

УДК 541.64:547.996.12

## ХИТОЗАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В ПРОДОЛЬНОМ И СДВИГОВОМ ПОТОКАХ

© 2007 г. И. А. Стрелина, З. Ф. Зоолшоев, Л. А. Нудьга

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

Поступила в редакцию 21.08.2006 г.

Принята в печать 22.03.2007 г.

На основе хитозана, полученного из хитина креветки, синтезированы аллил- и пропилхитозан с различными степенями замещения. Методами двулучепреломления в продольном и сдвиговом потоках и вискозиметрии изучена динамика полуразбавленных электролитных полимерных растворов производных хитозана в уксусной кислоте. Найдены значения оптического коэффициента сдвига и критические градиенты скорости, соответствующие потере устойчивости клубка макромолекулы при продольном течении. Определены времена деформационной релаксации цепей в зависимости от концентрации полиэлектролита и ионной силы раствора.

Требования экологической безопасности при использовании и утилизации полимерных материалов вызывают интерес к природным полимерам. Один из представителей этого класса полимеров – хитозан, производное хитина. Химическая модификация хитозана позволяет получать новые эфиры с различными боковыми замещающими группами, которые влияют на конформацию и размеры макромолекулы из-за электростатического взаимодействия ионогенных аминогрупп, и расширяет область применения этих интересных полимеров. Материалы, получаемые из композиций хитозана и целлюлозы, обладают биологической активностью, высокой сорбционной способностью, нетоксичностью. Они перспективны для лечения ран и ожогов и могут быть использованы в качестве сорбентов, оболочек для лекарств, искусственного волокна для хирургических нитей [1]. При получении волокон растворы полимеров подвергаются воздействию сильных продольных гидродинамических полей.

Одним из основных направлений исследования динамики макромолекул в растворе является сравнительное изучение их поведения в интенсивных и слабых гидродинамических полях. К настоящему времени достаточно хорошо изучена динамика незаряженных макромолекул в продольном и сдвиговом потоках [2–5]. Однако динамика по-

лиэлектролитов, особенно при продольном течении растворов, исследована недостаточно.

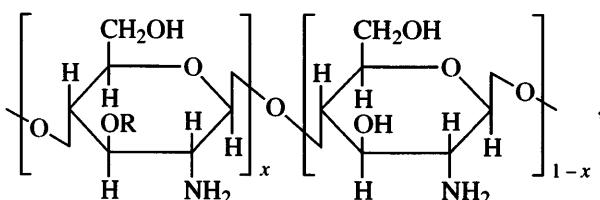
Цель настоящей работы – изучение оптических и конформационных свойств пропил- и аллилхитозанов в сдвиговом и продольном потоках в зависимости от концентрации полимеров в водно-кислотно-солевом растворе и от ионной силы раствора. Это позволяет сравнить результаты с исследованным ранее хитозаном [6], на основе которого были синтезированы исходные пропил- и аллилхитозаны.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилхитозан и пропилхитозан (простые эфиры хитозана) получены по реакции нуклеофильного замещения действием бромистого аллила или бромистого пропила соответственно на хитозан, полученный из панцирей североморской креветки, в среде изопропанола при 70°C. В качестве акцептора НВг использовали щелочь. Для понижения окислительной деструкции хитозана во время реакции процесс вели в токе азота. Как было показано ранее [7–10], при синтезе аллилхитозана в аналогичных условиях в первую очередь замещение происходит по гидроксилам у С-3, не затрагивая аминогруппы вплоть до степени замещения 100. Так как исследованные образцы аллилхитозана имеют степень замещения, равную 12 и 30, с достаточной уверенностью можно считать, что аллильный заместитель присоединен к

E-mail: zoolsho@hq.macro.ru (Зоолшоев Зоолшо Фаросатшевич).

атому С-3. Поскольку пропилхитозан получен в аналогичных условиях, то, вероятно, это относится и к образцам пропилхитозана со степенью замещения 12 и 30. Различие между аллил- и пропилхитозаном состоит в наличии двойной связи в аллильной группе при почти одинаковой длине алкильного заместителя. Их формулы представлены ниже.



где  $R = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-$  (пропилхитозан) или  $=-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-$  (аллилхитозан).

Исследовали разбавленные и полуразбавленные растворы аллилхитозана и пропилхитозана в 0.33 М уксусной кислоте при добавлении 0.01, 0.1 и 0.3 М NaCl. Исходные характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1. ММ образца хитозана вычисляли по характеристической вязкости  $[\eta]$  раствора в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.3$  М NaCl, используя соотношение  $[\eta] = 3.41 \times 10^3 M^{1.02}$  [11]. Молекулярную массу образцов аллилхитозана определяли по данным скоростной седиментации и вязкости [7]. Исходя из условий синтеза и значений характеристической вязкости, можно предположить, что ММ образцов пропилхитозана и аллилхитозана близки.

Значение  $[\eta]$  находили экстраполяцией приведенной вязкости  $(\eta_r - 1)/c = \eta_{sp}/c$  к  $c = 0$  в соответствии с уравнением Хаггинса. Исследования проводили при 21°C на четырехшариковом вискозиметре Оствальда с капилляром, имеющим форму спирали; длина капилляра 100, диаметр 0.06 см. Данные по вязкости получены экстраполяцией вязкости к нулевому градиенту скорости потока.

Зависимость  $(\eta_r - 1)/c$  ( $\eta_r$  – относительная вязкость) от  $c$  в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с добавками NaCl для хитозана и его производных представлена на рис. 1. Приведенная вязкость  $(\eta_r - 1)/c$  является линейной функцией концентрации полимера  $c$ , что указывает на неизменность размеров и формы полиионов при разбавлении раствора, а также на то, что применения метода изоионного разбавления не требуется.

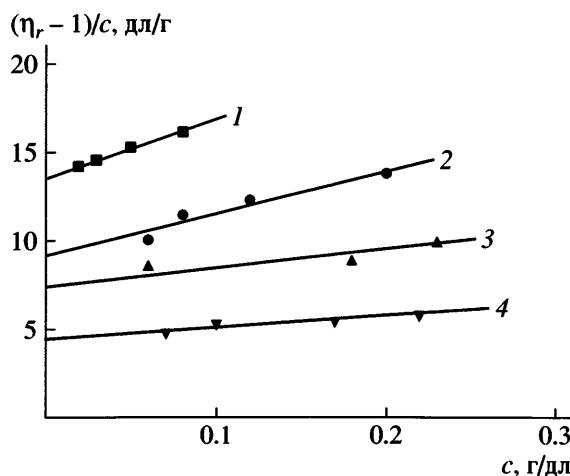
**Таблица 1.** Характеристики исследованных образцов в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.3$  М NaCl (степень дезацетилирования 0.88)

Образец	Степень замещения	$[\eta]$ , дL/g	$M \times 10^{-3}$
Хитозан	0	6.4	155 [11]
Аллилхитозан	0.12	5.0	140 [7]
	0.30		
Пропилхитозан	0.12	4.7	150
	0.30		

Поскольку для всех исследованных растворов  $1 < [\eta]c < 3$ , их можно рассматривать как полуразбавленные [12–14] ( $[\eta]$  – характеристическая вязкость, определенная по данным рис. 1).

Динамику макромолекул в сдвиговом потоке изучали, используя методику [15] с визуальной оптической системой регистрации и компенсатором толщиной  $0.0323\lambda$  ( $\lambda$  – длина волны источника света, равная 532 нм). Титановый динамооптиметр имел следующие характеристики: высота ротора 8.95 см, его радиус  $r = 3.75$  см, величина зазора между ротором и статором  $\Delta r = 0.075$  см.

Исследование динамики растворов в продольном потоке проводили на установке, описанной в работе [16]. В этой установке реализуется предложенный А. Келлером метод генерирования продольного гидродинамического поля в зазоре между двумя соосными капиллярами. При всасывании раствора в капилляры вдоль их оси при некото-



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов хитозана (1), пропилхитозана (2, 4), аллилхитозана (3) в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ .  $[\text{NaCl}] = 0.3$  (1, 4) и 0.01 моль/л (2, 3).

ром критическом градиенте скорости  $g_{\text{п}} = g_{\text{пкп}}$  возникает оптически анизотропный шнур. В эксперименте измеряется разность фаз  $\delta$  обыкновенной и необыкновенной волн длиной  $\lambda$ , распространяющихся вдоль шнура, и диаметр шнура  $d$ . Зная  $\delta$  и  $d$ , по формуле

$$\Delta n = \lambda \delta / (2\pi d) \quad (1)$$

рассчитывали возникающее двулучепреломление [16]. Градиент скорости продольного потока в направлении оси капилляров  $g_{\text{п}}$  определяли по объемному расходу жидкости  $Q$  через один капилляр:

$$g_{\text{п}} = (2Q) / (\pi r^2 l) \quad (2)$$

Здесь  $r$  – радиус капилляра,  $l$  – величина зазора между торцевыми поверхностями капилляров. Время  $\tau$  деформационной релаксации макромолекулы как целого в продольном потоке находили по величине критического градиента скорости течения:

$$\tau_{\text{п}} = (2g_{\text{пкп}})^{-1} \quad (3)$$

Методом двойного лучепреломления в сдвиговом ламинарном потоке (эффект Максвелла) с градиентом скорости  $g_c = du_x/dy$ , направление которого нормально направлению скорости  $u$ , определяли величины двулучепреломления  $\Delta n$  и углов ориентации  $\phi$  в зависимости от  $g_c$  [15]. Градиент скорости сдвигового потока определяли как

$$g_c = (\omega r) / 2\Delta r \quad (4)$$

( $\omega$  – угловая скорость ротора). Время релаксации цепи в сдвиговом потоке  $\tau$  рассчитывали по зависимости  $\phi$  от  $g_c$  при малых  $g_c$ :

$$\tau_c = (\operatorname{ctg} 2\phi / g_c)_{g \rightarrow 0} \quad (5)$$

Среднюю степень развернутости макромолекул в гидродинамическом поле  $\beta = \langle h^2 \rangle^{1/2} / L$  оценивали по величине приведенного ДЛП  $\Delta n / \Delta n_{\infty}$ . Здесь  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  – среднеквадратичное расстояние между концами цепи,  $L$  – ее контурная длина,  $\Delta n_{\infty}$  – предельно возможное ДЛП для исследуемой концентрации раствора в продольном потоке:

$$\Delta n_{\infty} = (2\pi/9)[(n^2 + 2)^2/n][(\alpha_1 - \alpha_2)_e + (\alpha_1 - \alpha_2)_f]N, \quad (6)$$

где  $n$  – показатель преломления раствора,  $N$  – число сегментов в единице его объема,  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  –

собственная анизотропия сегмента,  $(\alpha_1 - \alpha_2)_f$  – анизотропия микроформы сегмента [16]:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_f = [(n_p^2 - n_s^2)/4\pi n_s](L_2 - L_1)(M_s/\rho N_A) \quad (7)$$

В этом выражении  $n_p$  и  $n_s$  – показатели преломления полимера и растворителя соответственно,  $(L_2 - L_1)$  и  $M_s$  – функция осевого отношения и молекулярная масса сегмента,  $\rho$  – плотность полимера,  $N_A$  – число Авогадро.

Согласно работе [17], в отсутствие эффекта макроформы величины приведенного ДЛП  $\Delta n / \Delta n_{\infty}$  и  $\beta$  связаны соотношением

$$\Delta n / \Delta n_{\infty} = (1/\beta^2)[1 - (3\beta/L^{-1}(\beta))][\beta_x^2 - \beta_y^2] \quad (8)$$

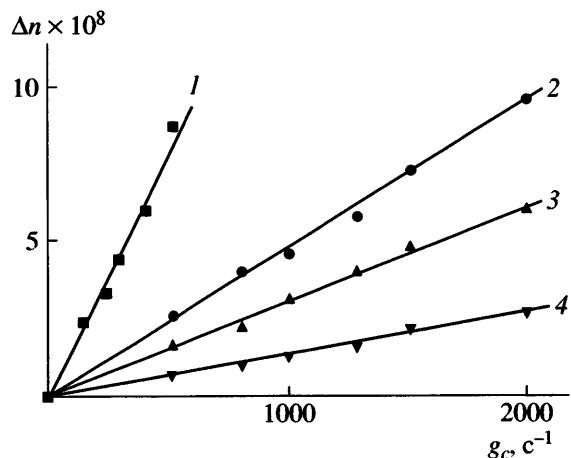
Здесь  $L^{-1}(\beta)$  – обратная функция Ланжевена,  $\langle \beta_i^2 \rangle$  – средние квадраты проекции вектора  $\beta = h/L$  на направление  $i$ ,  $x$  – главное направление растяжения раствора,  $y$  – направление, перпендикулярное  $x$  и лежащее в плоскости наблюдения. При  $\beta > 1/3$ , когда  $\beta_x^2 \gg \beta_y^2$ , справедлива приближенная формула

$$\Delta n / \Delta n_{\infty} \approx (3/5)[\beta^2 + ((\beta^2)^2/3) + ((\beta^2)^3/3)] \quad (9)$$

Для расчета  $\Delta n_{\infty}$  необходимо знать величину собственной анизотропии сегмента  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$  для хитозана в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.3$  М  $\text{NaCl}$ , значение которой приведено в работе [6].

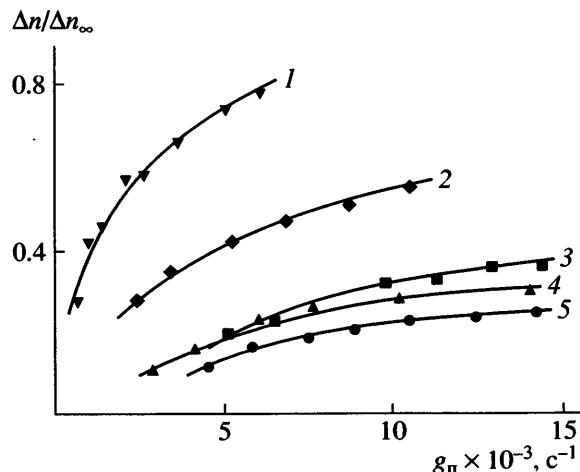
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы хитозана и исследованных производных в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  обладают положительным по знаку двойным лучепреломлением в потоке. Зависимости  $\Delta n$  от  $g_c$  для сдвигового потока были получены в интервале градиента скорости 200–2000  $\text{c}^{-1}$ . В указанном диапазоне  $g_c$  зависимости, приведенные на рис. 2, линейны и проходят через начало координат. Это свидетельствует о молекулярной дисперсности изученных растворов. Значения оптического коэффициента сдвига  $[n]/[\eta] = \Delta n/g_c(\eta - \eta_0)$ , где  $\eta$  и  $\eta_0$  – значения вязкости раствора и растворителя, приведены в табл. 2 и 3. Видно, что уменьшение ионной силы раствора приводит к росту значения оптического коэффициента сдвига, обусловленному увеличением степени набухания макромолекул за счет взаимодействия заряженных участков цепи.



**Рис. 2.** Зависимость ДЛП растворов аллилхитозана (1) и пропилхитозана (2–4) в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.01$  М NaCl от градиента скорости сдвигового потока. Концентрация полимеров в растворе  $c_p \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> = 0.24 (1, 2), 0.12 (3) и 0.06 (4).

Результаты исследований воздействия продольного гидродинамического поля на исследованные растворы хитозана и его производных представлены на рис. 3 в виде зависимостей приведенного ДЛП  $\Delta n/\Delta n_\infty$  от градиента скорости  $g_p$ . Видно, что при повышении градиента скорости  $g_p$  увеличивается  $\Delta n/\Delta n_\infty$ , обусловленное разворачиванием цепей. Например, для раствора хитозана ( $c_p = 0.14 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.1$  М NaCl) максимально достигнутое значение  $\Delta n/\Delta n_\infty$  составляло 0.78, чему, согласно формулам (6) и (9), соответствует средняя степень развернутости  $\beta = 0.9$ . А для раствора аллилхитозана (степень замещения 0.30,  $c_p = 0.24 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.01$  М NaCl)  $\Delta n/\Delta n_\infty = 0.25$  и  $\beta = 0.59$ . Эти результаты свидетельствуют о сильном деформационном воздействии продольного гидро-



**Рис. 3.** Зависимость  $\Delta n/\Delta n_\infty$  от градиента скорости продольного потока для растворов хитозана (1, 2), аллилхитозана (3, 5) и пропилхитозана (4) в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ .  $c_p \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> = 0.14 (1), 0.19 (2) и 0.24 (3–5); [NaCl] = 0.1 (1), 0.3 (2) и 0.01 моль/л (3–5); степень замещения 0.12 (3, 4) и 0.30 (5).

динамического потока на макромолекулярные клубки полимера. Существенно меньшие значения приведенного ДЛП достигаются в сдвиговых потоках. Так, для раствора пропилхитозана ( $c_p = 0.24 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.3$  М NaCl при  $g = 2000 \text{ c}^{-1}$ ) приведенное ДЛП составляет лишь  $0.11 \times 10^{-2}$ . Причину столь различного воздействия продольных и сдвиговых потоков на полимерные цепи многократно обсуждали в литературе [6]. Она состоит в том, что в сдвиговом потоке макромолекулярные клубки вращаются, и компонента гидродинамической силы, параллельная вектору  $\mathbf{h}$ , дважды меняет знак за период одного оборота. Растижение цепи периодически меняется на сжатие, и деформационное воздействие оказывается слабым. В продольном гидродинамическом поле в отличие от сдвигового вра-

**Таблица 2.** Значения  $\tau_p$ ,  $\tau_c$  и  $g_{p \text{ кр}}$  для растворов хитозана в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$  при различной концентрации полимера  $c_p$  и хлористого натрия

[NaCl], моль/л	$c_p \times 10^2$ , г/см <sup>3</sup>	$\tau_c \times 10^5$ , с	$\tau_p \times 10^5$ , с	$g_{p \text{ кр}}, \text{c}^{-1}$	$\Delta n/\Delta n_\infty$	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10}$ , см $\text{c}^2/\text{г}$
		сдвиговое	продольное			
0.1	0.067	63	63	800	–	49.0
	0.138	91	83	600	0.78	49.0
0.3	0.095	44	31	1600	0.53	46.0
	0.120	48	32	1560	0.49	46.0
	0.193	57	43	1150	0.55	46.0

**Таблица 3.** Характеристики растворов в 0.33 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0.01 моль/л NaCl пропилхитозана (степень замещения 12) и аллилхитозана (степень замещения 30)

$c_{\eta} \times 10^2$ , г/см <sup>3</sup>	$[\eta] \times 10^2$ , см <sup>3</sup> /г	$g_{\eta \text{ кр}}$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_{\eta} \times 10^5$ , с	$\tau_c \times 10^5$ , с	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10}$ , см с <sup>2</sup> /г
		продольное	сдвиговое		
Пропилхитозан					
0.24	9.8	1470	34.0	10.0	90
0.12	9.8	4680	10.7	4.3	93
0.06	9.8	11450	4.4	2.0	91
0.24*	4.7	6226	8.0	—	44
0.12*	4.7	12820	3.9	—	42
Аллилхитозан					
0.24**	—	2860	17.5	—	—
0.24	8.2	3200	15.3	20	64
0.12	8.2	5670	8.8	8.6	64
0.06	8.2	12290	4.1	7.4	64

\* [NaCl] = 0.3 моль/л.

\*\* Степень замещения 12.

шение макромолекулярных клубков не происходит. Именно поэтому при одинаковых скоростях деформации раствора воздействие продольного потока на макромолекулу оказывается более сильным, чем сдвигового. Данное обстоятельство является весьма важным фактором при получении полимерных волокон.

Из представленных в табл. 2 и 3 экспериментальных результатов следует, что чем больше концентрация полимера в растворе, тем ниже значения  $g_{\eta \text{ кр}}$  перехода макромолекул в развернутое состояние. Это объясняется усилением межмолекулярных взаимодействий, играющих все большую роль при вариации  $c_{\eta}$ . Указанные взаимодействия обусловливают рост эффективного времени релаксации цепей и смещают область их перехода в развернутое состояние в сторону меньших значений  $g_{\eta \text{ кр}}$ . Уменьшение ионной силы раствора увеличивает электростатическое отталкивание заряженных звеньев цепи. Степень набухания макромолекулярного клубка и эффективное время релаксации растут. Это опять же смещает область перехода в сторону малых  $g_{\eta \text{ кр}}$  и свидетельствует о более эффективном воздействии продольного потока на набухшие клубки хитозана, чем на менее набухшие.

В заключение отметим, что развитую в работах [3, 4, 18] нелинейно-динамическую теорию можно рассматривать как количественную только для разбавленных растворов гибкоцепных по-

лимеров. Известно, что макромолекулы целлюлозы, хитозана и исследованных нами его производных обладают значительной равновесной жесткостью (величина сегмента Куна лежит в интервале 100–250 Å). Для растворов гибкоцепного поливинилипиридина, когда полимерная цепь заряжена, авторами наблюдалось превышение времен релаксации  $\tau_c$  в сдвиговом потоке над временами релаксации  $\tau_{\eta}$  в продольном потоке [19], определенные соответственно методами ДЛП. А времена релаксации, полученные для растворов хитозана и исследованных производных, близки или, как для пропилхитозана  $\tau_{\eta}$ , превышают  $\tau_c$  в 2–3 раза (табл. 3). Это свидетельствует о различном поведении заряженных гибких и полужестких макромолекул в гидродинамических полях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.Л., Кельберг Е.А., Бронников С.В., Евмененко Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 10. С. 1856.
- De Gennes G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
- Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И., Светлов Ю.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1049.
- Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.
- Даринский А.А., Сафьянникова М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 236.

6. Бресткин Ю.В., Стрелина И.А., Зоолиоев З.Ф., Нудьга Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 295.
7. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Каллисто О.В., Петрова С.Ф., Петропавловский Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 7. С. 1232.
8. Баранов В.И., Плиско Е.А., Нудьга Л.А. // Бумаж. пром-сть. 1976. № 7. С. 9.
9. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Денисов В.М., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 1. С. 29.
10. Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 5. С. 1145.
11. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. №2. С. 232.
12. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
13. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб: Химия, 1982.
14. Де Жен П. // Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. гл. 7, 8.
16. Бресткин Ю. В., Агранова С.А., Зоолиоев З.Ф., Красносельская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1346.
17. Цветков В.Н. // Успехи химии. 1969. Т. 38. №9. С. 1674.
18. Бресткин Ю.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1319.
19. Бресткин Ю.В., Стрелина И.А., Зоолиоев З.Ф., Тарабукина Е.Б., Згонник В.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 347.

## Chitosan and Its Derivatives in Extensional and Shear Flows

I. A. Strelina, Z. F. Zoolshoev, and L. A. Nud'ga

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bolshoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: zoolsho@hq.macro.ru

**Abstract**—Allylchitosan and propylchitosan with different degrees of substitution were prepared on the basis of chitosan from shrimp chitin. The dynamics of semidilute electrolytic polymer solutions of chitosan derivatives in acetic acid was studied by measuring birefringence in extensional and shear flows and by means of viscometry. The optical shear coefficient and critical velocity gradients corresponding to the loss of stability of macromolecular coil in extensional flow were found. The chain relaxation times depending on the polyelectrolyte concentration and ionic strength of solution were determined.