

УДК 541.64 : 539.199 : 547.995

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ ХИТОЗАНА
ПО ДАННЫМ ДИФФУЗИОННО-СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА
И ВИСКОЗИМЕТРИИ**

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.

Методами диффузии, седиментации, вискозиметрии исследованы конформационные свойства молекул хитозана в буферном растворителе 0,33 м. CH_3COOH + 0,3 м. NaCl. Определены константы уравнения Марка – Куна $[\eta] = 3,41 \cdot 10^{-3} M^{1,02} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $D_0 = 2,47 \cdot 10^{-4} M^{-0,65} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $S_0 = -4,31 \cdot 10^{-15} M^{0,35} \text{ с}$. Молекулы этого полисахарида в растворителе, подавляющем полизелектролитные эффекты, адекватно моделируются частично протекаемой червеобразной цепью с длиной сегмента Куна $(220 \pm 30) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и гидродинамическим диаметром $(5 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Проблема использования полисахаридов различной природы в качестве основы для получения промышленно важных продуктов с заданными физико-технологическими свойствами инициирует исследование молекулярной структуры природных полисахаридов как растительного, так и животного происхождения. Один из наиболее распространенных природных полисахаридов — хитин. Однако изучение структуры этого полимера исчерпывается исследованием его надмолекулярной организации [1, 2], что обусловлено нерастворимостью хитина в обычно используемых органических растворителях и деструкцией его молекул в концентрированных минеральных кислотах [3, 4].

В связи с этим значительный интерес представляет исследование производных хитина, допускающих растворение до молекулярного уровня, в частности хитозана, легко растворимого в разбавленных растворах кислот. Имеющиеся литературные данные по исследованию молекулярных свойств хитозана в растворе [1, 2, 5–10] (большую часть из которых представляют вязкостные данные) ограничены в основном изучением полизелектролитного набухания цепи полимера, обусловленного наличием аминной группы и проявляющегося тем резче, чем меньше ионная сила раствора [2, 5, 7, 8]. При этом ширина ММР оценена лишь качественно по вискозиметрическим данным [9], а попытки количественного определения зависимости характеристической вязкости от ММ хитозана приводят к весьма противоречивым результатам [2, 10, 11].

В связи с изложенным в настоящей работе проведено исследование гидродинамических свойств молекул хитозана с целью количественного определения основных молекулярных и конформационных характеристик его цепи.

Образцы хитозана получены из хитина камчатского краба по модифицированному методу Ригби [12]. В результате имелось четыре образца хитозана с близкой степенью дезацетилирования (СД), но различающихся по характеристической вязкости $[\eta]$ в соответствии с тем, что длительность щелочной обработки существенно сказывается на ММ образца, тогда как СД при этом изменяется очень слабо [9]. Результаты определения содержания полного и аминного азота в цепи, а также СД образцов представлены в табл. 1.

Растворителем служил водный 2%-ный (0,33 м.) раствор уксусной кислоты с добавлением 0,3 м. NaCl. Растворитель 0,33 м. CH_3COOH + 0,3 м. NaCl характеризовался при 25° вязкостью $\eta_0 = 0,96 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^{-4}$, $\rho = 1,014 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и показателем преломления $n = 1,339$ при длине волны света $5460 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. При приготовлении растворов первой

Таблица 1

Содержание полного N_p и аминного N_a азота, СД и параметры полидисперсности образцов хитозана

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	N_p^* , %	N_a^{**} , %	СД ***	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w}{n}$	$\frac{M_z}{M_w}$
1	3,6	7,8±0,2	6,6±0,2	0,80±0,02	52	1,15	1,14
2	4,4	7,6±0,2	6,8±0,2	0,82±0,02	67	1,26	1,21
3	7,4	7,5±0,2	6,8±0,2	0,82±0,02	134	1,08	1,05
4	8,0	7,6±0,2	6,8±0,2	0,82±0,02	133	1,33	1,16

* Определено на CHN-анализаторе фирмы «Hewlett – Packard» (по методу Дюма).

** Определено методами кондуктометрического титрования и Ван-Слайка.

*** Рассчитана по формуле $\frac{203 N_a}{1400 + 42 N_a}$.

Таблица 2

Гидродинамические характеристики молекул хитозана
в 0,33 м. CH_3COOH + 0,3 м. NaCl при 25°

Образец, №	Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (21°)	$D_0 \cdot 10^7$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$\frac{dn}{dc}$	γ	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг
								град·моль $^{1/2}$
1	1(1)	2,95	1,43	1,90	0,14	0,68	80	2,92
	1(2)	3,1	1,85	1,80	—	—	58	3,44
	1(3)	2,45	1,95	1,70	0,15	0,49	52	3,24
	1(4)	2,4	2,06	1,75	0,16	0,83	51	3,37
	1(5)	2,05	2,46	1,60	0,15	—	39	3,43
	1(6)	1,68	2,39	1,40	0,15	0,42	35	3,07
	1(7)	0,95	3,54	1,40	0,16	—	24	3,31
	Нефракционированный образец	3,6	1,38	2,25	0,15	—	98	3,22
	2(1)	4,85	1,11	2,5	0,13	—	135	3,18
	2(2)	3,6	1,28	2,25	0,13	—	106	3,06
2	2(3)	4,6	1,36	2,35	0,15	—	104	3,51
	2(4)	3,05	1,72	2,15	0,15	0,98	75	3,47
	2(5)	3,65	1,78	2,15	0,16	0,93	78	3,78
	2(6)	2,50	1,86	—	—	—	64	—
	2(7)	2,65	2,1	2,05	0,17	—	59	3,73
	2(8)	2,65	2,18	2,0	0,15	—	55	3,78
	2(9)	1,8	2,44	1,8	0,13	—	44	3,46
	2(10)	1,6	2,78	1,7	0,16	—	37	3,57
	2(11)	—	3,34	1,35	0,14	1,1	24	3,18
	2(12)	1,0	4,1	1,2	—	—	18	—
	2(13)	0,6	4,7	1,05	—	—	14	2,85
	2(14)	0,45	4,8	1,05	0,12	1,3	13	3,11
	Нефракционированный образец	4,4	1,80	2,05	0,18	0,5	69	3,99
3	3(1)	8,4	0,95	2,8	0,14	0,51	170	3,51
	3(2)	5,8	1,12	2,6	0,15	0,67	137	3,37
	3(3)	6,1	1,08	2,5	0,14	0,56	136	3,32
	3(4)	4,2	1,44	2,4	0,14	0,36	92	3,40
	3(5)	3,7	1,78	2,1	0,15	0,46	68	3,69
	Нефракционированный образец	7,4	0,88	2,75	0,15	—	188	3,23
4	4(1)	9,4	0,84	2,7	0,15	—	193	3,37
	4(2)	7,9	0,99	2,7	0,16	—	165	3,53
	4(3)	5,1	1,24	2,45	0,16	—	120	3,41
	4(4)	5,2	1,18	2,2	0,16	—	129	3,25
	4(5)	3,48	1,7	2,2	0,15	—	75	3,54
	4(6)	1,43	2,65	1,6	0,18	—	36	3,22
Нефракционированный образец		8,0	0,86	2,45	0,17	0,60	172	3,15

Рис. 1. Температурная зависимость $[\eta]$ для образцов хитозана в 0,33 м. $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$ м. NaCl. 1 – образец 4, 2 – 3; 3 – фракция 2(1), 4 – 2(9)

Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов седиментации S (1–11) и диффузии D (12–14) для исходных образцов и фракций хитозана в 0,33 м. $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$ м. NaCl. 1 – 2(1), 2 – 4, 3 – 1(6), 4 – 3(5), 5 – 1(1), 6 – 3(2), 7 – 2(4), 8 – 2(5), 9 – 2(3), 10 – 2(11), 11 – 2(14), 12 – 2, 13 – 1, 14 – 3

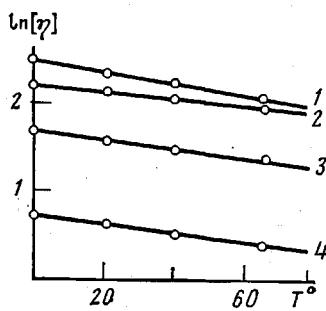


Рис. 1

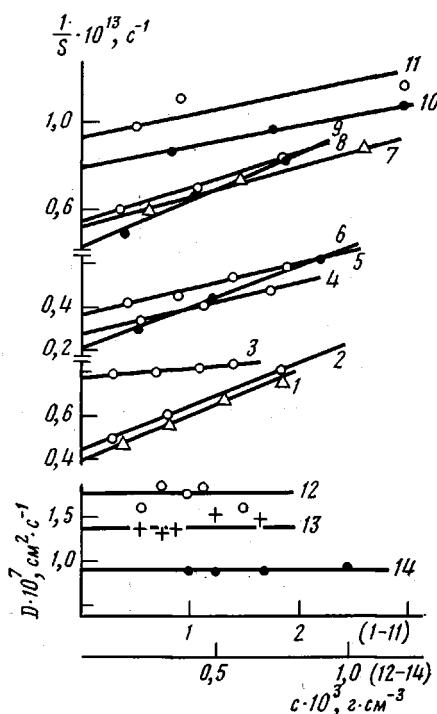


Рис. 2

стадией являлось растворение полимера в водном растворе 2%-ной CH_3COOH с последующим добавлением 0,3 м. NaCl с целью полного подавления полизелектролитного эффекта. Отсутствие полизелектролитного набухания молекул хитозана в водно-уксусных растворах подтверждается постоянством значения $[\eta]$ раствора полимера при концентрации низкомолекулярной соли $[\text{NaCl}] \geq 0,2$ м. [1, 2, 8]. Для достижения ионного равновесия между раствором и растворителем проводили диализ раствора против растворителя с использованием целлофановых мембран. Стабильность растворов подтверждается вискозиметрическими данными, согласно которым значение характеристической вязкости хитозана в указанном растворителе уменьшилось за 285 сут лишь на 8%.

Хитозан фракционировали при 22° методом дробного осаждения из водно-уксусного раствора с использованием ацетона в качестве осадителя [9]. В результате четырех образца были расфракционированы с выходом 75–95% в общей сложности на 32 фракции (табл. 2). Полученные фракции центрифугировали при $3 \cdot 10^4$ об/мин в течение 40–60 мин с последующей отмыкой и высушиванием.

Характеристическую вязкость растворов $[\eta]$ исследовали при 21° в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем течения раствора, превышающим 100 с, что исключало необходимость учета поправок на кинетическую энергию [13]. Значения $[\eta]$, полученные линейной экстраполяцией величин η_{sp}/c к $c \rightarrow 0$, представлены в табл. 2. Изучение температурной зависимости $[\eta]$ (рис. 1) обнаружило отрицательный температурный коэффициент $d \ln [\eta]/dT = -(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$, что подтверждает имеющиеся литературные сведения [2] и является характерным свойством жесткоцепных полимеров.

Коэффициенты поступательной диффузии D и скоростной седиментации S молекул хитозана измеряли с использованием поляризационно-интерферометрической оптической системы [14, 15]. Среднее по фракциям значение инкремента показателя преломления, рассчитанного по площади под диффузионной кривой, составляло $dn/dc = 0,15 \pm 0,01$. Коэффициенты D_0 и S_0 определяли проведением экстраполяции D и S к нулевой концентрации раствора. Изучение концентрационной зависимости коэффициента диффузии $D(c)$ (рис. 2) показало практически ее отсутствие в области малых концентраций полимера $c \leq 0,1 \cdot 10^{-2}$ г/см³. Концентрационная зависимость $S = S(c)$, представленная для ряда фракций на рис. 2, отвечала уравнению

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s c) \quad (1)$$

Разброс в значениях параметра $\gamma = k_s/[\eta]$ довольно велик (табл. 2), однако его среднее по всем фракциям значение $\gamma = 0,7 \pm 0,2$ характерно для жесткоцепных полимеров и значительно меньше величины, обычной для гибкоцепных макромолекул [16, 17].

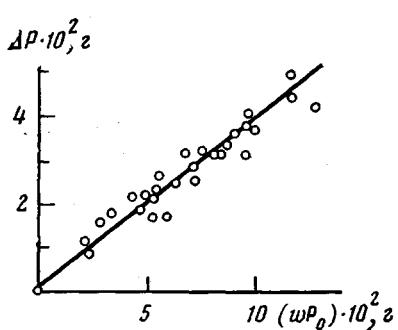


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\Delta P = P - P_0$ от wP_0 для молекул хитозана в 0,33 м. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,3$ м. NaCl . Фактор плавучести $1 - \bar{\nu}\rho = \frac{P - P_0}{wP_0}$, где P – вес полимера объема V концентрации c ; P_0 – вес растворителя; w – весовая доля полимера

Рис. 4. Весовые ММР образцов хитозана в интегральной $W(M)$ и дифференциальной $dW(M)/dM$ формах. Цифры соответствуют номерам образцов в таблицах

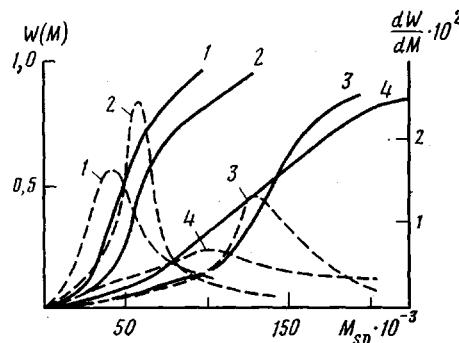


Рис. 4

Удельный парциальный объем v определен пикнометрически в пикнометрах объемами 11 и 60 см³ (рис. 3). Среднее по всем образцам значение фактора плавучести $1 - \bar{\nu}\rho$ составляло $0,41 \pm 0,005$, что соответствовало величине $\bar{\nu} = 0,58 \pm 0,05$. ММ вычислены по уравнению Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{1 - \bar{\nu}\rho} \cdot \frac{S_0}{D_0} \quad (2)$$

Полученные для всех фракций величины D_0 , S_0 , M_{SD} представлены в табл. 2. Там же содержатся значения гидродинамического инварианта A_0 [18], рассчитанного по уравнению

$$A_0 = \eta_0 D_0 \left(\frac{M[\eta]}{100} \right)^{1/2} T^{-1} \quad (3)$$

Среднее по фракциям значение $A_0 = (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹·моль^{-1/2} согласуется со средней экспериментальной величиной $A_0 = (3,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹·моль^{-1/2}, установленной по диффузионно-седиментационному анализу и вискозиметрии для полисахаридов в водных и буферных растворителях [19].

С использованием M_{SD} и весовых долей каждой фракции $w_i = \frac{P_i}{\sum P_i}$ рассчитано по формуле (4) весовое ММР [20] исходных образцов (рис. 4)

$$W(M) = \sum_{i=1}^{k-1} w_i + \frac{1}{2} w_k \quad (4)$$

Средние значения M_n , M_w , M_z определены как отношение соответствующих моментов ММР [21]. Параметры полидисперсности M_z/M_w и M_w/M_n представлены для каждого образца в табл. 1. Данные табл. 1 подтверждают узость ММР хитозана, что является характерным свойством всех природных полимеров, выделенных в мягких условиях. В то же время величины M_{SD} нефракционированных образцов 1 и 3 превышают значения M_w , рассчитанные по результатам фракционирования, и значения M_{SD} фракций (табл. 1, 2). Это может быть вызвано деструкцией или потерей высокомолекулярной части исходных образцов в процессе фракционирования, поскольку выход фракций для них невысок (75–80%).

На рис. 5 точками представлены зависимости $[\eta]$, D_0 и S_0 от M_{SD} для фракций хитозана. Как неоднократно отмечалось ранее [22], для реальной цепной молекулы зависимости коэффициента поступательного трения и в особенности вязкости от M в широком интервале значений ММ не могут быть адекватно описаны уравнением Марка – Куна с постоянными значениями показателей степени a и b , поскольку характер и пределы

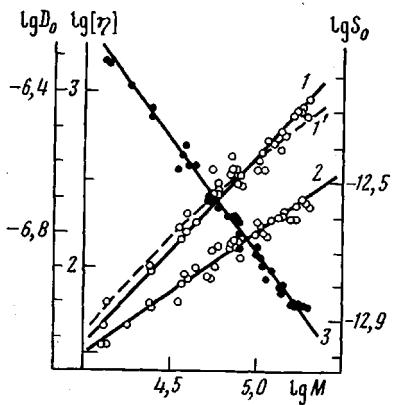


Рис. 5

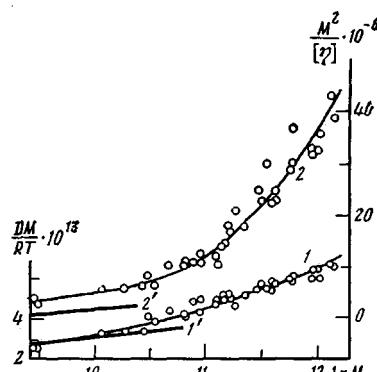


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости $\lg [\eta]$ (1), $\lg S_0$ (2), $\lg D_0$ (3), от $\lg M_{SD}$ образцов и фракций хитозана в 0,33 м. $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$ м. NaCl . Теоретическая кривая I' [26, 27] соответствует молекулярным параметрам цепи $A=180 \cdot 10^{-8}$ см, $d=5 \cdot 10^{-8}$ см

Рис. 6. Зависимости DM/RT (1) и $M^2/[\eta]$ (2) от $\ln M$ для образцов и фракций хитозана в 0,33 м. $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$ м. NaCl . I' и $2'$ – теоретические прямые, построенные по уравнениям (5) и (6) соответственно

изменения последних определяются длиной, диаметром и равновесной жесткостью цепи. Полученные уравнения

$$[\eta]=3,41 \cdot 10^{-3} M^{1,02} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}, \quad D_0=2,47 \cdot 10^{-4} M^{-0,65} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1},$$

$$S_0=4,31 \cdot 10^{-15} M^{0,35} \text{ с}$$

являются линейными приближениями, справедливыми лишь для конкретной области $M_{SD}=(13-193) \cdot 10^3$. Поэтому сопоставление уравнений с литературными данными [2, 11] и их использование для определения M [8] имеет смысл лишь в заданном интервале M . Проведенные исследования показывают, что аномальные значения экспонент в этих уравнениях, полученные для хитозана в аналогичном растворителе в том же интервале M в работе [10], приходится признавать ошибочными.

Установленные экспериментально повышенные значения экспонент в указанных уравнениях характерны для полисахаридов различного строения и вызваны протекаемостью молекул вследствие ограниченной гибкости их цепей. Повышенная равновесная жесткость хитозана может быть качественно показана при рассмотрении гидродинамических свойств его молекул уже с использованием простейшей модели вытянутого сплошного эллипсоида вращения, переходящего в пределе к жесткому прямому стержню. Гидродинамическое поведение последнего описывается [23] уравнениями

$$\frac{3\pi\eta_0 N_A M D}{R T} = M_L (\ln M - \ln M_L - \ln d + 0,38) \quad (5)$$

$$\frac{M^2}{[\eta]} = (45M^3/2\pi N_A) (\ln M - \ln M_L - \ln d - 0,7), \quad (6)$$

предсказывающими линейную зависимость величин (DM) и ($M^2/[\eta]$) от $\ln M$. Здесь d и $M_L=M/L$ – диаметр и линейная плотность стержня; R – газовая постоянная; N_A – число Авогадро. Экспериментальная зависимость DM/RT , полученная для молекул хитозана (рис. 6, кривая 1) в области достаточно малых $M_{SD}=(10-30) \cdot 10^3$ соответствует линейной теоретической зависимости I' для жесткого стержня толщиной $d \sim 5 \cdot 10^{-8}$ см и линейной плотностью $M_L=33 \cdot 10^8$ а.е.м., совпадающими с расчетными величинами d и M_L для хитозана при СД 0,8. Экспериментальная зависимость, представляющая вязкостные данные $M^2/[\eta]$ (рис. 6, кривая 2), проявляет нелинейный ход даже в области малых M и поэтому

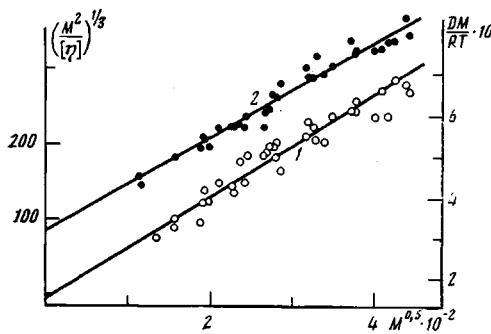


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $DM/RT \cdot 10^{13}$ (1) и $(M^2/[\eta])^{1/3}$ (2) от $M^{0.5}$ для образцов и фракций хитозана в 0,33 м. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,3$ м. NaCl

Рис. 8. Зависимости $(DM^{0.5})^{-1}$ (1) и $[\eta]/M^{0.5}$ (2) для образцов и фракций хитозана в 0,33 м. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,3$ м. NaCl

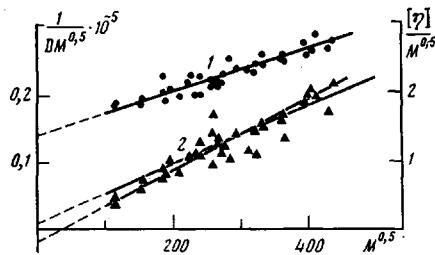


Рис. 8

располагается выше соответствующей теоретической прямой 2'. Это обусловлено большей чувствительностью вращательного трения к конформационным изменениям молекул.

Равновесную жесткость молекулярной цепи хитозана определяли с использованием теорий поступательного трения [24, 25], которые моделируют цепь червеобразным ожерельем [24] и сфероцилиндром [25] и приводят в области контурных длин $L/A \geq 2,23$ [24], $L/A \geq 2,28$ [25] к соотношению в каноническом виде

$$\frac{DM}{RT} = \frac{1}{P_\infty N_A \eta_0} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{0.5} M^{0.5} + \frac{M_0}{3\pi N_A \eta_0 \lambda} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right) \quad (7)$$

Как показано ранее, совокупность уравнений (3) и (7) может быть представлена выражением из работы [26]

$$\left(\frac{M^2}{[\eta]} \cdot 10^2 \right)^{1/2} = \frac{R}{P_\infty A_0 N_A} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{0.5} M^{0.5} + \frac{RM_0}{3\pi N_A \lambda A_0} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right) \quad (8)$$

Здесь $P_\infty = 5,11$; $R = 8,3 \cdot 10^7$ эрг; T – абсолютная температура; M_0 – ММ мономерного звена хитозана, составляющая при указанной СД 0,8 величину $M_0 = 169$; A – длина сегмента Куна; d – гидродинамический диаметр цепи; $Q = 1,43$ [24]; $1,056$ [25]. Сопоставление теоретических зависимостей с экспериментальными данными (рис. 7) приводит к значениям молекулярных параметров $A_D = (250 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ см, $d_D = (5 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ см по уравнению (7) и $A_n = (230 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ см, $d_n = (5 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ см по уравнению (8), совпадающим в пределах погрешности эксперимента. При этом в расчетах по уравнению (8) принималось среднее по фракциям экспериментальное значение $A_0 = 3 \cdot 4 \cdot 10^{-10}$ эрг-град $^{-1}$ моль $^{-2}$. Построение зависимости $M/[\eta] = f(M^{0.5})$ [27–30] не позволяет в данном случае оценить молекулярные параметры цепи A и d . Подобная ситуация наблюдалась и ранее в области достаточно малых ММ для ряда жесткоцепных полимеров [22].

В то же время использование гидродинамической теории вязкости [29, 30], допускающей вычисление фрикционных характеристик цепной молекулы в любой области ММ, позволяет аппроксимировать экспериментальную зависимость $[\eta] = f(M_{SD})$ рис. 5 теоретической кривой 1', рассчитанной при $A_n = (180 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ см и $d_n = (5 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ см. При этом кривая 1' в исследованном интервале ММ соответствует изменению показателя степени a в уравнении Марка – Куна от 1,1 до 0,8. Как неоднократно отмечалось ранее [19], меньшее значение равновесной жесткости, получаемое из вискозиметрических данных A_n в сравнении с A_D , свидетельствует о взаимной неадекватности современных теорий поступательного трения [25] и вязкости [29, 30] червеобразной модели.

Рис. 8 иллюстрирует интерпретацию полученных гидродинамических данных с позиций теорий эффектов исключенного объема [31, 32]. Линейная экстраполяция зависимостей $(DM^{0.5})^{-1}$ и $[\eta] M^{-0.5}$ к $M=0$, согласно уравнениям

$$\frac{kT}{DM^{0.5}} = \eta_0 P_\infty \left(\frac{LA}{M} \right)^{0.5} \left[1 + 0.2B \left(\frac{M}{LA} \right)^{\frac{1}{2}} M^{0.5} \right] \quad [31] \quad (9)$$

$$\frac{[\eta]}{M^{0.5}} = \left(\frac{LA}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \Phi_\infty + 0.51 \Phi_\infty B M^{0.5} \quad [32] \quad (10)$$

(B – параметр, зависящий от качества растворителя; $\Phi_\infty = 2.8 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) приводит к заниженному значению равновесной жесткости по результатам диффузионных измерений $A_d \approx 50$ Å (прямая 1) и к отсечению начальной ординаты в отрицательной области по вязкостным данным (прямая 2). Последнее обстоятельство указывает на неправомерность определения равновесной жесткости молекул хитозана с использованием теорий объемных эффектов [31, 32].

В результате изложенного следует, что в растворах с большой ионной силой гидродинамическое поведение молекул хитозана может быть адекватно описано с помощью модели частично протекаемой червеобразной цепи и сходно с поведением других полисахаридов в органических растворителях. При этом молекулы хитозана характеризуются равновесной жесткостью цепи $A \approx (220 \pm 30)$ Å, типичной для умеренно жесткоцепных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Плиско Е. А., Нудьга Л. А., Данилов С. Н. Успехи химии, 1977, т. 46, вып. 8, с. 1470.
- Mazzarelli R. A. A. Chitin. N. Y.: Pergamon Press, 1977, p. 58.
- Meyer K. H., Wehrly H. Helv. Chim. Acta, 1937, v. 20, № 3, с. 353.
- Nagasawa K., Tohira Y., Inoue Y., Tanowa N. Carbohydrate Research, 1971, v. 18, № 1, p. 95.
- Van Duin P. J., Hermans J. J. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 295.
- Mazzarelli R. A. A., Ferrero A., Pizzoli M. Talanta, 1972, v. 19, № 10, p. 1222.
- Гамзазаде А. И., Склар А. М., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 594.
- Любина С. Я., Стрелина И. А., Нудьга Л. А., Плиско Е. А., Богатова И. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1467.
- Нудьга Л. А., Плиско Е. А., Данилов С. Н. Журн. общ. химии, 1971, т. 41, вып. 11, с. 2555.
- Беркович Л. А., Тимофеева Г. И., Цюрупа М. Г., Даеванков В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1834.
- Roberts G. A. F., Domsky J. G. Int. J. Biol. Macromolecules, 1982, v. 4, № 6, p. 374.
- Pat. 2040879 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1936, v. 30, p. 4598.
- Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 192.
- Цветков В. Н. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1951, т. 21, № 6, с. 701.
- Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1962, т. 14, № 10, с. 1575.
- Wales M., Van Holde K. E. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 73, p. 81.
- Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 859.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 354.
- Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, вып. 9, с. 1698.
- Кантов М. Фракционирование полимеров/Под ред. Кантова М. М.: Мир, 1971.
- Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, с. 100.
- Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
- Teramoto A., Fujita H. Advances in Polymer Sci., 1975, v. 18, p. 68; Biopolymers, 1966, v. 4, № 7, p. 781.
- Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
- Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
- Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
- Hearst J. E., Tagami Y. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 12, p. 4149.

28. Цеетков В. Н., Лезов А. В. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 1000.
 29. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
 30. Yamakawa H., Yoshizaki T. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 633.
 31. Cowie J. M. G., Bywater S. Polymer, 1965, v. 6, № 4, p. 197.
 32. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 1, № 1, p. 137.

Институт физики при Ленинградском
государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
10.V.1984

**CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF CHITOZANE MOLECULES
ACCORDING THE DATA OF DIFFUSION-SEDIMENTATIONAL
ANALYSIS AND VISCOMETRY**

Pogodina N. V., Pavlov G. M., Bushin S. V., Mel'nikov A. B.,
Lysenko Ye. B., Nud'ga L. A., Marsheva V. N.,
Marchenko G. N., Tsvetkov V. N.

S u m m a r y

The conformational properties of chitozane molecules in the buffer solvent 0.33 M $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.3$ M NaCl have been studied by diffusion, sedimentation and viscometry methods. The constants of the Mark-Kuhn equation were determined: $[\eta] = 3.41 \cdot 10^{-3}$ $\text{M}^{1.02}$ cm^3g^{-1} ; $D_0 = 2.47 \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-0.65}$ cm^2s^{-1} , $S_0 = 4.31 \cdot 10^{-15}$ $\text{M}^{0.35}$ s. The molecules of this polysaccharide in the solvent depressing the polyelectrolyte effects were shown to be simulated by partially permeable persistent chain having the length of the Kuhn segment $A = (220 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ cm and the hydrodynamic diameter $d = (5 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ cm.