

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. 256 с.
2. Попов А. А., Рапорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., 1987. 232 с.
3. Carlsson D. J., Garton A., Wiles D. M. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 5. P. 695.
4. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 18. № 12. С. 2700.
5. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 3. С. 669.
6. Шляпнтох В. Я. Фотохимические превращения и светостабилизация полимеров. М., 1979. 344 с.
7. Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л., 1990. 288 с.
8. Постников Л. М., Гескенс Ж. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 89.
9. Бутягин П. Ю. // Pure and Appl. Chem. 1972. V. 10. P. 579.
10. Марголин А. Л., Кордонский Л. Э., Македонов Ю. В., Шляпнтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1067.
11. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1377.
12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988. 308 с.
13. Македонов Ю. В., Марголин А. Л., Рапорт Н. Я., Шибряева Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1380.
14. Garton A., Carlsson D. J., Wiles D. M. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181. № 9. P. 1841.
15. Бутягин Г. П., Бутягин П. Ю., Шляпнтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 165.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию
05.05.91

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. Л. А. Нудьга, Ю. Г. Баклагина, Г. А. Петропавловский,
Г. И. Горяйнов, Г. М. Михайлов, Л. А. Копытченко

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНА ИЗ ХИТИНА С НИЗКОЙ СТЕПЕНЬЮ ДЕЗАЦЕТИЛИРОВАНИЯ

Исследовано влияние состава комплексного растворителя на характеристическую вязкость хитина и установлен оптимальный состав растворителя: ДМАА: N-метилпирролидон и 5% LiCl. Растворитель указанного состава использован для приготовления прядильных растворов из образцов хитина с низкими степенями дезацетилирования (12–30%). При увеличении степени дезацетилирования наблюдается уменьшение модуля упругости и увеличение относительного удлинения. Данные рентгеновского рассеяния от волокон с различными степенями дезацетилирования показывают, что с их увеличением нарушается ориентация макроцепей и снижается интенсивность рефлексов, ответственных за трехмерный порядок, т. е. происходит аморфизация хитина.

Исследование хитинового волокна, сформованного из растворов в смеси ДМАА, N-метилпирролидон (МП) и LiCl, показало, что оно имеет ленточно-фибриллярную структуру, характерную для жесткоцепных полимеров, которая обусловливает хрупкий механизм разрушения [1]. Нарушение высокоупорядоченной надмолекулярной организации волокна вследствие частичного дезацетилирования хитина может вызвать улучшение эластичности волокна. Данные работы [2] по формированию волокон из хитина с различной степенью дезацетилирования (СД) подтверждают, что механические свойства волокна в значительной степени определяются СД. Однако цитируемая работа выполнена в области СД=40–90%, когда хи-

Таблица 1

Характеристика частично дезацетилированного хитина

Образец	Время обработки, мин	Намин, %	СД, %	$[\eta]$, дл/г
1	15	0,98	14	—
2	30	0,91	13	3,60
3	45	1,15	16	2,10
4	60	1,18	17	1,80
5	15	1,20	18	9,90
6	30	1,47	22	7,85
7	45	2,07	29	7,05
8	60	2,82	38	6,35

Примечание. Дезацетилирование проводили 30%-ным раствором едкого натра при жидкостном модуле 1 : 20. Образцы 1—4 получены при обработке на воздухе. Температура 80° для образцов 1—4 и 100° для образцов 5—8.

тин приобретает растворимость в разбавленных кислотах, поэтому волокно сформовано из уксусно-кислых растворов.

Представляло интерес выяснить, как влияет незначительное дезацетилирование (менее 30%) на надмолекулярную структуру и механические свойства хитиновых волокон, сформованных из комплексного растворителя (DMAA, МП, LiCl).

В работе использовали хитин криля, обработанный 30%-ным раствором едкого натра при нагревании в течение различного времени в токе азота (табл. 1). СД рассчитывали по содержанию аминного азота, определяемого методом кондуктометрического титрования. Растворитель готовили из смеси сухих перегнанных DMAA, МП и LiCl, высущенного при 150°. Формование волокна проводили мокрым способом по методике [1]. Механические свойства волокна определяли на приборе УМИВ-3 в режиме растяжения со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре на базе 15 мм. Определяли предел прочности σ , статический модуль упругости E , разрывное удлинение ϵ . Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 и в камере РКБ-86 с использованием излучения CuK_{α} , фильтрованного Ni.

Известно, что хитин растворяется в смеси DMAA, МП и LiCl при различных соотношениях компонентов [3]. Растворение происходит по классическому механизму сольватации [4], при этом LiCl взаимодействует с гидроксильными и ацетамидными группами, что разрушает межмолекулярные водородные связи. Как показывают данные ПМР-спектроскопии [5], внутримолекулярные водородные связи при этом не исчезают, что обуславливает жесткую конформацию макромолекул хитина в растворе.

Для приготовления прядильного раствора хитина с оптимальными реологическими характеристиками (т. е. раствор должен иметь достаточно высокую концентрацию при сохранении текучести) был выбран состав растворителя на основании измерения характеристической вязкости хитина при различных соотношениях компонентов растворителя. Полученные данные (рис. 1) показывают, что наиболее приемлемо соотношение DMAA : МП = 50 : 50 с добавлением 5% LiCl; при таком составе $[\eta]$ имеет наименьшее значение, т. е. макромолекула хитина имеет наиболее свернутую конформацию. Возможно, введение сильнополярного МП в растворитель нарушает и внутримолекулярные водородные связи в хитине, вследствие чего макромолекула становится более гибкой.

Изучение растворимости частично дезацетилированного хитина в комплексном растворителе DMAA : МП = 50 : 50 с 5% LiCl показало, что полностью растворяются лишь образцы с СД $\leq 30\%$. По-видимому, появление большего количества аминогрупп нарушает структуру, при которой каждая молекула LiCl взаимодействует с каждой OH- и NH-группой хитина [4] и растворение не происходит.

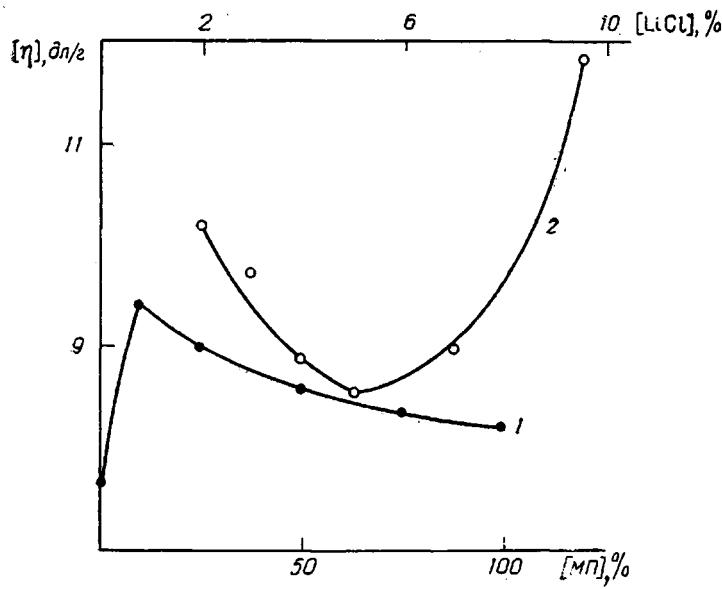


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости хитина от количества хлористого лития в смеси DMAA : МП = 50 : 50 (1) и от соотношения DMAA : МП при $[LiCl]=5\%$ (2)

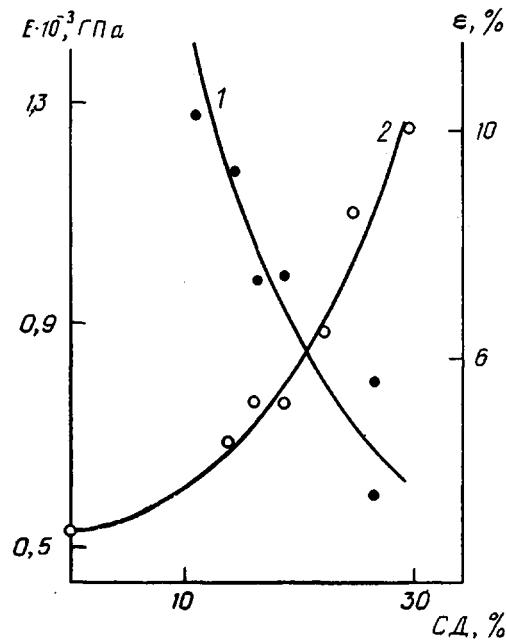


Рис. 2. Зависимость E (1) и ϵ (2) от степени дезацетилирования хитина

Механические свойства сформованных волокон (рис. 2) показывают корреляцию с СД: с увеличением СД уменьшается E , в то время как ϵ возрастает. Значения σ для всех испытанных образцов лежат в пределах 170–260 МПа (табл. 2). При СД=22% $\epsilon=6,4\%$, волокно завязывается в узел и сохраняет в узле 40% прочности (табл. 2, образец 6). Этот же образец в мокром состоянии (5 мин выдержки в воде) имеет $\sigma=45$ МПа при $\epsilon=31,1\%$, в мокром узле $\sigma=26$ МПа и $\epsilon=12,9\%$. Таким образом, час-

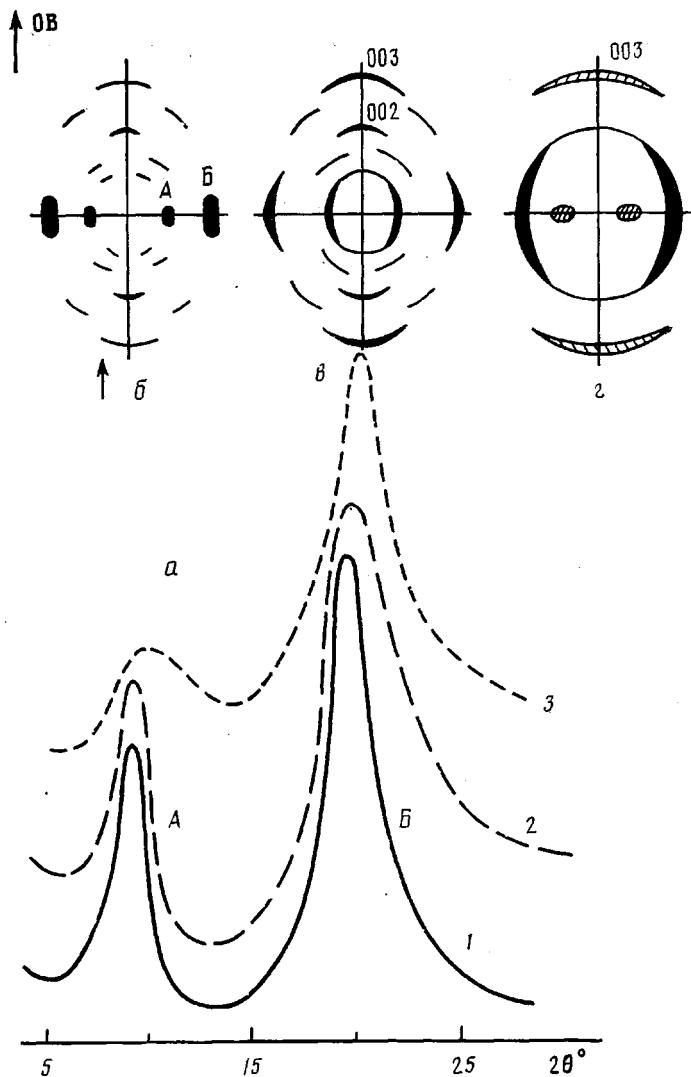


Рис. 3. Дифракционные кривые экваториальной области (*а*) и схемы рентгенограмм (*б*–*г*) волокон хитина с СД=18% (*а*, кривая 1; *б*) и 30% (*а*, кривая 2; *в*) и хитозана с СД=85% (*а*, кривая 3; *г*). ОВ – ось вытяжки

тичное дезацетилирование хитина до СД=20–30% приводит к повышению эластичности волокна.

На рис. 3 приведены дифрактограммы экваториальной области рентгеновского рассеяния от хитиновых волокон с различной СД и схемы рентгенограмм этих волокон (рис. 3, *б*). Положение рефлексов, ответственных за межмолекулярную упаковку, $2\theta=9^{\circ}30'$ (*А*) и 20° (*Б*) с ростом СД меняется незначительно. Наблюдается увеличение полуширины рефлекса в области $20=20^{\circ}$ от значений $\Delta\varphi=2^{\circ}$ для волокон с СД=18% до $\Delta\varphi=4^{\circ}$ для волокон с СД=30%. При переходе к более высоким СД значительно меняется интенсивность и профиль рефлекса в области $20=9-10^{\circ}$. Волокна как исходного хитина, так и хитина с СД=18% (рис. 3, *б*) обладают высокой кристалличностью и ориентацией цепей и характеризуются четкими рефлексами с межплоскостными расстояниями: $d=9,6; 8,9; 5,3; 5,1; 4,6; 4,1; 3,5; 3,73; 2,8; 2,52 \text{ \AA}$ и т. д. При увеличении СД наблюдается эффект разориентации упорядоченных областей и заметное падение ин-

Таблица 2

Механические свойства волокон из частично дезацетилированного хитина

Образец *	σ , МПа	E , МПа	ε , %	СД, %
1	258	11 495	4,6	14
2	241	13 230	5,7	13
3	218	9 624	5,1	16
4	214	12 400	5,6	11
5	225	9 780	5,2	19
6	232	9 350	6,4	22
7	252	7 770	8,7	27
8	172	5 684	9,9	26

* Обозначения образцов соответствуют табл. 1.

тенсивности рефлексов (рис. 3, *в*, *г*). Особенно значительные изменения дифракционной картины наблюдаются при переходе к хитозановому волокну (СД=85%) (рис. 3, *г*). Нарушение кристаллического порядка с ростом СД хитина можно связать с увеличением степени свободы макроцепей вследствие разрыва части межмолекулярных водородных связей при удалении ацетильных групп. С ростом СД нарушается ориентация макроцепей, снижается интенсивность рефлексов, ответственных за трехмерный порядок, что свидетельствует об аморфизации хитина.

Таким образом, частичное дезацетилирование вносит дефекты в общую упорядоченность надмолекулярной структуры хитина, что приводит к возрастанию подвижности макроцепей и, как следствие, к увеличению эластичности волокон при разрыве.

Авторы выражают благодарность Л. Н. Коржавину за содействие и интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суханова Т. Е., Сидорович А. В., Горяинов Г. И., Михайлов Г. М., Миттернахова М. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 381.
2. Tokura S., Nishimura S., Nishi N., Nakamura K., Hasegawa N., Seo N. // Sen-i-Gakkaishi. 1987. V. 43. № 6. P. 288.
3. Rutherford F. A., Austin P. K. // Proc. Intern. Conf. Chitin/Chitosan. Boston, 1977. P. 182.
4. Seint-Germen J., Vincendon M. // Organ. Magn. Res. 1983. V. 21. № 6. P. 371.
5. Vincendon M. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 9. S. 1787.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
05.05.91