

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 7, с. 1232–1236

УДК 541.64:532.73:547.995.12

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА И АЛЛИЛХИТОЗАНА

© 1997 г. Л. А. Нудьга, В. А. Петрова, А. М. Бочек, О. В. Каллистов, С. Ф. Петрова,
Г. А. Петропавловский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 06.05.96 г.
Принята в печать 11.12.96 г.

Методами вискозиметрии, седиментации, реологии и светорассеяния исследованы изменения во времени молекулярных и надмолекулярных характеристик хитозана и аллилхитозана в водных уксусно-кислых растворах различной концентрации. Установлено, что в растворах хитозана (рН 3.47, 293 К) протекает гидролитическая деструкция, в то время как в растворах аллилхитозана имеют место сложные многоступенчатые процессы, приводящие в определенных условиях к образованию гель-фракции. Показано, что в 3%-ных растворах существуют ассоциаты макромолекул. Размеры ассоциативных образований зависят от времени хранения растворов и степени аллилирования хитозана.

Известно, что в умеренно концентрированных растворах эфиров целлюлозы, содержащих насыщенные и непредельные заместители, происходят конкурентные реакции деструкции и сшивания [1, 2]. Соотношение между ними определяется в первую очередь химической природой заместителей, количеством непредельных групп, а также рядом других факторов: концентрацией полимера в растворе, наличием в системе инициатора и условиями хранения растворов.

В отношении хитозана известно, что в кислых растворах он образует ассоциаты [3], размер и устойчивость которых зависит от степени дезацетилирования [4] и pH системы [5]. Согласно последним данным, в уксусно-кислых растворах хитозана существуют два вида ассоциативных структур: ассоциаты макромолекул и агрегаты ассоциированных молекул [6]. При наличии последних возникают гетерогенные системы, имеющие фрактальную структуру с долговременным механизмом релаксации.

Растворы аллилхитозана ранее не изучались. Цель настоящей работы – исследование процессов, происходящих во времени в уксусно-кислых растворах хитозана и аллилхитозана на молекулярном и надмолекулярном уровне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован хитозан, полученный из панцирей североморской креветки, и образцы ал-

лихитозана со степенью замещения 12 (I) и 30 (II), синтезированные по методике [7]. Характеристики образцов приведены в таблице.

Разбавленные ($c = 0.2$ г/дл) и умеренно концентрированные растворы ($c = 3\%$) готовили растворением навески сухого полимера в 0.33 М уксусной кислоте при комнатной температуре. Характеристическую вязкость разбавленных растворов измеряли через 1 сутки после добавления растворителя, а определение характеристик 3%-ных растворов проводили через 2 суток. Найденные значения принимали за исходные. Все растворы хранили при 293 К. Величина pH разбавленных и 3%-ных растворов составляла 3.47 и не изменялась во времени. Через определенные интервалы

Исходные характеристики исследованных образцов

Образец	Степень дезацетилирования*	Степень замещения по аллильным группам*	$[\eta]^{**}$, дL/г	$M_{S\eta} \times 10^{-3}$
Хитозан	0.88	0	6.4	155
Аллилхитозан I	0.88	0.12	5.8	140
Аллилхитозан II	0.88	0.30	5.6	160

* В расчете на одно мономерное звено.

** Растворитель – 0.33 М уксусная кислота с добавкой 0.3 М NaCl.

времени отбирали пробы растворов и измеряли характеристическую вязкость, предварительно добавляя рассчитанное количество NaCl для подавления полиэлектролитного эффекта (концентрация NaCl в растворителе составляла 0.3 М). 3%-ные растворы предварительно разбавляли до концентрации ~0.2 г/дл. Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде при 293 К и изоионном разбавлении.

Молекулярную массу $M_{S\eta}$ образцов определяли путем комбинирования методов скоростной седиментации и вискозиметрии. Эксперименты по скоростной седиментации проводили на аналитической центрифуге MOM-3180 (Венгрия) с использованием двухсекторной ячейки и ячейки с надсливанием с полиамидными вкладышами при скорости вращения ротора 50000 об/мин и 293 К. Данные обрабатывали по стандартной методике [8]. Расчет $M_{S\eta}$ осуществляли по формуле

$$M_{S\eta}^{2/3} = \eta_0 [\eta]^{1/3} S_0 R / (1 - \bar{V} \rho_0) A_0,$$

где $\eta_0 = 1.05$ мПа с – вязкость растворителя; $\rho_0 = 9.947 \times 10^3$ Па/м³ – плотность растворителя; S_0 – константа седиментации; $R = 8.31$ Дж/моль К – универсальная газовая постоянная; $(1 - \bar{V} \rho_0) = 0.38$ [9] – фактор плавучести (для всех образцов использовали одно значение удельного парциального объема \bar{V}); $A_0 = 3.4 \times 10^{-10}$ эрг/град – гидродинамический инвариант [8]. Погрешность определения $M_{S\eta}$ не превышала 10%.

Реологические измерения проводили на ротационном вискозиметре “Реотест-2.1” с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжений сдвига 3–600 Па при 293–303 К.

Надмолекулярную структуру растворов изучали методом светорассеяния в статическом режиме на установке ФСП-3М при вертикальной поляризации падающего света с длиной волны 578 нм. Полученные данные интерпретировали на основании статистической теории Дебая–Бики–Стейна [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдение за изменением $[\eta]$ во времени позволяет сделать заключение об устойчивости макромолекулы в данном растворителе. Как правило, $[\eta]$ полисахаридов в кислом растворителе уменьшается вследствие гидролиза глюкозидной связи. Представленные на рис. 1 данные (кривые 1–3) согласуются с этим положением: значения $[\eta]$ для хитозана, аллилхитозана I и аллилхитозана II уменьшаются во времени в случае разбавленных растворов полимеров. Скорость падения $[\eta]$ несколько возрастает в ряду хитозан < аллилхитозан I < аллилхитозан II. Кривые 4, 5 (рис. 1), отражающие изменения $[\eta]$ для 3%-ных растворов, демонстрируют те же закономерности в отношении хитозана и аллилхитозана I. Вместе

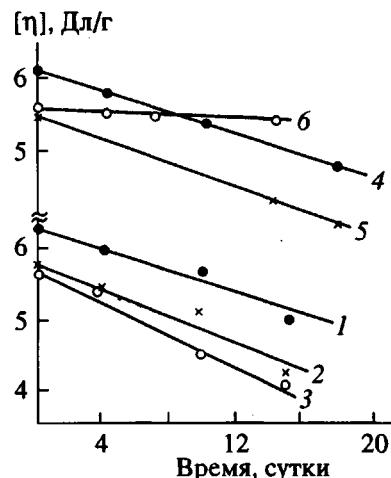


Рис. 1. Изменение во времени характеристической вязкости $[\eta]$ хитозана (1, 4), аллилхитозана I (2, 5) и аллилхитозана II (3, 6) при 293 К. 1–3 – при хранении в виде разбавленных растворов, 4–6 – при хранении в виде 3%-ных растворов в 0.33 М уксусной кислоте.

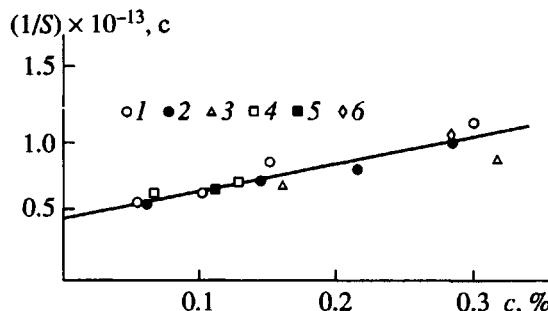


Рис. 2. Зависимость обратного коэффициента седиментации $1/S$ от концентрации раствора c для аллилхитозана II: 1 – исходный образец, 2 – исходный образец, приготовленный для контроля повторно, 3–6 – образцы после выдерживания раствора в течение 7 (3), 15 (4), 16 (5) и 19 суток (6).

с тем для аллилхитозана II $[\eta]$ практически не изменяется в течение 14 суток. Так как это наблюдение является нетривиальным, для аллилхитозана II, хранившегося в виде 3%-ного раствора, параллельно с измерениями $[\eta]$ были поставлены эксперименты по определению константы седиментации S_0 . Как видно из рис. 2, значение S_0 , соответствующее нулевой концентрации полимера, остается постоянным во времени, равным $(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ с⁻¹. При этом величина K_S , характеризующая наклон зависимости обратного коэффициента седиментации от концентрации раствора несколько изменяется во времени. Поскольку получаемая экстраполяцией к c_0 величина $1/S_0$ не изменяется, в пределах погрешности остается неизменной и молекулярная масса $M_{S\eta}$ аллилхитозана II.

Тем не менее постоянство ММ во времени не означает, что макромолекула аллилхитозана II не

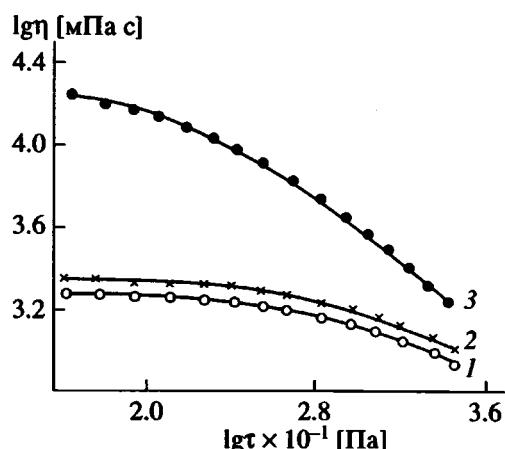
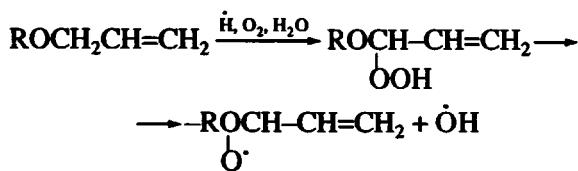


Рис. 3. Кривые течения 3%-ных растворов хитозана (1), аллилхитозана I (2) и аллилхитозана II (3) при 293 К.

изменяется. Известно, что аллильные группы не устойчивы в кислой среде и в присутствии растворенного кислорода претерпевают ряд химических превращений, которые можно представить упрощенной схемой



Трансформация генерируемых оксидных радикалов может вызвать окислительную деструкцию макроцепи, а их рекомбинация привести к образованию внутри- и межмолекулярных мостиковых связей. В разбавленных растворах аллилхитозана в 0.33 М уксусной кислоте, где макромолекулы имеют конформацию сильно набухших клубков [11] и изолированы друг от друга, возможновение внутри- и межмолекулярных спивок маловероятно, развиваются деструктивные процессы. Именно поэтому величины $[\eta]$ для аллилхитозана I и аллилхитозана II в разбавленных растворах уменьшаются с большей скоростью, чем в растворах хитозана — на гидролитическую деструкцию накладывается окислительная.

В умеренно концентрированных (3%-ных) растворах, где макромолекулярные клубки перекрываются, создается возможность рекомбинации радикалов и образования мостиковых связей. Эти процессы конкурируют с деструктивными процессами и становятся преобладающими лишь при достаточной концентрации радикалов, которая в свою очередь зависит от количества аллильных групп. В связи с этим мы наблюдаем падение $[\eta]$ в растворе аллилхитозана I и постоянство $[\eta]$ в растворе аллилхитозана II, где в течение 14 суток сохраняется динамическое равновесие между деструкцией и спиванием. Возникающие макро-

молекулы могут приобретать измененную структуру, но сохранять ММ, близкую к исходной. При более длительном хранении 3%-ного раствора аллилхитозана II (20 суток) образуется дискретная гель-фракция, составляющая 11% от массы полимера в растворе. Появлению гель-фракции предшествует укрупнение и упорядочение ассоциатов в растворе, что следует из данных светорассеяния.

Для образования сплошной трехмерной сетки необходимо достичь критической концентрации радикалов, что возможно при увеличении концентрации аллильных групп в растворе и введении инициатора. Так, введение в 5%-ный раствор аллилхитозана II пероксадисульфата аммония в количестве 5% от массы полимера способствует спонтанному гелеобразованию по всему объему раствора. Отметим, что указанные концентрации полимера и инициатора в 5 раз выше, чем для растворов аллилоксиэтилцеллюзы, что обусловлено отсутствием гидролитической деструкции в ее водных растворах [1].

Реакции деструкции и образования мостиковых связей, протекающие в 3%-ных растворах, должны приводить к изменению реологических свойств растворов. Представленные на рис. 3 кривые течения отражают начальное состояние растворов. Следует отметить увеличение начальной вязкости при переходе от хитозана к аллилхитозану II. Это может быть связано с изменением взаимодействия полимер-растворитель: при увеличении количества аллильных групп в макромолекуле возрастает ее гидрофобность, и термодинамическое качество растворителя ухудшается в ряду хитозан, аллилхитозан I, аллилхитозан II. Характер кривых течения в изученном диапазоне напряжений сдвига соответствует неильтоновским жидкостям.

На рис. 4 показано изменение наибольшей ньютонаской вязкости растворов во времени. Вязкость всех изученных растворов уменьшается с течением времени, но наибольшее падение наблюдается для раствора аллилхитозана II. На основании температурных зависимостей вязкости была рассчитана тепллота активации E вязкого течения растворов. Как следует из рис. 5, наибольшая E , а, следовательно, и наиболее прочная структура присуща раствору аллилхитозана II. Для этого же раствора наблюдается и наибольшее снижение E в течение 5 суток, после чего эта величина изменяется мало. Для растворов хитозана и аллилхитозана I величина E незначительно снижается во времени, что указывает на небольшие изменения прочности структуры раствора.

Известно, что вязкость растворов полимеров экспоненциально зависит от их концентрации и ММ [12]. Так как изучаемые растворы хранились в условиях, исключающих изменение их концентрации, снижение во времени наибольшей ньютонаской вязкости растворов хитозана и аллилхитозана I

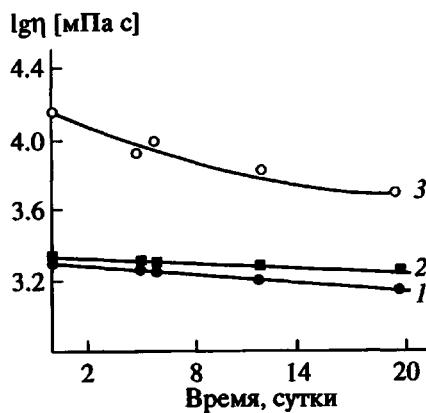


Рис. 4. Изменение во времени наибольшей ньютоновской вязкости 3%-ных растворов хитозана (1), аллилхитозана I (2) и аллилхитозана II (3) в 0.33 М уксусной кислоте при 293 К.

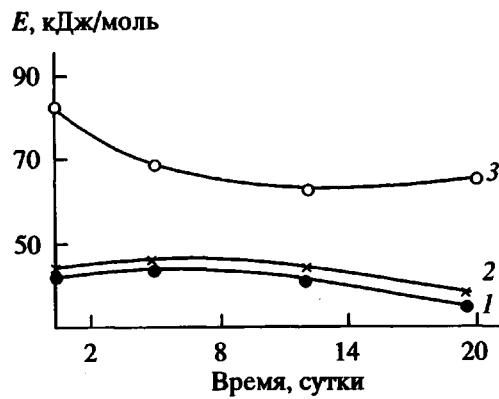


Рис. 5. Изменение во времени теплоты активации вязкого течения E 3%-ных растворов хитозана (1), аллилхитозана I (2) и аллилхитозана II (3) в 0.33 М уксусной кислоте.

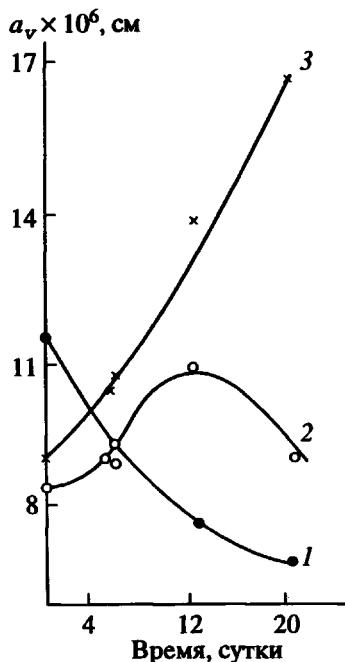


Рис. 6. Изменение во времени среднего радиуса корреляции флюктуаций поляризуемости a_v в 3%-ных растворах хитозана (1), аллилхитозана I (2) и аллилхитозана II (3) в 0.33 М уксусной кислоте при 293 К.

может являться следствием деструкции макромолекул. Как было показано выше, в растворах аллилхитозана II постоянна и ММ полимера. В таком случае уменьшение вязкости можно объяснить только перестройкой надмолекулярной структуры раствора.

Как уже упоминалось, через 20 суток в растворе аллилхитозана II возникает дискретная гель-фракция, чему должно предшествовать возникновение ассоциатов, их укрупнение и упорядочение структуры. Указанные процессы происходят

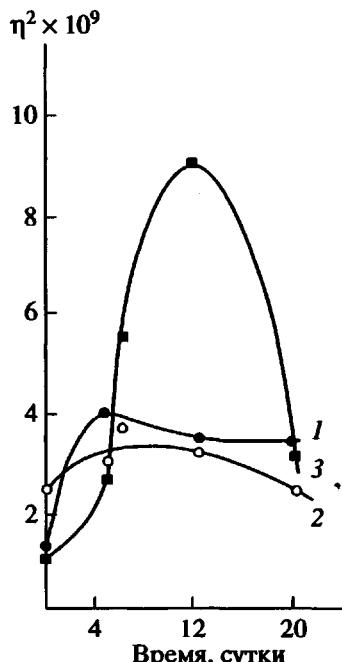


Рис. 7. Изменение во времени среднего квадрата флюктуаций поляризуемости η^2 в 3%-ных растворах хитозана (1), аллилхитозана I (2) и аллилхитозана II (3) в 0.33 М уксусной кислоте при 293 К.

в стационарном состоянии раствора. В динамическом режиме поле градиента скорости разрушает ассоциативные структуры, и параметры, получаемые из вискозиметрических данных, не отражают истинного состояния надмолекулярной структуры раствора. Поэтому мы использовали метод упругого рассеяния поляризованного света. На основании угловых зависимостей интенсивности изотропной компоненты рассеяния поляризованного света были рассчитаны по известным соотношениям, полученным по теории [10], следующие параметры

структурой раствора: a_v — средний радиус корреляции флюктуации поляризумости, пропорциональный размеру (радиусу инерции) надмолекулярных образований и $\bar{\eta}^2$ — средний квадрат флюктуаций поляризумости.

Зависимости, приведенные на рис. 6, показывают, что в растворах всех изучаемых полимеров существуют ассоциативные образования, но их параметры по разному изменяются во времени. В растворах хитозана размеры ассоциатов уменьшаются в результате преобладания деструктивных процессов над процессами ассоциации. В растворах аллилхитозана II размеры ассоциатов с течением времени увеличиваются, так как ММ полимера постоянна, а степень ассоциации нарастает во времени. Экстремальное изменение a_v в растворах аллилхитозана I является результатом наложения одновременно протекающих процессов деструкции макромолекул и их ассоциации.

Величины флюктуаций поляризумости $\bar{\eta}^2$ (рис. 7) отражают локальные флюктуации концентрации растворенного полимера в рассеивающем элементе объема раствора. Для растворов хитозана и аллилхитозана I наблюдается незначительный рост величины $\bar{\eta}^2$ в течение 4 суток, что обусловлено ассоциацией макромолекул. Для растворов аллилхитозана II наблюдается экстремальное изменение величины $\bar{\eta}^2$. Одновременное увеличение $\bar{\eta}^2$ и размера ассоциатов a_v отражает рост степени ассоциации макромолекул в растворе. Резкое понижение величины $\bar{\eta}^2$ после 14 суток выдерживания раствора может быть вызвано тем, что в растворе аллилхитозана II, содержащем флюктуационные ассоциаты макромолекул, появляется новая фаза — трехмерная химически сшитая сетка. Поэтому после 14 суток

величина $\bar{\eta}^2$ уже отражает гетерофазные флюктуации поляризумости вещества в системе.

Таким образом, данные реологических исследований и рассеяния поляризованного света раскрывают суть надмолекулярных превращений в растворах хитозана и аллилхитозана.

Авторы выражают глубокую признательность С.И. Кленину за помощь в экспериментах по седиментации и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Петрова В.А., Петровапловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 4. С. 945.
2. Плиско Е.А., Петрова В.А., Нудьга Л.А., Петровапловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 8. С. 1857.
3. Matsumoto T., Zenkoh H. // J. Soc. Rheol. 1989. V. 17. № 1. P. 43.
4. Takayoshi M., Masakiro K., Toshiro M. // Biopolymers. 1991. V. 31. P. 1721.
5. Нудьга Л.А., Бочек А.М., Каллистов О.В., Кучинский С.А., Петровапловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 1. С. 198.
6. Matsumoto T., Kawai M., Masuda T. // J. Soc. Rheol. 1991. V. 19. № 3. P. 152.
7. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Денисов В.М., Петровапловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 1. С. 29.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 417, 443.
9. Павлов Г.М., Селюнин С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1727.
10. Stein R.S., Wilson R.K. // J. Appl. Phys. 1962. V. 6. P. 1914.
11. Любина С.Я., Стрелина И.А., Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Богатова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1467.
12. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. С. 210.

Molecular and Supramolecular Transformations in Solutions of Chitosan and Allylchitosan

L. A. Nud'ga, V. A. Petrova, A. M. Bochek, O. V. Kallistov, S. F. Petrova, and G. A. Petropavlovskii

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Time variation of the molecular and supramolecular characteristics of chitosan and allylchitosan were studied by viscometry, sedimentation, rheology, and light scattering in aqueous acetic acid solutions of various concentrations. It was established that hydrolytic destruction occurred in chitosan solutions (pH 3.47, 293 K), whereas complex multistage processes, which led to the formation of gel fraction under certain conditions, proceeded in allylchitosan solutions. Macromolecular associates were shown to exist in 3% solutions. The sizes of the associates depend on the storage time and the degree of chitosan allylation.