

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 2, с. 353–356

УДК 541.64:547.995.12

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА НА ХИТОЗАН

© 2001 г. Л. А. Смирнова, Ю. Д. Семчиков, Я. Г. Тихобаева, Н. В. Пастухова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 29.07.1999 г.

Принята в печать 09.02.2000 г.

В процессе привитой полимеризации метилакрилата на хитозан в водном растворе уксусной кислоты, инициируемой персульфатом аммония, степень прививки линейно растет с увеличением концентрации метилакрилата, а эффективность прививки практически не зависит от концентрации мономера и составляет ~82–85 %; скорость полимеризации возрастает с повышением содержания хитозана. Прививка гибкоцепного полимера на хитозан позволяет на порядок увеличить пластичность композиций, при эквимольном соотношении компонентов одновременно повышается и прочность композиции по сравнению с чистым хитозаном.

Хитозан – поли- β -(1 → 4)-2-амино-2-дезокси-D-глюкоза) – продукт деацетилирования природного полимера хитина, относящегося к классу полисахаридов и занимающего второе после целлюлозы место по распространенности. Этот полимер в силу комплекса его ценнейших свойств относят к числу наиболее перспективных полимеров XXI века [1]. На практике термин “хитозан” обычно используют в более широком смысле как название гаммы продуктов гидролиза хитина по ацетамидным группам; макромолекулы этого полимера содержат наряду с глюказаминными повторяющимися звеньями и оставшиеся непрогидролизованными глюказетамидные звенья. Физико-механические свойства материалов на основе хитозана существенно зависят от степени деацетилирования хитина [2, 3]. При степени деацетилирования >95% материалы обладают прочностью и эластичностью, однако достижение такой полноты гидролиза чрезвычайно трудоемкий процесс, требующий специальных технологических приемов [2]. Щелочной гидролиз хитина в обычных условиях приводит к степени деацетилирования 78–82%, что не обеспечивает высоких физико-механических показателей. Поэтому актуальна модификация хитозана путем создания композиций на его основе с синтетическими полимерами. Однако при этом возникают серьезные проблемы, связанные с совместимостью компонентов, что делает особо при-

влекательным прививку синтетических полимеров на хитозан. Число подобных работ до настоящего времени крайне невелико [4–8]. Настоящая работа посвящена выяснению принципиальных возможностей привитой сополимеризации акриловых эфиров на хитозан на примере метилакрилата (МА). Известно, что одним из существенных недостатков полисахаридов, к которым относится, в частности, хитозан, является крайне малая пластичность и эластичность. Можно было ожидать, что прививка на хитозан гибкоцепного полимера позволит улучшить соответствующие показатели. Известно, что кинетические особенности привитой полимеризации зависят от температуры процесса, концентрации инициатора и соотношения компонентов. Основными параметрами, характеризующими эффективность привитой сополимеризации применительно к изучаемой системе, являются конверсия МА; степень прививки, равная отношению количества привитого МА к количеству хитозана; эффективность прививки, равная отношению количества привитого МА к количеству исходного МА.

Результаты исследования привитой полимеризации представлены на рис. 1 и в таблице. Как видно из рис. 1а и таблицы, скорость процесса, эффективность и степень прививки сильно зависят от температуры. При 50°C полимеризация

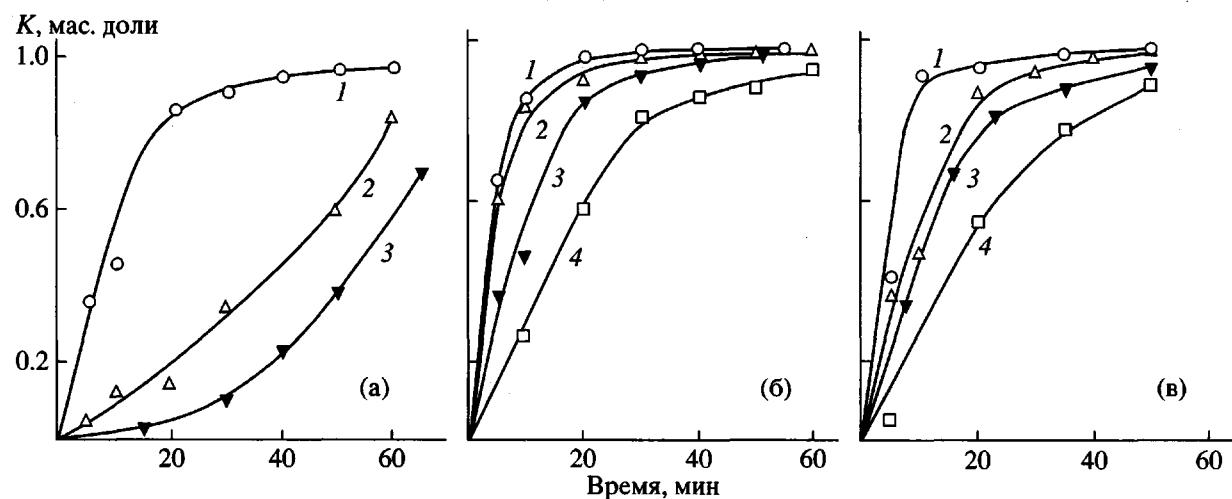


Рис. 1. Зависимость глубины превращения МА от продолжительности прививки. Концентрация хитозана в 1%-ном водном растворе уксусной кислоты 3 мас. %. а: $[MA] = 0.36$, $[\text{персульфат аммония}] = 1.275 \times 10^{-2}$ моль/л; $T = 50$ (1, 3) и 30°C (2); 3 – в отсутствие хитозана; б: $[MA] = 0.64$ (1), 0.50 (2), 0.36 (3) и 0.18 моль/л (4); $[\text{персульфат аммония}] = 1.275 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$; в: $[MA] = 0.36$ моль/л, $[\text{персульфат аммония}] \times 10^2 = 1.9$ (1), 1.27 (2), 0.5 (3), 0.12 моль/л (4); $T = 50^\circ\text{C}$.

практически полностью завершается в течение 50 мин, тогда как при 30°C предельная конверсия не превышает 60%; соответственно начальная скорость полимеризации при 50°C в 9 раз выше, чем при 30°C . В связи с этим все дальнейшие опыты проводили при 50°C . Здесь же представлены данные по гомополимеризации МА при 50°C в отсутствие хитозана при прочих равных условиях (кривая 3). Скорость полимеризации МА в последнем случае неизмеримо меньше. Возможно два объяснения данного явления. Известно, что персульфат аммония и амины являются широко используемыми компонентами окислительно-восстановительных инициирующих систем. Поэтому наиболее вероятная причина повышенной

скорости превращения МА в присутствии хитозана – активация распада персульфата аммония аминогруппами полисахарида. Другая причина может быть связана с проявлением макромолекулярного (концентрационного) эффекта [9], т.е. концентрирования мономера в зоне реакции роста радикала, локализованного на цепи хитозана. На рис. 1б, 1в показано влияние концентраций мономера и инициатора на привитую полимеризацию МА до глубоких конверсий. Наибольшая из изученных концентраций МА составляла 0,64 моль/л, что соответствует предельной растворимости МА в воде. Видно, что концентрации как мономера, так и инициатора весьма существенно влияют на начальную скорость процесса. Полное исчерпание мономера

Влияние условий синтеза на основные характеристики продукта прививки ($T = 50^\circ\text{C}$)

$[MA]$, моль/л	$[MA] : [\text{хитозан}]$, моль/осново-моль	$[\text{Персульфат аммония}]$ к массе хитозана, %	Конверсия, %	Степень прививки, %	Эффективность прививки, %
0.359*	1.99	10	83	27	30
0.359	1.99	10	97	87	84
0.185	1.03	10	94	43	84
0.500	2.77	10	98	119	81
0.642	3.56	10	99	163	84
0.359	1.99	15	97	–	–
0.359	1.99	4	93	–	–
0.359	1.99	1	88	–	–

* $T = 30^\circ\text{C}$.

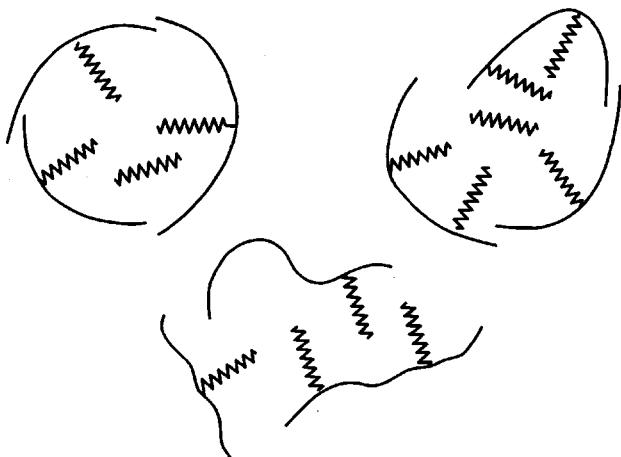


Рис. 2. Схематическое изображение частиц дисперсии, образующихся при прививке МА на хитозан: зигзаг – привитые и непривитые цепи ПМА, линии – гидрофильные оболочки макромолекул хитозана.

(рис. 1б, табл. 1) достигается при $[MA] > 0.182$ и $[персульфата аммония] > 5 \times 10^{-3}$ моль/л за 30 мин. По данным рис. 1б, в был определен порядок по мономеру ($n = 2.4$) и инициатору ($n = 0.85$). Отклонение порядка по инициатору от значения 0.5 может указывать на наличие мономолекулярного обрыва в гетерогенной реакционной системе, представляющей собой дисперсию частиц ПМА, состоящих из привитых цепей, и существенно меньшего количества (около 15%) непривитых цепей ПМА, стабилизированных хитозаном (рис. 2). Обращают на себя внимание высокие значения эффективности и степени прививки МА на хитозан в выбранных условиях (рис. 3, таблица). Степень прививки линейно нарастает с увеличением МА, тогда как доля непривитого ПМА (гомополимера) практически не зависит от концентрации мономера, не превышая 17 мас. %.

Образующийся продукт реакции представляет собой устойчивую дисперсию. В отличие от большинства латексов высущенный привитой сополимер самопроизвольно растворяется в водных растворах уксусной кислоты с образованием дисперсии. Пленки, полученные методом полива из водной дисперсии, прозрачны. Результаты испытания их физико-механических свойств представлены на рис. 4. Как видно, введение привитых звеньев МА придает композиции пластичность. Предельная деформация пленок чистого хитозана, предшествующая разрыву, составляет ~5%, при эквимольном соотношении звеньев МА и хитозана она достигает 25%, при трехкратном превышении первых ~45%. Во всем интервале изученных

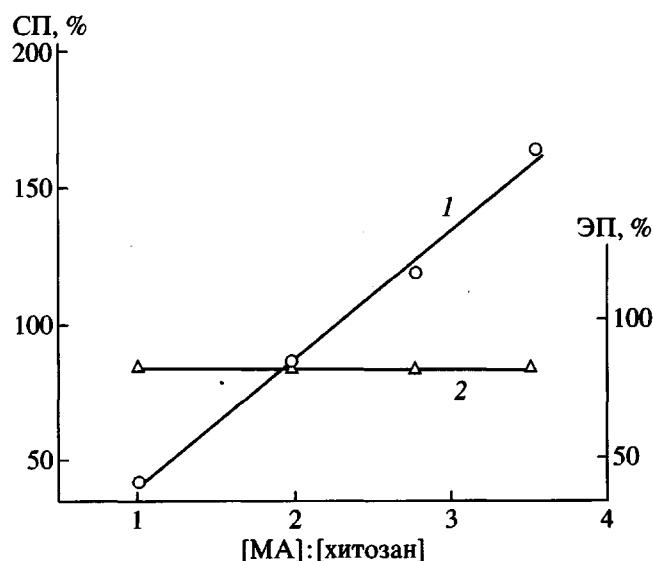


Рис. 3. Зависимость степени (СП) (1) и эффективности прививки (ЭП) МА на хитозан (2) от их мольного соотношения. [Персульфат аммония] = 1.275×10^{-2} моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$.

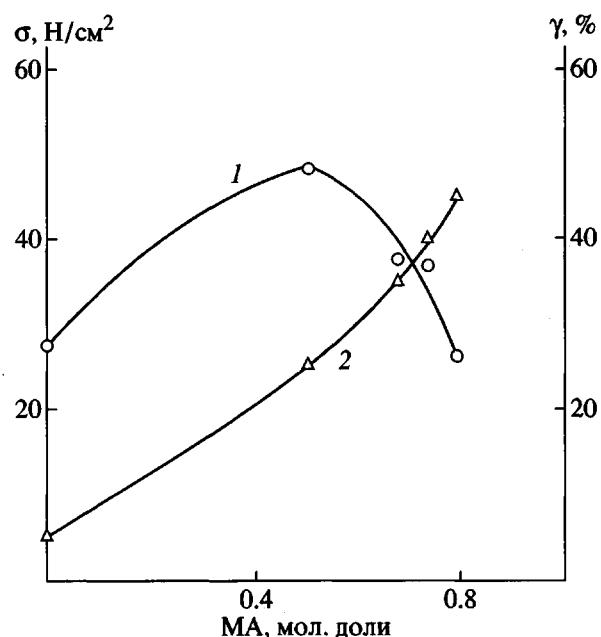


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения σ (1) и предельной деформации γ (2) пленок на основе привитого сополимера МА – хитозан от содержания МА.

составов сополимеров пленки не имеют липкости в противоположность пленкам чистого ПМА. Существенно, что при одинаковом содержании звеньев МА и хитозана в привитом сополимере по сравнению с чистым хитозаном возрастают пластичность

и прочность пленок, по-видимому, вследствие уменьшения доли кристаллических структур в образцах и возрастания доли аморфных областей. Как правило, при оптимальном соотношении этих областей (порядка 60 : 40) прочность полимерных композиций бывает максимальной [10]. При дальнейшем увеличении содержания звеньев МА прочность пленок начинает уменьшаться; в этой области составов МА проявляет себя как типичный внутренний пластификатор. Таким образом, совокупность приведенных результатов показывает, что радикальная привитая полимеризация акрилатов на хитозан протекает с высокими скоростями и эффективностью, и ее можно рассматривать как перспективный метод создания композиций на основе природного полимера хитозана и синтетических полимеров с регулируемыми и качественно новыми свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан марки С со степенью деацетилирования 0,8 и $M = 5.5 \times 10^5$, выпускаемый фирмой "Сонат" (Москва). МА сушили CaCl_2 и очищали от примесей вакуумной перегонкой, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 28^\circ\text{C}$ при 0,3 кПа. Содержание основного вещества в нем определяли хроматографически; оно составляло 99,8%. В качестве инициатора использовали $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Привитую полимеризацию МА на хитозан проводили в 1%-ном водном растворе уксусной кислоты при концентрации хитозана 3 мас. % в стеклянном реакторе в атмосфере аргона при непрерывном перемешивании. Для определения глубины превращения МА со временем по ходу процесса отбирали пробы и анализировали хроматографически содержание в них непрореагиро-

вавшего мономера, используя в качестве внутреннего стандарта диоксан. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-80 с колонкой 2 м, заполненной сорбентом SE-30. По завершении процесса образовавшийся продукт осаждали 1%-ным водным раствором NaOH , доводя pH реакционной массы до 7–7,5, и промывали дистиллированной водой до pH 6,8–7. Гомополимер МА извлекали из осадка экстракцией ацетоном и диэтиловым эфиром на аппарате Сокслета в течение 24–30 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чернецкий В.Н., Нифантьев Н.Э. // Российский хим. журн. 1997. Т. 41. № 1. С. 80.
- Mima S., Miya M., Iwamoto R., Yoshikawa S. // 2 Int. Conf. on Chitin and Chitosan. Sapporo, Japan, 1982. P. 21.
- Нудьга Л.А., Баклагина Ю.Г., Петропавловский Г.А., Горяйнов Г.И., Михайлов Г.М., Копыченко Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 864.
- Takahashi A., Sugahara Y., Horikawa Y. // J. Soc. Fiber Sci and Technol. Jpn. 1987. V. 43. № 7. P. 362.
- Yang S., Tirmizi S.A., Burns A. // Synt. Met. 1989. V. 32. № 2. P. 191.
- Takahashi A., Tansawa J., Sugahara Y. // Кобунси ромбунси. 1989. V. 46. № 5. P. 329.
- Lianghua Z., Janpung J. // Petrochim. Technol. 1991. V. 20. № 10. P. 687.
- Yardani-Pedram M., Retuert J. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 10. P. 1321.
- Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
- Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.

Grafting Polymerization of Methyl Acrylate onto Chitosan

L. A. Smirnova, Yu. D. Semchikov, Ya. G. Tikhobaeva, and N. V. Pastukhova

Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—In the ammonium persulfate-initiated grafting polymerization of methyl acrylate onto chitosan carried out in an aqueous solution of acetic acid, the degree of grafting grows linearly with increasing the concentration of methyl acrylate, while the efficiency of grafting is virtually independent of the monomer concentration and amounts to ~82–85%; the process shows an increase in rate as the content of chitosan in the reaction mixture increases. The grafting of a flexible-chain polymer onto chitosan offers a means of increasing the plasticity of the related compositions by an order of magnitude; moreover, at the equimolar ratio of the components, the strength of the produced composition is also improved compared to a pure chitosan.