

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИТОЗАНОВ

© 2019 г. Н. Ш. Лебедева, С. С. Гусейнов, Е. С. Юрина*, А. И. Вьюгин

*Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия
e-mail: yurina_elena77@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 мая 2019 г.

После доработки 23 мая 2019 г.

Принято к печати 30 мая 2019 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и масс-спектрометрического анализа определены физические и фазовые переходы ряда хитозанов, отличающихся молекулярной массой и степенью деацетилирования. Для всех исследованных соединений определены температурные интервалы, соответствующие дегидратации и термолиза полимеров. Зафиксированы температуры расстеклования полимеров, установлена двухпараметровая регрессионная зависимость температуры расстеклования хитозанов от молекулярной массы и степени деацетилирования. Установлено, что доминирующим параметром является молекулярная масса, менее значимым – степень деацетилирования полимера.

Ключевые слова: хитозан, температура стеклования, степень деацетилирования

DOI: 10.1134/S0044460X19120175

Хитозан – природный биополимер. По химическому строению хитозан является линейным аминополисахаридом 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкана, образующимся при деацетилировании хитина. Деацетилирование хитина проводят в твердом состоянии [1], что приводит к получению полимера с нерегулярной структурой. При этом макромолекулы хитозана содержат переменное число случайным образом расположенных N-ацетил-D-глюкозаминовых групп, а степень деацетилирования не может превышать 99%. Деацетилирование обеспечивает растворимость хитозана в водных средах с pH < 6.5 за счет протонирования аминогрупп, образующийся при этом поликатион обладает антимикробными свойствами [2]. Хитозан представляет собой аморфно-кристаллический полимер, для которого обнаружены 6 полиморфных модификаций [3]. Он обладает уникальными физико-химическими и биохимическими свойствами, которые обуславливают повышенный практический интерес к данному биополимеру. Антимикробные свойства, биосовместимость, биодеградация – необходимые свойства хитозана для

использования его в качестве носителя стволовых клеток, скелета для тканевой инженерии, покрытия эндопротезов и имплантов. Практическое применение хитозана, как и любого полимера требует наличия надежной информации о его строении и структурных особенностях. К настоящему времени были получены рентгеноструктурные данные для монокристалла практически полностью деацетилированного хитозана с низкой молекулярной массой [4]. Традиционные методы исследования структуры оказываются ограниченно применимыми или малоинформативными для аморфно-кристаллических полимеров, к которым относится хитозан. Определенные успехи были достигнуты при расчетах структуры хитозана как полужесткого полимера с использованием червеобразной модели полужесткой цепи [5–7]. В результате было установлено, что хитозан без ацетильных групп имеет внутреннюю персистентную длину, составляющую 9 нм. При увеличении степени деацетилирования персистентная длина возрастает и составляет для хитозана со степенью деацетилирования 60% 12.5 нм. Локальная жесткость макромолекулы

Таблица 1. Характеристики термодеструкции хитозанов в атмосфере аргона

M , кДа (СД, %)	T_H , К	$T_{\text{пик}}$, К	T_K , К	Δm , %	T_H , К	$T_{\text{пик}}$, К	T_K , К	Δm , %
2 (97)	319.25	338.05	363.75	11.2	464.15	506.25	551.65	65.2
7.7 (98.5)	324.75	345.45	367.35	11.95	494.25	517.15	545.55	63.65
11.7 (98)	329.65	347.25	367.45	11.53	496.25	517.35	546.05	64.96
18.8 (90.4)	323.65	344.75	373.45	12.75	486.15	513.55	545.65	60.64
180 (–)	322.85	341.95	367.65	6.58	548.15	567.65	598.45	57.7
200 (82)	316.85	333.75	360.25	7.69	546.95	569.45	604.55	61.34
200 (83)	319.15	335.35	361.55	7.67	545.75	569.25	604.95	59.05
500 (60)	318.35	337.05	390.35	8.77	548.35	565.75	598.15	57.21
500 (80.5)	319.75	338.75	368.65	8.67	550.25	570.25	605.35	59.96
500 (90)	323.05	345.15	368.55	9.61	547.65	568.45	601.15	58.4
700 (80)	320.75	350.85	410.55	10.56	551.25	567.05	594.05	56.28

связана с ее конформацией и сеткой внутримолекулярных водородных связей. Согласно расчетам [5–7], для хитозанов характерна критическая температура 313 К, при которой происходит дестабилизация Н-связей, уменьшается персистентная длина и как следствие уменьшается жесткость макромолекулы. Важнейшие свойства полимеров, определяющих во многих случаях возможность их переработки и применения, являются: степень кристалличности, температура стеклования, а также физическое и фазовое состояние. В данном контексте хитозан не является исключением. Известно, что низкая скорость деградации высокоацетилованных хитозановых имплантов обратно пропорциональна степени кристалличности и обусловлена неспособностью гидролитических ферментов проникать в кристаллическую структуру [8]. Физические и фазовые переходы, а также термическую устойчивость хитозанов традиционно определяют с помощью методов ДСК и ТГ. Как показал проведенный обзор научной литературы, выводы, полученные авторами при изучении одних и тех же хитозанов, зачастую противоречат друг другу, что подробно будет рассмотрено ниже. Кроме того, прослеживается тенденция использования температур физических переходов, определенных для конкретного хитозана, применительно

к хитозанам с другой молекулярной массой и степенью деацетилирования [9–11].

В связи с отсутствием систематических исследований, направленных на оценку влияния степени деацетилирования и молекулярной массы хитозанов, на их физические и фазовые переходы целью данной работы являлось изучение термохимического поведения ряда аминополисахаридов 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкана, которые характеризуются различной степенью деацетилирования от 60 до 98.5% и молекулярной массой от 2 до 700 кДа.

Термограммы всех изученных хитозанов в аргоне схожи. Процесс убыли массы протекает в два ярко выраженных этапа. На первом этапе убыль массы составляет от 6 до 12% (табл. 1). Данный этап связан с дегидратацией исследуемых образцов. Зависимости влагосодержания от молекулярной массы и степени деацетилирования не прослеживается. Следует отметить, что влагосодержание в контексте данного исследования имеет важное значение, так как, по мнению некоторых авторов, температура стеклования существенно зависит от содержания воды в образце. Например, для хитозана с M 600 кДа (84%) [12] температура стеклования безводного образца составляет 347 К и при наличии воды (8 мас%) – 288 К. Авторы

[12] считают, что вода оказывает пластифицирующее действие, при этом в других работах [11, 13–15] утверждается, что вода не оказывает существенного влияния на исследуемый процесс. Влагосодержание также представляет существенный интерес, так как позволяет косвенно судить о кристалличности исследуемых биополимеров. В научной литературе [16] описан подход к оценке степени кристалличности по содержанию воды. Принимая во внимание литературные данные и полученные результаты (табл. 1), можно заключить, что хитозаны со средней молекулярной массой характеризуются меньшей степенью кристалличности по сравнению с низко- и высокомолекулярными аналогами. Для большинства изученных образцов этап дегидратации начинается около 323 К и заканчивается при температурах, не превышающих 373 К. Исключения составляют хитозаны с M 700 кДа (80%) и 500 кДа (60%), для которых характерно смещение этапа дегидратации в высокотемпературную область. Это может быть связано как с высокой молекулярной массой, так и со степенью деацетилирования. Указанные полимеры имеют наименьшее удельное количество аминогрупп, которые способны участвовать в образовании водородных связей не только с молекулами воды, но и с аминогруппами соседних цепей молекул полимера. Поэтому для хитозанов с M 700 кДа (80%) и 500 кДа (60%) вероятность конкурирующих взаимодействий с соседними аминогруппами меньше и молекулы воды удерживаются прочнее.

Второй этап на кривых ТГ и ДТГ соответствует термолизу исследуемых образцов (табл. 1). Температуры начала деструкции исследуемых образцов хитозана определены по кривым ТГ и дают несколько завышенные результаты, что обусловлено наложением этапов дегидратации и термолиза хитозана. Подтверждением данного тезиса являются температурные зависимости интенсивностей масс-спектров хитозанов.

Исходя из полученных данных можно утверждать, что исследуемые дегидратированные хитозаны устойчивы до 433 К. В работе [17] сообщается о температуре деструкции хитозана в атмосфере азота, равной 600 К, но при этом отсутствие сведений об исследуемом хитозане не позволяет провести сравнение с температурами деструкции образцов хитозана, исследуемых в данной работе.

Таблица. 2. Температуры релаксационных переходов хитозанов, определенные методом ДСК в атмосфере аргона

M , кДа (СД, %)	T , К	Температурный интервал перехода, К
2 (97)	363.9	327–369
7.7 (98.5)	357.3	349–366
11.7 (98)	–	–
18.8 (90.4)	356.9	330–374
180 (–)	338.1	316–356
200 (82)	334.2	327–351
200 (83)	338.2	318–354
500 (60)	316.8	306–325
500 (80.5)	320.5	304–346
500 (90)	326.2	306–382
700 (80)	312.6	301–331

По данным ДТА, приведенным в работе [12], хитозан с M 600 кДа (84%) экзотермически разлагается при 510 К. Очевидно, что оценка по кривым ТГ и ДТА дает очень завышенные результаты.

Следующим этапом работы являлось исследование хитозанов методом ДСК (табл. 2). Для аминопалисахаридов известны несколько физических переходов. γ -Переход обусловлен возбуждением колебаний небольших боковых групп полимера (аминных, ацетамидных). Этот переход, как правило, является низкотемпературным (240 К) [18, 19]. β -Переход – это релаксационный переход, вызванный способностью пиранозных колец совершать трансляционные и вращательные движения относительно гликозидной связи. Данный переход происходит при более высоких температурах, однако он, так же как и γ -переход является не столь энергоемким, его температура существенно зависит от подготовки образца. Например, температура β -перехода для одного и того же хитозана, определенная разными методами, может отличаться на несколько градусов [12]. Как правило β -переход находится в температурном интервале от 300 до 328 К. Кроме того, для хитозанов характерно явление стеклования/расстеклования. По литературным данным, выделить температурный интервал, соответствующий стеклованию, не представляется

ся возможным, так как наблюдается существенный разброс в данных, а также отсутствует единая позиция исследователей о количестве температур стеклования характерных для аминополисахаридов. Например, в работе [20] с использованием метода динамического анализа авторы определили температуру стеклования хитозана 423 К. Для того же хитозана другие авторы определили температуру стеклования 434 К [21]. В работах [22, 23] на основании результатов ДСК и метода динамического анализа температура стеклования того же хитозана составила 493 и 476 К соответственно. В ряде работ утверждается, что для хитозанов характерно 2 температурных интервала стеклования которые связаны с наличием в макромолекуле микрообластей с различной степенью упорядоченности. Первый температурный интервал стеклования находится в интервале 340–360 К, второй – 400–420 К [9, 10, 12]. Следует отметить, что по данным тех же авторов, представленных в более ранних работах [11], первое стеклование происходит при 320 К, а второе – в интервале 347–413 К.

На кривых ДСК исследуемых хитозанов был обнаружен единственный переход, температурный интервал которого представлен в табл. 2. На основании исключительно данных дифференциальной сканирующей калориметрии сделать отнесение к конкретному физическому переходу невозможно. Логично предположить, что обнаруженный эффект на кривых ДСК является расстеклованием. Прослеживается корреляция между степенью деацетилирования и температурами перехода (табл. 2). Чем меньше степень деацетилирования, тем мень-

ше тепловой энергии требуется для осуществления перехода, что отчетливо видно при сравнении данных для хитозанов с M 500 кДа (60%), 500 кДа (80.5%) и 500 кДа (90%). Причина этого явления заключается в уменьшении количества внутримолекулярных водородных связей, снижающих лабильность полимерных цепей в случае полимеров с низкой степенью деацетилирования.

Следующим этапом работы являлось измерение теплоемкости исследуемых образцов. С увеличением температуры от 263 до 423 К теплоемкость всех исследуемых образцов постепенно увеличивается. В исследуемом интервале появляется один эндотермический переход, которые по величине скачка теплоемкости следует отнести к процессам расстеклования аморфных областей полимера (табл. 3). На рис. 1 представлена зависимость удельной теплоемкости от температуры. Из графика видно, что с увеличением молекулярной массы хитозана теплоемкость возрастает, при этом полимеры группируются в соответствии с их молекулярными массами.

Температуру расстеклования оценивали в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [12]. В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость приведенной молярной теплоемкости от температуры ($C_p/T = f(T)$). Линейная корреляция температур обнаруженного перехода от молекулярной массы и степени деацетилирования хитозанов отсутствует. При этом влияние индивидуальных характеристик хитозана на температуры переходов разнопланово. В целом, если уменьше-

Таблица 3. Нормализованные переменные, используемые для построения множественной регрессии

№	M , кДа	$M_{\text{норм}}$	СД, %	$СД_{\text{норм}}$	T , К	$T_{\text{норм}}$
1	2.0	-1.038	97.0	0.842	366	0.925
2	7.7	-1.013	98.5	0.958	371	1.149
3	11.7	-0.995	98.0	0.919	375	1.328
5	200.0	-0.175	82.0	-0.319	338	-0.331
6	200.0	-0.175	83.0	-0.242	341	-0.196
7	500.0	1.132	60.0	-2.022	319	-1.183
8	500.0	1.132	80.5	-0.435	322	-1.048
9	500.0	1.132	90.0	0.300	331	-0.645

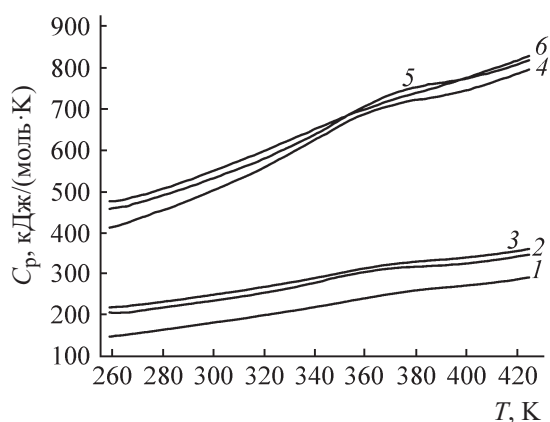


Рис. 1. Зависимость удельной теплоемкости хитозанов от температуры. 1 – M 180 кДа (–), 2 – M 200 кДа (82%), 3 – M 200 кДа (83%), 4 – M 500 (80.5%), 5 – M 500 кДа (90%), 6 – M 500 кДа (60%).

ние молекулярной массы способствует увеличению температуры перехода, то уменьшение степени деацетилирования оказывает противоположное действие. Для определения того, какой из факторов (степень деацетилирования, молекулярная масса) сказывается сильнее, полученные данные были обработаны с использованием процедуры множественной регрессии. Множественная регрессия строилась на основании нормированных величин (табл. 3). В отличие от обычных коэффициентов регрессии, выраженных в натуральных единицах, нормированные коэффициенты можно непосредственно сравнивать друг с другом и оценивать как влияет изменение того или иного параметра на изменение функции. Проведенный таким образом корреляционный анализ нормированных величин (табл. 3.) позволил описать зависимость температуры перехода от молекулярной массы и степени деацетилирования следующим уравнением регрессии (1).

$$T_{\text{норм}} = (-0.702 \pm 0.1)M_{\text{норм}} + (0.332 \pm 0.1)CD_{\text{норм}}, \quad R^2 = 0.971. \quad (1)$$

Полученное уравнение удовлетворительно описывает зависимость температуры переходов от анализируемых характеристик хитозанов. Следует отметить, что доминирующим параметром является молекулярная масса полимера, менее значимым – степень деацетилирования. Исключение любого из анализируемых параметров из корреляционной регрессии существенно ухудшает степень корре-

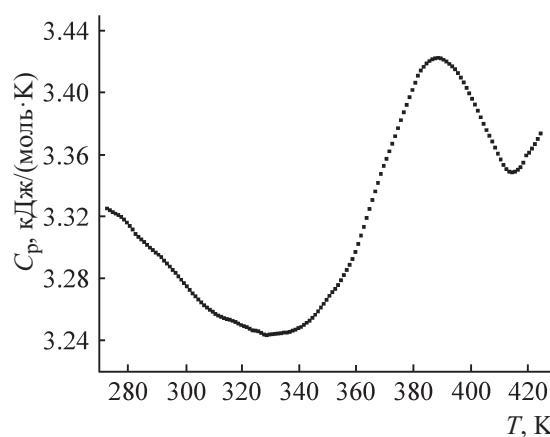


Рис. 2. Температурная зависимость приведенной теплоемкости (C_p/T) хитозана с M 2 кДа (97%).

ляции, что свидетельствует о том, что оба параметра (M и CD) являются статистически значимыми. Стеклование/расстеклование полимеров связано с релаксацией, т. е. перемещением сегментов макромолекул, содержащих 5–20 атомов основной цепи. В случае хитозанов энергетические затраты, связанные с перемещением указанных сегментов молекул связаны с разрывом внутримолекулярных связей, стабилизирующих положение цепей относительно друг друга (определяется фактором – степень деацетилирования), а также с перемещением сегментов макромолекул (определяется фактором – молекулярная масса). Энергетические затраты на перемещение сегментов макромолекул будут возрастать с увеличением молекулярной массы, так как требуется больше энергии для перемещения фрагментов макромолекул в пространстве.

Второе расстеклование в данной работе обнаружено не было, возможно по причине ограничения исследованного температурного интервала. Следует отметить, что второе расстеклование, если оно и существует, то находится в области, граничащей с началом процесса термодеструкции хитозана.

Таким образом, проведено исследование влияния основных характеристик хитозанов на температуры расстеклования. В результате проведенного исследования для ряда хитозанов были установлены температуры расстеклования, проведен многопараметровый регрессионный анализ пока-

завший, что доминирующим параметром является молекулярная масса полимера, а менее значимым – степень деацетилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы промышленные хитозаны, полученные из отходов переработки крабов. Низкомолекулярные хитозаны предоставлены И.М. Липатовой (Институт химии растворов РАН). Использовали также средне- и высокомолекулярные хитозаны производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия). Образцы использовали без предварительной очистки, доля основного вещества составляла не менее 95%.

Исследования фазовых переходов и температур релаксационных процессов проводили на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 (Netzsch Gerätebau GmbH, Германия). Исследуемые образцы массой 4–5 мг помещали в запрессованные алюминиевые тигли с отверстиями в крышках. В качестве образца сравнения служил пустой алюминиевый тигель. Калориметрический эксперимент проводили в динамической атмосфере сухого аргона (содержание аргона 99.998%) с расходом газа 40 мл/мин и скоростью нагрева 10 град/мин. Все измерения выполняли относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей. Калибровку температуры и чувствительности калориметра проводили путем измерения температур и энтальпий фазовых переходов для 11 стандартных веществ (Hg, C₆H₁₂, C₁₂H₁₀, KNO₃, RbNO₃, In, Bi, Sn, Zn, KClO₄, CsCl). Точность измерения температуры составляла 0.1°C, точность взвешивания – ±0.01 мг (Sartorius M2P balance). Для расчета удельной теплоемкости хитозанов использованы ДСК кривые: базовая линия, стандарт, образец. В качестве стандарта использовался сапфир. Все три измерения проводились последовательно в течение одного дня.

Термогравиметрический анализ проводили на микротермовесах TG 209 F1 (Netzsch Gerätebau GmbH, Германия). Порошкообразные образцы (4–7 мг) помещали в платиновые тигли и нагревали со скоростью 10 град/мин в динамической атмосфере сухого аргона с расходом газа 30 мл/мин от комнатной температуры до 1073 К. Точность измерения массы образца на микротермовесах составляла 1×10⁻⁶ г.

Масс-спектрометрический анализ проводили с использованием термоаналитической установки STA 409CD (Netzsch Gerätebau GmbH, Германия), оснащенной масс-спектрометром со скиммерной системой QMG 422 (In Process Instruments, Германия), которая позволяла проводить термогравиметрические и ДСК-измерения с синхронной регистрацией масс-спектров продуктов термического разложения. Образцы нагревали при атмосферном давлении в потоке сухого сверхчистого аргона (70 мл/мин).

Для проведения корреляционного анализа функцию $y_i(T)$ и переменные $x_{ij}(M, \text{СД})$ нормировали в соответствии с рекомендациями [24] по формулам (2) и (3).

$$y_i = \frac{y_i - \bar{y}_i}{S_{y_i}}, \quad (2)$$

$$x_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_{ij}}{S_{x_{ij}}}, \quad (3)$$

где S_{y_i} и $S_{x_{ij}}$ – стандартные отклонения функции и переменных, вычисленные по уравнению (4).

$$S_{x_{ij}} = \sqrt{\frac{\sum(x_{ij} - \bar{x}_{ij})^2}{m - 1}}. \quad (4)$$

Статистическая обработка данных была проведена по программе мультилинейного регрессионного анализа. Степень влияния факторов на отклик оценивалась величиной коэффициента множественной корреляции (R).

Исследования методами ДСК и ТГ проведены на оборудовании Верхне-Волжского регионально-го центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rinaudo M.* // Prog. Polym. Sci. 2006. N 31 P. 603. doi 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001
2. *Khor E., Lim L.Y.* // Biomaterials. 2003. Vol. 24. N 13. P. 2339. doi 10.1016/S0142-9612(03)00026-7
3. *Гальбрайт Л.С.* // Соросовск. образоват. ж. 2001. Т. 7. № 1. С. 51.

4. *Cartier N., Domard A., Chanzy H.* // Int. J. Biol. Macromol. 1990. Vol. 12. N 5. P. 289. doi 10.1016/0141-8130(90)90015-3
5. *Rinaudo M., Milas M., Le Dung P.* // Int. J. Biol. Macromol. 1993. Vol. 15. N 5. P. 281. doi 10.1016/0141-8130(93)90027-J
6. *Brugnerotto J., Desbrie`res J., Roberts G., Rinaudo M.* // Polymer. 2001. Vol. 42. N 25. P. 09921. doi 10.1016/S0032-3861(01)00557-2
7. *Berth G., Dautzenberg H.* // Carbohydr. Polym. 2002. Vol. 47. N 1. P. 39. doi 10.1016/S0144-8617(00)00343-X
8. *Madhally S.V., Matthew H.W.T.* // Biomaterials. 1999. Vol. 20. N 12. P. 1133. doi 10.1016/S0142-9612(99)00011-3
9. *Goryunova P.E., Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N., Zaitsev S.D., Silina N.E., Smirnova L.A.* // Thermochim. Acta. 2018. Vol. 659. P. 19. doi 10.1016/j.tca.2017.10.024
10. *Goryunova P.E., Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N., Mochalova A.E., Zaitsev S.D., Smirnova L.A.* // Thermochim. Acta. 2018. Vol. 670. P. 136. doi 10.1016/j.tca.2018.10.023
11. *Цветкова Л.Я., Новоселова Н.В., Голицын В.П., Иваново А.В., Хлюстова Т.Б., Урьяш В.Ф.* // Ж. хим. термодин. и термохим. 1993. Т. 2 № 1. С. 88.
12. *Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Ларина В.Н., Варламов В.П., Ильина А.В., Гришатов Н.В., Груздева А.Е.* // Вестн. ННГУ. Сер. Химия. 2007. № 3. С. 98.
13. *Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Маслова В.А., Ларина В.Н., Иосилевич И.Н.* // Вестн. ННГУ. Сер. Химия. 1998. № 1. С. 165.
14. *Урьяш В.Ф.* В кн.: Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 119.
15. *Загорская Д.С., Урьяш В.Ф., Немцев С.В., Кокурина Н.Ю., Ковачева Н.П.* // Вестн. ННГУ. Сер. Химия. 2008. № 4. С. 53.
16. *Марьин А.П., Феофилова Е.П., Генин Я.В., Шляпников Ю.А., Писаревская И.В.* // Высокомол. соед. (Б). 1982. Т. 24. № 9. С. 658.
17. *Худенко С.В., Перменов Д.Г., Маркин В.И., Базарнова Н.Г.* // Хим. раст. сырья. 2001. № 3. С. 127.
18. *Бартнев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 238 с.
19. *Perez J.* // Высокомол. соед. (Б). 1998. Т. 40. № 1. С. 102.
20. *Ogura K., Kanamoto T., Itoh M., Miyashiro H., Tanaka K.* // Polym. Bull. 1980. Vol. 2. P. 301. doi 10.1007/BF00266704
21. *Ahn J.S., Choi H.K., Cho C.S.* // Biomaterials. 2001. Vol. 22. N 9. P. 923. doi 10.1016/S0142-9612(00)00256-8
22. *Pizzoli M., Ceccorulli G., Scandola M.* // Carbohydr. Res. 1991. Vol. 222. P. 205. doi 10.1016/0008-6215(91)89018-B
23. *Sakurai K., Maegawa T., Takahashi T.* // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 7051. doi 10.1016/S0032-3861(00)00067-7
24. *Ферстер Э., Ренц Б.* Методы корреляционного и регрессионного анализа. М.: Финансы и статистика. 1983. 302 с.

Chitosans: Thermochemical Study

N. Sh. Lebedeva, S. S. Guseynov, E. S. Yurina*, and A. I. Vyugin

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia
e-mail: yurina_elena77@mail.ru

Received May 23, 2019; revised May 23, 2019; accepted May 30, 2019

The physical and phase transitions of a number of chitosans differing in molecular weight and deacetylation degree were revealed by the differential scanning calorimetry, thermogravimetry and mass spectrometry methods. The temperature ranges corresponding to the dehydration and thermolysis of polymers were determined for all the compounds studied. The de-vitrification temperatures of polymers were recorded, a two-parameter regression dependence of the de-vitrification temperature of chitosans on the molecular weight and deacetylation degree was established. It was revealed that the dominant parameter is the molecular weight, less significant is the deacetylation degree of the polymer.

Keywords: chitosan, glass transition temperature, deacetylation degree