

УДК 541.64:547(39+995)

## ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА НА ХИТОЗАН: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2006 г. А. Е. Мочалова\*, Н. В. Зaborщикова\*, А. А. Князев\*, Л. А. Смирнова\*,  
В. А. Извозчикова\*\*, В. В. Медведева\*\*, Ю. Д. Семчиков\*

\*Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\*Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 24.06.2005 г.

Принята в печать 03.03.2006 г.

Методом радикальной полимеризации акриламида в водноуксуснокислых растворах хитозана с использованием в качестве инициатора персульфата аммония получены привитые сополимеры. Установлено влияние температуры, pH среды, концентрации инициатора, хитозана и акриламида на скорость и эффективность прививки. Выявлено локальное увеличение концентрации акриламида в зоне реакции за счет образования межмолекулярных водородных связей между макромолекулами полисахарида и мономера. Показано, что пленки сополимеров имеют улучшенные физико-механические свойства по сравнению с полисахаридом. Гидрогели с высокими вязкоупругими свойствами получены при осуществлении прививки в присутствии сшивающего агента – N,N-метиленбисакриламида.

Стремительно развивающееся производство хитозана (продукта деацетилирования хитина) определяет широкий круг исследований по созданию новых материалов на его основе. Так, в работах [1–4] получены сополимеры хитозана с акриловой и метакриловой кислотами, акрилонитрилом, стиролом, анилином, этиленгликолем. Исследованы свойства гелей, нитей и пленочных материалов хитозана, модифицированного ПВС, ПВП [5, 6]. Большое внимание уделяют получению водорастворимых производных хитозана многоцелевого назначения [7]. Лишь небольшое число работ посвящено изучению процессов привитой полимеризации метакрилатов, в том числе акриламида на хитозан с использованием в качестве инициатора персульфата аммония (ПСА) [8, 9]. В значительной степени это связано с тем, что персульфаты наряду с высокой эффективностью инициирования при получении сополимеров вызывают деструкцию цепей полисахаридов [10].

В настоящей работе изучены особенности синтеза привитых сополимеров хитозана и акриламида с использованием в качестве инициатора ПСА, исследованы структура и физико-механические свойства сополимеров и вязкоупругие свойства гидрогелей на их основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан (Акционерное общество “Сонат”, Москва) с  $M = 1.5 \times 10^5$  и степенью деацетилирования 82%, полученный из панцирей краба. ММ хитозана определяли вискозиметрическим методом при 21°C в смеси 0.33 N CH<sub>3</sub>COOH и 0.3 N NaCl на вискозиметре Уббело-де. Расчет проводили по формуле  $[\eta] = kM^\alpha$ , где  $k = 3.41 \times 10^{-3}$ ,  $\alpha = 1.02$  [11]. Акриламид перекристаллизовывали из бензола,  $T_{\text{пл}} = 358$  K, содержание основного вещества 99.5%. В качестве инициатора использовали ПСА квалификации х.ч.

Привитые сополимеры хитозана с акриламидом получали в уксуснокислых растворах хитозана, содержание акриламида варьировали в пределах 0.33–4.60 моль на осново-моль хитозана. В реагентор помещали необходимое количество

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного Центра фундаментального естествознания при СПбГУ (проект А04-2.11-1168).

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

раствора хитозана и затем добавляли акриламид. Систему перемешивали до полного растворения акриламида, пропускали аргоном в течение 20 мин, температуру реактора поднимали до 323 К и затем вводили в реакционную смесь раствор инициатора в воде.

Вязкость реакционной смеси по ходу процесса измеряли с помощью прибора "Реотест-2" при скорости сдвига 145,8 с<sup>-1</sup>. Глубину превращения акриламида при сополимеризации с хитозаном определяли гравиметрическим методом и по содержанию непрореагировавшего мономера в пробах реакционной смеси. Содержание остаточного мономера в фильтрате контролировали бромид-броматным методом [12].

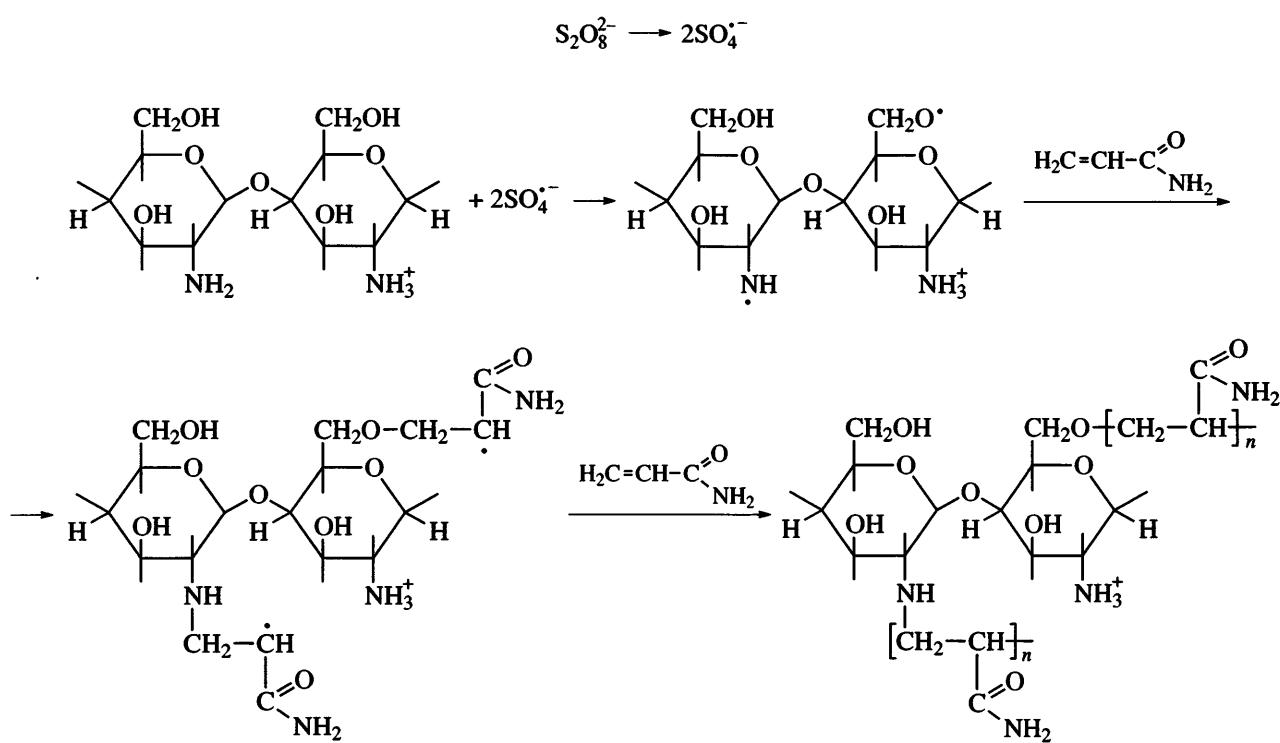
Образование привитого сополимера акриламида и хитозана доказывали методами турбидиметрического титрования, ИК-спектроскопии (спектрофотометр "Perkin-Elmer") и рентгенографического анализа (difрактометр ДРОН-4, CuK<sub>α</sub>-излучение с монохроматором из пиролитического графита на отраженном пучке). Для анализа использовали образцы, из которых экстракцией удаляли гомополимер акриламида. Экстракцию проводили на аппарате Сокслета водой в

течение 30 ч. Пленки сополимеров хитозана и акриламида готовили из их растворов методом полива на лавсановую подложку. Во всех случаях пленки были оптически прозрачными. Механическую прочность пленок определяли на разрывной машине РМИ-5 при скорости растяжения 60 мм/мин.

Гидрогели синтезировали на основе сополимеров хитозана и акриламида с использованием на стадии прививки сшивающего агента N,N-метиленбисакриламида. Вязкоупругие свойства гидрогелей в зависимости от концентрации сшивающего агента изучали методом тангенциального смещения пластиинки на аналитических весах [13].

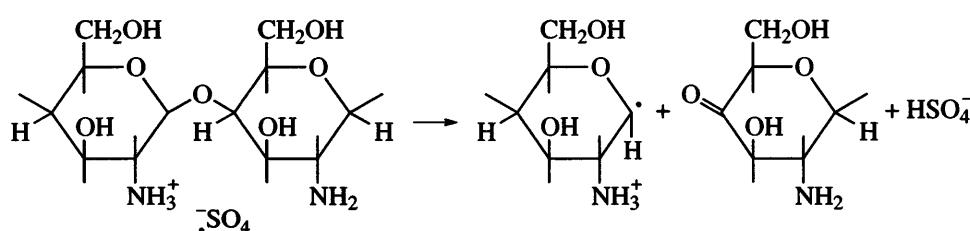
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что одним из эффективных инициаторов привитой полимеризации виниловых мономеров на полисахариды является ПСА [1, 6, 14]. Высокая эффективность прививки обусловлена, как показано в работе [15], образованием активных центров на цепях хитозана за счет отрыва подвижных атомов водорода от гидрокси- и амино-групп первичными анион-радикалами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:



Вместе с тем, как отмечено выше, существенным недостатком ПСА как инициатора является разрушение цепей полисахарида в результате генерирования первичных радикалов на углерод-

ном атоме C<sub>2</sub> пиранозного кольца (связанного с аминогруппой) с последующей перегруппировкой, приводящей к деструкции гликозидной связи [10]:



С целью минимизации последнего исследовано влияние концентрации инициатора на деструкцию цепей хитозана, о которой судили по изменению динамической вязкости (рис. 1). Как видно, при  $[ПСА] \geq 10^{-2}$  моль/л скорость распада макрочепей хитозана велика – за 2 ч вязкость его раствора уменьшается в ~9 раз, а при  $[ПСА] \sim 10^{-4}$  моль/л изменение вязкости незначительно. Исходя из этого были подобраны оптимальные концентрации инициатора, pH реакционной среды и температура проведения процесса, обеспечивающие высокую скорость полимеризации акриламида в присутствии хитозана при незначительной деструкции цепей полисахарида. Кинетические кривые полимеризации акриламида в растворах хитозана приведены на рис. 2. Обращает на себя внимание тот факт, что в отсутствие хитозана (кривая 6) полимеризация акриламида характери-

зуется низкой скоростью –  $9.5 \times 10^{-4}$  моль/л с, предельная конверсия не превышает 15%, в то время как в присутствии хитозана скорость превращения акриламида достигает  $3.3 \times 10^{-2}$  моль/л с, максимальная конверсия – 87% при прочих одинаковых условиях. Это свидетельствует о том, что в присутствии хитозана происходит ускорение полимеризации акриламида, обусловленное, по-видимому, проявлением концентрационных эффектов – повышением концентрации акриламида в зоне реакции, одной из причин которого является образование H-связей между молекулами акриламида и хитозана. Из рис. 2 видно, что на скоп-

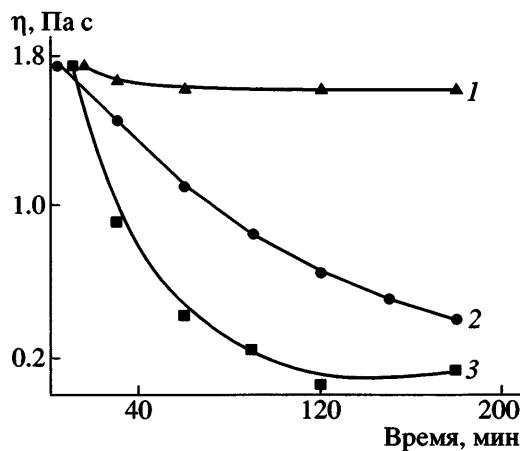


Рис. 1. Изменение во времени вязкости растворов хитозана в водной уксусной кислоте ( $[хитозан] = 0.186$  осново-моль/л).  $([NH_4)_2S_2O_8] = 1 \times 10^{-4}$  (1),  $1.4 \times 10^{-3}$  (2) и  $1 \times 10^{-2}$  моль/л (3).  $[CH_3COOH] = 0.25$  моль/л; pH = 4.2; T = 293 K.

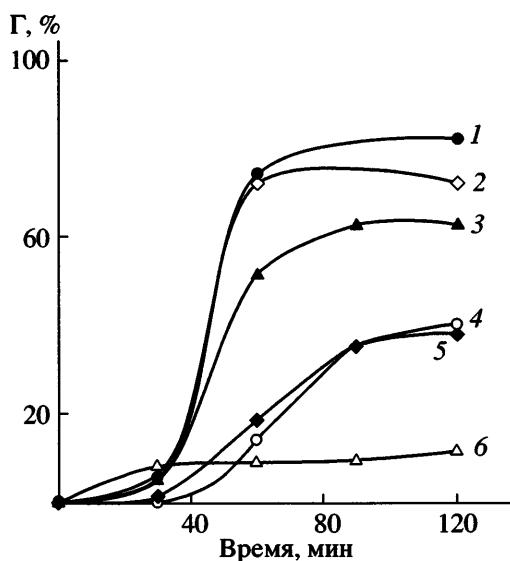


Рис. 2. Зависимость глубины превращения акриламида в уксуснокислых водных растворах хитозана от времени. pH = 5.5 (1, 6) и 4.2 (2–5); мольное отношение акриламида: звенья хитозана = 3 (1, 2), 2 (3), 0.33 (4) и 1 (5); 6 – [акриламид] = 0.56 моль/л (в отсутствие хитозана); [хитозан] = 0.186 (1–5).  $[CH_3COOH] = 0.25$  моль/л;  $([NH_4)_2S_2O_8] = 1.4 \times 10^{-3}$  моль/л; T = 323 K.

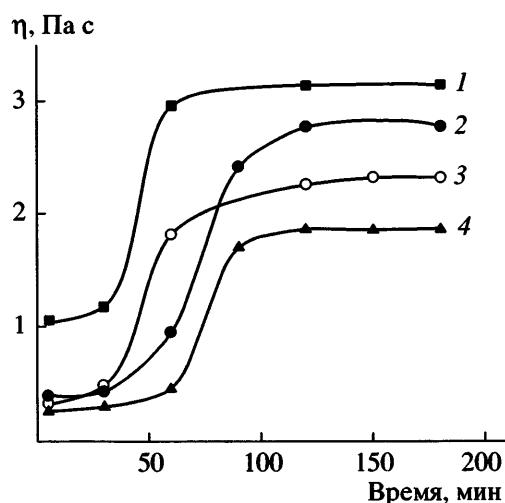


Рис. 3. Изменение во времени динамической вязкости реакционной среды при полимеризации акриламида в уксуснокислых водных растворах хитозана. [Акриламид]:[хитозан] = 3 (1) и 4.6 моль/л (2–4);  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.4 \times 10^{-3}$  (1, 3, 4) и 0.9 моль/л (2);  $[\text{N,N-метиленбисакриламид}] = 2.6 \times 10^{-4}$  моль/л (2, 4);  $\text{pH} = 5.5$  (1, 3) и 4.2 (2, 4);  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.25$  моль/л,  $T = 323$  К.

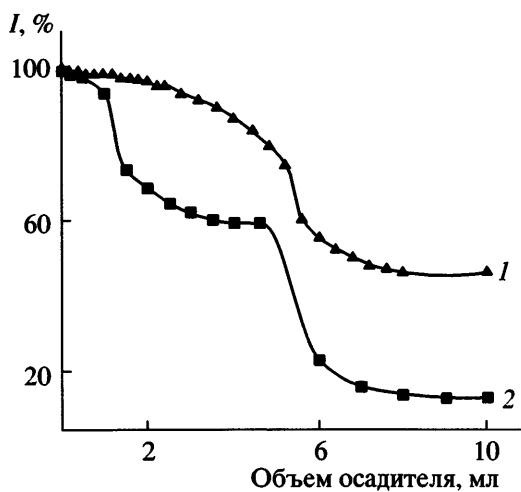


Рис. 4. Зависимость светопропускания уксуснокислых водных растворов осажденного продукта полимеризации акриламида в присутствии хитозана (1) и эквимольной смеси хитозан–ПАА (2) от объема добавленного осадителя – ацетона. Концентрация полимеров 0.5 мас. %,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.25$  моль/л,  $T = 293$  К.

рость полимеризации акриламида в растворах хитозана большое влияние оказывает pH реакционной среды. С ростом pH глубина превращения акриламида в полимер повышается, что, вероятно, связано с увеличением доли непротонированных групп  $\text{NH}_2$  и протеканием сополимеризации акриламида на цепях хитозана с активными центрами у второго и шестого атома углерода полисахарида. В процессе полимеризации увеличивается вязкость реакционной системы в 6–7 раз, причем она возрастает симбатично изменению глубины превращения акриламида (рис. 3).

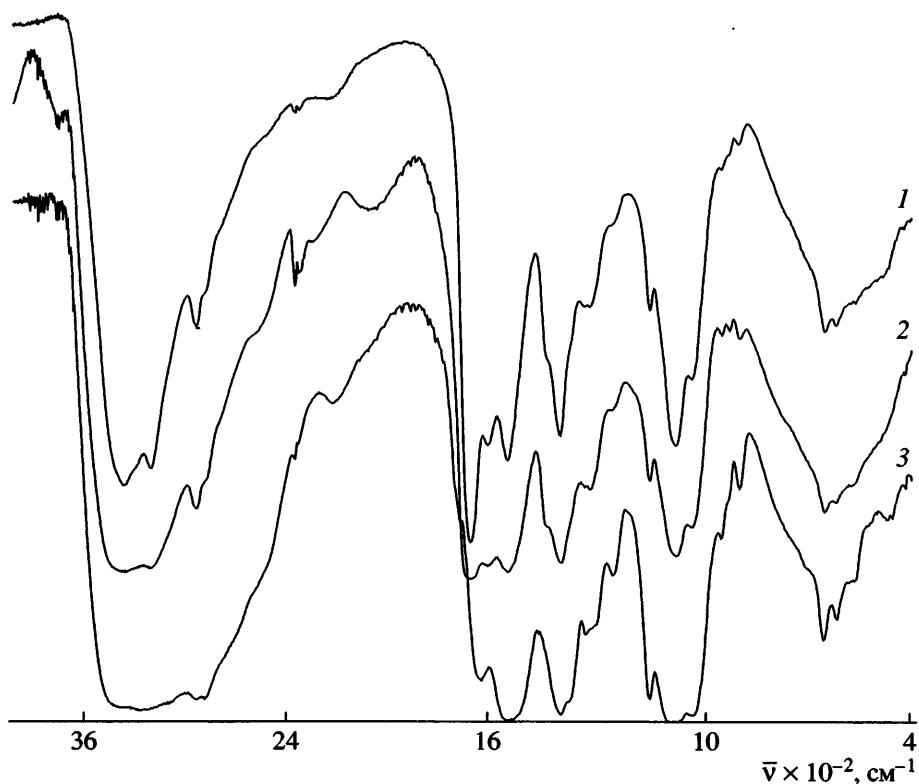
Таблица 1. Степень и эффективность прививки при привитой полимеризации акриламида на хитозан в зависимости от соотношения реагентов и pH среды

[Акриламид] : [хитозан], моль/осново-моль	pH	Степень прививки, мас. %	Эффективность прививки, мас. %
3 : 1	4.2	37	46
3 : 1	3.5	23	17
2 : 1	5.8	17	33
3 : 1	5.5	60	54
4 : 1	5.8	90	60

Выделенный после полимеризации продукт гипотетически мог представлять собой привитой полимер полисахарида и акриламида, либо смесь гомополимеров хитозана и ПАА, или ПАА и привитой сополимер. Содержание гомополимера

Таблица 2. Физико-механические свойства пленок привитых сополимеров хитозан–акриламид и смесей гомополимеров

Полимер	[Акриламид] : [хитозан], моль/осново-моль	pH	$\sigma$ , МПа	E, %
ПАА	–	–	86.0	60
Хитозан	–	4.2	31.0	10
Привитые сополимеры акриламид–хитозан	1	4.2	23.2	22
	3	4.2	39.3	33
	0.33	4.2	14.5	8
	2	4.2	45.8	8.7
	4.6	4.2	28.8	21.6
	4.6	5.5	62.0	19
Смесь гомополимеров ПАА и хитозана	0.5	–	14.0	15
	1	–	16.0	10
	4	–	10.0	10
	2.5	–	24.0	15



**Рис. 5. ИК-спектры механической смеси хитозан–ПАА (1), привитого сополимера хитозан–акриламида (2) и хитозана (3).**

ПАА в продукте реакции определяли по разности массы навески полимера до и после экстракции его на аппарате Сокслета. Методом турбидиметрического титрования и ИК-спектроскопии продукта реакции, отмытого от ПАА на аппарате Сокслета, доказано образование привитого сополимера акриламида и хитозана. Из рис. 4 следует, что на кривой зависимости оптической плотности от объема добавленного осадителя для специально приготовленного раствора смеси гомополимеров наблюдается две ступени, отвечающие различному осаждению хитозана и ПАА, тогда как при турбидиметрическом титровании продуктов привитой полимеризации фиксируется один переход; это свидетельствует об образовании привитого сополимера акриламида и хитозана. В ИК-спектрах привитого сополимера (рис. 5) появляется полоса поглощения в области  $1660\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая колебаниям карбонильной группы амида. Из данных табл. 1 следует, что степень прививки (отношение количества заполимеризованного мономера акриламида к количеству хитозана) и эффективность прививки (отношение количества мономера, вошедшего в привитой

сополимер, к количеству заполимеризованного мономера) существенно зависят от pH среды и соотношения реагентов, достигая при оптимальных значениях последних 90 и 60% соответственно.

Некоторые физико-механические свойства привитых сополимеров, гомополимерных хитозана и ПАА, а также механических смесей последних приведены в табл. 2. Как видно, пленки на основе сополимеров хитозана и акриламида имеют улучшенные физико-механические характеристики по сравнению с пленками хитозана. Разрывная прочность пленок возрастает с увеличением содержания акриламида в сополимере. Это, вероятно, связано с понижением степени кристалличности сополимеров, о чем свидетельствуют данные РСА (рис. 6): для сополимеров хитозан–акриламид степень кристалличности по сравнению с хитозаном уменьшается с 44 до 19% соответственно меняется и плотность упаковки макроцепей сополимера в пленке.

При сополимеризации акриламида с хитозаном в присутствии N,N-метиленбисакриламида



Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы пленок привитого сополимера хитозан-акриламида (1) и хитозана (2). [Акриламид]:[хитозан] = 3.

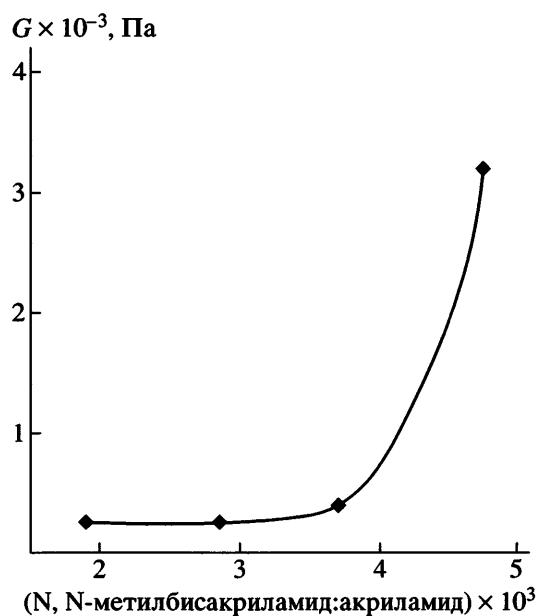


Рис. 7. Зависимость модуля упругости гидрогелей на основе привитых сополимеров хитозана с акриламидом в зависимости от отношения  $[N,N\text{-метиленбисакриламид}]:[\text{акриламид}]$ .

получены гидрогели, упругие свойства которых существенно зависят от количества сшивющего агента. Из рис. 7 следует, что в интервале соотношений сшивющего агента и звеньев акриламида  $(1.9 \times 10^{-3})-(3.7 \times 10^{-3})$  формируются низкомодульные эластичные системы ( $G \sim 300$  Па). Когда

содержание сшивющего агента превышает указанное значение, система становится высокоstructuredированной, о чем свидетельствует существенное увеличение модуля упругости.

Таким образом, показана возможность получения привитых сополимеров акриламида с хитозаном с высокой степенью (до 90%) и эффективностью (до 60%) прививки при незначительной деструкции макроцепей полисахарида. Полученные сополимеры обладают пленкообразующими свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. David W. Jenkins, Samuel M. Hudson // Chem. Rev. 2001. № 11.V. 101. P. 3245.
2. Wang Yi, Yang Jingxian, Qiu Kunyuan // Acta polymerica sinica. 1994. № 2. P. 188.
3. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Лебедева М.Ф., Петровавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 7. С. 1195.
4. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Фролов В.И., Гофман И.В., Маслякова А.В., Журавлева Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 213.
5. Caner H., Hasipoglu H., Lilmaz O., Lilmaz E. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 3—4. P. 493.
6. Yazdani-Pedram M., Retuert J. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 10. P. 1321.
7. Jayakumar R., Prabaharan M., Reis R.L., Mano J.F. // Carbohydr. Polym. 2005. V. 62. № 2. P. 142.
8. Yazdani-Pedram M., Lagos A., Jaime Retuert P. // Polym. Bull. 2002. V. 48. № 1. P. 93.
9. Xiao Chaobo, Weng Lihui, Lu Yongshang, Zhang Lina // J. Macromol. Sci. 2001. V. 38. № 8. P. 761.
10. Shih-Chang Hsu, Trong-Ming Don, Wen-Yen Chiu // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 75. P. 73.
11. Погодина Н.В., Лавренко П.Н., Поживилко К.С., Мельников А.Б., Колобова Т.А., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 28. № 2. С. 332.
12. Баландина В.А., Гуревич Д.Б., Клеццева М.С., Николаева А.П., Никитина В.А., Новикова Е.М. // Ана-

- лиз полимеризационных пластмасс / Под ред. 14. Кисленко В.Н., Берлин Ад. А., Черняк Б.И. //  
Безумного В.Д. М.: Химия, 1965.
- Журн. прикл. химии. 1980. Т. 58. № 3. С. 617.
13. Практикум по физической и коллоидной химии / 15. Dergunov S.A., Nurkeeva Z.S., Nam I.K., Shaikhutdinov E.M. // XVIII Turkish National Congress. Kars, Turkey, 2004. P. 1099.  
Под ред. Евстратова К.И. М.: Высшая школа,  
1990.

## Graft Polymerization of Acrylamide upon Chitosan: Copolymer Structure and Properties

A. E. Mochalova<sup>a</sup>, N. V. Zaborshchikova<sup>a</sup>, A. A. Knyazev<sup>a</sup>, L. A. Smirnova<sup>a</sup>,  
V. A. Izvozchikova<sup>b</sup>, V. V. Medvedeva<sup>b</sup>, and Yu. D. Semchikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Lobachevskii State University,  
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia  
<sup>b</sup> Research Institute of Chemistry, Lobachevski State University,  
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia  
e-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru

**Abstract**—Graft copolymers have been prepared through the free-radical polymerization of acrylamide in water-acetic acid solutions of chitosan in the presence of ammonium persulfate as an initiator. The effect of temperature, pH of a medium, and concentrations of initiator, chitosan, and acrylamide on the grafting rate and efficiency has been established. The local concentration of acrylamide in the reaction zone increases due to intermolecular hydrogen bonding between polysaccharide and monomer molecules. Copolymer films are characterized by better mechanical properties compared to those of polysaccharide. Hydrogels with good viscoelastic properties have been obtained when grafting was performed in the presence of N,N-methylenebisacrylamide as a crosslinking agent.