ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 9, с. 1582–1585

УДК 541.64:547(458.81+995)

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ХИТИН–ХИТОЗАН–ЦЕЛЛЮЛОЗА СШИВАЮЩИМИ АГЕНТАМИ[1]

© 2001 г. С. З. Роговина*, Т. А. Акопова**, Г. А. Вихорева***, С. Н. Зеленецкий**, И. Н. Горбачева***, Н. В. Суслова***

*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, ул. М. Калужская, 1

Поступила в редакцию 21.12.2000 г.
Принята в печать 08.02.2001 г.

В условиях сдвиговых деформаций осуществлено совмещение процесса твердофазного дезацетилирования хитина и процесса получения композиций хитозана с целлюлозой в присутствии сшивающего агента – диглицидилового эфира олигоэтиленоксида. Полученные образцы исследованы методами потенциометрического титрования, элементного анализа и ИК-спектроскопии. Установлено, что присутствие целлюлозы в реакционной смеси способствует увеличению однородности системы и повышению степени дезацетилирования хитина.

ВВЕДЕНИЕ

Смеси на основе целлюлозы, хитозана и хитина являются весьма перспективными материалами благодаря природному происхождению этих полимеров и большим возможностям их химической модификации.

Ранее нами было показано, что в условиях совместного воздействия давления и сдвиговых деформаций в твердой фазе могут быть синтезированы различные мерсеризованные, карбоксиметилированные, алкилированные и ацилированные производные полисахаридов [1–3]. Также в этих условиях были получены смеси целлюлозы и хитозана и изучены их физико-механические и сорбционные характеристики [4]. Введение в такие смеси сшивающего реагента приводит к потере ими растворимости в агрессивных средах, что способствует расширению возможностей их использования в качестве сорбентов, флокулянтов и т.д. [5].

В настоящей работе исследована возможность совместного осуществления твердофазной реакции дезацетилирования хитина и процесса получения целлюлозно-хитозановых композиций из смеси хитина, целлюлозы, гидроксида натрия и сшивающего реагента в условиях сдвиговых напряжений. Такое совмещение приводит к упрощению и удешевлению получения полисахаридных композиций. Кроме того, изучение особенностей протекания твердофазного дезацетилирования хитина в присутствии другого полимера представляет определенный научный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы порошковая целлюлоза и хитин из панцирей краба. Содержание золы в исходных полисахаридах не превышало 0.15%, влажность составляла 5–7%. Эквимассовые смеси полисахаридов получали при различных температурах T в экструдере, где реализуется совместное воздействие на полимер высокого давления и сдвиговых деформаций. Гидроксид натрия вводили в смесь в твердом виде или в виде насыщенного водного раствора. С целью более равномерного распределения щелочи в смеси, воздушно-сухой хитин

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

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Роговина Светлана Захаровна).

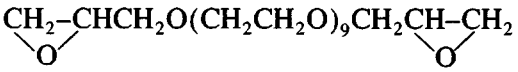
Характеристики продуктов твердофазной модификации хитина (ХТ) и его смесей с целлюлозой (Ц)

Образец, №	Состав смеси и порядок смешения*	Мольное соотношение полисахарид : NaOH : вода : ДЭО	T, °C	C : N	$N_{общ}$, %	$N_{ам}$, %	Степень дезацетилирования хитина	Растворимость в 0.1 M HCl,%
1	ХТ	–	–	–	6.20	0.20	0.03	–
2	(ХТ + NaOH + H_2O)	1 : 2 : 18	25	–	6.68	1.37	0.20	11.7
3	То же	1 : 2 : 18	70	6.38	6.70	1.88	0.28	12.6
4	»	1 : 5 : 26	160	—	6.69	4.05	0.60	47.8
5	(ХТ + NaOH)	1 : 5	200	–	7.50	6.34	0.85	85.5
6	[(ХТ + NaOH + H_2O) + + ДЭО]	1 : 2 : 18 : 0.015	25	6.53	6.53	1.95	0.30	7.0
7	То же	1 : 2 : 18 : 0.015	70	6.97	6.51	1.95	0.30	7.3
8	[(ХТ + NaOH + H_2O) + + (Ц + NaOH + H_2O)]	1 : 2 : 18	25	–	3.28	1.31	0.40	6.6
9	То же	1 : 2 : 18	70	–	3.30	1.35	0.41	7.05
10	[(ХТ + Ц + NaOH + + H_2O) + ДЭО]	1 : 2 : 18 : 0.015	25	–	3.30	1.35	0.41	6.6
11	То же	1 : 2 : 18 : 0.015	70	–	3.30	1.61	0.49	6.7
12	»	1 : 2 : 18 : 0.015	160	–	3.31	2.05	0.62	18.4

* В образцах 8–12 массовое соотношение целлюлозной и хитин-хитозановой составляющих равно единице.

или смесь полисахаридов орошали приготовленным раствором. Вводимая с NaOH вода не влияла на агрегатное состояние реакционной смеси, которая оставалась твердой.

В качестве сшивающего агента был взят диглицидиловый эфир олигоэтиленоксида (**ДЭО**), состав которого может быть выражен формулой



Сшивающий агент вводили в виде раствора в ацетоне. Продукты реакции отмывали от низкомолекулярных примесей водно-спиртовой смесью. Образцы исследовали с помощью элементного анализатора CHNS EA 1108 ("Carlo Erba"), титрационной системы RTS 822 ("Radiometer") и ИК-спектрофотометра "Specord M-80" с разрешением 2 $см^{-1}$. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с KBr с концентрацией исследуемого вещества 0.3%. Отнесение полос в ИК-спектрах сделано согласно работе [6]. Содержание аминного азота $N_{ам}$ определяли методом потенциометрического титрования и по методу Ван-Слайка. Степень дезацетилирования рассчитывали как отношение $N_{ам}$: $N_{общ}$, где $N_{общ}$ – общее содержание азота. Растворимость продуктов оценивали весовым способом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные в таблице данные для образцов 2–5 показывают возможность осуществления твердофазного дезацетилирования хитина при существенно меньшем избытке щелочи, чем в традиционном способе (пятикратный избыток по сравнению с (10–20)-кратным). Степень дезацетилирования получаемых продуктов и соответственно их растворимость в кислых водных средах может достигать высоких значений. Более высоко дезацетилированными являются образцы, полученные при большем содержании едкого натра в реакционной среде и при более высокой температуре. С увеличением степени дезацетилирования наблюдается закономерное снижение интенсивности полосы поглощения амида при 1650–1630 $см^{-1}$ и увеличение интенсивности полосы по-

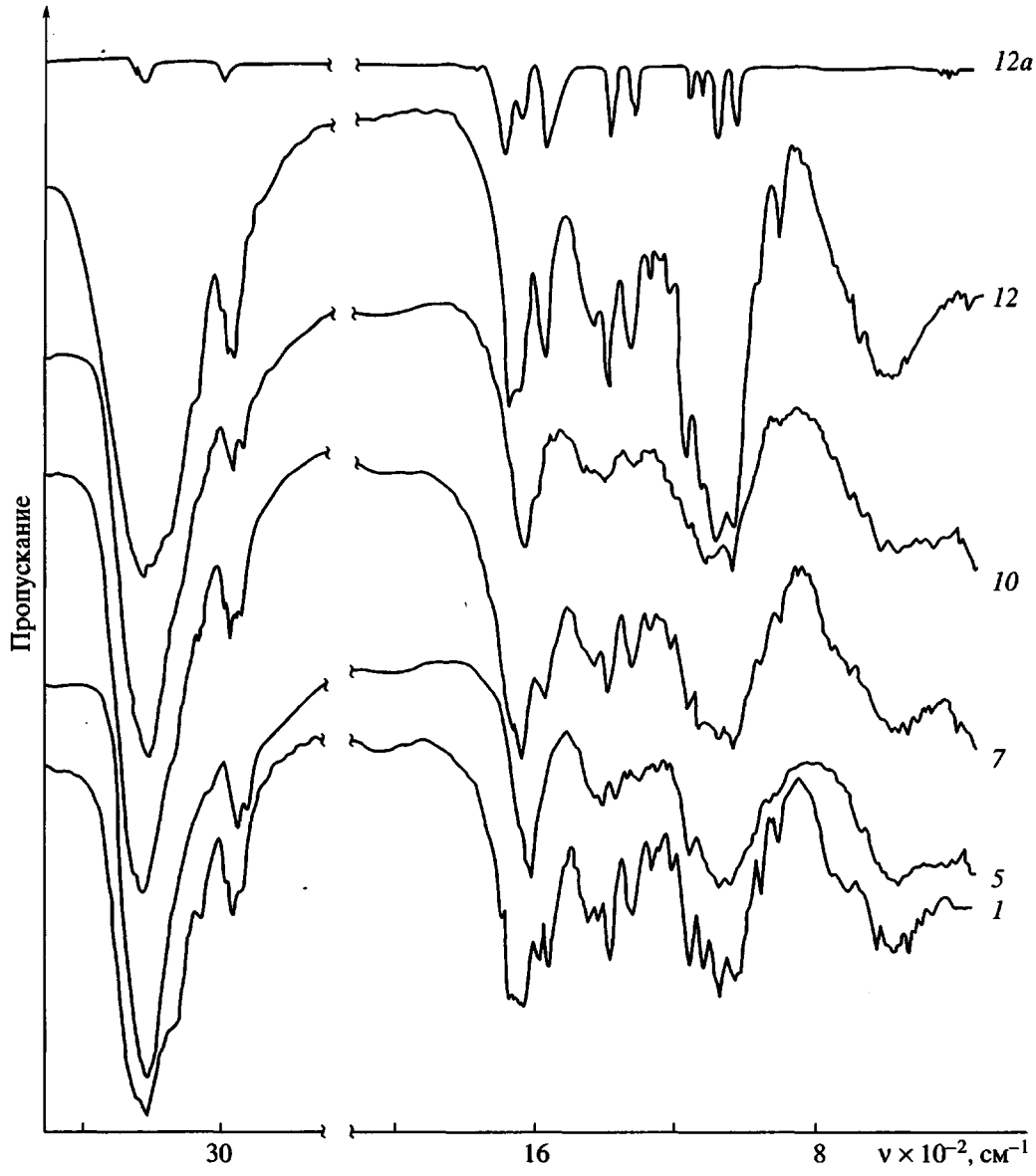


Рис. 1. ИК-спектры продуктов твердофазной модификации полисахаридов. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. *12a* – разность спектров образца 12 и образца 9.

глощения аминогрупп при 1600 $см^{-1}$ в ИК-спектрах продуктов реакции (рис. 1, кривые *1* и *5*).

Образцы 6 и 7, полученные твердофазным дезацетилированием хитина с последующей модификацией сшивающим агентом без выделения продукта из реакционной смеси, характеризуются бóльшим содержанием аминогрупп, но несколько меньшей растворимостью, чем образцы 2 и 3, полученные в отсутствие сшивающего агента (таблица). Это связано, с одной стороны, с протеканием дальнейшего дезацетилирования хитина при его повторной обработке в экструдере, а с другой – с образованием сшитых по аминогруппам производных. Факт присоединений ДЭО к полимеру подтверждается данными элементного анализа, в частности увеличением содержания в продуктах углерода и соотношения C : N.

Повторная обработка в экструдере хитиново-щелочных смесей 2 и 3 в присутствии эквивалентных смесей целлюлозы и гидроксида натрия приводит к продуктам (образцы 8 и 9), которые также характеризуются большей степенью дезацетилирования хитина (0.40–0.41 по сравнению с 0.20–0.28 в образцах 2 и 3). Следует, однако, отметить, что в данном случае увеличение степени дезацетилирования хитина на второй стадии процесса связано также с увеличением содержания в реакционной смеси щелочи, вносимой дополни-

тельно с целлюлозно-щелочной смесью. Получаемые в таких условиях продукты, очевидно, нужно называть целлюлозно-хитин-хитозановыми смесями. Растворимость таких смесей в кислых средах невелика и составляет не более 7%.

Сопоставление характеристик для образцов 8 и 9, полученных в отсутствие ДЭО, и образцов 10 и 11, содержащих сшивающий агент (таблица), позволяет сделать вывод о том, что дополнительная экструзионная обработка в присутствии ДЭО очень мало влияет на растворимость целлюлозно-хитин-хитозановых смесей. Это, вероятно, объясняется меньшей доступностью наиболее реакционноспособных в процессах сшивки аминогрупп при наличии непрореагировавшего хитина. Кроме того, как показано в работе [5], в этих условиях ДЭО может также взаимодействовать с гидроксильными группами целлюлозы, что не оказывает влияния на растворимость получаемого продукта в кислых средах. Более высокие, чем в образцах 8 и 9, степени дезацетилирования хитина (0.4–0.6) в продуктах 10–12, полученных при одновременной твердофазной обработке смесей хитина и целлюлозы со щелочью, показывают, что целлюлоза не только не мешает процессу дезацетилирования хитина, но и обеспечивает более равномерное смешение компонентов.

При модификации частично дезацетилированного хитина и его смесей с целлюлозой сшивающим агентом в ИК-спектрах (рис. 1, кривые *7*, *10* и *12*) наблюдается снижение интенсивности полос поглощения аминогрупп в области 1600 $см^{-1}$, увеличение интенсивности полос 2890 $см^{-1}$ (поглощение CH_2-групп) и 1200–1000 $см^{-1}$ (поглощение С–О–С). Увеличение интенсивности поглощения связи С–О–С может свидетельствовать об образовании сшитых и разветвленных структур полисахаридов с участием гидроксильных групп. В разностном спектре модифицированной ДЭО смеси полисахаридов (рис. 1, кривая *12а*) присутствуют характерные для олигоэтиленоксидных цепочек полосы при 2890 $см^{-1}$ и 1300-1100 $см^{-1}$ (поглощение групп CH_2–), 1380 $см^{-1}$ (поглощение $-CH_2-CO$), 1200–1000 $см^{-1}$ (поглощение С–О–С простой эфирной связи).

Полученные результаты показывают принципиальную возможность дезацетилирования хитина в присутствии целлюлозы и, следовательно, возможность создания композиций хитозана с целлюлозой из смеси хитина, щелочи и целлюлозы. Образующиеся полисахаридные композиции практически не растворимы как в кислых, так и в щелочных водных средах, поэтому их можно использовать для создания различных адсорбентов, хроматографических носителей, гетерогенных катализаторов и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роговина С.З., Акопова Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 599.
2. *Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1797.
3. *Роговина С.З., Вихорева Г.А., Акопова Т.А., Горбачева И.Н., Зеленецкий С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 941.
4. *Роговина С.З., Вихорева Г.А., Акопова Т.А., Горбачева И.Н., Зеленецкий С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 10.
5. *Роговина С.З., Акопова Т.А., Вихорева Г.А., Горбачева И.Н., Зеленецкий С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1489.
6. *Nakanishi K.* Infrared Absorption Spectroscopy. Practical. Tokyo: Holden-Day, 1962.

Modification of Chitin–Chitosan–Cellulose Compositions with Crosslinking Agents

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

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

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

****Kosygin Moscow State Textile University, ul. M. Kaluzhskaya 1, Moscow, 117918 Russia*

Abstract—The processes of solid-phase deacetylation of chitin and preparation of chitosan–cellulose compositions were combined under shear deformation in the presence of a crosslinking agent, diglycidyl ether of oligo(ethylene oxide). The resulting products were investigated by potentiometric titration, elemental analysis, and IR spectroscopy. It is established that the presence of cellulose in the reaction mixture favors an increase in both the system homogeneity and the degree of chitin deacetylation.