

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2007, том 49, № 10, с. 1859–1863

УДК 541.64

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С АКРИЛАМИДОМ

© 2007 г. А. Е. Мочалова*, Л. А. Смирнова*, С. Д. Зайцев*,
Ю. Д. Семчиков*, И. И. Зайцева**, Г. М. Павлов**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.

Принята в печать 04.06.2007 г.

Методами поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы конформационные свойства макромолекул хитозана и его сополимеров с акриламидом в смешанном растворителе 0.33 М CH_3COOH + 0.3 М NaCl. Молекулы сополимеров в растворителе, подавляющем полиэлектролитные эффекты, имеют большую внутриклубковую плотность ($\rho_{cp} = 0.010 \text{ г}/\text{см}^3$) по сравнению с макромолекулами хитозана ($\rho_{cp} = 0.006 \text{ г}/\text{см}^3$), несмотря на то, что гидродинамический радиус R_h последнего в ~1.5 раза меньше.

В последние десятилетия хитозан (аминополисахарид 2-амино-2-дезокси- β -D-глюкан) является предметом интенсивных исследований, обусловленных его уникальными свойствами: высокой реакционной и сорбционной способностью, отсутствием токсичности, биосовместимостью, биодеградируемостью. Наличие реакционноспособных функциональных групп в макромолекуле хитозана обеспечивает возможность разнообразных химических модификаций, позволяет усиливать присущие ему свойства или придавать новые в соответствии с предъявляемыми требованиями. Поэтому уже сегодня хитозан и его производные нашли широкое применение в медицине, сельском хозяйстве, пищевой и текстильной промышленности [1–5]. Большой практический интерес к хитозану и его производным обуславливает необходимость систематического исследования их

гидродинамических и молекулярных характеристик в растворах [6–9].

В настоящей работе методами поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы конформационные свойства макромолекул хитозана и его привитых сополимеров с акриламидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан (акционерное общество “Сонат”, Москва), полученный из панцирей краба, с $M_\eta = 1.5 \times 10^5$ и степенью деацетилирования 82%. Образцы привитых сополимеров хитозана с акриламидом получали радикальной полимеризацией последнего в водно-уксуснокислых растворах полисахарида с использованием в качестве инициатора персульфата аммония, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.4 \times 10^{-3}$ моль/л. Процесс проводили в среде аргона в течение 2.5 ч при 323 К. Вязкость реакционной смеси по ходу процесса изменились с помощью прибора “Реотест-2” при скорости сдвига 145.8 с^{-1} . Были получены образцы

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

Гидродинамические и молекулярные характеристики хитозана и его сополимеров с акриламидом

Образец, №	Состав мономерной смеси [акриламид] : [хитозан], моль/осново-моль	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , см ³ /г	[η], см ³ /г	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$R_h \times 10^8$, см	ρ_{cp} , г/см ³
1	Хитозан	1.15 ± 0.05	0.159	650	120	200	0.006
2	1	0.98 ± 0.03	0.142	400	320	230	0.010
3	2	0.77 ± 0.02	0.136	420	630	300	0.009
4	3	0.85 ± 0.01	0.157	380	520	270	0.011

привитых сополимеров с разной эффективностью (отношение количества мономера, вошедшего в привитой сополимер, к количеству заполимеризовавшегося мономера) и степенью прививки (отношение количества заполимеризовавшегося мономера акриламида к количеству хитозана), из которых экстракцией был удален гомополимер акриламида. Экстракцию проводили на аппарате Сокслета водой в течение 30 ч.

Гидродинамические измерения выполняли в смешанном растворителе: 0.33 М CH_3COOH + 0.3 М NaCl при 25°C, плотность растворителя $\rho_0 = 1.015$ г/см³, вязкость $\eta_0 = 0.95$ сП. Характеристическую вязкость [η] образцов определяли по стандартным методикам с использованием вискозиметра Оствальда (таблица). При приготовлении растворов первой стадией являлось полное

растворение полимера в водном растворе 2%-ной CH_3COOH с последующим добавлением 0.3 М NaCl с целью полного подавления полиэлектролитного эффекта [10]. Средневязкостную молекулярную массу M_η хитозана и полиакриламида (ПАА) рассчитывали по формуле Марка–Куна–Хаувинка: $[\eta] = KM^\alpha$, где для хитозана $K = 3.41 \times 10^{-3}$, $\alpha = 1.02$ при 21°C [11], а для ПАА $K = 0.68 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.66$ при 25°C в воде [12]. Гидролиз привитого сополимера хитозан–ПАА с целью выделения привитого ПАА проводили по методике [13].

Коэффициенты диффузии измеряли с помощью диффузометра Цветкова, в котором используется интерферометрическая схема Лебедева. Коэффициент диффузии вычисляли методом максимальной ординаты и нулевого момента (площади) кривой. По экспериментальным значениям максимальной ординаты δ_m и площади под интерференционной кривой Q определяли значение интеграла вероятности Ψ и дисперсии диффузионной границы σ^2 (рис. 1).

Для монодисперсных двухкомпонентных систем (полимер–растворитель) площади под интерференционными кривыми прямо пропорциональны концентрации полимера. Существенное изменение площади наблюдали только в первые 1.5–2 ч, что, по-видимому, обусловлено выравниванием концентрации солей в растворе и растворителе. Изменения площади в дальнейшем процессе диффузии, связанном с выравниванием концентрации полимера, не наблюдали. Качественно это свидетельствует о достаточной монодисперсности образцов.

Коэффициент диффузии $D = (1/2)(\Delta\sigma^2/\Delta t)$ вычисляли по наклону экспериментальных зависи-

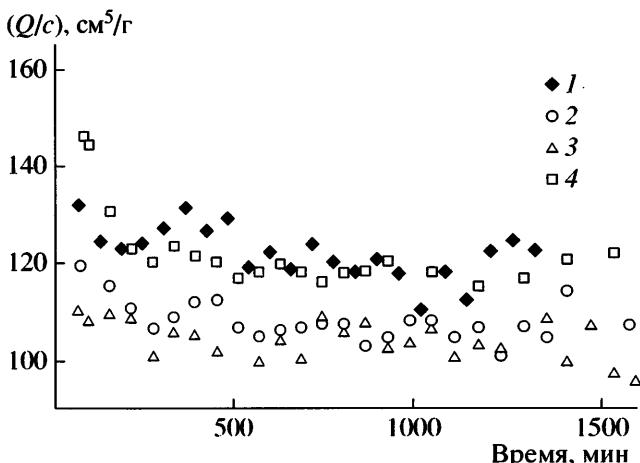


Рис. 1. Нормированные на концентрацию растворов зависимости площади под интерференционной кривой от времени диффузии. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице.

мостей σ^2 от времени t . Значения инкремента показателя преломления dn/dc рассчитывали по площади, ограниченной диффузионной кривой (рис. 2).

Характеристики оптической схемы: коэффициент увеличения $K_{yb} = 1.070$, величина двоения шпиков $a = 0.094$ см, расстояние между интерференционными полосами (постоянная оптического клина) $B = 0.149$ см. Использовали стеклянную кювету с длиной по ходу луча $l = 3$ см. Интерференционные картины фиксировали через определенные промежутки времени на фотопленке Микрат-200.

При оценке ММ образцов использовали концепцию гидродинамического инварианта A_0 , применимую для макромолекул любой архитектуры и строения. ММ образцов определяли по значениям коэффициентов поступательной диффузии и характеристической вязкости следующим образом:

$$M_{D\eta} = A_0^3/[D]^3[\eta],$$

где характеристический коэффициент диффузии $[D] \equiv D_0\eta_0/T$, в качестве значения гидродинамического инварианта A_0 принимали величину 3.40×10^{-10} эрг/(град моль $^{1/3}$) [14]. Гидродинамический радиус R_h рассчитывали по формуле Стокса

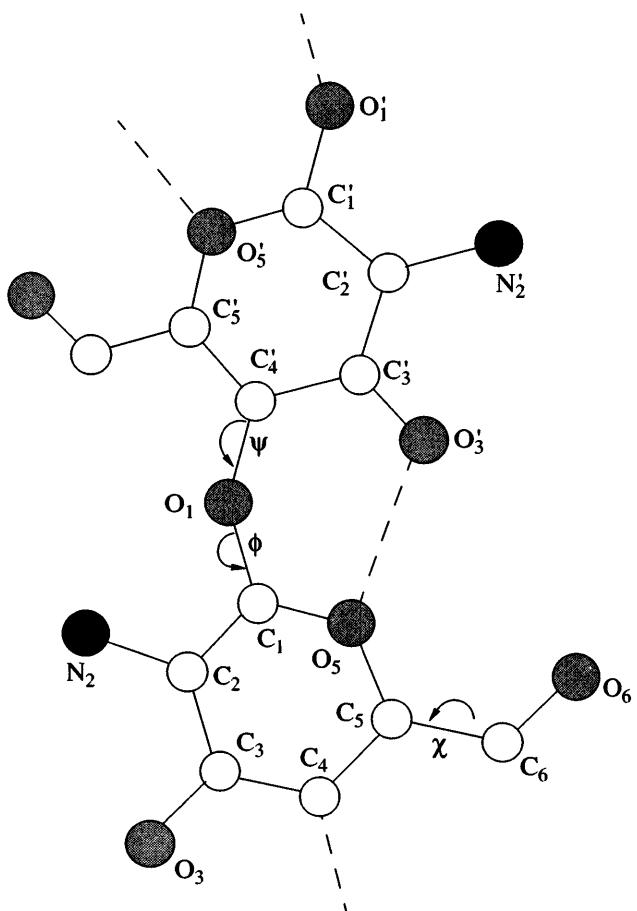
$$R_h = kT/6\pi\eta_0 D_0$$

Среднюю плотность макромолекулярного клубка оценивали по выражению $\rho_{cp} = M_{D\eta}/N_A V$, где V – объем, занимаемый макромолекулой в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [11], что в растворах с большой ионной силой гидродинамическое поведение макромолекул хитозана может быть адекватно описано с помощью модели частично протекаемой червеобразной цепи и сходно с поведением других полисахаридов в органических растворителях. При этом молекулы хитозана характеризуются равновесной жесткостью цепи со значением сегмента Куна $A \approx 220 \pm 30$ Å, типичным для жесткоцепных полимеров. Ниже показана структура, соответствую-

щая участку цепи хитозана, содержащего два глюкопиранозных кольца.



Углы ψ и ϕ определяют ориентацию пиранозных колец относительно друг друга, а угол χ

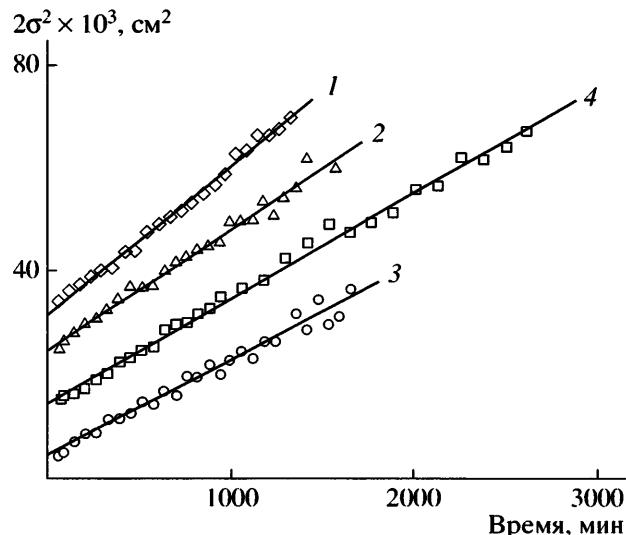


Рис. 2. Зависимость дисперсии диффузионной границы от времени диффузии. Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице.

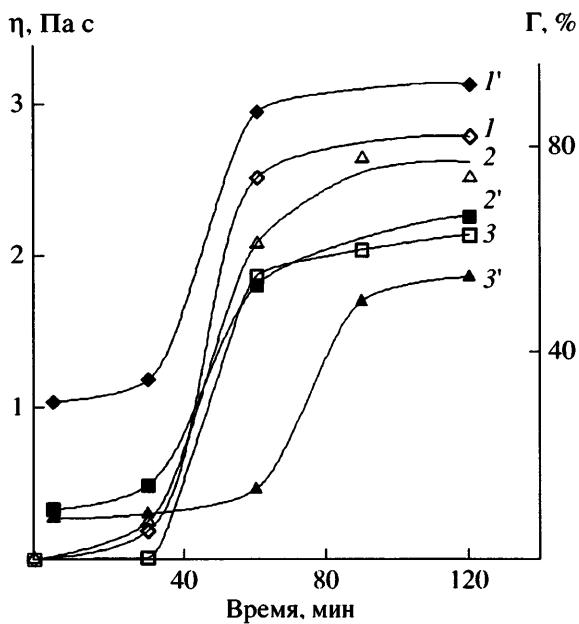
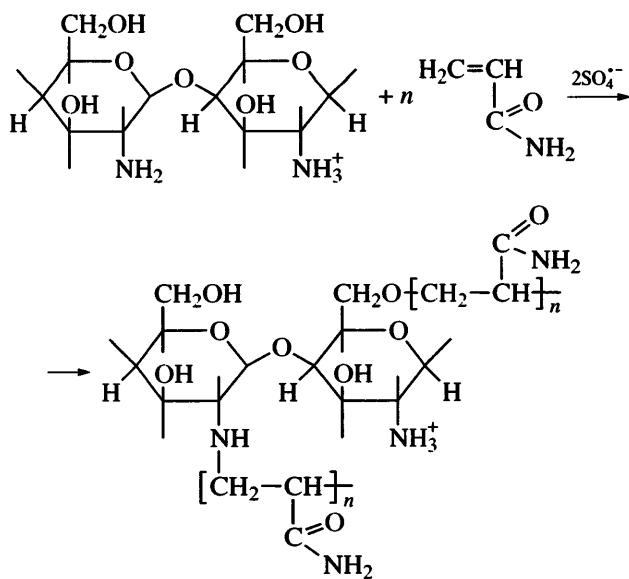


Рис. 3. Изменение глубины превращения Γ (I–3) и динамической вязкости реакционной среды η (I' – $3'$) при полимеризации акриламида в растворах хитозана от времени. [Акриламид] : [хитозан] = 3 (I, I') и 4.6 осново-моль (2, 2', 3, 3'), pH 5.5 (I, I' , 2, 2') и 4.0 (3, 3'), $T = 323$ К.

определяет ориентацию группы OH у C₆. Штриховые линии показывают внутримолекулярные водородные связи у O₃–O₅. Межмолекулярные водородные связи между атомами N₂ и O₆ соседних цепей не показаны.

В процессе привитой полимеризации акриламида на хитозан в 5–6 раз увеличивается вязкость реакционной среды, симбатно изменяется глубина превращения акриламида от времени (рис. 3). Несмотря на обработку реакционной смеси аргоном, наблюдается проявление индукционного периода на начальных участках кривых. Ранее было показано [15], что в выбранных условиях синтеза в отсутствие акриламида происходит частичная деструкция цепей хитозана. Увеличение вязкости реакционной среды обусловлено возрастанием ММ сополимера в результате роста боковых (привитых) цепей ПАА при постепенном исчерпании мономера по схеме



Согласно литературным данным [16], прививка ПАА идет по атомам N₂ и O₆ (см. структуру хитозана, приведенную выше). Расчетные данные по гидродинамическим и молекулярным характеристикам хитозана и его сополимеров с акриламидом представлены в таблице. Видно, что ММ сополимеров в несколько раз превосходят ММ исходного хитозана. Вместе с тем значения характеристической вязкости сополимеров существенно меньше, чем хитозана. Это связано с большей внутриклубковой плотностью сополимерных макромолекул. Величина средней плотности макромолекулы, рассчитываемая из гидродинамических данных, зависит от применяемой модели (гидродинамически эквивалентная сфера, клубок). При использованном способе определения ММ имеется единственная возможность определения $\rho_{cp} = C/[\eta]$, где C – безразмерный модельный параметр. В нашем случае для эквивалентной сферы $C = 0.0397$ (таблица), а для клубка $C = 0.0115$ (если $[\eta]$ выражается в дл/г).

Для отделения привитых цепей ПАА проводили гидролиз хитозановой части сополимеров. В результате гидролиза образца 4 обнаружено, что привитые ветви ПАА имеют средневязкостную ММ порядка $\sim 90 \times 10^3$. Это означает, что в среднем на макромолекулу хитозана прививается не менее четырех-пяти цепей ПАА. Средний гидродинамический радиус каждой из них превышает таковой для хитозана в ~ 1.5 раза, т.е. клубки привитых цепей существенно перекрываются между собой и хитозаном. Результатом является отмеченное выше увеличение внутриклубковой плот-

ности макромолекул привитого сополимера по сравнению с исходным хитозаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suh J.K.F., Matthew H.W.T.* // Biomaterials. 2000. V. 21. № 24. P. 2589.
2. *Berger J., Reist M., Mayer J.M., Belt O., Gurny R.* // Eur. J. Pharamaceutics and Biopharmaceutics. 2004. V. 57. № 1. P. 35.
3. *Senel S., McClure S.J.* // Adv. Drug Delivery Reviews. 2004. V. 56. № 10. P. 1467.
4. *Verma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.K.* // Carbohydrate Polymers. 2004. V. 55. № 1. P. 77.
5. *Kurita K.* // Progr. in Polym. Sci. 2001. V. 26. № 9. P. 1921.
6. *Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1470.
7. *Гамзазаде А.И., Склар А.М., Павлова С. А., Рогожин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 594.
8. *Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н.* // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 11. С. 2555.
9. *Беркович Л.А., Тимофеева Г.И., Цюрупа М.Г., Даванков В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1834.
10. *Любина С.Я., Стрелина И.А., Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Богатова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1467.
11. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
13. *Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Сорокина М.А., Пастухов М.О.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 857.
14. *Павлов Г.М., Селюнин С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1727.
15. *Shih-Chang Hsu, Trong-Ming Don, Wen-Yen Chiu* // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 75. P. 73.
16. *Dergunov S.A., Nurkeeva Z.S., Nam I.K., Shaikhutdinov E.M.* Novel grafted copolymers based on chitosan // XVIII Turkish National Congress. Kars, Turkey, 2004. P. 1099.

Hydrodynamic and Molecular Characteristics of Graft Copolymers of Chitosan with Acrylamide

**A. E. Mochalova^a, L. A. Smirnova^a, S. D. Zaitseva^a,
Yu. D. Semchikov^a, I. I. Zaitseva^b, and G. M. Pavlov^b**

^a Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia

e-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru

Abstract—The conformational properties of macromolecules of chitosan and its copolymers with acrylamide in a mixed solvent 0.33 M CH₃COOH + 0.3 M NaCl have been investigated by means of translation diffusion and viscometry. The copolymer macromolecules in a solvent suppressing polyelectrolyte effects possess a higher intracoil density ($\rho_{av} = 0.010 \text{ g/cm}^3$) compared to the chitosan macromolecules ($\rho_{av} = 0.006 \text{ g/cm}^3$) even though the hydrodynamic radius R_h of chitosan is smaller by a factor of ~1.5.