

УДК 541(64+24).532.73:547.995.12

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ РАСТВОРОВ ХИТИН-ГЛЮКАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2005 г. Е. Б. Тарабукина, Н. А. Калинина, А. В. Адамов, В. А. Петрова,

Л. А. Нудьга, С. И. Кленин

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

Поступила в редакцию 17.05.2004 г.
Принята в печать 13.10.2004 г.

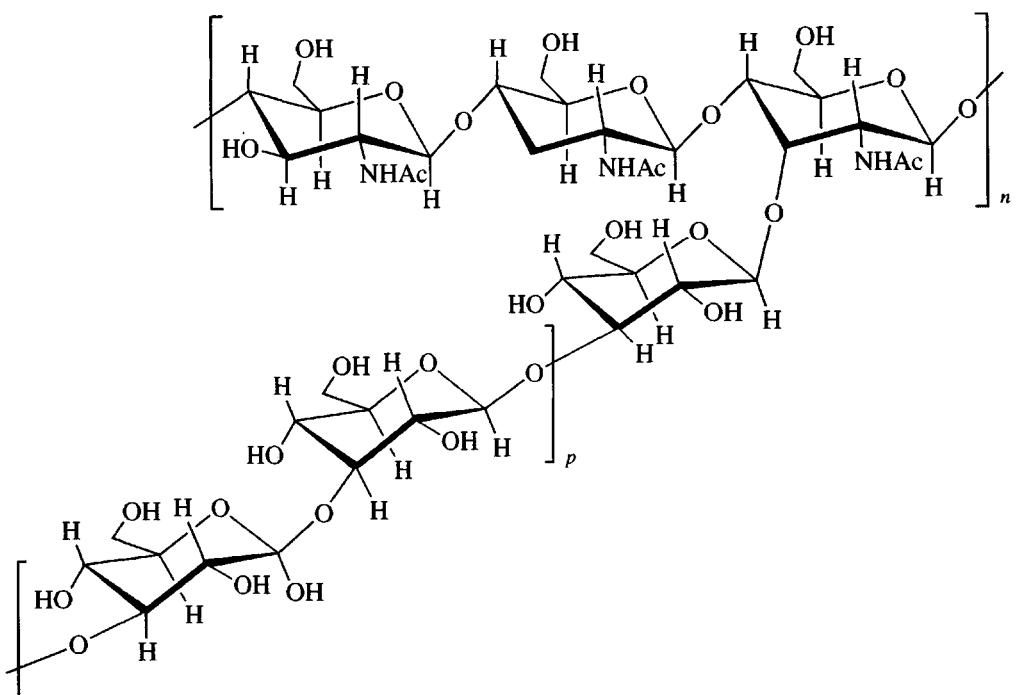
Хитин-глюкановые комплексы, полученные из мицелия грибов *Aspergillus niger* и *Aspergillus terricola*, исследованы в растворах в ДМАА, содержащем 9 и 4.5% хлорида лития, методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния. Определены ММ комплексов. Образец комплекса из *Aspergillus niger* с меньшим количеством глюкана имеет большую молекулярную массу и лучшую растворимость в системе ДМАА–LiCl по сравнению с образцом из *Aspergillus terricola*. Показано, что разбавленные и умеренно концентрированные растворы хитин-глюкановых комплексов в системе ДМАА–LiCl характеризуются флуктуационной неоднородностью и проявляют микроанизотропные свойства вследствие межмолекулярных взаимодействий, которые существуют в матрице структурированного растворителя.

Хитин и его производные заняли прочное место среди используемых природных полимеров как экологически безопасные вещества. Способность этих полисахаридов к волокно- и пленкообразованию, ионному обмену, высокая биологическая активность при отсутствии токсичности определяют перспективы их использования в медицине, биотехнологиях, косметической, пищевой, текстильной и многих других отраслях [1–3].

В последнее время внимание исследователей привлечено к изучению грибного хитина в связи с выявлением его биоактивных свойств – противораковой активностью, ранозаживляющим действием, антимутагенным эффектом, а также высокой сорбционной способностью [4]. В грибах хитин в виде хитин-глюканового ком-

плекса (**ХГК**) входит в состав клеточных стенок. Подобно целлюзозе в растениях и хитину в беспозвоночных ХГК – структурообразующий компонент клеток. Химическое строение ХГК до сих пор является предметом изучения, хотя установлено существование ковалентной 1–3, β,D -связи между хитином и глюканом в ХГК дрожжей [5] и для ряда грибов [6]. Для ХГК *Aspergillus niger* и *Aspergillus terricola* тип связи еще не выяснен. В пользу существования ковалентной связи в ХГК этих грибов свидетельствует невозможность разделения компонентов ХГК без разрушения одного из компонентов. Соотношение хитина и глюкана в ХГК зависит от вида гриба и условий его культивирования [7]. Предполагаемое химическое строение ХГК – 1,4- β,D -(2-ацетамидо-, 2-дезокси)глюкопиранозидо-1,3- β,D -(1,3- β,D -глюкопиранозид) может быть представлено схемой

E-mail: len.ta@imc.macro.ru (Тарабукина Елена Борисовна).



где n – степень полимеризации хитиновой компоненты XГК, p – степень полимеризации глюкановой компоненты.

Присутствие глюкана в XГК изменяет свойства этого комплекса по сравнению с чистым хитином животного происхождения. Так, глюкановая составляющая понижает термостабильность XГК по сравнению с хитином [8]; прочность пленок, сформованных из XГК, ниже прочности пленок из хитина или целлюлозы. Возможно, такие особенности физико-механических свойств связаны с большей дефектностью надмолекулярной структуры XГК, обнаруженной авторами работы [9].

В работе [10] методом малоуглового рассеяния тепловых нейтронов изучали пленки, полученные из растворов XГК. Авторы пришли к выводу, что молекулы XГК в пленках находятся в конформации более плотной, чем гауссов клубок. Кроме того, они отмечают, что распределение рассеивающих частиц по размерам, имея максимум в области 5–10 нм, сдвинуто в сторону больших размеров.

Для понимания механизмов биологической активности XГК с целью развития перспектив его дальнейшего применения необходимо определить строение и конформацию макромолекул, молекулярные характеристики и надмолекуляр-

ную организацию как в растворах, так и в твердом состоянии. Однако работы по изучению конформационно-структурных характеристик XГК единичны. Отчасти это связано с трудностью растворения данного полисахарида.

В настоящей работе предпринята попытка определения молекулярных свойств и характеристики надмолекулярной организации XГК в разбавленных и умеренно концентрированных растворах на примере двух образцов, имеющих разное происхождение. Для получения наиболее полной информации исследования проводили статическими и гидродинамическими методами, включая два абсолютных метода определения ММ: седиментационно-диффузионный анализ и светорассеяние.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе изучали XГК, выделенные из двух видов грибов рода *Aspergillus*: *Aspergillus niger* и *Aspergillus terricola* – образцы XГК-1 и XГК-2 соответственно. Первый используется в биохимическом производстве лимонной кислоты, второй – фермента террилитина. Выделение проводили методом последовательной исчерпывающей экстракции мицелиального сырья водой, серным эфиром, 6%-ным NaOH; продукт окончательно промывали водой и сушили в мягких условиях.

Таблица 1. Характеристика состава ХГК

Образец	Источник	Количество ХГК в мицелии, %	Состав ХГК, %					
			элементы			компоненты		
			C	H	N	хитин	глюкан	меланин
ХГК-1	<i>Aspergillus niger</i>	49.8	37.7	5.9	2.7	81.6	15.1	3.3
ХГК-2	<i>Aspergillus terricola</i>	25.8	44.3	6.7	3.4	71.0	25.0	4.0

Выделенный ХГК анализировали по элементному составу, а затем подвергали полному гидролизу. В гидролизате спектрофотометрически определяли глюкозу и глюказамин по цветным реакциям с анtronом и салициловым альдегидом соответственно. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Для исследования молекулярных характеристик ХГК был выбран аprotонный диполярный растворитель DMAA, содержащий хлорид лития. Система DMAA-LiCl, в отличие от кислот и комплексных щелочных растворителей, не вызывает деструкции целлюлозы, образуя комплекс полимер-соль-растворитель за счет специфических взаимодействий молекул LiCl и DMAA с гидроксильными группами полимера; эти взаимодействия разрушают межмолекулярные водородные связи полимера и приводят к его растворению [11, 12].

Комплексный растворитель DMAA + 9% LiCl готовили из предварительно высущенного и перегнанного DMAA и обезвоженного хлорида лития. Перед растворением ХГК подвергали активации путем последовательной инклузии водой, метанолом и DMAA. На первом этапе получали растворы ХГК с концентрацией $c = 3 \times 10^{-2}$ г/см³ в DMAA + 9% LiCl. Растворы ХГК в DMAA + 4.5% LiCl готовили разбавлением исходного раствора чистым DMAA.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда в растворах DMAA с содержанием хлорида лития 9 и 4.5%. Опыты по скоростному ультрацентрифугированию выполняли на ультрацентрифуге МОМ 3180 при частоте вращения ротора 40000 об/мин в ячейке с искусственным образованием седиментационной границы. Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли с помощью поляризационного

диффузометра [13], расчеты проводили по методу площадей и максимальных ординат.

ММ находили из седиментационно-диффузионных измерений по формуле Сведберга [13]

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho_0}, \quad (1)$$

где T – температура, R – универсальная газовая постоянная, S_0 – константа седиментации, D_0 – константа диффузии, ρ_0 – плотность растворителя и \bar{v} – удельный парциальный объем. Для определения \bar{v} использовали пикнометр объемом 2 см³.

Интенсивность рассеянного света регистрировали в интервале углов 40°–140° с помощью фотоэлектрического прибора светорассеяния ФПС-ЗМ, имеющего в качестве приемника света два фотоумножителя, работающих в компенсационном режиме. Это позволяло проводить контроль интенсивности светового потока, которая может колебаться из-за нестабильности режима горения ртутной лампы ДРШ-250. Для оценки ММ избыточную интенсивность рассеяния света измеряли под углом 90° при длине волны источника света 546 нм. Калибровку осуществляли по бензолу. Рэлеевское отношение для неполяризованного света 16.4×10^{-6} см⁻¹. Растворы очищали фильтрацией через плотный стеклянный фильтр. Для приготовления рабочих растворов использовали метод добавления 1%-ного раствора полимера в растворитель. Инкремент показателя преломления растворов dn/dc измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-23. Все исследования проводили при температуре 21.0°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вискозиметрия

Зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера для образцов ХГК линейны в исследуемом диапазоне концентраций (рис. 1). Характеристическая вязкость ХГК-1 имеет довольно высокие значения, различающиеся в 2 раза при концентрации соли 4.5 и 9% (табл. 2). Уменьшение $[\eta]$ при снижении содержания LiCl в DMAA наблюдалось и ранее для целлюлозы и ее производных. Так, в работе [11] сообщается об уменьшении характеристической вязкости целлюлозы на ~10% при снижении содержания LiCl с 9 до 3%, что объясняется меньшей величиной сольватного слоя молекул растворителя и соли вокруг молекулы полимера. Значительное снижение характеристической вязкости при уменьшении концентрации LiCl в DMAA с 8 до 5%, аналогичное полученным нами для ХГК данным, наблюдали для хитина [14]. Значения константы Хаггинса K' для растворов ХГК-1 соответствуют величинам K' , получаемым для полимеров в хороших растворителях.

Раствор ХГК-2 в DMAA + 9% LiCl характеризуется меньшим значением $[\eta]$, чем раствор ХГК-1, что отражает меньшую по сравнению с ХГК-1 величину эффективного гидродинамического объема ХГК-2. При этом величина K' для растворов ХГК-2 имеет аномально высокое значение 3.2 уже при содержании соли 9%, что, вероятно, свидетельствует о слабых взаимодействиях полимер–растворитель для этого образца. С уменьшением содержания соли в DMAA до 4.5% величина $[\eta]$ для растворов ХГК-2 в отличие от ХГК-1 резко повышается. По-видимому, это отражает структурирование растворов за счет образования межмолекулярных Н-связей вследствие недостаточности сольватного слоя, окружающего макромолекулу. Итак, уже в вискозиметричес-

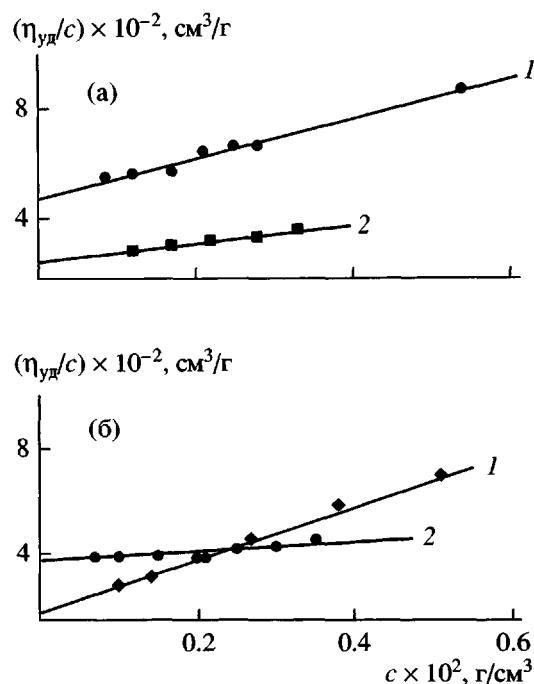


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора ХГК-1 (а) и ХГК-2 (б) в DMAA + 9% LiCl (1) и DMAA + 4.5% LiCl (2).

ких измерениях проявляются различия термо- и гидродинамических свойств двух образцов ХГК, имеющих разное происхождение.

Следует отметить стабильность обоих образцов в растворе (отсутствие деструкции), которая подтверждается хорошей воспроизводимостью вискозиметрических измерений, проведенных с интервалом в месяц.

Седиментационно-диффузионный анализ

Особенностью присутствия LiCl в DMAA, как полагают авторы работ [12, 15], является образование в растворителе пространственной межмолекулярной сетки. Это приводит к резкому возрастанию вязкости системы DMAA–LiCl с по-

Таблица 2. Молекулярные, гидродинамические и оптические характеристики растворов ХГК-1 и ХГК-2 в DMAA с содержанием LiCl 9 и 4.5%

Содержание LiCl, %	Образец	$[\eta] \times 10^{-2}, \text{ cm}^3/\text{г}$	K'	$S_0 \times 10^{13}, \text{ с}$	$D \times 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$	$dn/dc, \text{ см}^3/\text{г}$	$M_{SD} \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$
9	ХГК-1	4.8	0.3	0	—	0.215	LM	6.4
	ХГК-2	1.8	3.2	—	—	0.195	—	4.0
4.5	ХГК-1	2.4	0.5	2.7	8	0.145	2.6	27.0
	ХГК-2	3.8	0.2	1.1; 2.6; 6.7	—	—	—	—

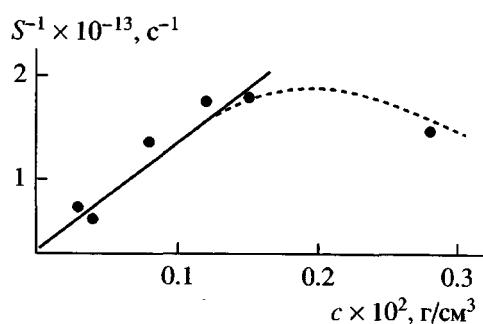


Рис. 2. Концентрационная зависимость обратного коэффициента седиментации для растворов ХГК-1 в DMAA + 4.5% LiCl.

вышением содержания LiCl. Коэффициенты седиментации растворов ХГК в DMAA + 9% LiCl из-за высокой вязкости растворителя оказались меньше 0.1×10^{-13} с. По этой причине расчет ММ по формуле Сведберга для растворов в DMAA + + 9% LiCl был бы сопряжен с высокой погрешностью, и в дальнейшем седиментационно-диффузионные измерения проводились для растворов ХГК в DMAA + 4.5% LiCl.

Исследование растворов ХГК методом скоростной седиментации подтвердило различие гидродинамических свойств двух изучаемых образцов. Зависимость обратного коэффициента седиментации от концентрации для растворов ХГК-1 (рис. 2) в области концентраций $c < 0.15 \times 10^{-2}$ г/см³ линейна и может быть описана уравнением Гранена для разбавленных растворов полимеров $S^{-1} = S_0^{-1} (1 + k_s c)$. Однако с повышением концентрации значения S^{-1} уменьшаются. Такой экстремальный ход зависимости $S^{-1}(c)$ наблюдали при исследовании систем, самоассоциирующих с повышением концентрации [16]. Отклонение от линейности, вероятно, обусловлено тем, что при концентрациях полимера выше 0.15×10^{-2} г/см³ в растворе присутствуют, наряду с индивидуальными макромолекулами, ассоциативные надмолекулярные образования. Следует отметить, что самоассоциация происходит в пределах концентраций, соответствующих критерию Дебая $c < 1/[\eta]$ ($c < 0.4 \times 10^{-2}$ г/см³), и лишь при уменьшении концентрации ниже 0.15×10^{-2} г/см³ раствор ХГК-1 становится молекулярно дисперсным и выполняется линейная зависимость $1/S(c)$.

Для раствора ХГК-2 в DMAA + 4.5% LiCl наблюдается мультиомодальная седиментационная

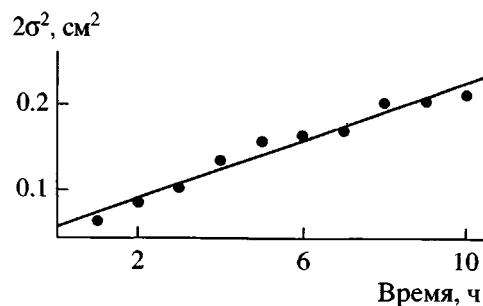


Рис. 3. Зависимость дисперсии σ^2 диффузии границы от времени для раствора ХГК-1 в DMAA + 4.5% LiCl.

картина. Константы седиментации, определенные для трех пиков, составили $(1; 2.6; 6.7) \times 10^{-13}$ с. Соотношение между ММ частиц, соответствующих движению этих пиков, можно оценить следующим образом. Воспользуемся известной формулой $S \sim M^{0.5}$ [17], справедливой для θ -растворителя. Тогда получим, что пикам, коэффициенты седиментации которых соотносятся как $S_1 : S_2 : S_3 = 1.1 : 2.6 : 6.7$, соответствует отношение $M_1 : M_2 : M_3 = 1 : 6 : 45$, т.е. массы компонент раствора ХГК-2 отличаются более, чем на порядок. Можно полагать, что высокомолекулярные пики соответствуют различным надмолекулярным структурам, устойчивым к воздействиям гидродинамических полей. Эта структурная особенность растворов ХГК-2, выявленная методом скоростной седиментации, отражается и в результатах вискозиметрических измерений при концентрации LiCl 4.5%. Таким образом, седиментационный анализ подтверждает предположение о микрогетерогенности растворов ХГК-2 при содержании соли 4.5%, сделанное на основе вискозиметрии.

Обнаруженная микрогетерогенность явилась препятствием для измерения коэффициента диффузии макромолекул ХГК-2, и диффузионные опыты проводили для растворов ХГК-1 в DMAA + 4.5% LiCl. Величина коэффициента диффузии D для этих растворов была определена [12] из наклона графика зависимости дисперсии σ^2 диффузии границы от времени t (рис. 3). Полученные значения $D = 1.2 \times 10^{-6}$ см²/с при $c = 0.086 \times 10^{-2}$ г/см³ и $D = 1.0 \times 10^{-6}$ см²/с при $c = 0.04 \times 10^{-2}$ г/см³ были экстраполированы к нулевой концентрации. Измеренная величина удельного парциального объема $\bar{v} = 0.67$ см³/г. Молеку-

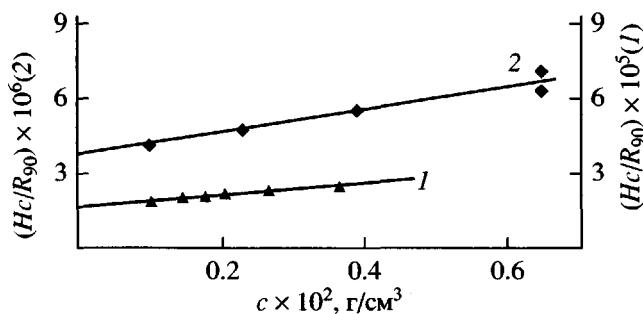


Рис. 4. Зависимости величины Hc/R_{90} от концентрации c для растворов ХГК-1 в ДМАА + 9% (1) и ДМАА + 4.5% LiCl (2).

лярная масса M_{SD} , рассчитанная для образца ХГК-1 по формуле (1), составила 2.6×10^4 (табл. 2).

Таким образом, по данным гидродинамических исследований образец ХГК-1 имеет невысокие значения ММ. Определить значение ММ для ХГК-2 седиментационно-диффузионным методом не представлялось возможным вследствие молекулярной неоднородности растворов этого образца.

Светорассеяние

Молекулярная масса ХГК-1 была определена в растворах ДМАА с содержанием хлорида лития 9 и 4.5% из графиков зависимости величины Hc/R_{90} от концентрации (рис. 4), где R_{90} — избыточная интенсивность рассеяния, H — оптическая постоянная. Значения ММ, полученные из экстраполяции отношения Hc/R_{90} к нулевой концентрации, а также инкременты показателей преломления исследуемых систем приведены в табл. 2. Заметим, что молекулярные массы ХГК-1, определенные в ДМАА с содержанием соли 9 и 4.5%, различаются в 4 раза. Вероятно, это обусловлено ухудшением растворимости полимера при снижении концентрации LiCl и ростом интенсивности рассеяния света за счет вклада ассоциативных образований, размеры которых сопоставимы с длиной волны падающего света. С данным фактом согласуется уменьшение значения второго вириального коэффициента A_2 (от 3.8×10^{-4} см³/г² для растворов в ДМАА + 4.5% LiCl до 25×10^{-4} см³/г² в случае ДМАА + 9% LiCl), указывающее на ухудшение взаимодействия между полимером и растворителем в растворе с более низким содержанием соли.

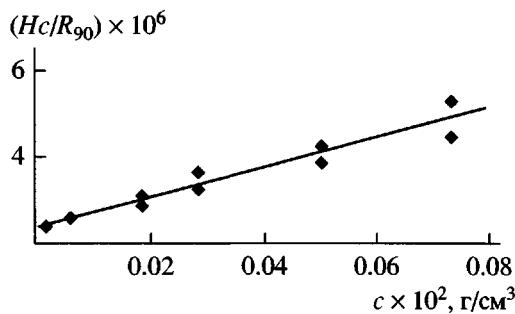


Рис. 5. Зависимости величины Hc/R_{90} от концентрации c для растворов ХГК-2 в ДМАА + 9% LiCl.

Для ХГК-2 в ДМАА + 9% LiCl из зависимости $Hc/R_{90}(c)$, приведенной на рис. 5, получено значение $M_w = 4.0 \times 10^4$. Меньшая по сравнению с молекулярной массой ХГК-1 величина молекулярной массы ХГК-2 согласуется с меньшим значением характеристической вязкости этого образца.

Рассеяние поляризованного света

Структурные особенности концентрированных растворов ХГК в ДМАА с хлоридом лития, включая микроупорядоченность и микрогетерогенность, а также статистические размеры упорядоченных областей и размеры микронеоднородностей были изучены методом рассеяния поляризованного света. Путем анализа угловых зависимостей интенсивности вертикальной V_v и горизонтальной H_v составляющих с применением статистической теории Дебая–Штейна [18] определены следующие параметры: $\langle \eta^2 \rangle$ — средний квадрат флуктуации поляризуемости, $\langle \delta^2 \rangle$ — средний квадрат плотности оптической анизотропии рассеивающих элементов объема раствора, a_V — средний радиус корреляции флуктуаций поляризуемости, a_H — средний радиус корреляции ориентации главных осей рассеивающих элементов объема.

На рис. 6 приведены параметры $\langle \eta^2 \rangle$ и $\langle \delta^2 \rangle$, а на рис. 7 — параметры структуры a_V и a_H для системы ДМАА–LiCl в зависимости от концентрации соли. Из графиков следует, что уже сам растворитель неоднороден по структуре и содержит микроупорядоченные области флуктуационной природы. При увеличении концентрации LiCl до 9% интенсивность анизотропного рассеяния возрастает в 2 раза. Согласно рис. 7, флуктуирующие домены системы ДМАА–соль имеют размеры

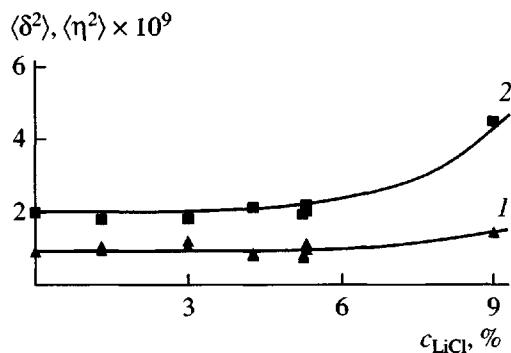


Рис. 6. Зависимость среднеквадратичной флуктуации поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle$ (1) и среднеквадратичной плотности оптической анизотропии $\langle \delta^2 \rangle$ (2) от массовой концентрации раствора LiCl в DMAA c_{LiCl} .

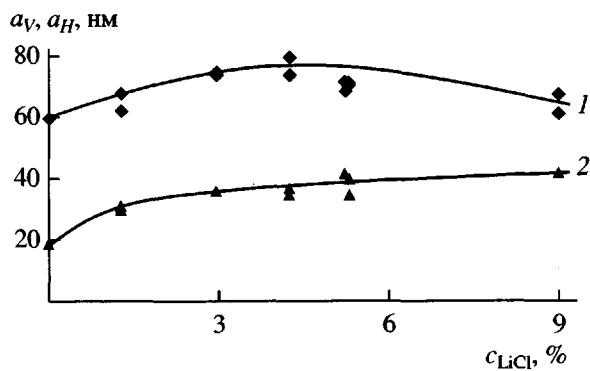


Рис. 7. Зависимость среднего радиуса корреляции флюктуаций поляризуемости a_V (1) и среднего радиуса корреляции ориентации a_H (2) рассеивающих элементов объема от c_{LiCl} в DMAA.

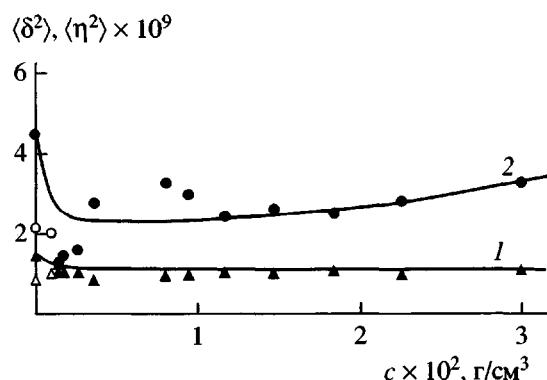


Рис. 8. Зависимость среднеквадратичной флуктуации поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle$ (1) и среднеквадратичной плотности оптической анизотропии $\langle \delta^2 \rangle$ (2) от концентрации раствора XГК c в DMAA + 9% LiCl (темные точки) и DMAA + 4.5% LiCl (светлые).

около 60–70 нм, причем структурная организация системы при концентрации LiCl 4–5% характеризуется наличием флюктуационных рассеивающих доменов максимальной величины.

Структурная организация растворов XГК изучалась на примере XГК-1, растворенного в DMAA с 9% соли, т.е., в растворителе, имеющем хорошее термодинамическое сродство к полимеру. Из рис. 9 видно, что в растворе XГК-1 присутствуют как изотропные, так и анизотропные флюктуационные образования, размеры которых имеют тенденцию к росту при увеличении концентрации до $3 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$. Интересно, что среднеквадратичная флюктуация поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle$ для раствора практически соответствует параметру $\langle \eta^2 \rangle$ для сложного растворителя (рис. 8). Сравнивая характеристики структуры сложного растворителя и параметры растворов XГК, приведенные на рис. 8 и 9, можно прийти к выводу, что структурная организация растворителя управляет организацией полимерной среды, так как флюктуационная неоднородность и корреляционные размеры микронеоднородностей раствора и растворителя очень близки. Отличия затрагивают в основном анизотропную структуру. Среднеквадратичная плотность оптической анизотропии $\langle \delta^2 \rangle$ полимерной системы в области малых концентраций оказывается меньшей, чем для сложного растворителя, по-видимому, вследствие изменения формы и статистических размеров ориентированных областей. Менее анизотропные рассеивающие элементы при малых c собраны в области размером 40–45 нм (в растворителе 20–30 нм). С увеличением c параметр $\langle \delta^2 \rangle$, характеризующий упорядоченность системы, возрастает, но при c , близких 3%, не превышает значение $\langle \delta^2 \rangle$ для растворителя.

Отсутствие линейности угловых зависимостей изотропного и анизотропного рассеяния для систем с содержанием LiCl 4.5% при концентрациях XГК выше $0.15 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ не позволило применить теорию Дебая–Штейна к изучению их структуры в широком диапазоне концентраций. Однако структурная организация растворов XГК-1 с концентрацией $0.1 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ в растворителе DMAA + 4.5% LiCl характеризуется большими статистическими размерами оптически наиболее плотных областей a_V и упорядоченных областей a_H , чем в DMAA + 9% LiCl (рис. 8, 9).

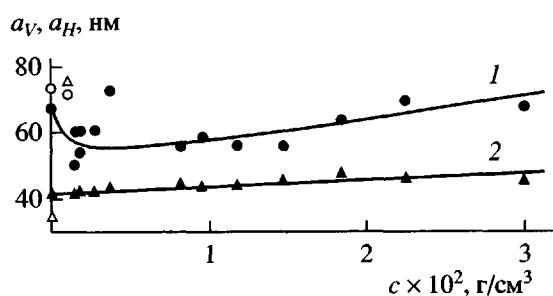


Рис. 9. Зависимость среднего радиуса корреляции флюктуаций поляризуемости a_V (1) и среднего радиуса корреляции ориентации a_H (2) рассеивающих элементов объема от концентрации раствора XГК с в ДМАА + 9% LiCl (темные точки) и ДМАА + 4.5% LiCl (светлые).

Таким образом, исследования рассеяния поляризованного света подтверждают флюктуационно неоднородную структурную организацию растворов XГК в ДМАА, которая в известной степени подготовлена структурированным растворителем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы XГК, полученные из грибов *Aspergillus niger* и *Aspergillus terrestris*, исследованы методами вискозиметрии, седиментационно-диффузионного анализа и рассеяния поляризованного света в растворах ДМАА, содержащих 9 и 4.5% LiCl.

Микрогетерогенность растворов, а также необходимость использования сложного растворителя (DMAA с добавкой LiCl) внесли определенные трудности в решение поставленной задачи. Полученные данные подтверждают тот факт, что при уменьшении содержания соли в растворителе его термодинамическое качество ухудшается, появляются устойчивые ассоциаты.

Растворимость XГК зависит от его происхождения. Если растворы XГК-1 в DMAA + 4.5% LiCl еще практически гомогенны, то взаимодействия между молекулами в XГК-2 настолько сильны, что раствор XГК-2 в большей степени состоит из ассоциированных надмолекулярных структур. Структурные элементы различны по массе и характеру межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, самоорганизуются в сложную систему. Поэтому крайне затруднено определение ММ указанного образца гидродинамическими ме-

тодами. Образец XГК-1 удалось охарактеризовать достаточно полно.

Величины ММ, полученные гидродинамическим ($M_{SD} = 2.6 \times 10^4$) и статическим ($M_w = 6.4 \times 10^4$) методами, на первый взгляд, довольно сильно отличаются. Однако, как было установлено, в разбавленных растворах XГК-1 содержится некоторое количество ассоциативных надмолекулярных образований флюктуационной природы, размеры которых составляют, по данным асимметрии светорассеяния, 60–70 нм. Ясно, что присутствие даже небольшого количества таких образований должно заметно сместить интегральное значение M_w в сторону больших масс. Поэтому полученное соотношение между M_{SD} и M_w можно считать удовлетворительным.

Большая величина $[\eta]$ при малых значениях ММ, несомненно, свидетельствует о том, что XГК – полимер с достаточно высокой жесткостью молекулярного хребта, как целлюлоза и хитин [13]. Высокая интенсивность анизотропного рассеяния света растворами и его асимметрия свидетельствуют о высокой упорядоченности системы. Поэтому возможно, что области повышенной плотности, которые наблюдали методом нейтронного рассеяния в пленках XГК-1 авторы работы [10], являются упорядоченными областями, сформированными отдельными макромолекулами или их фрагментами. При образовании пленок из раствора полимера упорядоченность, заложенная в жидкой фазе, может частично сохраняться. Данные по рассеянию поляризованного света умеренно концентрированными растворами показывают, что статистические размеры упорядоченных областей равны $a_H = 50$ нм, а размеры оптически наиболее плотных областей составляют $a_V = 60$ нм. Это позволяет предполагать существование внутри ассоциативных образований системы XГК – DMAA + 9% LiCl упорядоченности, обусловленной укладкой жестких участков макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов Г.М., Лебедева М.Ф., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Баклагина Ю.Г. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 7. С. 1178.
2. Албулов А.И., Самуиленко А.Я., Фролова М.А. // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение.

- ние / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002. С. 360.
3. Жоголев К.Д., Никитин В.Ю., Цыган В.Н. // Медицинская иммунология. 2001. Т. 7. № 2. С. 36.
 4. Феофилова Е.П. // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002. С. 100.
 5. Kollar R., Petracova E., Ashwell G., Robbins P.V., Cabib V. // J. Biol. Chem. 1995. V. 270. № 3. P. 1170.
 6. Sietsma J.H., Wessels J.G.H. // J. Gen. Microbiol. 1981. V. 125. № 1. P. 209.
 7. Ганичева С.И., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Быстрова Е.С., Львова Е.Б., Галкин А.В., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 2. С. 242.
 8. Николаев А.Ф., Ганичева С.И., Быстрова Е.С., Львова Е.Б., Петрова В.А., Нудьга Л.А. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 7. С. 1185.
 9. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Ганичева С.И., Алексеев В.Л., Петропавловский Г.А. // Матер. Пятой конф. "Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана. Москва-Щелково, 1999. С. 242.
 10. Евмененко Г.А., Алексеев В.А., Нудьга Л.А., Петрова В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1398.
 11. McCormick C.L., Callais P.A., Hutchinson B.H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2394.
 12. Vincendon M. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 9. S. 1787.
 13. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
 14. Terboevich M., Carraro C., Cosani A., Marsano E. // Carbohydrate Res. 1988. V. 180. P. 73.
 15. Saint-Germain J., Vincendon M. // Org. Magn. Reson. 1983. V. 21. P. 371.
 16. Ульянова Н.Н., Тарабукина Е.Б., Сабанеева Н.В., Быкова Е.Н., Каллистов О.В., Francois J., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 1017.
 17. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
 18. Stein P. // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S., New York; London : Acad. Press, 1978. P. 437.

Molecular Characteristics and Supramolecular Organization of Chitin-Glucan Complexes in Solutions

E. B. Tarabukina, N. A. Kalinina, A. V. Adamov,

V. A. Petrova, L. A. Nud'ga, and **S. I. Klenin**

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

Abstract—Chitin–glucan complexes prepared from the mycelium of *Aspergillus niger* and *Aspergillus terricola* fungi in DMAA solutions containing 9 and 4.5% lithium chloride were studied by molecular hydrodynamics and light scattering. The molecular masses of complexes were determined. The sample of the *Aspergillus niger*-based complex containing a smaller amount of glucan had a higher molecular mass and a better solubility in a DMAA–LiCl system compared to the sample derived from *Aspergillus terricola*. It was shown that dilute and moderately concentrated solutions of chitin–glucan complexes in the DMAA–LiCl system were characterized by the fluctuation heterogeneity and exhibited microanisotropic properties related to intermolecular interactions that occur in the matrix of the structured solvent.