УДК 678

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-83-90

*А. Д. Мороз, С. С. Дрябина, М. А. Ваниев, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков***ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВОДОНАБУХАЮЩИХ СВОЙСТВ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: nastamoroz01@gmail.com

В работе предложен новый подход для получения привитых сополимеров хитозана с триметилметакрилоксиэтиламмоний метилсульфатом методом контролируемой радикальной полимеризации, заключающийся в предварительном синтезе макроинициатора на основе хитозана. Особое внимание уделено природе растворителя для проведения сополимеризации, установлено, что использование воды позволяет повысить степень прививки, по сравнению с применением диметилформамида в качестве растворителя. С целью определить возможность использования сополимеров хитозана как функциональный компонент для регулирования водонабухающих свойств эластомеров была исследована кинетика набухания образцов.

Ключевые слова: хитозан, модифицированный хитозан, контролируемая радикальная полимеризация, степень набухания, водонабухающие эластомеры

Введение

В современном мире большой интерес вызывают исследования, связанные с полимерами природного происхождения, а именно хитина и хитозана. Уникальные свойства хитозана, такие как нетоксичность, абсолютная безопасность для человека и окружающей среды, хорошая биоразлагаемость, высокая сорбционная емкость, открывают возможность его использования во многих областях.

Хитозан представляет собой полидисперсный полимер D-глюкозамина (рис. 1), который содержит 5–15 % ацетамидных групп и до 1 % групп, связанных с аминокислотами и пептидами [1].

Рис. 1. Структурная формула хитозана

Наличие гидроксильных и аминогрупп позволяет направленно модифицировать хитозан путем введения различных функциональных заместителей. Это позволяет получать продук-

ты с заданными свойствами в зависимости от области их применения. Среди известных методов химической модификации перспективным является синтез привитых сополимеров хитозана. При этом важным является сохранение молекулярной массы самого хитозана. Полученные сополимеры могут сочетать свойства гомополимеров или даже их усиливать [2]. Путем модификации хитозана синтетическими полимерами может быть достигнуто изменение его водонабухающих свойств и растворимости, увеличение флокулирующих свойств и т.п.

Особым направлением использования хитозана является его применение в качестве функционального компонента для регулирования водонабухающих свойств эластомеров [3]. Научные исследования по подбору водонабухающих реагентов при модификации резины к настоящему времени стремительно развиваются. Однако они ограничены применением синтетических высокомолекулярных соединений. В связи с этим, поиск новых модифицирующих добавок, в том числе получаемых из возобновляемого природного сырья, является актуальным для развития исследований в данной области. Поэтому целью настоящей работы является исследование синтеза привитых сополимеров хитозана с триметилметакрилоксиэтиламмоний метилсульфатом методом контролируемой радикальной полимеризации и изучение их водонабухающих свойств.

© Мороз А. Д., Дрябина С. С., Ваниев М. А., Малышева Ж. Н., Новаков И. А., 2021.

* Работа проведена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение №075-03-2021-147/3), а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках базовой части государственного задания и с использованием оборудования ЦКП ФХМИ ФГБОУ ВО ВолгГТУ.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве объектов исследования использовали образцы хитозана с высокой степенью деацетилирования и различной молекулярной массой (низкой – CsLMW и высокой CsHMW) производства «Sigma-

Aldrich» (USA). Предварительно образцы хитозана были тщательно очищены переосаждением из раствора уксусной кислоты (1 %) в раствор щелочи (0,3 Н), отмыты до нейтральной pH среды и лиофильно высушены. Характеристика образцов хитозана представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследуемых образцов хитозана

Исходный образец хитозана	Молекулярная масса ММ, тыс.	Степень деацетилирования СД, %	Обозначение сополимеров хитозана		
			Сополимер хитозана	Условия синтеза (растворитель)	
				ДМФА	Вода
Cs - LMW	165	76,00	1	1	2
Cs - HMW	260	75,40	2	1	2

Степень деацетилирования (СД) определяли потенциометрическим титрованием раствора хитозана (0,6 %) в соляной кислоте (0,1 Н) раствором щелочи (0,03 Н). Титрование проводили с использованием pH-метра (Seven Compact, «MetlerToledo», Швейцария) при температуре 25 °С с комбинированным электродом (InLab-ExpertPro ISM, «Метлер Толедо», Швейцария). Кривая потенциометрического титрования хитозана характеризуется двумя скачками титрования, первый из которых соответствует титрованию соляной кислоты V_1 , а второй - титрованию аминогрупп хитозана V_2 . Степень деацетилирования рассчитывали по формуле:

$$СД = \frac{203,2}{42 + \frac{1000 \cdot M_x}{C_{NaOH} \cdot \Delta V}} \cdot 100 \%,$$

где 203,2 – молекулярная масса ацетилированных звеньев, 42 – разница между молекулярными массами ацетилированных и неацетилированных звеньев, M_x – навеска хитозана, $\Delta V = V_2 - V_1$ – разность объемов NaOH, соответствующих скачкам титрования.

Молекулярную массу образцов хитозана рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка [4]:

$$[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,85},$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора хитозана, определенная в ацетатном буфере (CH_3COONa 0,3 моль/л и CH_3COOH 0,33 моль/л, pH = 4,8) при 25 °С методом капиллярной вискозиметрии.

Синтез сополимеров хитозана. Синтез сополимеров хитозана проводили в две стадии. На первой получали макроинициатор на основе хитозана реакцией ацилирования. Реакцию проводили в гетерогенных условиях с использованием диметилформамида в качестве рас-

творителя. Хитозан на сутки оставляли в среде диметилформамида ДМФА для набухания. Ацилирование проводили 2-бромизобутирил бромидом при двукратном мольном избытке по отношению к деацетилированным звеньям хитозана. Реакционную смесь интенсивно перемешивали, в течение первого часа выдерживали при 0 °С в ледяной бане, далее постепенно температуру повышали до комнатной. По окончании реакции для гидролиза непрореагировавшего 2-бромизобутирил бромида добавляли дистиллированную воду. Полученный макроинициатор на основе хитозана очищали от низкомолекулярных примесей диализом через полупроницаемые мембраны (с размером пор 2,5 нм) против дистиллированной воды и лиофильно сушили.

Вторую стадию – получение сополимера хитозана – осуществляли методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP). В качестве сомономера использовали N,N,N,N-триметил-метакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфат. Синтез проводили при 30-кратном мольном избытке сомономера к макроинициатору на основе хитозана (в расчете на звенья, содержащие бромалкильный радикал). В качестве катализатора использовали бромид меди (I), лигандом служил 2,2'-бипиридин. Температура опыта составляла 60 °С, время – 24 часа. Реакцию проводили в двух разных растворителях: диметилформамиде (ДМФА) и воде (табл. 1). Концентрация макроинициатора составляла 0,5 моль/л. Для удаления кислорода из реакционной среды использовали аргон. Полученный сополимер хитозана высаживали в холодный изопропиловый спирт и лиофильно сушили. Предполагаемое строение сополимера представлено на рис. 2.

Рис. 2. Структурная формула сополимера хитозана с N,N,N,N-триметилметакриоксиэтиламмоний метилсульфатом

Структуру макроинициатора и сополимера на основе хитозана анализировали методом энергодисперсионного анализа. Химический состав порошкообразных образцов хитозана и продуктов его модификации исследовали в лаборатории на базе ЦКП ФХМИ ВолгГТУ на приборе «FEI Versa 3D» (США) в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па с интегрированным энергодисперсионным микроанализатором EDAX Apollo X.

Изучение водонабухающей способности сополимеров хитозана. Набухание образцов исходного хитозана и сополимеров на его основе в воде изучали по изменению массы образца, находящегося в герметичном бюксе с водой при комнатной температуре. Кинетику набухания исследовали по изменению во времени количества поглощенной полимером воды, отнесенного к массе исходного полимера. Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m и m_0 – масса набухшего и исходного образца.

Обсуждение результатов

Среди вариантов химической модификации хитозана для получения его производных следует выделить графт-сополимеризацию, которая позволяет регулировать химические и физические свойства биополимера, посредством прививки различных боковых цепей. Прививка

на хитозан может идти по двум направлениям – во-первых, на свободные аминогруппы в деацетилированных звеньях, во-вторых, на гидроксильные группы у атомов C₃ и C₆, как в ацетилированных, так и в деацетилированных звеньях (рис. 1). Наиболее оптимальным способом синтеза сополимеров представляется метод контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP). Это универсальный метод синтеза привитых полимеров, применимый для широкого круга мономеров. В большинстве случаев он реализуется в гомофазных условиях в среде диметилформамида (ДМФА), классического растворителя сополимеризации ATRP. Следует отметить, что хитозан с молекулярной массой выше 10 000 не растворяется в полярных средах, поэтому проведение гомофазного синтеза сополимеров на основе высокомолекулярного хитозана, становится невозможным. Ранее авторами был осуществлен синтез сополимеров хитозана с применением метода ATRP в гетерофазных условиях [5]. Данные элементного анализа и метода ИК-спектроскопии позволили утверждать, что присоединение 2-бромизобутирил бромид к хитозану идет по аминогруппе. Настоящая работа является продолжением исследований по синтезу сополимеров хитозана с катионными омономерами. Особое внимание уделено первой стадии синтеза – получению макроинициатора

и его очистке от непрореагировавшего 2-бром-изобутирил бромида. Как показывают данные табл. 2, реальные значения степени ацилирова-

ния хитозана составляют всего 7–12 %, в то время как без стадии очистки этот показатель равен 75–85 %.

Таблица 2

Данные по степени ацилирования хитозана в зависимости от проведения стадии очистки

Образец макроинициатора на основе хитозана (Cs-Br)	Степень ацилирования хитозана, %	
	со стадией очистки макроинициатора	без стадии очистки макроинициатора[5]
Cs-LMW-Br	7,45	84,5
Cs-HMW-Br	12,44	75,1

Установление реальной степени ацилирования хитозана позволило количественно оценить прививку N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в сополимере. Данные элементного анализа сополимеров, полученных в двух разных растворителях (табл. 1) представлены в табл. 3 и 4. Во-первых, результаты энергодисперсионного микроанализа подтверждают успешное ацилирование хитозана 2-бром-изобутирилбромидом. В спектре про-

дукта реакции появляются сигналы атомов брома. Во-вторых, в спектре сополимера появляются сигналы атомов серы, входящей в структуру прививаемого полимера, что свидетельствует о получении сополимера хитозана с триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфатом. Наличие в спектре сигналов атомов меди и завышенное содержание азота может быть объяснено примесями каталитического комплекса в полученном сополимере.

Таблица 3

Элементный состав исходного хитозана Cs - LMW, макроинициатора на его основе и сополимера

Образец Cs - LMW	Хитозан	Макроинициатор	Сополимер	
			1.1	1.2
C, %	58,9	60,3	50,8	46,1
N, %	8,6	5,8	5,4	8,7
O, %	32,5	30,6	32,3	33,1
Br, %	-	3,3	1,3	2,5
S, %	-	-	5,2	7,7
Cu, %	-	-	5,1	1,9

Таблица 4

Элементный состав хитозана Cs - HMW, макроинициатора на его основе и сополимера

Образец Cs - HMW	Хитозан	Макроинициатор	Сополимер	
			2.1	2.2
C, %	57,2	50,5	44,9	47,1
N, %	8,3	8,1	11,0	7,0
O, %	34,4	38,6	38,1	30,6
Br, %	-	2,8	1,6	0,2
S, %	-	-	3,4	15,1
Cu, %	-	-	0,9	0,05

По данным, представленным в табл. 3 и 4 видно, что соотношение серы к бром в образцах сополимеров хитозана, полученных в воде и ДМФА, различно. Так, в среде ДМФА на од-

но элементарное звено хитозана, содержащее функциональный остаток инициатора, приходится примерно 2–4 мономерных звена триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсуль-

фата, а в воде количество привитых звеньев возрастает до 75. При этом выход сополимеров, определенный гравиметрически, во всех случаях не превышает 40 %, что обусловлено нерастворимостью хитозана в среде проведения реакции и затрудненном доступе мономера к активным центрам полимеризации.

Основной задачей исследования кинетики набухания полимеров в жидкостях является определение времени установления равновесия в полимере при его переносе из одной фазы в другую. Как правило, набухание протекает в несколько этапов. На первом этапе происходит диффузия молекул воды в молекулы полимера и сольватация полярных групп. На втором этапе происходит перемещение самих макромолекул, и они приобретают способность диффундировать в среду. В системе образуются фазы более концентрированного и разбавленного по полимеру раствора. В результате возникающего явления осмоса растворителя значительно увеличивается объем набухшего поли-

мера. Через некоторый промежуток времени, определяемый диффузией больших полимерных молекул, концентрация в растворе может выровняться, что характеризует наступление равновесия. Но иногда равновесие не может быть достигнуто и набухание в этом случае перестает зависеть от времени контакта полимера с растворителем. Проблемы, возникающие при описании набухания в воде и водных растворах, связаны, в основном, с двумя причинами. Первая это разнообразие форм зависимостей, наблюдаемых в экспериментах, и возникающие в связи с этим трудности их системного описания, а вторая - большое количество параметров, влияющих на кинетику набухания полимеров [6].

Авторами была изучена кинетика набухания исходных образцов хитозана CsLMW и CsHMW и сополимеров, полученных в ДМФА (сополимеры 1.1 и 2.1) и в воде (сополимеры 1.2 и 2.2). На рис. 3, 4 представлены результаты таких исследований.

Рис. 3. Кинетическая зависимость степени набухания для образцов CsLMW:
1 – исходный хитозан, 2 – сополимер 1.2, 3 – сополимер 1.1

Анализ кинетики водонабухания сополимеров показал, что вид кривых (рис. 3, 4) соответствует типичным кривым ограниченного набухания, т. е. макромолекулы полимера поглощают жидкость, но сами при этом практически не растворяются. Время достижения макси-

мальной (равновесной) степени набухания соответствует времени, которое необходимо для установления такого равновесия. Для изученных образцов видно, что сополимеры хитозана имеют более высокие значения степени набухания по сравнению с исходным (немодифици-

Рис. 4. Кинетическая зависимость степени набухания для образцов на основе CsHMW:
1 – исходный хитозан, 2 – сополимер 2.1, 3 – сополимер 2.2

рованным) хитозаном. Максимальная степень набухания сополимера 1.1 (рис. 3) достигается за 144 часа (6 дней) и при увеличении времени набухания до 270 часов (13 дней) ее значение не изменяется, а после незначительно уменьшаются, это может говорить о том, что происходит разрушение (растворение) образца. Для сополимера 1.2 равновесное значение степени набухания достигается дольше, 150 часов (6 дней), и надо заметить, что при увеличении времени набухания до 336 ч (14 дней) это значение остается постоянным. При изучении более высокомолекулярных образцов хитозана CsHMW

(рис. 4) наблюдается пониженная способность к набуханию. Степень набухания достигает 70–90 % для сополимеров 2.1. и 2.2, при этом время достижения максимального значения составляет 24 часа и нахождение образца в воде до 300 часов не приводит к изменению его массы. Таким образом, сополимер, который был получен на основе низкомолекулярного хитозана CsLMW проявляет более активные водонабухающие свойства, чем сополимер, полученный в таких же условиях, но на основе высокомолекулярного хитозана CsHMW.

Рис. 5. Кинетическая зависимость степени набухания для сополимеров хитозана CsLMW и CsHMW (полученных в среде ДМФА):
1 – сополимер 1.1; 2 – сополимер 2.1

Рис. 6. Кинетическая зависимость степени набухания для образцов сополимеров CsLMW и CsHMW (полученных в среде воды): 1 – сополимер 1.2; 2 – сополимер 2.2

Надо заметить, что условия получения сополимеров не оказывают заметного влияния на их степень набухания. На рис. 5 и 6 приведены такие зависимости для сополимеров, синтезированных в среде воды и ДМФА. Как видно из рисунков, характер изменения степени набухания во времени схожий: при увеличении молекулярной массы хитозана значение его равновесной степени набухания увеличивается в 2–3 раза.

Таким образом, в работе предложен новый подход к синтезу сополимеров хитозана с триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфатом методом контролируемой радикальной полимеризации, проводимой в две стадии в гетерофазных условиях. Установлена возможность использования воды в качестве растворителя на второй стадии. Синтезированные образцы сополимеров хитозана обладают ограниченной водонабухающей способностью, в 1,5–6 раз превышающую таковую для исходного хитозана. Результаты, представленные в работе позволяют разработать научно-обоснованный подход к синтезу сополимеров хитозана для их перспективного применения в качестве функционального компонента для регулирования водонабухающих свойств эластомеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Crini, G. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent

literature/ G. Crini, P.-M. Badot// Progress in Polymer Science. – 2008. – Vol. 33. – P. 399.

2. Гришин, Д. Ф. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами: учеб. пособие / Д. Ф. Гришин, И. Д. Гришин. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет, 2010. – 48 с.

3. Лопатина, С. С. Эффективность применения хитозана в водонабухающих резинах / С. С. Лопатина, М. А. Ваниев, Д. А. Нилидин, О. И. Тужигов, Е. Б. Чернышова, В. М. Ярцева // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (214) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – С. 123–127.

4. Гамзазаде, А. И. Исследование гидродинамических свойств растворов хитозана / А. И. Гамзазаде, В. М. Шлимак, А. М. Склиар, Э. В. Штыкова, С. А. Павлова, С. В. Рогожин // Acta Polymerica. – 1985. – V.36, № 8. – P. 420–424.

5. Дрябина, С. С. Synthesis of water-soluble grafted chitosan copolymers by atom transfer radical polymerization / С. С. Дрябина, К. М. Фотина, Ю. В. Шулевиц, В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Polymer Bulletin. – 2020. – Vol. 77, Issue 3. – P. 1541–1554.

6. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T. et al. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte// React. and Funct. Polym., 1991.- Vol. 41.- P. 213-225.

REFERENCES

1. Crini, G. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. / G. Crini, P.-M. Badot // Progress in Polymer Science. – 2008. – Vol. 33. – P. 399.

2. Grishin D.F. Sovremennye metody kontrolliruemoi radikalnoy polimerizazii dlya polucheniya novikh materialov s zadannyimi svoistvami : Ucheb. posobie / D.F. Grishin, I.D. Grishin. – Nizniy Novgorod: Nizhegorodskiy gosuniversitet, 2010. – 48 P.

3. Lopatina S.S. Effektivnost primineniya chitosana v vodonabuckhauchih resinah // S.S. Lopatina, M.A. Vaniev, D.A. Nilidin, O.I. Tushikov, E.B. Chernyishova, V.M. Yarzeva// Izvestiya VolgGTU. - 2018. - №4 (214). - P. 123-127.

4. Gamzazade A.I. Issledovanie gidrodynamiceskikh svoystv rastvorov hitozana / Gamzazade A.I., Shlimak V.M., Sklyar A.M., SHtykova E.V., Pavlova S.A., Rogozhin S.V. // Acta Polymerica, 1985.- V.36, №8.- R.420-424.

5. Dryabina S. S. Synthesis of water-soluble grafted chitosan copolymers by atom transfer radical polymerization / S.S. Dryabina, K.M.Fotina, Yu.V.Shulevich, V.V. Klimov, E. V. Bryuzgin, A.V.Navrotskii, I.A.Novakov // PolymerBulletin. - 2020. - Vol. 77, Issue 3. – P. 1541-1554.

6. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T. et al. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte// React. &Funct. Polym., 1991.- Vol. 41.- P. 213-225.

A. D. Moroz, S. S. Dryabina, M. A. Vaniev, Zh. N. Malysheva, I. A. Novakov

PREPARATION OF CHITOSAN GRAFT COPOLYMERS AND STUDY OF THEIR WATER-SWELLING PROPERTIES

Volgograd State Technical University

Abstract. In this work, graft copolymers of chitosan with trimethylmethacryloxyethylammonium methyl sulfate were synthesized by the method of controlled radical polymerization, and it was found that replacing the dimethylformamide aprotic solvent with water increases the degree of grafting. With the aim of the possible use of chitosan copolymers as a functional component for regulating the water-swelling properties of elastomers, the kinetics of swelling of the samples was investigated. An increase in the degree of swelling of the copolymers in comparison with the initial chitosan was revealed, and the influence of the molecular weight and the conditions of their synthesis was established.

Keywords. Chitosan, modified chitosan, controlled radical polymerization, degree of swelling, water-swellaable elastomers