

УДК 541.64.539.3:547(458.81+995.12)

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-ХИТОЗАНОВЫХ СМЕСЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ¹

© 2000 г. С. З. Роговина*, Т. А. Акопова**, Г. А. Вихорева***,
И. Н. Горбачева***, С. Н. Зеленецкий**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

***Московский Государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина
117918 Москва, Малая Калужская ул., 1

Поступила в редакцию 20.01.2000 г.
Принята в печать 30.03.2000 г.

Изучен механизм образования смесей целлюлозы с хитозаном в присутствии фталевого и янтарного ангидридов и диэпоксида как сшивающих реагентов. Установлено, что сшивающие реагенты взаимодействуют преимущественно с амоногруппами хитозана, образуя трехмерную структуру – каркас, внутри которого расположены макромолекулы целлюлозы, частично связанные с ним сшивающими агентами. Образование указанных структур приводит к потере растворимости получаемых целлюлозно-хитозановых композиций в кислых и щелочных водных средах.

ВВЕДЕНИЕ

Расширение возможных областей применения природных полисахаридов, их производных и композиций на их основе, с одной стороны, и поиск новых путей их получения, с другой, обуславливает актуальность исследований твердофазной модификации целлюлозы и хитозана. Одной из перспективных областей применения хитозана является использование его в качестве сорбентов и флокулянтов биологически активных веществ, трансуранных элементов, тяжелых металлов и т.д. С учетом природных свойств целлюлозы и хитозана, а также использования соответствующих сшивающих реагентов может быть создан ряд уникальных по своим свойствам композиций, имеющих широкое применение в экологически чистых и безопасных био- и сельхозтехнологиях. Одними из таких материалов являются продукты взаимодействия хитозана с карбоксилсодержащими соединениями (дикарбоновыми кислотами и их ангидридами). Образование указанных материалов в условиях совместного воздействия высокого давления и

сдвиговых деформаций было изучено в работах [1, 2]. Твердофазное модифицирование в присутствии сшивающих агентов целлюлозно-хитозановых смесей, обладающих высокой однородностью и сочетающих в себе уникальные свойства хитозана с доступностью целлюлозы, также представляет большой научный и практический интерес.

В данной работе было исследовано получение в условиях сдвиговых деформаций композиций целлюлоза–хитозан в присутствии фталевого и янтарного ангидридов и диглицидилового эфира олигоэтиленоксида (ДЭО), способных взаимодействовать с функциональными группами целлюлозы и хитозана. Наличие химического взаимодействия между этими полисахаридами в присутствии сшивающих реагентов и образование трехмерной сетки должно способствовать увеличению стабильности сорбентов в различных средах, а также сорбционной и флокуляционной активности полученной таким образом полимерной композиции.

Согласно литературным данным [3], гидрокси-пропиленоксидные производные хитозана могут найти также применение в качестве лечебных лаков.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33364).

Таблица 1. Характеристики продуктов взаимодействия эквимольных смесей целлюлозы и хитозана с ангидридами дикарбоновых кислот

Образец*, №	Условия получения		Грамм-атомное соотношение		СЗ, рассчитанная по соотношению С : N _{общ}		Растворимость в 0.1 М HCl, %
	ангидрид**, мас. %	температура, °C	C : N _{общ}	N _{ам} : N _{общ}	NH ₂ -группам		
1	0	25	12.63	0.92	0	0	50
2	10	100	12.63	0.92	0	0	50
3	10	150	13.51	0.85	0.04	0.06	40
4	5	25	13.50	0.86	0.04	0.05	35
5	10	25	13.83	—	0.06	—	40
6	10	25	14.53	0.76	0.10	0.15	30
7	5	25	13.35	0.83	0.06	0.08	35
8	5	25	13.46	—	0.075	—	30
9	10	25	14.27	0.68	0.17	0.22	20

* Образцы 1–3 получены в смесителе Брабендора, образцы 4–9 – на наковальнях Бриджмена при давлении 1 (образцы 5 и 7) и 2 ГПа (образцы 4, 6, 8, 9).

** Образцы 2–6 модифицированы фталевым ангидридом, образцы 7–9 – янтарным ангидридом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошковую целлюлозу с $M = 1.1 \times 10^5$ и хитозан из панцирей краба со степенью дезацетилирования 0.87 и $M = 4.4 \times 10^5$. Содержание золы в исходных полисахаридах не превышало 0.15%, влажность 9.5%. Сшивающими агентами служили фталевый и янтарный ангидриды квалификации х.ч., а также диглицидиловый эфир олигоэтиленоксида марки 522-2-100, состав которого может быть выражен формулой



Взаимодействие смеси целлюлоза–хитозан с фталевым и янтарным ангидридами, а также ДЭО с целлюлозой, хитозаном и их смесью, взятой в эквимольном соотношении, проводили в условиях сдвиговых деформаций на аппаратуре трех типов – смесителе Брабендора при 100–150°C, двухшнековом экструдере при 70–85°C и наковальнях Бриджмена при 25°C и давлении 1 и 2 ГПа (угол поворота 200°). Полученные продукты изучали методами элементного анализа на анализаторе EA-1108 ("Carlo Erba"), потенциометрического титрования на титрометре RTS-622 ("Radiometer"), ИК-спектроскопии, используя спектрофотометр "Specord M-80" ("Carl Zeiss"). Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Отнесение полос поглощения проводили в соответствии с работой [4]. Со-

держание азота в первичных аминогруппах N_{ам} определяли методом дезаминирования по Ван-Слайку. Продукты твердофазной модификации смесей характеризовали по СЗ, которую рассчитывали по грамм-атомному соотношению углерода и общего азота (C : N_{общ}) как количество молей реагента, приходящееся на 1 моло-моль полисахаридов. По отношению N_{ам} : N_{общ} находили СЗ по аминогруппам хитозана, т.е. определяли количество молей прореагировавших аминогрупп, приходящееся на моло-моль полисахаридов. Сопоставление двух величин СЗ позволяет косвенно оценить реакционную способность гидроксильных и аминогрупп, а также эффективность ангидридов и ДЭО как бифункциональных сшивающих реагентов и степень сшивки хитозана по аминогруппам. Продукты характеризовали также по растворимости в традиционных для исходных полисахаридов растворителях – 0.1 М HCl для хитозана и медно-аммиачном комплексе для целлюлозы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены условия получения смесей целлюлоза–хитозан–фталевый ангидрид и целлюлоза–хитозан–янтарный ангидрид при соотношении полисахаридов 1 : 1 и представлены характеристики образующихся продуктов. Как видно, в смесителе Брабендора только при проведении процесса при 150°C уменьшается количество

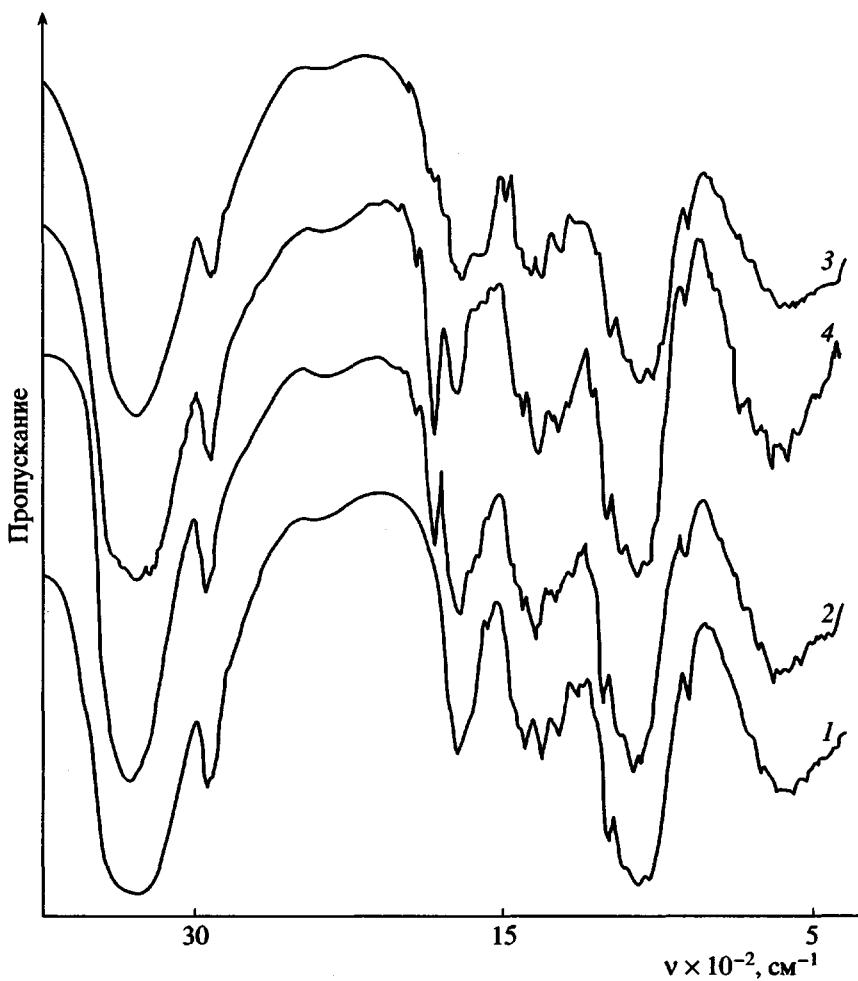


Рис. 1. ИК-спектры эквимольной смеси целлюлоза–хитозан (1), продуктов взаимодействия смеси с фталевым (2) и янтарным (3) ангидридами (образцы 3 и 9 соответственно) и нерастворимой фракции продукта взаимодействия целлюлозно–хитозановой смеси с фталевым ангидридом (4).

свободных аминогрупп и возрастает на 10% содержание не растворимой в 0.1 М HCl фракции (образец 3). Снижение растворимости продуктов связано, очевидно, с протеканием межмолекулярного и внутримолекулярного сшивания полисахаридов. При переходе к наковальням Бриджмена растворимость получаемых продуктов снижается на 20–30%, при этом существенно повышается суммарная СЗ (образцы 6, 9) и в еще большей степени СЗ по аминогруппам. Последнее подтверждает факт преимущественной сшивки хитозана именно по этим группам. Вместе с тем наличие в полученных продуктах не растворимых ни в 0.1 М HCl, ни в медно-аммиачном комплексе фракций свидетельствует о том, что в процессе твердофазной модификации не исключено межмолекулярное сшивание ангидридами или образование взаимопроникающих сеток из макромолекул целлюлозы и хитозана. Повышению степени сшивки полисахаридов в наковальнях Бриджмена способствует уве-

личение содержания ангидрида в реакционной смеси (образцы 4, 6 и 8, 9) и действующего давления (образцы 5, 6 и 7, 8). При этом эффективность использования ангидридов как спивающих реагентов достигает 60% (образцы 6 и 9).

Сравнительный анализ ИК-спектров полученных смесей (рис. 1) показал, что в их спектрах увеличиваются интенсивность поглощения метиленовых групп ($2900, 1480\text{--}1440\text{ см}^{-1}$), амидных групп ($1620, 1570\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и появляются полосы поглощения карбоксильных групп (1740 см^{-1}). При использовании в качестве модифицирующего реагента фталевого ангидрида в спектрах продуктов появляются полосы поглощения, характерные для бензольного кольца ($1680, 1600, 1540\text{--}1450\text{ см}^{-1}$) (кривая 2). Спектры нерастворимых фракций (кривая 4) указывают на повышенное содержание в них метиленовых и карбоксильных групп, а также бензольных колец. Это свидетель-

Таблица 2. Характеристики продуктов твердофазной модификации в экструдере целлюлозы, хитозана и их эквимассовой смеси диглицидиловым эфиrom олигоэтиленоксида

Продукт	Грамм-атомное соотношение		СЗ, рассчитанная по		Растворимость, %	
	C : N _{общ}	N _{ам} : N _{общ}	соотношению C : N _{общ}	NH ₂ -группам	0.1 M HCl	медно-аммиачный комплекс
Целлюлоза: ДЭО	44.56*	—	0.005	—	0	68
Фракция **	44.70*	—	0.01	—	0	0
Хитозан: ДЭО	7.60	0.83	0.04	0.07	5.5	—
Фракция ***	7.65	0.82	0.045	0.08	0	—
Хитозан : целлюлоза : ДЭО	14.36	0.86	0.03	0.05	0.5	32
Фракция ***	14.38	0.86	0.05	0.05	0	—

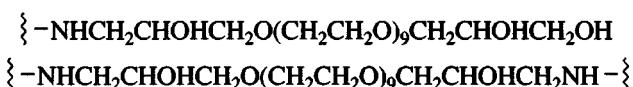
* Содержание углерода, мас. %.

** Не растворимая в медно-аммиачном комплексе.

*** Не растворимая в 0.1 M HCl.

ствует об образовании сшитых структур хитозана и целлюлозы в реакциях с выбранными модифицирующими агентами. В спектре продуктов реакций с янтарным ангидридом наблюдается относительно низкое поглощение непрореагировавших карбоксильных групп. Возможно, что в этой реакции в большей мере образуются циклические структуры, соединяющие различные звенья одной цепи хитозана или целлюлозы.

Исследование взаимодействия индивидуальных полисахаридов целлюлозы и хитозана, а также эквимассовых целлюлозно-хитозановых смесей с ДЭО в условиях сдвиговых деформаций проводили в экструдере при 70°C и содержании в реакционной смеси 15 мас. % ДЭО (~0.05 моль/моно-моль полисахаридов). Строение продуктов присоединения и сшивки хитозана ДЭО может быть представлено следующей схемой:



Расчет степени замещения полученных продуктов по данным элементного анализа и определения аминного азота по Ван-Слайку показал (табл. 2), что совместное воздействие высокого давления и сдвиговых деформаций на смеси хитозан-ДЭО, целлюлоза-ДЭО и целлюлоза-хитозан-ДЭО (как и в случае модификации фталевым и янтарным ангидридами) приводит к образованию продуктов, не растворимых в традиционных для исходных полисахаридов растворителях. Так,

продукт модификации хитозана практически полностью нерастворим в 0.1 M растворе HCl, содержит более 70% введенного в реакцию ДЭО и имеет почти вдвое большую по сравнению с суммарной степень замещения по аминогруппам. Все это свидетельствует о преимущественном взаимодействии реагента с аминогруппами хитозана и его эффективной сшивке. Целлюлоза, обработанная в аналогичных условиях, имеет значительно меньшую (на ~1 порядок) СЗ и теряет способность растворяться в медно-аммиачном комплексе лишь на 32%. Смесь хитозан-целлюлоза-ДЭО полностью теряет растворимость в кислой среде и частично в медно-аммиачном комплексе. Важно отметить, что в данном случае ДЭО взаимодействует преимущественно с аминогруппами хитозана и действует как сивающий реагент.

На рис. 2 приведены ИК-спектры продуктов твердофазного модификации хитозана, целлюлозы и их эквимассовой смеси ДЭО в условиях сдвиговых деформаций. Наиболее существенное отличие спектров полученных продуктов от спектров исходного хитозана состоит в уменьшении интенсивности поглощения групп NH₂ в области 1600 cm⁻¹ (кривая 3), а также в увеличении интенсивности полос поглощения в областях 1200–1000 cm⁻¹ (поглощение C–O–C) и 2890 cm⁻¹ (поглощение CH₂-групп). Все это подтверждает факт присоединения к хитозану олигоэтиленоксидных заместителей. Присоединение ДЭО к целлюлозе также подтверждается наличием характеристических для него полос в разностном спектре про-

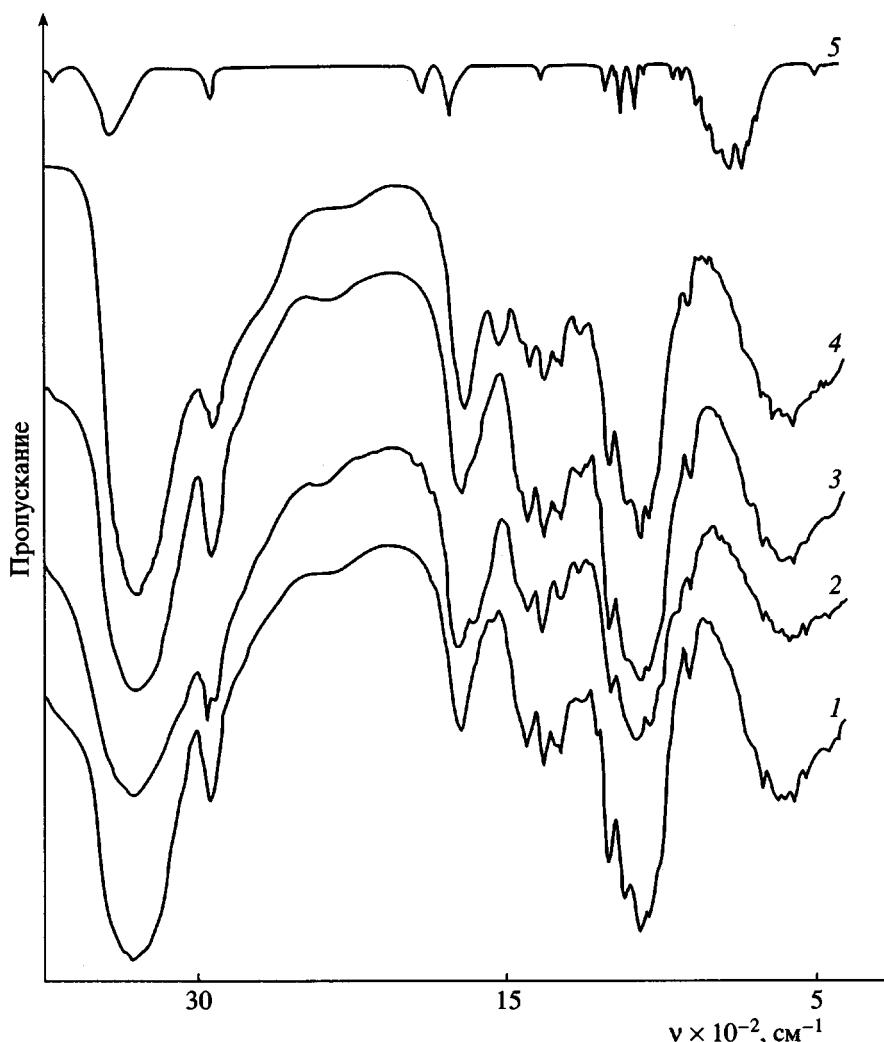


Рис. 2. ИК-спектры продуктов взаимодействия с диглицидиловым эфиром олигоэтиленоксида целлюлозы (1), хитозана (2), их эквимольной смеси (3) и нерастворимой фракции композиции целлюлоза–хитозан–ДЭО (4); 5 – разностный спектр продукта взаимодействия целлюлозы с ДЭО и исходной целлюлозы.

дукта взаимодействия и исходной целлюлозы (кривая 5). В модифицированной композиции хитозан–целлюлоза наблюдается увеличение плеча в области поглощения связанных OH- и NH₂-групп (~3140 см⁻¹) и рост интенсивности поглощения CH₂- и OH-групп при 2990 см⁻¹.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что введение даже небольшого количества олигоэтиленоксидных заместителей (СЗ = 0.03-0.04) в условиях твердофазной модификации в хитозан и его композиции с целлюлозой приводит к практически полной потере ими растворимости в кислых и щелочных водных средах. Этот факт можно объяснить образованием пространственных структур с большим количеством меж- и внутримолекулярных сшивок. Нерастворимые композиции хитозана с

целлюлозой представляют интерес как сорбенты с анионообменными и комплексообразующими свойствами, пригодные для сорбции кислых реагентов, металлов, аминокислот, белков и других соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговина С.З., Вихорева Г.А., Акопова Т.А., Горбачева И.Н., Зеленецкий С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 941.
2. Роговина С.З., Акопова Т.А., Вихорева Г.А., Горбачева И.Н., Зеленецкий С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1389.
3. Lang G., Wendel H., Konrad E. Pat. 3223423 DE. 1983.
4. Наканиси Е. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.

Preparation of Cellulose-Chitosan Mixtures under Shear Deformation in the Presence of Crosslinking Agents

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

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

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

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

Abstract—A mechanism of the formation of cellulose-chitosan mixtures in the presence of phthalic anhydride, succinic anhydride, and diepoxide as crosslinking agents was studied. It was established that the crosslinking agents react predominantly with the amino groups of chitosan to produce a three-dimensional structure (the skeleton), and the cellulose macromolecules are located within selektion are and partially bound with this skeleton by the crosslinks. It was shown that the formation of the aforementioned structures results in the insolubility of cellulose-chitosan compositions in acidic and alkaline aqueous media.