

На правах рукописи

ИОЩЕНКО ЮЛИЯ ПАВЛОВНА



**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА С БЕЛКАМИ И ГИДРОКСИЛ-
СОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Волгоград – 2006

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиал) Волгоградского государственного технического университета.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Каблов Виктор Федорович.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Заиков Геннадий Ефремович,

доктор технических наук, профессор
Желтобрюхов Владимир Федорович.

Ведущая организация Саратовский государственный техни-
ческий университет

Защита диссертации состоится «22» декабря 2006 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.028.01 при Волгоградском государственном техническом университете, по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВолгГТУ.

Автореферат разослан «16» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Лукасик

Лукасик В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование и применение биополимеров становится одним из наиболее актуальных направлений физико-химии и технологии высокомолекулярных соединений.

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 уникальный полимер 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.

В связи с этим, учитывая большие потенциальные возможности хитозана, актуальным представляется исследование полимолекулярных комплексов хитозана с другими синтетическими полимерами и биополимерами. Особый интерес для получения комплексов на основе хитозана представляют белки, производные целлюлозы и водорастворимые синтетические полимеры. Актуальной задачей является и поиск наиболее эффективных областей применения таких комплексов и разработка способов их получения.

Цель работы. Получение и исследование полимолекулярных комплексов на основе хитозана, синтетических и биополимеров - хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-белки, хитозан-поливиниловый спирт.

Научная новизна. Выявлены научные закономерности получения полимолекулярных комплексов на основе хитозана с синтетическими и биополимерами.

Определены условия получения полимолекулярных комплексов на основе хитозана, метилцеллюлозы, белков молочной сыворотки, желатина и поливинилового спирта.

На основе компьютерного моделирования и структурных исследований предложена схема хемосорбции ионов металлов в полостях ПМК. Установлены конформационные и геометрические характеристики комплексов.

Исследованы свойства и структура полимолекулярных комплексов в растворах и в блочном состоянии.

Показано, что исследуемые комплексы обладают повышенной огнестойкостью и сорбционной способностью к ионам металлов и органическим соединениям.

На основе имитационного многофакторного моделирования проведена оценка теплофизических, в том числе и теплозащитных, свойств покрытий на основе полимолекулярных комплексов.

Практическая значимость. Разработаны сорбенты на основе полимолекулярных комплексов для очистки воды от ионов металлов, нефтепродуктов и токсичных органических веществ.

На основе исследуемых комплексов разработан способ очистки молочной сыворотки материалами, отличающийся высокой экологичностью.

Материалы на основе полимолекулярных комплексов могут быть использованы в качестве огне- и теплозащитных покрытий, особенно в условиях повышенных требований к токсичным показателям.

Получены кормовые добавки на основе полимолекулярных комплексов для рыбы и птицы. Проведена практическая апробация комплексов на основе хитозана и белков для получения кремов и средств защиты кожи.

Проведены лабораторные и промышленные испытания разработанных материалов. Полимолекулярные комплексы безопасны для применения, легко утилизируются, не нанося вред окружающей среде.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на ежегодных научных конференциях ВПИ (филиал) ВолгГТУ и ВолгГТУ в 2002-2006 г.г., на межрегиональных практических конференциях (г. Волгоград, г. Волжский, 2004-2006), на всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (г. Пенза, 2004), на международной специализированной выставке «Техника и технологии ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, средства пожаротушения объектов» и научно-практической конференции «Организация мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов (г. Звенигород, 2005), на международной конференции «Новейшие технологические решения и оборудование» (г. Кисловодск, 2005), на III съезде общества биотехнологов России им. Ю.А. Овчинникова (г. Москва, 2005), на всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» (г. Тула, 2006).

Работа на тему «Разработка и реализация высокоэффективной экологически чистой технологии выделения белка из отходов молсыркомбината «Волжский»» удостоена первой премии на конкурсе городских проектов и признана как эффективная ресурсосберегающая технология выделения белковой фракции из отходов производства.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 4 - в центральной печати, 1 - в ведущем рецензируемом журнале, 8 тезисов докладов. Подана заявка на патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и приложения. Работа выполнена на 119 страницах, содержит 37 рисунков, 24 таблицы, 116 наименований литературных источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность чл.-корр. РАН Озерину А.Н. за помощь, оказанную при выполнении диссертационной работы.

Автор благодарит коллектив кафедры «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиал) ВолгГТУ за содействие в проведении экспериментов и обсуждении результатов исследования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты исследования. Основными объектами исследований являлись:

- хитин - линейный полисахарид, неразветвленные цепи которого состоят из элементарных звеньев 2-ацетиламино-2-дезоксид- β -D-глюкозы, соединенных 1,4- β -гликозидной связью;
- хитозан (ХЗ) - аминополисахарид 2-амино-2-дезоксид- β -D-глюкан;
- метилцеллюлоза (МЦ);
- поливиниловый спирт (ПВС);
- белки молочной сыворотки (БМС) - глобулярные пептиды, полученные из отходов молочного производства;
- фибриллярный белок - желатин (Ж).

Физико-химические характеристики исследуемых полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых полимеров

Вещества	$M_{\text{зв}} \cdot 10^3$	$d, \text{г/см}^3$	n_D^{20}	$T_{\text{стекл}} ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}} ^\circ\text{C}$
Метилцеллюлоза ТУ 6-09-2344-78	204	1,29-1,31	1,49	-	290-305
Хитин, ТУ 6-09-05-141-71	203	1,32-1,35	-	55 и 105	-
Хитозан, ТУ 6-09-05-397-75	161	1,38-1,41	-	205 и 235	-
Желатин ТУ 9219- 017-17910261-01	75	1,5-1,7	1,53	-	-
Белки молочной сы- воротки	89	1,05-1,06	1,342-1,343	-	-
Поливиниловый спирт ГОСТ 10779-64	44	1,2-1,3	1,49-1,53	85	220-233

Методы исследований. В работе использовались следующие методы исследований: вискозиметрический, титриметрический, определение физико-механических показателей, турбидиметрический, флуоресцентный метод измерения массовой концентрации веществ, методы определения кислородного

индекса, скорости горения, коксового числа полимеров, термомеханического и дифференциально-термического анализа, тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии, парамагнитного резонанса, оптической микроскопии, компьютерного моделирования.

1. Получение полимеров хитина и хитозана биохимическими и химическими методами

Отработанная нами технология получения полимеров хитина и хитозана (рис. 1) заключалась в разрушении структуры панцирьсодержащего сырья (имеющего в своем составе 20-25 % хитина и около 70 % карбоната кальция) с последующими операциями: измельчением, деминерализацией и депротенированием, включающими 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.

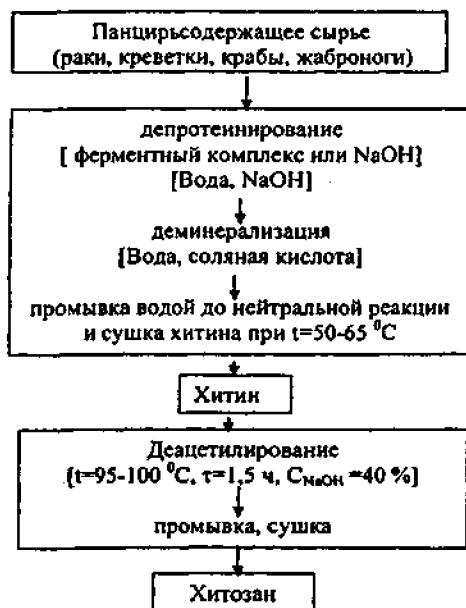
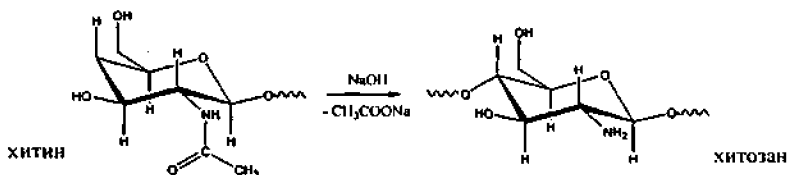


Рис. 1. Схема получения полимеров хитина и хитозана

Кроме того, для получения олигопептидов, удаление белка осуществляли ферментативным способом с использованием пепсина.

Местным биоресурсом для получения хитина/хитозана являются жаброноги, запасы которых в Волгоградском водохранилище и водоемах Волго-Ахтубинской поймы оцениваются тысячами тонн.

Хитозан получали методом полимераналогичных превращений из хитина действием раствора щелочи.



Установлены оптимальные параметры проведения условий реакции (рис. 1).

Структуру полученного хитозана из панциря жаброного определяли на спектрометре «Bio-Rad Win-IR»; состав полимера - методом элементного анализа. В результате проведения анализа, содержание азота составило 8,4 %, водорода - 6,6 %, углерода - 43,7 %, кислорода - 41 %.

Степень деацетилирования в хитозане в зависимости от вида сырья составляла: для речного рака - 95 %, для жаброного - 97 %, для креветок 98 %, для дальневосточного красного краба - 99,5 %.

Молекулярную массу хитозана определяли на вискозиметре Уббелюде в растворителе, состоящем из 2 %-ой CH_3COOH + 0,2М CH_3COONa при стандартных условиях. По данным вискозиметрии $\text{MM}_{\text{ХЗ}} = (8,3-9) \cdot 10^4$.

2. Компьютерное моделирование свойств полимеров и полимолекулярных комплексов на основе хитозана

Поскольку определение ряда физических характеристик полимеров сложного химического строения затруднено, то расчетное определение физико-химических свойств не только позволяет ускорить определение характеристик по сравнению с экспериментальными, но и определить характеристики, определение которых затруднительно или невозможно.

Для понимания особенностей структурообразования в полимолекулярных комплексах необходимо также объемное изображение макромолекул, что, возможно, передать с помощью компьютерной визуализации. Компьютерное моделирование позволяет построить не только объемное изображение моделей комплексов полимерных макромолекул, но и выявить за счет каких связей происходит их образование.

Для расчетного определения физико-химических свойств применялись хорошо апробированные методы компьютерного моделирования, предложенные Ван Кревеленом, Аскадским и др., в которых расчеты основаны на строение макромолекулы и ее функциональных групп.

С помощью компьютерного моделирования были рассчитаны инкременты различных атомов и их основных групп, диэлектрическая проницаемость полимеров, коэффициент молекулярной упаковки, характеризующий характер структуры полимера; установлено поверхностное натяжение, исходя из химического строения вещества им т.д. Рассчитанные свойства фрагментов структур хитина и хитозана приведены в табл 2.

Таблица 2. Рассчитанные свойства фрагментов структур хитина и хитозана

Свойства	Хитин	Хитозан
Ван-дер-Ваальсовый объем, $\sum V_i, \text{Å}^3$	168,1	132,4
Плотность, $\rho, \text{г/см}^3$	1,35	1,40
Коэффициент молекулярной упаковки, k	0,6818	0,6818
Энергия когезии, $\sum \Delta E_i, \text{Дж/моль}$	78294	56272
Плотность энергии когезии $\delta, (\text{Дж/см}^3)^{1/2}$	27,8	26,6
Поверхностное натяжение, $\gamma_n, \text{дин/см}$	40,5	36,6
Диэлектрическая проницаемость, ϵ	4,5	3,3
Температура стеклования полимера, T_g, K	289	183
Температура начала интенсивной деструкции полимера, T_d, K	570	615

Были рассчитаны объемные характеристики макромолекул: среднестатистическое расстояние между концами молекул (h), характеризующее реакционную способность макромолекул в процессе флокуляции, сорбции, и гидродинамический объем (V'_H), занимаемый единицей массы макромолекулами и определяющий общий размер макромолекулы. Результаты расчета основных характеристик макромолекул представлены в табл. 3.

Таблица 3. Основные характеристики макромолекул

Макромолекулы	Молекулярная масса, 10^{-3} (по данным вискозиметрии)	Гидродинамический объем, $V'_H, \text{нм}^3$	Расстояние между концами молекул, $h, 10^6, \text{см}$
Хитозан	86,9	6,5	4,5
Метилцеллюлоза	5,6	11,5	4,2
БМС	36,0	0,2	2,0
Желатин	14,4	2,3	2,1
ПВС	83,2	1,3	3,5

При анализе объемных характеристик установлено, расстояние между концевыми группами в макромолекулах хитозана, метилцеллюлозы и ПВС в 2-4 раза больше, чем в молекулах желатина и белка молочной сыворотки, что говорит о большей реакционной способности и активности их концевых групп в процессе сорбции и флокуляции.

Гидродинамический объем в молекулах хитозана и метилцеллюлозы значительно превосходит объем других исследуемых макромолекул, что пока-

зывает их более развернутую и объемную структуру, а функциональные группы более доступны к межмолекулярному взаимодействию.

Характеристика и структуры фрагментов полимолекулярного комплекса хитозан-желатин и хитозан-желатин-металл, представлены в табл. 4 и на рис. 2. Межмолекулярные взаимодействия, присутствующие в комплексе, показаны пунктирными линиями. Количество межмолекулярных взаимодействий отражает устойчивость комплекса.

Таблица 4. Геометрические характеристики ПМК и сорбируемых ими ионов металлов

Размер частиц ПМК	80-130 нм
Размер полости захвата иона металла	5,02-9,13 нм
Размер ионов металлов:	$\text{Cu}^{2+}=0,071$ нм; $\text{Fe}^{3+}=0,063$ нм; $\text{Zn}^{2+}=0,083$ нм; $\text{Cd}^{2+}=0,092$ нм; $\text{Ni}^{2+}=0,069$ нм.

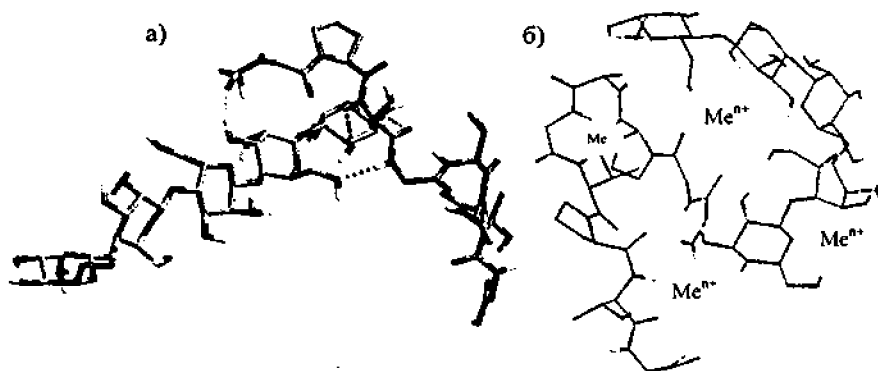


Рис. 2. Структуры фрагментов комплексов хитозан-желатин (а) и хитозан-желатин-металл (б)

Методом светорассеивания определяли размер частиц ПМК в водной среде. В результате обработки данных получили, что размер частиц составляет порядка 88-130 нм, что свидетельствует об образовании макромолекул (наноструктур). Вследствие малых размеров они имеют очень высокую величину удельной поверхности и проявляют высокую физико-химическую активность и сорбционную способность. Полимолекулярные комплексы в растворителе существуют в виде глобулярного клубка, обладают большой подвижностью и способны принимать различные конформации.

Расчеты показывают, что в состав частиц ПМК входит до 200 макромолекул. В связи с этим образуются ассоциаты, имеющие характер коллоидных наночастиц.

Как видно из табл. 4, размер полостей в ПМК значительно больше размера ионов сорбируемых металлов; хемосорбция ионов металлов в макромолекулярных полостях делает их более устойчивыми к удержанию ионов металлов, а значительная масса комплекса с металлом может привести к седиментационному осаждению частиц.

Рассчитаны термодинамические характеристики комплексов: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса и определены константы равновесия образования полимолекулярных комплексов по известным термодинамическим функциям исходных компонентов (табл. 5). Термодинамический расчёт проводился с использованием полуэмпирических методов расчета.

Таблица 5. Рассчитанные термодинамические характеристики полимеров и полимолекулярных комплексов на основе хитозана

Полимеры и ПМК	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	S_p^0 , Дж/моль·К	K_p
Хитозан	-823,4	242,0	-895,5	54,3	-
МЦ	-1049,4	257,0	-1125,9	73,3	-
Желатин	-601,3	72,0	-622,8	64,7	-
БМС	-452,7	72,0	-474,1	64,7	-
ПВС	-834,9	23,9	-842,1	59,4	-
ХЗ-МЦ	-1888,6	506,0	-2039,4	145,2	1388,7
ХЗ-Ж	-1446,6	328,9	-1544,6	127,3	40459,1
ХЗ-БМС	-1299,5	330,1	-1397,8	133,4	87025,6
ХЗ-ПВС	-1680,2	283,0	-1764,5	122,5	52847,4

Термодинамические характеристики образования комплексов хитозана с белками показали, что общее теплосодержание системы (ΔH) снижается при их синтезе. Это можно объяснить более энергетически выгодными конформациями исходных веществ в полимолекулярном комплексе, вызванными образованием центров ионно-координационных взаимодействий между положительно заряженными протонированными аминогруппами хитозана $\sim\text{NH}_3^+$ и анионом карбоксилата – аминокислотных остатков белка $\sim\text{COO}^-$. При образовании комплексов хитозан-желатин и хитозан-белок молочной сыворотки протекают экзотермические реакции с выделением тепла 21,9 и 23,4 кДж/моль, соответственно. Это свидетельствует о более высокой устойчивости комплекса хитозан-белок молочной сыворотки.

Комплекс хитозан-метилцеллюлоза характеризуется повышенной термодинамической устойчивостью, обусловленной значительным количеством координационных взаимодействий.

При образовании комплекса хитозан-ПВС происходят межмолекулярные взаимодействия, обусловленные водородными связями между полярными группами хитозана ($\sim\text{NH}_2$ и $\sim\text{OH}$) и ПВС ($\sim\text{OH}$). Образование данного комплекса характеризуется меньшей энергией Гиббса по сравнению с комплексом хитозан-метилцеллюлоза, следовательно, комплекс получается наименее устойчивым.

3. Получение и исследование структуры полимолекулярных комплексов и пленок на основе хитозана

Для получения полимолекулярных комплексов хитозана в приготовленные растворы метилцеллюлозы, ПВС, желатина, белка молочной сыворотки в дистиллированной воде заданной концентрации добавляли при перемешивании раствор хитозана в водном растворе уксусной кислоты, обеспечивая необходимое стехиометрическое соотношение хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-ПВС, хитозан-желатин, хитозан-белок молочной сыворотки, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут.

Пленки получали поливом получившихся смешанных растворов хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-ПВС, хитозан-желатин и хитозан-белок молочной сыворотки на стеклянную подложку. Для удаления растворителя пленки сушили в вакууме при 25 °С.

Исследование полученных ПМК методом тонкослойной хроматографии показало, что образуются устойчивые комплексы, не разделенные во времени диффузией на две фракции.

Изучение полимолекулярных комплексов методом оптической микроскопии показало что в большинстве случаев образуются фибриллярные структурные образования. Пример структуры ПМК хитозан-метилцеллюлоза приведен на рис. 3

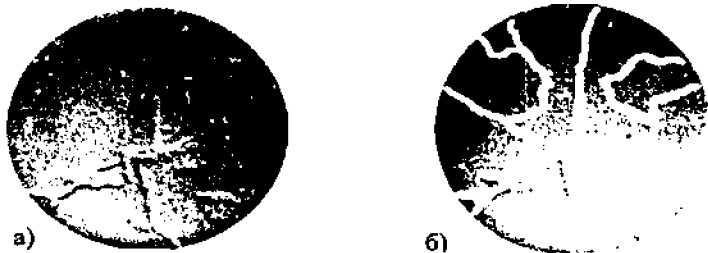


Рис. 3. Структура пленки на основе ПМК хитозан-метилцеллюлоза под микроскопом (а) и после компьютерного контрастирования (б) (увеличение X150)

4. Изучение свойств полимолекулярных комплексов

В связи с тем, что физико-механические и физико-химические свойства ПМК мало изучены, то были определены деформационно-прочностные, сорбционные, теплофизические, диэлектрические, термомеханические и релаксационные свойства, характеристики горения.

Сочетание в полимолекулярном комплексе хитозана и различных составляющих обеспечивает сравнительно большую эффективность сорбции нефтепродуктов при уменьшении расхода хитозана (табл. 6).

Изучение сорбции ионов металлов показало, что лимитирующим фактором является диффузия ионов металлов внутрь сорбента (рис. 4). Комплексы с белками обладают несколько лучшей сорбционной способностью по срав-

нению с другими комплексами и самим хитозаном, что может быть объяснено наличием большего числа активных центров комплексообразования за счет хелатогенных группировок протеинов.

Таблица 6. Степень очистки сточной воды от нефтепродуктов (НП) и фенолов полимолекулярными комплексами

Композиции	Концентрация НП в пробе, X, мг/дм ³	Степень очистки от НП, Q, %	Концентрация фенола в пробе, X, мг/дм ³	Степень очистки от фенола, Q, %
Хитозан	0,147	98,9	0,1008	86,3
ХЗ-МЦ	0,155	98,7	0,1303	82,3
ХЗ-Ж	0,162	98,5	0,1162	84,2
ХЗ-БМС	0,163	98,3	0,1052	85,7
ХЗ-ПВС	0,153	98,4	0,1693	77,0
Исходная концентрация НП в воде составляла $X_{исх}=1,450$ мг/дм ³ .				
Исходная концентрация фенолов в воде составляла $X_{исх}=0,736$ мг/дм ³ .				

Комплексы металлов имеют полиядерную структуру с многоцентровым связыванием через лигандообразующие группы полимолекулярного комплекса, что обуславливает их повышенную устойчивость. Согласно данным по сорбции на 1 наночастицу ПМК приходится около 10^3 ионов металлов.

Особенностью строения ПМК является повышенная степень захвата не только катионов металлов, но и анионов. В результате образуются достаточно тяжелые катионно-анионные комплексы, седиментирующиеся в водной среде в течение 30 мин.

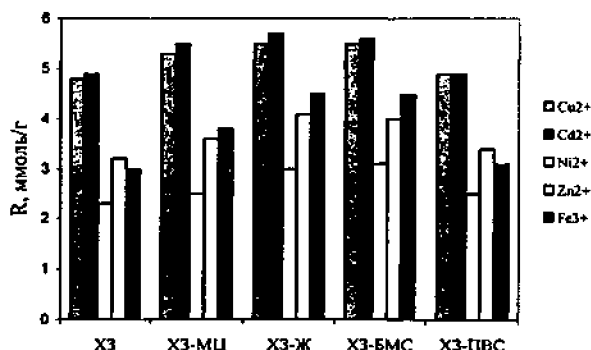


Рис. 4. Диаграмма удержания (R) ионов металлов хитозаном и ПМК на его основе

По прочностным свойствам (табл. 7) среди полученных комплексов наилучшими показателями обладает комплекс хитозан-ПВС, прочность которого находится на уровне чистого хитозана, при этом комплекс имеет

меньшую себестоимость и перспективен для использования. Наличие связанной водородными связями воды в структурах комплекса приводит к увеличению количества межмолекулярных водородных связей и обеспечивает эластичность пленок.

Таблица 7. Деформационно-прочностные показатели пленок

Пленки	Предел прочности при разрыве, σ_r , МПа	Относительное разрывное удлинение, ϵ_r , %
Хитозан	112	31
ХЗ-МЦ	102	29
ХЗ-Ж	98	27
ХЗ-БМС	96	25
ХЗ-ПВС	107	25

Существенной особенностью ПМК является их способность к удержанию связанной воды; даже после сушки при 80 °С количество связанной воды в комплексах составляет 15-20 % после достижения равновесия массы образца при сушке. Исследование влияния теплового воздействия на хитозановые пленки (табл. 8) показало, что пленки способны долгое время удерживать воду (до 80-85 %), тем самым, улучшаются прочностные свойства материалов, снижается их горючесть. Это позволяет более эффективно решать проблему огнестойкости не только за счет антипирлирующих свойств воды, но позволяет вводить и удерживать гидрофильные антипирены, в частности кристаллогидраты и т.п.

Таблица 8. Зависимость доли испаряемой воды в пленках ПМК от времени при тепловой обработке 80 °С

Композиции	Доля испаряемой воды в пленке*, %						
	30 мин	45 мин	60 мин	90 мин	120 мин	150 мин	180 мин
ХЗ-МЦ	22,6	52,0	80,2	-	-	-	-
ХЗ-Ж	18,4	42,9	68,3	86,3	-	-	-
ХЗ-БМС	17,3	41,6	65,8	79,3	82,2	-	-
ХЗ-ПВС	13,0	21,5	42,8	63,1	79,5	85,0	-

* Доля испаряемой воды рассчитывалась по отношению к максимальному количеству воды в пленке после набухания.

Исследован процесс набухания хитозановых пленок (рис. 5). Выявлено, что быстрое ими водопоглощение обусловлено, с одной стороны, химическим сродством сорбата и сорбента, а с другой – относительной низкой степенью кристалличности пленок. Набухание пленок в ацетоне и масле происходит незначительно - <3 % и <0,01 % для всех ПМК соответственно.

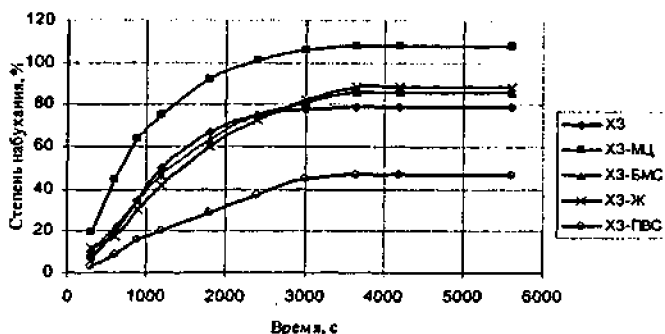


Рис. 5. Зависимость степени набухания хитозановых пленок в воде от времени

Исследовалась устойчивость системы полимолекулярный комплекс-растворитель к фазовому расслоению. Образующиеся растворы представляют собой гомогенные, устойчивые системы, не расслаивающиеся при любом разбавлении растворителем (водой).

Научный и практический интерес представляют результаты по исследованию горения материалов на основе ПМК. Определение кислородного индекса (КИ), коксового числа (КЧ) и скорости горения (табл. 9) пленок хитозана и полимерных комплексов на его основе показало, что эти композиции относятся к классу материалов с пониженной горючестью и являются самозатухающими. Это позволяет использовать их для получения огнезащитных покрытий.

Таблица 9. Характеристики горения хитозана и его ПМК

Пленки	КИ, %	КЧ, %	Скорость горения, мм/сек
Хитозан	30	40	6,7
ХЗ-МЦ	26	58	6,3
ХЗ-Ж	31	43	5,7
ХЗ-БМС	29	52	5,6
ХЗ-ПВС	28	44	5,3

Повышенная огнестойкость ПМК объясняется как большим количеством связанной воды, так и наличием циклических группировок и атомов азота в исследуемых полимерах.

С использованием многофакторной модели прогрева огне- и теплозащитных материалов и программы «Термо1» проведено моделирование огне- и теплозащитных характеристик покрытий на основе ПМК в зависимости от теплофизических характеристик комплексов и условий прогрева с учетом физико-химических превращений в слое покрытия (пиролиз, вспучивание, порообразование). Показано, что наиболее существенно на эксплуатационные характеристики влияют эффект вспучивания, коксообразования и количество удерживаемой воды. Так удержание 20 % воды в составе покрытия позволяет увеличить суммарный эндотермический эффект более, чем на 30 %.

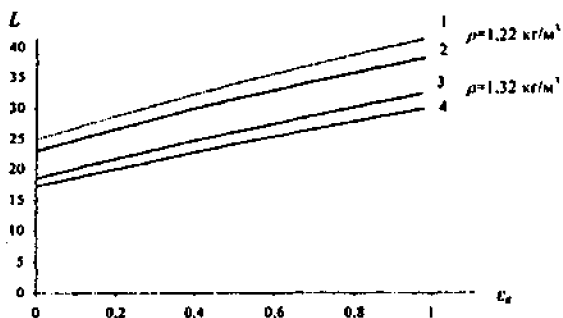


Рис. 6. Зависимость параметра эффективности L от деформации вспучивания ε_s в ПМК ХЗ-ПВС: с водой — 1, 2 и без воды — 3, 4;
 1. $Q=1\,300$ кДж/кг, $\rho=1,22$ кг/м³; 2. $Q=1\,000$ кДж/кг, $\rho=1,22$ кг/м³
 3. $Q=1\,300$ кДж/кг, $\rho=1,32$ кг/м³; 4. $Q=1\,000$ кДж/кг, $\rho=1,32$ кг/м³

После обработки данных были определены следующие характеристики:

- толщина деструктированного слоя (δ_d) и толщина прогреваемого слоя (δ_{np});
- необходимая толщина покрытия для прогрева (δ), где $\delta = \delta_d + \delta_{np}$;

- параметр эффективности (L), учитывающий скорость деструкции (V_d) и

плотность материала (ρ), где $L = \frac{1}{V_d \cdot \rho}$, $V_d = \xi_s / \sqrt{t}$; ξ_s — параметр, связанный с

температуропроводностью, деформацией вспучивания и тепловым эффектом пиролиза; t — время воздействия, с.

Зависимость параметра эффективности L от деформации вспучивания ε_s в ПМК ХЗ-ПВС при различных тепловых эффектах пиролиза Q и плотностях материала представлена на рис. 6.

Анализ дериватографических кривых показал, что процесс нагрева материалов при температуре 50-70 °С протекает с эндотермическим эффектом, сопровождается незначительным снижением массы образцов, что является следствием испарения влаги из них (табл. 10).

Таблица 10. Температурные интервалы термогравиметрических переходов ПМК

ПМК	Температура, °С			
	начала потери массы	1 пик	2 пик	3 пик
ХЗ-МЦ	75-80	100-110	250-260	-
ХЗ-БМС	50-70	90-100	200	360-370
ХЗ-Ж	50-70	90-100	210-220	350
ХЗ-ПВС	75-80	90-110	180-190	390-400

Наблюдаемый экзотермический эффект при температуре 90-110 °С, по-видимому, связан с процессом окисления, а при 190-195 °С начинается процесс химического разложения комплексов с выделением летучих веществ, при

этом изменяется их структура, происходит потеря массы образца. При этом площадь и максимальная высота пика в зависимости от исследуемого образца несколько изменяется. Дальнейшее увеличение температуры приводит к интенсивному протеканию деструктивных процессов в образцах с последующим коксообразованием.

Получено, что ПМК ХЗ-ПВС выгодно отличается от индивидуальных полимеров (рис. 7). По сравнению с ними ПМК более устойчивый, термостабилен, что может быть, связано с большим количеством межмолекулярных связей. При анализе термогравиметрических кривых выявлено, что начало заметной потери массы образцов, наблюдается в областях температуры 180-200 °С. Содержание коксового остатка материалов уменьшается в ряду: ХЗ-МЦ > ХЗ-БМС > ХЗ-ПВС > ХЗ-Ж.

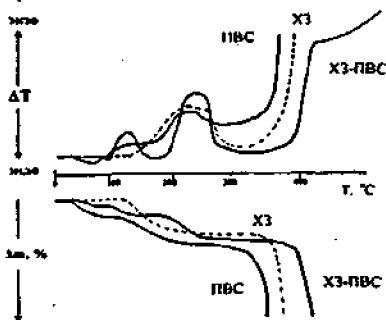


Рис. 7. Дериwаtоrаmмы полимеров хитозана и ПВС и комплекса ХЗ-ПВС

Изучение свойств материалов термомеханическим методом позволило установить, что комплексы подвержены значительному деформированию при повышении температуры. В большей степени это характерно для комплекса ХЗ-МЦ. В данном ряду, наименьшую подверженность деформированию в условиях испытаний наблюдается для образца ХЗ-ПВС. Это может объясняться дополнительным структурированием под действием входящего в состав комплекса ПВС и наличием в структуре взаимопроникающих сеток, обеспечивающих плотный каркас комплекса.

С помощью имитансных измерений установлено, что при разных частотах релаксационные характеристики комплексов разные (табл. 11). Это говорит о том, что комплекс состоит из подвижных кинетических блоков. Для всех комплексов с увеличением частоты подвижность падает.

Таблица 11. Релаксационные характеристики ПМК

Частота ω , Hz	Релаксационное время, τ , 10^9 , с			
	ХЗ-МЦ	ХЗ-Ж	ХЗ-БМС	ХЗ-ПВС
100	8,55	8,14	7,8	9,17
1000	2,62	2,40	2,10	2,36
10000	0,38	0,34	0,34	0,30

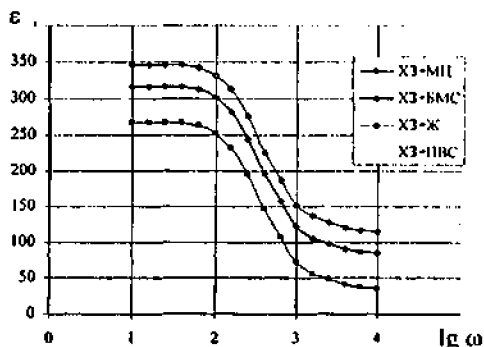


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от частоты ω

В интервале частот 100 и 1000 Hz происходит резкое падение диэлектрической проницаемости. Наибольшей диэлектрической проницаемостью, как и временем релаксации, обладает, комплекс хитозан-ПВС, что объясняется его более плотной упаковкой и наличием в его структуре взаимопроникающих сеток (рис. 8).

5. Области применения полимолекулярных комплексов

Показана перспективность практического использования полученных полимолекулярных комплексов на основе хитозана. Полученные ПМК можно использовать в качестве сорбционных материалов (для очистки воды от нефтепродуктов, фенолов, ионов металлов), конструкционных материалов (мембраны, границы раздела фаз, наполнители). Основные технические и экономические показатели полимолекулярных сорбентов на основе хитозана приведены в табл. 12.

Достоинствами сорбентов «ПМК-1», «ПМК-2», «ПМК-3» и «ПМК-4» являются: доступность сырья, возможность использования вторсырья; экологическая чистота, обусловленная использованием органических природных соединений и безопасная технология их получения; нетоксичность; экологически безопасны для окружающих; простота утилизации материала: сжигание или внесение в почву; биodeградируемость; возможность очистки замасленных грунтов и устранение разливов на твердых поверхностях.

Проведено апробирование крема на основе хитозана и молочной сыворотки. Хитозан является одним из немногих катионных гидроколлоидов и открывает большие возможности при использовании его в средствах по уходу за кожей и волосами. Гидрофобные свойства хитозана обуславливают его взаимодействие с белками и липидами, входящими в состав клеточных мембран и межклеточного вещества. Хитозан совместим с другими ингредиентами рецептуры косметических средств, не обладает токсичностью и аллергенностью. Проведенные эксперименты показали, что получившийся «био-

крем» обладает хорошей восстанавливающей, влагоудерживающей способностями, хорошо совместим с кожей.

Полученный белково-хитозановый комплекс был использован в качестве одного из компонентов в рационе рыбы, скота и птицы. Включение в рацион 1-4 % такого концентрата сывороточных белков повышало прирост живой массы у откармливаемых животных (до 13 %) и выживаемость у цыплят (до 99 %). Это связано с высоким содержанием в концентрате белковых и биологически активных веществ (не менее 75 %).

Таблица 12. Технические и экономические показатели полимолекулярных сорбентов на основе хитозана

Характеристика	ПМК-1	ПМК-2	ПМК-3	ПМК-4
Основа сорбента	Хитозан, МЦ	Хитозан, БМС	Хитозан, желатин	Хитозан, ПВС
Сырье (возобновляемое)	Отходы	Отходы	Отходы	Отходы
Плотность, кг/м ³	1,34-1,36	1,20-1,24	1,40-1,47	1,30-1,33
Нефтеемкость, см ³ /см ³	4,5	3,9	4,8	4,3
Нефтеемкость по массе, 1 кг нефти / 1 кг сорбента	4,7	3,8	3,6	3,2
Мин. рабочая тем-ра, °С	1-5	1-5	1-5	1-5
Мак. рабочая тем-ра, °С	100	80	80	100
Цена сорбента, у.е./кг	4	4	4-5	5
Класс опасности	Не опасен	Не опасен	Не опасен	V
Доступность	Высокая	Высокая	Средняя	Высокая
Форма выпуска	Коллоидные растворы, порошок, гранулы			

На протяжении 2 лет проводились исследования в области утилизации и переработки молочной сыворотки в сотрудничестве с представителями мол-сыркомбината "Волжский" с использованием хитозана и полимолекулярного комплекса хитозан-метилцеллюлоза. Техническим результатом явилось получение белкового концентрата на основе полимолекулярного комплекса хитозан-метилцеллюлоза, имеющего кормовую ценность.

ВЫВОДЫ

1. Изучены научные закономерности получения полимолекулярных комплексов хитозана с синтетическими и биополимерами – поливиниловым спиртом, метилцеллюлозой, белками молочной сыворотки и желатином. Исследованы свойства и структура ПМК в растворах и в блочном состоянии. Показано, что исследуемые комплексы обладают повышенной огнестойкостью и сорбционной способностью к ионам металлов и органическим соединениям.

2. Проведено компьютерное моделирование конформационных и геометрических характеристик полимолекулярных комплексов. Показано, что процесс сорбции ионов металлов и органических веществ происходят в макромолекулярных полостях частиц ПМК.

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

4. На основе полимолекулярных комплексов разработаны сорбенты для очистки воды от ионов металлов, нефтепродуктов, токсичных органических веществ и извлечения белков из молочной сыворотки.

5. 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.

6. Получены кормовые добавки на основе полимолекулярных комплексов для рыбы и птицы, увеличивающие выживаемость и привес. Проведена практическая апробация комплексов на основе хитозана и белков для получения кремов и средств защиты кожи.

7. Проведены лабораторные и промышленные испытания разработанных материалов. Полученные материалы перспективны в качестве сорбентов для извлечения из водных растворов нефтепродуктов и ионов металлов, получения огне- и теплозащитных покрытий, мембран, пленок и др. Достоинствами данных материалов является доступность сырья, нетоксичность, биodeградируемость, экологическая безопасность.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П., Брунцева Ю.С., Кондруцкий Д.А. Синтез и исследование композиций на основе хитина и хитозана, используемых в качестве функционально-активных материалов // Сборник материалов межрегион. практ. конф. «Взаимодействие науч.-исслед. подразделений промышленных предприятий и вузов по повышению эффективности производства» /ВолгГТУ, Волгоград, 2004. - С. 76-81.

2. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П., Кондруцкий Д.А. Синтез и исследование гибридных полимеров на основе пептидов и синтетических реакционноспособных соединений // Сборник матер. межрегион. практ. конф. «Взаимодействие науч.-исслед. подразделений промыш. предприятий и вузов по повышению эффективности производства»/ВолгГТУ, Волгоград, 2004. - С. 81-86.

3. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П. Синтез и исследование композиционных и сорбционных материалов на основе полисахаридов и белков // Сборник статей VI Всерос. науч.-тех. конф. «Новые химические технологии: производство и применение». Пенза, 2004. - С. 39-41.

4. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П., Кондруцкий Д.А. Новые композиционные и сорбционные материалы на основе полисахаридов и белков // Современные наукоемкие технологии. 2004. - № 4. - С. 87-88.

5. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П. Проблема сбора нефти и нефтепродуктов при аварийных разливах // Фундаментальные исследования. 2004. - №6. - С. 64-65.

6. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П., Жидков А.Ю. Разработка способов ликвидации аварийных разливов нефти на поверхности воды и грунта // Наука производству. 2005. - № 1 (81). - С. 13-17.

7. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П., Кондруцкий Д.А. Разработка и создание рецептуры «биокрема», обогащенного хитозаном и молочной сывороткой // Сборник материалов II межрегион. практ. конф. «Взаимодействие науч.-исслед. подразделений промышленных предприятий и вузов по повышению эффективности производства»/ВолгГТУ, Волгоград, 2005. - С. 116-118.

8. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П. Использование хитозана как флокулянта в процессах выделения белка из молочной сыворотки // Успехи современного естествознания. 2005. - № 7. - С. 59-60.

9. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П. Использование био- и фиторемедиации для устранения нефтяных загрязнений на воде и грунте // Поволжский экологический вестник. Вып. 11 /ВОРЭА; отв. ред. П.Е. Шкодич. - Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. - С. 49-54.

10. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П. Сорбционные и композиционные материалы из полимерных комплексов на основе био- и синтетических полимеров // Сборник материалов V науч.-практ. конф. профессорско-преподават. состава ВПИ / ВолгГТУ. - Волгоград, 2006. //www.volpi.ru.

11. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П. Использование методов компьютерного материаловедения для исследования свойств полимеров на примере хитина и хитозана // Сборник материалов V науч.-практ. конф. профессорско-преподават. состава ВПИ / ВолгГТУ. - Волгоград, 2006. //www.volpi.ru.

12. Каблов В.Ф., Агаянц И.М., Иошенко Ю.П., Кондруцкий Д.А. Получение полимолекулярных комплексов хитозана с биоразлагаемыми полимерами и исследование их свойств // Вестник МИТХТ. 2006. - №5. - С. 17-23.

13. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П. Полимолекулярные комплексы на основе полимеров как эффективные реагенты для решения экологических проблем. Сборник материалов всерос. науч.-тех. конф. «Современные проблемы экологии». Книга II. Тула, 2006. - С. 14; // www.semikonf.ru

Подписано в печать 14.11.2006 г. Заказ № 331. Тираж 100 экз. Печ. л. 1.0.
Формат 60 x 84 1/16. Бумага газетная. Печать офсетная.

Типография «Политехник»
Волгоградского государственного технического университета.
400131, Волгоград, ул. Советская, 35

