

УДК 541.64 : 532.77 : 535.557 : 547.995

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ В РАСТВОРАХ  
МОЛЕКУЛ ХИТОЗАНА**

Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Хрусталев А. З.,  
Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н.

Исследовано двойное лучепреломление в потоке молекул хитозана в буферном растворителе 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,3$  м.  $\text{NaCl}$ . По молекулярно-массовым зависимостям характеристической ориентации и оптического коэффициента сдвига от ММ определены длина сегмента Куна  $(250 \pm 30) \cdot 10^{-8}$  см, гидродинамический диаметр  $(4 \pm 1) \cdot 10^{-8}$  см и оптическая анизотропия мономерного звена цепи  $+17 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup>. Совпадение полученных оценок равновесной жесткости хитозана по данным ДЛП и диффузионно-седиментационного анализа свидетельствует о правильном описании конформационных свойств его молекул в указанном растворителе с помощью модели частично протекаемой червеобразной цепи.

Исследования конформационных свойств молекул хитозана в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,3$  м.  $\text{NaCl}$  методами поступательной диффузии и скоростной седиментации показывают, что молекулы этого полисахарида в растворе, где подавлены полиэлектролитные эффекты, адекватно моделируются частично протекаемой червеобразной цепью с длиной сегмента Куна  $A = 220 \pm 30 \text{ \AA}$ . В продолжение этих исследований в настоящей работе изучается двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) в растворах хитозана с целью выяснения динамооптического поведения его молекул в том же растворителе с большой ионной силой.

Измерение ДЛП проводили нулевым методом с использованием модуляции эллиптической поляризации света и фотоэлектрической регистрации эффекта [1, 2]. Применяли титановый динамооптиметр с внутренним ротором, высота которого по ходу светового луча составляла 3 см, зазоры динамооптиметра 0,16, 0,22 и 0,35 мм.

Изучение динамооптического поведения молекул хитозана в растворах с вариацией ионной силы  $I$  подтвердило свойственное для полионов [3, 4] возрастание характеристической вязкости, характеристической ориентации и величины двойного лучепреломления, проявляющееся тем резче, чем меньше  $I$  (рис. 1). Систематическое исследование ДЛП проводили при полном подавлении полиэлектролитных эффектов, что, согласно рис. 1, соответствует концентрации соли  $c > 0,2$  м.

Характеристические значения вязкости  $[\eta]$  и ДЛП  $[\eta] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} (\Delta n/gc\eta_0)$ ,

величины характеристической ориентации  $[\chi/g] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} (\chi/g)$  [5],  $[\chi/g] =$

$= \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\chi}{g(\eta - \eta_0)c} [\eta]\eta_0$  [6] (рис. 2), а также значения оптического коэф-

фициента сдвига  $[\eta]/[\eta] = \Delta n/\Delta \tau = \Delta n/g(\eta - \eta_0)c$  [1], определенные с проведением экстраполяции измеряемых величин к  $c \rightarrow 0$  представлены в таблице.

Как видно из таблицы и рис. 3, значения оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta \tau$  практически не изменяются с изменением ММ в соответствии с гауссовым поведением молекул хитозана в отношении их оптических свойств.

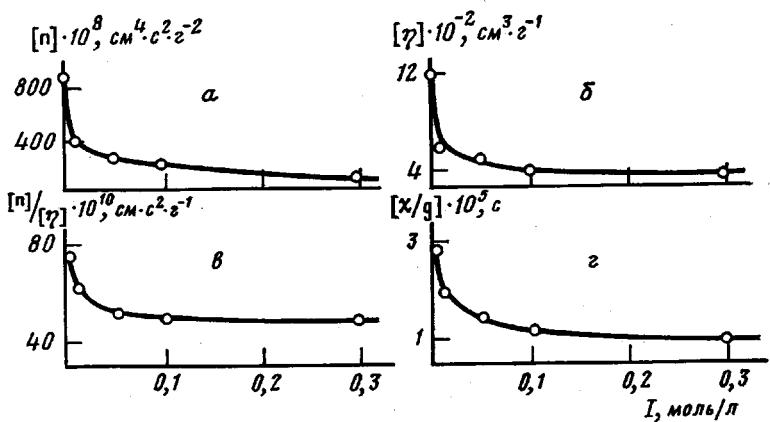


Рис. 1. Зависимость величин  $[n]$  (а),  $[\eta]$  (б),  $[n]/[\eta]$  (в) и  $[\chi/g]$  (г) растворов хитозана в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$  м.  $\text{NaCl}$  от ионной силы раствора  $I$

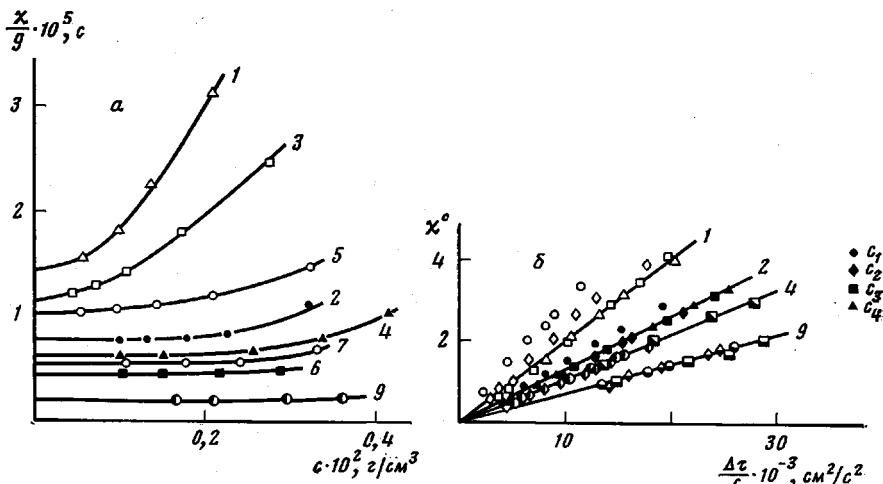


Рис. 2. Два типа экстраполяции величин  $\chi$  к  $c \rightarrow 0$ : зависимости  $(\chi/g)$  от  $c$  (а) и  $\chi$  от  $\Delta\tau/c$  (б) для фракций хитозана 2 в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$  м.  $\text{NaCl}$ . Цифры — номера фракций образца 2 в таблице. Обозначения  $c_1-c_4$  на рисунке б соответствуют последовательно убывающим концентрациям  $c \cdot 10^{-2}$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Фракция 1: 0,211; 0,137; 0,100; 0,061; фракция 2: 0,340; 0,234; 0,180; 0,134; фракция 4: 0,240; 0,150; 0,104; фракция 9: 0,364; 0,215; 0,168

ских свойств в изученной области ММ. Слабое отступление от гауссовой закономерности — характерная особенность большинства исследованных полисахаридов [4, 7–11] в отличие от лестничных полисилоксанов [12], которые, являясь, как и полисахариды, представителями полимеров с умеренной жесткостью цепи, обнаруживают значительную зависимость оптического коэффициента сдвига от ММ. Поскольку динамооптическое поведение молекул хитозана в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$  м.  $\text{NaCl}$  подчиняется гауссовой статистике, для определения его оптических молекулярных характеристик применяется формула Куна [1]

$$\left( \frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_\infty = \frac{4\pi}{45kTn_s} (n_s^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $n_s$  — показатель преломления растворителя,  $(\alpha_1 - \alpha_2) = \Delta a s$  — оптическая анизотропия сегмента;  $\Delta a$  — оптическая анизотропия мономерного звена;  $s = A/\lambda$  — число мономерных звеньев в сегменте;  $\lambda = 5,15 \cdot 10^{-8}$  см — длина проекции мономерного звена на направление цепи. Применение формулы (1) с использованием экспериментальных значений  $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty = (49 \pm 1) \cdot 10^{-10}$  см·

$\cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  приводит к величине оптической анизотропии сегмента  $(\alpha_1 - \alpha_2) = -660 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , а дополнительное использование значения равновесной жесткости  $A = 220 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ , определенное по гидродинамическим данным, дает оценку оптической анизотропии мономерного звена  $\Delta a = 17 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  молекул хитозана в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,3$  м.  $\text{NaCl}$ .

Расчет эффекта микроформы выполняли по формуле [1, 8]

$$\Delta a_{fs} = \frac{M_0}{2\pi N_A \bar{v}} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2)$$

При этом принимали, что инкремент показателя преломления  $dn/dc = 0,15$  и удельный парциальный объем  $\bar{v} = 0,58$ . Расчет показывает, что экспериментально наблюдаемая величина  $\Delta a = (17 \pm 1) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  обусловлена главным образом вкладом анизотропии микроформы, тогда как значение собственной анизотропии мономерного звена молекул хитозана по порядку величины не превышает  $\Delta a_c \leq 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Ограниченнная растворимость хитозана затрудняет исследование эффекта Максвелла в растворах с малой величиной инкремента показателя преломления, что лимитирует возможности количественного определения собственной анизотропии его молекулярной цепи. Незначительная величина оптической анизотропии глюкопиранозного цикла отмечалась и ранее

Динамооптические характеристики молекул хитозана  
в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,3$  м.  $\text{NaCl}$

Образец, №	Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$[n] \cdot 10^{-2}, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$[n] \cdot 10^8, \frac{\text{см}^4 \cdot \text{с}^2}{\text{г}^2}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}, \frac{\text{см} \cdot \text{с}^2}{\text{г}}$	$\left[ \frac{x}{g} \right] \cdot 10^5, \frac{\text{с}}{\text{г}}$	$G$	$D_r \cdot 10^{-6}, \frac{\text{с}^{-1}}{\text{с}^{-1}}$
1	1	80	2,95	150	47,8	—	—	—
	2	58	3,10	170	54,4	—	—	—
	3	52	2,45	120	48,7	0,3	0,58	0,28
	4	51	2,40	115	48,0	0,3	0,52	0,32
	5	39	2,05	100	48,8	0,3	0,80	0,32
	6	35	1,70	75	46,3	0,2	0,87	0,40
	7	24	0,95	40	44,8	—	—	—
		98	3,60	170	46,5	0,9	0,62	0,09
2	1	135	4,85	254	51,8	1,4	0,54	0,06
	2	106	3,60	172	47,8	—	—	—
	3	104	4,60	242	51,6	1,1	0,56	0,08
	4	75	3,05	146	47,9	0,5	0,54	0,17
	5	78	3,65	190	51,3	1,0	0,92	0,08
	6	64	2,5	112	45,2	0,5	0,76	0,18
	7	59	2,65	126	48,5	0,5	0,78	0,17
	8	55	2,65	126	47,2	0,5	0,91	0,15
	9	44	1,80	85	47,0	0,2	0,62	0,42
	10	37	1,60	80	48,0	—	—	—
	11	24	1,00	47,5	47,5	—	—	—
		69	4,40	230	51,1	1,0	0,92	0,08
3	1	170	8,4	410	48,2	3,2	0,57	0,03
	2	137	5,8	280	48,8	2,0	0,64	0,04
	3	136	6,1	293	48,5	2,0	0,59	0,04
	4	92	4,2	206	48,9	1,4	0,88	0,06
	5	68	3,7	180	48,1	—	—	—
		188	7,4	350	48,9	2,8	0,51	0,03
4	1	193	9,4	500	52,3	3,2	0,43	0,03
	2	165	7,9	380	49,0	2,8	0,52	0,03
	3	120	5,1	300	48,5	1,3	0,52	0,07
	4	129	5,2	270	49,9	1,5	0,55	0,06
	5	75	3,5	172	49,0	0,7	0,65	0,12
	6	36	1,4	66	48,1	—	—	—
		172	8,0	380	48,4	2,8	0,50	0,03

Примечание. Последняя строчка для каждой серии данных соответствует нефракционированному образцу.

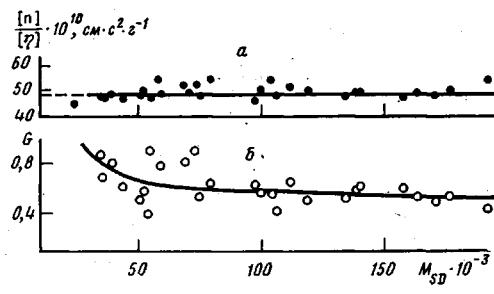


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $[\eta]/[\eta]$  (а) и коэффициента  $G$  (б) от  $M_{SD}$  для образцов и фракций хитозана в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$  м.  $\text{NaCl}$

Рис. 4. Зависимость  $\frac{\eta_0 D_r M^2}{kT}$  от  $M^{1/2}$  для образцов и фракций хитозана в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH}+0,3$  м.  $\text{NaCl}$ . Прямая проведена по методу наименьших квадратов

при исследовании динамооптического эффекта в растворе целлюлозы в кадоксене [7].

Экспериментальные величины  $[\chi/g]$  использовали для определения модельного коэффициента  $G$

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

значения которого представлены в таблице и изображены на рис. 3. Полученные значения  $G$  в области  $M_{SD} = (70-200) \cdot 10^3$  близки к теоретическому значению  $G=0,63$ , предсказываемому для кинетически жестких червеобразных цепей [13], и обнаруживается возрастание  $G$  с уменьшением ММ в области  $M_{SD} < 70 \cdot 10^3$ , что характерно для всех исследованных полимерных систем [8].

Оценка равновесной жесткости молекул хитозана по  $[\chi/g]$  проведена с использованием теории вращательного трения червеобразных цепей [14] и уравнения (4), справедливого при  $L \gg A$

$$\frac{\eta_0 D_r M^2}{kT} = 0,72 \left[ \left( \frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{M_0^2}{\lambda^2 A} 0,884 \left( \ln \frac{A}{d} - 1,43 \right) \right] \quad (4)$$

(результаты представлены на рис. 4).

Здесь  $D_r$  — коэффициент вращательной диффузии молекул, определенный по значениям характеристической ориентации  $D_r = 1/12[\chi/g]$ . Линейная экстраполяция экспериментальных данных (рис. 4) приводит, согласно уравнению (4), к следующим значениям молекулярных параметров:  $A = (250 \pm 50) \cdot 10^{-8}$  см и  $d = (4 \pm 1) \cdot 10^{-8}$  см, коррелирующим с результатами, полученными по гидродинамическим данным.

То обстоятельство, что интерпретация экспериментальных данных в рамках теории вращательного трения приводит к разумным значениям жесткости  $A$  и гидродинамического диаметра  $d$ , показывает достоверность полученных значений  $[\chi/g]$  и  $G$  в столь сложной системе, какую представляют собой буферные растворы хитозана. Совпадение оценок равновесной жесткости хитозана по динамооптическим и гидродинамическим данным свидетельствует об адекватности используемых теоретических представлений и о правильном описании конформационных свойств его молекул в указанном растворителе с помощью модели частично протекаемой червеобразной цепи. Представленный материал показывает несостоятельность трактовки конформационных свойств молекул хитозана с использованием модели глобулярной частицы [15].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 578.
- Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
- Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Круничак М. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 3. с. 685.

4. Любина С. Я., Стрелина И. А., Нудьга Л. А., Плиско Е. А., Богатова И. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1467.
5. Cerf R. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1951, v. 48, № 1, p. 35.
6. Peterlin A. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, № 71, p. 45.
7. Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Хрипунов А. Е., Уринов Э. У. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 244.
8. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 98.
9. 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.
10. 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.
11. Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Хрусталев А. З., Марченко Г. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 179.
12. Tsvetkov V. N. Makromolek. Chem., 1972, B. 160, S. 1.
13. Chaeffey C. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1966, v. 63, № 4, p. 1379.
14. Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 5, p. 1062.
15. Беркович Л. А., Тимофеева Г. И., Цюрупа М. Г., Даванков В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1834.

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

Поступила в редакцию  
10.V.1984

## FLOW BIREFRINGENCE IN SOLUTIONS OF CHITOZANE

Pogodina N. V., Yevlampieva N. P., Khrustalev A. Z.,  
Marsheva V. N., Marchenko G. N., Tsvetkov V. N.

### Summary

Flow birefringence of chitozane molecules in the buffer solvent  $0.33 \text{ M } \text{CH}_3\text{COOH} + 0.3 \text{ M NaCl}$  has been studied. From the dependences of the characteristic orientation and optical shear coefficient on MM the length of the Kuhn segment  $(250 \pm 30) \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , hydrodynamic diameter  $(4 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  and optical anisotropy of the repeating unit  $+ 17 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$  are determined. Coincidence of obtained evaluations of the equilibrium rigidity of chitozane from the data of birefringence and diffusion-sedimentational analysis points out the correct description of conformational properties of chitozane molecules in the solvent under study using the model of partially permeable persistent chain.