ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 2, с. 216–226

УДК 541.64:539.2:547.995.12

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ХИТИНА И ХИТОЗАНА[1]

© 2006 г. Е. Л. Могилевская, Т. А. Акопова, А. Н. Зеленецкий, А. Н. Озерин

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 31.03.2005 г.
Принята в печать 04.08.2005 г.

Рентгенографическим методом исследованы структурные изменения, происходящие в хитине под действием давления и сдвига в процессе обработки в твердом агрегатном состоянии с использованием двухшнекового экструдера и наковален Бриджмена. Изучена структура хитозана, синтезированного твердофазным способом. Деформирование в условиях сухого экструзионного размола при комнатной температуре приводит к снижению степени кристалличности исходного хитина. Добавление воды восстанавливает значение степени кристалличности материала до величины, характерной для исходного хитина. Экструзионная обработка хитина при комнатной температуре с добавлением воды практически не изменяет кристалличность и степень упорядочения кристаллической решетки хитина, как и простой сухой размол при повышенной до 180°С температуре. Максимальная степень аморфизации хитина достигается при его обработке на наковальнях Бриджмена. Синтез хитозана из хитина в твердом агрегатном состоянии приводит к продукту, обладающему более аморфной структурой по сравнению с хитозаном, полученным суспензионным способом.

Хитин и его дезацетилированное производное – хитозан относятся к классу полисахаридов, одной из групп природных макромолекул. По распространенности хитин не уступает целлюлозе и выполняет различные функции в тканях живых организмов. Его источниками в природных условиях являются панцири ракообразных, остовы моллюсков и насекомых, некоторые виды грибов.

Повышенный интерес к исследованию этих полимеров объясняется необходимостью решения как общих задач рационального использования богатых природных биоресурсов, так и, в частности, задач получения на их основе биоразлагаемых (разрушаемых имеющимися в окружающей среде микроорганизмами) материалов для разного практического применения [1–6]. Однако механизмы структурных и химических превращений хитина и хитозана в различных условиях их физико-химической обработки в большинстве случаев остаются неизученными.

Результаты работ [7–13], выполненные с использованием разных методов исследования структуры полимеров (ИК-спектроскопия, ЯМР, рентгеновское рассеяние, микроскопия, сорбционные методы и другие) показали, что хитин, как и целлюлоза, обладает упорядоченной фибриллярной структурой, развитой системой внутри- и межмолекулярных водородных связей, высокой степенью кристалличности и полиморфизмом. Хитин является жесткоцепным неплавким и не растворимым в доступных растворителях полимером, что предопределяет его пониженную реакционную способность в условиях гетерогенного модифицирования. Для использования его потенциально широких возможностей химического модифицирования и получения материалов, обладающих ценными свойствами, хитин требует проведения предварительной активации, ускоряющей протекание соответствующих реакций. Обычно процесс активирования осуществляется посредством набухания, инклюдирования, частичной деструкции и может иметь различные варианты реализации [6]. Большинство подобных вариантов характеризуются общими недостатками, такими как использование большого избытка агрессивных реагентов, значительная продолжи-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32765).

E-mail: eugenia_l_m@mail.ru (Могилевская Евгения Львовна).

тельность и многостадийность процессов, необходимость утилизации сточных вод.

Примером альтернативного процесса, экономящего расход воды и низкомолекулярных реагентов, является пластическое деформирование под действием давления и сдвига, приводящее к диспергированию хитина, увеличению удельной поверхности частиц, химическим превращениям и деструкции полимера [14]. Опытно-промышленный метод модифицирования хитина, реализующий указанный подход посредством проведения синтеза в твердом агрегатном состоянии с использованием двухшнекового экструдера, описан в работах [15–17]. Следует подчеркнуть, что непосредственно измельчение материала является лишь одним из результатов экструзионной обработки наряду с аккумулированием структурных дефектов, образованием свободных радикалов и возбужденных электронных состояний, перемешиванием на молекулярном уровне и другими физико-химическими превращениями [18]. В дальнейшем, однако, мы будем использовать термин "размол" для краткого обозначения процесса пластического деформирования под действием давления и сдвига, учитывая все присущие ему особенности.

Отличительная характеристика полученного таким способом хитозана – высокая степень дезацетилирования при сравнительно небольшом содержании кристаллических областей, что делает его привлекательным для ряда конкретных практических применений, например в фармацевтике и биотехнологии. Отметим, что низкая степень кристалличности хитозана, синтезированного в твердом агрегатном состоянии, является достаточно неожиданным результатом. Химическое строение хитозана, как и в случае исходного хитина, должно было бы приводить к образованию высокоупорядоченных надмолекулярных структур с большим количеством внутри- и межмолекулярных водородных связей и высокой степенью кристалличности.

Цель настоящей работы – проведение сравнительного анализа структурных превращений, происходящих при обработке твердого хитина в экструдере, и изучение структуры хитозана, полученного синтезом в твердом состоянии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обработку материалов проводили с использованием полупромышленного двухшнекового экструдера "Berstorff" (диаметр шнеков D = 40 мм) с контролируемым нагревом зон.

Для приготовления образцов сравнения использовали обработку на наковальнях Бриджмена (давление 1 ГПа, угол поворота наковален 250°).

В данной работе в качестве исходного материала использовали α-хитин, выделенный из панциря дальневосточного краба (производитель – фирма "Комбио", Владивосток, Россия).

Исследовали исходный хитин (образец Х-1), хитин, подвергнутый простому (сухому) размолу как при комнатной температуре (Х-2, Х-3), так и при температуре 180°С (Х-5), при которой обычно проводится реакция дезацетилирования хитина. Для изучения влияния воды на специфику физико-химических превращений хитина исследовали образцы Х-6 и Х-7, которые получали при размоле хитина с одновременным добавлением различного количества воды, а также образец Х-4, полученный после добавления воды в размолотый хитин и последующей сушки. Для сравнительного исследования приготовили образец хитина (Х-8), аморфизованный на наковальне Бриджмена. Во всех случаях, если не указано иное, размол хитина проводили при комнатной температуре.

Хитозан, получаемый дезацетилированием исходного хитина [16], представляет собой экструзионную смесь, которая является продуктом реакции, происходящей в ходе совместного размола хитина и щелочи (для NaOH мольное соотношение хитин:щелочь = 1:5, массовое – 1:1) при 180°С.

Исследовали образцы хитозана, выделенные при помощи диализной очистки экструзионной смеси (образец ХТ-1), и переосажденные формы хитозана (ХТ-2, ХТ-4) с удаленной нерастворимой фракцией. Для сравнения изучали образец (ХТ-3), полученный традиционным для современного промышленного производства методом дезацетилирования в растворе щелочи в лабораторных условиях [19]. Как и в серии образцов хитина, для сравнения исследовали хитозан, аморфизованный на наковальне Бриджмена (ХТ-5).

ММ всех исследованных образцов хитозана, определенная по методике [20], была 6×10^4. Все образцы хитозана имели степень дезацетилирования DD = 90–92%. Значение величины DD рассчитывали из соотношения $DD = \frac{[NH_2]}{N_{sum}} \times 100\%$, где содержание азота [$N_{sum}$] устанавливали методом элементного анализа, а содержание первичных аминогрупп [NH_2] определяли дезаминированием по Ван-Слайку.

В качестве основного метода исследования структуры полимеров в данной работе использовали метод дифракции рентгеновских лучей под большими углами.

Дифрактограммы регистрировали при вращении образца методом съемки "на просвет" в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 5°–100°$ на дифрактометре D8 фирмы "Brucker" с фокусирующим германиевым кристаллом-монохроматором на первичном пучке (CuK_α-излучение, длина волны λ = 0.1542 нм). Исследовали образцы в виде порошков, помещенных в кювету с окошками из тонкого аморфного ПЭТФ.

Первичную обработку дифрактограмм проводили с учетом собственного рассеяния кюветы, внесение поправки на поглощение и поляризацию излучения [21].

Для выполнения сравнительного количественного анализа все дифрактограммы приводили к нормированным абсолютным единицам рассеяния (рассеянию "усредненным атомом" звена хитина, хитозана или реакционной смеси). Эта процедура включала в себя следующее.

1. Расчет эффективного фактора рассеяния усредненного атома по формуле

$$f_{eff}^2 = \langle f_{eff}^2 \rangle = \frac{\sum N_i f_i^2}{\sum N_i}, \quad (1)$$

где $\langle f_{eff}^2 \rangle$ выражается в так называемых электронных единицах I_e – энергии, рассеянной свободным электроном внутри единицы телесного угла; N_i и f_i – число атомов i-го сорта и их фактор атомного рассеяния [22] в стехиометрической формуле звена полимера.

2. Расчет некогерентной части рассеяния усредненного атома.

3. Умножение на коэффициент перехода к абсолютным единицам рассеяния.

Приведение к абсолютным единицам рассеяния позволило перейти от экспериментальных кривых интенсивности рассеяния, зависящих от числа атомов в исследуемом образце, к суммарной интенсивности рассеяния в расчете на усредненный атом элементарного звена полимера, выраженной в электронных единицах рассеяния, что является необходимым для сравнительных измерений.

Для определения степени кристалличности образцов хитина и хитозана в данной работе использовали хорошо обоснованный метод, разработанный Ruland [21, 23–25], отличительной особенностью которого является возможность одновременного учета влияния искажений в кристаллической решетке полимера при вычислении его степени кристалличности. Сложность применения метода заключается в необходимости получения кривой рассеяния в достаточно большом диапазоне углов рассеяния 2θ и трудоемкости расчетов. Ранее этот метод применялся, как правило, для синтетических полимеров (ПЭ, ПА, ПП) [21, 23] и очень редко для природных или искусственных полимеров (целлюлоза и ее производные) [26].

Если $I(\mathbf{s})$ – интенсивность когерентного рассеяния от образца в точке обратного пространства с вектором s, где $|\mathbf{s}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, а $I_c(\mathbf{s})$ – интенсивность в той же точке от кристаллической фазы, то интегральные интенсивности рассеяния по всему обратному пространству определяются соотношениями

$$\int_0^\infty I(\mathbf{s})d\mathbf{v}_s = 4\pi\int_0^\infty s^2 I(s)ds \quad (2)$$

$$\int_0^\infty I_c(\mathbf{s})d\mathbf{v}_s = 4\pi\int_0^\infty s^2 I_c(s)ds \quad (3)$$

Величины $I(s)$ и $I_c(s)$ относятся к интенсивностям рассеяния на единицу пространственного угла

ω на расстоянии s от начала координат в обратном пространстве

$$I(s) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{4\pi} I(s)d\omega$$

В первом приближении степень кристалличности двухфазной аморфно-кристаллической системы (объемная доля кристаллической фазы) описывается выражением

$$x_c = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s)ds}{\int_0^\infty s^2 I(s)ds}$$

Определяемое таким образом значение величины x_c будет занижено, так как часть рентгеновского излучения, рассеянная кристаллическими областями, вследствие колебаний атомов около положений равновесия и несовершенств решетки, вносит вклад в фоновое диффузное рассеяние, а не в интенсивность кристаллических рефлексов.

В работе [24] показано, что этот эффект можно учесть, вводя в выражение для интенсивности кристаллической фракции фактор разупорядоченности $D = \exp^{-ks^2}$, где $k + k_T + k_I + k_{II}$. Величины k_T, k_I и k_{II} отвечают термическим колебаниям около положения равновесия, дефектам первого и второго рода соответственно, что охватывает все типы возможных отклонений атомов от их идеального положения внутри кристаллической решетки. Большему значению k отвечает бóльшая степень разупорядоченности кристаллической решетки.

Используя среднеквадратичный фактор рассеяния усредненного атома $\langle f_{\text{eff}}^2 \rangle$ из уравнения (1), соотношение для определения степени кристалличности с учетом фактора D может быть записано в виде

$$x_c = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c ds \int_0^\infty s^2 \langle f_{\text{eff}}^2 \rangle ds}{\int_0^\infty s^2 I ds \int_0^\infty s^2 \langle f_{\text{eff}}^2 \rangle D ds} \quad (4)$$

Выражение (4) применимо при выполнении следующих условий: случайная ориентация структурных элементов внутри образца; трехмерный характер упорядоченности кристаллических областей; правомерность замены бесконечных пределов интегрирования на конечные, соответствующие некоторому интервалу углов рассеяния; возможность точного и воспроизводимого выделения кристаллических пиков, что эквивалентно требованию [21, 27] иметь размер кристаллических областей не менее чем 3–5 нм; знание фактора D.

На рис. 1 представлен общий вид кривой рассеяния в абсолютных единицах для одного из исследованных образцов хитина (Х-2).

Заштрихованная область на рис. 1 отвечает некогерентному рассеянию. Область между плавной линией, соединяющей минимумы, и заштрихованной частью соответствует диффузному рассеянию.

Применение метода Руланда предполагает возможность одновременного определения значений k, D, x_c и интервала интегрирования $[s_0, s_p]$, обеспечивающих выполнение условия

$$x_c = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c ds \int_0^\infty s^2 \langle f_{\text{eff}}^2 \rangle ds}{\int_0^\infty s^2 I ds \int_0^\infty s^2 \langle f_{\text{eff}}^2 \rangle D ds} = \frac{\int_0^{s_p} s^2 I_c ds}{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I ds} K(s_0, s_p, D, \langle f_{\text{eff}}^2 \rangle) = \text{const} \quad (5)$$

Оцененная для объектов исследования данной работы величина ошибки определения значения x_c из рентгенографических данных составила ±5%.

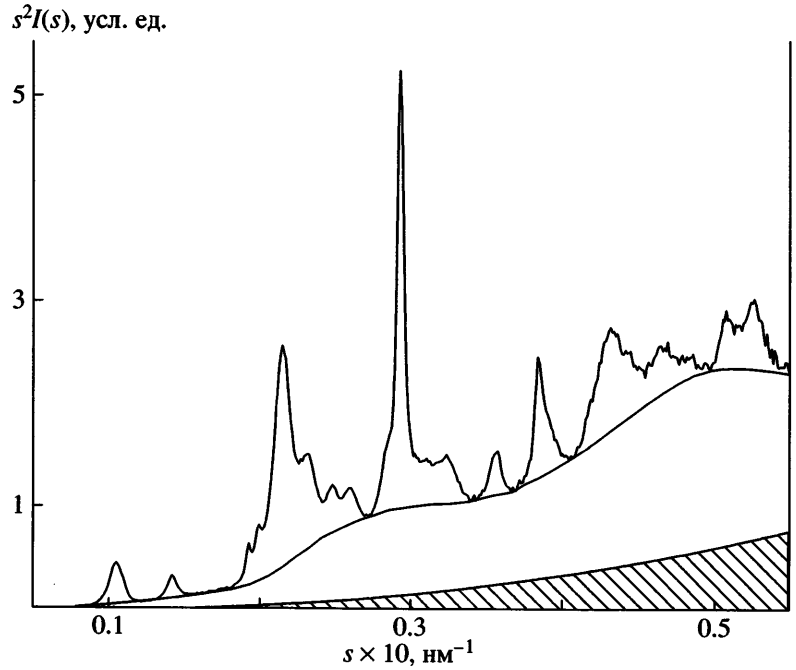

Рис. 1. Дифрактограмма образца хитина X-2. Заштрихованная область отвечает некогерентному рассеянию. Область между плавной линией, соединяющей минимумы, и заштрихованной частью относится к диффузному рассеянию.

Структуру кристаллических областей в исследуемых полимерах описывали в рамках паракристаллической модели Хоземанна [28–30], основные положения которой подробно рассмотрены и проанализированы в монографии [31]. Использование паракристаллической модели позволило определить значения таких структурных параметров, как размеры кристаллитов (размер области когерентного рассеяния рентгеновского излучения), фактор паракристаллических нарушений, а также к какому типу упорядочения макромолекул в конденсированной фазе относится регистрируемая картина рассеяния (кристаллическому или "жидкостному").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хитин

Элементарная ячейка хитина имеет пространственную группу симметрии $P2_12_12_1$ с параметрами $a = 0.469$ нм (межцепное расстояние), $b = 1.913$ нм, $c = 1.043$ нм (вдоль цепи) [32, 33]. В таблице приведены межплоскостные расстояния, соответствующие наиболее интенсивным рефлексам. Отнесение рефлексов, регистрируемых на экспериментальных дифрактограммах (рис. 2), было выполнено в соответствии с данными таблицы. Результаты расчета степени кристалличности x_c и фактора разупорядоченности k исследуемых образцов хитина представлены ниже.

Образец	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8
x_c	0.82	0.57	0.61	0.79	0.79	0.71	0.67	0.13
k	6	4	5	6	6	6	6	4

Полученные результаты позволяют проследить за структурными превращениями в процессе обработки хитина в твердом агрегатном состоянии.

Максимальная аморфизация (падение степени кристалличности) исходного хитина X-1 достигается при его обработке на наковальнях Бриджмена (образец X-8).

Кристаллографические характеристики хитина и хитозана

Плоскость *hkl*	Угловое положение максимума $s_{выч} \times 10^{-1}$, нм$^{-1}$	Межплоскостное расстояние $d_{выч} \times 10$, нм	Угловое положение максимума $s_{набл} \times 10^{-1}$, нм$^{-1}$	Межплоскостное расстояние $d_{набл} \times 10$, нм
		Хитин		
020	0.105	9.542	0.105	9.52
021	0.144	6.940	0.144	6.94
002 (012)	0.198	5.056	0.199	5.03
110	0.218	4.595	0.216	4.63
101 (041, 111)	0.235	4.257	0.232	4.31
032	0.252	3.970	0.250	4.00
130	0.266	3.761	0.261	3.83
013 (003)	0.298	3.358	0.294	3.40
210 (200, 220)	0.433	2.311	0.432	2.31
		Хитозан		
020	0.118	8.49	0.118	8.49
200	0.223	4.48	0.221	4.52
201	0.243	4.12	0.241	4.14
230	0.284	3.52	0.283	3.53
142	0.325	3.08	0.324	3.08
143	0.390	2.56	0.390	2.57

Примечание. Данные в трех первых колонках взяты из работ [31, 32] для хитина и [33, 34] для хитозана, данные в двух последних колонках определены в настоящей работе для образцов Х-1 и Х-2, а также для ХТ-1.

Экструзионная обработка исходного хитина также приводит к снижению его суммарной степени кристалличности (образцы Х-2, Х-3), однако в меньшей степени, чем в случае наковален Бриджмена. При этом сохранившаяся после размола кристаллическая фаза обладает большей упорядоченностью по сравнению с исходным образцом.

Добавление воды после размола (образец Х-4) восстанавливает первоначальную структуру материала, а значения параметров кристалличности, полученные для случая совместного размола хитина с водой (образцы Х-6, Х-7), позволяют заключить, что вода действует в данных условиях как пластификатор. Вследствие этого степень кристалличности хитина уменьшается незначительно при сохранении значения фактора разупорядоченности кристаллической фазы.

Простой размол при повышенной температуре (образец Х-5) практически не влияет на структуру кристаллической фазы исходного хитина.

Расчет соответствующих структурных параметров паракристаллической модели [28–31] строения кристаллической фазы показал, что рассеяние от всех образцов хитина, кроме аморфизованного, относится к рассеянию от конденсированной фазы с дальним кристаллическим, а не с ближним "жидкостным" характером упорядочения.

В рамках этой же модели были определены размеры кристаллических областей хитина в различных кристаллографических направлениях с учетом фактора паракристаллических нарушений. Так, размер кристаллита в направлении *b* кристаллографической ячейки (вдоль плоскостей глюкопиранозных колец) в зависимости от способа обработки образца изменялся от 14 до 16 нм. Такой размер кристаллита достигается при упаковке в соответствующем направлении примерно 15 цепочек полисахарида. В направлении *a* (перпендикулярному слоям макромолекул) данная величина составляет 11–12 нм, что соответствует упаковке примерно 25 слоев.

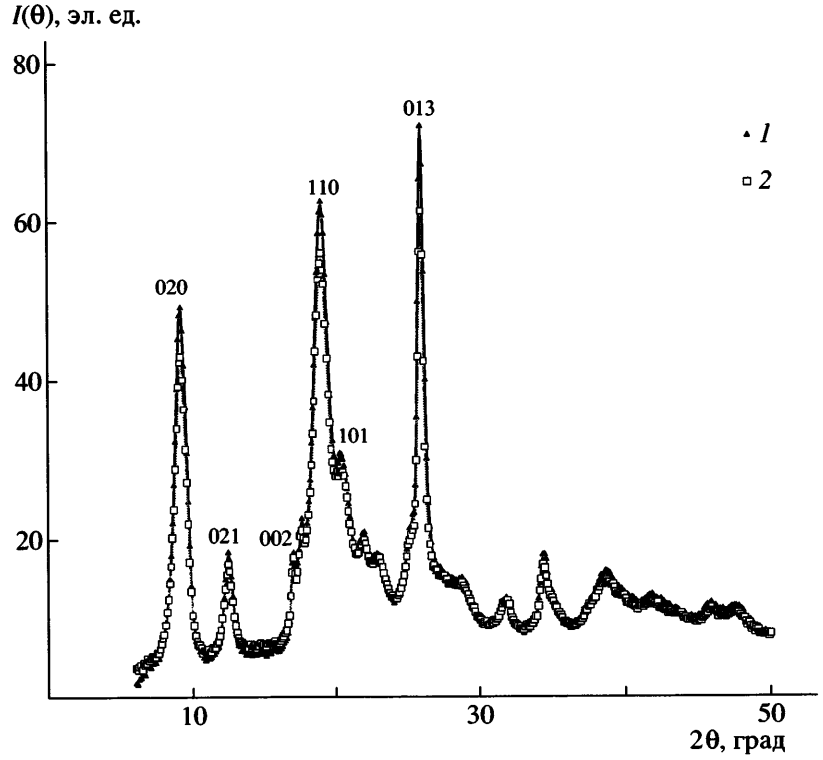

Рис. 2. Дифрактограммы образцов хитина X-1 (*1*) и X-2 (*2*).

Самые большие изменения при различных вариантах обработки хитина были зарегистрированы для кристаллографического направления *c* (продольный размер кристаллитов), который изменялся в диапазоне 27–32 нм, что соответствует длине сегмента макромолекулы полисахарида, составленного из ~60 звеньев. При размоле продольный размер кристаллитов уменьшался. После добавления воды, вследствие протекания процесса рекристаллизации, его значение становилось максимальным в исследованном ряду образцов.

Известно, что для надежного определения размеров кристаллитов и фактора паракристаллических нарушений в кристаллической решетке из рентгенографических данных необходимо, чтобы на дифрактограмме образца присутствовали несколько порядков отражения от того или иного набора плоскостей кристаллической решетки материала. К сожалению, дифрактограммы исследуемых образцов хитина типа представленных на рис. 2 в основном позволяли выделить рефлексы, отвечающие только первым порядкам отражений. По этой причине приведенные выше значения размеров кристаллитов хитина являются лишь оценкой их минимальных значений.

Хитозан

Параметры элементарной ячейки хитозана ($P2_12_12_1$) $a = 0.895$, $b = 1.698$, $c = 1.034$ нм [34–35]. В работе [36] отмечали, что в своей обычной форме хитозан гидратирован, и на каждое звено полисахарида приходится по одной молекуле воды. Однако данный вывод требует дополнительного подтверждения.

Межплоскостные расстояния, соответствующие наиболее интенсивным рефлексам хитозана, приведены в таблице.

Реакционная смесь, получаемая путем синтеза в твердом агрегатном состоянии, содержит как целевой продукт (хитозан), так и остатки реагентов. Хитозан в виде суспензии выделяли из реакционной смеси диализным способом после нейтрализации содержащейся в смеси щелочи до pH 8–9. Переосаждение полученного продукта показало, что выделенная диализным способом суспензия содержит до 10 мас. % нерастворимой

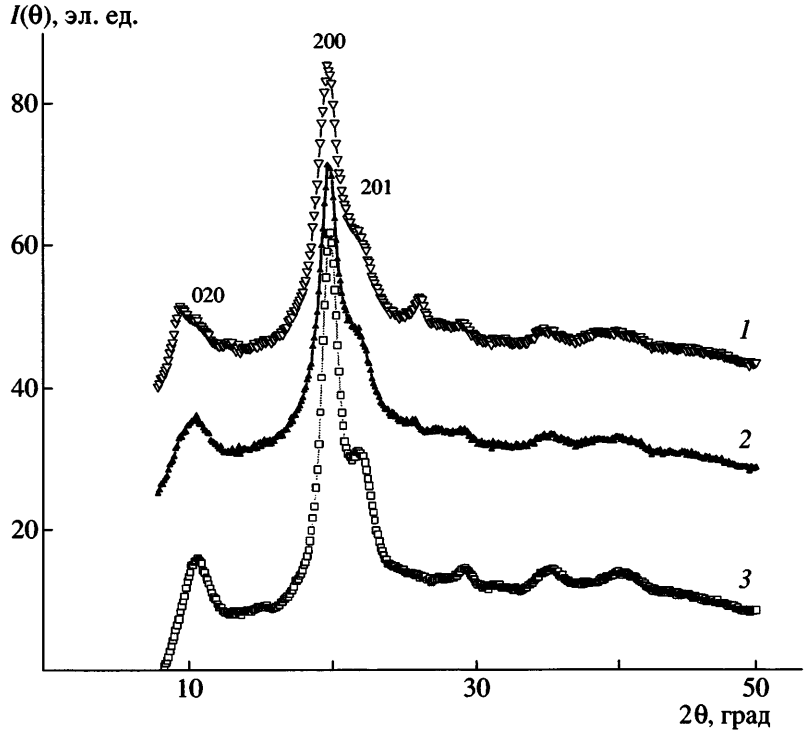

Рис. 3. Дифрактограммы образцов хитозана ХТ-1 (*1*), ХТ-1 с вычетом рассеяния от 10% остаточного хитина (*2*), а также ХТ-3 (*3*). Для удобства представления дифрактограммы сдвинуты относительно друг друга по оси ординат.

фракции. Дифрактограмма нерастворимой фракции, а также рассчитанные для нее значения степени кристалличности (0.81) и фактора разупорядоченности кристаллической фазы (k = 6) оказались такими же, как для исходного хитина.

Таким образом, небольшая часть исходного хитина не вовлекается в реакцию дезацетилирования в процессе синтеза в твердом состоянии при используемых условиях проведения эксперимента.

В силу отмеченной особенности, значения параметров, характеризующих кристалличность хитозана ХТ-1, полученного твердофазным дезацетилированием и прошедшего только диализную очистку, который, по сути, представлял собой смесь хитозан–остаточный хитин (дифрактометрическая кривая *1* на рис. 3), могли быть завышенными вследствие наличия в выделенном хитозане некоторого остаточного количества непрореагировавшего хитина с высокой степенью кристалличности. Для устранения влияния данного фактора, как это принято при проведении рентгенофазового анализа материалов, из дифрактограммы смеси вычитали рассеяние, обусловленное чистым хитином, что позволило провести сравнение образцов хитозана ХТ-1 и ХТ-3, полученного твердофазным и суспензионным способом (кривые *2* и *3* соответственно).

Результаты расчета степени кристалличности и фактора разупорядоченности кристаллической фазы исследуемых образцов хитозана приведены ниже.

Образец хитозана	ХТ-1	ХТ-1*	ХТ-2	ХТ-3	ХТ-4	ХТ-5
x_c	0.39	0.22–0.25	0.26	0.38	0.30	0.10
k	5	2–3	4	4	5	3

(ХТ-1* – после вычитания рассеяния от остаточного хитина).

Рассчитанная степень кристалличности образца хитозана ХТ-3, полученного традиционным суспензионным способом, составляет около 40%, а образца ХТ-1, приготовленного путем твердофазного синтеза, порядка 25% (после вычитания рассеяния от остаточного хитина). Поскольку оба образца имели одинаковую степень дезацетилирования, можно заключить, что твердофазный синтез позволяет получить продукт, который при сопоставимом уровне конверсии ацетамидных групп в аминогруппы обладает более аморфной структурой по сравнению с хитозаном, полученным традиционным суспензионным способом. Отмеченное различие в степени кристалличности наиболее просто можно объяснить различным характером распределения остаточных ацетамидных групп в макромолекулах двух сравниваемых полисахаридов, однако подтверждение справедливости такого объяснения требует проведения дополнительного исследования, которое выходит за рамки данной работы.

Образец хитозана ХТ-4, полученный переосаждением из муравьиной кислоты, имел несколько большую степень кристалличности, чем полученный после диализной очистки ХТ-1 и ХТ-2, переосажденный из HCl, однако упорядоченность кристаллических областей образца ХТ-4 менее совершенна по сравнению с ХТ-1 и ХТ-2. Этот результат иллюстрирует взаимосвязь рассчитываемых параметров кристалличности и изменение характера упорядочения макромолекул хитозана в зависимости от способа его получения или обработки.

Было установлено, что рассеяние от всех образцов хитозана, кроме аморфизованного, как и для хитина, относится к рассеянию от конденсированной фазы с дальним кристаллическим, а не с ближним "жидкостным" характером упорядочения.

Для оценки размеров кристаллических областей хитозана в различных кристаллографических направлениях и соответствующих значений фактора паракристаллических нарушений использовали рентгенографические данные, полученные для хитозана ХТ-1.

Рассчитанные размеры кристаллитов в хитозане оказались существенно меньше, чем в хитине. Размеры кристаллитов вдоль кристаллографических направлений a, b и c составили 6, 4–5 и 3–4 нм соответственно, что отвечает "среднему" кристаллиту, составленному из 13–14 слоев, каждый из которых образован четырьмя-шестью цепочками длиной шесть-восемь звеньев. Вследствие малой информативности дифракционной картины образцов хитозана, приведенные размеры кристаллитов являются, как и для хитина, оценочными и соответствуют их минимальным значениям.

Таким образом, в данной работе рентгенографическим методом исследованы структурные превращения, происходящие в хитине при обработке с использованием двухшнекового экструдера, и изучена структура хитозана, полученного путем синтеза в твердом агрегатном состоянии.

Показано, что деформирование под действием давления и сдвига в отсутствие воды при комнатной температуре приводит к снижению степени кристалличности исходного хитина. Однако последующее добавление воды восстанавливает значение степени кристалличности материала до величины, характерной для исходного хитина. Экструзионная обработка при комнатной температуре хитина с добавлением воды практически не изменяет кристалличность и степень упорядоченности кристаллической решетки хитина, как и простой сухой размол при повышенной до 180°C температуре. Максимальная степень аморфизации хитина достигается при его обработке на наковальнях Бриджмена.

Установлено, что синтез в твердом агрегатном состоянии с использованием двухшнекового экструдера позволяет получить продукт, который при сопоставимом уровне конверсии ацетамидных групп в аминогруппы обладает более аморфной структурой по сравнению с хитозаном, полученным традиционным суспензионным способом. Обнаружено изменение степени кристалличности и фактора разупорядоченности кристаллической решетки хитозана в зависимости от способа его получения или обработки.

Размеры кристаллитов как хитина, так и хитозана, подвергнутых твердофазной обработке, совпадают со значениями для исходного хитина и для хитозана, синтезированного традиционным суспензионным методом. При этом условия формирования кристаллической фазы этих образцов, по всей видимости, отличны. Данный результат находится в согласии с общей теорией механохи-

мии [18]. Обработка хитина и синтез хитозана в твердом агрегатном состоянии сопровождаются не только диспергированием кристаллической фазы на макроуровне. Помимо этого в механически активируемом материале формируются лабильные наноразмерные структуры, внутри которых осуществляется бездислокационный массоперенос, обеспечивающий деформационное перемешивание на молекулярном уровне, достаточное, в частности, для осуществления реакции дезацетилирования в твердой фазе с количественным выходом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muzzarelli R.A.A.* // Carbohydr. Polym. 1983. № 3. P. 53.
2. *Peter M.G.* // J. Macromol. Sci. A. 1995. V. 32. № 4. P. 629.
3. *Илларионова Е.Л.* // Хим. волокна. 1995. № 6. С. 18.
4. *Shigemasa Y., Minami S.* // Biotechnol. Genetic Eng Rev. 1996. V. 13. P. 383.
5. *Gupta K.C., Ravi Kumar M.N.V.* // J. Macromol. Sci. C. 2000. V. 40. № 4. P. 273.
6. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002.
7. *Liang C.Y., Marchessault R.H.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. P. 85.
8. *Pearson F.G., Marchessault R.H., Liang C.Y.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. P. 101.
9. *Gardner K.H., Blackwell J.* // Biopolymers. 1975. № 14. P. 1581.
10. *Hackman R.H., Goldberg M.* // Carbohydr. Res. 1974. V. 38. № 1. P. 295.
11. *Domszy J.G., Roberts G.A.F.* // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 5. S. 1671.
12. *Salmon S., Hudson S.M.* // J. Macromol. Sci. C. 1997. V. 37. № 2. P. 199.
13. *Li J., Revol J.F., Marchessault R.H.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. № 2. P. 373.
14. *Прут Е.В., Зеленецкий А.Н.* Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
15. *Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайх Л.С., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 735.
16. *Роговина С.З., Акопова Т.А.* // Высокомолек. соед. С. 1994. Т. 36. № 4. С. 593.
17. *Rogovina S.Z., Akopova T.A., Vikhoreva G.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. № 5. P. 927.
18. *Butyagin P.Yu.* // Colloid J. 1999. V. 61. № 5. P. 537.
19. *Mima S., Miya M., Iwamoto R., Yoshikawa S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 1909.
20. *Gamzazade A.I., Shlimak V.M., Sklar A.M., Shtykova E.V., Pavlova S.-S.A., Rogozhin S.V.* // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 8. P. 420.
21. *Alexander L.E.* X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley-Interscience, 1969.
22. International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham: Kynoch Press, 1962. V. III. P. 202.
23. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1.
24. *Ruland W.* // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 1180.
25. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982.
26. *Viswanathan A., Venkatakrishnan V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 785.
27. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
28. *Hosemann R.* // Acta Cryst. 1951. № 4. P. 520.
29. *Hosemann R., Bagchi S.N.* Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam.: North Holland. Co, 1962.
30. *Hosemann R.* // Makromol. Chem. 1976. B. 177. № 5. P. 1637.
31. *Вайнштейн Б.К.* Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
32. *Dweltz N.E.* // Biochem. Biophys. Acta. 1960. V. 44. P. 416.
33. *Paralikar K.M., Balasubramanya R.H.* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1984. V. 22. № 10. P. 543.
34. *Clark G.L., Smith A.F.J.* // Phys. Chem. 1936. V. 40. P. 863.
35. *Okuyama K., Noguchi K., Kanenari M., Egawa T., Osawa K., Ogawa K.* // Carbohyd. Polym. 2000. V. 41. P. 237.
36. *Okuyama K., Noguchi K., Miyazawa T., Yui T., Ogawa K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5849.

The Crystal Structure of Chitin and Chitosan

E. L. Mogilevskaya, T. A. Akopova, A. N. Zelenetskii, and A. N. Ozerin

Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—Roentgenographic studies are performed to investigate the structural changes in chitin under pressure and shear during its solid-state processing using a twin-screw extruder and Bridgman anvils. The structure of chitosan synthesized by the solid-phase method is studied. Deformation under the conditions of dry extrusion grinding at room temperature reduces the crystallinity of the original chitin. Addition of water restores the crystallinity of the material up to the value characteristic of the original chitin. Extrusion processing of chitin at room temperature with addition of water virtually preserves the crystallinity and degree of ordering of the chitin crystal lattice, the same as ordinary dry grinding at an elevated (180°C) temperature. The maximum degree of amorphization of chitin is attained by its processing on Bridgman anvils. Solid-state synthesis of chitosan from chitin leads to a product with a more amorphous structure in comparison with chitosan produced by the suspension method.