

УДК 541.64:547.995.12

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ¹

© 2003 г. Л. А. Смирнова, Ю. Д. Семчиков,
Н. А. Андриянова, Н. В. Пастухова, С. Д. Зайцев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 27.01.2003 г.
Принята в печать 08.04.2003 г.

Получены блок-сополимеры хитозана с винилпирролидоном, акрилонитрилом и солью диметиламиноэтилметакрилата методом радикальной полимеризации, инициируемой ультразвуковой деструкцией цепей хитозана в водных растворах соответствующих мономеров. Образование блок-сополимеров доказано методом турбидиметрического титрования и экстракцией. Выход блок-сополимеров составил 95–98%. По сравнению с хитозаном разрывная прочность пленок возрастает в 1.5 раза для сополимера с акрилонитрилом и в 4.5 раза с винилпирролидоном, предельная деформация – в 1.5 и 6.5 раза соответственно.

Хитозан или поли(β (1–4)-2-амино-2-дезокси-D-глюкоза) в качестве основного элементарного звена содержит группировку $C_5H_5(OH)(NH_2)CH_2OH$. Наряду с этим в промышленных образцах хитозана имеется некоторое количество звеньев с ацетоамидными заместителями, вследствие неполного гидролиза природного полимера хитина, являющегося основным сырьем для получения хитозана. Аминогруппа придает хитозану свойства катионного полиэлектролита. Хитозан не растворяется в воде, но хорошо растворим в органических и некоторых неорганических кислотах, образуя растворы различной вязкости. Хитозан обладает уникальным сочетанием ряда полезных свойств: высокой реакционной способностью, устойчивостью к радиации, превосходной сорбционной способностью [1].

В настоящее время области применения хитозана непрерывно расширяются [1, 2], но в подавляющем большинстве случаев он находит применение в виде растворов и гелей в медицине, косметике, сельском хозяйстве [2]. Значительно

меньше известны композиционные материалы на его основе из-за сравнительно невысоких физико-механических характеристик хитозана, которому в полной мере присущ главный недостаток полисахаридов – хрупкость, и несовместимости со многими синтетическими полимерами. Одним из перспективных приемов модификации хитозана представляется синтез гибридных макромолекул. Несомненно, модификация хитозана позволит существенно расширить область его применения.

Цель настоящей работы – получение блок-сополимеров хитозана и синтетических полимеров радикальной полимеризацией, вызванной ультразвуковой деструкцией хитозана в водно-мономерных растворах. Объектами для получения блок-сополимеров были выбраны водорастворимые мономеры: винилпирролидон, акриламид, акрилонитрил и соль диметиламиноэтилметакрилата (DMAЭМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан со степенью деацетилирования 82% и $M = 1.44 \times 10^5$, предоставленный фирмой “Олигофарм” (Нижний Новгород). Ультразвуковую деструкцию хитозана в 1.5%-ном водном растворе уксусной кислоты проводили на приборе УЗДН-2Т (частота 22 кГц, сила тока 40 мА, температура 273 К) в присутствии гидрохинона. ММ хитозана определяли методом вис-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32934, 02-03-06277), Научной программы “Университеты России” (проект УР.05.01.033), гранта “Фундаментальные исследования в области технических наук”, раздел “Химическая технология” (грант Т00-9.2-2046).

E-mail: semchikov@ichem.unn.ru (Смирнова Лариса Александровна).

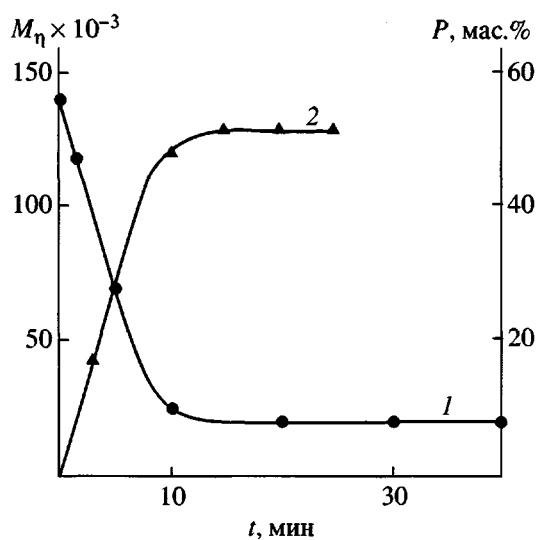


Рис. 1. Зависимость ММ хитозана (1) и массовой конверсии соли ДМАЭМ (2) при ультразвуковой деструкции от времени. Концентрация хитозана 2 мас. %, концентрация соли ДМАЭМ 2 мас. %, концентрация гидрохинона 0.01 мас. %, растворитель 1.5%-ный водный раствор уксусной кислоты, температура 273 К, частота 22 кГц, сила тока 40 мА.

козиметрии с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде со временем истечения растворителя 90 с. Средневязкостную ММ рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка ($K = 3.41 \times 10^{-3}$, $a = 1.01$, растворитель — 0.33 М водный раствор $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.3$ М NaCl , $T = 294$ К) [3].

Блок-сополимеры хитозана с рядом виниловых мономеров получали в условиях, аналогичных деструкции хитозана в водных растворах уксусной кислоты и мономеров в отсутствие гидрохинона. Соль ДМАЭМ с содержанием основного вещества 98% применяли без дополнительной очистки. Акрилонитрил перед использованием сушили в течении 4 ч NaOH и перегоняли при атмосферном давлении на установке с головкой полной конденсации, собирая фракцию с $T = 78.5^\circ\text{C}$. Акриламид очищали перекристаллизацией из бензола. Винилпирролидон сушили гидридом кальция и перегоняли под вакуумом в присутствии небольшого количества толуилендиизоцианата; содержание основного вещества 98.8%.

Пленки полимеров готовили методом полива из растворов. Разрывную прочность, относительное удлинение и величину предельной деформа-

ции пленок определяли на разрывной машине РМИ-5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что механизм ультразвуковой деструкции полимеров носит радикальный характер. При этом существуют предельные значения ММ, ниже которых ультразвуковая деструкция полимеров вообще не происходит; скорость деструкции повышается с понижением температуры. Число связей, разрываемых в макромолекуле в единицу времени, можно рассчитать по уравнению

$$\frac{p_0}{p_t} - 1,$$

где p_0 и p_t — степени полимеризации — начальная и к моменту времени t [4].

При изучении деструкции хитозана для предотвращения рекомбинации образующихся макrorадикалов процесс проводили в присутствии гидрохинона. Из рис. 1 видно, что величина p_t хитозана составляет величину порядка 130, что в ~2.3 раза ниже, чем у ПС, для которого она достигает 300. Эти данные находятся в полном соответствии с положением о том, что жесткие вытянутые цепи претерпевают более глубокую деструкцию по сравнению с макромолекулами, находящимися в состоянии статистического клубка [5]. Процесс разрушения до критического значения ММ происходит в течение 15–20 мин. Общее количество образующихся радикалов соответствует распаду 1×10^{-4} моль/л инициатора ДАК за это же время [6]. Далее была проведена серия опытов по ультразвуковой обработке растворов хитозана, содержащих различные виниловые мономеры: винилпирролидон, акрилонитрил, акриламид и соль ДМАЭМ. Во всех случаях наблюдали увеличение массы выделенного из реакционной смеси полимера по сравнению с массой исходного хитозана. При этом время максимального выхода продукта реакции соответствует времени достижения предельной ММ деструктируемого полимера (рис. 1), что иллюстрируется данными по полимеризации соли ДМАЭМ.

Для доказательства образования блок-сополимера было проведено турбидиметрическое титрование выделенных проб и смесей хитозана с со-

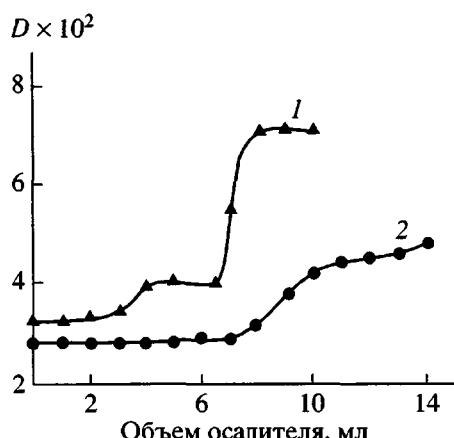


Рис. 2. Изменение оптической плотности при турбидиметрическом титровании водного раствора смеси хитозана с ПДМАЭМ (1) и продукта реакции (2). Концентрация полимеров в растворе 0.5 мас. %. Осадитель ацетон.

лью ДМАЭМ в системе растворитель–осадитель: 1.5%-ный водный раствор уксусной кислоты–ацетон. Результаты турбидиметрического титрования представлены на рис. 2. Для смеси полимеров наблюдается при титровании два скачка изменения оптической плотности, отвечающих последовательному осаждению хитозана и ПДМАЭМ соответственно, в то время как для продукта реакции наблюдается лишь один скачок. Это является доказательством образования гибридных макромолекул при ультразвуковой деструкции хитозана в присутствии винилового мономера.

Для других продуктов реакции хитозан–акрилонитрил, хитозан–винилпирролидон, хитозан–акриламид была проведена экстракция ДМСО возможных гомополимеров. Гомополимеры не были выделены в случае акрилонитрила, винилпирролидона; для акриламида содержание полимера не превышало 2 мас. %. Ультразвуковая

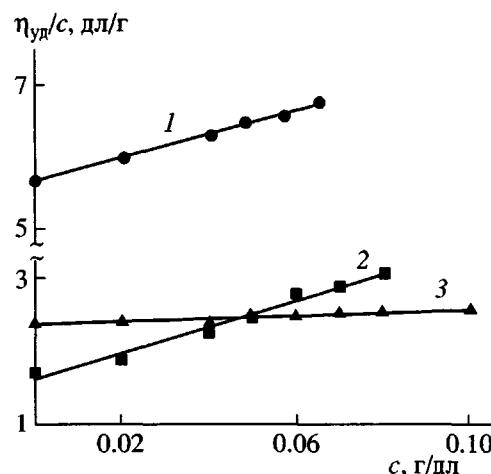


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера: 1 – исходный хитозан, 2 – хитозан после ультразвуковой деструкции в течение 15 мин, 3 – продукт реакции.

деструкция хитозана в присутствии винилового мономера приводит к повышению характеристической вязкости продукта реакции по сравнению с характеристической вязкостью деструктированного хитозана, что иллюстрируется данными по полимеризации винилпирролидона (рис. 3). Увеличение характеристической вязкости в ~1.5 раза подтверждает образование блок-сополимера; глубина превращения мономера в условиях проведенных экспериментов не превышает 50–60 мас. %. Для блок-сополимеров хитозана с винилпирролидоном и акрилонитрилом методом полива из раствора были получены пленки и исследованы их физико-механические свойства. Из таблицы видно, что введение блока синтетического полимера позволяет увеличить не только прочность, но и пластичность материала. Последнее особенно ценно, поскольку хрупкость является основным недостатком этого полисахарида.

Физико-механические свойства пленок хитозана и его блок-сополимера с винилпирролидоном и акрилонитрилом

Система	σ , кг/см ²	ϵ , %
Хитозан до ультразвуковой деструкции	148.0	5.1
Хитозан после ультразвуковой деструкции	111.0	4.8
Блок-сополимер хитозан–акрилонитрил*	230.0	6.0
Блок-сополимер хитозан–винилпирролидон**	680.0	40.0

* Состав пленки 58 мас. % хитозана и 42 мас. % звеньев акрилонитрила.

** Состав пленки 65 мас. % хитозана и 35 мас. % звеньев винилпирролидона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана: Материалы V конференции. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. С. 17.
2. Чернецкий В.Н., Нифантьев Н.Э. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 1. С. 80.
3. Платэ Н.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1961. Т. 6. № 4. С. 422.
4. Мейсон Т. Химия и ультразвук. М.: Мир, 1993.
5. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Наука, 1988.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972.

Ultrasound Synthesis of Chitosan Block Copolymers with Vinyl Monomers**L. A. Smirnova, Yu. D. Semchikov, N. A. Andriyanova, N. V. Pastuhova, and S. D. Zaitsev**

*Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

Abstract—Block copolymers of chitosan with vinylpyrrolidone, acrylonitrile, and dimethylaminoethyl methacrylate salt were prepared through free-radical polymerization initiated by ultrasound degradation of chitosan in aqueous solutions of the corresponding monomers. The formation of block copolymers was demonstrated by turbidimetric titration and extraction. The yield of block copolymers totaled 95–98%. When compared to chitosan the breaking strength of films increased by 1.5 times for the acrylonitrile copolymer and by 4.5 times for the vinylpyrrolidone copolymer and the ultimate strain increased by 1.5 and 6.5 times, respectively.