

УДК 541.64 : 539.199 : 532.77 : 535.5

**ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОЛЕКУЛ НИТРАТОВ ХИТИНА В РАСТВОРАХ**

*Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Лезов А. В.,
Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н.*

Исследовано ДЛП в потоке и в электрическом импульсном поле молекул высокозамещенных нитратов хитина в растворах в ДМФА. Определены длина сегмента Куна $A = (250 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ см, оптическая анизотропия $\Delta a = -(12 \pm 1) \cdot 10^{-25}$ см³ и продольная составляющая диполя 0,3 Д мономерного звена. Сравнение конформационных свойств высокозамещенных нитроэфиров биологически различной природы показало, что молекулы нитратов хитина характеризуются большей собственной анизотропией в сравнении с нитратами целлюлозы, менее стабильны в растворах и склонны к комплексообразованию.

Исследования молекулярной структуры хитина, первостепенным из которых является определение ММ полимера, лимитируются ограниченными возможностями его растворения [1, 2]. Это обстоятельство побуждает изучение производных хитина, допускающих растворение до молекулярного уровня.

В недавно опубликованных работах [3, 4] определены основные молекулярные характеристики дезацетилированной производной хитина (хитозана), образующей молекулярно-дисперсные растворы благодаря удалению из хитина N-ацетильной группы.

Другим способом получения растворимых производных хитина может служить этерификация его цепи [1]. К единичным пробным экспериментам, устанавливающим характер и степень растворения эфиров хитина, можно отнести исследование рассеяния света в водных растворах гликоль- и Na-карбоксиметилхитина [5] и изучение вязкостных свойств этилхитина в серии органических растворителей [6].

Успех синтеза нитрата хитина с практически максимально доступной степенью замещения [7] расширил возможности растворения и исследования этого нитроэфира на молекулярном уровне. В связи с изложенным в настоящей работе изучали конформационные свойства молекул нитрата хитина высокой степени замещения $\gamma \approx 1,8 \pm 0,2$ в разбавленных растворах методами ДЛП в потоке и в электрическом поле (ДЛЭ), обладающими высокой чувствительностью к молекулярности растворов.

Образцы нитрата хитина (НХ) были получены нитрованием воздушно-сухого хитина азотной кислотой при 20° [7]. Изменения условий этерификации по сравнению с известными ранее [8] позволили получить четыре образца НХ с высоким содержанием нитратного азота ($N_1 = 8,52\%$ (НХ-1); $N_2 = 8,33\%$ (НХ-2); $N_3 = 8,29\%$ (НХ-3); $N_4 = 7,99\%$ (НХ-4)) и растворить их в ДМФА.

Измерения ДЛП в электрическом и сдвиговом полях проводили нулевым компенсационным методом с использованием модуляции эллиптической поляризации света и фотоэлектрической регистрации эффектов [9–11]. ДЛЭ исследовали в поле импульсов постоянного напряжения до 200 В длительностью 500–1000 мкс, поступавших с частотой 2 Гц на ячейку Керра. Использовали стеклянную кювету с длиной титановых электродов 8 см и зазором между ними 0,1 см. ДЛП исследовали в области градиентов скорости $30-14 \cdot 10^3$ см⁻¹. Применили титановый динамооптиметр с внутренним ротором при длине ротора по ходу светового луча 3 см и зазорами (1,6; 2,2; 3,5) · 10⁻² см. Источником света служил гелийнеоновый лазер с длиной волны света 630 нм. В качестве компенсатора использовали тонкие слюдянные пластины с разностью фаз $\delta = (0,06 \pm 0,003)$ 2π для ДЛП и $\delta = (0,01 \pm 0,001)$ 2π для ДЛЭ. Все исследования выполнены при 21° в ДМФА с вязкостью $\eta_0 = 0,80 \cdot 10^{-2}$ г·с⁻¹·см⁻¹, плотностью $\rho_0 = 0,944$ г·см⁻³ и показателем преломления $n_s = 1,427$ при длине волны

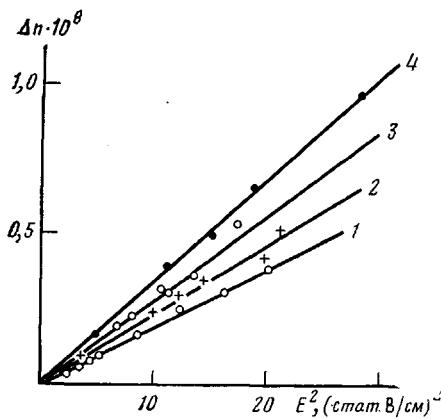


Рис. 1

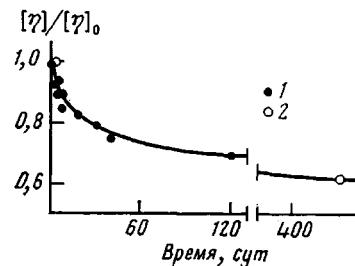


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости величины электрического двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для фракции НХ-2 в ДМФА. $c \cdot 10^2 = 0,762$ (1), $0,536$ (2), $0,360$ г/см³ (3); 4 – чистый ДМФА

Рис. 2. Зависимость $[\eta]/[\eta]_0$ от времени для НХ-1 в ДМФА. $[\eta]_0$ и $[\eta]$ – характеристические вязкости растворов в первый день и в последующие моменты времени соответственно. Представлены данные для одного раствора (1) и для двух независимо приготовленных растворов до и после хранения НХ в блоке на воздухе (2)

света 546 нм. Использование для оптических исследований системы полимер – растворитель с малым инкрементом показателя преломления ($dn/dc=0,06$) уменьшило вклад эффектов формы [9] в наблюдаемом ДЛП, что позволило оценить собственную анизотропию молекул НХ. В то же время значительная электро проводность (диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{ДМФА}}=36,71$) и большой собственный положительный эффект растворителя (постоянная Керра $K_{\text{ДМФА}}=340 \cdot 10^{-12}$ см⁵·г⁻¹ (стат. В)⁻² (1 стат. В = 300 В)) осложняли исследование ДЛЭ в растворах НХ. Применение высокочувствительной компенсационной методики [11] дало возможность выделять малую долю электрического ДЛП, вносимого полимером, которая при минимальных исследованных концентрациях НХ не превышала 10% величины эффекта растворителя (рис. 1). Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов НХ в ДМФА измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя 137,2 с. Образцы НХ исследовали по фракциям.

В растворах НХ в ДМФА обнаружено отрицательное по знаку ДЛП и ДЛЭ. Совпадение знаков обоих эффектов свидетельствует об идентичности механизмов ориентации молекул НХ в сдвиговом механическом и электрическом полях. Как отмечалось ранее [12], эта закономерность характерна для достаточно длинных цепей всех жесткоцепных полимеров и является прямым указанием на принадлежность к их классу молекул НХ.

Анализ вязкостных данных (рис. 2) показал наличие деструкции молекул НХ как в растворе в ДМФА, так и в блоке. В ряде случаев наблюдали насыщение величины ДЛП Δn_g в зависимости от градиента скорости g , непостоянство оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ при изменении концентрации полимера, а также аномальный ход углов ориентации $\chi=\chi(g)$ (рис. 3). Подобные зависимости наблюдали преимущественно при исследовании растворов образца НХ-4 с наименьшей степенью замещения $\gamma=1,6$, что свидетельствует об ухудшении растворимости полимера с понижением γ , отмеченным также в работе [7]. Поэтому ниже приводятся результаты динамо- и электрооптических исследований лишь для свежеприготовленных недеструктированных растворов, в которых эксперимент обнаружил линейные зависимости $\Delta n_g=f_1(g)$, $\Delta n_E=f_2(E^2)$ (рис. 1) и «нормальный» ход углов ориентации (рис. 4). Характеристические вязкости $[\eta]$, постоянные Максвелла $[n]=\lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{gc\eta_0}$ и Керра $K=\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{cE^2}$, величины

$$[\eta/g]=\chi[\eta]\eta_0/\Delta\tau/c \quad [9, 13] \quad (\text{рис. 4}) \quad \text{и} \quad \text{значения оптического коэффициента сдвига } \Delta n/\Delta t=\Delta n/g(\eta-\eta_0) \quad [9], \quad \text{определенные с проведением экстраполяции к } c \rightarrow 0, \quad \text{представлены в таблице.}$$

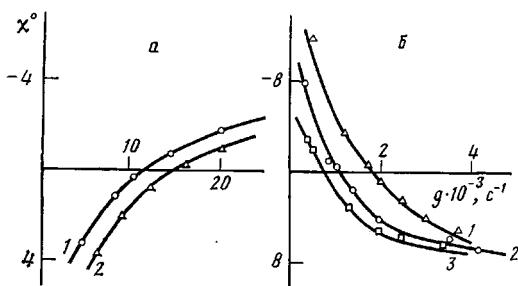


Рис. 3

Рис. 3. Аномальные зависимости угла ориентации χ от градиента скорости g для НХ-4 в ДМФА для фракций 7 (а) и 10 (б). а: $c \cdot 10^2 = 0,612$ (1); $0,357 \text{ г}/\text{см}^3$ (2); б: $c \cdot 10^2 = 0,36$ (1); $0,27$ (2); $0,18 \text{ г}/\text{см}^3$ (3)

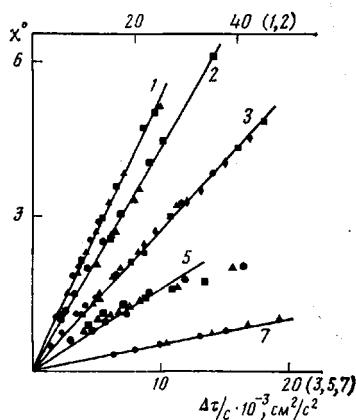


Рис. 4

Рис. 4. Нормальная зависимость угла ориентации χ от удельного напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)/c$ для фракций НХ-1 в ДМФА. Номера прямых соответствуют номерам фракций в таблице. Точки, обозначенные кружками, квадратами и треугольниками, соответствуют последовательно убывающим концентрациям НХ в интервале $(0,5-0,08) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$

Из экспериментальных данных, представленных в таблице, и на рис. 5 (точки) следует, что величина оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta \tau$ для НХ возрастает с ММ фракций, также указывая на жесткоцепное строение его молекул. Кривой на рис. 5, а представлена зависимость $\Delta n/\Delta \tau = f(M)$ по формуле, предложенной для жесткоцепных полимеров [14]

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = BS \Delta a \frac{M}{M + M_0 S} \quad (1)$$

Здесь Δa , M_0 — оптическая анизотропия и ММ мономерного звена; S — число мономерных звеньев в сегменте; $B = (4\pi/45kTn_s)(n_s^2 + 2)^2$ — оптический коэффициент; k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Нетрудно видеть, что экспериментальные значения $\Delta n/\Delta \tau$ и M , удовлетворяющие уравнению (1), с необходимостью должны удовлетворять линейному соотношению между обратными величинами $\Delta \tau/\Delta n$ и M^{-1} . Представление экспериментальных данных в координатах $(\Delta n/\Delta \tau)^{-1} = f(M^{-1})$ на рис. 5 и аппроксимация их по методу наименьших квадратов прямолинейной зависимостью дает оценку оптической анизотропии мономерного звена молекул НХ в ДМФА $\Delta a = -(12 \pm 1) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и величины $S = 50 \pm 5$, что при длине проекции мономерного звена на направление цепи $\lambda = -5,15 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [15] соответствует длине сегмента Куна $A = S\lambda = (250 \pm 30) \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

В то же время для высокозамещенных нитратов целлюлозы (НЦ) в циклогексаноне с жесткостью молекул, близкой к жесткости молекул НХ, было получено по данным ДЛП [16-18] значение $\Delta a = -(7 \pm 1) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Сравнение оптической анизотропии высокозамещенных нитроэфиров хитина и целлюлозы с учетом эффекта микроформы, не превышающего в указанных растворителях 25 %, показывает, что собственная анизотропия мономерного звена молекул НХ $\Delta a_i = -(16 \pm 1) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ значительно пре-восходит соответствующую величину для молекул НЦ $\Delta a_i = -(9 \pm 1) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [18]. Установленное различие в значениях Δa_i свидетельствует о высокой чувствительности оптической анизотропии к химическому строению боковых групп глюкопиранозного кольца в полисахаридах, что неоднократно отмечалось ранее [12, 19].

Отсутствие электрооптических данных для низкомолекулярных фракций НХ не позволило проследить зависимость постоянной Керра от ММ,

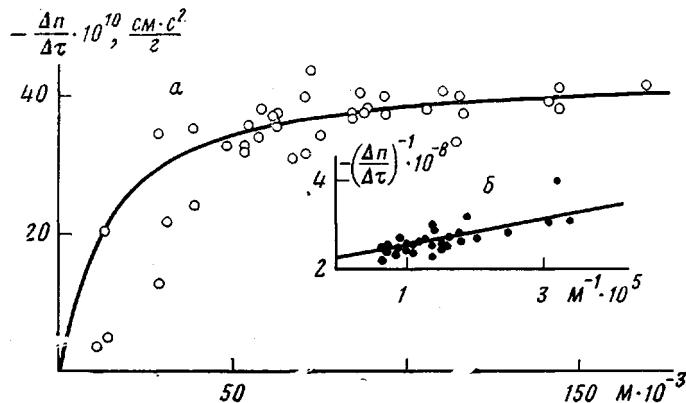


Рис. 5. Зависимости $\Delta n/\Delta t$ от M (а) и $(\Delta n/\Delta t)^{-1}$ от M^{-1} (б) для образцов и фракций НХ в ДМФА. а - кривая соответствует уравнению (1) при $\Delta a = -12 \cdot 10^{-25}$ см³, $S = 50$; б - проведена методом наименьших квадратов при тех же значениях Δa и S

оптическим данным в сильно полярных и электропроводящих растворителях носит качественный характер.

В таблице содержатся коэффициенты G , определенные по экспериментальным значениям $[\chi/g]$, $[\eta]$, M с использованием уравнения

$$G = [\chi/g] RT / M [\eta]_{\eta_0} \quad (3)$$

Как видно из таблицы, коэффициенты G определены со значительной погрешностью и по абсолютной величине превосходят соответствующие значения G для других полисахаридов [4, 16–18]. Завышенные величины G отражают завышенные значения $[\chi/g]$, что может быть вызвано нестабильностью исследуемой системы полимер – растворитель и ее склонностью к образованию молекулярных комплексов. В особо сложных случаях тенденция к комплексообразованию приводила к «аномальному ходу» углов ориентации (рис. 3).

В результате изложенного следует, что высокозамещенные нитроэфиры биологически различной природы (НЦ и НХ) проявляют сходные конформационные свойства, типичные для жесткоцепных полимеров с умеренной равновесной жесткостью цепи $A = (200–300) \cdot 10^{-8}$ см. В то же время различие в химической структуре мономерного звена нитроэфиров (присутствие ацетамидной группы в цепях НХ) приводит не только к ухудшению растворимости и стабильности растворов, возрастающему с понижением степени замещения, но и к изменению оптических свойств, проявляющемуся в увеличении собственной оптической анизотропии мономерного звена НХ в сравнении с НЦ.

ЛИТЕРАТУРА

- Плиско Е. А., Нудьга Л. А., Данилов С. Н. Успехи химии, 1977, т. 46, вып. 8, с. 1470.
- Muzzarelli R. A. A. Chitin. N. Y.: Pergamon Press, 1977, p. 59.
- Погодина Н. В., Павлов Г. М., Бушин С. В., Мельников А. Б., Лысенко Е. Б., Нудьга Л. А., Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2.
- Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Хрусталев А. З., Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2.
- Hackman R. H., Goldberg M. Carbohydrate Research, 1974, v. 38, p. 35.
- Данилов С. Н., Плиско Е. А. Журн. общ. химии, 1958, т. 28, № 8, с. 2217.
- Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Коваленко В. И., Сафонова Т. М., Дацун В. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 6, с. 427.
- Schorigin P. P., Hait E. W. Beg. B, 1934, B. 67, № 10, S. 1712.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
- Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1327.

12. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 98.
13. Peterlin A. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, № 71, p. 45.
14. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
15. Елагин А. Л., Перчин А. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 804.
16. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2454.
17. Погодина Н. В., Лавренко П. Н., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 332.
18. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Евлампиева Н. П. Химия древесины, 1984, № 6, с. 3.
19. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штеникова И. Н., Пекер Т. В., Цветкова Н. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 5, с. 1173.
20. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 5, с. 1202.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
3.V.1984

DYNAMOOPTICAL AND ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF CHITINE NITRATES MOLECULES IN SOLUTIONS

*Pogodina N. V., Yevlampieva N. P., Lezov A. V., Marsheva V. N.,
Marchenko G. N., Zvetkov V. N.*

Summary

Flow birefringence and birefringence in electrical impulse field of high-substituted chitine nitrates molecules in DMFA solutions have been studied. The length of the Kuhn segment $A = (250 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ cm, the optical anisotropy $\Delta a = -(12 \pm 1) \cdot 10^{-25}$ cm³ and longitudinal component of dipole $\mu_{01} = 0.3D$ of the repeating unit were determined. The comparison of conformational properties of high-substituted nitroesters of various biological nature showed the higher own anisotropy, lesser stability in solutions and ability to form the complexes for chitine nitrates comparing with cellulose nitrates.