

УДК 541(64+24):547.995.12

**СКОРОСТНАЯ СЕДИМЕНТАЦИЯ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА  
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ  
РАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТИНА**

Павлов Г. М., Селюнин С. Г.

Представлены результаты исследования скоростей седиментации растворов фракций хитозана со средней степенью дезацетилирования 0,8 в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и фракций нитрата хитина со средней степенью замещения 1,75 в ДМФА. По величинам характеристического коэффициента седиментации  $[S]$  и концентрационного параметра  $k_s$  определены ММ фракций, которые коррелируют с  $M_{sp}$ . В обобщенных координатах экспериментальные данные по хитозану и нитрату хитина описываются едиными зависимостями. Получено  $[S]/M_0 = 2,87 \cdot 10^{-18} Z^{0,37 \pm 0,013}$ ;  $M_0$  — ММ повторяющегося звена;  $Z$  — степень полимеризации. Оценены конформационные параметры моделирующих молекулярных цепей. Длина сегмента Куна  $A = 23 \pm 4,5$  нм.

Полиаминосахарид хитин широко распространен в природе и в последнее время находит разнообразное применение [1, 2]. При этом используют его частично дезацетилированную производную — хитозан (ХЗ) или химически модифицированный хитин. Однако сведения о молекулярных параметрах растворимых производных хитина немногочисленны.

В настоящей работе приведены и сопоставлены результаты исследования скоростной седиментации фракций ХЗ и нитрохитина.

ХЗ был получен [3] из камчатского криля, его степень дезацетилирования (СД) составляет 0,8, чему соответствует ММ повторяющегося звена  $M_0 = 169$ . Исследовали растворы фракций ХЗ в растворителе большой ионной силы. Растворителем служил водный раствор 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,3 м.  $\text{NaCl}$ . В растворителе такого состава полизлектролитные эффекты подавлены [3, 4]. Характеристики использованного растворителя при 294 К таковы: плотность  $\rho_0 = 1,015 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость  $\eta_0 = 1,05$  мПа·с. Фактор плавучести был определен пикнометрически  $(1 - \bar{\rho}_0) = 0,38$  с относительной среднеквадратичной погрешностью  $4,7 \cdot 10^{-2}$ .

Нитрохитин (НХ) был также получен из хитина камчатского криля [5]. Степень замещения  $y$ , определенная по общему содержанию азота, незначительно меняется от фракции к фракции, ее среднее значение  $y = 1,75 \pm 0,16$ , чему соответствует  $M_0 = 282$ . Фракции НХ исследовали [6] в ДМФА со следующими характеристиками при 299 К:  $\rho_0 = 0,944 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\eta_0 = 0,80$  мПа·с. Для НХ в ДМФА было получено  $(1 - \bar{\rho}_0) = 0,39$  и относительная погрешность  $3,8 \cdot 10^{-2}$ .

Седиментационные измерения проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3170, снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой [7] при частоте вращения ротора  $n = 800$  об./с в двухсекторной кювете с образованием искусственной границы. Коэффициенты седиментации рассчитывали по смещению  $x$  пика седиментационной границы во времени  $\Delta t$ . Коэффициенты  $S$  приводили к одной температуре, для чего были измерены температурные зависимости  $\eta_0$  и  $\rho_0$ . Из линейных построений  $S^{-1} = S_0^{-1} [1 + (\bar{\rho} + k_s) c]$  определяли экстраполированный на нулевую концентрацию коэффициент седиментации  $S_0$  и концентрационный параметр  $k_s$ . Примеры построений зависимостей  $\Delta \ln x$  от  $\Delta t$ ,  $S^{-1}$  от концентрации  $c$  для исследованных фракций приведены в работах [3, 6]. Все построения обрабатывали методом наименьших квадратов и рассчитывали среднеквадратичную погрешность (табл. 1 и 2).

Известно, что характеристический коэффициент седиментации [8]

$$[S] = -\frac{S_0 \eta_0}{(1 - \bar{\rho}_0)} = \frac{1}{N_A P} \frac{M}{(\bar{h}^2)^{0.5}}, \quad (1)$$

где  $P$  — гидродинамический безразмерный параметр  $P_\infty = \lim_{M \rightarrow \infty} P = 5,11$  [9],  $(\bar{h}^2)^{0.5}$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи. Величина

$k_s$  может быть представлена в виде [10, 11]

$$k_s = B \frac{(\hbar^2)^{1/2}}{M}, \quad (2)$$

где  $B$  – безразмерный параметр.

В работе [12] было показано, что  $k_s = \gamma_s S_0^{(2-3\beta)/\beta}$ , где  $\gamma_s$  – множитель, не зависящий от  $S_0$  (формула (3) из работы [12]);  $\beta$  – показатель степени в уравнении  $S_0 = KM^\beta$ . Зависимость  $\lg k_s$  от  $\lg S_0$  может быть использована для определения  $\beta$ .

Как следует из соотношений (1) и (2), обобщенными координатами при сравнении  $k_s$  и  $S_0$  являются  $k_s M_0$  и  $[S]/M_0$ , которые позволяют сравнивать разные системы полимер – растворитель, поскольку величины  $(k_s M_0, [S]/M_0)$  зависят прежде всего от размеров молекулярных цепей. На рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость  $k_s M_0$  от  $[S]/M_0$  для ХЗ и НХ. Совокупность точек можно описать единой прямой (коэффициент линейной корреляции  $r=0,935$ ), которой соответ-

Таблица 1

Некоторые гидродинамические характеристики и ММ макромолекул ХЗ в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ +0,3 м.  $\text{NaCl}$  при 294 К

$[\eta] \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	$S_0 \cdot 10^{13}, \text{ с}$	$(\Delta S_0/S_0) \cdot 10^2$	$k_S \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	$(\Delta k_S/k_S) \cdot 10^2$	$M_{KS} \cdot 10^{-3}$	$(\Delta M/M_{KS}) \cdot 10^2$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$
8,4	2,4	3,8	4,7	9,8	200	11,2	183
7,9	2,4	0,5	4,15	1,2	190	8,4	178
5,8	2,35	1,3	4,2	3,8	180	8,8	148
7,4	2,3	2,2	4,7	5,5	190	9,4	186
7,4	2,3	0,5	5,1	2,0	190	8,4	172
4,6	2,2	1,8	4,5	4,9	170	9,1	113
3,7	2,15	0,5	2,6	2,3	120	8,5	73
3,6	2,05	2,4	2,2	13,6	110	11,4	106
3,05	1,9	5,3	2,7	18,5	110	14,8	82
3,4	1,9	4,2	2,7	15,9	110	13,2	83
4,4	1,9	2,6	2,3	13,0	100	11,3	74
3,7	1,8	1,7	2,4	7,9	90	9,6	80
2,95	1,8	2,8	2,1	11,4	90	11,0	86
3,1	1,7	2,9	2,2	12,7	80	11,4	64
2,4	1,65	4,2	2,0	13,0	70	12,4	55
1,0	1,35	3,7	1,5	16,7	50	13,1	27
1,7	1,3	3,1	0,7	28,6	30	17,2	38
0,45	1,0	8,0	0,6	80,0	19	42,6	14

Таблица 2

Некоторые гидродинамические характеристики ММ макромолекул НХ в ДМФА при 299 К

$[\eta] \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	$S_0 \cdot 10^{13}, \text{ с}$	$(\Delta S_0/S_0) \cdot 10^2$	$k_S \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	$(\Delta k_S/k_S) \cdot 10^2$	$M_{KS} \cdot 10^{-3}$	$(\Delta M/M_{KS}) \cdot 10^2$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$
3,8	4,1	3,9	2,4	13,3	200	11,5	149
2,3	3,6	6,9	1,2	30,8	120	20,0	72
2,7	3,6	1,1	1,0	4,0	110	7,7	143
2,2	3,5	4,0	1,0	17,0	100	12,7	101
2,4	3,4	0,6	0,9	2,2	90	7,4	80
2,7	3,3	5,5	1,2	33,3	100	19,9	143
2,3	3,1	2,3	0,9	13,3	80	10,4	90
1,7	3,0	4,7	1,0	28	80	17,3	60
1,4	2,9	4,8	0,9	17,8	70	13,6	48
1,3	2,8	5,7	0,8	25	65	16,8	53
–	2,8	3,6	0,6	3,3	55	7,5	–
0,7	2,6	3,9	0,8	15	60	11,9	38
0,8	2,6	3,9	0,75	12	55	11,0	32
0,5	2,4	3,3	0,6	13,3	45	11,0	29
0,5	2,3	2,2	0,5	12	40	10,0	29
0,3	2,1	2,9	0,4	17,5	30	12,2	14
1,0	2,1	3,0	0,3	18	25	12,3	35
0,2	1,6	9,4	0,07	100	8	54	11

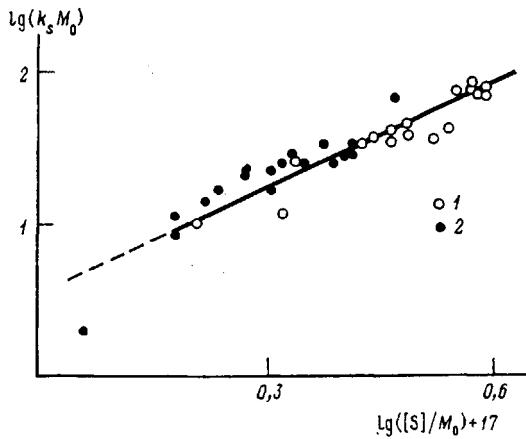


Рис. 1. Зависимость  $\lg(k_s M_0)$  от  $\lg([S]/M_0) + 17$  для фракций ХЗ в 0,33 м.  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,3$  м.  $\text{NaCl}$  (1) и фракций НХ в ДМФА (2)

ствует уравнение:  $(k_s M_0) = 3,56 \cdot 10^{42} ([S]/M_0)^{2,3 \pm 0,15}$ . Из этого следует, во-первых, что размеры макромолекулярных клубков ХЗ и НХ одной степени полимеризации в использованных растворителях практически совпадают; во-вторых, что  $[S]/M_0 \sim Z^{0,38}$  ( $Z$  — степень полимеризации). Последнее позволяет оценить величину изменения ММ по измеренным коэффициентам седиментации.

В работе [11] была предложена на основе теорий, изложенных в работах [13, 14], формула для определения ММ по величинам  $S_0$  и  $k_s$

$$M_{ks} = 9\pi N_A [S]^{1/2} k_s^{1/2} \quad (3)$$

Это соотношение оправдало себя для нитрата целлюлозы [11]. Используем соотношение (3) для изученных нами производных другого полисахарида — хитина. В таблице приведены значения ММ фракций ХЗ и НХ, рассчитанные по формуле (3), и их среднеквадратичные погрешности. В таблице приведены также ММ изученных фракций, рассчитанные по формуле Сведберга с привлечением измеренных коэффициентов поступательной диффузии [3, 6]. Сравнение показывает, что с учетом погрешностей определения величины  $M_{ks}$  и  $M_{sd}$  удовлетворительно коррелируют между собой. Использование формулы (3) эквивалентно введению безразмерного седиментационного параметра  $\beta_s = [S] k_s^{1/2} M^{-1/2} N_A = B^{1/2} P^{-1}$ , получаемого из соотношений (1) и (2) исключением  $(\bar{h}^2)$ .

Используя значения  $M_{ks}$ , получим полное уравнение типа Куна — Марка (рис. 2), которое имеет вид

$$[S]/M_0 = 2,87 \cdot 10^{-18} Z^{0,37 \pm 0,013}$$

Коэффициент линейной корреляции совокупности точек на рис. 2  $r=0,980$ .

Как оказалось,  $\beta < 0,5$ , поэтому необходимо высказать суждение о причинах этого факта. Можно предположить, что по аналогии с производными целлюлозы, макромолекулы производных хитина, имеющие близкое химическое строение с производными целлюлозы, также не будут проявлять заметных объемных эффектов. Поэтому дальнейшую интерпретацию данных по седиментации проведем на основе теорий поступательного трения макромолекул в отсутствие объемных эффектов [9, 15]. Для этого известное соотношение, связывающее  $S_0$  и  $M$ , для достаточно длинных цепей ( $L/A > 2,3$ ), запишем в следующем виде:

$$[S]/M_0 = P_\infty^{-1} \left( \frac{9\pi}{N_A} \right)^{0.5} (\lambda A)^{-0.5} \left\{ \frac{[S]^{1/2} k_s^{0.5}}{M_0} \right\}^{0.5} + (3\pi N_A \lambda)^{-1} [\ln(A/d) - C], \quad (4)$$

где  $L$  — контурная длина цепи;  $A$  — длина сегмента Куна моделирующей цепи;  $d$  — ее гидродинамический диаметр;  $\lambda$  — проекция повторяющегося

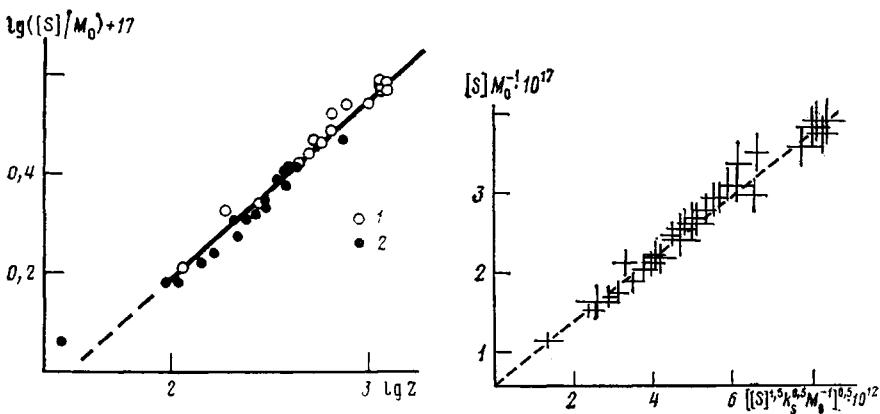


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $[S]/M_0$  от степени полимеризации  $Z$ . Обозначения те же, что на рис. 1

Рис. 3. Зависимость  $[S]/M_0$  от  $([S]^{1.5} k_s^{0.5} M_0^{-1})^{0.5}$  для ХЗ и НХ. Пунктирная прямая соответствует  $A=23$  нм,  $d=(0.9-1.3)$  нм

звена на направление основной цепи;  $C=1,0$  (согласно работам [9, 16]) или 1,43 (согласно работе [15]).

На рис. 3 приведено построение, соответствующее уравнению (4). Точки представлены в виде пересекающихся ортогональных отрезков, длина которых соответствует удвоенной среднеквадратичной ошибке определения  $[S]/M_0$  и  $([S]^{1.5} k_s^{0.5} M_0^{-1})^{0.5}$ ; последние рассчитаны с учетом погрешностей определения  $S_0$ ,  $k_s$ ,  $\eta_0$ ;  $(1-\bar{v}\rho_0)$ ;  $M_0$ . Апроксимируя эту зависимость, согласно уравнению (4), прямой, из ее наклона определяем  $(A\lambda)==(12 \pm 2,3)$  нм<sup>2</sup>. Полагая, что как для ХЗ, так и НХ длина проекции повторяющегося звена на направление основной цепи такая же, как и у молекул хитина ( $\lambda=0,52$  нм [2, 17]), получаем оценку равновесной жесткости цепи  $A=(23 \pm 4,5)$  нм, гидродинамический диаметр при этом  $d=(0,9 \pm 0,15)$  нм, согласно работе [15], и  $(1,3 \pm 0,24)$  нм, согласно работам [9, 16].

Полученные результаты, с одной стороны, согласуются с оценками, проведенными на основе  $M_{SD}$  [3, 6], с другой — близки оценкам, получаемым для эфиров целлюлозы [18, 19].

Представленные результаты иллюстрируют адекватность способа оценки ММ по результатам исследования концентрационной зависимости коэффициента седиментации макромолекул на примере растворимых производных хитина.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Плиско Е. А., Нудьга Л. А., Данилов С. Н. Успехи химии, 1977, т. 46, № 8, с. 1470.
- Mazzarelli R. A. Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977, 309 p.
- 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, с. 232.
- Любина С. Я., Стрелина И. А., Нудьга Л. А., Плиско Е. А., Богатова И. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1467.
- Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Коваленко В. И., Сафонова Т. М., Дацун В. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 6, с. 427.
- Павлов Г. М., Погодина Н. В., Бушин С. В., Мельников А. Б., Лысенко Е. Б., Маршева В. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 4, с. 688.
- Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1575.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
- Burgers J. M. Proc. Ned. Acad. Wet., 1942, v. 45, № 2, p. 126.
- Павлов Г. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1015.
- Павлов Г. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 178.

13. Wales M., van Holde K. E. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 1, p. 81.
14. Rowe A. J. Biopolymer, 1977, v. 16, № 11, p. 2595.
15. Hearst J., Stokmayer W. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
16. Broersma S. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 4, p. 233.
17. Елагин А. Л., Перчин А. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 804.
18. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1674.
19. Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Уринов Э., Хрипунов А. К., Куценко Л. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1547.

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

Поступила в редакцию  
4.XII.1984

## SPEED SEDIMENTATION, MOLECULAR MASS AND CONFORMATIONAL PARAMETERS OF SOME SOLUBLE CHITINE DERIVATIVES

Pavlov G. M., Selyunin S. G.

### Summary

The results of the study of speed sedimentation of solutions of chitozane fractions having the average degree of deacetylation being equal to 0.8 in 0.33 m CH<sub>3</sub>COOH and chitine nitrate fractions having the average degree of substitution being equal to 1.75 in DMFA are presented. MM of fractions have been determined from the values of the characteristic coefficient of sedimentation [S] and the concentrational parameter K<sub>s</sub>. These MM coincide with M<sub>SD</sub>. In generalized plots the experimental data for chitozane and chitine nitrate are described by the same dependences. The expression  $-[S]/M_0 = -2.87 \cdot 10^{-18} Z^{0.37 \pm 0.01}$  is derived, where M<sub>0</sub> is MM of the repeating unit, Z is the degree of polymerization. The conformational parameters of model molecular chains are evaluated. The length of the Kuhn segment is equal to 23±4.5 nm.