



11. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 438.
12. Морф В. Принципы работы ионселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985. 280 с.
13. Гончаров В. В., Котов В. Ю., Федотов Ю. А., Ярославцев А. Б. Исследование катионной диффузии через ионообменные мембраны // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47, № 3. С. 365–369.
14. Jee Y.-G., Kwun O. C., Jhon M. S., Ree T. Ascudy for the viscous flow of sodium chloride through cuprophane membrane // Bull. Korean Chem. Soc. 1982. Vol. 3, № 1. P. 23.
15. Антонов В. Ф. Мембранный транспорт // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 6. С. 14–20.
16. Харитонов С. В. Транспортные свойства селективных мембран, обратимых к катионам азотсодержащих органических оснований: проницаемость и поток ионов // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 2. С. 199–206.
17. Агеев Е. П. Мембранные процессы разделения // Крит. технологии. Мембраны. 2001. № 9. С. 42–56.
18. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975. 416 с.
19. Мудлер М. Введение в мембранную технологию / под ред. С. И. Япольского, В. П. Дубяги. М., 1999. 513 с.
20. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М., 1981. 232 с.
21. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1972. 272 с.
22. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 232 с.

УДК 544.32.032.1:547.458

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

Е. В. Козырева^{1,2}, А. Ю. Абрамов², А. Б. Шиповская^{1,2}

Саратовский государственный университет

¹Институт химии, базовая кафедра полимеров

E-mail: kozyreva-ev@yandex.ru

²ОНИ НС и БС, отдел высокомолекулярных соединений

E-mail: AbramovAY85@mail.ru



Исследованы реологические, электрохимические и поверхностные свойства растворов хитозана в уксусной кислоте в зависимости от молекулярной массы образца, концентрации полимера и уксусной кислоты в растворе. Обнаружено изменение вязкости, степени структурирования и характера кривых течения растворов при выдерживании их во времени. На стабильность вязкостных свойств существенное влияние оказывают концентрация и молекулярная масса полимера, ионная сила раствора. Поверхностное натяжение и электропроводность растворов во времени не изменяются. Высказано предположение о том, что кинетическая нестабильность реологических свойств растворов хитозана не связана с протеканием деструктивных процессов.

Ключевые слова: растворы хитозана, реология, поверхностное натяжение, электропроводность, кинетика.

Features of Physicochemical Properties of Chitosan Solutions

E. V. Kozyreva, A. Yu. Abramov, A. B. Shipovskaya

The rheological, electrochemical and surface properties of chitosan solutions in acetic acid were studied for several molecular masses, polymer and acid concentrations. Changes in the viscosity, structurization degree, and in the character of flow curves were observed when the solutions were kept in time. The stability of the viscous properties is essentially influenced by the concentration and molecular mass of the polymer, and the ionic strength of the solution. The surface tension and conductivity of the solutions did not change in time. The kinetic instability of the rheological properties of chitosan being independent of any destructive processes is hypothesized.

Keywords: chitosan solutions, rheology, surface tension, conductivity, kinetics.

Известно, что эксплуатационные характеристики готового полимерного изделия во многом определяются физико-химическими свойствами формовочного раствора. В случае с крупнотоннажными синтетическими, а также некоторыми природными и искусственными полимерами, например целлюлозой и её производными, такие закономерности довольно хорошо изучены и обобщены [1, 2]. Однако для хитозана (ХТЗ) – производного природного полисахарида хитина – данная задача до сих пор остается актуальной, поскольку получение количественных данных о взаимосвязи физико-химических характеристик раствора и готового материала затруднено композиционной неоднородностью образцов полимера [3, с.112–118], кинетической нестабильностью вязкостных свойств растворов на его основе [4–7], отсутствием гостированных методик оценки качества исходного сырья и др.

Традиционно ХТЗ используют для изготовления растворов, гелей и пленок, способы получения которых достаточно полно освещены в научной и патентной литературе [3, 8, 9]. В последнее время появились работы, в которых описываются процессы получения на основе ХТЗ новых пленочных композитов [10, 11], капсул [12], волокнистых биокатализаторов [13], нановолокон и нетканых полотен [14, 15], микро- и наночастиц с использованием диоксида углерода в сверхкритическом



состоянии [16] и др. Общим этапом в получении всех перечисленных материалов из ХТЗ является стадия растворения полимера в органических или неорганических кислотах разной концентрации. Поэтому исследование особенностей физико-химических параметров растворов ХТЗ представляет интерес не только с научной, но и с практической точки зрения.

Цель настоящей работы – исследование особенностей реологических, электрохимических и

поверхностных свойств уксусно-кислых растворов ХТЗ в зависимости от молекулярной массы и концентрации полимера, концентрации уксусной кислоты, а также времени выдерживания раствора в статических условиях.

Использовали промышленные кислоторастворимые образцы ХТЗ разной молекулярной массы (M_n) с близкой степенью дезацетилирования. Характеристика образцов приведена в таблице.

Характеристика образцов хитозана

Обозначение образца	Средневязкостная молекулярная масса M_n , кДа	Степень дезацетилирования, мольн. %	Производитель
ХТЗ-87	87	83.6	ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково)
ХТЗ-180	180	82.0	– » –
ХТЗ-200	200	82.0	– » –
ХТЗ-275	275	80.8	ЗАО «Сонат» (г. Москва)
ХТЗ-640	640	82.6	ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково)

В качестве растворителя выбраны водные растворы уксусной кислоты концентрации 2–70%, которые готовили с использованием ледяной уксусной кислоты квалификации «хч» и дистиллированной воды. Исследовали уксусно-кислые растворы ХТЗ концентрации 0.1–5 г/дл. Растворы готовили растворением навески воздушно-сухого ХТЗ в водно-кислотной среде при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение одних суток. Умеренно концентрированные ($C = 2 - 5$ г/дл) растворы дополнительно перемешивали на магнитной мешалке. Все системы хранили в статических условиях при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Измерения физико-химических параметров проводили через определенные промежутки времени в течение нескольких лет.

Реограммы вязкости (η , Па·с) снимали на ротационных вискозиметрах Rheotest RN-4.1 и Rheotest-1 (в отдельных случаях) с рабочими узлами цилиндр – цилиндр в диапазоне температур 20–50 °С и напряжений сдвига 1.2–3.5 [Па·10⁻¹]. Степень структурирования системы определяли как

$$S = \frac{\eta_{\max} - \eta_{\min}}{\eta_{\min}} \cdot 100\% ,$$

где η_{\max} – наибольшая ньютоновская вязкость (для классических кривых течения) или максимальное значение вязкости на реологической кривой $\lg \eta = f(\lg \tau)$ (для систем с пластическим течением), η_{\min} – значение вязкости при величине $\lg \tau$, начиная с которой наблюдается резкое снижение $\lg \eta$ (т. е. соответствующее началу области структурной вязкости). Кажущуюся энергию активации вязкого течения (ΔE_a , кДж/моль) оценивали по уравнению Аррениуса – Френкеля – Эйринга:

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right) ,$$

где A – константа, R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К), T – температура (°К), $\eta = \eta_{\max}$.

Коэффициент поверхностного натяжения (σ , Н/м) определяли сталагмометрическим методом при 20 °С. Погрешность измерения не превышала $\pm 5\%$. Использовали сталагмометр с изогнутым (Г-образным) капилляром диаметром 0.6 мм. Коэффициент поверхностного натяжения находили по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n} ,$$

где n и n_0 – число образующихся капель раствора и растворителя, σ_0 – коэффициент поверхностного натяжения растворителя (уксусной кислоты), определенный в предварительных опытах: для 2%-ной уксусной кислоты $\sigma_0 = 6.9 \cdot 10^{-2}$ Н/м, для 70%-ной – $\sigma_0 = 3.2 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Параллельно определяли время формирования и отрыва капель раствора (t , с) и растворителя (t_0 , с) от капилляра сталагмометра.

Удельную электропроводность (γ , См/см) измеряли на кондуктометре Анион 4120, погрешность измерения $\pm 4\%$.

На рис. 1, а, б (кривые 1) представлены реограммы вязкости свежеприготовленных умеренно концентрированных растворов ХТЗ в 2%-ной уксусной кислоте. Видно, что обе зависимости $\lg \eta = f(\lg \tau)$ имеют аналогичный характер и являются классическими для растворов полимеров: на кривых течения можно выделить область наибольшей ньютоновской и начало структурной вязкости. С увеличением концентрации ХТЗ в растворе при $C_{\text{ук}} = \text{const}$ вязкость увеличивается.

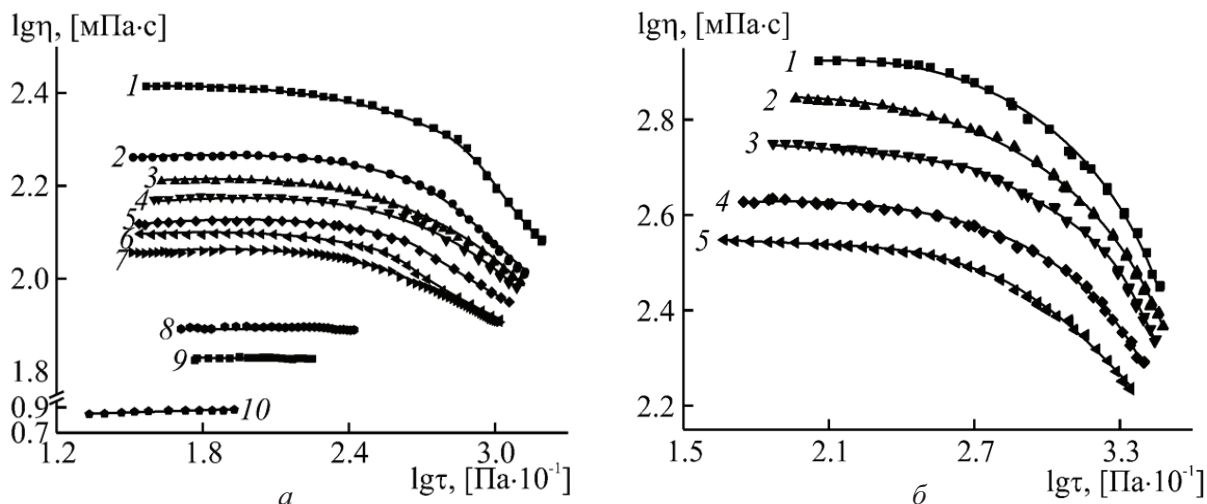


Рис. 1. Кривые течения растворов ХТЗ-87 в 2%-ной уксусной кислоте: *a* – раствор концентрации $C = 2$ г/дл, выдержанный в статических условиях ($T = 22 \pm 2$ °С) в течение 0 (1), 7 (2), 14 (3), 21 (4), 28 (5), 35 (6), 42 (7), 77 (8), 87 (9) и 800 сут (10); *b* – $C = 3$ г/дл при времени хранения 0 (1), 2 (2), 5 (3), 9 (4) и 13 сут (5)

При одновременном увеличении концентрации раствора ХТЗ и концентрации уксусной кислоты (ионной силы раствора I) и/или молекулярной массы (M_n) полимера, характер реологических кривых изменяется (рис. 2, рис. 3, *a*, *b*, кривые 1). Например, растворы ХТЗ в уксусной кислоте $C_{ук} \geq 4\%$ даже при сравнительно низких концентрациях полимера (2 г/дл) являются не-ньютоновскими жидкостями, для которых падение вязкости наблюдается во всей исследованной области напряжений сдвига. При этом в области сравнительно больших $\lg \tau$ вязкость уменьшается в большей степени, чем в области малых, что свойственно течению псевдопластических систем.

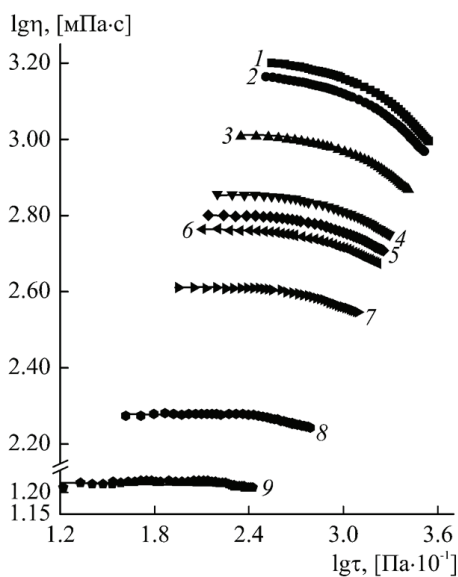


Рис. 2. Кривые течения раствора ХТЗ-200 $C = 5$ г/дл в 70%-ной уксусной кислоте, выдержанного в статических условиях в течение 0 (1), 2 (2), 7 (3), 21 (4), 28 (5), 35 (6), 49 (7), 92 (8) и 363 сут (9)

Исследование температурной зависимости вязкости растворов ХТЗ показало, что с увеличением температуры η понижается (см. рис. 3).

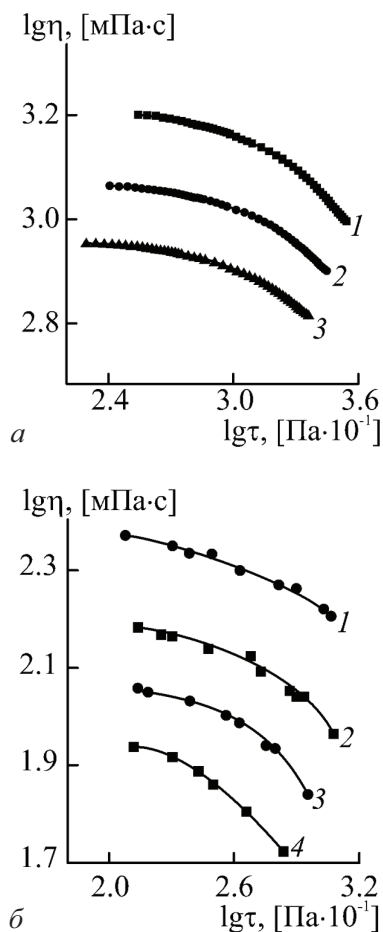


Рис. 3. Реограммы вязкости растворов: *a* – ХТЗ-200 $C = 5$ г/дл в 70%-ной уксусной кислоте при $T = 20$ (1), 25 (2) и 30 °С (3); *b* – ХТЗ-275 $C = 2$ г/дл в 4%-ной уксусной кислоте (Reotest-1) при $T = 20$ (1), 30 (2), 40 (3) и 50 °С (4)



При этом форма реологических кривых существенно не изменяется. На основе полученных зависимостей $\ln \eta = f(RT)^{-1}$ рассчитана кажущаяся энергия активации вязкого течения растворов ХТЗ (рис. 4, а, точка на оси ΔE_a). Полученное значение $\Delta E_a \approx 28\text{--}30$ кДж/моль является типичным для растворов полужесткоцепных полимеров, каким и является ХТЗ.

Сравнительно высокую прочность структуры исследуемых систем подтверждают и высокие значения степени структурирования (рис. 4, б, точка на оси S). Аналогичные значения S были получены для умеренно концентрированных растворов ХТЗ в уксусной кислоте в статье [17]. С повышением C, M_n и I степень структурной организации раствора – способность структуры противостоять наложению механического поля – увеличивается.

Известно, что растворы ХТЗ характеризуются нестабильностью вискозиметрических свойств во времени [4–7]. В связи с этим проведены исследования реологических свойств растворов, выдержанных во времени в отсутствие внешнего поля.

При хранении растворов ХТЗ в статических условиях существенно понижается их вязкость (рис. 4, в). Эффект падения вязкости (η/η_0 , где η_0 – начальная вязкость раствора) системы во времени тем больше, чем выше концентрация полимера в растворе (кривые 3 и 4), что согласуется с данными работы [7]. Однако для системы с более высокой концентрацией полимера и одновременно с более высокой ионной силой раствора (кривая 2) эффект падения вязкости несколько ниже по сравнению с раствором меньшей C и I. Таким образом, понижение η со временем тем значительнее, чем меньше концентрация кислоты в растворителе. Повышение молекулярной массы ХТЗ при прочих равных условиях, вероятно, повышает эффект падения η раствора (кривая 1).

С течением времени изменяется не только значение η , но и характер реограмм вязкости. Так, для кривых течения выдержанных во времени растворов ХТЗ в 2%-ной уксусной кислоте наблюдается, в сравнении со свежеприготовленными растворами, расширение диапазона напряжений сдвига, в котором вязкость постоянна (см. рис. 1, кривые 2–7), вплоть до реализации зависимости $\lg \eta = f(\lg \tau)$ ньютоновских жидкостей (рис. 1, а, кривые 8–10). Для псевдопластических систем неньютоновский характер течения сохраняется вплоть до ~21 сут хранения растворов ХТЗ в статических условиях (см. рис. 2, кривые 2–4). При более длительном выдерживании наблюдается реализация классических кривых течения (кривые 5–7). При времени хранения более ~75 сут зависимость вязкости от напряжения сдвига уже носит линейный характер $\lg \eta \sim \lg \tau$ (кривые 8–10).

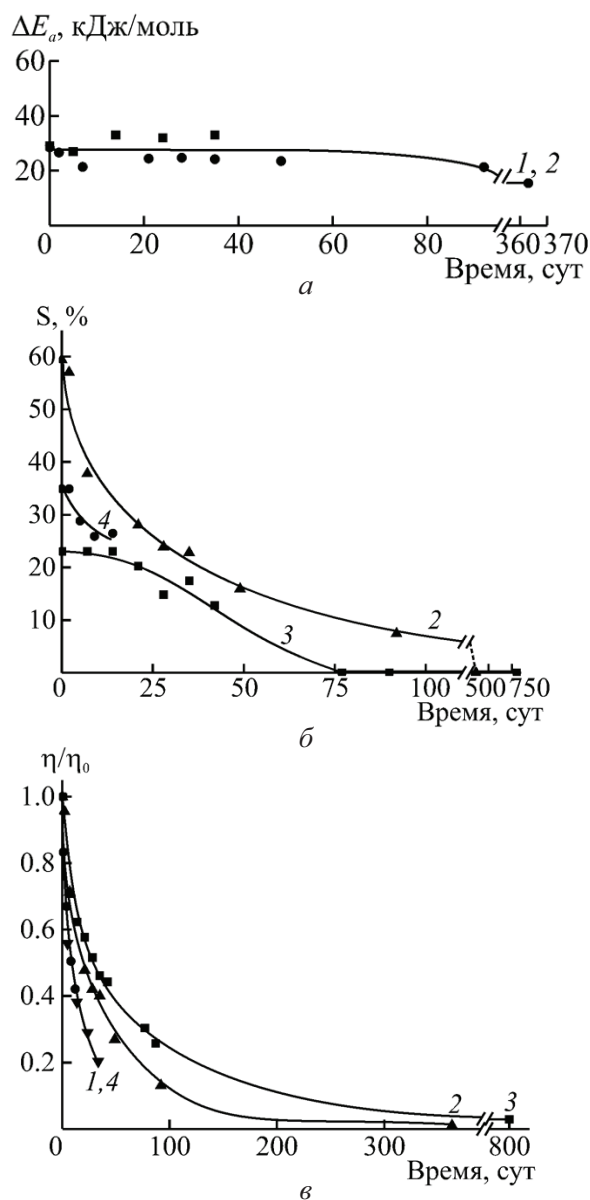


Рис. 4. Кинетика энергии активации вязкого течения (а), степени структурирования (б) и условной вязкости (в) растворов: ХТЗ-275 концентрации $C = 2$ г/дл в 4%-ной уксусной кислоте (1); ХТЗ-200 $C = 5$ г/дл в 70%-ной уксусной кислоте (2); ХТЗ-87 $C = 2$ и 3 г/дл в 2%-ной уксусной кислоте (3, 4)

Степень структурирования растворов также понижается при их выдерживании во времени (см. рис. 4, б). Причем нулевое значение S, характерное для ньютоновских жидкостей с $\lg \eta \sim \lg \tau$, для менее концентрированных растворов реализуется при значительно меньшем времени их хранения в статических условиях. Энергия активации вязкого течения растворов практически не изменяется (см. рис. 4, а), за исключением 363 и более суток хранения.

Описанные закономерности изменения во времени характера кривых течения, вязкости и



степени структурирования растворов ХТЗ, по-видимому, не являются следствием деструктивных процессов, поскольку наиболее интенсивно все эти изменения происходят в растворе с меньшей концентрацией уксусной кислоты.

Поскольку однозначное объяснение причин падения вязкости растворов ХТЗ во времени до сих пор отсутствует [4–7], было интересно проследить кинетическую стабильность и других физико-химических параметров исследуемых систем, в частности поверхностного натяжения и электропроводности. Совокупность последних вместе с величиной вязкости в существенной степени определяет волокнообразующую способность растворов полимера при электроформовании волокна [18].

Рассмотрим сначала поверхностные свойства растворов ХТЗ. В специальных опытах была изучена концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения растворов ХТЗ в 2 и 70%-ной уксусной кислоте. Данный полимер в водном растворе уксусной кислоты проявляет свойство поверхностно-активного вещества: с повышением концентрации полимера в растворе σ уменьшается, достигая постоянного значения при $C \geq 0.2$ г/дл. С увеличением концентрации уксусной кислоты значение σ существенно понижается (рис. 5, а, точки на оси ординат), характер зависимости $\sigma = f(C)$ аналогичный.

Для оценки влияния кинетического фактора на величину коэффициента поверхностного натяжения использовали растворы ХТЗ с концентрацией, для которых выполняется условие $\sigma(C) = \text{const}$. Наблюдение за кинетикой σ позволяет сделать вывод, что поверхностное натяжение водно-кислотных растворов ХТЗ во времени не изменяется (рис. 5, а).

Сталагмометрический метод основан на определении веса капли жидкости, отрывающейся от капилляра под действием силы тяжести. Традиционно при определении σ растворов таким методом экспериментально находят число капель раствора и растворителя, отрывающихся от капилляра при медленном вытекании жидкости из объема сталагмометра. При этом время формирования и отрыва капель жидкости обычно не контролируют. Нами установлено, что для свежеприготовленных систем время вытекания капель зависит от концентрации ХТЗ в растворе, M_n полимера и ионной силы раствора (рис. 5, б, точки на оси ординат).

В процессе изучения кинетики поверхностного натяжения водно-кислотных растворов ХТЗ был обнаружен интересный факт. Для хранившихся растворов время формирования и отрыва капель жидкости (t), вытекающей из объема сталагмометра, существенно уменьшается (см. рис. 5, б). Так как это наблюдение является нетривиальным,

были проведены аналогичные эксперименты с бинарной системой вода – кислота. Оказалось, что время формирования и отрыва капель как свежеприготовленной уксусной кислоты (t_0), так и с разным сроком хранения одинаковое.

Значительное понижение t происходит в течение ~28–30 сут хранения (см. рис. 5, б). При более длительном времени выдерживания растворов изменение t уже не столь существенно. Скорость уменьшения t возрастает с увеличением молекулярной массы ХТЗ.

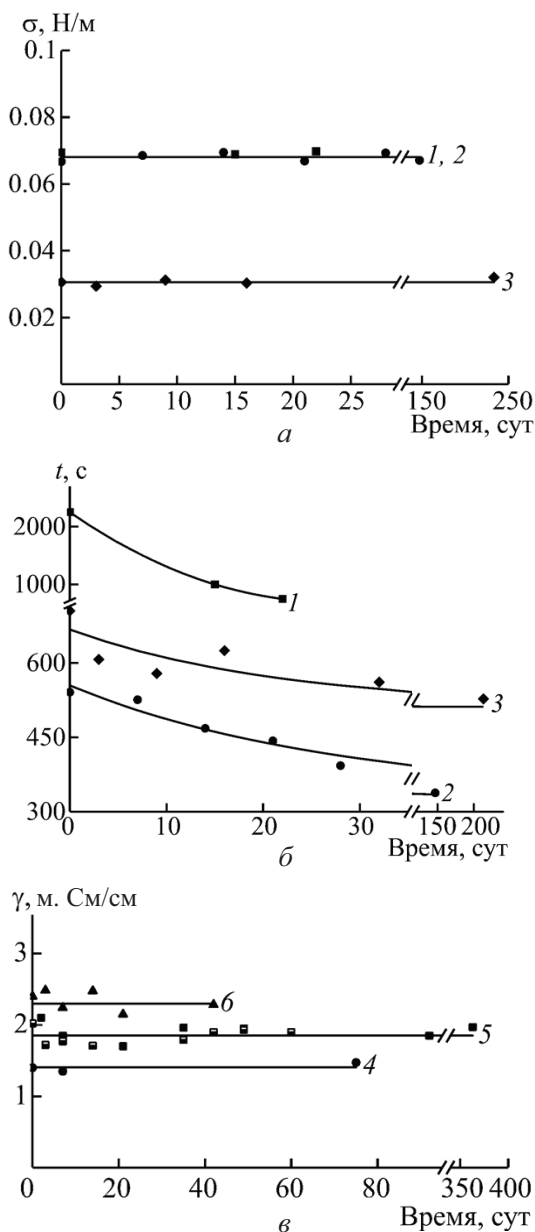


Рис. 5. Кинетика коэффициента поверхностного натяжения (а), времени истечения фиксированного объема жидкости из капилляра сталагмометра (б) и удельной электропроводности (в) растворов ХТЗ-640 (1), ХТЗ-200 (2, 3, 4, 5) и ХТЗ-180 (6) $C = 0.25$ (2) и 0.5 г/дл (1) в 2%-ной уксусной кислоте, $C = 0.25$ (3), 3 (4) и 5 г/дл (5, 6) в 70%-ной уксусной кислоте



Согласно устоявшимся представлениям, время вытекания жидкости из капилляра пропорционально вязкости этой жидкости. С учетом последнего и сопоставления рис. 4, *в* и 5, *б* нетрудно видеть корреляцию между изменением во времени вязкости умеренно концентрированных растворов, измеренной на ротационном вискозиметре, и временем вытекания разбавленных растворов ХТЗ через капилляр из объема сталагмометра. Ведь и в том и в другом случае измеряется величина, которая в той или иной мере характеризует коэффициент трения слоев жидкости при их перемещении в процессе течения.

Поскольку данные эффекты наблюдаются в стационарном состоянии раствора, нам представляется, что эффект уменьшения η и t связан с изменением структуры исследуемых систем. Возможно, изменение формы макромолекул в растворе приводит к реализации таких конформаций, сопротивление которых меньше, чем в исходной свежеприготовленной системе.

Однако не все авторы разделяют такое предположение. Например, в работах [4, 6] эффект падения вязкости растворов ХТЗ объясняется гидролитическим разрывом гликозидных связей в макромолекулах. Процесс растворения ХТЗ в воднокислотной среде обусловлен протонированием аминокрупп полимера, вследствие чего макромолекула приобретает свойство макрокатиона. Если утверждение о протекании в растворах ХТЗ деструктивных процессов справедливо, то количество макроионов в хранившемся растворе ХТЗ должно увеличиться.

Для выяснения данного вопроса мы исследовали электропроводность растворов ХТЗ, поскольку данный параметр пропорционален числу присутствующих в системе заряженных частиц. Типичная зависимость кинетики γ приведена на рис. 5, *в* на примере растворов ХТЗ в 70%-ной уксусной кислоте. Видно, что удельная электропроводность растворов ХТЗ при длительном выдерживании их в статических условиях не изменяется (см. рис. 5, *в*). Варьирование во времени значений γ лежит в пределах погрешности измерений.

Полученный результат позволяет удостовериться, что рассмотренные выше закономерности уменьшения вязкости, степени структурирования, времени вытекания при хранении растворов ХТЗ не являются следствием деструктивных процессов. Это согласуется и с фактом менее значительного понижения вязкости растворов с более высокой концентрацией уксусной кислоты, установленным как в настоящей работе, так и в статье [7]. Одна из возможных причин такого поведения – увеличение ионной силы умерен-

но концентрированного раствора увеличивает вероятность межцепных контактов макромолекулярных клубков и способствует структурной стабилизации системы. Как отмечалось в работе [7], трудно представить, что в разбавленной (2 или 4%-ной) уксусной кислоте имеет место разрыв гликозидной связи, а в 70%-ной данный процесс отсутствует. Более естественно связать все эти изменения со структурными перестройками.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена кинетическая стабильность поверхностного натяжения и электропроводности уксуснокислых растворов ХТЗ и нестабильность их реологических свойств. На стабильность вязкостных свойств растворов существенное влияние оказывают концентрация и молекулярная масса полимера, а также ионная сила раствора (концентрация уксусной кислоты). При этом в исследованных системах деструкции макромолекулярных цепей не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-12193 офу_м).

Список литературы

1. *Роговин З. А., Гальбрайт Л. С.* Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1979. 208 с.
2. Научные основы химической технологии углеводов / отв. ред. А. Г. Захаров. М., 2008. 528 с.
3. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихорева, В. П. Варламова. М., 2002. 368 с.
4. *Миронов А. В., Вихорева Г. А., Кильдеева Н. Р., Успенский С. А.* Причины нестабильности вязкостных свойств уксуснокислотных растворов хитозана // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49, № 1. С. 136–138.
5. *Фомина В. И., Солонина Н. А., Казмицева О. Ф. и др.* Нестабильность водно-кислотных растворов хитозана // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана : материалы седьмой междунар. конф. М., 2003. С. 367–371.
6. *Нудьга Л. А., Петрова В. А., Бочек А. М. и др.* Молекулярные и надмолекулярные превращения в растворах хитозана и аллилхитозана // Высокомолекулярные соед. Б. 1997. Т. 39, № 7. С. 1232–1236.
7. *Скляр А. М., Гамзада А. И., Роговина Л. З. и др.* Исследование реологических разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана // Высокомолекулярные соед. А. 1981. Т. 23, № 6. С. 1396–1403.
8. Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы десятой междунар. конф. Н. Новгород, 2010. 362 с.
9. *Агеев Е. П., Вихорева Г. А., Матушкина Н. Н. и др.* Зависимость некоторых структурных и транспортных свойств хитозановых пленок от условий их формирования и характеристик полимера // Высокомолекулярные соед. А. 2000. Т. 42, № 2. С. 333–339.



10. Алексеев В. Л., Кельберг Е. А., Бронников С. В., Евмененко Г. А. Структурные и механические свойства пленок, полученных из смесей хитозана и полиэтиленоксида // Высокомолекулярные соедин. Б. 2001. Т. 43, № 10. С. 1856–1816.
11. Внучкин А. В. Физико-химическое исследование совместности хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом в растворах и пленках : автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2009. 16 с.
12. Ринодо М., Кильдеева Н. Р., Бабак В. Г. ПАВ-полиэлектролитные комплексы на основе производных хитина // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52, № 1. С. 84–90.
13. Никоноров В. В., Перминов П. А., Кильдеева Н. Р. Закономерности структурообразования в растворах хитозана в присутствии сшивающего реагента для получения волокнистых биокатализаторов // Хим. волокна. 2006. № 2. С. 9–11.
14. Сонина А. Н., Успенский С. А., Вихорева Г. А. и др. Получение нановолокнистых материалов на основе хитозана методом электроформования (обзор) // Хим. волокна. 2010. № 6. С. 11–17.
15. Шиповская А. Б., Островский Н. В., Сальковский Ю. Е. и др. На пути к созданию фармацевтических биотрансплантатов нового поколения для комбустиологии // Фармацевтич. технологии и упаковка. 2010. № 4. С. 74–75.
16. Заленугин Д. Ю., Гамзадае А. И., Тилькунова Н. А. и др. Получение микро- и наночастиц хитозана и его производных распылением из растворов с использованием сверхкритических растворителей // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3, № 1. С. 24–33.
17. Нудьга Л. А., Бочек А. М., Каллистов О. В. и др. Реологические свойства и надмолекулярная организация умеренно концентрированных растворов хитозана в уксусной кислоте в зависимости от pH // Журн. прикладной химии. 1993. Вып. 1. С. 198–1202.
18. Кириченко В. Н., Филатов Ю. Н., Юров Ю. Л. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Новороссийск, 1997. Вып. 1. 297 с.

УДК 547.458:544.03

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ХИТОЗАНА РАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ

Д. А. Бузинова^{1,2}, А. Ю. Абрамов², А. Б. Шиповская^{1,2}

Саратовский государственный университет

¹Институт химии, базовая кафедра полимеров

²ОНИ НС и БС, отдел высокомолекулярных соединений

E-mail: Buzinova-86@mail.ru

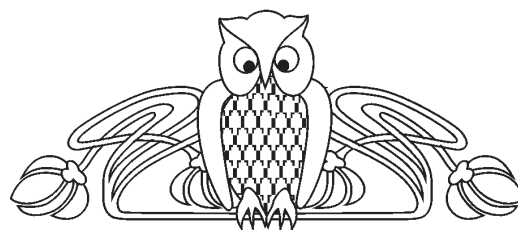
Изучены сорбционные, упругопластические, структурно-поверхностные, оптические и бактерицидные свойства пленок из хитозана разных химических форм. Установлено, что перевод полимера из солевой формы в основную приводит к снижению сорбционной способности, прочностных и эластических показателей пленок, изменению структуры их поверхности, повышению более чем на порядок модуля величины удельного оптического вращения. Показано, что пленки из хитозана в форме полиоснования, в отличие от поликатиона, не ингибируют роста штаммов культур *E. coli* и *S. aureus*.

Ключевые слова: хитозан разных химических форм, пленка, кинетика сорбции, упругопластические свойства, структура поверхности, оптическая активность, бактерицидные свойства.

Properties of Films Made of Chitosan of Various Chemical Forms

D. A. Buzinova, A. Yu. Abramov, A. B. Shipovskaya

The sorption, elastic-plastic, surface-structural, optical and bactericidal properties of chitosan films of various chemical forms were studied. Transfer of the polymer from its salt form into the basic one results in reduction of the sorption capability, strength and elastic properties of the films, structural changes of the surface, and an increase in the absolute value of the specific optical rotation by more than an order of magnitude. The films made of polybasic chitosan,



in contrast to those made of polycationic one, do not inhibit the proliferation of *E. coli* and *S. aureus* strains.

Key words: chitosan of various chemical forms, film, sorption kinetics, elastic-plastic properties, surface structure, optical activity, bactericidal properties.

В настоящее время хитозан – производное линейного полисахарида хитина – находит широкое применение в пищевой и текстильной промышленности, биотехнологии, является основным компонентом многих новых фармакологических и косметических препаратов [1–4]. Биосовместимость с живыми тканями, близость по функциональным качествам к компонентам дермы *in vivo*, биоинертность, биоразлагаемость, биоцидные свойства хитозана определяют перспективность разработки на его основе новых материалов медико-биологического назначения: пленочных раневых покрытий, матриц – носителей эпителиоподобных и эпителиальных клеток, матриц для контролируемой ликвации лекарственных средств и т. п. [5–10].

Макромолекула хитозана имеет гетероцепное строение и построена из звеньев остатков *D*-глюкозамина (в основном) и *N*-ацетил-*D*-