УДК 541.64+678

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-82-89

*В. М. Ярцева, Е. Б. Брюзгина, В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий***ПОЛУЧЕНИЕ И ЛИОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: viskositat@vstu.ru

В статье приводятся результаты исследования свойств хитозановых губчатых материалов (аэрогелей), модифицированных поверхностно сополимерами глицидилметакрилата. В результате модификации поверхность полученных материалов характеризуется высокогидрофобным состоянием с углами смачивания в начальный момент времени более 140° , при этом наблюдается снижение водопоглощения аэрогелей и незначительное уменьшение маслопоглощения.

Ключевые слова: хитозан, губчатые материалы, аэрогели, привитые сополимеры, лиофильные свойства поверхности, гидрофобность, олеофильность, сорбционные свойства.

Аэрогели – сверхлегкие высокопористые материалы, обладающие большой удельной поверхностью [1], получаемые из гидрогелей двумя основными способами – лиофильной сушкой и сверхкритической флюидной экстракцией в среде углекислого газа [2].

Хитозан, представляя собой экологичное соединение с возобновляемыми источниками сырья, обладающий такими свойствами как способность к пленко- и волокнообразованию, биodeградируемость, биосовместимость, проявляющий биологическую активность, является привлекательным веществом для получения аэрогелей [3]. Физические характеристики аэрогелей в совокупности с функциональными свойствами хитозана обеспечивают потенциальную возможность применения данных материалов в качестве носителей катализаторов, сорбентов различных загрязнений, таких как масла и тяжелые металлы, раневых покрытий и иных изделий медико-биологического назначения, а также во многих других сферах деятельности человека [4, 5].

Аминогруппы и гидроксильные группы вдоль основной цепи хитозана позволяют этому полисахариду формировать стабильные ковалентные связи с другими веществами. Химическая модификация хитозана с помощью прививки синтетических полимеров является актуальным направлением в производстве биоразлагаемых материалов с улучшенными свойствами [6].

Регулирование лиофильных свойств поверхности материалов на основе хитозана, в том числе и с помощью химической модификации, позволяет получать фильтрующие мате-

риалы [7, 8] и сорбенты [9], предназначенные для разделения водно-органических эмульсий. Высокое сродство к органической фазе, низкое водопоглощение, возможность многократного или длительного использования, а также способность к биодеструкции являются требованиями, предъявляемыми к сорбентам масел и нефтепродуктов.

Цель данной работы заключается в исследовании структуры полученных хитозановых аэрогелей и оценке влияния их поверхностной модификации сополимером глицидилметакрилата и гексилметакрилата на смачиваемость поверхности, водо- и маслопоглощение материала.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. Хитозан (ХТЗ) ($M = 200$ кДа, степень деацетилирования 83 %, фирма «Биопрогресс»); ледяная уксусная кислота (ч.д.а.); метанол (х.ч.); аммиак водный (25 %, ч.д.а.); глутаровый альдегид (ГА, 25 %-ный водный раствор, фирмы Acros Organics); глицидилметакрилат (ГМА, 98 %, фирма Aldrich); гексилметакрилат (ГеМА, 97 %, фирма Aldrich), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГФИМА, 99 %, фирма Aldrich), азобисизобутиронитрил (ДАК, 98%, фирма Aldrich); метилэтилкетон (х.ч.); синтетическое машинное масло (класс вязкости 5W30); вода дистиллированная.

Получение хитозановых аэрогелей осуществлялось следующим образом. К 1 %-ному раствору хитозана в 1 %-ной водной уксусной кислоте добавляли 3 %-ный водный раствор глутарового альдегида (массовое соотношение ГА:ХТЗ составляло 0,3:1) и перемешивали при

600 об/мин в течение 30 минут на магнитной мешалке. Полученный гель дегазировали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут, помещали в полипропиленовые формы и оставляли на 72 часа при комнатной температуре, после чего подвергали заморозке при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей полной разморозкой при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученный гидрогель переводили из солевой формы в основную водно-спиртовым раствором аммиака (1:1 об.) в течение 12 часов, дальнейшую отмывку до нейтральной среды производили дистиллированной водой. Восстановленные гидрогели замораживали при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем сушили при $-82\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ под вакуумом в лиофильной сушилке FreeZone, Labconco plus 2,5L (США).

Синтез сополимера глицидилметакрилата и гексилметакрилата, а также сополимера глицидилметакрилата и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилата осуществляли по свободно-радикальному механизму аналогично методике, описанной в [10].

Модификация хитозановых аэрогелей осуществлялась погружением образцов в модифицирующий раствор сополимера поли(ГМА-со-ГеМА) в метилэтилкетоне с концентрацией (1,5–7,5) % масс. на 60 минут, после чего образцы вынимали из раствора и термостатировали при (100–140) $^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут. Очистка образцов от непрореагировавшего сополимера проводилась в аппарате Сокслета с использованием метилэтилкетона в качестве растворителя. Модификация хитозановых аэрогелей раствором сополимера поли(ГМА-со-ГФИМА) в МЭК проводилась при тех же условиях с концентрацией сополимера в модифицирующем растворе 3 % масс.

Структуру аэрогелей изучали с помощью двулучевого растрового электронного микроскопа (SEM) FEI Versa 3D в режиме низкого вакуума на сколе образца, полученном в результате разлома замороженного в жидком азоте хитозанового аэрогеля.

Определение элементного состава проводилось с использованием интегрированной системы микрорентгеноспектрального энергодисперсионного анализа EDAX Apollo X-SDD.

ИК-спектральные исследования исходных и модифицированных аэрогелей проводились на аппарате «ИнфраЛЮМ ФТ-08». Для получения ИК-спектров использовались пленочные материалы, полученные по методике, описанной в [11]. Модификация пленок осуществлялась в соответствии с вышеприведенным спо-

собом модификации аэрогелей.

Краевой угол смачивания измеряли на приборе фирмы «DataPhysics» марки OCA 15 EC. Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды объемом 5–7 мкл на поверхность подложки при комнатной температуре и вычисляли контактный угол «сидящей» капли по методу Юнга-Лапласа.

Оценка водо- и маслопоглощения производилась по изменению массы образцов после помещения в емкость с соответствующей жидкостью по ГОСТ 21532.5-77. Перед проведением испытания образцы сушили при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, которая при определении использовалась как начальная масса образца. Через 3, 6, 12, 24 часа, 3 и 7 суток после начала испытания образцы вынимали из емкостей, фильтровальной бумагой убирали с поверхности излишки жидкости и взвешивали. Величину поглощения Δm вычисляли по формуле (1):

$$\Delta m = \frac{m_i - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m_i – масса образца после погружения, г;
 m_0 – масса образца до испытания, г.

Обсуждение результатов

Модификация поверхности хитозановых аэрогелей сополимерами глицидилметакрилата в данной работе осуществлялась согласно подходу *grafting to* («прививка к»). «Прививка к» предполагает предварительный синтез полимеров, функциональные группы которых реагируют с комплементарными функциональными группами на модифицируемой поверхности. При модификации хитозанового аэрогеля, в котором макромолекулы хитозана ковалентно сшиты глутаровым альдегидом, сополимером глицидилметакрилата поверхностный слой будет представлять собой макромолекулярные цепи хитозана со случайно распределенными ответвлениями привитого сополимера, образованными в результате реакции между оксирановыми группами глицидилметакрилата и функциональными (гидроксильными и аминными группами) хитозана (рис. 1).

Одним из преимуществ использования подхода «прививка к» является возможность определения молекулярных характеристик полимеров-модификаторов. Состав и молекулярно-массовые характеристики поли(ГМА-со-ГеМА) и поли(ГМА-со-ГФИМА) были определены авторами ранее [12, 13] и представлены в таблице.

Рис. 1. Схема сшивки хитозана глутаровым альдегидом и взаимодействия хитозана и поли(ГМА-со-ГЕМА)

Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров ГМА и (фтор)алкилметакрилатов

Полимер	Мольное соотношение		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_n/M_w
	Теор.	Эксп.			
Поли(ГМА-со-ГЕМА)	2,3:1	1,97:1	39,8	77,8	1,9
Поли(ГМА-со-ГФИМА)	2:1	2:1	39,4	75,1	1,9

Для подтверждения протекания процесса прививки проводились ИК-спектральные ис-

следования пленочных хитозановых материалов (рис. 2) при различных температурах за-

крепления после экстракции непрореагировавшего модификатора в аппарате Сокслета. ИК-спектры модифицированных образцов отличается появлением полосы слабой интенсивности в области 1721 см^{-1} , практически невыраженной при температуре модификации $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и примерно равных интенсивностей при температурах $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о нецелесообразности дальнейшего повышения температуры. Данный пик соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах [14] и является следствием наличия на поверхности хитозановой пленки

привитого сополимера поли(ГМА-со-ГеМА). О протекании реакции по аминогруппе свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения NH_2 -групп в области 1582 см^{-1} .

Поли(ГМА-со-ГФИМА) использовался для определения наличия привитых сополимеров в объеме аэрогеля по имеющемуся в его составе индикаторному атому фтора. Согласно полученным данным микрорентгеноспектрального анализа области скола хитозанового аэрогеля, модифицированного поли(ГМА-со-ГФИМА), фтор идентифицируется в количестве $0,51\text{ \% масс.}$ (рис. 3).

Рис. 2. ИК-спектры исходной хитозановой пленки (1) и модифицированных 3 %-ным раствором сополимера поли(ГМА-со-ГеМА) при различных температурах закрепления (2 – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 – $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 – $140\text{ }^{\circ}\text{C}$) после экстракции в аппарате Сокслета

Рис. 3. Микрорентгеноспектральный анализ скола хитозанового аэрогеля, модифицированного сополимером поли(ГМА-со-ГФИМА)

На изображениях СЭМ (рис. 4) показана морфология сколов хитозановых аэрогелей до и после модификации. Полученные хитозановые аэрогели обладают высокой пористостью, размеры пор составляют 100–200 мкм. Стенки пор

представляют собой пленочные образования с толщиной 600–700 нм. В результате модификации параметры пор сохраняются, соответственно не происходит заполнения пор модифицирующим сополимером.

Рис. 4. СЭМ-изображения сколов исходного хитозанового аэрогеля (1) и модифицированного 3 %-ным (масс.) раствором сополимера поли(ГМА-со-ГеМА) (2)

Исследования показали, что прививка на поверхность хитозановых аэрогелей сополимера поли(ГМА-со-ГеМА) с использованием различных концентраций модифицирующих растворов позволяет повысить гидрофобные свойства материала. На рис. 5 показано, что прививка сополимера поли(ГМА-со-ГеМА) позволяет достичь угла смачивания до 143° , при этом концентрация модифицирующего раство-

ра 3 % масс. является оптимальной, а повышение концентрации не приводит к увеличению контактного угла. Поскольку смачиваемость поверхности, помимо химического состава на границе раздела, зависит от ее текстуры [15], стабильность значений угла смачивания при увеличении концентрации модификатора свидетельствует о сохранении пористой структуры поверхности аэрогелей.

Рис. 5. Зависимость угла смачивания от концентрации сополимера поли(ГМА-со-ГеМА) в модифицирующем растворе

Как видно из рис. 6, 7, немодифицированные образцы хитозанового аэрогеля показыва-

ют высокую поглощающую способность, при этом величина водопоглощения составляет

18,92 г/г, маслопоглощения – 26,99 г/г, что объясняется наличием как гидрофильных групп (-ОН, -NH₂), так и алкильных фрагментов в структуре сшитого хитозана. Модификация образцов аэрогеля сополимером поли(ГМА-со-ГеМА) приводит к значительному замедлению и снижению водопоглощения, находящегося в линейной зависимости от концентрации сополимера в модифицирующем растворе. Алкиль-

ный заместитель в структуре модификатора обуславливает придание поверхности гидрофобных свойств за счет замещения атома водорода в гидрофильных группах и их экранирования. При этом маслопоглощение в результате модификации практически не изменяется, что, вероятно, объясняется превалированием в механизме сорбции масла хитозановым аэрогелем физических процессов.

Рис. 6. Зависимость водопоглощения от концентрации сополимера поли(ГМА-со-ГеМА) в модифицирующем растворе

Рис. 7. Зависимость маслопоглощения от концентрации сополимера поли(ГМА-со-ГеМА) в модифицирующем растворе

Таким образом, взаимодействие хитозана и модификаторов на основе сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов подтверждается результатами ИК-спектроскопии пленочных материалов и микрорентгеноспек-

трального анализа аэрогеля. Прививка сополимера глицидилметакрилата и гексилметакрилата позволяет достичь высокогидрофобного состояния поверхности хитозанового аэрогеля с начальными углами смачивания более 140°,

снизить водопоглощение образцов с 18,92 г/г для исходного до 4 г/г в результате модификации при отсутствии значительного влияния на маслопоглощение. Полученный в результате модификации комплекс лиофильных характеристик является предпосылкой для дальнейшего изучения эксплуатационных свойств данных материалов с позиции их потенциального применения в качестве фильтрационных мембран для разделения обратных эмульсий, а также сорбентов масел и нефтепродуктов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ganesan K.* et al. Review on the production of polysaccharide aerogel particles // *Materials*. – 2018. – Т. 11. – №. 11. – С. 2144.
2. *Ziegler C.* et al. Modern inorganic aerogels // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – Т. 56. – №. 43. – С. 13200-13221.
3. *Wei S.*, Ching Y. C., Chuah C. H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – Т. 231. – С. 115744.
4. *Montes S.*, Maleki H. Aerogels and their applications // *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*. – Elsevier, 2020. – С. 337-399.
5. *Wang Y.* et al. The advances of polysaccharide-based aerogels: Preparation and potential application // *Carbohydrate polymers*. – 2019. – С. 115242.
6. *Kumar D.* et al. A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020.
7. *Meng G.* et al. Fabrication of superhydrophobic cellulose/chitosan composite aerogel for oil/water separation // *Fibers and Polymers*. – 2017. – Т. 18. – №. 4. – С. 706-712.
8. *Chaudhary J. P.* et al. Chitosan-based aerogel membrane for robust oil-in-water emulsion separation // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – Т. 7. – №. 44. – С. 24957-24962.
9. *Li A.* et al. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion // *Carbohydrate polymers*. – 2016. – Т. 148. – С. 272-280.
10. *Klimov V. V.* et al. An investigation of the hydrophobic property stability of grafted polymeric coatings on a cellulose material surface // *Polymer Science Series D*. – 2016. – Т. 9. – №. 4. – С. 364-367.
11. *Чернышова, Е. Б.* Исследование модификации хитозана низкомолекулярными и полимерными альдегидами / Е. Б. Чернышова // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 7 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2015. – С. 125–129.
12. *Ле, М. Д.* Модификация хлопчатобумажной ткани сополимерами (фтор) алкилметакрилатов для получения супергидрофобных покрытий / М. Д. Ле // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2017. – С. 117–125.
13. *Ле, М. Д.* Модификация древесноволокнистой плиты сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов для повышения водостойкости материала / М. Д. Ле // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2016. – С. 145–151.
14. *Тарасевич, Б. Н.* ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б. Н. Тарасевич // МГУ имени М. В. Ломоносова – 2012. – Режим доступа: http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
15. *Boinovich L. B.*, Emelyanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. – 2008. – Т. 77. – №. 7. – С. 583-600.

REFERENCES

1. *Ganesan K.* et al. Review on the production of polysaccharide aerogel particles // *Materials*. – 2018. – Т. 11. – №. 11. – С. 2144.
2. *Ziegler C.* et al. Modern inorganic aerogels // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – Т. 56. – №. 43. – С. 13200-13221.
3. *Wei S.*, Ching Y. C., Chuah C. H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – Т. 231. – С. 115744.
4. *Montes S.*, Maleki H. Aerogels and their applications // *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*. – Elsevier, 2020. – С. 337-399.
5. *Wang Y.* et al. The advances of polysaccharide-based aerogels: Preparation and potential application // *Carbohydrate polymers*. – 2019. – С. 115242.
6. *Kumar D.* et al. A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020.
7. *Meng G.* et al. Fabrication of superhydrophobic cellulose/chitosan composite aerogel for oil/water separation // *Fibers and Polymers*. – 2017. – Т. 18. – №. 4. – С. 706-712.
8. *Chaudhary J. P.* et al. Chitosan-based aerogel membrane for robust oil-in-water emulsion separation // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – Т. 7. – №. 44. – С. 24957-24962.
9. *Li A.* et al. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion // *Carbohydrate polymers*. – 2016. – Т. 148. – С. 272-280.
10. *Klimov V. V.* et al. An investigation of the hydrophobic property stability of grafted polymeric coatings on a cellulose material surface // *Polymer Science Series D*. – 2016. – Т. 9. – №. 4. – С. 364-367.
11. *Chernyshova E. B.* i dr. Issledovanie modifikatsii hitozana nizkomolekulyarnymi i polimernymi al'degidami // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2015. – №. 7. – С. 125-129.
12. *Le M. D.* i dr. Modifikatsiya hlochatobumazhnoj tkani sopolimerami (ftor) alkilmetakrilatov dlya polucheniya supergidrofobnyh pokrytij // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2017. – №. 11. – С. 117-125.
13. *Le M. D.* i dr. Modifikatsiya drevesnovoloknistoj plity sopolimerami glicidilmetakrilata i alkilmetakrilatov dlya povyshcheniya vodostojkosti materiala // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2016. – №. 12. – С. 145-151.
14. *Tarasevich B. N.* IK spektry osnovnyh klassov organicheskikh soedinenij: spravochnye materialy [Elektronnyj resurs] / B.N. Tarasevich // MGU imeni M.V. Lomonosova – 2012. – Rezhim dostupa: http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
15. *Boinovich L. B.*, Emelyanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. – 2008. – Т. 77. – №. 7. – С. 583-600.

V. M. Yartseva, E. B. Bryuzgina, V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, A. V. Navrotskii

**PREPARATION AND LYOPHILIC PROPERTIES OF CHITOSAN AEROGELS
MODIFIED WITH GLYCYDYL METHACRYLATE COPOLYMERS**

Volgograd State Technical University

Abstract. The article presents the results of a study of the properties of chitosan spongy materials (aerogels) surface modified with copolymers of glycidyl methacrylate. The surface of the obtained materials is characterized by a highly hydrophobic state with contact angles at the initial time moment more than 140 degrees, while a decrease in water absorption of aerogels and a slight decrease in oil absorption are also observed as a result of the modification.

Keywords: chitosan, spongy materials, aerogels, graft copolymers, surface lyophilic properties, hydrophobicity, oleophilicity, sorption properties.