

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИТОЗАНОВЫХ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

О.А. Лебедева, В.М. Седелкин, Л.Н. Потехина

Ольга Александровна Лебедева (ORCID 0000-0002-1584-7672)*, Валентин Михайлович Седелкин (ORCID 0000-0003-1581-0981), Лариса Николаевна Потехина (ORCID 0000-0002-9877-3540)

Кафедра технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100

E-mail: oalebedeva2501@mail.ru *, sedelkinvm@mail.ru, larisa_potehina@mail.ru

Приведены результаты разработки и исследования хитозановых наночистотационных мембран. В качестве полимерного сырья для формирования наночистотационных мембран использован высокомолекулярный порошкообразный крабовый хитозан, полученный из хитина его частичным деацетилированием. Для растворения хитозана использованы разбавленные водные растворы уксусной кислоты, обладающие низкими токсичностью и биологической активностью, а также доступностью и дешевизной. Исследована растворимость высокомолекулярного хитозана в зависимости от массовой концентрации уксусной кислоты и мольного соотношения $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_2$ в формовочных растворах. Установлено, что именно мольное соотношение $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_2$, от которого зависит доля протонированных аминогрупп, однозначно определяет потенциальную растворимость хитозана. Показано, что для достижения кинетически полной растворимости хитозана, аналитически определяемой по прекращению процесса растворения, необходимо поддерживать в формовочных растворах соотношение $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_2$ более 1,75 моль/моль. Для преодоления диффузионно-стерических затруднений, возникающих при растворении высокомолекулярного хитозана с высокой кристаллическостью и низкой пористостью, а также получения структурно однородных, изотропных растворов для формирования НФ-мембран предложена шестистадийная технология их приготовления. Для получения водостойких анизотропных наночистотационных хитозановых мембран предложен модифицированный способ их сухо-мокрого формования. С целью регулирования характеристик барьерного слоя наночистотационных хитозановых мембран исследованы режимы их гидротермической обработки («отжиг»). Установлено, что для обеспечения максимальной селективности «отжиг» наночистотационных мембран целесообразно проводить в течение 10 мин при температуре $t = 90$ °С. Образцы наночистотационных мембран протестированы по водным растворам лактозы с целью определения их пористости, удельной производительности и коэффициента задержания. Установлено, что общая пористость разработанных наночистотационных мембран зависит в основном от концентрации хитозана в растворе и составляет 43% при $S_{\text{хитозан}} = 6$ мас.%. Значения удельной производительности и коэффициента задержания разработанных хитозановых наночистотационных мембран согласуются с эксплуатационными характеристиками наночистотационных мембран из других полимеров.

Ключевые слова: хитозан, наночистотационные мембраны, пористость, удельная производительность, коэффициент задержания

Для цитирования:

Лебедева О.А., Седелкин В.М., Потехина Л.Н. Технология получения и характеристики хитозановых наночистотационных мембран. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 58–65

For citation:

Lebedeva O.A., Sedelkin V.M., Potekhin L.N. Production technology and characteristics of chitosan nanofiltration membranes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 58–65

PRODUCTION TECHNOLOGY AND CHARACTERISTICS OF CHITOSAN NANOFILTRATION MEMBRANES

O.A. Lebedeva, V.M. Sedelkin, L.N. Potekhin

Olga A. Lebedeva (ORCID 0000-0002-1584-7672)*, Valentin M. Sedelkin (ORCID 0000-0003-1581-0981), Larisa N. Potekhina (ORCID 0000-0002-9877-3540)

Department of Technology and Equipment for Chemical, Oil and Gas and Food Industries of Engels Technological Institute (branch) of Gagarin Yu. A. Saratov State Technical University, Svobody sqr., 17, Engels, Saratov region, 413100, Russia

E-mail: oalebedeva2501@mail.ru*, sedelkinvm@mail.ru, larisa_potekhina@mail.ru

The results of the development and research of chitosan nanofiltration membranes are presented. High-molecular powder crab chitosan obtained from chitin by its partial deacetylation was used as a polymer raw material for forming nanofiltration membranes. To dissolve chitosan, dilute aqueous solutions of acetic acid were used, which have low toxicity and biological activity, as well as availability and low cost. The solubility of high-molecular-weight chitosan was investigated as a function of the mass concentration of acetic acid and the molar ratio of $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_2$ in molding solutions. It was found that it is the $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_2$ molar ratio, on which the proportion of protonated amino groups depends, that unambiguously determines the potential solubility of chitosan. It is shown that in order to achieve the kinetically complete solubility of chitosan, analytically determined by the termination of the dissolution process, it is necessary to maintain a ratio of $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_2$ in the molding solutions of more than 1.75 mol/mol. To overcome the diffusion-steric difficulties arising during the dissolution of high-molecular chitosan with high crystallinity and low porosity, as well as to obtain structurally homogeneous, isotropic solutions for the formation of nanofiltration membranes, a six-stage technology for their preparation has been proposed. To obtain waterproof anisotropic nanofiltration chitosan membranes, a modified method of their dry-wet forming is proposed. With the aim of regulating the characteristics of the nanofiltration barrier layer of chitosan membranes, the modes of their hydrothermal treatment (“annealing”) were investigated. It was found that to ensure the maximum selectivity, it is advisable to “anneal” the nanofiltration membranes for 10 min at a temperature of $t = 90$ °C. Samples of nanofiltration membranes were tested against aqueous solutions of lactose in order to determine their porosity, specific productivity, and retention coefficient. It was found that the total porosity of the developed nanofiltration membranes depends mainly on the concentration of chitosan in the solution and amounts to 43% at $C_{\text{chitosan}} = 6$ wt.%. The values of the specific productivity and retention coefficient of the developed chitosan nanofiltration membranes are consistent with the performance characteristics of nanofiltration membranes made from other polymers.

Key words: chitosan, nanofiltration membranes, porosity, specific productivity, retention coefficient

ВВЕДЕНИЕ

Наночильтрационные мембранные методы в последнее время находят широкое применение для выделения из водных и неводных растворов органических и неорганических веществ (лактоза, красители, пестициды, гербициды, поливалентные ионы и др.) с молекулярной массой M от 200 до $20 \cdot 10^3$ Да [1, 2]. Преимущества этих методов, по сравнению с традиционными дистилляционными методами разделения жидких смесей, связаны, прежде всего, с отсутствием фазовых переходов, что обеспечивает их низкую энергоёмкость и экологическую чистоту. Следует также отметить, что

мембранная нанофильтрация является единственно возможным эффективным способом разделения термически нестабильных систем.

Для успешной реализации нанофильтрационных процессов в промышленных технологиях необходима разработка широкой номенклатуры отечественных нанофильтрационных мембран, обладающих требуемыми транспортно-селективными характеристиками.

Одним из перспективных видов сырья для получения таких мембран является аминополисахарид хитозан (ХТЗ), выделяемый из природного полисахарида – хитина путем его частичного деацетилирования [3-6].

В работах [4, 5, 7] показано, что фильтрационные мембраны, формируемые из растворов хитозана, должны быть нерастворимыми в водных средах, иметь повышенные деформационно-прочностные характеристики и изготавливаться из высокомолекулярного ХТЗ с молекулярной массой \bar{M}_n^{25} более 300 кДа и степенью деацетилирования (СД) выше 75 мольн. %.

Имеющиеся в литературе результаты исследований пленочных материалов на основе хитозана посвящены в основном получению и характеристике плотных непористых пленок, предназначенных для биомедицинских целей, упаковки пищевой продукции, первапорационного разделения водноспиртовых смесей [3, 6, 8-10].

Целью настоящей работы является создание научно-технологических основ получения и характеристика полупроницаемых нанофильтрационных хитозановых мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным сырьем для изготовления нанофильтрационных мембран служил порошкообразный крабовый хитозан, полученный частичным деацетилированием хитина. Молекулярная масса хитозана \bar{M}_n^{25} составляла 420 кДа, а степень деацетилирования СД = 80 мольн. %.

Гранулометрический состав, порометрические и аморфно-кристаллические параметры использованного порошкообразного хитозана приведены в работах [5, 7, 11].

Установлено, что исходное хитозановое сырье обладает низкой пористостью и высокой степенью кристалличности, составляющей 50%.

Для приготовления формовочных растворов хитозана использовался водноуксуснокислотный растворитель. Полнота растворения определялась аналитически по прекращению процесса растворения, а также путем визуальных наблюдений за степенью прозрачности растворов.

Заготовки НФ-мембран получали путем залива рецептурных формовочных растворов через плоские фильеры на стеклянные подложки. Толщина экспериментальных образцов мембран составляла 100 ± 5 мкм и контролировалась прецизионным микрометром.

Для исследования структурно-морфологических особенностей формовочных растворов и мембран использовались оптический метод спектра мутности (фотоэлектроколориметр КФК-3-01), а также просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (микроскопы марок «Aspex Explorer», «TESCAN MIRA 2 LMU»), а для определения аморфно-кристаллических параметров – дифрактометр «ДРОН-3» [5].

Для оценки общей пористости мембран По был использован объемно-весовой метод [12]. Расчет среднего радиуса пор \bar{r}_p , а также распределения радиусов пор по их размерам проводился путем совместного использования проточно-фильтрационного метода и метода «точки пузырька» [13].

Определение удельной производительности G , л/м²·ч и коэффициента задержания φ , % мембран проводилось на экспериментальной установке и по методикам, описанным в [12]. В качестве тестирующих фильтратов использовались водные растворы лактозы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе поисковых исследований были разработаны рецептуры формовочных растворов для изготовления хитозановых НФ-мембран. Установлено, что приемлемая производительность и высокая селективность таких мембран достигаются при введении в формовочные растворы 4-6 мас. % хитозана, 6-8 мас. % уксусной кислоты, 64-70 мас. % воды, нескольких порообразователей (10-15 мас. % этанола, 3-5 мас. % бутанола, 3-5 мас. % окиси цинка) и пластификатора (1 мас. % глицерина).

При разработке рецептур формовочных растворов решалась также задача обеспечения в многокомпонентных растворяющих системах такого соотношения УК/НН₂, при котором достигается полное протонирование аминогрупп хитозана и обеспечиваются кинетические условия для его 100%-ного растворения.

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость растворимости использованного в работе хитозана от соотношения УК/НН₂. Установлено, что аналитически определяемое прекращение процесса растворения хитозана наблюдается при соотношении УК/НН₂ более 1,75 моль/моль.

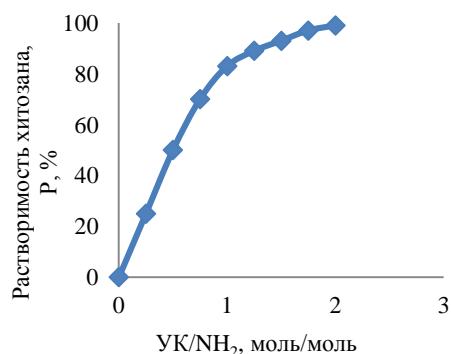


Рис. 1. Зависимость растворимости хитозана от мольного соотношения УК/НН₂ в растворе: $\bar{M}_n^{25} = 420$ кДа; СД=80 мольн.%; $C_{ХТЗ} = 6$ мас. %

Fig. 1. Dependence of the solubility of chitosan on the molar ratio of UA / NH₂ in solution: $\bar{M}_n^{25} = 420$ kDa; SD = 80 mol%; $C_{HTZ} = 6$ wt. %

С целью достижения не только полного растворения ХТЗ, но и низкой вязкости и высокой текучести формовочных растворов для их равномерного распределения по твердой мембранной подложке соотношение УК/ NH_2 поддерживалось, за счет оптимизации концентрации УК в растворах, на уровне 4,5-5,5.

При приготовлении растворов для формирования наномембран из использованного в экспериментах высокомолекулярного хитозана возникают диффузионно-стерические затруднения в достижении полноты растворения полимера. Эти затруднения связаны с низкой пористостью и высокой кристалличностью хитозанового сырья, уменьшающих скорость проникновения в полимерную матрицу растворяющих агентов и затрудняющих для них доступность макромолекулярных цепей и функциональных групп.

Для устранения указанных диффузионно-стерических затруднений, достижения максимальной полноты и скорости растворения высокомолекулярного хитозана, а также получения структурно изотропных растворов предложена шестистадийная технология их приготовления.

Первой стадией в технологической цепочке приготовления однородных хитозановых растворов является набухание полимера в воде, входящей в рецептуру формовочной смеси, в течение 60 мин.

Рентгеноструктурные исследования показали [7], что гидратация порошкообразного хитозана снижает на 30% его начальную степень кристалличности, приводит к аморфизации его надмолекулярной структуры, что способствует последующему более полному растворению полимера.

На второй стадии приготовления растворов к набухшему в воде хитозану небольшими порциями добавляется, в соответствии с рецептурой, уксусная кислота, а затем – оставшаяся по рецептуре вода, и после добавления каждой порции УК и воды полученная смесь перемешивается в магнитной мешалке.

На третьей стадии в систему ХТЗ-УК-вода вводятся остальные компоненты (порообразователи, пластификаторы), предусмотренные рецептурами формовочных смесей для изготовления хитозановых наночастиц мембран и играющие отведенную им роль в формировании структуры раствора (золя), а затем – геля и ксерогеля (воздушно-сухой мембраны).

На этой стадии сформированная многокомпонентная рецептурная смесь подвергается окончательному перешиванию в гидроакустическом роторно-импульсном аппарате в течение 30 с.

Проведенные опыты по приготовлению хитозановых формовочных растворов показали, что применение гидроакустического роторно-импульсного аппарата, в котором обрабатываемая суспензия подвергается комплексному воздействию турбулентных пульсаций скорости потока, ударных волн при пульсации кавитационных пузырьков и кумулятивного воздействия при их схлопывании, позволяет исключить в объеме рецептурной смеси частицы ХТЗ, которые не имеют контактов с дисперсионно-растворяющей средой, и избежать образования медленно растворяющихся «ослизненных» сгустков полимера.

На четвертой стадии смесь подогревается до 50 °С и выдерживается в термостате при заданной температуре в течение 30 мин. Как показали термогравиметрические исследования хитозана, подогрев его формовочных смесей до указанной температуры не приводит к каким-либо деструктивным изменениям полимера, а только способствует ускорению процесса его растворения.

На пятой стадии приготовления растворы хитозана выдерживаются («созревают») при комнатной температуре в течение 24 ч. Эта стадия необходима для окончательного дорастворения наиболее структурно упорядоченных и устойчивых фрагментов кристаллов, содержащихся в хитозане, и формирования нативной морфологии формовочного раствора заданного состава.

На шестой стадии проводится обезвоздушивание растворов путем их помещения в вакуумный шкаф на 15 мин.

Наночастицы мембраны должны быть водостойкими и иметь анизотропную структуру с верхним барьерным слоем, обеспечивающим задержание низкомолекулярных целевых компонент из фильтруемых смесей [1, 13].

Для получения водостойких анизотропных наночастиц мембран на основе хитозана в работе предложен модифицированный способ сухо-мокрого формования. Отличительные особенности предложенного способа состоят в том, что формирование поверхностного барьерного слоя с мелкопористой структурой начинается на стадии сушки солевой мембраны. Сразу после отливки раствора на подложку к наружной поверхности мембранной заготовки подводится тепловой поток от инфракрасных излучателей и температура поверхности повышается до 50 °С, за счет чего интенсифицируется испарение жидких компонент раствора. Через 1-2 мин термообработки на верхней поверхности отливки раствора образуется гелеобразный слой с повышенной концентрацией полимера.

Специально проведенные опыты показали, что без термообработки поверхности хитозановой отливки сформировать на ней барьерный слой необходимой толщины не удастся. Это связано с высокими температурами испарения таких жидких компонент раствора, как вода ($t_k = 100\text{ }^\circ\text{C}$) и уксусная кислота ($t_k = 118,1\text{ }^\circ\text{C}$).

На второй стадии частично высушенная в процессе термообработки и формирования барьерного слоя гелевая заготовка солевой мембраны погружается в ванну с осадителем, температура которого поддерживается на уровне $3\text{-}5\text{ }^\circ\text{C}$. Под действием осадителя, в качестве которого использован 10%-ный водный раствор NaOH, хитозан, находящийся в заготовке солевой мембраны в виде ацетата хитозана, переводится в течение 2-х ч в основную водонерастворимую химическую форму.

После отделения от подложки влажная мембранная заготовка поступает или на сушку, или на дальнейшую гидротермическую обработку («отжиг») с целью регулирования поровой структуры барьерного слоя.

Для извлечения из водных растворов лактозы, молекулярная масса которой равна $342,3\text{ Да}$, а средний диаметр частиц – примерно 6 нм , были использованы хитозановые нанофильтрационные мембраны, изготовленные из формовочных растворов с $C_{\text{ХТЗ}} = 6\text{ мас.}\%$ и прошедшие гидротермическую обработку («отжиг»). Общая пористость мембран составила 43% . Определенные путем совместного использования проточно-фильтрационного метода и метода «точки пузырька» значения среднего диаметра пор в этих мембранах составили $5,5\text{ нм}$, а диапазона изменения диаметров пор – $(1,6\text{-}18)\text{ нм}$.

Исследование структуры полученных НФ-мембран с помощью электронных микроскопов показало наличие в их барьерном слое близких к сферической форме случайно ориентированных элементарных надмолекулярных частиц (НМЧ) и пустот (пор) между ними. Эффективный диаметр НМЧ колеблется в диапазоне $15\text{-}50\text{ нм}$, а пор – в диапазоне $1\text{-}18\text{ нм}$.

Отмеченные структурно-морфологические особенности НФ хитозановых мембран подтверждаются также результатами исследований реологических и надмолекулярных характеристик растворов хитозана [14-16].

Так в работе [14] на рис. 5 изображены агрегаты хитозана, обнаруженные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано, что агрегаты имеют сферическую форму. Отмечается, что размер агрегатов близок к размеру, определенному методом светорассеяния. По данным

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в высушенных пленочных хитозановых образцах агрегаты также имеют глобулярную сферическую форму, но их размер уменьшается за счет сушки образцов.

На рис. 2 приведены полученные нами на фотоэлектроколориметре зависимости оптической плотности формовочных растворов хитозана с $C_{\text{ХТЗ}} = 4\text{-}6\text{ мас.}\%$ в заданном диапазоне длин волн λ . С использованием экспериментальных зависимостей D от λ и $C_{\text{ХТЗ}}$ и методических основ метода спектра мутности [16] для исследованных растворов были рассчитаны числовая концентрация N и средний радиус \bar{r} надмолекулярных частиц.

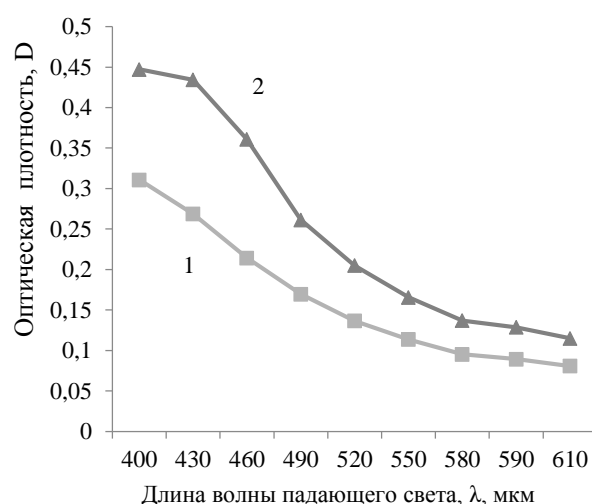


Рис. 2. Зависимости оптической плотности растворов хитозана от длины волны падающего света при различной концентрации растворов: $C_{\text{ХТЗ}}$, (мас %): 1. – 4,0%; 2. – 6,0%
 Fig. 2. Dependences of the optical density of chitosan solutions on the wavelength of incident light at different concentrations of solutions: C_{HTZ} , (wt%): 1. - 4.0%; 2. - 6.0%

Анализ полученных результатов показал, что в растворах для формирования хитозановых НФ-мембран образуется огромное количество агрегированных надмолекулярных частиц. Повышение концентрации хитозана в растворе с 4 до 6 мас. % приводит к увеличению числа НМЧ с $2,6 \cdot 10^9, \text{ см}^{-3}$ до $3,2 \cdot 10^9, \text{ см}^{-3}$, а также к росту их среднего радиуса с 590 нм до 760 нм .

Результаты, полученные методом спектра мутности, подтверждаются данными электронно-микроскопических исследований, приведенными на рис. 3, где также отчетливо видна близкая к сферической глобулярная форма образующихся надмолекулярных частиц, представляющих собой набухшие наногелики. При этом можно отметить, что размеры надмолекулярных частиц, определенные различными методами, близки между собой.



Рис. 3. Электронная микрофотография (СЭМ, увел. 103), формовочного хитозанового раствора с $C_{\text{ХТЗ}}=6$ мас. %
Fig. 3. Electron micrograph (SEM, magnification is 103), molding chitosan solution with $C_{\text{HTZ}} = 6$ wt. %

Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о тесной связи структурно-морфологических характеристик хитозановых наночистративных мембран с аналогичными характеристиками растворов, из которых эти мембраны формируются.

Рентгеноструктурными методами также установлено [5, 7], что в процессе растворения хитозана и последующего перевода раствора в полупроницаемые мембраны происходит коренная перестройка аморфно-кристаллической структуры полимерной матрицы исходного сырья. При этом степень кристалличности мембран в воздушно-сухом состоянии, по сравнению с исходным хитозаном, уменьшается с 50% до 17,5%, а в гидратированном состоянии – до 10%.

На рис. 4 приведены зависимости влагосодержания наночистративных хитозановых мембран от температуры и времени гидротермической обработки «отжига».

Как показали опыты, «отжиг» НФ-мембран сопровождается непрерывным уменьшением в мембранах содержания воды (объема пор) по мере увеличения температуры и времени гидротермической обработки. Наиболее интенсивное снижение влагосодержания свежеформованных мембран происходит в первые 10 мин «отжига», когда значение W уменьшается с 75% до 53%, т.е. на 30% от первоначальной величины. Дальнейшее увеличение продолжительности «отжига» до 30 мин приводит к дополнительному снижению влагосодержания всего лишь на 3%.

На основании полученных результатов можно считать, что гидротермическую обработку хитозановых мембран целесообразно проводить не более 10 мин.

Рост температуры «отжига» приводит к дополнительному снижению влагосодержания мембран. Однако влияние температурного фактора менее существенное, чем влияние времени «отжига».

Так повышение $t_{\text{отж}}$ с 77 °С до 98 °С вызывает уменьшение влагосодержания мембран с 49% до 38%.

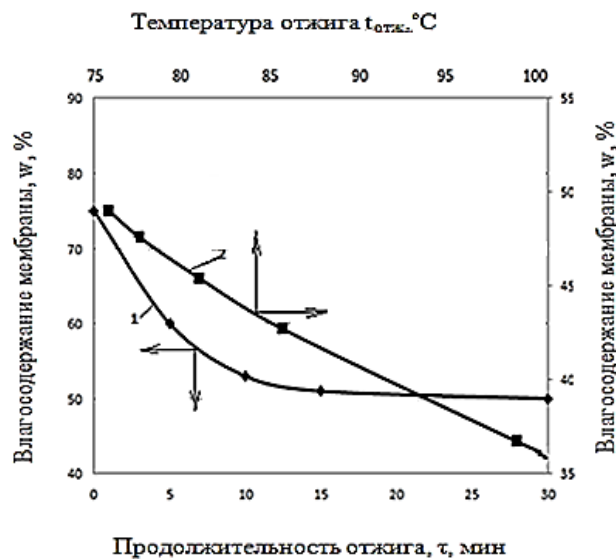


Рис. 4. Зависимость влагосодержания наночистративных хитозановых мембран от температуры и времени гидротермической обработки: 1 – зависимость $W=f(\tau)$; температура «отжига» $t_{\text{отж}}=90$ °С, 2 – зависимость $W=f(t)$; время «отжига» $\tau_{\text{отж}}=10$ мин

Fig. 4. Dependence of the moisture content of nanofiltration chitosan membranes on the temperature and time of hydrothermal treatment: 1 - dependence $W = f(\tau)$; annealing temperature $t_{\text{ot}} = 90$ °C, 2 - dependence $W = f(t)$; "annealing" time $\tau_{\text{ot}} = 10$ min.



Рис. 5. Зависимость удельной производительности и коэффициента задержания наночистративных хитозановых мембран от температуры «отжига»: Способ формования - сухомокрый; Фильтрат – 0,5% водный раствор лактозы; Давление фильтрования $P=1,5$ МПа; Продолжительность «отжига» при всех температурах $\tau_{\text{отж}}=10$ мин; Цифры у точек на кривой – температуры «отжига», °С

Fig. 5. Dependence of the specific productivity and retention coefficient of nanofiltration chitosan membranes on the "annealing" temperature: Forming method - dry-wet; Filtrate - 0.5% aqueous solution of lactose; Filtration pressure $P = 1.5$ MPa; Duration of "annealing" at all temperatures $\tau_{\text{ot}} = 10$ min; The numbers at the points on the curve are the "annealing" temperatures, °C

На рис. 5 приведена зависимость удельной производительности и коэффициента задержания нанофильтрационных хитозановых мембран от температуры «отжига».

Анализ изменения удельной производительности и коэффициента задержания по лактозе НФ-мембран, «отожженных» при различных температурах, показал, что повышение температуры «отжига» с 70 °С до 90 °С приводит к уменьшению удельной производительности мембран с 210 до 40 л/м²·ч, т.е. более чем в 5 раз. При этом коэффициент задержания по лактозе возрастает с 80% при $t_{отж} = 70$ °С до 95% при $t_{отж} = 90$ °С.

Дальнейшее повышение $t_{отж}$ с 90 °С до 98 °С вызывает скачкообразное снижение коэффициента задержания с 95% до 82% и дальнейшее падение производительности с 40 до 14 л/м²·ч.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что гидротермическая обработка гелевых отливок, сформованных из растворов хитозана сухомокрым способом, позволяет регулировать в достаточно широком диапазоне эксплуатационные характеристики разработанных НФ-мембран.

Следует также отметить, что значения удельной производительности и коэффициента задержания разработанных хитозановых нанофильтрационных мембран согласуются с эксплуатационными характеристиками НФ-мембран из других полимеров [17-20].

ВЫВОДЫ

Для получения нанофильтрационных мембран из хитозана целесообразно использовать водноуксуснокислотные растворы с концентрацией в

них полимера $C_{ХТЗ} = 4-6$ мас%, соотношением УК/НН₂ на уровне 4,5-5,5 моль/моль, с добавлением в рецептуру формовочных растворов выбранного вида и количества порообразователей и пластификаторов.

Для достижения полной растворимости высокомолекулярного, сильно закристаллизованного, низкопористого хитозанового сырья в концентрированных формовочных растворах, а также повышения их структурной однородности предложена шестистадийная технология их приготовления.

Разработан модифицированный способ сухомокрого формования анизотропных нанофильтрационных хитозановых мембран с их гидротермической обработкой, обеспечивающий получение поверхностного барьерного слоя с регулируемой поровой структурой и одновременный перевод хитозана, находящегося в заготовке солевой мембраны в виде ацетата хитозана, в водонерастворимую основную химическую форму.

Полученные на основе хитозана НФ-мембраны протестированы с целью определения их пористости, удельной производительности и задерживающей способности. Установлено, что значения эксплуатационных параметров хитозановых НФ-мембран согласуются с аналогичными параметрами НФ-мембран из других полимеров.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Царьков С.М., Юшкин А.А., Волков А.В.** Нанофильтрация органических сред. Мембраны и мембранные технологии. М.: Науч. мир. 2013. С. 539-579.
2. **Дорофеева Л.И.** Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами. Томск: Издат. Томского политехн. ун-та. 2008. 111 с.
3. **Варламов В.П., Немцев С.В., Тихонов В.Е.** Хитин и хитозан: природа, получение и применения. М.: Рос. хитин. общ-во. 2010. 292 с.
4. **Отвагина К.В., Мочалова А.Е., Москвичев А.А., Сазанова Т.С., Воротынцев А.В., Воротынцев И.В.** Изучение структурных и теплофизических свойств мембранных материалов на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей. *Изв. Уфим. Науч. центра РАН*. 2018. Т. 3 Вып. 2. С. 88-94. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-2-3-88-94.
5. **Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Лебедева О.А.** Изменение надмолекулярной структуры хитозана в процессе его переработки в пленочные материалы. *Вестн. технол. ун-та*. 2020. Т. 23. № 9. С. 57-64.

REFERENCES

1. **Tsar'kov S.M., Yushkin A.A., Volkov A.V.** Nanofiltration of organic media. Membranes and membrane technologies. M.: Nauch. mir. 2013. P. 539-579 (in Russian).
2. **Dorofeeva L.I.** Separation and purification of substances by membrane, exchange and electrochemical methods. Tomsk: Izd-vo Tomsk. Polytechnic. un-ta. 2008. 111 p. (in Russian).
3. **Varlamov V.P., Nemtsev S.V., Tikhonov V.E.** Chitin and chitosan: nature, production and applications. M.: Rus. Khitin. Obshch-vo. 2010. 292 p. (in Russian).
4. **Otvagina K.V., Mochalova A.E., Moskvichev A.A., Sazanov T.S., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V.** Study of the structural and thermophysical properties of membrane materials based on copolymers of chitosan and ionic liquids. *Izv. Ufim. Nauch. Tsentra RAN*. 2018. V. 3. N. 2. P. 88-94 (in Russian). DOI: 10.31040 / 2222-8349-2018-2-3-88-94.
5. **Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Lebedeva O.A.** Changes in the supramolecular structure of chitosan during its processing into film materials. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2020. V. 23. N 9. P. 57-64 (in Russian).
6. **Skryabin K.G., Mikhailov S.N., Varlamov V.P.** Chitosan. Sat. articles. M.: Tsentr "Bioenzhineriya" RAN. 2013. 593 p. (in Russian).

6. **Скрябин К.Г., Михайлов С.Н., Варламов В.П.** Хитозан. Сб. статей. М.: Центр «Биоинженерия» РАН. 2013. 593 с.
7. **Седелкин В.М., Лебедева О.А., Суркова А.Н., Ульянова Э.Р.** Надмолекулярная структура порошкообразного высокомолекулярного хитозана, как сырья для получения фильтрационных мембран. *Изв. ВолгГТУ*. 2018. № 12. С. 72-77.
8. **Бровко О.С., Паламарчук А.А., Вальчук Н.А., Бойцова Т.А., Боголицин К.Г.** Перспективы получения новых пленочных материалов биомедицинского назначения на основе интерполимерного комплекса альгинат-хитозан. *Изв. Уфим. Науч. центра РАН*. 2018. Т. 3. Вып. 2. С. 45-49. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-2-3-45-49.
9. **Федосеева Е.Н., Алексеева М.Ф., Нистратов В.П., Смирнова П.А.** Особенности механических испытаний плёнок хитозана. *Завод. лаборатория. Диагн. матер.* 2009. Т. 75. № 7. С. 42-46.
10. **Бузинова Д.А., Абрамов А.Ю., Шиповская А.Б.** Свойства пленок из хитозана разных химических форм. *Изв. СарГУ. Нов. Сер. Сер. химии, биологии, экологии*. 2011. Т. 11. № 2. С. 31-38.
11. **Седелкин В.М., Лебедева О.А., Потехина Л.Н., Ульянова Э.Р.** Влияние модификации порошкообразного хитозана на его аморфно-кристаллические и адсорбционно-порометрические характеристики. *Сорбц. и хромат. процессы*. 2018. Т. 18. Вып. 4. С. 579-587. DOI:10.17308/sorpchrom.2018.18/566.
12. **Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Чиркова О.А., Машкова Д.А., Олейникова Е.В.** Структура и свойства полупроницаемых мембран на основе модифицированных ди-ацетатов целлюлозы. *МиМТ*. 2014. Т. 4. Вып. 2. С. 114-128. DOI: 10.1134/S2218117214020096.
13. **Свитцов А.А.** Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи Принт. 2007. 208 с.
14. **Филиппова О.Е., Корчагина Е.В.** Хитозан и его гидрофобные производные: получение и агрегация в разбавленных водных растворах. *ВМС. С. А.* 2012. Т. 54. Вып. 7. С. 1130-1152. DOI: 10.1134/S0965545X12060107.
15. **Козырева Е.В., Абрамов А.Ю., Шиповская А.Б.** Особенности физико-химических свойств растворов хитозана. *Изв. СарГУ. Нов. Сер. Сер. химии, биологии, экологии*. 2011. Т. 11. Вып. 1. С. 22 – 25.
16. **Кленин В.Н., Федусенко И.В.** Высокомолекулярные соединения: учебник для студентов хим. фак-тов. Саратов: Изд. СарГУ. 2008. 440 с.
17. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/>
18. Мембраниум: сайт АО "PM Нанотех" [Электронный ресурс]. URL: <https://membranium.com/ru/>
19. **Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Олейникова Д.Ф., Горохолинская Е.О., Лебедева О.А.** Структура и свойства ди-ацетатцеллюлозных мембран с твердыми наполнителями. *МиМТ*. 2016. Т. 6. № 1. С. 27-40. DOI: 10.1134/S2218117216010107.
20. **Царьков С.Е., Юшкин А.А., Хотимский В.С., Волков А.В.** Нанофильтрация бинарных и тройных систем на основе водно-этанольных смесей через гидрофобные ПТМСП-мембраны. *Сер. Крит. Технол. Мембраны*. 2010. Т. 45. Вып. 1. С. 22-26.
21. **Новиков В.Ю., Долгопятова Н.В., Коновалова И.Н., Кучина Ю.А.** Полиэлектролитный комплекс хитозана и хондроитина сульфата: формирование, физико-химические свойства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 60-66. DOI: 10.6060/tcct.2017602.5501.
7. **Sedelkin V.M., Lebedeva O.A., Surkova A.N., Ulyanova E.R.** Supramolecular structure of powdered high molecular weight chitosan as a raw material for the production of filtration membranes. *Izv. VolgGTU*. 2018. N 12. P. 72-77 (in Russian).
8. **Brovko O.S., Palamarchuk A.A., Valchuk N.A., Boytsova T.A., Bogolitsin K.G.** Prospects for obtaining new biomedical film materials based on the alginate-chitosan interpolymer complex. *Izv. Ufim. Nauch. Tsentra RAN*. 2018. V 3. N 2. P. 45-49 (in Russian). DOI: 10.31040/2222-8349-2018-2-3-45-49.
9. **Fedosееva E.N., Alekseeva M.F., Nistratov V.P., Smirnova P.A.** Features of mechanical testing of chitosan films. *Zavodsk. Laboratoriya. Diagn. Mater.* 2009. V. 75. N 7. P. 42-46 (in Russian).
10. **Buzinova D.A., Abramov A.Yu., Shipovskaya A.B.** Properties of Chitosan Films of Various Chemical Forms. *Izv. SarGU. Nov. Ser. Ser. Khim., Biolog. Ekolog.* 2011. V. 11. N 2. P. 31-38 (in Russian).
11. **Sedelkin V.M., Lebedeva O.A., Potekhina L.N., Ulyanova E.R.** Effect of modification of powdered chitosan on its amorphous-crystalline and adsorption-porometric characteristics. *Sorbts. Khromat. Protsessy*. 2018. V. 18. N 4. P. 579-587 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/566.
12. **Sedelkin V.M. Potekhina L.N., Chirkova O.A., Mashkova D.A., Oleinikova E.V.** Structure and properties of semipermeable membranes based on modified cellulose diacetates. *MiMT*. 2014. V. 4. N 2. P. 114-128 (in Russian). DOI: 10.1134/S2218117214020096.
13. **Svitsov A.A.** Introduction to membrane technology. M.: DeLi Print. 2007. 208 p. (in Russian).
14. **Filippova O.E., Korchagina E.V.** Chitosan and its hydrophobic derivatives: preparation and aggregation in dilute aqueous solutions. *VMS. Ser. A.* 2012.V. 54. N 7. P. 1130-1152 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965545X12060107.
15. **Kozyreva E.V., Abramov A. Yu., Shipovskaya A.B.** Features of the physicochemical properties of chitosan solution. *Izv. SarGU. Nov. Ser. Ser. Khim. Biolog Ekolog.* 2011. V. 11. N 1. P. 22 – 25 (in Russian).
16. **Klenin V.N., Fedusenko I.V.** High-molecular compounds: a textbook for students of chemistry. fact-tov. Saratov: Izd. SarGU. 2008. 440 p. (in Russian).
17. Vladipor: site of JSC STC Vladipor [Electronic resource]. URL: <http://www.vladipor.ru/> (in Russian).
18. Membranium: site of JSC "RM Nanotech" [Electronic resource]. URL: <https://membranium.com/ru/> (in Russian).
19. **Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Oleinikova D.F., Gorokholinskaya E.O., Lebedeva O.A.** Structure and properties of cellulose deacetate membranes with solid fillers. *MiMT*. 2016. V. 6. N 1. P. 27-40 (in Russian). DOI: 10.1134/S2218117216010107.
20. **Tsarkov S.E., Yushkin A.A., Khotimskiy V.S., Volkov A.V.** Nanofiltration of binary and ternary systems based on water-ethanol mixtures through hydrophobic PTMSP membranes. *Ser. Krit. Tekhnol. Membrany*. 2010. V. 45. N 1. P. 22-26 (in Russian).
21. **Novikov V.Yu., Dolgopyatova N.V., Konovalova I.N., Kuchina Yu.A.** Polyelectrolyte complex of chitosan and chondroitin sulfate: formation, physico-chemical properties. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 2. P. 60-66 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017602.5501.

Поступила в редакцию (Received) 23.11.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 22.11.2021