

УДК 541.64 : 539.126 : 547.458

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ХИТОЗАНА

Горбачева И. Н., Овчинников Ю. К., Гальбрайт Л. С.,  
Трофимов Н. А., Мажоров В. В.

Методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами исследованы структурные изменения, происходящие в хитозане под действием различных органических соединений. Рассчитаны размеры кристаллитов, степени кристалличности исходных и обработанных образцов хитозана и измерены их удельные поверхности. Найдена функция аморфного рассеяния хитозана, для которого рассчитана функция межатомных расстояний, соотношенная с кристаллической структурой. Структурные изменения зависят от условий обработки и инклюдирования хитозана.

Природный полимер хитин и его дезацетилированное производное хитозан относятся к классу полисахаридов, имеющих химическое строение, близкое целлюлозе, и по распространенности в природе занимают второе место после целлюлозы. В то время как химическое строение хитина и хитозана давно установлено [1], их надмолекулярная структура до сих пор является предметом изучения. В работах [2–7] показано, что эти биополимеры обладают высокоупорядоченной структурой и имеют, как и целлюлоза, несколько структурных модификаций.

Поскольку химические превращения хитозана в ряде случаев проводятся в органических растворителях, таких как ДМФА, пиридин, изопропиловый спирт [8], представляет интерес исследование структурных изменений хитозана при воздействии на него этих соединений.

Исследовали хитозан криля (ТУ-15-01-482-77) со степенью дезацетилирования 0,83 и  $M = (340 \pm 10) \cdot 10^3$ . Образцы хитозана обрабатывали ДМФА и смесями ДМФА с кислотами, затем инклюдировали сменой растворителей: абсолютным спиртом, ацетоном, диэтиловым эфиром, гептаном или хлороформом и сушили в вакууме при комнатной температуре над  $P_2O_5$ .

Изучение структуры хитозана проводили рентгенографическим методом (дифрактометр «Дрон-3»,  $CuK_{\alpha}$  излучение, Ni-фильтр, режим непрерывной записи со скоростью 1 град/мин). Таблетки готовили в пресс-форме, давление  $9,81 \cdot 10^8$  Па. Наряду с дифрактометрическим анализом, съемкой на плоскокассетной камере были получены фоторентгенограммы<sup>1</sup>.

Расчет размеров кристаллов проводили по Селякову – Шереру (эталон – уротропин) [9], расчет степени кристалличности X проводили по первому порядку отражения в области углов  $2\theta$  15–32° по формуле

$$X = \frac{\int_{s_1}^{s_2} I_k(S) S^2 dS}{\int_{s_1}^{s_2} (I_k + I_a) S^2 dS},$$

где  $S = \frac{4\pi \sin \theta^\circ}{\lambda}$ ,  $\lambda = 1,54$ .

Расчет функции межатомных расстояний для аморфного хитозана проводили

<sup>1</sup> Благодарим С. А. Артеменко (ИХНС АН СССР) за проведенные съемки фоторентгенограмм.

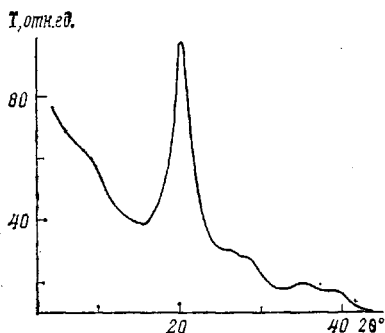


Рис. 1

Рис. 1. Рентгенодиффрактограмма исходного хитозана криля

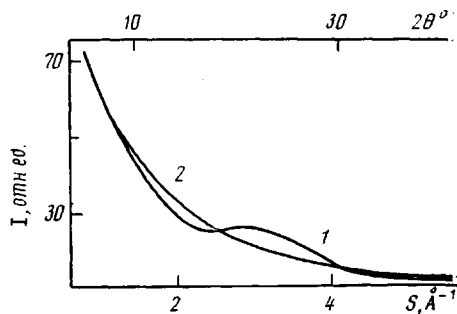


Рис. 2

Рис. 2. Рентгенодиффрактограмма хитозана аморфизованного: 1 – рентгенодиффрактограмма, 2 – функция независимого рассеяния (квадрат атомного рассеяния)

по методике [10]. Нормировку кривой интенсивности проводили по закону равенства площадей с учетом хвостов в диапазоне углов  $S=0,6-3,0 \text{ \AA}^{-1}$ .

Удельную поверхность  $A$  определяли методом тепловой десорбции аргона на хроматографе «Хром-5» (ЧССР). Расчет проводили по методу БЭТ [11].

Показано [7], что хитозан криля имеет малоупорядоченную надмолекулярную структуру и  $X \approx 20-30\%$ . Однако трудно оценить корректность расчета  $X$ , сделанной в этой работе ввиду отсутствия функции аморфного рассеяния хитозана.

На рис. 1 приведена полученная кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей исходным хитозаном, на которой имеется пять дискретных максимумов, расчетные значения межплоскостных расстояний  $d$  приведены в табл. 1.

Данные рис. 1 свидетельствуют о высокой степени кристалличности хитозана. Большая полуширина максимумов свидетельствует о малых размерах кристаллитов, в частности размер, рассчитанный из наиболее сильного рефлекса при  $2\theta=20,1^\circ$  равен  $47-50 \text{ \AA}$ . Положения основных максимумов и их интенсивности позволяют отнести препарат хитозана к модификации I [5], которая имеет орторомбическую ячейку с параметрами  $a=4,4 \text{ \AA}$ ,  $b=10,0 \text{ \AA}$ ,  $c=10,3 \text{ \AA}$ ,  $\beta=90^\circ$  [6].

Значения межплоскостных расстояний (табл. 1) для исходного материала и образцов хитозана, полученных обработкой ДМФА и смесью ДМФА – кислоты и инклюдированием сменой растворителей, свидетельствуют об отсутствии существенных различий в структуре данных образцов. Исключение составляет межплоскостное расстояние для первого рефлекса, который для исходного хитозана несколько меньше, чем для обработанных образцов, как и для хитозана, структура которого описана в ра-

Таблица 1

Угловое положение рефлексов и соответствующие межплоскостные расстояния для хитозана исходного и обработанного органическими соединениями

Реф-лекс	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta^\circ$	$d, \text{ \AA}$
	данные работы [5]		исходный образец		обработка ДМФА *		обработка смесью ДМФА – уксусная кислота *		обработка смесью ДМФА – трихлоруксусная кислота *	
1	8,8	10,00	9,7	9,13	8,4	10,51	7,90	11,18	7,86	11,21
2	20,1	4,41	20,1	4,41	20,0	4,43	20,0	4,43	20,1	4,41
3	—	—	27,2	3,27	27,2	3,27	27,5	3,25	27,5	3,25
4	28,2	3,16	28,3	3,14	28,6	3,12	28,4	3,14	28,4	3,14
5	35,0	2,56	35,4	2,53	35,50	2,52	35,5	2,53	35,0	2,56

\* Образцы хитозана после обработки инклюдировали сменой растворителей, с последующей сушкой в вакууме над  $P_2O_5$ .

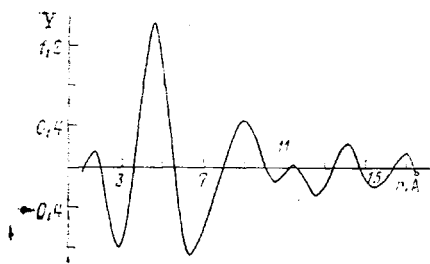


Рис. 3

Рис. 3. Разностная функция  $Y$  межатомных расстояний аморфного хитозана

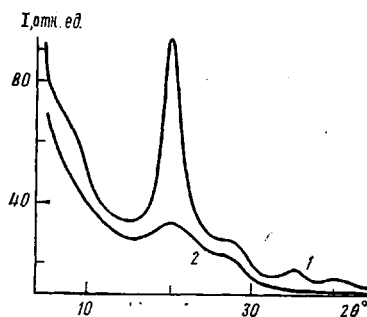


Рис. 4

Рис. 4. Рентгенодиффрактограммы образцов хитозана, обработанных ДМФА – уксусной кислотой и инклюдированных сменой растворителей (1) или хлороформом (2)

боте [5], что свидетельствует о более плотной структуре исходного хитозана и о протекании структурной перестройки в процессе обработки, обусловленной перераспределением водородных связей и, возможно, конформационными изменениями, в основном в плоскости (010).

Путем лиофильного высушивания разбавленного раствора хитозана в 0,1 н. HCl был получен полимер, дающий типично аморфную картину рассеяния, с максимумом аморфного галло при  $24^\circ$  (рис. 2). С целью получения более полной информации о строении аморфного полимера методом фурье-обращения построили разностную кривую радиального распределения. На разностной функции межатомных расстояний (рис. 3) в ближней области присутствует аддитивный максимум при 1,6 Å, отвечающий связям C–C, C–O в молекулярной цепи. Далее в области 4,6 Å обнаруживается широкий максимум явно межмолекулярной природы, отвечающий первому координационному слою (заметим, что параметр  $a$  кристаллической решетки равен 4,4 Å). Учитывая положение и асимметрию второго межмолекулярного максимума в области 8,5–10,3 Å, который можно отнести к расстояниям в решетке  $2a=8,8$  Å,  $b=10,0$  Å,  $c=10,3$  Å, можно утверждать, что основной мотив кристаллической решетки достаточно хорошо сохраняется, что не является неожиданным для полимера с такой жесткостью цепи, как хитозан. Кроме того, положение межмолекулярных максимумов свидетельствует о разрыхлении первичной упаковки кристалла.

Проведенный расчет и полученная функция межатомных расстояний свидетельствуют о справедливости отнесения кривой интенсивности рентгеновских лучей (рис. 2) к аморфному состоянию хитозана, что в свою очередь дает возможность провести корректно расчет  $X$  исследуемых образцов хитозана.

Как видно из данных табл. 2, при обработке хитозана смесью ДМФА –

Таблица 2

Структурные параметры хитозана исходного и обработанного органическими соединениями

Условия обработки хитозана	X, %	$I$ для рефлекса (20,1), Å	$A$ , м <sup>2</sup> /г
Сушка при 378 К	73	50	0,76
Обработка смесью ДМФА – трихлоруксусная кислота и инклюдирование сменой растворителей	55	28	–
Обработка смесью ДМФА – уксусная кислота и инклюдирование сменой растворителей	60	38	1,02
Обработка смесью ДМФА – уксусная кислота и инклюдирование хлороформом	25	20	1,06

кислота происходит уменьшение  $X$  с 70 до 25%. Обнаруженная тенденция снижения  $X$  сопровождается уменьшением размера «кристаллитов»  $l$ . Определенная корреляция с  $l$  получена при изучении удельной поверхности хитозана. Уменьшение  $l$  ведет к возрастанию этого параметра. Нужно отметить, что удельная поверхность  $A$  не коррелирует прямо с  $X$ , что отмечали ранее [12] для хлопковой целлюлозы.

Таким образом, при инклюдировании обработанных образцов хитозана в различных условиях самые значительные изменения, свидетельствующие о разрыхлении исходной структуры хитозана, имеют место при обработке полимера смесью ДМФА — кислота с последующим инклюдированием хлороформом (рис. 4). Обнаруженные изменения могут являться следствием того, что в процессе инклюдирования полярными растворителями происходит частичная кристаллизация [12], ведущая к образованию микрокристаллов. В случае хлороформа происходит фиксация разупорядоченной структуры хитозана, возникшей при обработке полимера смесью ДМФА — кислота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Muzzarelli R. A. A. Chitin. Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt, 1977. 220 p.
2. Paralikar K. M., Balasubramanya R. H. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1984. V. 22. № 10. P. 543.
3. Shrivastava J. C., Kuzar R., Rai S. D. // Intern. Conf. of Chitin and Chitosan. Sapporo, 1982. P. 252.
4. Saito H., Tabeta R., Hirano Sh. // Intern. Conf. of Chitin and Chitosan. Sapporo, 1982. P. 71.
5. Clark Georbe L., Smith Albert F. // J. Phys. Chem. 1936. V. 40. № 7. P. 863.
6. Robert Joel Samuales // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 7. P. 1081.
7. Генин Я. В., Скляр А. М., Цванкин Д. Я., Гамзада А. И., Рогожин С. В., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2411.
8. Батура Л. И., Вихорева Г. А., Норейка Р. М., Гальбрайх Л. С., Роговин З. А. // Cellulose Chem. Technol. 1981. V. 15. P. 487.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. 549 с.
10. Боян Э. Б., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1805.
11. Буянова Н. Е., Карнаузов А. П. // Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск, 1965. 49 с.
12. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976. 367 с.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
29.VI.1987

#### X-RAY STUDY OF THE CHITOSAN STRUCTURE

Gorbacheva I. N., Ovchinnikov Yu. K., Gal'braikh L. S.,  
Trofimov N. A., Mazhorov V. V.

#### Summary

Structural changes proceeding in chitosan under the action of various organic compounds have been studied by wide-angle X-ray scattering method. The crystallites dimensions and crystallinities of initial and treated chitosan samples were calculated and their specific surfaces were measured. The function of amorphous scattering of chitosan was found and the function of interatomic distances related with the crystalline structure was calculated. The structural changes were shown to depend on conditions of treatment and inclusion of chitosan.