

МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С АКРИЛОНИТРИЛОМ**Смирнова Д.А., Апрытина К.В.*, Гришин И.Д., Смирнова Л.А.***Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского****apryatina_kv@mail.ru.**

Исследована привитая сополимеризация акрилонитрила на хитозан в присутствии динитриллазоизомасляной кислоты в качестве инициатора. Привитая сополимеризация была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии. Установлена зависимость свойств привитого сополимера от конформационных характеристик полисахарида. Степень и эффективность прививки акрилонитрила на хитозан в случае конформации макромолекул клубка ниже, чем когда макромолекулы полисахарида находятся в конформации жесткого стержня при одинаковых условиях синтеза. Привитые сополимеры имеют более высокие физико-механические характеристики по сравнению с исходным хитозаном.

Ключевые слова: акрилонитрил, хитозан, привитая сополимеризация, конформация.

MODIFICATION OF CHITOSAN BY GRAFT COPOLYMERIZATION WITH ACRYLONITRILE**Smirnova D.A., Apryatina K.V., Grishin I.D., Smirnova L.A.***N.I. Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod*

The graft copolymerization of acrylonitrile onto chitosan with dinitrilazoisobutyric acid as initiator was investigated. The grafted copolymerization was confirmed by infrared spectroscopy. The dependence of the properties of the grafted copolymer on the conformational characteristics of the polysaccharide was established. The degree and efficiency of acrylonitrile grafting on chitosan in the case of the tangle macromolecule conformation are lower than when the macromolecules of the polysaccharide are in the rigid rod conformation under the same synthesis conditions. The grafted copolymers have higher physical and mechanical characteristics compared to the original chitosan.

Keywords: acrylonitrile, chitosan, graft copolymerization, conformation.

Введение

Хитозан (поли 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан) представляет собой биоразлагаемый, биосовместимый, нетоксичный, гидрофильный полисахарид [1, 2]. В растворах при значениях pH среды > 4,2 макромолекулы хитозана могут принимать структуру типа жесткого стержня из-за большого количества внутри- и межмолекулярных водородных связей [3]. При увеличении кислотности среды макромолекулы полисахарида сильнее протонируются, становятся более подвижными и могут принимать форму полугибкого клубка [4].

Модификация хитозана путем прививки на него виниловых мономеров, в частности акрилонитрила (АН), позволяет значительно улучшить физико-механические свойства исходного полисахарида, дает возможность понизить кристалличность его структуры, повысить эластичность и пластичность материалов на его основе. Механизм «прививки» начинается с создания мест свободных радикалов в основной цепи полимера, в результате чего виниловый мономер может реагировать с радикалом и распространяться в новую полимерную цепь, которая ковалентно связана с основным элементом полимера. Этот тип сополимеризации предлагает возможность создания новых систем, которые объединяют свойства обеих полимерных цепей [5]. Активная амино-группа на С-2 хитозана важна для его структурных модификаций, поскольку депротонированная аминогруппа действует как мощный нуклеофил, легко реагирующий с электрофильными реагентами [6].

АН относится к виниловым мономерам, который используют при производстве карбоцепных синтетических волокон, в обработке хлопкового волокна, придавая ему прочность и стойкость против гниения. Поли-АН материалы находят широкое применение, благодаря их способности выступать барьером для проникновения газов, органических растворителей, прозрачности, термостойкости и устойчивости к разрушению под воздействием окружающей среды, и заменяют другие биоматериалы в области медицины [7].

Получение сополимеров хитозана с АН интересно в первую очередь с точки зрения возможности их использования в очистке сточных вод, а также материалов медицинского назначения. Следует отметить, что конформация макромолекул хитозана может существенно влиять на процесс его модификации АН, а также на свойства конечных продуктов [8].

Целью работы стало исследование влияния конформации макромолекул хитозана на его синтез с АН и свойства полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

В исследовании были использованы следующие вещества.

Хитозан, полученный из крабовых раковин (ОАО «Биопрогресс», Москва, Россия) с молекулярной массой 2×10^5 Да, степень деацетилирования 80 %. Массовая доля минералов в хитозане не превышала 0,1 %, влагосодержание – 6 %, нерастворимых соединений – 0,1 %.

Для приготовления раствора хитозана использовали уксусную кислоту марки «хч» ГОСТ 61-75 (99,5 %, плотность 1,049 г/см³).

Проводили привитую полимеризацию хитозана с АН. АН – бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}} = 77,3$ °С. Плотность 0,8064 г/см³. Перед использованием мономер подвергали перегонке.

В качестве иницирующей системы для радикальной привитой полимеризации использовали динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК), предварительно перекристаллизованный из этанола.

Привитую сополимеризацию АН на хитозан проводили в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, помещенной в термостат с регулируемой температурой, при непрерывном перемешивании. Концентрация хитозана в водноуксуснокислых растворах в опытах составляла 3 мас. %, рН среды ~ 4,8 и 3,3, температура реакции 70 °С. Систему выдерживали до установления нужной температуры, затем раствор полисахарида продували аргоном для создания инертной атмосферы в синтезе. Далее при перемешивании добавляли раствор мономера – АН (1:2 по массе) с предварительно растворенным в нем инициатором – ДАК и над раствором создавали инертную аргоновую подушку. Концентрация инициатора составляла 5×10^{-3} моль/л. Синтез проводили в течение 3 часов. В процессе синтеза через определенные промежутки времени отбирали пробы, осаждали их изопропиловым спиртом и центрифугировали для отделения осадка. Глубину превращения АН определяли по результатам анализа остаточного мономера методом газовой хроматографии. Определение концентрации остаточного мономера проводили на газовом хроматографе GCMS-QP2010, Shimadzu с детектором по теплопроводности и системой компьютерной регистрации. Колонка: Equity-1 (длина – 30 м, диаметр – 0,25 мм, размер сорбента – 0,25 мкм), газ-носитель: гелий He. Скорость потока газа-носителя в колонке 1 мл/мин.

Образование привитых сополимеров АН с хитозаном доказывали методом ИК – спектроскопии (спектрофотометр “Perkin-Elmer”) в диапазоне частот 500-4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Для анализа использовали образцы продуктов реакции, из которых в течение 48 часов экстракцией диметилформамидом удаляли гомополимер ПАН, а затем сушили вакуумированием до постоянной массы. Далее образцы сополимеров и хитозана измельчали с KBr при соотношении 1/20. Смесь уплотнялась с помощью ИК-гидравлического пресса при давлении 400 кг/см².

После экстракции определяли эффективность (отношение массы привитого полимера к массе всего заподимеризовавшегося мономера) и степени прививки (отношение массы привитого полимера к массе хитозана) АН на хитозан.

Молекулярно-массовые характеристики привитых цепей ПАН определяли методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием каскада колонок PSS GRAM, 30 Å и 1000 Å при 70 °С. Элюентом служил 0,01 М раствор LiBr в ДМФА. Калибровку проводили по узкодисперсным стандартам ПММА. Для анализа привитых цепей ПАН в сополимерах проводили деструкцию хитозана азотистой кислотой.

Исследовали физико-механические свойства (разрывную прочность σ и относительное удлинение ϵ) пленок сополимеров и хитозана на разрывной машине ZWIC Z005 (Германия) при скорости растяжения 50 мм/мин. Пленки готовили методом полива соответствующих растворов на лавсановую подложку в условиях равномерного испарения растворителя до постоянной массы при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Несмотря на многочисленные исследования по получению производных хитозана и успешной реализации полученных результатов, остается открытым вопрос о влиянии конформационного состояния макромолекул хитозана на процесс синтеза и свойства гибридных продуктов.

Хитозан модифицировали путем привитой полимеризации с АН в присутствии инициатора ДАК. Исследование кинетики сополимеризации проводили при различных конформационных состояниях макромолекул полисахарида – жесткого стержня (рН ~ 4,8) и клубка (рН ~ 3,3).

Глубина превращения мономера АН в процессе его привитой полимеризации на хитозан составила для конформации макромолекул полисахарида 74 % «жесткий стержень» и 81 % для конформации «клубок» (рис. 1).

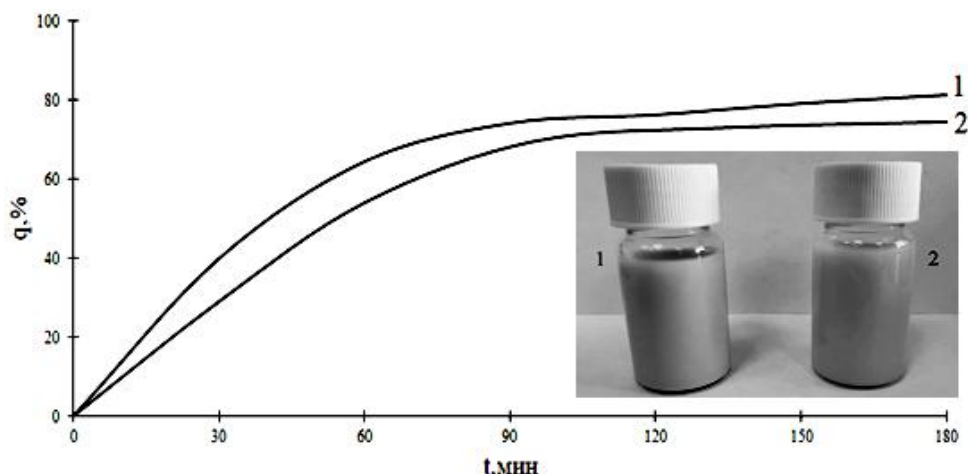


Рис. 1. Зависимость глубины превращения АН при его сополимеризации с хитозаном с различными конформациями макромолекул: 1 – клубок (рН = 3,3), 2 – жесткий стержень (рН = 4,8). Т=70 °С

Подтверждением образования привитого сополимера являются результаты ИК-спектроскопического исследования (рис. 2).

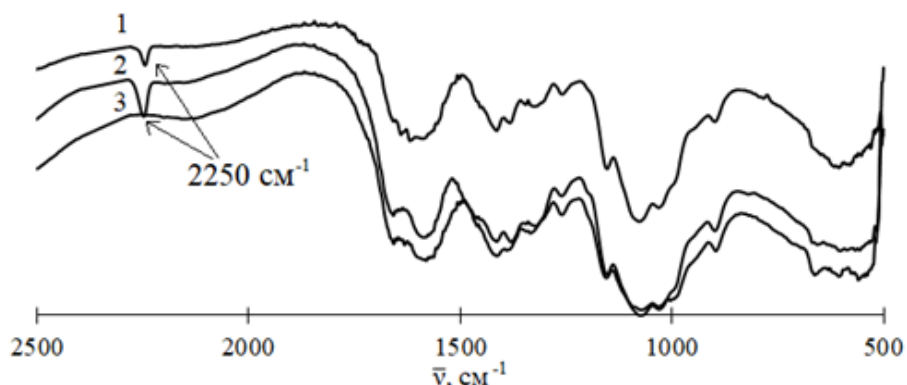


Рис. 2. ИК-спектры хитозана (3) и привитого сополимера хитозана с АН при рН среды 4,8 (2), 3,6 (1). Т=70 °С

В спектре исходного хитозана наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям функциональных групп полимера – амидные на 1643 см⁻¹. Кроме того, типичные полосы для сахаридов наблюдаются при 1149 см⁻¹, 1067 см⁻¹, 1054 см⁻¹ (группа С-О-С). Полосы при 1386 см⁻¹ относятся к колебаниям ацетамидных групп. В продукте синтеза, отмытого от гомополимера наблюдаются полосы, характерные как для АН, так и для хитозана. В спектрах сополимеров появляются полосы 2243 см⁻¹ и 2253 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям нитрильной группы (CN).

Таким образом, по результатам анализа ИК-спектра можно сделать вывод, что в отмытых от гомополимера образцах сополимера присутствуют звенья АН.

Характеристикой привитой полимеризации являются степень и эффективность прививки мономера. Наибольший выход полимеризации достигается в конформации макромолекул хитозана – жесткий стержень, эффективность прививки в этом синтезе составила 39 %, а СП – 64 % (табл. 1). Однако показано, что в обоих случаях образуется большой процент гомополимера ПАН – для конформации клубка 80 % от всего заподимеризовавшегося АН, и 61 % для жесткого стержня (табл. 1). Наглядно это проявляется в виде образования стабильного коллоидного раствора белого цвета, поскольку ПАН нерастворим в воде (рис. 1). Однако осадок не выпадает, т.к. цепи гомополимера стабилизируются сополимером хитозан-ПАН.

Таблица 1

Степень и эффективность прививки АН на хитозан

Конформация макромолекул	Глубина превращения, %	СП, масс. %	ЭП, масс. %
Жесткий стержень (рН=4,8)	74	64	39
Клубок (рН=3,3)	81	27	20

Молекулярная масса привитых цепей АН в сополимере по результатам гель-проникающей хроматографии составила $2,2 \times 10^5$ в растворе с рН среды $4,8 \times 10^5$ и $1,9 \times 10^5$ с рН среды 3,3.

Исходя из анализа литературных данных, полимеризация АН на хитозан идет по аминогруппе С-2 полисахарида. Это подтверждается более высокой степенью и эффективностью прививки АН на хитозан, макромолекулы которого находятся в конформации жесткого стержня, так как аминогруппы полисахарида в этом случае менее протонированны, чем в конформации макромолекул – клубок.

Были исследованы физико-механические свойства пленок сополимеров хитозан-ПАН в сравнении с исходным полисахаридом. Пленки сополимеров, полученные из растворов с исходной конформацией макромолекул хитозана – жесткий стержень, более прочные и эластичные, по сравнению с конформацией клубок (табл. 2).

Пленки сополимера обладают лучшими физико-механическими характеристиками по сравнению с исходным полисахаридом – в конформации клубка пленки прочнее на 63 %, в конформации стержня – на 33 %.

Таблица 2

Физико-механические свойства пленок сополимеров хитозан-ПАН

Состав пленок	Конформация макромолекул хитозана	σ , МПа	ε , %
Привитые сополимеры	Жесткий стержень (рН=4,8)	82,67	3,43
	Клубок (рН=3,3)	65,21	1,20
Хитозан	Жесткий стержень (рН=4,8)	54,92	2,12
	Клубок (рН=3,3)	24,47	1,48

Заключение

В результате исследования модификации хитозана путем привитой полимеризации с АН установлена зависимость глубины превращения, степень и эффективность прививки от конформационного состояния макромолекул полисахарида. Указанные характеристики в случае конформации макромолекул хитозана – жесткий стержень превышают соответствующие характеристики для конформации клубка при одинаковых условиях синтеза, по-видимому, из-за большего количества непротонированных аминогрупп в цепях полимера. Также наблюдается различие в молекулярных массах привитых цепей ПАН на хитозан: в случае конформации жесткий стержень – $2,2 \times 10^5$, в случае конформации клубок – $1,9 \times 10^5$.

Физико-механические свойства привитых сополимеров существенно выше, чем у хитозана. Разрывная прочность пленок привитых сополимеров АН на хитозан возрастает до 65,2–82,7 МПа в зависимости от конформационного состояния макромолекул полисахарида против 24,5–54,9 МПа для чистого хитозана.

Таким образом, для более высокого выхода продукта и получения лучших характеристик привитую полимеризацию целесообразно проводить, когда макромолекулы хитозана находятся в конформации жесткого стержня.

Работа осуществлена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках Государственного задания при НОЦ «Техноплатформа 2035».

Библиография

1. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. 360 с.
2. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini E. Chitosan – a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications // *Progress in Polymer Science*. 2011. V 36. P. 981–1014.
3. Kasaai M.R. Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data // *Carbohydrate Polymers*. 2007. V. 68. P. 477–488.
4. Dimonie D, Dima S.O, Petrache M. Influence of centrifugation on the molecular parameters of chitosan solubilized in weakly acidic aqueous solutions // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2013. V. 8, N 4. P. 1799–1809.
5. Jenkins D.W., Hudson S.M. Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions and illustrated with chitin/chitosan trunk polymers // *Chemical Reviews*. 2001. V. 101. P. 3245–3274.
6. Chen T., Kumar G., Harris M.T., Smith P.J., Payne, G.F. Enzymatic grafting of hexyloxyphenol onto chitosan to alter surface and rheological properties // *Biotechnol. Bioeng.* 2000. V. 70. P. 564–573.
7. Semenistaya T.V. Polyacrylonitrile-based materials: properties, methods and application // Springer International Publishing Switzerland. 2016. P. 61–77.
8. Apryatina K.V., Tkachuk E.K., Smirnova L.A. Influence of macromolecules conformation of chitosan on its graft polymerization with vinyl monomers and the copolymer properties // *Carbohydrate Polymers*. 2020. V. 235. P. 115954.