

УДК 541.64:547(29+995):539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТОЗАНА С ТВЕРДЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ<sup>1</sup>

© 1997 г. С. З. Роговина\*, Г. А. Вихорева\*\*, Т. А. Акопова\*\*\*,  
И. Н. Горбачева\*\*, С. Н. Зеленецкий\*\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

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

\*\*\*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 19.12.96 г.  
Принята в печать 21.01.97 г.

Изучено взаимодействие хитозана со стеариновой, щавелевой, малоновой и янтарной кислотами в твердой фазе при наложении сдвиговых деформаций. В этих условиях образуются соответствующие производные хитозана. На основании данных элементного анализа, потенциометрического titрования и ИК-спектроскопии обсуждены возможные механизмы реакции.

### ВВЕДЕНИЕ

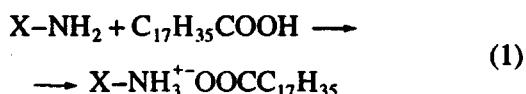
Исследование взаимодействия хитозана с различными органическими кислотами является продолжением работ по изучению модификации хитозана в твердой фазе при наложении сдвиговых деформаций. Модификация полисахаридов в указанных условиях в отсутствие растворителя, описанная ранее [1, 2], позволяет исключить стадию регенерации растворителя. Это в значительной степени способствует улучшению экологии окружающей среды, а сокращение расхода реагентов из-за повышения концентрации реагирующих соединений упрощает стадию выделения целевого продукта.

В настоящей работе были изучены твердофазные реакции хитозана с высшей жирной кислотой (стеариновая) и двухосновными карбоновыми кислотами (щавелевая, малоновая и янтарная).

Продукты взаимодействия хитозана с высшими жирными кислотами, сочетающие свойства полимерных веществ (пленко-, волокнообразующие, загущающие и т.д.) и ПАВ, могут представить интерес как амфи菲尔ные материалы для приготовления твердых и гидрогелевых мембран с широким спектром селективности. Также актуальной является задача модификации хитозана липофильными соединениями с целью повыше-

ния его поверхностной активности и способности не только загущать, но и стабилизировать пищевые и косметические композиции, содержащие масла и жиры. Такую модификацию хитозана можно осуществить путем ионного или ковалентного присоединения к нему веществ, содержащих алкильные заместители. Известные из литературы методы модификации хитозана [3, 4] предусматривают его обработку ПАВ традиционными жидкофазным или супензионным методами. В то же время отсутствие общего растворителя для хитозана и высших жирных кислот обуславливает целесообразность осуществления их твердофазного взаимодействия в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций.

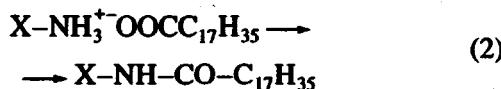
Предположительно взаимодействие хитозана (X) с карбоновой кислотой, в частности со стеариновой протекает по схеме



и приводит к образованию стеариновокислого хитозана. Не исключено, однако, что в условиях сдвиговых деформаций при повышенных температурах может происходить дегидратация образующихся солевых связей и образование амидных

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09542).

связей между макромолекулами хитозана и остатками стеариновой кислоты [5]



Таким образом, получаемые продукты принципиально могут содержать алкильные группы, присоединенные как солевые, так и ковалентными связями (уравнения (1) и (2) соответственно).

При изучении особенностей взаимодействия хитозана в указанных условиях с твердыми дикарбоновыми кислотами следовало учитывать тот факт, что эти соединения могут присоединяться к макромолекулам хитозана как одной, так и двумя функциональными группами. Поэтому можно ожидать, что получаемые продукты будут обладать сложным строением, в том числе включать в себя ионогенные группы кислотного (карбоксильные) и основного (аминогруппы) типов, а также спирки. При этом механизм реакции, строение и свойства образующихся продуктов, вероятно, должны существенно зависеть от длины алкильной цепочки дикарбоновой кислоты и кислотности ее карбоксильных групп.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил хитозан панцирь краба со степенью дезацетилирования 0.85, вязкостью 350 сП, содержанием золы 0.16%, не растворимых примесей 0.15% и влажностью 10%. Стеариновую, щавелевую, малоновую и янтарную кислоты квалификации х. ч. использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Характеристики продуктов твердофазного взаимодействия хитозана с карбоновыми кислотами

Образец, №	Кислота	Температура, °C	Хитозан : реагент, осново-моль/моль	Грамм-атомное соотношение C : N	СЗ* по данным		Растворимость в 0.1 M HCl, %
					элементного анализа	тигрования	
1	Стеариновая	25	1 : 1.5	10.74	0.16	0.16	83
2		50	1 : 1.5	11.29	0.22	0.22	68
3	Щавелевая	25	1 : 1.5	7.82	0.42	0.34	98
4		50	1 : 1.5	7.85	0.43	0.23	94
5	Малоновая	100	1 : 0.5	7.62	0.22	0.22	98
6		50	1 : 1.0	7.57	0.20	0.20	96
7		50	1 : 1.5	8.22	0.40	0.36	94
8		100	1 : 1.5	8.42	0.46	0.33	74
9	Янтарная	50	1 : 1.5	7.33	0.10	0.05	60
10		100	1 : 1.0	7.33	0.10	0.05	50
11		100	1 : 1.5	7.47	0.13	0.12	40

\* Рассчитана с учетом того, что в исходном хитозане 90% мономерных звеньев содержат азотсодержащие заместители.

взаимодействия хитозана с карбоновыми кислотами, осуществляемого в условиях сдвиговых деформаций при различных температуре и соотношениях реагентов. Как видно, СЗ полученных стеаратов хитозана составляет 0.16–0.22, при этом она возрастает при повышении температуры реакции. Закономерно, что СЗ растворимой в разбавленных кислотах фракции образца 2 ниже (0.05), по сравнению с нерастворимой (0.33), так как это наименее модифицированный хитозан.

На рис. 1 приведены кривые титрования стеариновой кислоты (кривая 1) и стеарата хитозана (кривая 2) в виде суспензий в разбавленном растворе HCl. Сама стеариновая кислота практически не титруется в условиях проведения анализа. В связи с этим наблюдаемый на кривой титрования стеарата хитозана участок II следует отнести к титрованию аминогрупп хитозана, свободных (солянокислых при титровании суспензии продукта в соляной кислоте) и ионносвязанных с остатками стеариновой кислоты (стеаринокислых), поскольку ковалентносвязанные остатки не могут быть оттитрованы. Общее количество оттитрованных аминогрупп в стеарате хитозана (образец 2) составляет 3.8 ммоль/г, что с учетом их содержания в исходном хитозане (5.2 ммоль/г) соответствует СЗ, равной 0.22.

Величина СЗ, рассчитанная по данным титрования и элементного анализа, должна быть отнесена соответственно к ионноприсоединенным остаткам и к сумме ионно- и ковалентноприсоединенных остатков стеариновой кислоты. Поэтому можно сделать вывод о том, что присоединение стеариновой кислоты к хитозану в выбранных условиях проведения реакции происходит только по ионному механизму.

Строение синтезированных продуктов изучено также методом ИК-спектроскопии. Была предпринята попытка полуколичественного анализа ИК-спектров с использованием метода базовой линии и внутреннего стандарта [6, 7], в каче-

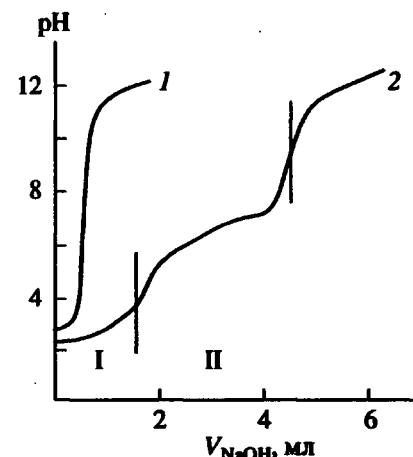


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования суспензий стеариновой кислоты (1) и стеарата хитозана (2) в растворе HCl.

стве которого выбрана полоса поглощения связей C—O—C с максимумом при  $1070\text{ см}^{-1}$  (табл. 2). Кроме того, для ряда модифицированных образцов записывали спектр против исходного хитозана в луче сравнения. Согласно полученным данным, в ИК-спектрах образца 2 взаимодействия хитозана со стеариновой кислотой (рис. 2, кривые 3 и 4) в отличие от спектра исходного хитозана (кривая 2) наблюдается увеличение поглощения в интервале волновых чисел  $3000\text{--}2500$  и  $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  и появление новых полос, например, при  $\sim 800\text{ см}^{-1}$ .

Полосы при  $2950$ ,  $2650$ ,  $1308$ ,  $929$  и  $760\text{ см}^{-1}$  в спектрах 3 и 4, присутствующие и в спектре стеариновой кислоты (кривая 1) и обусловленные колебаниями алкильных групп [8], подтверждают факт присоединения остатков стеариновой кислоты к хитозану. Одновременно отсутствие существенного изменения поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$  (нейонизованные группы COOH) и наличие широкой сложной полосы в спектре 3 в области  $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , разрешающейся в спектре 4 на

Таблица 2. Отношение оптических плотностей характеристических полос поглощения продуктов твердофазного взаимодействия хитозана с кислотами к внутреннему стандарту ( $D_{1070}, \text{ см}^{-1}$ )

Образец, №	$D_{2950}$	$D_{1720}$	$D_{1640}$	$D_{1550}$	$D_{1408}$	$D_{800\text{--}720}$
Исходный хитозан	0.51	0.07	0.33	0.44	0.43	0.17
1	0.97	0.08	0.45	0.42	0.52	0.26
2	0.99	0.09	0.55	0.46	0.55	0.43
4	0.50	0.38	0.81	0.92	0.67	0.18
7	0.60	0.33	0.71	0.85	0.51	0.19
8	0.69	0.56	0.82	0.92	0.61	0.20
9	0.64	0.16	0.52	0.55	0.48	0.22
11	0.66	0.25	0.57	0.82	0.58	0.24

Примечание. Номера образцов соответствуют табл. 1.

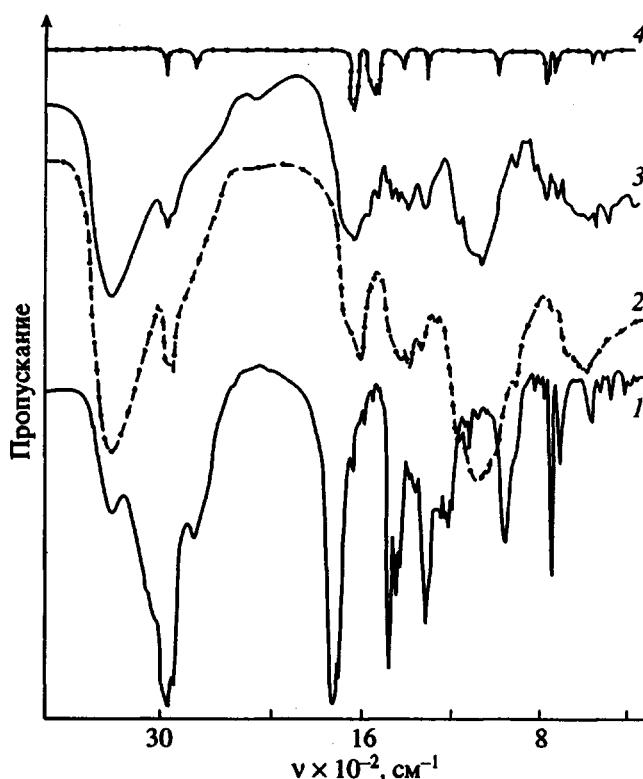


Рис. 2. ИК-спектры стеариновой кислоты (1), исходного хитозана (2), стеараты хитозана (образец 2) (3); 4 – стеарат хитозана против хитозана в луче сравнения.

ряд полос с максимумами при  $1640$ ,  $1540$  и  $1520$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями ионизованных карбоксильных и аминогрупп, свидетельствует о том, что присоединение идет именно по карбоксильным группам кислоты и аминогруппам хитозана с образованием между полимером и стеариновой кислотой солевых связей.

Однако полоса при  $1640$   $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена как к поглощению ионизованных карбоксильных групп с аминогруппой в качестве противоионов, так и к поглощению  $\text{C=O}$  Амид I [8,9]. Поэтому данные ИК-спектроскопии в отличие от сказанного выше не исключают возможности присоединения к хитозану остатков стеариновой кислоты и ковалентными амидными связями.

Гидрофобизация хитозана стеариновой кислотой подтверждается также частичной потерей растворимости продуктов их взаимодействия по сравнению с хитозаном в разбавленных кислотах. Так, растворимость образца 2 в 2%-ной уксусной кислоте составляет 40%, а в соляной – 68%. Можно было ожидать, что нерастворимая и, очевидно, наиболее гидрофобизированная фракция образца 2 будет растворяться в неводных растворителях. Однако оказалось, что эта фракция не растворяется и в таких органических растворителях

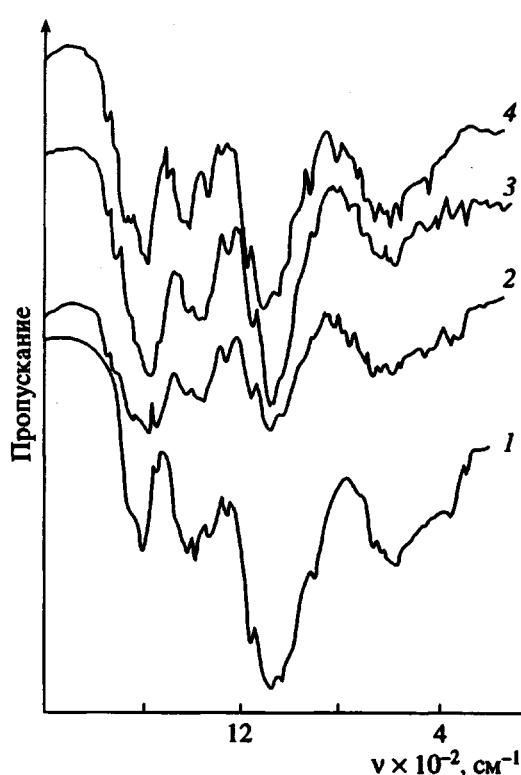


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров хитозана (1) и продуктов взаимодействия хитозана с щавелевой (2), малоновой (3) и янтарной кислотами (4).

как спирты, гексан, хлороформ, ацетон. По-видимому, полученное гидрофобизированное производное хитозана характеризуется гидрофильно-липофильным балансом, который не позволяет ему полностью растворяться в водных кислых средах, но одновременно еще не придает ему способности растворяться в органических растворителях.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность присоединения к хитозану высшей жирной кислоты преимущественно по ионному механизму при проведении реакции практически в отсутствие жидкой среды под воздействием высокого давления и сдвиговых напряжений.

Растворимая фракция такого продукта может представлять интерес как эффективный стабилизатор пен и эмульсий, поскольку введение алкильных заместителей в полимерные молекулы существенно повышает их поверхностную активность. Нерастворимые высокогидрофобизированные производные могут быть использованы как селективные сорбенты, например, для сорбции аминокислот или белков с высоким содержанием гидрофобных групп.

Было также исследовано влияние воздействия давления и сдвигового напряжения на твердые смеси хитозана с первыми членами гомологического ряда дикарбоновых кислот (щавелевой, малоновой и янтарной) в интервале 25–100°C. Исходные вещества в указанном температурном интервале в обычных условиях не взаимодействуют и не претерпевают никаких изменений.

В ИК-спектрах полученных продуктов наблюдаются интенсивные полосы поглощения неионизованных карбоксильных групп при 1760–1720 см<sup>-1</sup>, полосы Амид I и ионизованных карбоксильных групп – при 1640 и 1550 см<sup>-1</sup> (рис. 3), а в продуктах 5–11 и алкильных групп – при 720–700 см<sup>-1</sup>. Все это подтверждает факт присоединения к хитозану остатков карбоновых кислот. Существенное повышение интенсивности в спектрах характеристических полос амидных групп и появление полос поглощения ионизованных карбоксильных и аминогрупп позволяет предполагать, что присоединение осуществляется как ионными, так и ковалентными связями.

Сравнительный анализ ИК-спектров синтезированных продуктов (табл. 2) показывает, что с увеличением избытка реагента и температуры количество присоединяемых заместителей увеличивается. Это подтверждается данными табл. 1. Более сильная щавелевая кислота более реакционноспособна, что видно при сравнении образцов 4, 7, 9. Степень полезного использования наиболее слабой кислоты (янтарной) не превышает 10%, причем СЗ получаемых в данном случае производных хитозана практически не зависит от условий проведения твердофазной реакции.

СЗ по данным потенциометрического титрования суспензий продуктов взаимодействия хитозана с двухосновными кислотами в разбавленном растворе HCl была рассчитана с учетом степени нейтрализации соответствующих кислот при величине pH 4, соответствующей началу титрования протонированных аминогрупп хитозана.

Из сравнительного анализа данных потенциометрического титрования и элементного анализа можно сделать вывод о том, что при существенном избытке реагента присоединение идет по смешанному механизму, но преимущественно солевыми связями. Так, в продукте взаимодействия хитозана с малоновой кислотой (табл. 1, образец 8, СЗ = 0,46, что в пересчете на 100 мономерных звеньев хитозана соответствует присоединению 46 молекул кислоты) 33 молекулы присоединены

ионными связями, а 13 молекул – ковалентными; при этом баланс по отиттированным аминогруппам хитозана показывает наличие двух сшивок амидными связями. Частичная потеря образцами растворимости в кислых водных средах свидетельствует, по-видимому, о наличии межмолекулярных сшивок. Значительное снижение растворимости продуктов сукцинирования хитозана связано, очевидно, с большей длиной цепочки янтарной кислоты и, как следствие, с увеличением вероятности как межмолекулярного, так и внутримолекулярного сшивания.

Таким образом, на основании полученных данных, можно сделать вывод о том, что при проведении реакции в твердой фазе в условиях сдвиговых деформаций возможно присоединение к хитозану дикарбоновых кислот по смешанному механизму.

Частично сшитые производные хитозана могут быть использованы в качестве носителей для различных видов хроматографии и для иммобилизации биомолекул [10]. В дальнейшем целесообразно провести более детальное изучение свойств полученных продуктов с учетом предлагаемых областей практического применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговина С.З., Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1255.
2. Роговина С.З., Акопова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 599.
3. Wei Y.C., Hudson S.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 16. P. 4151.
4. Desbrieres J., Rinaudo M., Chitchevola L. // Abstrs II Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St.-Petersburg, 1996. O-13.
5. Базы М.Р., Вихорева Г.А., Гальбрах Л.С. // Хим. волокна. 1990. № 5. С. 5.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
7. Методы исследования в текстильной химии / Под ред. Кричевского Г.Е. М.: Легпромбытиздат, 1993.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
9. Вихорева Г.А., Гальбрах Л.С., Овсяян А.М., Панов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1003.
10. Muzarelli R.A.A. Chitin. Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, 1977. P. 207.

## A Study of the Reaction between Chitosan and Solid Organic Acids under Shear Strain

C. Z. Rogovina\*, G. A. Vikhoreva\*\*, T. A. Akopova\*\*\*, I. N. Gorbacheva\*\*, and S. N. Zelenetskii\*\*\*

\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\* im. Kosygina Moscow Academy of the Textile Industry,  
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 117918 Russia

\*\*\* Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Abstract**—The reaction of chitosan with stearic, oxalic, malonic, and succinic acids was studied under shear strain. It was shown that the corresponding derivatives of chitosan are formed under these conditions. On the basis of the data of elemental analysis, potentiometric titration, and IR spectroscopy the possible mechanisms of the studied reactions are considered.