

Hydrodynamic and Molecular Characteristics of Carboxymethylchitin in Solution¹

G. M. Pavlov*, E. V. Korneeva**, G. A. Vikhoreva***, and S. E. Harding****

* *Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, 198904 Russia*

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

*** *Kosygin State Textile Academy,
ul. Malaya Kaluzhskaya 1, Moscow, 117918 Russia*

**** *National Centre for Macromolecular Hydrodynamics, Nottingham University,
Sutton Bonington Campus, LE12 5RD, United Kingdom*

Received January 20, 1998;

Revised Manuscript Received March 16, 1998

Abstract—Carboxymethylchitin samples with the average degree of substitution $x = 1.1$, the average degree of deacetylation $z = 0.22$, and the molecular mass in the range $40 < M \times 10^{-3} < 240$ were studied by the methods of molecular hydrodynamics including the sedimentation velocity, translational diffusion, and intrinsic viscosity measurements in a buffer solution with an ionic strength of 0.2 M. The molecular mass dependences of the hydrodynamic characteristics were determined, and the equilibrium rigidity parameters of the carboxymethylchitin chain were calculated from these data, assuming the absence of volume effects.

INTRODUCTION

Chitin, or poly(β -1 \rightarrow 4-*N*-acetyl-D-glucosamine), belongs to the class of β -1 \rightarrow 4-glucans—polysaccharides that are most widely occurring in nature [1–3]. Both chitin and its soluble derivatives have been extensively studied in a past decades. This is related to some important applications of chitin derivatives in the pharmaceutical, food, and textile industries [4–6].

Carboxymethylchitin (CMCT) is a chitin derivative used as a low-toxicity biocompatible adsorbent, drug carrier, and thickening and structurizing agent. Other properties of considerable interest include the film-forming and complex-forming properties of this compound. CMCT is an ionic polymer having an ampholytic structure, which must definitely affect its equilibrium molecular characteristics. However, the hydrodynamic and molecular characteristics of CMCT molecules in solution have not been systematically studied and only a few data are available in the literature [7, 8].

The purpose of this work was to study a series of carboxymethylchitin samples with different degrees of polymerization by methods of molecular hydrodynamics.

EXPERIMENTAL

Sample Preparation

The carboxymethylchitin samples were obtained by the alkylation of chitin isolated from crab and krill shells. The synthesis was performed as described previously [9, 10]. Chitin was activated by holding in a NaOH–water–isopropanol solution, followed by alkylation performed in the same mixture by adding monochloroacetic acid (MCAA). The samples with different degrees of polymerization were obtained by variation of the chitin : MCAA molar ratio and by using different initial chitin (Table 1). The CMCT samples were purified and fractionated by ultrafiltration followed by lyophile drying.

The degree of CMCT substitution with respect to carboxymethyl and *N*-acetyl groups was determined using the IR absorption spectra [11] measured in acid sample solutions in DC1 + D₂O (pH ~ 0.6). The concentration of carboxymethyl and *N*-acetyl groups was calculated from relative intensities of the IR absorption bands at 1728 and 1640 cm⁻¹ assigned to C=O and Amide I vibrations, respectively. The corresponding molar absorption coefficients were taken equal to 27×10^3 and 43×10^3 l/(mol cm²), respectively [12]. Identical estimates were obtained from results of the ¹³C NMR measurements, which also showed that 90% of the carboxymethyl substituents occur in the C6 position [13, 14]. Table 2 gives data on the degrees of substitution with respect to carboxymethyl groups (x) and

¹ This work was partly supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 96-03-33847a.

Table 1. Conditions of synthesis and some properties of CMCT*

MCAA/chitin, mol/mol	T , °C	Time, h	Chitin yield, %	Solubility, %	$[\eta]$, cm ³ /g	x	$1 - z$
2.5	75	2	1.4	99	145	1.17	0.80
1.5	70	1.5	1.1	90	179	0.63	0.52
2.5	75	2	1.3	95	390	0.10	0.85
1.5	80	2	1.2	90	304	0.70	0.70
2.5	75	2	1.3	88	500	1.15	0.80

* Activation stage: chitin/NaOH/H₂O/isopropanol, 1 : 5.25 : 12 : 32; $T = 23$ – 25°C ; duration, 3 h. Carboxymethylation stage: chitin/isopropanol, 1 : 40.

Table 2. Composition and hydrodynamic and molecular characteristics of fractionated CMCT samples

Sam- ple	x	z	M_0	$[\eta]$, cm ³ /g	k'	S_0 , Sv	k_S , cm ³ /g	D_0 , cm ² /s	$\frac{\Delta n}{\Delta c}$, cm ³ /g	$M_{SD}^* \times$ $\times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$	$\beta_S \times 10^{-7}$
1	1.22	0.15	294	550	0.38	5.05	680	1.12	0.114	239	3.75	1.35
2	1.30	0.15	301	540	0.36	4.29	480	1.20	0.100	190	3.69	1.19
3	1.15	0.20	287	500	0.37	4.29	500	–	–	$\frac{186}{192}$	–	–
4	1.10	0.17	284	495	0.44	4.11	485	–	–	$\frac{173}{178}$	–	–
5	1.26	0.15	298	390	0.56	4.20	395	1.27	0.108	176	3.42	1.15
6	1.15	0.20	287	405	0.39	4.26	435	1.58	0.100	143	4.02	1.38
7	1.12	0.20	284	340	0.43	3.58	255	1.65	0.116	115	3.69	1.12
8	1.08	0.25	279	340	0.35	3.43	180	1.79	0.116	102	3.84	1.04
9	0.70	0.30	246	285	0.50	3.28	240	1.73	0.119	101	3.48	1.10
10	1.17	0.15	290	140	0.36	3.09	185	2.59	0.106	63	3.54	1.30
11	1.15	0.23	285	130	0.40	2.99	135	–	–	$\frac{56}{58}$	–	–
12	0.63	0.48	233	130	0.66	2.43	130	2.93	0.122	44	3.45	1.15

* Data in the numerator and denominator calculated by equations (5) and (6), respectively.

amino groups (z) as well as the molecular masses of the CMCT repeat unit calculated for the empirical formula $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x(\text{NHCOCH}_3)_{1-z}(\text{NH}_2)_z$.

The average values of the degrees of substitution were $x = 1.1 \pm 0.1$ and $z = 0.22 \pm 0.06$, and the average molecular mass of the repeat unit was $M_0 = 281 \pm 6$.

Solvent

The CMCT samples dissolved in water exhibiting polyelectrolyte properties. Determination of the molec-

ular characteristics of CMCT by the study of its transport properties requires suppression of the polyelectrolyte effects. For this purpose, the CMCT samples were studied in the so-called Palei buffer with the composition 0.05 M ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{KH}_2\text{PO}_4$), pH 7.0, used for the investigation of protein molecules [15]. However, the ionic strength was increased by adding 0.15 M NaCl, so that the measurements were performed in a solvent with the ionic strength 0.2 M having at 25°C the density $\rho_0 = 1.0060 \text{ g/cm}^3$ and the dynamic viscosity $\eta_0 = 0.91 \text{ cP}$.

Experimental Methods

The translational diffusion was studied by the classical method based on the formation of boundary between solution and solvent. The boundary smearing was measured with the aid of a polarization interferometer [16]. The average solution concentration was $3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. The diffusion coefficient was calculated from data on the time variation of the diffusion boundary dispersion, and the refractive increments $\Delta n/\Delta c$ were determined from the area under the interference curve. The diffusion process was studied at 26°C .

The sedimentation velocity was studied in a single-compartment cell on a Beckman Model E analytical ultracentrifuge operated at a rotor speed of 47660 rpm. The sedimentation coefficients S were calculated by analysis of the shift of the unimodal Schlieren curves using the QUICKBASIC-NCMH algorithm [17]. The concentration dependences were studied for all samples in the concentration range $(3\text{--}47) \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. The extrapolation dependences of the type $S^{-1} = S_0^{-1}(1 + k_S c)$ (Fig. 1) were used to determine the Gralen sedimentation coefficients k_S ; the average value of the corresponding dimensionless parameter was $k_S/[\eta] = 0.97 \pm 0.06$.

The intrinsic viscosities were determined from the dependences of η_{sp}/c on c plotted in the coordinates of equation $\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$. The solution efflux times were measured on a Schott-Geraete semiautomated viscometer (Germany). The average value of the Huggins constant k' for the CMCT samples was 0.47 ± 0.07 .

The buoyancy factor or the system density gradient $\Delta\rho/\Delta c = (1 - \nu p_0) = 0.467 \pm 0.005$ was determined from the concentration dependence of the solution density. The density was measured at 25°C on a Kratky densitometer (A. Paar, Austria) [18]. The measurements performed in pure water and 0.05 and 0.2 M buffer solutions gave virtually coinciding estimates of $\Delta\rho/\Delta c$ (Fig. 2).

The values of the diffusion and sedimentation coefficients were reduced to 25°C using conventional procedures [16]. The experimental data are summarized in Table 2.

RESULTS AND DISCUSSION

The set of the hydrodynamic quantities $[\eta]$, D_0 , S_0 , and k_S can be considered as the primary matrix of experimental data, which can be transformed into a matrix of molecular masses and hydrodynamic invariants and then into a matrix of hydrodynamic scaling indices. These transformations are determined by the fact that the experimental hydrodynamic values depend in a different manner on the molecular mass and the

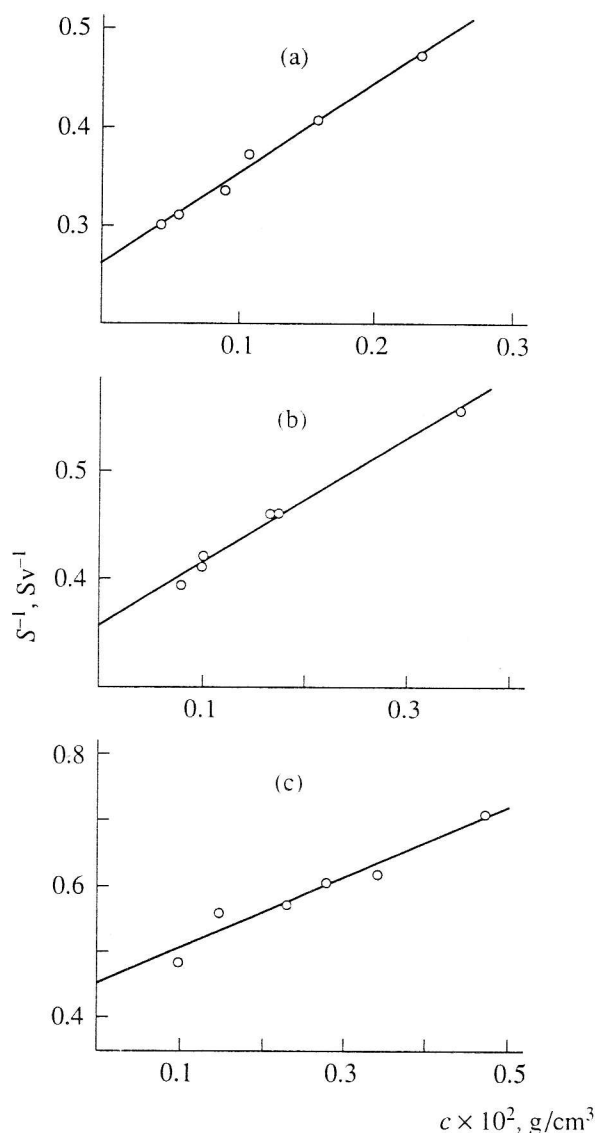


Fig. 1. Concentration dependence of the sedimentation coefficient for CMCT samples (a) 5, (b) 10, and (c) 12 (Table 2).

chain dimensions (mean-square distance between chain ends $\langle h^2 \rangle$):

$$[\eta] = \Phi_0 \langle h^2 \rangle^3 / M, \quad (1)$$

$$D_0 = kT/f_0, \quad (2)$$

$$S_0 = M(1 - \nu p_0)/f_0 N_A, \quad (3)$$

$$k_S = B \langle h^2 \rangle^{3/2} / M, \quad (4)$$

where $f_0 = P_0 \eta_0 \langle h^2 \rangle^{1/2}$ is the translational friction coefficient; Φ_0 and P_0 are the hydrodynamic Flory parameters; B is a dimensionless hydrodynamic parameter; k is the Boltzmann constant; T is the absolute temperature; and N_A is the Avogadro number. Upon excluding f_0

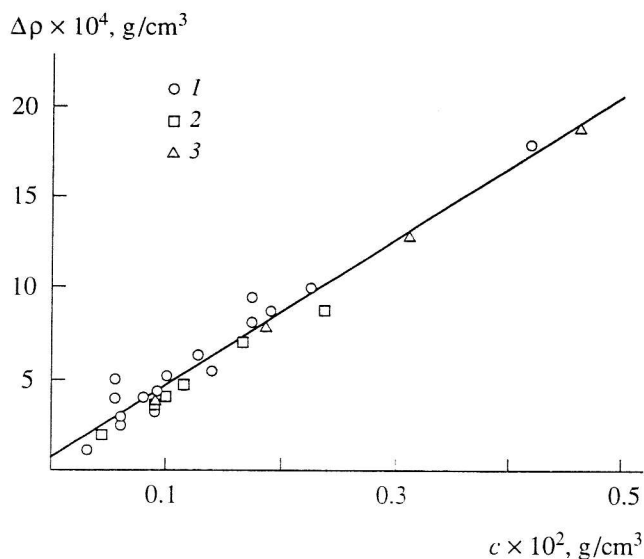


Fig. 2. The plot of $\Delta\rho$ vs. c for CMCT solutions in (1) pure water, (2) 0.05 M buffer and (3) 0.2 M buffer.

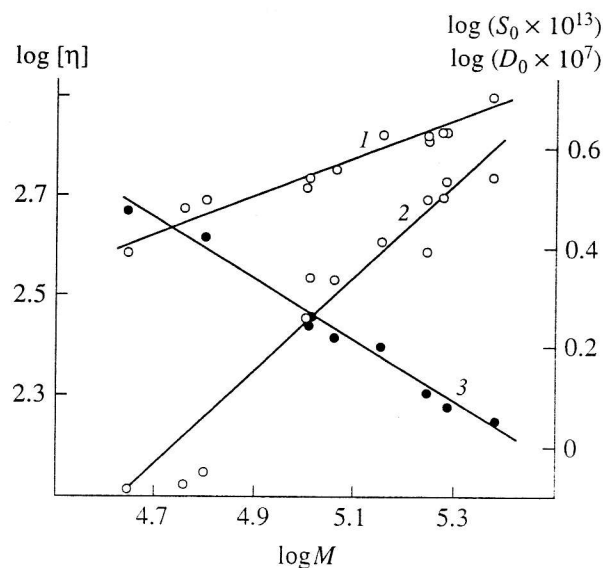


Fig. 3. Plots of the Kuhn–Mark–Houwink–Sakurada type for CMCT in 0.2 M buffer: (1) S_0 ; (2) $[\eta]$; (3) D_0 .

from the expressions (2) and (3), we arrive at the Svedberg formula for the molecular mass determination [16],

$$M_{SD} = [RT/(1 - \nu p_0)]S_0/D_0 = R[S]/[D],$$

where $[S] = S_0\eta_0/(1 - \nu p_0)$, $[D] = D_0\eta_0/T$, and R is the gas constant.

Excluding dimensional variables from the relations (1)–(3) leads to an expression for the hydrody-

namic invariant [16, 1]:

$$A_0 = R[S][\eta]^{1/3}M^{-2/3} = \{R[D]^2[S][\eta]\}^{1/3}.$$

Finally, excluding dimensional variables from (2)–(4) allows us to calculate the sedimentation parameter β_S [20, 21]:

$$\beta_S = R[S]k_S^{1/3}M^{-2/3} = N_A\{R[D]^2[S]k_S\}^{1/3}.$$

The molecular masses and hydrodynamic invariants for the CMCT molecules are presented in Table 2.

The average values of the hydrodynamic invariant $A_0 = (3.65 \pm 0.08) \times 10^{-10}$ (erg mol^{1/3})/K and the sedimentation parameter $\beta_S = (1.20 \pm 0.04) \times 10^7$ mol^{1/3} were used for the calculation of molecular masses of samples 3, 4, and 11 (Table 2) using the following relations [22, 23]:

$$M_{S\eta} = (R/A_0)^{3/2}[S]^{3/2}[\eta]^{1/2}, \quad (5)$$

$$M_{k_S} = (N_A/\beta_S)^{3/2}[S]^{3/2}k_S^{1/2}. \quad (6)$$

Using the molecular masses determined as described above, we constructed the plots of the Kuhn–Mark–Houwink–Sakurada type (Fig. 3) and calculated the corresponding coefficients (Table 3). To within the rms errors, the scaling indices obeyed the relations characteristic of the linear polymer-homologs [16, 24, 25]:

$$b_1 = b_7/b_6; \quad b_2 = b_6/b_5; \quad b_3 = b_7/b_5;$$

$$b_4 = (2 - 3b_7)/b_7; \quad |b_6| = 1/3(1 + b_5); \quad |b_6| + b_7 = 1.$$

In interpreting the hydrodynamic data, it is necessary to estimate the role of the volume interactions and

Table 3. Scaling parameters for hydrodynamic characteristics and molecular masses of CMCT in 0.2 M buffer solution at 25°C

Sample	Relationship	b_i^*	Δb_i	K_i^*	r_i^{**}
1	S_0-D_0	-0.63	0.09	2.08×10^{-17}	-0.9385
2	$D_0-[\eta]$	-0.61	0.06	5.61×10^{-6}	-0.9681
3	$S_0-[\eta]$	0.34	0.05	5.18×10^{-14}	0.9150
4	k_S-S_0	2.88	0.33	7.0	0.9555
5	$[\eta]-M$	0.94	0.08	5.58×10^{-3}	0.9672
6	D_0-M	-0.60	0.03	1.87×10^{-4}	-0.9908
7	S_0-M	0.39	0.03	4.10×10^{-15}	0.9752

* Coefficient for relationships of the type $S_0 = K_3[\eta]^{b_3}$.

** Linear correlation coefficients for relationships of the type $\log[\eta] = \log K_5 + b_5 \log M$.

their effect on the dimensions of macromolecules studied. This problem is solved for every particular polymer-solvent system taking into account the chemical structure of the polymer chain and the additional information available for this system. Within the framework of the hydrodynamic data, the prevailing volume effects or competitive intrachain draining effects can be evaluated only provided that the data are available for a very broad range of molecular masses ($M_{\max}/M_{\min} \approx 10^2-10^3$). Then, using a change in the slope of the Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada plots (in particular, of the $[\eta]$ versus M curves), we may judge on the prevailing effect. This is not the case in our work, because the CMCT samples available only extend over a five-fold range of molecular masses. The dominating type of interactions can be also revealed by plotting $M/[\eta]$ versus $M^{1/2}$ [26, 27]. For our samples, this plot has the shape typical of the comparatively short linear chains with the draining effects prevailing over the volume effects. For this reason, the subsequent interpretation is based on the theories describing the behavior of chains with neglect of the volume interactions.

Translational Friction

Data on the translational friction are considered within the framework of the Hearst-Stockmayer [28] and Yamakawa-Fujii [29] theories describing the behavior of macromolecules using the models of wormlike necklace and wormlike cylinder, respectively. If the chains satisfy the condition $L/A > 2.28$, their properties obey the following relationship:

$$[S]N_A P_0 \equiv M[D]P_0 k^{-1} = (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + (P_0 M_L/3\pi)[\ln(A/d) - \varphi(0)], \quad (7)$$

where $\varphi(0) = 1.431$ [28] or 1.056 [29].

Figure 4 shows the plot of S_0 versus $M^{1/2}$, whose slope determines the Kuhn segment length A characterizing the equilibrium chain rigidity and whose ordinate intercept determines the hydrodynamic diameter d . As a result of this data treatment, we have obtained the following estimates: $A = 240 \times 10^{-8}$ cm; $d = 13.0 \times 10^{-8}$ cm [$\varphi(0) = 1.056$] or 8.9×10^{-8} cm [$\varphi(0) = 1.431$]. These estimates were calculated for the hydrodynamic Flory parameter $P_0 = 5.11$.

Rotational Friction

Plotting $M/[\eta]$ versus $M^{1/2}$ according to the Hearst theory [30] did not allowed us to estimate the equilibrium rigidity parameter A from the viscometry data both because of the insufficiently broad molecular mass range and because our data fall within the interval where this plot exhibits a change in the slope (bending). Therefore, this plot is very sensitive toward features of the hydrodynamic interactions of the chains with rela-

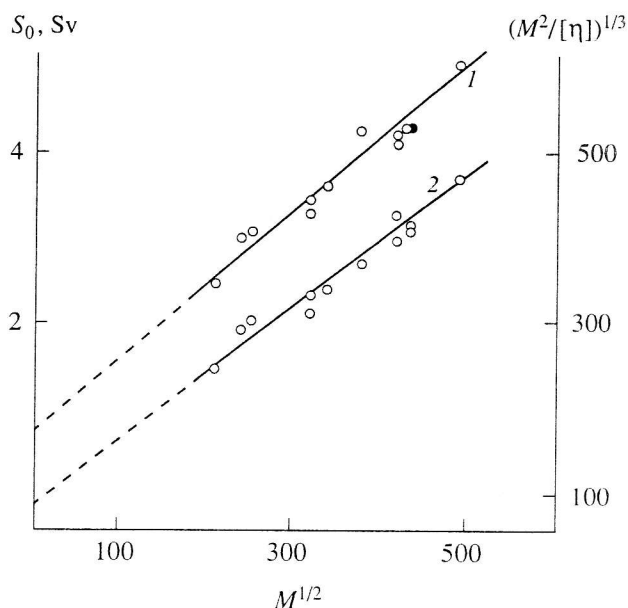


Fig. 4. Plots used for evaluation of the equilibrium chain rigidity parameter A and the hydrodynamic diameter d from (1) the sedimentation data and (2) intrinsic viscosity data.

tive lengths $L/A = 3-18$ and relative molecular diameters $d/A = 0.03-0.06$. In this case, the viscometry data can be quantitatively interpreted using the method of Bushin *et al.* [31], which was successfully used for interpretation of the experimental data in rigid chain polymers, including the β -1 \rightarrow 4-glucans [32,33]. This construction is analogous to that used in interpreting the viscometric data corresponding to equation (7). The analogy is based on a widely accepted assumption that the chain dimensions of the same macromolecules are equivalent with respect to the translational and rotational friction. Analytically, this assumption is written in the form

$$[S]P_0 N_A = (M^2 \Phi_0 / [\eta])^{1/3}. \quad (8)$$

Thus, we have processed the viscometric data according to equations (7) and (8) in the $(M^2/[\eta])^{1/3}$ versus $M^{1/2}$ coordinates. The corresponding plot is depicted in Fig. 4. The slope of this plot was used to calculate the Kuhn segment length ($A_n = 240 \times 10^{-8}$ cm), and the ordinate intercept yielded the hydrodynamic diameter ($d = 8.6 \times 10^{-8}$ cm).

Table 4 shows the A and d values calculated in this work in comparison with the data available for some other derivatives of β -1-4-glucans, such as cellulose, chitosan, and methyl cellulose [34-38]. As is seen, the macromolecules of CMCT and chitosan have comparable values of equilibrium rigidity in the solutions of large ionic strength. A somewhat greater hydrodynamic diameter of CMCT seems quite reasonable taking into account a greater size of substituents in this compound.

Table 4. Kuhn segment lengths A and hydrodynamic diameters d for the molecules of some β -1 \rightarrow 4-glucans in aqueous solutions

Polysaccharide	Solvent	Degree of substitution	$A_f^* \times 10^8$	$d_f^* \times 10^8$	$A_\eta^{**} \times 10^8$	$d_\eta^{**} \times 10^8$	Ref.
			cm		cm		
CMCT	0.2 M buffer	$x = 1.1, z = 0.22$	240	13.0	240	9.0	This work
Chitosan	0.33 M CH ₂ COOH + 0.3 M NaCl	0.9	240	7.0	180	4.0	[35, 36]
Methyl cellulose	H ₂ O	1.68	180	7.0	130	5.0	[37, 38]
Cellulose	0.1 M ITSC***	(0.1)	170	5.5	110	2.5	[34, 36]

* Translational friction data; ** rotational friction data; *** iron tartrate sodium complex.

This may be also a manifestation of the intrachain electrostatic interaction between opposite charges present in the CMCT chains. The equilibrium rigidities of chitin derivatives are greater compared to those of the water-soluble methyl cellulose. This is related to incompletely suppressed electrostatic interactions in the former case.

REFERENCES

- Plisko, E.A., Nud'ga, L.A., and Danilov, S.N., *Usp. Khim.*, 1977, vol. 46, no. 8, p. 1470.
- Muzzarelli, R.A.A., *Chitin*, London: Pergamon, 1977.
- Tombs, M. and Harding, S., *An Introduction to Polysaccharide, Biotechnology*, London: Taylor and Francis, 1997.
- Chitin in Nature and Technology*, Muzzarelli, R.A.A., Jeuniaux, C., and Gooday, G.W., Eds., New York: Plenum, 1986.
- Chitin and Chitosan*, Skjak-Braek, G., Anthonsen, T., and Sandford, P., Eds., Amsterdam: Elsevier, 1989.
- Roberts, G.A.F., *Chitin Chemistry*, London: Macmillan Press, 1991.
- Hackman, R.H. and Goldberg, M., *Carbohydr. Res.*, 1974, vol. 38, no. 1, p. 35.
- Inoue, Y., Kaneko, M., and Tokura, S., *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn*, 1982, vol. 25, no. 12, p. 759.
- Gladyshev, D.Yu., Vikhoreva, G.A., and Gal'braikh, L.S., RF Patent no. 1666459, *Byull. Izobret.*, 1991, no. 28.
- Vichoreva, G.A., Gladyshev, D.Y., Bazt, M.R., Barkov, V.V., and Galbraich, L.S., *Cellulose Chem. Technol.*, 1992, vol. 26, no. 9, p. 669.
- Ovsepyan, A.M., Kobaykov, V.V., and Panov, V.P., *Khim.-Farm. Zh.*, 1979, vol. 13, no. 1, p. 109.
- Vichoreva, G.A., Gladyshev, D.Y., Bazt, M.R., Kuznetsova, S.Y., Galbraich, L.S., Lavut, E.E., Ovsepyan, A.M., and Panov, V.P., *Acta Polym.*, 1991, vol. 42, no. 6, p. 330.
- Domard, A., Gey, C., Rinaudo, M., and Terrasin, C., *Int. J. Biol. Macromol.*, 1987, vol. 9, no. 2, p. 233.
- Rinaudo, M., Le Dung, P., Gey, C., and Milas, M., *Int. J. Biol. Macromol.*, 1992, vol. 14, no 1, p. 122.
- Green, A.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, vol. 55, no. 9, p. 2330.
- Tsvetkov, V.N., Eskin, V.E., and Frenkel', S.Ya., *Struktura makromolekul v rastvorakh* (Structure of Macromolecules in Solutions), Moscow: Nauka, 1964.
- Seitert, A., Heinevetter, L., Coelfen, H., and Harding, S.E., *Carbohydr. Polym.*, 1995, vol. 28, no. 3, p. 325.
- Kratky, O., Leopold, H., and Stabinger, H., *Meth. Enzymol.*, 1973, vol. 27, p. 98.
- Pavlov, G.M., Selyunin, S.G., Shil'dyaeva, N.A., Yakopson, S.M., Efros, L.S., and Usova, S.V., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1985, vol. 27, no. 8, p. 1627.
- Pavlov, G.M. and Frenkel, S.Ya., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1995, vol. 99, no. 1, p. 101.
- Pavlov, G.M., *Eur. Biophys. J.*, 1997, vol. 25, no. 5/6, p. 385.
- Mandelkern, L. and Flory, P.J., *J. Chem. Phys.*, 1952, vol. 20, no. 2, p. 212.
- Pavlov, G.M. and Frenkel', S.Ya., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1986, vol. 28, no. 5, p. 353.
- Budtov, V.P., *Fizicheskaya khimiya rastvorov polimerov* (Physical Chemistry of Polymer Solutions), St. Petersburg: Khimiya, 1992.
- Pavlov, G.M. and Frenkel', S.Ya., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1982, vol. 24, no. 3, p. 178.
- Magarik, S.Ya. and Pavlov, G.M., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1975, vol. 17, no. 8, p. 1691.
- Pavlov, G.M., Panarin, E.F., Korneeva, E.V., Kurochkin, K.V., Baikov, V.E., and Ushakova, V.N., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1990, vol. 32, no. 6, p. 1190.
- Hearst, J.E. and Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, no. 7, p. 1425.
- Yamakawa, H. and Fujii, M., *Macromolecules*, 1973, vol. 6, no. 3, p. 407.
- Hearst, J.E., *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 40, no. 7, p. 1506.

31. Bushin, S.V., Tsvetkov, V.N., Lysenko, E.B., and Emel'yanov, V.N., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1981, vol. 23, no. 11, p. 2494.
32. Pavlov, G.M., Kozlov, A.N., Marchenko, G.N., and Tsvetkov, V.N., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1982, vol. 24, no. 4, p. 284.
33. Pavlov, G.M., Pogodina, N.V., Bushin, S.V., Mel'nikov, A.B., Lysenko, L.B., Marsheva, V.N., Marchenko, G.N., and Tsvetkov, V.N., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1986, vol. 28, no. 4, p. 688.
34. Pavlov, G.M. and Shil'dyaeva, N.A., *Khim. Drev.*, 1988, no. 4, p. 10.
35. Pavlov, G.M. and Selyunin, S.G., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1986, vol. 28, no. 8, p. 1727.
36. Pavlov, G.M., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Kennedy, J.F., Phillips, O., Williams, P.O.W., and Piculet, L., Eds., Cambridge: Woodhead, 1995, p. 541.
37. Pavlov, G., Michailova, N., Tarabukina, E., and Korneeva, E., *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 1995, vol. 99, no. 1, p. 109.
38. Pavlov, G.M., Mikhailova, N.A., Korneeva, E.V., and Smirnova, G.N., *Polymer Science, Ser. A*, 1996, vol. 38, no. 9, p. 1054.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

МОСКВА

УДК 541.64:532.3

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В РАСТВОРЕ¹

© 1998 г. Г. М. Павлов*, Е. В. Корнеева**, Г. А. Вихорева***, S. E. Harding****

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

***Московская государственная текстильная академия им. А.Н. Косыгина
117918 Москва, ул. Малая Калужская, 1

****National Centre for Macromolecular Hydrodynamics, Nottingham University
Sutton Bonington Campus, LE12 5RD, UK

Поступила в редакцию 20.01.98 г.

Принята в печать 16.03.98 г.

Образцы карбоксиметилхитина со средней степенью замещения $x = 1.1$, средней степенью дезацетилирования $z = 0.22$ и ММ в интервале $40 < M \times 10^{-3} < 240$ изучены методами молекулярной гидродинамики (скоростная седиментация, поступательная диффузия и характеристическая вязкость) в буферном растворителе с ионной силой 0.2 М. Установлены и проанализированы молекулярно-массовые зависимости гидродинамических характеристик. На основе этих зависимостей в предположении отсутствия объемных эффектов определены величины равновесной жесткости цепей карбоксиметилхитина.

ВВЕДЕНИЕ

Хитин (поли- β -1 \rightarrow 4-N-ацетил-D-глюкозамин) относится к классу β -1 \rightarrow 4-глюканов – наиболее распространенных в природе полисахаридов [1–3]. Хитин и его растворимые производные являются предметом интенсивных исследований в последние десятилетия. Это связано с важными применениями производных хитина в фармацевтической, пищевой и текстильной промышленности [4–6].

Одним из производных хитина, находящим применение как низкотоксичный биосовместимый адсорбент, носитель лекарственных препаратов, загуститель и структурообразователь, является карбоксиметилхитин (КМХТ). Большой интерес вызывает его пленкообразующая и комплексообразующая способности. КМХТ – ионо-

генный полимер амфолитного строения, и это должно отражаться на его равновесных молекулярных характеристиках. Однако гидродинамические и молекулярные характеристики КМХТ в растворах систематически не исследованы, и в литературе такие данные практически отсутствуют [7, 8].

В настоящей работе методами молекулярной гидродинамики исследованы образцы КМХТ различной степени полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Образцы КМХТ получали алкилированием хитина, выделенного из панцирей крабов и крыля. Синтез осуществляли по методу, описанному ранее [9, 10]. Хитин активировали, выдерживая в растворе NaOH–вода–изопропанол, затем в этой смеси проводили алкилирование, добавляя

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33847а).

Таблица 1. Условия получения и некоторые характеристики КМХТ*

МХУК, моль/моль хитина	T , °C	Время, ч	Выход, г/г хитина	Раствори- мость, %	$[\eta]$, см ³ /г	x	$1 - z$
2.5	75	2	1.4	99	145	1.17	0.80
1.5	70	1.5	1.1	90	179	0.63	0.52
2.5	75	2	1.3	95	390	0.10	0.85
1.5	80	2	1.2	90	304	0.70	0.70
2.5	75	2	1.3	88	500	1.15	0.80

* На стадии активации мольное соотношение хитин : NaOH : H₂O : изопропанол = 1 : 5.25 : 12 : 32, $T = 23-25^\circ\text{C}$, время 3 ч.
На стадии карбоксиметилирования мольное соотношение хитин : изопропанол = 1 : 40.

монохлоруксусную кислоту (МХУК). Для получения образцов различной степени полимеризации варьировали мольное отношение хитин : МХУК, а также использовали различный исходный хитин (табл. 1). Очистку и фракционирование образцов КМХТ осуществляли ультрафильтрацией с последующим лиофильным высушиванием.

Степень замещения КМХТ по карбоксиметильным и N-ацетильным группам определяли, исследуя ИК-спектры [11] кислых растворов в DCl + D₂O (pH ~ 0.6). Концентрацию карбоксиметильных и N-ацетильных групп рассчитывали из интегральных полос поглощения при 1728 и 1640 см⁻¹, относящихся к колебаниям C=O и Амид I, принимая мольные коэффициенты абсорбции равными 27×10^3 и 43×10^3 л/моль см² соответственно [12]. Исследования ЯМР ¹³C привели к идентичным оценкам степени замещения, а также показали, что 90% карбоксиметильных заместителей находится в положении C6 [13, 14]. Таблица 2 содержит данные о степенях замещения по карбоксиметильным группам x и аминок группам z и рассчитанных в соответствии с формулой $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x(\text{NHCOCH}_3)_{1-z}(\text{NH}_2)_z$ величинах ММ повторяющегося звена фракций КМХТ.

Средние значения степеней замещения и средняя ММ повторяющегося звена равны: $x = 1.1 \pm 0.1$, $z = 0.22 \pm 0.06$ и $M_0 = 281 \pm 6$.

Растворитель

В чистой воде образцы КМХТ проявляют полиэлектролитные свойства. При исследовании транспортных свойств КМХТ для определения его молекулярных характеристик необходимо подавить полиэлектролитные эффекты. Для этого образцы КМХТ исследовали в так называемом бу-

фере Палея: 0.05 моль/л (Na₂HPO₄ · 12H₂O + KН₂РO₄), pH 7.0, используемом при изучении белковых молекул [15]. Ионная сила была увеличена добавлением NaCl до 0.15 моль/л, и таким образом измерения проводили в растворителе с ионной силой 0.2 моль/л, который при 25°C имел плотность $\rho_0 = 1.0060$ г/см³ и динамическую вязкость $\eta_0 = 0.91$ сП.

МЕТОДЫ

Поступательную диффузию изучали классическим методом образования границы между раствором и растворителем. Расплывание границы во времени фиксировали поляризационным интерферометром [16]. Средняя концентрация раствора составляла 3×10^{-4} г/см³. Коэффициенты диффузии D рассчитывали из зависимости дисперсии диффузионной границы от времени, а инкременты показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ по площади, ограниченной интерференционной кривой. Процесс диффузии наблюдали при 26°C.

Седиментацию изучали на аналитической ультрацентрифуге "Beckman Model-E" при частоте вращения ротора 47660 об/мин в односекторной кювете. Коэффициенты седиментации S рассчитывали по смещению унимодальных шпиреновских кривых во времени с использованием QUICKBASIC-NCMN алгоритма [17]. Концентрационные зависимости изучали для всех образцов в интервале концентраций $(3-47) \times 10^{-4}$ г/см³. Из экстраполяционных зависимостей типа $S^{-1} = S_0^{-1} (1 + k_S c)$ (рис. 1) находили седиментационные коэффициенты при бесконечном разбавлении S_0 и концентрационные коэффициенты Гралена k_S . Среднее значение безразмерного параметра $k_S/[\eta] = 0.97 \pm 0.06$.

Таблица 2. Состав, гидродинамические и молекулярные характеристики фракционированных образцов КМХТ

Образец, №	x	z	M_0	$[\eta]$, см ³ /г	k'	S_0 , ед. Сведберга	k_s , см ³ /г	D_0 , см ² /с	$\frac{\Delta n}{\Delta c}$, см ³ /г	$M_{SD}^* \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$	$\beta_s \times 10^{-7}$
1	1.22	0.15	294	550	0.38	5.05	680	1.12	0.114	239	3.75	1.35
2	1.30	0.15	301	540	0.36	4.29	480	1.20	0.100	190	3.69	1.19
3	1.15	0.20	287	500	0.37	4.29	500	—	—	$\frac{186}{192}$	—	—
4	1,10	0.17	284	495	0.44	4.11	485	—	—	$\frac{173}{178}$	—	—
5	1.26	0.15	298	390	0.56	4.20	395	1.27	0.108	176	3.42	1.15
6	1.15	0.20	287	405	0.39	4.26	435	1.58	0.100	143	4.02	1.38
7	1.12	0.20	284	340	0.43	3.58	255	1.65	0.116	115	3.69	1.12
8	1.08	0.25	279	340	0.35	3.43	180	1.79	0.116	102	3.84	1.04
9	0.70	0.30	246	285	0.50	3.28	240	1.73	0.119	101	3.48	1.10
10	1.17	0.15	290	140	0.36	3.09	185	2.59	0.106	63	3.54	1.30
11	1.15	0.23	285	130	0.40	2.99	135	—	—	$\frac{56}{58}$	—	—
12	0.63	0.48	233	130	0.66	2.43	130	2.93	0.122	44	3.45	1.15

* Значение в числителе получено по формуле (5), в знаменателе – по формуле (6).

Характеристические вязкости определяли из зависимостей $\eta_{уд}/c$ от c , построенных в координатах уравнения $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$. Времена течения растворов измеряли на полуавтоматическом вискозиметре "Schott-Geraete" (Germany). Среднее значение параметра Хаггинса k' для образцов КМХТ составляло 0.47 ± 0.07 .

Фактор плавучести или инкремент плотности системы $\Delta\rho/\Delta c = (1 - \nu\rho_0) = 0.467 \pm 0.005$ находили из зависимости плотности от концентрации раствора. Плотность определяли на денситометре Кратки [18] (A. Paar, Austria) при 25°C. Измерения в чистой воде и в 0.05 М и 0.2 М растворах приводят к практически совпадающим оценкам $\Delta\rho/\Delta c$ (рис. 2).

Коэффициенты диффузии и седиментации приводили к 25°C согласно стандартным процедурам [16]. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Совокупность гидродинамических величин $[\eta]$, D_0 , S_0 и k_s может рассматриваться как первичная матрица экспериментальных данных. Она может быть преобразована в матрицу молекулярных масс и гидродинамических инвариантов, а затем в матрицу гидродинамических скейлинговых индексов. Эти преобразования обусловлены тем, что экспериментальные гидродинамические величины различным образом зависят от ММ и размеров цепи (среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\langle h^2 \rangle$)

$$[\eta] = \Phi_0 \langle h^2 \rangle^3 / M \quad (1)$$

$$D_0 = kT / f_0 \quad (2)$$

$$S_0 = M(1 - \nu\rho_0) / f_0 N_A \quad (3)$$

$$k_s = B \langle h^2 \rangle^{3/2} / M \quad (4)$$

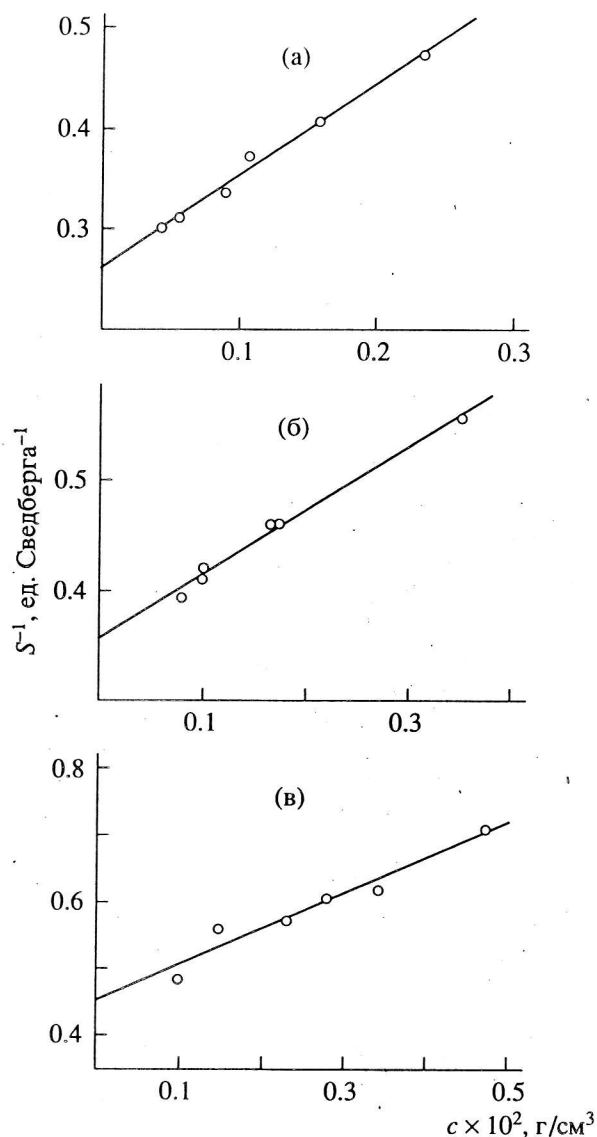


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента седиментации для образцов КМХТ 5 (а), 10 (б) и 12 (в).

Здесь $f_0 = P_0 \eta_0 (h^2)^{1/2}$, Φ_0 и P_0 – гидродинамические параметры Флори, B – безразмерный гидродинамический параметр, k – постоянная Больцмана, f_0 – коэффициент поступательного трения, T – температура, N_A – число Авогадро.

Исключение f_0 из выражений (2) и (3) приводит к формуле Сведберга для определения ММ [16]

$$M_{SD} = [RT/(1 - \nu p_0)] S_0 / D_0 = R[S]/[D],$$

где $[S] = S_0 \eta_0 / (1 - \nu p_0)$, $[D] = D_0 \eta_0 / T$ и R – газовая постоянная.

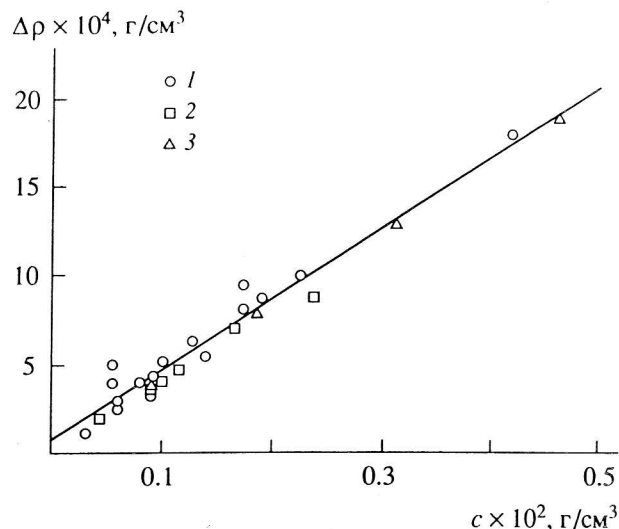


Рис. 2. Зависимости $\Delta\rho$ от c для КМХТ в чистой воде (1), в 0.05 М (2) и в 0.2 М буферном растворе (3).

Исключение размеров из соотношений (1)–(3) приводит к выражению для гидродинамического инварианта [16, 19]

$$A_0 = R[S][\eta]^{1/3} M^{-2/3} = \{R[D]^2[S][\eta]\}^{1/3}$$

Исключение размеров из формул (2)–(4) дает возможность рассчитать седиментационный параметр β_S [20, 21]

$$\beta_S = R[S] k_S^{1/3} M^{-2/3} = N_A \{R[D]^2[S] k_S\}^{1/3}$$

Молекулярные массы и гидродинамические инварианты для молекул КМХТ представлены в табл. 2.

Среднее значение гидродинамического инварианта $A_0 = (3.65 \pm 0.08) \times 10^{-10}$ эрг К⁻¹ моль^{1/3}, а среднее значение седиментационного параметра $\beta_S = (1.20 \pm 0.04) \times 10^7$ моль^{1/3}. Эти величины были использованы для расчета ММ образцов 3, 4 и 11 (табл. 2) по следующим соотношениям [22, 23]:

$$M_{S\eta} = (R/A_0)^{3/2} [S]^{3/2} [\eta]^{1/2} \quad (5)$$

$$M_{k_S} = (N_A/\beta_S)^{3/2} [S]^{3/2} k_S^{1/2} \quad (6)$$

На основе полученных ММ были построены зависимости типа Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады (рис. 3) и рассчитаны соответствующие коэффициенты (табл. 3). В пределах среднеквадратичных

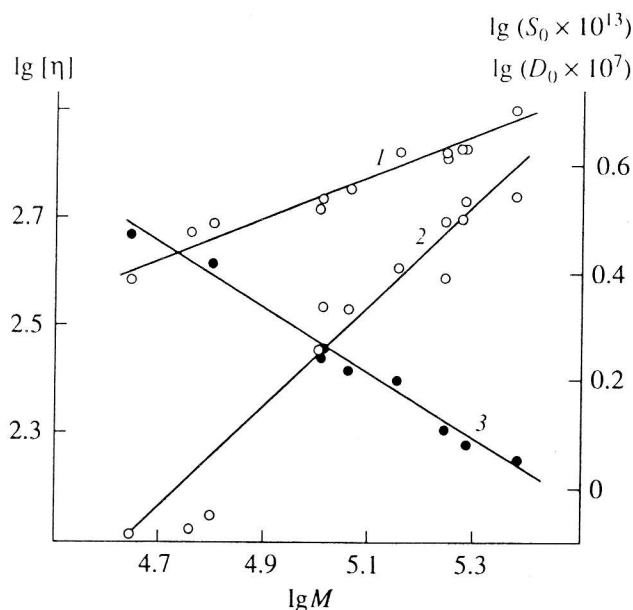


Рис. 3. Зависимости Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады для КМХТ в 0.2 М буферном растворе: 1 - S_0 ; 2 - $[\eta]$; 3 - D_0 .

погрешностей между скейлинговыми индексами выполняются соотношения, характерные для линейных полимергомологов [16, 24, 25]:

$$b_1 = b_7/b_6; \quad b_2 = b_6/b_5; \quad b_3 = b_7/b_5;$$

$$b_4 = (2 - 3b_7)/b_7; \quad |b_6| = 1/3(1 + b_5); \quad |b_6| + b_7 = 1$$

Таблица 3. Параметры скейлинговых соотношений, связывающих гидродинамические характеристики и ММ для КМХТ в 0.2 М буферном растворе при 25°C

Образец, №	Соотношение	b_i^*	Δb_i	K_i^*	r_i^{**}
1	S_0-D_0	-0.63	0.09	2.08×10^{-17}	-0.9385
2	$D_0-[\eta]$	-0.61	0.06	5.61×10^{-6}	-0.9681
3	$S_0-[\eta]$	0.34	0.05	5.18×10^{-14}	0.9150
4	k_S-S_0	2.88	0.33	7.0	0.9555
5	$[\eta]-M$	0.94	0.08	5.58×10^{-3}	0.9672
6	D_0-M	-0.60	0.03	1.87×10^{-4}	-0.9908
7	S_0-M	0.39	0.03	4.10×10^{-15}	0.9752

* Коэффициенты соотношений типа $S_0 = K_3[\eta]^{b_3}$.

** Коэффициенты линейной корреляции соотношений типа $\lg[\eta] = \lg K_5 + b_5 \lg M$.

При интерпретации гидродинамических данных необходимо оценить роль объемных взаимодействий и их влияние на размеры макромолекул. Каждый раз при изучении конкретной системы полимер-растворитель эта задача решается с учетом химического строения полимерной цепи и имеющейся дополнительной информации. Оставаясь в рамках только гидродинамических данных, оценить преобладающее влияние объемных эффектов либо конкурирующих с ними эффектов внутрицепного протекания можно в том случае, если такие данные охватывают очень широкий интервал ММ ($M_{\max}/M_{\min} \approx 10^2-10^3$). Тогда по изменению наклона зависимостей типа Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады, и прежде всего наиболее чувствительной зависимости $[\eta] - M$, можно судить о преобладании того или иного эффекта. В нашем случае это невозможно, поскольку мы располагаем только пятикратным интервалом ММ. Преобладание того или иного типа взаимодействий можно выявить также с помощью построения зависимости $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ [26, 27]. Эта зависимость имеет вид, характерный для сравнительно коротких линейных цепей при преобладании эффектов протекания над объемными эффектами. Поэтому дальнейшая интерпретация проводится на основе теорий, описывающих поведение цепей без объемных взаимодействий.

Поступательное трение

Данные по поступательному трению будем рассматривать в рамках теорий Хирста-Штокмэра [28] и Ямакавы-Фудзии [29], описывающих поведение червеобразного ожерелья [28] или червеобразного цилиндра [29]. Для цепей, удовлетворяющих условию $L/A > 2.28$, справедливо аналитическое выражение

$$[S]N_A P_0 \equiv M[D]P_0 k^{-1} = (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + (P_0 M_L/3\pi)[\ln(A/d) - \varphi(0)], \quad (7)$$

где $\varphi(0) = 1.431$ [28] или 1.056 [29].

На рис. 4 представлена зависимость S_0 от $M^{1/2}$. Из ее наклона может быть оценена длина сегмента Куна A , характеризующая равновесную жесткость цепей, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, гидродинамический диаметр d . В результате получаем следующие оценки: $A = 240 \times 10^{-8}$ см; $d = 13.0 \times 10^{-8}$ см ($\varphi(0) = 1.056$) или $d = 8.9 \times 10^{-8}$ см ($\varphi(0) = 1.431$). Оценки получены с использованием значения гидродинамического параметра Флори $P_0 = 5.11$.

Вращательное трение

Построение зависимости $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$, следующей из теории Хирста [30], не позволяет получить оценку равновесной жесткости из вискозиметрических данных. Это связано как с узостью интервала MM , так и с тем обстоятельством, что наши данные лежат в области перемены наклона (искривления) рассматриваемой зависимости. Данное построение, таким образом, весьма чувствительно к особенностям гидродинамического взаимодействия в цепях с относительной длиной L/A от 3 до 18 и относительными поперечниками молекулы d/A от 0.03 до 0.06. Для количественной интерпретации вискозиметрических данных в этом случае можно прибегнуть к построению Бушина [31], неоднократно применявшемуся при интерпретации данных для жесткоцепных полимеров, в том числе для β -1 \rightarrow 4-глюканов [32, 33]. Построение Бушина является аналогом построения, соответствующего уравнению (7) и используемого при интерпретации вискозиметрических данных. Эта аналогия основана на широко используемом предположении об эквивалентности размеров цепей одних и тех же макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения. В аналитическом виде это предположение может быть записано как

$$[S]P_0N_A = (M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} \quad (8)$$

Следовательно, вискозиметрические данные могут быть обработаны согласно соотношениям (7) и (8) в координатах $(M^2/[\eta])^{1/3} - M^{1/2}$. Соответствующая зависимость представлена на рис. 4. Из наклона этой зависимости определена длина сегмента Куна ($A_\eta = 240 \times 10^{-8}$ см), а из отрезка, отсе-

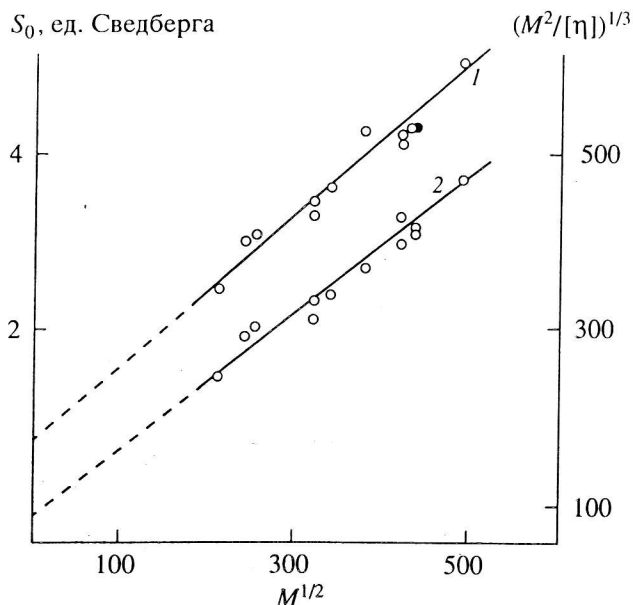


Рис. 4. Построение, используемое для оценки равновесной жесткости цепи A и гидродинамического диаметра d из данных по седиментации (1) и по характеристической вязкости (2).

каемого на оси ординат, гидродинамический диаметр ($d = 8.6 \times 10^{-8}$ см).

В табл. 4 величины A и d , полученные в настоящей работе, сопоставлены с соответствующими величинами для других производных β -1 \rightarrow 4-глюканов: целлюлозы, хитозана и метилцеллюлозы [34–38]. Значения равновесной жесткости макромолекул КМХТ и хитозана, найденные для растворов с большими ионными силами, сопоставимы. Гидродинамический диаметр больше в случае

Таблица 4. Длина сегмента Куна A и гидродинамический диаметр d молекул некоторых β -1 \rightarrow 4-глюканов в водных растворах

Полисахарид	Растворитель	Степень замещения	$A_f^* \times 10^8$	$d_f^* \times 10^8$	$A_\eta^{**} \times 10^8$	$d_\eta^{**} \times 10^8$	Литература
			см		см		
КМХТ	0.2 М буфер	$x = 1.1, z = 0.22$	240	13.0	240	9.0	Настоящая работа
Хитозан	0.33 моль/л CH_3COOH + 0.3 моль/л $NaCl$	0.9	240	7.0	180	4.0	[35, 36]
Метилцеллюлоза	H_2O	1.68	180	7.0	130	5.0	[37, 38]
Целлюлоза	ЖВНК*** 0.1 М	(0.1)	170	5.5	110	2.5	[34, 36]

* Из данных по поступательному и ** вращательному трению.
*** Железвинно-натриевый комплекс.

КМХТ, что представляется разумным, учитывая большой размер заместителей в КМХТ. Это может быть также проявлением внутрицепных электростатических взаимодействий зарядов разных знаков, присутствующих в цепях КМХТ. Жесткости производных хитина больше, чем жесткость цепей водорастворимой метилцеллюлозы. Это может быть связано с неполностью подавленными электростатическими взаимодействиями в цепях производных хитина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1470.
2. Muzzarelli R.A.A. Chitin. New York: Pergamon Press, 1977.
3. Tombs M., Harding S. An Introduction to Polysaccharide Biotechnology. London: Taylor and Francis, 1997.
4. Chitin in Nature and Technology // Ed. by Muzzarelli R.A.A., Jeuniaux C., Gooday G.W. New York: Plenum Press, 1986.
5. Chitin and Chitosan / Ed. by Skjak-Braek G., Anthonson T., Sandford P. Amsterdam: Elsevier, 1989.
6. Roberts G.A.F. Chitin Chemistry. London: Macmillan Press, 1991.
7. Hackman R.H., Goldberg M. // Carbohydr. Res. 1974. V. 38. № 1. P. 35.
8. Inoue Y., Kaneko M., Tokura S. // Reports Progr. Polym. Phys. Jpn. 1982. V. 25. № 12. P. 759.
9. Гладышев Д.Ю., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С. Пат. 1666459 Россия // Б.И. 1991. № 28.
10. Vichoreva G.A., Gladyshev D.Y., Bazt M.R., Barkov V.V., Galbraich L.S. // Cell. Chem. and Technol. 1992. V. 26. № 9. P. 669.
11. Овсепян А.М., Кобяков В.В., Панов В.П. // Хим.-фармацевт. журн. 1979. Т. 13. № 1. С. 109.
12. Vichoreva G.A., Gladyshev D.Y., Bazt M.R., Kuznetsova S.Y., Galbraich L.S., Lavut E.E., Ovsepyan A.M., Panov V.P. // Acta Polymerica. 1991. V. 42. № 6. S. 330.
13. Domard A., Gey C., Rinaudo M., Terrasin C. // Int. J. Biol. Macromol. 1987. V. 9. № 2. P. 233.
14. Rinaudo M., Le Dung P., Gey C., Milas M. // Int. J. Biol. Macromol. 1992. V. 14. № 1. P. 122.
15. Green A.A. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 9. P. 2330.
16. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
17. Seitert A., Heinevetter L., Coelfen H., Harding S.E. // Carbohydr. Polym. 1995. V. 28. № 3. P. 325.
18. Kratky O., Leopold H., Stabinger H. Methods in Enzymology. 1973. V. 27. P. 98.
19. Павлов Г.М., Селюнин С.Г., Шильдяева Н.А., Якопсон С.М., Эфрос Л.С., Усова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1627.
20. Pavlov G.M., Frenkel S.Ya. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1995. V. 99. № 1. P. 101.
21. Pavlov G.M. // Eur. Biophys. J. 1997. V. 25. № 5/6. P. 385.
22. Mandelkern L., Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 2. P. 212.
23. Павлов Г.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 353.
24. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
25. Павлов Г.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 178.
26. Магарик С.Я., Павлов Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1691.
27. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
28. Hearst J.E., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
29. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
30. Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 7. P. 1506.
31. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
32. Павлов Г.М., Козлов А.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 284.
33. Павлов Г.М., Погодина Н.В., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Л.Б., Маршова В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 688.
34. Павлов Г.М., Шильдяева Н.А. // Химия древесины. 1988. № 4. С. 10.

35. Павлов Г.М., Селюнин С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1727.
36. Pavlov G.M. // Cellulose and Cellulose Derivatives / Ed. by Kennedy J.F., Phillips O., Williams P.O.W., Piculell L. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd, 1995. P. 541.
37. Pavlov G., Michailova N., Tarabukina E., Korneeva E. // Progr. Coll. Polym. Sci. 1995. V. 99. № 1. P. 109.
38. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Корнеева Е.В., Смирнова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1582.

Hydrodynamic and Molecular Characteristics of Carboxymethylchitin in Solution

G. M. Pavlov*, E. V. Korneeva**, G. A. Vikhoreva***, and S. E. Harding****

*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

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

***Kosygin State Textile Academy,
ul. Malaya Kaluzhskaya 1, Moscow, 117918 Russia

****National Centre for Macromolecular Hydrodynamics, Nottingham University, Sutton Bonington Campus,
LE12 5RD, United Kingdom

Abstract—Carboxymethylchitin samples with the average degree of substitution $x = 1.1$, the average degree of deacetylation $z = 0.22$, and the molecular mass in the range $40 < M \times 10^{-3} < 240$ were studied by the methods of molecular hydrodynamics including the sedimentation velocity, translational diffusion, and intrinsic viscosity measurements in a buffer solution with an ionic strength of 0.2 M. The molecular mass dependences of the hydrodynamic characteristics were determined and the equilibrium rigidity parameters of the carboxymethylchitin chain were calculated from these data assuming the absence of volume effects.