

ПЭГ – бензол величина  $f$  монотонно растет с увеличением доли растворителя, что эквивалентно уменьшению длины сегмента. Таким образом, для расплава ПЭГ и небольших его содержаний в бензольном растворе  $V_{22} > V_{21}$ . Отношение  $\alpha/\beta$  для полимеров обычно в 1,5–2 раза больше, чем в низкомолекулярных органических жидкостях [11, 12].  $T_{c2}$  для ПЭГ равна ~200 К, для бензола  $T_{c1} \leq 100$  К [6]. Подстановка указанных величин в формулы (3) и (4) и сравнение их показывает, что  $E_{h,c2}$  в 2–3 раза больше  $E_{h,c1}$ . Энергия отрыва сегмента ПЭГ в его полярном расплаве должна превышать  $E_e$  ПЭГ в слабоконцентрированном неполярном бензольном растворе.

Подстановка полученных значений в соотношение (2) позволяет утверждать, что величина  $E_D$  ПЭГ при  $\varphi_2 \approx 0,2$  должна быть в ~2–3 раза меньше, чем в расплаве ( $\varphi_2 = 1,0$ ), что и наблюдается на рис. 2 (кривая 4).

Проследим за концентрационной зависимостью  $E_D$ . В области концентраций, где  $\varphi_2$  меняется от 1,0 до 0,2, величина  $E_{h,e}$ , как следует из уравнений (3) и (4), должна монотонно уменьшаться, как, по-видимому, и  $E_e$ . Зависимость  $T_c$  от содержания растворителя носит обычно более сложный характер: при  $\varphi_2 \approx 0 - 0,4$  температура стеклования резко уменьшается с увеличением доли растворителя, а при  $\varphi_2 \approx 0,4$  практически не зависит от  $\varphi_2$ . Ход экспериментально наблюдаемой зависимости  $E_D(\varphi_2)$  практически повторяет кривую  $T_c(\varphi_2)$ , поскольку вклады всех трех слагаемых уравнения (2) в  $E_D$  одинаковы по величине.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Двояшкин Н. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанск. ун-т, 1980. 135 с.
2. Маклаков А. И., Стежко А. Г., Маклаков А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2611.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 186.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 286.
5. Виесче F. Physical properties of high polymers. N. Y.: Interscience, 1962, p. 108.
6. Самигуллин Ф. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанск. ун-т, 1970. 130 с.
7. Tanner J. E., Liu K. J., Anderson J. E. Macromolecules, 1971, v. 4, № 5, p. 586.
8. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хасина Ф. А. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 432.
9. Frenkel S. J. Polymer Sci. C, 1974, № 44, p. 49.
10. Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8.
11. Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 472 с.
12. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
4.V.1982

УДК 541.64:547.995.12

#### СИНТЕЗ НИТРАТА ХИТИНА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО СВОЙСТВА

*Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Коваленко В. И.,  
Сафонова Т. М., Дацун В. М.*

Хитину – полисахариду животного и растительного происхождения посвящено значительное количество работ, в частности монография [1]. Его эфиры изучены меньше. Так, публикации по нитратам хитина (НХ) немногочисленны [2–5] и противоречивы. Известно, что впервые НХ получен при обработке хитина дымящейся азотной кислотой [2], степень

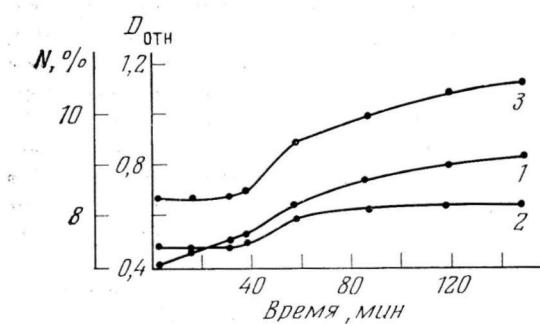


Рис. 1. Изменения в ходе нитрования хитина содержания нитратного азота (1), относительной оптической плотности  $D_{\text{отн}}$  полос  $1121 \text{ см}^{-1}$  (2) и  $1067 \text{ см}^{-1}$  (3) в ИК-спектрах

замещения  $\gamma$  гидроксильных групп составляла 150 (предельная степень замещения гидроксильных групп для хитина в пересчете на 100 элементарных звеньев  $\gamma=200$ , что соответствует 9,56 вес. % нитратного азота). Показано, что НХ частично растворим в муравьиной кислоте, набухает в бензоле, тетралине, нитробензоле, анилине, феноле, пиридине, фурфуроле [3]. В литературе отсутствуют сведения об особенностях нитрования хитина и возможности получения НХ с предельной степенью замещения. Рассмотрению этих вопросов, а также изучению некоторых свойств полученных динитратов хитина посвящена данная работа.

Для нитрования использовали воздушно-сухой хитин. Нитрование проводили в азотной кислоте ( $d_4^{20} 1,50$ ) при  $20^\circ$ . Жидкостной модуль нитрования составлял 1 : 150. НХ высаживали ледяной водой, затем фильтровали, многократно промывали водой и сушили на воздухе.

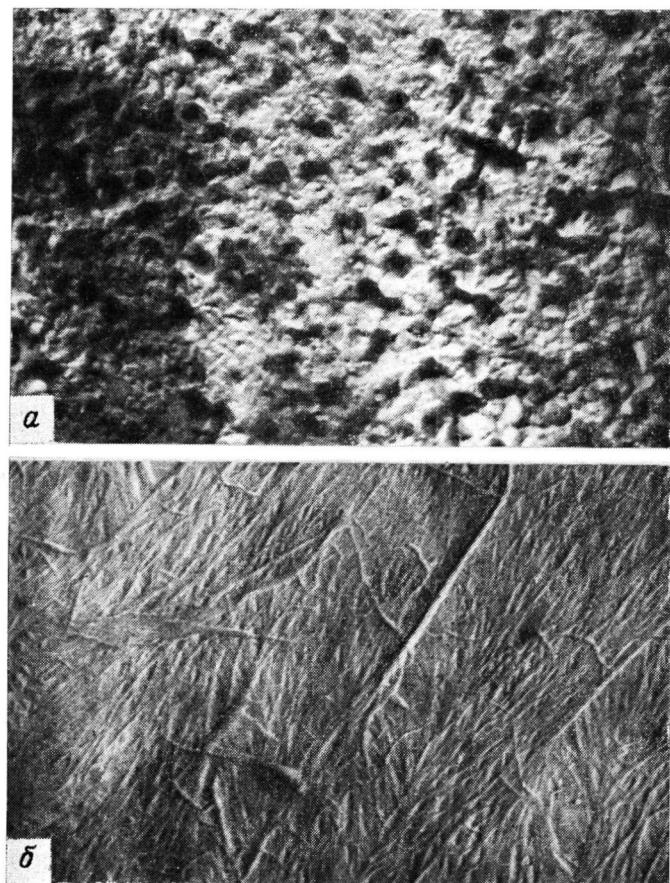


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности частиц нитрата хитина (а) и хитина (б) ( $\times 30\,000$ )

Электронно-микроскопическое исследование выполнено на приборе ЭМБ-100 ЛМ при ускоряющем напряжении 75 кВ. Для изучения микроструктуры поверхности исследуемых образцов хитина и НХ применяли метод снятия реплик. Для более глубокого исследования использовали приемы механического и ультразвукового диспергирования. Увеличение составляло  $3 \cdot 10^4$ .

ИК-спектры получали на ИК-спектрофотометре UR-20. Образцы готовили прессованием в таблетках с КBr. Оптические плотности полос поглощения определяли методом базисной линии. Интенсивности полос поглощения исследуемого НХ сравнивали с интенсивностью полосы поглощения внешнего стандарта при  $2110 \text{ см}^{-1}$ . В качестве внешнего стандарта использовали гексаферрицианид калия.

Ход нитрования контролировали как определением содержания нитратного азота методом потенциометрического титрования, так и по изменению оптических плотностей полос в ИК-спектрах отбираемых во времени проб НХ.

На кривой увеличения нитратного азота НХ в ходе реакции (рис. 1, кривая 1) можно выделить несколько участков: резкое накопление нитратных групп, проходящее менее чем за 5 мин, при этом  $\gamma$  уже превышает 150; замедление нитрования в период от 5 до 40 мин со все еще заметным увеличением содержания нитратных групп; монотонный медленный рост, приводящий к получению НХ с  $\gamma=194$  (9,3% нитратного азота).

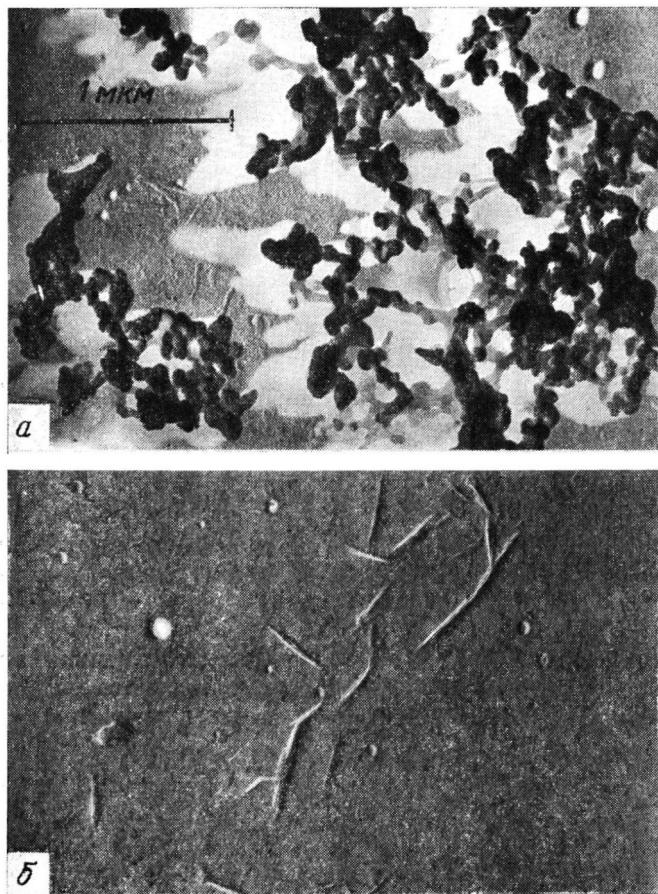


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки глобул нитрата хитина (а) и фибрилл хитина (б) ( $\times 30\,000$ )

Нитрование хитина сопровождается растворением. Предполагалось, что в  $\text{HNO}_3$  растворяется непосредственно сам хитин и затем идет нитрование его в растворе [2]. Оказалось, что растворению подвергается не хитин, а НХ, о чем свидетельствует тот факт, что в первые 5 мин нитрования содержание нитратного азота в НХ составляет уже 7,1% ( $\gamma=148$ ), в то время как растворения за это время не происходит. Далее наблюдается набухание образовавшегося нитрата и растворение его в азотной кислоте, заканчивающееся через 120 мин.

Нитрование хитина характеризуется изменением относительных оптических плотностей ряда полос в его ИК-спектре (например, при 1121, 1067  $\text{cm}^{-1}$ ) (рис. 1, кривые 2 и 3), которые отнесены к колебаниям соответственно пиранозного цикла и кислородных мостиков между циклами [5, 6]. Кривые изменения оптических плотностей этих полос в основном имеют те же особенности, что и кривая накопления нитратного азота.

При изучении свойств НХ была предпринята попытка поиска органических растворителей НХ. Оказалось, что в ряду полярных органических жидкостей (бутилацетат, ТГФ, ДМФ, ДМСО, дибутилфталат, этилакетат, формамид, этиловый спирт, ацетон) только ДМФ растворяет НХ. Растворимость НХ с содержанием нитратного азота 9,14% ( $\gamma=191$ ) в ДМФ при 20° составляет 1%. Растворимость НХ с тем же содержанием нитратного азота в смеси ДМФ и ацетона, взятых в соотношении 1:1 (по весу), составляет 1,2%. Необходимо отметить, что в формамиде (менее полярном аналоге ДМФ) НХ не растворяется. В дибутилфталате наблюдается набухание как НХ, так и хитина, однако растворения не происходит.

Вакуумно-сорбционным методом с использованием весов Мак-Бэна (сорбат н.тексан) показано, что в НХ в процессе высаживания водой формируется более пористая, чем у исходного хитина структура. Так, суммарный объем пор для НХ составляет 0,107  $\text{cm}^3/\text{г}$ , для хитина всего 0,065  $\text{cm}^3/\text{г}$ . Отмечается увеличение среднего радиуса пор от 30 Å для исходного хитина до 54 Å для НХ.

Микрофотографии поверхности НХ (рис. 2, а) показали гранулярную структуру НХ. Глубокое диспергирование позволило выделить отдельные гранулы НХ (рис. 3, а). Для исходного хитина характерна фибриллярная структура со складчатой ориентированной поверхностью микрочастиц (рис. 2, б). Вид отдельных микрофибрил хитина, полученных в результате глубокого диспергирования, представлен на рис. 3, б.

Наличие у НХ отличной от исходного хитина гранулярной структуры, по-видимому, определяет большую по сравнению с хитином пористость НХ.

Таким образом, нами впервые получен нитрат хитина со степенью замещения, близкой к теоретически возможной. Показано, что растворению в азотной кислоте подвергается НХ, а не хитин, как предполагалось ранее. Накопление нитратных групп выше определенного предела ( $\gamma=150$ ) приводит, вероятно, к конформационной перестройке цепей НХ и пиранозных циклов, что, в свою очередь, обеспечивает подвижность цепей и растворимость НХ в органических растворителях, например, в ДМФ и его смеси с ацетоном. Установлено, что НХ свойственна гранулярная структура в отличие от фибриллярной структуры хитина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Muzzarelli R. A. A. Chitin. Oxford: a. o. Pergamon Press, 1977.
2. Плиско Е. А., Нудъега Л. А., Данилов С. Н. Успехи химии, 1977, т. 46, вып. 8, с. 1470.
3. Schorlign P., Hait E. Ber., 1934, B. 67, № 10, S. 1712.
4. Foster A. B., Webber I. M. Advances Carbohydr. Chem., 1960, v. 15, p. 371.
5. Darton S. E., Rudall K. M. Disc. Faraday Soc., 1950, № 9, p. 251.
6. Galat A., Popowicz J. Bull. Acad. polon. sci., 1978, v. 26, № 5, p. 295.

Поступила в редакцию  
10.V.1982