

УДК 541.64:535.557:547 (292+995)

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ВЯЗКОСТЬ  
РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ  
ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛЕ**

*Любина С. Я., Стрелина И. А., Нудьга Л. А.,  
Плиско Е. А., Богатова И. Н.*

Методами вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке исследовали растворы хитозана при варьировании ионной силы  $I$  раствора. ММ исследованных образцов составляют  $1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ . В изоионных растворах наблюдается линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации хитозана в 100-кратном интервале значений  $I$ . Характеристическая вязкость является линейной функцией  $I^{-0.5}$ . Разворачивание молекулярной цепи при полиэлектrolитном набухании приводит к увеличению оптической анизотропии сегмента в 2-3 раза, что объясняется увеличением длины сегмента Куна. В исследованных растворах макромолекулы хитозана имеют конформацию набухшего клубка, размеры и жесткость которого определяются величиной  $I$ .

Немногочисленные данные [1-6] по свойствам хитозана в растворах весьма противоречивы. Поэтому многие вопросы, связанные со структурой молекул хитозана (такие, как их конформация и жесткость), являются дискуссионными. Оптическая анизотропия, весьма чувствительная к конформации макромолекул, для хитозана вообще не исследовалась.

Цель данной работы — исследование оптических и гидродинамических свойств молекул хитозана в широком интервале значений ММ при варьировании ионной силы  $I_0$  растворителя.

Хитозан получали дезацетилированием хитина камчатского краба при обработке 49% NaOH в токе инертного газа при нагревании. Хитин предварительно измельчали до размера частиц 3 мм. После дезацетилирования хитозан отмывали от щелочи, обезвоживали ацетоном и сушили под вакуумом. Условия синтеза и некоторые характеристики получаемых образцов приведены в табл. 1. Фракционирование хитозана проводили методом дробного осаждения [2]. Изучали растворы хитозана в разбавленных уксусной и соляной кислотах при различной величине  $I_0$ . Для измерения при  $I_0 \leq 0,01$  использовали только свежеприготовленные растворы, при  $I_0 > 0,01$  растворы стабильны во времени.

По методике, описанной в работе [7], измеряли величины двойного лучепреломления в потоке  $\Delta n$  и углы ориентации  $\alpha$  в зависимости от градиента скорости  $g$  и концентрации раствора  $c$ . Использовали титановый динамооптиметр с высотой ротора 0,09 м, величиной зазора между ротором и статором  $6 \cdot 10^{-4}$  м. Растворы хитозана обладают положительным по знаку двойным лучепреломлением в потоке. Зависимость величины  $\Delta n$  от  $g$  линейна. Как показал эксперимент, имеет место постоянство удельной анизотропии  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  ( $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и растворителя соответственно) при изменении концентрации хитозана и разных значениях ионной силы раствора  $I$ . Величины  $[n]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0} \{\Delta n/g(\eta - \eta_0)\}$  при  $g \rightarrow 0$  и  $c \rightarrow 0$  приведены в табл. 1 и 2.

Для ХАН-1 и ХАН-2 измерены углы ориентации  $\alpha$  в зависимости от  $g$ . При этом было найдено, что угол  $\alpha$  линейно убывает на 3-8° с ростом  $g$  до 200-1300 с<sup>-1</sup>. Это дает возможность определить начальные наклоны зависимости  $\chi = f(g)$  ( $\chi = 45^\circ - \alpha$ ) для каждой концентрации хитозана. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости начальных наклонов  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ . Экстраполяция этих графиков к  $c \rightarrow 0$  позволяет определять характеристические углы ориентации  $[\chi/g] = \lim_{g \rightarrow 0} (\chi/g)$

при варьировании величины  $I$ . Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда с временами истечения растворителя 70-80 с. Для всех образцов изучали зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  от концентрации  $c$  хитозана при варьировании концентрации кислот  $c_H$  и концентрации  $c_S$  соли NaCl (рис. 2).

ММ исследованных образцов хитозана вычисляли по экспериментальным зна-

Таблица 1

Условия получения, обозначения и характеристики образцов хитозана (ХАН)

Образец	Условия получения			N <sub>амин</sub> , %	γ	[η]·10 <sup>3</sup> , м <sup>2</sup> /кг	M <sub>[η]</sub> ·10 <sup>-3</sup>	I=0,1 M	
	среда	T°	время, мин					[η]·10, м <sup>2</sup> /кг	[η] <sup>0</sup> ·10 <sup>3</sup> [η]
ХАН-1 **	Аргон	140	20	6,38	0,78	10,5	5,4	15,5	48,7
ХАН-2	Азот	140	60	6,37	0,78	3,5	1,2	4,0	46,0
ХАН-3	Аргон	140	60	7,60	0,89	3,2	1,01	3,6	49,6
ХАН-4 ***	Азот	180	60	7,22	0,85	1,1	0,225	1,3	49,0
ХАН-2 II	—	—	—	—	0,78	3,25	1,04	3,7	45,6
ХАН-2 III	—	—	—	—	0,78	2,85	0,861	3,2	47,5
ХАН-2 V	—	—	—	—	0,78	1,42	0,323	1,6	47,5
ХАН-2 VI	—	—	—	—	0,78	0,65	0,107	0,7	42,0

\* В 0,35 M CH<sub>3</sub>COOH+0,5 M NaCl.

\*\* Хитин предварительно пересаждали из 85%-ной фосфорной кислоты.

\*\*\* Деацетилирование проводили при мольном соотношении NaOH : H<sub>2</sub>O=4 : 1.

Примечание. II, III, V, VI — фракции образца ХАН-2; γ — степень деацетилирования.

Таблица 2

Некоторые характеристики растворов хитозана в 0,35 M CH<sub>3</sub>COOH + NaCl при различных значениях ионной силы I раствора

I, моль/л	ХАН-1					ХАН-2	
	[η]·10, м <sup>2</sup> /кг	[η] <sup>0</sup> ·10 <sup>3</sup> [η]	[χ/г]·10 <sup>5</sup>	[κ/г]·10 <sup>5</sup> [ρ]	G	[η]·10, м <sup>2</sup> /кг	[η] <sup>0</sup> ·10 <sup>3</sup> [η]
0,0036	35,0	120	24	6,9	0,29	—	—
0,0046	—	—	—	—	—	11,7	66
0,0126	25,5	78	17,5	6,9	0,29	7,7	52
0,0526	17,5	55	—	—	—	5,1	—
0,1026	15,5	49	—	—	—	4,0	46
0,50	10,5	46	7,3	7,0	0,31	3,1	—

I, моль/л	ХАН-3				ХАН-4		
	[η]·10, м <sup>2</sup> /кг	[η] <sup>0</sup> ·10 <sup>3</sup> [η]	[χ/г]·10 <sup>5</sup> [г]	[κ/г]·10 <sup>5</sup> [η]	G	[η]·10, м <sup>2</sup> /кг	[η] <sup>0</sup> ·10 <sup>3</sup> [η]
0,0036	—	—	—	—	—	—	—
0,0046	8,2	7,2	2,4	2,9	0,70	—	—
0,0126	6,7	63	2,0	3,0	0,74	1,9	—
0,0526	4,8	52	1,2	2,5	0,61	—	—
0,1026	3,6	49	1,0	2,8	0,67	1,4	49
0,50	3,2	46	—	—	—	1,1	49

чениям [η] (в 0,2 M CH<sub>3</sub>COOH+0,1 M NaCl+4 M мочевины) по эмпирической формуле Музарелли [4] [η]=8,93·10<sup>-4</sup>·M<sup>0,71</sup>.

Результаты определенных ММ исследованных образцов приведены в табл. 1.

**Гидродинамические свойства макромолекул хитозана.** Анализ полученных экспериментальных данных по зависимости η<sub>sp</sub>/c от c при варьировании c<sub>H</sub> показал, что для раствора хитозана в соляной кислоте (0,1 M ≤ c<sub>H</sub> ≤ 0,3 M) η<sub>sp</sub>/c является линейной функцией c (рис. 2, а) в отличие от соответствующей зависимости для раствора хитозана в уксусной кислоте (0,1 M ≤ c<sub>H</sub> ≤ 2 M). Вариация величины c<sub>S</sub> растворов хитозана в 0,35 M CH<sub>3</sub>COOH также приводит к нелинейности зависимости η<sub>sp</sub>/c от c при c<sub>S</sub> ≤ 0,01 M (рис. 2, б).

Наблюдаемый характер зависимости η<sub>sp</sub>/c от c объясняется тем, что, во-первых, хитозан — слабое полиоснование [3, 4], степень протонирования молекул которого увеличивается с уменьшением концентрации хитозана, во-вторых, уксусная кислота — слабый электролит (рK<sub>a</sub> 4,76) и уве-

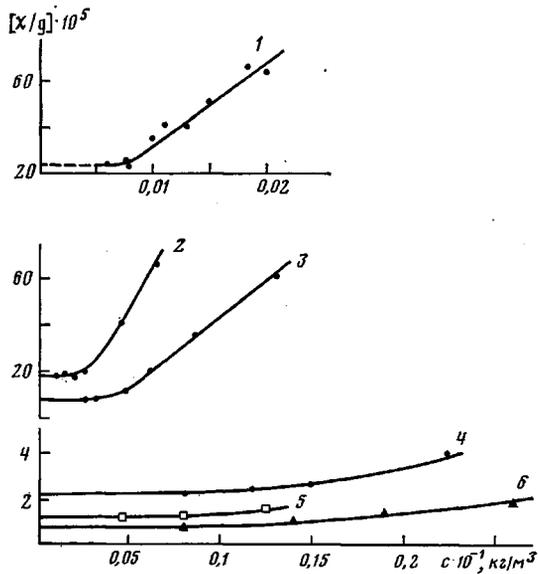


Рис. 1. Зависимость начального наклона  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$  от концентрации хитозана для образцов ХАН-1 (1-3) и ХАН-3 (4-6) в растворах 0,35 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$  при  $I = 0,0036$  (1); 0,0126 (2); 0,50 (3); 0,0126 (4); 0,0526 (5) и 0,102 М (6)

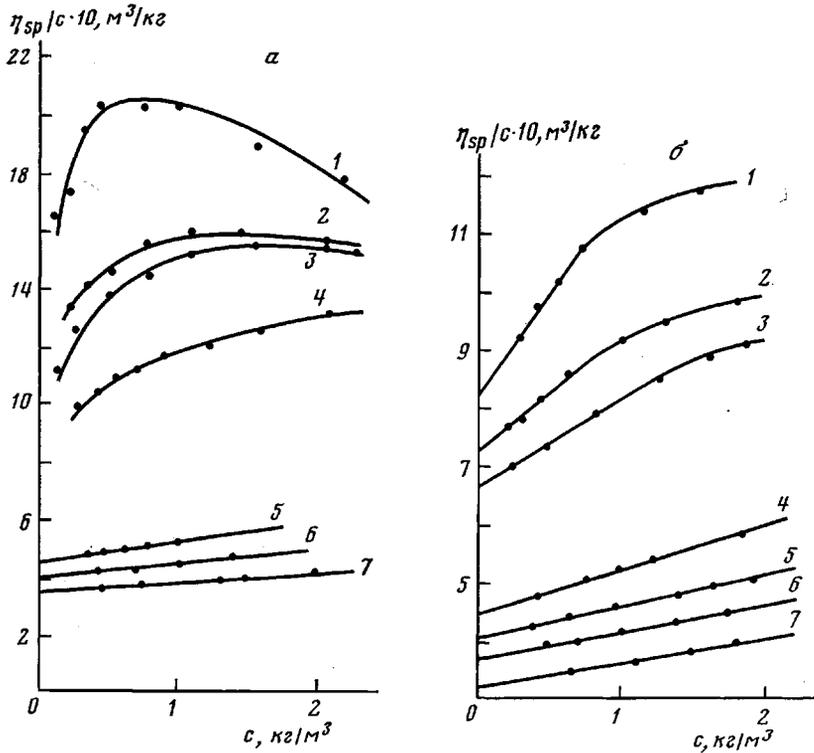


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{sp}/c$  от концентрации  $c$  ХАН-2 в растворах уксусной (1-4) и соляной кислот (5-7) (а), а также в растворе уксусной кислоты с добавкой  $\text{NaCl}$  (б). а:  $c_{\text{H}} = 0,1$  (1, 6); 0,35 (2); 0,5 (3); 2,0 (4); 0,05 (5) и 0,3 моль/л (7); б:  $[\text{NaCl}] = 0,0002$  (1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,05 (4); 0,1 (5) и 0,5 моль/л (7). б -  $\text{NaCl}$  (0,01 моль/л) + мочевина (4,0 моль/л)

личение ее концентрации в растворе приводит к незначительному увеличению концентрации ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Поэтому полиэлектролитный эффект выражен как при  $c_{\text{H}} = 0,1$  М ( $I_0 = 1,4 \cdot 10^{-3}$  М, рис. 2, а, кривая 1), так и при  $c_{\text{H}} = 2$  М ( $I_0 = 6,1 \cdot 10^{-3}$  М, рис. 2, а, кривая 4) вследствие неполного экранирования электростатического взаимодействия ионизованных групп хи-

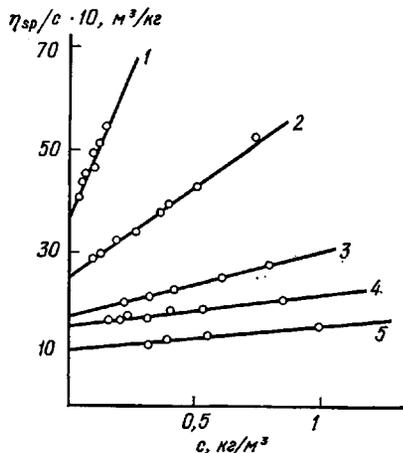


Рис. 3

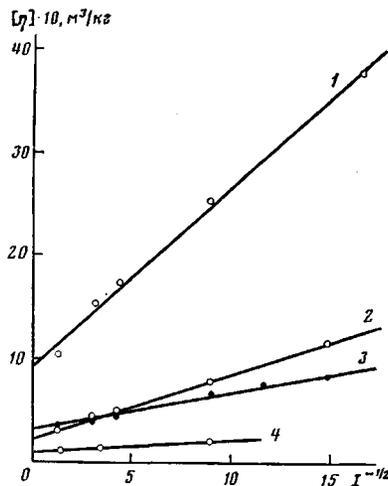


Рис. 4

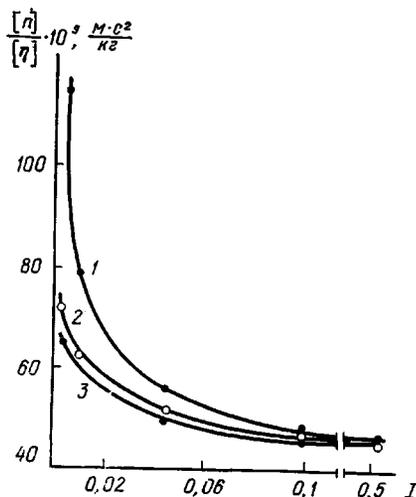


Рис. 5

Рис. 3. Зависимости  $\eta_{sp}/c$  от концентрации  $c$  образца XAN-1 для изоионных растворов  $0,35 M$   $CH_3COOH+NaCl$  при  $I=0,0036$  (1);  $0,0126$  (2);  $0,0526$  (3);  $0,103$  (4);  $0,503 M$  (5)

Рис. 4. Зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  образцов хитозана от  $I^{-1/2}$ . Разбавление изоионное. Здесь и на рис. 5 цифры у кривых — номера образцов XAN в табл. 1

Рис. 5. Зависимости приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  растворов хитозана в  $0,35 M$   $CH_3COOH+NaCl$  от ионной силы раствора  $I$

тозана. Размеры макроионов хитозана в растворе  $2 M$   $CH_3COOH$  значительно больше размеров незаряженных молекул хитозана.

Ионная сила раствора  $I$ , равная сумме ионных сил растворителя и полимера, не сохраняется постоянной при разбавлении раствора, что приводит к сложной зависимости  $\eta_{sp}/c$  от  $c$ , особенно при малых значениях  $I_0$ .

Увеличение  $I_0$  до  $0,05-0,3 M$  в растворе такого сильного электролита, как  $HCl$ , приводит к экранированию электростатического взаимодействия и уменьшению размеров полииона, а следовательно, к уменьшению  $\eta_{sp}/c$  (рис. 2, а, кривые 5-7).

При растворении хитозана в  $0,3 M$   $HCl$  (рис. 2, а, кривая 7) или при добавлении  $0,5 M$   $NaCl$  к раствору хитозана в  $0,35 M$   $CH_3COOH$  (рис. 2, б, кривая 7) достигаются условия, близкие к  $\theta$ -условиям. В пользу этого соображения свидетельствует наблюдаемое выпадение хитозана из раствора при более высоких концентрациях  $NaCl$  и отсутствие растворимости хитозана при концентрации  $HCl$  выше  $0,3 M$ .

Ход кривых 1-4 на рис. 2, а и 1-3 на рис. 2, б убедительно показывает сложность экстраполяции  $\eta_{sp}/c$  к  $c \rightarrow 0$  при малых значениях  $I_0$ . Для получения корректных величин  $[\eta]$  в широком интервале значения  $I_0$  применяли метод изоионного разбавления [8, 9].

На рис. 3 приведена зависимость  $\eta_{sp}/c$  от  $c$  для образца XAN-1, полученная методом изоионного разбавления. Линейность зависимости даже при  $I=0,0036 M$  свидетельствует о сохранении размеров и формы поли-

иона постоянными при разбавлении раствора. Аналогичные зависимости  $\eta_{sp}/c$  от  $c$  получили для всех исследованных образцов хитозана.

Из теории растворов полиэлектролитов [10, 11] следует, что  $[\eta]$  должна быть линейной функцией  $I^{-0,5}$ . Из рассмотрения рис. 4 видно, что для хитозана в 100-кратном интервале изменения величины  $I$  экспериментальная зависимость  $[\eta]$  от  $I^{-0,5}$  хорошо аппроксимируется прямой линией; при этом для всех прямых отношение наклона к величине  $[\eta]$  при  $I=0,1 M$  практически совпадают и равны  $0,12 \pm 0,1$ . Эта величина хорошо согласуется с лит. данными [10] для ионогенных полисахаридов.

Известно [12, 13], что макромолекулы целлюлозы, ее производных и других полисахаридов обладают значительной равновесной жесткостью (величина сегмента Куна  $A$  лежит в интервале 100–260 Å).

Можно предположить, что при большой ионной силе раствора величина  $A$  для молекул хитозана тоже лежит в этом интервале. Электростатическое взаимодействие ионогенных групп макромолекул хитозана может привести к повышению скелетной жесткости цепи, что должно вызвать увеличение размеров полиионов и, следовательно, увеличение  $[\eta]$ . Действительно, при уменьшении  $I$  от 0,5 до 0,004  $M$  величина  $[\eta]$  для исследованных образцов хитозана растет примерно в 3–4 раза. Однако только по экспериментальной зависимости  $[\eta]$  от  $I$  нельзя судить об изменении жесткости макроиона при варьировании величины  $I$ . Такую возможность дает изучение оптической анизотропии хитозана.

**Оптические свойства макромолекул хитозана.** Исследование углов ориентации  $\alpha$  двойного лучепреломления в потоке растворов хитозана показало, что хитозан образует молекулярно-дисперсные растворы в разбавленных растворах соляной и уксусной кислот. При иононом разбавлении зависимость начального наклона  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$  от концентрации хитозана (рис. 1) имеет такой же вид, как и для неионогенных полимеров [7, 13]. Из рис. 1 и табл. 2 видно, что  $[\chi/g]$ , как и значение  $[\eta]$ , растет при уменьшении величины  $I$ . Однако отношение  $[\chi/g]/[\eta]$  практически не меняется при варьировании ионной силы. Этот факт свидетельствует о том, что, во-первых, разбавление растворов хитозана проведено действительно иононным способом, а во-вторых, что конформация макроиона хитозана (конформация набухшего клубка) не меняется при изменении величины  $I$ .

Как известно, теория приводит к соотношению [12]

$$[\chi/g] = G \frac{\eta_0 [\eta] M}{RT},$$

где  $G$  — коэффициент, величина которого зависит от конформации макромолекулы и ее протеканности. Значения коэффициента  $G$ , вычисленные по этой формуле и по экспериментальным значениям  $[\chi/g]$ , приведены в табл. 2. Для образцов ХАН-1 и ХАН-3 величины  $G$  в пределах погрешности эксперимента не зависят от ионной силы раствора и по порядку величины находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями  $G$  для неионогенных полимеров.

Для неионизованных производных целлюлозы величина анизотропии макроформы  $[\eta]$ , [12] мала по сравнению с анизотропией микроформы. При полиэлектролитном набухании величина  $[\eta]$  становится еще меньше. Отсутствие концентрационной зависимости величины  $\Delta n/[g(\eta - \eta_0)]$  также свидетельствует о незначительном вкладе анизотропии макроформы. Измерения показали, что в исследованном интервале ММ при  $I=0,1 M$  величина  $[\eta]/[\eta]$  не зависит от ММ, следовательно, оптические характеристики молекул хитозана соответствуют свойствам гауссовых цепей [7]. В этих условиях справедлива формула

$$\frac{[\eta]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2),$$

где  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  — полная разность поляризуемостей сегмента,  $n$  — показатель преломления растворителя. Подставляя в эту формулу эксперимен-

тальные значения  $[\eta]/[\eta] = 49 \cdot 10^{-9}$ , получили величину  $\alpha_1 - \alpha_2 = 670 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$  для хитозана в  $0,35 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ M NaCl}$ .

Из рассмотрения рис. 5 и табл. 2 видно, что величина  $[\eta]/[\eta]$ , а следовательно, и оптическая анизотропия сегмента  $\alpha_1 - \alpha_2$  увеличивается в  $\sim 2$  раза с уменьшением  $I$ . Очевидно [14, 15], что возрастание оптической анизотропии сегмента является следствием разворачивания молекулярной цепи хитозана при его полиэлектролитном набухании. В работе [15] на примере сернокислых эфиров целлюлозы показано, что возрастание  $\alpha_1 - \alpha_2$  при уменьшении  $I$  вызвано пропорциональным возрастанием длины сегмента  $A$ . Полагая, что и в данном случае механизм изменения  $\alpha_1 - \alpha_2$  тот же самый, мы получили, что изменение  $I$  от 0,5 до 0,004  $M$  сопровождается увеличением длины сегмента  $A$  в  $\sim 2-3$  раза. Полученные экспериментальные данные по зависимости величин  $[\eta]$  и  $\alpha_1 - \alpha_2$  от ионной силы раствора  $I$  показали, что электростатическое взаимодействие заряженных сегментов увеличивает длину сегмента и в тем большей степени, чем меньше величина  $I$ . Таким образом, в разбавленных растворах соляной и уксусной кислот с добавками нейтральной соли макромолекулы хитозана находятся в конформации набухшего клубка (гауссова при  $I \geq 0,1 \text{ M}$ ), размеры которого для данной молекулярной массы определяются величиной ионной силы раствора. Следовательно, гидродинамические и оптические свойства макромолекул хитозана подчиняются общим закономерностям [10, 14, 15], характерным для полиионов. Утверждение о том, что «макромолекулы хитозана находятся в растворе в виде уплотненных внутримолекулярными водородными связями глобул» [6], противоречит нашим экспериментальным данным.

Авторы выражают благодарность В. Н. Цветкову за интерес к работе и полезную дискуссию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Плиско Е. А., Нудьга Л. А., Данилов С. Н. Успехи химии, 1977, т. 46, № 8, с. 1470.
2. Нудьга Л. А., Плиско Е. А., Данилов С. Н. Ж. прикл. химии, 1978, т. 41, № 11, с. 2555.
3. Нудьга Л. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Л.: ИВС АН СССР, 1979.
4. Muzzarelli R. A. Chitin. N. Y.: Pergamon Press, 1977.
5. Гамзагаде А. И., Скляр А. М., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 594.
6. Беркович А. А., Тимофеева Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1834.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура микромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, гл. 7, 8.
8. Pals D., Hermans J. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 6, p. 733.
9. Terayama H., Wall F. J. Polymer Sci., 1955, v. 16, № 82, p. 357.
10. Smidsred O., Hang A. Biopolymers, 1971, v. 10, № 7, p. 1213.
11. Rice S. A., Nagasawa M. Polyelectrolyte Solutions. N. Y.: Acad. Press, 1961.
12. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1674.
13. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 95.
14. Цветков В. Н., Любина С. Я., Бычкова В. Е., Стрелина И. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 5, с. 846.
15. Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Крунчак М. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 3, с. 685.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19.I.1982

#### FLOW BIREFRINGENCE AND VISCOSITY OF CHITOZANE SOLUTIONS IN ACETIC ACID AT VARIOUS IONIC POWER

*Lyubina S. Ya., Strelina I. A., Nud'ga L. A.,  
Plisko Ye. A., Bogatova I. N.*

#### Summary

The solutions of chitozane samples with MM ranged from  $1 \cdot 10^4$  to  $5 \cdot 10^5$  have been studied by viscometry and flow birefringence methods at variation of ionic power  $I$  of the solution. In isoionic solutions the linear dependence of reduced viscosity on the concentration of chitozane is observed in the 100-fold range of  $I$  values. The intrinsic viscosity is a linear function of  $I^{-0.5}$ . Unfolding of molecular chain during polyelectrolyte swelling results in 2-3-fold increase of optical anisotropy of the segment related with increasing of the length of the Kuhn segment. In solutions under study chitozane macromolecules have the conformation of the swelled coil with dimensions and rigidity dependent on the  $I$  value.