

УДК 541.64:547.995.12

ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАНИЯ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО НЕЙТРОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 1997 г. Г. А. Евмененко, В. Л. Алексеев

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константина Российской академии наук
188350 Гатчина Ленинградской обл.

Поступила в редакцию 25.06.96 г.
Принята в печать 18.09.96 г.

Методом малоуглового нейтронного рассеяния изучена структура пленок хитозана в зависимости от их степени набухания в парах тяжелой воды. Полученные данные интерпретированы в рамках фрактального подхода, что позволило проследить за изменениями надмолекулярной структуры хитозана в процессе набухания. Показано, что процесс набухания протекает через стадию кластеризации тяжелой воды в матрице хитозана.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе методом малоуглового нейтронного рассеяния изучены изменения надмолекулярной структуры пленок хитозана при их набухании в парах тяжелой воды. Хитозан представляет собой полностью или частично деацетилированный продукт хитина. Последний чрезвычайно широко распространен в живых организмах, таких как ракообразные, грибы, водоросли и т.д. Это биосовместимый и биоразрушающий полисахарид, являющийся побочным продуктом рыбоперерабатывающей промышленности. Поскольку хитозан не представляет никакой опасности для окружающей среды, он является весьма многообещающим для практического применения. Уже в настоящее время его используют в целом ряде технологий и медицине [1, 2]. Благодаря присутствию реакционноспособных аминогрупп, хитозан – превосходный хелатирующий агент для удаления тяжелых токсичных металлов из сточных вод [2–8].

Физико-химические свойства хитозана, такие как растворимость в водных средах, хелатирующая способность, склонность к кристаллизации и т.д. определяются главным образом степенью деацетилирования, ММ и надмолекулярной структурой. В последние десятилетия изучению свойств хитозана и его производных уделяется пристальное внимание [1, 2, 9–15]. Однако до сих пор полученная информация не может рассматриваться как исчерпывающая. В частности, недостаточно внимания уделялось изучению структуры хитозана в блоке. С точки зрения практического применения хитозана в медицине в качестве мембран для искусственной почки или в качестве оболочки для лекарственных средств, более детального

изучения заслуживает процесс набухания пленок хитозана в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Хитозан краба очищали и фракционировали по видоизмененной методике, описанной в работе [16]. Образец хитозана растворяли в 0.1 N HCl (конечная концентрация хитозана составляла ~0.3%); pH раствора доводили до 3 с помощью едкого натрия. Затем раствор фильтровали через стеклянный фильтр G3 для удаления нерастворившихся примесей и пыли. К полученному фильтрату добавляли ацетон в полуторном избытке для осаждения хитозана. Осадок образовывался в течение 24 ч, после чего его выделяли на бумажном фильтре, промывали 80%-ным раствором ацетона в воде для удаления NaCl, затем вновь растворяли в воде (pH 3) и осаждали ацетоном, добавленным в 2.5-кратном избытке, и, наконец, промывали абсолютным спиртом, затем эфиром и высушивали при 45°C.

Определение ММ

ММ хитозана определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы "Knauf" с колонками TSK-G6000 PW и TSK-G5000 PW. В качестве элюента использовали буфер (pH 4.5) следующего состава: 0.23 M CH₃COOH, 0.15 M CH₃COONH₄. По данным ГПХ, $M_w = 1.08 \times 10^5$; $M_n = 7.0 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.54$.

Определение степени деацетилирования

Содержание свободных аминогрупп определяли с помощью ИК-спектроскопии. Измерения прово-

дили на спектрометре "Perkin-Elmer" (модель 1725) с использованием методики NaBr диска, описанной в работе [17]. По данным ИК-спектроскопии, степень деацетилирования составляла не менее 98%.

Приготовление пленок

Пленки получали поливом из растворов хитозана в муравьиной кислоте на стеклянную подложку. Для удаления следов растворителя их высушивали в вакууме при 40°C. Сухие пленки толщиной 0.5 мм нарезали на полоски длиной 30 мм и шириной 4 мм. Для малоугловых нейтронных измерений полоски упаковывали в виде стопки.

Пленки хитозана выдерживали в эксикаторе в парах тяжелой воды. В зависимости от времени экспозиции получали пленки с разной степенью набухания в воде. Степень набухания определяли по формуле $\Delta m = (m - m_0)/m_0$, где m – вес образца после набухания и m_0 – вес сухого образца.

Малоугловые измерения

Малоугловые нейтронные измерения проводили на дифрактометре "Мембрана-2" [18]. Средняя длина волны падающих нейtronов λ была равна 3.0 Å и полуширина спектра $\Delta\lambda/\lambda$ составляла 0.35. Полученные с учетом некогерентного фона экспериментальные кривые рассеяния сравнивали с модельными кривыми рассеяния. Более подробно процедура обработки описана в разделе "Результаты и их обсуждение".

ТЕОРИЯ

Поскольку теоретические аспекты малоуглового рассеяния детально описаны во многих обзорах и монографиях [19–22], мы представим, для удобства читателя, лишь очень краткое описание некоторых основных моментов, касающихся рассеяния от так называемых бесчастичных систем, к которым, в частности, относятся пленки полимеров. Как известно, интенсивность рассеяния $I(q)$ пропорциональна квадрату плотности амплитуды рассеяния $\Delta\rho$

$$I(q) = N\Delta\rho^2 V^2 S(q), \quad (1)$$

где q – длина вектора рассеяния, N – число рассеивателей, V – объем рассеивателя и $S(q)$ – функция, описывающая интерференцию нейtronов, рассеянных различными частицами. Формула (1) справедлива в том случае, когда плотность амплитуды рассеяния пропорциональна плотности вещества, что справедливо для размеров больших, чем размер рассеивающих неоднородностей. Тогда рассеяние пропорционально структурному фактору

$$S(q) = \iint dr dr' g(r - r') \exp[iq(r - r')] \quad (2)$$

Здесь $g(r)$ – парная корреляционная функция. При больших значениях вектора рассеяния интенсивность рассеяния спадает согласно интерференционной функции, которая описывает внутреннюю структуру. Для больших фрактальных агрегатов с показателем самоподобия α интенсивность рассеяния спадает по степенному закону.

Как известно, массовый фрактал определяется как самоподобный агрегат, общая масса M которого пропорциональна R^{d_f} , где d_f – размерность массового фрактала, R – радиус агрегата. Интенсивность рассеяния от такого фрактала описывается законом

$$I(q) \sim q^{-d_f} \quad (3)$$

При очень малых значениях q наблюдается переход к обычному гинье-режиму, при больших q асимптотическая форма равенства (3) восстанавливается.

Действительно, если начать с равномерного распределения рассеивателей в образце, а затем собирать их в более плотные области с корреляционной функцией $g(r)$, пропорциональной $r^{-\alpha}$, то остающееся пространство становится более "пустым". Чередование таких "заполненных" и "пустых" областей будет давать среднюю плотность вещества в образце. Таким образом, фрактальный закон $r^{-\alpha}$ ограничен областями, имеющими некоторый средний размер. Sinha и др. [23] учли это ограничение и предложили записывать корреляционную функцию в выражении (2) в виде

$$g(r) \sim r^{-\alpha} \exp(-r/\xi), \quad (4)$$

где ξ – так называемая фрактальная корреляционная длина, т.е. размер фрактальных областей, скоррелированных еще между собой. Было показано, что корреляционная функция (4) дает лучшую подгонку при обработке экспериментальных результатов [24].

Mangin и др. [25] представили аргументы в пользу корреляционной функции вида (4). Действительно, для размеров, больших чем ξ , систему можно рассматривать как двухфазную, где роль второй фазы играют "пустые" области. В таком случае для описания системы можно применить формализм Дебая–Буша, и корреляционная функция будет пропорциональна $\exp(-r/\xi)$. Для размеров, меньших чем ξ , уже тонкая структура заполненных областей с корреляционной функцией, пропорциональной $r^{-\alpha}$, вносит основной вклад в рассеяние. Таким образом, корреляционная функция (4) учитывает как фрактальную структуру агрегатов, так и их конечные размеры. Выражение (3) справедливо для $r \leq \xi$, тогда как при $r \geq \xi$, лежащем в интервале от 1 до 10 необходимо использовать выражение (4).

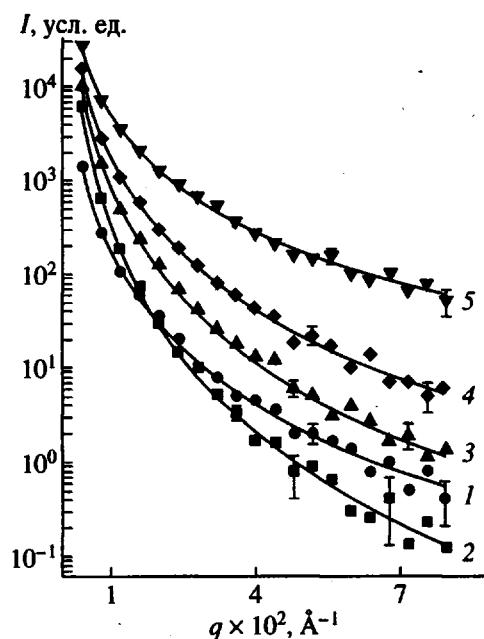


Рис. 1. Кривые малоуглового нейтронного рассеяния от пленок хитозана с содержанием тяжелой воды 10 (1), 30 (2), 67 (3), 117 (4) и 173% (5). Точки – экспериментальные кривые, сплошные линии – теоретические кривые рассеяния.

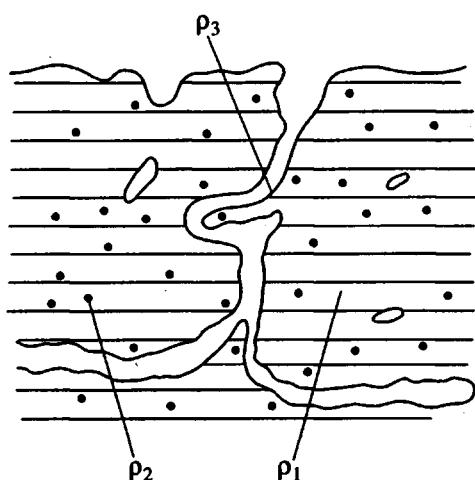


Рис. 2. Схематическое представление внутренней структуры пленок хитозана. ρ_1 – ρ_3 – плотность амплитуды рассеяния для хитозана, для тяжелой воды и на границе пор соответственно. $\rho_1 = 1.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $\rho_2 = 6.34 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. ρ_1 рассчитано без учета обмена аминопротонов хитозана на дейтерий.

Рассмотрим теперь фрактальную поверхность, имеющую поверхностную фрактальную размерность d_s . Для такой поверхности при больших q интенсивность рассеяния запишется следующим образом:

$$I(q) \sim q^{d_s - 6}, \quad (5)$$

что впервые показано в работе [26]. Так как $2 < d_s < 3$, наблюдение асимптотического закона $q^{-\alpha}$, где $3 < \alpha < 4$, свидетельствует в пользу существования фрактальной поверхности [26].

Следует подчеркнуть, что такое рассмотрение массовой и поверхностной фрактальности по отдельности является неполным. Первым на это указал Sinha [22]. Действительно, массовый фрактал обычно имеет также и фрактальную поверхность. Если l – линейный размер квадрата, используемого для того, чтобы покрыть фрактальную поверхность, и a размер частиц, образующих фрактальный агрегат, то в случае $l \gg a$ как массовая, так и поверхностная фрактальные размерности равны d_f .

При $l < a$, размерность массового фрактала стремится к трем для твердых частиц, и d_s стремится к двум для гладких поверхностей или к значениям $2 < d_s < 3$ для шероховатых, изрезанных поверхностей. Таким образом, более общая асимптотическая форма для $I(q)$ будет

$$I(q) \sim q^{d_s - 2d_f} \quad (6)$$

Из формулы (6) можно получить частные случаи, т.е. выражение (3), когда $d_s = d_f$, и выражение (5), когда $d_f = 3$.

При таком более общем описании фрактальных структур следует различать два случая [22]: первый, когда оба значения d_f и $d_s \rightarrow 3$, и второй, когда только $d_f \rightarrow 3$. Первый случай может относиться к пористым твердым телам, в которых объем пор исчезающе мал, но где еще есть развитая внутренняя поверхность. Второй случай представляет обычный массовый фрактал, полностью заполняющий пространство. Экспериментально различить эти два случая трудно, так как в обоих случаях спад интенсивности в выражении (3) будет происходить по закону q^{-3} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые малоуглового нейтронного рассеяния для пленок хитозана с различным содержанием тяжелой воды представлены на рис. 1. Для интерпретации полученных кривых рассеяния мы использовали фрактальный подход и предположили, что цепи полимера в растворе образуют случайную сетку зацеплений. По мере испарения растворителя образуются мельчайшие "пустоты", где цепи полимера не могут полностью колапсировать, и формируется структура, которая может быть смоделирована как колапсированный массовый фрактал. Кроме того, использование высоколетучего растворителя приводит к образованию мельчайших пор, эта развитая пористость может быть в свою очередь смоделирована как поверхностный фрактал. Тогда структуру пленки хитозана схематически можно представ-

вить так, как это сделано на рис. 2. Согласно выбранной, исходя из физико-химических соображений, модели, теоретические кривые рассеяния (рис. 1) рассчитывались с использованием степенной функции вида (3).

Хотя обычно фрактальное поведение более удобно демонстрировать с использованием координат $\lg(I) - \lg(q)$, тем не менее, экспериментальные результаты на рис. 1 представлены в координатах I от q . Сделано это по следующим причинам: во-первых, дифрактометр "Мембрана-2" реализован в щелевой геометрии, во-вторых, в экспериментах использовался широкий нейтронный спектр, полуширина которого $\Delta\lambda/\lambda$ составляла 35%. В таких случаях возникает проблема корректного учета спектральных и коллимационных искажений. Существует два способа учета таких искажений [27]: можно рассчитать теоретическую кривую рассеяния, исправленную на спектральные и коллимационные искажения, и сравнить затем ее с экспериментальной кривой, либо привести экспериментальную кривую рассеяния к точечной геометрии и к абсолютной монохроматичности пучка и сравнить последнюю с теоретической кривой для модели. Таким образом, поправки можно вводить либо в теоретическую, либо в экспериментальную кривые рассеяния. Однако в случаях, когда диапазон измеренных длин векторов рассеяния ограничен или используется спектр с широким распределением (оба обстоятельства справедливы для наших измерений), второй путь обработки является некорректным [21, 27]. Поэтому мы вводили поправки в теоретические кривые рассеяния и сравнивали полученные таким образом модельные кривые с экспериментальными. В качестве критерия совпадения теоретических и экспериментальных кривых использовался интегральный R -фактор совпадений [21].

Отметим, что если для подгонки экспериментальных кривых рассеяния использовать только степенную функцию вида $I(q) \sim q^{-\alpha}$, то во всех случаях наблюдаются систематические отклонения экспериментальных кривых от модельных при значениях вектора рассеяния $q > 3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (на рис. 1 такие отклонения не показаны). Исходя из этого, мы предположили, что существует дополнительный вклад в рассеяние. Такой вклад учитывался введением аддитивного флюктуационного члена (коррелятора Орнштейна-Цернике) в теоретические кривые рассеяния

$$I(q) \sim 1/(1 + q^2 \xi^2) \quad (7)$$

Природа этого вклада будет обсуждена ниже. Здесь же подчеркнем, что такая обработка дает R -фактор $\sim 10^{-3}$, при котором теоретические и экспериментальные кривые совпадают больше, чем на 98%. Это значение интегрального факто-

Таблица 1. Относительная интенсивность флюктуационного члена в выражении (8) как функция содержания тяжелой воды

Содержание D_2O , %	Относительная интенсивность
10	0.15
30	0.12
67	0.09
117	0.11
173	0.06

ра совпадений на порядок лучше, чем для функций (3) или (7), используемых для обработки по отдельности.

Таким образом, сплошные линии на рис. 1 представляют собой функции вида

$$I(q) \sim q^{-\alpha} + 1/(1 + q^2 \xi^2) \quad (8)$$

Флюктуационный член не влияет на величину параметра фрактальной размерности и дает лишь дополнительный вклад в рассеяние, относительная интенсивность которого невелика. В табл. 1 представлены значения относительной интенсивности флюктуационного члена в зависимости от содержания D_2O в пленках хитозана.

Природа такого дополнительного вклада в рассеяние не совсем ясна. Следует упомянуть, что внешняя часть кривых рассеяния иногда плохо описывается степенной функцией. Например, в работе [26] также использовалась функция вида $I(q) = B + Cq^{-\alpha}$, т.е. функция (8) для интерпретации малоуглового рассеяния от субмикроскопических пор, имеющих фрактальные свойства.

Рассмотрим теперь (рис. 2) основные вклады в рассеяние для пленок хитозана. Пусть ρ_1 – плотность амплитуды рассеяния хитозана в пленке, ρ_2 и ρ_3 – плотности амплитуд рассеяния тяжелой воды и пор с развитой поверхностью соответственно. Тогда для сухой пленки хитозана существуют следующие вклады в интегральное рассеяние: $\Delta\rho_1 = (\rho_1 - \rho_2)$ и $\Delta\rho_2 = (\rho_1 - \rho_3)$ (здесь индекс 3 обозначает воздух для самого начального этапа набухания, D_2O – пар или D_2O – жидкость для последующих этапов набухания). Подчеркнем, что так называемая сухая пленка хитозана содержала, по данным ИК-спектроскопии, до 10% тяжелой воды, прочно связанной с заряженными группами хитозана. От этой воды не удавалось избавиться после длительного высушивания в вакуумном шкафу. Разность плотностей амплитуд рассеяния на фазовой границе, т.е. на границе пор, $\Delta\rho_2$, будет меняться для различных этапов набухания. Для сухой пленки $\Delta\rho_2 = \rho_1 - \rho_{\text{воздух}} \approx \rho_1$, при последующих этапах набухания $\Delta\rho_2 = \rho_1 - \rho_2$. Предполагая, что в узких порах пары тяжелой воды практически сразу конденсируются, имеем $\Delta\rho_2 = \rho_1 - \rho_2$.

для всех последующих этапов набухания. Таким образом, при повышении содержания тяжелой воды в пленках оба вклада в рассеяние будут возрастать.

Тогда, если считать, что флюктуационный член в выражении (8) обусловлен рассеянием от отдельных цепей хитозана, это должно приводить к повышению относительной интенсивности флюктуационного члена по мере роста контраста, т.е. по мере увеличения содержания тяжелой воды. Как видно из табл. 1, относительные интенсивности флюктуационного члена немногим уменьшаются с увеличением содержания D_2O . Однако эти значения являются очень неточными из-за низкой интенсивности рассеяния на внешней части кривых. В пределах экспериментальной погрешности приведенные значения можно рассматривать как постоянные. Параметр ξ изменялся при набухании от 15 Å (10% D_2O) до 39 Å (173% D_2O). Таким образом, можно только констатировать, что аддитивный член в выражении (8) обусловлен рассеянием от неоднородностей, имеющих флюктуационную природу, размер которых увеличивается при набухании.

Для сухих пленок хитозана (содержание D_2O 10%) обнаружено, что $\alpha \rightarrow 3$. В этом случае самым простым будет предположение, что $d_f \rightarrow 3$ и структуру пленки можно представить как полностью заполненное пространство. Однако чтобы учсть рассеяние от развитой пористой поверхности, которую можно смоделировать как поверхностный фрактал, мы предположили, что параметр поверхностной фрактальности d_s также стремится к трем. Это приводит к показателю степени в законе (3) $\alpha = d_f - 2d_s = 3$. По-видимому, здесь мы встречаемся как раз с такой ситуацией, описанной в работе [22], когда оба показателя фрактальной размерности d_f и d_s стремятся к трем. Так как скейлинговая зависимость верна для значений $q_{\min} > 4 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$, можно очень грубо оценить нижний размер рассеивающихся неоднородностей, имеющих фрактальную структуру, как $2\pi/q_{\min} \geq 3 \times 10^3 \text{ Å}$.

При увеличении концентрации D_2O в образце до 30%, мы наблюдали переход к закону рассеяния $I(q) \sim q^{-4}$, что соответствует рассеянию от неоднородностей, имеющих резкую границу (закон Порода). Этот результат был интерпретирован как рассеяние от D_2O -насыщенных кластеров, охватывающих матрицу хитозана и поры. При этом, как видно из рис. 1, при больших значениях q интенсивность рассеяния падает при переходе от сухой пленки к образцу, содержащему 30% тяжелой воды. Падение интенсивности является результатом заполнения пористого пространства пленки тяжелой водой, что приводит к уменьшению контраста, так как одновременно происходит поглощение тяжелой воды матрицей хитозана.

При дальнейшем увеличении содержания D_2O (до 67%), интенсивность рассеяния при больших значениях q возрастает. Это позволяет предположить, что полимерные цепи, находящиеся первоначально в контакте, становятся разделенными слоями тяжелой воды. Вода расталкивает цепи, что приводит к возникновению нового вклада в контраст, а, следовательно, и в рассеяние. В данном случае наблюдается спад интенсивности рассеяния пропорционально $q^{-3.4}$. Считается, что такой степенной закон указывает на существование фрактальной поверхности [26], и выражение (5) можно рассматривать как обобщение закона Порода для таких поверхностей. Из формулы (5) было получено значение $d_s = 2.6$.

Подчеркнем, что теперь поверхностная фрактальность связана не с порами матрицы, а с кластерами D_2O . Будучи кластерами с резкой границей при 30% D_2O , они становятся более изрезанными при 67% D_2O , давая $d_s = 2.6$ в законе рассеяния. Это значение находится в хорошем соответствии с $d_s = 2.5$, полученным модельными расчетами для кластеров с фрактальной поверхностью [28]. Некоторое различие обусловлено, по-видимому, тем фактом, что матрица хитозана не является однородной средой для воды. Существуют места (группы NH_3^+ хитозана), где преимущественно связывается вода. Поэтому кластеризация молекул воды является не только диффузионно, но и химически ограниченной.

Далее, для образцов, содержащих 120% тяжелой воды, вновь наблюдался закон рассеяния $I(q) \sim q^{-3}$, как и для образца, содержащего 10% воды ("сухая" пленка). При таком высоком содержании тяжелой воды объем пор пленки является полностью заполненным. Показатель $\alpha = 3$ в законе рассеяния свидетельствует теперь о том, что тяжелая вода полностью заполняет полимерную матрицу и однородно распределена в ней.

Наконец, для образца, содержащего 173% D_2O , подгонка дает $\alpha \rightarrow 2.3$. При дальнейшем набухании это значение показателя не изменилось, что может свидетельствовать о переходе к рассеянию индивидуальными макромолекулами. Отметим, что $\Delta n = 170-200\%$ является, по-видимому, верхним пределом набухания пленок хитозана, во всяком случае в экспериментальных условиях, используемых в настоящей работе.

Суммируя наши наблюдения, табл. 2 дает значения α , d_f и d_s в зависимости от содержания тяжелой воды в пленке, т.е. в зависимости от степени набухания. Начав с обоснованного физического предположения, что цепи полимера со случайной ориентацией образуют фрактальную сетку (как и в случае ограниченной диффузией агрегации), мы заключили, что $\alpha \rightarrow 3$ для "сухой" пленки дает $d_f \rightarrow 3$.

Таблица 2. Фрактальные размерности в зависимости от содержания тяжелой воды

Содержание D ₂ O, %	α	d _f	d _s
10	3	→ 3	→ 3
30	4		
67	3.4		2.6
117	3		3
173	2.3		3.7

Простейшее предположение в этом случае состоит в том, что пространство полностью заполнено цепями полимера и структура может быть представлена как массовый фрактал. Однако необходимо также учесть развитую внутреннюю поверхность пленки, дающую на первых этапах набухания вклад в интегральное рассеяние. Кроме того, "сухая" пленка отличается от образца, содержащего большое количество воды (117%), для которого интенсивность рассеяния также спадает пропорционально q^3 . Исходя из этого, мы были вынуждены рассмотреть более общий случай рассеяния от фрактальных структур [22], когда $\alpha = 2d_f - d_s$, что дает $d_s \rightarrow 3$.

Для 30%-ного образца наблюдался закон рассеяния Порода ($\alpha \rightarrow 4$), что интерпретируется как рассеяние от неоднородностей, имеющих резкую границу. Последние соответствуют D₂O-насыщенным кластерам. При дальнейшем набухании пленок кластеры тяжелой воды увеличиваются, их поверхность становится более изрезанной, о чем свидетельствует прогрессивное уменьшение показателя α . В дальнейшем для интерпретации полученных данных использовали выражение (5), т.е. обобщенную форму закона Порода для рассеяния от изрезанных поверхностей, и разделение на два показателя d_f и d_s , не проводилось, так как после стадии кластеризации тяжелой воды пористая фрактальность пленки может быть исключена из рассмотрения. Поры, заполненные тяжелой водой, при этом уже не давали вклад в рассеяние. Прогрессивное уменьшение показателя α свидетельствует в свою очередь о прогрессивной диссоциации цепей хитозана или, более точно, о все большем проникновении тяжелой воды в набухшие области пленки. Поверхность при этом становится все более развитой, что приводит к возрастанию интенсивности рассеяния при больших q . Можно сделать заключение, что фрактальная структура становится все более "рыхлой".

Таким образом, проведенный в рамках фрактального моделирования анализ закономерностей набухания пленок хитозана позволил рассмотреть этот процесс под новым, более фундаментальным углом зрения. Показано, что набухание протекает через стадию кластеризации молекул воды. Ранее

было показано, что кластеризация также наблюдается для радиационно-привитых полимерных пленок полиэтилен-полиакриловая кислота [29]. По-видимому, кластеризация молекул воды характерна для процессов набухания полиэлектролитов в пленках.

Мы признательны P. Lixon из Centre d'Etudes Nucléaire, Saclay (France) за большую помощь, оказанную при характеризации образцов. Мы благодарны также B. Cabane из того же центра за дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mazzarelli R.A.A. Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977.
2. Mazzarelli R.A.A. Natural Chelating Polymers. Oxford: Pergamon Press, 1973.
3. Chitin and Chitosan / Ed. by Skjak-Braek G., Anthonissen T., Sanford P. London: Elsevier, 1989.
4. Nishi N., Maekita Y., Nishimura S., Hasegawa O., Tokura S. // Int. J. Biol. Macromol. 1987. V. 9. № 2. P. 109.
5. Tsezos M., Mattar S. // Talanta. 1986. V. 33. № 3. P. 225.
6. Mazzarelli A.A., Tanfani F. // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. № 11. P. 2141.
7. Tsezos M., Volesky B. // Biotechnology and Bioengineering. 1981. V. 23. № 3. P. 583.
8. Sakaguchi T., Horikoshi T., Nakajima A. // Agric. Biol. Chem. 1981. V. 45. № 10. P. 2191.
9. Скорикова Е.Е., Вихорева Г.А., Калюжная Р.И., Зезин А.Б., Гальбрайх Л.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 44.
10. Александрова Т.А., Вассерман А.М., Рогожин С.В., Гамзазаде А.И., Насибов С.М., Титова Е.Ф., Сименел И.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1441.
11. Агамалиян М.М., Алексеев В.Л., Евмененко Г.А., Касакин В.А., Калюжная Р.И., Скорикова Е.Е. // Препринт Петербургского института ядерной физики № 1627. 1990.
12. Domard A., Rinaudo M. // Int. J. Biol. Macromol. 1983. V. 5. № 1. P. 49.
13. Mima S., Miya M., Iwamoto R., Yoshikawa S. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 6. P. 1909.
14. Нудьга Л.А., Башек А.М., Каллистратов О.В., Кучинский С.А., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 1. С. 198.
15. Yao K., Peng T., Feng H.B., He Y.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 7. P. 1213.
16. Van Duin P.J., Hermans J.J. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. № 131. P. 295.
17. Sannon T., Kurita K., Ogura K., Iwakura Y. // Polymer. 1978. V. 19. № 3. P. 458.
18. Agamalyan M.M., Drabkin G.M., Sbitnev V.I. // Physics Reports. 1988. V. 168. № 5. P. 265.
19. Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays. New York: J. Wiley, 1955.
20. Porod G. // Small Angle X-ray Scattering / Ed. by Glatte O., Kratky O. London: Acad. Press, 1982.

21. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
22. Sinha S.K. // Physica D. 1989. V. 38. № 1–3. P. 310.
23. Sinha S.K., Frelfolt T., Kjems J. // Kinetics of Aggregation and Gelation / Ed. by Family F., Landau D.P. Amsterdam: North Holland, 1984. P. 87.
24. Forrest S.R., Witten T.A. // J. Phys. A. 1979. V. 12. № 5. L109.
25. Mangin Ph., Rodmacq B., Chamberod A. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 26. P. 2899.
26. Bale H.D., Schmidt P.W. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. № 6. P. 596.
27. Свергун Д.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1982.
28. Федер Дж. Фракталы. М.: Мир, 1991.
29. Агамалиян М.М., Евмененко Г.А., Бабкин И.Ю., Бурхин С.Б., Дударев В.Я., Нойфех А.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 888.

Study of the Swelling of Chitosan Films by Small-Angle Neutron Scattering

G. A. Evmenenko and V. L. Alekseev

Konstantinov Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences, Gatchina, St. Petersburg oblast', 188350 Russia

Abstract—The structure of chitosan films swelled in heavy water vapors was studied by method of small-angle neutron scattering (SANS). The SANS data were interpreted within the framework of the fractal approach, which allowed variations in the supermolecular structure of chitosan to be followed in the course of swelling. It was found that the swelling proceeds via the stage of heavy-water cluster formation in the chitosan matrix.