

ности $\alpha^* = \alpha/A_3$ и обозначения $C_0 = A_2 A_3 / A_1$ и $K_0 = A_1$, то уравнение (5) примет вид, характерный для обычных макрокинетических уравнений автокатализитического типа

$$d\alpha^*/dt = K_0 (1 + C_0 \alpha^*) (1 - \alpha^*) \quad (6)$$

Интеграл этого уравнения (для изотермического случая) находится без труда. Он имеет вид

$$\alpha^*(t) = 1 - \frac{C_0 + 1}{C_0 + e^{C_0 t}}, \quad (7)$$

где $C_0 = (C_0 + 1) A_1$. Экспериментальную проверку полученного уравнения проводили с использованием данных изотермических экспериментов по кристаллизации ПП, ПЭ и ПЭТФ [3–5].

Для этого экспериментальные данные, приводимые в оригинальных работах, были перестроены в координатах $\frac{1}{1 - \alpha^*} \cdot \frac{da^*}{dt} - \alpha^*$. Результаты

графического построения представлены на рисунке. Как видно, все экспериментальные данные для рассмотренных полимеров вплоть до весьма глубоких степеней превращения (0,85) удовлетворительно ложатся на прямую, что отвечает уравнению (6).

Таким образом, уравнение (7) призвано заменить обычное уравнение Авраами. Возможность такой замены определяется его соответствием экспериментальным данным, а целесообразность ее – предпочтительно простой дифференциальной формой уравнения (6) по сравнению с возможными способами обобщения уравнения Авраами на случай неизотермических процессов. В дальнейшем представляет интерес выяснить, насколько универсальным является способ описания кинетики кристаллизации с помощью уравнений (6) и (7), каковы его границы, и (самое главное) попытаться решить задачи, связанные с неизотермической кристаллизацией, с помощью совместного рассмотрения общего уравнения (6) и уравнения теплопроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Столин А. М., Малкин А. Я., Мержанов А. Г. Успехи химии, 1979, т. 18, вып. 8, с. 1492.
2. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров/Под ред. Френкеля С. Я. М.: Химия, 1966, с. 387.
3. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 403.
4. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 395.
5. Hartley F. D., Lord F. W., Morgan L. B. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 1954, v. 247, p. 23.

Институт механики сплошных сред АН СССР
Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
6.V.1981

УДК 541.64:547.995.12

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА СОРБЦИОННЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТИНА И ХИТОЗАНА

*Марьин А. П., Феофилова Е. П., Генин Я. В.,
Шляпников Ю. А., Писаревская И. В.*

Хитин является природным линейным полимером, мономерные звенья которого имеют структуру N-ацетил-D-глюказамина. Хитин входит в состав твердого покрова ракообразных, содержится в клеточных стенках грибов и некоторых водорослей.

Хитин и его деацетилированная форма — хитозан — привлекают внимание широкого круга исследователей. Они способны избирательно сорбировать ионы металлов и некоторые органические вещества, имеют высокие прочностные характеристики и в ряде случаев могут конкурировать с целлюлозой [1]. Хитин является сравнительно термостойким полимером, однако уступает по стабильности целлюлозе [2].

В последнее время для получения хитина наряду с традиционными источниками (панцири ракообразных) начинают использовать микроскопические грибы [3]. Хитин и хитозан, полученные из разных природных источников, различаются по молекулярной массе и кристалличности, по наличию примесей. Например, хитин лангустов имеет меньшую характеристику.

Степень кристалличности хитина, хитозана различного происхождения и целлюлозы

Вещество	Кристалличность, %	Вещество	Кристалличность, %
Хитин		Хитозан	
Cancer magister	55–60	Cancer magister	35–45
Agaricus bisporus	50	Asp. niger	20
Еуфаузид	40	B. trispora	15–20
Asp. niger	20–30	Еуфаузид	0
Blakeslea trispora	15–20	Целлюлоза	60–70
Absidia coerulea	15–20		

ристическую вязкость, чем хитин раков и крабов [4]. Между хитином грибов и крабов имеются различия в содержании глюкозамина, N-ацетилов, безазотистых полисахаридов [5]. Однако данные о влиянии на сорбционные и термические свойства этих полимеров изменений в химическом составе и физической структуре в литературе практически отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение сорбционных и термических свойств хитина и хитозана, полученных из ракообразных и некоторых грибов, сильно отличающихся по своей кристалличности.

В работе использовали хитин, выделенный из панцирей краба *Cancer magister*, из зоопланктона еуфаузид, из плодовых тел шампиньона *Agaricus bisporus* и из клеточной стенки микроскопических грибов, принадлежащих к семействам *Aspergillaceae* (*Asp. niger*), *Choanephoraceae* (*Blakeslea trispora*) и *Mucoraceae* (*Absidia coerulea*) по методу [3], хитозан, полученный из соответствующих образцов хитина обработкой щелочью [6]. В сравнительных опытах использовали целлюлозу «Watman» без специальной очистки.

Кристалличность образцов определяли рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-І с Cu $K\alpha$ -излучением по стандартной методике [1]. Значения величины кристалличности хитина, хитозана и целлюлозы, используемых в работе, приведены в таблице.

Для изучения сорбции воды и спирта образцы выдерживали в атмосфере насыщенных паров этих веществ в термостатированной ячейке в течение суток. Концентрацию воды в полимере определяли хроматографически [8], спирта — весовым методом. Сорбцию фенола и лизоцима из водных растворов, содержащих эти вещества, изучали, используя УФ-спектрофотометр. Кинетику термоокислительной деструкции хитина и хитозана изучали в колпачковом реакторе [8] при 220° в атмосфере воздуха, при этом регистрировали образование воды.

На рис. 1 показана кинетика образования воды в ходе окислительной деструкции образцов хитина и хитозана различного происхождения в сравнении с целлюлозой. Из рисунка видно, что кинетические кривые деструкции хитина, хитозана и целлюлозы качественно идентичны друг другу (окисление начинается без заметного периода индукции, скорость выделения воды максимальна в начале реакции, а затем быстро уменьшается до постоянной величины). Все образцы хитина и хитозана окисляются быстрее целлюлозы.

Среди исследованных образцов хитина наиболее стабильным является хитин крабов, имеющий высокую степень кристалличности (55–60%),

наименее стабильным — хитин, выделенный из грибов *A. coerulea* (кристалличность 15—20%). Начальные скорости деструкции этих образцов различаются в 9 раз, а скорости на глубоких стадиях в 3 раза.

Аналогичное влияние кристалличности полимера на его окисление наблюдается в случае хитозана. Как видно из рис. 1, наиболее стабильным по отношению к кислороду является хитозан крабов, имеющий высокую кристалличность. Хитозан еуфаузид, являющийся полностью аморфным полимером, окисляется значительно быстрее (скорости окисления в начале реакции и на глубоких стадиях окисления различаются соответственно в 5,4 и 1,8 раза).

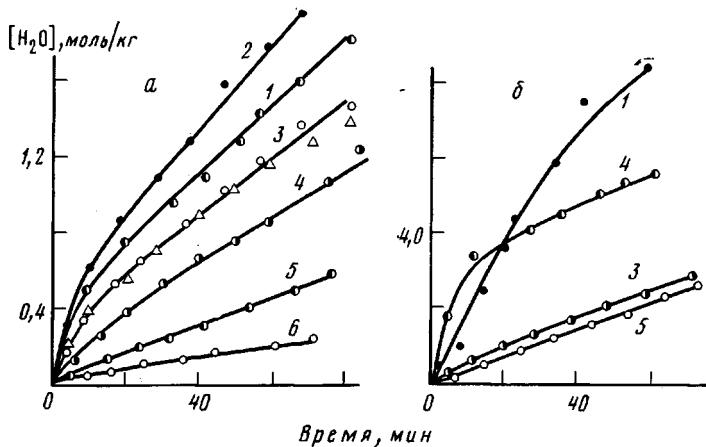


Рис. 1. Кинетика выделения воды в ходе окислительной деструкции хитина (a) и хитозана (b): 1 — еуфаузид, 2 — *A. coerulea*, 3 — *B. trispora* и *A. bisporus*, 4 — *Asp. niger*, 5 — хитин и хитозан крабов, 6 — целлюлоза; воздух, 220°

Скорость окисления образцов хитозана больше скорости окисления соответствующих образцов хитина. Так, скорость окисления образцов хитозана, полученных из грибов *Asp. niger* и *B. trispora*, соответственно в 3 и 6 раз больше скорости деструкции образцов хитина с той же величиной кристалличности. Более низкая стабильность хитозана, содержащего аминогруппы NH_2 вместо ацетамидных групп $NHCOCH_3$, объясняется большей легкостью гомолитического разрыва $N-H$ -связи в аминогруппе хитозана.

Хитин и хитозан — биополимеры, в которых кристаллические области с плотной упаковкой звеньев, связанных водородными связями, чередуются с неупорядоченными аморфными областями. Благодаря высокой упорядоченности фрагментов макромолекул в кристаллических участках последние практически непроницаемы для низкомолекулярных веществ, в том числе и для кислорода. Низкомолекулярные вещества преимущественно растворяются в аморфных участках. Одновременно жесткая матрица препятствует образованию оптимальной конфигурации активированного комплекса реакции, ведущей к распаду макромолекулы, благодаря чему кристаллические участки должны быть более стабильны по отношению к термической деструкции, чем аморфные [9]. Поэтому образцы хитина и хитозана, имеющие высокую кристалличность (следовательно, большой объем упорядоченного вещества), окисляются медленнее по сравнению с образцами с меньшей кристалличностью.

На рис. 2 показана зависимость скорости выделения воды на начальной и глубокой стадиях окисления от степени кристалличности хитина и хитозана. Из рисунка видно, что для глубокой стадии скорость деструкции в первом приближении пропорциональна содержанию в нем аморфного вещества. Для начальной стадии тенденция роста скорости с увеличением

содержания аморфного вещества проявляется менее четко. По-видимому, это связано с влиянием примесей, ускоряющих деструкцию полимера.

Хитин и хитозан гигроскопичны и сорбируют большие количества воды, составляющие 18–30% на 1 кг сухого веса. Можно считать, что одно мономерное звено, находящееся в аморфной фазе, сорбирует в среднем три —

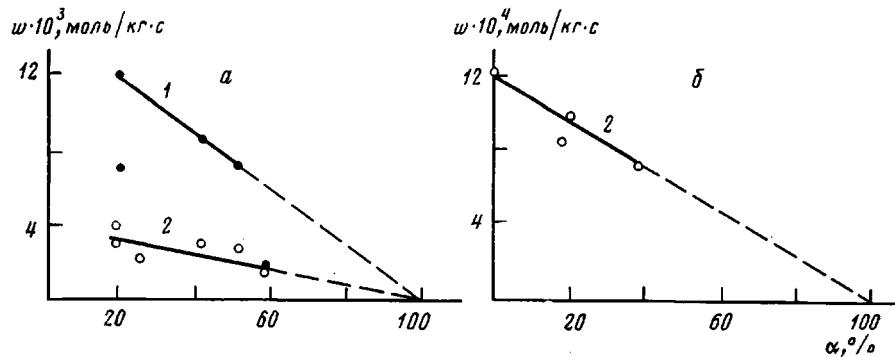


Рис. 2. Зависимость начальной скорости (1) и скорости окисления на глубокой стадии (2) хитина (а) и хитозана (б) от степени кристалличности

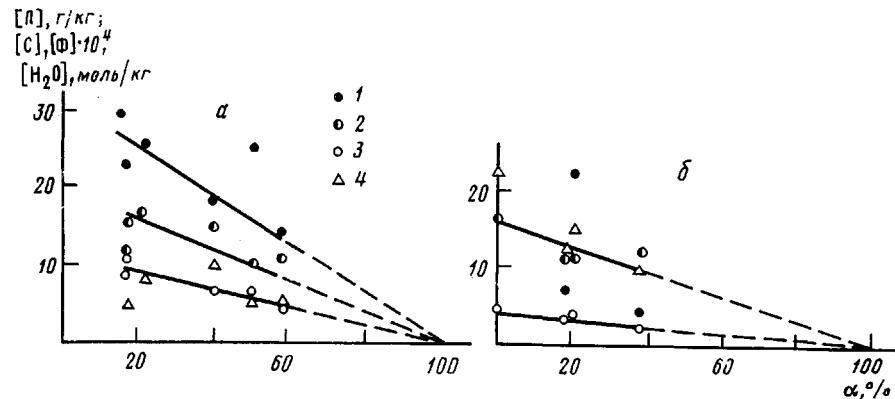


Рис. 3. Зависимость растворимости лизоцима (Л) (1), воды (2), спирта (С) (3) и фенола (Φ) (4) от степени кристалличности хитина (а) и хитозана (б). Концентрации лизоцима и фенола в исходных растворах – соответственно 0,24% (фосфатный буфер, pH 6,86) и 0,0068% (дистиллированная вода); 18–20°

пять молекул воды. Вода сорбируется обратимо и удаляется при нагревании до 100–120°. Наибольшее количество воды сорбируют образцы хитина, имеющие небольшую степень кристалличности (хитин Asp. niger и B. trisporus), несколько меньше воды сорбируют образцы хитина крабов и A. bisporus, степень кристалличности которых высока.

Хитин сорбирует также пары спирта. Число молей спирта, сорбируемого на 1 кг хитина, в 1,5–2 раза меньше, чем воды, однако благодаря высокой ММ спирта сорбционная емкость хитина для спирта, выраженная в вес. %, превышает сорбционную емкость для воды.

Хитозан сорбирует почти столько же воды, сколько и хитин, а спирта меньше, чем хитин того же происхождения. С другой стороны, хитозан сорбирует больше фенола, чем хитин. Это объясняется тем, что фенол, обладая слабо выраженным кислотными свойствами, имеет большое сродство к хитозану, содержащему аминогруппы NH_2 .

Все образцы хитозана сорбируют меньше лизоцима, чем соответствующие образцы хитина. Растворимость лизоцима в хитозане евфаузид и в хитозане грибов Asp. niger близка к растворимости лизоцима в образцах хитина того же происхождения.

Как видно из рис. 3, наблюдается качественная корреляция между сорбционной емкостью хитина и хитозана (по отношению к воде, спирту, фенолу и лизоциму) и кристалличностью. Некоторые отклонения от прямолинейной зависимости, возможно, связаны с тем, что сорбционная емкость этих полимеров зависит не только от объема аморфной фазы, но и от внутреннего строения самих аморфных участков.

Таким образом, можно оценить окислительную стабильность и сорбционную емкость хитина и хитозана на основании степени кристалличности этих полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mazzarelli R. A. *A. Chitin*. Pergamon Press, 1977, p. 305.
2. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 589.
3. Феофилова Е. П. Дис. на соискание уч. ст. доктора биологических наук, М.: Ин-т микробиологии АН СССР, 1977.
4. Нето Акоста О. М., Энрикес Родригес Р. Д., Витовская Г. А., Елинов Н. П. Прикл. биохимия и микробиология, 1977, т. 13, вып. 5, с. 782.
5. Феофилова Е. П., Терешина В. М., Иванова Н. И., Генин Я. В., Гопенгауз Ф. Л. Прикладная биохимия и микробиология, 1980, т. 16, вып. 3, с. 377.
6. Mazzarelli R. A. *Natural Helatin Polymers*. Pergamon Press, 1973, p. 45.
7. Мартынов М. А., Вылегжанова К. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 5.
8. Кирюшин С. Г., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1428.
9. Серенкова Н. А., Шляпников Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 1, с. 919.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

Институт микробиологии АН СССР

12.V.1981

Институт элементоорганических

соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

УДК 541.64:539.199

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ

Гриевцов А. Г., Мазо М. А.

Известно несколько подходов к описанию физической кинетики системы, содержащей макромолекулу [1, 2]. Однако традиционными подходами удалось исследовать лишь некоторые упрощенные модели (например, модель Рауза). Вычисление коэффициентов физической кинетики для более реалистических моделей полимерных цепей из первых принципов (т. е. по молекулярным данным) потребовало разработки и применения методов численного моделирования — методов Монте-Карло [3] и молекулярной динамики [4].

Молекулярно-динамическое моделирование позволяет исследовать локальные (относящиеся к отдельным узлам или звеньям) динамические характеристики полимеров, их растворов и олигомеров [5—7]. В данном сообщении приводятся результаты молекулярно-динамического изучения зависимости от температуры локальной подвижности узлов цепных молекул с жесткими геометрическими связями и молекул растворителя, тождественных мономерам.

Рассматриваются три девятизвенных цепочки (10 одинаковых мономеров) в расплаве из 170 таких же мономеров, находящихся в кубической ячейке с ребром $L \approx 22,19 \text{ \AA}$ и с периодическими граничными условиями. Все мономеры, за исключением соседних вдоль цепи, взаимодействуют