана и Na-КМЦ 162
- 8.4. Сорбционные характеристики пленки хитозан:КМЦ 165

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 169

Научные издание

МУРОДХОН КОДИРХОНОВ
АБДУЛФАТТО ХОЛМУМИНОВ

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
ПОЛИСАХАРИДЫ И
ПОЛИКОМПЛЕКСЫ
НА ИХ ОСНОВЕ**

(Монография)

*Редактор: Турсунпўлот Сайтиев
Технический редактор: Иброхим Юсупов
Корректор: Мохира Тожибоева*

*Издательство «Наманган»,
Г. Наманган, ул. Навоий, 36.*

Подписано в печать 30.11.16 й. Формат 60x84 ^{1/16}.
Гарнитура «Times New Roman». Печать офсетная.
Бумага белая. Печ. л. 12. Тираж 100 экз.

*Отпечатано в УАС МЧЖ
Г. Наманган, ул. Навоий, 72.*



Кодирхонов Муродхон Рашидхонович, кандидат химических наук, доцент. Проректор по науке Наманганского государственного университета. Является специалистом в области растворов полимеров и определение молекулярно-массовых характеристик полимеров гидродинамическими методами. Ведет исследования в сфере получения производных полисахаридов и поликомплексов на их основе, а также изучения их физико-химических свойств.



Холмунинов Абдулфатто Ахатович, доктор физико-математических наук, профессор Физического факультета Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека - ведущий ученый в области физики полимеров. Является специалистом в области термодинамики, гидродинамики и реологии полимерных растворов, смесей, композитов, нановолокон, нанопленок, нанослоистых материалов, ведет активное научное исследование в области нанофизики и современного материаловедения полимеров.



ISBN 978-9943-478-51-0



9 789943 478510